

초음파분무연소법으로 제조된 ZnO 나노분말의 바리스터 특성

김광수, 이남희*, 김영석**, 한성호**, 김선재*

(주) 에이엠티기술, 한국생산기술연구원, 세종대학교

Varistor Characterization of Nanometer sized ZnO Powders by Ultrasonic Spraying Combustion Method

Kwang-Su Kim, Nam-Hee Lee, Young-seok Kim, Sung-Ho Han and Sun-Jae Kim
AMT co. ltd, KITECH, Sejong Uni.

Abstract

자발착화연소법과 분무열분해법을 동시에 적용한 초음파분무연소법을 이용하여 40~50nm 크기를 갖는 결정성 ZnO 분말을 합성하였다. 또한 바리스터로의 응용을 위해 Bi, Sb, Co, Mn을 초기출발원료인 Zn-nitrate에 첨가하여 복합조성의 ZnO계 바리스터 분말을 합성하였다. 합성된 바리스터의 분말을 성형 및 소결하여 전기적 특성을 관찰한 결과 Co를 첨가한 분말보다 Mn을 첨가한 분말에서 우수한 전기적 특성을 나타내었다.

Key words : Ultrasonic Spraying Combustion Method, Nanopowder, ZnO, Varistor

1. 서론

1968년 마추오카(Matsuoka, Japan)에 의해 작은 전압의 변화에도 전류를 폭넓게 변화시킬 수 있는 바리스터 효과가 발생되었다[1]. 이는 “저항의 양단에 발생하는 기전력은 그 저항에 흐르는 전류에 비례한다”는 ‘옴의 법칙’에 따른 선형적인 전류-전압 특성을 초월한 것으로 매우 높은 비선형성 전류-전압 곡선의 특성을 갖는 것이다. 그 후 많은 연구자들에 의해 비대칭형 바리스터로 셀렌, 게르마늄, 실리콘 등의 반도체 다이오드가 연구되어졌고, 대칭형 바리스터로 SiC를 이용하기 시작하였다. 그러나, 이와 같은 바리스터는 비선형계수가 작아 소용량의 전압컨트롤은 용이하였으나, 대용량의 전압 컨트롤에서 문제가 제기 되었다. 이를 보완하기 위해 1980년대 이후 반도체 세라믹스인 ZnO와 몇몇 물질을 첨가하여 바리스터의 비선형계수를 증가시키며, 제품의 신뢰도를 높이기 위한 연구가 진행되어왔다[2~3]. ZnO계 바리스터는 입계에 위치한 전위장벽 때문에 높은 비선형 전류-전압 특성을 보이며, 써지(serge)전류, 과도 에너지 흡수능력 및 누설 전류와 같은 전기적 특성을 갖는다. 이는 시편 내에 존재하는 전위 장벽과 입자의 균일성에 관계하기 때문에

전위 장벽의 분포가 균일하면 할수록, 바리스터의 동작특성이 우수해진다. 그러나 이러한 미세구조를 갖는 ZnO계 바리스터를 제조하기 위해서는 전통적인 원소의 혼합과 분쇄방법을 이용하여서는 불가능하다. 바리스터내의 전위장벽 분포를 균일하게 하기 위해서는 나노미터 크기의 분말을 이용하여 ZnO/ZnO 입계에 첨가 산화물의 균일성을 향상시키며 입자성장을 제어하는게 중요하다. 나노화된 입자를 이용하여 제조된 바리스터는 결정립 갯수 즉, 내부 표면적이 크게 증가하여 써지 전류의 흡수능력이 커지게 되어 고전압용의 바리스터의 응용이 가능하다. 이에 본 연구에서는 초음파분무연소법을 이용하여 나노미터크기의 ZnO 분말을 합성한 후 바리스터 특성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 실험에 사용된 초음파분무 연소반응기를 그림 1에 나타내었다. 초음파분무 연소반응기는 자발착화연소반응과 분무열분해법을 동시에 응용하도록 설계하여 제작하였다[4]. 초음파분무연소반응기는 전구체

(precursor) 용액을 공급하기 위한 공급부, 열원을 이용하여 석영관 내에서 전구체 용액을 가열 및 합성하기 위한 반응부 그리고 합성된 분말을 수거하기 위한 포집부로 크게 구분할 수 있다. 본 실험에서 사용한 전구체 용액은 다음 장에서 자세히 설명하도록 하겠다. 준비된 전구체 용액은 분당 30~1000cc까지 조절이 가능한 정량펌프를 이용하여 반응부에 장착된 초음파분무발진기(LECHLER, US 2 type)에 공급하였다. 초음파 분무 발진기는 수평으로 분사 시에 약 0.7 m, 수직으로 약 1.2 m로 분사되는 것으로 반응부분까지 최대한 분사될 수 있는 US 2 type를 선택하였다. 반응기 자체의 크기가 약 2 m 정도이므로 초음파 발진기에 액적이 반응부분까지 도달 할 수 있는 거리가 약 1m 정도임을 감안하였다. 본 실험을 위해 특별히 고안된 수직노는 석영(quartz)재질의 직경 100mm, 높이 1,200mm의 크기를 갖는다.

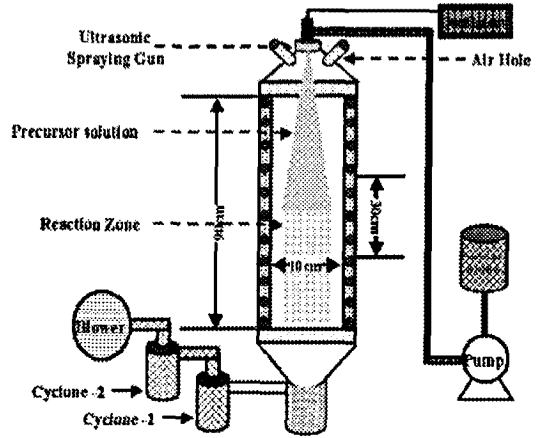


그림 1. 초음파분무연소장치의 개략도

초음파 분무발진기는 전구체 용액과 압축공기를 이용하여 분무양과 분무되는 형상 및 거리를 제어할 수 있고 연속적인 분사가 가능하며, 액적의 크기는 $35\mu\text{m}$ 의 미세한 에어로졸입자로 분무되도록 하였다. 또한 반응이 일어나는 노안의 분위기 및 원활한 산소공급과 산소 공급량의 조절을 위해 초음파 분무발진기가 장착된 분무대에 30도의 각이 주어진 4개의 라인과 니들 밸브(needle valve)를 장착하였다. 이때 각 라인을 통하여 노안에 유입된 공기는 석영관 내벽을 회전하도록 설계되어 분무되어진 액적의 체류시간을 극대화 할 수 있게 하였다. 석영관 외부는 칸탈선을 이용한 히터를 장착하여 최고 1200°C 까지 올릴 수 있게 하였으며, 수직노 안의 반응지역을 3군데로 구분하여 K-type의 열전대와 콘트롤러를 이용하여 각 부분의 온도를 제어하였다. 일반적인 자발착화 연소공정은 전구체 용액 중 수분 증발에 의한 질산염이 igniter역할을 하여 발생하는 폭발반응이므로 노안에서 합성된 분말은 강한 운동에너지를 가지며 질소가스 배출과 함께 공기의 흐름을 따라서 이동하게 된다. 따라서 효과적인 분말 포집을 위하여 블로워(blower)를 이용해 최대 $9\ell/\text{min}$ 의 양으로 흡입하여 사이클론 방식의 포집기와 SUS filter를 이용하여 수거할 수 있게 하였다. 사이클론 방식의 포집기 아래에는 투명재질의 수거병을 장착하여 합성된 분말의 상태를 육안으로 관찰하기 용이하도록 하였고, 연속공정을 위해 수거병만을 따로 분리할 수 있도록 하였다.

2.2 최적의 분말 합성조건

먼저, 촉매첨가용 ZnO 나노분말을 합성하기 위한 최적의 합성 조건을 도출하기 위해서 자발착화 연소 반응을 위한 전구용액은 산화제로 zinc-nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Junsei. Co., Japan), 연료로는 glycine($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, Junsei, Co., Japan)을 사용하였다. 최적의 합성조건을 도출하고자 한 예비실험에서 사용된 산화제와 연료의 첨가량은 S. R. Jain 등이 제안한 방법에 따라서 전체 반응물들인 금속질산염과 연료가 산화될 수 있는 원자가(oxidizing valences)와 환원될 수 있는 원자가(reducing valences)를 계산하여 조절하였다[5].

2.3 합성된 분말의 특성평가

합성한 분말의 결정구조와 결정성을 확인하기 위하여 X-선 회절시험(Philips PW1877)을 실시하였고, 분말의 미세구조와 형태, 크기를 알아보기 위해서 주사전자현미경(Shimaszu, super scan SS-550)과 투과전자현미경(HITACH H-7100)을 이용하여 관찰하였다.

2.4 ZnO계 바리스터의 특성평가

합성된 ZnO 바리스터 분말을 $10\text{mm}\phi$ 의 원판형 금형에 충전한 후 5mm 의 두께로 만들어 일축가압하였다. 제작된 시편은 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 $600\sim 1400^\circ\text{C}$ 까지 승온하여 1시간동안 유지한 후 서냉하였다. 전기적 특성을 평가하기 위하여 I-V 특성 측정용 시

편은 소결한 시편을 #1000 SiC 연마지를 이용하여 연마한 후 ohmic contact를 위해 Ag paste를 얇게 발라 650°C에서 30분간 열처리 하였다. 전기적 특성을 평가하기 위해 I-V meter(Keithy 237 high voltage source, Hwelett Packard Co., Ltd, USA)로 linear staircase pulse전압을 생성시켜 시편에 인가 하고 이때 시편에 흐르는 전류값을 10mA 영역까지 측정하여 전류-전압 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZnO 분말의 합성 및 특성평가

금속질산염인 zinc-nitrate와 연료인 glycine의 최적의 혼합비를 알아보기 위해서 zinc-nitrate에 대한 연료의 첨가량 비율 0~1.2까지 변화를 주어서 분말을 합성하였다. 그림 2의 경우는 첨가된 연료의 양에 대한 분말의 회수율을 나타낸 것이다. zinc-nitrate에 비해 연료가 적은 경우에는 zinc-nitrate에 대한 연료의 첨가량 비가 0.65가 될 때까지 회수율은 계속 증가하다가 연료의 첨가량이 0.65인 경우에서 최대치인 약 80%정도를 나

다. 반대로 연료가 상대적으로 많은 구간(0.7~1.2)에서는 zinc-nitrate와 반응하는 연료의 과다첨가로 인하여 분말 형성 시에 연료의 완전 연소를 위해서는 많은 양의 산소가 필요하게 되나 공급된 산소량의 부족함으로 인해 분말 형성이 되지 않고 바로 액적 상태로 수거되거나 덩어리 형태로 수거되는 것을 관찰하였다. 즉, 연료의 과다첨가로 인한 산소부족으로 회수율이 떨어지는 것으로 생각되어진다. 이러한 연료인 glycine의 첨가량은 회수율뿐만 아니라 합성 후 수거한 분말의 색상으로도 구분할 수 있는데 회수율이 최대치를 나타내는 구간에서 수거한 분말의 경우 상용화되는 분말과 같은 흰색을 나타낸 반면, 연료가 zinc-nitrate 보다 적은 구간(0.5 이하)에서는 연 노란색의 분말이 형성되었고 연료의 첨가량이 상대적으로 많은 구간에서는 살색에 가까운 분말이 형성됨을 확인하였다. 이것은 아마도 ZnO의 산소량이 비정상적으로 형성되기 때문인 것으로 생각되어진다. 연료인 glycine의 첨가량에 따른 X-선 회절시험 결과를 그림 3에 나타내었다. X-선 회절시험 결과도 회수율과 마찬가지로 연료가 적은 구간(0.4~0.5)과 많은 구간(0.8~1.2)에서 ZnO의 결정상은 형성되었지만 peak의 강도가 연료의 첨가량이 0.65에 비해 상대적으로 낮게 나타나는 것은 자발 착화 시에 불완전연소반응으로 인해서 낮게 나타는 것으로 사료되어진다. 즉, 첨가량이 0.65인 경우에는 하소과정을 거치지 않

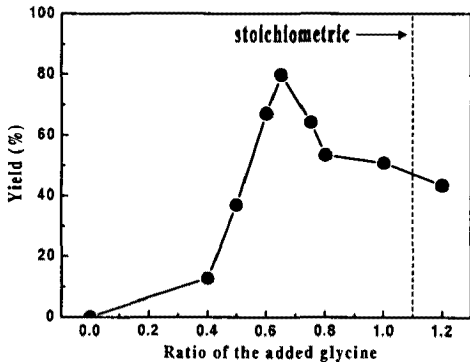


그림 2. 연료와 산화제 비에 따른 분말 수거율

타내고 그 후 연료가 zinc-nitrate보다 많아질수록 회수율이 떨어지는 것을 볼 수 있다. 연료인 glycine의 첨가량이 최대치인 0.65를 기준으로 연료가 상대적으로 적은 구간(0.5 이하)에서 분말의 회수율은 40% 이하로 측정되었는데 이와 같은 이유로는 zinc-nitrate와 반응하는 연료 부족 현상으로 인한 불완전연소반응이 일어나므로 ZnO 분말이 형성되는데 필요한 반응열이 충분하지 않은 것으로 사료된

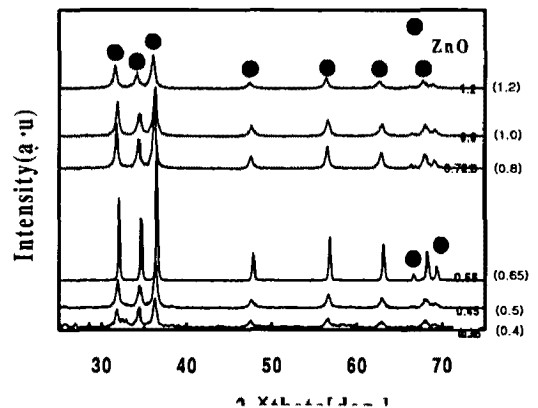


그림 3. 연료와 산화제 비에 따라 제조된 분말의 X-선 회절 분석결과

고 결정화된 ZnO 분말을 합성하는 것을 알 수 있었

다. 그림 4(a)는 초음파분무 연소법으로 합성한 분말의 주사전자현미경 관찰결과이다. 입자들의 형상은 자발착화 연소법에 의해 형성된 전형적인 sponge 형태의 다공질 구조를 가지지 않고 구형의 미세한 입자들이 국부적으로 응집되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 한편, 이 합성된 ZnO 분말을 증류수에 넣어 30분간 초음파 분산을 실시하여 투과전자현미경으로 입자들의 크기 및 형상을 관찰한 결과를 그림 4(b)에 나타내었다. 초음파에 의해 분산된 분말은 일차 입자가 40-50nm 정도의 크기를 가지는 구형의 분말로 관찰되었다. 입자간의 결합은 분말합성 시 노안의 고온에서 장시간 체류하는 동안 발생할 수 있는 소결 효과에 의한 입자와 입자간의 접촉부위 즉 neck이 성장·소결되어 이루어진 강한 응집체가 아닌 입자간의 접촉에 의한 약한 응집으로 이루어져 있음을 확인 할 수 있었다. 질소가스 흡착법(BET)을 이용하여 측정된 분말의 비표면적은 평균적으로 $17.67\text{m}^2/\text{g}$ 으로 측정되었다.

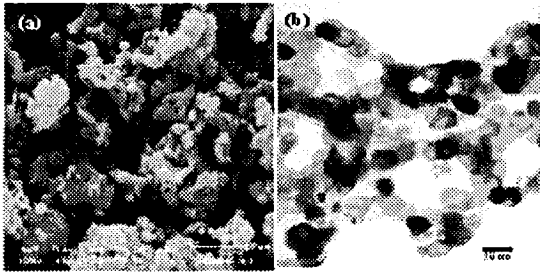


그림 4. 초음파 분무열분해법에 의해 제조된 ZnO 분말의 주사전자현미경(a)과 투과전자현미경(b) 관찰 결과

3.2 ZnO 바리스터의 치밀화 특성

바리스터의 적용을 위해 Sb, Bi, Co, Mn 등을 Zn-nitrate 수용액에 첨가하여 자발착화연소법으로 바리스터용 ZnO 분말을 합성하였다. 표 1은 제조된 각각의 바리스터의 조성을 나타내었다. 그림 5는 각 소결온도에서 1시간 유지한 각 시편의 상대밀도를 소결온도의 함수로 나타내었다. 그림 5에서 나타낸 것처럼 Bi/Sb의 첨가량의 비가 작아질수록 즉, Sb_2O_3 가 많이 첨가될수록 치밀화 개시 온도는 늦어지고 있다. 이는 pyrochlore상 생성에 관여하지 않은 여분의 Bi_2O_3 및 Sb_2O_3 의 형성 때문으로 사료

되며 즉, 700°C부근에서 생성되는 pyrochlore는 ZnO 입계에서 제 2상을 형성하여 ZnO 입자의 치밀화를 억제하며 특히, Sb가 많이 첨가된 조성의 바리스터 경우에는 $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 의 형성되는 700°C 부근에서 pinning 효과에 의한 고온 pyrochlore상의 분해반응에 의해 Bi-rich 액상 생성온도까지 ZnO의 치밀화와 입성장을 억제한다. 즉, Sb의 첨가로 인해서 ZnO의 입성장을 억제하는 것을 알 수 있다. Bi/Sb의 첨가량 비가 높은 ZnO 바리스터(ZBSC-3, ZBSM-3)의 경우에는 치밀화가 약 800°C부분에서 시작하였는데, 이론밀도에 비해 낮은 치밀화가 시작되었음을 알 수 있다.

표 1 ZnO계 바리스터의 조성

Sample Name	Composition(molar)				
	ZnO	Bi_2O_3	Sb_2O_3	CoO	MnO_2
ZBSC-1	96.5	0.5	2	1	
ZBSC-2	97	1	1	1	
ZBSC-3	96.5	2	0.5	1	
ZBSM-1	96.5	0.5	2		1
ZBSM-2	97	1	1		1
ZBSM-3	96.5	2	0.5		1
ZBSMC	96	1	1	1	1

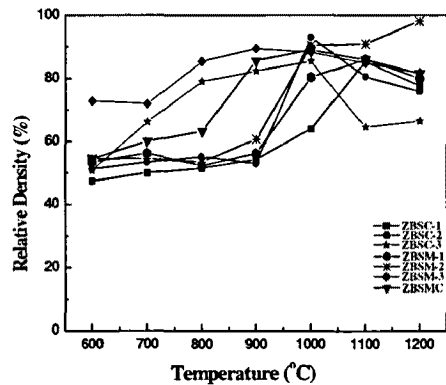


그림 5. 열처리온도에 따른 ZnO계 바리스터 분말의 소결밀도

이것은 바리스터 제조시에 사용된 분말이 자발착화 연소법을 이용하여 제조된 나노크기의 입자이므로 높은 성형밀도에도 불구하고 낮은 소결밀도를 나타냄을 알 수 있다. 이는 소결시에 나노크기의 입자들에 의해서 치밀화되는 과정에서의 높은 소결구동

력이 필요하다는 것으로 사료되며 지금 연구되어지고 있는 나노분말의 소결에 관하여 더욱 많은 연구가 필요하다는 것을 알 수 있다. Mn과 Co를 첨가한 각각의 바리스터의 경우에는 Mn을 첨가한 바리스터가 Co를 첨가한 바리스터보다 높은 소결밀도를 나타내었다. 모든 바리스터의 시편에서 1100°C의 소결온도 이후에 치밀화가 떨어지는 것이 관찰되었는데 이는 Bi₂O₃의 휘발이 활발하게 일어나거나 기공의 성장때문으로 사료되며 이러한 입계층을 형성하는 Bi₂O₃의 휘발은 바리스터의 전기적 특성에 좋지 않은 영향을 끼친다. ZBSC-2과 ZBSM-2의 시편의 경우에는 1000°C에서 치밀화가 급격히 증가하였다. 이것은 이 소결온도에서 pyrochlore 상의 분해로 의해서 β-Bi₂O₃ 상의 급격한 증가 때문에 치밀화가 증가하는 것으로 생각되어진다. ZBSM-2의 경우에는 1200°C에 이론밀도에 가장 가까운 밀도를 얻었는데 이것은 적당량의 Bi/Sb의 양과 Mn의 첨가로 인해서 나타나는 것으로 생각되고, Mn의 첨가는 pyrochlore의 분해를 촉진함으로써 액상의 생성에 의한 치밀화를 촉진하는 것으로 사료된다. 하지만, 더욱 정확한 메카니즘을 알아내기 위해서는 나노분말의 소결에 관한 연구가 병행되어야 한다고 생각된다.

3.2.2. ZnO 바리스터의 전기적 특성

각 조성에 따른 ZnO 바리스터의 전기적 방법으로 측정함으로써 미세구조 및 조성에 따른 I-V 특성을 조사하였다. 각 시편의 I-V 특성의 결과로부터 계산한 소결온도에 따른 시편의 항복전압(V_{bk}), 비선형 계수(a) 그리고 누설 전류밀도(JL)를 산출하였다. 그림 6-8은 항복전압, 누설 전류밀도, 비선형 계수의 값을 도식한 것이다. 항복전압(V_{bk})은 모든 소결시편에서 소결 온도의 증가에 따라서 감소하는 경향을 보이는데 이는 입성장에 따른 시편 두께방향의 입계 수의 감소에 따른 것이다. ZBSC-1 시편의 경우에 항복전압은 1100°C의 390V에서 1400°C의 4V로 소결 온도가 높아질수록 낮아지는 경향을 보였으며 누설전류의 경우에서 1100°C의 0.109mA/cm²에서 1400°C의 0.82mA/cm²로 급격히 증가하였고, 비선형 계수의 경우에는 1200°C에서 10.1247로 소결온도가 증가함으로 값이 감소하는 것을 관찰하였다.

ZBSC-2 시편의 경우에는 항복전압이 1000°C의 715V

에서 ZBSC-1가 마찬가지로 감소하였다.

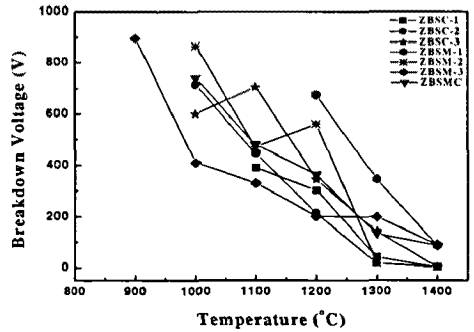


그림 6. Bi/Sb 비와 소결온도에 따른 ZBSC와 ZBSM의 항복전압(V_{bk}) 변화

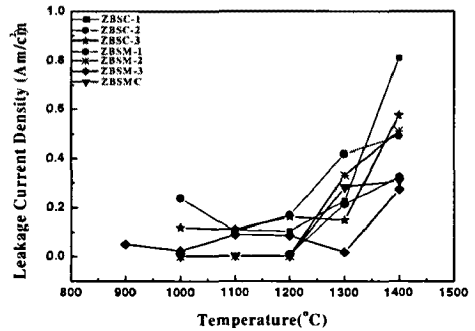


그림 7. Bi/Sb 비와 소결온도에 따른 ZBSC와 ZBSM의 누설전류(JL) 변화

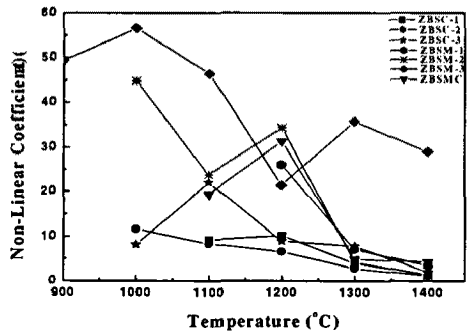


그림 8. Bi/Sb 비와 소결온도에 따른 ZBSC와 ZBSM의 비선형계수(a) 변화

ZBSC-1에 비해서 각 소결온도에서 높게 항복전

압이 측정되었다. 누설전류의 경우에는 1000℃의 0.238mA/cm²에서 1400℃의 0.41mA/cm²로 급격한 증가나 감소가 관찰되지 않았고 비선형계수의 경우에서도 11.574로 ZBSC-1가 비슷한 값이 측정되었다. ZBSC-3 시편의 경우에는 항복전압이 1000℃에서 600V이었으며 1100℃에서 705V로 증가하였다가 다시 소결온도의 증가로 인해 감소하는 것을 관찰되었다. 이것은 X-선 회절에서 관찰하였을 경우에 1100℃부근에서 β-Bi₂O₃ 상이 관찰되었는데 pyrochlore 상의 분해반응으로 인해서 입자의 크기가 감소하여 입계에 보다 많은 수가 균일하게 분포하여 입성장을 억제하기 때문으로 사료된다. 누설전류의 경우에는 모든 소결온도에서 약 0.2 mA/cm²에서 나타났는데 앞의 시편 두 개에 비해서 누설전류의 양이 매우 작았으며, 비선형계수는 1100℃에서 21.99의 값이 측정되었는데 1400℃에서는 1.935정도 로 소결온도가 높아질수록 감소하였다.

ZBSM-1 시편의 경우에는 1200℃에서 675V의 높은 항복전압을 가지고 비선형계수 역시 25.96의 값을 가지고 있었다. 누설전류의 경우는 0.09~0.3mA/cm²정도로 나타났다. ZBSM-1 시편은 ZBSC-1 시편에 비해 높은 항복전압을 가지는데 이것은 Bi/Sb 첨가량 비가 같지만 Mn의 첨가로 인해서 Co를 첨가한 ZBSC-1보다 우수한 전기적 성질을 나타내고 있다.

ZBSM-2 시편의 경우에는 1000℃에서 865V의 항복전압이 1100℃에서 470V로 감소하다가 다시 1200℃에서 560V로 증가하여 소결온도가 증가하면서 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다. 역시 1100℃에서 감소하는 이유는 pyrochlore 분해반응 후 재 생성시에 Bi의 휘발로 인해서 ZnO 입계의 감소로 인해서 나타났다가 다시 1200℃에서 ZnO 입계의 증가와 Zn₇Sb₂O₁₂에 의해서 grain의 성장을 억제하여 다시 항복전압이 증가하다가 1300℃에서 급격히 감소하는 것으로 사료된다. 이 경우도 일반 상용분말로 ZnO 바리스터를 제조할 경우에는 나타나지 않았지만, 자발착화연소법을 이용하여 제조된 나노 ZnO 바리스터 분말에 의해서 나타나는 것으로 생각되어지고 나노분말의 응용에 관한 연구가 병행되어야 된다고 생각되어진다.

ZBSM-2 시편의 비선형계수는 1000℃에서 44.806의 높은 비선형성을 나타내고 있지만 다른 시편처럼 소결온도의 증가에 의해서 비선형계수가 감소하였으며, 누설전류의 경우에서도 0.002mA/cm²이하로 매우 낮았지만 1300℃에서 0.33mA/cm²으로 급격히 증가하였는데 이 같은 경우는 소결온도가 증가함에 따

른 누설전류의 증가는 ZnO 입자의 크기와 관련 있는 것으로 생각되어진다. 즉, 소결온도가 증가하면서 ZnO 입자의 크기가 증가하여 전극사이의 입계수의 감소로 인한 Schottky 장벽수의 감소에 그 원인이 있는 것으로 생각되어진다.

ZBSM-3 시편의 경우에는 항복전압의 경우에는 900℃의 895V에서 1000℃의 410V로 2배정도로 항복전압이 감소하였는데 pyrochlore의 분해반응으로 인한 Bi₂O₃ 상들과 spinel 상들의 급격한 휘발로 인한 기공분포가 증가하여 ZnO 입계가 급속히 감소하기 때문이다. ZBSM-3 시편의 경우에서도 소결온도 증가에 의해서 항복전압이 감소하지만 다른 조건의 시편에 비해서 상당히 우수한 특성을 가지고 있었다.

비선형계수 역시 1000℃에서 56.5661의 아주 높은 비선형성을 나타내었고, 소결온도가 증가하여도 약 50~14까지의 범위에서 측정되었다. 누설전류는 소결온도가 증가하여도 0.1이하로 측정되었는데 다른 시편에서 보였던 소결온도의 증가시의 급격한 누설전류의 증가는 관찰되지 않았다.

마지막으로 ZBSMC 시편의 경우에는 1000℃에서 740V로 측정되었고 이 시편 역시 소결온도의 증가에 따라서 항복전압의 감소가 이루어졌다. 비선형계수는 1200℃에서 31.255의 값을 가졌으며, 누설전류는 1100℃에서 0.002이며 1400℃에서 0.29로 소결온도의 증가에 따라서 누설전류도 증가하는 것을 관찰하였다.

전반적인 I-V 특성의 비선형성이 ZBSM 계의 바리스터들이 Co를 첨가한 ZBSC계보다 높게 나왔는데 이것은 Co를 첨가한 것 보다 Mn를 첨가하였을 ZnO 입자의 donor 농도가 증가하여 높은 전기 전도도를 가지고, Mn³⁺이온의 입계편석에 의해서 이중 Schottky 장벽의 형성이 용이하기 때문이라고 생각되어진다. 물론 Co의 경우에서도 이루어지지만 Mn에 비해서 donor 농도의 증가가 작게 된다고 생각되어지며 Co와 Mn의 첨가에 따라서 바리스터에 어떠한 영향을 끼치는 가를 알기 위해서는 C-V 특성을 측정할 통해서 알 수 있을 것 같다. 그리고, 소결온도의 증가에 따라서 누설전류가 증가하고 항복전압이 감소하며 비선형계수의 값이 감소하는 이유는 앞에서 설명한 것처럼 ZnO 결정립의 성장으로 인해서 나타나지만 다른 제 3의 변수들인 기공률과 Bi의 휘발과 Sb의 ZnO 결정의 성장을 억제하는 것 등에 의해서 변화하는 것으로 보아 매우 복잡한 다른 메커니즘을 제어할 수 있다면 최적의 ZnO 바리스터를 제조할 수 있다고 생각된다.

4. 결론

나노결정 ZnO 초미분체를 제조하기 위하여 자발착화연소법과 분무열분해법을 결합한 초음파분무연소법을 이용하여 나노미터 크기의 ZnO 분말을 합성하여 전기적 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산화제와 연료와의 비가 0.65인 경우 40~50nm의 크기를 갖는 구형의 ZnO 분말을 얻었다. 이때 최적의 합성온도는 650℃였다.
2. Bi/Sb의 첨가량이 작아질수록 치밀화 개시 온도는 늦어지는데 이는 pyrochlore상 생성에 관여하지 않은 여분의 Bi₂O₃ 및 Sb₂O₃에 의해 ZnO 입계에 제2상을 생성함으로써 치밀화를 억제하기 때문이다.
3. 전반적인 I-V 특성의 비선형성이 ZBSM 계의 바리스터들이 Co를 첨가한 ZBSC계보다 높게 나왔는데 이것은 Co를 첨가한 것 보다 Mn를 첨가하였을 ZnO 입자의 donor 농도가 증가하여 높은 전기 전도도를 가지고, Mn³⁺이온의 입계편석에 의해서 이중 Schottky 장벽의 형성이 용이하기 때문이다.

5. 참고문헌

- [1]. M Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 10(5) (1971) 736-49.
- [2]. A.Kusy and T. G. M. Kleinpenning, *J. Appl. Phys.*, 54(6) (1983) 2900-06.
- [3]. T. Asokan, G. N. K. Iyengar and G. R. Nagabhushana, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 2229-36.
- [4]. 김광수, 황두선, 구숙경, 이강, 전치중, 이은구, 김선재, *한국재료학회지*, Vol. 12, No. 10 (2002) 784-789
- [5]. S. R. Jain, K. C. Adige and V. R. Pai Verneker, *Combustion and Flame*, 40 (1981) 71-79