

KNO₃의 添加가 ZNR (Zinc Oxide Nonlinear Resistor) 에 미치는 영향에 관한 研究

安永弼, 金福熙
 漢陽大學校 無機材料工學科
 (1980年 7月 8日 接受)

A Study on the ZNR (Zinc Oxide Nonlinear Resistor) with KNO₃

Young-Pil Ahn, Bok-Hee Kim
 Dept. of Inorganic Material Eng. Hanyang Univ.
 (Received July 8, 1980)

ABSTRACT

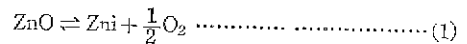
Nonohmic properties of ZnO ceramics with various small amounts of additives were studied in relation to sintering temperature and additive content. The kinds of additives used were basic additives (Bi₂O₃, BaCO₃, MnCO₃, Cr₂O₃) and KNO₃. Especially this study has focused on the effects of KNO₃ in ZnO ceramics with basic additives.

SEM studies indicated that microstructures of ZnO, KNO₃ and basic additives showed homogenous grain size in comparison to ZnO and basic additives compounds. The nonohmic exponent (α) in ZnO, KNO₃ and basic additives component were measured as high as 40.

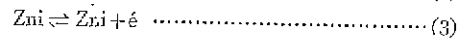
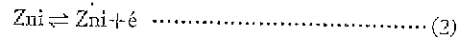
1. 結 論

非線性 抵抗體(Nonlinear Resistor)란 印加電壓의 增加에 따라 電氣抵抗이 급격히 減少하고 따라서 電流가 急增하는 現象을 보이는 抵抗體이다. 이러한 性質을 갖는 Varistor는 1931년부터 시작되었으나 1968년 M. Matsuoka가 ZnO에 微量의 不純物(Bi₂O₃, MnO, CoO, Cr₂O₃, Sb₂O₃)을 添加하여 전형적인 工業製品 生産方式으로 非直線指數(α)가 약 50에 이르는 Varistor를 製造하였다⁽¹⁾. 이 ZnO Varistor는 Si 單結晶으로 製造된 Zener diode에 類似할만한 것으로써 비로소 電子材料에서 가장 問題로 되어온 grain boundary를 積極的으로 활용하는 電子工業體(Electronic Ceramics)의 새로운 分野를 개척하기에 이르렀다. 이와같이 金屬酸化物을 利用하고 微量의 不純物을 添加시킴으로써 α 값이 큰 Varistor가 얻어지는 데 이에 대한 많은 연구가 現在도 계속되고 있으나 아직 精確한 mechanism은 精確되어

있지 않다⁽²⁻⁶⁾. 다만 이들의 微細構造가 電氣傳導性의 grain과 絶緣性의 grain boundary로 이루어져 있음은 잘 알려져 있다⁽⁷⁾. ZnO grain이 電氣傳導性은 뛰어난 것은 ZnO가 ZnO 結晶을 生成하는 過程에서 酸素의 Frenkel 格子法陥이 形成되어



이어서 Zni; 格子間 亞鉛原子와 같이 되고 格子間에 化學量論적으로 相當인 亞鉛原子가 存在하게 되어 이 亞鉛原子가 ion化 energy를 吸收하여



여기서 Zni: 1 價의 格子間 亞鉛 ion
 Zni: 2 價의 格子間 亞鉛 ion
 e: free electron

와 같이 되어 이들이 donor型의 不純物準位를 形成하

여 n-type 半導體가 形成되고 常溫에서 1~10Ωcm의 낮은 電氣抵抗을 갖는다(1, 7, 8, 11). 또한 grain boundary의 絕緣性은 X-ray microanalysis에 의하여 確認하고 있으며 SEM 관찰로 grain boundary가 grain을 둘러 싸고 있음을 確認하였다(3, 9, 10, 12). 따라서 本 研究에서는 原子半徑이 비교적 큰 K를 KNO₃로써 添加하여 ZnO grain의 電氣傳導도를 低下시키지 않고 grain의 成長을 억제시킬 수 있으며(13, 14) 따라서 전반적으로 grain의 粒徑과 分布가 均質해진 것이다. 이와같이 粒徑 및 分布가 均質해짐으로써 燒結體에 電壓을 印加하던 燒結體 全體가 電流를 分擔하게 되고 따라서 α값이 더욱 큰 Varistor를 얻을 수 있을 것으로 보고 研究에 착수하였다.

2. 實驗 方法

2-1 試片의 製作

本 實驗에 使用한 試藥은 1級以上의 化學試藥을 使用하여 化學 天秤으로 10⁻⁴g까지 精確히 秤量하여 調合하고 自動 Agate mortar에서 5時間 混練하였다. 이 혼합물을 1600°C에서 燒成한 high alumina質 도가니에 넣어 700°C에서 2時間 燒소하고 다시 自動 agate mortar에서 2時間 粉碎 및 混練하였다. 여기에 3% P. V A 水溶液 5wt%를 加하여 지름 10mm 두께 2mm가 되도록 油壓 press로 500kg/cm²의 壓力으로 加壓成형하고 乾燥器에서 110±5°C로 24時間 乾燥시켰다. 乾燥된 成形試片을 1400°C로 1時間 燒成한 ZnO 板위에 놓아 SiC 電氣爐에서 250°C/hr의 溫度上昇速度로 1100~1400°C까지 加熱하여 1時間 유지시키고 600°C까지 自然 冷却시킨 다음 600°C에서 常溫으로 空冷하였다.

2-2 燒成 試片의 吸水率 測定

1000°C에서 燒成한 試片의 吸水率을 K S. L-3114에 의하여 測定해 본 結果 實驗한 모든 試片은 吸水率을 보이지 않았다. 이는 ZnO만을 1000°C에서 燒成하여도

吸水率을 보이지 않았으며 ZnO에 微量의 不純物을 添加시켰을 경우도 이 不純物이 液相을 形成하여 燒結 現象을 일으키므로 吸水率은 보이지 않는 것으로 생각된다.

2-3 電壓-電流 特性 測定

各 燒成 試片의 電壓-電流 特性을 測定하기 위하여 燒成 試片의 兩面을 SiC 研磨材를 使用하여 全 研磨하고 ohmic電極인 Silver paste를 발라 Fig. 1과 같은 燒成 Schedule로 加熱하였다(15). 여기에 導線을 부착하고 Fig. 2와 같은 回路를 構成하여 D. C電壓을 印加하면서 試片은 通하여 흐르는 電流를 Yokogawa Work Ltd.의 電流 電壓計로 10⁻⁵~10⁻²A까지 測定하고 그때 印加된 電壓를 Kikusui Electronic Corp.의 Model 107 C인 電壓計로 測定하였다.

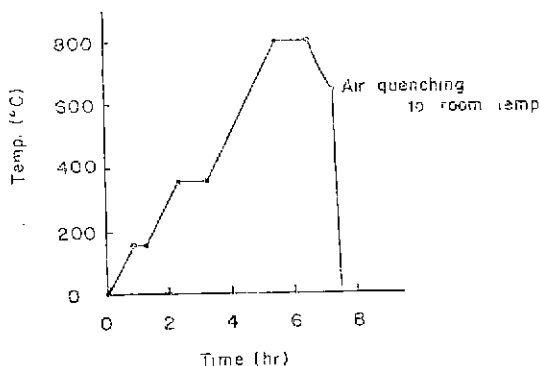


Fig. 1. Temperature raising curve for the firing of silver electrode.

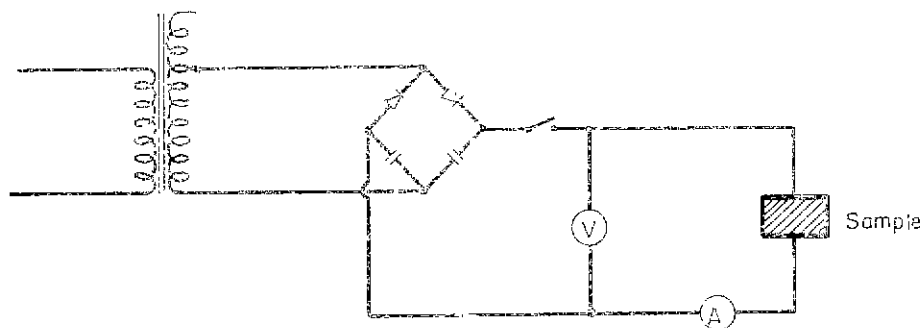


Fig. 2. Schematic circuit diagram for measurement of current and voltage.

2-4 非直線 抵抗係 및 非直線 指數(α)의 計算

ZnO ceramics의 電壓-電流 特性은 SiC varistor와 大 差가 지로 다음 實驗式에 따라 근사적으로 나타낼 수 있다.^(1,16)

$$I = (V/C)^a$$

이에서 V: 試片에 印加된 電壓

I: 試片을 通하여 흐르는 電流

C: 非直線 抵抗係로 ohmic 抵抗體의 抵抗에 相當하는 常數이나 坪의 상 1mA/cm²의 電流가 試片을 通하여 흐를 때의 단위길이 당의 電壓으로 定義된다.

α: 非直線 指數로 다음과 같이 計算된다.

$$a = \frac{dI/I}{dV/V} = \frac{d(\log I)}{d(\log V)} \approx \frac{\log_{10} I_2 - \log_{10} I_1}{\log_{10} V_2 - \log_{10} V_1}$$

(α는 1mA와 10mA 사이에서 計算하였음.)

2-5 微細 構造 觀察

各 試片의 微細構造를 觀察하기 위하여 잘 研磨된 試片을 HClO₄ (1:1000) 溶液으로 50초간 etching시켜 ZnO를 選擇적으로 溶解시키고 ETEC Corp.의 走査形 電子顯微鏡을 利用하여 1400倍로 擴大시켜 觀察하였다.

3. 實驗結果 및 考察

一般的으로 널리 알려져 있는 Bi₂O₃를 0.5mole%로 固定하고 BaCO₃를 0.1~0.5mole% 添加하여 實驗한 結果 α값이 가장 클 때의 燒成溫度와 非直線 抵抗은 Table 1과 같다. Table 1에서 非直線 抵抗이 10V1mA/mm인데 비하여 BaCO₃를 添加한 경우는 全般的으로 α값이 上昇하였으며 非直線抵抗도 增加하고 있음을 알 수 있었다. 그 중에서 0.3mole%의 BaCO₃를 添加한 A-3가 α값이 6.6으로 가장 큰 값을 보여주고 있어 다음 實驗의 基本組成으로 하였다. KNO₃의 영향을 檢討하기 위하여 A-3에 KNO₃를 0.05~0.5mole% 添加하여 實驗한 結果 α값이 가장 클 때의 燒成溫度와 非直線 抵抗은 Table 2와 같다. KNO₃를 添加한 경우 0.05, 0.3, 0.5mole% 일 때는 α값이 全般的으로 A-3보다 低下하고 있으나 0.1mole%일 때는 α값이 9로 A-3보다 增加하고 있음을 알 수 있었다. 이와같이 KNO₃를 添加시켜 본 結果 0.1mole%일 때가 가장 좋은 α값을 보이고 있으므로 KNO₃의 添加量은 0.1mole%로 固定하였다. A series에서 가장 큰 α값을 보인 A-3에 MnCO₃를 0.1~0.5mole% 添加하고 KNO₃를 0.1mole% 添加하여 Table 3과 같이 調査하고 α값, 非直線抵抗을 燒成溫度와 關係하여 比較한 結果는 Fig. 3과 같았다.

Fig. 3에 나타나지 않은 C-3, C-6는 α값이 가장 클 때 各各 3, 5, 3으로 다른 것에 비하여 상당히 低下하고 있어 그 위치는 생략하였다. Fig. 3에서 KNO₃를 添加한 경우 C-4, C-5는 各各 14, 16으로 C-1, C-2에 비하여 현저하게 增加하고 있으며 C-6 역시 C-3에 비하여 큰 값을 보이고 있다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 MnCO₃만을 添加했을 때는 0.5mole%일 때 α값이 가장 크게 나타나고 있으며 KNO₃를 添加했을 경우에는 0.3mole%의 MnCO₃일 때가 가장 좋게 나타나고

Table 1. Batch composition of A series, sintering temperature and electrical characteristics.

Sample No.	Batch composition (Mole %)			Sintering temperature (°C)	Nonlinear exponent (α)	Nonlinear resistance (V _{1mA} /mm)
	ZnO	Bi ₂ O ₃	BaCO ₃			
A-1	99.5	0.5		1150	2.5	10
A-2	99	0.5	0.5	1300	4	30
A-3	99.2	0.5	0.3	1200	6.6	110
A-4	99.4	0.5	9.1	1100	3.3	100

Table 2. Batch composition of B series, sintering temperature and electrical characteristics.

Sample No.	Batch composition (Mole %)				Sintering temperature (°C)	Nonlinear exponent (α)	Nonlinear resistance (V _{1mA} /mm)
	ZnO	Bi ₂ O ₃	BaCO ₃	KNO ₃			
B-1	99.15	0.5	0.3	0.05	1200	2	20
B-2	99.1	0.5	0.3	0.1	1200	9	125
B-3	98.9	0.5	0.3	0.3	1200	5.8	140
B-4	98.7	0.5	0.3	0.5	1200	5.8	160

Table 3. Batch composition of C series.

(Mole %)

Batch comp. / Sample No.	ZnO	Bi ₂ O ₃	BaCO ₃	MnCO ₃	KNO ₃
C-1	98.7	0.5	0.3	0.5	
C-2	98.9	0.5	0.3	0.3	
C-3	99.1	0.5	0.3	0.1	
C-4	98.6	0.5	0.3	0.5	0.1
C-5	98.8	0.5	0.3	0.3	0.1
C-6	99	0.5	0.3	0.1	0.1

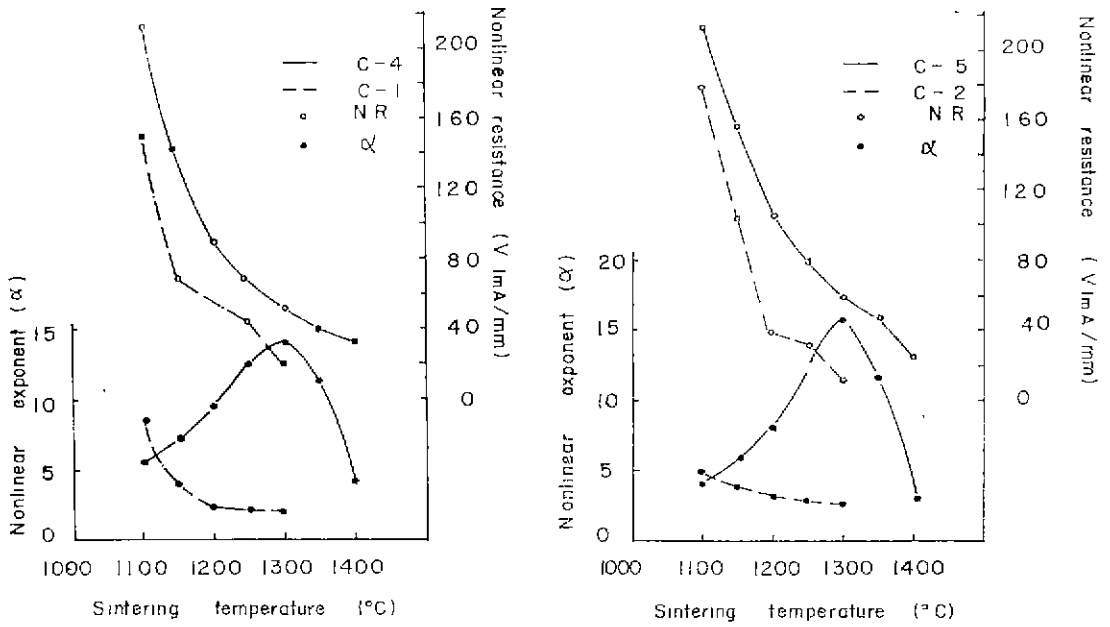


Fig. 3. Effects of sintering temperature on electrical characteristics of C-1, C-4 and C-2, C-5

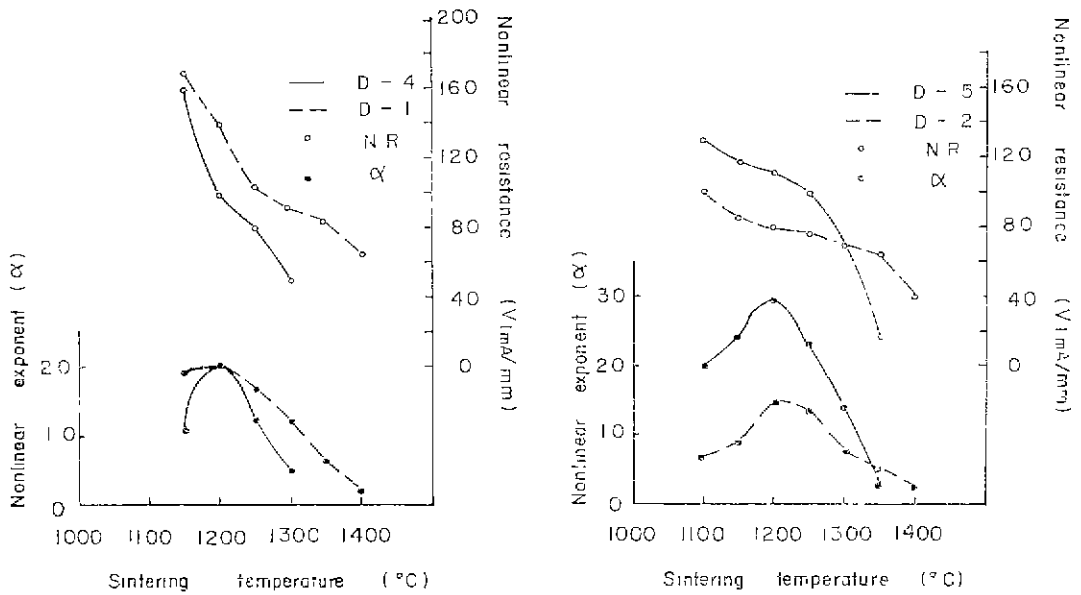


Fig. 4. Effects of sintering temperature on electrical characteristics of D-1, D-4 and D-2, D-5.

Table 4. Batch composition of D series.

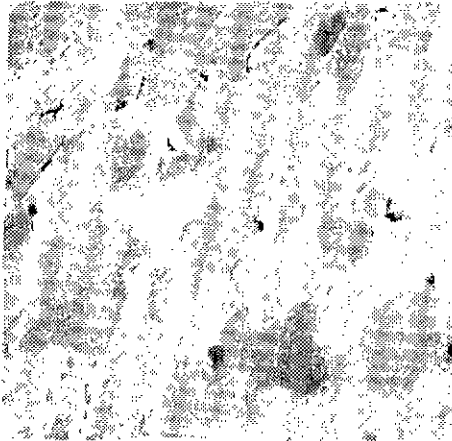
(Mole %)

Batch comp. Sample No.	ZnO	Bi ₂ O ₃	BaCO ₃	MnCO ₃	Cr ₂ O ₃	KNO ₃
D-1	98.4	0.5	0.3	0.3	0.5	
D-2	98.6	0.5	0.3	0.3	0.3	
D-3	98.8	0.5	0.3	0.3	0.1	
D-4	98.3	0.5	0.3	0.3	0.5	0.1
D-5	98.5	0.5	0.3	0.3	0.3	0.1
D-6	98.7	0.5	0.3	0.3	0.1	0.1

Table 5. Batch composition of E series.

(Mole %)

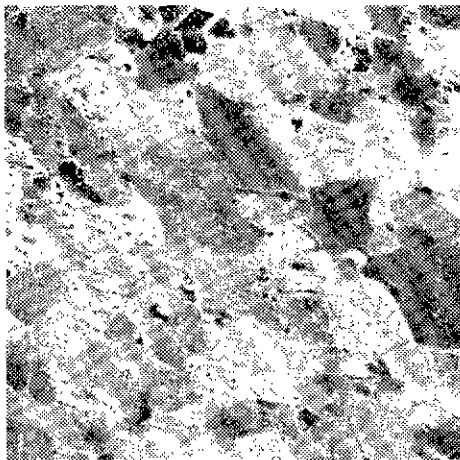
Batch comp. Sample No.	ZnO	Bi ₂ O ₃	BaCO ₃	MnCO ₃	Cr ₂ O ₃	KNO ₃
E-1	98.2	0.5	0.3	0.5	0.5	
E-2	98.4	0.5	0.3	0.5	0.3	
E-3	98.6	0.5	0.3	0.5	0.1	
E-4	98.1	0.5	0.3	0.5	0.5	0.1
E-5	98.3	0.5	0.3	0.5	0.3	0.1
E-6	98.5	0.5	0.3	0.5	0.1	0.1



D-1 (1200°C)



D-4 (1200°C)



D-2 (1200°C)



D-5 (1200°C)

Fig. 5. Scanning electron micrographs of D-1, D-4, D-2 and D-5 sintered at 1200°C and etched for 50 sec. with HClO₄ (1 : 1000). (x1400)

있으므로 0.3mole% $MnCO_3$ 와 0.5mole% $MnCO_3$ 를 分類하여 實驗하였다. 먼저 0.3mole% $MnCO_3$ 에 Cr_2O_3 를 0.1~0.5mole% 添加하고 여기에 KNO_3 를 0.1mole% 添加하여 Table 4와 같이 調査하였다. 이들의 α 값 및 非直線抵抗을 燒成溫度와 關聯하여 比較한 結果는 Fig. 4와 같다. D-3, D-6는 α 값이 가장 클 때 各各 7, 10으로 다른 것에 比하여 상당히 低下하고 있어 該點은 생략하였다. Fig. 4에서 D-1은 D-4와 1200°C에서 α 가 20으로 같은 값을 보이고 있으나 D-5는 α 가 29로 크게 增加되고 있었다. 이들의 微細構造를 살펴 보면 Fig. 5와 같다. Fig. 5에서 D-1과 D-4는 grain의 뚜렷한 差異는 나타나지 않았으며, D-2에 比하여 D-5가 약간 grain이 成長하여 粒徑 및 分布가 보다 더 均質함을 알 수 있었다. 다음에 $MnCO_3$ 의 添加量이 0.5 mole%일 때 Cr_2O_3 를 0.1~0.5mole% 添加하고 여기에 KNO_3 를 0.1mole% 添加하여 Table 5와 같이 調査하고 實驗하였다. 이들의 α 값 및 非直線 抵抗을 燒成溫度와 關聯하여 比較한 結果는 Fig. 6과 같다. Fig. 6에 나타나지 않은 E-3, E-6는 α 값이 가장 클 때 各各 5.6, 6.3으로 다른 것에 比하여 현저히 낮은 값을 보였다. Fig. 6에서 KNO_3 를 添加하지 않은 E-1과 E-2 역시 α 값이 15, 20으로 增加하고 있으나 KNO_3 를 添加한 E-4, E-5에서는 α 값이 40, 27로 현저하게 增加하고 있음을 알 수 있었다. 이들의 微細構造는 Fig. 7과 같다. Fig.

7에서 KNO_3 를 添加한 E-4가 E-1에 比하여 grain이 약간씩 成長하고 grain의 粒徑 및 分布가 보다 均質하게 나타나 앞에서와 같은 結果를 보여 주고 있었다. 반면에 E-2, E-5에서는 KNO_3 가 添加된 E-5가 E-2에 比하여 약간 grain이 억제되어 粒徑 및 分布가 均質해져 있었다. 이와같이 KNO_3 를 添加시킴으로써 α 값이 40으로 크게 增加하였다. 該點의 試片 E-4에 電壓을 印加하고 試片을 通하여 測定한 結果는 Fig. 8과 같다. Fig. 8에서 1200°C까지는 電壓을 印加해감에 따라 電流의 흐름이 急増하다가 1250°C부터는 둔화되고 있음을 알 수 있었다. 結局, KNO_3 를 添加시킴으로써 grain의 粒徑 및 分布가 좀 더 均質해졌으며 따라서 電氣의 性質도 均質해져 α 값이 큰 Varistor가 얻어졌다고 생각 된다.

4. 結 論

ZnO에 KNO_3 를 微量의 不純物(Bi_2O_3 , $BaCO_3$, $MnCO_3$, Cu_2O)과 함께 添加시킨 結果, KNO_3 를 0.1mole% 添加시킴으로써 微細構造에서 grain의 粒徑 및 分布가 均質하게 되고 따라서 α 값이 40으로 크게 增加하였다.

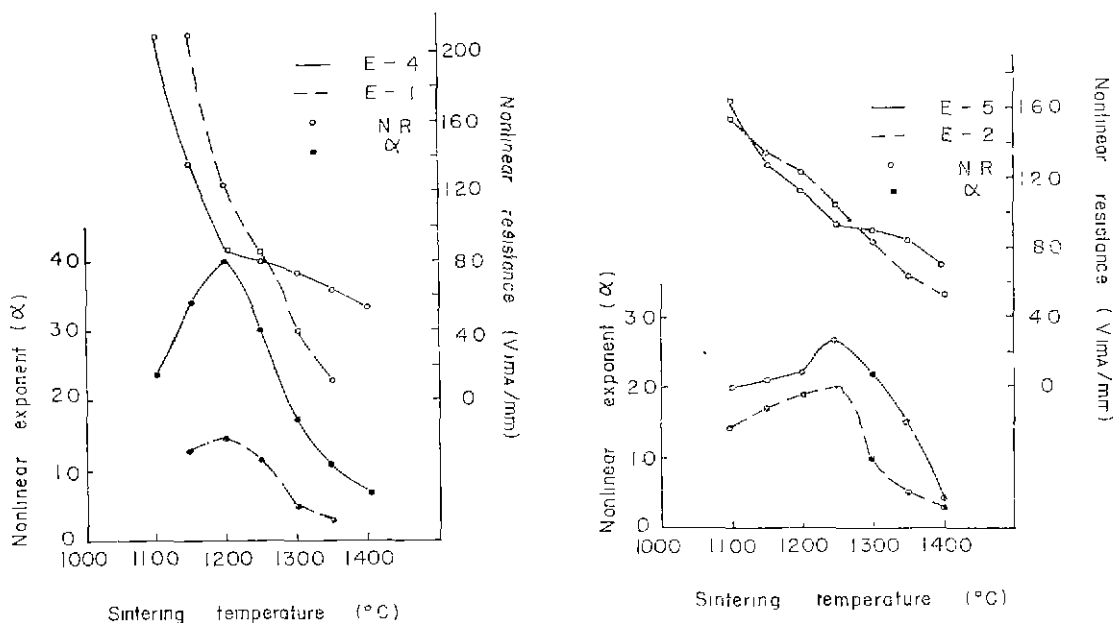


Fig. 6. Effects of sintering temperature on electrical characteristics of E-1, E-4 and E-2, E-5.

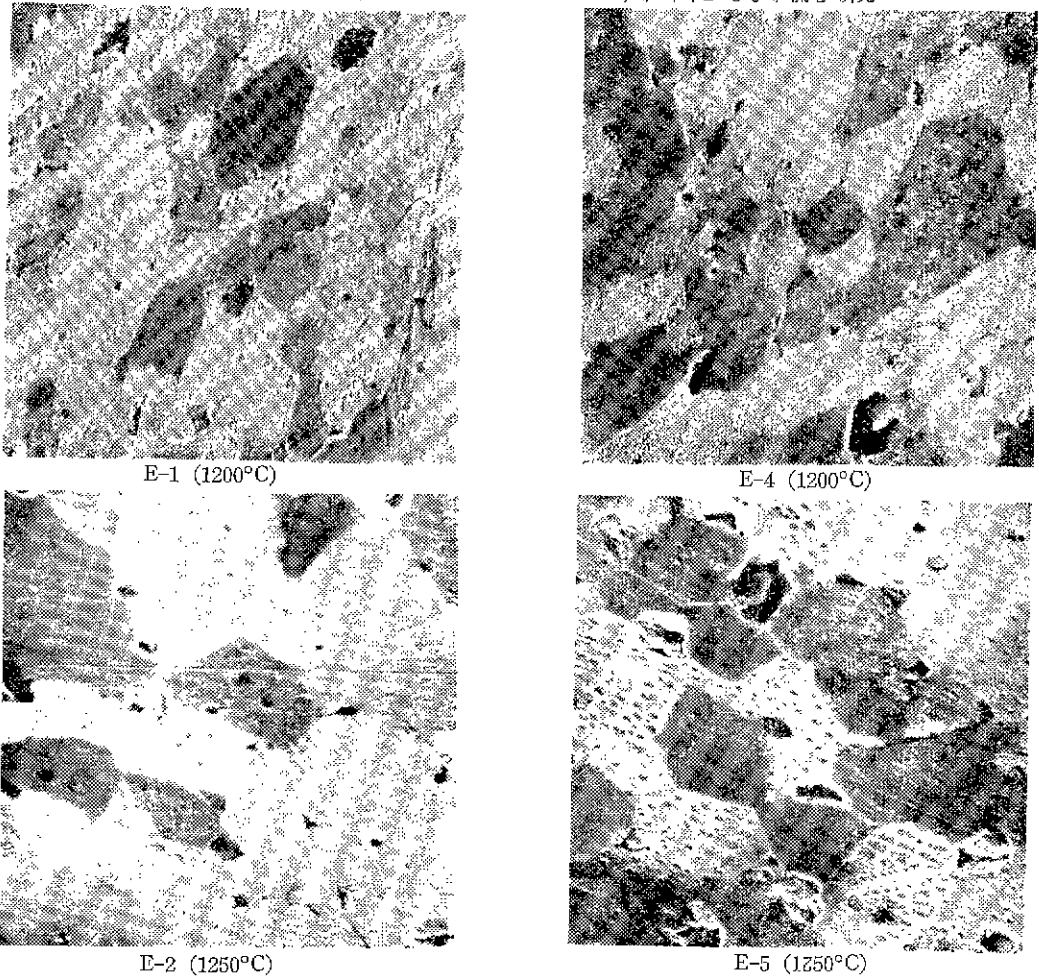


Fig. 7. Scanning electron micrographs of E-1, E-4 (sintered at 1200°C) and E-2, E-5 (sintered at 1250°C) etched for 50 sec. with HClO₄ (1 : 1000). (x1400)

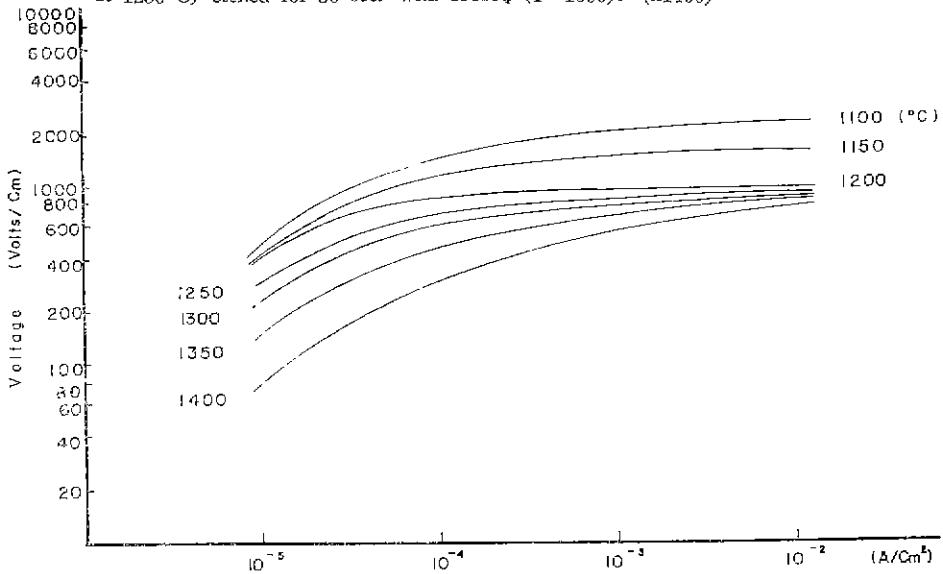


Fig. 8. Room temperature I-V characteristics of E-4 sintered at 1100-1400°C for 1 hour.

Reference

1. M. Matsuoka, Nonohmic properties of Zinc Oxide Ceramics. *Japan J. Appl. Phys.*, **10** (6) P.735-746 (1971)
2. L.M. Levinson and H.R. Philipp, The physics of metal oxide varistor. *J. Appl. Phys.*, **46** (3) P.1332-1341 (1975)
3. J. Wong, Microstructure and phase transformation in highly nonohmic metal oxide varistor ceramics. *J. Appl. Phys.*, **48** (4) P.1653-1659 (1975)
4. G.E. Pike and C. H. Seager. The dc voltage dependence of semiconductor grain boundary resistance. *J. Appl. Phys.*, **50** (5) P.3414-3422 (1979)
5. G. D. Mahan, L.M. Levinson and H R. Philipp, Theory of conduction In ZnO Varistor. *J. Appl. Phys.* **50** (4) P.2799-2812 (1979)
6. K. Eda, Transient conduction phenomena in nonohmic Zinc oxide ceramics. *J. Appl. Phys.*, **50** (6) P.4433-4442 (1979)
7. 小松和藏, 宮本美貴夫, 藤田尚志, 守吉佑介, “酸化亜鉛および酸化ニッケルの焼結における添加物の影響” 窯業協会誌 **76**(12) P.407-412 (1968)
8. 小松和藏, 守吉佑介, 瀬戸直人, “酸化亜鉛の焼結における混合効果” 窯業協会誌 **77** (10) p.347-353 (1969)
9. J. Wong and W.G. Morris, Microstructure and phases in nonohmic ZnO-Bi₂O₃ ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bulletin*, **53** (11) p.816-820 (1974)
10. J. Wong, Nature of intergranular phase in nonohmic ZnO ceramics containing 0.5 mole% Bi₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** (8) p.357-359 (1974)
11. 高田雅介, 岸根大輔, 柳田博明 “Al₂O₃ を添加した ZnO 焼結体の電気伝導度” 窯業協会誌 **82**(5) p.271-277 (1974)
12. W.G. Morris, Electrical properties of ZnO-Bi₂O₃ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (7) p.360-364 (1973)
13. T.K. Gupta, Inhibition of grain growth in ZnO. *A. Am. Ceram. Soc.*, **54** (8) p.413-414 (1971)
14. T.K. Gupta and R.L. Coble, Sintering of ZnO:1, Densification and Grain Growth. *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (9) p.521-525 (1968)
15. 岡崎清著 “セラミック誘電体工学” p.290-294 學獻社 (1978)
16. T. Masuyama and M. Matsuoka, Current dependence of voltage nonlinearity in SiC varistors. *Japan J. Appl. Phys.*, **7**, p.1294 (1968)