

## 다양한 첨가물에 의한 고전압 ZnO 바리스터의 미세구조

### Microstructure of High Voltage ZnO Varistors by Various Addition.

오수홍\* 광주 기능대학 전기과  
기현철\*\* 전남대학교 전기공학과  
장동환\*\* 전남대학교 전기공학과  
홍경진\*\* 전남대학교 전기공학과  
김태성\*\* 전남대학교 전기공학과

#### Abstract

ZnO varistor has many merits as compared with SiC varistor. But, because of leakage current and non-linear coefficient, it has unstable function properties. For the purpose of improvement of ZnO varistor properties, ZnO varistor is studied according to sintering condition and mixing condition. ZnO varistor, ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> series, is fabricated with Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol ratio(0.5~4[mol%]) and sintered at 1250[°C]

In accordance with Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol ratio and sintering temperature, grain size and non-linear coefficient are measured. The specimen, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol ratio is 1[mol%], has small grain size. It has best properties because of its liquid phase shape. When Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol ratio is 1[mol%], grain size is decreased.

#### 1.서론

전자기기의 반도체화가 진행되어 회로의 동작전압이 낮아짐에 따라 바리스터도 당연히 낮은 전압에서 작동하는 것이 필요하게 되었다. 이러한 과제를 해결하는 방법으로 새로운 바리스터인 ZnO 바리스터가 1968년 Matsuoka<sup>1)~6)</sup>에 의해 개발되었다. ZnO 바리스터는 반도체소자나 전자기기의 과전압보호나 전압안정화의 목적으로 널리 사용되고 있으며, 마이크로모터의 불꽃소거용 소자와 무공극식 피뢰기(gapless lightning arrester)에도 응용되고 있다. 특히 ZnO 바리스터<sup>6)</sup>를 이용한 무공극식 피뢰기는 충격전압에 대한 방전전류 응답특성이 우수하여 점차로 송·배전 계통용 피뢰기로서 크게 각광을 받기 시작하고 있다.

ZnO 바리스터의 우수한 전기적 특성과 광범위한 응용분야로 인하여 ZnO 바리스터의 비오염성 도전기구(conduction mechanism), ceramic소자의

미세구조와 상형성기구(phase formation mechanism) 및 열화기구(degradation mechanism) 등으로 기초연구가 활발히 진행되고 있다. ZnO 바리스터에 대한 기초연구분야는 입계상에 존재하는 carrier들의 도전과정(conduction process)과 에너지대 구조(energy band diagram)를 기초로 한 비오염성에 대한 연구로부터 많은 장벽모델(barrier model)이 제안되었다. 또한 비오염성과 함께 등가회로, pulse 응답특성 및 열화기구 등을 동시에 설명할 수 있는 이론들이 제안되고 있으며 ZnO 바리스터의 첨가제와 소결 온도에 대해서 많은 연구가 진행되었다.

따라서, 본 연구에서는 ZnO 바리스터 비직선 지수와 입계 전압에 가장 큰 영향을 미치는 첨가제의 선택과 이들의 배합비와 소결 온도를 조절하여 고압용 바리스터를 제작하였다. 제작된 ZnO 바리스터의 구조적 분석과 전기적 특성을 분석하여 고압용 바리스터의 응용 가능성을 고찰 연구하였다.

## 2. 실험 및 방법

### 2-1 시료제작

본 실험에서 사용할 시편은 Fig.1.과 같은 공정을 거쳐 준비하였다. 순도가 99.9%이상의 특급 시약을 원료분말로 하여, Table 1과 같이 조성하여 5종류의 시료를 제조하여 실험하였다.

본 연구에서 제작한 시료는 ZnO + Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MnO + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 기본 구조로 하고 ZnO와 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 변화시키면서 바리스터 시료를 제작하였다. 성형은 PVA(5wt%수용액)을 시료무게의 6[wt%] 첨가하여 균일하게 혼합한 다음, 분말의 입도 크기가 100mesh 정도로 균일하게 만든 후, 직경 8[mm]의 원형 몰드를 이용하여 두께 1.5[mm] 되게 500[kg/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형하였다.

성형된 시편을 알루미늄 도가니 내의 시편과 동일한 분위기 분말 속에 넣어서 승온 및 하강 온도 구배를 6[°C/min]로 하였다. 원형으로 성형된 바리스터 시료는 600[°C]에서 1시간 동안 열처리하여 시료의 급격한 수축을 방지하였으며, 시료의 소성을 위하여 다시 1250[°C]에서 2시간 동안 전기 노에서 소결하였다. 소결된 시편을 #1000, #2000 SiC 연마지로 차례로 래핑하여 두께를 0.7mm되게 한 후, 0.3[μm] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말로 폴리싱한 다음, 2시간 동안 초음파 세척 후, 건조시켰다. 건조된 시편의 양면은 전극(SP6151)을 스크린 프린트 기법으로 도포한 후, 오염성 접촉을 위해 600°C에서 10분간 열처리하였다.

### 2-2 바리스터의 구조 및 전기적 특성 측정

건조된 gel로부터 열적 거동을 통한 결정화 온도와 유기물의 제거온도를 관찰하기 위하여 시료를 열풍건조기에서 80[°C]로 24[hr]동안 건조시킨 후 미분하여 TG-DTA를 사용하여 열분석을 행하였다. 바리스터의 표면에서 입자의 거동을 알아보기 위하여 SEM을 측정하였다. 또한 SEM에서 얻어진 사진은 스캐너를 이용하여 bmp 파일로 변환하여 2진화 값인 바이너리(Binary) 코드로 전환시켰다. SEM의 이미지는 입자와 입계의 특성 및 입자의 성장특성을 정량적으로 해석하기 위하여 프랙탈 기법에 의하여 분석하였다. 전기

적 특성은 RLC 메타를 사용하여 신호전압 1Vrms의 AC신호로 25[°C]에서 직류 바이어스 전압을 시편에 따라 0~10[V]의 범위로 변화시켜 정전용량을 측정하였다.

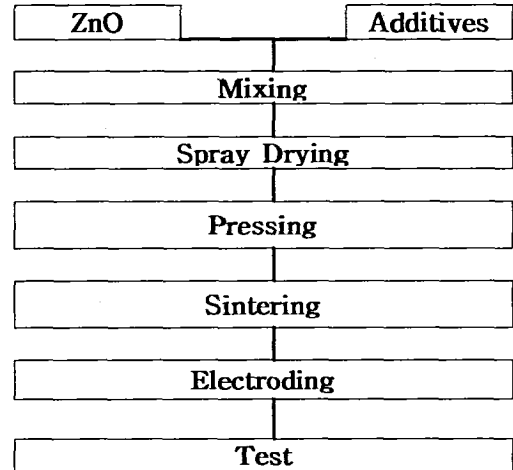


Fig. 1. Flow chart of the procedure for sample.

Table 1 Compositions of ZnO Varistor

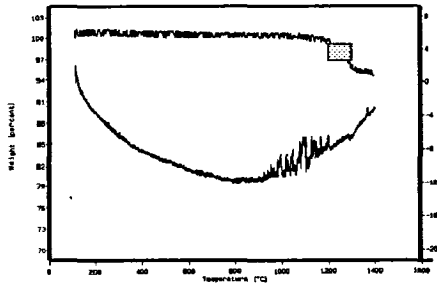
Samples Powder	S1	S2	S3	S4	S5
ZnO[mol %]	0.97	0.965	0.96	0.95	0.93
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [mol %]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [mol %]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MnO[mol %]	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [mol %]	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [mol %]	0.0	0.005	0.01	0.02	0.04

## 3. 결과 및 고찰

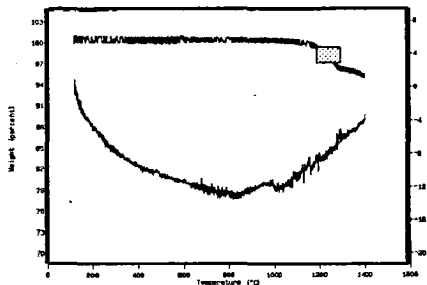
### 3-1. 바리스터의 미세구조 특성

TG-DTA를 분석한 결과 시료 1과 시료 3은 1200[°C]와 1300[°C]에서 중량의 감소가 크게 나타남을 Fig.3(a)와 (b)에서 알 수 있다. Fig.3(a)와 (b)에서 사각형으로 표시된 부분은 중량감소가 발생하는 영역이다. 이것은 각각의 몰비[mol%]로 혼합된 시료가 1200[°C]와 1300[°C]에서 각각

화학반응이 진행되었기 때문에 본 실험에서도 시료의 열처리 온도를 1250[°C]로 결정하였다



(a) Sample 1



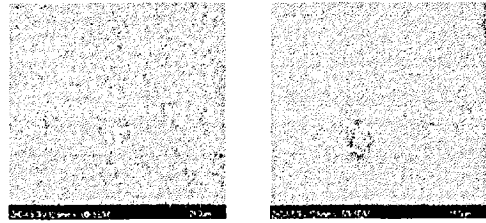
(b) Sample 3

Fig. 2. The TG-DTA of Varistor.

Fig. 3는 ZnO 바리스터를 구성하는 ZnO와 첨가제의 배합에 따른 ZnO바리스터의 특성을 알아보기 위하여 시료의 표면을 분석한 SEM사진이다.

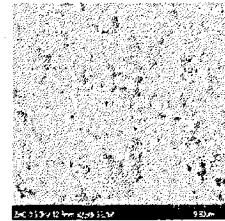
첨가제인  $Sb_2O_3$ 의 양을 증가할수록 미세구조에서 관찰 할 수 있듯이 동일한 소결 온도에서 시간이 증가할수록 ZnO 입자의 크기가 증가한다고 보고되고 있다. 시료 5에서 많은 스피넬 입자가 관찰 되고 있다. ZnO 입자 분포는 동일 온도에서 시료 5가 시료 1보다 훨씬 좁은 입도 분포를 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 스피넬 입자의 양이 많을수록 입계 이동에 필요한 에너지를 증가시켜 입자 성장을 효과적으로 조절 할 수 있기 때문이다. 따라서 Spinel 상이 존재하는 ZnO 바리스터의 경우, 소결이 진행됨에 따라 큰 입경쪽으로 이동하던 입자는 어떤 임계지점에서 정지되고 입자의 폭은 점점 좁아지게 될 것이다.

Fig.4는 ZnO 바리스터를 구성하는 ZnO와 첨가제의 첨가비 변화에 따른 ZnO 바리스터의 특성을 알아보기 위하여 시료의 표면을 2진화 처리하여 프랙탈 분석한 것이다.



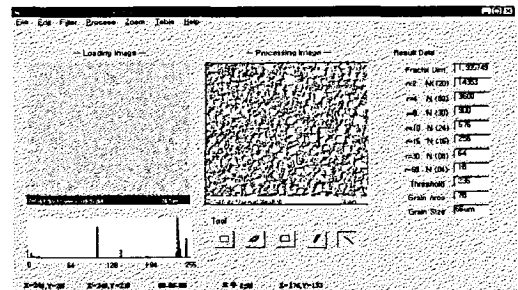
(a) Sample 1

(b) Sample 3

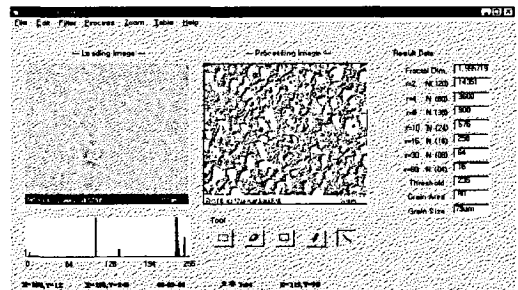


(c) Sample 5

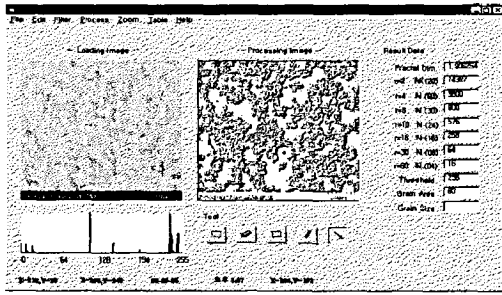
Fig. 3. SEM micrographs of the ZnO.



(a) Sample 1



(b) Sample 3



(c) Sample 5

Fig. 4. Fractal Analysis of the ZnO Varistor.

Fig.4에서 프랙탈 값은 시료 표면의 균일도를 나타내며 입자의 면적은 입자와 입계의 상태를 구분하여 입자의 영역을 나타내는 정량적인 값이다. 시료 표면에서 프랙탈의 최고 값은 2이다. 이는 시료표면을 2차원 표면으로 한 경우 기공과 입계가 존재하지 않으면 프랙탈 차원이 2인 것을 의미한다.  $Sb_2O_3$ 의 값이 증가할수록 프랙탈 값이 증가하였다. 또한 시료 표면의 입자 영역도 증가하였다. 이는  $Sb_2O_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 입자의 크기를 감소시키기 때문이다.

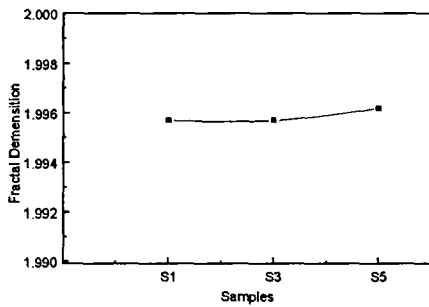


Fig. 5. Fractal Dimension of the ZnO Varistor.

### 3-2. 바리스터의 C-V 특성

$Sb_2O_3$ 의 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 C-V 특성은 모든 시편에 대해서 입계당 전압이 증가함에 따라 입계의 단위 면적당 정전용량이 감소하였다. 직류 바이어스 전압에 따라 정전용량의 변화를 조사하면서 입계에서의 장벽높이와 ZnO

결정입 내의 도너 농도를 구할 수 있고 계면상태 밀도 및 공핍층 폭까지도 알 수 있다. 이러한 부분은 향후 연구과제에서 발표할 예정이다. Fig. 6.(a)에서 전압의 증가에 따라 바리스터의 용량은 증가하다가 20[V/Cm]에서 포화되다가 다시 감소하는 특성이었다. 그러나 Fig. 6.(b)에서는 전압의 변화에 따라 포화되는 영역이 (a)보다 작은 영역에서 포화되고 용량이 감소하였다. Fig. 6.(c)에서는 전압의 증가에 따른 용량의 포화현상은 보이지 않고 바리스터의 용량은 감소하였다. 바리스터는 첨가량  $Sb_2O_3$ 의 증가하는 경우 전압과 용량의 관계에서 전압의 인가에 따른 바리스터 용량의 포화되는 영역이 감소하였다. 이것은 입계의 양쪽에 있는 절연 전위 장벽이 존재하므로 바리스터는 절연 전위 장벽의 표면적과 두께에 의존하여 용량값을 갖기 때문이다. 바리스터에서 ZnO는 직렬저항으로 구성되고 공핍층은 저항과 용량이 병렬로 구성된다. 이러한 ZnO 입자와 공핍층이 직렬로 연결된 등가회로로 볼 수 있다.  $Sb_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 프랙탈의 차원은 높았으며 입자의 면적 또한 증가하였다. 이것은  $Sb_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 용량의 현저한 감소는  $Sb_2O_3$ 가 입자의 크기를 억제시키면서 바리스터의 전체적인 표면적은 증가시키지만 입자 한 개당 면적은 감소하였기 때문에 바리스터의 용량이 감소하였다. 그러므로 프랙탈의 차원과 입자의 면적은 전압-용량의 특성과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

### 4. 결론

0.0-4.0 mol% 범위의  $Sb_2O_3$ 가 첨가된 ZnO 바리스터를 제작하여  $Sb_2O_3$ 의 첨가량에 따른 바리스터의 미세구조, 전기적 특성의 고찰로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

혼합된 시료는 1200[°C]와 1300[°C] 사이에서 화학적인 반응이 시작되어 중량감소가 발생하였다.

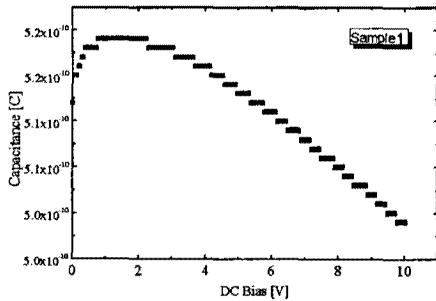
바리스터는 ZnO +  $Bi_2O_3$  +  $Y_2O_3$  + MnO +  $Cr_2O_3$  +  $Sb_2O_3$ 의 구조에서  $Sb_2O_3$ 가 0.04[mol%]인 시료5에서 많은 스피넬 입자가 관찰되었으며

ZnO 입자 분포는  $Sb_2O_3$ 의 첨가제가 증가할수록 좁은 입도 분포를 나타내었다.

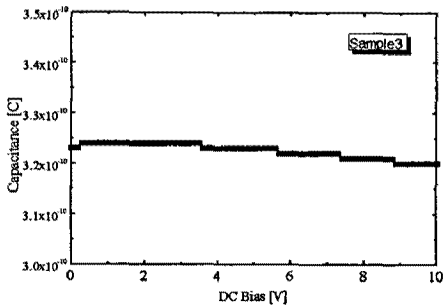
$Sb_2O_3$ 의 값이 증가할수록 입자의 크기를 감소시켜 프랙탈 차원 값과 시료 표면의 입자 영역은 증가하였다.

바리스터는 첨가량  $Sb_2O_3$ 의 증가할수록 전압과 용량의 관계에서 전압의 인가에 따른 바리스터 용량의 포화되는 영역이 감소하였다.  $Sb_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록  $Sb_2O_3$ 가 입자의 크기를 억제시키면서 바리스터의 전체적인 표면적은 증가시키지만 입자 한 개당 면적은 감소하여 바리스터의 용량이 감소하였다.

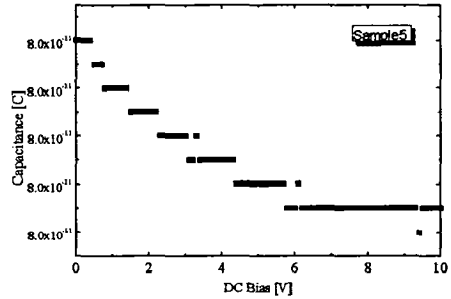
바리스터의 구조분석에서 프랙탈의 차원과 입자의 면적은 전압-용량의 특성과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.



(a) Sample 1



(b) Sample 3



(c) Sample 5

Fig. 6. The C-V characteristics of ZnO Varistors.

#### 참고문헌

1. M. Matsuoka, T. Masuyama, and Y. Iida, "Nonlinear Electrical Properties of Zinc Oxide Ceramics," Proceedings of 1st Conference on Solid State Devices, Tokyo, 1969, Suppl. J. Jpn. Soc. Appl. Phys., 39, 94-101(1970).
2. M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Jppl. Phys. 10[6] 736-46(1971).
3. T. Masuyama, M. Matsuoka, and Y. Iida, "Zinc Oxide Non-Linear Resistor." National Tech. Rept., 15 [2] 216-28(1969)
4. K. Kuchiba, Y. Wakahata, M. Ueda, E. Sugi, K. Eda, G. Nishigori, and T. Hosogawa, "[ZNR] Surge Absorber," ibid., 18 [4] 400-12 (1972)
5. J. D. Harden, F. D. Martzloff, W. G. Morris, and F. G. Golden, "Metal-Oxide Varistor : A New Way to Suppress Transients, " Electronics, 9 Oct. 93-95(1975).