

저전압용 ZnO 바리스터의 기본조성에 첨가된 산화물의 영향

(Effects of Oxides Added in the Base of Low Voltage ZnO Varistors)

秦熙晶*, 馬在坪*, 白壽鉉*

(Hee Chang Jin, Jae Pyung Mah, and Su Hyon Paek)

要約

저전압용 ZnO 바리스터의 항복특성을 향상시키기 위하여 첨가산화물 및 소결조건에 따른 시편들을 제작하였다. TiO₂가 첨가될 때 항복전압이 낮아졌는데, 저전압용 기본조성에 비하여 비선형 저항은 10V/mm 정도 낮아졌으며 비선형지수는 감소하지 않았다. TiO₂, V₂O₅ 및 Cr₂O₃를 첨가한 각 시편에 대해서는 주사전자 현미경으로 미세구조를 관찰하였고, 특히 Ti의 분포를 EDS로 분석한 바 입계와 입내에서 모두 발견되었다. Si-산화물과 Sb₂O₃의 첨가는 비선형지수 및 비선형 저항을 모두 증가시켰으며, 거기에 TiO₂를 첨가하여 1250°C 내외에서 1시간 소결시킨 경우 대개 30이상의 비선형 지수와 30V/mm 정도의 실제항복전압을 갖는 저전압용 ZnO 바리스터를 제작할 수 있었다.

Abstract

To enhance the breakdown properties of low voltage-oriented ZnO varistor, samples were fabricated with additive oxides and sintering conditions. Addition of TiO₂ lowered breakdown voltage; nonlinear resistances were lowered about 10V/mm and nonlinear exponents were not lowered with respect to it with the basic composition. To the samples added TiO₂, V₂O₅, and Cr₂O₃, microstructures were observed by SEM, moreover Ti was detected at grainboundaries and within the grain by EDS. Addition of Si-oxides and Sb₂O₃ increased nonlinear exponent and also increased nonlinear resistance, by addition of TiO₂ to these samples at the sintering conditions of 1250°C and 1 hour we could fabricate low voltage-oriented ZnO varistors with nonlinear exponent of 30 or more and with real breakdown voltage of 30V/mm.

*正會員, 漢陽大學校 材料工學科

(Dept. of Materials Eng., Hanyang Univ.)

接受日字: 1989年 5月 18日

(※본 연구는 1988년도 “한국학술진흥재단 자유 공모 과제”의 연구비 지원으로 수행한 것임.)

I. 서론

1970년대 초에 Matsuoka가¹⁾ ZnO 바리스터를 처음으로 개발한 이래 General Electric Co., Matsushita Electric Co., Nippon Electric Co., Mitsubishi Electric Corp., Westinghouse R&D Center 등²⁻⁴⁾에

서 많은 연구가 행해져왔다. ZnO 바리스터는 비선형지수가 매우 크고 에너지 흡수능력도 양호하여 모회로 보호용으로 관심을 끌게 되었다.¹²⁾

또한 최근에 와서는 저전압용 소자의 발달에 따라 이들을 보호하기 위한 저전압용 바리스터의 필요성이 증대되고있다. 이에 관한 연구로서 Eda 등^{13,7)}은 2중 소결에 의한 seed grain 방법을 이용하여 ZnO 결정립 (grain)의 입도를 크게하므로써 항복전압을 낮출 수 있다고 보고하였고, 한편 백 등¹⁴⁾은 전통적인 제작방식으로 ZnO 바리스터의 기본계의 조성과 성분을 조절하여 항복전압을 낮추어 저전압용 바리스터 개발의 방법을 제시한 바 있다.

그러나 이처럼 항복전압을 낮추려는 노력은 비선형지수의 커다란 감소를 야기하여 모회로 보호라는 실용적 측면에서의 어려움이 수반되었다. 이에 본 연구에서는 저전압용 바리스터의 기본계에 주로 ZnO 결정립내에 분포될 가능성이 큰 첨가물로서 적합하다고 알려져 있는¹⁵⁾ 전이금속산화물중 양이온의 반경이 Zn²⁺ 보다 작고 3가 이상이 될 수 있는 것들을 찾아서 첨가시키고 또한 입계에 분포할 수 있는¹⁶⁾ Si-산화물과 Sb₂O₃도 각각 미량 첨가시켜 미세조직상의 분포 및 비오믹(nonohmic) 특성 등을 조사하여 비선형 특성의 증진을 기하고자 한다.

II. 실험방법

1. 시편제작

저전압용 ZnO 바리스터의 기본조성에¹⁸⁾ 미량의 산

화물을 첨가시켜 표 1 과 같은 여러가지 조성의 시편들을 제작하였다. 각 조성에 대해 10⁻⁴gm까지 정확히 칭량한 후 메틸알콜과 플라스틱 불을 담은 플라스틱 용기에 함께 넣고 2시간 혼합 후 건조시켜 분쇄한 다음 700°C에서 2시간 하소시키고 다시 분쇄하여 습식으로 6시간 혼합하였다. 이것을 충분히 건조시킨 다음 0.6ton/cm²내외의 압력을 가해 원판형의 시편을 제작하였다. 이 시편들을 전기로에 넣어 300°C/hr.의 상승속도로 1200, 1250 및 1300°C에서 각각 1시간씩 소결한 후 노냉하고 600°C에서 공냉시켜 ZnO 바리스터를 제작하였다.

2. 측정

소결한 시편을 두께가 1mm 그리고 직경이 7mm 정도로 연마하여 양 면에 실버 페이스트를 입힌 후 300°C에서 3시간 유지시켜 오믹전극을 형성시킨 다음 직류 전압을 가하여 10⁻⁹~10⁻¹A의 전류를 Keithley177 multimeter로 측정하였다. 이 결과로써 V-I plot을 하였고, 비선형지수(nonlinear exponent) α를 α=(log I₂-log I₁)/(log V₂ -log V₁)으로부터 계산하였으며, 1cm²인 면적에 1mA의 전류가 흐를 때 단위 두께당의 전압인 비선형저항(nonlinear resistance) C (V/mm)를 환산하였다.¹¹⁾

3. 미세조직 관찰 및 성분분석

I-V 특성을 측정한 시편의 한 면을 0.05μm의 Al₂O₃ 분말을 사용하여 미세연마한 후 1/500~1/1000 HClO₄ 수용액으로 30~60초 동안 에칭하여 충분히

표 1. 시편의 조성
Table 1. Composition of samples.

component notation of sample	ZnO	Bi ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	MnO ₂	additives
2M	bal.	1.0 (m/o)	1.0	0.2	
OT					TiO ₂ -0.05 (m/o)
1T					TiO ₂ -0.1
2T					TiO ₂ -0.2
V					V ₂ O ₅ -0.1
CR					Cr ₂ O ₃ -0.1
1SB					Sb ₂ O ₃ -0.1
1S ₁					SiO-0.1
1S ₂					SiO ₂ -0.1
SBT					Sb ₂ O ₃ -0.1+TiO ₂ -0.1
S ₁ T					SiO-0.1+TiO ₂ -0.1

세척하고 건조시킨 다음 Au나 Cu를 약 130Å 증착시켜 각 시편의 미세조직을 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 1000배로 관찰하였다. 또한 IT시편은 각 부위에 대해 EDS(energy dispersive spectrometer) 분석도 행하였다.

III. 결과 및 고찰

1. TiO₂, V₂O₅ 및 Cr₂O₃의 첨가

1) 비선형저항 및 비선형지수

1200°C에서 1시간 소결한 시편의 IT, V 및 CR의 C와 α값을 그림 1에 표시했다. 첨가 산화물의 효과를 알아보기 위하여 기본조성인 2M에 대한 값도 동시에 나타내었다. CR은 기본조성에 비해 C가 높게 나타나 본 연구의 방향에 부합되지 않았고 IT와 V는 C값이 40V/mm이하로 낮게 나타나서 도너(donor)로서의 작용 가능성을 보였다. 특히 IT는 2M과 비교할 때 α는 비슷하나 C가 10V/mm정도 낮아져, TiO₂가 저전압용 바리스터에 적합한 첨가물인 것을 알 수 있었다. 여기서 TiO₂의 적정 첨가량을 결정하기 위하여 1200°C에서 소결시킨 OT, IT 및 2T의 C와 α를 조사한 바 그림 2와 같았다. 그림 2에서 C값은 TiO₂의 증량에 따라 약간씩 감소하였으며 40~30V/mm의 대체로 낮은 값을 보였으나 α는 IT만이 25 이상을 나타냈다. 따라서 TiO₂의 양이 0.1m/o보다 적거나 많아지면 α가 감소하는 것을 알 수 있었다.

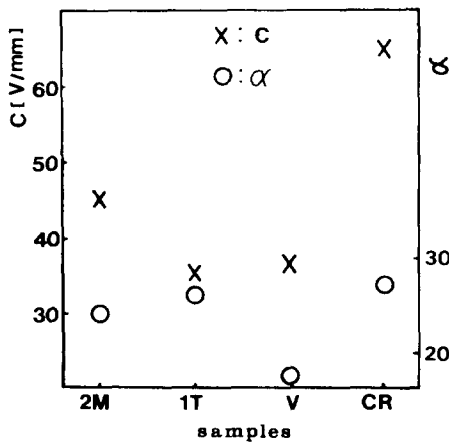


그림 1. 1200°C에서 1시간 소결시킨 2M, IT, V 및 CR 시편의 C와 α값

Fig. 1. C and α values of 2M, IT, V and CR samples sintered at 1200°C for 1hr.

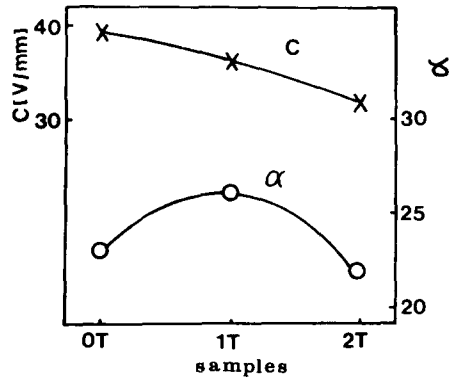


그림 2. 1200°C에서 1시간 소결시킨 T-- 시편들의 C와 α값

Fig. 2. C and α values of T--samples sintered at 1200°C for 1hr.

2) 미세조직과 성분분석

기본조성시편 2M에 대한 도너 불순물로서의 작용 가능성을 기대한 IT, V 및 CR시편의 SEM 미세조직을 2M에 관한것과 함께 그림 3(a), (b), (c) 및 (d)에 각각 나타냈다. 이 시편들의 소결온도는 1200°C였고 소결시간은 1시간이었다. 그림 3에서 CR의 경우 2M에 비해 입도가 훨씬 작은 것으로 보아, Cr₂O₃는 ZnO의 결정립계에서 결정립의 성장을 방해하여¹⁾ C값을 높힌 것으로 생각되었다. 그리고 V와 IT가 2M에 대해 입도차가 거의 없음에도 불구하고 항복전압이 저하된 것은 TiO₂와 V₂O₅가 ZnO 결정립 내부에서 도너로 작용한 사실을 뒷받침 해 주고있다.¹⁾ 그림 2에서 IT시편의 C값이 낮아짐에 따라서 α값이 감소하지 않았던 것은 Ti이 결정립 내부에서 도너로 작용하면서 입계의 상(phase) 안에서 단순한 에너지 준위를 형성할 수 있는 가능성을 제시해 주고 있다. 이는 그림 4 (a) 및 (b)에 나타낸 EDS결과로부터 확인할 수 있었다. 즉, 미량이지만 Ti은 입계와 입내 모든 부위에서 발견되었다. 한편 이 그림에 나타난 Cu와 Au는 SEM관찰을 위해 시편 표면에 증착시켰던 성분이다.

2. Si-산화물과 Sb₂O₃의 첨가

ZnO 바리스터의 입계에 존재하면서 α값 상승에 기여할 수 있다고 기대되는 Sb₂O₃, SiO 및 SiO₂를 기본조성에 각각 0.1m/o씩 첨가한 후 주요소결온도인 1250°C내외에서 1시간 소결한 경우의 α와 C값은 그림 5와 같았다. 그림 5에서 1250°C의 경우가 가장 높은 α를 보여, 본 연구에서의 적정 소결온도가 1250°C

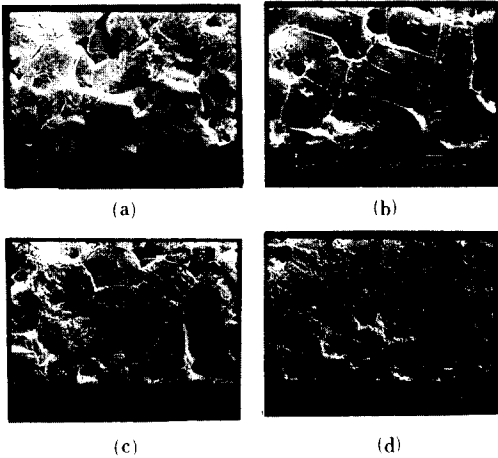


그림 3. 주사 전자현미경 사진
 (a) 2M (b) IT (c) V (d) CR
 Fig. 3. SEM micrographs.
 (a) 2M. (b) IT. (c) V. (d) CR.

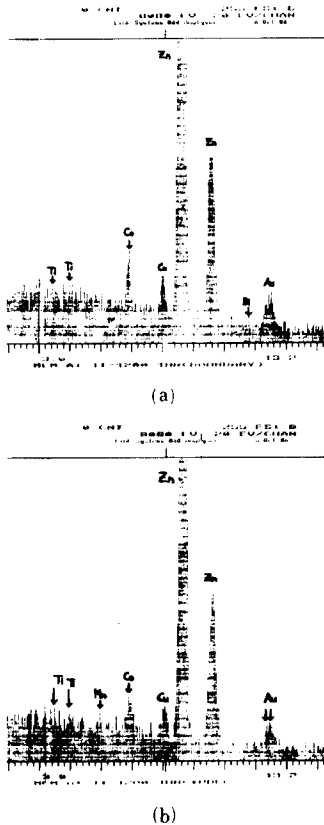


그림 4. IT의 EDS자료
 (a) 입계 영역 (b) 결정립 내부
 Fig. 4. EDS data of IT.
 (a) grainboundary region. (b) within the grain.

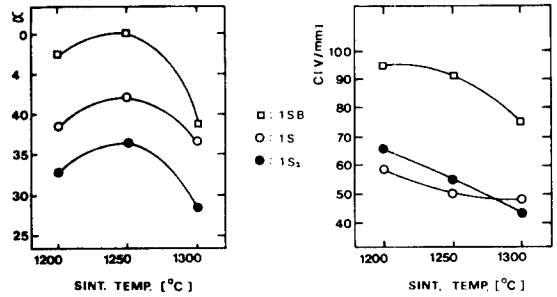


그림 5. 소결온도에 따른 ISB, IS₁, IS₂의 α 와 C 값
 Fig. 5. α and C values of ISB, IS₁, IS₂ samples with sintering temp.

로 나타났으며 따라서 1250°C 정도의 온도에서 바리스터 구조가 완성된다고 볼 수 있었고, 1300°C에서는 α 의 급격한 감소를 나타내는 것으로 보아 1300°C 정도의 소결조건에서는 barrier 상의 분해 현상이¹¹⁾ 나타난다고 생각되었다. 한편, ISB의 경우 50에 달하는 높은 α 를 보였고 C는 95~75V/mm를 나타내어 Matsuoka의 결과¹¹⁾에 비교할 때 α 값을 유지하면서 C가 40~60V/mm 낮게 나타났다. 또 Si-산화물을 첨가한 경우는 IS₁이 IS₂에 비해, 1250°C내외의 소결조건에서 높은 α 를 보였고 C는 65~50V/mm로서 대체로 비슷한 값을 나타냈다. IS₁의 α 가 보다 높게 나타나는 것은 산소결핍형 산화물인 SiO가 n-형 hopping 전도를 일으키기¹²⁾ 때문이라고 생각되었다. 또한 Carlson, Gupta 등^{6,12)}에 의하면 첨가된 Si는 입계에서 Bismuth Silicate (12Bi₂O₃, 2SiO₂)를 형성시키며 일부는 입계에 도핑된다고 하는 바, 본 연구에서의 Si-산화물 첨가로 인한 α 의 향상은 입계의 상에 Si이 개입되어 deep level을 형성한¹³⁾ 때문으로 생각된다.

3. ISB와 IS₁에 TiO₂의 첨가

앞에서의 ISB와 IS₁시편은 높은 α 와 아울러 C값 또한 크게 증가하였기 때문에 저전압용으로는 적합하지 못하다. 그래서 기본조성에 첨가되어 도너로 작용하므로써 C를 낮추는 효과를 보였던 TiO₂를 0.1m/o 씩 첨가하여 조사한 결과 그림 6과 같았다. 그림 6에서 TiO₂는 역시 α 와 C를 모두 낮추는 효과를 나타냈으며 특히 SB-형 시편의 경우 C가 40V/mm 정도 저하되었다. Ti이 격자내의 Zn자리에 대치되어 많은 전하 운반자를 방출할 때 항복전압을 낮추는 효과가 큼을 알 수 있었다. 한편 1300°C에서 소결한 SB-T는 α 가 35를 유지하면서 C가 44V/mm로 낮아졌는데

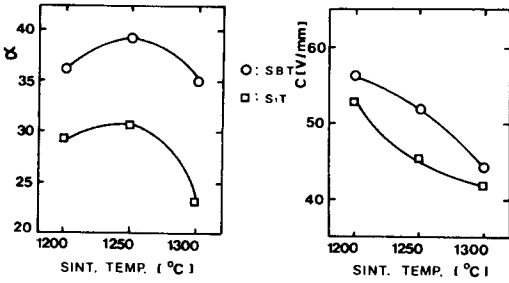


그림 6. 소결 온도에 따른 SBT와 S,T시편의 α 와 C값

Fig. 6. α and C values of SBT and S,T samples with sintering temp.

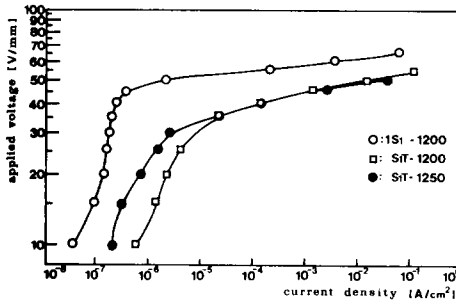


그림 7. IS₁과 S,T시편의 전압-전류 곡선
Fig. 7. V-I curves of IS₁ and S,T samples.

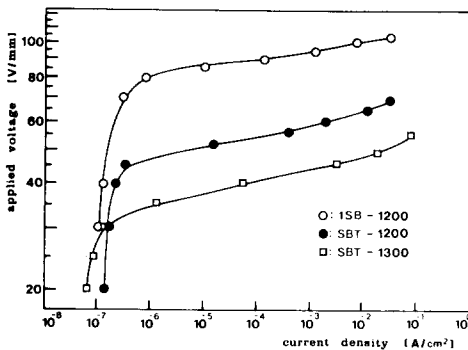


그림 8. ISB와 SBT 시편의 전압-전류 곡선
Fig. 8. V-I curves of ISB and SBT samples.

실제 항복전압(breakdown voltage)도 뒤에 나타난 그림 8에서와 같이 30V/mm정도로 매우 낮아서, SBT가 저전압용으로 개발 가치가 큰 계임을 알 수 있었

다. 또한 S,T도 1250°C에서 소결시킨 경우 α 가 30, 그리고 C가 43V/mm로 나타나 우수한 특성을 갖는 계로 생각되었다.

이와같이 우수한 특성을 갖는 시편들의 V-I 특성은 그림 7 및 그림 8과 같았다. 비교를 위해 그림 7에는 IS₁을 그림 8에는 ISB에 관한 것을 동시에 나타내었다. 그림 7과 8에서 전술한 바와 같이 TiO₂의 첨가가 항복전압을 크게 낮추는 현상인 upturn 이라 나타내지 않는 강점을 가짐을 알 수 있었다. 그리고 그림 7에 나타난 바와같이 1250°C에서 소결한 S,T시편의 실제 항복전압은 30V/mm로서 매우 낮았고 또한 SBT의 경우는 upturn이 일어나지만 누설전류(leakage current)가 거의 없는 특성이 있음을 그림 8에서 알 수 있었다.

VI. 결 론

저전압용 ZnO 바리스터의 기본조성에 TiO₂를 0.1 m/o 첨가하여 항복전압을 저하시킬 수 있었는데 이는 TiO₂가 ZnO결정립 내부에서 도너로 작용하여 나타난 현상으로 생각되었다. Si-산화물은 α 를 증가시켰고, Sb₂O₃는 α 와 C값 모두를 크게 증가시켰다. S,T와 SBT는 1250°C 내외에서 1시간 소결시켰을 때 30이상의 α 와 30V/mm정도의 실제 항복전압을 나타내어 저전압용 바리스터로서 우수한 특성을 가짐을 알 수 있었다.

參 考 文 獻

- [1] M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 6, pp. 736-746, 1971.
- [2] L.M. Levinson and H.R. Philipp, "Zinc oxide varistors-a review," *Ceramic Bulletin*, vol. 65, no. 4, pp. 639-646, 1986.
- [3] K. Eda, M. Inada, and M. Matsuoka, "Grain growth control in ZnO varistors using seed grains," *J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 2, pp. 1095-1099, 1983.
- [4] N. Shohata and J. Yoshita, "Effect of glass on non-ohmic properties of ZnO ceramic varistors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 16, no. 12, pp. 2299-2300, 1977.
- [5] K. Sato, Y. Takeda, T. Takemura, and M. Ototake, "A mechanism of degradation in leakage currents through ZnO varistors," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 12, pp. 8819-8826, 1982.

- [6] A.T. Santhanam, T.K. Gupta, and W.G. Carlson, "Microstructural evaluation of multicomponent ZnO ceramics," *ibid.*, vol. 50, no. 2, pp. 852-859, 1979.
- [7] 권오경, 마재평, 백수현, "Seed Grain 방법에 의해 제작된 ZnO 바리스터의 특성," 전자공학회 논문지, vol. 24, no. 3, pp. 852-859, 1979.
- [8] 백수현, 마재평, 진희창, "저전압용 바리스터계의 기본조성에 관한 연구," *ibid.*, vol. 24, no. 6, pp. 986-991, 1987.
- [9] M. Trontelj, D. Kolar, and V. Krasevec, "Influences of additives on varistor microstructures," *Additives and interfaces in electronic ceramics*, American Ceramic Society, Inc., pp. 107-116, 1984.
- [10] T. Miyoshi, K. Maeda, K. Takahashi, and T. Yamazaki, "Effects of dopants on the characteristics of ZnO varistors," *Grain-boundary phenomena in electronic ceramics*, American Ceramic Society, Inc., pp. 309-315, 1981.
- [11] R.C. Buchanan, "Ceramic materials for electronics," Marcel Dekker, Inc., pp. 58-59, 1986.
- [12] W.G. Carlson and T.K. Gupta, "Improved varistor nonlinearity via donor impurity doping," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 8, pp. 5746-5753, 1982. *

 著 者 紹 介



馬 在 坪 (正會員)

1955年 9月 2日生. 1980年 8月
 한양대학교 재료공학과 졸업. 1982
 年 8月 동대학원 석사과정 졸업.
 1987年 2月 동대학원 박사과정
 수료. 현재 한양대학교 공과대학
 강사. 주관심분야는 저전압용 회
 로보호용소자, 결정질 고체표면의

물리적 및 화학적 성질 등임.

秦 熙 晶 (正會員)

1964年 6月 21日生. 1986年 2月

한양대학교 재료공학과 졸업. 1988年 2月 동대학원
 석사과정 졸업. 현재 군복무중. 주관심분야는 박
 막물성 및 회로보호용 소자 등임.



白 壽 鉉 (正會員) 第26卷 第6號 參照

현재 한양대학교 재료공학과
 교수