

높은 비직선성을 갖는 ZnO 바리스터의
기본조성 결정과 첨가물에 의한 영향

정주혁, 진희창, 이재평, 백수현
한양대학교 재료공학과

On the Standard Composition of ZnO Varistor having
Higher Nonlinearity and the Effect of Additives

Ju-Hyuck Chung, Hee-Chang Jin, Jae-Pyung Mah, Su-Hyon Paek
Dept of Materials Eng. Hanyang Univ.

ABSTRACT

In order to determine the standard composition of ZnO varistor with higher nonlinearity, various contents of MnO₂, Co₂O₃ were added to ZnO-1.0m/o Bi₂O₃ system. Also, samples that contained small amount of Sb, Si-oxides in standard composition determined before were fabricated.

As a result, the standard composition of higher nonlinearity-oriented ZnO varistor was shown as ZnO-1.0 m/o Bi₂O₃-1.0m/o MnO₂-1.0m/o Co₂O₃, and Sb₂O₃ largely enhanced nonlinear exponent and nonlinear resistance, but SiO largely enhanced nonlinear exponent only.

I. 서 론

ZnO 바리스터에 관한 연구에서 첨가물과 연관되는 비교에 의하면, Matsuoka는 ZnO에 미량의 Bi, Co, Mn-Oxides와 Cr, Sb-Oxides를 첨가하여 비직선지수가 큰 ZnO 바리스터를 제작한 바⁽¹⁾ 있고 Wong⁽²⁾과 Eda⁽³⁾ 등은 ZnO 바리스터에서 ZnO와 첨가물에 의해 생성되는 여러 상들과 첨가산화물들의 역할을 조사하여 첨가산화물중 Mn, Co-oxides 등이 비직선지수의 증가에 기여한다고 하였다. 한편, 백, 마, 진 등은 항복전압이 낮은 ZnO 바리스터의 기본조성을 실험적으로 결정하였는데⁽⁴⁾ 항복전압은 크게 감소시켰으나 비직선지수도 낮아져 비직선지수의 증진을 요하고 있다.

이에, 본 연구에서는 ZnO-1.0m/o Bi₂O₃ 계에 MnO₂와 Co₂O₃를 각각 함량을 변화시키며 첨가하여 그 항복특성을 조사하고 보다 큰 비직선지수를 갖는 ZnO 바리스터의 기본조성을 제시하고자 한다.

아울러, Si, Sb-oxides 역시 비직선지수를 증가시킨다

고^(1,5,6) 보고되고 있는바, 본 연구에서 결정된 ZnO 바리스터 기본조성에 미량의 Si, Sb-oxides를 첨가하여 비직선지수를 더욱 증진시켜보고자 하였다.

II. 실험 방법

1. 시편 제작

(1) 조성

비직선지수 α 가 높은 ZnO 바리스터의 기본조성을 결정하기 위하여 표와 같이 조성을 변화시킨 시편을 제작하였다.

	ZnO	Bi ₂ O ₃	MnO ₂	Co ₂ O ₃	Add.
MO	bal.	1.0 m/o	0.5		
M1			1.0		
M2			2.0		
C0			1.0	0.5	
C1			1.0	1.0	
C2			1.0	2.0	
MSb			1.0	1.0	0.1 Sb ₂ O ₃
MSi			1.0	1.0	0.1 SiO
MSi ₂			1.0	1.0	0.1 SiO ₂

Table. Composition of specimens

즉, ZnO-1.0 Bi₂O₃ 계에 MnO₂의 함량을 변화시켜 첨가하였고 그 결과 가장 높은 α 를 나타낸 M1에 Co₂O₃를 역시 그 함량을 다르게 첨가하였다.

이상의 조성에서 가장 높은 α 를 나타내는 것을 ZnO 바리스터의 기본조성으로 결정하였고 α 를 더욱 증가시키기 위해서 기본조성에 Sb₂O₃, SiO, SiO₂를 각각 0.1 m/o 씩^(5,6) 첨가한 시편도 제작하였다.

(2) 공정

칭량한후 2시간 혼합하고 건조시켜 분쇄한 다음

700°C에서 2시간 하소시키고 분쇄한후 0.4~0.7ton/㎝²의 압력을 주어 disc모양의 시편을 제작하였다.

(3) 소결

siliconit 전기로에서 300°C/hr의 상승속도로 시편에 따라 1150°C~1300°C까지 50°C의 간격을 두어 1시간씩 소결한후 노냉하고 600°C에서 공냉하였다.

2. 측정

소결된 시편을 두께 1mm, 직경 7mm로 연마하여 양면에 silver paste를 입힌다음 360°C에서 90분간 유지시켜 ohmic 전극을 형성시킨후 직류전압을 가하여 10⁻⁹~10⁻¹A의 전류를 Keithley 177 multimeter로 측정하였다. 이 결과로써 V-I plot을 하였고 실험식 $I = (V/C)^\alpha$ 에서 비직선저항, C (V/mm)를 환산하였으며 비직선지수 α 는 $\alpha = (\log I_2 - \log I_1) / (\log V_2 - \log V_1)$ 로 부터 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. higher nonlinearity를 갖는 ZnO 바리스터의 기본 조성

(1) 비직선지수 및 비직선저항

ㄱ) ZnO-Bi₂O₃-MnO₂계

1200°C에서 소결된 M시편들의 비직선지수 α 는 그림 1과 같이 나타났는데 전반적으로 24~33까지로써 이미 보고된 바 있는 저전압용 ZnO 바리스터의 기본 조성에서 나타난 α 값보다 크게 높아진 값을 보였다.

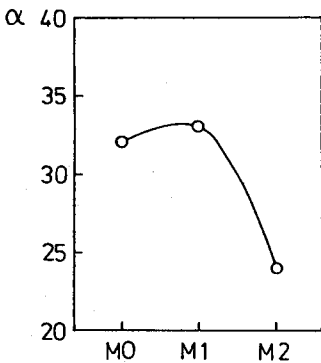


Fig. 1 α values of M-specimens sintered at 1200°C

그 중에서 M1이 가장 높은 α를 나타냈고 MO도 M1에 준하는 α를 보였으나 M2는 낮게 나타났다. 여기서 가장 높은 α를 나타낸 M1의 소결온도에 따른 α와 C값은 그림 2와 같았는데 1200°C에서 가장 높은 α값을 보여 본 계에서는 1200°C에서 소결한

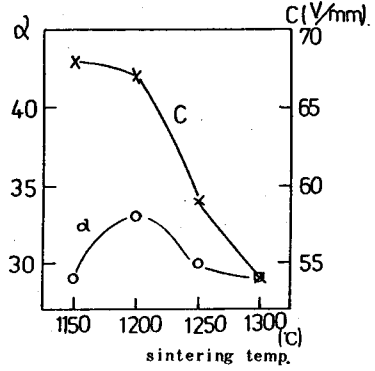


Fig. 2 α, C values of M1-specimen with sintering temp.

M1 시편이 가장 좋은 바리스터 특성을 갖는것을 알았다. 한편 비직선저항 C는 대개 54~68V/mm로 나타났으며 기존의 보고 (1)와 같이 소결온도에 따라 감소함을 확인하였다.

ㄴ) ZnO-Bi₂O₃-MnO₂-Co₂O₃계

1200°C에서 소결된 C시편들의 α값은 그림 3과 같이 나타났는데 CO와 C1의 α값이 M1에 비해 약간 증가한 것을 알 수 있으며 특히 C1이 높은 α값을 나타냈다. 이와같이 가장 높은 α를 보인 C1의 소결온

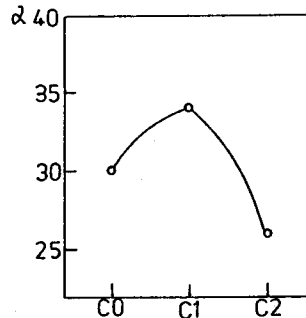


Fig. 3 α values of C-specimens sintered at 1200°C

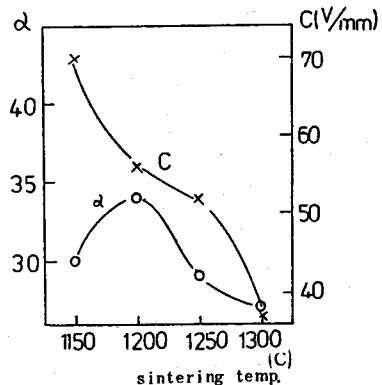


Fig. 4 α, C values of C1-specimen with sintering temp.

도에 따른 비직선지수와 비직선저항을 그림 4와 같이

나타났다. 이 조성에서도 1200°C에서 가장 높은 비직선지수를 보였으며 비직선저항은 M에서와 같이 온도 증가에 따라 감소하고 있다. 이에 그림 5에서 온도변화에 따른 C1과 M1의 비직선저항을 비교해 보았는데

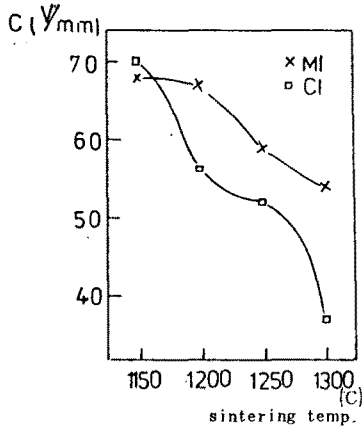


Fig.5 C values of M1, C1-specimens with sintering temp.

1200°C에서는 C1이 M1에 비해 약 10V/mm 정도 낮게 나타났으며 다른 온도에서도 대개 비직선저항이 낮게 나타나 Co-oxide의 항복전압저하 효과(7)를 확인할 수 있었다.

이상에서, C1 조성을 higher nonlinearity를 나타내는 ZnO 바리스터의 기본조성으로 결정 하였다.

(2) 전압-전류 특성

그림 1, 3에서 각각 가장 좋은 바리스터 특성을 보였던 M1과 C1의 전압-전류 곡선은 그림 6과 같이 나타났는데 바리스터의 특성에 있어서는 서로 비슷한 현상을 보이고 있으나 항복전압은 C1이 낮게 나타남을 알 수 있다.

또한 C1은 55V/mm 이상에서 upturn 현상이 발생하였다.

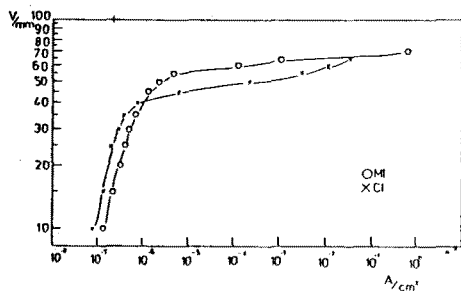


Fig. 6 V-I plot of M1 and C1

2. 기본조성에 Sb₂O₃, SiO, SiO₂를 각각 첨가한 경우

(1) 비직선지수 및 비직선저항

비직선지수를 더욱 높이기 위하여 기본조성에 미량의 Sb₂O₃, SiO, SiO₂를 각각 첨가한 MSb, MSi₁, MSi₂를 1200°C에서 소결하여 비직선지수 및 비직선저항을 조사하고 기본조성에서의 값들과 비교하기 위해 그림 7에 나타냈다. MSb, MSi₁, MSi₂가 모두 기본조성인 C1보다 증가된 비직선지수를 나타냈으며 그중 MSb가 가장 높은 값을 보였다. 한편 비직선저항은 MSb에서는 증가하였고 MSi₁과 MSi₂에서는 비슷한 값을 보였다.

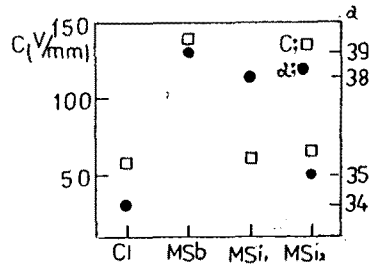


Fig.7 α, C values of C1, MSb, MSi₁, MSi₂-specimens sintered at 1200°C

비직선지수가 가장 크게 증가한 MSb의 소결온도에 따른 비직선지수 및 비직선저항은 그림 8과 같았는데

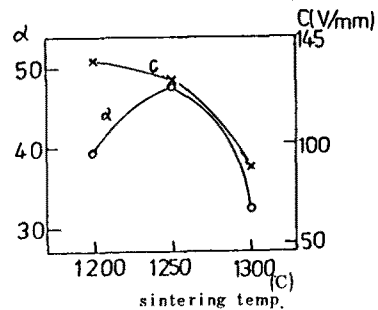


Fig.8 α, C values of MSb-specimen with sintering temp.

Sb₂O₃의 첨가에 의해서 비직선저항이 C1보다 크게 증가할것은 기존의 보고(8)와 일치하였고 비직선지수는 1250°C에서 가장 높게 나타났다.

(2) 전압-전류 특성

MSb와 MSi₁의 전압-전류 곡선은 그림 9에 나타났는데 두 조성에서 모두 leakage current가 거의 없으며 항복특성이 현저하였고 MSb는 측정구간에서 upturn 현상을 보여주고 있다.

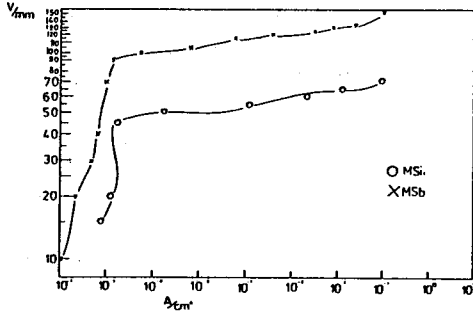


Fig. 9 V-I plot of MSb and MSi.

IV. 결 론

높은 비직선저수를 갖는 ZnO 바리스터의 기본조성은 ZnO-1.0 Bi₂O₃-1.0 MnO₂-1.0 Co₂O₃로 결정되었다. 기본조성에 첨가된 Sb₂O₃는 비직선저수와 비직선저항을 크게 상승시켰으며, SiO는 비직선저항은 비슷한 값을 보였으나 비직선저수는 크게 증가하였다. 한편 SiO₂도 비직선저수를 약간 증가시켰으며 비직선저항은 비슷한 값을 나타냈다.

참 고 문 헌

- (1) M. Matsuoka, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, No. 6, 736(1971)
- (2) J. Wong, J. Appl. Phys., Vol. 46, 1332 (1975)
- (3) K. Eda, J. Appl. Phys., Vol. 50, 4436 (1979)
- (4) 진희창, 마재명, 백수현, 「대한전자공학회 추계종합 학술대회 논문집」 Vol.9, No.2, 460 (1986)
- (5) 김종문, 진희창, 마재명, 백수현, Si-oxides가 ZnO 바리스터에 미치는 영향, to be submitted.
- (6) 최진희, 진희창, 마재명, 백수현, 미량의 Sb₂O₃를 포함하는 ZnO varistor system의 특성과 첨가물의 영향, to be submitted.
- (7) 마재명, 백수현, 박치선, 대한전자공학회 학술대회논문집, Vol.8, No.2, 101(1985)
- (8) 최진석, 마재명, 백수현, 대한전자공학회지, Vol.24, No.3, (1987)