

ZnO 분말 크기에 따른 Bi계 바리스터의 제조공정조건과 전기적 특성

정종엽, 왕민성, 김경민, 박춘배
원광대학교 전기전자 및 정보공학부

Manufacturing Process condition and Electrical Characteristics of Bi Series Varistors with ZnO Powder Sizes

Jong-Yub Jeong, Min-Sung Wang, Kyoung-Min Kim and Choon-Bae Park
Wonkwang Uni. Department of Electrical and Electronic Engineering

Abstract : The characteristics of varistors based on M.Matsuoka with one another ZnO powder (50nm, 100nm, 300nm) have been investigated. The optimum calcination and sintering temperature was also selected for each samples. Varieties of sintering conditions were found according to powder size. As the result of analyses on each operating voltages. We obtained the most high voltage in a sample with 50nm ZnO powder.

Key Words : ZnO Varistor, Nano-Powder, Calcination, Sintering, Operating voltage

1. 서 론

ZnO 바리스터는 강력한 서어지 흡수 능력을 가지고 있으므로, 전력계통, 정보통신기기, 제어기기 등의 보호소자에 널리 사용되고 있다. 비 균질성 미세구조를 가진 바리스터는 큰 입자들로 연결된 부분에서 전류집중현상을 가져와 누설전류를 증가시키고 빠른 열화현상 및 Puncture현상을 초래하게 된다. 그러므로 바리스터 입자의 균질성, 기공율, 치밀도, 입계특성 등은 바리스터의 신뢰성 향상을 위해 중요한 고려사항이다[1].

ZnO 바리스터는 ZnO 산화물을 기본 소재로 한 분말과 Bi₂O₃ 등 첨가제의 분말을 혼합하고, 고상 확산법으로 소성공정을 거쳐 소결하여 제조된 비선형성 전기적 특성을 갖는 세라믹 소자이다. 고상 확산법에서 확산거리는 온도와 시간의 함수로 주어지므로 바리스터 소재 분말을 나노크기의 분말을 사용함으로써 소결온도를 낮출 수 있을 뿐만 아니라, 입자의 균질성을 향상시키고 기공률을 감소시킬 수 있으며, SiO₂ 첨가량에 따라서 입자의 크기를 보다 작고 균질하게 제어할 수 있다[2,3].

이러한 나노분말의 특성을 적극 활용하기 위하여 본 연구에서는 50nm 크기 이하의 ZnO 나노분말을 소재로 하여 바리스터 시편을 제조하고 전기적 특성을 분석한 후, 이전 연구에서 보고한 100nm, 300nm 파우더 바리스터의 특성과 비교 검토하였다[4,5].

2. 시편의 제조

2.1 상 분석

나노파우더 ZnO 바리스터 시편을 제조하기에 앞서 각 분말의 크기를 비교, 검토하기 위해 FE-SEM 장비를 이용하여 상 분석을 실시하였다. 그림 1에 나타난 ZnO 분말 SEM 사진에서 선형교차기법으로 분말의 평균 크기를 분석

하였으며, 막대 모양으로 평균 50nm, 100nm, 300nm 정도의 크기임을 알 수 있다.

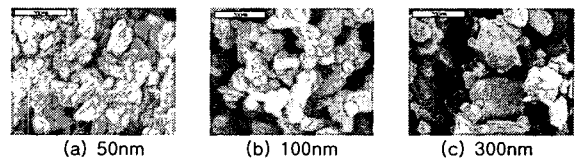


그림 1. 분말의 크기.

2.2 소성(Calcination)온도와 소결(Sintering)온도의 선정

ZnO 50nm 바리스터 시편의 조성은 M.Matsuoka의 기본조성에 SiO₂를 0~1.5mol% 첨가하여 조성하였다.

그림 2는 50nm 나노파우더 시료의 소성과 소결 조건을 선정하기 위해 열분석 실험을 한 결과이며, 소성 전 TGA 곡선을 분석하여 소성을 600°C에서 2시간 동안 실시하였다. 소성 후 TGA곡선 분석을 통하여 시편의 소결은 각각 950°C, 1000°C, 1050°C에서 2시간동안 유지하였다. 950°C에서는 소결반응이 일어나지 않았으며, 1000°C, 1050°C에서는 소결반응이 이루어졌다. 전기적 특성을 검토하여 1050°C를 적정 소결온도로 선정하였다.

표 1에 ZnO 50nm, 100nm, 300nm의 소성온도와 소결온도를 비교 정리하였다. 50nm 100nm는 동일하였고, 300nm 보다는 소성온도 150°C, 소결온도 250°C 낮은 온도이다

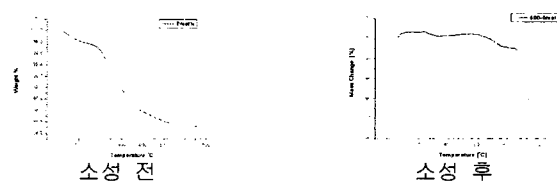


그림 2. 소성 전, 후 TGA 곡선.

표 1. 분말 크기에 따른 소성·소결 온도

분말 크기[nm]	50	100	300
소성 온도[°C]	600	600	750
소결 온도[°C]	1050	1050	1300

3. 전기적 특성 측정 및 분석

그림 3은 ZnO 50nm, 100nm, 300nm 시편의 E-J 특성을 나타낸 곡선이다. 50nm 시편 중 가장 우수한 특성을 보인 0.5mol%시편과 이전 연구에서 보고된 100nm, 300nm 시편의 동작전압을 비교하면 50nm에서의 동작전압이 월등히 높게 나타남을 알 수 있다[5]. 표 2는 전기적 특성측정과 비중측정에서 얻어진 결과를 정리한 것이다.

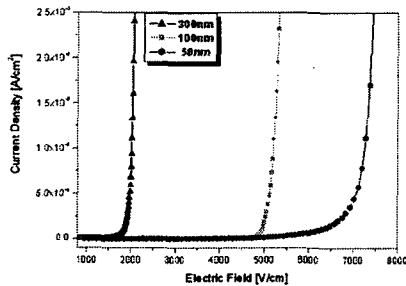


그림 3. 분말 크기에 따른 E-J 특성 곡선

표 2. 분말 크기에 따른 특성 비교

분말 크기[nm]	50	100	300
동작전압 [V/cm]	7,250	5,206	2,151
비선형계수(α)	17	46	36
누설전류, I _s [A/cm²]	8.8×10 ⁻⁵	4.9×10 ⁻⁷	1.9×10 ⁻⁵
비중(D)[g/cm³]	5.6014	5.5336	5.5092

4. 미세구조 및 XRD 분석

4.1 SEM 사진분석

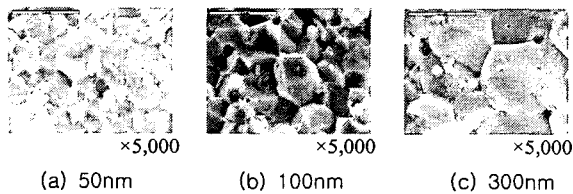


그림 4. 분말 크기에 따른 SEM 사진

그림 4는 분말 크기에 따른 시편의 미세구조를 관찰하기 위해 시편의 파단면을 찍은 SEM 사진이다. 분말 크기가 작아질수록 시편의 평균입자 크기도 줄어드는 것을 확인할 수 있다.

4.2 XRD 분석

그림 5는 분말 크기에 따른 시편의 상변화를 분석하기 위한 X-선 회절분석 패턴이다. XRD 패턴에서 주 peak (100),

(002), (101)이 대체로 뚜렷이 나타났으며 50nm에서 월등히 우수한 특성을 나타내었다.

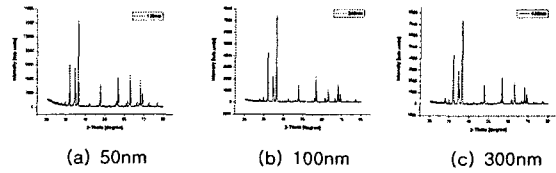


그림 5. 분말 크기에 따른 XRD 사진

5. 결론

평균 크기 50nm인 ZnO 나노파우더를 사용하여 바리스터 시편을 제조하고 분말 크기에 따른 전기적 특성을 비교, 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

① ZnO 50nm 분말을 열 분석하여 적정 소성 조건을 600°C에서 2시간, 소결 조건을 1050°C에서 2시간으로 선정하였다. 이것은 ZnO 300nm보다 소성온도150°C, 소결온도 250°C낮은 온도이다.

② ZnO 50nm에서 SiO₂ 첨가량이 0.5mol%인 시편의 동작전압, 누설전류, 비선형계수는 각각 7250V/cm, 8.8×10⁻⁵A/cm², 17의 특성을 나타내었고, ZnO 100nm, 300nm보다 동작전압은 월등히 높게 나타났으나 누설전류 값은 100배 증가하였고, 비선형계수 값도 크게 감소하였다.

③ 미세구조 분석에서 50nm시편의 결정 평균 크기는 약 3μm 정도이며, XRD와 비중 측정에서도 Peak와 밀도가 가장 우수한 것으로 확인하였다. 분말 크기가 작아질수록 시편의 평균 입자 크기는 줄어들며 결정성도 좋아지는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2003-B-274) 주관으로 수행된 과제임

참고문헌

- [1] M. S. Castro, M. A. Benavente, C. M. Aldao, "Degradation in ZnO Varistors", J. Phys.: Condens. Matter 5, No. 33A, p. A341, 1993.
- [2] Wu Jun, Xie Chahgsheng, Bai Zikui, Zhu Bailin, Huang Kaijin, Wu Run, "Preparation of ZnO-glass varistor from tetrapod ZnO nanopowders", Materials Science and Engineering B, vol. 95, p. 157, 2002.
- [3] Kang Xue Ya, Han Yin, Tao Ming De, and Tu Ming Jing, "Analysis of varistors prepared from nanosize", Materials Research Bulletin, Vol.33, No. 11, p. 1703, 1998.
- [4] S. J. So, C. B. Park, "Improvement in the Electrical Stability of Semiconducting ZnO Ceramic Varistors with SiO₂ Additive", JKPS, Vol. 40, No. 5, 2002.
- [5] 임근영, 정종업, 이관우, 박춘배, "SiO₂ 첨가량에 따른 ZnO 나노파우더 바리스터의 비선형특성", 한국전기전자재료학회 춘계학술대회, p. 109, 2005.