

ZnO 나노 분말 바리스터의 전기적 특성

소순진, 임근영, 김호걸, 김종호, 박춘배
원광대학교 전기전자 및 정보공학부

Electrical Characteristics of ZnO Nano-Powder Varistors

Sun-Jin So, Keun-Young Lim, Hu-jie Jin, Jong-ho Kim, Choon-Bae Park
Wonkwang Uni., School of Electrical, Electronic and Information Engineering.

Abstract

Varistors based on M.Matsuoka were prepared from ZnO nanopowders, every one of which had bar type and about less 100nm length. The compact green disks were conventionally sintered in air for 2 hours at a temperature of 1050°C. The Varistors with nonlinear coefficient $\alpha=45$, leakage current $I_L=2 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$, operating voltage 9000v/cm, and average grain size $3\mu\text{m}$ were obtained. The advantages of the samples were due to greater structural homogeneity, higher density, smaller grain size.

Key Words : Nano-Powder, Grain-Size, Leakage current, Nonlinear coefficient

1. 서 론

ZnO 바리스터는 ZnO 산화물을 기본 소재로 한 분말과 Bi₂O₃ 등 첨가제의 분말을 혼합하고, 고상 확산법으로 소성 공정을 거쳐 소결하여 제조된 비선형성 전기적 특성을 갖는 세라믹 소자이다[1]. 바리스터는 강력한 서어지 흡수 능력을 가지고 있기 때문에 전력계통 및 정보통신기기 등의 보호소자로 널리 사용되고 있다[2,3].

바리스터는 특성상 상시 전원회로에 병렬로 연결되어 사용되므로, 상시 과전에 의한 열화현상을 나타내며, 또한 누설전류는 열화를 촉진시킬 뿐만 아니라 정보통신기기 등에 사용되는 경우에는 2차전지의 사용시간에 크게 영향을 준다. 비 균질성 미세구조를 가진 바리스터는 큰 입자들로 연결된 부분에서 전류집중현상을 가져와 누설전류를 증가시키고 빠른 열화현상 및 Puncture현상을 초래하게 된다[4,5].

그러므로 바리스터 입자의 균질성, 기공율, 치밀도, 입계특성 등은 바리스터의 신뢰성 향상을 위해 중요한 고려사항이다. 고상 확산법에서 확산거리는 온도의 함수이므로 바리스터 소재 분말로 나노크기의 분말을 사용함으로써 소결온도를 낮출 수 있을 뿐만 아니라, 보다 균질한 입자를 생성하고 입자

성장을 다핵화 하여 입자의 크기를 적절하게 제어할 수 있다. 또한, 기공의 발생율을 현저히 감소시키고 압축성형에 의해 치밀도를 높일 수 있다[6-8].

이러한 나노분말의 장점을 적극 활용하여 고 신뢰성 바리스터를 제조하기 위해서 100nm 이하 크기의 ZnO 분말을 소재로 하여 바리스터 시편을 제조하고 마이크로 파우더 소재 바리스터와 전기적 특성을 비교 검토한다.

2. 시편의 제조

2.1 상 분석

나노파우더 ZnO 바리스터 시편을 제조하기에 앞서 마이크로파우더와 나노파우더의 결정입자를 비교 검토하기 위해 FE-SEM 장비를 이용하여 상 분석을 실시하였다. 그림 1에 나타낸 바와 같이 나노파우더는 막대 모양으로 평균 100nm 이하의 크기임을 알 수 있으며, 마이크로파우더는 보다 둥근 모양으로 300nm(0.3 μm) 정도의 크기임을 알 수 있다.

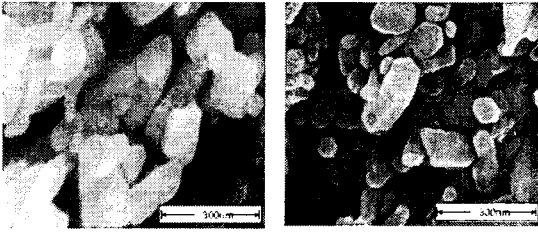


그림 1. 마이크로파우더와 나노파우더의 형태.
Fig. 1. Morphology of micropowder and nanopowder.

2.2 소성(calcination) 온도 선정

나노파우더 제조공정은 일반적인 마이크로파우더의 제조 공정순서에 따라 진행되었다. 시료는 전자천칭을 사용하여 10⁴g 까지 측량한 후, 유기 용기에 넣고 증류수를 분산매로 하여 24시간 동안 볼-밀링(ball-milling) 하였다. 이렇게 혼합된 시료에서 분산매를 제거하기 위해 마이크로파우더와 동일한 조건하에서 건조 오븐(dry oven)을 이용하여 80℃에서 24시간 동안 건조하였다. 그러나 나노파우더의 시료는 80℃에서 48시간이 걸렸다. 이러한 현상은 나노파우더의 입자크기가 작으므로 쉽게 증발이 일어나지 않기 때문이라고 사료된다. 나노파우더 시료의 소성 조건을 선정하기 위해 열분석 실험을 하였다. 그림 2는 소성 전에 열분석을 한 결과이며, 그림 3은 소성 이후 온도에 따른 열분석 결과이다. 그림 2의 소성 전의 TGA 곡선을 살펴보면, 약 750℃까지 질량이 감소하고 다시 약 900℃ 정도까지는 상승하고 있다.

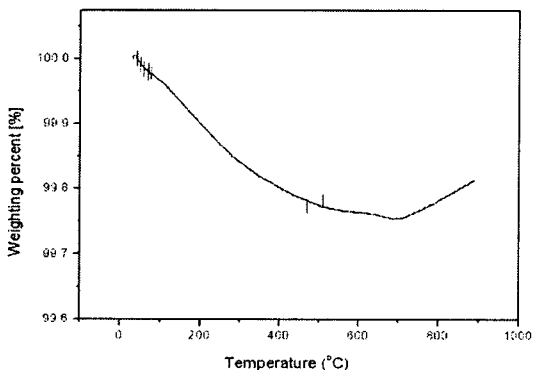


그림 2. 하소 전의 TGA 곡선.
Fig. 2. TGA curve of before calcination.

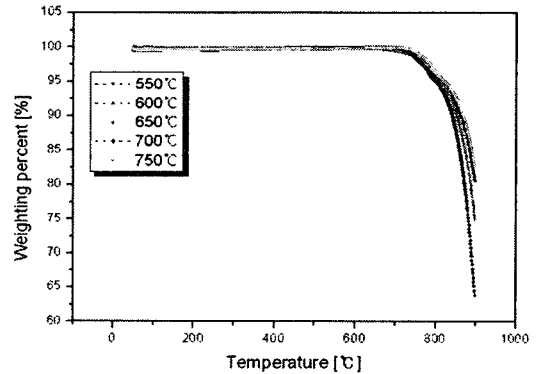


그림 3. 하소 후의 TGA 곡선.
Fig. 3. TGA curve with temperature of after calcination.

이 결과를 토대로 본 실험에서는 완전히 탈수가 일어나고 소결 중 질량의 변화를 최소화 하기 위해 소성 조건을 600℃에서 2시간 동안 실시하였다.

다음으로 시브 셰이커(sieve shaker) 325 mesh를 이용하여 체가름(sieving)함으로써 입도를 균일하게 하였다. 이 분말을 온도에 따라 열 분석한 결과가 그림 3이며, 그림 2에서와 같은 많은 질량의 변화는 보이지 않았다.

2.3 소결(Sintering) 온도 선정

체가름 한 분말에 PVA 1wt%를 넣고 다시 시브 셰이커 325 mesh를 이용하여 체가름한 뒤 지름이 15mm 인 원통형 금형에 넣고 500 kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 전기로를 통해 그림 4에 나타낸 온도와 시간의 조건으로 소결 하였다. 소결은 1050℃에서 2시간 동안 이루어졌다.

고상확산에서 확산깊이는 픽스의 확산법칙에 의해 시간과 온도에 의해 지배된다. 또한, 반응속도는 반응고체상 사이의 접촉면 또는 접촉점의 크기에 의해 지배된다. 즉, 표면적이 체적에 비해서 큰 분말은 반응속도가 빠르게 된다. 그러므로 상용 세라믹 소결온도 1300℃보다 250℃가 낮은 온도에서 소결하였다.

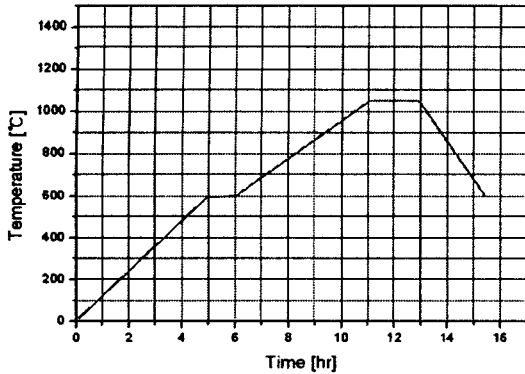


그림 4. 소결공정에서 시간과 온도와의 관계.
Fig. 4. The relationship between time and temperature during sintering process.

2.4 전극부착

소결 후에는 시편의 지름과 두께를 각각 9.59mm, 1.10mm로 연마하였다. 연마된 시편위에 열증착기(thermal evaporator)를 사용하여 전극을 부착하였다. 이때, 전극의 재료는 은(Ag)을 사용하였으며, 초기 압력을 1.5×10^{-5} Torr로 하고, 작업 압력은 2.5×10^{-5} Torr로 하였다. 그리고 증착시에 전극과 시편의 접촉면이 오음 특성을 갖도록 하기 위해 증착 면의 온도를 180°C로 유지하였다.

3. 전기적 특성 측정 및 분석

3.1 V-I 특성 측정

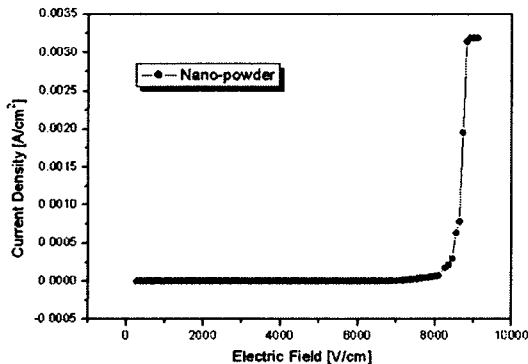


그림 5. SiO₂ 0 mol% E-J 특성 곡선.
Fig. 5. E-J characteristics with the SiO₂ 0mol%.

SiO₂ 첨가량이 0 mol%인 시편의 E-J 특성 곡선을 그림 5에 나타내었다. 동작전압이 8,500V/cm 이상으로 매우 높게 나타났으며, 비선형 특성 또한 매우 우수함을 알 수 있다.

3.2 동작전압 V_{1mA} 특성 비교

그림 6은 동작전압을 비교하기 위한 곡선이다. 시편 중 특성이 가장 우수한 SiO₂ 첨가량이 3 mol%인 마이크로 파우더 시편의 동작전압 3,300V/cm보다 약 3배 정도의 높은 전압인 8,700V/cm로 나타났다. 이러한 특성은 파우더의 치밀도가 매우 높아 입자(Grain)의 성장이 소결 과정에서 억제된 것으로 여겨진다.

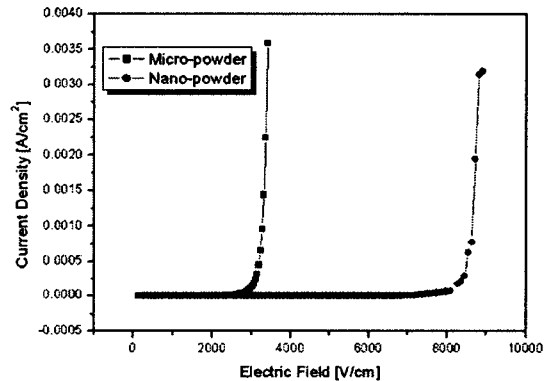


그림 6. 동작전압 특성 곡선.
Fig. 6. The characteristic curves of operating voltage.

3.3 누설전류 I_l 및 비선형계수 α 특성 비교

ZnO 바리스터의 열화특성은 누설전류 I_l의 영향을 크게 받는다.

SVL등 전력계통 보호기기에 사용되고 있는 ZnO 바리스터의 운전전압(상시 과전 전압)은 동작전압 V_{1mA} 이하의 전압에서 설정하여 사용하므로 이 운전 전압에서의 전류 값이 누설전류 I_l이 된다. 그림 7에서 알 수 있는 바와 같이 나노파우더의 경우 동작전압의 60%인 약 5,000V/cm 그리고 마이크로파우더의 경우 동작전압의 60%인 약 2,000V/cm를 각각 운전전압으로 가정하면 누설전류 I_l는 각각 2×10^{-7} A/cm², 1.15×10^{-6} A/cm²가 된다.

또한, 비선형계수 α는 관계식에 의해 계산된다

[2]. SiO₂ 첨가량이 3 mol%인 마이크로 파우더 시편의 비선형계수 α 값은 약 25정도였으며, 나노파우더 비선형계수 α 값은 약 45정도로 계산되었다.

이러한 누설전류 I_L 값과 비선형계수 α 값은 매우 만족할 만한 수치이다.

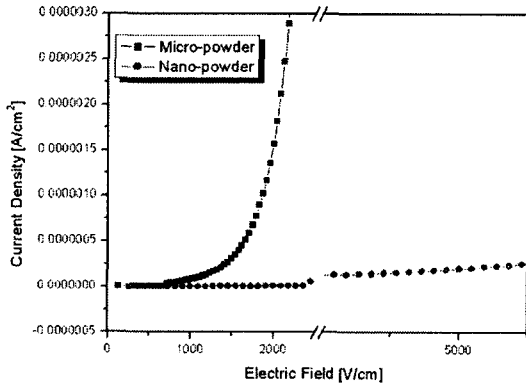


그림 7. 누설전류 특성 곡선.
Fig. 7. The characteristic curves of leakage current I_L .

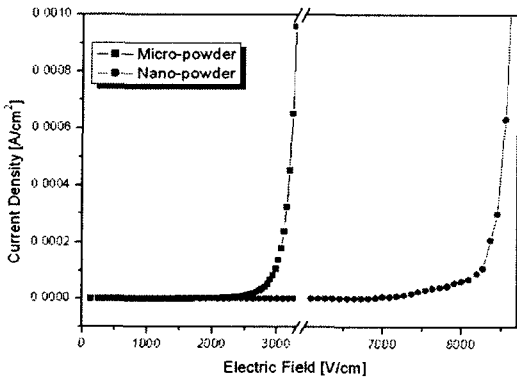


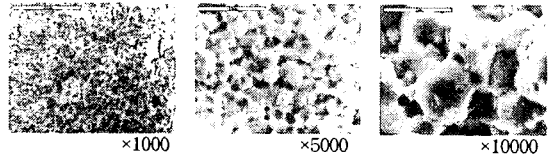
그림 8. 비선형계수 특성 곡선.
Fig. 8. The characteristic curves of non-linear coefficient α .

4 미세구조 특성 비교

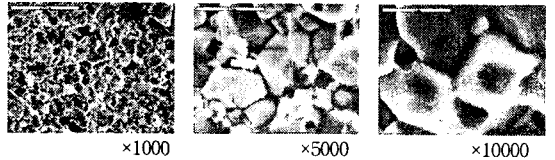
그림 9는 바리스터 미세구조를 관찰하기 위해서 시편의 파단면을 찍은 SEM 사진이다. 그림 (a)에서 나노파우더 소자 시편의 입자크기(Grain Size)는 약 3 μ m 정도임을 알 수 있으며, 그림 (b),(c)에서 SiO₂ 첨가량 3 mol% 시편과 상용 시편의 경우는 9

μ m 정도로서 약 3배의 크기임을 알 수 있다. 이러한 입자크기는 동작전압과의 상관성을 잘 설명해준다.

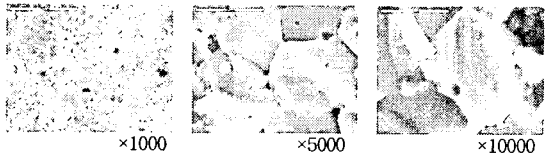
또한, 나노파우더 소자의 경우 입자의 결정성이 뚜렷해 보이며, 기공은 현저히 적게 나타남을 관찰할 수 있다. 이러한 치밀성은 누설전류 특성이나 비선형계수 특성과의 상관성을 보여준다.



(a) ZnO 나노파우더



(b) ZnO 마이크로파우더(SiO₂ 3 mol%)



(c) ZnO 마이크로파우더(상용)

그림 9. ZnO 바리스터 SEM 사진.
Fig. 9. SEM Photos of ZnO Varistor.

5. 결론

길이 100nm 이하 크기의 ZnO 나노파우더를 사용하여 바리스터 시편을 제조하고 전기적 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

① ZnO 나노파우더를 열 분석하여 적정 소성 조건을 600 $^{\circ}$ C에서 2시간으로 선정하였다.

② 소결 조건은 1050 $^{\circ}$ C에서 2시간으로 선정하였다. 픽스의 확산법칙에 의해 확산 깊이는 온도와 시간의 함수로 주어지며, 반응속도는 반응 고체상 사이의 접촉면의 크기에 의해 지배됨으로, 마이크로파우더 소결온도 1300 $^{\circ}$ C보다 250 $^{\circ}$ C정도 낮은 온도이다.

③ 동작전압은 8,500V/cm 이상으로 나타났으며, 이 값은 동일 성분계 마이크로 파우더 제품 보다 약 3배 높은 값이다.

④ 누설전류는 $2 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ 로 나타났으며, 이 값은 동일성분계 마이크로 파우더 제품의 1/2 수준이다.

⑤ 비선형계수 α 값은 약 45정도이며, 이 값은 동일성분계 마이크로 파우더 제품의 25~30에 비해 월등히 우수한 수준이다.

⑥ 미세구조분석에서 입자 평균크기는 $3 \mu\text{m}$ 정도이며, 이 값은 동일성분계 마이크로 파우더 제품의 $10 \mu\text{m}$ 에 비해 약 1/3 수준이다.

⑦ 나노파우더의 원료 값은 마이크로 파우더 원료 값보다 약 3배가량 비싼 편이나 동작전압이 약 3배 높기 때문에 두께를 1/3로 줄일 수 있어 사용 원료의 양이 1/3로 감소하므로, 소자 당 원료 값은 비슷한 수준이면서, 부품의 소형경량화의 요구와 고 신뢰성 요구에 크게 기여할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력 연구원(R-2003-B-274) 주관으로 수행된 과제임

참고문헌

- [1] M. Matsouka, Jpn. J. Appl. Phys. No.10, p.736, 1971.
- [2] 소순진, 김영진, 박춘배, "분위기 소결공정에 의해 제조된 ZnO 세라믹 바리스터의 열화기구 연구", 전기전자재료학회, Vol. 13, No. 5, p. 383, 2000.
- [3] Soon-Jin So, Choon Bae Park, "Analysis of the Degradation Characteristics Using EPMA and the Ambient Sintering Process in Semiconducting ZnO Ceramic Varistors", J. Kor. Phy. Soc., Vol. 38, No. 4, p. 416, 2001
- [4] Hui-feng Li, Yu-chun Xu, Shi-liang Wang, Li-qiong Wang, "Studies on Degradation of ZnO Varistors by dielectric relaxation", Appl. Phys., No. 27, p. 1959, 1994.
- [5] M. S. Castro, M. A. Benavente, C. M. Aldao, "Degradation in ZnO Varistors", J. Phys. Condents. Matt. 5., p. A341, 1993.
- [6] Wu Jun, Xie Chahgsheng, Bai Zikui, Zhu Bailin, Huang Kaijin, Wu Run, "Preparation of ZnO-glass varistor from tetrapod ZnO nanopowders", Materials Science and Engineering, B95, p.

157, 2002.

- [7] Kang Xue Ya, Han Yin, Tao Ming De, and Tu Ming Jing, "Analysis of varistors prepared from nanosize", Materials Research Bulletin, Vol. 133, No.11, p. 1703, 1998.
- [8] Jianzhang Shi, Quanxi Cao, Yunge Wei, Yunxia Huang, "ZnO varistor manufactured by composite nano-additives", Materials Science and Engineering B99, p.344, 2003.