

論文 90-27-3-13

## 2차 Seed Grain을 사용한 ZnO 바리스터의 제조 (Fabrication of ZnO Varistor Using Secondary Seed Grains)

金 亨 柱\*, 馬 在 坪\*, 白 壽 鉉\*

(Hyung Joo Kim, Jae Pyung Mah, and Su Hyon Paek)

### 要 約

1차와 2차 Seed grain을 제조하였다. 보다 큰 grain size를 갖는 1차 seed의 제조 조건은 2.0mol. %의 BaCO<sub>3</sub> 첨가와 10시간의 소결이었다. 가장 큰 2차 seed를 얻을 수 있는 1차 seed의 첨가량이 3wt. %로 나타나서, 전통적 방식으로 제조된 바 있는 저전압용 바리스터계에 이를 첨가하여 저전압 ZnO 바리스터를 제조하였다. 이와 같은 조건하에서 제조된 바리스터는 대개 10V/mm의 항복전압과 15~22의 비선형지수를 나타냈다.

### Abstract

We fabricated primary and secondary seed grains. Primary seed grains having larger grain size were obtained under the conditions that were 2.0 mol. % BaCO<sub>3</sub> and 10 hours sintering. The amount of primary seed grain that yield the largest secondary seed grain was chosen as 3 wt.% and we fabricated the low voltage varistors which were jointed the low voltage-oriented ZnO varistor system made by conventional method with the secondary seed grains. As a result, the ZnO varistors under those conditions showed approximately 10 V/mm of nonlinear resistance and 15-22 of nonlinear exponent.

### I. 서 론

모회로에 병렬로 연결되어 surge protection 기능을 발휘하는 전자요업소자인 바리스터(varistor)는 1970년대 초에 Matsuoka가<sup>[1]</sup> ZnO에 미량의 금속산화물들을 첨가하여 성능을 현저히 개선시킨 바 있으며, 근자에는 저전압 회로의 발달에 따른 저전압용 바리스터의 필요성이 점점증하고 있다.

저전압용 바리스터는 전통적인 소결 방식이나<sup>[2,3]</sup> 2중소결에 의한 seed grain 방법으로<sup>[4]</sup> 제조할 수 있는데, 후자의 경우 매우 혁신적인 방법이며 다음과 같은 제조 동기를 가진다.

ZnO 바리스터의 항복특성은 결정립계(grainboundary)영역에 분포하는 Bi-rich상에 의해 나타나고,<sup>[1]</sup> 결정립계당의 항복전압이 3V 정도로 일정하다고<sup>[5]</sup> 알려져있는 바 단위길이당 결정립계의 수, 즉 결정립의 수가 적을수록 시편 전체의 항복전압은 낮아진다. 따라서 ZnO 결정립을 별도의 공정으로 크게 성장시켜 결정립계의 수를 줄여 시편의 항복전압을 낮추는 방법이 seed grain 방법이며, 이 방법을 쓸때는 결정립 성장 촉진제로 BaCO<sub>3</sub>를 사용한다.<sup>[4]</sup> 이렇게

\*正會員, 漢陽大學校 材料工學科  
(Dept. of Materials Eng., Hanyang Univ.)

接受日字: 1989年 10月 5日

(※ 이 논문은 1988년도 문교부 학술 연구조성비에 의한 자유공모 과제에 선정되어 연구되었음).

제조된 ZnO 바리스터가 가장 확실한 저전압특성을 나타내는데 이에 관한 연구는<sup>[4]</sup> 많지 않다. 한편, 권 등에<sup>[5]</sup> 의하면, 시편의 항복전압이 주로 seed 결정립도에 의존하므로, 성장을 2회 시킨 seed를 사용하여 바리스터를 제조하면 시편의 항복전압을 보다 낮출 수 있을 것으로 기대되는데 이에 관련된 자료는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 결정립 성장 촉진제인 BaCO<sub>3</sub>의 첨가량, seed의 성장 시간 등의 적정 조건을 결정하여 seed grain 방법에서의 기초자료로 제시하고, 이러한 적정 조건으로 2차 seed의 성장을 시도 하되 이때 첨가되는 1차 seed의 적정량을 결정하고 이어서 2차 seed를 백 등이 제시한 바있는 몇몇 저전압용 ZnO 바리스터계<sup>[3]</sup>에 첨가하여 시편 전체의 항복전압이 보다 낮은 바리스터를 제조하고자 한다.

## II. 실험방법

### 1. Seed의 제조

ZnO 분말에 결정립 성장 촉진제인 BaCO<sub>3</sub>를 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 및 10.0mol. %씩 각각 첨가하여 플라스틱 볼을 넣은 플라스틱 용기에서 2시간 혼합하고 건조시킨 후 0.5ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 주어 성형하여 1400°C에서 10시간<sup>[4]</sup> 소결하였다. 각 소결체 표면의 단위길이당 결정립계 수를 현미경으로 조사, 비교하여 ZnO 결정립을 가장 크게 성장시킬 수 있는 BaCO<sub>3</sub>의 첨가량을 결정하였다. 여기서 결정된 적정량 즉 2.0mol. %의 BaCO<sub>3</sub>를 첨가시킨 시편을 2, 5, 10, 및 20시간씩 각각 소결한 후 위와 같은 방법으로 적정 소결시간도 결정하였다. 이상에서 결정된 조건을 주어 제조한 소결체를 분쇄하고 증류수에서 충분히 끓여 수용성의 BaO를 제거하고<sup>[4]</sup> oven에서 건조시켜서 결정립 크기가 75~105μm인 1차 seed를 sieve를 사용하여 얻었다. 이 1차 seed를 ZnO에 넣고 2mol. %의 결정립 성장 촉진제를 첨가하여 10시간동안 소결하였는데, 이때 첨가하는 1차 seed의 양을 3, 5, 10, 15 및 20wt. %까지 각각 변화시켜 1차 seed의 첨가량에 따른 ZnO 결정립의 성장 정도를 현미경으로 관찰하였다. 그후 앞에서와 같은 방법으로 250~350 μm크기의 2차 seed를 제조하였다.

### 2. 바리스터의 제조

표 1과같은 조성을 갖는, 전통적 방식으로 제조된 바 있는 저전압용 ZnO 바리스터의 기본계들에<sup>[3]</sup> 2차 seed를 각각 3 wt. %씩 첨가시키고 1시간 혼합 후 건조시키고 0.5 ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 주어 원통형으로 성형하고 이를 1200, 1250 및 1300°C에서 각각 1시간씩 소결하여 바리스터 시편을 제조하였다.

표 1. 저전압용 바리스터계의 조성

Table 1. Composition of low voltage-oriented varistor systems.

	ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	additive
2M					
S1					0.1 SiO
Sb	bal.	1.0	1.0	0.2	0.1 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SBT		(mol. %)			0.1 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0.1TiO <sub>2</sub>

### 3. 전기적 측정 및 미세구조 관찰

소결체의 양쪽면과 측면을 emery paper로 연마하여 두께를 1.0~2.0mm가 되게하였다. 이어 세척하고 건조시킨 후 시편의 양쪽 면에 은 분말을 바르고 350°C에서 3시간 유지하여 오믹전극을 형성시켰다. 이때 전극의 직경은 약 7mm였다. 이 시편에 직류 전압을 가하여 100mA 정도까지의 전류를 Keithley 177 multimeter로 측정하였다. 측정값과 각 시편의 두께를 고려하여 비선형저항 C를 환산하였고 비선형 지수  $\alpha$ 도 1~10mA 구간에서 취하였다.<sup>[1]</sup>

한편, 시편의 자유표면 또는 연마한 표면을 각각 주사전자현미경 및 광학현미경으로 관찰하여 결정립 크기를 비교하였는데, 연마한 표면의 etching은 0.1 vol. %의 perchloric acid,<sup>[1]</sup> 또는 5 vol. %의 acetic acid<sup>[7]</sup> 수용액에서 15~30초정도 하였다. 여기서 perchloric acid는 결정립계는 비교적 잘 나타나지만 결정립 표면이 overetching되는 수가 많았고, acetic acid는 overetching 되지는 않지만 결정립계가 선명하지 않은 효과를 보였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 결정립 성장 촉진제의 첨가량, 성장시간 및 1차 seed의 첨가량

결정립 성장 촉진제인 BaCO<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 결정립의 성장정도를 알아보기 위하여 각 경우의 단위 길이당 ZnO 결정립계의 수를 조사, 비교한 바 표 2와 같이 2.0mol. %에서 극소값이 나타났다. 여기서 극소값이 나타난 이유는, 결정립 성장 촉진제의 양이 작을때는 크게 성장한 결정립의 수가 적게되고 반면에 그 양이 너무 많을때는 다수의 결정립들이 충분히 성장하기 전에 서로 맞닿게되는 경우로서<sup>[8]</sup> 이때는 결정립들끼리의 크기 차이가 작아서 성장속도가 느려짐에<sup>[6]</sup> 기인하는 것으로 생각되었다.

따라서 2.0mol. %를 적정 첨가량으로 결정하였는데, 그림 1(a), (b) 및 (c)는 이 경우의 대표적인 미세 구조로서 2.0mol. %를 첨가한 경우인 (b)가 다른 것

표 2. BaCO<sub>3</sub> 양에 따른 단위길이 (500μm) 당 입계의 수

Table 2. Numbers of boundary per unit length (500μm) with the amount of BaCO<sub>3</sub>.

BaCO <sub>3</sub> 양 (mol. %)	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
boundary 수	13.0	9.8	7.0	4.8	7.4	9.7



(a) 0.5mol. % (b) 2.0mol. % (c) 10.0mol. %

그림 1. BaCO<sub>3</sub> 양에 따른 미세구조 변화

Fig. 1. Microstructural variation with the amount of BaCO<sub>3</sub>.

에 비해 훨씬 큰 약 100μm로 성장한 결정립들을 다수 포함하고 있다.

이어서 BaCO<sub>3</sub>의 첨가량을 2.0mol. %로 고정시키고 소결시간에 따른 결정립의 크기를 조사한 바 표 3과 같이 나타났는데, 표 3에서보면 seed 결정립은 5~10시간 사이에서 매우 크게 성장하며 10시간 이상의 소결에 대해서는 별다른 성장을 나타내지 않음을 알 수 있다. 이러한 각 소결시간에 따른 결정립의 성장경향은 그림 2(a), (b), (c) 및 (d)에 잘 나타나 있다. 이 미세구조를 보면 (a)에서 (b)로 즉 5시간까지도 약간의 결정립 성장이 있지만 (b)에서 (c)로 즉 10시간까지의 소결에서 매우 큰 성장이 일어났음을 볼 수 있으며, (d)는 (c)와 거의 비슷한 크기의 결정립을 보이고 있다. 여기서 10시간을 적정 소결시간으로 결정

표 3. 소결 시간에 따른 단위길이 (500μm) 당 입계의 수

Table 3. Numbers of boundary per unit length (500μm) with the sintering time.

소결시간 (hr)	2	5	10	20
boundary 수	8.4	7.6	4.8	4.6

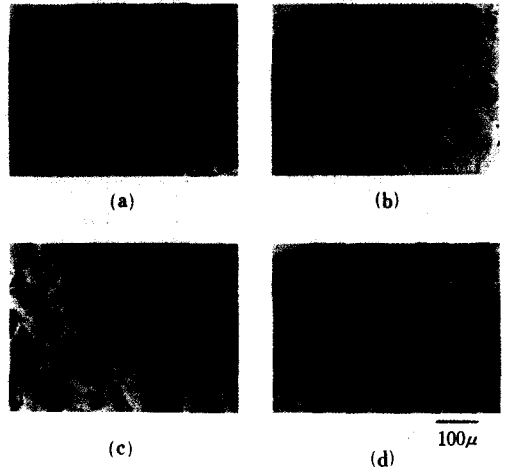


그림 2. 소결 시간에 따른 미세구조 변화

(a) 2시간 (b) 5시간 (c) 10시간 (d) 20시간

Fig. 2. Microstructural variation with the sintering time.

(a) 2hrs. (b) 5hrs. (c) 10hrs. (d) 20hrs.

하였다.

이와같이 ZnO에 2.0mol. %의 BaCO<sub>3</sub>를 첨가하고 1400°C에서 10시간 성장시켜 75~105μm의 seed를 상당량 제조하였으며, 이 1차 seed의 양에 따라 2차 성장을 시켜 관찰한 결과 대표적인 미세구조는 그림 3 (a), (b) 및 (c)와 같았다. seed와 ZnO분말을 섞어 소결하는 경우 일반적으로 기공이 매우 많은 미세구조를 보였는데, 본 연구는 300μm 내외의 매우 큰 seed가 포함되어있는 경우이므로 소결전 성형체내의 큰 기공이 소결이 끝날때까지 잔류할 가능성이 크고, 또 결정립내의 폐기공들은 seed와 ZnO 미세분말의 결정립크기의 차가 매우 커서 소결 초기에 급격한 결정립 성장을 일으켜<sup>(6)</sup> 기공들이 많이 entrap된 결과로 생각되었다. 그림 3에서 seed의 첨가량이 상대적으로 적은 (a)와 많은 경우인 (c)를 주로 비교하면, (a)는 매우 큰 결정립이 소수 존재하고 그 주위에 매우 작은 결정립이 다수 나타나는 특성을 보이는 반면 (c)는 중간정도의 균질한 크기를 나타내는 결정립들이 분포하고 있다. 그리고 (b)는 그 중간적 특성의 미세구조를 나타내고 있다. 소결하는 동안 seed 결정립이 ZnO 미세분말을 흡수하면서 이웃한 seed 결정립과 맞닿을때까지 성장한다고<sup>(6)</sup> 볼 때, 비교적 적은 양의 성장 촉진제가 첨가된 (a)의 경우는 seed로부터

성장한 소수의 결정립들이 상호간의 방해를 거의 받지 않고 크게 성장할 수 있는 반면, 성장 촉진제가 상대적으로 다량 첨가된 (c)의 경우는 seed로부터 성장하는 결정립의 수가 많아서 충분히 성장하기 전에 이웃의 다른 seed로부터 성장한 결정립과 인접하게 되어 더 이상의 성장이 어렵게 되므로서 그림 3과 같은 결과가 나타났다고 생각되었다. 여기서, 본 연구의 방향에 적합한 적정 seed 첨가량을 3wt. %로 결정하였고 이렇게 얻은 2차 seed(250~350 $\mu$ m)를 시편 제조에 사용하였다.

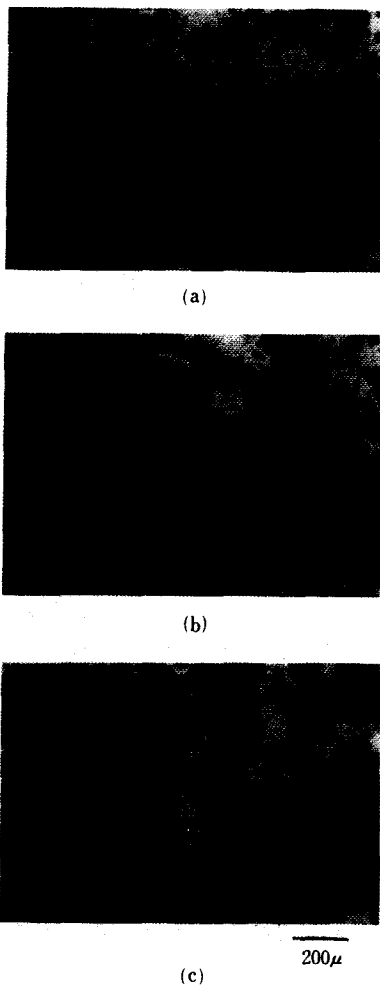


그림 3. Seed의 양에 따른 미세구조 변화  
 (a) 3 wt. % (b) 10 wt. % (c) 20 wt. %  
 Fig. 3. Microstructural variation with the amount of seed.  
 (a) 3 wt. % (b) 10 wt. % (c) 20 wt. %

2. 바리스터의 제조 및 특성

표 1과 같은 조성을 갖는 전통적 방식의 저전압용 바리스터계에 2차 seed를 3wt. % 첨가하여 1250 $^{\circ}$ C에서 1시간동안 소결하여 제조한 ZnO 바리스터의 비선형저항 C는 그림 4와같이 나타났다. 그림 4에서 Sb시편의 경우는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 고유한 특성 즉 비선형저항을 높게하는<sup>[1]</sup> 효과가 강하게 나타났으며, 나머지 세 종류의 시편은, 기존의 권 등의<sup>[1]</sup> 보고 중 유사한 조건에서의 C값인 20~30V/mm와 비교해 볼때, 2차 seed를 사용하므로써 15V/mm미만으로 C값이 낮아지는 효과를 나타냈다. 특히 SBT시편은 TiO<sub>2</sub>의 영향으로<sup>[2,3]</sup> C값이 6V/mm정도로 크게 낮아졌음을 알 수 있었다. 그리고 이 시편들의 미세구조가 그림 5(a), (b), (c) 및 (d)로 각각 나타났는 바, 그림 4의 비선형저항과 비교해보면 본 연구에 있어서는 최종결정립도가 바리스터 시편 전체의 항복전압을 크게 좌우하는 것으로 나타났다. 즉 Sb시편은 비교적 작은 결정립을 함유하고 있으며 SBT는 상대적으로 큰 결정립을, 그리고 2M과 S1은 중간정도 크기의 결정립을 포함하고 있다.

여기서 4종의 시편 중 중간적인 비선형저항을 나타낸 2M과 S1시편의 경우 seed결정의 입도와 연관지어 고찰해보자.

본 연구에서 사용한 2차 seed의 직경을 평균 300 $\mu$ m로 취할 때, 결정립계당 항복전압이 약 3V로<sup>[1]</sup> 알려저있음을 감안하면 1mm두께의 시편은  $V_b = N_g \cdot V_{gb}$  (여기서,  $V_b$ 는 시편의 항복전압,  $N_g$ 는 두께방향으로의 결정립계의 수이고  $V_{gb}$ 는 결정립계당의 항복전압이다.)로부터<sup>[10]</sup>  $3V \times (100\mu\text{m}/300\mu\text{m}) = 10V$  정도의 항복전압을 나타내게될 것이다. 또한 바리스터 제조를 위한 최종적인 소결과정에서도 결정립성장이 된다고<sup>[11]</sup>알

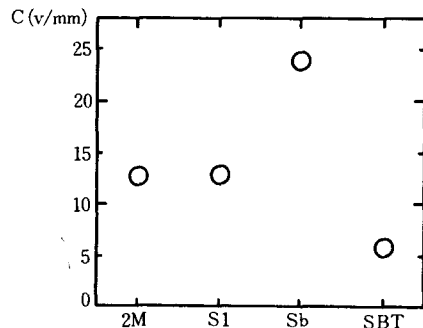


그림 4. 1250 $^{\circ}$ C에서 1시간 소결시킨 바리스터의 비선형 저항  
 Fig. 4. Nonlinear resistances of the varistors sintered at 1250 $^{\circ}$ C for 1hr.

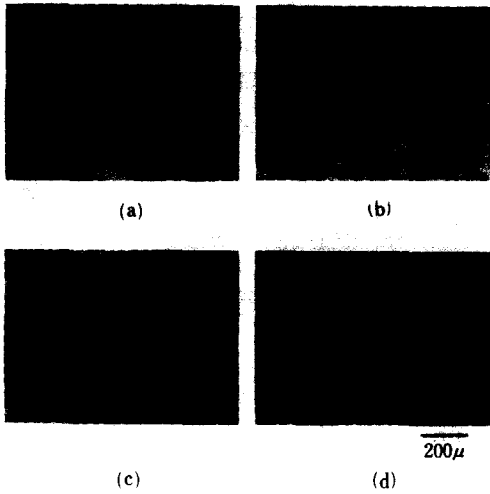


그림 5. 미세구조

- (a) 2M                      (b) S1
- (c) Sb                        (d) SBT

Fig. 5. Microstructures.

- (a) 2M                      (b) S1
- (c) Sb                        (d) SBT.

려져있는 바, 최종 결정립도와 항복전압이 연관성을 가짐을 가정하고 최종 소결과정에서의 결정립 성장을 고려하면 300 $\mu$ m의 seed에서 성장한 결정립을 포함하고있는 시편의 항복전압은 앞서의 계산값보다 낮게 나타나야할 것이다. 그런데, 2M과 S1의 경우 약 13V/mm로서 계산값보다 오히려 높게 나타나고 있다. 이는 seed grain 방법을 사용할 때의 미세구조 특성, 즉 최종시편이 seed에서 성장한 큰 결정립으로만 구성되어있지는 않고 그 주위에 ZnO 미세분말로부터 성장한 작은 결정립이 다수 분포하는 성향으로 설명될 수 있을 것이다. 3wt. %의 seed를 사용한 경우인 그림 3(a)나 그림 5의 미세구조에서 그러한 경향이 잘 나타나고 있으며여타의 자료에서도<sup>4,6)</sup> 이를 발견할 수 있다.

보다 많은 양의 seed를 첨가하므로써 이를 개선하고자 10wt. %의 seed를 첨가한 시편을 제조하여 비선형저항을 조사해보았으나, 그 경우는 최종 결정립도의 감소로 인해 오히려 C값이 2V/mm정도 높아져서, seed를 많이 첨가하는 것은 시편전체의 항복전압 저하에 기여하지 않음을 알 수 있었다.

한편 각 시편의 비선형지수  $\alpha$ 는 그림 6 과같이 나타났는데, 역시 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함한 계들이 높은  $\alpha$ 를<sup>3)</sup> 나타냈다. 그림4와 그림 6 으로부터, SBT시편은 매우

낮은 항복전압과 양호한 비선형지수를 나타내기 때문에 저전압용으로 매우 적합한 바리스터라고 볼 수 있었다. 이와같이 2차 seed가 첨가된 SBT에 대하여 소결온도를 1250 $^{\circ}$ C 내외에서 변화시켜 바리스터특성을 조사한 바 그림 7 과같이 1250 $^{\circ}$ C 에서만  $\alpha$ 가 20 이상을 나타내서, 1250 $^{\circ}$ C 가 적절한 소결온도로 평가되었다.

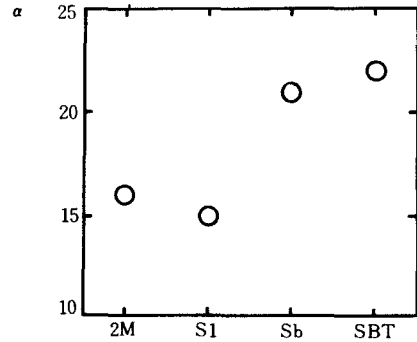


그림 6. 1250 $^{\circ}$ C 에서 1시간 소결시킨 바리스터의 비선형 지수

Fig. 6. Nonlinear exponents of the varistors sintered at 1250 $^{\circ}$ C for 1hr.

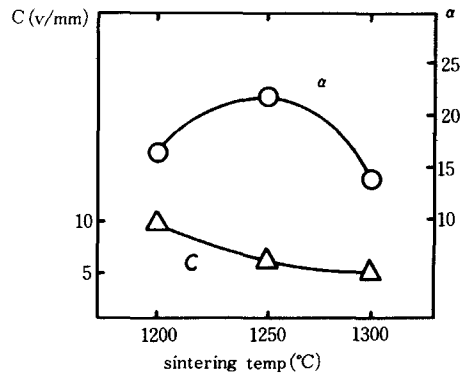


그림 7. 소결온도에 따른 SBT시편의 특성  
Fig. 7. Properties of SBT samples with sintering temperatures.

#### IV. 결 론

저전압용 ZnO 바리스터를 제조하기 위하여 seed grain 방법을 사용할 때, BaCO<sub>3</sub>의 첨가량이 2.0mol. %이고 소결시간이 10시간인 경우가 ZnO 결정립을 가장 크게 성장시킬 수 있었다. 2차 seed를 제조할 때 첨가하는 1차 seed의 양은 가장 큰 grain을 얻을

수 있는 3.0wt. %를 채택하였고, 이러한 조건을주어 제조한 2차 seed를 전통적 방식의 저전압용 바리스터계에 첨가하여 제조한 바리스터는 대부분 10V/mm 정도의 낮은 비선형저항과 15~22의 비선형지수를 나타내 저전압용으로 매우 적합하다고 평가할 수 있었으며, 특히 1250℃에서 1시간 소결시킨 SBT 시편은 6V/mm의 낮은 비선형저항과 22의 비선형지수를 나타냈다.

参 考 文 献

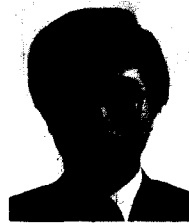
[1] M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 6, pp. 736-746, 1971.  
 [2] 백수현, 마재평, 진희창, "저전압용 바리스터계의 기본조성에 관한 연구," 전자공학회 논문지, vol. 24, no. 6, pp. 57-62, 1987.  
 [3] 진희창, 마재평, 백수현, "저전압용 ZnO 바리스터의 기본조성에 첨가된 산화물의 영향" *ibid.*, vol. 26, no. 8, pp. 84-89, 1989.  
 [4] K. Eda, M. Inada, and M. Matsuoka, "Grain growth control in ZnO varistors using seed grains," *J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 2, pp. 1095-1099, 1983.

[5] L.M. Levinson and H.R. Philipp, "Zinc oxide varistors-a review," *Ceramic Bulletin*, vol. 65, no. 4, pp. 639-646, 1986.  
 [6] 권오경, 마재평, 백수현, "Seed Grain 방법에 의해 제작된 ZnO Varistor의 특성," 전자공학회 논문지, vol. 24, no. 3, pp. 97-102, 1987.  
 [7] G. Petzow, "Metallographic Etching," (*Compliments of BUEHLER*), American Society for Metals, 1978  
 [8] 황세현, "Seed Grain 성장에 의한 ZnO-Varistor의 항복전압 강하에 관한 연구," 한양대학교 대학원 석사학위 논문, 1987.  
 [9] J.P. Mah, J.S. Choi, and S.H. Paek, "On the phases formation in the calcination process of ZnO varistor," *J. of Materials Science*, to be published  
 [10] F.A. Selim, T.K. Gupta, P.L. Hower, and W.G. Carlson, "Low voltage ZnO varistor: Device process and defect model," *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 1, pp. 765-768, 1980.

著 者 紹 介



金 亨 柱(正會員)  
 1965年 5月 3日生. 1988年 2月 한양대학교 재료공학과 졸업. 1990年 2月 동대학원 석사과정 졸업. 주관심분야는 저전압용 회로 보호용소자의 개발 및 ceramic 초전도체의 개발 등임.



馬 在 坪(正會員)  
 1955年 9月 2日生. 1980年 8月 한양대학교 재료공학과 졸업. 1982年 8月 동대학원 석사과정 졸업. 1990年 2月 동대학원 박사과정 졸업. 1986年~1988年 광운대학교 전자재료공학과 강사. 1987

年~현재 한양대학교 공과대학 강사. 주관심분야는 회로보호용 전자요업소자의 개발 및 고체 표면의 물성 등임.

白 壽 鉉 (正會員) 第26卷 第6號 參照  
 현재 한양대학교 재료공학과 교수