

Pechini 방법으로 제조된 ZnO 바리스터의 소결 거동 및 전기적 특성

윤상원 · 심영재 · 조성걸*

경상대학교 공과대학 무기재료공학과

*경상대학교 공과대학 전자재료공학과

(1998년 2월 18일 접수)

Sintering Behavior and Electrical Characteristics of ZnO Varistors Prepared by Pechini Process

Sang Won Yun, Youngjae Shim and Sung Gurl Cho*

Dept. of Inorganic Materials Eng. Gyeongsang National Univ.

*Dept. of Electronics Materials Eng. Gyeongsang National Univ.

(Received February 18, 1998)

요 약

Pechini 방법으로 98.0 mol% ZnO, 1.0 mol% Bi₂O₃, 0.5 mol% CoO, 그리고 0.5 mol% MnO₂ 조성의 ZnO 바리스터를 제조하여 소결거동과 전기적 특성을 관찰하였다. Pechini 방법으로 제조된 ZnO 바리스터 분말은 평균 입자크기가 1.5 μm 정도이며 좁은 입도 분포를 보였다. 1100°C의 소결온도에서 전형적인 액상소결 과정에서 나타나는 입자성장 거동을 보였으며, 균일한 입자크기와 입계를 따라 Bi가 풍부한 액상이 고르게 분포된 ZnO 바리스터를 제조할 수 있었다. 본 실험에서 비직선계수는 40~60 정도의 비교적 높은 값을 보였으며, 항복전압의 역수는 입자크기에 거의 비례하였다. 이것은 Pechini 방법으로 제조한 ZnO 바리스터가 균일한 입자크기와 균일한 액상의 분포를 갖는 바람직한 미세구조를 갖는 것을 보여 주는 것으로, Pechini 방법을 이용함으로써 ZnO 바리스터의 미세구조를 효과적으로 조절할 수 있으므로, 그 전기적 특성의 제어가 가능할 것으로 사료된다.

ABSTRACT

ZnO varistors having a composition of 98.0 mol% ZnO, 1.0 mol% Bi₂O₃, 0.5 mol% CoO, 0.5 mol% MnO₂ were prepared by the Pechini process and the sintering behavior and electrical characteristics were studied. ZnO varistor powder with 1.5 μm mean diameter and narrow particle size distribution was obtained using the Pechini process. Typical intermediate stage grain growth of liquid phase sintering was observed by sintering at 1100°C. At this temperature, ZnO varistors having uniform grain size and Bi-rich liquid phase distributed uniformly along grain boundaries were prepared. The nonlinear coefficients of the ZnO varistors were in the range of 40~60. The breakdown voltages of the varistors were nearly inversely proportional to the grain size, which reflects that ZnO varistors prepared by the Pechini process have uniform distribution of Bi-rich liquid phase along grain boundaries. It is believed that the microstructures of ZnO varistors can be controlled effectively by using the Pechini process which makes the control of the electrical properties of ZnO varistors possible.

Key words : ZnO varistor, Pechini process, Grain size, Grain growth

1. 서 론

ZnO 바리스터는 활성화된 입계에 의해 전기적 특성이 조절되는 다결정질 반도체 재료이며,¹⁾ 미세구조는 10 Ω·cm 정도의 비저항을 갖는 반도체 ZnO 입자와 비저항이 10¹³ Ω·cm 정도의 고저항을 갖는 Bi₂O₃가 주성분을 이루는 액상 입계층으로 이루어져 있다. ZnO 바

리스터에 임계값 이상의 전압이 걸리게 되면 입계층이 전기적으로 항복하여 급전류가 흐르는 비직선적 전류-전압 특성을 가지며 이의 원인은 입계에 존재하는 이중 쇼트키 장벽 때문이다. ZnO 바리스터의 이중 쇼트키 장벽은 Bi가 풍부한 액상의 무정형 계면 접합층에 의해 형성되는 것으로 알려져 있다.^{2,3)}

ZnO 바리스터의 사용전압은 일반적으로 전극사이에

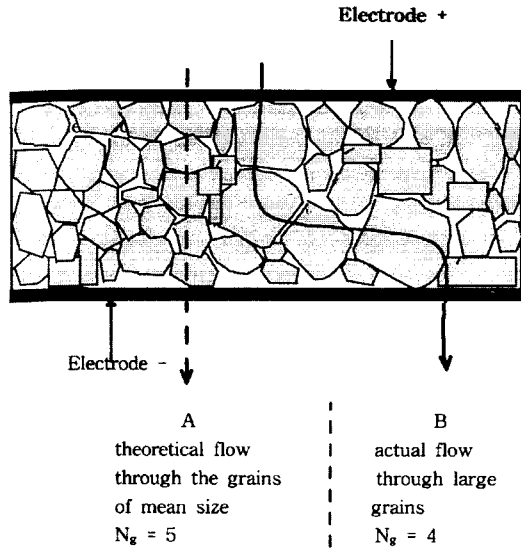


Fig. 1. Theoretical and actual current flow in ZnO varistors.

존재하는 입자 수의 조절에 의해 결정되므로 균일한 입자를 갖는 바리스터의 제조가 필요하다. 그러나 일반적인 산화물 제조법으로 ZnO 바리스터를 제조시 액상소결에 의해 넓은 입자크기 분포를 갖는다. ZnO 바리스터에서 입계당 항복전압과 비직선계수는 각각 2.6~3.9 V와 60으로 알려져 있으나, 실제 ZnO 바리스터의 경우 2~2.5 V와 40 정도로 낮게 나타나는데, 이는 Fig. 1과 같이 실제로는 전도가 큰 입자들을 통하여 일어나기 때문에 독립된 개개의 입계에 대한 항복전압과 비직선계수 값보다 작게 된다.⁴⁾ 따라서 미세구조가 불균일한 ZnO 바리스터의 경우 전기적 특성 예측이 어렵기 때문에, ZnO 바리스터의 소결거동을 살펴보는 것이 필요하다.

기존 산화물 제조법은 출발원료의 입자크기의 다양성 등으로 인하여 소결 후 입자 분포 폭이 넓기 때문에 균질한 미세구조를 얻는 것이 어려운 것으로 알려지고 있다. Pechini 공정은 유기 화학적인 세라믹 분말 제조법의 하나로 최종 산화물의 금속염을 함유하는 유기용액으로부터 분말을 제조하기 때문에, 분자수준의 혼합도를 얻을 수 있고, 분말형성 과정에서 수지상을 유지하므로 성분들이 열처리 과정 중에 편석되는 것을 억제할 수 있어, 최종 소결체의 입자분포를 좁고 균일하게 유지할 수 있을 뿐만 아니라, 바리스터와 같이 여러 종류의 금속이온을 함유하는 재료의 제조에 적합한 공정으로 알려져 있다.⁵⁾

본 연구에서는 이러한 Pechini 방법의 장점을 이용하여 균일한 입자분포와 액상분포를 갖는 ZnO 바리스터를 제조하고, 그 전기적 특성을 조사함으로써 미세구조의 조절을 통해 바리스터의 전기적 특성을 제어하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 ZnO 바리스터의 조성은 98.0 mol% ZnO, 1.0 mol% Bi₂O₃, 0.5 mol% MnO₂, 0.5 mol% CoO이며 Aldrich사 ACS 등급 시약을 사용하여 제조하였다. Pechini 방법에 의한 ZnO 바리스터의 제조를 위해 먼저 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, Citric acid, 그리고 Ethylene glycol을 증류수에 용해시킨 다음, Bi₂O₃, CoCl₂ · 5H₂O, MnCO₃ · 1.05H₂O를 HCl에 용해시킨 용액과 혼합하여 바리스터 분말의 제조를 위한 최종용액을 준비하였다. 용액을 핫플레이트를 이용하여 80°C~100°C 사이의 온도로 유지된 물 중탕 속에서 교반하면서 서서히 가열하면 수분이 제거되어 점성이 증가하고 교반이 힘들어질 때 가열을 중지하였다. 이렇게 하여 제조된 수지를 250°C로 유지된 건조기에서 6시간 동안 가열하여 잔류수분과 유기물질을 제거하여 갈색 스펀지 상태의 수지를 제조하였다. 제조된 수지를 막자사발로 분쇄한 다음, 500°C에서 2시간 하소하여 최종 ZnO 바리스터 분말을 얻었다. 성형을 위하여 하소한 ZnO 바리스터 분말에 1 wt%의 PVA 결합제를 첨가하고 플라스틱 용기에 지르코니아 볼과 증류수를 사용하여 48시간 동안 습식 볼밀링을 하였다. 볼밀링한 슬러리를 100°C에서 12시간 동안 건조 후, 100 mesh의 체로 과립화하여 57 KPa의 압력으로 일축가압하여 일차성형하고, 300 MPa의 압력의 정수압으로 2차 성형하여 소결을 위한 성형체를 얻었다. 소결은 500°C에서 2시간 동안 결합제를 날려보낸 다음, 900°C에서 5시간 유지한 후, 1100°C에서 0.5시간 부터 4시간까지 유지하여 소결하였다.

소결한 시편의 미세구조는 시편을 연마한 다음, 1050°C에서 15분 동안 열부식(thermal etching)을 하고, JEOL사 6400 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 입자크기는 미세구조 사진을 화상처리기에서 처리한 후, 각 입자의 면적을 측정하고 직경의 평균을 구하여 결정하였다. 이때 약 1000개 정도의 입자를 사용하여 입자 직경을 구하였다.

소결된 시편에 Al 전극을 증착한 후 Keithley사 model 237 source/measure unit를 이용하여 직류 전원을 가하면서 전류 값을 측정하여 ZnO 바리스터의 전류-전압 특성을 얻었다. 비직선계수는 전류-전압 특성 결과를 이용 식 (1)에 의해 구하였으며, 0.5 mA/cm²의 전류밀도에서의 전압을 항복전압으로 하였다.

$$\alpha = \frac{d(\log I)}{d(\log V)} \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

Pechini 방법으로 제조된 ZnO 바리스터의 분말은 평

균입경이 $1.6 \mu\text{m}$, 표준편차가 $1.44 \mu\text{m}$ 정도로 좁은 입도 분포와 로그정규분포(log normal distribution)를 갖고 있었다. ZnO 바리스터는 액상소결에 의해 치밀화가 일어나며, 일반적으로 액상소결시 액상이 고상입자들 사이로 들어가 고상입자의 표면을 적시면 입자들 사이의 공간은 모세관이 되어 상당한 크기의 모세관 압력이 생기게 되어 액상이 고상입자들에 골고루 분포된 후, 입자들이 재배열됨에 따라 기공이 감소하면서 치밀화가 일어나는 것으로 알려져 있다. 이 과정에서 입자들의 입도분포가 불균질한 경우 소결과정에서 생성되는 액상들이 국부적으로 집중되는 현상이 발생하여 불균질한 구조를 만들 수가 있어 이를 방지하기 위하여서는 초기분말의 입도분포를 조절할 필요성이 있게 된다. Pechini 방법에 의해 제조된 분말은 일반적인 산화물 혼합법으로 제조한 분말에서 관찰할 수 있는 넓은 입도분포에 비하여 크게 개선된 것으로 소결거동 및 액상이 골고루 분포되는 좋은 ZnO 바리스터의 제조에 이점이 있을 것으로 사료된다.

Fig. 2는 1100°C 에서 소결한 시편의 소결시간에 따른 ZnO 바리스터의 미세구조 변화를 보여주고 있다. 미세구조 사진에서 입계의 주위에 보이는 흰색의 상은 Bi가 대부분인 액상으로, 소결시간에 따른 ZnO 바리스터의 소결거동을 관찰하는 데 참고가 되고 있다. 소결초기 (Fig. 2 (a))에는 치밀화를 이루기 위한 충분한 액상이

생성되지 않았음을 보여주고 있으며, 일부 생성된 액상도 부분적으로 존재하여 분포가 균일하지 않다. 이는 액상소결에 의한 입자들의 치밀화가 일어나지 못하여 많은 기공들이 존재하는 소결의 초기 단계로 생각된다. 소결시간이 60 분으로 증가함에 따라 액상의 양이 점차 증가하므로 소결체의 많은 부분에서 액상이 분포되어, 입자의 재배열에 의한 치밀화가 이루어지면서 기공이 많이 감소하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 그리고 소결시간이 120 분이 되었을 때에는 액상이 시편 전체에 고루 분포하고 있으며, 입자의 재배열에 의한 치밀화는 거의 완료되어 기공이 거의 없는 이상적인 ZnO 바리스터 구조를 이룸을 알 수 있다. 소결시간이 240 분으로 증가하였을 때는 더 이상의 치밀화는 일어나지 않고 단지 입자의 성장과 액상의 휘발이 일어나는 경향을 보여주고 있다. 이상에서 보는 바와 같이 Pechini 방법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 ZnO 바리스터는 적절한 소결온도에서 입자내부에 기공이 전혀 존재하지 않으며, 비정상 입자 성장이 전혀 일어나지 않는 이상적인 소결 구조를 갖는 점이 일반적인 산화물 혼합법에 의해 제조된 ZnO 바리스터의 미세구조와의 큰 차이가 있는 것으로 사료된다.

Fig. 3은 여러 온도에서 120 분 동안 소결한 ZnO 바리스터들의 미세구조 사진으로 1100°C 에서 시간변화에

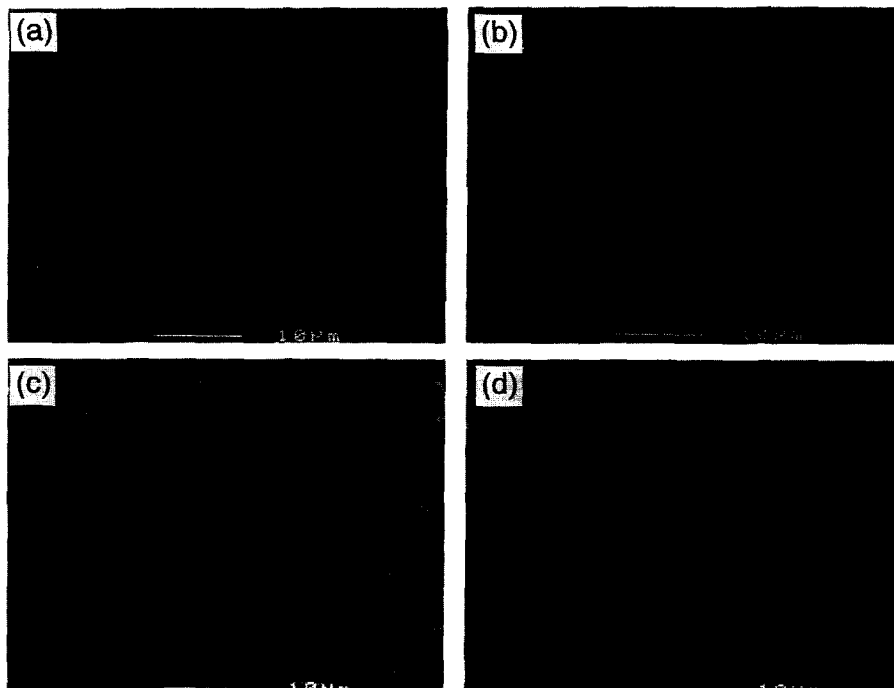


Fig. 2. SEM micrographs of ZnO varistors sintered at 1100°C for (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 120 min and (d) 240 min.

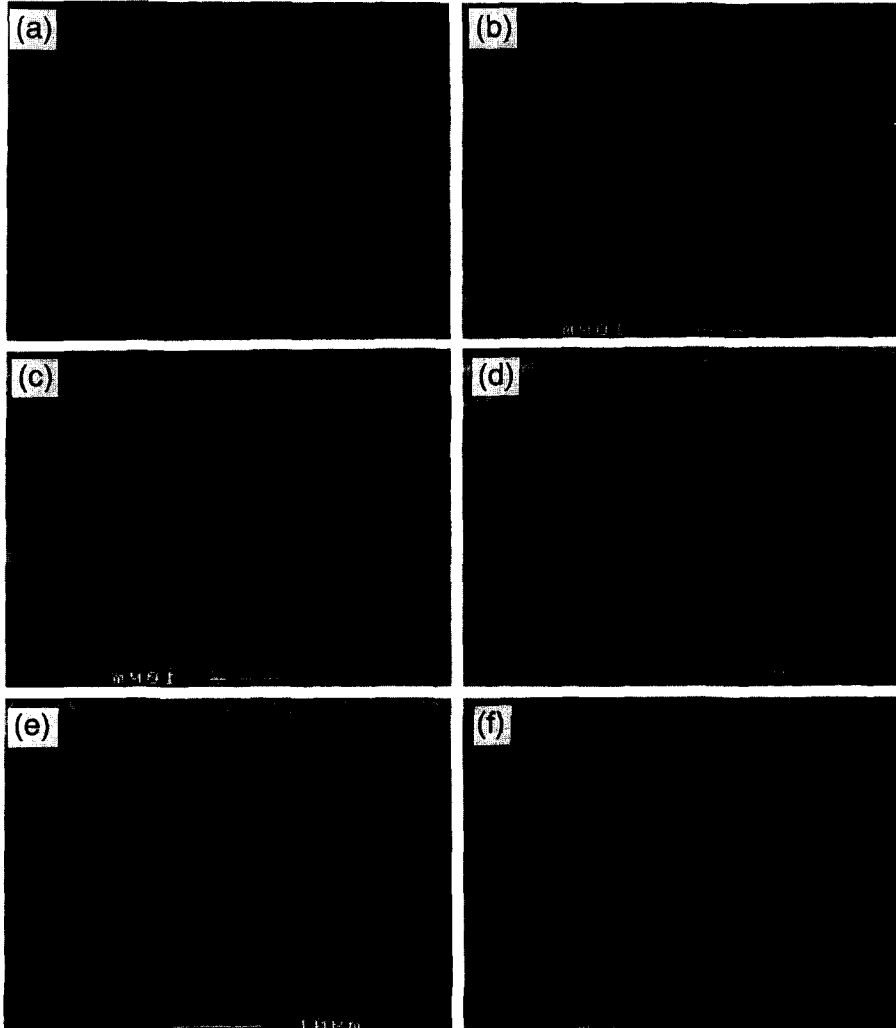


Fig. 3. SEM micrographs of ZnO varistors sintered for 120 min at (a) 950°C, (b) 1000°C, (c) 1050°C, (d) 1100°C, (e) 1150°C and (f) 1200°C.

다른 미세구조를 관찰한 Fig. 2와 비슷한 경향을 보여주고 있다. 즉 온도가 증가함에 따라 액상의 생성량이 점차 증가하며, 액상이 입자들 사이에 골고루 분포된 후 입자의 재배열이 일어나면서 치밀화가 완료되는 소결특성을 보여주고 있다.

Fig. 4는 1100°C 온도에서 소결한 시편의 소결시간에 따른 수축률의 변화와 상대밀도를 보여주고 있다. 1100°C의 소결에서는 미세구조 사진에서 관찰한 결과와 같이 액상이 분포되기 시작하는 30 분과 60 분 사이에 가장 큰 폭의 소성수축이 발생하고 있음을 볼 수 있고, 액상에 의한 입자들의 재배열이 끝나 치밀화가 거의 완료된 것으로 보이는 120 분과 240 분 사이에서는 소폭의 소성수축만이 발생하는 것을 볼 수 있다. 이로부터

ZnO 바리스터의 소결과정에서의 수축은 액상의 형성에 따른 입자들의 재배열이 끝나는 시기에 대부분이 완료됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 1100°C의 소결온도에서 소결시간에 대한 ZnO 바리스터 입자의 크기변화를 보여주고 있다. 1100°C에서 소결한 ZnO 바리스터는 $\log(\text{소결시간})-\log(\text{입자 크기})$ 의 관계에서 직선성을 보여주고 있는데, 본 소결과정에서 입자성장은 액상의 생성에 의한 입자의 재배열 과정에서 $\log(\text{소결시간})-\log(\text{입자 크기})$ 의 관계가 직선으로 일어나는 것으로 생각된다. 시간에 따른 입자의 성장은 일반적으로 식 (2)으로 나타낼 수 있다.⁷⁾

$$D(t)^n - D_0^n = k \cdot t \tag{2}$$

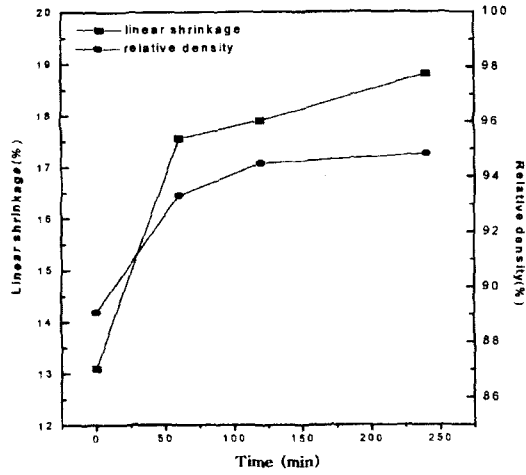


Fig. 4. Linear shrinkage and relative density of ZnO varistors at 1100°C as a function of sintering time.

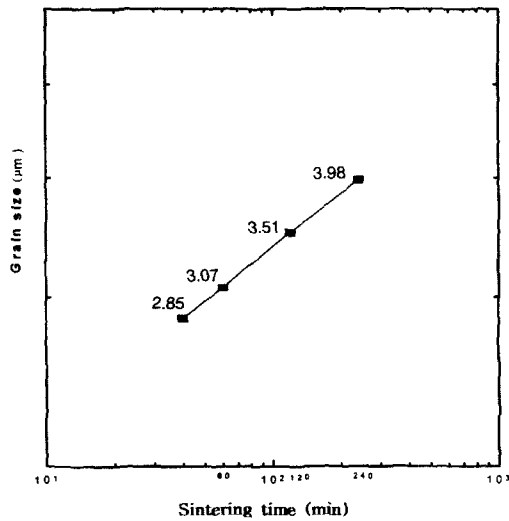


Fig. 5. Grain size of ZnO varistors as a function of sintering time at 1100°C.

여기서 $D(t)$ 는 시간 t 에서의 입경, D_0 는 초기 입경을 나타내며, n 은 입자성장지수로서 입자 성장 기구를 판단하는 기준이 되는 지수이다. Fig. 5의 $\log(\text{소결시간})-\log(\text{입자 크기})$ 의 관계로부터 구한 n 값은 6.2로 다른 연구자들과 비슷한 값을 얻었다(Table 1).⁸⁾

Fig. 6은 ZnO 바리스터의 소결시간에 따른 입도분포의 변화를 나타내고 있는 그림이다. 본 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 입도분포는 전반적으로 로그정규분포를 유지하며 상당히 균일함을 알 수 있다. 그리고 입도분포 곡선들은 초기에는 상당히 좁은 분포를 이루고 있으나, 소결 시간이 증가함에 따라 점차 입자들이 성장함으로써

Table 1. Summary of Grain Growth Kinetic Exponents of ZnO Varistors

Growth exponent(n)	System	Reference
3	ZnO	8
3	ZnO	9
3	ZnO	10
3	ZnO	11
6	ZnO-Bi ₂ O ₃	8
6.2	ZnO-Bi ₂ O ₃	This study

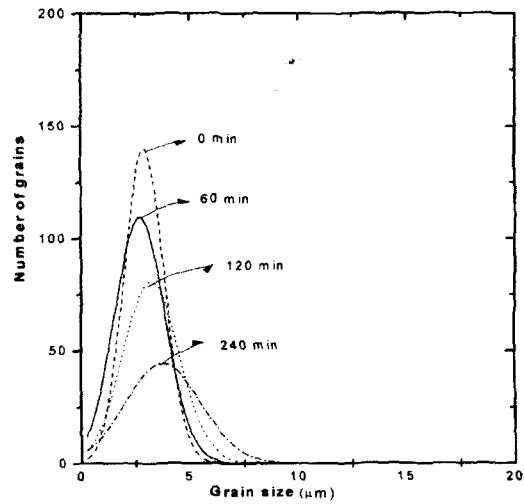


Fig. 6. Grain size distributions of ZnO varistors sintered at 1100°C for various time.

평균크기가 증가하며 폭은 점차 넓어지고 있음을 알 수 있다.

Pechini 방법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 ZnO 바리스터의 소결특성을 관찰한 결과 소결시간에 따라 정확한 입자크기의 예측이 가능하며, 입자크기 분포가 좁고 액상의 분포가 균일한 바리스터의 제조가 가능한 것으로 사료되어, 전기적 특성을 조절할 수 있는 바리스터 제조가 가능할 것으로 판단된다.

Fig. 7은 1100°C에서 소결시간에 따른 ZnO 바리스터의 전류-전압 특성을 보여주고 있다. 저전압 영역에서 누설전류는 전압이 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가하고 있음을 알 수 있으며, 소결시간이 증가함에 따라 누설전류가 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 이는 소결 시간이 증가하면서 입자의 크기가 일정하게 증가하여 전극사이의 입계 수의 감소로 인한 쇼트키 장벽수의 감소에 그 원인을 찾을 수 있다.¹⁾ 소량의 전압변화에 대해 갑자기 큰 전류가 흐르는 비직선 영역에서의 비직선계수는 일반적인 ZnO 바리스터의 경우 25~50정도의 값

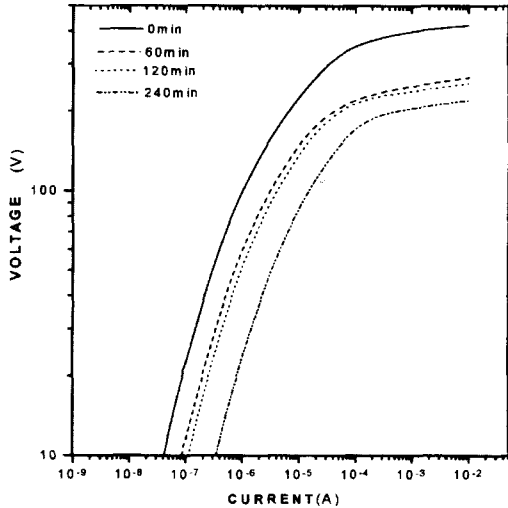


Fig. 7. I-V characteristics of the samples sintered at 1100°C for various time.

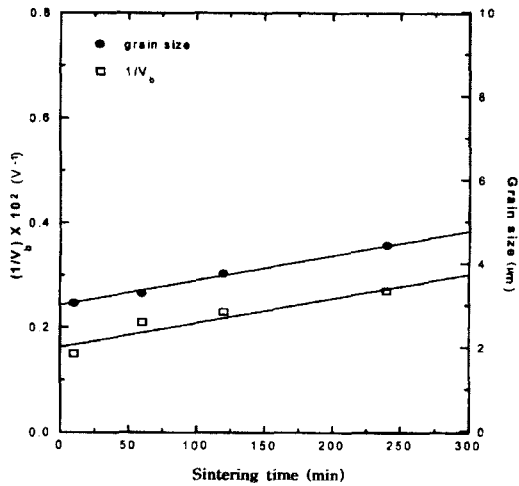


Fig. 8. The plots of inverse breakdown voltage and grain size as a function of sintering time at 1100°C.

인데, 본 실험에서는 40~60 정도의 높은 값을 가졌다. 이는 Pechini 법에 의해 제조된 ZnO 바리스터에서 좁은 입자크기 분포와 균일한 액상분포가 이루어졌기 때문인 것으로 보인다.

Fig. 8은 1100°C에서 소결시간의 변화에 따른 입자의 크기와 항복전압의 역수와의 관계를 보여주는 그래프이다. 항복전압은 전류밀도가 0.5 mA/cm²에서의 전압 값으로 전류-전압 특성 곡선으로부터 구하였다. 입자크기가 전체적으로 균일할 경우 입자크기와 항복전압의 사이에는 식 (3)과 같은 반비례 관계가 성립된다.¹²⁾ 즉 등

일한 두께의 시편에서 양 전극사이에 입계의 수가 많은 경우 항복전압의 크기가 커지고, 입계의 수가 적어지면 항복전압의 크기도 작아짐을 알 수 있다.

$$D_g \propto \frac{1}{V_b} \quad (3)$$

만약 입자크기 분포가 넓은 경우 전류가 큰 입자를 통하여 일어날 가능성이 크므로 양 전극 사이의 평균적인 입계의 수보다 훨씬 적은 수의 입계를 통해 전류가 흐르게 되어, 항복전압은 입도분포가 균일한 ZnO 바리스터에서의 경우 보다 크게 된다. 1100°C에서 소결한 ZnO 바리스터에서 Fig. 8에 나타난 것 같이 입자크기와 항복전압의 역수와의 관계가 거의 직선적으로 변함을 알 수 있다. 이는 Pechini 방법에 의해 ZnO 바리스터를 제조시 균일한 입자 분포의 조절 및 균일한 입계의 성질을 갖는 바리스터의 제조가 가능한 것을 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Pechini 법에 의해 제조된 분말은 입자크기와 조성 분포가 균일하여, 1100°C에서 소결시 액상의 생성에 의한 입자의 재배열이 일어나 결정립 크기 분포 및 액상의 분포가 균일하고 치밀한 미세구조를 갖는 ZnO 바리스터를 제조하였으며, 시간에 따른 입자성장지수는 6.2로 계산되었다.
2. Pechini 법에 의해 제조된 ZnO 바리스터의 비직선 계수 값은 40~60의 비교적 높은 값을 얻었다.
3. Pechini 방법에 의해 제조한 ZnO 바리스터에서 입경과 항복전압의 역수가 비례 관계인 것을 관찰하였으며, 이는 균일한 입자분포의 조절 및 균일한 입계의 성질을 갖는 바리스터의 제조가 가능한 것을 보여주고 있어 미세구조의 조절을 통하여 바리스터의 전기적 특성을 제어할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구비(931-0800-101-2)지원으로 수행되었으며, 지원에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. L. M. Levinson and H. R. Philipp, "Zinc Oxide Varistors-A Review," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(4), 639-645 (1986).
2. G. E. Pike and C. H. Seager, "The dc Voltage Dependence of Semiconductor Grain Boundary Resis-

- tance," *J. Appl. Phys.*, **50**(5), 3414-3422 (1979).
3. S. Ezhilvalavn and T. R. N. Kutty, "Dependence of Nonlinear Coefficients on Transition Metal Oxide Concentration in Simplified Compositions of ZnO-Bi₂O₃-MO Varistor Ceramics," *J. Mater. Sci. Mater. Electro.*, **7**, 137-148 (1996).
 4. P. R. Emtage, "Statistics and Grain Size in Zinc Oxide Varistors," *J. Appl. Phys.*, **50**(11), 6833-6836 (1979).
 5. 안충선, 심영재, 조성걸, 조병두, "유기화학적 방법에 의해 제조된 ZnO 바리스터의 특성," *한국요업학회지*, **29**(4), 253-258 (1992).
 6. R. W. Cahn, P. Hassen, E. J. Kramer, *Materials Science and Technology*, Vol 17B, Processing of Ceramics, pp.102-119 VCH Publishers Inc., New York, 1996.
 7. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2/e., pp 452~ John Wiley & sons, New York, 1976.
 8. Y. C. Chen and C. Y. Shen, "Grain Growth Processes in ZnO Varistors with Various Valence States of Manganese and Cobalt," *J. Appl. Phys.*, **69**(12), 8363-8367 (1991).
 9. T. K. Gupta and R. L. Coble, "Sintering of ZnO:I, Densification and Grain Growth," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(9), 521-525 (1968).
 10. G. C. Nicholson, "Grain Growth in Zinc Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(4) 214-215 (1965).
 11. S. K. Dutta and R. M. Spriggs, "Grain Growth in Fully Dense ZnO," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(1), 61-62 (1970).
 12. 김경남, 한상목, 김대수, "입도분포가 ZnO 바리스터의 임계전압에 미치는 영향," *한국요업학회지*, **30**(3), 199-205 (1993).