

고전압 애자용 반도체 유약프리트에서의 Magnetite 결정화

이 희 수 · 이 등 인 · 전 병 세
연세대학교 공과대학 요업공학과
(1983년 8월 19일 접수)

Magnetite Crystallization in Semiconducting Glaze Frit for High Tension Electric Insulators

Hee-Soo Lee, Dong-In Lee and Byung-Sei Jun
Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University
(Received August 19, 1983)

ABSTRACT

Semiconducting glaze of iron oxide system for the recent use as high voltage porcelain insulators often showed the tendency of unstable thermal properties. Thus, the development of frit including magnetite was studied to cover the defect. In the experimental process, melted and quenched frits were ground, pelletized and heat-treated at various temperatures in the range of 800-1,300°C for various soaking time within 4 hours, and then crystallized specimens were obtained.

The specimen were studied with optical and electron microscope, DTA, X-ray diffractometer and electrometer. The results obtained were as follows:

- 1) The optimum condition for the crystal growth of magnetite in the frit was the heat-treatment of 1300°C for 3hrs and, in this case, the range of crystal size was 10-11 μ m.
- 2) The activation energy for the crystal growth of magnetite was 21.1 kcal/mole.
- 3) The heat-treatment at 1,250°C and 1,300°C resulted in the good thermal stability and the range of surface resistivity was $3.5 \times 10^4 - 4.0 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ which was adequate to semiconducting frit.
- 4) The conduction mechanism seems to be due to the electron mobility rather than ion mobility and the activation energy for the conduction was 0.07-0.15eV/mole for the heat-treated specimens in the range of 1,250-1,300 C

1. 서 론

반도체 유약은 고전압애자에서 제대로 발생하는 spark discharge 및 electric breakdown 등을 억제하여 다더오와 텔레비죤등에 발생하는 간섭현상을 방지하는 역할을 한다. 반도체 유약은 1940년 중반 Forrest¹⁾ 등이 고전압애자에 시유함으로써 사용되기 시작하였다.

애자소지의 일부분 또는 전표면에 균일하게 시유된 반도체 유약은 자체의 전도성때문에 파우더를 효과적으로 억제할 수 있으며 합성 미소관 전류를 흡수시켜 지표면을 깨끗하게 해줌으로써, 표면의 습기 등을 제거

하는 건조 효과를 나타내는 등 절류에 의한 충격의 허용도를 넓혀 주게 된다^{2)~7)}.

반도체 유약의 제조는 비전도성 유약내에 전도성 산화물은 첨가시킴으로써 얻은 수 있다. 유약의 surface resistivity은 애자의 기능을 좌우하는 중요 요소로서 적당한 값은 $10^5 \sim 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ 로 보고⁸⁾⁹⁾되어 있다.

다음의 산화물로서는 산화철계, 산화티탄계, 산화석계등이 있으며 본 연구에서는 특히 온도저항계수가, 큰 유약 값인 열적 불안정성의 정형은 보완할 수 있는 안정된 유약의 개발을 위하여 우선 magnetite 결정상을 함유하는 프리트의 개발을 시도하였다. 이를위하여 산

화물의 적정 성분조성 및 magnetite 결정화를 위한 열처리 조건을 변화시켰으며 결정성장도 및 표면비저항 측정으로서 이들의 변화경향을 추적 탐구하였다.

2. 실험

2-1. 출발물질 및 batch 조성

소지는 S에지공장에서 실용하고 있는 생소지로서 대하였다. 유약 제조용 프리트의 batch 조성은 Table 1과 같으며 B_2O_3 , Na_2O 성분은 각각 붕산, 탄산소다로, 기타 성분은 산화물을 시약으로 취하였으며, 모두 1급 시약을 사용하였다. batch 조성은 Russak 보분⁴⁾에서 참고하였으며 전도성 산화물에 대한 조성을 임의로 정하였다.

Table 1. Frit compositions

Sample	unit: mole%					
	SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃
FF-1	65	10	10	5	10	0
FF-2	"	"	"	"	7	3
FF-3	"	"	"	"	5	5
FF-4	"	"	"	"	3	7
FF-5	"	"	"	"	0	10

2-2. 프리트 제조

균일 혼합한 조성물을 25mm ϕ ×10mm의 pellet 상으로 가압성형 하였다. 우선 백금도가나 에서 용융시킨 동일조성의 프리트로 내장한 내화도가나를 프로판가스 가마내에서 1200°C로 예열후 pellet 상 성형편을 여러 번 장입하여 용융시켰다. 대부분 약 1500°C에서 약 1시간 30분 유지시켜, 완전용융시켜 여러 시편으로 성형하였다.

2-3. 시편제작

1) 열팽창성 시험용시편은 graphite 틀에 유입 성형한 다음 절단 연마하여 5mm ϕ ×50mm±0.5mm의 균일한 막대형으로 제작하였다.

2) 결정도 측정을 위하여 용융유리를 수증투입하여 얻은 급냉 프리트를 200mesh 통과로 미분쇄 한다음 2%의 증류수 존재하에 15mm ϕ ×1.5mm인 Pellet 상으로 가압성형(성형압 2000Kg/cm²)하였다. 이 성형물을 소정온도로 열처리 하였다. 이를 절단 연마하여 결정의 미세구조 관찰 및 표면비저항 측정을 위하여 10mm×10mm×1mm의 정사각형 시편을 얻었다. 표면비저항 측정을 위하여 시편의 양면이 평행하도록 가볍게 연마한 다음, 양면에 silver paste를 균일하게 도포시켜 이를 전기가마에서 400°C로 15분간 가열하여 유기용매를 소각시켰다. 시편 양면에 구리선을 부착시켜 측정

시편으로 하였다.

2-4. 결정화 조작 및 결정화 범위,

Siliconit 전기가마 내의 백금판 위에서 열처리 하였다. 가압성형편을 열처리 온도는 800°, 1000°, 1100°, 1200°, 1250°C 및 1300°C의 6종으로 하였고 설정된 최적결정화 온도를 기준으로 하여 유지시간을 1/2, 1, 2, 3 및 4시간의 5종 내에서 선택적으로 변화시켰다.

2-5 시험

1) 열팽창성 측정(TDA)

소지와외 열팽창률 비교 검토를 위하여 시행하였다. 사용기기는 일본 동경입화상회계의 HT형 직독식 열팽창계이며, 승온속도는 5°C/min, 측정범위는 문헌⁴⁾을 참조하여 400°C까지로 하였다.

2) X-선 회절분석

일본 Rigaku 사제의 X-Ray 회절분석장치를 사용하였으며 사용조건은 Ni-filtered Cu-K α radiation 30Kv, 10 mA, scanning speed 2°/min, 2 θ 범위는 25°~65°로 하였다.

3) 표면비저항 측정

Kelthley Instruments Co, 제작의 610C Solid State Electrometer로 측정하였으며, 이때 산출 방법은 접촉 저항을 무시할 경우 표면비저항 ρ 는 다음식으로 산출된다.

$$\rho = RI/d$$

R ; 측정 저항값
 l ; 표면의 길이
 d ; 두전극 사이의 길이

이때 측정온도 범위는 10°~112°C였다.

4) 결정의 미세구조 관찰

미세구조 및 결정도를 검토하기 위하여 Nikon POH-3 빔사현미경 및 Jeol Co. JSM-35/FCS형 SEM을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산화물의 조성에 따른 영향

Fig. 1은 표면비저항 측정 결과이다 이때 열처리 조건은 1200°C에서 2시간 유지시켰다. 프리트 FF-1과 FF-2가 다른 시편에 비하여 같은 온도에서의 값이 전반적으로 작은값을 나타내고있다. 그림에서 보느냐와 같이 표면비저항은 Fe_3O_4 및 Fe_2O_3 함량에 따라 크게 좌우되며 Fe_2O_3 함량에 대하여 Fe_3O_4 치환량이 많아질수록 전 온도 범위에 걸쳐 그 값이 떨어져 있음이 알수있다. Fig. 2는 열팽창계수 측정결과이다. 유약의 완전속성을 위하여 유약이 소지에 대하여 함축응력을 주어야한다. 이를 위하여 유약의 열팽창계수는 소지의 열팽창계수보

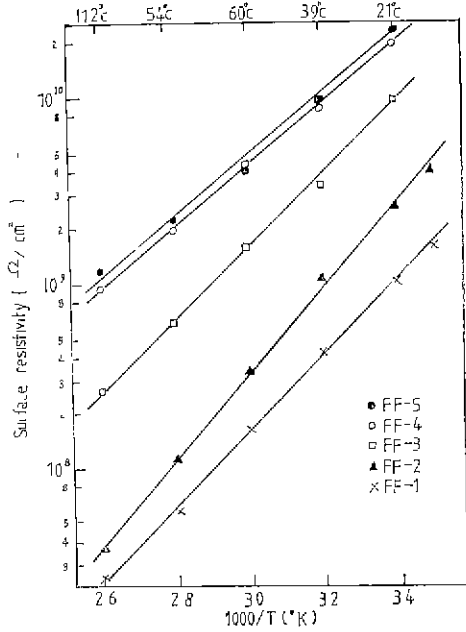


Fig. 1. Surface resistivity vs measured temperature for each samples.

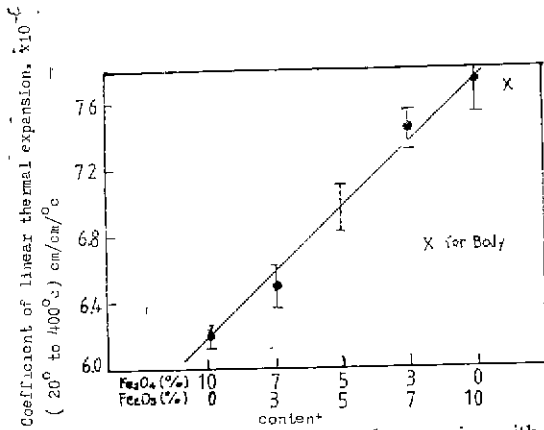


Fig. 2. Coefficient of linear thermal expansion with Fe₃O₄ and Fe₂O₃ content.

다 낮아야 한다. Fig. 2 에서 알수있는 바와 같이 FF-5 시편을 제외한 각 시편은 이러한 조건에 부합됨을 알수있다. 이중에서도 가장 작은값을 가지면서 한편 높은 표면비저항 값을 나타내는 시편 FF-2를 본연구 기본 프리트르 선정하여 결정화 과정을 추궁하였다.

3-2. 열처리 조건에 따른 결정성장 변화.

결정화를 위한 열처리 조건 변화에 따른 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 3, 4 에 도시 하였다. 유지시간을 일정하게 하고 열처리 온도를 상승시키면, 또는 열처리

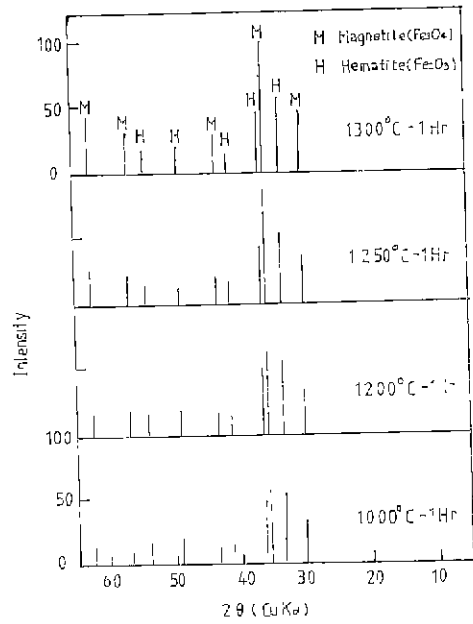


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Frit FF-2 crystallized at various soaking temperatures.

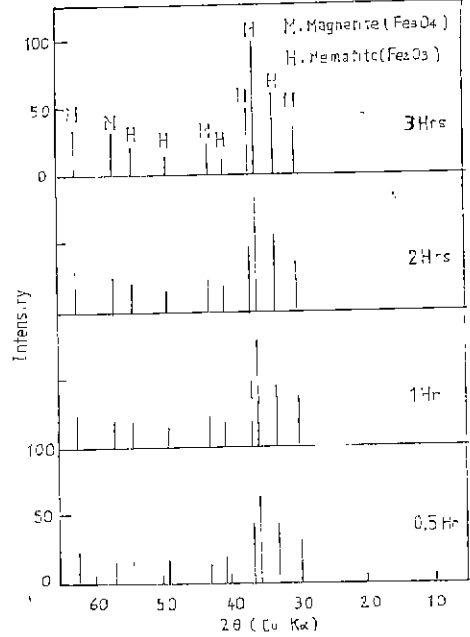


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Frit FF-2 crystallized at 1200°C.

온도를 일정하게하고 유지시간을 증가 시키면, 두경우 모두 magnetite 의 주 peak 의 세기는 커지고 있는데 반하여 hematite 의 주 peak 는 상대적으로 조금씩 감소하는 경향을 보이고 있다. 특히 magnetite 의 주 peak

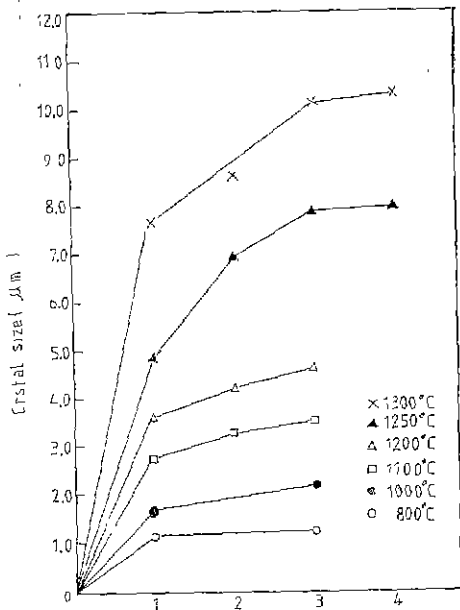


Fig. 5. Magnetite crystal growth in Frit FF-2.

의 세기에 대한 변화 경향은 반사현미경 관찰 결과를 도식한 Fig. 5 로서 잘 나타나고 있다.

Fig. 5 에서 보면 1200°C 이하에서는 1시간 이후 완만한 성장을 나타내고 있는 반면 1250°C 이상에서는 급격한 성장을 하고 있다. 이 범위에서 유지시간이 3시간일때까지는 급격히 결정이 성장되고 있으나 이후 성장이 완만해지고 있다. 이는 소온도하에서 어떤 열처리 시간을 기준으로 이들 곡선의 기울기가 감소하는 것은 결정성장이 작열처리 온도에 따라 한정된 크기에 접근한다는 것을 나타낸다. 이와같은 현상은 Swift 보고²⁾와도 일치되고 있다. 즉 Fe 이온의 농도가 충분할 동안은 일정한 열처리온도하에서의 결정화율은 거의 일정하나, 한편, 성장되는 magnetite 결정이 증대됨에 따라 주위의 Fe 이온의 농도가 점차 소모하게 되면 비례적으로 이온 확산을 위한 소요 시간이 점차 길어지게 되며, 극단적으로 성장되는 결정주위에 Fe 이온이 존재하지 않게 될 때에는 이 mechanism에 의한 결정성장은 더 이상 일어나지 않게 된다.

반응물과 열처리 온도에 따른 결과를 Fig. 6 에 도식하였다. 이때 반응물 정수 K는 다음과 같은 관계식으로 산출한다⁴⁾.

$$x = Kt^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

여기서 x : 결정의 크기 (μm), t : 시간 (min)

Fig. 6 에서 각 점의 연결선의 기울기로부터 구한 결

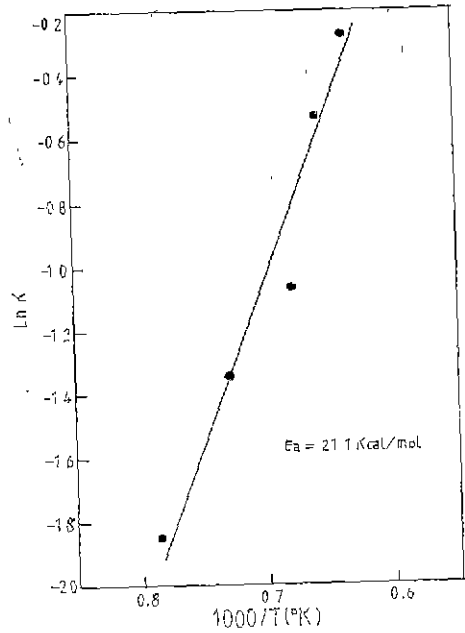


Fig. 6. $\ln K$ vs $\frac{1}{T}$ for crystal growth in Frit FF-2.

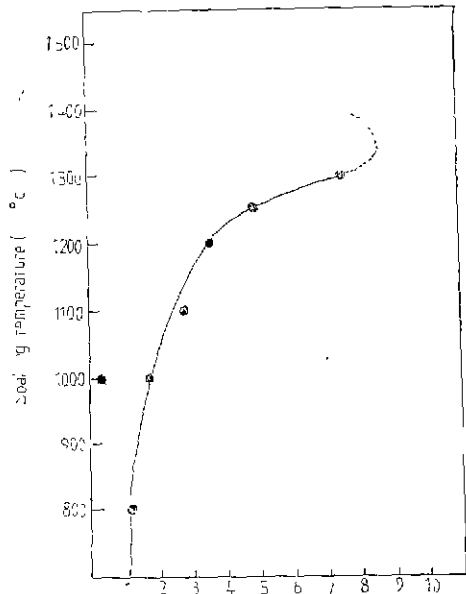


Fig. 7. Effect of temperature on rate of crystal growth in Frit FF-2.

정성장에 대한 활성화 에너지의 값은 21.1Kcal/mole 이다.

Fig. 7은 각 열처리 온도에 있어서 시간에 따른 결

경성장률($\mu\text{m/hr}$)을 보기 위한 목적으로 Fig. 5에서 열처리 유지시간을 1hr.로 하였을때의 결정의 크기 기준으로 하여 plot 한 그림이다. 그림에서 보면 1200°C 이하에서는 거의 비슷한 성장률을 나타내고 있으나 그 이상의 온도에서는 급격히 증가하며 1300°C 에서는 $7\mu\text{m/hr}$ 의 결정 성장률을 보이고 있다. 그러나 1350°C 이상의 온도에서는 성장률이 점차 감소될 것으로 예상 되는데 이는 용융된 프리트가 백금판에 완전 용착되어 시편 제작이 불가능하므로 확인 하지는 못하였다. 그러나 Fig. 5에서 알 수 있는바와 같이 1300°C 에서, 3시간 유지할때나 4시간 유지할때나 어느 경우든 결정의 크기는 거의 일정하다는 점으로 보아, 1350°C 를 전후하여 프리트의 용융과 아울러 이때까지 성장되었던 결정은 도리어 점차 비정질화하기 시작한다고 생각됨으로 위와 같은 예상을 할수있을 것으로 본다.

3-3 열처리 조건에 따른 표면비저항 변화.

열처리 온도 변화에 따른 표면비저항 측정 결과를 Fig. 8에 도시하였다. 그림에서 보는바와 같이 1000°C , 1100° 및 1200°C 에서 처리된 시편은 측정온도 변화에 따라 비저항이 거의 영향을 받지 않고 대체로 비슷하였다. 이는 그들 온도 범위내에서 각 시편에 생성된 magnetite의 결정도가 표면비저항에 큰 영향을 미치지

못하기 때문인것으로 생각된다. 한편 1250°C 이상의 온도에서는 표면비저항값이 현저히 지하되어 결국 전기전도도가 증가됨을 알 수 있으며 이때 측정 온도에 다른 표면비저항의 변화율은 저온때에 비하여 완만하다. 이는 온도저항계수가 심하지 않기 때문이며 결국 magnetite 결정의 크기 및 분포가 반도체 유약으로서 알맞는 전도도를 가지고 있다는 것을 의미한다.

Fig. 9는 일정한 열처리 온도하에서 유지시간 변화에 따른 표면비저항 측정 결과이다. 1250°C 및 1300°C 에서 표면비저항의 값은 모두 $3.5 \times 10^4 \sim 4.0 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ 범위내에 있다. 이는 여러 논문에서⁹⁾¹⁰⁾ 고압애자용 반도체 유약의 표면비저항은 $10^5 \sim 10^8 \Omega/\text{cm}^2$ 범위에 있다는 내용과 비교해 볼 때 FF-2의 결과치는 만족할만한 것으로 볼 수 있다. 이 결과는 Fig. 5에서 볼수있는 결정 크기와 밀접한 관계를 갖고 있음을 보여주고 있다. 결국 표면비저항은 magnetite 결정의 결정도 및 크기에 지배적인 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있다.

한편, 측정온도 상승에 따른 표면비저항의 감소 현상은 다음 논문⁹⁾¹⁰⁾ 내용과 부합 된다고 볼 수 있다.

즉, 프리트의 전도기구는 이온의 이동성 보다는 current carriers 인 전자에 의한 것으로서, 측정온도가

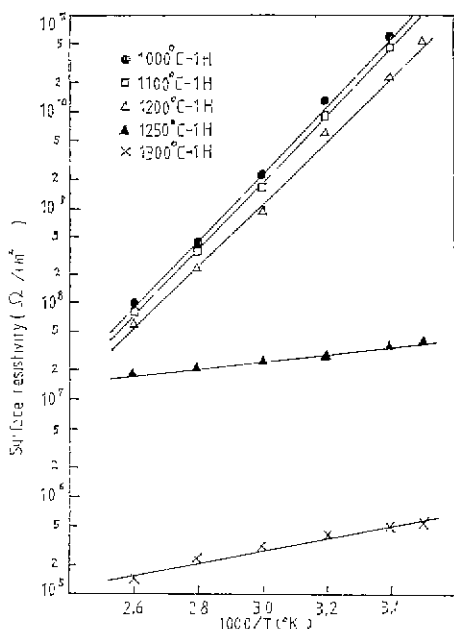


Fig. 8. Surface resistivity vs temperature for Frit FF-2.

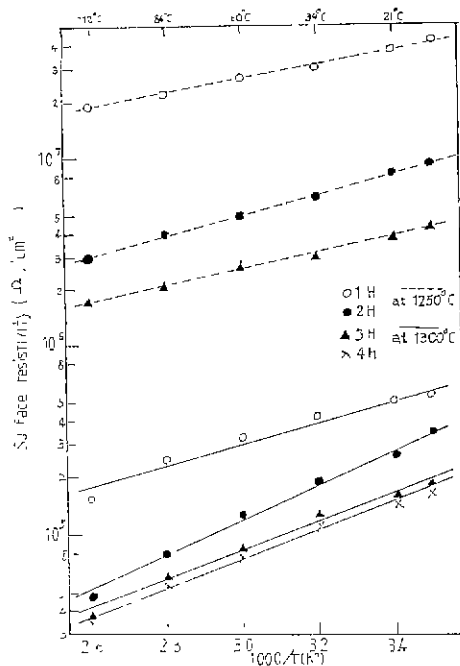
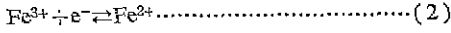
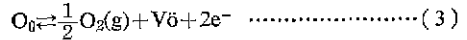


Fig. 9. Surface resistivity vs crystallization time for Frit FF-2.

상승하면 전자의 이동도 활발해진다. 이 전도기구에 의하면 본 연구에서 열처리 된 프리트 시편에 함유된 spinel 상의 ferrite로부터 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 들은 유리 성분 내에 포위된 상태로 존재하고 있으며 이때 carrier는 철이온들의 3d 궤도에 있는 electron hole들로서 온도가 증가함에 따라 더 많은 전자들이 전도대로 들어갈 수 있기 때문에 전기 전도도가 증가하게 된다고 볼 수 있다. 프리트내의 Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 은 다음 관계를 이룬다.



(2)식에서와 같이 Fe^{3+} 의 환산이 일어날 경우 Lattice oxygen의 vacancy가 동시에 생겨 다음과 같은 disorder에 의해 carrier 농도가 증가 한다고 보고¹¹⁾되어있다.



여기서 e^- : 음전하 carrier 인 electron

V_0 : 양전하 carrier 인 oxygen vacancy.

(3)식에 따라 oxygen vacancy가 형성될때 Fe^{3+} 의 환산은 쉽게 일어나게 된다. 결국 lattice oxygen의 vacancy 형성은 electron donor이며 lattice Fe^{3+} 환산은 electron acceptor로 작용된다고 볼 수 있다.

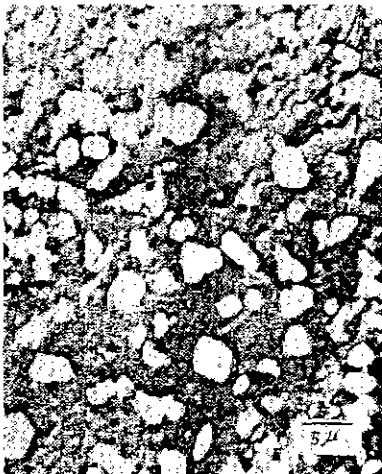
Table 2는 각 열처리 온도 및 시간에 따라 측정된 표면 비저항에 의해서 계산 되어진 전도도를 위한 활성화 에너지값이다. 이 표에서 보는 바와 같이 온도가 높아짐에 따라 값이 작아짐으로 전도도가 커진다는 것을 알 수 있다. 한편 유거시간에 따라서는 큰 변화가



(A) at 1000°C



(B) at 1200°C



(C) at 1250°C



(D) at 1300°C

Fig. 10. SEM photographs of Frit FF-2 heat treated at various soaking temperature for 1hr

었다.

3-4 미세구조

SEM에 의한 미세구조 사진은 Fig. 10과 같다. 그림에서 밝은 입자들이 magnetite 결정상이며 열처리 온도가 높아질수록 결정상이 커지고 결정분포는 소하게 되고있다.

한편 그림내에는 hematite 결정상이 일부 포함되어

Table 2. Activation energy for conduction at various temp. and soaking time in Frit FF-2.

temp. (°C)	Activation energy (eV/mole)			
	1 hr	2 hrs	3 hrs	4 hrs
1000	0.70	—	—	—
1100	0.69	0.67	0.65	—
1200	0.66	0.60	0.46	—
1250	0.07	0.11	0.09	—
1300	0.14	0.18	0.15	0.15

있는데 이들은 반사현미경하에서 시편을 회전시킴에 따라 간접색이 변하고 색깔이 좀더 밝은 점등의 분별법¹²⁾에 따라서 구별이 가능하였으며 그 양은 매우 적은 상태였다.

그림의 (C), (D)에서 결정상의 부피(여기서는 면적)는 약 8~10%경도로 나타났으며 이는 반도체 유약의 전도도는 전도성상의 부피가 8~11%내에서 적합하다는 보고⁷⁾내용과 일치된다.

4. 결 론

Magnetite 결정이 함유된 고전압 애저용 반도체 유약의 개발에 관한 본 연구 범위에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 프리트내의 magnetite 결정성장의 최적 열처리 조건은 1300°C에서 3시간 유지때이며 이때 결정의 크기는 10~11 μ m이다.
- 2) 결정 성장을 위한 활성화 에너지는 21.1Kcal/mole이다.
- 3) 1,250°C와 1,300°C로 열처리 하였을 때 열안정성이 양호하였으며 이때 표면비저항값의 범위는 반도체 프리트로서 적합한 $3.5 \times 10^4 \sim 4.0 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ 이다.

4) 전기전도기구는 전자의 이동에 의하는 것으로 추상되며, 전도를 위한 활성화 에너지는 1250°~1300° C범위에서 열처리된 시편에 대하여 0.07~0.15eV/mole이다.

참 고 문 헌

- 1) C. W. Marshall and J. S. Forrest, Brit. Pat. 527, 357, (1940)
- 2) D. H. Lucas, "Properties of Semiconducting Ceramic Glaze", *Brit. J. Appl. Phys.* 3 (9) 293-96 (1952)
- 3) C. H. W. Clark, R. B. Turner, and D. G. Powell, "Properties of Conducting Glaze Based on TiO₂", *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 60 (5) 330-42 (1961)
- 4) M. A. Russak ad M. G. McLaren, "Development of a Semiconducting Glaze for High Tension Porcelain Insulators," *Amer Ceram. Soc. Bull.* 52 (3) 271-75 (1973)
- 5) C. H. W. Clark, "Radio Interference from High Voltage Insulators," *Elec. Rev.* 23 (10) (1959)
- 6) D. G. Powell, "Semiconducting Glazes for High Voltage Insulators," *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 52 (8) 600-03 (1973)
- 7) D. B. Binns, "Conducting-Glazes: I, Properties of Glazes Based on Iron Oxides," *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* 70 (7) 253-63 (1971)
- 8) H. Fukui and N. Higuchi, "Semiconducting Glaze Insulators," *Bull. Ceram. Soc. Jap.* 11 (10) 905-10 (1976)
- 9) H. R. Swift, "Some Experiments on Crystal Growth and Solution in Glasses," *J. Amer. Ceram. Soc.* 30 (6) 165-69 (1947)
- 10) H. H. Hausner, "Semiconducting Ceramic Materials," *J. Amer. Ceram. Soc.* 30 (9) 290-96 (1947)
- 11) K. H. Kim, K. H. Yoon, Y. B. Kim and J. S. Choi, "Electrical Conductivity of Pure and Nickel Doped α -Ferric Oxide," *J. Nat. Sci. Res. Ins.* (7) 39-46 (1981)
- 12) C. Schoutem, "Table 7a, 7b, "Determination Table for Ore Microscopy," Elsevier Publishing Co. INC., P. 83, 90 (1962)