

## ZnO비선형저항의 제한전압비와 불균일특성 개선에 미치는 용액첨가방법의 영향

김효성, 문철호

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《정보기술, 나노기술, 생물공학을 비롯한 핵심기초기술과 새 재료기술, 새 에너지기 기술, 우주기술, 핵기술과 같은 중심적이고 견인력이 강한 과학기술분야를 주라격방향으로 정하고 힘을 집중하여야 합니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 39페이지)

ZnO비선형저항은 ZnO분말에  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  등의 첨가물을 혼합하고 소결하여 얻어지는 다결정사기재료[1]이다. ZnO비선형저항의 제한전압비를 낮추기 위한 연구[2]는 진행되고있지만 불균일특성 개선에 대해서는 거의 언급되지 않고있다.

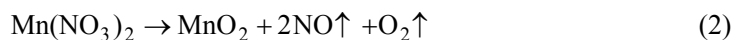
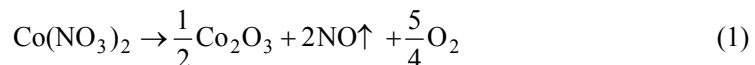
우리는 용액첨가방법으로 ZnO비선형저항의 제한전압비와 불균일특성 개선에 미치는 나노Co, Mn성분첨가의 영향을 고찰하였다.

### 실험 방법

ZnO비선형저항제조실험에서는 96mol%의 ZnO분말과 1.0, 0.5, 0.5, 0.5, 1.0, 0.2, 0.3mol%의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 첨가혼입물을 리용하였다.

$\text{Co}_2\text{O}_3$ 과  $\text{MnO}_2$ 은 비선형성에 큰 영향을 주기때문에 실험에서는 각각 1mol/L  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 과  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 을 리용하였다.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 과  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 은 100~400℃에서 다음의 분해반응을 일으킨다.



제작공정은 일반적인 전자사기재료제작공정과 같으며 이때 전통적인 불밀후 고속교반 니장물에 질산염용액을 적은량의 산화물첨가재료를 대신하여 넣었다.

혼합니장물은 90℃에서 교반조시키고 시험시편은 직경 16mm, 두께 2mm의 원판형으로 700kg/cm<sup>2</sup>에서 압축성형하였다. 이 시편들을 전기로에 넣고 5℃/min의 가열속도와 2℃/min의 냉각속도로 1 150℃에서 2h동안 소결하였다. 소결시편의 표면을 연마하고 2h동안 550℃에서 가열한 다음 은전극을 입혔다.

ZnO분말에 대한 나노Co, Mn성분의 고르로운 분포상태는 주사전자현미경(《Jeol JSM-6700F》)을 리용하여 분석하였다.

비선형결수  $\alpha$ 와 제한전압비  $K$ 는 다음과 같이 결정된다.

$$\alpha = 1/(\log V_{1.0\text{mA}} - \log V_{0.1\text{mA}}), \quad K = V_{100\text{A}}/V_{1\text{mA}}$$

## 결 과 분 석

첨가혼입물로 모두 산화물만 넣은 경우 비선형저항특성과 제한전압비는 표 1과 같다.

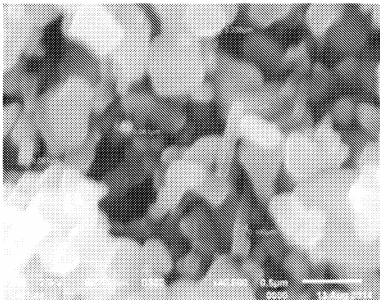
표 1. 첨가혼입물로 산화물만 넣은 경우의 비선형저항특성과 제한전압비

시편번호	$V_{0.1mA}/V$	$V_{1.0mA}/V$	$\alpha$	루설전류/ $\mu A$	전압구배/( $V \cdot mm^{-1}$ )	$K$
1	392	420	33.0	8.5	304	2.06
2	539	619	16.7	6.5	432	2.03
3	647	668	72.0	2.7	466	1.95
4	377	420	21.3	3.0	318	1.98
5	532	589	22.6	8.5	414	2.06
6	491	518	43.1	3.3	375	2.00
평균	496.3	539.0	34.8	5.4	384.8	2.01
분산	100.9	104.2	20.6	2.8	64.4	0.05

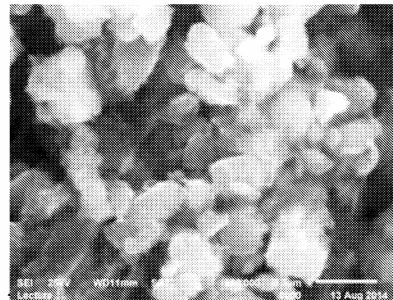
표 1에서 보는바와 같이 전압구배는 384.8V/mm이고 제한전압비  $K$ 는 2.013정도이다. 여기서 특징적인것은 분산이 매우 넓은것이다. 따라서 비선형저항의 특성이 매우 불균일하다는것을 알수 있다.

산화물만 넣는 경우 첨가되는 산화물립자의 크기가  $\mu m$ 정도이므로 ZnO분말립자를 둘러싸는 고르로운 분포를 기대하기 힘들다.[3]

그러나 질산염용액을 포함한 용매속에 ZnO분말을 넣고 불밀-교반조건한 다음 열분해공정을 거친 후 ZnO분말립자들을 둘러싸는 나노화된 금속산화물들은 매우 고르롭게 피복되어있다.(그림)



ㄱ)



ㄴ)

그림. 순수한 ZnO분말(ㄱ)과 나노첨가물이 피복된 ZnO분말(ㄴ)의 SEM사진

적합한 질산염용액첨가량을 결정하기 위하여  $MnO_2$ 과  $CeO_3$ 중에서 총금속(Mn+Co)량의 5, 10, 15, 20, 25, 30% 되게 질산염용액을 첨가한 경우 ZnO비선형저항특성변화를 보았다.(표 2)

표 2. 질산염용액첨가량에 따르는 ZnO비선형저항특성변화

첨가량/%	$V_{0.1mA}/V$	$V_{1.0mA}/V$	$\alpha$	루설전류/ $\mu A$	전압구배/( $V \cdot mm^{-1}$ )
5	568	606	35.56	2.1	368
10	570	605	38.64	1.6	368
15	573	606	41.12	1.2	369
20	582	612	45.80	1.4	372
30	580	614	40.42	1.3	373

표 2에서 보는바와 같이 질산염용액을 넣었을 때에는 산화물만 넣었을 때에 비해 전압구배의 변화는 거의 없지만 비선형결수는 2.24~31.68% 증가하였으며 루설전류는 61.18~77.82% 감소하였다.

그러나 첨가량이 15%이상이면 전기적성능은 떨어지며 분해되어 생기는 기체의 증가로 하여 소결후 표면에는 쉽게 기포가 생기며 이것은 요소의 대전류특성에 영향을 미치게 된다. 이로부터 전기적성능향상에 합리적인 질산염용액첨가량은 15%라고 볼수 있다.

질산염용액첨가량이 15%인 경우의 비선형저항특성변화는 표 3과 같다.

표 3. 질산염용액첨가량 15%인 경우의 비선형저항특성의 변화

시편번호	$V_{0.1mA}/V$	$V_{1.0mA}/V$	$\alpha$	루설전류/ $\mu A$	전압구배/( $V \cdot mm^{-1}$ )	$K$
1	562	591	45.76	1.8	367	1.76
2	577	610	41.40	0.9	367	1.70
3	573	608	38.83	1.4	368	1.72
4	573	606	41.12	1.2	369	1.71
5	558	585	48.73	0.8	358	1.70
6	567	605	35.49	1.3	356	1.71
평균	568.3	600.8	41.89	1.2	364.2	1.72
분산	7.3	10.3	4.75	0.4	5.6	0.02

표 3에서 보는바와 같이 Co, Mn성분의 균일분포에 의해 대전류특성 즉 제한전압비가 14.15% 낮아졌으며 전반적지표들의 특성이 개선되었다. 특히 특성지표들에서의 분산이 매우 작다. 이것은 용액첨가방법으로 비선형저항을 제작하면 특성과 안정성이 높고 분산이 작은 우수한 ZnO비선형저항을 얻을수 있다는것을 보여준다.

## 맺 는 말

ZnO비선형저항재료제작에서 혼입물로 Co, Mn성분의 일정한 비율의 질산염용액을 첨가하여 특성이 개선된 비선형저항을 얻었다. 특성량은 다음과 같다.

전위구배 364.2V/mm, 비선형결수 41.89, 루설전류 1.23 $\mu A$ , 제한전압비 1.7

## 참 고 문 헌

- [1] Q. H. Chen et al.; J. Sci. China, **32**, 323, 2002.
- [2] H. Zhao et al.; Materials Letters, **164**, 80, 2016.
- [3] A. Banerjee et al.; Mater. Res. Bull., **36**, 1259, 2001.

**Influence of the Doping Method of Solution on Improvement  
of Low Residual Voltage Ratio and Homogeneity  
of ZnO Varistor Ceramics**

*Kim Hyo Song, Mun Chol Ho*

With the doping technology using solution of nitrate salt instead of partial additives ZnO varistor ceramics with low residual voltage ratio( $V_{100A}/V_{1mA}=1.7$ ), high nonlinearity( $\alpha=41.89$ ), high voltage gradient(364.2V/mm) and low leakage current( $1.23\mu A$ ) were obtained under an optimal amount of solution(15%).

Key words: varistor, electroceramics