

ZnO-Bi₂O₃ 세라믹스의 비오姆 특성에 대한 Intergranular Layer 의 영향

김경남 · 한상목

강원대학교 재료공학과

(1989년 5월 24일 접수)

The Effects of Intergranular Layer on the Nonohmic Characteristics of ZnO-Bi₂O₃ Ceramics

Kyung-Nam Kim and Sang-Mok Han

Dept. of Material Engineering, Kangwon National Univ.

(Received May 24, 1989)

요 약

본 연구에서는 ZnO-Bi₂O₃(0.5~5 mol%) 첨가량에 따른 미세구조와 소결 분위기에 의한 전기적 영향을 조사 하였다. ZnO 입자 크기는 1200°C에서 소결할때 Bi₂O₃의 첨가와 함께 급격히 증가하였고, 첨가량이 많을 수록 감소하였다.

전기적 특성은 소결 분위기에 의해 많은 영향을 받았으며 공기보다 도가니를 이용한 소결 방법에서 더 좋은 결과를 보였다. 계산에 의해 구한 장벽 전압은 약 1.7 V 이었다.

ABSTRACT

The microstructure and electrical properties of ZnO-Bi₂O₃ system with Bi₂O₃(0.5~5 mol%) content have been investigated in relation to sintering temperature and atmosphere. The grain size of ZnO increases sharply with Bi₂O₃(0.5~5 mol%) content, but over 0.5 mol% Bi₂O₃ increased less rapidly when sintered at 1200°C.

Electrical characteristics varied with sintering atmosphere and air-sintered conditions showed comparatively lower nonlinear exponents than the double-crucible conditions. Calculated barrier voltage was about 1.7 V.

1. 서 론

ZnO 바리스터는 ZnO 에 미량의 각종 산화물(Bi₂O₃, CoO, MnO, Sb₂O₃등)을 첨가하여 소결 하므로써 높은 비직선 전류-전압 특성을 나타낸다^{1,2)}. 비오姆 성질은 경험적인 식에 의해 $I=K \cdot V^\alpha$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서 α 는 비오姆 정도를 나타내는 비직선 지수로서, 현재는 비직선 지수가 약 50 정도의 값까지 제조 되고있다¹⁾. 이와같은 ZnO 바리스터는 SiC 바리스터와 Si 제너다이오드에 비

해 높은 비직선 지수와 서지(surge) 내량이 커 주로 전압 안정화 및 전자 회로의 서지 흡수용 등에 많이 이용되고 있다³⁾.

ZnO 바리스터의 미세구조와 전도기구^{1,4)}, 각 첨가물의 역할등을 규명하고 바리스터 특성을 향상시키기 위해 많은 연구가 진행되어 오고 있다^{2,4)}. 이중 Bi₂O₃, Sb₂O₃ 및 TiO₂는 미세구조를 제어하고, 이와같은 첨가물에 의해 ZnO 바리스터의 미세구조는 ZnO 입자와 입계층을 형성하는 Bi₂O₃상⁵⁾ 및 스피넬상 등으로 이루어져 있다. Bi₂O₃ 상

은 ZnO 입자 사이에서 절연층을 형성하기 때문에 비직선 전류-전압 특성을 나타내는 중요한 상⁴⁾일 뿐만아니라 소결시에 액상 소결을 유도하여 ZnO 입성장에 영향을 준다⁵⁾. ZnO 입자 크기의 분포는 ZnO 바리스터의 입계수에 의존하는 breakdown 전압을 결정하는데 매우 중요하다. 단순히 소결 온도만을 높임으로서 ZnO 입자를 성장시킬 수 있지만 입자를 둘러 싸고 있는 Bi₂O₃의 고온 휘발에 의한 바리스터 특성의 저하가^{1,6)} 문제로 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 ZnO-Bi₂O₃계에서 입계층을 형성하는 Bi₂O₃(0.5~5 mol%)의 양을 변화시켜 ZnO 입성장과 입계의 미세구조를 관찰하고, 소결방법을 달리하여 Bi₂O₃의 고온 휘발을 제어하므로써 전기적 성질에 미치는 영향을 규명해 보고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 원료 시약은 ZnO(Junsei, G.R)와 Bi₂O₃(Janssen, G.R)였으며 시편의 제조는 Fig.1의 제조 공정에 따라 행하였다. 분말의 균일혼합을 위하여 마노 볼밀에서 10 시간동안 증류수와 함께 습식 혼합 분쇄한 후 건조하여 80 번 체를 통과 시켜 출발 원료로 하였으며, 이 분말을 1000 kg/cm²의 압력을 가하여 직경 20 mm, 두께 2.5 mm의 성형체를 만들어 소결 하였다. 소결은 ZnO-Bi₂O₃(0.5~5 mol%)계를 1200°C에서 그리고 ZnO-Bi₂O₃(5 mol%)계는 여러온도(900~1400°C)에서 각각 2 시간 동안 공기과 Fig.2와 같은 도가니 방법에 의해 서로 다른 분위기 하에서 소결 하였다.

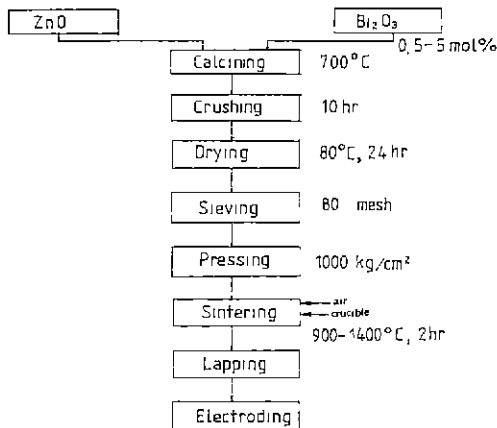


Fig.1. Flow diagram of experimental process

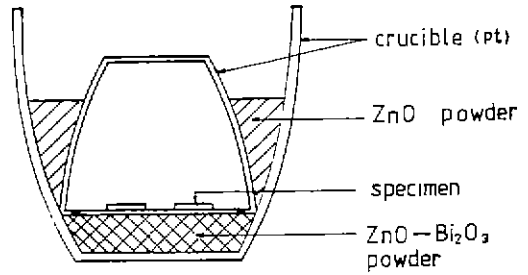


Fig.2. Schematic drawing of crucible for sintering

위와 같이 제조한 시편의 무게감소를 알아보기 위하여 소결 전후의 무게를 측정 하였으며, 미세구조를 관찰하기 위하여 시편의 파단면과 10 N-NaOH 용액에서 24 시간 동안 ZnO 입자를 선택 부식 시킨것을 SEM으로 관찰하였다⁸⁾. 또한 각 소결체의 전압-전류 특성을 알아보기 위하여 디스크상의 시편을 두께가 1 mm 가 되도록 SiC 연마프로 연마한 후, 이온 코터로 시편 양면의 중심부에 지름 10 mm 가 되도록 Au를 코팅한 후 Ag 페이스트로 리드선을 연결하여 curve tracer(최대용량 2 kV)에서 바리스터 전압(V_{1mA/mm})과 α 값(1~10 mA)을 얻었다. 이때 비직선지수(α)는 I₁=1 mA, I₂=10 mA의 dc 전류에서 α=d(log I)/d(log V)식을 이용하여 얻었으며⁷⁾ 또 Megaohmmeter를 이용하여 각 시편의 상온 비저항치를 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. Bi₂O₃의 고온 휘발

ZnO-Bi₂O₃계의 소결시 Bi₂O₃휘발에 의한 무게 감소율을 Fig.3.4에 나타내었다. ZnO-Bi₂O₃(5 mol%)계에서는 온도 증가와 함께 Bi₂O₃의 휘발에 의한 무게 감소를 보이고 있으며, 900~1100°C의 소결 온도에서는 소결방법에 의한 영향을 크게 받고 있지 않지만, 1200~1400°C의 고온 소결인 경우 소결 방법에 의하여 많은 영향을 받는다는 것을 알 수가 있었다. 1200°C 이후 급격한 무게감소를 보이며, Bi₂O₃첨가량에 의한 무게감소도 도가니에서보다 공기중에서 소결하였을 때가 크다는 것을 알 수 있다.

따라서 ZnO-Bi₂O₃계에서의 고온 소결시 ZnO 입자는 크게 성장 하지만 Bi₂O₃의 휘발에 의해 소결체의 비직선성이 저하되므로^{1,6)} 본실험에서 사용한 도가니 방법에 의해 고온소결(1200~1400°C)시 Bi₂O₃의 휘발을 약간 제어할 수 있었다.

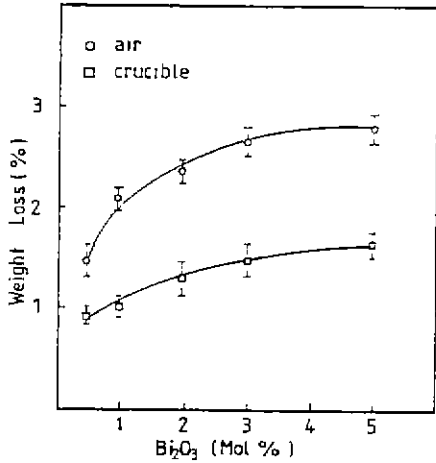


Fig. 3. Weight loss of the binary ZnO-Bi₂O₃ ceramics sintered at 1200°C

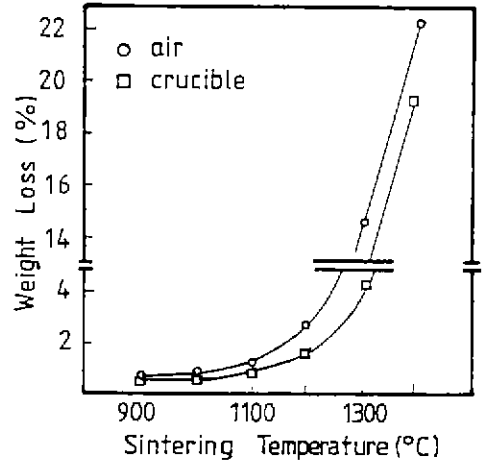
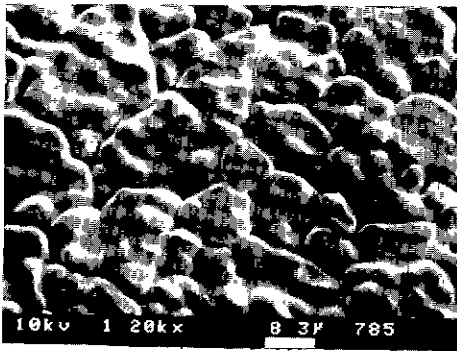


Fig. 4. Weight loss of the binary ZnO-Bi₂O₃ (5 mol%) ceramics sintered at various temperature.

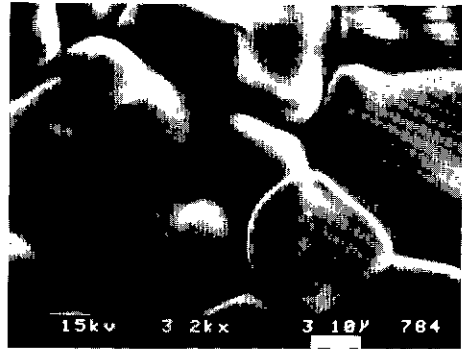
3. 2. 미세구조

Fig. 5는 ZnO-Bi₂O₃ (0.5~5 mol%) 계를 1200°C에서 2

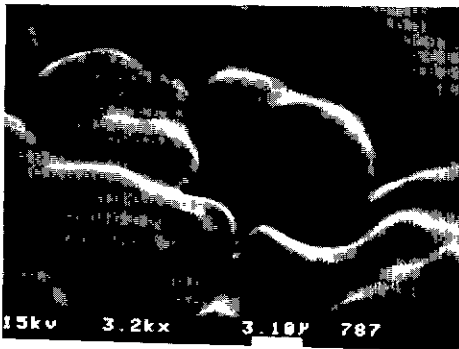
시간 소결 하였을 때 관찰한 미세구조이다. (b), (c)의 경우 고온 소결에서 액상을 유도하는 저융점 산화물인 Bi₂O₃



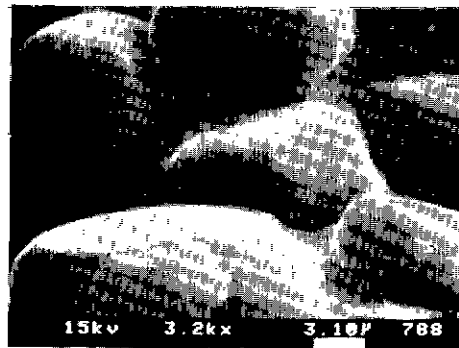
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5. Scanning electron micrographs of ZnO-Bi₂O₃ ceramics sintered at 1200°C
(a), (b) Bi₂O₃ (0.5 mol%) (c) Bi₂O₃ (1 mol%) (d) Bi₂O₃ (5 mol%)

(825°C)²⁾에 의하여 ZnO 입자가 급격히 성장하여 입자 형태가 다형화되었다. (d)의 경우는 소결이 진행됨에 따라 많은 액상이 입계에 존재하므로 액상과 고상간의 총 계면에너지를 줄이기 위해 ZnO 입자가 둥근 형태로 변화하였으며, 입자 사이는 Bi₂O₃에 의해 연속적으로 연결되어 ZnO 입자가 분리되어 있다⁹⁾. Fig. 6은 Bi₂O₃의 입계상 분포를 알아보기 위하여 ZnO 입자를 선택 부식하여 SEM으로 관찰한 것이다. (a)의 0.5 mol% Bi₂O₃ 첨가시는 ZnO 입자를 분리하고 있는 입계상의 형태를 볼 수가 없으며, (b)의 5 mol% 첨가는 고온 소결시 Bi₂O₃가 액상으로 유동하여 ZnO 입자를 연속적으로 도포하고 있음을 볼 수 있다. 이처럼 고온 소결시 Bi₂O₃의 첨가량에 의해 서로 다른 소결 거동을 보이고 있음을 알 수 있다. Fig. 7은 Bi₂O₃(0.5~5 mol%) 첨가량 및 온도에 따른 ZnO 입자의 평균 입경을 보인 것이다. Fig. 5의 미세구조에서 고찰 하였듯이 고온에서 액상을 유도하는 Bi₂O₃에 의해 온도 증가와 함께 입

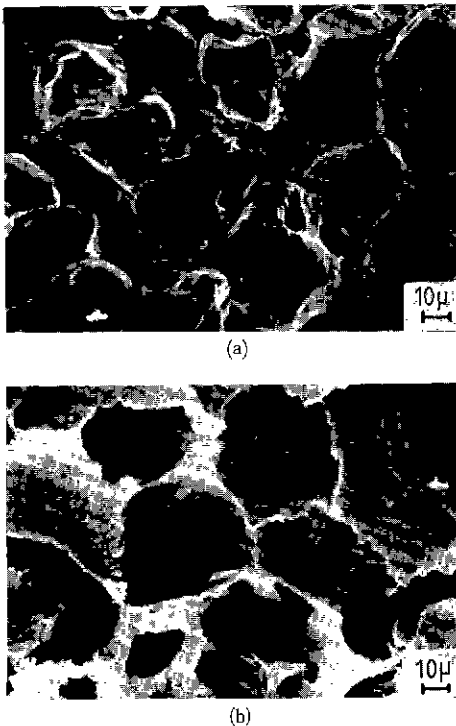


Fig. 6. Scanning electron micrographs of skeleton of ZnO-Bi₂O₃ ceramics sintered at various temperature (a) 0.5 mol% Bi₂O₃ (1200°C) (b) 5 mol% Bi₂O₃ (1300°C)

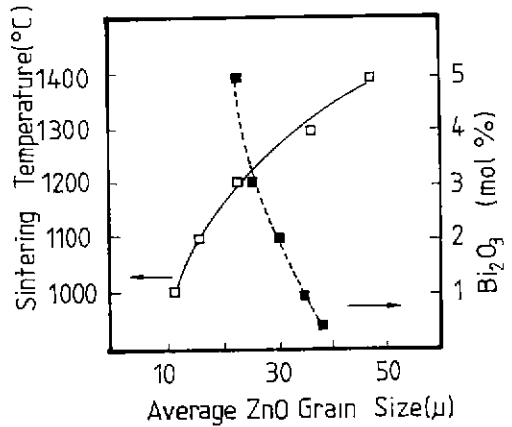


Fig. 7. Average ZnO grain size of the binary ZnO-Bi₂O₃ ceramics.

■ 0.5~5 mol% Bi₂O₃ (1200°C)
□ 5 mol% Bi₂O₃ (1000~1400°C)

계이동 속도가 활발해져 ZnO 입성장이 급격히 증가되었으나, Bi₂O₃의 첨가량이 많을수록 오히려 ZnO 입성장은 감소 하였다. 이는 Bi₂O₃ 양이 0.5 mol% 이상에서는 ZnO 입성장이 감소 한다는 Wong의 보고와 잘 일치하고 있다⁹⁾. 따라서, 고온 소결시 액상이 많을 경우 소결의 촉진 효과보다 입계폭 증가에 의한 입계 이동도의 저하 효과가 더 크게 작용 하리라는 것을 다음식으로 부터 알 수 있다. 입계 이동속도 U는

$$U = Bi \cdot Fi^{10} \dots\dots\dots (1)$$

Bi는 입계이동도, Fi는 입계 이동의 구동력

$$Bi = (Dgb/kt) \cdot (\Omega/SW)^{10} \dots\dots\dots (2)$$

여기서 Dgb는 입계확산 계수, Ω는 원자부피, S는 입계 면적, W는 입계의 폭이다. 그리고 입계이동의 구동력은 입자의 성장과 함께 입계 면적의 감소에 따르는 계면에너지의 감소인 것이다.

이 처럼 고온 소결시 Bi₂O₃의 첨가량 및 온도는 ZnO 입 성장과 입계상 분포에 많은 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

3. 3. 전기적 특성

Fig. 8은 Bi₂O₃(0.5~5 mol%) 첨가량에 따른 상온 비저항치와 비직선성지수(α)를 나타내었다. Bi₂O₃의 첨가량이 많을수록 상온 비저항치와 α 값이 증가 하였는데 이는 미세구조에서 고찰 하였던것 처럼 고온에서 Bi₂O₃가 잘

유동하여 절연층인 입계의 형성이 완전하므로 상온 비저항치와 α 값이 증가함을 알 수 있다. Fig. 9는 ZnO-Bi₂O₃ (5 mol%) 계를 여러 온도(1000~1400°C)에서 소결 하였을 때의 상온 비저항치와 α 값을 보인 것이다. 소결 온도가 낮을 때에는 절연층인 입계의 형성이 완전하지 못하므로 상온 비저항치가 낮고, 온도가 증가함에 따라 Bi₂O₃의 유동이 활발해져 입계층의 분포가 균일하게 이루어지므로 비저항치가 증가함을 볼 수 있다.

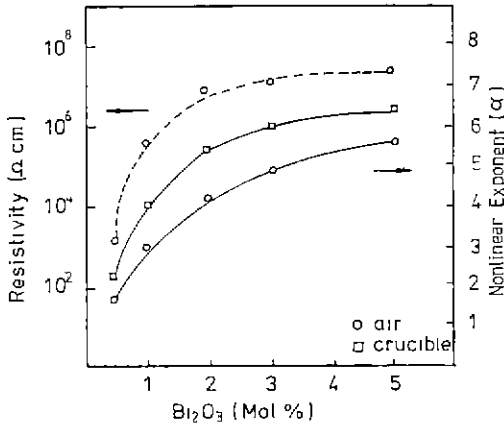


Fig. 8. Effect of Bi₂O₃ concentration in ZnO-Bi₂O₃ ceramics on dc resistivity (dot line) and on the non-linearity parameter (full line) at 1200°C

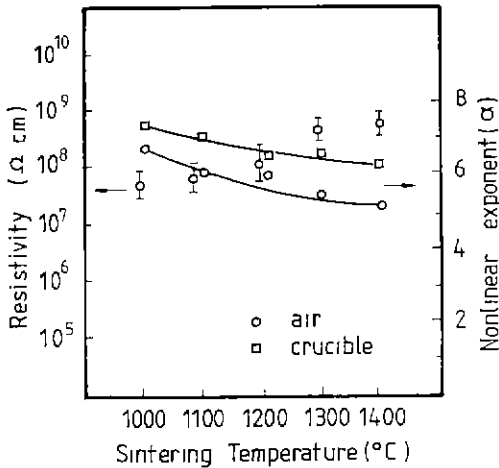


Fig. 9. Effect of various temperature in ZnO-Bi₂O₃ (5 mol%) ceramics on dc resistivity and on the non-linearity parameter

이와같이 전기적 특성은 고온 소결시(1200~1400°C) Bi₂O₃의 첨가량과 온도가 입계상 분포등에 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있었으며, Wong⁶⁾과 Matsuoka¹⁾ 등도 Bi₂O₃의 고온 휘발에 의하여 비직선성이 저하된다고 보고한 바 있다.

따라서 본 실험에서 도가니를 이용하여 Bi₂O₃의 고온 휘발을 제어한 결과 Fig. 8.9에서 처럼 공기에서 소결 한 것보다도 좋은 전기적 특성을 보였다. Fig. 10의 바리스터 전압은 온도 증가와 함께 감소하는데 이는 단위 두께당 존재하는 입계의 수가 감소하기 때문이다. 또한 각 온도에서의 장벽전압은 ZnO 평균 입자의 크기와 바리스터 전압에 의하여 다음과 같이 구할 수 있다.

$$Vg = V \cdot d / t^{(1-\alpha)} \dots\dots\dots (3)$$

Vg는 장벽 전압(V), V는 바리스터전압(V_{1mA/mm}), t는 시편의 두께, d는 평균 입경(mm)이며, 이식을 이용하여 얻은 장벽 전압은 약 1.7V임을 알 수 있다. 이렇게 계산한 장벽 전압은 실제 입계당 장벽전압에 비해 낮은 값을 보이는데 이는 전류가 양 진극 사이중 가장 적은 수의 장벽을 통과하기 때문이다. Fig. 11은 ZnO-Bi₂O₃ (5 mol%) 계를 1000°C에서 2시간 소결한 시편의 실제 전류-전압 곡선을 나타내고 있으며, Fig. 10의 바리스터 전압과도 잘 일치함을 알 수 있다.

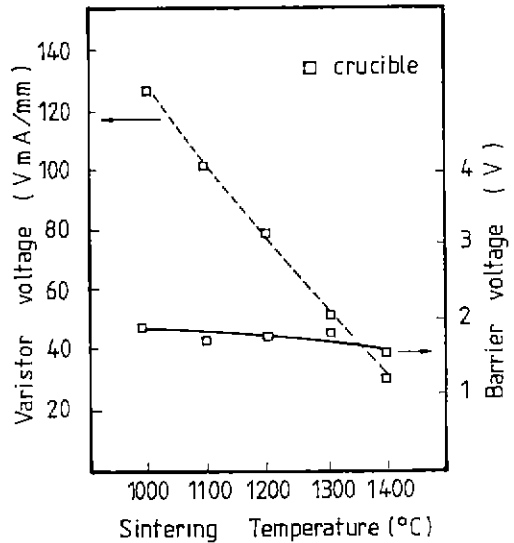


Fig. 10. Effect of various temperature in ZnO-Bi₂O₃ ceramics on varistor voltage and on the barrier voltage

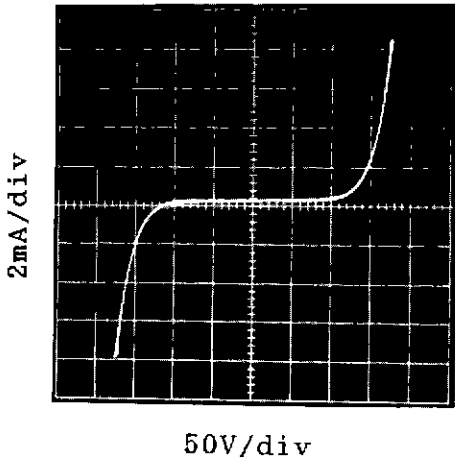


Fig. 11. Current-Voltage curve of ZnO-Bi₂O₃ ceramics sintered at 1000°C

4. 결 론

ZnO-Bi₂O₃ 계에서 Bi₂O₃ (0.5~5 mol%)의 첨가량과 소결 방법에 의한 intergranular Bi₂O₃ layer의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ZnO-Bi₂O₃계의 고온소결시 intergranular layer로서 작용하는 Bi₂O₃의 휘발을 제어하기 위하여 이중 도가니 방법을 이용한 결과 1200~1400°C에서 효과적이었다.
2. 상온 비저항과 비오姆성 지수는 1200°C에서 소결하였을때 Bi₂O₃의 첨가량이 많을수록 증가 하였으며, 바리 스티 전압은 소결 온도가 증가할수록 평균 ZnO 입경의 증가로 인해 감소하였다.
3. ZnO의 입성장은 고온(1200°C)에서 액상소결을 유도하는 Bi₂O₃에 의해 급격히 증가 하였으며, Bi₂O₃첨가량이 많을 경우는 오히려 감소하였다.
4. 비오姆 성질은 ZnO 입자가 intergranular Bi₂O₃ layer에 의해 둘러싸여 있기 때문이며, 이 성질은 공기에서 소결한 것보다 도가니를 이용하여 Bi₂O₃의 휘발을 제어 한것이 더 좋은 결과를 나타냈다.

REFERENCES

1. M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of ZnO

ceramics". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10** (6), 736-746, (1971).

2. 一ノ瀬昇, ZnO系 ハリスタ材料とその應用, *CMC Tech.*, No.13, 284-301, (1984).

3. M. Matsuoka, "Progress in Research and Development of Zinc Oxide Varistor", *Adv. Ceram.*, **1**, 290-308, (1981).

4. L. M. Levinson and H. R. Philipp, "The Physics of Metal Oxide Varistors", *J. Appl. Phys.*, **46**(3), 1332, (1975).

5. 이승주, 한상목, "ZnO-Bi₂O₃계 세라믹스의 미세구조 및 전기적 특성", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25**(6), 645-654 (1988).

6. J. Wong, "Sintering and Varistor Characteristics of ZnO-Bi₂O₃ Ceramics", *J. Appl. Phys.*, **51**(8), 4453-4459 (1980).

7. T. K. Gupta and R. L. Coble, "Sintering of ZnO ; I, Densification and Grain Growth", *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (9), 521, (1968).

8. J. Wong, "Microstructure and Phase Transformation in Highly Nonohmic Metal Oxide Varistor Ceramics", *J. Appl. Phys.*, **46** (4), 1653-1659, (1975)

9. W. G. Morris, "Electrical Properties of ZnO-Bi₂O₃ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (7), 360-364, (1973).

10. W. D. Kingery. "Introduction to ceramics", 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York, London (1976), 452-486

11. L. M. Levinson and H. R. Philipp, "Zinc Oxide Varistors", *Ceram. Bull.*, **65** (4), 639-646, (1986).

12. P. R. Emtage, "The Physics of Zinc Oxide Varistor", *J. Appl. Phys.*, **48** (10), 4372-4384, (1977).

13. J. Wong, "Barrier Voltage Measurement in Metal Oxide Varistors", *J. Appl. Phys.*, **47** (11), 4971-4974, (1976).