

Seed Grain 방법에 의해 제작된 ZnO Varistor의 특성

(Properties of ZnO Varistor Fabricated by Seed Grain Method)

權 五 昊*, 馬 在 坪*, 白 壽 鉉*

(Oh Kyung Kwon, Jae Pyung Mah and Su Hyon Paek)

要 約

낮은 항복전압을 갖는 ZnO Varistor를 얻기위한 방법중 seed 결정립 방법을 사용하여 제작한 시편의 전류-전압 특성을 조사하고 미세구조와의 관계를 알아보았다.

항복전압은 주로 seed 결정 입도에 의존하였고, 소결 온도 및 시간에 따라 10V/mm~15V/mm 까지도 조절이 가능하였다.

일반적으로 항복전압은 최종 결정 입도에 일치한다고 알려졌으나, seed 결정립 방법을 사용할 경우 barrier相의 분포가 일반적 방법으로 제작한 경우와 달라져 반드시 일치하지는 않음을 알았다.

Abstract

We investigated I-V characteristics and relationship between microstructures and electrical properties in the specimens fabricated by seed grain method for low voltage ZnO varistor.

Breakdown voltage was mainly dependent on seed grain size, and could be controlled to 10V/mm -15V/mm by sintering temperature and time.

In non-seed grain method breakdown voltage generally agreed with final grain size, but did not always agree with it by the change of barrier phase distribution in case of the method using seed grains.

I. 序 論

Varistor는 전류-전압 특성이 ohm의 법칙을 따르지 않고 非線型的인 실험식 $I = (V/V_0)^n$ 을 따르는 회로 보호용 소자인데, Matsuoka^[1] 이후 주로 ZnO를 matrix로 하여 연구되어 왔으며 최근에는 저전압 회로에 적용하기 위해 낮은 항복전압을 갖는 varistor가 개발 중에 있고 여러 가지 방법이 제시되고 있다.^[2-5]

ZnO varistor에 있어서 barrier相이 결정립계 부위에 분포^[1]하므로 항복전압은 일반적으로 결정립계 수에 의존하여 $V_0 = N_g \cdot V_{g0}$ 로 표현된다.^[3] 여기서 V_0 는 vari-

stor의 항복전압, N_g 는 두께 방향으로 직렬 연결된 결정립의 수, V_{g0} 는 결정립계당 항복전압으로 약 3V/mm 정도^[4]로 알려져 있다.

한편, 135V/mm 정도의 항복전압 특성을 갖는 varistor^[11]의 경우 그 항복전압을 20V/mm 정도로 낮추려면 두께를 150 μ m 정도로 얇게 해주어야 한다. 또 지속적으로 회로를 보호하기 위해서는 많은 에너지를 흡수해야 하므로, 위와같이 두께가 얇은 경우 큰 부피를 가져 그 에너지를 흡수하게 하려면 면적이 그만큼 커져야 하는데, 그러면 제작 및 취급이 매우 어렵게 된다. 이러한 단점을 없애려면 결정입도 자체를 크게 해주면 된다.

Eda, Inada, 그리고 Matsuoka^[4]는 결정립 성장을 향상시키기 위하여 seed 결정립을 첨가하여 저전압

*正會員, 漢陽大學校 材料工學科
(Dept. of Materials Eng., Hanyang Univ.)
接受日字: 1986年 12月 20日

용 varistor를 개발하였는데, 이 방법이 여러 방법 중 가장 효과적인 방법으로 생각된다. 그러나 그 조절을 위한 기초 자료는 거의 없는 형편이다.

따라서 본 연구에서는 seed 결정립 방법에 의해 나타나는 저전압 항복 특성을 알아보기 위해, 일반적인 Sb-계¹¹⁾에서 항복전압을 높인다고 보고된 Sb₂O₃와 Cr₂O₃¹²⁾를 제외하여 비교적 저전압 특성을 나타낼 수 있는 Zn, Bi, Co, Mn-oxide계를 모물질로 채택하여 seed 결정립도, 소결 온도 및 시간 등의 변화에 따른 전류-전압 특성, 측정, 미세구조 관찰 및 성분 분석을 하므로써 저전압용 varistor에 관한 제 특성을 알아서 그 개발에 대한 기초자료를 제공하려고 한다.

II. 실험방법

1. 모물질 제작

일급시약의 ZnO(98.5mol%), Bi₂O₃(0.5), Co₂O₃(0.5), MnO₂(0.5)를 칭량하여 습식으로 2시간 혼합한 후 건조기에 넣고 이어 800℃에서 2시간 하소하였다. 이것을 다시 plastic材 불밀로 12시간 분쇄하여 모물질로 하였다.

2. seed 결정립 제작

ZnO(99.5mol%), BaCO₃(0.5)를 칭량하여 습식으로 2시간 혼합한 후 건조시키고 이를 성형하여 1400℃에서 10시간 소결하였다. 이것을 끓는 물에서 여러 시간 씻어내면 ZnO 결정립계에 존재하는 BaO는 수용성이므로 제거되고 성장된 ZnO 결정립만 남게 된다.¹⁶⁾ 이것을 체로 분류하여 다음과 같이 세 종류의 seed 결정립을 얻었다.

	Seed grain size
S 1	44~ 74μm
S 2	74 ~105μm
S 3	105~149μm

3. 시편제작

모물질에 각각의 seed 결정립을 10wt%씩 첨가한 후 습식으로 1시간동안 혼합하였다. 여기서 10wt%의 seed 결정립을 첨가한 이유는 항복전압이 5~15wt% 정도에서 최소값을 나타내기 때문이다.¹⁶⁾ 이어 건조기에서 처리한 후 성형하여 1200, 1250, 1300℃에서 각각 20, 60, 120 및 180분 동안 소결하였다.

4. 측정

소결된 시편을 1mm두께로 연마한 후 양면에 은분말을 바르고 300℃에서 3시간 유지시켜 ohmic 전극을 형성시켰다.

전류-전압 특성곡선은 직류전원을 사용하여 10⁻⁶에서 10⁻¹A까지의 전류를 측정하여 얻었다. 이 곡선의 항복 영역에서 α와 V₀값을 다음의 실험식¹¹⁾으로 계산하였다.

$$I = (V/V_0)^\alpha$$

V : 인가되는 전압

I : 시편을 통하여 흐르는 전류

V₀ : 비직선저항치로 10⁻³A/cm²의 전류가 시편에 흐를 때 단위길이 당의 전압(V/mm)으로 정의

α : 비직선지수로 다음 식에서 얻어진다.

$$\alpha = \frac{dI/I}{dV/V} = \frac{\log I_2 - \log I_1}{\log V_2 - \log V_1}$$

5. 미세구조 관찰 및 성분 분석

전류-전압 특성을 조사한 시편 중에서 seed 결정립도의 영향을 보기 위해 모물질에 S1, S2, S3를 각각 첨가한 시편 중 1300℃에서 20분 소결한 시편과, 소결시간에 따른 영향을 보기위해 S1을 첨가하여 1200℃에서 각각 20, 180분 소결한 시편, 그리고 최종 결정 입도와 V₀의 관계를 알아보기 위해 모물질에 S2를 첨가하여 1300℃에서 180분 소결한 시편과 S3를 첨가하여 1250℃에서 20분 소결한 시편 등 7 종류에 대한 미세구조를 관찰하였다. 연마는 0.05μm의 alumina 분말로 하였고 HClO₄(1/1000)수용액에서 60초 동안 etching하여 주사전자 현미경으로 관찰하였다.

한편, Bi₂O₃를 과량(2.0mol%) 첨가한 모물질에 S1을 첨가하여 소결한 시편에 있어서 결정립의 중심부 및 입계, 그리고 입계로부터 15, 30, 45μm 떨어진 각 부위의 성분을 EDS로 분석, 비교하여 seed 결정립 방법으로 제작된 varistor에 있어서의 barrier相의 분포성향도 알아보았다.

III. 결과 및 고찰

그림 1에 seed 결정립을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 전류-전압 특성을 나타내었다. 여기서 base의 경우에 예시한 바와 같이 ΔlogI/ΔlogV로써 α를 도출한다. 그림 1에서 seed 결정립을 첨가한 경우 항복전압이 크게 감소함을 알 수 있는데 이러한 현상은 표면 에너지로서 이해될 수 있다. 즉, 고상소결에서 응축의 구동력은 성형체의 표면적 즉 표면에너지의 감소 경향에 기인한다.¹⁹⁾ 입자크기가 비슷한 경우에는 표면에너지 차가 작기 때문에 소결시 입자의 성장이 작으며, 반면에 입자크기의 차가 큰 경우에는 작은 입자가 큰 입자로 흡수되는 것이 더 안정하며 이 크기 차이가 클수록 성장속도도 빨라지게 된다. 따라서 seed 결정립을 첨가했을 경우 결정 입도가 커지고

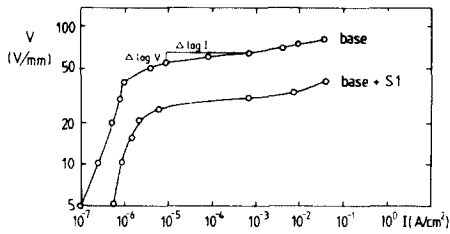


그림 1. 모물질 (1300°C, 60분) 과 모물질+S1 (1200°C, 20분)의 전류-전압특성
 Fig. 1. I-V Characteristics of Base (1300°C, 60min.) and Base+S1 (1200°C, 20min.).

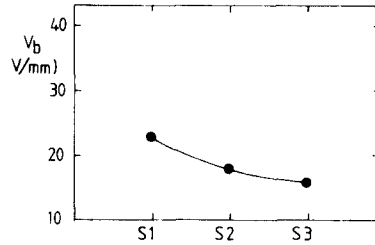


그림 3. Seed 결정립 크기의 영향 (1300°C, 60분)
 Fig. 3. Effect of Seed Grain Size (1300°C, 60min.).

항복전압이 아주 낮게 나타난 것이다.

그림 2는 모물질에 있어서 소결온도에 따른 V_b 의 변화를 나타낸 것으로 일반적인 Sb-계의 V_b 보다 상당히 낮은 값을 보인다. 또한, 1250°C에서 약간 높은 V_b 를 나타냈는데 이는 본 조성에 Sb가 없어서 pyrochlore 相¹⁰⁾이 아닌 다른 Bi-rich barrier相¹¹⁾이 존재하며 이 相 고유의 고온 안정성 때문으로 볼 수 있었다.

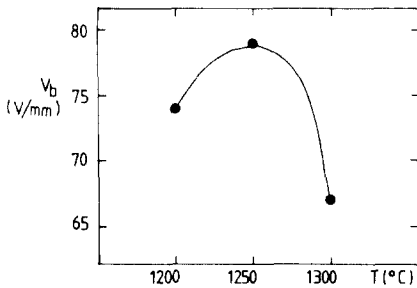


그림 2. 모물질에서 소결온도의 영향 (60분)
 Fig. 2. Effect of Sintering Temperatures in Base (60min.).

1. Seed 결정 입도에 의한 영향

그림 3은 첨가된 seed의 결정 입도에 따르는 V_b 값을 나타낸 것으로, seed 결정 입도가 커지면 V_b 가 감소함을 보였고 이는 사진 1, 2, 3에 비교하여 볼 때 결정 입도의 변화와 잘 일치하였다.

한편, 사진 1, 2, 3의 미세구조를 보면 일반적인 varistor와는 달리 결정립계가 명확하지 않으며 큰 결정립 주위에 작은 결정립이 몰려있는 형상을 하고 있고¹⁶⁾ 또한 사진 3과 같이 결정립 내부에도 큰 기공과 작은 결정립이 흡수된 형상이 존재한다.¹⁶⁾ 이는, 상당히 큰 seed 결정립이 첨가된 경우 그 seed 결정립이 모물질에서의 작은 결정립들을 빠른 속도로 흡수하여 성장하기 때문이며, 이러한 현상은 seed 결정입도가 커질수

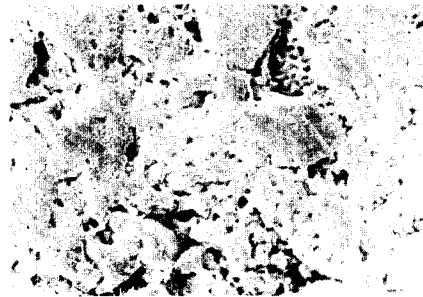


사진 1. 1300°C에서 20분소결시킨 모물질+S1
 Photo 1. Base+S1, 1300°C, 20min (x500).

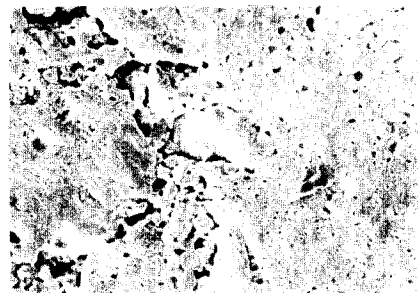


사진 2. 1300°C에서 20분 소결시킨 모물질+S2
 Photo 2. Base+S2, 1300°C, 20min (x500).



사진 3. 1300°C에서 20분소결시킨 모물질+S3
 Photo 3. Base+S3, 1300°C, 20min (x500).

록 더욱 심하게 나타난다.

2. 소결온도 및 시간에 의한 영향

일반적으로 소결온도가 높아지고 시간이 길어지면 결정립 성장은 활발해진다.

그림 4 는 소결온도에 따른 V_b 의 변화를 나타낸 것으로 역시 1300°C에서 소결시킨 시편의 V_b 가 낮게 나타났으며 1250°C에서는 대체로 높게 나타났는데 이는 앞에서 나타났던 모물질의 성향과 일치한다.

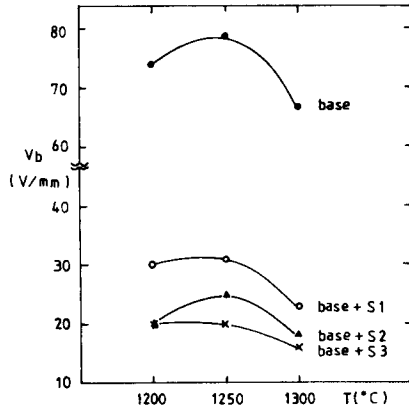


그림 4. 소결온도의 영향(60분)
Fig. 4. Effect of Sintering Temperatures (60min.).

그림 5 는 소결시간에 따른 V_b 의 변화인데 소결시간의 증가에 따라 V_b 가 감소하였다.

사진4, 5는 S1을 첨가하여 1200°C에서 각각 20, 180분 소결한 시편으로 결정 입도를 비교해 보면 180분 소결한 시편이 더 큰 결정 입도를 가지며 이는 그림5의 V_b 변화와 잘 일치하고 있다.

한편, 사진6, 7은 최종 결정 입도와 V_b 가 잘 일치하지 않는 관계를 보이는 경우의 미세구조이다. 사진6은 S2를 첨가하여 1300°C에서 180분 소결한 시편이고 V_b 가 16V/mm이며, 사진7은 S3를 첨가하여 1250°C에

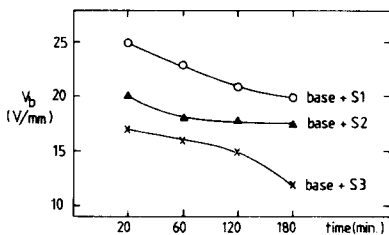
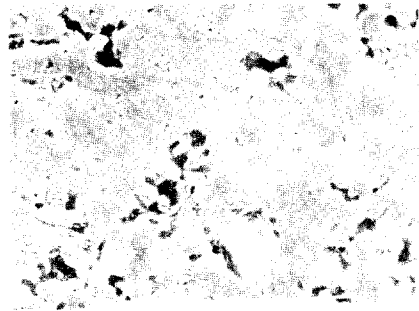
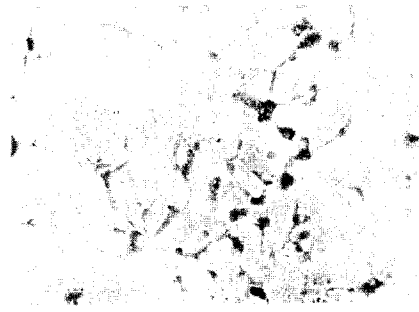


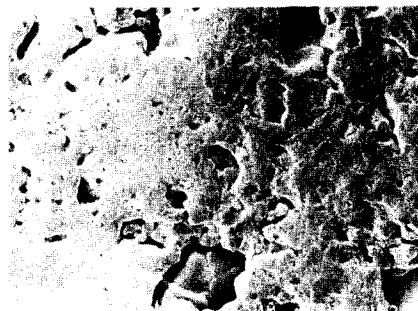
그림 5. 소결시간의 영향(1300°C)
Fig. 5. Effect of Sintering Times (1300°C).



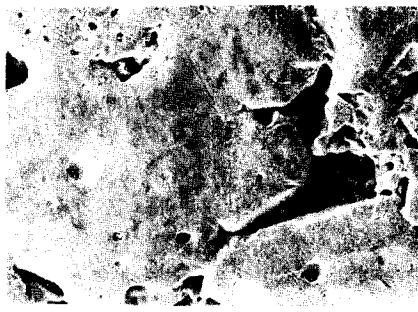
사 진 4. 1200°C에서 20분 소결시킨 모물질+S1
Photo 4. Base+S1, 1200°C, 20min (x1000).



사 진 5. 1200°C에서 180분 소결시킨 모물질+S1
Photo 5. Base+S1, 1200°C, 180min (x1000).



사 진 6. 1300°C에서 180분 소결시킨 모물질+S2
Photo 6. Base+S2, 1300°C, 180min (x500) $V_b=16V$.



사 진 7. 1250°C에서 20분 소결시킨 모물질+S3
Photo 7. Base+S3, 1250°C, 20min (x500) $V_b=20V$.

서 20분 소결시킨 시편이고 V_0 는 20V/mm이다. 여기서 결정 입도는 사진7의 경우가 더 커서, 일반적으로 생각되어온 최종 결정 입도가 큰 경우가 항복전압이 낮다는 것에 상반됨을 보였다. 이러한 사실은 seed 결정립 방법을 사용하는 경우 V_0 가 반드시 최종 결정 입도에만 의존하지는 않음을 의미하며, barrier相이 최종 결정립계가 아닌 곳에도 분포하기 때문에 나타난 현상이 아닌가 생각되어, 최종 결정 입도가 120 μm 정도인 S1을 첨가한 시편의 각 위치에 대한 성분분석을 하였다. 그 결과, 결정립 중심부가 그림6과 같았고 입계로부터의 거리에 따라서는 그림7(a), (b), (c), (d)와 같이 나타났다. 여기서 Au와 Cu는 SEM조각관찰을 위해 시편 표면에 증착시켰던 물질이다. 그림6에서 중심부에는 ZnO만이 존재함을 확인하였고, 그림7에서 (b), (c)와는 달리 (a)의 결정립계는 물론 seed와 모물질의 초기 계면으로 생각되는 (c)에서도 Bi의 peak가 발견되어, seed 결정립 방법으로 제작된 varistor의 barrier相은 최종 결정립계는 물론 seed 결정립과 모물질의 초기 계면 부위에도 존재함을 알 수 있었으며 그

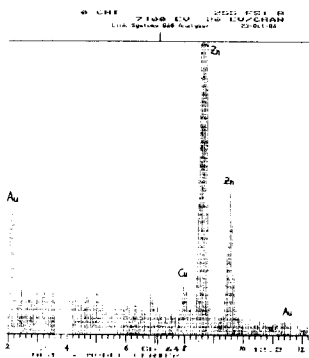
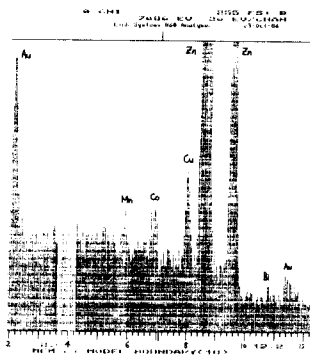
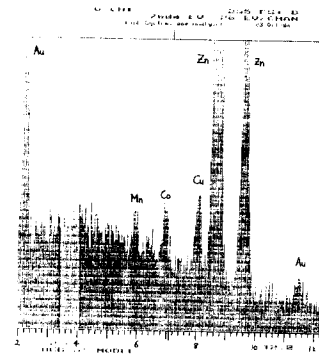


그림 6. EDS자료(결정립의 중심부)

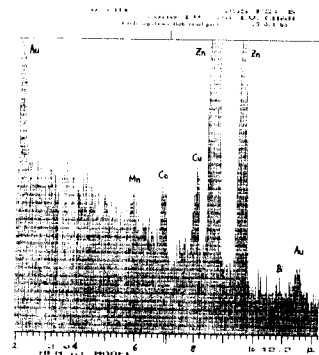
Fig. 6. EDS Data(center of the grain).



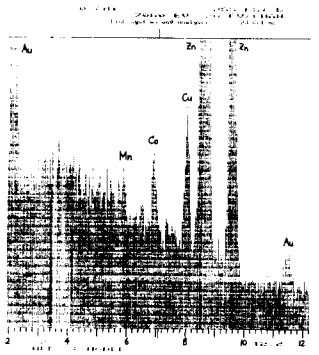
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 7. EDS자료

- (a) 결정립계 부위
- (b) 결정립계에서 15 μm 떨어진 부위
- (c) 결정립계에서 30 μm 떨어진 부위
- (d) 결정립계에서 45 μm 떨어진 부위

Fig. 7. (a) EDS Data (grainboundary).

- (b) EDS Data (15 μm distant from the grainboundary).
- (c) EDS Data (30 μm distant from the grainboundary).
- (d) EDS Data (45 μm distant from the grainboundary).

로 인해 사진 6, 7 과 같은 현상이 나타난 것으로 생각되었다.

그림 8 은 S3를 첨가한 경우의 소결 온도와 시간에 따른 V_b 변화를 나타낸 것인데 본 실험의 시편중 가장 낮은 항복전압을 나타내어 실용성이 가장 큰 시편으로 생각되었다. 그림 8 에서, 소결 온도 및 시간의 증가에 따른 항복전압의 감소 현상은 앞에서 설명된 바와 같고, 특히 180분 소결한 시편의 경우는 전 소결 조건에서 10V/mm~15V/mm 정도의 항복 전압을 나타내었다.

한편, 비직선지수 α 는 대부분의 경우 15 이상을 나타내었으며 소결 온도나 시간에 대해 거의 일정한 값을 보였다.

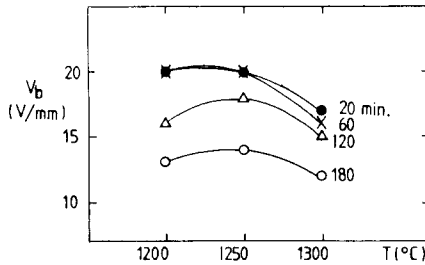


그림 8. 모물질+S3에서 소결온도 및 시간의 영향
Fig. 8. Effect of Sintering Temperatures and Times in Base+S3.

IV. 結 論

ZnO, Bi₂O₃, Co₂O₃, MnO₂를 모물질로 하고 seed 결정립 방법을 사용하여 제작한 ZnO varistor의 전기적 특성, 미세구조 및 성분 분석 실험의 결론은 다음과 같았다.

1. seed 결정립을 첨가하면 항복전압이 20V/mm 이하로 크게 낮아졌고, 이 경우 비직선지수는 대체로 15 이상을 보였다.

2. 두드러진 미세구조 특성은 결정립들이 서로 완전히 분리되어 있지 않다는 점이었으며, 이는 극단적으로 큰 결정립의 강한 흡수성 때문인 것으로 생각되었다.

3. 항복전압은 일반적으로 seed 결정 입도에 크게 의존하였으나 최종 결정 입도에는 반드시 일치하지는 않았으며, 이는 barrier相 분포의 변화에 기인함을 알았다.

4. 소결 온도 및 시간을 변화시킴에 따라 항복전압을 조절할 수 있었다.

參 考 文 獻

- [1] M. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 6, 736, 1971.
- [2] T. Masuyama, M. Matsuoka, and Y. Iida, *Nat. Tech. Rep.*, vol. 15, 216, 1969.
- [3] F.A. Selim, T.K. Gupta, P.L. Hower, and W.G. Carlson, *J. Appl. Phys.*, vol. 51, 765, 1980.
- [4] L.F. Lou, *J. Appl. Phys.*, vol. 50, 556, 1979.
- [5] K. Eda, *Symp. Grain Bound. Semicond.*, vol. 5, 381, 1982.
- [6] K. Eda, M. Inada, and M. Matsuoka, *J. Appl. Phys.*, vol. 54, 1095, 1983.
- [7] 백수현, 한양대학교 산업과학논문집. no. 16, 79, 1983.
- [8] 마재평, 백수현, 한양대학교 산업과학논문집. no. 21, 139, 1985.
- [9] 대한금속학회, 분말야금학, 70, 1981.
- [10] J. Wong, *J. Appl. Phys.*, vol. 46, 1653, 1975.
- [11] M. Inada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 17, no. 1, 1978.