

ZnO세라믹 바리스터의 미세구조에 미치는 TiO₂의 영향

논문
11-3-8

Influence of TiO₂ Addition on Microstructure of ZnO Ceramic Varistor

소병문*, 홍진웅**

(Byung-Moon So*, Jin-Ung Hong**)

Abstract

ZnO varistors are characterized by the features of excellent nonlinearity and surge withstand capability. In this paper, in order to investigate the use of ZnO varistor as surge absorption device in low voltage, metal oxide material(TiO₂) was selected as control material of grain growth.

Samples of ZnO varistors were fabricated with varying the contents, and then the microstructures and V-I characteristics were measured. It was observed by SEM that the mean grain size increased with the increase of the additive. From the measurement of V-I characteristics, it was observed that according to the increase of the quantity of TiO₂ as additive, the operating voltage was lowered.

Key Words(중요용어) : Surge absorption(서지흡수), Metal oxide material(금속산화물), Microstructure(미세구조), Mean grain size(평균입자크기)

1. 서 론

최근 전기-전자기술의 진보에 따라 반도체소자의 이용은 급증하고 소형화가 요구된다. 이에따라 전기-전자 장치의 인가 전압을 안정시키고 유도뢰, 내뢰 및 개폐기 썬어지등과 같은 이상 과도전압(Abnormal transient voltage)을 흡수하여 이들 장치의 신뢰성과 내구성을 향상시키기 위한 연구가 진행되고 있다.¹⁾

특히 전류가 전압에 비례하지 않는 비오염성 현상을 이용하여 장치의 안정화를 유도하기 위한 각종

소자의 개발이 집중 연구되어지고 있다.

비오염성을 이용한 세라믹 바리스터로서 최초로 실용화된 것은 SiC 바리스터이며, 이는 대칭성을 가지고 있지만 비직선계수가 작고 충격전류에 대한 안정도가 낮다는 등의 단점이 있다. 비대칭 바리스터로서 제너다이오드는 전압-전류 비직선성이 양호하고 응답속도도 빠르다는 장점이 있으나 현재까지의 반도체 기술로서는 제어 전압과 순시 방전전류가 낮으므로 대전력용 및 고전압 흡수용으로는 사용이 불가능하다. 그러므로 SiC 바리스터와 제너다이오드의 장점인 대칭성과 우수한 비직선 계수, 썬어지 내압 용량 그리고 신뢰도를 모두 갖춘 ZnO계 세라믹 바리스터의 연구가 진행되고 있으며, 각종 전기-전자 제품이 소형화 되는 추세에 따라 저전압 고에너지 흡수용 소자로서 ZnO바리스터의 연구가 주력되고 있다.^{2,3)}

따라서 본 연구에서는 저전압 고에너지 흡수소자

* : 이리농공전문대학 전기과
(전북 익산시 마동 194-5, Fax:0653-840-6622
E-mail: bysom@mahan.iri-c.ac.kr)

** : 광운대학교 공대 전기공학과
1997년 10월 11일 접수, 1998년 2월 20일 심사완료

의 요구에 부응하기 위하여 동작전압의 저하를 위해 입자 성장 제어제로써 금속산화물 TiO_2 를 선정하고 산화물 TiO_2 의 첨가량의 변화가 결정구조에 미치는 영향과 전압-전류 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2-1. 시편의 제조

ZnO 시편의 조성은 $ZnO(97-x[mol\%])$, $Bi_2O_3 1[mol\%]$, $Sb_2O_3 1[mol\%]$, $CoO 0.5[mol\%]$, $MnO_2 0.5[mol\%]$ 를 기본 조성으로 하고 바리스터 입계전압을 제어하기 위하여 TiO_2 를 각각 $x[mol\%]$ ($1[mol\%]$, $2[mol\%]$, $3[mol\%]$, $4[mol\%]$)로 첨가량에 변화를 주었다.

이와같은 $[mol\%]$ 비율을 $[wt\%]$ 비율로 환산한 다음, 전자천평를 사용하여 $10^{-5}[g]$ 까지 정확히 평량하였다. 평량된 원료를 볼-밀(ball-Mill; Han Kook Eng, 80rpm)에 넣고 4시간 동안 혼합과 분쇄를 하였다. 이 때에 입자와 볼의 마찰을 원활히 하기 위해서 아세톤을 첨가 하였다. 혼합 분쇄가 끝난 원료를 건조용 오븐 (Seoul scientific co.)속에 넣고 30분간 건조하였다. 이 분말을 진한 염산으로 세척한 고순도의 알루미늄 유발에서 1시간 분쇄한 후, 알루미늄 도가니에 넣고 입방형 전기로(Ah Jeon Industrial Co; Max.Temp $1700[^\circ C]$, $15[Kw]$)내에서 $750[^\circ C]$ 로 2시간 하소(Calcining)시켰다. 하소된 분말을 다시 볼-밀에 넣고 아세톤과 함께 4시간동안 재 분쇄한 뒤 건조하여 알루미늄 유발에서 30분간 입자를 고르게 분쇄하였다. 이 분말을 성형(Pressing)하기 위하여 유기바인더(P.V.A)을 $3[wt\%]$ 혼합하여 원통형 금형에 넣고 $1,000[kg/cm^2]$ 의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 알루미늄 도가니에 넣고 전기로에서 $1300[^\circ C]$ 에서 2시간 소결(Sintering)하였다. 이 때의 온도 상승률은 $300[^\circ C/h]$ 였다.

소결된 시편을 연마지(Abrasive Paper) No.80, No.120, No.180, No.400, No.1200의 순으로 두께 $1.0[mm]$ 으로 일정하게 연마(Polishing)하였다. 연마된 시편을 초음파 세척기로 세척한 다음 시편 양면에 인듐(In)을 스크린법으로 인쇄한후 $800[^\circ C]$ 로 30분간 열처리하여 전극으로 사용하였다. 이상의 ZnO 바리스터 시편의 제조공정을 그림 1에 나타냈다.

2-2. 측정

미세구조를 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경

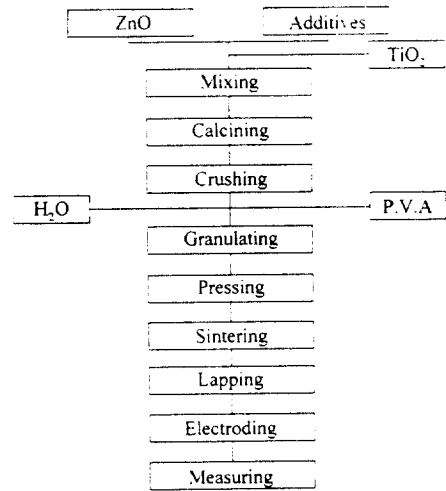


그림 1. ZnO 바리스터의 제조공정

Fig. 1. Fabrication process of ZnO varistors

(Scanning Electron Microscope; Asaki, ss-60)으로 1,000배의 배율로 관찰하였다. 또한 결정상을 확인하고 결정상수 a_0 , c_0 의 값을 구하기 위하여 X선 회절 분석(X-Ray Diffraction; XRD)을 하였다. $30 [kV]-15[mA]$ 조건에서 Cu-target와 Ni-filter를 사용하여 회절도에 나타난 피크를 비교하여 생성된 결정상을 확인하였으며, Bragg식¹³⁾에 의해서 결정상수 a_0 와 c_0 의 값을 구하였다.

또한, 각 시편에 인가되는 전압에 따른 전류의 측정은 그림 2와 같이 직류전원 공급장치(Kikusui Elec.co, PAB)와 Electrometer(Keithley, 602)로 구성하여 측정하였다. 그리고 전압-전류 특성의 온도의존성을 측정하기 위하여 온도 조절장치를 이용하였으며, $26[^\circ C] \sim 140[^\circ C]$ 의 온도 범위에서 측정하였다.

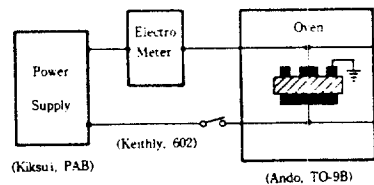


그림 2. 측정장치의 블록도

Fig. 2. Block diagram of measuring device

3. 실험결과 및 고찰

3-1. TiO_2 의 첨가량에 따른 미세구조

시편의 미세구조를 파악하기 위하여 시편을 1,000 배의 배율에서 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과는 그림 3과 같다.

그림 3에 나타난 바와같이 TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 ZnO입자의 평균크기는 증가하고 또한, 불균일한 입자도 증가함은 Bruckner¹⁰⁾등이 TiO₂를 첨가한 경우에 미세구조 연구에서 100-200[μm] 정도 성장된 결정입자가 관측됨을 보고하였으며, Trontelj¹¹⁾ 등은 Ti이온이 Bi₂O₃상으로 빠르게 확산되어 ZnO 입자를 불균일하게 성장시켜 국부적으로 큰 ZnO 결정입자가 존재한다고 보고하였다. 그러므로 본 실험의 경우에 TiO₂ 첨가량의 증가에 따라 불균일하게 성장된 ZnO 결정입자가 관측됨을 이해할 수 있다. 여기에서 TiO₂의 첨가량에 따른 ZnO 평균입자의 크기는 Jefferies법¹²⁾으로 구하여 표 1에 나타났다.

표 1. TiO₂ 첨가량에 따른 평균 입자 크기

Table 1. Mean grain size with TiO₂ contents

TiO ₂ 첨가량[mol%]	0	1	2	3	4
평균입자크기[μm]	20	22	26	35	47

또한, ZnO 바리스터의 입자와 입간층 사이에서 관찰되는 스피넬상의 크기도 증가함을 알 수 있다. 특히 그림 3에서 Bi-rich상이 ZnO입자와 ZnO입자 또는 ZnO입자와 스피넬입자 사이에 3차원적인 망목상을 형성하고 있음을 관찰할 수 있다.⁶⁾

한편, 그림 4는 TiO₂의 첨가량에 따른 X선 회절분석의 결과이다. ZnO의 격자상수는 표 2에 표시한 바와같이 a=3.25[Å], c=5.18[Å]의 값을 가지고 있으며, Hexagonal의 결정구조를 가지고 있다. Hexagonal 구조에 관한식^{6,8)}은

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a_0^2} + \frac{1^2}{c_0^2} \quad (1)$$

으로 주어지며

여기서, h, k, l : 각 결정면의 Miller 지수
a₀, c₀ : Hexagonal의 격자상수

λ : Cu-Kα 선의 평균파장(λ = 1.5418[Å])이다.

Bragg 방정식 2d_{obs} sin θ = λ 로부터 결정단면의 거리 d의 값을 구하여 식 (1)에 대입한 후 격자상수 a₀와 c₀를 구한 결과는 다음 표 2와 같다.

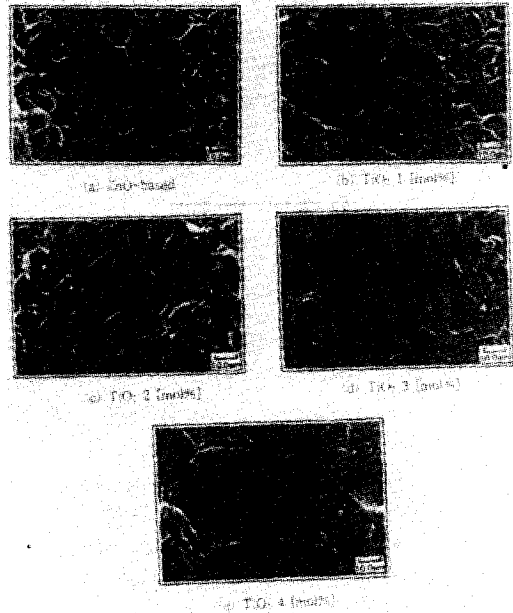


그림 3. TiO₂ 첨가량에 따른 주사 전자 현미경 사진

Fig. 3. Scanning electron micrographs with TiO₂ contents.

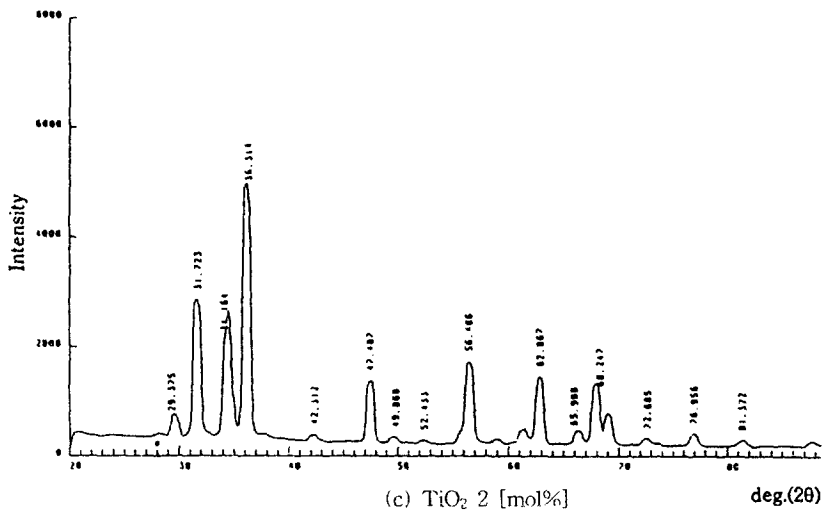
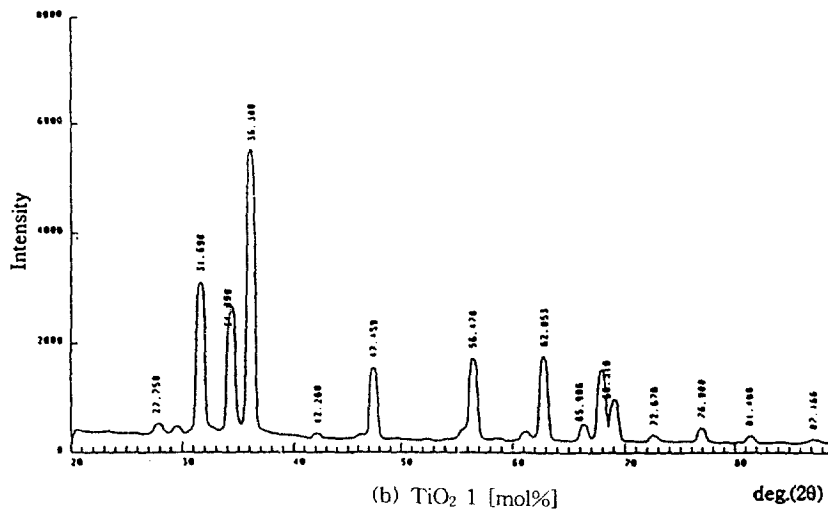
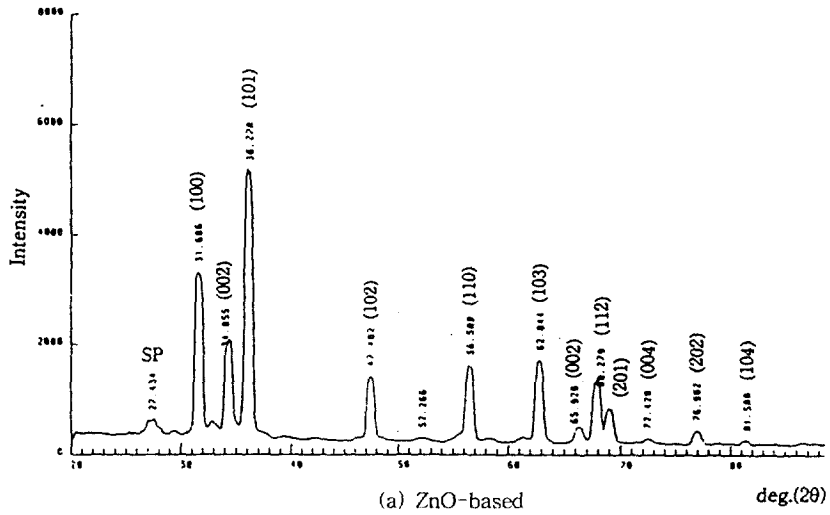
표 2. TiO₂ 첨가량에 따른 a₀, c₀의 값

Table 2. Value of a₀, c₀ with TiO₂ contents

TiO ₂ 첨가량[mol%]	0	1	2	3	4
a ₀ [Å]	3.253004	3.253298	3.253298	3.254018	3.254838
c ₀ [Å]	5.18237	5.182309	5.184432	5.185601	5.186677

표 2에서 알 수 있는 바와같이 TiO₂ 첨가량의 증가에 따라 a₀, c₀ 값은 증가를 보였다. 이것은 Hexagonal의 단위세포의 크기가 TiO₂ 첨가량의 증가에 따라 증가함을 의미하며 이는 입자의 성장에도 기여한 것으로 보인다.

SEM의 관측에서 TiO₂ 첨가량의 증가에 따라 입자의 크기가 증가됨과 잘 일치함을 보여주고 있다.



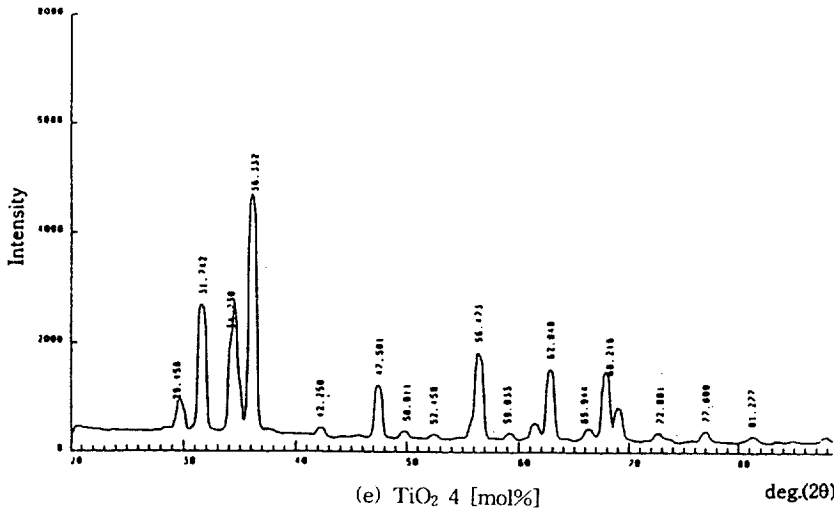
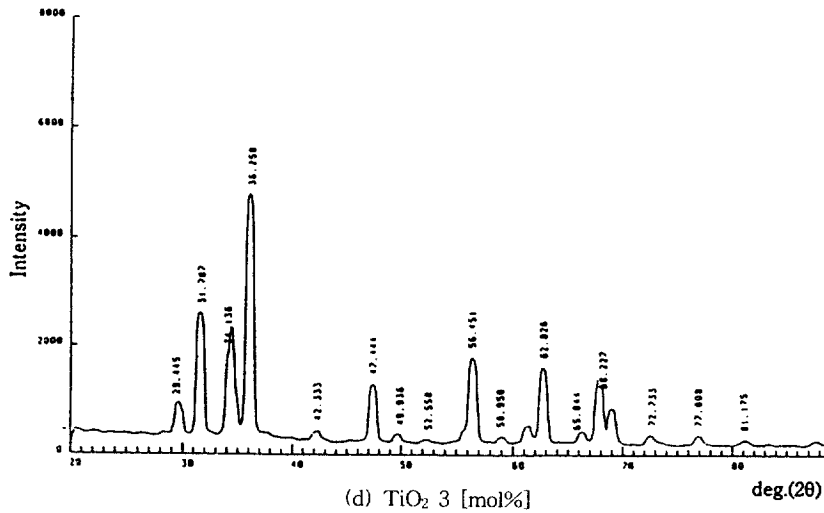


그림 4. TiO₂ 첨가량에 따른 X-ray 회절
 Fig. 4. XRD patterns with TiO₂ contents.

3-2. TiO₂의 첨가량에 따른 V-I 특성

상온에서 측정된 시편의 전압-전류 특성 곡선은 그림 5와 같으며, TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 바리스터의 동작전압은 낮아지고, TiO₂의 첨가량의 제어에 의하여 저전압용 써어지 흡수 소자⁴⁾의 제작이 가능함을 알 수 있다.

또한 TiO₂의 첨가량에 따른 전압-전류 특성의 온도 의존성은 그림 6과 같다. 그림 6에서 동일한 TiO₂의 첨가량인 경우에 측정온도가 상승함에 따라 누설전류도 증가하고, 측정온도가 동일한 경우 TiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 누설전류도 증가함을 알 수 있다.

한편, 약전계 영역에서의 온도 의존성은 크게 나타나며, 반면에 강전계 영역에서는 온도 의존성이 거의 나타나지 않는다.

그림 5로 부터 TiO₂의 첨가량에 따른 바리스터의 동작전압을 정리하면 다음 표 3과 같다.

바리스터의 동작전압 V_{1mA}는 전극과 전극사이에 직렬로 배열된 입자사이에서 존재하는 입자간 층의 수 N_b에 비례하는 다음 관계식이 성립한다.

$$V_{1mA} = N_b \times V_b \tag{2}$$

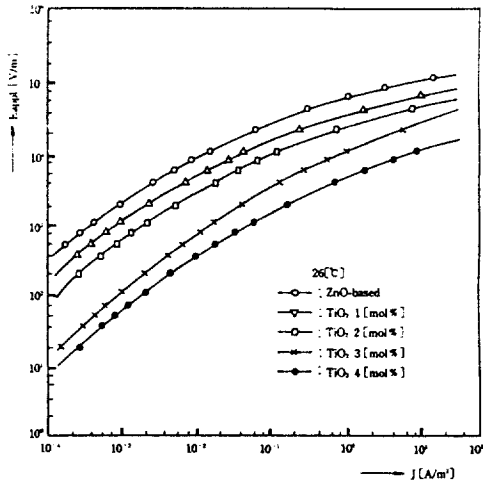


그림 5. TiO₂의 첨가량에 따른 전압-전류 특성
Fig. 5. E-J characteristics with TiO₂ contents

여기서 V_b 는 계면당 파괴전압으로 조금씩 차이는 있지만 일반적으로 2~3[V/grain boundary]으로 보고 되어 있으며, 단일계면에 대한 관측의 결과는 3~4[V/grain boundary]으로 보고⁵⁾되어 있다.

한편, N_b 는 시편의 두께를 H, 입자의 크기를 d라고 하면

$$N_b = H/d \quad (3)$$

가 되고, 식 (3)을 식 (2)에 대입하여 정리하면

$$d = (H/V_{1mA}) \times V_b \quad (4)$$

가 된다.

식 (4)에서 알 수 있는 바와같이 입자의 크기 d는 시편의 두께 H가 일정한 경우, 바리스터의 동작전압 V_{1mA} 을 결정하는 중요한 의미를 갖으며, d의 제어에 의해 저전압용 바리스터를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

본 실험에 있어서 표 1, 표 3에서 TiO₂의 첨가량이 0[mol%]인 경우 입계당 파괴전압 V_b 를 구하여 보면 $d=20[\mu m]$ 이고, $H=1[mm]$ 이므로 N_b 는 50이다. V_{1mA} 는 102[V]이므로 V_b 는 2.04[V]로써 위에서 언급한 범위에 수용된다.

4. 결 론

ZnO 바리스터 결정구조의 규명과 저전압 써어지

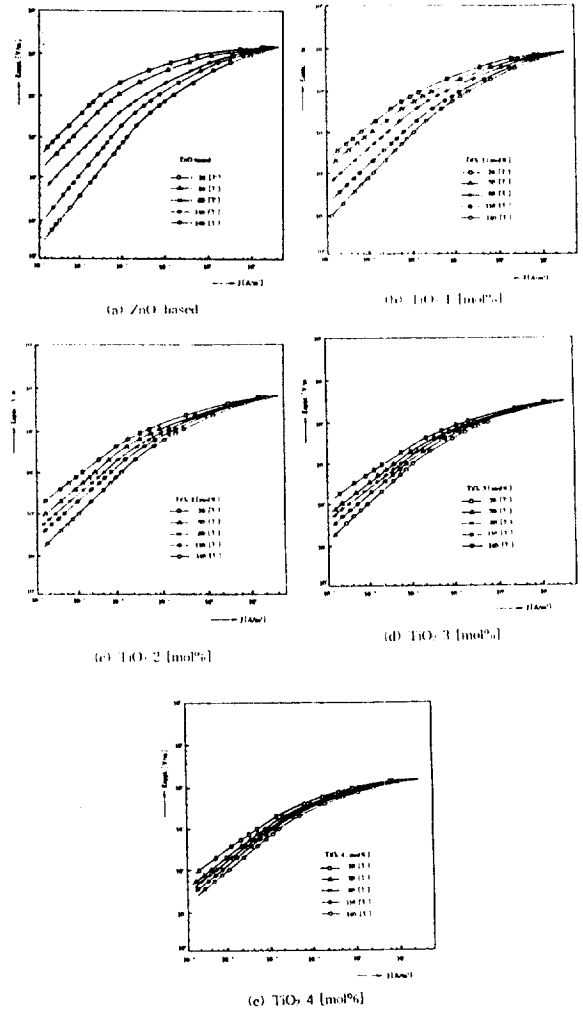


그림 6. TiO₂의 첨가량에 따른 전압-전류 특성의 온도 의존성
Fig. 6. Temperature characteristics of E-J with TiO₂ contents

표 3. TiO₂의 첨가량에 따른 동작전압
Table 3. Breakdown voltage with TiO₂ contents

TiO ₂ 첨가량[mol%]	0	1	2	3	4
동작전압 V_{1mA} [v]	102	90	50	25	11

흡수소자로서의 실용화를 위하여 TiO₂를 1[mol%], 2[mol%], 3[mol%], 4[mol%] 첨가하여 제작한 시편

으로부터 미세구조를 관측하여 TiO₂첨가량이 미치는 영향을 검토하고, V-I 특성을 측정하여 TiO₂ 첨가량이 미치는 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 ZnO의 결정상수 a₀, c₀의 값은 증가하고, ZnO 입자의 평균크기도 TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 각각 증가하였다. TiO₂의 첨가량이 0[mol%], 1[mol%], 2[mol%], 3[mol%], 4[mol%] 로 증가할 때 바리스터의 동작전압은 각각 102, 90, 50, 25, 11[V] 로 감소되었다.

참 고 문 헌

1. M. Matsuoka, "Non-ohmic properties of Zinc Oxide Ceramics" , Jap. J. Appl. Phys., 10(6), pp.736-746, 1971.
2. V. Schwing and B. Hoffman, "Model experiments describing the micro contact of ZnO Varistors", J. Appl. Phys., 57(12), pp.5372, 1985.
3. G.D. Mukae, "Intrinsic Defects in ZnO Varistors", J. Appl. Phys., 54(7) pp.3825-3832, 1983.
4. F.A. Selin et al., "Low Voltage ZnO Varistors:Device Process and Defect Model", J. Appl. Phys., 51(1), pp.765-768, 1980.
5. G.D. Mahan et al., "Single grain junction studies of ZnO Varistor-Theory and experiment", Appl. Phys. Lett.,33(9), pp.830, 1978.
6. 管池季三郎, 東芝レビエー, pp.75, 1951.
7. 町田光三郎, 電氣通信學會 論文誌(C), J63-C, pp.382, 1980.
8. 坂倉光男郎, 日本學術振興會 131 委員會 合同研究會資料, pp.51, 1979.
9. L.M. Levinson, Am. Ceram. Soc. Bull, 65(3), pp.639, 1986.
10. W. Bruckner et al., "Inhomogeneities and single barriers in ZnO varistor ceramics", Phys. stat. soli, A59, K1, 1980.
11. M. Trontelj and V.Krasevec, "Influence of additives on varistor microstructure" Am. cera. soc., clumbus, pp.107-116, 1983
12. Jeffrey P. Gambino, "Effect of Heat Treatments on the Wetting Behavior of Bismuth-Rich Intergranular Phases in ZnO:Bi:Co Varistors", J.Am.Ceram. Soc., 72 (4). pp.642-645, 1989.
13. B. E. Yoldas, "Effect of Variations in Polymerized Oxides on Sintering and Crystalline Transformations", J. Am. Ceram. Soc., 65(8). pp.387-393, 1982.