

이 상석\*, 박 용필, 이 준웅\*

광운 대학교 대학원 박사과정

광운 대학교 전기공학과\*

( microstructure of ZnO varistors )

Lee sang seok\*, Park yong pil, Lee joon ung

Dept. of Elect. Eng. Kwang Woon Gradu.

Dept. of Elect. Eng. Kwang Woon Univ.

Abstract

In this papers, in order to decreased the ZnO varistor breakdown voltage, additives the TiO<sub>2</sub> with ZnO varistors.

The effects of addition TiO<sub>2</sub> with ZnO varistor are discussed.

Observation of ZnO varistor microstructures are photospectroscopy and SEM, and variation of phase are XRD analysis.

Experimental results, the more increased the TiO<sub>2</sub> contents the more decreased the mean grain size of ZnO.

Also, results of XRD analysis, the more increased the TiO<sub>2</sub> contents the more increased the spinel structures.

연구되고 있다. 그러나 전자인 경우 제조상의 제한을 받으며, 에너지 흡수능력은 시편의 제적에 비례하므로 두께를 얇게할 경우 전극의 면적을 크게해야하므로 소자의 크기가 커지는 단점이 있다. 후자의 경우에는 전극과 ZnO소결체사이의 접촉에 임계장벽을 형성시키거나, ZnO와 금속산화물의 이종접합(Heterojunction)을 이용하는 방법등과 다층으로 제작하는 방법등이 제안되었으나 이들 방법은 제조공정이 복잡하고, 바리스터임계전압을 변화시킬수없는 단점이 있다. 최근에는 종자입자(Seed grain)에 의한 ZnO입자의 성장을 증가시키는 방법이 제안되고 있으나 이방법도 ZnO입자가 불균일하게 성장되거나 누설전류가 증가되는 등의 단점이 있어, 이에 대한 다각적인 연구가 필요한 실정이다.

본 논문에서는 ZnO입자의 성장을 증가시켜 전극사이의 임계수를 감소시켜 ZnO바리스터의 임계전압을 저전압화하기 위하여 TiO<sub>2</sub>를 첨가하여, TiO<sub>2</sub>가 ZnO바리스터의 미세구조에 미치는 효과에 대해 검토하였다. 미세구조의 관측은 전자주사현미경(SEM)과 광학현미경 및 X선회절시험(XRD)으로 행하였다.

I. 서 론

ZnO 바리스터는 소정의 임계전압 이하에서는 저항성이 커서 전류는 거의 흐르지 않으나, 임계전압 이상에서는 전압의 미소한 변화에 대해 저항성이 급격히 감소하여 전류가 지수함수적으로 증가되는 비오姆성 소자이다. 이와같은 ZnO바리스터에 대한 연구는 초기에 내과전압이 낮은 트랜지스터의 Surge 흡수소자, Relay접점등의 소손을 방지하기 위한 전압안정화 소자등과 같은 저전압 저에너지용으로 연구되었다. 그후, 피뢰기에 이용된 SiC바리스터가 누설전류가 커서 소자의 수명이 단축되어 누설전류의 감소를 위해 금속을 전극과 시편사이에 형성시켜야하는 등의 제조상의 문제점과 응답속도가 지연되며, 비직선성도 양호하지 못하여, ZnO바리스터를 이용한 무공극피뢰기용으로 연구되었다. 그러나 최근에는 전자장치의 소형화, 경량화 추세에 의해 반도체소자의 이용이 급증함에 따라 이들 전자장치들을 유도되, 내뢰, 개폐 Surge등과 같은 저전압 고에너지 흡수용으로의 연구에 주목되고 있다. 저전압 고에너지 흡수용으로는 시편의 기하학적인 형태에서 임계전압은 전극사이 임계면의 수에 의존하므로 시편의 두께를 얇게하거나, 크기를 성장시켜 단위두께당의 임계면의 수를 감소시키는 방법으로 대별되어

II. 실험 방법

1. 시편의 제작

본 실험에 사용된 시편은 그림 1과 같이 일반 세라믹 제조공정에 따라 제작하였다.

시편의 조성은 순도 99%이상의 ZnO (97 - x mol%), Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 mol%), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1mol%), CoO (0.5 mol%), MnO<sub>2</sub> (0.5 mol%)를 기본조성으로하고, TiO<sub>2</sub>를 각각 x mol% (1, 2)로 첨가량에 변화를 주었다. 이들 성분의 시약을 혼합하여 750 °C에서 2 시간 하소한 후 다시 분쇄하여 400 kg/Cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였으며, 성형시 5 wt%의 P.V.A.를 바인더로 사용하였다. 성형된 시편은 전기로 내의 온도를 20 °C/min의 속도로 승온시켜 1300 °C에서 2 시간 소결한 후 상온까지 서냉하였다. 소결된 시편은 1 mm의 두께로 연마한 후 직경 12 mm의 표면에 Silver Paste를 도포하여 전극으로 이용하였다.

2. 미세 구조의 관측

제작된 시편의 표면은 묽은 임산 (0.2 mol%)으로 30 sec 부식시킨 후 광학현미경 (Olympus BH-2)을 이용하여 270 배의 배율에서 관측하였으며 시편의 파 단은 전자주사현미경 (Akasi, SS-60)으로 500배의 배율에서 관측하였다. TiO<sub>2</sub> 첨가합량에 따른 각 성분들의 변화와 고용체 형성등을 검토하기 위하여 50 kV - 200 mA로 발생된 CuK $\alpha$  방사선을 이용하여 2 $\theta$ 를 20 - 75 $^{\circ}$  범위에서 X선 회절 시험을 행하였다.

III. 실험 결과 및 검토

1. 실험 결과

그림 2는 각 TiO<sub>2</sub> 첨가합량별 시편의 표면을 270배의 광학현미경으로 관찰하고, 그림 3은 시편의 파 단을 1000 배의 전자주사현미경으로 관찰한 결과이다. 그림 2와 3에서 알 수 있듯이 TiO<sub>2</sub>의 첨가합량이 증가함에 따라 평균입자의 크기는 감소한다. 반면에 TiO<sub>2</sub>의 첨가합량이 증가함에 따라 불균일하게 이상성장된 ZnO입자의 크기가 커지고 있음을 알 수 있다. 또한 ZnO입자의 사이에서 관측되는 스피넬상은 TiO<sub>2</sub>첨가합량 증가에 따라 증가하고 있음을 알 수 있다. 그림 2에서 TiO<sub>2</sub> 첨가합량별 ZnO평균입자의 크기를 정리하면 표 1과 같다. 한편 그림 4는 TiO<sub>2</sub> 첨가합량별 X선회절 시험의 결과로 2 $\theta$ 의 값이 35.5 $^{\circ}$ 에서 관측되는 스피넬상은 TiO<sub>2</sub> 첨가합량이 증가함에 따라 상대적으로 증가하여 표 1의 결과와 잘 일치되고 있음을 알 수 있다. 즉 이상의 결과들을 정리하면 TiO<sub>2</sub> 첨가합량이 증가함에 따라 ZnO 평균입자의 크기는 감소하지만, ZnO입자 사이에 형성된 스피넬상과, 불균일하게 이상성장된 ZnO입자의 크기는 증가한다.

2. 실험 결과에 대한 검토

일반적으로 다성분계 ZnO바리스터는 ZnO입자와 임계층, 스피넬등의 3상으로 구성되어 있다. 그중에서 스피넬상은 시편의 조성 중 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 경우에는 관측되지 않았으며, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우에만 관측됨을 보고하였으 며 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 밀접한 관련이 있음을 시사하였다. 그 후 많은 연구자들이 XRD와 EPMA등의 분석을 통해 스피넬상의 성분은 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 형태 (Zn, Sb, O 또는 Zn, Sb, O)로 존재됨이 확인되었다. 한편 Trontelj등의 보고에 의하면 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 다성분계 ZnO 바리스터에서 TBM과 EPMA등의 분석을 행하여 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> + ZnO  $\rightarrow$  ZnO (solid) + Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (solid) + (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO) (melt)의 화학반응을 의해 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>의 스피넬상이 형성된다고 보고하였다. 위와같은 보고들을 고려할 때 TiO<sub>2</sub>의 첨가합량이 증가함에 따라 그림2와 4에서의 결과와 같이 스피넬상이 증가함을 이해할 수 있다.

한편 이와 같이 형성된 스피넬상의 역할에 대해 검토하면 스피넬상의 대개 조성에 따라 다르지만, 이 성분들의 역할은 액상소결인 경우 입자 성장을 억제시킨다는 점에서는 일치된 견해를 보이고 있다. 본 실험의 경우 표 1과 같이 TiO<sub>2</sub> 첨가합량 증가에 따라 ZnO입자의 평균크기가 감소하고 있음은 그림2와 4에서와 같이 TiO<sub>2</sub> 첨가합량 증가에 따라 스피넬상의 첨가합량이 증가되어 ZnO입자의 성장을 억제하는 것으로 이해된다. 또한, TiO<sub>2</sub> 첨가합량 증가에 따라 불균일한 입자크기가 많은 것은 Brückner등이 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 경우의 미세구조 연구에서 100 - 200  $\mu$ m 정도의 큰 입자가 이보다 훨씬 작은 입자들의 모형을 관측하였음을 보고하였고, 이를 규명하기 위한 Trontelj등은 Ti이온이 용융된 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상에 빠르게 확산되어 ZnO입자를 불균일하게 성장시킨다고 보고 하였다. 그러므로 본 실험의 경우 TiO<sub>2</sub> 첨가합량 증가에 따라 불균일한 입자의 크기가 증가되어 관측됨은 이해될 수 있다. 한편 스피넬상은 ZnO바리스터의 전압-전류 특성에 미치는 영향에 대해 일반적으로는 ZnO바리스터의 비오염성에서 중요한 역할을 하지 않는 것으로 알려져 있으며 이에 대한 전압-전류 특성과의 관계에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 그러나 Takemura등은 다성분계 ZnO바리스터에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 전기전도도 연구에서 고전류 영역에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가효과로는 스피넬상이 적은 곳에서는 영향이 크게 나타나고, 스피넬상이 많은 곳에서는 영향이 작게 나타나며, 저전류영역에서는 전위방벽의 변화, 불균일한 구조에 영향을 미침을 보고하였다. 또한 최근 Asokan등은 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 전기적 특성 해석 연구에서 Zn, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 스피넬상을 관측하고 스피넬상의 많으면 비극성성을 향상시키나, 너무 많은 비극성성을 나타내면 전기적 특성이 나빠진다고 보고하였다. 전에 보고한 바와 같이 동일전계하에서 누설전류가 TiO<sub>2</sub> 첨가합량 증가에 따라 증가하는 데 이 는 그림 2와 4의 스피넬 증가에 따른 전위장벽의 감소로 확인할 수 있다. 또한 TiO<sub>2</sub>의 첨가합량 증가에 따라 ZnO바리스터의 임계전압이 감소함은 불균일한 이상성장형 ZnO입자의 증가로 이해될 수 있다. 즉, 바리스터의 임계전압은 단위주계당 전극사이 계면의 수에 의존하므로 ZnO입자가 극부적으로

존재하면서 증가되면 전류가 흐르는 통로는 ZnO입자가 가장 큰 곳 (계면의 수가 가장 적은 곳)을 택할 것이므로 바리스터의 임계전압은 감소되는 것으로 이해될 수 있다.

IV. 결 론

다성분계 ZnO바리스터에 TiO<sub>2</sub>를 첨가하여 SEM과 광학현미경 및 XRD시험으로 미세구조를 관측한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1.  $TiO_2$ 의 첨가함량이 증가함에 따라 ZnO입자의 평균크기는 감소하였으며 스피넬상의 형성이 증가되었다.

2.  $TiO_2$ 의 첨가시 불균일한 이상성장형 ZnO입자가 국부적으로 존재함을 확인하였으며,  $TiO_2$ 의 첨가함량이 증가함에 따라 이들 이상성장형 ZnO입자의 크기도 증가하였다.

3. 전보한  $TiO_2$  첨가함량 증가에 따른 누설전류의 증가는 스피넬상의 증가에 따른 전위장벽의 감소로 이해할 수 있고, 임계전압의 감소는 불균일한 이상성장형의 ZnO입자 크기의 증가로 이해할 수 있었다.

References

1. C.J.Frosch, "Improved silicone carbide varistor" Bell Lab. Rec., pp.336, 1954
2. H.F.Daniel, "Silicone carbide varistors; Properties and construction" Bell Lab. Rec., pp.407, 1956
3. T.Nishikori et.al., "Gapless power arrester by zinc oxide non-linear resistor" 1973 Nat. Conv. Rec. of IEEJ 777, pp.1010, 1973
4. M.Kobayashi et.al. "Development of zinc oxide non-linear resistor and their application to gapless surge arrester" IEEE Trans. PAS, PAS-97, 4, pp. 1149, 1978
5. T.Masuyama et.al., Nat. Tech.Rep., 15 pp.216, 1969
6. F.A.Selim et. al., "Low voltage ZnO varistor" J.Appl.Phys., 51(1), pp.756, 1980
7. L.F.Lou, "Semiconducting properties of ZnO-grain boundary-ZnO junctions in ceramic varistors" Appl.Phys.Lett. 36(7), pp.570, 1980
8. K.Eda, "Electrical properties of ZnO- $Bi_2O_3$  metal oxide heterojunction" Symp.Grain Boundaries of Semiconductor, Vol.5, North-Holland, 1982, pp.381
9. N.Shohata et. al. "Properties of multilayer ZnO ceramic varistors" Advances in Ceramics, Vol.1, Columbus, 1983, pp.349
10. K.Eda et.al., "Grain growth control in ZnO varistors using seed grains" J.Appl.Phys., 54(2), pp.1095, 1983
11. J.Wong, "Microstructure and phase transformation in a highly nonohmic metal oxide varistor ceramics" J.Appl.Phys., 46(4), pp.1654, 1975
12. M.Inata, "Microstructure of nonohmic zinc oxide ceramics" Jpn.J.Appl.Phys. 17(4), pp.673, 1978
13. M.Inata et. al., "Formation mechanism of nonohmic ZnO ceramics" Advances in Ceramics, Vol.7, Columbus, 1983, pp.91
14. L.J.Bowen et. al., "Microstructure electrical properties and failure prediction in low clamping voltage zinc oxide varistors" J.Appl.Phys., 54(5), pp.2764, 1983

15. M.Trontelj et. al., "Influence of additives on microstructure" Advances in Ceramics, Vol.7, Columbus, 1983, pp.107
16. W.Bruckner et. al., "Inhomogeneities and single barriers in ZnO varistor ceramics" Phys.Sta.Soli., A59, pp.K1, 1980
17. L.M.Levinson et. al., "The physics of metal oxide varistors" J.Appl.Phys. 46(3), pp.1332, 1975
18. T.Takemura et. al., "Effects of aluminium as dopant on the characteristics of ZnO varistors" Advances in Ceramics, Vol.7, Columbus, 1983, pp.50
19. T.Asokan et al., "Studies on microstructure and density of sintered ZnO based non-linear resistors" J.Mat.Sci. 22, pp.2229, 1987
20. T.Asokan et. al., "Improvement of non-linear characteristics of multi-component ZnO-based ceramics containing  $Nb_2O_5$ " IEEE, EI, 23(2), pp.279, 1988
21. 이준용 외, "ZnO 계 비리스터에  $TiO_2$ 의 첨가가 전기적인 특성에 미치는 영향" 대한전기학회지, 37(7), pp.463, 1988

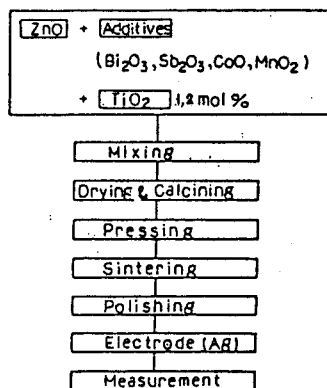


Fig.1 Sample preparation procedure.



(A)

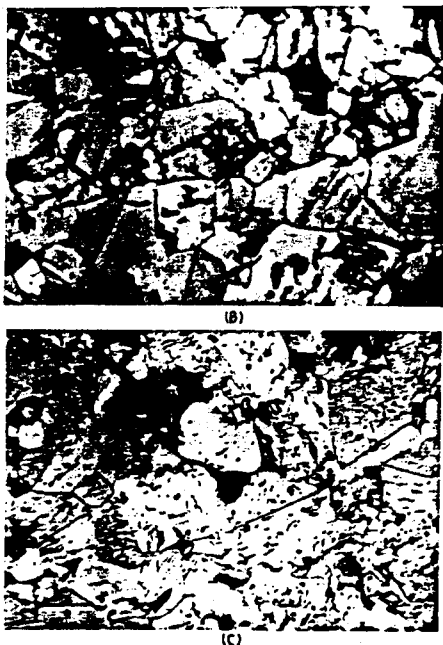


Fig. 2. Optical micrograph of ZnO varistors with TiO<sub>2</sub> contents (A) without (B) 1mol% (C) 2mol%

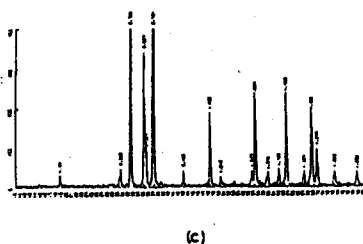
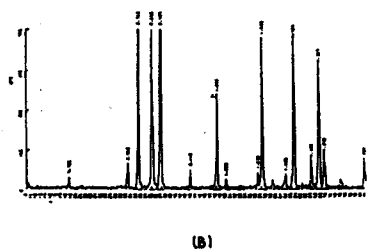
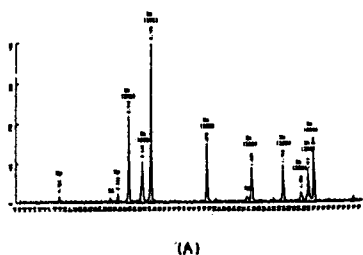


Fig. 4. XRD patterns of the ZnO varistors with TiO<sub>2</sub> contents. (A) without (B) 1mol% (C) 2mol%. Bi:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sp:Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn:ZnO

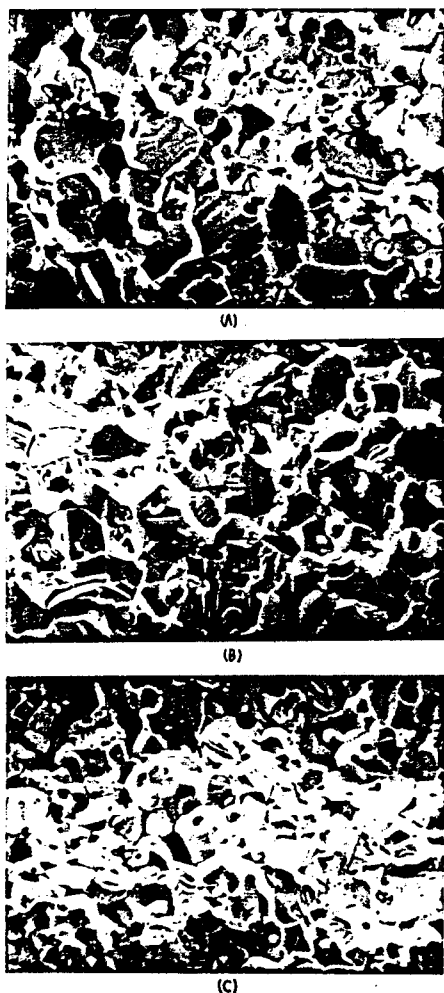


Fig. 3. Scanning electron microscope photograph of ZnO varistors with TiO<sub>2</sub> contents (A) without (B) 1mol% (C) 2mol%

Table 1. The ZnO mean grain size with TiO<sub>2</sub> contents

TiO <sub>2</sub> contents (mol%)	0	1	2
Mean grain size (μm)	22	17	16