

## ZnO varistor에서의 절연 도포제 및 2차 열처리 효과

이남양\* 김명식 정인재 오명환  
(한국과학기술원)

### Effect of Insulating Paste and 2nd Firing Process in ZnO Varistor

Lee Nam Yang\*, Kim Myung Sik, Chung In Jae, Oh Myung Hwan  
(K.A.I.S.T)

#### Abstract

The electrical properties of ZnO varistors fabricated by the second firing method were investigated.

The nonlinear coefficient of ZnO varistor fabricated by this method is similar to that of commercial ZnO varistor. But the breakdown voltage is higher than that of commercial ZnO varistor.

These results are attributed to grain boundary diffusion of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  by second firing.

#### 1. 서론

ZnO varistor는 주원료인 ZnO에 미량의 금속산화물을 첨가하여 전압-전류 비직선성을 갖도록 제조된 액상 소결체로서, 과도 전류 흡수 능력이 우수하고 응답 특성이 빠른 장점을 가지고 있어 회로 보호용 소자나 피뢰기 소자로서 각광을 받고 있다.

ZnO varistor의 전압-전류 특성은  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 에 의한 입계상과 깊은 관련이 있다고 알려져 있으며 이에 대한 연구도 여러 각도에서 진행되어 오고 있다. [1-5] 이러한  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 는 용융온도가 약  $820^\circ\text{C}$ 로서 소결온도보다 훨씬 낮은 온도에서 액상을 형성함은 물론 상당량이 휘발함으로써 소자제조에 많은 문제점을 주고있다.

본 실험에서는 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 방법의 하나로  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 제외한 나머지 금속 산화물을 첨가하여 1차 소결체를 제조한 다음 1차 소결체의 양면에  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 주성분인 금속 산화물 도포제를 도포하고 2차 열처리 과정을 거침으로써  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 ZnO 결정립계로 확산시켜 소자를 제조한 후 일반적인 방법으로 제조한 ZnO varistor 소자와의 차이점을 비교 검토하였다.

#### 2. 실험 방법

일반적으로 널리 알려진 ZnO varistor의 조성 (조성 A:  $97.0\text{ZnO} + 0.5\text{Bi}_2\text{O}_3 + 1.0\text{Sb}_2\text{O}_3 + 0.5\text{MnO}_2 + 0.5\text{Co}_3\text{O}_4 + 0.5\text{Cr}_2\text{O}_3$ )와 여기에서  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 제외한 조성 (조성 B)을 그림 1과 같은 공정을 통하여 제조하였다.

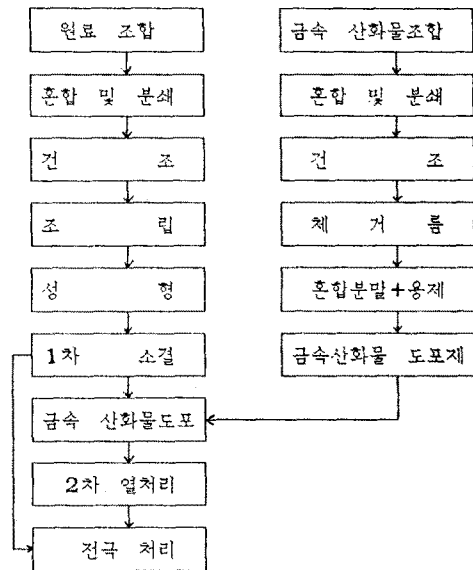


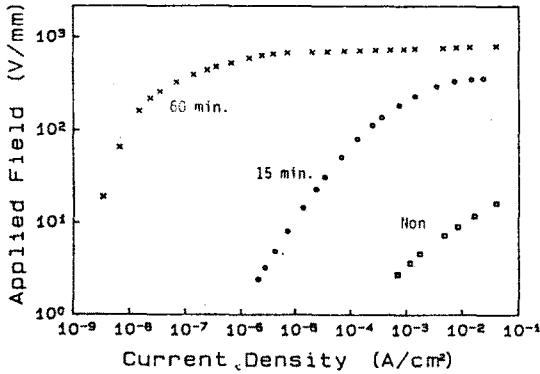
그림 1. 시편제조 공정도

성형된 원판형 시편의 크기는 직경이 10mm, 두께가 1.2mm이고 소결온도는  $1200-1350^\circ\text{C}$ , 소결시간은 1시간으로 하였다.

금속 산화물 도포제는  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  및  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 45:45:10(중량비)으로 혼합한 뒤 다시 5.0wt.%의 셀룰로오스가 함유되어 있는 부틸카비톨 용액과 혼합하여 제조하였다. 2차 열처리 과정을 거치는 시편의 경우에는 1차 소결된 조성 B의 시편 양면에 실크인쇄로 금속 산화물을 도포한 다음  $1000^\circ\text{C}$ 에서 15-240분간 열처리를 하였다.

3. 결과 및 고찰

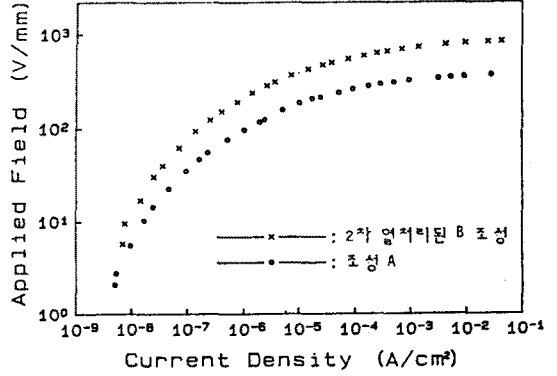
그림 2는 조성 B를 1350°C에서 1시간 동안 1차 소결한 시편과 1차 소결된 시편의 양면에 금속 산화물을 도포하고 1000°C에서 15분 및 60분 동안 2차 열처리한 시편의 전압-전류 특성 곡선으로 1차 소결만 된 경우에는 거의 ohmic한 전압-전류 특성을 나타내고 있으나 2차 열처리를 한 후에는 동작전압의 증가와 함께 전압-전류 비직선성이 크게 향상되었다. 이와 같은 현상은 2차 열처리 하는 동안 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 ZnO 결정립의 입계에 확산되어 입계층을 형성시킴으로써 ZnO 결정립과 입계층 사이에 Schottky 전위장벽이 형성된 결과로 해석되어질 것이다. 이때 breakdown voltage(V<sub>1mA/mm</sub>)는 750V/mm, 비직선계수 $\alpha$ (1 $\mu$ A-1mA)는 45이었다.



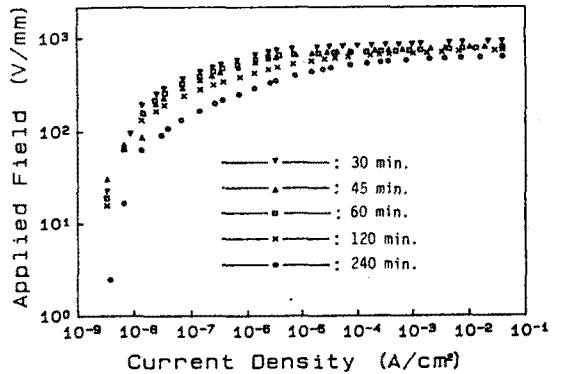
<그림 2> 조성 B의 2차 열처리 효과  
(1st sintering: 1350°C X 1hr)

그림 3은 조성 A와 조성 B를 1200°C에서 1시간 동안 소결하고 조성 B의 시편은 다시 금속 산화물을 도포하여 1000°C에서 1시간 동안 2차 열처리 과정을 거친 뒤 측정된 전압-전류 특성을 나타내고 있다. 그림 3에서 알 수 있듯이 비직선성은 거의 비슷하게 나타나고 있으나 2차 열처리 과정을 거친 조성 B의 경우 breakdown voltage가 740V/mm 정도로 320V/mm인 조성 A에 비해 2배 이상 증가하였다. 이는 조성 B의 경우 1차 소결시 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 빠짐으로써 소결을 촉진시켜 주는 액상의 양이 적기 때문에 결정립의 성장이 조성 A에 비해 부진하였기 때문으로 간주된다.

그림 4는 조성 B를 1350°C에서 1시간 동안 소결한 뒤 1000°C에서 15-240분 동안 2차 열처리한 시편의 전압-전류 특성을 나타낸 결과이다. 전압-전류 비직선성은 2차 열처리 시간이 30분 이상에서 현저하게 나타나기 시작해서 시간이 경과 할수록 breakdown voltage는 감소하는 경향을 보이고 있다. 표 1에는 2차 열처리 시간에 따른 V<sub>1mA/mm</sub> 및 비직선계수  $\alpha$ 의 측정 값을 나타내었다.



<그림 3> 1차 소결된 조성 A와 1000°C에서 2차 열처리된 조성 B의 전압-전류 특성 곡선  
(1st sintering: 1200°C X 1hr)



<그림 4> 조성 B의 2차 열처리 시간에 따른 전압-전류 특성 곡선  
(1st sintering: 1350°C X 1hr)

<표 1> 2차 열처리 시간에 따른 V<sub>1mA/mm</sub> 및 비직선계수의 변화

소결온도 (°C)	2차 열처리(°C X min)	V <sub>1mA/mm</sub>	(1 $\mu$ A - 1mA)
1350	1000 X 15	232	1.6
1350	1000 X 30	833	39
1350	1000 X 45	816	31
1350	1000 X 60	750	45
1350	1000 X 120	700	19
1350	1000 X 240	600	12

## 4. 결론

1. 전압-전류 특성이 거의 ohmic에 가까운 ZnO ceramic에 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 2차 열처리 방식으로 확산시킴으로써 비직선계수가 40이상인 varistor소자를 제조할 수 있었다.
2. 2차 열처리 시간이 길어질수록 V1mA/mm는 감소하였으며 비직선계수는 1000°C에서 1시간 열처리 했을 때  $\alpha = 45$  정도로 가장 크게 나타났다.
3. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 2차 열처리 확산을 이용하여 제조한 varistor소자는 breakdown voltage가 600-830V/mm 정도로서 일반적인 방법으로 제조한 시편에 비해 2-3배 정도 큰 값을 나타내었다.

## 참고 문헌

1. W.G. Morris, Jpn. J. Appl. Phys., 10(6), 736(1971)
2. J. Wong, J. Am. Ceram. Soc., 57(8), 357(1974)
3. L.M. Levinson, ETAL., J. Appl. Phys., 46(3), 1332(1975)
4. L.F. Lou, Appl. Phys. Lett., 36(7), 570(1980)
5. T. Takemura and M. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys., 25(2), 295(1986)