

2차 seed grain 을 사용한 ZnO varistor 의 특성 연구

(Properties of ZnO varistor using secondary seed grains)

김 형 추*	한양대학교 재료공학과
마 재 평	한양대학교 재료공학과
백 수 현	한양대학교 재료공학과

Hyung-Joo kim	Dept. of Materials Eng. Hanyang Univ.
Jae-Pyung Mah	Dept. of Materials Eng. Hanyang Univ.
Su-Hyon Paek	Dept. of Materials Eng. Hanyang Univ.

< ABSTRACT >

We fabricated primary and secondary seed grains. Primary seed grains having larger grain size were obtained under the conditions that were 2.0 m/o BaCO₃ and 10 hours sintering.

The amount of primary seed grain to yield the largest secondary seed grains were choosed as 3 w/o and we fabricated the low voltage varistors which were joined the low voltage-oriented ZnO varistor system made by conventional method with the secondary seed grains.

As a result , ZnO varistor showed approximately 10 V/mm of nonlinear resistance and 15 - 22 of nonlinear exponent.

I. 서 론

도회로에 병렬로 연결하여 surge protection 기능을 발휘하는 전자요업 소자인 varistor 는 1970년대초 Matsuoka 가⁽¹⁾ ZnO 에 미량의 금속 산화물을 첨가하여 성능을 현저히 개선 시킨바 있으며, 근자에는 저전압회로의 발달에 따른 저전압용 varistor 의 필요성이 점점증하고 있다.

저전압용 varistor 에 관한 연구는 크게^(2,3) 나누어 전통적인 소결방식과 2층 소결에 의한 Seed grain 방법^(4,5)이 있는데, 후자의 경우 매우 혁신적인 방법이며 다음과 같은 제작동기를 가진다.

ZnO varistor 의 항복특성은 grain boundary 영역에 분포하는 Bi-nich 상에 의해 나타나고,⁽¹⁾ grain boundary 당의 항복전압이 3 V 정도로 일정하다고 알려져 있는바 grain boundary 수, 즉 grain 의 수가 적을수록 항

복전압이 낮은 varistor 가 된다. 여기서 ZnO grain 을 최대로 성장시켜 grain boundary 수를 작게 하므로써 항복전압이 낮은 varistor 를 얻는 방법이 seed grain method 이며 이 방법에서는 결정립 성장 촉진제로 BaCO₃를 사용한다. 이와 같이 제작된 ZnO varistor 가 가장 확실한 저전압 특성을 나타내는데 이에 관한 연구는 많지 않다. 또한 seed 를 2번 성장시켜 제작하는 경우, 보다 낮은 항복전압을 갖는 varistor 를 얻을 수 있을 것으로 기대 되는데 이와 관련된 자료는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 결정립 성장제의 양 (BaCO₃의 양), seed 의 성장 시간등의 적정조건을 결정하여 seed grain 방법에서의 기초 자료를 제시하고 아울러 2차 seed 의 성장을 시도하되 이때 첨가되는 1차 seed 의 적정량을 결정하고 그렇게하여 얻은 매우 큰 2차 seed 를 백등이 제시한 바 있는 몇몇 저전압용 ZnO varistor 계에 첨가하여 보다 낮은 항복전압을 갖는 ZnO varistor 를 제작하고자 한다.

II. 실험 방법

1. seed 의 제작

ZnO 에 결정립 성장 촉진제인 BaCO₃를 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 m/o 씩 각각 첨가하여 플라스틱 볼을 넣은 플라스틱 통에서 2시간 동안 혼합하고 건조시킨 후 성형하여 1400 °C 에서 10시간 소결하였다. 이 소결체들의 표면을 현미경으로 관찰하여 grain boundary 수를 조사하여 grain 을 가장 크게 성장시킬 수 있는 BaCO₃ 의 첨가량을 결정하였다. 여기서 결정된 적정량의 BaCO₃를 첨가 시

킨 시편에 대해 2시간, 5시간, 10시간씩 각각 소결한 후 현미경으로 관찰하여 적정 소결시간도 결정하였다. 이와 같이 결정된 조건으로 제작한 소결체를 분쇄하고 증류수에서 충분히 끓여 수용성의 BaO 를 제거하고⁽⁴⁾ oven 에서 건조시켜서 75 - 105μm 의 grain size 를 갖는 1차 seed 를 sieve 를 사용하여 채취하였다. 이어 1차 seed 에 앞에서 결정된 적정량의 성장 촉진제를 첨가하여 적정시간 동안 소결하였고, 이때 첨가하는 1차 seed 의 양을 3, 5, 10, 15, 20 w/o 로 각각 변화시켜 1차 seed 의 첨가량에 따른 ZnO grain 의 성장 정도를 현미경으로 조사하였다. 그 후 앞서와 같은 방법으로 250 - 350μm 의 seed 를 채취하였다.

2. varistor 의 제작

표 1.과 같은 조성을 각각 갖는 전통적방법

표 1. 저전압용 varistor 계의 조성

	ZnO	Bi ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	MnO ₂	additive
2M	bal.	1.0 (m/o)	1.0	0.2	
S ₁					0.1 SiO
Sb					0.1Sb ₂ O ₃
SBT					0.1Sb ₂ O ₃ +0.1TiO ₂

으로 제작된 바 있는 저전압용 ZnO varistor 의 기본계들에⁽³⁾ 2차 seed 를 각각 첨가 시키고 1시간 혼합한 후 건조시키고 0.5 ton/cm² 의 압력을 주어 원통형으로 성형하고 이를 1200, 1250, 1300 °C 에서 각각 1시간씩 소결하여 varistor 시편을 제작하였다.

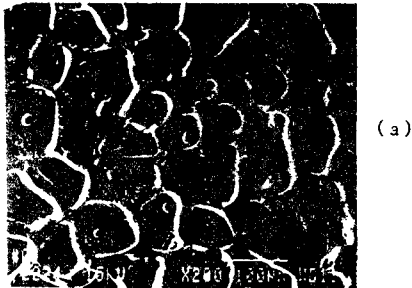
3. 측정

소결체의 양면과 측면을 emery paper로 연마하여 두께를 1.0 - 2.0mm 가 되게 하였다. 이어 깨끗이 세척하고 말린 후 시편의 양면에 silver powder 를 바르고 350 °C 에서 3 시간 유지 시켜 ohmic 전극을 형성 시켰다. 이 시편에 직류 전압을 가하여 - 100 mA 정도까지의 전류를 Keithley 177 multimeter로 측정하였다. 측정값과 각시편의 두께를 고려하여 비선형 저항 C 를 환산하였고, 또한 비선형 지수 α 도 계산 하였다.⁽¹⁾

III. 결과 및 고찰

1. 결정립 성장 촉진제의 첨가량, 성장 시간 및 1차 seed 의 첨가량

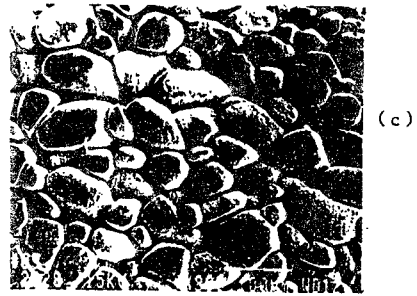
BaCO₃의 첨가량에 따른 grain size 는 사진 1. (a), (b), (c) 에 대표적으로 나타낸



(a)



(b)



(c)

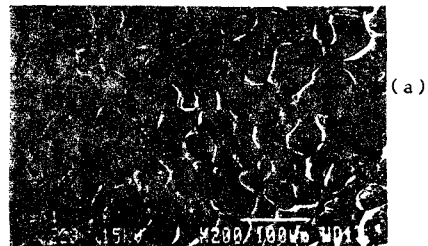
사진1. BaCO₃ 양에 따른 미세 구조
(a) 0.5m/o (b) 2.0m/o (c) 10.0m/o

바와 같았고, 이때 ZnO grain boundary 수를 조사, 비교한바 표 2.와 같았다. 2.0 m/o 에

표 2. BaCO₃ 양에 따른 단위길이당 boundary 의 수

BaCO 양(m/o)	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
boundary 수	15.8	12.0	8.6	5.8	9.0	11.8

서 극소값이 나타나서 이를 적정 첨가량으로 결정 하였으며, 이에대해 소결 시간에 따른 grain size 를 관찰한 바 사진 2. (a), (b), (c) 와 같았고, 단위 길이당 grain boundary



(a)



(b)



사진2. 소결시간에 따른 미세 구조

(a) 2hr (b) 5hr (c) 10hr

수를 조사하여 표 3. 과 같은 결과를 얻었다.

표 3. 소결시간에 따른 단위길이당의 boundary 수

소결시간(hr)	2	5	10
boundary 수	10.2	9.3	5.8

표 3.에서 기존의 10시간이⁽⁴⁾ 적정 소결 시간임을 확인할 수 있어서 이를 채택하였다. 이와 같이 ZnO 에 2.0 m/o 의 BaCO₃ 를 첨가하고 1400 °C 에서 10시간 성장시켜 75 ~ 105 μm의 seed 를 sieve 로 걸러 상당량 얻을 수 있었으며 이 1차 seed 의 양에 따라 2차 성장을 시켜 grain 을 관찰 하였더니 seed 의 양이 가장 작은 3 w/o 의 경우는 사진3.과 같이 상대



사진3. 3 w/o seed 를 첨가한 시편의 미세구조

적으로 가장 크게 성장한 grain 이 극부적으로 소수 존재하고 나머지 대부분의 부위는 매우 작은 grain 들이 존재하는 것으로 나타났다. 또한 seed 첨가량이 많아질수록 grain 이 전반적으로 작아지고 균일성은 좋아짐을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에 부합되는 가장 큰 seed를 얻을 수 있는 3 w/o 를 적정 seed 첨가량 으로 결정하였다.

2. varistor 의 제작 및 특성

표 1.과 같은 전통적방식의 저전압용 varistor 계에 2차 seed 를 첨가하여 1250 °C 에서 1 시간 동안 소결하여 제작된 ZnO varistor의 비선형 저항 C는 그림 1.과 같았다.

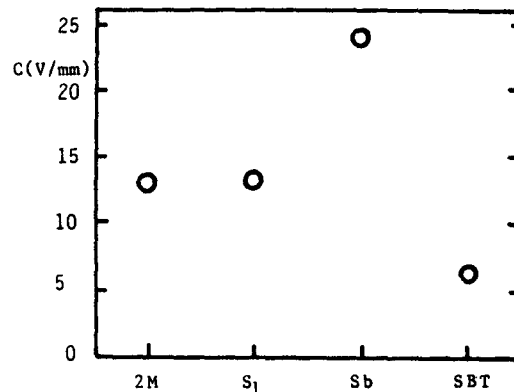


그림1. 1250°C 1시간 소결시킨 varistor

의 비선형 저항

그림 1.에서 Sb 의 경우는 Sb₂O₃ 의 고유한 특성 즉 비선형 저항 C 를 높게하는⁽⁷⁾ 효과를 나타냈고 SBT 는 TiO₂의 영향으로^(2,3) 비선형 저항 C 가 6 V 정도로 크게 낮아졌음을 알 수 있었다. 한편 같은 조건에서의 비선형 지수 α는 그림 2.와 같이 나타났는데, 역시 Sb₂O₃ 를 포함한 계가 20 이상의 높은 α를⁽³⁾ 나타냈

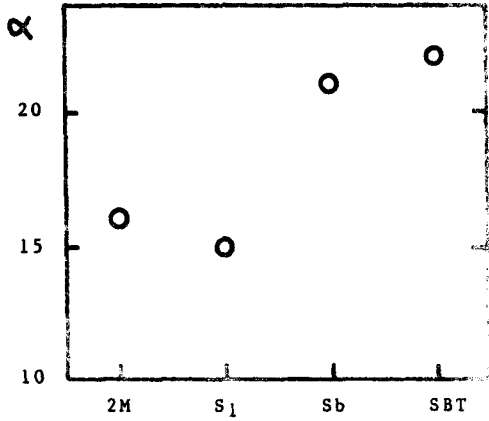


그림2. 1250°C에서 1시간 소결시킨 varistor의 비선형 지수

다. 그림 1.과 그림 2.로 부터 SBT 시편은 매우 낮은 항복전압과 양호한 비선형 지수를 나타내어 저전압용으로 매우 적합한 varistor임을 알 수 있었다. 이와같이 2차 seed가 첨가된 SBT에 대하여 소결온도를 1250 °C 내외에서 변화시켜 조사한바 그림 3.과 같아서 1250 °C가 적절한 소결온도임을 알 수 있었다.

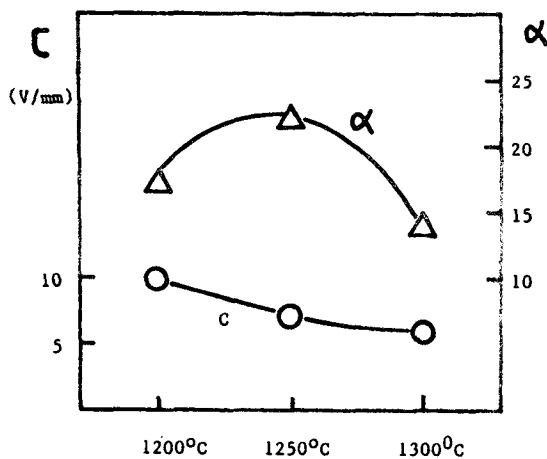


그림3. 소결시간에 따른 SBT계 varistor의 특성값

IV. 결 론

저전압용 ZnO varistor를 제작하기 위하여 seed grain 방법을 사용할때 BaCO₃의 첨가량은 2.0 m/o의 경우가 ZnO grain의 성장이가장 컸으며 소결시간은 기존의 10시간이 적합하였다. 2차 seed를 제작할때 첨가하는 1차 seed의 양은 소수의 가장 큰 grain을 얻을 수 있는 3.0 w/o를 채택하였고, 이렇게 하여 얻은 2차 seed를 전통적 방식의 저전압용 varistor계에 첨가하여 제작한 varistor는 대부분 10 V/mm 정도의 비선형 저항과 15 - 22의 비선형 지수를 나타내 저전압용으로 매우 적합함을 알 수 있었으며, 특히 SBT의 경우는 6 V/mm의 비선형 저항과 22의 비선형 지수를 나타냈다.

< Reference >

1. M. Matsuoka, " Nonohmic properties of Zinc Oxide ceramics ", Jpn.J.Appl.phy., vol. 10, no.6, p 736 - 746 (1971)
2. 백수현, 마재평, 진희창, " 저전압용 바리스터계의 기본조성에 관한 연구 ", 전자공학회 논문지, vol. 24, no. 6, p 57 - 62 (1987)
3. 백수현, 마재평, 진희창, " 저전압용 바리스터의 기본조성에 첨가된 산화물의 영향 ", 전자공학회 논문지, to be published (1989)
4. K. Eda, M. Inada, M. Matsuok, " Grain growth control in ZnO varistors using seed grains ", J.Appl.phys., vol.54, no.2, p 1095 - 1099 (1983)

5. 권 오경, 마 재평, 백 수현, " seed grain 방법에 의해 제작된 ZnO 바리스터의 특성 ", 전자공학회 논문지, vol.24, no. 3, p 97 - 100 (1987)
6. L. M. Levinson and H. R. philipp, ;
" Zinc Oxide Varistors - A Review ",
Ceramic Bulletin, vol. 65, no. 4,
p. 639 - 646 (1986)
7. 최 진석, 마 재평, 백 수현, "ZnO 바리스터의 하소과정에서 Sb_2O_3 의 거동 ",
전자공학회 논문지, vol.24, no.3, p64
- 68 (1987)