

TiO₂ 첨가에 따른 ZnO 바리스터의 미세구조의 변화

A Variation of Microstructure in the ZnO varistor due to TiO₂ Addition

이준웅* · 이상석** · 박춘배*** · 이계호**** · 박용필*

Joon-Ung Lee · Sang-Seok Lee · Chun-Bae Park · Gae-Ho Lee

Yong-Pil Park

요 약

본 논문에서는 TiO₂ 첨가함량이 ZnO 바리스터의 미세구조에 미치는 영향에 대해 검토하였다. 실험결과, TiO₂ 첨가함량이 증가함에 따라 ZnO 결정립의 평균크기는 점차적으로 감소하였으며, 스피넬상은 증가하였다. 그리고, TiO₂ 첨가에 의해 ZnO 결정립은 불균일하게 이상형으로 거대 성장되었으며, 첨가함량 증가에 따라 거대 성장된 결정립의 크기도 증가하였다.

또한, TiO₂ 첨가함량 증가에 따라 파괴전압이 저하하였으며 이는 ZnO 입자의 평균크기가 증가하기 때문인 것을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

The effects of TiO₂ on the microstructure of ZnO varistor was examined. Observation of ZnO varistor microstructure are photospectroscopy and SEM (scanning electron microscope), and variation of phase analysis XRD.

Experimental results, the microstructural features are correlated to the breakdown voltage of ZnO varistors. And the more increased the TiO₂ contents the more decreased the mean grain size of ZnO, but the more increased the nonuniform grain size of ZnO. Also, results of XRD analysis, the more increased the TiO₂ contents the more increased the spinel structures.

1. 서 론

ZnO 바리스터는 소정의 임계전압 이하에서는 저항성이 커서 전류는 거의 흐르지 않으나, 임계전압 이상에서는 전압의 미소한 변화에 대해 저항성이 급격히 감소하여 전류가 지수함수

적으로 증가되는 비오姆성 소자이다.

ZnO 바리스터는 초기에 전압안정화 소자등과 같은 저전압 저에너지 흡수용으로 연구되었다.

그 이후, SiC 피뢰기용 바리스터가^{1,2)} 제작에 어려움이 있고, 응답속도가 지연되는 등 분

*광운대학교 전기공학과

**한국전자 통신연구소

***원광대학교 전기공학과

****전남대학교 전기공학과

제집이 야기되어 부공극 피뢰기와 같이 고전압 고에너지 흡수용 소자로 연구되었다.^{3),4)}

그러나 최근에는 반도체 소자의 이용이 급증함에 따라 이들 전자장치들을 유도뇌, 내뇌, 개폐 Surge등과 같은 저전압 고에너지 흡수용 소로의 연구에 주목되고 있다. 저전압 고에너지 흡수용으로는 시편의 기하학적인 형태에서 임계전압은 전극사이 임계면의 수에 의존하므로 시편의 두께를 얇게하거나, 입자의 크기를 성장시켜 단위두께당 임계면의 수를 감소시키는 방법으로 대별되어 연구되고 있다. 그러나 전자인 경우 제조상의 제한을 받으며, 에너지 흡수능력은 시편의 제작에 비례하므로 두께를 얇게할 경우 전극의 면적을 크게 해야하므로 소자의 크기가 커지는 단점이 있다. 후자의 경우에는 전극과 ZnO소결체 사이의 접촉에 임계장벽을 형성시키거나^{5),6)}, ZnO 와 금속산화물의 이종접합(Heterojunction)을 이용하는 방법^{7),8)}과 다층으로 제작하는 방법⁹⁾등이 제안되었으나 이들 방법은 제조공정이 복잡하고, 바리스터 임계전압을 변화시킬 수 없다는 단점이 있다. 최근에는 종자입자(Seed grain)에 의한 ZnO입자의 성장을 증가시키는 방법¹⁰⁾이 제안되고 있으나 이 방법도 ZnO입자가 불균일하게 성장되거나 누설전류가 증가되는 등의 단점이 있어, 이에 대한 다각적인 연구가 필요한 실정이다.

본 논문에서는 ZnO입자의 성장을 증가시키는 데 따라 전극사이의 임계수를 감소시켜, ZnO 바리스터의 임계전압을 저전압화하기 위해 TiO₂를 첨가하여, TiO₂가 ZnO바리스터의 미세구조에 미치는 효과에 대해 검토하였다. 미세구조의 관측은 전자주사현미경(SEM)과 광학현미경 및 X선회절시험(XRD)으로 행하였다.

2. 실험방법

1) 시편의 제작

본 실험에 사용된 시편은 그림 1과 같이 일반 세라믹 제조공정에 따라 제작하였다.

시편의 조성은 순도 99%이상의 ZnO (97-x mol%), Sb₂O₃(1 mol%), Bi₂O₃(1 mol%), CoO (0.5 mol%), MnO₂(0.5 mol%)를 기본조성으로 하고, TiO₂를 각각 x [mol%] (1, 2, 3, 4)로 첨가량에 변화를 주었다. 이들 성분의 시약을 혼합하여 750 [°C]에서 2시간 하소한 후 다시 분쇄하여 400[kg/cm²]의 압력으로 성형하였으며, 성형 시 5[wt%]의 P.V.A.를 바인더로 사용하였다. 성형된 시편은 전기로 내의 온도를 20 [°C/min]의 속도로 승온시켜 1300[°C]에서 2시간 소결한 후 상온까지 서냉하였다.

소결된 시편은 1[mm]의 두께로 연마한 후 직경 12[mm]의 표면에 Silver Paste를 도포하여 전극으로 이용하였다.

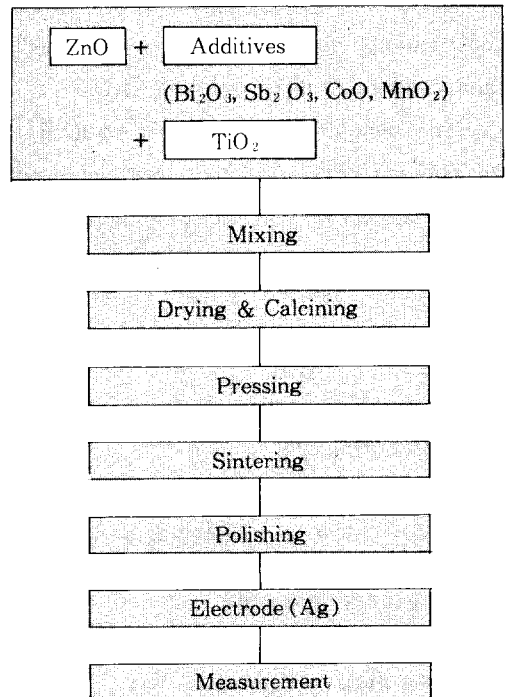
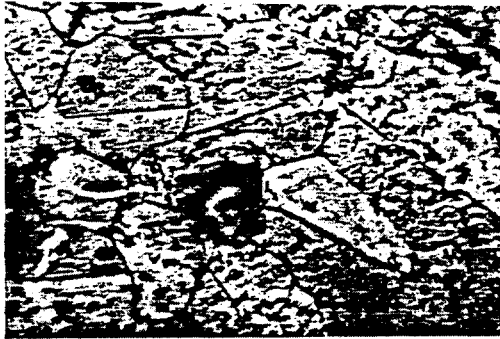


Fig.1. Sample preparation of procedure.

2) 미세 구조의 관측

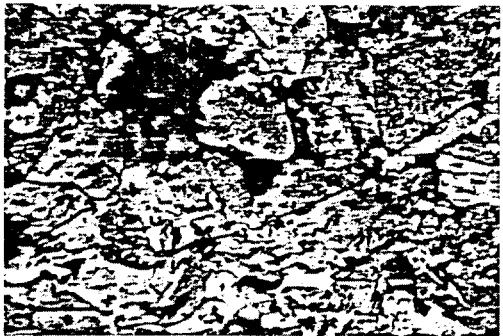
제작된 시편의 표면은 묽은 염산 (0.2mol%) 으로 30[sec]부식시킨 후 광학현미경 (Olympus BH-2)을 이용하여 270배의 배율에서 관측하였으며, 시편의 파단면은 전자주사현미경 (Akasi, SS-60)으로 500배의 배율에서



(A)



(B)



(C)

Fig. 2. Opticalmicrograph of ZnO varistors with TiO_2 contents. (A) without (B) 1mol% (C) 2mol%

관측하였다.

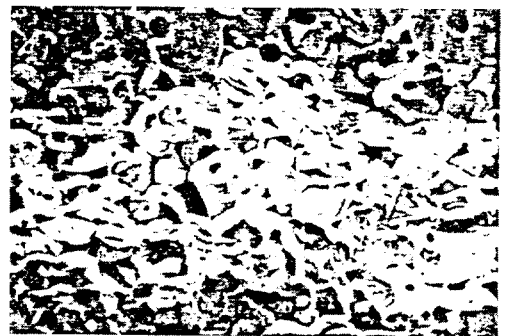
또한 TiO_2 첨가함량에 따른 각 성분원소들의 고용체 형성과 ZnO결정의 단위세포 크기를 검토하기 위하여 X선 회절분석을 하였다. 즉 30 [kV]-15[mA]의 조건에서 Cu-target와 Ni-filter를 사용하여 회절도에 나타난 피이크를



(A)



(B)



(C)

Fig. 3. Scanning electron microscope photograph of ZnO varistors with TiO_2 contents. (A) without (B) 1mol% (C) 2mol%

JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) 카드와 비교하여 생성된 고풍물의 결정상을 확인하고, Bragg식에 의해서 결정상수 값을 구하였다.

3. 실험 결과 및 검토

1) 실험결과

그림 2 는 각 TiO₂첨가 함량별로 시편의 표면을 270배의 광학현미경으로 관측한 결과이고, 그림 3 은 시편의 판단면을 1000배의 전자주사현미경으로 관측한 결과이다.

그림 2와 3에서 알 수 있듯이, TiO₂의 첨가함량이 증가함에 따라 평균입자의 크기는 감소한다.

반면에 TiO₂의 첨가함량이 증가함에 따라 불균일하게 이상성장된 입자의 크기가 커지고 있

음을 알 수 있다. 또한 ZnO입자 사이에서 관측되는 스피넬상은 TiO₂첨가함량 증가에 따라 증가하고 있음을 알 수 있다.

그림 2 에서 TiO₂첨가함량별 ZnO평균입자의 크기를 정리하면 표 1 과 같다. 한 편 그림 4 는 TiO₂첨가함량별 X선회절 시험의 결과로 ZnO의 격자상수는 $a=3.24(\text{\AA})$, $C=5.19(\text{\AA})$ 이며, Hexagonal의 결정구조를 갖고 있으므로, 이의 단위세포에 관한 식은

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2+hk+k^2)}{3a_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2} \quad \dots(\text{식1})$$

으로 주어진다.

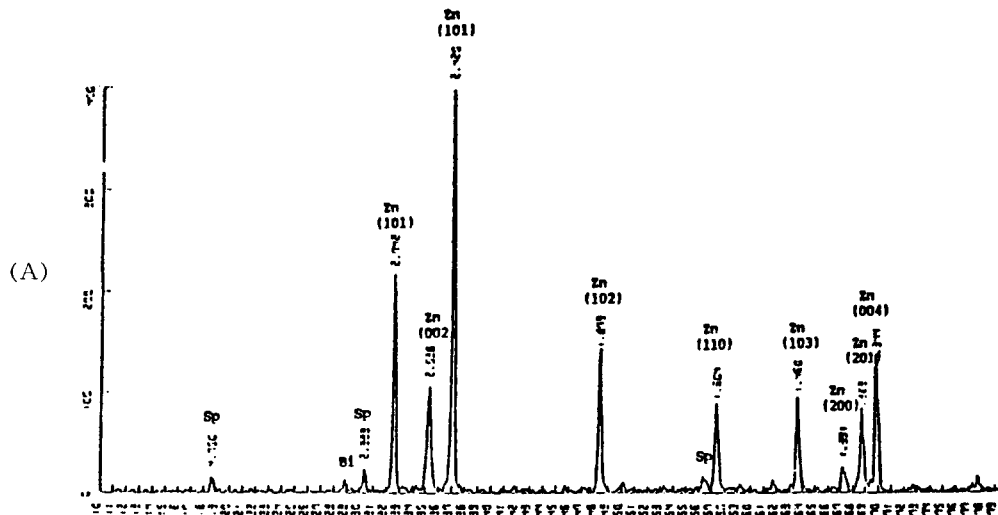
Bragg 방정식 $2d_{\text{obs}} \sin\theta = \lambda$ 로부터 ($\lambda=1.5418(\text{\AA})$) 결정면간의 거리 d의 값을 구하여 식 (1)에 대입하고, 컴퓨터를 이용하여 최소자승법으로 fitting하여 격자상수 a_0 와 c_0 를 구한결

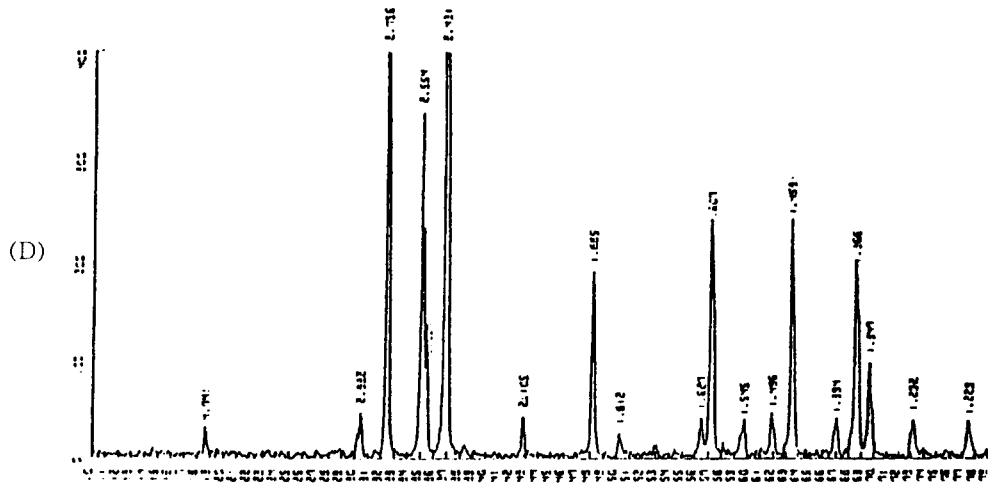
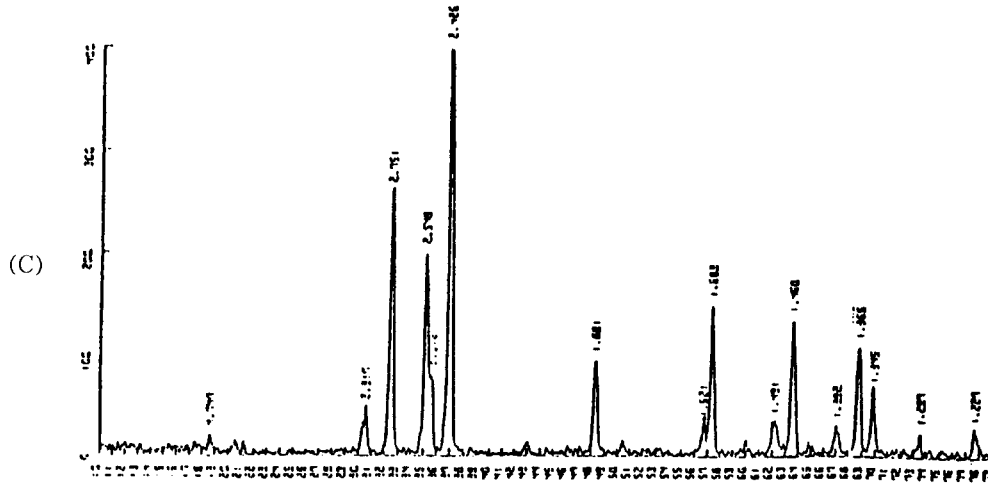
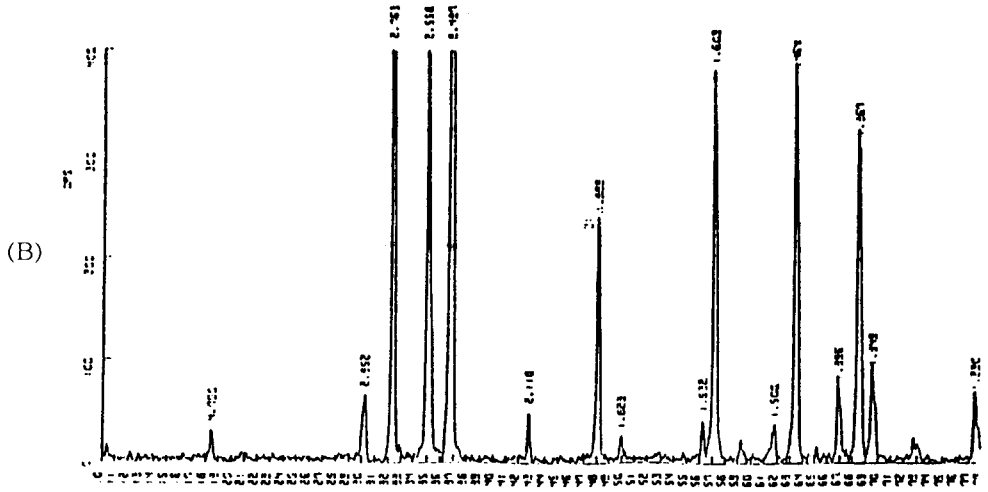
Table 1. The ZnO mean grain size with TiO₂ contents.

TiO contents [mol%]	0	1	3	4
Mean grain size [μm]	22	17	16	14

Table 2. The ZnO effective mean grain size with TiO₂ contents.

TiO ₂ contents [mol%]	0	1	2	3	4
Effective mean grain size [μm]	22	25	45	90	173





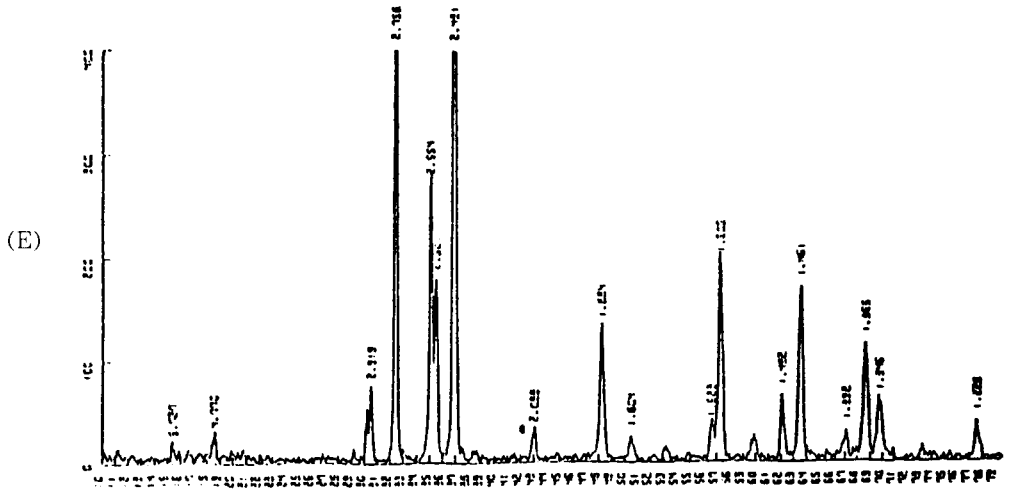


Fig. 4. XRD patterns of the ZnO varistors with TiO₂ contents. (A) without (B) 1mol% (C) 2mol% (D) 3mol% (E) 4mol% Bi:Bi₂O₃, SP:Sb₂O₃, Zn: ZnO

과는 표 3과 같다. 여기서 TiO₂의 첨가함량이 증가함에 따라 a₀와 c₀값의 증가를 보였다.

2. 실험결과에 대한 검토

일반적으로 다성분계 ZnO바리스터는 ZnO입자와 입계층, 스피넬 등의 3상으로 구성되어 있다.

ZnO 입자는 SEM의 관측에서 TiO₂의 첨가함량이 증가함에 따라 유효평균 입자의 크기는 증가하였고, 이것은 XRD에서 단위세포의 크기가 TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 증가함을 의미하며, 이는 입자의 성장에도 기여할 것으로 사료된다.

SEM 관측에서도 TiO₂첨가량이 증가함에 따라 입자의 크기가 증가하였으므로 결국, 이 실험결과는 TiO₂의 증가에 따라 단위세포의 크기

가 증가하며, 또한 입자의 크기도 증가됨을 보여주고 있다.

그 중에서 스피넬상은 시편의 조성중 Sb₂O₃를 첨가하지 않은 경우에는 관측되지 않았으며, Sb₂O₃를 첨가한 경우에만 관측됨을 보고¹⁾하여 Sb₂O₃와 밀접한 관련이 있음을 시사하였다.

그 후 많은 연구자들이 XRD와 EPMA등의 분석을 통해 스피넬상의 성분은 AB₂O₄의 형태 (Zn_{1-x}Sb_{2x}O₄ 또는 Zn(Zn_{1-x}Sb_{2x})O₄)로 존재됨이 확인되었다.^{12,13)}

한편 Trontelj등의 보고¹⁴⁾에 의하면 TiO₂를 첨가한 다성분계 ZnO 바리스터에서 TEM 과 EPMA등의 분석을 행하여

$$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZnO} \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \text{ZnO (solid)} + \text{Zn}_2\text{TiO}_4 \text{ (solid)} + (\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{ZnO}) \text{ (melt)}$$

Table 3. Lattice constant of a₀ and c₀.

TiO ₂ Contents [mol %]	0	1	2	3	4
a ₀ [Å]	3.253004	3.253298	3.253978	3.254018	3.253838
c ₀ [Å]	5.184237	5.181309	5.184432	5.185601	5.182677

화학반응에 의해 Zn_2TiO_4 의 스피넬상이 형성된다고 보고하였다.

위와같은 보고들을 고려할 때 TiO_2 의 첨가함량이 증가함에 따라 그림 2의 결과와 같이 스피넬상이 증가함을 이해할 수 있다.

한편 이와같이 형성된 스피넬상의 역할에 대해 검토하면 스피넬상의 성분은 기본 조성에 따라 다르지만, 이들의 역할은 액상소결인 경우 입자의 성장을 억제 시킨다는 점에서는 일치된 견해를 보이고 있다.^{11) 12)} 본 실험의 경우 표 1과 같이 TiO_2 첨가함량 증가에 따라 ZnO입자의 평균크기가 감소하고 있다는 것은 그림 2와 4에서와 같이 TiO_2 첨가함량 증가에 따라 스피넬상의 형성이 증가되어 ZnO입자의 성장을 억제하는 것으로 이해된다.

반면에, 표 2와 같이 TiO_2 첨가함량 증가에 따라 유효 평균 결정립의 크기는 증가하는데, 이는 TiO_2 첨가시 불균일한 미세구조를 형성하여 100~200[μm]크기의 결정립이 관측되었다는 보고와 본 실험의 경우 그림 3의 SEM 사진에서도 관측됨으로 이해할 수 있다.

한편 이 스피넬상이 ZnO바리스터의 전압-전류 특성에 미치는 영향에 대하여 검토하고자 한다.

일반적으로 스피넬상은 ZnO바리스터의 비오염성에는 중요한 역할을 하지 않는 것으로 알려져 있으며^{14) 17)} 이에 대한 전압-전류 특성과의 관계에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 그러나 Takemura 등¹⁵⁾은 다성분계 ZnO 바리스터에 Al_2O_3 를 첨가한 전기전도 연구에서, 고전류 영역에서 Al_2O_3 첨가효과가 스피넬상이 적은 곳에서는 영향이 크게 나타나고, 스피넬상이 많은 곳에서는 영향이 작게 나타나며, 저전류영역에서는 전위 장벽의 변화를 가져온다고 보고하였으며 스피넬상이 비오염성에 영향을

미침을 보고하였다.

또한 최근에 Asokan 등은 Nb_2O_5 를 첨가한 전기적 특성해석 연구에서 $Zn_3Nb_2O_8$ 스피넬상을 관측하고 스피넬상의 형성은 비직선성을 향상¹⁹⁾시키나, 너무 많으면 오히려 전기적 특성이 나쁘게 나타남을 보고하였다.²⁰⁾

한편 그림 5는 TiO_2 첨가함량에 따른 전압-전류 특성을 나타낸 것으로, TiO_2 첨가함량이 증가함에 따라 누설전류가 증가함을 보이고 있는데,²¹⁾ 이는 그림 2와 4의 스피넬상 증가에 따른 전위장벽의 감소로 확인할 수 있다.

또한 TiO_2 의 첨가함량 증가에 따라 ZnO바리스터의 임계전압이 감소함은 불균일한 이상성장형 ZnO입자의 증가로 이해될 수 있다.

즉, 바리스터의 임계전압은 단위두께당 전극

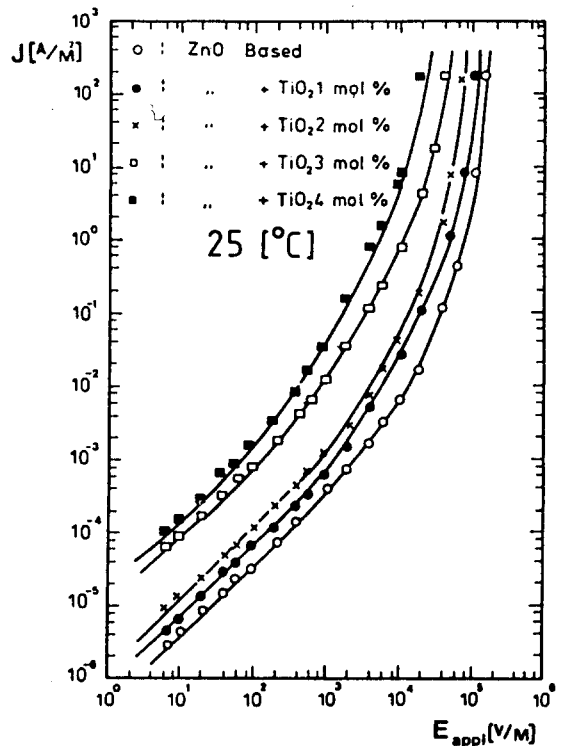


Fig. 5 Effects of TiO_2 contents on the V-I characteristics of ZnO varistor.

사이의 계면의 수에 의존하므로 ZnO입자가 국부적으로 존재하며 증가되면, 전류가 흐르는 통로는 ZnO입자가 가장 큰 곳 (계면의 수가 가장 적은곳)을 택할 것이므로 바리스터의 임계전압은 감소되는 것으로 이해될 수 있다.

4. 결 론

다성분계 ZnO바리스터에 TiO₂ 를 첨가하여 SEM과 광학현미경 및 XRD시험으로 미세구조를 관측한 결과 다음의 결론을 얻었다.

- 1) TiO₂의 첨가함량이 증가함에 따라 ZnO입자의 평균크기는 감소하였으며, 스피넬상의 형성은 증가되었다.
- 2) TiO₂의 첨가시 불균일한 이상성장형 ZnO입자가 국부적으로 존재함을 확인하였으며, TiO₂의 첨가함량이 증가함에 따라 이들 이상성장형 ZnO입자의 크기도 증가하였다.
- 3) TiO₂첨가함량 증가에 따른 누설전류의 증가는 스피넬상의 증가에 따른 전위장벽의 감소로 이해할 수 있고, 임계전압의 감소는 불균일한 이상성장형 ZnO입자 크기의 증가로 이해할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) C.J. Frosch ; *Bell Lab. Rec.*, 336.(1954)
- 2) H.F. Daniel ; *Bell Lab. Rec.*, 407.(1956)
- 3) T. Nishikori et. al., ; *Nat. Conv. Rec. of IEEJ.* 777, 1010.(1973)
- 4) m. Kobayashi et. al., ; *IEEE Trans. PAS-* 97.(4), 1149.(1978)
- 5) T. Masuyama, et. al., ; *Nat. Tech. Rep.*, 15, 216.(1969)
- 6) F.A. Selim et. al., ; *J. Appl. phys.*, 51.(1), 756.(1980)
- 7) L.F. Lou ; *Appl. phys. Lett.*, 36.(7), 570. (1980)
- 8) K. Eda ; *Symp. Grain Boundaries of Semiconductor*, 5, 381 North-Holland.(1982)
- 9) N. Shohata et. al., ; *Advances in Ceramics*, 1, *Am. Cera. Soci.*, 349.(1983)
- 10) K. Eda et. al., ; *J. Appl. phys.*, 54.(2), 1095. (1983)
- 11) J. Wong ; *J. Appl. phys.*, 46.(4), 1654. (1975)
- 12) M. Inata ; *Jpn. J. Appl. phys.*, 17.(4), 673. (1978)
- 13) M. Inata et. al., ; *Advances in Ceramics*, 7, *Am. Cera. Soci.*, 91.(1983)
- 14) L.J. Bowen et. al., ; *J. Appl. phys.*, 54.(5), 2764.(1983)
- 15) M. Trontelj et. al., ; *Advances in Ceramics*, 107.(1983)
- 16) W. Bruckner et. al., ; *Phys. Status. Solidi.*, A 59, kl, (1980)
- 17) L.M. Levinson et. al., ; *J. Appl. phys.*, 46. (3), 1332.(1975)
- 18) T. Takemura et. al., ; *Advances in Ceramics* 7, 50.(1983)
- 19) T. Asokan et. al., ; *J. Mat. Sci.*, 22, 2229. (1987)
- 20) T. Asokan et. al., ; *IEEE Tans on Elec. Insu.*, 23.(2), 279.(1988)
- 21) 이준웅 외 ; 대한전기학회 논문지 37.(7), 6, 463.(1988)

(1989년 11월 16일 접수)