

## Co를 첨가한 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 바리스터의 소결 및 전기적 특성

김철홍 · 김진호

경북대학교 공과대학 무기재료공학과  
(2000년 1월 6일 접수)

### Sintering and the Electrical Properties of Co-doped ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Varistor System

Chul-Hong Kim and Jin-Ho Kim

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea  
(Received January 6, 2000)

#### 초 록

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합 첨가량을 3.0 mol%로 고정하고 Sb/Bi의 비율 0.5, 1.0, 2.0으로 변화시킨 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZBS) 바리스터계에서 1.0 mol% CoO의 첨가가 소결 및 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. Co의 첨가는 ZBS계의 액상생성 및 pyrochlore의 생성과 분해반응 온도에 거의 영향을 미치지 않았으며, 계의 치밀화는 주로 Sb/Bi의 비에 의존하였다. 즉, Sb/Bi=0.5인 시편에서는 pyrochlore (Zn<sub>2</sub>Sb<sub>3</sub>Bi<sub>3</sub>O<sub>14</sub>)의 생성에 관여하지 않은 여분의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 공융액상을 생성하여 치밀화를 촉진하며, Sb/Bi=2.0인 시편의 경우 여분의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 제 2상 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>를 생성하여 치밀화를 억제하였다. 이들 입계상은 pyrochlore의 분해온도(~1000°C) 이상에서 제 2상 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>의 분포를 불균일하게 하여 모상 ZnO의 입자크기 분포를 넓게 하였으며, 결과적으로 Sb/Bi=1.0인 시편의 미세구조가 가장 균일하였고 그 전기적 특성 또한 가장 우수하였다. Co의 첨가에 의해 ZBS 시편의 전류-전압특성의 비선형성과 입계 전위장벽의 높이가 증가하였는데, 이는 주로 제 2상 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>의 크기감소와 균일 분포에 의한 미세구조의 균일화, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 휘발 억제와 같은 소결특성의 개선과 도너 및 입계 전자포획 준위밀도의 증가와 같은 입계 전위장벽 구조의 개선을 통해 일어난 것으로 판단된다.

#### ABSTRACT

Effects of 1.0 mol% CoO addition on sintering and the electrical properties of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZBS) varistor system with 3.0 mol% co-addition of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at various Sb/Bi ratio (0.5, 1.0, and 2.0) were investigated. Cobalt had little influence on the liquid-phase formation and the pyrochlore decomposition temperatures of ZBS, while densification was mainly dependent on Sb/Bi ratio: when Sb/Bi=0.5, excess Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irrelevant to the formation of pyrochlore(Zn<sub>2</sub>Sb<sub>3</sub>Bi<sub>3</sub>O<sub>14</sub>) forms eutectic liquid at ~750°C which promotes densification and grain growth; with Sb/Bi=2.0, the second phase Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> formed by excess Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irrelevant to the formation of the pyrochlore retards densification up to ~1000°C. These phases caused the coarsening and uneven distribution of the second phase particles on the grain boundaries of ZnO above the pyrochlore decomposition temperature(~1050°C), which led to broad size distribution of ZnO: the specimen with Sb/Bi=1.0 showed homogeneous microstructure compared with the others, which enabled improved varistor characteristics. Doping of Co increased the nonlinearity and the potential barrier height of ZBS, which is thought to stem from improved sintering behavior such as homogenized microstructure due to size reduction and even distribution of the second phase and suppressed volatility of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as well as the improvement in the potential barrier structure via increased donor and interface electron trap densities.

**Keywords :** ZnO varistor, Cobalt oxide, Sintering, Electrical properties

#### 1. 서 론

ZnO 바리스터는 전류(I)-전압(V)특성의 큰 비선형성과 높은 에너지 흡수능을 가지므로 각종 에너지 흡수 소자로서 중요한 위치를 점하고 있다.

전형적인 바리스터의 I-V 특성은 전류의 크기가 증가하는 순으로 다음 세 구역으로 나누어 설명되고 있다.<sup>1~3)</sup>

1. Prebreakdown Region : 저전류밀도 영역으로 열적으로

활성화된 전자가 입계 Schottky 장벽을 뛰어넘어 전기전도가 일어나는 구간이다.

2. Switched Region (Breakdown Region) : 높은 비선형성을 가진 중간 전류 밀도 영역으로 전자가 입계에 형성된 이종 Schottky 장벽을 tunneling하는 과정이다.

3. High-Current Region (Upturn Region) : 고전류밀도 영역으로 n-type의 ZnO 입내 저항에 의해 전류가 제어되는 영역이다.

각종 첨가제들은 이들 각 영역에서의 I-V 특성에 상당한 영향을 미치는데, 특히 Co, Mn, Cr 등 천이 원소의 첨가는 저전류밀도 영역에서의 I-V 특성을 개선하여 비선형성을 증대시키기 위해 필수적인 것으로 알려져 있다.<sup>4-6)</sup>

ZnO 바리스터의 소결과 전기적 특성에 미치는 Co 도핑의 영향에 관한 지금까지의 연구보고를 정리하면 다음과 같다.

먼저 J. Wong<sup>7)</sup>은 Co<sup>2+</sup>가 ZnO의 금지대에 깊은 포획준위(deep trap)를 형성한다고 하였고, Kim<sup>8)</sup>등은 Co<sub>Zn</sub>의 형성은 ZnO의 도너농도에는 영향을 미치지 않는 것으로 추정하였다. 최근 Ezhilvalavan<sup>9)</sup>등은 Co<sub>Zr</sub>와 Co<sub>Zn</sub>의 공존가능성을 제시하였으며, Clarke<sup>11)</sup>등은 열전 특성의 결과 분석으로부터 Co<sup>2+</sup>이온이 도너로 작용한다고 주장하였다. 한편, Co의 첨가가 ZnO 바리스터의 I-V 특성을 향상시키는 이유로 K.Eda<sup>10)</sup>는 Co가 ZnO 입내에 깊은 포획 준위를 형성하고 입계포획준위밀도(N<sub>i</sub>)를 증가하여 입계전위장벽을 높이는 데 기인한다고 하였고, Ezhilvalavan<sup>9)</sup>등은 입계에 산화 기수가 높은 Co<sup>3+</sup>이온이 편재하여 소결 및 냉각 등의 공정변수에 따른 전위장벽의 감소를 억제(pinning)하기 때문이라고 하였다. 또한 입계상의 형성에 있어서는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상안정화<sup>11)</sup> 및 휘발억제작용<sup>12)</sup>등이 보고되고 있다.

이와 같이 Co의 첨가가 ZnO 바리스터의 전기적 특성과 상변화에 미치는 영향에 관하여는 다양한 연구 결과가 보고되고 있으나, 치밀화와 미세구조의 발달같은 소결 특성과 입계상의 반응과 같은 상변화과정을 연계하여 조사한 예는 매우 드물다. 이는 대부분의 연구가 ZnO 바리스터의 특성의 개선 또는 전도기구의 규명 등에 초점이 맞추어져 Co, Cr, Mn 등의 천이금속을 두 종류 이상 복합 첨가하여 높은 비선형성을 구현한 시편을 그 연구대상으로 하고 있으며, 소결 공정에서의 미세구조와 상변화에는 그다지 관심을 가지지 않았기 때문이다.

ZnO 바리스터의 소결에 있어서 치밀화와 입성장은 입계 액상의 형성과 관련이 있으며, 이는 기본계 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서의 첨가제의 Sb/Bi의 비에 큰 영향을 받음이 알려져 있다.<sup>13)</sup> 또한, 액상과 제 2상 등의 입계상의 생성반응은 각종 천이금속 산화물을 첨가함으로써 그 양상이 변화한다고 보고되고 있다. 따라서, ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 3원계를 기본으로 하여 단미의 천이 금속 산화물을 첨가하였을 때 이들이 승온 중 입계상의 생성에 미치는 영향과 그 결과로서 나타나는 소결 특성을 비교 조사하는 것은 계의 미세구조의 조절을 통한 바리스터의 특성제어에 매우 유용한 정보를 제공할 것으로 기대된다.

본 연구에서는 이러한 관점에서 Sb/Bi의 비를 달리한 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3성분계에 ZnO 바리스터의 중요한 첨가성분인 Co를 소량 첨가한 후 승온시의 상변화와 소결 특성을 조사함으로써 ZnO 바리스터의 형성에 있어서의 Co의 역할을 규명하고자 하였다. 또한 시편의 I-V 및 C-V 특성을 측정하여 미세구조와 전기적 특성의 상관성도 조사하였다.

## 2. 실험방법

Table 1에 본 실험에서 선택한 시편의 화학 조성과 약칭을 정리해 나타내었다. 시편 조성은 Sb/Bi의 비를 0.5, 1 및 2로 하고 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합 첨가량을 3 mol%로 고정된 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (이하 ZBS로 약칭) 3성분계와 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 1/3 mol% 첨가(CoO로 환산하여 약 1 mol%)한 4성분계(이하 ZBSCo계)의 모두 6가지로 하였다. 시편명 뒤에 오는 숫자는 Sb/Bi의 비를 나타낸다.

시편의 제작은 순도 99.5%이상의 시약 특급 분체를 사용하여 통상적인 세라믹 제조공정에 따라 제조하였다. 혼합은 분체와 5 mmφ의 YTZ 볼을 PE용기에 넣어 에탄올을 매체로 한 습식 볼밀링에 의하였고, 혼합 슬러리는 건조 후 하소 및 바인더의 첨가 없이 100 mesh 체로 걸러 과립화하였다. 그리고 과립을 일축 가압하여 11.3 mmφ×3 mm의 원판형으로 성형한 후 98 MPa로 정수압 성형하였다. 시편의 소결은 5°C/min의 속도로 400°C까지 승온 후 1 시간 유지시켜 수분과 각종 유기물의 증발 및 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산화가 일어나게 한 후 같은 속도로 900~1400°C까지 2 차 승온하여 1 시간 유지하는 방법을 택하였고, 냉각과정에서의 상변화 양상을 비교할 목적으로 각각 5°C/min의 서냉 시편과 증류수를 이용한 급랭시편을 함께 제작하였다.

가열 및 냉각중의 시편의 상변화는 TG-DTA (Rigaku, TAS-100, Japan)를 이용한 열분석과 XRD (M03X-HF, MacScience Co., Ltd., Japan)에 의한 상분석에 의해 조사하였고, 승온시의 치밀화거동은 TMA (Rigaku, TAS-100, Japan)를 이용한 등속 승온 수축 곡선과 아르키메데스법으로 측정된 등온 가열시편의 밀도에 의해 평가하였다. 시편의 미세구조는 거울면으로 연마 후 1% 초산 수용액으로 화학에칭하여 SEM (HITACHI S-4200, Japan)으로 관찰하였다. 시편의 전기적 특성은 두께 1 mm로 연삭한 원판형 소결 시편의 양면에 Al 전극을 입혀 조사하였다. 시편의 전류-전압 특성은 pulse 전압을 이용한 I-V meter (237 Source Measure Unit, Keithley Instruments, Inc., USA)로, 정전용량(C)-전압(V)특성은 dc 정전압원 (Keithley 237)과 impedance/gain phase ana-

Table 1. Experiment Range of the Composition of ZnO Varistor System

Sample name	Composition (%)			
	ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
ZBS0.5	97.0	2.0	1.0	
ZBS1	97.0	1.5	1.5	
ZBS2	97.0	1.0	2.0	
ZBSCo05	96.667	2.0	1.0	0.333
ZBSCo1	96.667	1.5	1.5	0.333
ZBSCo2	96.667	1.0	2.0	0.333

lyzer (HP4194A) 및 dc bias 차단용 accessory (HP16065A) 를 이용하여 100 kHz, 0~200V dc bias 조건으로 상온에서 측정하였다. 전류-전압 특성 곡선에서 항복전압( $V_{bk}$ )은 전류 밀도가  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  일 때의 전압으로 구하였으며 입계당 항복전압( $V_{fg}$ )은 식 1, 비선형계수( $\alpha$ )는 식 2로 구하였다.

$$V_{fg} = \bar{d} V_{bk} \tag{1}$$

$$\alpha = \frac{\log(J_2/J_1)}{\log(E_2/E_1)} \tag{2}$$

여기서,  $t$ =측정 시편의 두께,  $\bar{d}$ =ZnO의 평균입경이며  $J_1 = 1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $J_2 = 10 \text{ mA/cm}^2$ 이다.  $E_1$ 과  $E_2$ 는 각각 전류 밀도가  $J_1$  및  $J_2$ 일 때의 전장의 세기(V/cm)이다.

시편의 정전용량(C)-전압(V)특성의 측정 결과를 식 3을 이용하여  $(1/C - 1/2C_0)^2$  vs V의 직선관계로 도시하고, 기울기로부터 도너 농도( $N_D$ ), y-축 절편에서 공핍층 두께( $\phi_b$ )를 구하였다. 이렇게 구한 도너 농도, 공핍층 두께와 식 4를 이용하여 입계전자포획밀도( $N_t$ )를 구하였다.<sup>14)</sup>

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0}\right)^2 = \frac{2l}{A^2 \bar{d} e \epsilon N_D} \cdot V + \frac{2l^2}{A^2 \bar{d}^2 e \epsilon N_D} \cdot \phi_b \tag{3}$$

$$N_t = 2 \left( \frac{2\phi_b \epsilon N_D}{e} \right)^{1/2} \tag{4}$$

여기서  $C_0$ 는  $V=0$ 일 때의 정전용량,  $A$ 는 시편 전극면적,  $e$ 는 전자의 전하량,  $\bar{d}$ 는 ZnO의 평균입경, 그리고  $\epsilon$ 은 ZnO의 유전상수이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 소결 중의 상전이

Fig. 1은 ZBSCo계 성형 시편을 1200°C까지 승온할 때와 이를 다시 상온까지 냉각할 때 일어나는 일련의 반응을 DTA로 관찰한 결과이다. 승온 및 냉각 조건은 시편의 소결 때와 같이 5°C/min로 하였다. 시편의 Sb/Bi의 비와 무관하게 모든 DTA곡선은 승온시 300°C 부근의 넓은 발열피크, 470°C 부근과 560°C전후의 뚜렷한 발열피크와 더불어 1000°C 이상에서는 흡열피크를 나타내었다. 300°C 부근의 발열피크는 유기물 연소 반응에 의한 것이며, 기존의 연구보고에 따르면 470°C 부근의 발열피크는  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5$ 의 산화반응을, 560°C 부근의 발열피크는 pyrochlore ( $\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{Bi}_3\text{O}_{14}$ )의 생성 반응을 나타내며, 1000°C 이상에서의 흡열피크는 아래의 반응식<sup>15)</sup>에 따른 pyrochlore의 분해반응을 나타낸다.

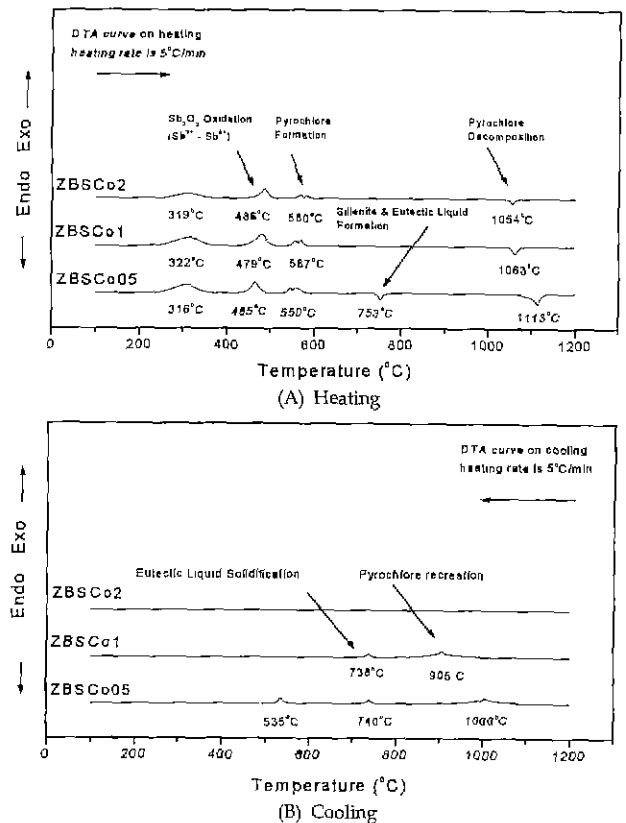
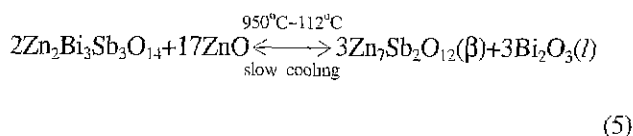


Fig. 1. DTA curves of ZBSCo Systems. (A) Heating at 5°C/min, (B) Cooling at 5°C/min.

ZBSCo계의 조성에 따른 DTA곡선을 비교해 보면 Sb/Bi의 비가 0.5인 ZBSCo05 시편에서만 753°C에서의 흡열피크가 관찰된다. 이 피크는  $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  2성분계의 공용반응을 나타내는 것으로 pyrochlore의 생성반응에 관여하지 않은 과잉의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 sillenite상 ( $\text{ZnBi}_3\text{O}_{38}$ )을 형성한 후 이 온도 영역에서 ZnO와 반응하여 액상을 생성함을 의미한다.<sup>16)</sup> 한편 냉각 DTA곡선에서는  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 함량이 적은 ZBSCo2에서는 뚜렷하지 않으나 900~1000°C에서 식 5의 역반응 즉 pyrochlore의 생성반응이, 740°C 부근에서는 액상의 공정반응 (eutectic solidification)이 확인된다. 이 결과에서 주목할 점은 ZBSCo계에서의 Sb/Bi의 비가 감소할수록 pyrochlore의 분해반응 온도 및 이에 상응하는 냉각시의 재생성반응 온도가 높아진다는 사실이다. 이러한 조성비의 영향은 제 2상인 pyrochlore입자의 분산형태 및 ZnO/pyrochlore의 계면구조의 차에 의한 반응 속도차에 기인한 것으로 사료되는데 본고의 3.2의 미세구조의 관찰 결과에서 고찰하였다. 한편, 예비실험에 따르면 ZBSCo계의 승온 DTA곡선상의 피크들은 각각 대응하는 ZBS계의 그것과 거의 일치하는 온도에서 관측되었다. 이로부터 첨가한 Co가 고용도가 큰 ZnO 입내에 대부분 치환 고용되고, 입계상의 생성반응에는 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

Table 2는 900~1400°C의 온도범위에서 1시간 소결 후

**Table 2.** Secondary Phases Presents in ZBS and ZBSCo Systems Sintered at 900~1400°C for 1h, S.C)slow-cooled and Q)quenched, Respectively (PY:Pyrochlore,  $\alpha$ - and  $\beta$ -Bi: $\alpha$ - and  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ - and  $\beta$ -Sp: $\alpha$ - and  $\beta$ -Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>)

	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C
ZBSCo05 (S.C)	PY, $\beta$ -Bi		PY, $\beta$ -Sp, $\beta$ -Bi		PY, $\alpha$ -Sp $\beta$ -Bi	
ZBSCo1	PY					
ZBSCo2	PY, $\alpha$ -Sp	PY, $\beta$ -Sp	PY, $\beta$ -Sp, $\beta$ -Bi		$\alpha$ -Sp, $\beta$ -Bi	
ZBSCo05 (Q)	PY, $\beta$ -Bi					
ZBSCo1	PY		$\beta$ -Sp, $\beta$ -Bi		$\alpha$ -Sp, $\beta$ -Bi	
ZBSCo2	PY, $\alpha$ -Sp	PY, $\beta$ -Sp				

	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C
ZBS05 (S.C)	PY, $\beta$ -Bi		PY, $\beta$ -Sp, $\beta$ -Bi		PY, $\alpha$ -Sp $\beta$ -Bi	
ZBS1	PY					
ZBS2	PY, $\alpha$ -Sp		PY, $\alpha$ -Sp		$\beta$ -Sp, $\beta$ -Bi	
ZBS05(Q)	PY, $\beta$ -Bi					
ZBS1	PY		$\beta$ -Sp, $\beta$ -Bi		$\alpha$ -Sp, $\beta$ -Bi	
ZBS2	PY, $\alpha$ -Sp	PY, $\beta$ -Sp				

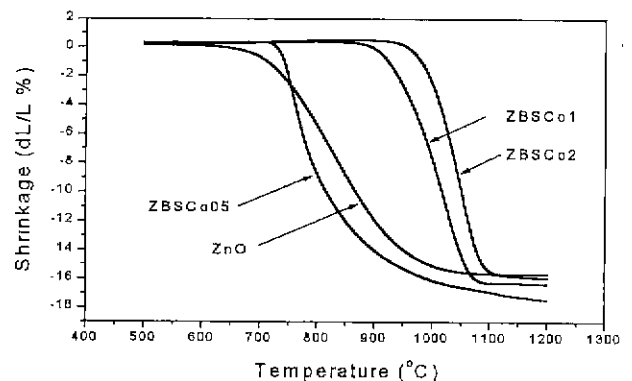
각각 서냉 및 급랭한 ZBSCo계 시편의 XRD 분석을 행하여 회절 패턴에서 확인되는 제 2상을 순수한 ZBS계의 그것과 비교해 정리한 것이다. 전반적인 상분포는 1300°C이상으로 소결한 경우를 제외하고는 시편의 Sb/Bi의 비에 주로 의존함을 볼 수 있다. 즉, 소결 온도가 1000°C이하인 시편의 경우 Co의 도핑 및 냉각 방법에 무관하게 Sb/Bi=0.5인 시편에서는 pyrochlore와 더불어 공정반응에 의해 생성된  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 나타나고, Sb/Bi=1.0인 시편에서는 pyrochlore만 생성되며 Sb/Bi=2.0인 시편의 경우 pyrochlore와  $\alpha$ - 또는  $\beta$ -Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>가 형성되었다. 이는 제 2상 pyrochlore의 Sb/Bi의 비가 1.0이므로 이보다 비가 작은 시편에서는 과잉의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의한 공용액상이, 비가 큰 시편에서는 과잉의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZnO의 고상반응에 의한 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>가 생성된다는 기존의 연구결과로 설명된다.<sup>13)</sup> 한편, 승온 및 냉각시에 pyrochlore의 분해 및 재생성 반응이 일어나는 1000°C 이상의 소결의 경우, 상분포는 주로 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>의  $\alpha \leftrightarrow \beta$  상전이가 Co의 첨가 유무 및 냉각방식에 따라 영향을 받는 것으로 나타났다. 즉, 소결온도 1100~1200°C의 경우, 서냉했을 때 및 Sb/Bi의 비가 작은 시편일수록 pyrochlore의 재생성이 용이하게 일

어남을 볼 수 있고, 1300°C이상의 온도로 소결할 경우 Co를 도핑한 시편에서는  $\alpha$ -Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>상이 관찰되는 온도영역이 보다 넓어짐을 볼 수 있다. 결과적으로 Co의 도핑은 승온시 pyrochlore의 분해에 의해 생성되는 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>를 스피넬 구조인  $\alpha$ 상으로 안정화시키는 작용을 함을 알 수 있으나, 냉각시의 pyrochlore의 재생성을 억제하는 효과는 확인되지 않았다.

**3.2. 치밀화와 입성장**

Fig. 2에 5°C/min로 등속 승온하면서 측정 한 ZBSCo계 시편의 TMA곡선을 나타내었다. 순수한 ZnO의 치밀화는 600°C 근방에서 시작된 후 1000°C까지 완만하게 진행되어 포화밀도에 달하였다. ZBSCo계의 치밀화 양상은 기존에 보고된 ZBS계와 흡사하게 주로 Sb/Bi의 비에 의존하여 비가 0.5인 경우 750°C부근에서, 비가 1.0 이상일 경우는 950°C 이상에서 급격히 치밀화가 진행하였다. 이러한 치밀화의 Sb/Bi비에의 의존성은 앞서 나타낸 상반응 과정에 의해 설명할 수 있다. 즉, ZBSCo계 세라믹스를 가열하면 600°C이하의 Zn<sub>2</sub>Sb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub>O<sub>14</sub> pyrochlore가 생성되므로 Sb/Bi의 비가 1.0 미만의 시편에서는 이 반응에 관여하지 않은 과잉의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 ZnBi<sub>38</sub>O<sub>58</sub>을 생성한 후 750°C부근에서 주성분 ZnO와의 공용반응에 의해 액상을 형성하고 이 때 ZnO 입자의 재배열에 의해 빠르게 치밀화가 일어난다. 한편 Sb/Bi의 비가 1.0인 시편에서는 pyrochlore가, 2.0인 시편에서는 pyrochlore와 과잉의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 생성된 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>입자가 제 2상으로 작용하여 고온에서 pyrochlore의 분해반응에 의해 액상이 생성될 때까지 치밀화를 억제한다. Co를 첨가한 ZBSCo계는 대응하는 ZBS계와 비교하여 동일한 온도에서의 치밀화 정도가 다소 높게 나타났는데, 이는 첨가성분 Co가 부분적으로 액상에 용해되어 고액 계면에너지에 영향을 미치기 때문으로 추정된다.

Fig. 3에 각 소결 온도에서 1시간 유지한 ZBSCo계 시편의 상대밀도를 소결 온도의 함수로 나타내었다. 전반적인 밀도변화는 TMA의 결과와 잘 일치하여 Sb/Bi의 비가 0.5인



**Fig. 2.** TMA curves of ZBS and ZBSCo Systems. Heating rate is 5°C/min.

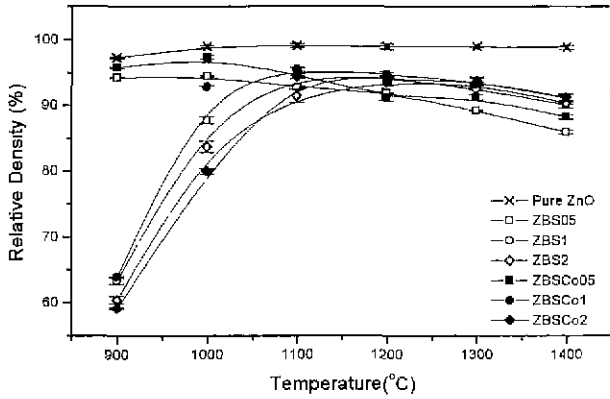


Fig. 3. Densitization of ZBS and ZBSCo systems sintered at 900~1400°C for 1 h.

ZBSCo05 시편은 900°C이상에서 포화밀도에 이른 후 1000°C이상에서는 소결 온도의 증가에 따라 완만한 감소를 나타낸다. 한편 Sb/Bi의 비가 각각 1.0 및 2.0인 ZBSCo1 및 ZBSCo2 에서는 900°C 부근에서 65%이하의 낮은 상대밀도를 보이나 이후 1100°C까지 빠르게 치밀화가 진행되어 밀도 포화치에 도달한 후 그 이상의 온도에서는 완만히 감소하였다. 순수한 ZnO에서와는 달리 모든 ZBSCo계 시편에서는 1100°C이상에서 완만한 밀도감소를 보이는 데 TG와 미세구조 분석의 결과 이는 첨가성분 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 휘발에 따른 기공 성장에 기인하는 것으로 나타났다. 각각의 ZBSCo계 시편의 소결밀도는 ZBS계 시편의 그것에 비해 다소 높게 나타나 TMA 결과와 일치하였다.

Fig. 4는 ZBSCo계 시편의 미세구조를 SEM으로 관찰한 것이다. 1100°C이상의 온도로 소결한 모든 서냉 시편의 입계상은 기본적으로 Bi-rich인 액상의 공정반응에 의해 생성된 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (사진상 흰색 입계상), 냉각시 재생성된 pyrochlore (밝은 회색의 골격상)와 이들에 의해 둘러싸인 α- 또는 β-Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(어두운 회색의 고립입자)로 구성되어 있다. ZnO의 입성장과 치밀화는 Bi-rich 액상에 의해 촉진되는 반면 입계 제 2상에 의해서는 억제된다.<sup>13)</sup> 따라서 원하는 입자 크기를 가진 ZnO 바리스터를 제조하기 위해서는 소결공정 뿐만 아니라 조성 특히 각종 첨가제의 양과 비가 적절히 조절되어야 할 것으로 생각된다. 본 실험의 ZBSCo계 소결시편의 미세구조는 Sb/Bi의 비에 크게 의존하였다. 즉, Sb/Bi의 비가 0.5인 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 과잉형에서는 낮은 온도 (~750°C)에서 생성된 액상에 의해 빠른 입성장이 일어나며 1200°C이상의 온도에서는 ZnO의 입성장과 함께 다량의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 휘발과 기공성장이 동반되어 입자크기 분포가 넓은 불균일한 미세구조를 가졌다. 한편 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 과잉형인 Sb/Bi=2.0인 시편에서는 700°C전후에서 생성된 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>입자가 수 μm 길이의 막대형으로 성장하여 pyrochlore의 분해가 일어나기 전까지 ZnO의 치밀화와 입성장을 억제하며, 이 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>입자는 1200°C이상으로 소결시 큰 다면체로 성장하며 그 분포가 불균일하였다. 이와 비교하여 Sb/Bi=1.0인 시편의 경우 제 2상 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>는 ZnO의 입계에 균일하게 분포된 pyrochlore의 분해반응에 의해 생성되어 ZnO와 함께 성장하므로 전반적인 미세구조는 가장 균일하였다. 결과적으로 주첨가성분인 Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 등몰비로 첨가하는 것이 균일한 미세

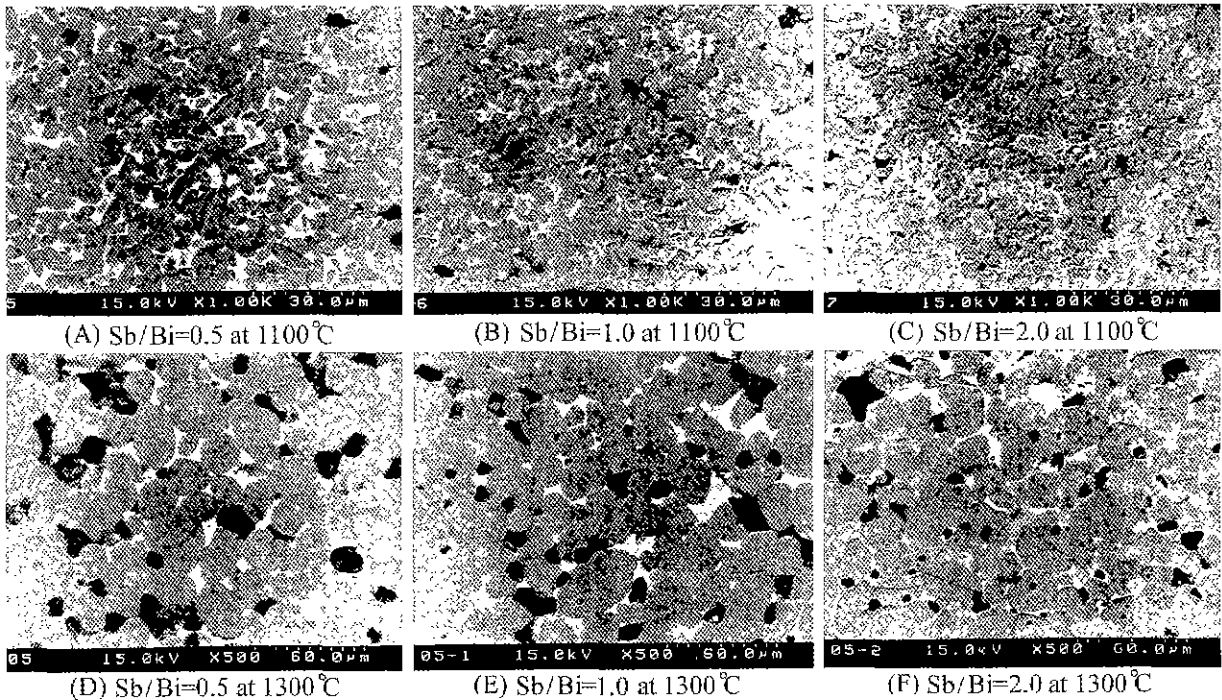


Fig. 4. Backscattered electron images(BET's) of ZBSCo systems at 1100°C and 1300°C.

구조를 얻기에 가장 유리하였다.

한편, 승은 DTA 분석에서 Sb/Bi의 비가 2.0인 시편이 0.5인 시편보다 낮은 온도에서 pyrochlore의 분해가 일어나는 것은 다음과 같이 해석되었다. Sb/Bi=0.5인 시편의 경우 반응에 관여하는 ZnO와 pyrochlore가 공유반응에 의해 생성된 액상에 의해 격리되어 있으며 Sb/Bi≥1.0인 시편의 경우 ZnO/pyrochlore의 고상 계면이 형성되어 있다. 전자의 경우 반응은 Zn, Sb 등의 이온 성분이 액상에 용해되는 과정과 액상내에서 확산되는 과정이 반응에 관여하나, 후자의 경우 고상계면에서의 초기반응에 의해 생성된 얇은 액상막을 통해 분해반응이 진행되므로 그 반응이 보다 용이하게 일어나는 것으로 추정된다.

Fig. 5는 각 소결 온도에서의 ZnO의 평균입경을 나타낸 것이다. Co가 첨가된 ZBSCo계가 ZBS계보다 전반적으로 크기분포가 균일하고 작은 ZnO 입자를 가지는데, 이는 pyrochlore상의 분해시 생성되는 제 2상 입자의 크기가 감소하여 입계에 보다 많은 수가 균일하게 분포하여 입성장을 억제하기 때문이다. 또한 Co의 첨가는 고온에서 긴 막대 모양으로 성장하는 orthorhombic β-spinel보다 구형의 cubic α-spinel을 안정화시키는 작용을 가진다.

### 3.3. 전기적 특성

#### 3.3.1 전류-전압 특성

Fig. 6~8은 ZBS 및 ZBSCo계 바리스터의 I-V 특성 곡선으로부터 계산한 항복전압( $V_{bk}$ ), 입계당 항복전압( $V_{lg}$ ), 비선형 계수( $\alpha$ )를 시편 소결 온도의 함수로 나타낸 것이다.

항복전압은 모든 소결시편에서 소결 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보이는데 이는 입성장에 따른 시편 두께 방향의 입계 수의 감소에 따른 것이다. Co를 첨가하지 않은 ZBS계의 경우 모든 소결시편의 비선형계수가 7이하의 낮은 값을 보였고 조성과 소결온도 의존성은 확인되지 않았다. 이에 비해 1.0 mol%의 Co를 첨가한 ZBSCo계 시편의 비선형계수는 포화밀도를 보인 소결 온도에서 최대값을 보

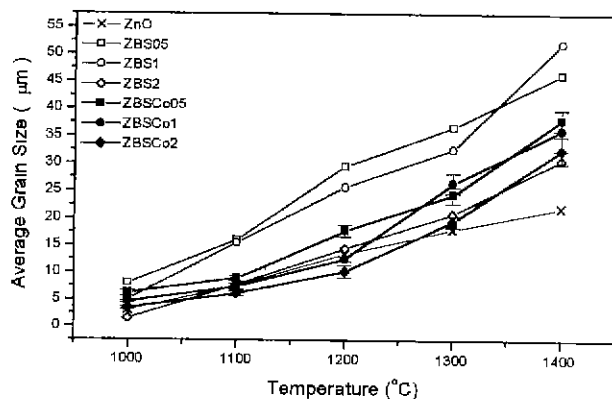


Fig. 5. Grain growth of ZnO as a function of sintering temperature in ZBS and ZBSCo systems.

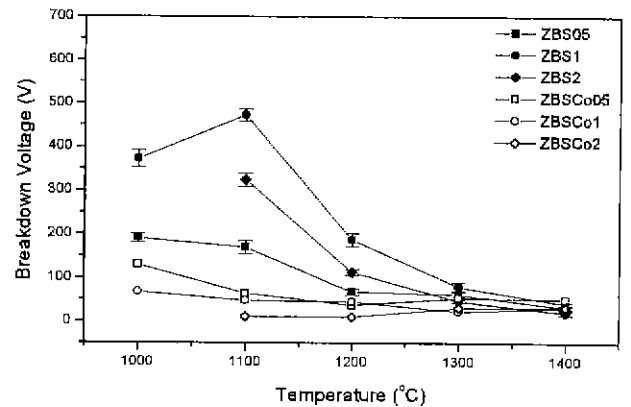


Fig. 6. Breakdown voltage( $V_{bk}$ ) of ZBS and ZBSCo systems as functions of sintering temperature and Sb/Bi ratio.

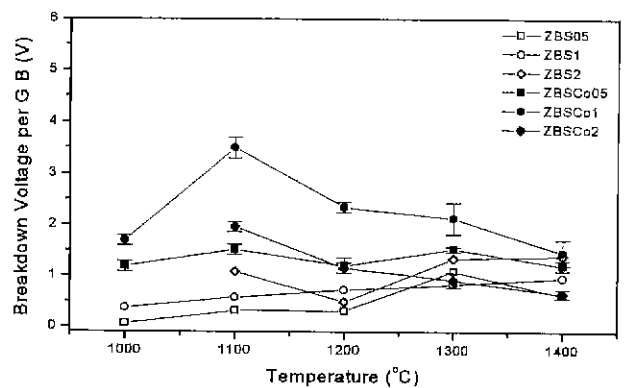


Fig. 7. Breakdown voltage per grain boundary( $V_{lg}$ ) of ZBS and ZBSCo systems as functions of sintering temperature and Sb/Bi ratio.

인 후 그 이상의 온도에서는 완만히 감소하였다. 즉 Sb/Bi의 비가 0.5인 시편에서는 1000°C에서  $\alpha \sim 10$ , 비가 1.0 및 2.0인 시편에서는 소결 온도 1100°C에서 각각 18 및 25의 최대값을 나타낸 후 그 이상의 소결온도에서는 연속적으로 감소하여 1400°C로 소결했을 때는 5~8 정도의 낮은 값을 나타내었다. 누설전류 밀도는 전반적으로 ZBSCo계에 비해

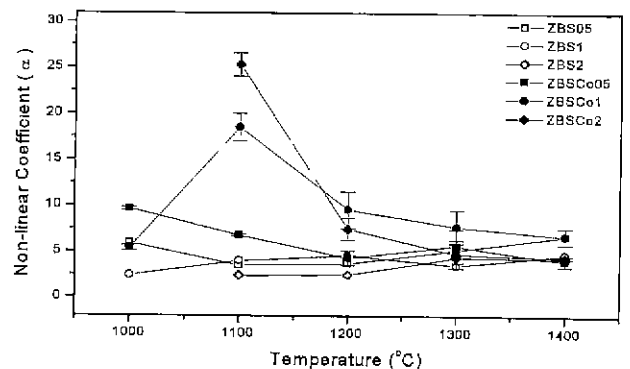


Fig. 8. Change in non-linear coefficient( $\alpha$ ) of ZBS and ZBSCo systems as functions of sintering temperature and Sb/Bi ratio.

ZBS계가 높게 나타났으며, 특히 ZBS계의 Sb/Bi=0.5인 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과잉형 시편에서는 2~3 mA/cm<sup>2</sup>의 매우 큰 누설전류를 나타내었다.

본 실험에서 제조한 ZBSCo계 바리스터의 α값이 기존의 전형적인 ZnO 바리스터의 50 이상의 값에 비해 낮게 나타났는데, 이는 주첨가성분인 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합 첨가량을 3 mol%로 높게 하였고, 천이 금속으로 Co를 단독 첨가하였으며 그 첨가량은 1 mol%로 바리스터 특성의 최대치가 나타나는 것으로 보고된 5 mol%보다 적었기 때문이라 사료된다. ZnO 바리스터의 이론적인 입계당 항복전압(V<sub>fb</sub>)은 ZnO의 에너지 갭인 3.2V로 알려져 있으나, 통상 소결체의 경우 ZnO 입자의 크기 분포로 인해 항복현상이 미세구조내에서 상대적으로 큰 입자를 따라 일어나므로 2~3 V 범위의 값을 가지는 것으로 알려져 있다. 이를 바꾸어 말하면 입계당 항복전압이 낮을수록 상대적으로 ZnO의 입자크기 분포가 넓은 불균일한 미세구조를 가진 것으로 볼 수 있다. 본 실험의 ZBSCo계에서는 1100°C 소결의 경우를 비교하면 액상의 생성온도가 낮고 소결 중 다량의 액상이 존재하며 불균일한 미세구조를 보인 Sb/Bi=0.5인 시편의 입계당 항복전압값이 1.5 V이하로 가장 낮았고, pyrochlore가 분해되기 전에 과잉의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 수 μm 크기의 막대형 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 입자가 생성되는 Sb/Bi=2.0인 시편이 2 V전후로, 그리고 전 온도 영역에서 비교적 균일한 미세구조를 보인 Sb/Bi=1.0인 시편의 경우 3 V정도로 높게 나타났다. V<sub>fb</sub>도 V<sub>bk</sub>와 같이 소결 온도 1200°C 이상에서는 소결온도의 증가에 따라 완만히 감소하는데 이는 소결중 Bi 성분의 휘발과 이에 따른 기공의 성장에 기인하는 것으로 사료된다.

전반적으로 ZBSCo계의 I-V 특성의 비선형성이 ZBS계에 비해 높게 나타나는데 이는 Co도핑에 의해 ZnO 입자의 도너 농도가 증가하여 높은 전기 전도도를 가지고, Co<sup>2+</sup> 및 Co<sup>3+</sup>이온의 입계편석에 의해 이중 Schottky 장벽의 형성이 용이하기 때문이라 사료되는데 이에 관하여는 아래의 C-V 특성에서 고찰하였다.

3.3.2 입계 C-V 특성

Fig. 9~11은 각각 ZBS 및 ZBSCo계 소결시편의 정전용량(C)-전압(V) 특성곡선으로부터 계산한 도너 농도(N<sub>D</sub>), 입계 전자포획 밀도(N<sub>i</sub>), 이중 Schottky 장벽 높이(φ<sub>b</sub>)를 소결 온도의 함수로 나타낸 것이다. 비선형성이 낮은 ZBS계의 특성치들은 소결 온도의 변화에 따라 큰 변화를 보이지 않으나, ZBSCo계에서는 전반적으로 밀도변화와 유사한 경향이 나타나 각 조성에서 포화밀도를 보인 1000~1100°C에서 최대치에 이른 후 그 이상의 소결 온도에서는 완만히 감소하였다. 따라서 ZBSCo계에서 소결 온도에 따른 입계특성의 변화는 소결 및 냉각 과정에서의 첨가제 Co의 ZnO 입내 고용과 입계 편석 거동의 차에 의한 것이라기 보다는 밀도저하와 기공성장에 따른 결보기 효과로 판단된다.

ZBS계의 도너 농도와 입계준위 농도는 각각 10<sup>16</sup>~10<sup>17</sup>

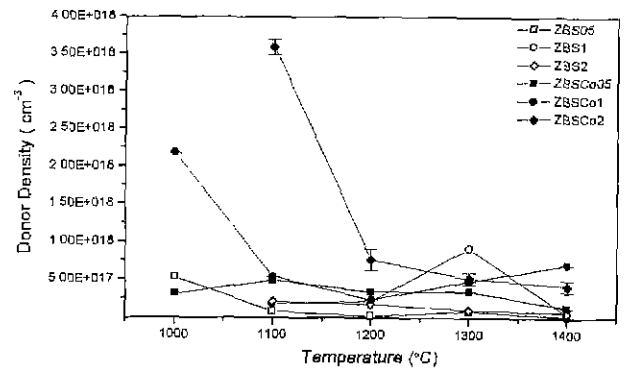


Fig. 9. Change in donor density(N<sub>D</sub>) of ZBS and ZBSCo systems as functions of sintering temperature and Sb/Bi ratio.

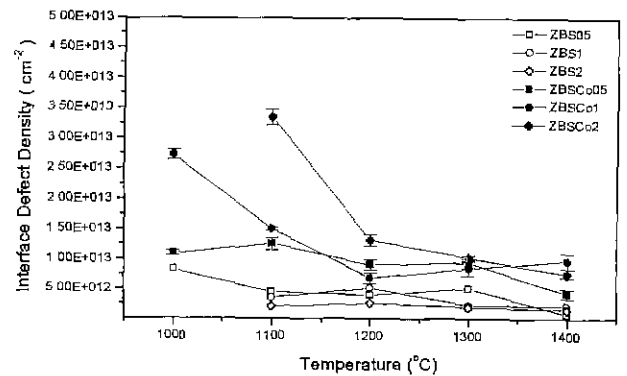


Fig. 10. Change in interfacial electron-trap density(N<sub>i</sub>) of ZBS and ZBSCo systems as functions of sintering temperature and Sb/Bi ratio.

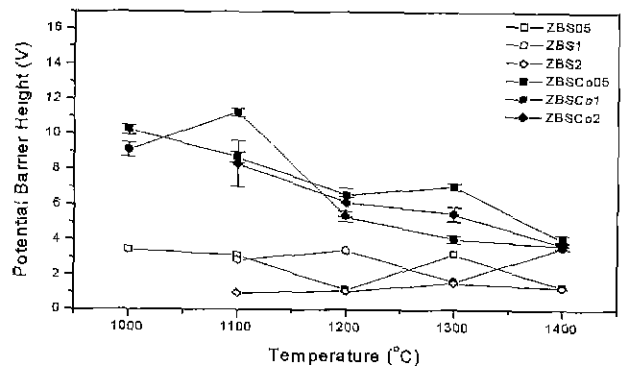


Fig. 11. Change in potential barrier height(φ<sub>b</sub>) of ZBS and ZBSCo systems as functions of sintering temperature and Sb/Bi ratio.

cm<sup>-3</sup> 및 ~10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>정도로 나타났으나, Co를 첨가한 ZBSCo계의 그것들은 각각 적정 소결 온도에서 1~3×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> 및 1~3×10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup>로 증가하였다. 이는 소결중 Co의 입내고용과 입계편석이 일어나고, 이들은 각각 도너와 입계준위로 작용하기 때문이라 판단된다. 전위장벽의 크기 또한 ZBS계의 1~4 V에 비해 Co 도우핑에 의해 8 V 전후로 상승함을 볼 수 있는데, 이러한 장벽 높이의 증가가 I-V 특성의 비선형성의 증가를 뒷받침하는 요인임을 알 수 있다. 한편,

ZBSCo계에서는 I-V 특성에서와 마찬가지로 C-V 특성 또한 각각 ZnO의 입자크기 분포 및 입계에의 제 2상 분포의 불균일성을 가진 Sb/Bi의 비가 0.5 및 2.0의 시편에 비해 비교적 균일한 미세구조를 가진 ZBSCo1 시편이 우수하게 나타나, ZnO 바리스터의 특성향상을 위해서는 제조공정 뿐 아니라 적절한 첨가제의 조합이 필수적임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비를 0.5, 1.0, 2.0으로 달리한 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3성분계에 Co를 1.0 mol%첨가한 시편의 소결거동 및 전기적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Co의 첨가는 ZBS계의 액상생성 및 pyrochlore의 생성과 분해반응 온도에 거의 영향을 미치지 않았으며, 계의 치밀화는 주로 Sb/Bi의 비에 의존하였다. 즉, Sb/Bi=0.5인 시편에서는 pyrochlore(Zn<sub>2</sub>Sb<sub>3</sub>Bi<sub>3</sub>O<sub>14</sub>)의 생성에 관여하지 않은 여분의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 공융액을 생성하여 치밀화를 촉진하며, Sb/Bi=2.0인 시편의 경우 여분의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 제 2상 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>를 생성하여 치밀화를 억제하였다.

2. Sb/Bi의 비가 1.0보다 작거나 큰 경우 낮은 온도에서 생성되는 이들 입계상은 pyrochlore의 분해온도(~1000°C) 이상에서 제 2상 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>의 분포를 불균일하게 하여 모상 ZnO의 입자크기 분포를 넓게 하였으며, 결과적으로 Sb/Bi=1.0인 시편의 미세구조가 가장 균일하였고 그 전기적 특성 또한 가장 우수하였다.

3. Co의 첨가에 의해 ZBS계 시편의 전류-전압특성의 비선형성과 입계 전위장벽의 높이가 증가하였는데, 이는 주로 제 2상 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>의 크기감소와 균일 분포에 의한 미세구조의 균일화, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 휘발 억제와 같은 소결특성의 개선과 도너 및 입계 전자포획 준위밀도의 증가와 같은 입계 전위장벽 구조의 개선을 통해 일어난 것으로 판단된다.

#### REFERENCES

1. David. R. Clarke, "Varistor Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*

82(3), 485-502 (1999).  
 2. T. K. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 1817-1840 (1990).  
 3. L. M. Levinson and H. R. Philipp, "Zinc Oxide Varistors - A Review," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(4), 639-46 (1986).  
 4. M. S. Castro. C. M. and J. M. Porto Lopez, "Cobalt oxide and antimony oxide effects in the zinc oxide-bismuth oxide system" *Mater. Res. Bull.*, **29**, 1287-95 (1994).  
 5. K. Eda, "Conduction Mechanism of a Non-Ohmic Zinc Oxide Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **49**(5), 2964-2972 (1978).  
 6. M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**(5), 736-46 (1971).  
 7. J. Wong, "Microstructure and Phase Transformation in a Highly Non-Ohmic Metal Oxide Varistor Ceramic," *J. Appl. Phys.*, **46**(4), 1653-1659 (1975).  
 8. Kim, Kim and Oh, "Role and effect of Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive on the upturn characteristics of ZnO varistors," *J. Appl. Phys.*, **58**(8), 3231-3235 (1985).  
 9. S. Ezhilvalavan and T. R. N. Kutty, "Dependence of Non-linearity Coefficients on Transition Metal Oxide Concentration in Simplified Compositions of ZnO+Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MO Varistor Ceramics (M=Co or Mn)," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **7**, 137-148 (1996).  
 10. K. Eda, "Zinc Oxide Varistors," *IEEE Electrical Magazine*, **5**, 28-41 (1989).  
 11. Emzinger, *Ann. Mater. Sci.* **17**, 299-236 (1987).  
 12. T. Asokan. G. N. K. Iyengar and G. R. Nagabhushana, "Study on microstructure and density of sintered ZnO-based non-linear resistors," *J. Mater. Sci.*, **22**, 2229-2236 (1987).  
 13. J. Kim, T. Kimura and T. Yamaguchi, "Sintering of Zinc Oxide Doped with Antimony Oxide and Bismuth Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1390-1395 (1989).  
 14. K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, "Non-Ohmic Properties of ZnO-Rare Earth Metal Oxide-Co<sub>3</sub>O<sub>3</sub> Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**(8), 1361-68 (1977).  
 15. M. Inada, "Formation Mechanism of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**(3), 409-419 (1980).  
 16. A. Peigney and A. Rousset, "Phase Transformations and Melting Effects During the Sintering of Bismuth-Doped Zinc Oxide Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(8), 2113-2126 (1996).