

ZnO 바리스터의 미세구조제어와 전기적 특성

김경남 · 한상목

강원대학교 재료공학과

Electrical Characteristics and Microstructure Control of Zinc Oxide Varistors

Kyung-Nam Kim and Sang-Mok Han

Dept. of Materials Engineering, Kangwon National Univ.

초 록 ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃와 ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃계에서 미세구조 변화 및 전기적 특성에 미치는 개재물의 영향을 조사하였다. 소결동안에 ZnO 입자 성장은 스피넬 입자들에 의해 제어되었으며, 스피넬 입자들의 양의 증가에 의해 입자성장은 감소하였다. Cr₂O₃(0.5mol%)의 첨가는 비직선성 지수에는 큰 영향을 미치지 못하였으며 임계전압(breakdown voltage)을 증가시켰다. 계산에 의해 구한 장벽전압은 ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃와 ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃계에서 각각 3.1V와 2.9V이었다.

Abstract The effect of inclusion particles on the microstructure development and electrical characteristics in the systems ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃ and ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃ were investigated. The growth of ZnO grains, which was controlled by the spinel particles during sintering, decreased with increasing amount of spinel particles. Addition of Cr₂O₃(0.5mol%) increased the breakdown voltage without affecting the non-linear characteristics. The calculated barrier voltage of the ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃ and ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃ systems were about 3.1V and 2.9V, respectively.

I. 서 론

ZnO 바리스터는 ZnO에 미량의 산화물(Bi₂O₃, Sb₂O₃, CoO, MnO, Cr₂O₃등)을 첨가하여 소결함으로써 높은 비직선 전류-전압특성을 나타낸다¹⁾. 이것은 SiC 바리스터의 높은 서지내량과 제너다이오드의 탁월한 비오염성(nonohmic)을 겸비한 소자로 전압안정화, 전자회로의 순간 서지흡수용 및 가정용 피뢰기 등으로 널리 이용되고 있는 반도체소자이다²⁾.

ZnO 바리스터의 우수한 비직선성 전류-전압 특성과 전기적성질은 ZnO, spinel입자 및 Bi₂O₃ 풍부한 상으로 구성되어 있는 미세구조에 영향을 받는다^{3, 4)}. 비오염(non-ohmic)특성은 Bi₂O₃ 풍부한 상이 고온에서 액체 상태로 냉각과정에 의해 입계에 고화되어 전위장벽을 형성함으로써 전기적인 특성에 직접적인 영향을 미치게 되며⁵⁾, 스피넬 입자는 입계와 ZnO 입자 내부에 존재하고 소결 과정에서 계면 이

동을 지지하여 미세구조를 제어하므로 간접적으로 전기적 특성에 영향을 미친다^{6, 7)}.

또한, 소결과정에서 형성되는 ZnO 입자 크기의 분포가 ZnO 바리스터의 임계수에 의존하는 임계전압(바리스터전압)을 결정하는데 매우 중요하다. 즉, 임계전압(V_b)은 $V_b = N_g \cdot V_{gb}$ 로 나타낼 수 있으며, 이때 N_g는 전극사이에 직렬로 연결된 입계의 수이고 V_{gb}는 입계당 장벽전압이다. V_{gb}는 2-4V로 보고 되고⁸⁾ 있으므로 원하는 바리스터를 제조하기 위해 N_g를 조절하여야 하며 이를위해 ZnO 바리스터의 구성과정과 소결거동을 이해하여야 한다.

따라서, 우리의 이전 연구⁹⁾에서는 소결시 ZnO 입자성장을 제어하는 결정상들의 구성과정과 각 상들의 미세구조 특성에 관한 연구를 하였으며, 본 연구에서는 ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃와 ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃계를 소결 온도에 따른 미세구조 변화 및 그에 따른 전기적 특성을 조사하고자 한다.

II. 실험방법

본 실험에서 사용된 원료 시약은 1급 이상의 ZnO, Bi₂O₃, CoO, Sb₂O₃ 및 Cr₂O₃였으며, 시편의 제조는 일반적인 세라믹스 공정⁹⁾에 따라 행하였다. 또한 Table 1의 조성을 갖도록 천칭(electro-balance)을 이용하여 10⁻⁴g 까지 정확하게 칭량하였다. 위와 같이 칭량된 분말을 700°C에서 1시간 하소한 후 분말의 균일 혼합을 위하여 마노 볼밀에서 10시간동안 증류수와 함께 습식 혼합 분쇄한 뒤 충분히 건조하여 80번체를 통과시켜 분말을 조립화(granulation)하여 출발 원료로 하였다. 이 분말을 1000kg/cm²의 압력을 가하여 disc 형태(φ 20mm, h2.5mm)의 성형체를 만들어 Lindberg 전기로에서 승온속도 300°C/hr로 여러 온도에서 각각 2시간 동안 공기중에서 소결하였다.

Table 1. Composition of Specimens

specimen	(mol%)				
	ZnO	Bi ₂ O ₃	CoO	Sb ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
(a)	97.5	1.0	0.5	1.0	—
(b)	97.0	1.0	0.5	1.0	0.5
(c)	96.5	1.0	0.5	1.0	1.0

위와 같이 제조한 시편의 결정상을 조사하기 위해 XRD(Philips Co., Pw 1710)를 이용하였으며 측정조건은 CuKα, Ni filter를 사용하여 가속전압 30kV, 25mA에서 조사하였다. 미세조직은 주사전자 현미경(SEM, ISI-SS 130)을 이용하였다.

또한 각 소결체의 전기적 특성을 알아보기 위하여 디스크상의 시편을 두께 1mm가 되도록 #1200의 SiC 연마지로 연마한 후 ion coater로 시편 양면의 중심부에 지름 10mm가 되도록 Au를 코팅한 후 Ag 페이스트로 리이드 선을 연결하였다. 이와 같이 만든 시편을 D.C Power Supply, digital multimeter, electrometer(Keithley Model 617) 및 curve tracer(Kikusui Electro. Co. 5082, Japan)를 이용하여 직류전압을 가하여 10⁻⁹~10¹mA/cm²의 전류밀도 범위에서 측정하였다. 비직선형 지수(α)는 $\alpha = (\log I_2 - \log I_1) / (\log V_2 - \log V_1)$ 으로부

터 계산하였으며, 임계전압($V_{imA/mm}$)은 1cm²인 면적에 1mA의 전류가 흐를때로 하였다.

III. 결과 및 고찰

III-1. 결정상 및 미세구조

소결온도에 따른 상변화를 조사한 이전연구 결과⁹⁾에서 스피넬상은 pyrochlore상의 감소에 의해 증가하였으며 Cr₂O₃를 첨가한 조성에서 많은 영향을 미친다는 것을 알았다. Table 2는 950°C에서 소결한 시편들에 대한 (440) pyrochlore상과 (442) 스피넬상의 회절강도를 (201) ZnO의 회절강도와 비교하여 나타낸 것이다. X-ray결과로 소결초기단계인 950°C에서의 스피넬상 회절강도는 Cr₂O₃를 첨가한 시편 (b), (c)가 (a)보다 높게 나타나는 것을 볼 수가 있으며, 이는 Cr₂O₃에 의해 스피넬상이 안정화 됨을 알 수 있다.

Table 2. Peak Height Ratios Determined from X-Ray Diffractograms of Specimens Sintered at 950°C

Sp(Py)/ZnO(201)	specimen		
	(a)	(b)	(c)
Sp(400)	0.028	0.248	0.261
Py(440)	0.985	0.480	0.469

Sp : spinel, Py : pyrochlore

Fig. 1은 1250°C에서 소결한 각 시편들의 미세구조를 나타내었다. 미세구조는 ZnO입자, Bi₂O₃ 풍부한 입계상 및 스피넬 입자들로 구성되어 있으며 Cr₂O₃를 첨가한 시편 (b)와 (c)의 경우 스피넬 입자가 약 2-4μm의 크기로 ZnO 입자들의 junction과 입경계 및 ZnO 입자 표면에 많이 나타나고 있다.

Fig. 2는 여러온도에서 소결한 시편들의 평균 ZnO 입자 크기를 나타낸 것이다. 소결온도가 높아질수록 각 시편 모두 평균 ZnO 입자의 크기는 증가하였으며, 시편 (c)보다 (a)의 평균 ZnO 입자가 크게 성장하였다. 이것은 소결동안 ZnO 입자 성장을 제어하는 스피넬 입자가 시편 (a)보다 (c)에 더 많이 혼재하여 시편 (a)보다 효과적으로 입자성장을

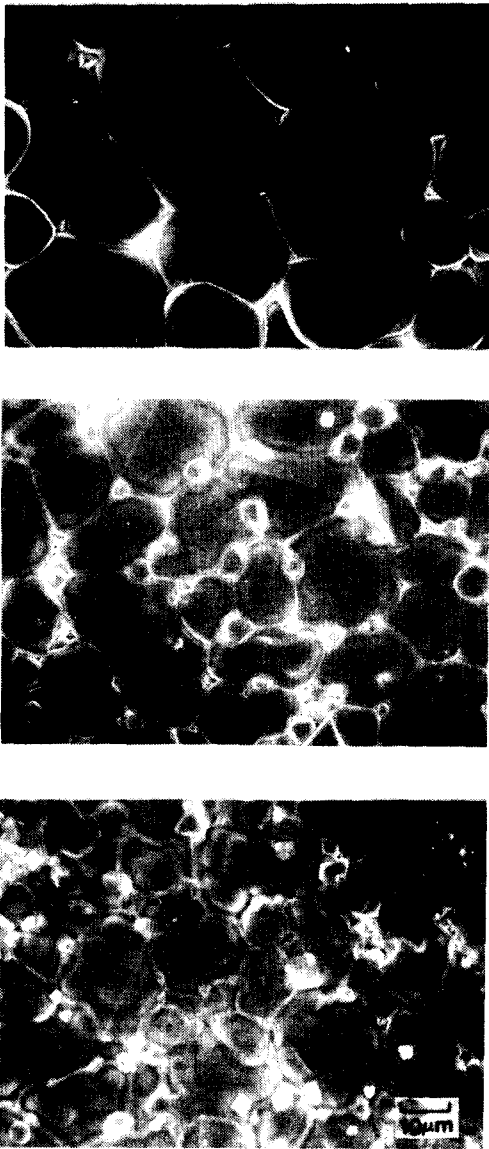


Fig. 1. SEM micrographs of the systems (a) ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃, (b) ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-0.5Cr₂O₃ and (c) ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-1.0Cr₂O₃, sintered at 1250°C.

제어하는 것으로 생각된다.

ZnO 입자성장을 X-선 회절 분석결과와 미세구조 및 다른 연구자들의 연구결과¹⁰⁻¹²⁾와 함께 고찰하면 다음과 같다. ZnO의 입자성장은 900°C 이후에 시작한다고 보고되고 있으며¹⁰⁾, 스피넬 입자는 개재물로서 ZnO 입자성장을 제어¹¹⁻¹²⁾하는 소결초기 단계에서 Cr₂O₃

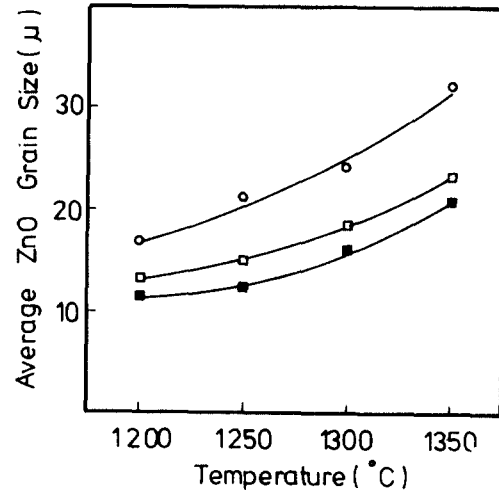


Fig. 2. Average ZnO grain size of ○ ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃, □ ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-0.5Cr₂O₃ and ■ ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-1.0Cr₂O₃ systems sintered at various temperatures.

를 첨가한 조성의 스피넬상 회절강도가 Cr₂O₃를 첨가하지 않은 조성보다 높다. 즉, 이것은 소결과정에서 ZnO 입자성장을 제어하는 스피넬 상이 소결초기 단계에서 시편 (a)보다 Cr₂O₃를 첨가한 시편 (b), (c)가 더 많이 생성됨을 알 수가 있다. 따라서, 소결온도가 증가하여도 Cr₂O₃를 첨가한 시편 (b), (c)가 (a)보다 입자성장하기 어려우며, 이는 Fig. 1의 미세구조에서 관찰 하였듯이 스피넬 입자들은 시편 (b), (c)에서 더 많이 혼재하고 있으므로 시편 (a)보다 (b), (c)에서 훨씬 더 효과적으로 입계 이동을 제어하므로 ZnO 입자 성장을 억제하는 것을 알 수 있다.

III-2. 전기적 특성

Fig. 3은 여러온도에서 소결한 시편들을 상온에서 측정된 전류-전압곡선을 보인 것이다. 바리스터전압(임계전압)은 소결 온도 증가와 함께 각 시편 모두 감소하는 경향을 보이고 있으며, Cr₂O₃를 첨가한 시편 (c)가 (a)보다 높은 것을 볼 수가 있다. 이것은 Fig. 2에서 보인 소결온도 증가에 따른 평균 ZnO 입경차이에 의한 영향이다. 즉, 소결 온도의 증가

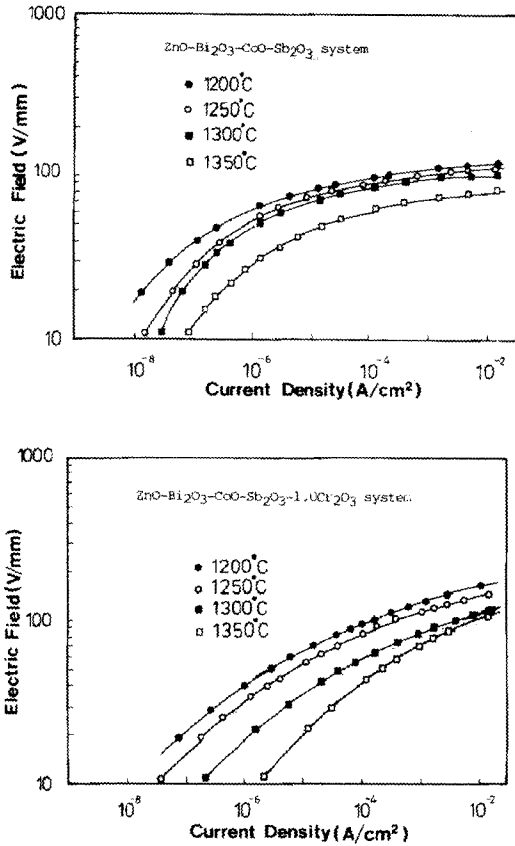


Fig. 3. Current density and electric field characteristics of specimen sintered at various temperatures.

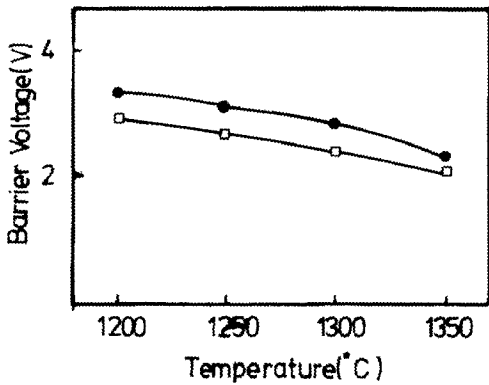


Fig. 4. Barrier voltage of the systems ● ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃ and □ ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-1.0Cr₂O₃ sintered at various temperatures.

와 함께 ZnO 입자의 크기는 증가하므로 소자 양단의 단위 길이당 존재하는 입계의 수가 적게 되기 때문이다.

Fig. 4에 나타난 각 온도에서의 장벽전압은 평균 ZnO 입자의 크기와 바리스터 전압에 의해 다음과 같이 구하였다.

$$V_{gb} = V_g \cdot d/t$$

V_{gb} 는 장벽전압(V), V_g 는 바리스터 전압(V), t 는 시편의 두께, d 는 평균입경이다. 이 식을 이용하여 얻은 장벽전압은 시편 (a)와 (c)에서 각각 3.1V와 2.9V이었다. 이와같이 계산한 장벽전압은 실제 입계당 장벽전압에 비해 낮은 값을 보이는데 이는 전류가 양전극 사이층 가장 적은 수의 장벽을 통과하기 때문이다.

저전압 영역에서의 누설전류밀도(leakage current density)는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 각 시편 모두 소결 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 이것은 Fig. 2에서 나타난 소결 온도 증가에 따른 ZnO 입자 크기의 증가로 전위장벽 수의 감소와 도전면적의 증가 및 입계 장벽과 관련이 있는 것으로 생각 되어진다. 또한, Cr₂O₃를 첨가한 시편 (c)에서는 입계전압에 가까워지면 전류-전압 특성이 거의 일치하지만 누설전류 영역에서의 특성은 현저히 차이가 남을 볼 수가 있다.

Table 3은 1250°C에서 소결한 시편들을 전류밀도 10⁻²-10⁻¹mA의 범위에서 계산한 비직선성 지수(α) 값을 보인 것이다. Table 3에서 보는 바와같이 미량의 Cr₂O₃ 첨가는 비직선성 지수(α) 값에는 크게 관여하지 않으나, 많은 양을 첨가한 시편 (c)는 매우 낮은 값을 보인다.

Table 3. Nonlinear Exponent(α) of Specimens Sintered at 1250°C

	specimen		
	(a)	(b)	(c)
α	26.6	25.3	8.4

Fig. 5는 1300°C에서 소결한 시편 (a)와 (c)의 실제 전류-전압곡선을 나타내었다. 입계전압은 Cr₂O₃를 첨가한 시편에서 더 높은 값을 보이고 있으나, 비직선지수(α)는 Cr₂O₃를 많이 첨가한 시편 (c)에서 낮은 값을 보이고 있다.

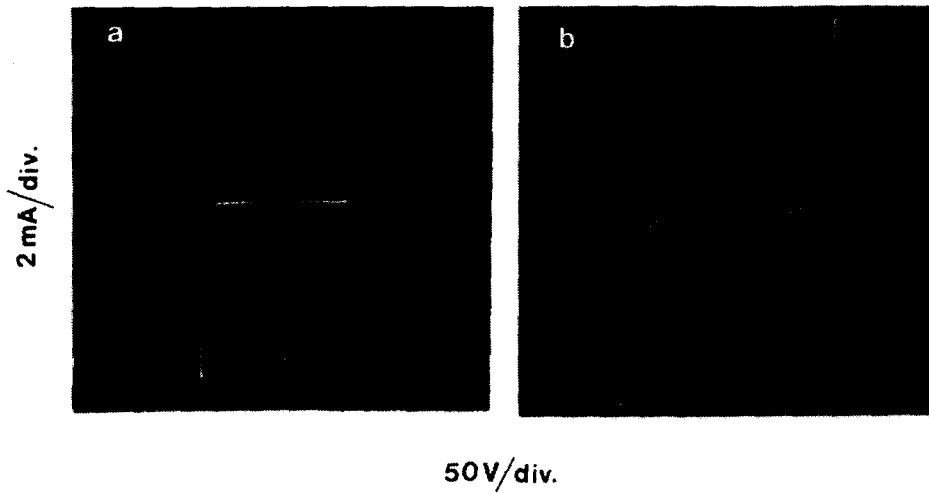


Fig. 5. I-V curve trace(actual photo) of (a) ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃ and (b) ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-1.0Cr₂O₃ systems sintered at 1300°C.

IV. 결 론

1. 소결동안 ZnO 입자성장을 제어하는 스피넬상이 소결 초기단계에서 시편 (a)보다 Cr₂O₃를 첨가한 시편 (b), (c)가 더 많이 생성되므로 소결온도가 증가하여도 훨씬 더 효과적으로 입계 이동을 제어하여 ZnO 입자성장을 억제하였다.

2. 임계전압은 Cr₂O₃를 첨가한 시편의 경우가 더 높았으며, 비직선 지수(α)는 Cr₂O₃의 첨가량이 많은 경우 오히려 낮았다. 또한, 저전압 영역에서의 누설 전류 밀도는 Cr₂O₃를 첨가하였을 경우 오히려 증가하였다.

3. 계산에 의해 구한 장벽전압은 시편 (a)와 (c)에서 각각 3.1V와 2.9V이었다.

V. 참고문헌

1. M. Matsuoka, "Non-ohmic properties of ZnO ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., **10(6)** 736-46(1971).
2. L.M. Levinson and H.R. Philipp, "ZnO Varistors for Transient Protection", IEEE Trans. on Parts, Hybrids and Pack., PHP-

- 13, 338-43(1977).
3. W.G. Morris, "Physical Properties of the Electrical Barriers in Varistors". J. Vac. Sci. Technol., **13(4)** 926-31(1976).
4. D.R. Clarke, "The Microstructural Location of the Intergranular Metal-Oxide Phase in a Zinc Oxide Varistor", J. Appl. Phys., **49(4)** 2407-11(1978).
5. J. Wong and W.G. Morris, "Microstructure and Phases in Nonohmic ZnO-Bi₂O₃ Ceramics", Ceram. Bull., **53(11)** 816-20(1974).
6. M. Inada, "Microstructure of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., **17(4)** 673-77(1978).
7. M. Inada, "Crystal Phases of Nonohmic ZnO Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., **17(1)** 1-10(1978).
8. J. Wong, "Barrier Voltage Measurement in Metal Oxide Varistors", J. Appl. Phys., **47(11)** 4971-74(1976).
9. K.N. Kim and S.M. Han, "Microstructure and Phase Transition of ZnO Varistor Ceramics", J. Kor. Ceram. Soc., **28(2)** 160-66 (1991).
10. H. Kanai and M. Imai, "Effect of SiO₂ and

- Cr_2O_3 on the formation process of ZnO varistors”, J. Mat. Sci., **23** 4379-82(1988).
11. J.H. Kim, T. Kimura and T. Yamaguchi, “Sintering of ZnO doped with antimony oxide and Bismuth oxide”, J. Am. Ceram. Soc., **72(8)** 1390-95(1989).
 12. J.H. Kim, T. Kimura and T. Yamaguchi, “Microstructure development in Sb_2O_3 -doped ZnO”, J. Mat., Sci., **24** 2581-86 (1989).