

바리스터의 물성에 미치는 열처리 효과

Effect of Heat Treatment on Properties of Varistors

홍경진*, 민용기*, 오수홍**, 조재철***

(Kyung Jin Hong*, Yong Ki Min*, Soo Hong Oh**, Jae Cheol Cho***)

Abstract

The structure characteristics of varistor of Zn oxide to depend on the breakdown voltage has been investigated to annealing condition by additive material of Sb_2O_3 system. The breakdown voltage that has not doping Sb_2O_3 was 235[V]. ZnO varistors was shown ohmic properties when it's applied voltage was below critical voltage. It was shown non-ohmic properties over critical voltage, because current was increased with decreasing resistance.

High voltage ZnO varistors had high breakdown voltage, but it had bad electrical stability with various surge. Sb_2O_3 was increased non-linear coefficient in ZnO varistors grain boundary.

Key Words : varistor, breakdown voltage, annealing condition, non-ohmic properties, critical voltage

1. 서론

ZnO 바리스터는 대부분 ZnO에 소량의 Bi_2O_3 , CoO, MnO, Cr_2O_3 , Sb_2O_3 등의 산화물들로서 이루어진 반도체 소자이다. ZnO 바리스터는 전압의 변화에 따라 저항이 변하는 성질을 갖는 소자로서 비선형의 전류-전압 특성이 있다.[1~3]

ZnO 바리스터는 N형 반도체인 ZnO 입자를 사이에 인위적인 전위장벽을 형성시켜 임계전압 이하에서는 전자의 흐름이 전위장벽에 의해 제어되고, 임계전압 이상에서는 전위장벽의 양자역학적 터널현상에 의해 전류가 흐르게 되는 소자이다.[4,5]

ZnO 입자의 크기와 분포는 ZnO 바리스터의 임계전압을 결정하는 매우 중요한 역할을 하며, 이는 조

성, 소결온도 그리고 소결시간에 따라 변한다. 전체적인 미세구조는 ZnO 입계 사이의 장벽이 3차원적인 직렬과 병렬의 전기적인 network로 생각할 수 있으며, 이러한 장벽의 특성이 바리스터 비선형 계수의 성질을 좌우한다.[6]

ZnO 바리스터의 입자는 크기 분포가 넓고 불균일하게 분포되기 쉽다. 동일한 제조 조건에서 얻은 바리스터의 경우 전극사이의 Schottky barrier 수의 변화와 전류흐름의 경로(path)가 전극사이의 가장 작은 수의 Schottky barrier를 통하여 일어날 가능성이 있기 때문에 파괴전압의 예측이 어렵다.

바리스터의 입계의 특성은 ZnO의 입자와 2차상의 경계가 첨가제에 의해 소결이 진행되는 동안에 형성된다. 바리스터 입자의 경계면은 전기전도 현상에 관여하며 각각의 입계에서 항복전압은 입계의 2차상에 의존한다. ZnO 피뢰기 소자의 전기적인 특성은 미세구조에 의해 전기적 특성이 영향을 받기 때문에 ZnO 세라믹의 소결특성에 따른 미세 구조 및 미세 구조 특성에 영향을 주는 열처리 조건에 대한 연구도 필요하다.[7]

* : 광주대학교 컴퓨터전자통신공학부
(광주광역시 진월동 광주대학교)

** : 광주기능대학 전기과
(광주광역시 운암동 광주기능대학)

*** : 초당대학교 전자공학과
(전남무안군 무안읍 초당대학교)

본 연구에서는 바리스터 소자를 제작하기 위하여의 첨가제 량과 열처리 조건에 따른 미세 구조를 변화시키면서 바리스터의 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험 및 방법

표 1은 바리스터 제작을 위한 원료분말의 혼합조건이다. 준비된 원료 분말은 일반적인 세라믹 합성법에 의한 고상반응법으로 직경 16mm의 원반형으로 소결하였다.

Table 1. The mixing condition of row materials [mol ratio]

Sample	Powder	[mol ratio]					
		ZnO	Bi ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃
1250[°C] 1hr	Z11	97.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.0
	Z12	96.5	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5
	Z13	96.0	1.0	1.0	0.5	0.5	1.0
1250[°C] 2hr	Z21	97.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.0
	Z22	96.5	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5
	Z23	96.0	1.0	1.0	0.5	0.5	1.0

소결된 ZnO 바리스터는 내부에 존재하는 기공과 표면의 입자의 크기를 고찰하기 위하여 XRD 및 SEM 사진을 분석하였다. SEM에 의한 ZnO 바리스터의 표면을 분석하기 위하여 ZnO 바리스터는 1/1000[HClO₄:H₂O]의 HClO₄ 수용액으로 60[sec] 동안 화학적 에칭을 하였다. SEM 사진을 이용하여 ZnO 바리스터의 결정입자와 입계 영역에서 Sb₂O₃의 첨가량에 따른 스피넬 구조의 분포 정도를 관찰하였다. 또한 열처리 현상에 따라 구조적 특성이 변하여 전기적 특성에 영향을 주기 때문에 전압-전류 특성을 고찰하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 바리스터의 열처리 온도를 결정하기 위한 TG-DTA 특성 분석이다. 중량 감소는 1200~1300°C에서 변화가 있기 때문에 바리스터 제작을 위한 열처리 온도는 1250°C로 설정하였으며 열처리 시간을 1h와 2h로 설정하였다.

그림 2는 첨가물과 열처리 시간에 따른 바리스터의 상(phase)구조를 고찰하기 위한 X-선 회절특성이다. 열처리를 2시간 하였을 때 바리스터의 spinel 구조가 많이 형성되었다. 이는 열처리 시간이 증가함에 따라 ZnO 입자와 spinel 입자의 형성이 복합적으로 형성되었음을 의미한다.

고온에서 소결된 ZnO 바리스터의 입자 크기는 다양하기 때문에 Sb₂O₃에 의해 스피넬 구조가 형성되면서 ZnO 입자의 성장에 영향을 준다.

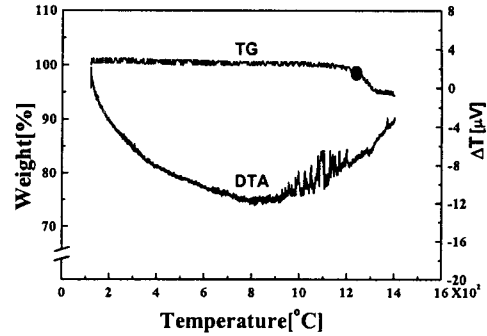
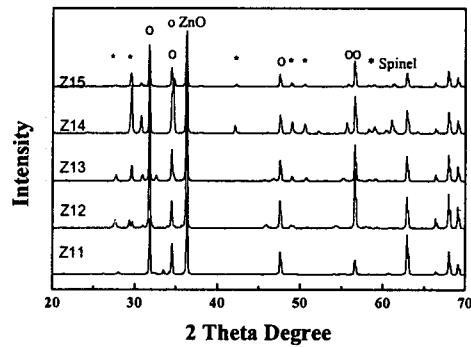
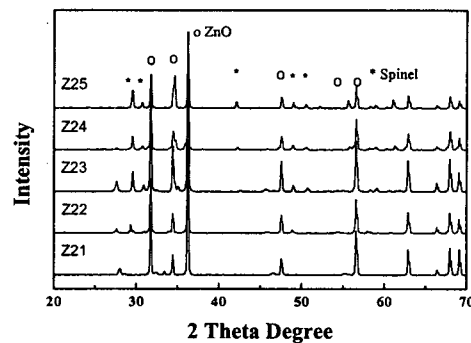


Fig.1. The TG-DTA curve of varistors.



(a) Z1 Systems



(b) Z2 Systems

Fig.2. The X-ray diffraction of ZnO varistors. XRD 분석에서 Sb₂O₃의 증가에 의해서 스피넬상

형성이 전체적으로 증가하였으며, 소결 온도와 소결 시간의 증가에 의존하여 스피넬 상이 미소하게 형성되었다. 스피넬 상은 Sb_2O_3 첨가량 증가와 소결 시간의 변화에 의존하였다. 이와 같은 피크의 증가와 감소는 입자의 크기와 전기 전도 특성과 관계가 있을 것으로 생각된다.

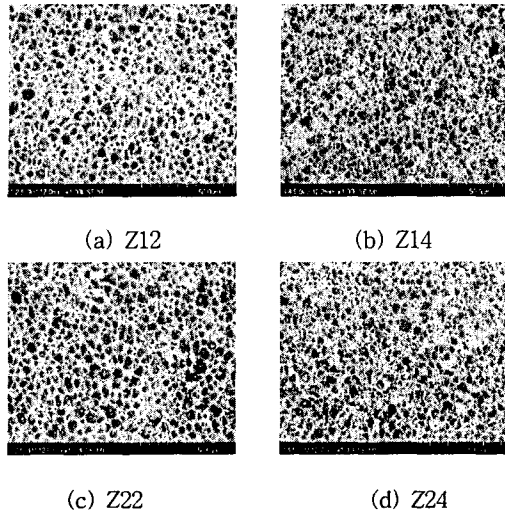


Fig.3. SEM photograph of ZnO varistors.

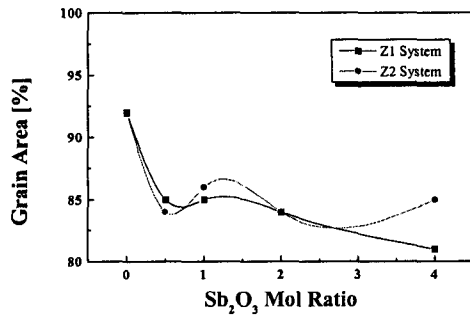


Fig. 4. The grain area of varistors.

그림 3은 바리스터 표면에서 입자의 형상을 관찰하기 위한 표면 구조이다. Sb_2O_3 를 첨가할수록 입자의 주위에 스피넬 구조가 형성되어 ZnO의 입자의 성장을 억제하였다. ZnO의 입자 크기가 작아지면 두께 1[mm]내의 입계의 층수가 증가하므로 바리스터의 전압이 높아질 것으로 생각된다. 또한 X선 회절 결과에서 알 수 있듯이 Sb_2O_3 의 첨가에 의해서 ZnO 바리스터는 스피넬 구조가 형성되었다.

그림 4는 SEM에서 얻어진 표면의 형상을 입자와 입계로 분리하여 입자의 영역을 계산한 그래프이다. XRD와 SEM의 결과와 동일하게 열처리 시간의 증가와 첨가물 량의 증가에 의해 스피넬 입자가 형성되어 입자가 차지하는 영역이 증가하였다.

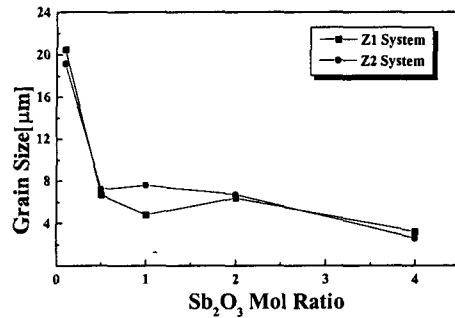


Fig. 5. Grain size of varistors.

그림 5는 열처리 시간과 첨가량에 따른 바리스터의 입자크기이다. 첨가제 량과 소결 시간의 증가에 의해 입자의 크기는 감소하였다. 이는 첨가제 의 량이 증가하면서 스피넬 구조를 형성하게 되어 ZnO 입자 성장을 제어하기 때문이라 생각된다. 이상과 같이 바리스터는 첨가제 량의 증가와 소결 시간의 증가에 의해 입자의 크기가 감소하였다. 소결 시간을 2시간 유지하였던 바리스터의 입자 크기가 작기 때문에 전기적 특성도 양호 할 것으로 사료된다.

4. 결론

첨가제 량과 열처리 시간을 변화하여 바리스터를 제작하고 물리적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

원료 분말의 화학반응은 1250℃에서 발생하였다. 열처리 시간이 증가하는 경우 스피넬 입자의 형성으로 바리스터 내부의 입자크기는 감소하였다.

첨가제 량을 증가시킬수록 ZnO 입자의 크기가 제어되었다. 첨가제 량에 따른 바리스터의 표면에서 입자의 분포도는 스피넬 입자의 형성에 의해 94%에서 83% 정도로 감소하였다. 입자의 크기는 4~20 [μm]로 분포하였다.

참고 문헌

[1] M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc

- Oxide Ceramics," Jpn. J. Jppl. Phys., 10(6), 736-46 (1971).
- [2] T.K. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistors," J. Am. Ceram. Soc., 73(7), 1817 (1990).
 - [3] K. Eda, M. Inada, and M. Matsuoka, "Grain Growth Control in ZnO Varistors using Seed Grains," J. Appl. Phys., 54(5), 2764-2772 (1983).
 - [4] G. D. Mahan, L. M. Levinson, and H. R. Philipp, "Theory of Conduction in ZnO Varistors," J. Appl. Phys., 50(4), 2799-2812(1979).
 - [5] K. Eda, "Zinc Oxide Varistors," IEEE Electrical Insulation Magazine, 5(6), 28 (1989)
 - [6] M. Inada, "Formation Mechanism of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., 19(3), 409-19 (1980).
 - [7] M. Inada, "Microstructure of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Appl., 17(1), 673-77 (1978).