

# ZnO 바리스터 제조시 소결후 열처리 조건에 따른 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구

소진중\*, 한세원, 김형식  
한국전기연구소 전기재료연구부 소재기술연구팀

## Effects of Annealing on the Microstructure and Electrical Properties of ZnO Varistor

J.J. Soh\*, S.W. Han, H.S. Kim  
Div. of electric materials, Korea Electrotechnology Research Institute,

### Abstract

ZnO varistor with composition of 89wt%-ZnO, 3.0wt%-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.6wt%-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.16wt%-CoO, 0.88wt%-NiO, 0.71wt%-MnO<sub>2</sub>, 0.93wt%-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.013wt%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was fabricated by sintering methods. The effects of annealing on the J-E characteristics of ZnO varistors were investigated. These changes of electric properties were found to be caused by the variation of grains and grain boundary related to annealing. And the conductive mechanism and microstructure of ZnO varistor were researched using I-V meter, SEM and XRD.

의 전기적 특성에 직접적인 영향을 미치게 된다.

I-V 특성에서 항복전 영역의 낮은 전류는 주로 입계에 의해 영향을 받게 되고 비선형 영역에서의 높은 전류는 입자에 의해 결정되므로 열처리된 바리스터 소자는 입계의 에너지 준위를 구성하는 대전된 이온의 농도를 현저히 감소시킬 것으로 예상되므로 주로 항복전 영역의 낮은 전류의 변화에 큰 변화를 가져다 준다.

본 연구에서는 일반적으로 알려진 ZnO 바리스터 소자를 몇 가지 온도별로 제조하여 산화 그리고 환원 분위기에서 700°C로 열처리한 후 이들이 전기적 특성과 미세구조에 미치는 영향을 비교 조사하였다.

### I. 서 론

바리스터(varistor)는 Variable resistor의 약자로 자신에게 부하 되는 전압에 따라 저항이 변화하는 특성( highly nonlinear current-voltage characteristic )을 가진 물질이다. 즉 바리스터는 그 자신에게 인가되는 전압이 어떤 특정값(항복전압)에 도달하기 전까지는 절연체로 존재하다가 항복전압에 이르면 갑자기 도체로 변화하는 특성을 갖는데 이같은 성질을 이용하여 변개, 스파크, 또는 switching과 같은 여러 요인에 기인하는 순간적인 과전압으로부터 전력 공급 시스템 또는 전자 기기를 보호하는 용도와 전력 공급시 전압의 안정화 등에 사용된다.

이에 따라 실제로 사용되고 있는 ZnO 바리스터는 전력 전송 system을 위한 수 m 크기의 것부터 전자 회로를 위한 수 mm 크기까지 매우 다양하다.

ZnO 바리스터의 이러한 비직선적 전류-전압 특성에 대한 연구는 1950년대 M. S. Kosman 등에 의해 최초로 이루어졌으며, Matsuoka는 ZnO에 여러 가지 첨가물을 넣어 비직선적인 전류-전압 특성이 매우 뛰어난 바리스터를 제조하였다. 그 후 계속하여 전기적 성질을 개선시켜 주는 다양한 종류의 첨가물들이 발견되었고 제조 공정의 최적화도 이루어졌다. 아울러 미세구조와 입계의 물리적 성질들이 폭넓게 연구되었고 이에 따라 다양한 바리스터가 제조되어 그 응용 분야가 넓어졌다.

ZnO 바리스터 소자를 열처리하면 특성이 안정된다는 사실은 이미 잘 알려져 있다. 이러한 안정화 요인은 계면의 공핍층에 형성된 준안정(metastable)상태의 에너지 준위가 열처리 과정에서 해소되면서 생긴다고 알려져 있다. 따라서 열처리 효과는 미세 구조면에서 입계의 상태 변화를 가져오고 결국 바리스터

### II. 실험 방법

#### 2.1 원료 조성

ZnO를 기본으로 하고 3.0wt%-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.6wt%-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.16wt%-CoO, 0.88wt%-NiO, 0.71wt%-MnO<sub>2</sub>, 0.93wt%-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.013wt%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가물로 하여 시편을 제조하였다.

이때 사용된 ZnO는 일본 Yakuri사, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO는 일본 Junsei사, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Ducsan사, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 영국 Avondale Lab사, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 미국 Aldrich사의 특급 시약을 사용하였다.

#### 2.2 분쇄 혼합 및 분무 건조

일부 입자가 큰 원료는 planetary ball mill을 사용하여 각 산화물들을 분쇄하였다. 각 첨가물별로 ZrO<sub>2</sub> ball ( ϕ5, ϕ10, ϕ15, ϕ20)을 혼합하여 지르코니아 용기에 넣고 에탄올을 매체로 하여 150rpm에서 분쇄후, 각 원료를 건조용 오븐을 사용하여 105°C에서 충분히 건조 시켰다. 각 원료를 조성대로 혼합하고 결합제로서 5% PVA와 분산제로서 DEG(Diethylene Glycol)를 사용하여 혼합하였다.

혼합된 분말에서 ZrO<sub>2</sub>불을 제거하고, 연중온도 190°C와 회전 속도 8000rpm에서 분무건조를 하였다.

#### 2.3 성형 및 소결

그림1은 ZnO varistor의 제조 공정의 흐름을 나타낸 것이다. 분쇄 혼합된 분말을 직경 20mm의 SK 특수강으로 만든 원통

형 금형에 넣고 500kg/cm<sup>2</sup>의 압력에서 두께 약 1mm의 원판 형태로 성형하였다.

소결은 성형한 원판을 알루미늄 보트에 넣고 산화 분위기의 전기로에서 소결하였다. 소결 최고 온도로는 1100, 1150, 1200℃로 각각 2시간 소결시간을 유지하였다.

소결이 끝난 온도별의 시편을 산화분위기와 Ar 가스를 이용한 환원분위기에서 열처리 온도를 700℃로 하고 1시간 동안 열처리하였다.

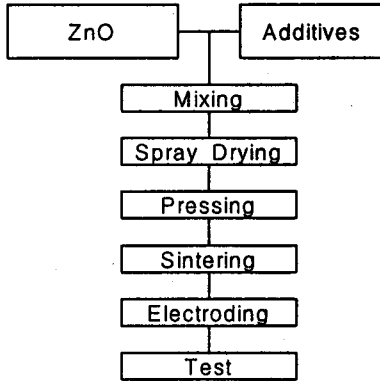


그림 1 제조 공정도

## 2.4 특성 조사

밀도의 측정은 소결한 시편의 표면을 파라핀으로 얇게 도포한 후 아르키메데스 밀도 측정 방법을 사용하였고, 소결된 시료의 미세구조 관찰을 위하여 각 시료를 열간 성형하여 SiC 연마지와 diamond paste, 알루미늄 스푼으로 표면을 연마한 후 상온에서 0.5% HF용액을 사용하여 90초간 에칭한 후 SEM (Scanning Electron Microscope, Hitachi S-2700, Japan)를 이용하여 미세구조와 각 상과 입자크기를 조사하였다. 소결한 시편에서 생성된 결정상에 대한 관찰은 XRD (X-Ray Diffractometer, Philips PW 1830 Generator, USA)를 이용하였다. 소결된 시편을 SiC paper로 시료의 두께가 약 0.7~0.8mm가 되도록 연마하여 silver paste를 사용하여 직경 11mm로 전극을 입혔다. 이렇게 준비된 시편을 Current-Voltage Source/Measuring 시험기 (Keithly, model 237, USA)를 이용하여 V-I특성을 측정하였다. 이때 비직선형 계수 (Non-linear coefficient,  $\alpha$ )는 측정된 전류-전압을 이용하여 계산하였다.

또한, 바리스터의 전압은 1mA/cm<sup>2</sup>의 전류가 흐를 때의 전압 ( $V_{1mA/mm}$ )으로 정하였다. 그리고, 누설 전류 밀도(leakage current density)는 80% $V_{1mA}$ 일 때로 하였다.

## III. 실험결과 및 고찰

표1은 소결온도 1100℃, 1150℃, 1200℃에서 2시간 동안 소결한 시편의 밀도를 비교한 것이다. 소결온도가 1200℃로 높아지면 밀도는 약5.61로 다소 감소하는데 이는 우선 휘발성이 강한 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 휘발로 인한 기공수의 증가를 생각할 수 있고 이러한 현상은 그림2의 SEM 사진에서 비교할 수 있다. 계면을 구성하는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상태는 바리스터의 비선형(nonlinearity)을 결정하는 중요 요인중 하나로 열처리에 따른 변화의 검토에서도 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계면의 미세구조를 정확히 이해할 필요가 있다.

일반적으로 소결온도가 증가하면 입자의 크기는 증가하게 된다. 그림2에도 소결온도가 증가하면서 입자의 크기는 증가하

고 있음을 알 수 있다.

그림3은 소결온도에 따라 열처리 전후의 바리스터 시편의 XRD 특성을 실험한 결과이다. 1100℃에서 소결한 시편의 경우 열처리 후 ZnO 입자나 스피넬상 등의 패턴은 같으나 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 피크는 차이가 있다. 1100℃이상에서 소결한 후 열처리한 시편은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상전이가 발생하고 있는 것으로 나타났다.

표 1 소결온도에 대한 밀도 변화

소결온도(℃)	밀도(g/cm <sup>3</sup> )
1100	5.65
1150	5.64
1200	5.61

그림4,5는 1100℃와 1200℃에서 소결한 시편에 대해 열처리 전후의 J-E 특성을 비교한 것이다. 1100℃에서 소결한 시편의 경우 열처리에 의한 효과가 주로 항복전 영역에서 주로 나타나면서 10<sup>-3</sup>[A/cm<sup>2</sup>]에서의 항복전압은 약3000[V/cm]로 거의 일정한 값에 수렴하고 있다. 그러나 1200℃에서 소결한 시편의 열처리 전후의 J-E 특성은 항복전 영역 외에 항복 영역에서도 특성이 현저한 차이를 나타내었다. 열처리한 시편에서 누설전류 뿐아니라 항복전압도 크게 증가하는 경향이 있고 산화 분위기보다 환원 분위기에서 그 값이 더 큰 것으로 나타났다.

1100℃에서 열처리한 시편의 경우 J-E 특성의 변화가 주로 항복전 영역에서 나타나고 열처리 후 J-E 특성이 아래쪽으로 이전하는 경향은 T.K.Gupta의 실험 결과와 같은 것으로 이는 계면의 공핍층에서 준안정 상태를 이루는 Zn interstitials 이 산소의 확산을 통해 감소하면서 생기는 결과로 설명할 수 있다. 결국 열처리에 의한 이러한 현상은 계면에 안정한 ZnO 격자를 구성하여 열화에 안정한 바리스터 소자 구성에 기여하는 것으로 알려져 있다.

## 참고문헌

1. K. Eda, "Zinc Oxide Varistors," IEEE Electrical Ins. Mag., Vol. 5, No. 6, pp. 28-41, (1989).
2. T. K. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistors," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 7, pp. 1817-1840, (1990).
3. T. K. Gupta and W. G. Carlson, "A Grain-boundary defectt model for insrability/stability of a ZnO varistor," J. Mat. sci., Vol. 20, pp. 3487-3500, (1985)
4. M. Inada, "Effects of Heat-Treatment on Crystal Phases, Microstructure and Electrical Properties of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 18, No. 8, pp. 1439-1446, (1979).
5. M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, No. 6, pp. 736-746, (1971).
6. McGraw Edison Company, "Nonlinear Resistance Valve Block for Surge Arresters," p 1-7, EPRI EL-1647, (1980).
7. J. H. Kim, T. Kimura and T. Yamaguchi, "Sintering of Zinc Oxide Doped with Antimony Oxide and Bismuth Oxide," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 8, pp. 1390-1395, (1989).
8. J. Wong, "Sintering and Varistor Characteristics of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics," J. Appl. Phys., Vol. 51, No. 8, pp. 4453-4459, (1980).

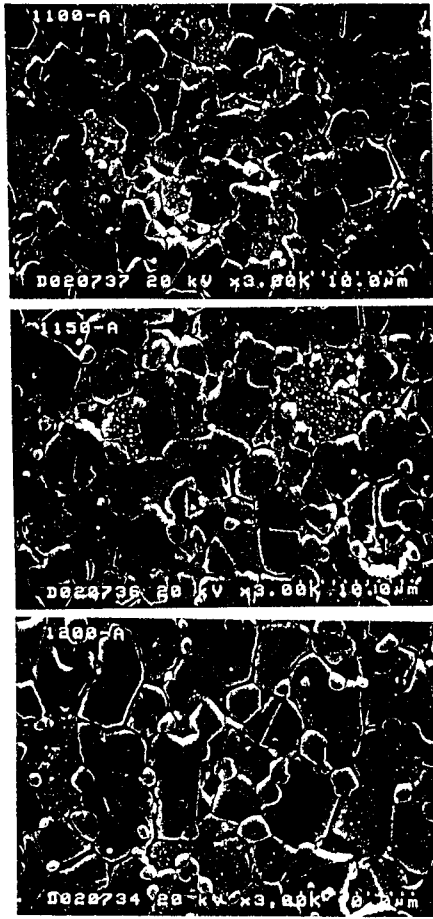


그림 2 소결온도에 따른 SEM 조직 사진

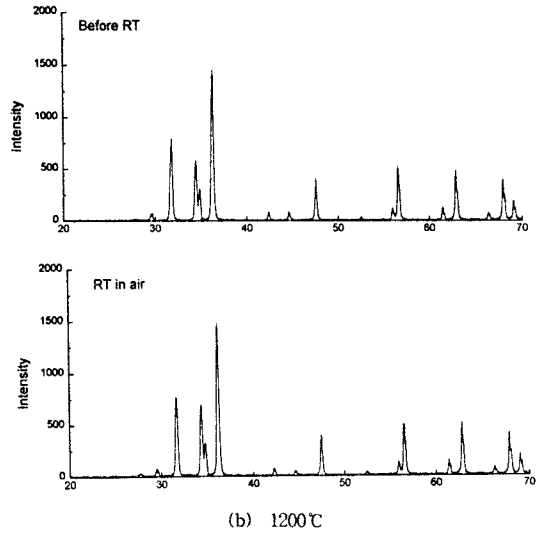


그림 3 열처리 전후의 XRD 특성

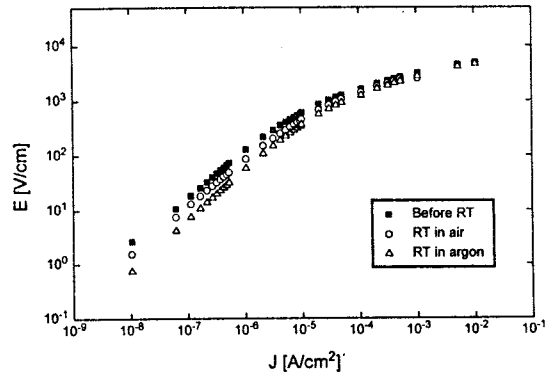
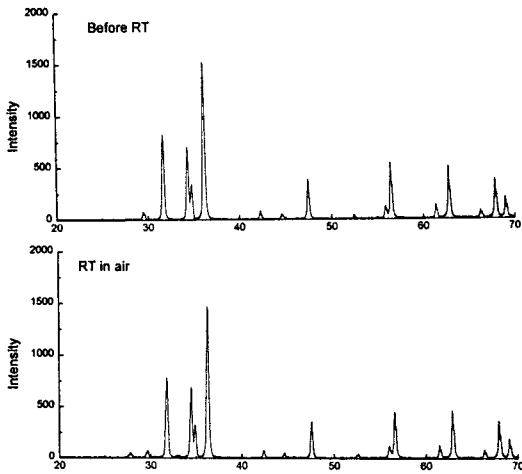


그림 4 J-E 특성 (1100°C)



(a) 1100°C

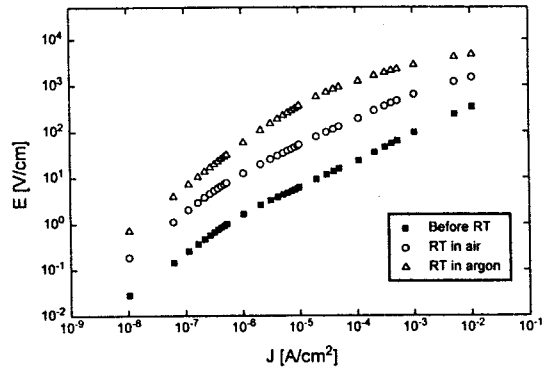


그림 5 J-E 특성 (1200°C)