

$\alpha\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 첨가에 의한 Zinc Oxide 바리스터의 전기적 특성

김경남 · 한상복
강원대학교 재료공학과
(1994년 8월 22일 접수)

Electrical Properties of Zinc Oxide Varistor with $\alpha\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$

Kyung-Nam Kim and Sang-Mok Han
Dept. of Materials Engineering, Kangwon National Univ.
(Received August 22, 1994)

요약

본 연구는 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3-\text{CoO-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 계에서 $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 첨가량(0.1~2 mol%)에 따른 전기적 특성을 조사하였다. 소결동안 ZnO 입자성장은 $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 양의 증가와 함께 억제되었으며, ZnO 입자크기 분포의 폭은 좁은 분포를 보였다. 임계전압(V_t)은 1 mol% $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 첨가한 시편에서 급격히 증가하였으며, 이는 $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 첨가에 따른 입자 성장과 관련이 있었다. 비직선 전류-전압 특성은 $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 첨가량(또는 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 몰비)에 많은 영향을 받았으며, 0.5 mol% $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 첨가한 조성에서 가장 높은 비직선지수 값인 43을 얻었다. 임계전압 이하의 누수전류는 $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 첨가량의 증가와 함께 감소하였다.

ABSTRACT

Electrical properties in the $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3-\text{CoO-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ system were investigated with $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ content (0.1~2 mol%). The increase of the $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ content inhibited the grain growth of ZnO , which showed a narrow grain size distribution of ZnO . The breakdown voltage (V_t) increased markedly with 1 mol% $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ addition due to the grain growth control behaviour of the $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$. The nonlinear I-V characteristic was significantly influenced by the $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ content (or $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ratio). Addition of 0.5 mol% $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ showed the highest nonlinear coefficient (α) of 43. The leakage current in prebreakdown region was decreased with increasing $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ content.

I. 서 론

ZnO 바리스터는 서지(surge) 내량이 커 주로 전압 안정화, 이상 파도 전압에 대한 회로보호 소자 및 파괴기 소자로서 응용되고 있다¹⁾. 이것은 ZnO 에 미량의 각종 산화물(Bi_2O_3 , CoO , MnO , Sb_2O_3 , 등)을 첨가하여 소결하므로서 높은 비직선 전류-전압특성을 나타내는 다결정의 반도체 소자이다²⁾.

현재, ZnO 바리스터로 실용화되고 있는 소자의 미세구조는 ZnO 입자, 임계상(Bi-풍부한 상) 및 $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (spinel상) 등으로 구성되어 있으며, 비직선 특성은 고온에서 Bi-풍부한 상이 액상으로된 후 냉각 과정에 의해 ZnO 의 입계에 석출되어 전위 장벽을 형성함으로서 기인하는 것으로 보고되고 있다^{2,3)}. 그러므로, 대부분의 연구는 임계

층을 형성하는 Bi-풍부한 상의 역할과 전위 장벽의 전도 기구 등을 규명하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다⁴⁻⁷⁾.

그러나, ZnO 바리스터에서 나타나고 있는 $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 상은 많은 양이 미세구조에서 관찰되고 있으나 그에 관한 보고는 극히 미약하다. Takemura 등^{4,5)}은 Sb_2O_3 과 ZnO 와 다른 첨가 산화물들과 함께 소결의 초기단계에서는 분산되어 있으나 마지막 단계에서 $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 상으로 된다고 하였으며, 또한 $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 입자가 ZnO 입자들 사이에 위치하므로 임계의 계면응력이 변화하여 비직선 특성이 증가한다고 하였다. Asokan 등⁶⁾은 $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 상의 미세구조 특성을 조사하여 $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 상이 전기적 성질에 미칠 수 있다고 하였다. 그러므로 과거의 연구⁷⁾에서는 $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 와 Bi-풍부한 상과의 반응에 따른 상 구성과정

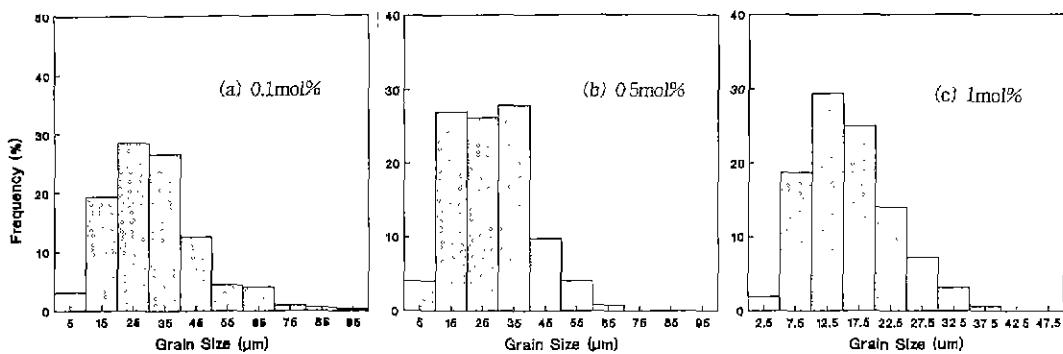


Fig. 1. Grain size distributions of the ZnO-Bi₂O₃-CoO-Zn₇Sb₂O₁₂ system sintered at 1100°C with Zn₇Sb₂O₁₂ content.

과 미세구조에 관해 보고하였다.

본 연구에서는 α -Zn₇Sb₂O₁₂ 삼이 ZnO 바리스터의 ZnO 입자크기 분포와 전기적 특성에 미치는 영향을 다루기 위해 ZnO-Bi₂O₃-CoO-Zn₇Sb₂O₁₂계의 조성으로 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 출발조성은 (98.5-X)mol%ZnO-1 mol%Bi₂O₃-0.5 mol%CoO-X mol%Zn₇Sb₂O₁₂으로 Zn₇Sb₂O₁₂를 각각 X=0.1, 0.5, 1 및 2 mol%의 4가지 조성이며, 시편의 제조는 문현상에 제시된 실험방법⁷⁾과 동일하게 행하였다. 분말의 균일혼합을 위하여 마노볼밀에서 10시간 동안 충류수와 함께 습식혼합 분쇄한 뒤 dry oven에서 80°C로 24시간 동안 충분히 건조한 후 500°C에서 1시간 동안 하소를 하였다. 하소한 분말의 유동성(flow characteristic)을 갖게 하기 위해 80 mesh의 체를 통과시켜 조립화(granulation)하여 출발물질로 하였다. 이 분말을 금속 몰드(직경 20 mm) 속에서 1000 kg/cm²의 일축가압 하에서 disk 형태의 성형체를 만들어 1000~1300°C의 온도범위로 공기 중에서 소결하여 quenching하였다.

위와같이 제조한 시편의 미세구조를 주사전자현미경(SEM, ISI-SS 130)을 이용하여 관찰한 후, 입도분포를 화상분석(image analyze, Jocy-Loeb, Magiscan 2)으로 행하였다. 화상분석시 ZnO입자들의 크기는 instrument stylus로 사진위의 각 입자들을 추적하여 측정하였으며 ZnO입자분포를 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 IB 3)로 시편 양면의 중심부에 지름 10 mm가 되도록 Au를 코팅한 후 Ag 페이스트로 타이드선을 연결하였다. 이와

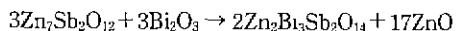
같이 만든 시편을 digital multimeter, electrometer(Keithley Model 617) 및 curve tracer(Kikusui Electro, Co. 5082)를 이용하여 직류 전압을 가하여 비직선 전류-전압 특성을 조사하였다. 임계전압(V_b , breakdown voltage)은 시편에 1 mA/cm²의 전류가 흐를 때의 단위 길이당 전압($V_{1mA/mm}$)으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. α -Zn₇Sb₂O₁₂ 첨가량이 입도분포에 미치는 영향

Zn₇Sb₂O₁₂ 첨가량에 따른 시편의 입도분포는 1100°C에서 2시간 동안 소결한 시편들을 이용하여 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Zn₇Sb₂O₁₂ 첨가량이 0.1 mol%, 0.5 mol%일 경우의 입도분포 곡선은 넓은 분포를 하고 있으나, 1 mol%에서는 좁은 입도분포를 하고 있다. 또한, 소결온도에 따른 결과는 보이지 않았으나 ZnO 입도분포 곡선의 최대빈도는 소결온도 증가와 함께 시편 모두 큰 일정쪽으로 이동하고 입도 분포곡선의 폭은 넓어진다. 이러한 입도분포의 변화는 Zn₇Sb₂O₁₂ 첨가량이 적을수록 입도분포 곡선의 폭이 넓어지는 것으로 보였다. 이는 과거 연구^{7,8)}에서 설명하였듯이 Zn₇Sb₂O₁₂ 첨가에 따른 상 구조과정에서 온도 증가, 냉각과 함께 다음 반응식



이 진행되므로 Zn₇Sb₂O₁₂의 첨가가 0.1 mol%, 0.5 mol% 일 경우는 소결 초기단계에서 액상(Bi₂O₃)에 의한 물질 이동으로 ZnO 입자성장이 급격히 진행되어 소결온도 증가와 함께 넓은 입도 분포를 하게된다. Zn₇Sb₂O₁₂ 첨가가 1 mol%일 경우 ZnO 입도분포가 좁은 것은 낮은 온도에서 액상(Bi₂O₃)을 통한 물질 이동이 없고, 높은 온도

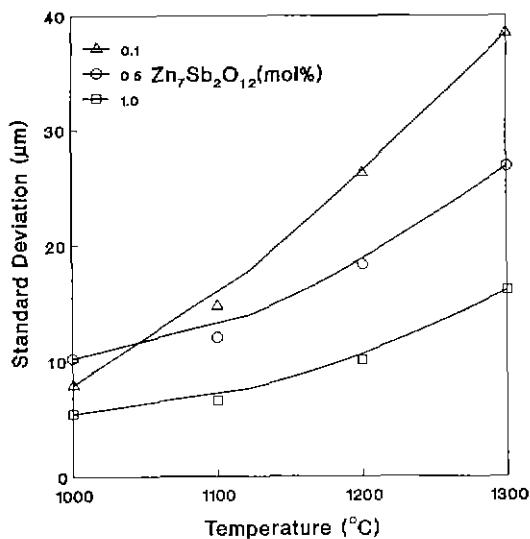


Fig. 2. Standard deviations of the average ZnO grain sizes as a function of sintering temperature.

에서는 $Zn_2Bi_3Sb_2O_{11}$ (pyrochlore상) \circ $Zn_7Sb_2O_{12}$ (spinel상)과 액상(Bi_2O_3)으로 전이되어도 spinel 입자가 ZnO 입자들의 입계에 고르게 분포하므로 pinning 효과나 drag 효과로 입계의 이동을 제어하므로 ZnO 입자성장이 느리게 되기 때문이다.

위에서 보인 ZnO 입자의 입도분포 정도를 정량적으로 나타내기 위해 $Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량과 소결온도에 따른 평균입경(Ref. 7, Fig. 10 참조)의 표준편차를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 모든 시편에서 소결온도에 따른 평균입경의 표준편차는 증가하고 있다.

평균입경에 대한 표준편차는 $Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량이 0.1 mol%일 때 평균입경에 대한 표준편차는 작게 나타는데, 계에서 액상이 출현하므로 ZnO 입자의 성장은 소결온도 증가와 함께 ZnO의 작은 입자들이 액상에 용해되어 큰 입자들의 표면에 재석출되는 과정이 반복되면서 성장하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 $Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량이 1 mol%일 때 평균입경에 대한 표준편차는 작게 나타는데, 이는 소결초기 단계에서 ZnO 입자성장이 액상을 통한 물질이동이 어려우므로 ZnO 입자성장이 느리게 되는 것으로 생각된다⁷⁾.

3.2. $\alpha\text{-}Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량이 전기적 특성에 미치는 영향

Fig. 3은 1100°C에서 소결하였을 때 $Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량에 따른 시편의 전류-전압특성을 나타낸 것이다. 그림으로부터 알 수 있듯이 $Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량이 많을수록 입계

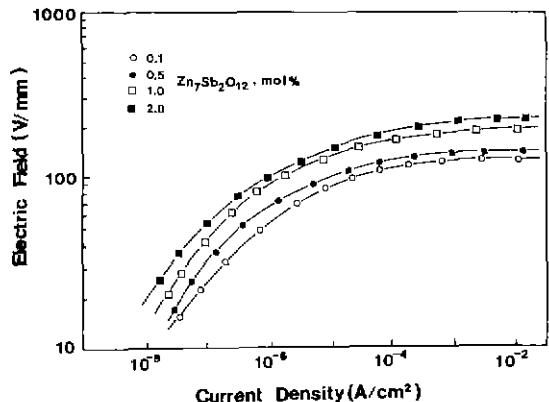


Fig. 3. Current density and electric field characteristics of $ZnO\text{-}Bi_2O_3\text{-}CoO\text{-}Zn_7Sb_2O_{12}$ system sintered at 1100°C with $Zn_7Sb_2O_{12}$ contents.

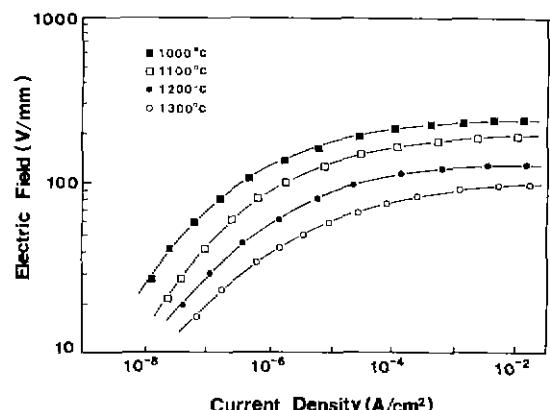


Fig. 4. Current density and electric field characteristics of $ZnO\text{-}Bi_2O_3\text{-}CoO\text{-}1.0Zn_7Sb_2O_{12}$ system sintered at various temperatures for 2 hr.

전압은 증가하고 있으며, 누수전류(leakage current)는 감소하고 있는 것을 볼 수가 있다.

$Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량이 증가할수록 누수전류가 감소하는 것은 ZnO 입자크기와 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉, $Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량이 적을수록 동일 온도에서 ZnO 입자가 크므로 전극의 단위 두께당 전위장벽의 수가 적고, ZnO 입자가 크므로 도전면적이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 이는 미세구조에서 볼 수 있듯이(Ref. 7, Fig. 11 참조) ZnO 입계는 Bi-풍부한 상으로 완전히 분리되어 있는 것이 아니라 ZnO 입자의 일부분과 직접 접하여 있기 때문이다. 그러므로, ZnO 입자가 클수록 ZnO 입자와 ZnO 입자 사이의 도전면적이 클 것으로 생각된다.

Fig. 4는 1.0 mol% $Zn_7Sb_2O_{12}$ 을 첨가한 시편을 여러 온

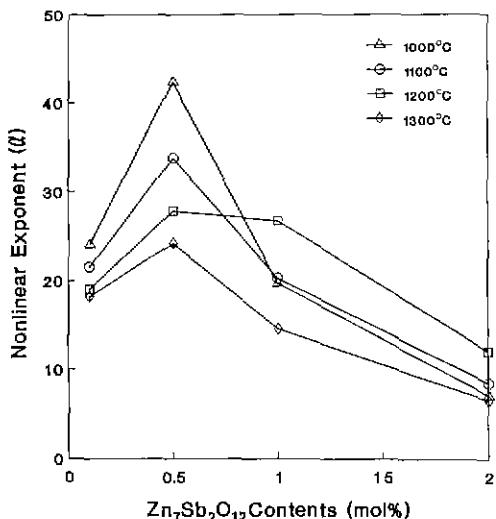


Fig. 5. Effect of Zn₇Sb₂O₁₂ contents on the nonlinear exponent (n) of specimens sintered at various temperatures for 2 hr.

도에서 소결하였을 때의 전류-전압특성을 나타낸 것으로 소결온도 증가와 함께 임계전압은 감소하고 누수전류는 증가하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 5는 소결온도와 Zn₇Sb₂O₁₂ 첨가량에 따른 시편들을 전류밀도 0.1 mA~1 mA의 전류범위에서 계산한 비직선지수(n)값을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 Zn₇Sb₂O₁₂의 첨가량에 의해 비직선성 지수(n)값이 크게 변하는 것을 볼 수 있다. 비직선 지수(n)값은 0.5 mol% Zn₇Sb₂O₁₂ 첨가시 가장 큰 것을 알 수가 있으며, Zn₇Sb₂O₁₂ 첨가량이 0.5 mol%보다 많은 1 mol%, 2 mol%에서는 비직선성 지수(n)값이 작아지는 것을 볼 수가 있다. 또한, 소결온도가 증가할수록 시편 모두 비직선값이 감소하는 것을 볼 수가 있으며, 1300°C에서의 급격한 감소는 ZnO 입자들의 입계에 존재하는 Bi₂O₃의 고온 휘발에 의한 영향으로 생각된다.

이상과 같은 결과를 과거 연구⁷⁾의 결과와 관련하여 고찰하여 보자. 비직선 전류-전압특성은 ZnO 입자들의 입계에 존재하는 액상(Bi₂O₃)과 관련이 있는 것으로 알려져 있다^{2,3)}. 그러므로, 과거 연구결과에서 고찰하였듯이 Zn₇Sb₂O₁₂ 첨가량이 1 mol%의 경우는 소결온도 증가와 함께 Bi₂O₃와 반응하여 pyrochlore상을 형성하고, pyrochlore상은 1100°C 이상에서 spinel상과 액상(Bi₂O₃)으로 분리된다. 그러나, Zn₇Sb₂O₁₂ 첨가량이 1 mol%보다 작은 경우는 1000°C 이하의 온도에서도 pyrochlore상 외에 Bi₂O₃(액상)상이 존재하므로 Bi₂O₃ 융점 온도인 약 800

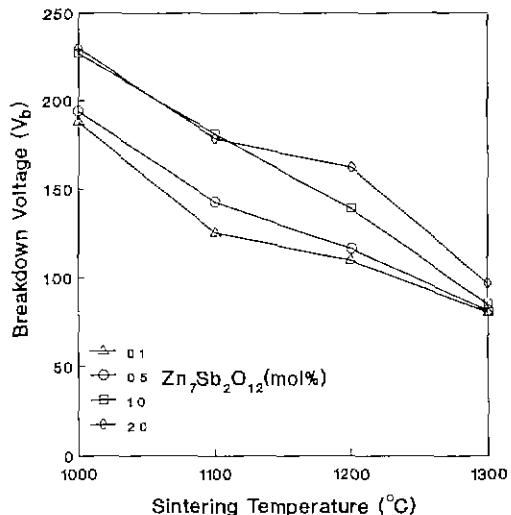


Fig. 6. Effect of Zn₇Sb₂O₁₂ contents on the breakdown voltage (V_b) of specimens sintered at various temperatures for 2 hr.

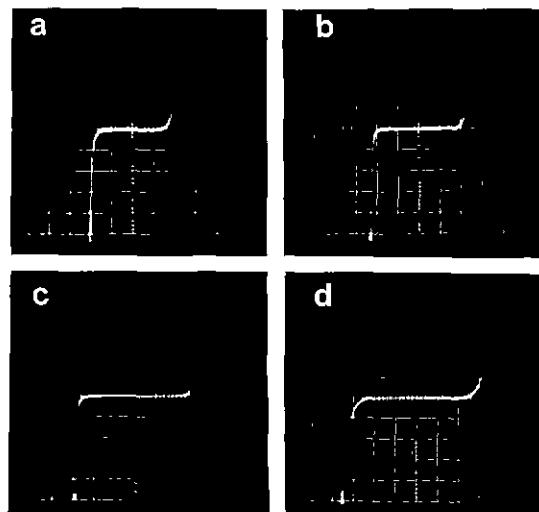


Fig. 7. I-V curve tracer (actual photo, x: 50 V/div, y: 2 mA/div) of ZnO-Bi₂O₃-CoO-Zn₇Sb₂O₁₂ system sintered at 1200°C with Zn₇Sb₂O₁₂ contents; (a) 0.1 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 2.0 mol%.

에서 이미 액상이 형성되어 Bi₂O₃(액상)가 ZnO 입자들의 입계에 존재하게 된다. 따라서, Zn₇Sb₂O₁₂ 첨가량이 0.5 mol%인 경우는 낮은 소결온도에서도 비직선지수(n)값이 높은 것으로 생각된다.

또한, $Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량이 0.5 mol%, 1.0 mol%인 경우 1200°C에서 비직선지수(α)값이 일정한 것은 pyrochlore 상이 이 온도에서 spinel상과 액상으로 분해되어 ZnO 입자에 액상이 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 6은 $Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량에 따른 시편들을 여러 온도에서 각각 2시간 동안 소결한 시편의 임계전압(breakdown voltage)을 나타낸 것이다.

소결온도가 증가할수록 시편 모두 임계전압이 감소하는 경향을 보이고 있으며, 풍일 온도에서 $Zn_7Sb_2O_{12}$ 의 첨가량이 많을수록 임계전압이 높은 것을 볼 수가 있다. 또한, 임계전압은 $Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량이 1 mol% 이상에서 급격한 증가를 보이고 있으며, 이는 $Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량에 따른 ZnO 입자성장과 관련이 있다. 즉, $Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량이 0.5 mol% 이상인 경우는 ZnO 입자성장이 매우 느리므로 동일온도에서는 ZnO 입자크기가 작아 양 전극 사이의 임계수가 많기 때문에 임계전압도 증가하게 된다.

Fig. 7은 $Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량에 따른 시편들을 1200°C에서 2시간 동안 소결한 후 측정한 실제 전류-전압특성이다. 그림에서 볼 수 있듯이 $Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량이 0.5 mol%, 1.0 mol%인 경우 비직선 특성이 우수한 것을 알 수가 있으며, 임계전압은 $Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량이 많을수록 증가하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZnO - Bi_2O_3 - CoO - $Zn_7Sb_2O_{12}$ 계에 $Zn_7Sb_2O_{12}$ 를 각각 0.1 mol%, 0.5 mol%, 1.0 mol%, 2.0 mol% 첨가한 시편의 전기적 특성을 고찰한 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. ZnO 입자의 입도분포 곡선은 $Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량이 0.1 mol%, 0.5 mol%일 경우 입도분포 곡선은 넓은 분포를 하고 있으나, 1 mol%에서는 좁은 입도분포를 하였다. 그러므로 $Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량이 적을수록 평균입경에 따른

표준편차는 크다.

2. $Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량이 적을수록 임계전압은 작아졌으며, 누설전류밀도는 오히려 증가하였다. 이는 ZnO 입자 크기의 증가에 따른 도전면적의 증가와 장벽전압 수의 감소에 의한 영향인 것으로 생각된다.

3. 비직선 전류-전압특성은 $Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량이 0.5 mol%일 때 가장 우수한 특성을 보였다. 이는 0.5 mol%의 $Zn_7Sb_2O_{12}$ 를 첨가할 경우 Bi_2O_3 와 반응하여 pyrochlore 상으로 되고 일부 반응에 참여하지 않은 Bi_2O_3 가 액상으로 ZnO 입자에 형성되므로서 높은 비직선 특성을 보이는 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. L.M. Levinson, "Ceramic Transaction (Advance 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. E. Olsson and G.L. Dunlop, "The Effect of Bi_2O_3 Content on the Microstructure and Electrical Properties of ZnO Varistor Materials," *J. Appl. Phys.*, **66**(9), 4317-4324 (1989).
4. T. Takemura, M. Kobayashi, Y. Takada, and K. Sato, "Effects of Antimony Oxide in the Characteristics of ZnO Varistors," *J. Am. Ceram Soc.*, **70**(4), 237-241 (1987).
5. T. Takemura, M. Kobayashi, Y. Takada, and K. Sato, "Effects of Bismuth Sequioxide on the Characteristics of ZnO Varistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(5), 430-436 (1989).
6. T. Asokan and R. Freer, "Characterization of Spinel Particles in Zinc Oxide Varistors," *J.M.S.*, **25**, 2447-2453 (1990).
7. 김경남, 한상목, " $Zn_7Sb_2O_{12}$ 첨가량이 ZnO 바리스터의 입자성장과 미세구조에 미치는 영향," *요업학회지*, **30**(11), 956-961 (1993).
8. M. Inada, "Formation Mechanism of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**(3), 409-419 (1980).