

Sb₂O₃가 첨가된 고전압 ZnO 바리스터의 미세 구조 및 전기적 특성

The Microstructure and Electrical Characteristics of High Voltage ZnO Varistors with Sb₂O₃ Additive

오수홍*, 정우성**, 홍경진**, 이 진*** 김태성**

Oh Soo-Hong, Jung Woo-Sung, Hong Kyung Jin, Lee Jin, Kim Tea-Sung

Abstract

ZnO varistor is studied to sintering condition and mixing condition for the improvement to non linear of electrical characteristics. In this paper, ZnO varistor, ZnO-Bi₂O₃-Y₂O₃-MnO-Cr₂O₃-Sb₂O₃ series, is fabricated with Sb₂O₃ mol ratio(0.5~4[mol%]) and sintered at 1250[°C] for 2 hours. The grain size to Sb₂O₃ mol ratio was measured by fractal mathematics. The ZnO varistors that Sb₂O₃ mol ratio is 1[mol%] were shown small grain size because of spinel phase. The fractal dimension were increased with increasing of Sb₂O₃ mol ratio. The capacitance of ZnO varistors with increasing of Sb₂O₃ additive in voltage-capacitance characteristics was decreased by small grain size.

Key Words(중요용어) : Varistor(바리스터), Sintering(소결), Fractal(프랙탈), Grain Size(입자크기)

1. 서 론.

ZnO 바리스터는 반도체소자나 전자기기의 과전압 보호나 전압안정화의 목적으로 널리 사용되고 있다. 이러한 ZnO 바리스터는 ZnO에 미량의 산화물(Bi₂O₃, Sb₂O₃, CoO, MnO, Cr₂O₃, Y₂O₃등)을 첨가하여 소결함으로써 전압-전류 특성이 비선형적으로 나타난다. ZnO 바리스터의 비선형적인 전기적 특성을 고찰하기 위하여 ZnO 바리스터 소자의 상형성기구(phase formation mechanism), 미세구조, 비오염성 특성 및 열화기구(degradation mechanism) 등으로 기초연구가 활발히 진행되고 있다.

ZnO 바리스터에 대한 기초연구분야는 계상에 존재하는 carrier들의 도전과정(conduction process)과

에너지대 구조(energy band diagram)를 기초로 한 비오염성에 대한 연구로부터 많은 장벽모델(barrier model)이 제안되었다. 또한 비오염성과 함께 등가회로, pulse 응답특성 및 열화기구 등을 동시에 설명할 수 있는 이론들이 제안되고 있으며 ZnO 바리스터의 첨가제와 소결 온도에 대해서 많은 연구가 진행되었다. 이와같은 연구의 보고에 의하면 ZnO 바리스터는 ZnO, spinel입자 및 Bi₂O₃ 등의 첨가물에 의해서 전압-전류의 비선형적 특성이 변화되기 때문에 내부에 존재하는 입계와 입자가 전기적 특성에 영향을 주는 구조적 특성을 정량적으로 고찰하여야 한다. 따라서, 본 연구는 ZnO 바리스터의 미세구조 중에서 입계 전압에 가장 큰 영향을 미치는 첨가제의 배합비를 조절하여 고압용 바리스터를 제작하였다. 제작된 ZnO 바리스터가 전압-전류의 비선형성을 나타낼 수 있도록 입계와 입자의 미세 구조에 관하여 프

* : 광주기능대학 전기과

** : 전남대학교 전기공학과

*** : 목포대학교 제어계측공학과

랙탈 이론을 이용하여 정량적으로 분석하였다.

2. 실험 및 방법

본 실험에서 사용할 시편은 순도가 99.9%이상의 특급 시약을 원료분말로 하여, Table 1과 같이 조성하여 5종류의 시료를 제조하여 실험하였다.

본 연구에서 제작한 시료는 $ZnO + Bi_2O_3 + Y_2O_3 + MnO + Cr_2O_3 + Sb_2O_3$ 를 기본 구조로 하고 ZnO 와 Sb_2O_3 를 변화시키면서 바리스터 시료를 제작하였다. 원형으로 성형된 바리스터 시료 소성을 위하여 $1250^\circ C$ 에서 2시간 동안 전기로에서 소결하였다. 시료의 양면은 전극(SP6151)을 스크린 프린트 기법으로 도포하였다. 구조적 분석은 TG-DTA, XRD 및 SEM을 분석하였다. ZnO 바리스터 표면의 구조적 특성에서 얻어진 표면사진은 비트맵 파일(bmp)로 변환시켰다. 변환된 파일은 2진화(binary) 처리를 하여 프랙탈 수학을 이용하여 입자와 입계의 특성을 분석하였다. 또한 전기적인 특성은 분석된 입자의 미세구조와 전압-용량 특성과의 관계를 고찰하였다.

Table 1 The raw materials of ZnO Varistor

Samples	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
Powder					
ZnO[mol %]	0.97	0.965	0.96	0.95	0.93
Bi_2O_3 [mol %]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Y_2O_3 [mol %]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MnO[mol %]	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Cr_2O_3 [mol %]	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Sb_2O_3 [mol %]	0.0	0.005	0.01	0.02	0.04

3. 결과 및 고찰

3-1. ZnO 바리스터의 미세구조 특성

ZnO 바리스터의 소결 온도를 결정하기 위하여 TG-DTA를 분석한 결과 모든 시료는 $1200^\circ C$ 와 $1300^\circ C$ 에서 중량의 감소가 크게 나타났다. 이것은 각각의 몰비[mol%]로 혼합된 시료가 $1200^\circ C$ 와 $1300^\circ C$ 에서 각각 화학반응이 진행되었기 때문에 시

료의 소결 온도는 $1250^\circ C$ 로 하였다

Fig. 1.은 ZnO 바리스터를 구성하는 ZnO 와 첨가제의 배합에 따른 ZnO 바리스터의 특성을 알아보기 위하여 시료의 표면을 분석한 SEM사진이다. 각각의 스케일 값은 (a)120, (b)24, (c)9.6, (d)24 및 (e)16[μm]이다. 첨가제인 Sb_2O_3 의 양을 증가시킬수록 동일한 소결 온도에서 시간의 증가와 더불어 ZnO 입자의 크기가 증가한다고 보고되고 있다. 시료 5에서 많은 스피넬 입자가 관찰되고 있다. 스피넬의 입자의 양이 많을수록 입계 이동에 필요한 에너지를 증가시켜 입자 성장을 효과적으로 조절할 수 있다. Sb_2O_3 의 첨가량에 의해 Spinel 상이 존재하는 ZnO 바리스터는 소결이 진행됨에 따라 입자의 크기가 커지다가 어떤 임계지점에서 정지되고 입자크기는 점점 작아지게 될 것이다.

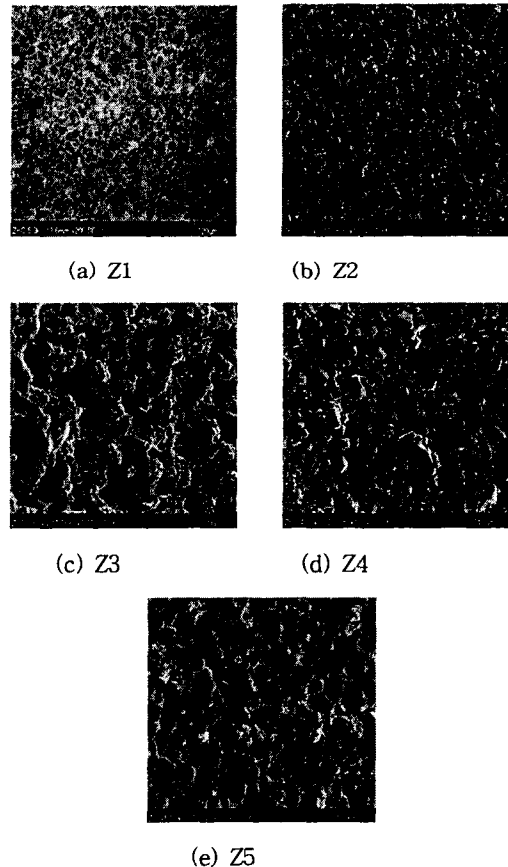


Fig. 1. SEM micrographs of the ZnO Surface.

Fig. 2.는 ZnO 바리스터의 XRD 회절 분석이다

그림에서 Sb_2O_3 의 증가에 따라 스피넬 상의 피크값이 성장하였는데, 이는 SEM 사진의 결과에서 볼 수 있듯이 ZnO 입자의 성장을 억제시키는 것으로 판단된다. 스피넬 상은 입자내의 기공율을 감소시키고 입계와 입자내에 형성되었다.

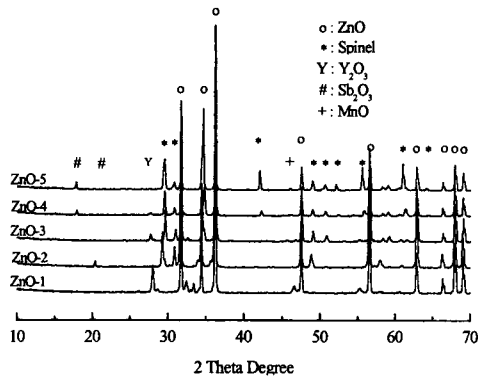


Fig. 2. The XRD diffractions of ZnO Varistors.

Fig.3은 ZnO 바리스터의 프랙탈 수학에 의한 정량적 분석이다. SEM 사진에서 육안으로 볼 수 있듯이 Sb_2O_3 의 양이 증가할수록 ZnO 입자의 성장이 억제되어 단위 면적당 입자의 수는 증가하였다. ZnO 입자와 스피넬 입자가 자기 상사성을 갖는 프랙탈 입자로 해석하면 SEM의 배율이 다르더라도 프랙탈 차원은 일정한 값을 갖는다. 즉, 어떤 스케일에서 측정된 선분의 길이 L_1 , 정방형의 면적 및 체적 S_1, V_1 을 스케일의 단위를 a 배하여 각각의 구하는 선분, 면적, 체적의 값은 식(1)과 같이 된다.

$$L_a = \frac{L_1}{a}, \quad S_a = \frac{S_1}{a^2}, \quad V_a = \frac{V_1}{a^3} \quad (1)$$

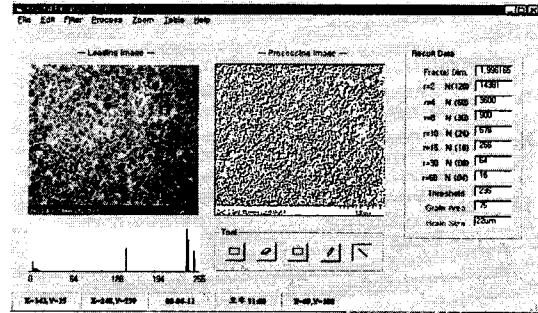
위의 식을 1에서 a 배까지 적용 가능한 일반화된 수식으로 작성하면 D 차원 내에 있는 물체에 적용 가능하다.

커버법을 이용해 D 차원의 공간내에 있는 패턴의 주변거리 r 과, 패턴을 D 차원의 입방체로 덮을 때 필요한 입방체의 최소수 $N(r)$ 이라면

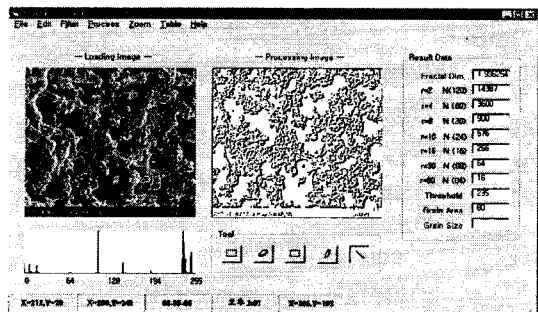
$$N(r) \propto r^{-D} \quad (2)$$

가 되고, 여기서 D 가 프랙탈 차원이다. 그러므로 프랙탈 차원 D 는 다음과 같이 표현된다.

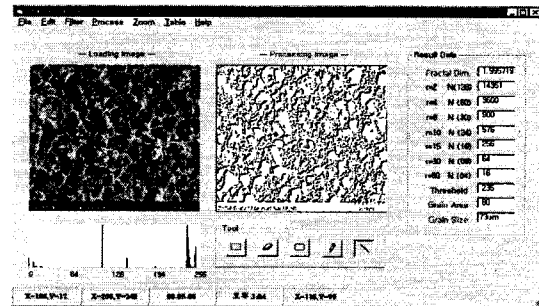
$$D = - \frac{\log(N(r))}{\log(r)} \quad (3)$$



(a) Z1



(b) Z2



(c) Z3

Fig. 3. The Fractal Process of ZnO Varistors.

Fig.4는 Fig.3에서 프랙탈 수학을 이용하여 구한 프랙탈 차원이다. Sb_2O_3 의 양이 증가할수록 ZnO 입자가 작아지고 스피넬 상이 형성되므로 프랙탈 차원은 증가하였다. 그러나 Sb_2O_3 의 양이 어느 임계량에서 프랙탈 차원도 포화 될 것으로 판단된다.

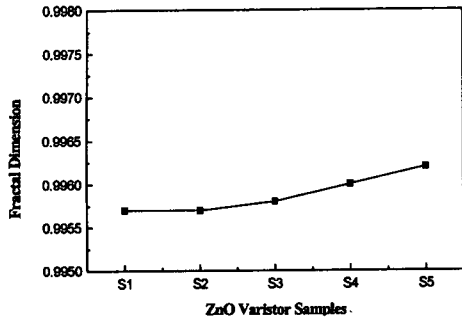
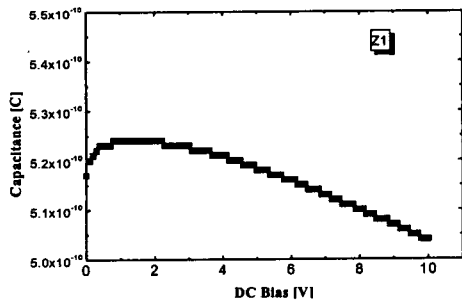


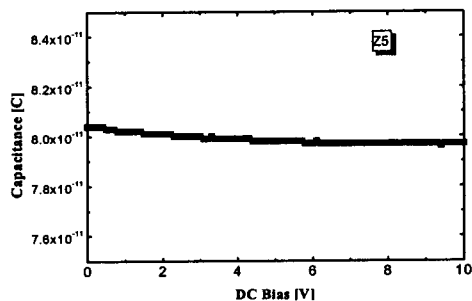
Fig. 4. The Fractal Dimension of ZnO Varistors.

3-2. ZnO 바리스터의 전기적 특성

Fig.5.은 ZnO 바리스터의 전압-용량특성이다. Sb_2O_3 의 량이 증가할수록 입자의 크기가 억제되면서 입자의 주위에 전하가 충전되는 량이 적기 때문에 전압인가에 따라 ZnO 바리스터의 용량 값이 감소하였다. 이는 Sb_2O_3 의 첨가량에 의해서 입자면적이 작아지기 때문에 전압이 인가됨에 따라 1개의 입자의 주변에 있는 전하(q)값은 작아진다. ZnO 바리스터 내부의 입자와 입계는 전압인가 방향으로 직렬 연결된 용량으로 생각하면 용량 값은 작아진다.



(a) Z1



(b) Z5

Fig. 5. Voltage-Capacitance Characteristics of ZnO Varistors.

4. 결론

Sb_2O_3 의 량을 변화시키면서 제작된 ZnO 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성은 다음과 같은 결론을 얻었다.

ZnO 바리스터는 Sb_2O_3 의 증가에 따라 스피넬상이 형성되어 ZnO 입자의 성장을 억제시키는 현상이 발생하였다. 스피넬상은 입자내의 기공율을 감소시키고 입계와 입자내에 형성되었다. Sb_2O_3 의 값이 증가할수록 입자의 크기를 감소시켜 프랙탈 차원 값과 시료 표면의 입자 영역은 증가하였다.

Sb_2O_3 의 첨가량에 의해서 입자면적이 작아지면서 전압이 인가될 때 ZnO 바리스터의 입자당 용량 값은 감소하였다. 또한 ZnO 바리스터의 미세구조를 정량적으로 관찰하여 신뢰성이 높은 연구가 가능할 수 있도록 하였다.

참고문헌

1. K. Eda, "Conduction Mechanism of Non-Ohmic Zinc Oxide Ceramics," J. Appl. Phys., 49 [5] 2964-72 (1978).
2. G. D. Mahan, L. M. Levinson, and H. R. Philipp, "Single Grain Junction Studies of ZnO Varistors - Theory and Experiment," Appl. Phys. Lett., 3[9] 830-32(1978).
3. G. E. Pike and C. H. Seager, "The dc Voltage Dependence of Semiconductor Grain-Boundary Resistance," J. Appl. Phys., 50[5]3414-22(1979).
4. G. D. Mahan, L. M. Levinson, and H. R. Philipp, "Theory of Conduction in ZnO Varistors," J. Appl. Phys., 50[4] 2799-2812(1979).
5. K. Eda, "Transient Conduction Phenomena in Non-Ohmic Zinc Oxide Ceramics," J. Appl. Phys., 50[6] 4436-42(1979).