

ZnO 바리스터의 미세구조와 전기적특성에 미치는 ZnAl₂O₄의 영향

손세구 · 김경남 · 한상목*

삼척대학교 재료공학과, 강원대학교 신소재공학과*
(2000년 1월 24일 접수)

Effects of ZnAl₂O₄ on the Microstructure and Electrical Properties of ZnO Varistor

Se Gyu Son, Kyung Nam Kim and Sang Mok Han*

Department of Materials Science and Engineering, Samchok University, Kangwon 245-711, Korea

*Department of Advanced Materials Engineering, Kangwon University, Kangwon 200-701, Korea

(Received January 24, 2000)

초 록

본 연구는 ZnO-Bi₂O₃-ZnAl₂O₄계에서 ZnAl₂O₄ 첨가량(0.1~1.0 mol%)에 따른 미세구조 및 전기적 특성을 조사하였다. 모든 시편의 수축은 700°C에서 시작하여 1100°C에서 완료되었으며, 수축률은 800°C 부근에서 최대치로 되었다. 그 수축률은 Bi-rich 액상형성과 밀접한 관련이 있다. 소결하는 동안 ZnO 입자성장은 ZnAl₂O₄ 첨가량이 증가할수록 억제되었다. 입경계에 위치하고 있는 대부분의 ZnAl₂O₄ 입자들은 약 2~3 μm이며, ZnO 입자성장은 1100°C까지는 작으나 ZnAl₂O₄ 첨가량이 작을수록 1150°C에서 급격하게 증가하였다. 온도상승에 따른 임계전압(V_b)의 급격한 저하는 전극 사이의 큰 입자들의 분포와 ZnO 입자 크기에 의존한다. 비직선 전류-전압특성은 ZnAl₂O₄ 첨가량에 많은 영향을 받았으며, ZnO 입자의 크기가 약 15 μm에서 최대를 나타내었다.

ABSTRACT

Microstructural development and electrical properties in ZnO-Bi₂O₃-ZnAl₂O₄ system were investigated with ZnAl₂O₄ content(0.1 ~ 1.0 mol%). The shrinkage of specimens started around 700°C and finished at 1100°C, reaching a maximum shrinkage rate at 800°C. The shrinkage rate is strongly related to the formation of a Bi-rich liquid. The increase of the ZnAl₂O₄ content inhibited the grain growth of ZnO. Most of ZnAl₂O₄ particles located at the grain boundaries were about 2~3 μm. ZnO grain size changed little up to 1100°C, but increased markedly above 1150°C, especially at lower ZnAl₂O₄ content. Drastic decreasing in breakdown voltage(V_b) with increasing temperature is expected to be dependent on the ZnO grain size and the distribution of the largest grains between the electrode. The nonlinear I-V characteristic was significantly influenced by the ZnAl₂O₄ content, which exhibited a maximum value at about 15 μm of ZnO grain size.

Keywords : ZnAl₂O₄, ZnO, Varistor, Microstructure, Electrical properties

1. 서 론

ZnO 바리스터는 ZnO에 미량의 Bi₂O₃와 Sb₂O₃, Al₂O₃, Co₃O₄, Cr₂O₃, MnO₂, Nb₂O₅ 등의 여러 가지 금속 산화물을 첨가하여 소결하므로써 높은 비직선 전류-전압특성을 나타내는 다결정체의 반도체성 재료이며, 일정한 전압이상에서 작은 전압변화에 큰 전류변화를 나타내므로 주로 전압의 안정화, 접점의 불꽃소거, 전자회로의 서지 흡수 및 전력계통의 벡락 피해 대책으로 널리 이용되고 있다.¹⁾

ZnO 바리스터의 가장 큰 특징은 높은 비직선성 전류-전압 특성이며, 이것은 고온에서 Bi-rich 상이 액상으로 된 후 냉각 과정에서 ZnO의 입계에 석출되어 전위 장벽의 형성에 기인하는 것으로 보고되고 있다.^{2,3)} ZnO 바리스터의 미세구

조는 ZnO 입자, Bi-rich 입계층 및 입계에 존재하는 spinel 상 등으로 이루어져 있으며, ZnO 입자 크기에 의해 사용 전압의 범위가 결정되므로 균일한 ZnO 입자크기가 요구된다. 소결과정에서 Bi-rich 입계층과 spinel 입자는 ZnO 입자 성장에 중요한 역할을 한다.

Matsuoka⁴⁾는 ZnO에 Sb₂O₃를 첨가하여 소결한 경우, 순수한 ZnO를 소결한 경우보다 ZnO 입자크기가 작다고 하였다. 이것은 ZnO-Bi₂O₃계에 Sb₂O₃를 첨가하여 소결하면 spinel상이 형성되어 소결 중 ZnO 입계에 존재하므로써 ZnO 입자 성장을 억제한다고 하였다. 또한 많은 연구자들이⁵⁻⁷⁾ ZnO 바리스터의 소결거동을 조사하기 위해 Bi₂O₃와 Sb₂O₃를 각각 첨가하여 조사하였으며, Sb₂O₃ 첨가시 입계에 Zn₇Sb₂O₁₂가 존재하여 ZnO 입자성장을 억제한다고 하였다. 또

한 Komatsu⁸⁾등은 ZnO에 Al₂O₃의 첨가 영향을 보고하였으며, Nunes⁹⁾등은 ZnO-Bi₂O₃계에 Al₂O₃를 첨가하여 ZnO의 입자성장을 관찰한 결과, Al₂O₃는 고온에서 ZnO와 반응하여 ZnAl₂O₄ 상을 형성하며 ZnO 입자 성장을 억제한다고 하였다. ZnO-Bi₂O₃계에 Al₂O₃를 첨가하는 경우 소결과정에서 중간상(ZnAl₂O₄ 상)이 나타나고 일부 Al₂O₃는 ZnO에 고용되어 전기적특성에 영향을 미칠것으로 생각된다. 그러므로 소결과정에서 생성되는 ZnAl₂O₄상을 미리 합성한 후 ZnO바리스터에 첨가하여 소결특성과 전기적특성을 연구할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 ZnO 바리스터의 특성에 ZnAl₂O₄의 첨가가 미치는 영향을 연구하기 위해 ZnAl₂O₄의 첨가량에 따른 미세구조 변화 및 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. ZnAl₂O₄ 입자 합성

ZnAl₂O₄ 입자의 합성은 ZnO(Junsei Chemical Co., Ltd.)와 Al₂O₃(Junsei Chemical Co., Ltd.)를 몰비 1 : 1로 전자천칭을 이용하여 칭량한 후, 볼밀(지르코니아 볼)에서 습식으로 180분간 증류수와 함께 혼합 분쇄한 뒤 건조기에서 70°C로 24시간 건조하였다.

건조된 분말을 유발로 분쇄한 후 금속 몰드(직경 28 mm)에서 일축 가압(1000 kg/cm²)하여 디스크 형태의 성형체로 만든 후, 전기로에서 1100°C와 1300°C 온도로 가열하고 5시간 동안 유지한 후 냉각하였다. 이렇게 소결된 성형체를 6시간 동안 Planetary 볼밀(Fritsch co., 독일)에서 분쇄하였다. 분쇄된 분말은 침강법(Sedimentation)에 의해 median size 0.74 μm인 분말을 얻었다(입도분석기, Cilas 1064).

2.2. 시편 제조

본 실험에서 사용된 ZnO 바리스터 시편은 일반적인 세라믹스 제조 공정에 따라 제조하였으며, 제조시 사용된 원료 분말은 특급시약으로 ZnO, Bi₂O₃(Junsei Chemical Co., Ltd.), 합성 ZnAl₂O₄ 분말등이다.

시편의 조성은 (99-x) mol%ZnO-1.0 mol%Bi₂O₃-(x) mol%ZnAl₂O₄(x=0.1, 0.5, 1.0)의 3가지 조성을 갖도록 전자천칭을 사용하여 10⁻³ g까지 정확하게 칭량하였으며, 그 조성은 Table 1과 같다. 칭량된 분말을 균일 혼합을 위하여 plastic bottle에 지르코니아 볼(φ10 mm)과 함께 넣은 후

Table 1. The Compositions of ZnO Varistor Specimens

Comp. Symbol	ZnO(mol%)	Bi ₂ O ₃ (mol%)	ZnAl ₂ O ₄ (mol%)
ZnBaI-A	98.9	1.0	0.1
ZnBaI-B	98.5	1.0	0.5
ZnBaI-C	98.0	1.0	1.0

증류수를 사용하여 10시간 동안 습식 혼합하였다. 혼합된 분말은 70°C의 건조기에서 4일간 충분히 건조한 후 유발로 분쇄하였으며, 분말의 유동성을 주기 위해서 100 mesh의 체를 통과시켜 조립화한 후 출발물질로 하였다.

이와 같이 혼합된 분말은 금속 몰드에서 1000 kg/cm²로 일축 가압하여 디스크 및 바 형태로 성형하였다. 성형된 시편의 열처리 조건은 승온속도 300°C/h로 가열하고 1100~1300°C의 온도 범위에서 2시간 동안 유지한 뒤 로냉하였다.

2.3. 시편의 특성 조사

결정상 조사를 위해 X-선 회절분석기(Rigaku, D-max 2200)를 이용하였으며, 측정 조건은 CuKα₁, Ni filter를 사용하고 가속전압 30 kV, 20 mA에서 조사하였다.

시편의 소결중 치밀화 과정을 연속적으로 관찰하기 위해서 dilatometer(1161al, ANTER Co., U.S.A)를 사용하여 승온속도 10°C/min로 상온에서 1300°C까지 측정하였다.

미세구조는 주사전자현미경(JEOL, JSM-6300)을 이용하여 관찰하였으며 미세구조의 구성원소들은 SEM에 부착된 EDAX(Oxford Co.)를 사용하여 각 상들의 구성원소를 조사하였다. 관찰된 미세구조에서 평균입자 크기는 linear intercept 방법¹⁰⁾으로 계산하였다.

소결된 시편의 전류-전압 특성을 조사하기 위해 시편의 두께를 1.0 mm가 되도록 #2000의 연마지로 연마하고, 초음파 세척기를 이용하여 세척 후 건조기에서 충분히 건조하였다. 건조된 시편에 Au ion coater로 Au를 코팅한 후, 양면에 리드선을 연결하고 SMU 237(Keithley Co., USA)를 이용하여 전류-전압특성을 얻었다. 비직선 계수(α)는 바리스터 특성인 I=k·V^α로부터 전류 밀도 범위 0.1 mA와 1 mA에서 측정하여 구하였다.¹¹⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. ZnAl₂O₄ 합성

ZnAl₂O₄의 합성은 ZnO와 Al₂O₃를 몰비 1:1로 고상으로 합성하였으며, 소결온도에 따른 결정상의 생성 정도를 XRD를 이용하여 조사하였다. Fig. 1은 원료 분말 ZnO, Al₂O₃, 및 ZnAl₂O₄상의 X-ray 회절패턴을 나타내고 있다. Fig. 1에와 같이 소결온도 1100°C에서 ZnAl₂O₄의 결정상 피크가 나타났지만, ZnO와 Al₂O₃가 완전하게 반응되지 않은 것을 볼 수가 있으며, 1300°C에서는 1100°C에서 나타났던 잔피크는 완전히 없어지고 ZnAl₂O₄ 단일상의 회절 피크만을 볼 수가 있다. 합성된 ZnAl₂O₄의 평균입경은 0.74 μm의 크기이다.

3.2. ZnO의 치밀화

소결과정 중 일정한 승온속도하에서 연속적인 치밀화를 관찰하기 위하여 dilatometer를 사용하였으며, 10°C/min의 승온속도로 상온에서 1300°C까지 열처리하였다. Fig. 2와

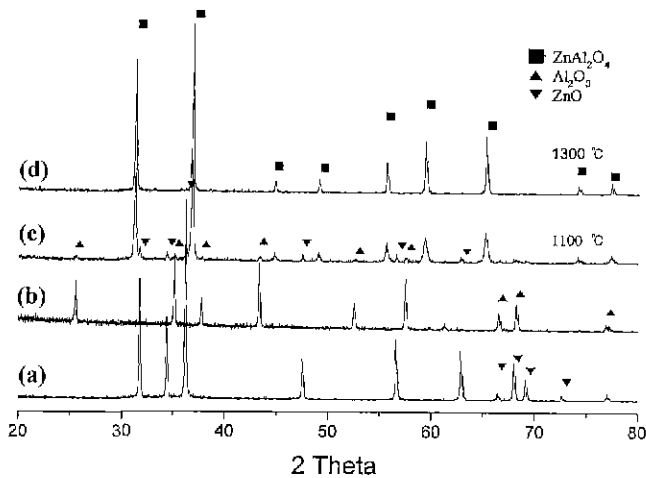


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) ZnO, (b) Al₂O₃, (c) 1100°C heat treatment, and (d) 1300°C heat treatment, respectively.

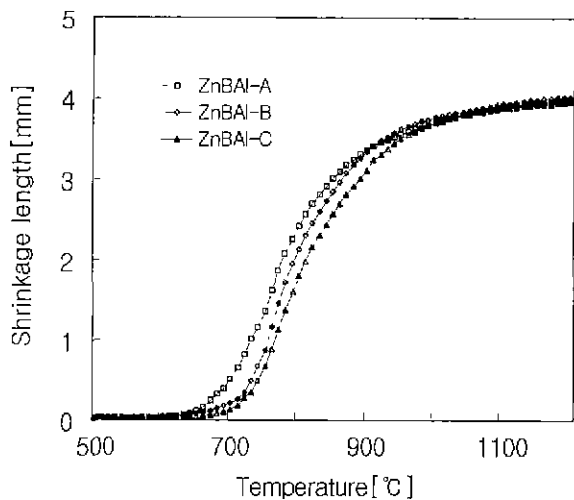


Fig. 2. Linear shrinkage as a function of temperature for the ZnO-Bi₂O₃-ZnAl₂O₄ systems (heating rate, 10°C/min).

Fig. 3은 ZnO-Bi₂O₃-ZnAl₂O₄계에서 ZnAl₂O₄의 첨가량을 변화시켜 소결과정중에 시편의 수축량과 수축률을 연속적으로 측정된 결과이다. 시편 모두 초기수축은 약 650°C 전·후에서 시작되었으며, 750°C부근에서 급격한 수축을 시작하여 800°C에서는 최대치에 도달했다. 이와 같은 현상은 ZnO와 Bi₂O₃의 공융액상(740°C) 생성과 관련있는 것으로 판단된다. Fig. 3은 소결온도에 따른 수축률을 보이고 있으며, ZnAl₂O₄의 첨가량에 의존함을 알 수가 있다. ZnAl₂O₄의 첨가량이 0.1 mol%(ZnBAI-A)의 시편의 경우에는 0.5 mol%(ZnBAI-B), 1.0 mol%(ZnBAI-C)의 시편보다 낮은 온도에서부터 수축이 시작됨을 볼 수가 있다. 이것은 ZnAl₂O₄상이 많이 첨가된 시편의 경우 ZnO-ZnO 입자사이의 입경계에 ZnAl₂O₄상이 존재하여 입계 이동이 어려워 수축이 높은 온

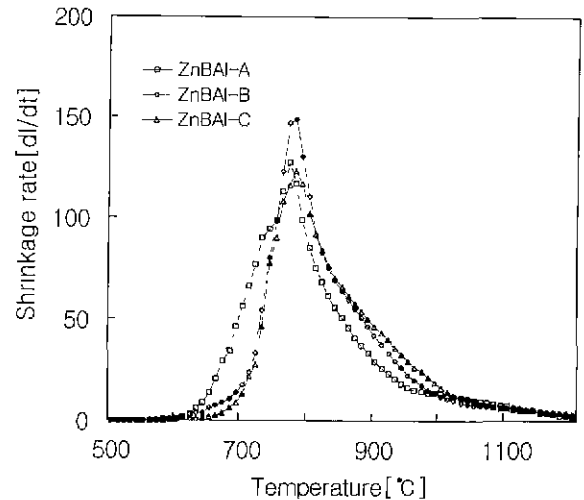


Fig. 3. Linear shrinkage ratio, dl/dt , as a function of temperature for the ZnO-Bi₂O₃-ZnAl₂O₄ systems (heating rate, 10°C/min).

도에서 시작되는 것으로 생각된다.

Nunes⁹⁾ 등은 Al₂O₃를 첨가한 ZnO-Bi₂O₃계에서 소결온도 상승에 따라 ZnAl₂O₄가 형성되고 첨가량이 많을수록 ZnAl₂O₄의 생성량도 증가하며, 이 때 형성된 ZnAl₂O₄가 치밀화를 방해한다고 하였다.

3.3. 미세구조와 ZnO 입자성장

Fig. 4는 ZnAl₂O₄의 첨가량의 증가에 따라 1200°C에서 2시간 소결한 시편들의 미세구조를 SEM의 BEI(Back Scatter Electron Image)로 나타낸 것이다. 미세구조에서 ZnO 입계의 흰 부분은 Bi-rich 상이며, ZnAl₂O₄(spinel상)는 입계와 ZnO 입자내에도 위치하는 것을 볼 수가 있다. ZnAl₂O₄의 첨가량이 증가할수록 ZnAl₂O₄ 입자는 미세구조에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있으며, 1~3 μm 정도의 크기이다. 그리고, Bi-rich 액상은 ZnAl₂O₄ 첨가량이 적을수록 ZnO 입계에 균일하게 분포하고 있는 것을 볼 수가 있다.

Fig. 5는 ZnAl₂O₄의 첨가량이 0.5 mol%인 시편들을 여러 온도에서 각각 2시간 동안 소결한 시편의 미세조직이다. 미세구조는 ZnO 입자, spinel(ZnAl₂O₄) 입자, 입계상(Bi-rich)으로 구성되어 있는 것을 볼 수가 있으며 소결온도가 증가할수록 ZnO 입자크기가 증가하고 있다. 또한 미세구조에서 ZnAl₂O₄ 입자들은 입계와 multiple junction(triple, quadruple)에 개재물로 존재하고, ZnO 입자들에 의해 둘러싸여져 있는 것을 볼 수가 있다. 따라서 ZnAl₂O₄ 입자들이 개재물로서 ZnO 입자들의 입계에 위치하므로 입계가 이동하기 위해서는 편석되어 있는 불순물(ZnAl₂O₄)도 함께 이동해야 하므로 ZnO 입자의 성장이 억제되는 것으로 생각된다. 이와같은 현상은 Zn₇Sb₂O₁₂(spinel상)을 함유하고 있는 ZnO 매트릭스에서 조성에서도 관찰되고 있다.^{5-9, 11-12)}

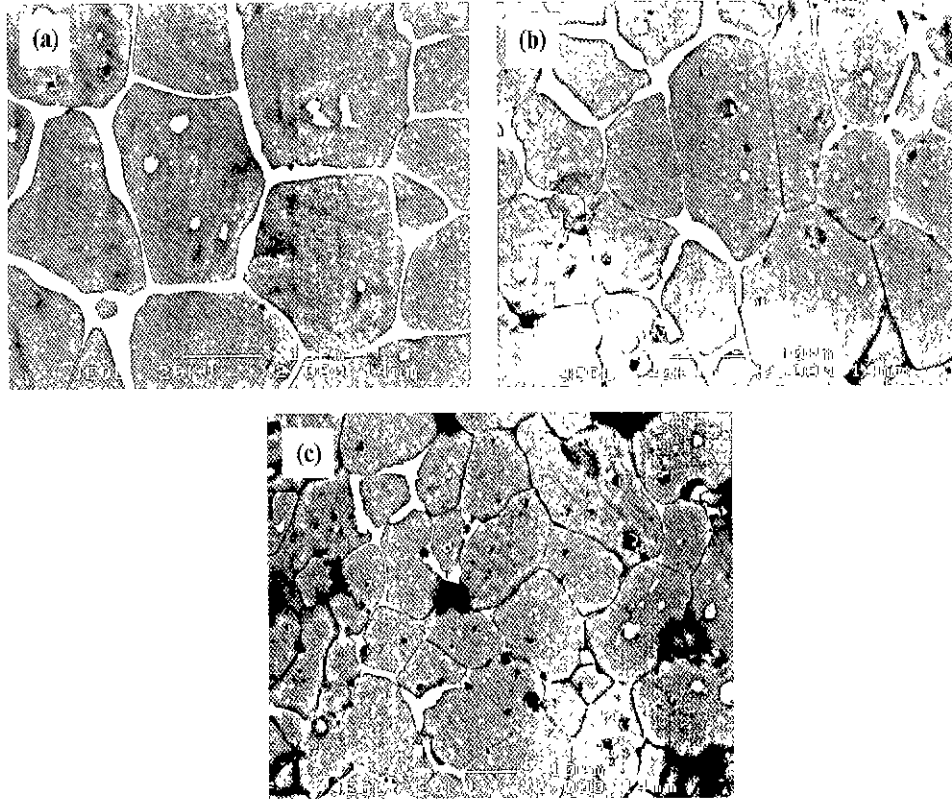


Fig. 4. BEI of ZnO-Bi₂O₃-ZnAl₂O₄ system sintered at 1200°C for 2 h. (a) ZnBAI-A, (b) ZnBAI-B, (c) ZnBAI-C.

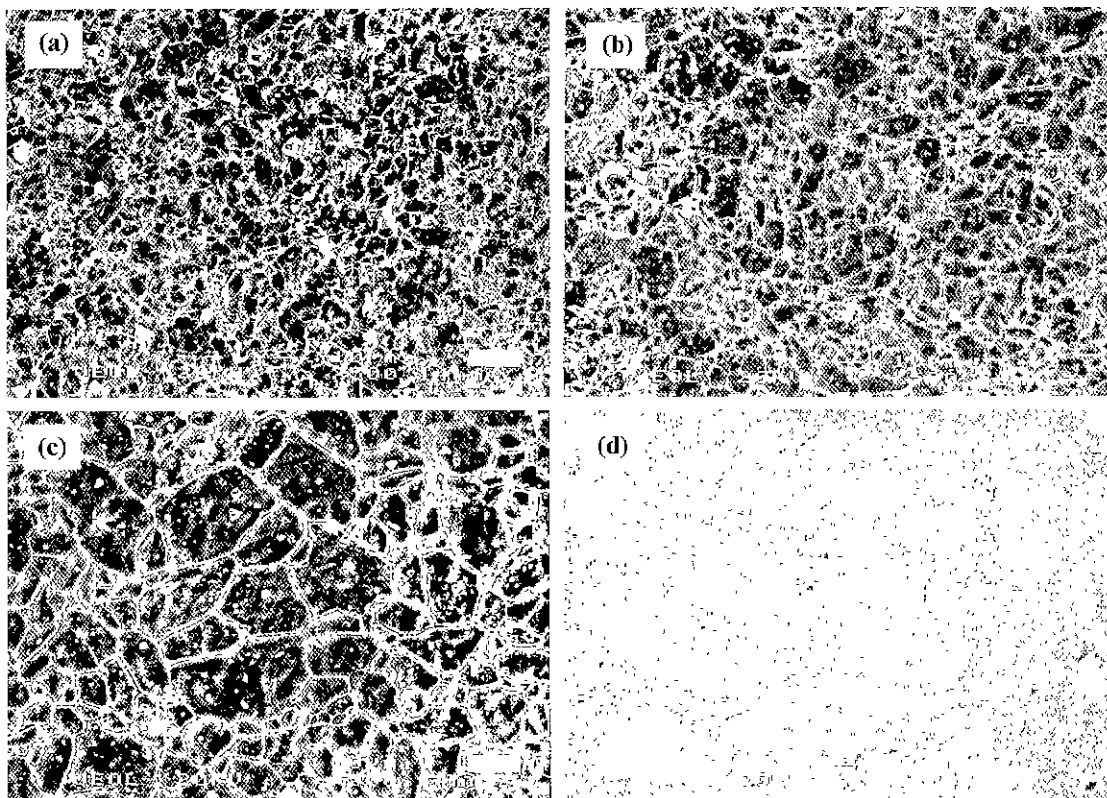


Fig. 5. SEM micrographs of the ZnBAI-B specimen sintered at various temperatures. (a) 1100°C, (b) 1150°C, (c) 1200°C, (d) 1300°C.

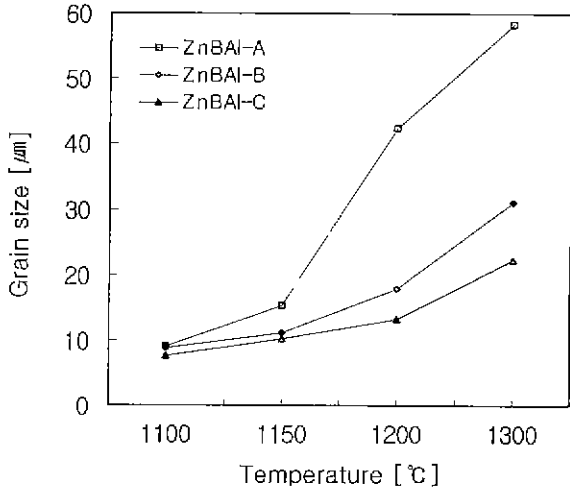


Fig. 6. Average grain size of ZnO varistors as a function of temperature at various ZnAl₂O₄ contents.

Fig. 6은 ZnAl₂O₄의 첨가량과 소결온도에 따른 평균 ZnO 입자크기를 나타낸 것이다. ZnAl₂O₄의 첨가량이 증가할수록 ZnO 입자들의 평균 입경이 감소하였으며, ZnAl₂O₄ 첨가에 의한 ZnO 입자 성장은 1150°C 이상에서 뚜렷하게 나타나고 있다. ZnAl₂O₄가 0.1 mol% 첨가된 시편의 경우 빠른 입자성장을 보이고 있으며, 0.5 mol%와 1.0 mol%일 경우 소결온도가 상승하여도 ZnO 입자 성장은 느린 것을 볼 수 있다. 이것은 ZnAl₂O₄상 입자들이 입계에 위치하여 ZnO 입계 이동을 어렵게하므로 ZnO 입자성장이 억제되는 것으로 생각된다.

3.4. I-V 특성

Fig. 7은 ZnAl₂O₄의 첨가량이 0.5 mol%인 시편의 전류-전압 특성을 나타낸 것이다. 소결온도가 상승할수록 입계 전압은 감소하였으며, 누설전류(leakage current)는 증가하였다. 소결온도가 상승함에 따른 누설전류의 증가는 ZnO 입자의 크기와 관련 있는 것으로 생각된다. 즉, 소결온도가 증가하면서 ZnO 입자의 크기가 증가하여 전극사이의 입계수의 감소로 인한 쇼트키 장벽수의 감소에 그 원인이 있는 것으로 생각된다. 또한, 바리스터 전압은 ZnAl₂O₄의 첨가량의 증가와 함께 높아지는 경향이 있었으며, 이는 ZnO 결정입자 크기(Fig. 6참조)와 관계하여 입계의 장벽수를 증가시키기 때문이다.

Fig. 8은 여러 온도에서 소결한 시편들의 비직선 계수(α) 값을 나타낸다. 비직선 계수값은 소결온도 증가에 따라 감소하는 것을 볼 수가 있다. 그리고 1300°C에서 급격한 감소를 보이는데, 이것은 입계에 존재하는 Bi₂O₃상의 고온회발에 의한 것으로 생각된다. 모든 시편의 비직선 계수값은 약 2~4정도이었으며, 소결온도 1100~1200°C 범위에서 우수한 값을 나타내었다. 또한 ZnAl₂O₄ 첨가량이 0.5 mol%

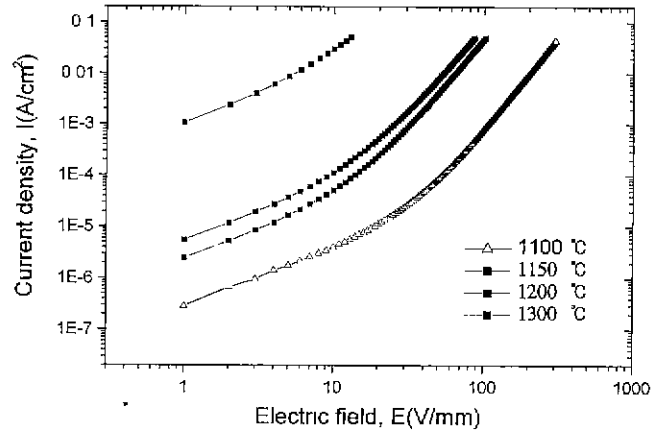


Fig. 7. I-V characteristics of ZnBAI-B specimen sintered at various temperatures as a function of electric field.

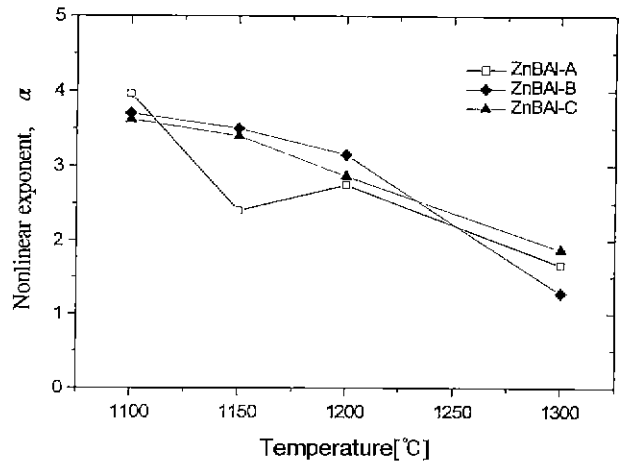


Fig. 8. The variation of nonlinear exponent, α, of ZnO-Bi₂O₃-ZnAl₂O₄ system as a function of temperature at various ZnAl₂O₄ contents.

일 경우가 0.1 mol% 및 1.0 mol% 보다 비직선 특성이 우수한 것을 볼 수가 있으며, ZnAl₂O₄의 첨가가 전기적 특성에 영향을 미친다는 것을 알 수가 있다.

4. 결 론

본 연구는 ZnO-Bi₂O₃-ZnAl₂O₄계 조성에서 ZnAl₂O₄를 0.1~1.0 mol% 범위로 하였으며, 이에 따른 미세구조 및 전기적 특성을 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 시편의 수축은 650°C 전·후에서 시작하여 800°C 부근에서 수축률이 최대치에 도달하였으며, 1100°C 이상에서 치밀화는 거의 완료되었다. 그리고, ZnAl₂O₄의 첨가량이 많은 시편에서 치밀화가 지연되었다.
2. 미세구조는 ZnO 입자, Bi-rich 상, ZnAl₂O₄상으로 구성되어 있으며, ZnO 입자 분포는 소결온도 증가와 함께

ZnAl₂O₄ 첨가량이 많을수록 균일한 분포를 하고있다.

3. ZnO 입자 성장은 소결온도 상승으로 모든 시편에서 성장하였으며, 1150°C 이상에서 ZnAl₂O₄의 첨가량이 작을수록 급격하게 성장하였다.

4. 임계전압은 소결온도가 상승함에 따라 감소하였으며, 누설전류는 증가하였다. 비직선 계수값(α)은 소결온도 1100~1200°C 범위에서 약 3~4정도이었으며, ZnAl₂O₄ 첨가량이 0.5 mol% 첨가한 조성에서 비직선성이 가장 우수하였다.

REFERENCES

1. L. M. Levinson and H. R. Philipp, "Zinc Oxide Varistors-A Review," *Am. Ceramic Soc. Bull.*, **65**(4), 639~645(1986).
2. K. Eda, "Conduction Mechanism of Non-ohmic Zinc Oxide Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **49**(5), 2964~2972(1978).
3. P. L. Hower and T. K. Gupta, "A barrier Model for ZnO Varistors," *J. Appl. Phys.*, **50**(7), 4847~4855(1978).
4. M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**(6), 736~746(1971).
5. 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), 1296~1302(1991).
6. J. H. Kim, T. Kimura and T. Yamaguchi, "Sintering of Sb₂O₃-doped ZnO," *J. Mat. Sci.*, **24**, 213~219(1989).
7. 김정남, 한상목, "Zn₇Sb₂O₁₂ 첨가량이 ZnO 바리스터의 입자성장과 미세구조에 미치는 영향." *요업학회지*, **30**(11), 956~961(1993).
8. W. Komatsu, M. Miyamoto, S. Huja and Y. Moriyoshi, "Effects of Dopants on Sintering of Zinc Oxide and Nickel Oxide." *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **18**(12), 7~13(1968).
9. S. I. Nunes and R. C. Bradt, "Grain Growth of ZnO in ZnO-Bi₂O₃ Ceramics with Al₂O₃ Additions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(9), 2469~2475(1995).
10. M. I. Mendelson, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics." *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(8), 443~446(1969).
11. K. N. Kim and S. M. Han, "Electrical Properties of Zinc Oxide Varistor with α -Zn₇Sb₂O₁₂," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(11), 1388~1392(1994).
12. S. G. Cho and H. S. Kim, "Effect of Chromium on the Phase Evolution and Microstructure of ZnO Doped with Bismuth and Antimony," *J. Mater. Sci.*, **32**, 4283~4287(1997).