

입도분포가 ZnO 바리스터의 임계전압에 미치는 영향

김경남 · 한상목 · 김대수*

강원대학교 재료공학과

*삼척산업대학 재료공학과

(1992년 9월 3일 접수)

Effects of Grain-Size Distribution on the Breakdown Voltage in ZnO Varistors

Kyung-Nam Kim, Sang-Mok Han and Dae-Soo Kim*

Dept. of Materials Engineering, Kangwon National Univ.

*Dept. of Materials Engineering, Samchuk National Univ.

(Received September 3, 1992)

요 약

입도분포에 따른 임계전압의 영향에 관하여 ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃계와 ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃계의 두 계에 대하여 연구하였다. 입도분포는 소결온도의 증가와 함께 두 계 모두 lognormal distribution을 유지하면서 입자 성장을 하였다. 그리고 입도분포 폭은 ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃계보다 ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃계가 좁은 입도분포를 하였다. 임계전압(V_b)은 소결온도(1000~1350°C)와 시간(0.5~5 hr)이 증가할수록 ZnO 입자가 성장함으로써 감소하였다. 또한, 임계전압은 양 전극 사이의 가장 큰 입자들로 연결된 도전 경로에 의해 영향을 받았다.

ABSTRACT

Effects of grain size distribution on the breakdown voltage of ZnO varistors were investigated in the ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃ and ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃ systems, respectively. The grain size was increased with increasing sintering temperature maintaining lognormal distribution in both systems. The width of grain size distribution of ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃ system was narrower than that of ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃ system. The breakdown voltage (V_b) was decreased by increasing sintering temperature (1000~1350°C) and sintering time (0.5~5 hr), due to the enhancement of ZnO grain growth. The current path of the ZnO varistor was dependent on the distribution of the largest grains (chains of long grains) between the electrodes.

1. 서 론

최근 ZnO 바리스터는 보호대상으로 하는 회로의 전압에 따라 바리스터 전압의 범위도 송·배전 전력 계통의 고전압으로부터 반도체 회로용의 저전압까지 폭넓게 실용화되고 있다¹⁾.

ZnO 바리스터의 비직선적인 전류-전압 특성은 경험적인 식 $I=K \cdot V^\alpha$ (I : 전류, V : 전압, α : 비직선성 지수)로 나타낼 수 있으며²⁾, 이와같은 특성은 ZnO 입자들의 임계에 존재하는 이중 Schottky 장벽³⁾에 의한 것이다. 여러 연구자들은⁴⁻⁶⁾ 단일입계(양 grain에 전극을 연결하여)의

직접 측정에 의해 비직선 특성을 관찰하였으며, 입계당 장벽전압은 조성에 따라 다르나 대개 2~4 V 범위로 보고되고 있다.

소결과정에서 형성되는 ZnO 입자크기의 분포는 ZnO 바리스터의 임계수에 의존하는 임계전압(바리스터 전압)을 결정하는데 매우 중요하며, 바리스터 전압(V_b, breakdown voltage)은 양 전극 사이의 입계수에 비례하기 때문에 소결체의 ZnO 입자크기를 조절하면 가능하다. 그러나, 고온에서 ZnO 바리스터 세라믹스의 소결은 액상의 존재하에서 급격히 진행되므로⁷⁾ ZnO 입자크기 분포가 다양하다. 그러므로 계산에 의한 장벽전압은 시편

전체에 대한 바리스터 전압의 변수가 되지만 이 값은 실제 임계당 장벽전압에 비해 낮은 값이다⁸⁾. 이것은 양전극 사이에서 전류가 가장 쉬운 과정(양 전극사이 중 가장 적은 수의 장벽)을 통과하기 때문이다. 이와같은 성질을 이용하여 Eda 등⁹⁾은 seed grain을 이용하여 비정상 입자성장을 시켰으며, Bowen 등¹⁰⁾은 TiO₂를 첨가시켜 ZnO 입자를 크게 성장시켰으나 미세구조상의 불균질성으로 큰 입자들의 도전 경로를 통해서 전류 집중 현상이 일어난다고 하였다. 그러나 Hennings¹¹⁾ 등은 seed grain을 이용하여 미세구조상의 불균일성을 제어하여 임계전압으로 비정상 입자성장을 조사하였다.

따라서, ZnO 입도분포와 바리스터 전압과의 상관관계는 ZnO 바리스터의 연구에 매우 중요하며, 입자크기들의 분포는 소결거동과 밀접한 관계가 있으므로 과거의 연구¹²⁾에서는 ZnO 바리스터의 소결거동에 관해 보고하였다. 그러므로 본 연구에서는 ZnO 바리스터의 소결온도에 따른 입자분포와 임계전압과의 관계를 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 출발조성은 각각 97.5 mol% ZnO-1.0% Bi₂O₃-0.5% CoO-1.0% Sb₂O₃계(이하 시편 A로 약칭)와 97.0 mol% ZnO-1.0% Bi₂O₃-0.5% CoO-1.0% Sb₂O₃-0.5% Cr₂O₃계(이하 시편 B로 약칭)이며, 시편의 제조는 일반적인 세라믹스 공정¹³⁾에 따라 행하였다. 분말의 균일 혼합을 위하여 마노 불밀에서 10시간 동안 증류수와 함께 습식 혼합 분쇄한 뒤 충분히 건조한 후 700°C에서 1시간 하소하였으며, 분말의 유동성을 좋게 하기 위하여 80번 체를 통과시켜 분말을 조립화(granulation)하여 출발원료로 하였다. 이 분말을 원통형 금속 모델드에 넣고 1000 kg/cm²의 압력을 가하여 disc 형태(직경 20 mm, 두께 3 mm)의 성형체를 만들어 전기로에서 승온속도 300°C/hr로 1000~1350°C에서 각각 0.5~5시간 동안 공기중에서 소결하였다. 소결동안의 치밀화 과정을 연속적으로 관찰하기 위해 dilatometer(Netsch 402, 2D)를 사용하였으며 dilatometer의 승온속도는 소결조건과 같은 300°C/hr로 올리면서 1200°C까지 측정하였다.

위와같이 제조한 시편의 미세구조는 소결체 표면과 절단면을 연마하여 에칭한 후 SEM(ISI-SS 130)을 이용하여 관찰하였으며, 평균 ZnO 입자크기는 linear intercept법¹⁴⁾으로 입도분포는 화상분석(image analyze, Joyce-Loebl, Magiscan 2)으로 행하였다. 화상분석시 ZnO 입자들의 크기는 instrument stylus로 사진위의 각 입

자들을 추적하여 측정하였으며 ZnO 입도분포를 위해 300개 이상의 입자를 선택하였다.

그리고 각 소결체의 전기적 특성을 조사하기 위하여 디스크상의 시편을 두께 1 mm가 되도록 #800, #1200의 SiC 연마지로 차례로 연마한 후 ion coater(Eiko IB3)로 시편 양면의 중심부에 지름 10 mm가 되도록 Au를 코팅한 후 Ag 페이스트로 리이드선을 연결하였다. 이와 같이 만든 시편을 Curve tracer(Kikusui Electro, Co. 5082, Japan)를 이용하여 직류 전압을 가하여 미직선 전류-전압특성을 조사하였다. 임계전압(V_b, breakdown voltage)은 시편에 1 mA/cm²의 전류가 흐를 때의 단위 길이당 전압(V_{1(A/mm)})으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 시편 A와 B의 등속 승온에 따른 선 수축률의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 수축은 시편 모두 800°C 전·후에서 시작하여 소결온도가 900°C 이후에서 수축이 급격히 진행됨을 알 수가 있다. 그리고 1000°C 부근에서 곡선의 기울기가 크게 감소하는 것을 볼 수가 있으며, 이 이상의 온도에서는 어느 정도 치밀화가 진행된 것으로 생각된다. 앞으로의 미세구조와 전기적 특성은 소결의 치밀화가 어느 정도 진행된 1000°C 이상의 온도에서만 설명하고자 한다.

Fig. 2, 3은 1100°C와 1250°C에서 각각 0.5, 2, 5시간 동안 소결한 시편 A, B의 미세구조를 각각 보이고 있으며, Fig. 4, 5는 소결온도에 따른 입자들의 분포곡선을 각각 나타내고 있다. 미세구조에서 관찰할 수 있듯이 소결온도와 동일한 소결온도에서 시간이 증가할수록

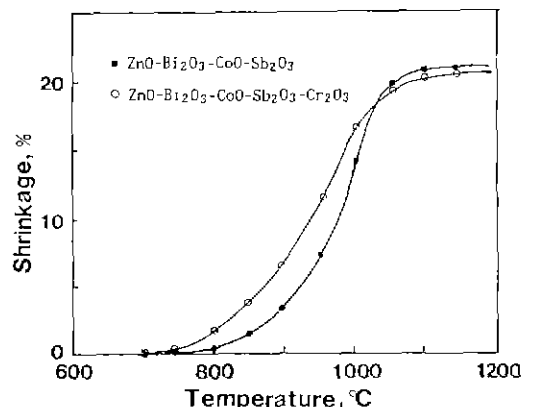


Fig. 1. Linear shrinkage curves of the specimens sintered at various temperatures.

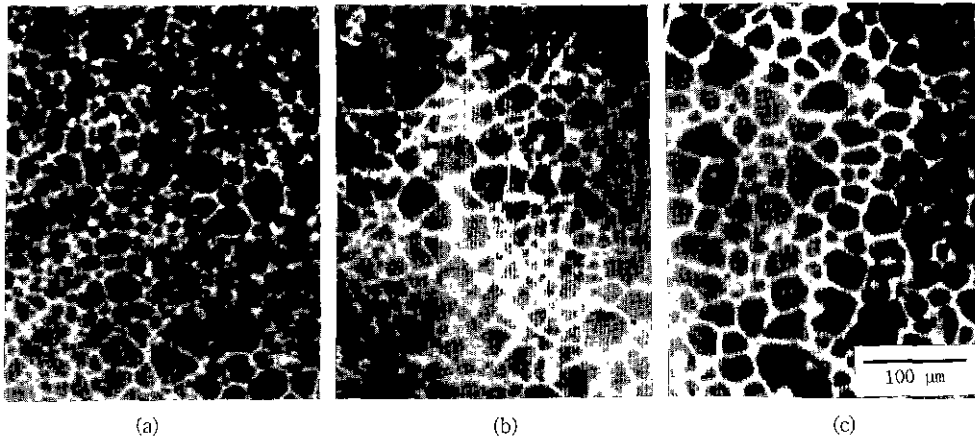


Fig. 2. SEM micrographs of the ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₅ system sintered at 1100°C for (a) 0.5 h, (b) 2 h, and (c) 5 h.

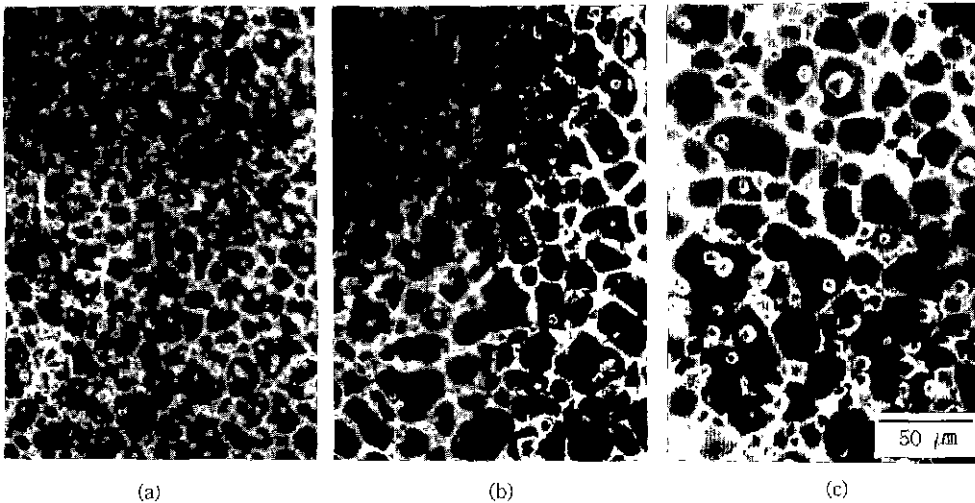


Fig. 3. SEM micrographs of the ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₅-Cr₂O₃ system sintered at various temperatures. (a) 1100°C for 2 h, (b) 1100°C for 5 h, and (c) 1250°C for 0.5 h.

ZnO 입자의 크기가 증가하고 있는 것을 볼 수가 있으며, 시편 B에서는 많은 스피넬 입자가 관찰되고 있다¹²⁾. ZnO 입자분포는 동일 온도에서 스피넬 입자의 양이 많은 시편 B가 A보다 훨씬 좁은 입도분포를 나타내고 있는 것을 볼 수가 있다. 이는 스피넬 입자 양이 많을수록 임계 이동에 필요한 에너지를 증가시켜 입자성장을 효과적으로 제어하는 것으로 생각되어진다. 또한, 스피넬 입자들은 낮은 온도에서 1~3 μm 정도의 크기로 균일하게 분포하고 있으나, 1350°C의 높은 온도에서는 입자성장이 진행됨에 따라 임계의 이동으로 인해 스피넬 입자들이 서로 합쳐져서 크게 성장하는 것을 볼 수가 있다

(Fig. 6). 산화물의 소결과정중 개재물의 함체에 의한 성장은 Al₂O₃에 ZrO₂를 첨가한 계에서도 보고되고 있다¹⁴⁾.

그리고 Fig. 4, 5에서 보이는 입도분포 곡선들이 소결 온도에 관계없이 대칭적인 형태를 갖는 것으로 보아 소결시 ZnO 입자들은 lognormal distribution을 유지하면서 성장함을 알 수 있다. 또한, 소결온도 증가에 따라 입도분포 곡선의 최대빈도는 큰 입경쪽으로 이동하고 입도분포 곡선의 폭은 넓어지는 것을 볼 수 있다. 이러한 입도분포의 변화는 시편 A가 시편 B보다 쉬우며 이는 미세구조에서도 볼 수 있듯이 스피넬상과 같은 이(異)상이 적은 시편의 입자성장 거동에 기인한다고 생각되

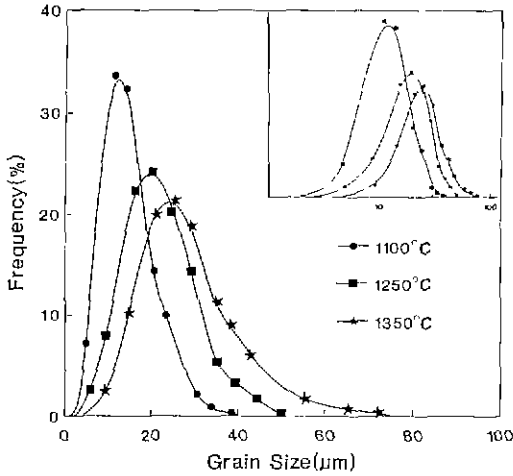


Fig. 4. Grain size distributions of the ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃ system sintered at various temperatures for 2 hr.

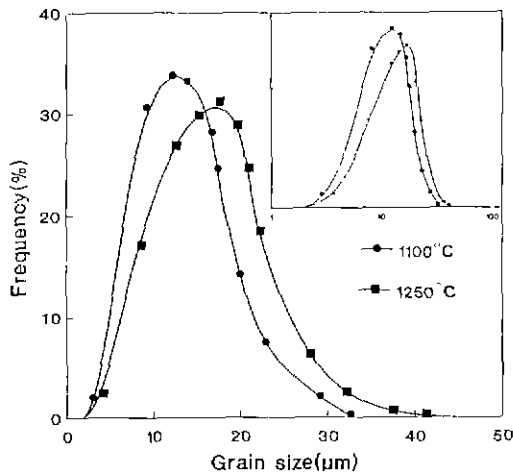


Fig. 5. Grain size distributions of the ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃ system sintered at various temperatures for 2 hr.

어진다. 스피넬상이 많이 존재하는 시편 B는 소결온도가 증가하여도 큰 입경쪽으로 이동하던 입도분포 곡선의 최대 빈도는 시편 A보다 이동이 느리고 입도분포 곡선도 좁은 것을 볼 수가 있다. 그러므로 소결온도에 따른 입자크기 분포는 전기적 특성(임계전압)과 밀접한 관계를 가질 것으로 생각된다.

Fig. 7, 8은 시편 A, B의 일정온도(1100°C, 1250°C)에서 시간 변화에 따른 평균입경과 $1/V_0$ 의 변화를 보인 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 시편 모두 동일온도에서

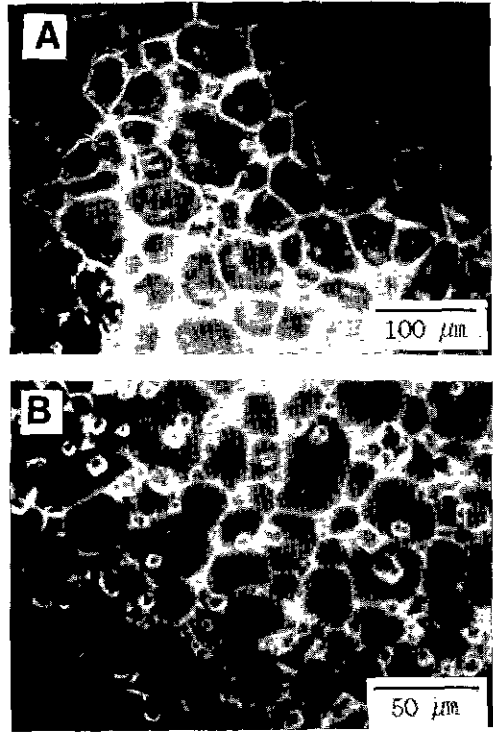


Fig. 6. SEM micrographs of the system (a) ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃ and (b) ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃ sintered at 1350°C for 2 hr.

시간이 증가할수록 평균입경이 증가하는 것을 볼 수가 있으며, 평균입경의 증가로 V_0 (임계전압)는 1100°C 일 때 시편 A가 170 V에서 115 V로 시편 B는 178 V에서 137 V로, 1250°C에서는 시편 A가 111 V에서 80 V로 시편 B가 132 V에서 104 V로 각각 감소하였다. 그러므로 $1/V_0$ 은 시편 A, B 모두 시간 증가와 함께 증가하나 시편 A가 B보다 증가 정도가 큰 것은 평균 입자크기가 크고 Fig. 4, 5에서 보인 입자크기 분포에서 시편 A가 넓은 분포를 하고 있기 때문이다.

비직선성을 설명하는 임계전압 현상은 임계에 기인하므로 V_0 는 두 전극 사이에 직렬로 연결된 입체의 수와 관련이 있다. 즉, 두 전극 사이의 입체의 수($N_g = t/D_g$ 로 t 는 시편의 두께, D_g 는 평균 입자크기)와 임계전압(V_0) 사이에는 식 (1)⁸⁾과 같은 관계가 있다.

$$V_0 = N_g \cdot V_{g0} \quad (1)$$

여기에서 V_0 는 임계전압, N_g 는 전극 사이에 직렬로 연결된 입체의 수, V_{g0} 는 입체당 장벽전압이다. V_{g0} 는 단일입체(양 grain에 전극을 연결하여)의 직접 측정에 의해

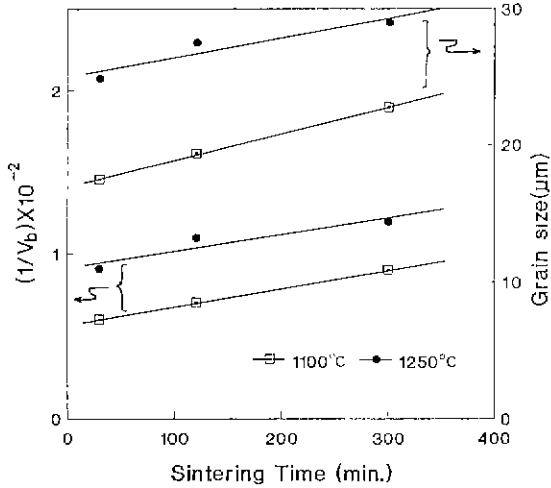


Fig. 7. Variations of inverse breakdown voltage and grain size with sintering time for grain growth in ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃ system.

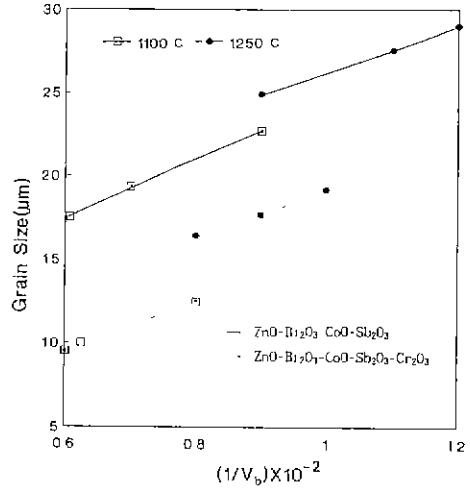


Fig. 9. Relationships between grain size and inverse breakdown voltage of the specimens sintered at various temperatures for 0.5, 2, 5 hr.

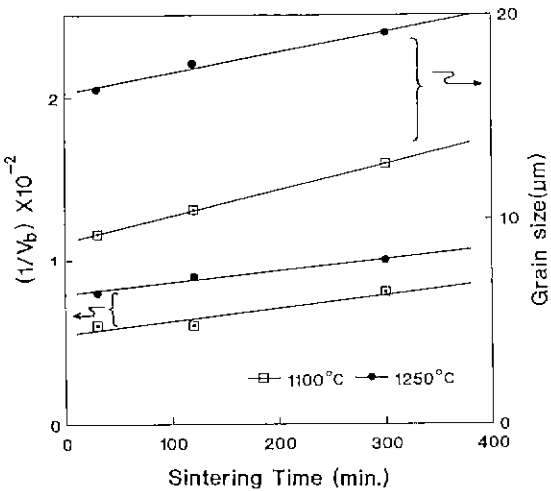


Fig. 8. Variations of inverse breakdown voltage and grain size with sintering time for gram growth in ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃ system.

$$D_g \propto \frac{1}{V_b} \quad (2)$$

의 관계가 됨을 알 수가 있다. 따라서, $D_g \propto 1/V_b$ 의 관계가 성립되므로 시편내의 모든 입자들이 동일한 크기의 입경을 갖게 되면 Levinson 등¹⁴⁾이 보고한 block model을 정확히 만족하게 되어 소결온도와 동일온도에서 시간변화에 의한 평균입경과 $1/V_b$ 이 비례하게 된다. 그러나, ZnO 바리스터 세라믹스는 소결과정에 의해 여러가지 크기들의 입자를 갖게 되므로 평균입경과 $1/V_b$ 의 관계는 서로 다르게 된다.

Fig. 9는 Fig. 7, 8의 결과를 평균입경과 $1/V_b$ 로 나타낸 것으로 시편 A, B 모두 1100°C에서 소결한 시편의 기울기가 1250°C 소결한 시편의 기울기보다 큰 것을 볼 수가 있다. 위에서 설명한 바와 같이 평균입경과 $1/V_b$ 관계로부터의 기울기 변화가 입자크기 분포의 변화와 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉, 입도분포가 넓은 1250°C 소결시편의 기울기가 1100°C 보다 낮으므로 두 전극 사이에서 전류가 평균입경보다 큰 입자들로 연결된 도전 경로를 흘러 직렬로 연결된 입계의 수보다도 훨씬 적은 수를 통하여 흐르게 되는 것으로 생각된다. 따라서 N_g (전극 사이에 직렬로 연결된 입계의 수)가 실제 도전 경로상에 존재하는 입계의 수보다 적게 계산되기 때문에 입도분포가 넓은 시편 A에서는 큰 입자들로 연결된 도전 경로를 통해서 전류가 흐르므로 $1/V_b$ 의 값은 시편 A가

일정한 값으로 보고되고 있으며¹⁻⁶⁾, Sung 등¹⁵⁾은 입도 분포의 영향이 배제된 직접 측정에 의해서도 소결온도에 관계없이 V_{gb} 는 일정하여 입계장벽 높이는 소결온도에 따라 변하지 않는다고 하였다. 그러므로 식 (1)과 $N_g = t/D_g$ 에서 $D_g = (t V_{gb})/V_b$ 가 되며, 일정한 시편 두께와 V_{gb} 가 일정하다면

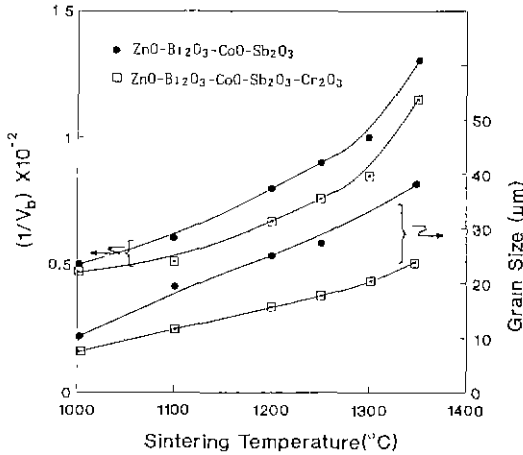


Fig. 10. Variations of inverse breakdown voltage and grain size of the specimens sintered at various temperatures.

B보다 크다고 생각되어진다.

Fig. 10은 시편 A, B의 소결온도에 따른 평균입경과 $1/V_b$ 의 변화를 나타낸 그림이다. 소결온도가 증가할수록 평균입경이 증가하므로 시편 A의 임계전압(V_b)은 1000 °C 일 때 204 V에서 1350°C 에서는 77 V로 크게 감소하였다. 그러므로 $1/V_b$ 은 입자크기의 증가와 함께 증가하는 것을 볼 수가 있으며, 소결온도가 낮은 1000°C 에서는 시편 A, B 모두 입자크기가 작고 입도분포 폭이 좁기 때문에 $1/V_b$ 의 값은 차이가 크지 않다. 그러나, 소결온도가 증가할수록 시편 A와 B 모두 입자크기가 커지고 입도분포 곡선폭(Fig. 4)이 넓어지기 때문에 평균입경의 증가와 함께 $1/V_b$ 의 값도 증가하는 것을 알 수가 있다. 이것은 실제 도전 경로가 평균입경보다 큰 입자들을 통하기 때문이다²¹⁾. 또한, 1300°C 이상에서 시편 A, B 모두 평균입자들이 일정하게 증가하나 $1/V_b$ 값은 급격하게 증가하는 것을 볼 수가 있다. 이는 임계에 존재하는 Bi_2O_3 의 휘발²²⁾로 입계당 장벽전압의 급격한 감소에 의한 것으로 생각되며, 이때 Bi_2O_3 의 휘발과 비직선성(α)도 급격히 감소하는 것을 볼 수가 있었다.

4. 결 론

입도분포에 따른 임계전압의 영향에 관한 연구는 소결의 치밀화가 어느 정도 진행된 1000°C 이상에서 조사하였으며, 본 실험으로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

소결온도 증가와 함께 시편 A, B 모두 입자성장은 log-normal distribution을 유지하면서 성장하였으며, 이때

스피넬상이 많은 시편 B가 A보다 좁은 입도분포를 보였다. 그리고 소결온도가 낮은 1000°C 에서는 시편 A, B 모두 입자크기가 작고 입도분포 폭이 좁기 때문에 $1/V_b$ 의 값은 차이가 작으나 소결온도가 증가할수록 시편 A, B의 평균입경이 증가하므로 $1/V_b$ 은 크게 증가하는 것을 볼 수가 있었다. 이것은 소결온도와 함께 입도분포 폭이 넓어지므로 실제 도전 경로가 평균입경보다 큰 입자들을 통하게 되기 때문이다. 또한, 1300°C 이상에서의 급격한 $1/V_b$ 값의 증가는 임계에 존재하는 Bi_2O_3 의 휘발로 입계당 장벽전압의 급격한 감소에 의한 것으로 판단된다.

REFERENCES

- 1 L.M. Levinson, Ceramic Transactions (Advances in Varistor Technology), Vol. 3. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1989.
- 2 M. Matsuoka, "Non-ohmic Properties of ZnO Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**(6), 36-46 (1971).
- 3 G.E. Pike and C.H. Seager, "The dc Voltage Dependence of Semiconductor Grain-Boundary Resistance," *J. Appl. Phys.*, **50**(5), 3414-3422 (1979).
- 4 J.T.C. Kemenade and R.K. Eijnthoven, "Direct Determination of Barrier Voltage in ZnO Varistors," *J. Appl. Phys.*, **50**(2), 938-941 (1979).
- 5 E. Olsson and G.L. Dunlop, "Characterization of Individual Interfacial Barriers in a ZnO Varistor Material," *J. Appl. Phys.*, **66**(8), 3666-3675 (1989).
- 6 N. Wakuya, H. Sumino, K. Sumozaki, and N. Mizutani, "I-V Characteristics of Single Grain Boundary in ZnO Varistor," *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**(9), 788-792 (1991).
- 7 M. Trontelj and V. Krasevic, "Effects of Antimony Oxide in the Sintering of ZnO Varistors," pp. 108-116 in *Advances in Varistor Technology*, Vol. 3, Ceramic Transaction, Ed. by L.M. Levinson, Am Ceram. Soc., Westerville, OH, 1989.
- 8 L.M. Levinson and H.R. Philipp, "Zinc Oxide Varistor-A Review," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **65**(4), 639-646 (1986).
- 9 K. Eda, M. Inada, and M. Matsuoka, "Grain Growth Control in ZnO Varistors Using Seed Grains," *J. Appl. Phys.*, **54**(2), 1095-1099 (1983).
- 10 L.J. Bowen and F.J. Avella, "Microstructure, Electrical Properties and Failure Prediction in Low Clamping Voltage Zinc Oxide Varistors," *J. Appl. Phys.*, **54**(5), 2764-2772 (1983).
- 11 D.F.K. Hennings, R. Hartung, and P.J.L. Reijnen, "Grain Size Control in Low-Voltage Varistors," *J. Am Ceram. Soc.*, **73**(3), 645-648 (1990).
- 12 K.N. Kim and S.M. Han, "Effects of Spinel on the Formation Process of Nonohmic ZnO Ceramics," *J.*

- Kor. Ceram. Soc.*, **29**(2), 101-106 (1992).
13. M.I. Mendelson, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(8), 443-446 (1969).
14. F.F. Lange and M.M. Hurlinger, "Hindrance of Grain Growth in Al_2O_3 by ZrO_2 Inclusions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(3), 164-168 (1984).
15. G.Y. Sung, C.H. Kim, and M.H. Oh, "Effect of Grain-Size Distribution on the Barrier Voltage of ZnO Varistors," *Adv. Ceram. Mater.*, **2**(41), 841-847 (1987).