

## 種結晶法을 이용한 低電壓 ZnO 배리스터의 製造 및 電氣的 特性

김승구 · 오재희

인하대학교 무기재료 공학과

(1988년 7월 14일 접수)

---

### Preparation of Low Voltage ZnO Varistor Using Seed Grain Method and Its Electrical Properties

Seung-Gu Kang and Jae-Hee Oh

Dept. of Ceramic Engineering, Inha University

(Received July 14, 1988)

#### 요 약

種結晶法을 이용한 저전압 ZnO 배리스터를 합성하기 위하여 ZnO 種結晶의 제조조건을 확립하고, 소결온도와 種結晶의 크기 및 첨가량이 배리스터 특성과 미구조에 미치는 영향을 구명하였다.

ZnO 種結晶제조시, BaCO<sub>3</sub>첨가량이 1 m/o 일때 평균 크기가 160 μm 의 큰 입자를 얻을 수 있었으며 물중탕에 의한 입자추출도 용이하다.

種結晶을 배리스터 조성분말에 넣어 소결하면 異常粒子成長이 일어나 배리스터전압이 크게 감소되지만, 첨가량이 5 w/o 이상이 되면 오히려 배리스터전압은 점차 증가한다.

75~106 μm 크기의 種結晶을 사용하여 비교적 저온인 1200~1250°C 의 소결온도에서 배리스터전압이 19 V/mm, 非直線指數 α 값이 12 정도인 저전압 배리스터를 얻었다

#### ABSTRACT

ZnO low voltage varistor was obtained by varying a) the amount of seed grains, b) the size of seed grains, and c) sintering temperature. Also, the optimum condition for fabricating the ZnO seed grains was studied.

Large ZnO seed grains were obtained by washing a ZnO sintered body containing 1 m/o of BaCO<sub>3</sub> in boiling water.

When the seed grains were added, abnormal grain growth occurred, and the varistor voltage sharply decreased. However, when more than 5 w/o of seed grain content was added, the varistor voltage gradually increased.

When 10 w/o seed grains of 75~106 μm were added and sintered for 2 hours at 1200 to 1250°C, low voltage varistor properties with  $V_{1\text{ mA/mm}}$  of 19 V/mm and nonlinear exponent ( $\alpha$ ) of 12 occurred.

## 1. 서 론

전류가 진압에 비례하지 않는 비오姆성 현상(nonohmic phenomenon) 중, 진압증가와 더불어 저항값이 감소하는 성질을 이용한 배리스터는 電壓安定化, 過電壓吸收, 避雷器 등에 응용되어 왔다. ZnO-varistor는 1968년 Matsuoka<sup>1)</sup>가 ZnO에 미량의 첨가물(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 넣어 非直線指數( $\alpha$ )가 약 50에 이르는 것을 제조함으로써 상업화되었다.

ZnO 배리스터의 미세구조는 비저항이 10 Ωcm 정도의 반도체인 ZnO 입자와 10<sup>18</sup> Ωcm 정도인 고저항의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 주 성분상 입계층으로 이루어져 있으며, 진압이 가해질 때 진압은 입계에 집중되어 입계진압(배리스터 전압) 이상이 걸리면 입계층이 진기적으로 항복하여 급전류가 흐르게 된다고 알려져 있다.<sup>1,2)</sup> 따라서 배리스터진압은 전극사이에 존재하는 입계의 직렬갭수에 비례하게 되어 1개의 입계장벽이 갖는 배리스터진압( $\approx 3V/\text{grain boundary}$ )<sup>3,4)</sup>과 입계갭수와의 곱으로 나타낼 수 있으며, 결국 입자크기와 배리스터진압은 반비례 관계가 된다.

최근 전자기기의 트랜지스터화, IC화, LSI화 등에 의해 회로진압이 저진압화됨에 따라 저진압영역을 대상으로 하는 배리스터가 매우 주목을 받고 있다. 저진압 배리스터를 제조하기 위하여는 ZnO 입자를 크게 성장시켜 전극사이의 입계수를 줄이는 것이 필요하지만 단순히 소결온도만을 높임으로서 ZnO 결정입자를 성장시키는 것은 첨가산화물의 고온증발에 따른 배리스터 특성의 저하가 큰 문제로 된다.<sup>1,5)</sup> 이를 해결하기 위해 미리 제조한 100 μm 정도의 ZnO種結晶粒자를 배리스터 組成粉末과 섞어 소결시킴으로서 異常粒子成長(abnormal grain growth)을 유도하여 입자를 크게 성장시키는 방법이 보고되고 있다.<sup>6)</sup>

본 연구에서는 ZnO에 BaCO<sub>3</sub>를 첨가하여 種結晶粒자를 제조할 때, 평균크기가 가장 큰 種結晶을 얻을 수 있고, 물중탕으로 입자추출이 용이한 BaCO<sub>3</sub>의 최적 첨가량을 찾고자 하였으며, 소결체내의 입계성분을 주사전자현미경 및 에너지분산광기로 구명하였다.

한편, 種結晶粒자를 첨가한 저진압 배리스터와 첨가하지 않은 배리스터의 소결온도에 따른 전기적 특성을 조사하여 비교 검토하고, 그 결과를 각각의 미구조와 관련시켜 해석하였다. 또한 첨가한 種結晶의 첨가량 및 크기가 배리스터특성과 미구조에 미치는 영향도 연구하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편 제조

種結晶粒자의 제조과정과 種結晶粒자를 이용한 저진압 배리스터의 합성과정을 Fig.1에 나타내었다. 먼저 種結晶의 제조공정을 보면 다음과 같다.

ZnO(Wako, 1st grade)분말에 BaCO<sub>3</sub>(Kanto, 1st grade)을 0.5 m/o~3 m/o 넣고 agate mortar로 5시간 습식혼합하여 800°C에서 2시간 하소한 후 다시 agate mortar로 5시간 분쇄 및 혼합하였다. 이 분말을 600 kg/cm<sup>2</sup>로 가압성형하여 두께 5 mm, 지름 25 mm의 성형체를 만든 후, 10°C/min의 승온속도로 1400°C까지 올려 10시간 소결시켰다. 이 소결체를 증류수로 15시간 물중탕하여 입계에 석출된 BaO를 녹여내고 순수한 ZnO 결정입자를 추출한 뒤, 체로 걸러서 원하는 크기의 種結晶粒자를 얻었다.

種結晶을 이용한 저진압 배리스터의 합성방법은 다음과 같다.

입경이 1 μm 이하의 미세한 ZnO 분말에 첨가제로서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Junsei, 1st grade) 1 m/o와 CoO(Kanto, GR grade), MnO<sub>2</sub>(Kanto, 1st grade), TiO<sub>2</sub>(Junsei, 1st grade), SnO<sub>2</sub>(Alpha, GR grade)를 각각 0.5 m/o씩 넣고 agate mortar로 5시간 습식혼합하여 800°C에서 2시간 하소한 후 다시 agate mortar로 5시간 분쇄 및 혼합

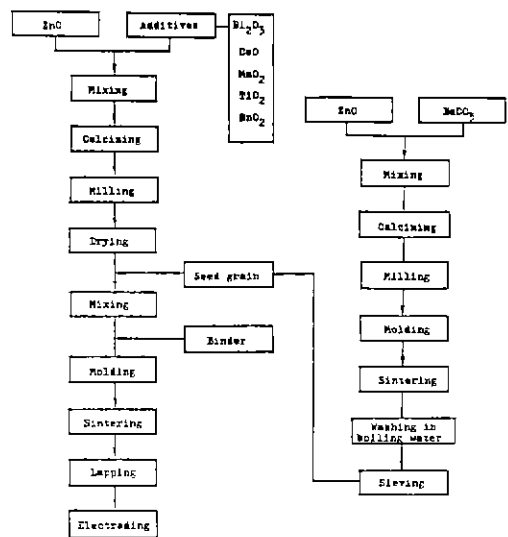


Fig.1. Procedure of sample preparation.

하여 이를 배리스터 조성분밀로 하였다.

이 분밀을 미리 제조한 種結晶과 함께 1시간 혼합한 후 여기에 5w/o의 P.V A 수용액을 5w/o 가하고 600 kg/cm<sup>2</sup>으로 가압성형하여 두께 1.5mm, 지름 12mm의 성형체를 만든 다음, 110°C에서 24시간 이상 충분히 건조하였다.

건조된 성형시편을 1150°C~1400°C 온도범위에서 50°C 간격으로 2시간씩 유지시켜 소결한 뒤, 600°C까지 로내에서 냉각시킨 후 600°C에서 시편을 로밖으로 꺼내어 상온까지 자연냉각시켰다.

2.2 전압-전류 특성 측정

각 소결체의 전압-전류 특성을 측정하기 위하여 두께가 1mm 되도록 600 mesh의 SiC 연마지로 표면을 연마한 후, 알콜로 씻어 시온용 은전극을 마르고 도선을 부착하여 측정하였다.

전압을 걸어주는 방법은 배리스터소자의 자체저항에 의한 발열을 막기 위하여 단일필스를 사용하였으며, 펄스폭은 10m·sec로서 1초당 한번씩 가해지도록 하였다

배리스터의 전압-전류 관계식은

$$I = (V/k)^\alpha$$

로 나타낼 수 있다.<sup>1)</sup> 여기서 V는 배리스터에 기해진 전압, I는 캐리스터에 흐르는 전류, k는 배리스터 특성에 따르는 상수, α는 비오姆성의 정도를 나타내는 非直線指數이다. 2개의 서로 다른 전류 I<sub>a</sub>와 I<sub>b</sub>에 대한 전압을 V<sub>a</sub>와 V<sub>b</sub>라 하면, 본 연구에서는 I<sub>a</sub>=10mA, I<sub>b</sub>=1mA에서 측정하였으므로 I<sub>a</sub>/I<sub>b</sub>=10이 되며, 이때 α는

$$\alpha = 1/\log(V_a/V_b)$$

와 같이 2개의 전류값에 대한 전압비로 나타낼 수 있다. 한편 배리스터에 1mA/cm<sup>2</sup>의 전류가 흐를 때의 전압(V<sub>1mA/cm<sup>2</sup></sub>)을 배리스터전압으로 하였다.

2.3 반사현미경 관찰

시편을 수지로 마운팅하고 SiC와 Ćr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 연마한 후 부식액(염산 증류수=1:10)에 5초정도 부식시켜 미구조를 관찰하였다.

평균입자크기는 Gupta와 Coble<sup>2)</sup>이 제안했던 방법과 같이, 사진위에 임의의 직선을 그어 직선과 입계와의 교차점갯수를 센 후 다음식으로 산출하였다.

$$\text{평균입자크기} = \frac{\text{직선길이}}{\text{교차점의 갯수}} \times 1.5$$

이때 직선과 한번 교차했던 입자는 다음 직선과 다시 교차되지 않도록 하였으며 교차점의 갯수는 450개 이상이 되도록 하였다.

2.4 주사전자현미경 관찰 및 에너지분산분광 분석

입체에 석출된 물질과 결정입자의 성분을 분석하기 위하여 시편을 연마한 뒤 금코팅하여 Hitachi X-650 주사전자현미경 및 에너지분산분광기로 관찰하였다. 분석조건은 가속전압 25kV로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 ZnO 種結晶粒子的 성장 및 추출

種結晶입자를 제조할 때 BaCO<sub>3</sub>첨가량이 ZnO 입자성장 에 미치는 영향을 조사하였다. 1μm 이하의 ZnO 미분말에 BaCO<sub>3</sub>를 0.5~3m/o 범위로 첨가한 소결체의 연마면을 반사현미경으로 관찰하여 Fig 2에 나타내었다.

Fig.2를 보면 BaCO<sub>3</sub>를 0.5m/o 첨가했을 때(평균 입자크기 ≈ 130μm)보다 1m/o를 첨가했을 때(평균 입자크기 ≈ 160μm) 더 큰 ZnO입자가 생성되었다. 그러나 첨가량을 2m/o, 3m/o로 증가시키면 입자크기가 다시 감소하여, 두 경우 모두 평균입자크기가 대략 120~130μm었다.

이것은 BaO 액상 생성에 따른 액상소결과, diffusion path에 의존하는 粒界移動度가 동시에 관련되기 때문인 것으로 생각된다. 0.5m/o의 BaCO<sub>3</sub> 첨가시 생성되는 BaO 액상량보다는 1m/o첨가시 생성되는 액상량이 많을 것이고 이 정도의 액상량은 액상소결을 원활히 진행시키고 따라서 ZnO 입자를 성장시키기에 적당한 양이었다고 생각한다

그러나 BaCO<sub>3</sub>첨가량이 2m/o, 3m/o로 증가되면, BaO 액상량도 더욱 증가하게 되어 ZnO 입자가 성장하기 위한 diffusion path가 길어지게 된다. 따라서 粒界移動度가 저하되고 그 결과 입자성장이 억제되어 평균입자크기가 1m/o 첨가된 경우보다 감소된 것이라 생각된다.

이들 소결체의 입체에 생성된 상을 확인하기 위하여 BaCO<sub>3</sub>가 3m/o 첨가된 소결체의 연마면으로 에너지분산분광분석을 행하였다(Fig. 3). Fig. 3(a)의 소결체에 ZnK<sub>α</sub>선 및 BaK<sub>α</sub>선을 mapping 한 결과 입자에는 Zn 성분이, 입체에는 Ba 성분이 존재함을 Fig. 3(b), (c)로 부터 알 수 있었다. BaO의 결정구조는 立方晶系이며 ZnO 결정구조

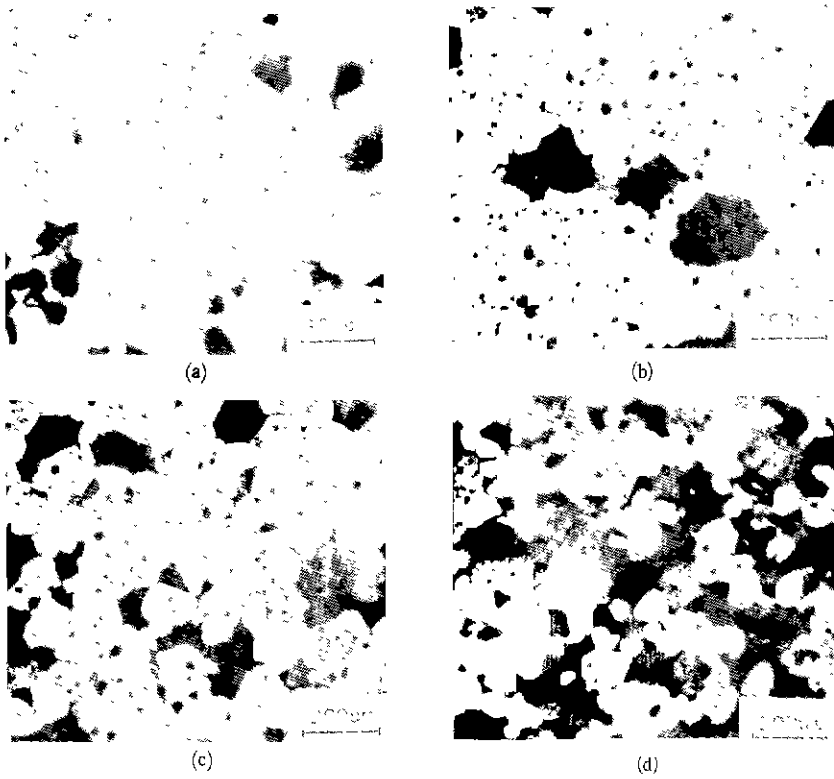


Fig. 2. Optical micrographs of polished surface of ZnO ceramic body with various BaCO<sub>3</sub> content sintered at 1400°C for 10 hours.  
(a) 0.5 m/o BaCO<sub>3</sub>, (b) 1 m/o BaCO<sub>3</sub>, (c) 2 m/o BaCO<sub>3</sub>, (d) 3 m/o BaCO<sub>3</sub>

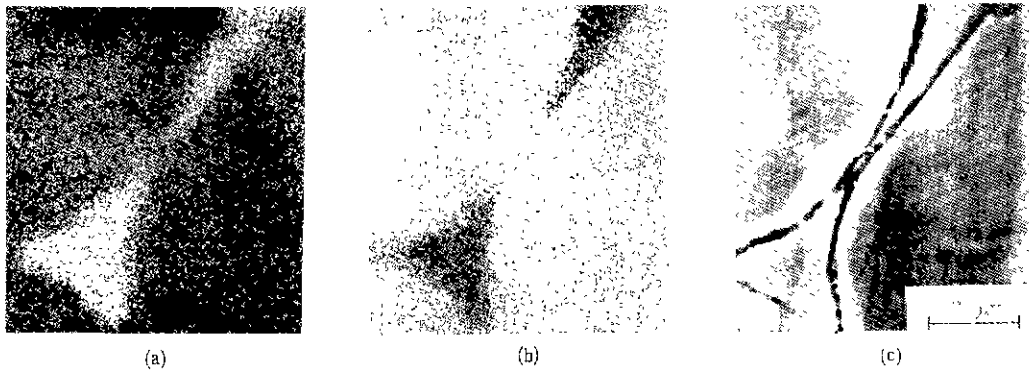
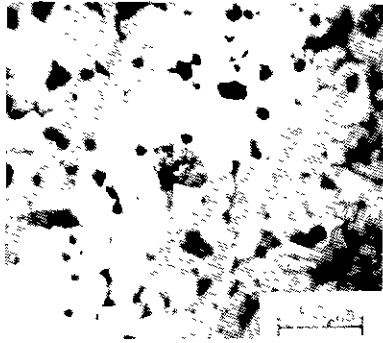
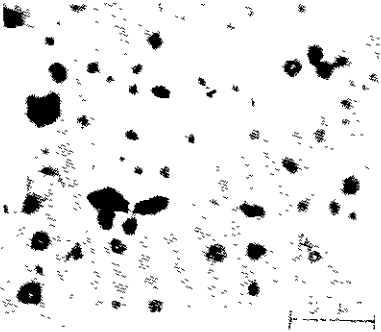


Fig. 3 SEM of ZnO sintered body with BaO and characteristic x-ray images.  
(a) SEM of polished surface, (b) ZnK<sub>α</sub> image, (c) BaK<sub>α</sub> image.

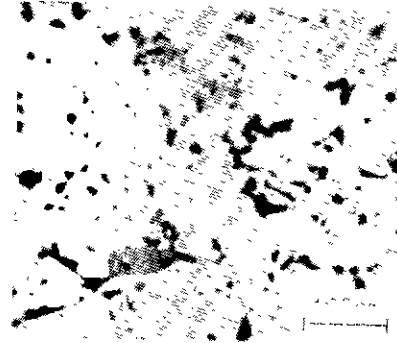


(a) 1150°C

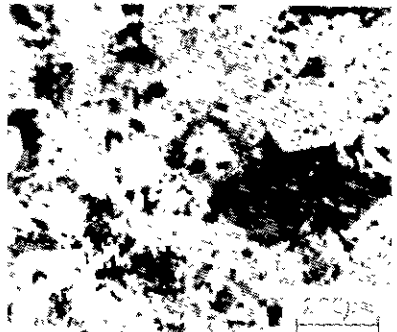


(b) 1400°C

Fig. 4. Microstructures of polished surface of ZnO varistor without seed grains



(a) 1150°C



(b) 1400°C

Fig. 5. Microstructures of polished surface of ZnO varistor with 10 w/o seed grains.

는 六方晶系로서 서로 다를 뿐 아니라  $Ba^{2+}$  이온반경이  $1.34 \text{ \AA}$ 으로  $Zn^{2+}$  이온반경  $0.74 \text{ \AA}$ 보다 매우 크므로 고용체를 형성하기 어려울 것이라 생각된다. 이런 사실로 보아 입계는 BaO로, 결정입자는 ZnO만으로 이루어져 있을 것이라고 판단된다.

Fig. 2의 소결체를 15시간 물증탕하여 수용성인 BaO 입계층을 완전히 용해시키고, 순수한 ZnO 종결정을 얻을 수 있었다. 이때  $BaCO_3$ 가 1m/o 이상 첨가된 시료들로부터 결정입자 추출이 용이하였으므로 본 실험에서는 큰 ZnO 입자가 생성되며 물증탕에 의한 종결정 추출이 용이하다는 점을 고려하여  $BaCO_3$ 첨가량을 1m/o로 정하였다.

### 3. 2 저전압 배리스터의 특성

#### 3. 2. 1 소결온도의 영향

ZnO 종결정粒자를 첨가하여 제조한 배리스터와 첨가하지 않고 제조한 배리스터와의 전기적 특성과 미구조를 각

각 조사하여 비교검토했다.

Fig. 4의 종결정이 첨가되지 않은 소결체의 미구조를 보면, 1150°C에 비해 1400°C에서 소결한 경우 ZnO 입자크기가 증가하지만 異常粒子成長은 일어나지 않음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 5의 종결정이 첨가된 소결체의 미구조를 보면 종결정을 중심으로 異常粒子成長이 일어나 Fig. 4의 경우보다 훨씬 큰 ZnO 입자들이 생성되었음을 알 수 있다.

일반적으로 세라믹스 소결체에서 異常粒子成長은 어떤 한 입자가 주위의 matrix 입자들 보다 많은 면을 가지게 되면 각 면의 곡률은 증가하게 되어 매우 빨리 성장하게 되는 현상이므로<sup>8,9)</sup> 異常粒子成長이 일어나려면 matrix 입자보다 큰 입자가 존재해야 한다.

본 실험에서는 커다란 ZnO 종결정粒자를 미리 제조하여, 이를 배리스터 조성분말에 첨가 소결하므로써 인위적으로 異常粒子成長을 유도한 것이다.

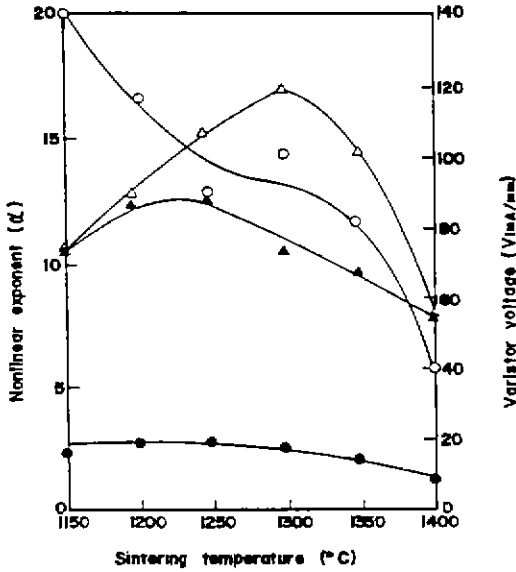


Fig. 6. Effect of sintering temperatures on nonohmic properties of ZnO varistor.

- $\Delta$  :  $\alpha$  } (without seed grains)
- $\circ$  :  $V_{1mA}$
- $\blacktriangle$  :  $\alpha$  } (with 10 w/o seed grain having size of 75~106  $\mu\text{m}$ )
- $\bullet$  :  $V_{1mA}$

Fig. 6을 보면, 種結晶을 첨가하지 않고, 소결온도만을 높이는 방법으로는 배리스터전압이 40 V/mm이하인 소자를 합성할 수 없을 뿐 아니라 1400°C에서 소결한 경우,  $\alpha \approx 5$ 로 크게 감소되었다. 이에 비해 種結晶을 첨가한 소결체의 경우, 전 소결온도 영역에서 배리스터전압이 20 V/mm이하인 낮은 값을 보여 저전압 배리스터특성을 나타내고 있다.

이러한 배리스터전압의 급격한 감소는 Fig. 5의 미세구조를 관찰하면 알 수 있듯이 種結晶첨가에 의해 異常粒子成長이 일어나 커다란 ZnO 입자들이 생성되었고, 이에 의해 소자 두께당 고저항층 입계갯수가 현저히 줄어들어 배리스터전압이 크게 낮아진 것이다.

Morris<sup>10)</sup>는 소결과정중  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 액상소결을 유도하며 냉각시에 이 액상이 고화되어 입계층을 형성하게 된다고 하였으며 이것이 배리스터의 非直線性 특성에 기여하므로 입자크기와 입계층의 두께가 중요한 인자로 된다고 하였다.

Matsuoka<sup>11)</sup>는 소결온도가 낮을 때에는 절연층인 입계의 제 25 권 제 5호 (1988)

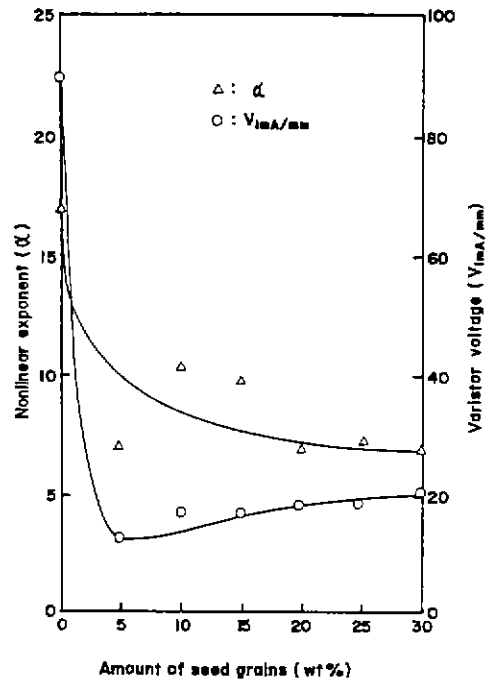


Fig. 7. Effect of amount of seed grains on nonohmic properties of ZnO varistor sintered at 1300°C for 2 hr (seed grain size : 75~106  $\mu\text{m}$ ).

형성이 완전하지 않으므로  $\alpha$  값이 낮아지고, 소결온도가 높아짐에 따라 입계층이 완전히 형성되므로  $\alpha$  값이 증가하나 1350°C 이상에서는 입계층을 이루는 첨가물의 증발로  $\alpha$  값이 다시 감소함을 밝혔다.

Wong<sup>5)</sup>은 ZnO-0.5w/o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 계를 소결할때 1200°C부터  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  증발량이 많아지며 1400°C 이상에서는 대부분의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 성분이 증발되어 소결체의 비저항이 순수 ZnO 값에 가까워짐을 확인하였다.

Morris,<sup>10)</sup> Matsuoka,<sup>11)</sup> Wong<sup>5)</sup>의 연구와 Fig. 4, Fig. 5의 입자성장 및 Fig. 6의  $\alpha$  값의 변화를 연관시켜 고찰하면, 소결온도가 낮을 경우 입자가 크지 않아 입계 길이가 증가하므로 입계면적당  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 성분이 적게되고, 소결온도가 높을 경우 입자가 더욱 성장하여 입계갯수가 감소하므로 입계면적당  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  성분이 증가하였기에  $\alpha$  값이 높아진 것으로 볼 수 있다. 그러나 다시  $\alpha$  값이 최대값을 나타내는 소결온도 이상에서 감소하는 것은 고온소결을 행할 경우, 입자는 크게 성장하지만 코휘발성의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 주성분인 액상의 증발량이 크게 증가하여 소결체의 非直

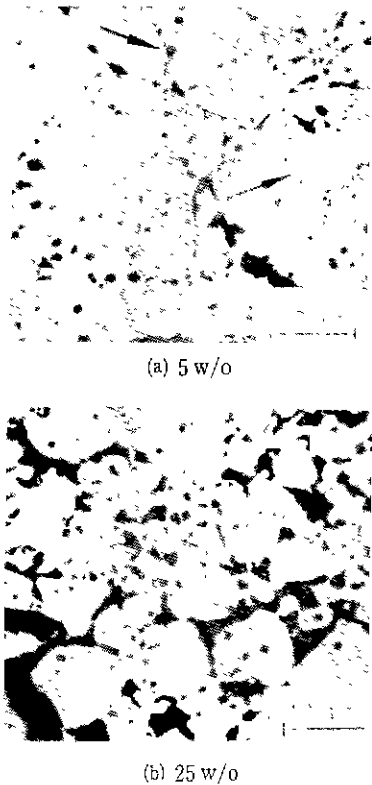


Fig.8. Optical micrographs of polished surface of ZnO varistor with seed grains having size of 75~106 μm sintered at 1300°C for 2 hr.

線性を 저하시키기 때문이다

한편, 種結晶을 첨가한 저전압 배리스터의 경우 α의 최고값이 1200°C~1250°C라는, 種結晶을 첨가하지 않았을 경우 보다 낮은 온도범위에서 나타나고 있다. 이것은 種結晶을 첨가 소결함으로써 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 휘발량이 비교적 적은 1200°C~1250°C에서도 異常粒子成長으로 인한 입계길이 감소로 단위면적당 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>성분이 많은 입계층 형성이 향상되었기 때문이라 생각한다.

種結晶 첨가량과 배리스터특성과의 관계를 나타낸 Fig.7을 보면 種結晶을 첨가하지 않은 경우, 배리스터 전압은 90 V/mm인 반면 種結晶을 5 w/o 첨가한 소결체는 11 V/mm로 크게 감소하였음을 알 수 있다. 이는 Fig.8의 미구조를 보면 알 수 있듯이 5 w/o의 種結晶을 첨가한 소결체의 경우 ZnO 種結晶을 중심으로 異常粒子成長이 일어나 커다란 결정입자들이 생성되었기 때문이다.

그러나 種結晶의 양을 5 w/o 이상 증가시키면 배리스터

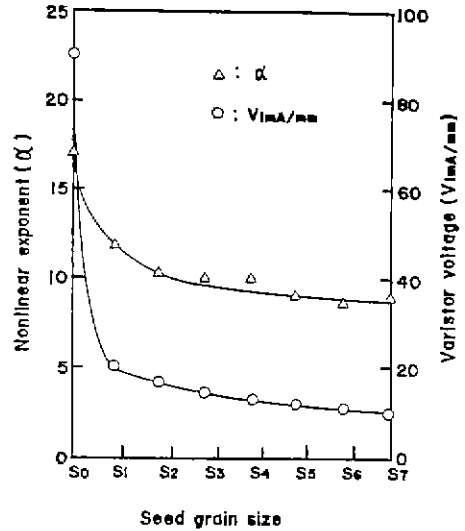


Fig.9. Effect of seed grain size on nonohmic properties of ZnO varistor sintered at 1300°C for 2 hr.

S 0 no added	S 1 45~75 μm
S 2 75~106 μm	S 3 106~125 μm
S 4 125~150 μm	S 5 150~180 μm
S 6 180~212 μm	S 7 212~250 μm

긴압은 오히려 증가하여, 25 w/o가 첨가된 경우, 20 V/mm까지 상승하였는데 이는 異常粒子成長은 거의 일어나지 않고 최종입자크기가 ZnO 種結晶 크기(75~106 μm) 그대로 남아있기 때문이다[Fig.8(b)]. 이러한 현상은 種結晶을 중심으로 異常粒子成長을 하는 경우, 성장입자들이 서로 만나는 곳에서 입자성장이 중지하게 되므로, 種結晶 첨가량이 많을수록 異常粒子成長이 될 matrix 공간이 부족하게 되어 입자성장이 억제되기 때문이다.

異常粒子成長의 초기단계는 粒界移動驅動力이 높아 기공들이 입자내부에 남게 되며 후기단계에서는 입자성장으로 인한 粒界移動驅動力이 감소하여 기공이 계면과 함께 이동하며 입자성장을 지연시킨다.<sup>11)</sup> 이 현상을 Fig.8(a)에서 확인할 수 있다. 화살표가 가르키는 중심부는 기공이 거의 없는데 이는 첨가된 種結晶 자체부위로서 種結晶은 정상입자성장에 의해 생성된 것이기 때문이다. 한편 입자성장초기에 성장된 種結晶부근의 영역에서는 입계이동이 빠르게 진행되었기에 기공이 많이 남아있음을 볼 수 있다. 입자성장 후기에 자란 입체부근 영역에는 기공이 별로 없는데 이는 입체가 기공소멸장소로 기여했기 때문이

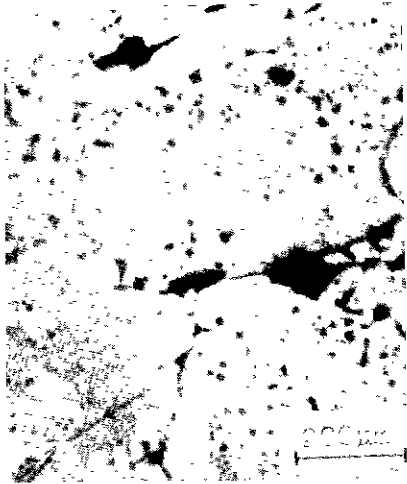


Fig.10. Microstructure of polished surface of ZnO varistor with 10 w/o seed grains having size of 212~250  $\mu\text{m}$ .

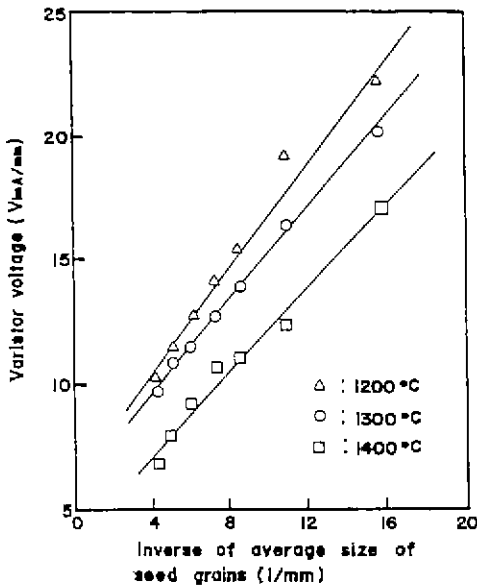


Fig.11. Effect of average grain sizes of seed grains on the varistor voltage at various sintering temperatures (10 w/o seed grain added).

다.

### 3. 2. 3 種結晶 크기의 영향

種結晶의 첨가량은 10 w/o로 일정하게 하고 種結晶의 크기를 변화시켰을 때, 배리스터특성을 Fig.9에 표시하

었다 種結晶의 크기를 증가시키면 배리스터전압이 점차 감소하는 경향을 나타내며, 212~250  $\mu\text{m}$ 인 種結晶을 첨가했을때 9 V/mm까지 저하되었다. 이것은 종결정의 크기가 증가함에 따라 異常粒子成長의 정도도 증가했기 때문인데 특히 212~250  $\mu\text{m}$ 의 종결정을 첨가한 경우 입자크기가 500  $\mu\text{m}$  이상으로 성장하였다(Fig.10).

배리스터전압은 결정입자크기에 반비례하는 것이므로 種結晶크기의 역수와 배리스터전압과는 비례한다. 이 관계를 Fig.11에 나타내었다. 이때 소결온도를 1200°C, 1300°C, 1400°C로 변화시켰을 때의 효과도 함께 표시하였다. 같은 크기의 種結晶을 첨가했다라도 소결온도가 높을수록 소결체의 배리스터전압이 더 낮은 범위에서 민하고 있다. 본 실험에서 사용한 최대크기의 種結晶(212~250  $\mu\text{m}$ )을 첨가하여 1400°C에서 소결을 행하므로써 배리스터전압을 최저 6 V/mm까지 낮출 수가 있었다.

## 4. 결 론

1) BaCO<sub>3</sub>가 첨가된 ZnO 소결체를 물중탕하여 ZnO 種結晶을 추출하였다. BaCO<sub>3</sub>첨가량이 1 m/o일 때 평균입자크기가 160  $\mu\text{m}$ 의 큰 ZnO 種結晶粒자가 생성되었으며, 물중탕에 의한 입지추출도 용이하였다.

2) 크기가 75~106  $\mu\text{m}$ 인 種結晶粒자를 5 w/o 첨가하여 1300°C에서 소결시키면 異常粒子成長이 일어나 배리스터전압이 11 V/mm로 크게 저하되지만 5 w/o 이상을 첨가하면 異常粒子成長이 억제되어 배리스터전압은 다시 증가하였다.

3) 種結晶을 첨가하지 않은 배리스터의 경우  $\alpha$ 의 최고값이 소결온도 1300°C에서 나타났으나 크기가 75~106  $\mu\text{m}$ 인 種結晶을 10 w/o 첨가한 배리스터는 異常粒子成長에 의해 비교적 저온인 1200°C~1250°C의 소결온도에서  $\alpha$ 의 최고값을 나타내었으며 이때 배리스터의 전압은 19 V/mm로 저전압 배리스터의 특성을 보였다.

4) 種結晶 크기를 증가시키면 異常粒子成長도 현저히 진행하여 특히 212~250  $\mu\text{m}$ 의 種結晶을 10 w/o 첨가, 1400°C에서 소결한 경우 500  $\mu\text{m}$  이상의 커다란 입자가 생성되었으며 이때 배리스터전압은 6 V/mm로 매우 낮은 값이었다.

## REFERENCES



1. M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of ZnO Oxide Ceramics", *Japan. J. Appl. Phys.*, **10**(6), 736 (1971).
2. L. M. Levinson and H. R. Philipp, "The Physics of Metal Oxide Varistors", *J. Appl. Phys.*, **46**(3), 1332 (1975).
3. W. G. Morris, "Physical Properties of the Electrical Barriers in Varistors", *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**(4), 926 (1976).
4. P. R. Emtage, "The Physis of Zinc Oxide Varistor", *J. Appl. Phys.*, **48**(1), 4372 (1977).
5. J. Wong, "Sintering and Varistor Characteristics of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics", *J. Appl. Phys.*, **51**(8), 4453 (1980).
6. K. Eda, M. Inada and M. Matsuoka, "Grain Growth Control in ZnO Varistors Using Seed Grains", *J. Appl. Phys.*, **54**(2), 1095 (1983).
7. T. K. Gupta and R. L. Coble, "Sintering of ZnO, I, Densification and Grain Growth", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **51**(9), 521 (1968).
8. W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, London (1976), pp.452~468.
9. W. D. Kingery, *Ceramic Fabrication Processes*, 4th Ed., The MIT Press, Cambridge, Massachusetts (1968), pp.127~129.
10. W. G. Morris, "Electrical Properties of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **56**(7), 360 (1973).
11. W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, London (1976), pp.489~490.