

ZnO - Bi₂O₃계 세라믹스의 미세구조 및 전기적 특성

이승주 · 한상목

강원대학교 재료공학과

(1988년 9월 22일 접수)

Microstructure and Electrical Characteristics of ZnO - Bi₂O₃ Ceramics

Seung - Ju Lee and Sang - Mok Han

Dept. of Materials Engineering, Kang Won Nat. Univ.

(Received September 22, 1988)

요 약

5 mole%의 Bi₂O₃를 첨가한 ZnO-Bi₂O₃세라믹스의 미세구조와 전기적 특성을 소결온도와 소결방법에 따라 조사하였다. Bi₂O₃입계층의 분포와 두께는 소결온도와 소결방법에 따라 변화하였으며, 1400°C로 소결하였을 때와 직접 승온하고 급냉한 경우에서 입계층의 균일한 분포를 나타냈다. 이러한 미세구조적 변화는 전기적 특성에 직접 영향을 끼쳤으며, 1400°C와 c 방법에서 높은 비저항과 비직선지수를 얻었다. 카리스트러 전압은 소결온도가 증가함에 따라 감소하였으며, 고온에서 유지시간이 감소함에 따라 증가하였다. 계산에 의해 구한 장벽전압은 약 1.5 V 이었다

ABSTRACT

The microstructure and electrical characteristics of ZnO-Bi₂O₃ ceramics containing 5 mol% Bi₂O₃ have been studied in relation to sintering temperature and mode. The distribution and thickness of Bi₂O₃ intergranular layer was varied with sintering temperature and mode. Intergranular layer was more homogeneous with increasing sintering temperature, when sintering by direct heating and rapid cooling mode showed the best distribution of intergranular layer.

These microstructural changes affected electrical characteristics directly, at 1400°C and C mode obtained high value of electrical resistivity and nonlinear exponent. Varistor voltage decreased with increasing sintering temperature, increased with decreasing holding time at high temperature. Barrier voltage obtained by calculation was about 1.5 V.

1. 서 론

ZnO의 결정구조는 ZnS의 wurtzite와 비슷한 육방정계(hexagonal)이며 이온화된 격자간 원자에 의해 생긴 전자때문에 n형 반도체 성질을 지니고 있다.¹⁻⁴⁾ ZnO 입자가 전기전도성을 가지는 것은 ZnO가 ZnO 결정을 형성하는

과정에서 산소의 Frenkel 격자결함이 형성되어 doner 형의 불순물준위를 형성하기 때문이다. 그래서 ZnO은 상온에서 1~10 Ω·cm의 낮은 비저항을 갖게 된다.⁵⁾ 이런 비저항은 고온에서 급냉하거나 격자간 원자의 농도를 증가시키는 분위기에서 열처리함으로써 더욱 감소시킬 수 있다.

그리고, Bi_2O_3 는 약 825°C 에서 용융되는 저융점산화물로 상온에서 안정된 상은 α 상(단사정계)이다. 상온 비저항은 $10^{13}\Omega \cdot \text{cm}$ 정도로 절연체에 가깝다¹⁾

이러한 특징을 가진 ZnO와 Bi_2O_3 를 소결하면 저융점인 Bi_2O_3 가 유동하여 ZnO 입자를 도포하므로써 순수한 ZnO보다 높은 비저항과 유전상수를 나타낸다. 또한 전기저항이 인가전압에 따라 변하는 비오姆성현상(nonohmic property)을 나타내어 바리스터(varistor)에 사용되는 기본조성으로 이용되고 있다.

본 연구에서는 소결온도와 소결방법의 변화에 의해 나타나는 ZnO- Bi_2O_3 계 세라믹스의 미세구조를 비교분석하고, 나타난 미세구조가 전기적 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하여 보고자 하였다.

2. 실험방법

2. 1 시편 제조

각 시편은 일반적인 세라믹스 제조공정에 의해 행하였다. 먼저 ZnO(Junsei, G.R)와 Bi_2O_3 (Janssen, G.R)을 700°C 에서 2시간 하소하고 agate mortar에서 7시간 습식분쇄하였다. 이를 완전히 건조하고 80번 체로 통과시켜 출발원료로 하였다. 이 분말을 1000Kgf/cm^2 의 성형압으로 두께 2.5mm, 지름 20mm의 성형체를 만들고 승온속도 300°C/hr 로 Lindberg box furnace에서 소결하였다. 소결은 제 1단계로 Bi_2O_3 의 용융점 부근인 850°C 에서 30분 유지하고, 제 2단계로 $1000\sim 1500^\circ\text{C}$ 까지 각각 30분 유지한 후 상온으로 급냉하였다.

그리고, 승온 및 냉각과정을 6가지로 변화시켜 소결을 행하였는데 이는 Fig.1에 나타내었다.

2. 2 측 점

2. 2. 1 수축률 및 무게 감소

수축률은 소결 전과 후의 두께와 지름의 선수축률로 정하였으며 무게감소도 역시 소결 전후의 시편의 무게감소량으로 정하였다.

2. 2. 2 X-선 회절 분석

소결온도와 소결방법에 따른 상변화를 알아보기 위해 X-선 회절분석을 하였다. Bi_2O_3 피크의 정확성을 기하기 위해 시편을 5N-NaOH 용액에서 15시간 부식시킨 후 조사하였다.²⁾ 사용한 회절기는 Philips사의 PW 1710형으로 Cu target, Ni filter를 사용하였으며 35kV , 25mA 에서 조사하였다.

2. 2. 3 미세구조 관찰

ZnO 입경과 Bi_2O_3 입계상의 분포를 알아보기 위해 시편의 자유표면과 10N-NaOH 용액에서 ZnO 입자를 선택부식한 후의 표면을 SEM으로 관찰하였다.³⁾ 사용한 SEM은 ISI-SS 130 기종으로 19kV 에서 관찰하였다.

2. 2. 4 전기적 특성

시편을 두께 1mm가 되도록 SiC 연마포로 연마하고 초음파세척기로 세척한 후 완전히 건조하였다. 건조시킨 시편에 지름 10mm가 되도록 Au ion coater로 3분간 코팅한 후 Ag paste로 리드선을 연결하였다.

이렇게 준비된 시편을 curve tracer(최대용량 2kV)을 이용하여 바리스터 전압($V_{1 \text{mA/mm}}$), α 값을 계산하였으며 Megaohmmeter를 이용하여 각 시편의 상온비저항값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 수축률과 Bi_2O_3 의 고온 휘발

Fig.2에 ZnO계 시편과 ZnO- Bi_2O_3 계 시편의 수축률

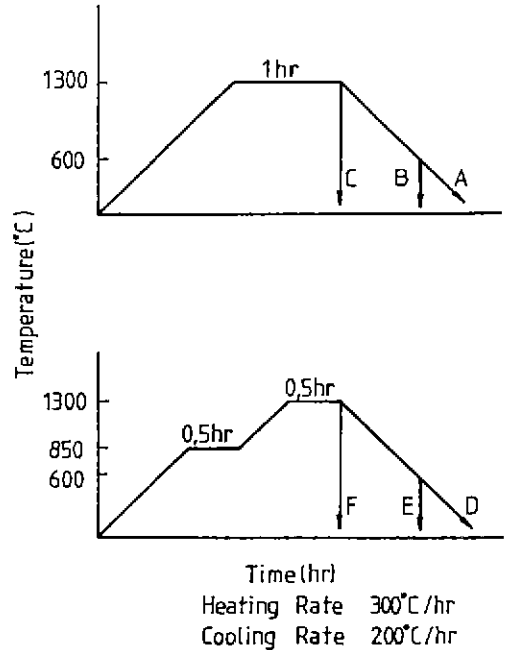


Fig.1. Thermal schedule of various sintering mode.

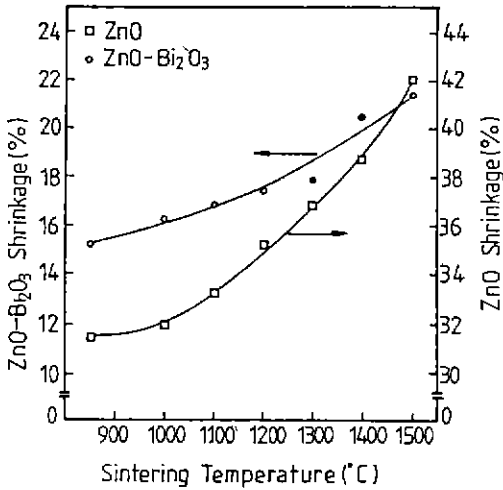


Fig. 2. Shrinkage of the binary ZnO-Bi₂O₃ and pure ZnO ceramics sintered at various temperature.

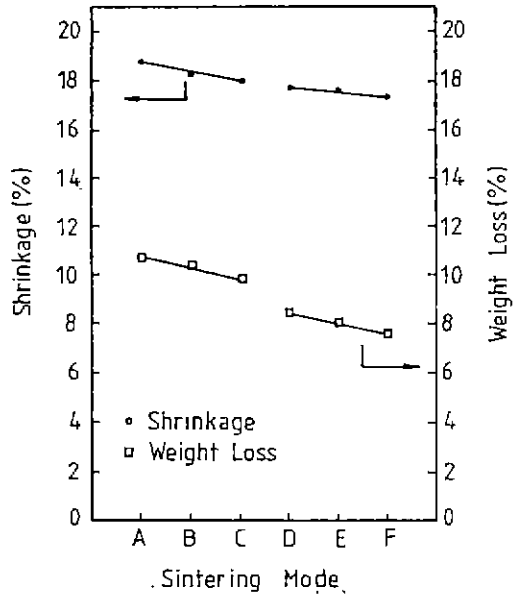


Fig. 4. Shrinkage and weight loss of the ZnO-Bi₂O₃ ceramics sintered at various mode.

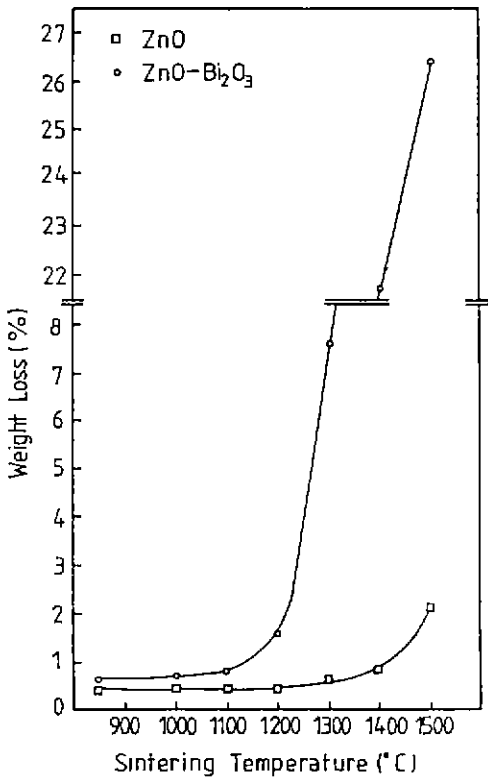


Fig. 3. Weight loss of the binary ZnO-Bi₂O₃ and pure ZnO ceramics sintered at various temperature.

을 나타내었다. ZnO 계 시편에 비해 ZnO-Bi₂O₃ 계 시편에서 작은 수축률을 보였는데 이는 Bi₂O₃가 고온에서 유동하여 모세관 압력에 의해 ZnO 입자간의 기공을 매우므로 ZnO 입자간의 골격은 어느 정도 유지하게 되지만 ZnO 계 고상소결의 경우는 ZnO 입자간의 직접 접촉에 의해 치밀화가 이루어지므로 수축이 심하게 생기게 되기 때문이다.

Bi₂O₃의 고온 휘발을 알아보기 위한 무게감소율을 Fig. 3에 나타내었다. Bi₂O₃는 1200°C 이후 급격한 감소율 보여 1500°C에서는 약 26%의 무게감소를 일으켰다. 이는 첨가한 Bi₂O₃의 양(23.2 wt%)보다 많은 양인데 이로써 1500°C에서는 Bi₂O₃뿐만 아니라 ZnO도 소량 휘발한다는 것을 생각할 수 있었고 이는 ZnO 계 시편의 무게감소로 확인되었다.

이런 소결온도에 의해서 뿐만 아니라 소결방법에 따라 서로 차이를 보였는데 이를 Fig. 4에 나타내었다. 직접 승온한 A, B, C mode가 계단승온한 D, E, F mode에 비해 수축률 및 무게감소가 컸으며 같은 승온과정이라 할지라도 급냉한 경우인 C, F mode에서 작은 값을 나타내었다. 이것은 소결온도뿐만 아니라 소결방법 즉 승온, 냉각, 그리고 고온에서 유지시간 등이 Bi₂O₃ 휘발 및 수축률에 영

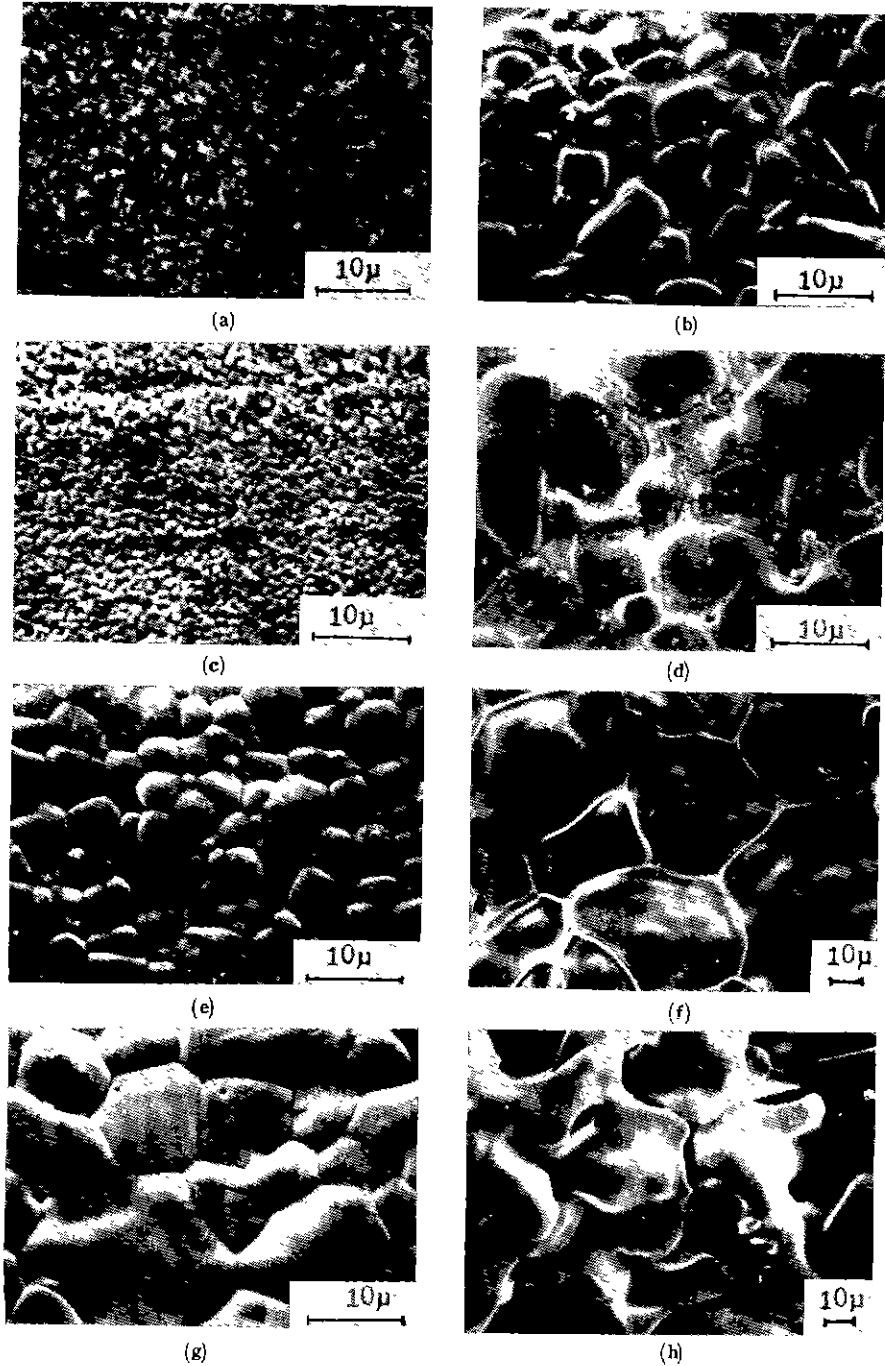


Fig. 5. Scanning electron micrographs of pure ZnO and ZnO-Bi₂O₃ ceramics sintered at various temperature.

(a, b) 850°C (c, d) 1100°C (e, f) 1300°C (g, h) 1400°C

향을 끼친다는 것을 나타낸 것이다.

3. 2 상변화

Bi₂O₃의 상변화를 알아보기 위해 X-선 회절분석한 결과 모두 α 상으로 나타났다. Bi₂O₃는 α 상외에 준안정상인 β(정방정계), γ(입방정계), 그리고 δ(입방정계)상이 존재한다.¹⁾ 소량의 Bi₂O₃를 첨가할 경우 β상이 나타났다고 Iga⁹⁾가 보고하였으며 Wong¹⁰⁾ 등은 5 mol%의 Bi₂O₃를 첨가하여 소결하였을때 각 온도에서 모두 α 상이 존재한다고 보고하여 본 결과와 잘 일치하였다. 이런 상변화는 전기적 성질을 좌우하기 때문에 Bi₂O₃의 첨가량과 소결공정은 매우 중요하다. 그리고, Levin⁷⁾ 등이 보고한 ZnO · 6 Bi₂O₃나 Safronov¹¹⁾ 등이 발표한 ZnO · 24 Bi₂O₃는 발견되지 않았다.

3. 3 미세 구조

Fig.5는 각 온도에서 소결한 ZnO 계와 ZnO-Bi₂O₃계 시편의 자유표면을 SEM으로 관찰한 사진이다. ZnO계 시편의 경우 850℃에서는 아직 소결이 진행되지 않았으며 1100℃부터 neck 형성 및 입성장이 일어나기 시작하였으나 아직 많은 기공이 존재한다. 그러나 1300℃서 부터는 치밀화가 완전히 이루어졌으며 1400℃ 이후에서는 급격한 입성장뿐만 아니라 기공의 합체도 일어났다.

또한 ZnO-Bi₂O₃계 시편도 온도에 따라 변화를 보였는데 850℃에서는 ZnO 입자가 출발원료처럼 불규칙적이고 입성장이 느리게 진행되었다. 1100℃에서는 다소 큰 입성장이 일어나기 시작하였고 1300℃ 이후에는 급격한 입성장에 의해 입자의 다형화가 일어났고 Bi₂O₃입계상은 고른 두께로 분포되어 있다. 그러나, 1400℃에서는 입계상이 존재하여야 할 입계에 큰 홈이 존재하였는데 이는 Bi₂O₃의 휘발에 의한 것임을 알 수 있었다. 이처럼 소결거동의 차이는 저융점 Bi₂O₃의 영향에 의해 생긴 것인데 ZnO계 시편의 경우 1300℃ 이후 급격한 입성장을 보이지만 Bi₂O₃가 존재할 경우는 이보다 낮은 온도인 1100℃ 이후 큰 입성장을 보여 액상 Bi₂O₃가 ZnO 입자의 성장에 기여함을 알 수 있다. 각 소결온도에서의 ZnO 입자의 평균입경을 Fig.6에 나타내었다. 이런 입경변화에 따라 나타나는 Bi₂O₃입계상의 분포를 알아보기 위해 ZnO 입자를 선택투석하고 SEM으로 관찰한 것을 Fig.7에 나타내었다. 850℃에서는 Bi₂O₃가 잘 유동되지 않아 입계상의 분포가 불규칙적이지만 1000℃ 이후 입계상의 형태가 3차원적 망목구조를 나타내기 시작하였다. 그러나, 3배위점 부근에 액상 풀(liquid pool)이 존재하여 Bi₂O₃입계상의 두께는 고르

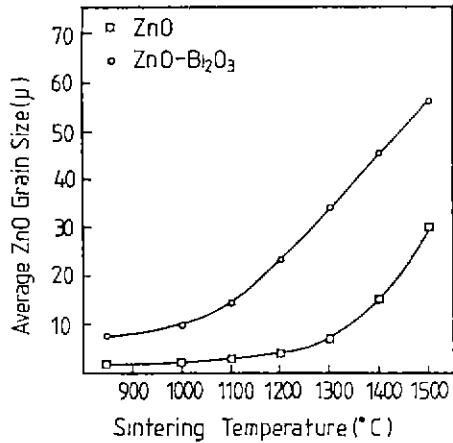


Fig.6. Average ZnO grain size of the binary ZnO-Bi₂O₃ and pure ZnO ceramics sintered at various temperature.

지 못하였다. 이는 1300℃ 이후 없어지기 시작하여 1400℃에서는 아주 균일한 두께의 입계상이 나타났으나 1500℃에서는 Bi₂O₃의 완전휘발에 의해 입계상의 형태는 볼 수 없었다. 이로써 Bi₂O₃의 입계상은 소결온도에 따른 소결거동에 의해 많은 변화를 보인다는 것을 알 수 있었다.

그리고 Fig.8은 각 소결방법에 의한 Bi₂O₃입계상의 분포를 나타낸 사진이다. 1300℃까지 직접 승온한 A, B, C mode가 계단승온한 D, E, F mode에 비해 균일한 입계상 분포를 보여주고 있다. 이는 A, B, C mode가 고온에서의 유지시간이 길어서 Bi₂O₃가 쉽게 유동할 수 있었기 때문이다. 그리고, 같은 승온방법을 가지더라도 서냉한 경우인 A와 D mode에 비해 급냉한 C와 F mode에서 균일한 분포를 보였다. 이는 급냉으로 인해 고온에서 고르게 분포된 Bi₂O₃입계상이 상온까지 유지되었기 때문이라 생각된다.

이처럼 Bi₂O₃입계상의 분포는 소결방법에 따라서 차이를 보여 직접승온 경우와 급냉한 경우에서 비교적 좋은 Bi₂O₃입계상 분포를 나타냈다.

3. 4 전기적 특성

3. 4. 1 소결온도의 영향

각 온도에서 소결한 시편의 상온비저항치를 Fig.9에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 비저항은 증가하였으나 1500℃에서는 Bi₂O₃의 완전휘발에 의해 비저항치는 떨어져 순수한 ZnO계 시편의 비저항치인 10 Ω · cm 정도이다. 이런 비저항치처럼 α 값도 온도에 따라 증가하였다.

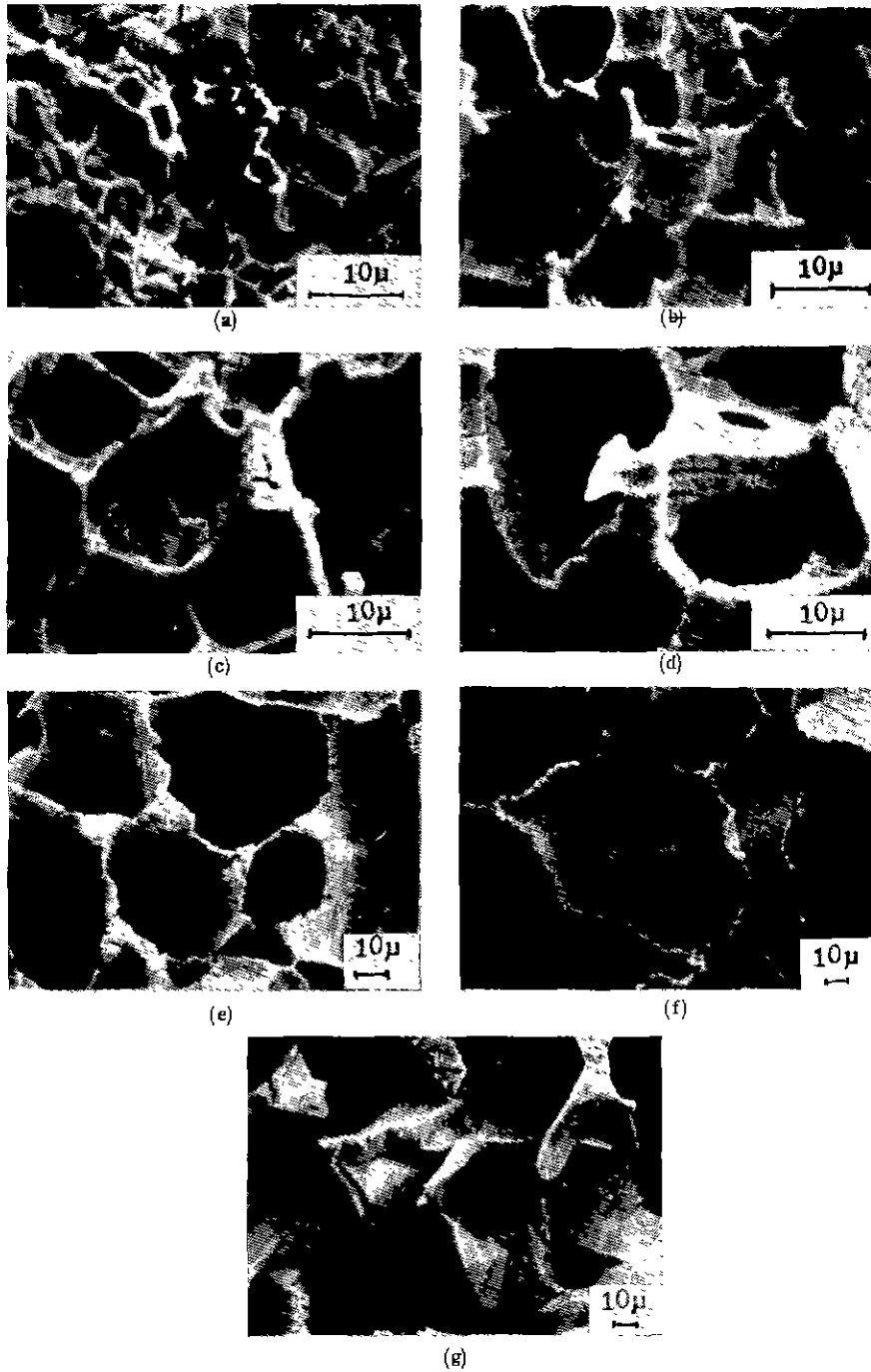


Fig.7. Scanning electron micrographs of etched surface of ZnO-Bi₂O₃ ceramics sintered at various temperature.

(a) 850°C (b) 1000°C (c) 1100°C (d) 1200°C (e) 1300°C (f) 1400°C (g) 1500°C

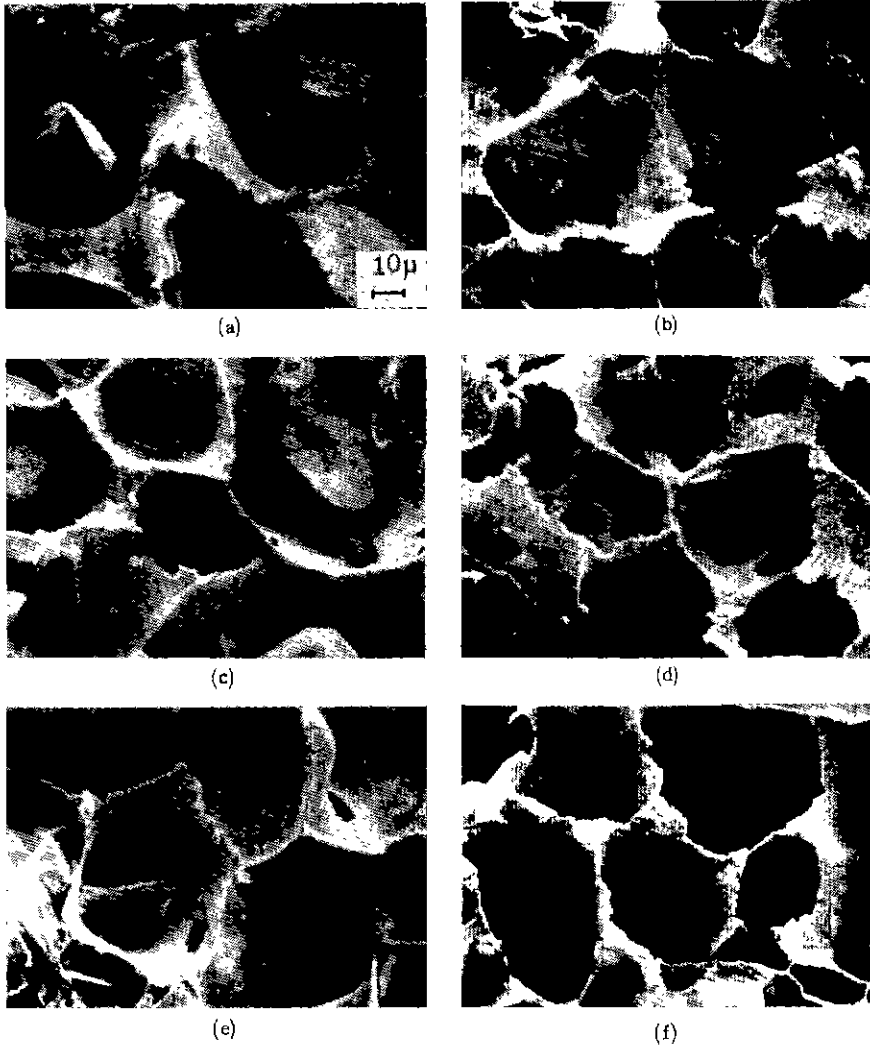


Fig. 8. Scanning electron micrographs of etched surface of ZnO-Bi₂O₃ ceramics at various sintering mode.

(a) A mode (b) D mode (c) B mode (d) E mode (e) C mode (f) F mode

Fig. 10에 나타냈듯이 1400°C에서 가장 높은 α 값을 나타냈는데 이는 Morris⁹⁾나 Matsuoka¹⁰⁾보다 높은 온도이다 이것은 Bi₂O₃의 첨가량때문인데 본 연구에서 Bi₂O₃의 고온취발을 고려하여 많은 양의 Bi₂O₃를 첨가하였기 때문이다.

Morris,⁹⁾ Matsuoka¹⁰⁾, Wong¹¹⁾연구와 Fig. 7, Fig. 9 그리고 Fig. 10을 관련시켜 고찰하면 소결온도가 낮은 경우 액상 Bi₂O₃가 ZnO 입자를 완전히 도포하지 못하고 또한 ZnO 입자가 성장하지 못해 입계갯수가 많아지므로 입

계면적당 Bi₂O₃성분이 적게되며, 소결온도가 높은 경우 입자가 크게 성장하여 입계면적당 Bi₂O₃성분이 많아질뿐만 아니라 Bi₂O₃의 유동이 활발해져 입계층 분포가 균일하게 이루어진다 이것으로 인해 고온에서 비저항과 α 값이 높은 것이며 카리스티 전압은 작은 값을 가지게 되는 것이다. 또한 바리스티 전압은 평균 ZnO 입경에 의해 한 개의 장벽당 전압을 구할 수 있는데 이는 Fig. 11에 나타내었다. 장벽전압(barrier voltage)의 식¹²⁻¹⁵⁾은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

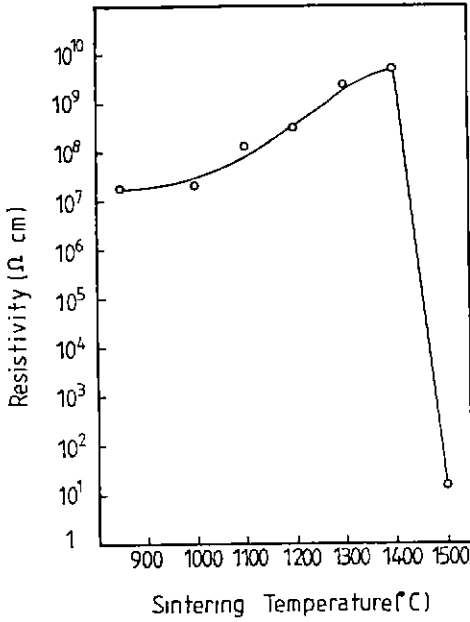


Fig. 9. Room-temperature resistivity of ZnO-Bi₂O₃ ceramics sintered at various temperature.

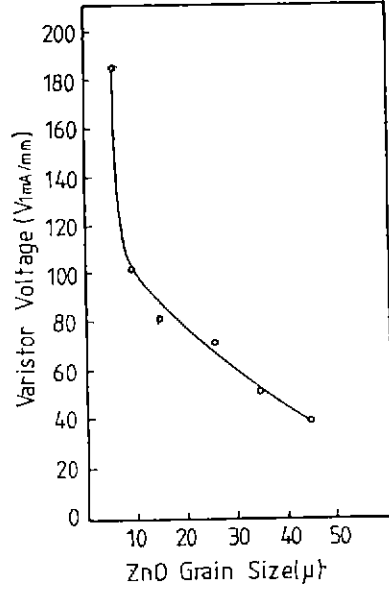


Fig. 11. Varistor voltage versus ZnO grain size.

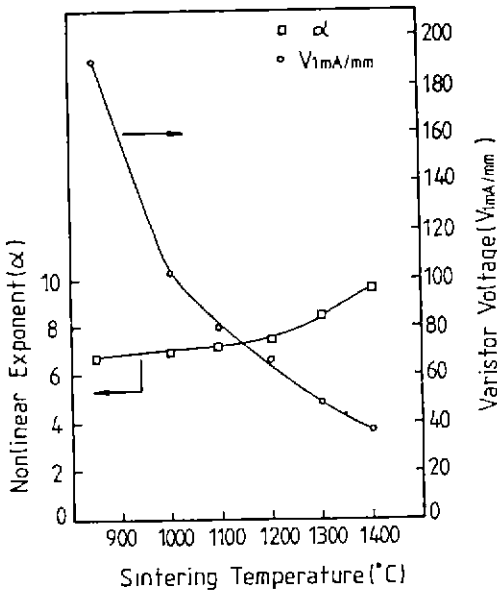


Fig. 10. Nonlinear exponent and varistor voltage of the ZnO-Bi₂O₃ ceramics sintered at various temperature.

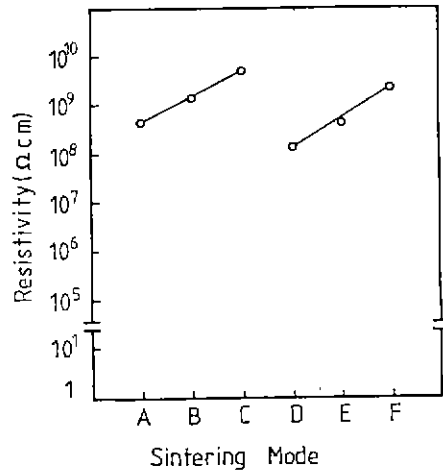


Fig. 12. Room-temperature resistivity of ZnO-Bi₂O₃ ceramics sintered at various mode.

$$V_g = V_B \cdot d \dots\dots\dots(1)$$

여기서, V_g 는 장벽전압(V), V_B 는 바리스터 전압($V_{1mA/mm}$) d 는 평균 ZnO 입경(μm)이다. 이 식을 이용한 결과 장벽전압은 약 1.5 V임을 알 수 있었다.

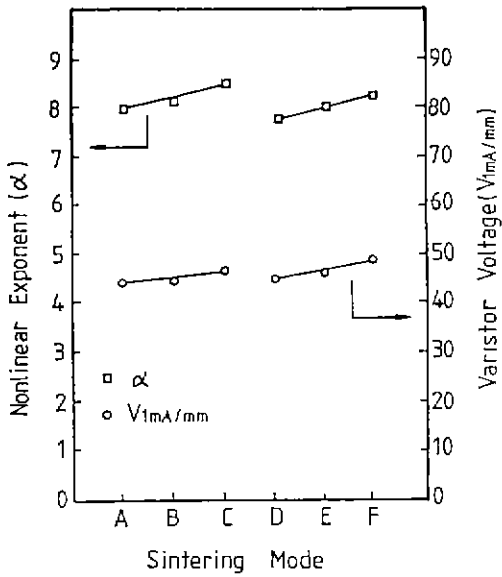


Fig.13. Nonlinear exponent and varistor voltage of the ZnO-Bi₂O₃ ceramics sintered at various sintering mode.

3. 4. 2 소결방법의 영향

각 소결방법에 따른 비저항과 α 값, 바리스터 전압을 Fig.12 와 Fig.13 에 나타내었다. 비저항치와 α 값의 경우 A, B, C mode 가 D, E, F mode 에 비해 다소 높은 값을 보였는데 이는 Fig.8 에서 보았듯이 Bi₂O₃ 입계상의 분포에 의한 것으로 생각된다. 또한, 서냉한 경우보다 급냉한 경우에서 좋은 비저항치와 α 값을 보여 미세구조와 관련이 있음을 확인할 수 있었다.

이와 달리 바리스터 전압은 고온에서 유지시간이 길었던 A, B, C mode 가 더 작은 값을 보였는데 이는 ZnO 입성장이 많이 진행되어 단위 길이당 입계의 수가 적기 때문이다. 그리고, 같은 승온과정이라 할지라도 냉각과정에 따라 변화를 보였는데 급냉한 C 와 F mode 가 다소 높은 값을 보였다. 이것 또한 급냉과정으로 인해 고온에서 유지시간이 서냉한 경우에 비해 작기때문에 ZnO 입성장이 다소 느렸기 때문이라 생각된다.

4. 결 론

소결온도와 소결방법에 의한 미세구조와 전기적 성질과의 관계를 고찰하여 본 결과는 다음과 같다.

1. ZnO 계에 비해 ZnO-Bi₂O₃계에서 큰 ZnO 입성장을 보였으며 각 경우에서 나타난 Bi₂O₃는 α 상이었다.

2. Bi₂O₃는 1300°C 이후 급격히 휘발하였고 1500°C에서는 ZnO도 일부 휘발하였으며 직접 승온하고 서냉한 경우에서 비교적 휘발량이 컸다.

3. Bi₂O₃의 휘발에도 불구하고 1400°C에서 가장 높은 비저항과 α 값을 보였는데 이는 Bi₂O₃의 유동이 활발하고 ZnO 입성장이 촉진되어 Bi₂O₃ 입계층 형성이 균일하게 되었기 때문이다.

4. 직접 승온한 경우가 재단처리한 경우에 비해 좋은 전기적 특성을 보였으며 또한 같은 승온과정이라 할지라도 급냉한 경우에서 좋은 전기적 특성을 보였다 이는 고온에서 소결시간이 길고 고온에서 가지고 있던 Bi₂O₃ 입계층 상태를 상온에 유지하였기 때문이다.

「김사의 글」

본 연구는 한국과학재단의 기초연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 柳田博明, "フラインセラミクス事典", 技報堂出版, 東京, 65-77, 468-479, (1987).
2. W.G.Morris, "Electrical Properties of ZnO-Bi₂O₃ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(7), 360-364, (1973).
3. E.Olsson, L.K.L.Falk & G.L.Dunlop, "The Microstructure of a ZnO Varistor Material", *J. Mat. Sci.*, **20**(12), 4091-4098, (1985).
4. J.Wong, "Microstructure and Phase Transformation in Highly Nonohmic Metal Oxide Varistor Ceramics", *J. Appl. Phys.*, **46**(4), 1653-1659, (1975).
5. 一ノ瀬昇, "ZnO系バリスタ材料とその應用", CMC Tech., No.13, 284-301, (1984).
6. J.Wong & W.G.Morris, "Microstructure and Phase in Nonohmic ZnO-Bi₂O₃ Ceramics", *Ceram. Bull.*, **53**(11), 816-820, (1974).
7. E.M.Levin & R.S.Roth, "Polymorphism of Bismuth Sesquioxide; 2", *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A*, **68**(2), 197-206, (1964).

8. G.M.Safronov, V.N.Batog, T.V.Stepanyuk & P.M.Fedorov, "Equilibrium Diagram of the Bismuth Oxide-Zinc Oxide System", *Russ. J. Inorg. Chem. Sci.*, **56**(7), 360-364, (1973).
9. L.Benes, V.Rambousek, M.Predota & J.Horak, "Interaction of Zinc Oxide with Bismuth Oxide", *J. Mat. Sci.*, **21**(12), 3345-3347, (1986).
10. M.Matsuoka, "Nonohmic Properties of ZnO Oxide Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**(6), 736-747, (1971).
11. J.Wong, "Sintering and Varistor Characteristics of ZnO-Bi₂O₃ Ceramics", *J. Appl. Phys.*, **51**(8), 4453-4459, (1980).
12. L.M.Levinson & H.R.Philipp, "Zinc Oxide Varistors", *Ceram. Bull.*, **65**(4), 639-646, (1986).
13. J.Wong, "Barrier Voltage Measurement in Metal Oxide Varistors", *J. Appl. Phys.*, **47**(11), 4971-4974, (1976).
14. W.G.Morris, "Physical Properties of the Electrical Barriers in Varistor", *J. Vac. Sci., Tech.*, **13**(4), 926-931, (1976).
15. P.R.Emtage, "The Physics of ZnO Oxide Varistor", *J. Appl. Phys.*, **48**(10), 4372-4384, (1977).