

ZnO비선형저항의 미세구조균일성과 강박전압조절의 한가지 방법

최룡남, 김성걸

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새 재료부문의 과학자, 기술자들은 전자공업에 절실히 필요한 화합물반도체와 정밀사기재료를 개발하고 그 생산을 공업화하기 위한 연구사업을 다그치며 초전도재료와 금속수지복합재료를 비롯한 새 재료들과 우리 나라에 없는것을 대신할수 있는 재료를 개발하기 위한 연구사업도 전망성있게 밀고나가야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 487페이지)

ZnO-Sb₂O₃-Bi₂O₃-MO(M=3d과도원소)계비선형저항은 비선형계수가 50이상, 루설전류가 10 μ A/cm²이하, 충격에너지를 흡수용량이 200J/cm³이상으로서 우수한 비선형특성을 가진다.[3] 이 재료는 가열 및 팽창과정에 나타나는 파이로클로아상(Zn₂Sb₃Bi₃O₁₄)의 환원과 재결합에 기초하여 제조한다.

파이로클로아상은 가열과정에 700°C이하에서 형성되며 1 000°C근방에서 ZnO와 반응하여 Zn₇Sb₂O₁₂스피넬립자들과 Bi과잉상(액상)을 형성한다.

Sb₂O₃이 첨가된 치밀하고 안정한 ZnO비선형저항을 얻기 위하여 파이로클로아상에 Co, Mn과 같은 안정화제를 첨가하여 1 200°C이상에서 고온소결한다.[1] 또한 ZnO-Bi₂O₃-MO계비선형저항에 ZnO의 소결온도이상에서는 반응하지 않는 안정한 2차상들을 첨가한다.[2]

우리는 ZnO-Bi₂O₃-MO계에 2차상을 형성하면서도 ZnO와 반응하지 않는 ZrO₂을 첨가하여 ZnO비선형저항의 상형성과 미세구조, 비선형저항특성을 고찰하였다.

실험 방법

재료로는 분석순의 ZnO, α -Bi₂O₃, ZrO₂(단사정계), Co₃O₄, Mn₃O₄을 리용하였다.

산화물첨가제들은 1질량%정도 첨가하였다.

ZrO₂을 각각 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25질량% 첨가한 시편을 Z0, Z1, Z2, Z3, Z4, Z5로 표시하였다.

첨가물들을 평량하여 혼합분쇄한 시료분말들을 10MPa의 등방성압력에서 두께 3mm, 직경 15mm인 원판으로 성형하고 800~1 300°C에서 1h동안 소결하였다.

비선형저항의 밀도는 아르키메데스법으로, 상구조는 X선회절분석기(《PW-1830》)로, 시편의 미세구조는 주사전자현미경(《LEO 430i》)으로 관찰하였다.

(1.0 \pm 0.05)mm 두께로 연마하고 양쪽에 은전극을 입힌 소결시편의 전류-전압특성과 8/20 μ s임펄스전류응답특성은 전류-전압측정기(자체제작), 임펄스발생기(자체제작), 수자식 오실로그래프(《ADS-1022C》)를 리용하여 평가하였다.

비선형결수(α)와 제한전압비(K), 루설전류(I_L)는 다음의 식들로 결정된다.

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

$$K = V_{100\text{A}} / V_{1\text{mA}}, \quad I_L = 0.8V_{1\text{mA}}.$$

여기서 $V_{1\text{mA}}$ 는 강복전압이다.

실험결과와 분석

각이한 온도에서 1h동안 소결한 시편의 XRD도형은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 800℃에서는 공융용해과정에 립자재배렬에 의하여 $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{60}$ 이 나타난다.

1 000℃이상에서 소결된 시편들에서는 ZrO_2 의 첨가에 무관계하게 α , β - Bi_2O_3 의 혼합상들이 생겨나며 일부 단사정계의 ZrO_2 이 첨가된 과도금속산화물들의 용해에 의하여 1 200℃에서는 립방상으로 전환된다.

또한 Z4에서 ZrO_2 는 ZnO 와 반응하지도 않고 용해되지도 않는다는것을 알수 있다.

따라서 ZrO_2 는 ZnO 비선형소자에 불활성 2차상을 형성하는 첨가물로 된다.

1 000℃에서 소결된 시편들의 SEM사진은 그림 2와 같다.

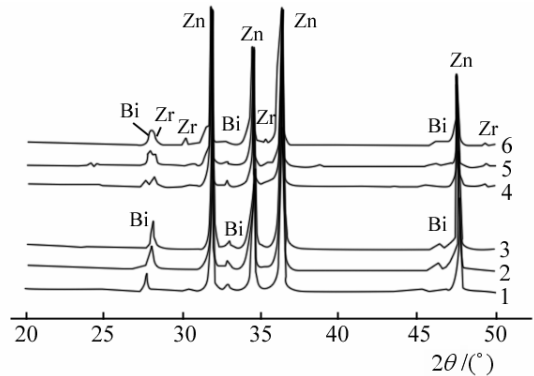


그림 1. 각이한 온도에서 1h동안 소결한 시편의 XRD도형

1-3은 각각 800, 1 000, 1 200℃에서 소결한 Z0, 4-6은 각각 800, 1 000, 1 200℃에서 소결한 Z4

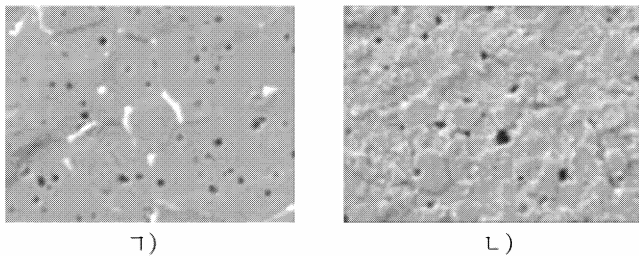


그림 2. 1 000℃에서 소결된 시편들의 SEM사진
 ㄱ), ㄴ)는 1 000℃에서 소결된 Z0과 Z3

그림 2에서 보는바와 같이 Z0과 Z3은 많은 미세기공과 Bi_2O_3 의 중간상알갱이, ZnO 알갱이들로 이루어져있으며 액상소결과정에 전형적인 고속립자성장흔적이 나타났다.

소결온도와 ZrO_2 첨가량에 따르는 시편의 평균립자크기는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 ZnO 의 립자크기는 소결온도가 증가함에 따라 증가하며 같은 소결온도에서 ZrO_2 의 첨가량이 증가하는데 따라 감소한다. ZrO_2 의 첨가량이 0.5질량% 이하일 때에는 립자성장에 영향을 미치지 못하므로 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ 계의 소결에 불충분하다.

이로부터 Sb_2O_3 이 첨가된 ZnO 비선형저항[1]의 소결온도보다 낮은 온도(1 000℃)에서 소결된 ZrO_2 이 첨가된 비선형저항의 미세구조는 균일하다는것을 알수 있다.

소결온도와 ZrO_2 첨가량에 따르는 강복전압의 변화는 그림 4와 같다.

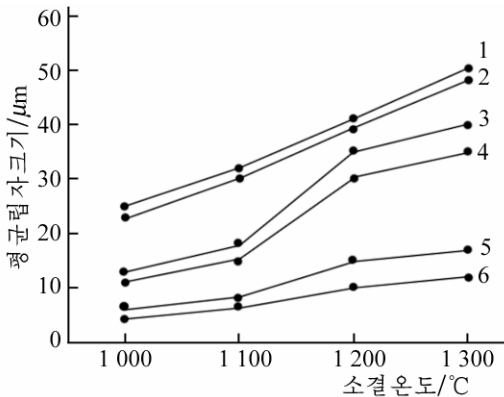


그림 3. 소결온도와 ZrO_2 첨가량에 따르는 시편의 평균립자크기
1-6은 각각 Z0-Z5인 경우

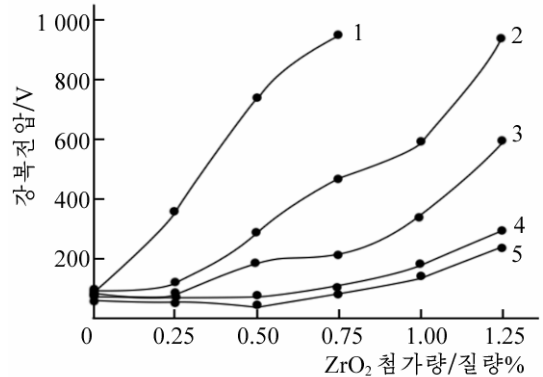


그림 4. 소결온도와 ZrO_2 의 첨가량에 따르는 강복전압의 변화
1-5는 소결온도가 각각 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 300°C인 경우

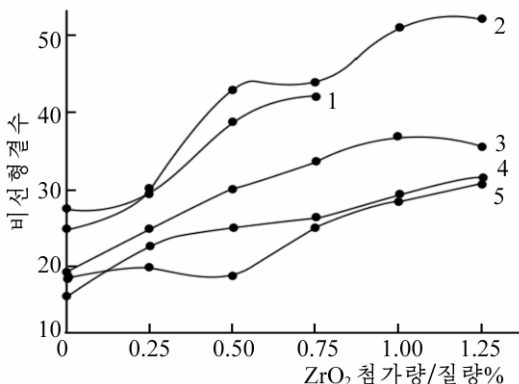
그림 4에서 보는바와 같이 강복전압은 소결온도가 증가할수록 감소하며 같은 소결온도에서도 ZrO_2 의 첨가량이 증가함에 따라 강복전압이 증가한다. 또한 900°C에서 ZrO_2 의 첨가량이 0.75질량%이상인 시편들은 강복되지 않는다는것을 알수 있다.

이로부터 ZrO_2 의 첨가량을 조절하여 비선형저항에 요구되는 강복전압을 얻을수 있다.

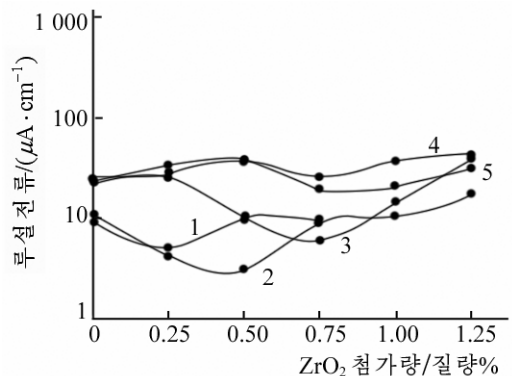
소결온도와 ZrO_2 의 첨가량에 따르는 비선형결수와 루설전류의 변화는 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 비선형결수는 ZrO_2 의 함량이 증가함에 따라 커지며 소결온도에 강하게 의존한다. 즉 모든 시편들에서 비선형결수는 1 000°C까지 증가하며 그보다 더 높은 온도에서는 현저히 감소한다.

한편 소결온도와 ZrO_2 의 첨가량에 따라서 루설전류는 각이하게 변한다. 즉 1 200°C이상에서 소결한 모든 시편들은 상대적으로 $20\mu A/cm^2$ 이상의 높은 루설전류값을 가지며 반면에 ZrO_2 첨가량이 0.25~0.75질량%이고 1 100°C이하에서 소결한 시편들은 $10\mu A/cm^2$ 이하의 낮은 루설전류값을 가진다.



ㄱ)



ㄴ)

그림 5. 소결온도와 ZrO_2 의 첨가량에 따르는 비선형결수(ㄱ))와 루설전류(ㄴ))의 변화

1-5는 소결온도가 각각 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 300°C인 경우

맺 는 말

ZnO-Bi₂O₃-MO(M=Co, Mn)계비선형저항에 첨가되는 ZrO₂의 량을 0~1.25질량%범위에서 조절하면서 ZnO립자성장을 고찰하였다.

ZrO₂을 첨가하여 낮은 소결온도에서도 ZnO비선형저항의 강복전압을 조절할수 있다.

참 고 문 헌

- [1] F. J. Toal et al.; J. Am. Ceram. Soc., 81, 2371, 1998.
- [2] H. Tokunaga et al.; US Patent 5592140, 1997.
- [3] A. M. Seitz et al.; Ceram. Trans., 3, 135, 2013.

주체106(2017)년 2월 5일 원고접수

A Method of Microstructure Homogeneity and Breakdown Voltage Regulation of ZnO Varistors

Choe Ryong Nam, Kim Song Gol

Varistors doped ZrO₂ have low sintering temperature and possibility of breakdown voltage regulation than varistors doped Sb₂O₃ without being changed nonlinear characteristics.

Key words: ZnO varistor, breakdown voltage