

ZnO 바리스터의 제조에서 분산제 영향 및 Al₂O₃ 첨가에 따른 미세구조 연구

소진중[○] 한세원 김형식
한국전기연구소 전기재료연구부

Effects of Expanders in Manufacture and Microstructure of ZnO Varistor with Al₂O₃

J. J. SOH[○] S. W. Han H. S. Kim,
Korea Electrotechnology Research Institute

ABSTRACT

ZnO varistor with composition of ZnO(90wt%)-Bi₂O₃(3wt%)-Sb₂O₃(3.6wt%)-CO₂O₃(1.16wt%)-NiO(0.88wt%)-MnO₂(0.71wt%)-Cr₂O₃(0.93wt%) according to Al₂O₃ additive was fabricated by sintering methods. The optimal densification were established for the processing conditions of 8000 rpm 190°C spray drying and 1200°C 2hrs sintering. Then here investigated how additive compositions and processing variables affected the electrical and the physical properties of these ZnO varistors.

1. 서 론

산화아연(ZnO)이 주성분인 바리스터는 기존의 SiC 바리스터에 비해 비선형성(nonlinear properties)이 매우 높아 전압-전류 특성에서 우수한 이상 전압 흡수 능력을 가지고 있어 회로 보호 소자나 피뢰기 소자 등으로 현재 널리 보급되고 있다.

일반적으로 바리스터의 전압-전류 특성은 크게 3가지 영역으로 나누어 설명되는데 먼저 오옴(Ohm) 특성을 갖는 항복전(prebreakdown) 영역과, 높은 비오염성을 갖는 항복 영역 그리고 고전압, 대전력 영역에서의 주로 결정입의 영향을 받게 되는 upturn 영역으로 변화한다. 이러한 전압-전류 특성 곡선으로부터 소자의 성능을 결정 짓는 비선형 계수, 누설 전류, 항복 전압 등을 구하게 되는데 우수한 특성의 바리스터를 제조하기 위해서는 제조 공정에서의 분쇄 효과, 열처리에 따른 입자 크기의 변화 그리고 첨가물의 영향등 미세 구조의 정확한 분석이 요구된다.

본 실험에서는 varistor 특성에 영향을 미치는 초기 원료의 입자 분산 효과를 높이기 위해 ball mill 공정 변화와 분산제에 미치는 영향 등을 실험하였다.

ZnO를 기본으로 하고 Bi₂O₃-Sb₂O₃-CO₂O₃-NiO-MnO₂-Cr₂O₃을 첨가제로 하는 전형적인 바리스터 조성에 비선형 계수의 향상과 열화 특성의 안정성에 효과가 있다고 알려진 Al₂O₃을 첨가하여 이때 나타나는 미세 조직과 전기적 특성 변화 등에 대하여 검토하였다.

2. 실험 방법

ZnO를 기본(90wt%)으로 하고 Bi₂O₃(3wt%)-Sb₂O₃(3.6wt%)-CO₂O₃(1.16wt%)-NiO(0.88wt%)-MnO₂(0.71wt%)-Cr₂O₃(0.93wt%)을 첨가제로 하는 전형적인 바리스터 조성에 Al₂O₃을 0 ~

5.0wt%의 변화를 주고, 시료와 ZrO₂ ball을 폴리우레탄 용기에 넣고 증류수를 매체로 하여 150rpm에서 22시간 milling하였다. 이후 5% PVA 4ml를 넣고 2시간-동안 혼합하였다. 그림 1은 ZnO varistor의 제조 공정의 흐름을 나타낸 것이다.

Spray drying을 하기 위해 혼합된 분말에서 ZrO₂분을 제거하였다. 최적의 입자 형상과 크기를 얻기 위해 조건을 190°C에서 7000, 8000, 9000, 11000rpm 및 220°C에서 8000, 11000rpm으로 달리하였다. 분쇄 혼합된 분말은 금형에 넣어 disk 형태로 성형하였다.

소결은 성형한 분말을 알루미늄나 보트에 넣고 산화 분위기의 box furnace 속에서 열처리하였다. 그림 2는 소결 열처리 공정을 나타낸 것으로 최고 온도는 1100°C에서 1300°C까지 달리하면서 소결 특성을 비교하였다.

입도 분포 측정은 원료와 불질이 끝난 시료를 입도분석기를 사용하여 평균 입도 분포를 측정하였다.

수축율은 소결전 시료의 직경(d₀)과 소결후 시료의 직경(d₁)을 측정하여 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{수축률 (\%)} = (d_0 - d_1) \times 100 / d_0$$

밀도의 측정은 소결한 시편을 아르키메데스 밀도 측정 방법을 사용하였다.

소결된 시료의 미세구조 관찰을 위하여 각 시료를 mounting 하여 SiC 연마지와 diamond paste로 연마후, 최종적으로 알루미늄으로 polishing 하고 0.5% HF용액을 사용하여 etching한 후 SEM과 EDX를 이용하여 미세구조와 각 상들의 구성 원소를 조사하였다.

평균 입자 크기는 Mendelson의 liner intercept방법을 사용하여 조직 사진 위에 임의의 직선을 그어 입계와의 교차점 개수를 셀 후 다음 식으로 계산하여 평균 입자 크기를 결정하였다.

$$\text{평균 입자 크기} = \frac{\text{직선의 길이}}{\text{교차점의 개수}}$$

소결한 시편에서 생성된 결정상에 대한 관찰은 XRD를 이용하였다.

소결후의 첨가물의 양을 정확히 알아보기 위해 ICP-AES 및 ICP-MS를 이용하여 조성에 대한 미량 성분을 조사하였다. 시료의 분해는 H₂SO₄, HCl, HNO₃의 혼산을 이용하여 완전히 용해후 기기 분석하였다.

전기적인 특성을 측정하기 위해 소결된 시편을 연마하여 시료의 두께가 약 0.7~0.8mm가 되도록 하고 silver paste로 직경 11mm로 coating하여 Current-Voltage Source/Measuring 시험기 V-I특성을 측정하였다. 이때 비직선형 계수 (Non-linear coefficient, α) 는 측정된 전류-전압을 이용하여 다음 식으로 계산하였다.

$$\alpha = d(\ln I)/d(\ln V)$$

바리스타의 전압은 1mA/cm²의 전류가 흐를 때의 전압(V_{1mA/mm})으로 정하였다. 그리고, 누설 전류 밀도(leakage current density)는 80%V_{1mA}일 때로 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

최적의 입도를 얻기 위해 spray drying 조건을 달리하여 입자의 크기와 형상을 조절하였다. 그림 3은 입자 형상이 구형에 가깝고 균일 분포도가 높은 제조 조건인 190°C, 8000 rpm에서 제조된 입자의 형상의 SEM 사진이다.

표 1은 최적의 치밀화 조건을 얻기 위한 실험으로 spray drying 조건 변화와 소결시간에 따른 밀도의 변화를 비교한 결과이다. 소결시간이 3시간 이상이 되거나 spray drying의 회전속도가 9000 rpm 이상 되면 소성 밀도가 저하함을 알 수 있다.

표 2는 ZnO와 중류수의 양을 변화시켜 ball mill 효과를 측정 한 결과이다. 여기에서 중류수의 양이 많을수록 분쇄 효과가 좋은 것으로 나타났다.

표 3은 ball mill 공정에서 입자의 분산 효과를 향상시키기 위해 DEG(Diethylene glycol)의 첨가량을 0 ~ 0.5wt% 까지 변화 시킴에 따른 평균 입도 분포를 실험한 결과이다. 여기서 DEG 양이 0.2wt%에서 평균 입도 크기가 2.51 μ m로 비교적 작고, 균일한 분포도를 갖는 것으로 나타났다.

그림 4는 1200°C, 2hrs의 제조 조건에서 형성된 바리스타 소자의 미세 결정 구조의 SEM 사진이다. Al₂O₃이 1wt% 첨가된 조성에서 결정 입자를 구성하는 산화아연의 입자 크기가 작아져 있는 것으로 나타났다. ZnO와 Al₂O₃는 모두 육방정계 구조를 갖고 있어 Zn²⁺와 Al³⁺는 각기 0.74Å과 0.50Å의 크기를 가지고 있어 고용체를 이루게 된다. 이때 ZnO와 고용되지 않은 Al₂O₃의 일부는 입계에 남아 다른 고용 석출물을 형성하여 소결시 입계 이동의 억제를 유발하여 평균 입자 크기를 감소시키게 된다.

이것은 그림 5의 XRD 결정상 분석에서 알 수 있듯이 산화 알루미늄의 첨가가 스피넬상(spinel phase)과 파이로클로르상(pyrochlore)의 형성을 촉진하여 입자 성장을 억제하는 효과를 가져오는 것으로 생각된다.

그림 6은 10⁻⁹~10⁻¹ A/cm²의 전류 범위에서 측정된 전형적인 전압-전류 특성 곡선이다. 약 10⁻⁴ A/cm²부터 항복 영역에 들어 서면서 높은 비선형 계수를 가지게 된다. Al₂O₃이 첨가되지 않은 조성에서 비선형 계수는 35 정도, 누설 전류는 약 20 [μ A/cm²]로 측정되었고 Al₂O₃ 첨가량이 증가할수록 누설 전류는 줄어드는 반면 항복에 이르는 전압(통상 1mA/cm²에서의 전압을 기준)은 그림 7에서 보는 바와 같이 같이 낮아지는 경향이 나타났다.

4. 결론

ZnO를 주성분(90wt%)으로 Bi₂O₃(3wt%)-Sb₂O₃(3.6wt%)-CO₂O₃(1.16wt%)-NiO(0.88wt%)-MnO₂(0.71wt%)-Cr₂O₃(0.93wt%)를 첨가제로 하는 전형적인 바리스타의 전기적 특성 향상과 열화 특성의 안정성에 효과가 있다고 알려진 Al₂O₃을 첨가하여 이때 나타나는 미세 조직과 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 제조 공정에 있어서 spray drying 조건은 190°C, 9000 rpm, 1200°C, 2hr의 소결 조건에서 최적의 치밀화를 얻을 수 있었다.

2) Ball mill 공정에서 입자의 분쇄 효과는 물의 양이 60 ~ 70%에서 좋고, 분산 효과는 DEG의 첨가량이 0.2wt%에서 평균 입도 크기가 2.51 μ m로 비교적 작고, 균일한 분포도를 갖는 것으로 나타났다.

3) Al₂O₃ 첨가량의 증가에 따라 스피넬상(spinel phase)과 파이로클로르상(pyrochlore)이 형성을 촉진되면서 ZnO 입자 크기는 감소하는 경향이 나타났다.

4) Al₂O₃ 첨가량이 증가하면서 누설 전류는 감소하고, 항복에 이르는 전압은 낮아지는데 이는 미세 구조의 변화에 의한 영향으로 판단된다.

References

- 1) M. Matsuoka, "Non-ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics." Jpn. J. Appl. Phys., 10, 736-46 (1971).
- 2) W.G.Morris, "Physical Properties of Electrical Barriers in Varistors." J. Vac. Sci. Technol., 13(4) 926-31 (1976).
- 3) J. O. Levine, "Theory of Varistor Electrical Properties." CRC Crit. Rev. Solid State Sci. 5, 597-608 (1975).
- 4) L.M.Levinson and H.R. Phillpp, "The Physics of Metal Oxide Varistors." J. Appl. Phys., 46, 1332-41 (1975).
- 5) P. R. Emtage, "The Physics of Zinc Oxide Varistors." J. Appl. Phys., 48, 4372-84 (1977).
- 6) K. Ida, "Conduction Mechanism of Non-ohmic Zinc Oxide Ceramics." J. Appl. Phys., 49, 2964-72 (1978).
- 7) P. L. Hower and T. K. Guota, "A Barrier Model for ZnO Varistors." J. Appl. Phys., 50, 4847-55 (1979).

표 1 소결온도와 시간의 변화에 따른 밀도

Spray drying	소결시간에 따른 밀도 (g/cm ³)			
	1 시간	2 시간	3 시간	4 시간
190°C, 7000rpm	5.49	5.48	5.43	5.43
190°C, 8000rpm	5.52	5.47	5.43	5.47
190°C, 9000rpm	5.53	5.46	5.42	5.44

표 2 Ball mill 효과

조건 (ZnO+H ₂ O)	(10% ~ 90%) 평균	비 고
1 (120+120)	(0.97 ~ 15.89) 7.04	Ball size : 20 ϕ : 15개 15 ϕ : 25개 10 ϕ : 80개 5 ϕ : 150개 rpm : 150
2 (100+120)	(0.26 ~ 11.19) 3.69	
3 (100+150)	(0.79 ~ 7.04) 3.60	

표 3 Diethylene glycol 첨가시 입도분포

조 건 (ZnO+H ₂ O)	10% ~ 90% (평균) 단위: μ m				
	DEG 0.00%	DEG 0.20%	DEG 0.25%	DEG 0.30%	DEG 0.50%
100+150	0.73~12.99 (4.31)	0.64~6.27 (2.51)	0.71~10.18 (3.57)	0.65~6.23 (2.65)	0.65~6.46 (2.65)

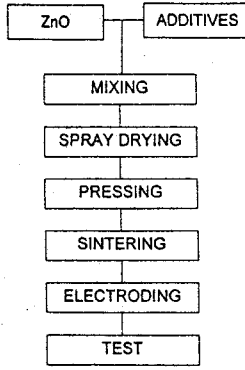


그림 1

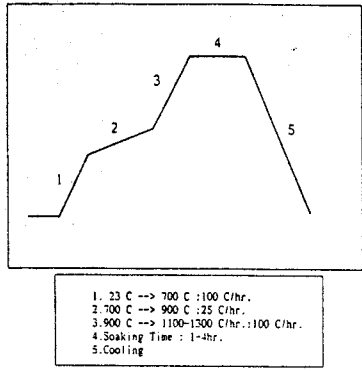


그림 2

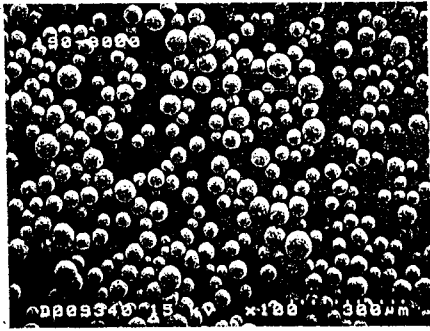


그림 3



그림 4

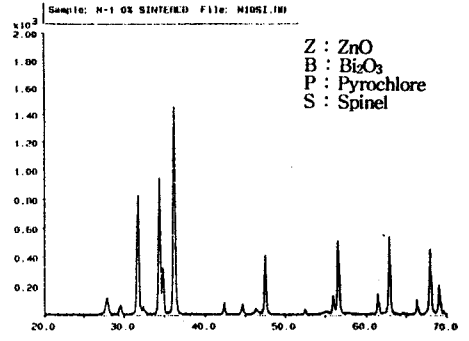
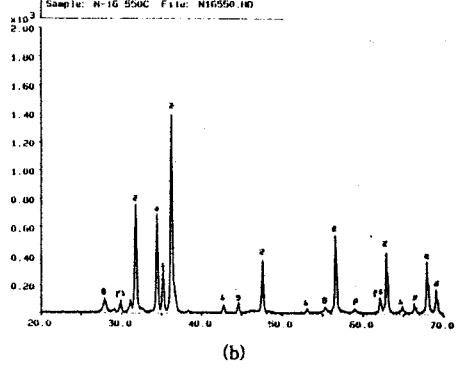


그림 5(a)



(b)

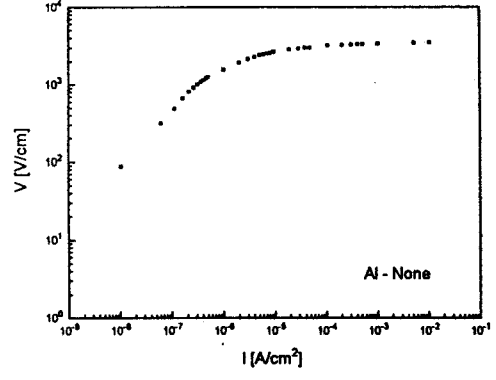


그림 6

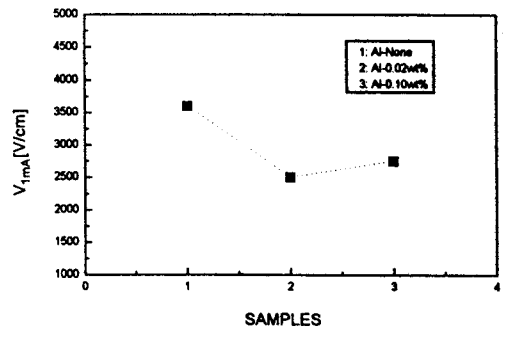


그림 7