

다양한 첨가 성분을 함유한 ZnO 바리스터의 미세구조

이 훈 · 조성걸* · 김창조* · 김형식**

경상대학교 공과대학 무기재료공학과

*경상대학교 공과대학 전자재료공학과(철단소재연구소)

**한국전기연구소

(1995년 5월 19일 접수)

Microstructure of ZnO Varistors with Various Additives

Hoon Lee, Sung Guri Cho*, Chang Jo Kim* and Hyung Sik Kim**

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Gyeongsang Nat. Univ.

*Dept. of Electronic Mater. Eng., AMRI, Gyeongsang Nat. Univ.

**Korea Electrotechnology Research Institute

(Received May 19, 1995)

요 약

ZnO 바리스터의 제조시 첨가되는 여러 가지 성분들이 소결시편의 미세구조에 미치는 영향을 조사하였다. 각 첨가 성분의 효과를 구별하기 위하여 ZnO-Bi₂O₃의 이성분계부터 첨가 성분의 종류를 증가시키며 1100°C와 1200°C의 두 소성온도를 설정하여 시편을 준비하였다. ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ 삼성분계에서 Sb₂O₃ 첨가에 따른 입자 크기의 감소 효과는 소성온도에 크게 좌우되며, Bi₂O₃ 존재 량에도 의존하였다. Sb₂O₃의 일부 또는 전부를 Cr₂O₃로 치환한 경우 입자 크기는 더욱 감소하며, 1100°C에서 spinel과 Bi₂O₃-rich 액상으로 변태 하지 않은 상당량의 pyrochlore상이 남아 있고 Cr을 상당량 함유하고 있는 α -spinel상은 노냉과정 중에도 pyrochlore상으로 변태 하지 않고 상온까지 유지되었다. 또한 1 μm 내외의 spinel 입자들이 ZnO 입자 내와 입계에 다수 분포하고 있으며, 이 입자 상들입니다. 입자 크기 감소의 원인으로 판단된다.

ABSTRACT

The effects of various additives on the microstructures of sintered ZnO varistors were examined. Bi₂O₃, Sb₂O₃ and Cr₂O₃ were added to ZnO step by step to identify the effect of each component. The specimens were prepared by sintering at 1100°C and 1200°C in ambient atmosphere. In ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ ternary system, decrease of average grain size due to antimony oxide addition depends on sintering temperature as well as Bi₂O₃ content. When Sb₂O₃ was partly or completely replaced by Cr₂O₃, grain size was further reduced. A significant amount of pyrochlore phase which was not transformed to spinel and Bi₂O₃-rich liquid phase seemed to remain during sintering at 1100°C. Unlike ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ system, the α -spinel phase containing significant amount of Cr did not transform to pyrochlore during furnace cooling. Fine spinel particles around 1 μm size were observed within ZnO grains and grain boundaries, which were believed to be responsible for grain-growth inhibition in ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-Cr₂O₃.

Key words: ZnO, Microstructure, Additives, Crystalline phase

1. 서 론

ZnO 바리스터는 소용량의 전기, 전자 회로의 보호용에서 대용량의 파뢰기소자에 이르기까지 넓은 전류, 전압 범위에서 사용되고 있다. ZnO 바리스터의 전기적 특성,

미세구조 및 전기 전도 기구에 대한 연구는 매우 광범위하게 이루어져 왔으나¹⁻⁷⁾ 여러 가지 첨가 성분들을 함유하고 있는 특성상 개개의 첨가 성분에 의한 소결 특성에 대한 연구는 제한적으로 수행되어 발표되었다⁸⁾. 그러나 ZnO계 파뢰기소자의 전기적인 특성이 미세구조

에 의해 영향을 크게 받으므로 ZnO 세라믹의 소결특성 및 미세구조에 미치는 각 첨가 성분의 역할에 대한 체계적인 연구가 필요하며, 최근에 ZnO-Bi₂O₃⁹⁻¹²⁾, ZnO-Sb₂O₃^{12, 15)} 이성분계 및 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃¹⁰⁾ 삼성분계에 대한 연구가 잇달아 발표되었다.

ZnO 바리스터계 광학기소자의 미세구조는 Co, Mn, Ni 등을 미량 함유한 ZnO 입자와 입계에 존재하는 다양한 이차상들로 구성되어 있다. 입계에 존재하는 이차상들은 첨가 성분의 구성에 따라 다르지만 크게 Zn_xSb₂O₁₂ 스피넬상, Bi₂(Zn_{1-x}Sb_{2x})O₆ 또는 Bi_{1-y}Zn_ySb_{2y}O₃ pyrochlore상 및 Bi-rich상으로 구분할 수 있다²⁾. 본 연구에서는 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃, 삼성분계와 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-Cr₂O₃ 사성분계에서 첨가 성분이 소결특성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃, 삼성분계의 소결특성과 미세구조를 이해하기 위해 Bi₂O₃ 만을 함유한 2성분계의 미세구조를 조사하고 기发表된 결과와 비교하여 Sb₂O₃를 포함하는 삼성분계에서 첨가제의 영향을 조사하는 자료로 이용하고자 하였다.

그동은 Matsuoka¹⁰⁾의 최초 논문에도 ZnO 바리스터의 첨가제로 나타나고 있으나 이 성분이 소결체의 미세구조 또는 전기적 성질 등에 미치는 영향은 별로 연구되지 않았다^{17, 19)}. 본 연구에서는 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-Cr₂O₃ 사성분계에서 Cr의 첨가에 따른 미세구조의 변화를 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ 삼성분계에 대한 결과를 바탕으로 이해하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 준비한 시편의 화학 조성은 Table 1과 같다. 몰 비로 97.5% 이상을 차지하는 ZnO 양의 변화는 미세구조에 대해 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단하여 조성을 결정하였고, 결과의 해석에서도 ZnO 양에 의한 효과는 무시하였다.

미국 Aldrich사의 A.C.S급 시약을 정해진 조성에 따라 청량한 후 플라스틱 병에 넣고 메칠알콜과 지르코니아볼을 사용하여 24시간 볼밀을 행하였고, 건조된 케이크상의 분말을 막자사발을 이용하여 분쇄하였다. 이때 PVA 수용액을 바인더로 첨가하였다. 다음 체를 통과시켜 조립화한 분말을 디스크 형태로 가압성형하고 소결하였다. 소결은 1100° 또는 1200°C에서 1시간 행하였고, 승온속도는 900°C까지는 분당 1°C, 소결온도까지는 분당 3°C로 하였다.

소결시편의 치밀화를 조사하기 위해 아르카메테스 법을 이용하여 밀도를 측정하였으며, 과단면을 연마하고

Table 1. Chemical Compositions of the Specimens Prepared for the Experiment

ZnO	Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
99.5%	0.5%		
99.2%	0.5%	0.3%	
99.0%	0.5%	0.5%	
98.5%	0.5%	1.0%	
99.0%	1.0%		
98.7%	1.0%	0.3%	
98.5%	1.0%	0.5%	
98.2%	1.0%	0.7%	
98.0%	1.0%	1.0%	
98.0%	1.0%	0.7%	0.3%
98.0%	1.0%	0.5%	0.5%
98.0%	1.0%	0.3%	0.7%
98.0%	1.0%		1.0%

0.5% HF 수용액으로 예 칭한 다음 광학현미경(NIKON EPIPHOTO-TME, 동경, 일본)과 주사 전자현미경(JEOL JSM-6400, 동경, 일본)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 소결시편의 평균 입자 크기는 광학현미경 사진으로부터 linear intercept 법을 이용하여 측정하였다. 또한 입체 또는 입자 내에 존재하는 이차상들은 EDS(Noran EDS series II, Noran Instruments, Middleton, WI, USA)를 이용하여 성분 분석을 행하였고, 소결시편에 존재하는 결정상을 시편을 분쇄한 다음 XRD 분석(Rigaku D/MAX-3C, 동경, 일본)을 행하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZnO-Bi₂O₃ 계

Bi₂O₃를 0.5 또는 1.0 mol% 첨가한 시편의 미세구조는 Fig. 1과 같다. Bi₂O₃ 첨가량의 차이에 의한 미세구조의 변화는 거의 없고, 1200°C에서 소결한 시편의 입자 크기가 1100°C에서 소결한 경우 보다 다소 크게 나타나고 있다. 따라서 본 실험 조건 하에서 Bi₂O₃ 만을 고려하면 첨가량의 영향은 크지 않음을 알 수 있다. ZnO-Bi₂O₃계에 대한 타연구자들의 결과 중 본 실험 조건과 일치하거나 유사한 것들을 조사하여 보았다. Wong⁸⁾은 1100°C에서 소성한 경우 Bi₂O₃ 첨가량이 0.5와 1.0 mol%인 시편들의 평균 입자 크기는 동일하고, 1200°C에서 소성한 경우 첨가량이 0.5 mol%인 시편의 평균 입자 크기가 1.0 mol%인 시편 보다 크다고 보고하였으나, Kim 등⁹⁾은

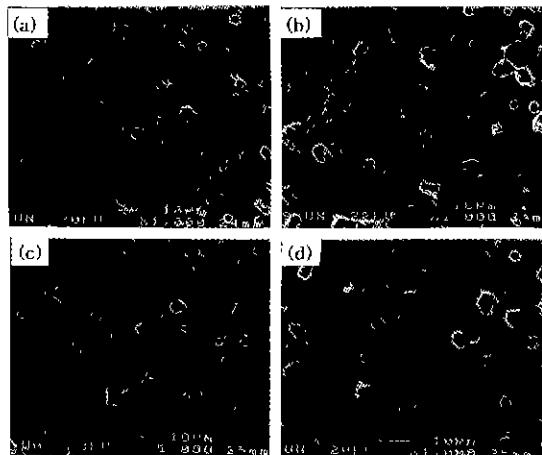


Fig. 1. SEM micrographs of ZnO-Bi₂O₃ binary system; (a) 0.5 mol% Bi₂O₃ content and sintered at 1100°C, (b) 1.0 mol% Bi₂O₃ content and sintered at 1100°C, (c) 0.5 mol% Bi₂O₃ content and sintered at 1200°C, (d) 1.0 mol% Bi₂O₃ content and sintered at 1200°C.

1200°C에서 소성한 경우 평균 입자 크기의 변화가 없고, 1100°C에서 소성한 경우 첨가량이 0.5 mol%인 시편의 평균 입자 크기가 1.0 mol%인 시편 보다 크다고 보고하였다. Senda 등¹⁰⁾은 1192°C에서 소성한 경우 첨가량이 0.36과 0.76 mol%인 시편들의 평균 입자 크기가 거의 같다고 보고하였다. 따라서 실험자에 따라 Bi₂O₃ 첨가량이 0.5 또는 1.0 mol%일 때 입자 크기의 측정 결과는 차이가 있었다. 그러나 조사한 모든 경우에서 소성온도가 1200°C인 시편의 입자 크기가 1100°C인 시편에 비해 큰 것으로 보고되고 있으며^{9,11)}, 본 실험의 결과와도 일치하고 있다.

본 실험에서 시편 소성을 노출된 상태로 행하였으므로 소결 중 Bi₂O₃의 회발이 예상되나, 동일한 조성의 시편에 대한 Wong⁹⁾과 Kim 등⁹⁾의 보고를 고려하면 본 소성 조건에서 Bi₂O₃의 회발은 크지 않다. 참고로 Kim 등⁹⁾의 보고를 이용 계산한 결과 0.5 mol% Bi₂O₃의 경우 1200°C에서 1시간 소성한 시편의 Bi₂O₃의 회발은 약 10% 이하였다.

3.2. ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ 계

Bi₂O₃ 첨가량을 0.5 mol%로 고정하고 Sb₂O₃를 각각 0.0, 0.3, 0.5 및 1.0 mol% 첨가한 소결시편의 미세구조를 Sb₂O₃ 첨가량에 대해 조사한 결과는 Fig. 2와 같다. Sb₂O₃를 첨가한 시편의 밀도가 첨가하지 않은 것에 비해 크며 Sb₂O₃ 첨가량의 크기에 대해서는 거의 변화가 없었다.

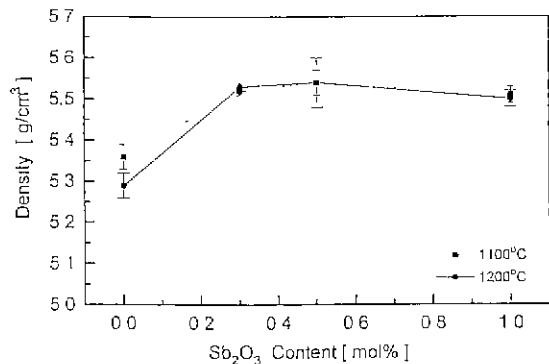


Fig. 2. Bulk densities of ZnO specimens containing 0.5 mol% Bi₂O₃ as a function of Sb₂O₃ content

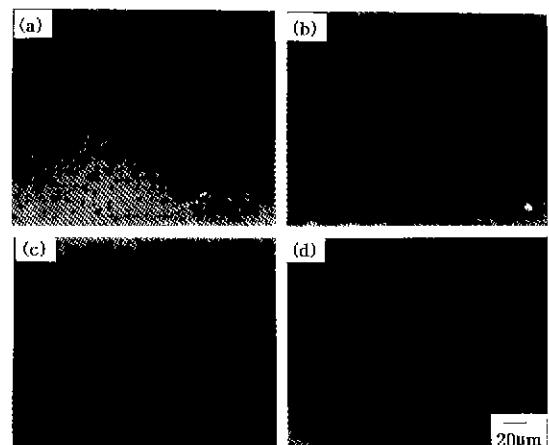


Fig. 3. Optical micrographs of ZnO specimens containing 0.5 mol% Bi₂O₃ with or without Sb₂O₃; (a) without Sb₂O₃ and sintered at 1100°C, (b) without Sb₂O₃ and sintered at 1200°C, (c) 0.3 mol% Sb₂O₃ and sintered at 1100°C, (d) 0.3 mol% Sb₂O₃ and sintered at 1200°C.

또한 소성온도가 1100°C인 시편들과 1200°C인 시편들 간의 밀도 차이는 없다. 그러나 미세구조는 Fig. 3의 0.3 mol% Sb₂O₃ 첨가 시편의 광학현미경 사진에서 보는 바와 같이 큰 차이를 나타내고 있다. 1100°C에서 소성한 시편들은 Sb를 첨가한 세 조성 모두 입자 크기의 감소가 현저하나, 1200°C에서 소성한 시편들은 Sb 첨가량이 증가함에 따라 점진적으로 입자 크기의 감소를 보이고 있다. 또한 1~3개의 입자에 걸쳐 입체면을 따라 길게 발달된 이차상¹ 0.5와 1.0 mol% Sb 조성에서 발견되었다. 이 이차상은 0.5 mol% Sb의 경우에는 소량이나, 1.0 mol% Sb의 경우에는 조직 전반에서 매우 많이 발견되었으며 확대한 사진은 Fig. 4와 같다. 이 이차상

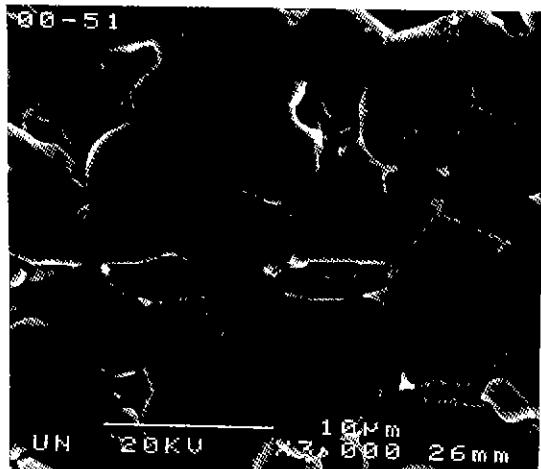


Fig. 4. SEM micrographs of ZnO specimens containing 0.5 mol% Bi_2O_3 and 1.0 mol% Sb_2O_3 , and sintered at 1100°C.

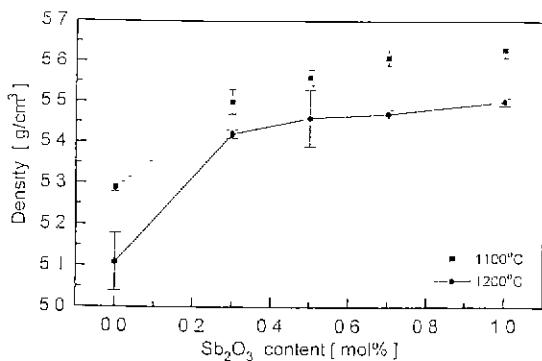


Fig. 5. Bulk densities of ZnO specimens containing 1.0 mol% Bi_2O_3 as a function of Sb_2O_3 content.

은 XRD 분석 결과와 소결시편의 EDS 분석 결과로부터 $\beta\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ spinel상으로 판단되며, Kim 등¹⁶⁾이 보고한 막대 형상의 상과 동일한 것으로 생각된다.

Bi_2O_3 첨가량을 1.0 mol%로 고정하고 Sb_2O_3 를 각각 0.0, 0.3, 0.5, 0.7 및 1.0 mol% 첨가한 조성을 1100°C와 1200°C에서 소결한 시편의 밀도는 Fig. 5와 같다. Bi_2O_3 첨가량을 0.5 mol%로 고정한 앞의 경우와 마찬가지로 Sb_2O_3 를 첨가하면 밀도가 증가하였다. 그러나 앞의 경우와는 달리 Sb_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 증가하였고, 1100°C에서 소결한 시편의 밀도가 1200°C에서 소결한 것보다 큰 값을 보이고 있다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 1100°C에서 소성한 시편들은 앞의 0.5 mol% Bi_2O_3 첨가의 경우와 같이 Sb_2O_3 를 첨가한 모든 조성에서 입자 크기의 감소가 현저하나, 1200°C에서 소성한 시편들은

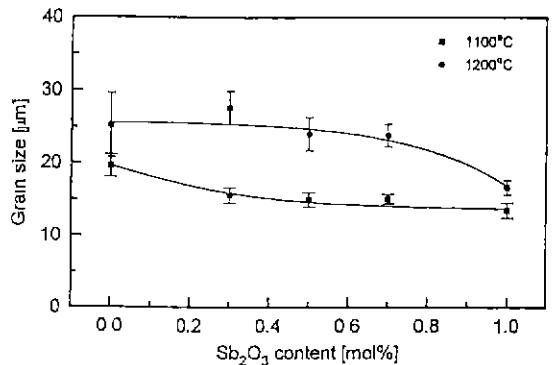


Fig. 6. Average grain size as a function of Sb_2O_3 content for ZnO specimens with 1.0 mol% Bi_2O_3 .

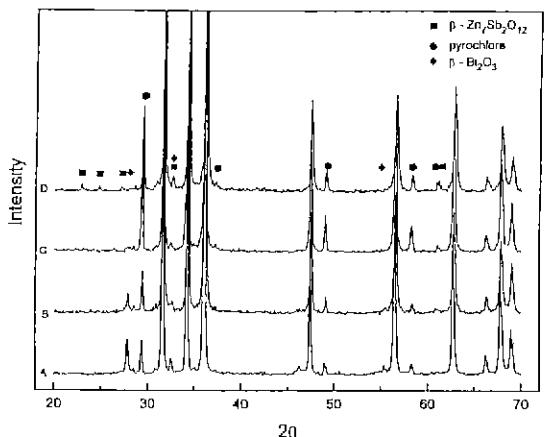


Fig. 7. XRD patterns of ZnO specimens containing 1.0 mol% Bi_2O_3 and various amounts of Sb_2O_3 , and sintered at 1100°C; (a) 0.3 mol% Sb_2O_3 , (b) 0.5 mol% Sb_2O_3 , (c) 0.7 mol% Sb_2O_3 , (d) 1.0 mol% Sb_2O_3 .

Sb_2O_3 첨가량이 1.0 mol%인 경우에만 비로소 입자 크기의 감소가 두드러지게 나타났다. 또한 앞서 0.5 mol% Bi_2O_3 첨가의 경우에 다량으로 볼 수 있었던 길이로 발달된 spinel상은 Sb_2O_3 첨가량이 1.0 mol%인 경우에만 소량 발견되었다. 따라서 $\text{ZnO}\text{-}\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\text{Sb}_2\text{O}_3$ 삼성분계에서 Sb_2O_3 첨가에 따른 입자 크기의 감소 효과는 소성온도에 크게 좌우되며, Bi_2O_3 존재 량에도 의존함을 알 수 있다. 길이로 발달한 spinel상은 Bi_2O_3 존재 량에 따라 현저히 그 양이 변하여 Bi_2O_3 가 1.0 mol%인 경우 0.5 mol%에 비해 매우 적게 나타났다. 이 현상은 고온에서 형성된 spinel상이 서냉 과정에서 Bi_2O_3 와 결합하여 pyrochlore상을 형성하기 때문에 Sb_2O_3 양이 같은 조건에서 Bi_2O_3 양이 적은 경우에는 생성되는 pyrochlore상이 적게 되고

상대적으로 spinel상은 증가하기 때문으로 판단된다⁶⁾. 실제 XRD 분석 결과도 0.5% Bi₂O₃-1.0% Sb₂O₃ 시편이 1.0% Bi₂O₃-1.0% Sb₂O₃ 시편에 비해 pyrochlore상은 적고 spinel상은 많게 나타났다.

Kim 등¹⁶⁾은 Bi₂O₃와 Sb₂O₃를 첨가한 ZnO의 소결특성과 미세구조를 조사한 결과 Bi₂O₃-rich 액상은 소결을 촉진하고 pyrochlore상은 소결을 저하시키며, 따라서 소결특성은 Sb/Bi 값에 의존한다고 보고하였다. 이 결과는 본 실험에서 얻은 미세구조가 Sb₂O₃ 첨가량 뿐만 아니라 함께 존재하는 Bi₂O₃ 양에 의해서 결정되는 것과 일치하고 있다. 그러나 Kim 등¹⁶⁾의 연구는 소결 현상에 초점을 두고 있으므로 본 실험에서 얻은 미세구조를 이해하기 위해 소결시편의 결정상을 조사하였다. Fig. 7은 1100°C에서 소결하고 서냉한 시편 중 Bi₂O₃가 1.0 mol%이고 Sb₂O₃를 0.3~1.0% 함유한 시편의 XRD 분석 결과로 Sb/Bi<1일 때 ZnO, pyrochlore, β-Bi₂O₃ 및 β-Zn₇Sb₂O₁₂가 검출되었고, Sb/Bi=1일 때 ZnO, pyrochlore 및 β-Zn₇Sb₂O₁₂가 검출되었다. 소결시편에 존재하는 결정상은 Bi₂O₃가 0.5 mol%인 시편에서도 Sb/Bi 비율에 따라 앞서의 경우와 동일하였고, 1200°C에서 소결한 경우에도 같은 결과를 얻었다.

Kim 등¹⁶⁾이 소결 온도에서 금냉한 시편을 조사한 결과를 보면 시편의 결정상은 Sb/Bi 값과 소결 온도에 따라 다른데, Sb/Bi=0.5일 때 1100°C와 1200°C에서 소결한 시편에서는 pyrochlore, bismuth, α-Zn₇Sb₂O₁₂ 등이 관찰되었다. 그러나 Sb/Bi=1.0 또는 2.0일 때 1100°C에서 소결한 시편에는 pyrochlore, bismuth, β-Zn₇Sb₂O₁₂ 등이 존재하나, 1200°C에서 소결한 시편에서는 bismuth 와 β-Zn₇Sb₂O₁₂ 만이 관찰되었다. 한편 Inada⁶⁾은 950°~1050°C에서 pyrochlore상이 ZnO와 반응하여 spinel과 액상 Bi₂O₃를 형성한다고 보고한 바 있다. 만일 Inada의 제안이 옳다면 1100°C 이상에서 소결한 시편에서는 pyrochlore상이 발견될 수가 없으며, 따라서 1100°C에서 소결한 시편에서는 pyrochlore상이 발견되고, 1200°C에서 소결한 시편에서는 pyrochlore상이 발견되지 않은 Kim 등¹⁶⁾의 결과와 상치되고 있다. 결국 1100°C에서 소결할 경우 pyrochlore + zinc oxide → spinel + bismuth(I) 상변태가 이루어지지 않은 미반응 pyrochlore가 남게 되는 것으로 이해할 수 있다.

본 실험에서 얻은 미세구조는 다음과 같이 설명할 수 있다. 1200°C에서 소결한 시편의 경우 첨가된 Sb₂O₃는 소결 온도에서 모두 spinel상을 구성하고 Bi₂O₃는 액상으로 존재하게 되므로 입성장을 억제하는 고상의 spinel상은 Sb₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 증가하게 된다.

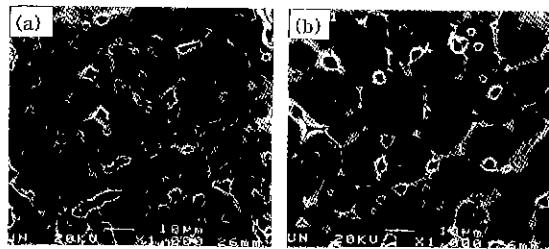


Fig. 8. SEM micrographs of ZnO specimens sintered at 1200°C which contain 10 mol% Sb₂O₃ and (a) 0.5 mol% Bi₂O₃, (b) 10 mol% Bi₂O₃

따라서 Bi₂O₃ 첨가량이 같은 경우 Sb₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 입자 크기는 감소하게 된다. 그러나 Fig. 6에서 보는 바와 같이 입자 크기의 감소는 Sb/Bi=1인 조성에서만 두드러지게 나타났다. 그 이유는 첫째, Sb/Bi<1일 때 액상 소결에 의한 수축이 700°C 부근에서 시작되는데 반해, Sb/Bi≥1일 때에는 1000°C 부근에서 비로소 시작하기 때문에 이런 소결특성의 차이가 Sb/Bi=1인 조성에서만 입자 크기의 감소가 두드러지게 나타난 원인으로 생각된다¹⁶⁾. 둘째, Sb₂O₃ 첨가량이 0.3, 0.5, 0.7 mol%로 증가함에 따라 입성장을 억제하는 고상 spinel상도 증가하였지만 소결 온도에서 존재하는 액상 량이 크기 때문에 이 조성을 갖는 시편에서 입자 크기의 감소 효과가 미미한 것으로 생각된다. 입자 성장을 억제하는 spinel상이 존재할 때 입자 크기의 변화가 주변의 액상 량에 의존하는 것은 다음의 결과로 확인할 수 있다. Sb₂O₃ 첨가량이 1.0%로 같고 Bi₂O₃ 첨가량이 각각 1.0과 0.5%인 시편의 미세구조를 비교한 Fig. 8에서 보는 바와 같이 Bi₂O₃ 첨가량이 1.0%인 시편의 입자 크기가 0.5%인 것에 비해 크다. 이 조성들은 Sb/Bi가 1과 2인 것으로 가열에 따른 치밀화 곡선이 비슷하마¹⁶⁾, Sb₂O₃ 첨가량이 같기 때문에 소결온도에서 존재하는 spinel 양도 같다. 따라서 입성장의 정도는 Bi₂O₃ 첨가량에 의존하는 액상 량의 차이로 결정됨을 알 수 있다. 1100°C에서 소결한 시편의 경우에는 첨가된 Bi₂O₃ 중 일부가 소결 온도에서 pyrochlore상으로 남아 있으므로 액상 량은 1200°C에 비해 감소되고 입성장을 억제하는 입자 상은 증가하게 된다. 따라서 1100°C에서 소결한 시편에서는 Sb₂O₃가 소량 첨가되어도 입성장 억제효과가 크게 나타나고 있다. Sb₂O₃를 첨가한 시편의 밀도가 큰 이유는 미세구조 사진을 관찰한 결과 주로 입자 내 기공의 감소에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 1100°C에서 소결한 시편의 밀도가 1200°C 소결시편에 비해 큰 이유는 입자 내 기공의 감소와 함께 Bi₂O₃ 증발이 상대적으로 적기 때문인 것으로 생각된다.

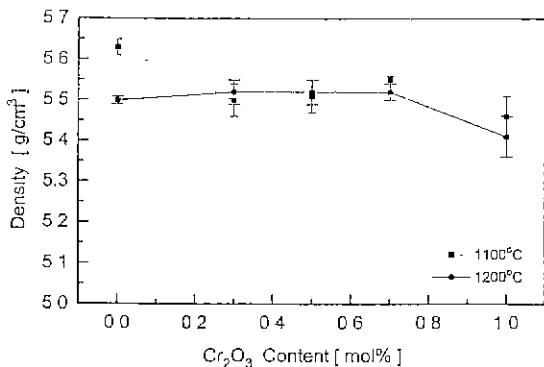


Fig. 9. Bulk densities of ZnO specimens containing 1.0 mol% Bi₂O₃ and 1.0 mol% (Sb₂O₃+Cr₂O₃) as a function of Cr₂O₃ content.

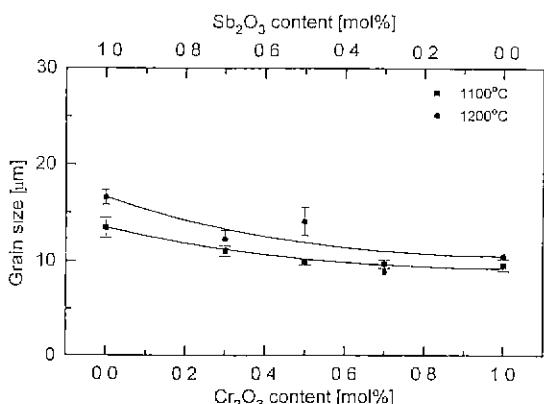


Fig. 10. Average grain size as a function of Cr₂O₃ content for ZnO specimens containing 1.0 mol% Bi₂O₃ and 1.0 mol% (Sb₂O₃+Cr₂O₃).

0.5 mol% Bi₂O₃ 조성 시편의 경우 소결 온도에 따른 밀도 차이가 크지 않은 것은 상대적으로 Bi₂O₃ 증발의 영향을 덜 받았기 때문으로 판단된다¹²⁾.

3.3. ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-Cr₂O₃계

Bi₂O₃ 첨가량을 1.0 mol%로 고정하고 Sb₂O₃와 Cr₂O₃의 첨가량의 합을 1.0 mol%로 유지하며 Cr₂O₃를 각각 0.0, 0.3, 0.5, 0.7 및 1.0 mol% 첨가한 시편의 소결 밀도는 Fig. 9와 같다. 1100°C에서 소결한 시편의 경우 Cr 첨가에 의해 밀도가 다소 감소하였고 첨가량의 변화에 대한 밀도 변화는 없으나 Sb₂O₃를 모두 Cr₂O₃로 대체한 조성의 시편은 약간의 밀도 감소를 보이고 있다. 1200°C에서 소결한 시편의 경우 Sb의 일부를 Cr으로 대체하여도 밀도 변화는 없었으나 1100°C에서 소결한 시편과 마찬가지로 Sb₂O₃를 모두 Cr₂O₃로 대체한 조성의 시편은

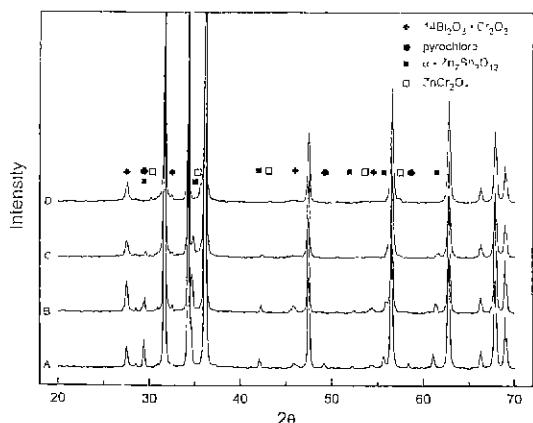


Fig. 11. XRD patterns of ZnO specimens containing 1.0 mol% Bi₂O₃ and 1.0 mol% (Sb₂O₃+Cr₂O₃), and sintered at 1100°C; (a) 0.3 mol% Cr₂O₃, (b) 0.5 mol% Cr₂O₃, (c) 0.7 mol% Cr₂O₃, (d) 1.0 mol% Cr₂O₃.

약간의 밀도 감소를 보이고 있다.

Sb₂O₃의 일부 또는 전부를 Cr₂O₃로 대체한 경우 입자 크기는 Sb만이 함유된 시편보다 더 감소하였다. 그러나 Cr 첨가량의 변화에 대해서는 Fig. 10에서 보는 바와 같이 큰 차이가 없었고, 1200°C에서 소성한 시편의 입자 크기는 1100°C에서 소성한 경우보다 크다. 따라서 Sb₂O₃만을 첨가하는 경우보다는 Sb₂O₃와 Cr₂O₃를 함께 첨가할 때 동일한 첨가량 하에서 입자 크기의 감소는 더 현저하였다. 이 결과는 ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃ 계에서 Kim 등¹⁹⁾이 얻은 결과와도 일치하고 있다.

1100°C에서 소결한 시편들에 존재하는 결정상을 XRD 분석으로 조사한 결과는 Fig. 11과 같다. Sb₂O₃와 Cr₂O₃를 함유한 시편에서는 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ 삼성분계에 서와 달리 α -Zn₇Sb₂O₁₂ spinel상^[18, 19] 검출되었고, 14Bi₂O₃·Cr₂O₃⁶⁾로 판단되는 결정상이 발견되었다. Bi₂O₃와 Cr₂O₃만을 함유한 시편에서는 ZnCr₂O₄ 결정상이 확인되었다. EDS 분석한 결과 spinel상에는 상당량의 Cr이 존재하고 있으며, spinel상의 XRD 피크 위치가 Cr 첨가량이 증가함에 따라 이동하는 것으로부터 spinel에 용해되는 Cr의 양이 증가함을 알 수 있다. 또한 pyrochlore상은 0.3과 0.5 mol% Cr₂O₃ 조성에서 관찰되었는데, 1100°C에서 소결한 시편들에서만 발견되었고 1200°C에서 소결한 시편들에서는 발견되지 않았다. 이것은 앞의 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ 삼성분계의 경우 1100°C와 1200°C에서 소결한 시편에서 모두 pyrochlore상이 발견된 것과는 상이한 결과이다. 이 결과는 다음과 같이 설명될 수 있다. ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ 삼성분계에 서 예측한 바와 같이 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-Cr₂O₃

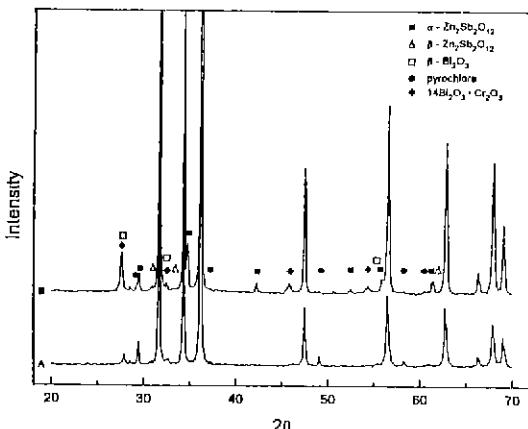


Fig. 12. XRD patterns of ZnO specimens sintered at 1100°C which contain 1.0 mol% Bi₂O₃, 0.5 mol% Sb₂O₃ and (a) no Cr₂O₃, (b) 0.5 mol% Cr₂O₃.

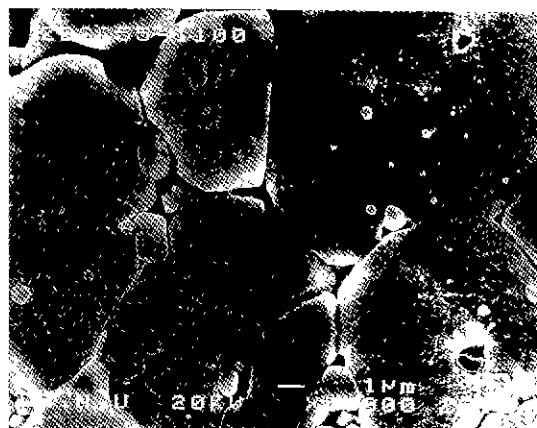


Fig. 13. SEM micrographs of ZnO specimens containing 1.0 mol% Bi₂O₃, 0.5 mol% Sb₂O₃ and 0.5 mol% Cr₂O₃, and sintered at 1100°C.

계에서도 1100°C에서 spinel과 Bi₂O₃-rich 액상으로 변태하지 않은 상당량의 pyrochlore상이 남아 있으며, ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ 삼성분계에서 형성되는 β-spinel상과는 달리 Cr을 상당량 함유하고 있는 α-spinel상은 서냉 과정 중에도 pyrochlore상으로 변태 하지 않기 때문인 까닭으로 판단된다. 이 가설은 1.0%Bi₂O₃-0.5%Sb₂O₃ 조성과 1.0%Bi₂O₃-0.5%Sb₂O₃-0.5%Cr₂O₃ 조성을 가지며 1100°C에서 소결한 시편의 XRD 결과로 확인할 수 있는데 Fig. 12에서 보는 바와 같이 Cr을 첨가한 것의 spinel과 bismuth 피크는 Cr을 첨가하지 않은 것에 비해 월등히 크고, pyrochlore 피크는 매우 작았다. Cr 첨가 시편은 소결 온도에서 spinel상과 bismuth상 및 소량의 pyrochlore상을

갖고 있으며 이 결정상들은 서냉 과정에서 거의 변화하지 않고 상온까지 유지된다. 그러나 Cr을 첨가하지 않은 시편은 서냉 과정에서 spinel이 bismuth와 반응하여 pyrochlore를 형성하므로⁶⁾ 상온에서 발견되는 spinel과 bismuth는 매우 적고 pyrochlore는 많게 된다. Cr을 함유하고 있는 시편에서의 상변화에 대해서는 보와 실험을 수행 중이며 추후 발표할 예정이다.

Cr을 첨가한 시편에서는 대부분의 이차상이 입체에 분포하는 Cr을 첨가하지 않은 시편과 달리 Fig. 13에서 보는 바와 같이 1 μm 내외의 spinel 입자들이 디수 ZnO 입자 내와 입체에 분포하고 있으며 spinel 입자들의 크기는 작고 수량은 많았다. 따라서 Cr을 첨가한 시편에서 입성장 억제가 더 효과적으로 이루어진 것으로 생각된다.

4. 결 론

ZnO 바리스터의 제조시 첨가되는 여러 가지 성분들이 소결시편의 밀도와 미세구조에 미치는 영향을 조사하였다. ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ 삼성분계에서 조성 및 소결 온도에 따른 밀도 변화는 ZnO 입자 내 기공 감소 및 Bi₂O₃ 증발에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 Sb₂O₃ 첨가에 따른 입자 크기의 감소 효과는 소결온도에 크게 좌우되며 Bi₂O₃ 존재 량에도 의존하였다. 1100°C에서 소성할 경우 소결온도에서 spinel로 변태하지 않은 pyrochlore상이 남아 있기 때문에 입성장을 억제하는 입자 상에 비해 입성장을 촉진하는 액성이 상대적으로 작아 소량의 Sb₂O₃ 첨가에도 입자 크기의 감소가 두렷하게 나타나는 것으로 생각된다. 그러나 1200°C에서 소성한 시편은 소결 현상이 다른 Sb/Bi≥1 조성에서 비로소 입자 크기의 감소가 두드러졌다. Sb₂O₃의 일부 또는 전부를 Cr₂O₃로 치환하면 입자 크기는 Sb₂O₃만을 동일 량 첨가한 경우에 비해 더욱 감소하였다. Cr을 첨가한 소결시편의 결정상은 XRD 분석한 결과, 1100°C에서 spinel과 Bi₂O₃-rich 액상으로 변태 하지 않은 상당량의 pyrochlore상이 남아 있으며 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ 삼성분계에서 형성되는 β-spinel상과는 달리 Cr을 상당량 함유하고 있는 α-spinel상은 노냉과정 중에도 pyrochlore상으로 변태 하지 않고 상온까지 유지되었다. 또한 1 μm 내외의 spinel 입자들이 ZnO 입자 내와 입체에 디수 분포하고 있으며, 이 입자들 사이에 입자 크기 감소의 원인으로 판단된다.

REFERENCES

1. M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc Oxide

- Ceramics," *Jpn J Appl Phys.*, **10**(6), 736 (1971).
- 2 T.K. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 1817 (1990).
 - 3 K. Eda, "Zinc Oxide Varistors," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **5**(6), 28 (1989).
 - 4 G.D. Mahan, L.M. Levinson, and H.R. Philipp, "Theory of Conduction in ZnO Varistors," *J. Appl. Phys.*, **50**(4), 2799 (1979).
 - 5 M. Inada, "Microstructure of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics," *Jpn J. Appl. Phys.*, **17**(4), 673 (1978).
 - 6 M. Inada, "Formation Mechanism of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics," *Jpn J Appl Phys.*, **19**(3), 409 (1980).
 - 7 E. Olsson, L.K.L. Falk, G.L. Dunlop, and R. Osterlund, "The Microstructure of a ZnO Varistor Material," *J. Mater. Sci.*, **20**, 4091 (1985).
 - 8 J. Wong, "Sintering and Varistor Characteristics of ZnO-Bi₂O₃ Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **51**(8), 4453 (1980).
 - 9 J. Kim, T. Kimura, and T. Yamaguchi, "Effect of Bismuth Oxide Content on the Sintering of Zinc Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1541 (1989).
 - 10 T. Senda and R.C. Bradt, "Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1), 106 (1990).
 - 11 D. Dey and R.C. Bradt, "Grain Growth of ZnO during Bi₂O₃ Liquid-Phase Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(9), 2529 (1992).
 - 12 T. Asokan, G.N.K. Ikengar, and G.R. Nagabhushana, "Studies on Microstructure and Density of Sintered ZnO-Based Non-linear Resistors," *J. Mater. Sci.*, **22**, 2229 (1987).
 - 13 J. Kim, T. Kimura and T. Yamaguchi, "Microstructure Development in Sb₂O₃-doped ZnO," *J. Mater. Sci.*, **24**, 2581 (1989).
 - 14 J. Kim, T. Kimura and T. Yamaguchi, "Sintering of Sb₂O₃-doped ZnO," *J. Mater. Sci.*, **24**, 213 (1989).
 - 15 T. Senda and R.C. Bradt, "Grain Growth of Zinc Oxide During the Sintering of Zinc Oxide-Antimony Oxide Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(6), 1296 (1991).
 - 16 J. Kim, T. Kimura and T. Yamaguchi, "Sintering of Zinc Oxide Doped with Antimony Oxide and Bithmus Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1390 (1989).
 - 17 M. Inada, "Crystal Phases of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**(1), 1 (1978).
 - 18 J. Wong, "Microstructure and Phase Transformation in a highly non-Ohmic Metal Oxide Varistor Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **46**(4), 1653 (1975).
 - 19 K-N Kim and S-M Han, "Microstructure and Phase Transition of ZnO Varistor Ceramics," *J. Korean Ceram. Soc.*, **28**(2), 160 (1991).