

저전압용 바리스터계의 기본조성에 관한 연구

(A Study on the Basic Compositions for Low Voltage ZnO Varistor System)

白壽鉉*, 馬在坪*, 秦熙昌*

(Su-Hyon Paek, Jae-Pyung Mah and Hee-Chang Jin)

要約

저전압용 ZnO 바리스터의 기본조성을 결정하고 각 성분의 역할을 구체적으로 규명하기 위하여, 전기적 성질 및 미세구조를 조사하였다. 그 결과, ZnO-1.0m/o Bi₂O₃-1.0m/o Co₂O₃-0.2m/o MnO₂계가 저전압용으로 적합하였다. Bi₂O₃는 ZnO의 결정립성장을 촉진시켰으며, Co₂O₃는 ZnO 결정립 내에 doping되어 비선형저항을 낮추고 MnO₂는 주로 ZnO 결정립계에 분포하여 비선형저항을 높게함을 알았다.

Abstract

To establish the basic composition of low voltage varistor and to find the role of each compont in detail, we investigated the electrical properties and the microstructures. As a result, ZnO 1.0m/oBi₂O₃-1.0m/oCo₂O₃-0.2m/oMnO₂ system was optimum for low voltage varistor. We found that Bi₂O₃ promotes grain growth of ZnO and that Co₂O₃ doped in ZnO grain lowers the nonlinear resistance and MnO₂ mainly existed near the ZnO grainboundary elevates nonlinear resistance.

I. 序 論

근자에 저전압용 소자의 발달은 이들의 보호를 위한 저전압용 바리스터의 필요성을 증대시키고 있다.

1970년대 초에 Matsuoka가¹⁾ ZnO에 Bi, Co, Mn, Cr, Sb-oxide를 첨가하여 개발한 바리스터는 비선형 지수(nonlinear exponent)가 매우 크지만 비선형저항(nonlinear resistance)이 135V/mm로 저전압용으로는 적합하지 못하여 그 용도가 제한되었다.

그런데, Cr과 Sb의 산화물이 소결과정에서의 ZnO 결정립 성장을 억제시켜^{2,3)} 결과적으로 항복전압을 높게 하며,^{4,5)} BaO를 첨가시켜 제작한 seed 결정립을 사용하여 2 중 소결시키면 ZnO 결정립을 매우 크게 성

장시킬 수 있어 항복전압을 낮출 수 있다는^{6,7)} 보고 등을 종합하면, 성분조절이나 ZnO의 결정립 크기 조절로써 항복전압을 낮출 수 있다고 생각된다.

한편, Sb와 Cr의 산화물 이외의 성분에 대해서는 Bi₂O₃가 ZnO 바리스터의 barrier상으로 작용하며,⁸⁾ Co와 Mn의 산화물은 비선형지수의 증진에 기여한다는⁹⁾ 정도의 역할만이 알려져 있을 뿐이다.

따라서 본 연구에서는 현재 통용되고 있는 Matsuoka에 의한 조성율¹⁾ 저전압용으로 수정하고 각 성분의 역할도 보다 구체적으로 검토하여 저전압용 바리스터 제조기술의 기반을 마련하고 이 분야 연구의 기초자료를 제공하려고 한다.

II. 실험 방법

1. 시편 제작

Cr₂O₃와 Sb₂O₃의 존재유무에 대한 바리스터 특성을

*正會員, 漢陽大學校 材料工學科
(Dept. of Materials Eng., Hanyang Univ.)
接受日字: 1987年 9月 8日

조사하여 저전압용 바리스터의 기본계로서 가장 적합한 조성을 선택하기 위하여 표 1 (a)와 같이 Matsuoka의 조성⁽¹⁾을 기반을 둔 A-형 시편을 1,150℃와 1,250℃에서⁽¹⁾ 제작하였다. 이어 여기서 채택된 Zn, Bi, Co, Mn-oxide계에서, 우선 Bi₂O₃의 역할을 보기 위하여 표 1 (b)와 같이 B1과 B2를 1,200℃에서 소결시켜 비교하였고, 이어서 그 함량 증가에 따른 B2, B3, B4 및 B5를 1,300℃에서 소결하여 얻었다. 특히 Bi₂O₃의 함량이 과다한 경우인 B4와 B5는 1,150℃에서 1,450℃까지 50℃씩의 차이로 각각 소결한 7개의 시편을 제작하였다.

계속해서 Bi₂O₃를 1.0m/o로 고정시키고 나머지 성분 중 Co₂O₃만을 표 1 (c)와 같이 비교적 큰 첨가량으

표 1. 시편의 조성

Table 1. Composition of samples(m/o).

	ZnO	Bi ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃
A 1	bal.	0.5	0.5	0.5	×	×
A 2					0.5	×
A 3					×	1.0
A 4					0.5	1.0

(a) A-type

	ZnO	Bi ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	MnO ₂
B 1	bal.	0	0.5	0.5
B 2		0.25		
B 3		0.5		
B 4		1.0		
B 5		2.0		

(b) B-type

	ZnO	Bi ₂ O ₃	Co ₂ O ₃
1CO	bal.	1.0	0.5
2CO			1.0
3CO			1.5
4CO			2.0

(c) CO-type

	ZnO	Bi ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	MnO ₂
1M	bal.	1.0	1.0	0.1
2M				0.2
3M				0.5

(d) M-type

로⁽¹⁾ 변화시켜 모두 1,200℃에서 소결시켜 제작하였고, 이어 Bi₂O₃와 Co₂O₃를 각각 1.0m/o로 고정시켜 MnO₂를 표 1 (d)와 같이 비교적 소량의 조성 범위에서⁽¹⁾ 변화시킨 시편을 1,200℃ 내외에서 소결하여 제작하였다.

각 조성으로 정확히 칭량하고 plastic ball을 담은 plastic 용기에 넣어 2시간 혼합하고 건조시킨 후 시약 주발에서 분쇄하여 700℃에서 2시간 하소(calcination)시킨 후 다시 분쇄하여 6시간 혼합하였다. 이어 건조시키고 0.7ton/cm²의 압력을 주어 disc 모양의 시편을 만들었다. 이를 Siliconit 전기로에서 300℃/hr의 상승속도로 1시간씩 각각 소결하고 노냉 후 600℃에서 공냉하였다.

2. 측정

각 소결체를 두께 1mm, 직경 약 7mm로 연마하여 양 면에 silver paste로 ohmic 전극을 형성시킨 후 직류전압을 가하여 10⁻⁹~10⁻¹A의 전류를 Keithley 177 multimeter로 측정하였다. 그 결과로써 I-V 특성곡선을 얻었고 I = (V/C)^α에서의 비선형저항 C(V/mm)를 환산하였으며 비선형지수 α는 다음 식으로부터 계산하였다.⁽¹⁾

$$\alpha = (\log I_2 - \log I_1) / (\log V_2 - \log V_1)$$

3. 미세구조 관찰 및 성분분석

측정을 거친 시편을 Al₂O₃분말을 사용하여 미세연마한 후 1/500의 HClO₄ 수용액에서 40초동안 etching 하여 세척, 건조시키고, 시편이 산화물로 이루어져 있으므로 Cu를 120 Å 정도 증착시켜 주사전자현미경(SEM)으로 미세구조를 관찰하였다.

동시에 각 성분의 분포를 알아보기 위하여 EDS로 결정립계 부위와 결정립 내부의 성분을 분석, 비교하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 저전압용 바리스터계의 선택

A-형 시편의 비선형저항을 조사한 결과 그림 1과 같았다. Cr₂O₃와 Sb₂O₃를 포함하지 않은 Al이 가장 낮은 C값을 나타냈고 α값도 20이상을 보여 본 연구의 기본계로서 Zn, Bi, Co, Mn-oxide계를 채택하였다.

2. 각 성분의 적정 첨가량 및 역할

Bi₂O₃의 효과를 확인하기 위해 B1과 B2의 I-V 특성을 조사한 결과 그림 2와 같았다. B1은 항복현상을 전혀 나타내지 않았고 B2는 두드러진 항복을 보여, Bi₂O₃가 ZnO바리스터의 nonohmic 특성에 필수적인 성분임을 확인할 수 있었다.

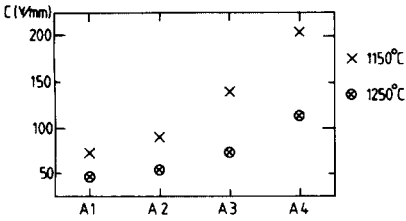


그림 1. A형 시편의 C값
Fig. 1. C values of A-type samples.

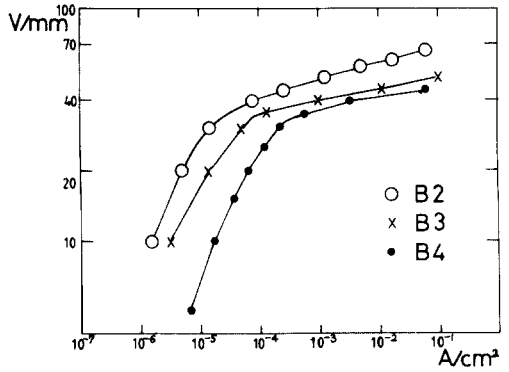


그림 3. 1300°C에서 소결한 B2, B3 및 B4의 전류-전압 특성
Fig. 3. I - V characteristics of B2, B3 and B4 sintered at 1300°C.

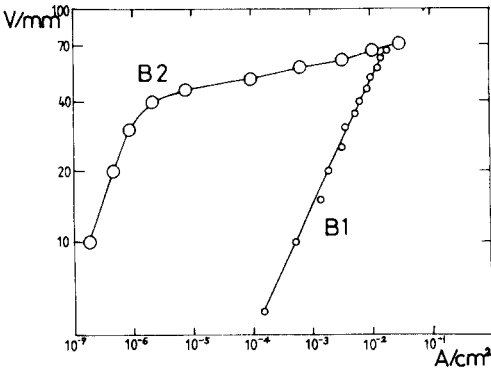


그림 2. 1200°C에서 소결한 B1과 B2의 전류-전압 특성
Fig. 2. I - V characteristics of B1 and B2 sintered at 1200°C.

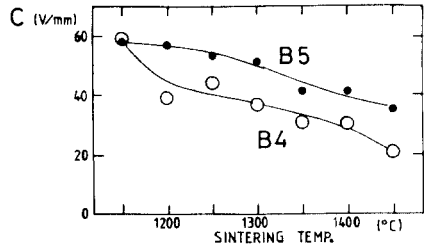


그림 4. B5 및 B4의 C값
Fig. 4. C-values of B5 and B4.

이어서 Bi₂O₃를 1.0m/o까지 증량하는 경우인 B2, B3 및 B4의 I-V특성을 조사한 결과 그림 3 과 같이 나타났는데, 여기서 비선형저항은 Bi₂O₃의 양의 증가에 따라 낮아지는 경향을 보였다.

그러나, 너무 많은 양(2.0m/o)의 Bi₂O₃를 첨가했을 때의 비선형저항 C값은 이제까지와는 달리 증가하였다. 즉 그림 4 에 나타난 바와 같이 모든 소결온도에서 B5는 B4에 비해 큰 C값을 보였다. 따라서 Bi₂O₃의 적정 첨가량을 1.0m/o로 결정하였다.

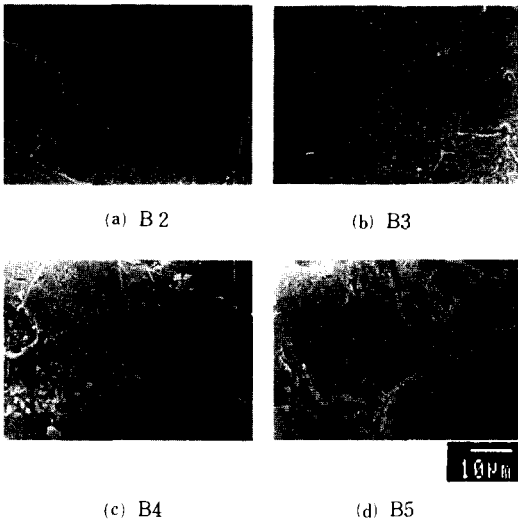
이와같이 Bi₂O₃가 1.0m/o까지 증량할 때는 비선형저항이 점차 저하되지만 그 이상의 양을 첨가하면 오히려 상승하는 이유를 알아보기 위하여 B₂, B₃, B₄ 및 B₅의 미세구조를 주사전자현미경으로 조사한 결과 각각 사진 1. (a), (b), (c) 및 (d)와 같이 나타났다. B2에서 B5로 갈 수록 즉 Bi₂O₃의 양이 커질수록 결정립 크기가 증가하는 뚜렷한 경향을 볼 수 있는 바, Bi₂O₃는 ZnO 결정립의 성장촉진제 역할을 하는 것을 알 수 있었다. 따라서 그림 3에서와 같이 B2에서 B4로 갈수록 비선형저항이 낮아지는 이유가 ZnO의 결정립 크기

증가에 기인함을 알 수 있었다.

한편 그림 4에서 나타났던 B5의 비선형저항 증가현상도 역시 미세구조 특성으로부터 설명될 수 있는바, 사진 1(d)에 나타난 것처럼 B5의 ZnO 결정립은 매우 두꺼운 intergranular 물질로 둘러싸여 있어, barrier 상의 두께증가로 인해 비선형저항이 커진 것으로 판단되었다. 이는 비교적 고배율로 B3, B4 및 B5를 관찰한 결과인 사진 2 (a), (b) 및 (c)에서 보다 확실하게 나타나는데 Bi₂O₃의 양이 증가할 수록 barrier상이 뚜렷해지며 특히 사진 2 (c)의 B5는 1μm 이상의 두께를 가지는 intergranular layer를 보이고 있다.

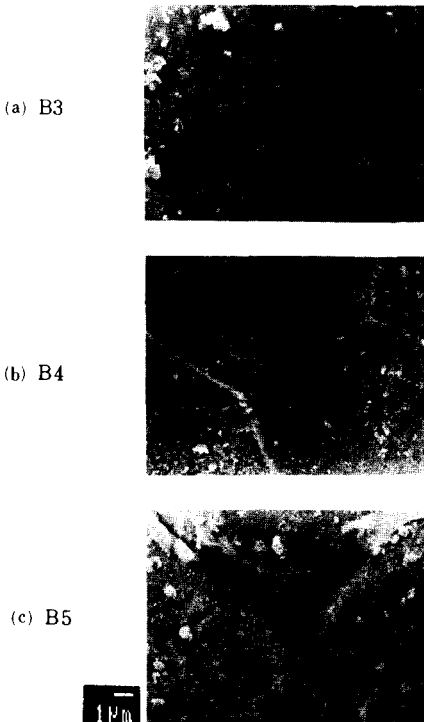
Bi₂O₃의 첨가량을 1.0m/o로 고정시키고 이어서 ZnO-Bi₂O₃계에 Co₂O₃의 양을 변화시켜 첨가한 CO 시편들의 비선형저항 C와 비선형지수 α는 그림 5와 같았다.

C값은 대개 30~45V/mm의 비교적 낮은 값을 보였으며 특히 1.0m/o 이상에서는 증량할수록 저하되는 경향을 나타냈다. α는 2CO에서만 25정도의 값을 나



사 진 1. 1300°C에서 소결한 B2, B3, B4 및 B5의 주 사진자현미경사진(×1,000)

Photo 1. SEM micrographs of B2, B3, B4 and B5 sintered at 1300°C (×1,000).



사 진 2. 1300°C에서 소결시킨 B3, B4 및 B5의 주 사진자 현미경사진(×5,000)

Photo 2. SEM micrographs of B3, B4 and B5 sintered at 1300°C (×5,000).

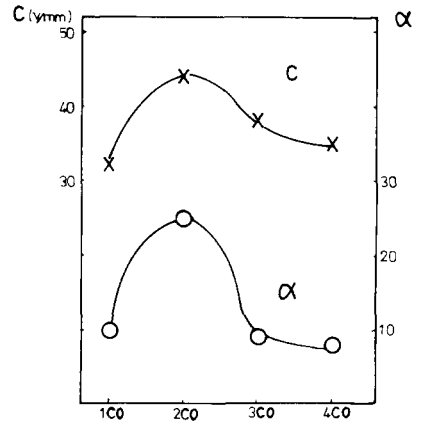


그림 5. 1200°C에서 소결한 CO시편들의 C 및 α 값
Fig. 5. C and α values of CO-samples sintered at 1200°C.

타냈고 다른 시편들은 모두 10이하로서, 항복특성이 잘 나타날 수 있는 Co_2O_3 의 적정첨가량을 1.0m/o로 결정하였다.

계속해서 $\text{ZnO}-1.0\text{m/o Bi}_2\text{O}_3-1.0\text{Co}_2\text{O}_3$ 의 조성에 MnO_2 의 양을 변화시켜 첨가한 M시편들의 C 및 α 값을 조사한 결과 그림 6 과 같았다. C값은 MnO_2 의 증량에 따라 증가하는 경향이 있으나 1M과 2M에서는 대개 45V/mm 이하의 비슷한 값을 보이며, α는 2M에서 현저하여 2M을 저전압용 바리스터의 기본조성으로 결정하였다.

기본조성 2M의 I-V 특성을 2CO와 비교하면 그림 7에서와 같이 2M이 sharp breakdown을 보여 바리스터로서 더 좋은 특성을 가짐을 알 수 있었다.

한편, CO 및 M 시편들의 첨가량에 따른 결정립 크기 변화는 거의 없었으며, EDS로 2M시편의 성분 분포를 조사한 결과 그 결정립 내부와 결정립계부위에서 각각 그림 8(a) 및 (b)와 같이 나타났다. 그림8(a)에서 CO는 ZnO 결정립에 doping 되어있음이 발견되었고 그로인한 전하운반자 농도의 증가가 barrier 높이를 낮추어,¹¹⁾ CO시편들이 그림 5에 나타난 바와같이 비교적 낮은 비선형저항을 나타냄을 알 수 있었다.

Mn는 결정립계부위 즉 그림 8(b)에서만 나타났는바, 주로 barrier 상에 개입되어 그림 6에서와 같이 증량에 따른 비선형저항 증가현상을 나타낸다는 새로운 사실을 알 수 있었다.

IV. 결 론

1. 저전압용 ZnO바리스터계로 채택된 $\text{ZnO}-1.0\text{m/o}$

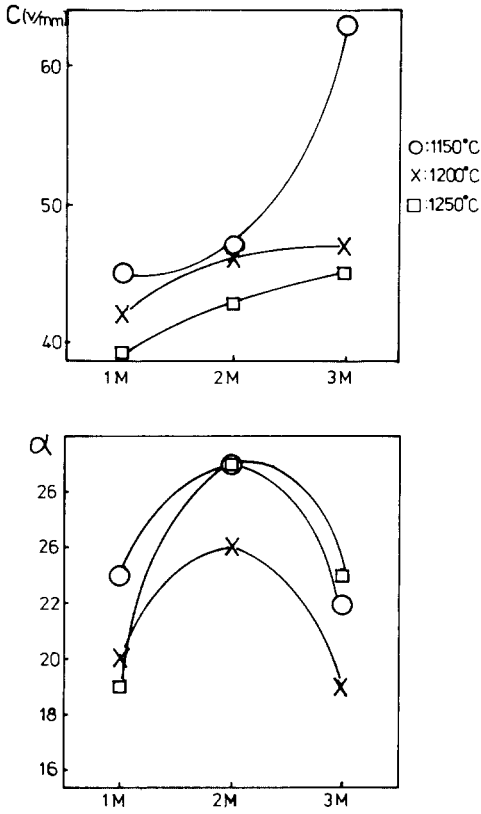


그림 6. 1150°C, 1200°C 및 1250°C 에서 소결된 M 시편들의 성질

Fig. 6. Properties of M-specimens sintered at 1150°C, 1200°C and 1250°C.

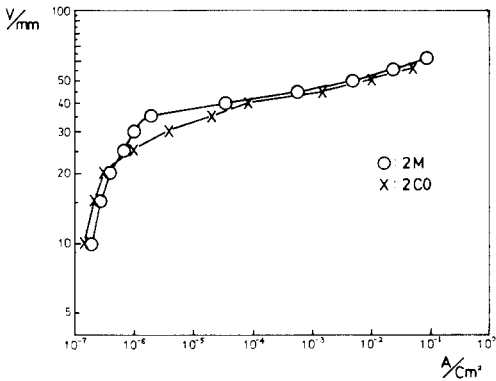


그림 7. 2CO와 2M의 전류-전압곡선
Fig. 7. I - V curves of 2CO and 2M.

Bi₂O₃-1.0m/o Co₂O₃-0.2m/oMnO₃는 항복전압이 낮고 비선형지수는 비교적 큰 값을 보여, 저전압용 바리스터 개발에 있어 기본계로 적합하다고 판

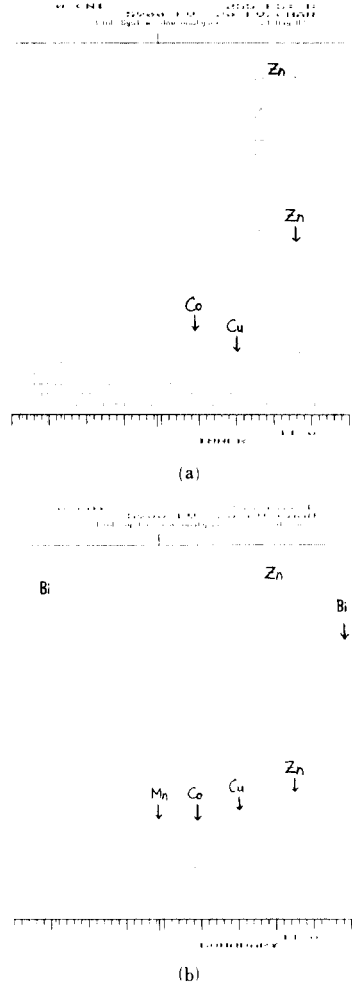


그림 8. EDS자료 (2M시편)
(a) 그레인 내부
(b) 입계부위

Fig. 8. EDS data (2M-specimen).
(a) inner grain.
(b) near the grainboundary.

단되었다.

2. 바리스터의 nonohmic 특성에 필수적인 성분으로 확인된 Bi₂O₃는 ZnO결정립의 성장을 촉진시켜 비선형저항을 낮게하지만 2.0m/o까지 첨가하면 오히려 barrier 상의 두께가 너무 커져 비선형저항이 높아짐을 알았다.
3. Co₂O₃는 ZnO결정립 내에 doping되는 경향이 커서 비선형저항을 낮추며, MnO₂는 주로 ZnO결정립계 부위에 분포하여 비선형저항을 높게한다는 새로운 사실을 알았다.

參 考 文 獻

- [1] M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 10, no.6, pp.736-746, June 1971.
- [2] J. Wong, "Microstructure and phase transformation in a highly nonohmic metal oxide varistor ceramic," *J. Appl. Phys.*, vol.46, no.4, pp. 1653-1659, April 1975.
- [3] K. Eda, "Transient conduction phenomena in non-Ohmic zinc oxide ceramics," *ibid.*, vol. 50, no.6, pp. 4436-4442, June 1979.
- [4] 백수현, "ZnO Varistor의 nonohmic 특성에 대한 미세조직의 영향" 산업과학논문집, 한양대학교 산업과학연구소, no. 16, pp. 79-86, 1983.
- [5] 최진석, 마재평, 백수현, "ZnO 바리스터의 하소 과정에서 Sb_2O_3 의 거동" 전자공학회 논문지, vol. 24, no. 3, pp.64-69, 1987.
- [6] K. Eda, M. Inada, M. Matsuoka, "Grain growth control in ZnO varistors using seed grains," *J. Appl. Phys.*, vol.54, no.2, February 1983.
- [7] 권오경, 마재평, 백수현, "Seed Grain 방법에 의해 제작된 ZnO Varistor의 특성" 전자공학회 논문지, vol. 24, no. 3, pp. 466-471, 1987.
- [8] W.G. Morris, "Electrical Properties of ZnO- Bi_2O_3 Ceramics," *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol.56, no.7, pp.360-364, July 1973.
- [9] K. Mukae, "ZnO Varistor," *Bull. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 18, no. 11, pp. 935-941 1983.
- [10] 마재평, 백수현, 박치선, "천이금속-산화물 양에 따른 ZnO 바리스터 특성변화" 추계종합학술대회논문집, 대한전자공학회, vol. 8, no. 2, pp. 101-104, 1985.
- [11] M. Miyoshi, K. Maeda, K. Takahashi, and Yamazaki, "Effect of dopants on the characteristics of ZnO varistors," *Grainboundary phenomena in electronic ceramics*, pp. 309-315 1981.