

## ZnO Ceramic Varistor 에 미치는 $TiO_2$ 및 $Al(OH)_3$ 의 영향

안영필 · 김복희  
한양대학교 무기재료 공학과  
(1982년 9월 29일 접수)

### A Study on the Effects of $TiO_2$ and $Al(OH)_3$ for ZnO Ceramic Varistor

Young-Pil Ahn and Bok-Hee Kim

Dept. of Inorganic Material Eng., Hanyang Univ.

(Received Sept. 29, 1982)

#### ABSTRACT

Nonohmic properties of ZnO ceramics with various small amounts of additives were studied in relation to experimental methods, additive content and sintering temperature. The kinds of additives used the following chemicals were basic additives ( $0.5Bi_2O_3$ ,  $0.3BaCO_3$ ,  $0.5MnCO_3$ ,  $0.5Cr_2O_3$ ,  $0.1KNO_3$ ),  $TiO_2$  and  $Al(OH)_3$ . Especially, this study has focused on the effects of  $TiO_2$  and  $Al(OH)_3$  in ZnO ceramics with the basic additives.

SEM studies indicated that the addition of  $TiO_2$  promoted grain growth but retarded grain growth with the addition of  $Al(OH)_3$ . Also, in the case of calcination of ZnO with  $TiO_2$  and ZnO with  $Al(OH)_3$  previously, grain size of ZnO with  $TiO_2$  was larger and that of ZnO with  $Al(OH)_3$  was smaller in comparison to the case with out calcination.

From the viewpoint of nonohmic exponent and nonohmic resistance, electrical characteristics of ZnO,  $TiO_2$  and the basic additives was more effective than that of ZnO,  $Al(OH)_3$  and the basic additives. Nonohmic exponent and nonohmic resistance of ZnO,  $Al(OH)_3$  and the basic additives. Nonohmic exponent and nonohmic resistance of ZnO,  $TiO_2$  and the basic additives was 11-13 and 40-65 respectively.

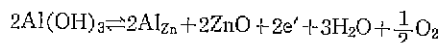
#### 1. 서 론

1968년 M. Matsuoka 가 ZnO 에 미량의 불순물( $Bi_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $CoO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ )을 첨가하여  $\alpha$ 가 약 50에 이르는 varistor를 제조함으로써 전자공업의 새로운 분야를 개척하기에 이르렀다<sup>1)</sup>. 이와같이 금속산화물과 미량의 불순물과의 반응에 의하여 어느 전압에서 갑자기 전류가 급증하는 현상을 보이는데 이러한 현상을 규명하고자 현재도 많은 연구가 진행되고 있으나 아직 정확한 mechanism은 규명되어 있지 못하다<sup>1-6)</sup>. 또한 전자산업의 발달과 더불어 TR 등의 보호를 위하여 varistor의 저전압화가 진행되고 있으며 상당한 진전을 이루고 있다<sup>7)</sup>.

본 연구에서는 낮은 전압의 varistor를 제조하고자

첫째, grain을 성장시킴으로써 비직선 저항을 낮출 수 있으므로<sup>8,9)</sup> grain을 성장시키고자  $TiO_2$ 를 선정하였으며<sup>7)</sup>,

둘째, grain의 전기전도가 증가할 수록 비직선 저항이 낮아지므로 grain의 전기전도를 증가시키기 위하여 3가의 Al ion의 공급원으로써  $Al(OH)_3$ 를 첨가하여 격자간 Zn 원자의 일부를 치환시키면



여기서  $Al_{Zn}$ : 격자  $Zn^{+2}$ 와 치환한  $Al^{+3}$ 을 나타냄와 같이 된다. Zn과 Al의 치환반응에 의하여 donor형의 불순물 준위를 갖는, 원자가 제어형의 n-type 반도체가 되고 자유전자  $e'$ 는 증가한다<sup>10)</sup>.

2. 실험 방법

2.1. 시편 제작

화학시약 1급이상을 사용하되 다음과 같이 2 가지 방법으로 조합하였다.

첫째, ZnO 및 첨가제를 10<sup>-4</sup>g 까지 평량하여 조합하고 자동 agate mortar 에서 5시간 혼합하여 이를 700°C 에서 2시간 하소하고 다시 자동 agate mortar 에서 2시간 분쇄 및 혼합하였다.

둘째, ZnO 와 TiO<sub>2</sub>, ZnO 와 Al(OH)<sub>3</sub>를 먼저 평량하여 조합하고 자동 agate mortar 에서 5시간 혼합한 뒤 이를 700°C 에서 2시간 하소하여 첫번째와 같은 방법으로 첨가제를 첨가하였다.

이와같이 준비된 조합물을 PVA 5% 수용액 4wt% 를 가하여 지름 12.5mm, 두께 1.5mm 가 되도록 유압 press 를 사용하여 300kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 가압 성형하고 110±5°C 의 건조기에서 건조시켰다.

미리 1400°C 로 소성한 ZnO 관외에 성형된 시편을 놓아 SiC 발열체 전기로에서 150°C/hr 의 온도 상승속도로 1100~1300°C 로 가열하여 1시간 유지시키고 600°C 까지 자연냉각시킨 다음 600°C 에서 상온으로 air quenching 하였다. 이들의 전압전류 특성을 측정하기 위하여 시편의 양면을 SiC 연막제로 연마하고 두께와 지름을 측정된 다음 ohmic 전극인 silver paste 를 발라 800°C 로 가열하고 600°C 에서 air quenching 하였다<sup>1)</sup>.

2.2. 전압 전류 특성 측정

10mA 까지 DC 전압을 인가하고 시편을 통하여 흐르는 전류와 그레의 전압을 측정하여 비직선 지수를 산출하였으며 1mA 의 전류가 흐를 때의 전압을 비직선 저항으로 하였다<sup>2,12)</sup>.

2.3 미세구조 관찰

각 시편의 특성과 미세구조와의 관계를 알기 위하여 1250°C 소성시편을 주사형 전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 첨가제의 선정

본 실험에 사용한 첨가제(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, MnCO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) 안서의 실험결과<sup>13)</sup>에서 0.5Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.3 BaCO<sub>3</sub>, 0.5MnCO<sub>3</sub>, 0.5Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1KNO<sub>3</sub> 일때에 가장 좋은 값을 보였으므로 그 조성을 그대로 사용하였다.

3.2 전압 전류 특성 및 미세구조

우선 먼저 ZnO에 선정된 첨가제와 TiO<sub>2</sub> 및 Al(OH)<sub>3</sub>를 함께 첨가하여 Table 1 과 같이 조합하고 전압 전류 특성을 측정하여 비직선 지수(α) 및 비직선 저항을 구한 결과는 Fig. 1 과 같다. Fig. 1 에서 보면 TiO<sub>2</sub>의 경우 TiO<sub>2</sub>의 양이 증가할수록 비직선 저항이 현저하게 낮아짐을 알 수 있다. T-1, T-2에서는 1150°C 이하의 소성에서 비직선 저항이 100V<sub>1mA</sub>/mm 이상으로 높게 나타나고 있었으며 1350°C 에서는 너무 낮아 측정이 곤란하였다. 1150°C 에서 T-3는 N.R. 이 95에 α 값이 18정도이였으며 1200°C 에서 T-1이 N.R. 이 95에 α 값이 14, T-2가 75에 10, T-3가 65에 12정도이였고 1250°C 에서는 T-1이 65에 8, T-2가 45에 5, T-3가 40에 11정도이였으며 1300°C 에서는 전반적으로 N.R. 값이 낮아지고 있음을 알 수 있다. 또한 Al(OH)<sub>3</sub>의 첨가에는 1150°C 에서 A-2가 N.R. 이 95에 α 값이 7, A-3가 85에 6 정도이였고 1200°C 에서는 A-1이 70.5, A-2가 35, 3. A-3가 15, 2정도 이였으며 1250°C 에서는 A-1이 60, 4.5 정도이였으며 그외에는 N.R. 및 α 값이 너무 낮게 나타나고 있다. 이와같은 결과에서 TiO<sub>2</sub>의 첨가는 Al(OH)<sub>3</sub>의 첨기보다 N.R. 값은 전반적으로 높게 나타나고 α 값 역시 높게 나타나는데 비하여 Al(OH)<sub>3</sub>의 첨가는 N.R. 이 낮을때 비하여 α 값 역시 매우 낮게 나타남을 알 수 있다. 이들의 미세구조를 살펴보면 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 보면 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 T-1 및 T-2가 A-2에 비하여 grain 이 2배 이상 크게 성장하여 있음을 알 수 있다. 결국 TiO<sub>2</sub>와

Table 1. Batch composition of specimens.

Batch comp. Speci No.	ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>
T-1	98.0	0.5	0.3	0.5	0.5	0.1	0.1	0
T-2	97.8	0.5	0.3	0.5	0.5	0.1	0.3	0
T-3	97.6	0.5	0.3	0.5	0.5	0.1	0.5	0
A-1	98.0	0.5	0.3	0.5	0.5	0.1	0	0.1
A-2	97.8	0.5	0.3	0.5	0.5	0.1	0	0.3
A-3	97.6	0.5	0.3	0.5	0.5	0.1	0	0.5

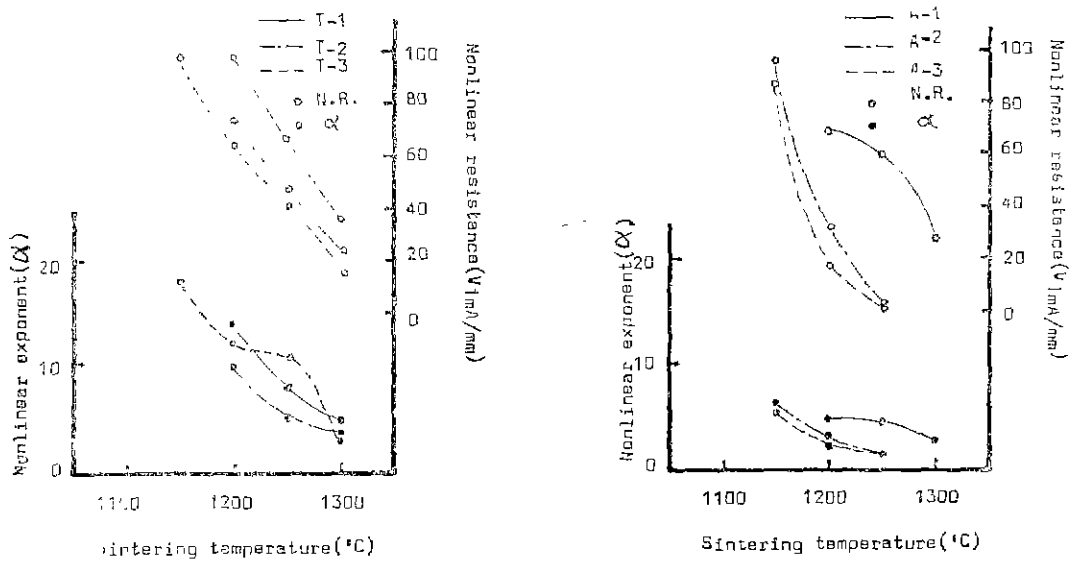


Fig. 1 Effects of sintering temperature on electrical characteristics of T-series and A-series

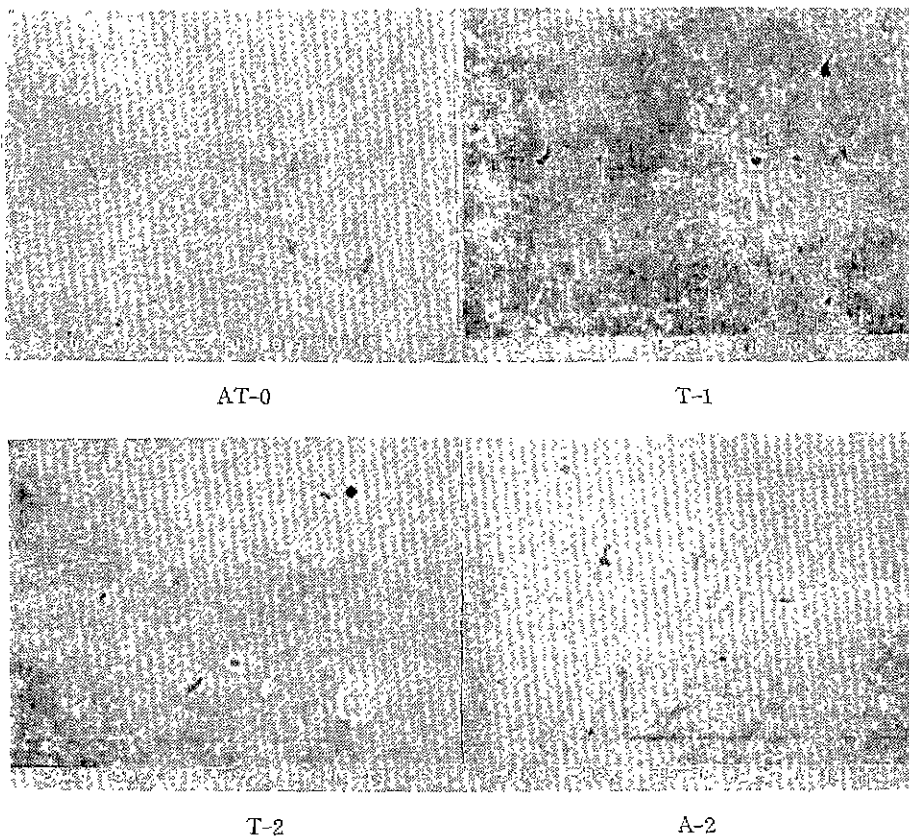


Fig. 2 Scanning electron micrographs sintered at  $1250^{\circ}C$

Table 2. Batch composition of specimens.

Specimen No.	Composition
ZT-1	98.1 (99.9 ZnO+0.1 TiO <sub>2</sub> ) calcined at 700°C for 2hr. +1.9 additives
ZT-2	98.1 (99.7 ZnO+0.3 TiO <sub>2</sub> ) calcined at 700°C for 2hr. +1.9 additives
ZT-3	98.1 (99.5 ZnO+0.5 TiO <sub>2</sub> ) calcined at 700°C for 2hr. +1.9 additives
ZT-1	98.1 (99.9 ZnO+0.1 Al(OH) <sub>3</sub> ) calcined at 700°C for 2hr. +1.9 additives
ZA-2	98.1 (99.7 ZnO+0.3 Al(OH) <sub>3</sub> ) calcined at 700°C for 2hr. +1.9 additives
ZA-3	98.1 (99.5 ZnO+0.5 Al(OH) <sub>3</sub> ) calcined at 700°C for 2hr. +1.9 additives

\*1.9 additives: 0.5 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.3BaCO<sub>3</sub>+0.5MnCO<sub>3</sub>+0.5Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.1KNO<sub>3</sub>

Al(OH)<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 AT-O 보다 TiO<sub>2</sub>는 grain 을 성장시키며 Al(OH)<sub>3</sub>는 grain 의 성장을 억제하고 있음을 알 수 있다. 이와같이 TiO<sub>2</sub> 첨가와 Al(OH)<sub>3</sub>의 첨가는 서로 난태의 현상을 일으키면서도 N.R.이 낮아지는 것은 TiO<sub>2</sub>는 grain 을 성장시키므로써 N.R.을 낮추어 주고 Al(OH)<sub>3</sub>는 grain 의 성장을 억제시킨다는 점에서만 볼때는 N.R.이 높아지겠지만 각 grain 의 전기 전도도의 증가로 오히려 TiO<sub>2</sub> 때 보다는 소성온도의 상승과 더불어 더욱 낮아진다고 생각된다.

다음에 ZnO 와 TiO<sub>2</sub>, ZnO 의 Al(OH)<sub>3</sub>를 먼저 조합하여 700°C에서 2시간 하소한뒤에 나머지 불순물을 Table 2와 같이 첨가하여 불순물과 함께 첨가하였을 경우보다 미리 TiO<sub>2</sub> 및 Al(OH)<sub>3</sub>를 반응시킬 경우 ZnO 와 먼저 반응함으로써 다른 불순물에 의한 영향이 적을 것이다 이와같이 실험한 결과 미적선 지수 및 비적선 저항은 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 보면 ZT-series에서 ZT-1은 1200°C 소성시편의 N.R. 값이 너무 높아

측정하지 못하였고, ZT-2는 1200°C에서 N.R.이 80에  $\alpha$  값이 11, ZT-3는 1200°C에서 40에 6 정도이었고 1250°C 소성시편의 경우 ZT-1은 N.R.이 50,  $\alpha$  값이 13, ZT-2는 30에 6, ZT-3는 20에 4 정도이었으며 1300°C 소성시편의 경우 모두 N.R.이 15부근에  $\alpha$  값이 3 정도를 나타내고 있었다. ZA-series 에서는 1150°C에서 ZA-2가 N.R.이 100,  $\alpha$  값이 12. ZA-3가 85에 10, 1200°C에서 ZA-1이 30에 4, ZA-2가 17에 3.5, ZA-3이 10에 3, 1300°C에서는 모두 N.R.이 10이하이었으며  $\alpha$  값 역시 더욱 낮아지고 있음을 알 수 있다. 이들의 미세구조를 살펴보면 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 보면 Fig. 2에서 본 결과와 비슷한 결과를 보이고 있다. 즉 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 ZT-1 과 ZT-2가 ZA-1, ZT-2보다 grain 의 성장이 크게 나타나고 있으며 다른 불순물과 함께 첨가한 T-series 보다 좀더 grain 성장이 크게 일어나고 있음을 알 수 있다.

결과적으로 Fig. 1과 3에서 소성온도를 낮추면 좀더

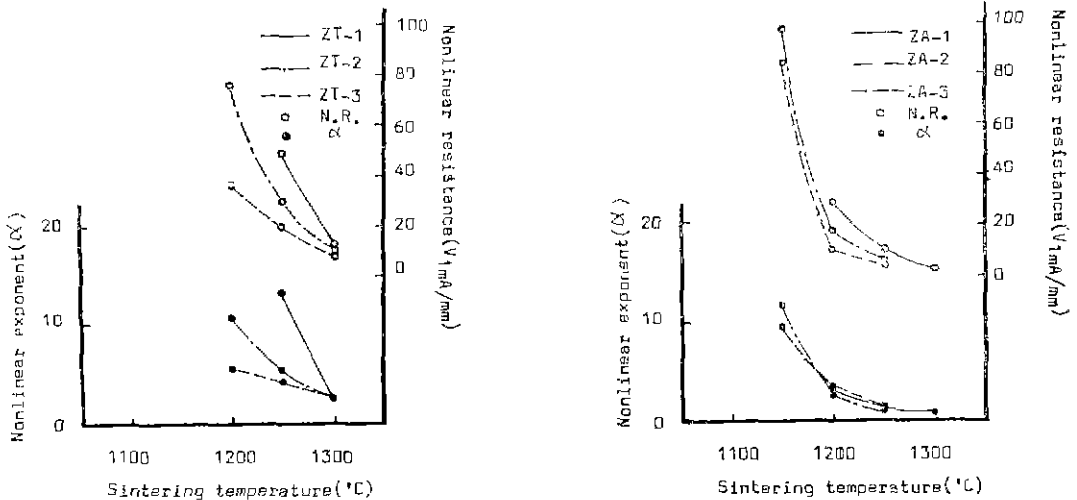


Fig. 3 Effects of sintering temperature on electrical characteristics of ZT-series and ZA-series.

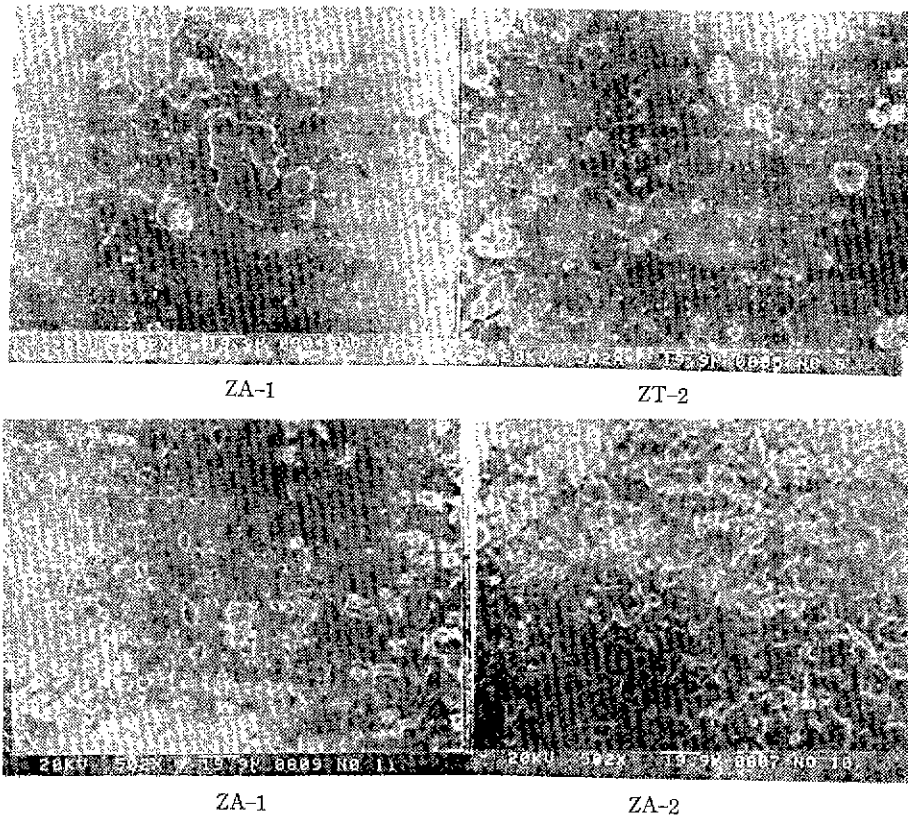


Fig. 4 Scanning electron micrographs sintered at 1250°C.

큰  $\alpha$  값을 얻을 수 있을 것으로 판단되나 비직선 저항이 높아질 것으로 기대되며 또한  $TiO_2$ 를 첨가한 편이  $Al(OH)_3$  첨가보다 좀더 큰  $\alpha$  값을 얻을 수 있었다. 그러나 비직선 저항은  $Al(OH)_3$  첨가가 좀더 낮은 값을 얻을 수 있었으나  $\alpha$  값 역시 낮아져 별로 좋은 결과를 얻을 수 없었다. Fig. 2와 4에 미세구조를 보면  $TiO_2$ 의 첨가가 보다 grain을 크게 성장시켰고  $Al(OH)_3$ 의 첨가는 grain을 억제시키고 있으나 낮은 비직선 저항을 보이는 것은 grain의 전기 전도도를 증가시키기 때문으로 생각된다. 또한 ZnO와  $TiO_2$ , ZnO와  $Al(OH)_3$ 를 먼저 반응시킨 경우 ZT-series는 grain이 좀더 성장하였고 ZA-series는 grain을 좀더 억제시켰다.

#### 4. 결 론

1.  $Al(OH)_3$ 첨가 보다  $TiO_2$ 의 첨가가 보다 좋은 결과를 보여 비직선 저항이 비교적 낮은 40~65에서  $\alpha$  값이 11~13을 얻을 수 있었다.

2.  $TiO_2$  및  $Al(OH)_3$ 를 ZnO와 미리 반응시킴으로써 그렇지 않은 경우에 비하여  $TiO_2$ 의 경우는 좀더

grain의 성장을,  $Al(OH)_3$ 의 경우는 grain을 억제시켰으며 소성온도가 높아짐에 따라 어느 온도이상에서 비직선 저항이 더욱 낮은 결과를 보여 주고 있다.

3.  $TiO_2$ 의 첨가는 전체적으로 grain 성장을 일으키고 있으며  $Al(OH)_3$  첨가에서는 grain을 억제시켰다.

#### 참 고 문 헌

1. M. Matsuoka, "Nonohmic properties of Zinc Oxide Ceramics." *Japan J. Appl. Phys.*, 10(6) p. 735-746(1971)
2. L.M. Levinson and H.R. Philipp, "The physics of metal oxide varistor." *J. Appl. Phys.*, 46(3) p. 1332-1341 (1975)
3. J. Wong, "Microstructure and phase transformation in highly nonohmic metal oxide varistor ceramics." *J. Appl. Phys.*, 46(4) p. 1653-1659 (1975)
4. G.E. Pike and C.H. Seager, "The dc voltage dependence of semiconductor grain boundary resistance." *J. Appl. Phys.*, p. 3414-3422 (1979)

5. G. D. Mahan, L. M. Levinson and H. R. Philipp, "Theory of conduction in ZnO varistor." *J. Appl. Phys.* **50**(4) p. 2799~2812 (1979)
6. K. Eda, "Transient conduction phenomena in nonohmic zinc oxide ceramics." *J. Appl. Phys.*, **(50)**(6) p. 4436~4442 (1978)
7. M. Matsuoka, Y. Nakatani, M. Matsuura, A. Iga, H. Oda and K. Nagano, "Low voltage ZNR Surge Absorber," National Technical Report. Vol. 21, No. 4, (Aug. 1975)
8. 松岡道雄, 江田和生 "ZnOバリスタの電気特性" 昭和53年電気回學會連合大會
9. M. Matsuoka, "Progress in research and development of zinc oxide varistor." Reprinted from *Advances in Ceramics, Volume 1, Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics.* Copyright 1991 by the American Ceramic Society.
10. W. C. Morris, "Electrical properties of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics." *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(7) p. 360~364 (1973)
11. 岡崎清著 "セラミックス誘電體工學" p. 290~294, 學 (1978).
12. T. Masuyama and M. Matsuoka, "Current dependence of voltage nonlinearity in SiC varistors." *Japan J. Appl. Phys.*, **7**, p. 1924 (1968)
13. 安永弼, 金福熙, "KNO<sub>3</sub>의 添加가 ZNR (Zinc Oxide Nonlinear Resistor)에 미치는 影響에 관한 연구" 窯業學會誌 **17**, 3(1980).