

비오음 ZnO 세라믹스의 형성과정에서 스피넬의 영향

김경남 · 한상목

강원대학교 재료공학과
(1992년 1월 16일 접수)

Effects of Spinel on the Formation Process of Nonohmic ZnO Ceramics

Kyung-Nam Kim and Sang-Mok Han

Dept. of Materials Engineering, Kangwon National Univ.
(Received January 16, 1992)

요 약

ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃와 ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃계 바리스터의 소결거동과 각 첨가물의 분포 및 전기적 특성을 조사하였다. 소결과정 중(850~950°C)의 수축률 변화는 상전이(py→sp+Bi₂O₃) 과정과 관계가 있는 것으로 나타났다. 그리고 각 첨가물의 분포를 조사한 결과, Co는 시편 전체에 고르게 분포하고 있으며, Sb, Cr은 스피넬(Zn₇Sb₂O₁₂) 입자에서 대부분 분포하고 있었다. Cr₂O₃의 첨가로 임계전압이 증가하는 것은 스피넬상에 Cr₂O₃가 고용됨으로서 ZnO 입자 성장을 감소시키기 때문이었다. 임계전압 이하에서의 누수전류(80% V₆₀ μA)는 Cr₂O₃를 첨가한 조성에서 크게 나타났다.

ABSTRACT

Sintering behavior, distribution of dopant oxides and electrical properties in the ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃ and ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃ systems were studied. The linear shrinkage of ZnO varistors from 850 to 950°C was related to the decomposition reaction (py→sp+Bi₂O₃) of the pyrochlore phase. In the distribution of the dopant oxides (CoO, Sb₂O₃, Cr₂O₃), Co distributed uniformly throughout the sample, the distribution of Sb coincided with small particles (spinel phase, Zn₇Sb₂O₁₂), and Cr distributed very consistently with Sb. The increase in breakdown voltage, due to the addition of Cr₂O₃, was not only attributed to the decrease in the ZnO grain size but also to the solution of Cr₂O₃ in the spinel phase. The leakage current (80% V₆₀ μA) was increased by the addition of Cr₂O₃.

1. 서 론

ZnO 바리스터는 높은 비직선 특성과 우수한 전기적 성질을 보이고 있는 소자로서 최근 그 응용 범위가 점차 확대되고 있다¹⁾. 비직선 특성은 경험적인 식에 의해 $I = K \cdot V^\alpha$ (I : 전류, V : 전압, α : 비직선성 지수)로 나타낼 수 있으며 α값은 미량의 첨가산화물과 미세구조에 영향을 받는다. 미세구조는 ZnO입자, 스피넬(Zn₇Sb₂O₁₂) 및 입계(Bi₂O₃)상 등으로 이루어져 있다²⁾. 비직선 특성은 고온에서 Bi₂O₃가 액체 상태로 냉각 과정에 의해 ZnO의 입계에 석출되어 전위장벽을 형성함으로써 기인하는 것으로 보고되고 있다³⁾. 대부분의 연구는 입계층을 형성하는 Bi₂O₃상의 역할³⁻⁵⁾과 전위장벽의 전도기구^{2,6,7)} 등을

규명하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다.

그러나 ZnO 바리스터에서 나타나고 있는 스피넬상은 (Fig. 1에서 나타나고 있는 것처럼) 많은 양이 미세구조에서 관찰되고 있으나 그에 관한 보고는 극히 미약하다. ZnO바리스터 세라믹스에서 스피넬상의 조성은 Zn₇Sb₂O₁₂ [Zn(Zn_{4/3}Sb_{2/3})O₄]로 이와같은 상은 pyrochlore상[Bi₂(Zn_{4/3}Sb_{2/3})O₆]의 분해반응(py→sp+Bi₂O₃)에 의해 생성된다^{8,9)}. 일반적인 pyrochlore상의 구성은 A₂B₂X₇(A₂B₂X₆X')이므로 ZnO 바리스터 세라믹스에서는 A site에 Bi(III)가, B site에는 Zn(II)과 Sb(V)가 2 : 1 비율로 구조적으로 적당한 원자비에 의해 점유됨을 알 수가 있다. 이때 pyrochlore 결정에서 B site의 Zn_{4/3}Sb_{2/3}(sublattice)는 온도 증가에 의해 혼란없이 주위의 ZnO와 함께 스

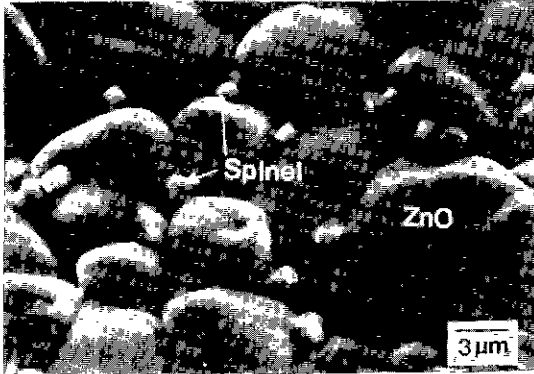


Fig. 1. SEM micrograph of the ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃ system sintered at 1250°C for 2 hr.

피넬 결정[Zn(Zn_{1/3}Sb_{2/3})O₄]으로의 전이가 가능하다고 보고하였다⁸⁾. 그러므로 전이에 따른 소결 거동은 ZnO 바리스터의 구성과정에 많은 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Wong⁹⁾과 Inada⁹⁾는 ZnO 바리스터의 형성 과정에서 pyrochlore상이 소결 온도의 증가와 함께 스피넬상과 Bi₂O₃상으로 분해되며, 이때 첨가 산화물(CoO, MnO₂, Cr₂O₃)에 의해 많은 영향을 미친다고 하였다. Kimura 등¹⁰⁾은 ZnO 바리스터의 구성에서 pyrochlore상은 치밀화를 지연시킨다고 보고하였다. 그리고 Asokan 등¹¹⁾은 스피넬상의 미세구조 특성 조사로 스피넬상이 전기적 성질에 미칠 수 있다고 하였다. 따라서 ZnO 바리스터의 구성 과정에서 상전이에 의한 소결거동 및 그에 따른 전기적 특성은 충분한 연구가 필요하다. 그러므로 과거 연구¹²⁾에서는 소결시 ZnO 바리스터의 상전이 과정과 각 상들의 미세구조 특성에 관해 보고하였다.

본 연구에서는 ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃계와 이계에 Cr₂O₃를 첨가한 조성에 대하여 각각 상전이에 따른 소결거동과 각 성분들의 분포 및 전기적 특성을 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

본 실험에서 사용된 출발조성은 각각 97.5 mol%ZnO-1.0%Bi₂O₃-0.5%CoO-1.0%Sb₂O₃계와 97.0 mol%ZnO-1.0%Bi₂O₃-0.5%CoO-1.0%Sb₂O₃-0.5%Cr₂O₃계이며, 시편의 제조는 일반적인 세라믹스 공정에 따라 행하였다. 출발원료를 700°C에서 1시간 하소한 후 분말의 균일 혼합을 위하여 마노 볼밀에서 10시간 동안 증류수와 함께 습식 혼합 분쇄한 뒤 충분히 건조하였다. 건조한 분말의 유

동성을 좋게 하기 위하여 80번체에 통과시켜 분말을 조립화(granulation)하여 출발원료로 하였다. 이 분말을 원통형 금속 몰드(φ 20 mm)에 넣고 1000 Kg/cm²의 압력을 가하여 disc 형태의 성형체를 만들어 전기로에서 승온속도 300°C/hr로 여러 온도에서 각각 2시간 동안 공기 중에서 소결하였다.

2.2. 시편특성 및 분석

위와같이 제조한 시편의 수축률은 소결전과 후의 두께와 지름의 선수축률로 정하였다. 시편의 결정상을 조사하기 위하여 XRD(Philips Co., PW1710)를 이용하였으며 측정조건은 CuKα, Ni filter를 사용하여 가속전압 30 kV, 25 mA에서 하였다.

미세구조는 소결체 표면과 절단면을 연마하여 예칭한 후 SEM(ISI-SS130)과 광학현미경을 이용하여 관찰하였다. 또한 각 첨가물의 성분 분포를 조사하기 위해 SEM/EDAX를 사용하였다.

2.3. 전기적 특성

각 소결체의 전기적 특성을 조사하기 위하여 디스크상의 시편을 두께 1 mm가 되도록 #1200의 SiC 연마지로 연마한 후 Ion coater로 시편 양면의 중심부에 지름 10 mm가 되도록 Au를 코팅한 후 Ag 페이스트로 리이드선을 연결하였다. 이와같이 만든 시편을 Curve tracer(Kikusui Electro. Co. 5082, Japan)를 이용하여 직류전압을 가하여 10 mA의 전류범위까지 측정하였다. 비직선성지수(α)는 0.1 mA(I₁)와 1 mA(I₂)의 전류범위에서 다음 식을 이용하였다.

$$\alpha = \frac{\log I_2 - \log I_1}{\log V_2 - \log V_1}$$

이때 V₁과 V₂는 전류 I₁과 I₂가 흐를 때 각각의 전압을 말한다. 그리고 누수전류(L·C : leakage current)는 80% V_{60µA}(V_{60µA} : 시편에 60 µA/cm²의 전류가 흐를 때의 전압)일 때 흐르는 전류로 하였다¹³⁾

3. 결과 및 고찰

소결과정 중(850~950°C)의 수축률 변화를 Fig. 2에 보이고 있다. 이 온도범위에서의 수축률 변화에서 볼 수 있듯이 Cr₂O₃를 첨가한 조성에서의 수축률 변화가 Cr₂O₃를 첨가하지 않은 조성보다 낮은 온도에서부터 수축을 시작하는 것을 볼 수가 있다. 이는 Table 1에서 볼 수 있듯이 액상(Bi₂O₃)의 생성이 Cr₂O₃를 첨가한 조성에서

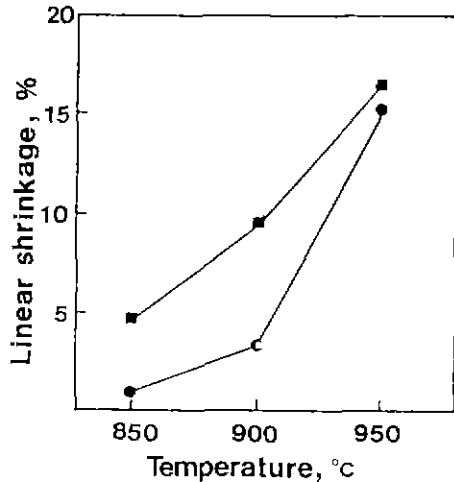


Fig. 2. Linear shrinkage of samples sintered at various temperatures. ● ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃ system, ■ ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃ system.

는 낮은 온도부터 생성됨으로서 초기에 생성하는 소량의 액상이 모세관의 작용으로 입자들을 서로 끌어 당기게 하여 입자들의 수축이 진행되어 수축이 급격히 진행되지 않는 것으로 생각되어진다.

Table 1은 여러 온도에서 소결한 시편들에 대한 (400) 스피넬상과 (201)Bi₂O₃상의 X-ray 회절강도를 (201) ZnO의 회절 강도와 비교하여 나타낸 것이다. 이 table에서 볼 수 있듯이 낮은 온도 범위에서 이미 액상(Bi₂O₃)이 Cr₂O₃를 첨가한 조성에서 많이 형성된 반면에 Cr₂O₃를 첨가하지 않은 조성에서는 아직 액상이 형성되지 않음을 볼 수 있다. 그러므로 액상의 출현은 Fig.2에서 보인 수축률의 변화와 밀접한 관련이 있는 것으로 생각되어진다.

Table 1. Peak Height Ratios[sp(Bi₂O₃)/ZnO] Determined from X-Ray Diffractogram of Samples Sintered at Various Temperatures

Temp.	S _A	S _B
	sp(Bi ₂ O ₃)	sp(Bi ₂ O ₃)
850°C	0.03(-)	0.10(0.11)
950°C	0.03(0.03)	0.25(0.52)
1250°C	0.34(0.29)	0.42(0.38)
1350°C	0.32(0.13)	0.3(0.04)

S_A: ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃,

S_B: ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃,

sp: spinel phase.

즉, 이와같은 결과는 이전 연구¹²⁾에서 보인 DTA 결과와 연구자^{8,9,10)}에 따라 소결 동안의 pyrochlore상의 분해 온도가 출발물질에 따라 각각 다르고 넓은 온도범위(800~1200°C)에서 진행된다고 보고하므로 이는 액상(Bi₂O₃)의 생성속도와 관련이 있는 것으로 생각된다. Kimura 등¹⁰⁾은 소결 과정에서 pyrochlore상은 소결의 치밀화를 지연시키고 액상(Bi₂O₃)은 촉진시킨다고 하였다. 그러므로 소결 동안의 상전이에 따른 변화는 치밀화 과정과 밀접한 관계를 가지고 있는 것으로 생각된다.

Fig.3은 1250°C에서 소결한 시편들에 대한 스피넬 입자들의 미세구조를 보여주는 것이다. 그림 (A)와 (B)에서 스피넬 입자들은 ZnO 입자들의 3(또는 4) 입경계에 개재물로서 존재하고 있는 것을 볼 수가 있으며, 일부 스피넬 입자들은 ZnO 입자의 2 입경계에 위치하고 있다. 소결 동안에 생성되는 스피넬 입자들은 Table 1에서 볼 수 있듯이 Cr₂O₃를 첨가한 조성에서 스피넬상의 회절강도가 높게 나타나므로 소결온도가 증가하여도 개재물

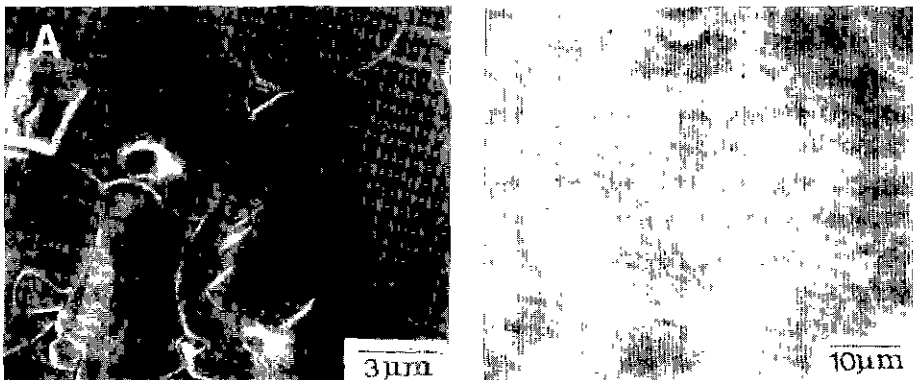


Fig. 3. Microstructures of spinel inclusions of the systems (A) ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃, (B) ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-0.5Cr₂O₃ sintered at 1250°C.

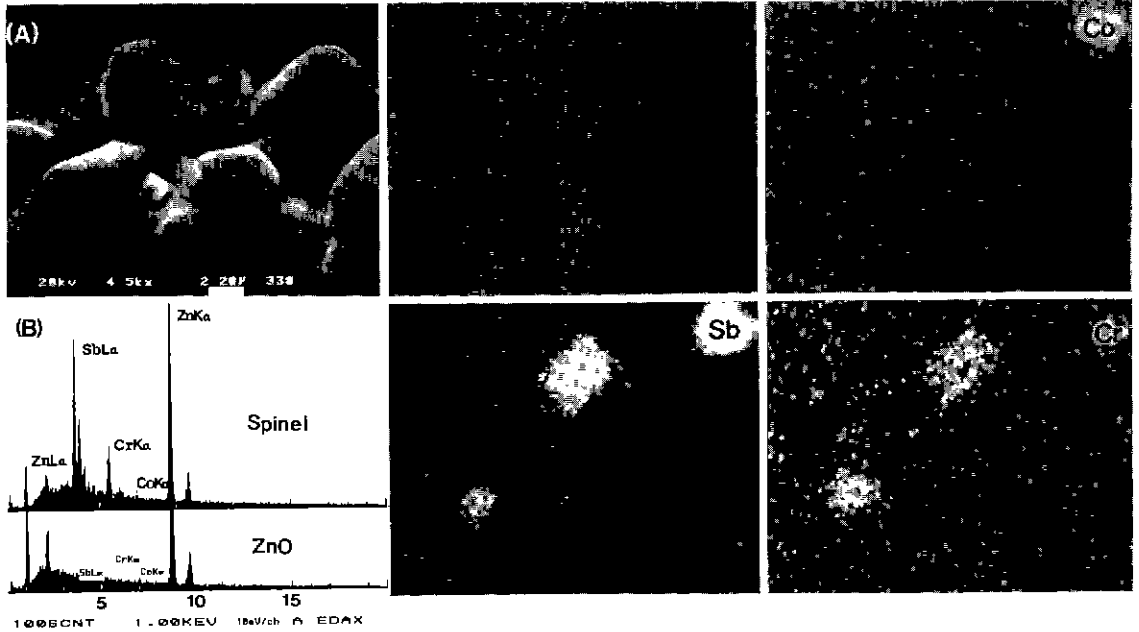


Fig. 4. (A) SEM micrograph and X-ray images of Zn, Co, Sb and Cr for ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃ system sintered at 1250°C. (B) EDAX spectra showing ZnO and spinel phase.

로서 ZnO 입자들의 입계에 형성하여 pinning 효과에 의해 입계 이동을 저지하거나 또는 입계에 편석되어 drag 효과에 의해 입계 이동을 지연시키므로 Cr₂O₃를 첨가하지 않은 조성보다 효과적으로 ZnO 입자 성장을 억제시키는 것으로 판단된다. 그 이유는 입계가 이동하기 위해서는 편석되어 있는 불순물도 따라서 확산해야 하거나 편석되어 있는 불순물을 뒤에 떨어 뜨리고 진행해야 하는데 이 두 경우 모두 더 많은 입계 이동에너지를 요구하기 때문이다. 2차상을 포함하는 산화물(Al₂O₃)의 소결에서도 이와같은 경향을 보이고 있다¹⁴⁾.

그리고 일부 작은 스피넬 입자는 입계에 효과적으로 고정되지 못하고 ZnO 입자 내부에서 나타나고 있으며, 이것은 Fig. 6의 절단면을 연마하여 광학현미경으로 조사한 미세구조에서 볼 수가 있다.

Fig. 4는 ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-Cr₂O₃계를 1250°C에서 소결한 시편의 미세구조 및 각 성분들의 분포를 보인 것이다. 미세구조는 ZnO 입자, 스피넬 입자(Zn₇Sb₂O₁₂), 입계상(Bi₂O₃)으로 구성되어 있는 것을 볼 수가 있으며, 이들의 미세구조에서 첨가된 각 성분들의 분포를 확인하기 위하여 에너지 분산형 X-선에 의하여 조성을 분석하였다. Fig. 4의 (B)는 ZnO 입자와 스피넬 입자를 분석한 결과로 Zn과 Co는 각각의 입자 모두에서 검출

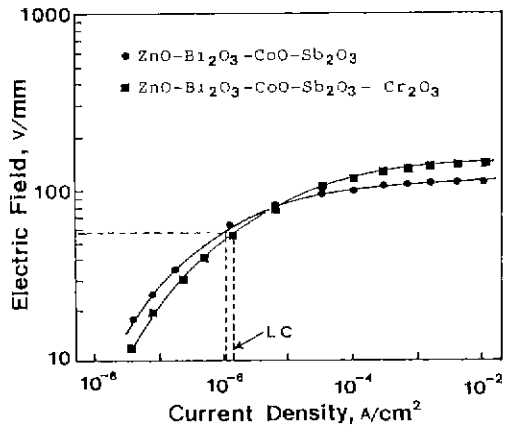


Fig. 5. Current density and electrical field characteristics of samples sintered at 1250°C.

되고 있으나 Sb와 Cr은 스피넬 입자에서만 나타나고 있다. 그리고 Fig. 4의 (A)는 시편 전체에서 각 성분들의 분포를 조사한 결과로 Co는 비교적 시편 전체에 고르게 분포하고 있는 것을 알 수 있으며, Sb, Cr은 스피넬 입자에서 대부분 분포하고 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 Sb와 Cr은 ZnO 입자에서는 전혀 관찰되지 않고 있고, 일부 Cr은 입계에서도 존재하고 있는 것을 관찰할

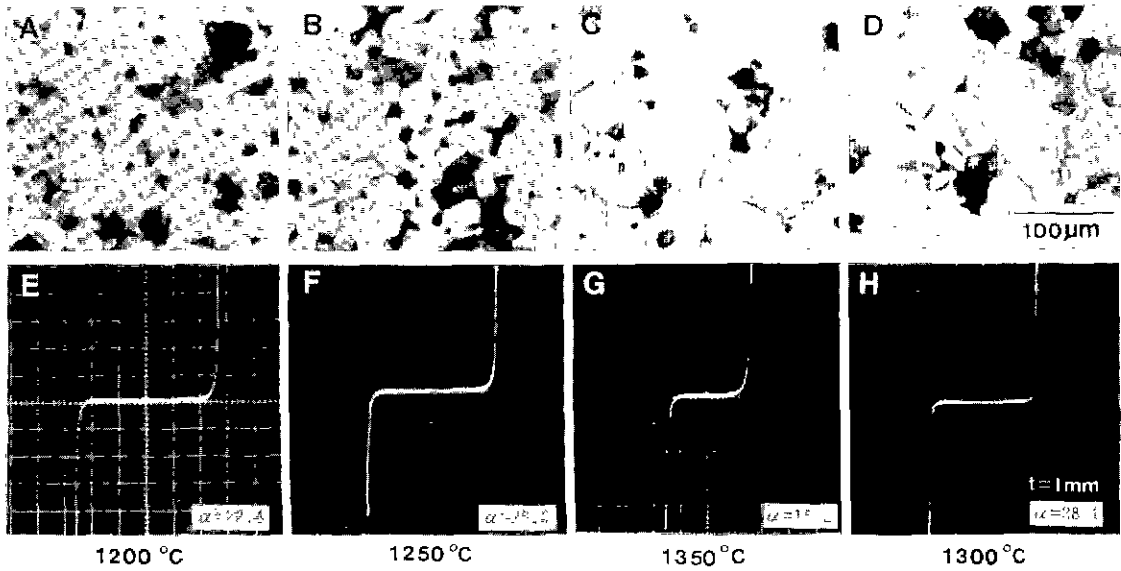


Fig. 6. Optical micrographs and I-V curve tracer (x: 50 V/div, y: 2 mA/div) of samples sintered at various temperatures. (A-C), (E-G) ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃ system, (D), (H) ZnO-Bi₂O₃-CoO-Sb₂O₃-0.5Cr₂O₃ system.

수 있었다. 입계에 석출되는 성분에 대해서는 뒤에 전기적 특성과 함께 설명하고자 한다.

1250°C에서 소결한 시편들을 상온에서 측정한 전류-전압 곡선을 Fig. 5에 나타내고 있다.

입계전압은 Cr₂O₃를 첨가한 조성에서 높은 것을 볼 수 있다. 이는 Fig. 3에서 설명한 바와 같이 소결 과정에서 형성되는 스피넬 입자들이 ZnO 입자의 성장을 억제하므로 단위 두께당의 입계수를 증가시키기 때문이다. 그리고 저전압 영역에서의 누설전류밀도(leakage current density)는 Cr₂O₃를 첨가한 조성에서 큰 것을 볼 수가 있다. 이는 Fig. 4에서 보인 바와 같이 Cr의 분포가 스피넬 입자 외에 일부 미량이 입계에 고용되어 있으므로 입계에 석출되는 결정상에 영향을 미친 것으로 사료가 된다.

Driear¹⁵⁾ 등에 의하면 Cr의 성분 분포는 스피넬 입자에 5/6가 고용되고 나머지는 입계(Bi풍부한 상)에 미량 고용되는 것으로 보고하였다. 그리고 Imai 등¹⁶⁾은 Cr₂O₃ 첨가로 입계에 석출되는 결정상(Bi₂O₃)의 격자상수 변화와 상(β, δ)변화를 보고하였다. 따라서, Cr₂O₃ 첨가한 조성이 입계전압 이하에서 누설전류가 큰 것은 Cr의 일부가 입계의 편석에 따른 영향으로 생각된다.

또한, 시편 모두 소결온도가 증가함에 따라 누설전류는 증가함을 보였으며, 이는 ZnO입자 크기의 증가로 인한 전위 장벽수의 감소와 도전면적의 증가 및 입계 장벽과 관련이 있는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 여러 온도에서 소결한 시편들의 광학현미경으로 조사한 미세구조 및 그들 시편에 대한 실제 전류-전압 특성을 나타낸 그림이다. 소결온도가 증가할수록 ZnO 결정입자의 크기가 증가하는 것을 볼 수가 있으며, 입계전압은 온도증가와 함께 감소하는 것을 볼 수가 있다. 이것은 소결온도 증가와 함께 ZnO 입자의 크기가 증가하므로 소자 양단의 단위 길이당 존재하는 입계의 수가 적게 되어 입계 장벽이 상대적으로 감소하기 때문이다.

또한, Fig. 6의 (C)에서 볼 수 있듯이 1350°C에서 소결한 시편에서의 비직선 특성의 감소는 입계에 존재하는 Bi₂O₃상의 고온 휘발^{2,17)}에 의한 것으로 생각되어진다 (Table 1 참조).

4. 결 론

이상의 실험으로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 소결과정(850~950°C) 중에서의 수축을 변화는 Cr₂O₃를 첨가한 조성이 첨가하지 않은 조성보다 서서히 진행되는 것을 볼 수가 있으며 이는 상전이 과정과 밀접한 관계를 가지고 있는 것으로 생각된다.

2. 미세구조(ZnO입자, 스피넬입자, 입계상)에서 첨가된 각 성분들의 분포를 조사한 결과 Zn과 Co는 시편 전체에 고르게 분포하고 있으며, Sb, Cr은 스피넬 입자(Zn₇Sb₂O₁₂)에서 대부분 분포하고 있고, 일부 Cr은 입

경계에 존재하는 것을 알 수 있었다.

3. 스파텔상에 Cr_2O_3 가 고용되어 ZnO 입자성장을 감소시키므로 임계전압이 증가하였다. 그리고 임계전압 이하에서의 누수전류 밀도는 Cr_2O_3 를 첨가한 조성에서 크게 나타나고 있으며, 이는 임계에 Cr의 편석으로 인한 영향으로 생각되어진다.

감사의 글

본 연구는 1990년도 한국과학재단 기초연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. L.M. Levinson, Ceramic Transactions(Advances in Varistor Technology), Vol. 3, American Ceramic Society, Westerville, Oh, 1989.
2. M. Matsuoka, "Non-ohmic Properties of ZnO Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**(6), 36-46 (1971).
3. J. Wong and W.G. Morris, "Microstructure and Phases in Nonohmic ZnO-Bi₂O₃ Ceramics," *Ceram. Bull.*, **53** (11), 16-20 (1974).
4. E. Olsson and G.L. Dunlop, "The Effect of Bi₂O₃ Content on the Microstructure and Electrical Properties of ZnO Varistor Materials," *J. Appl. Phys.*, **66**(9), 4317-4324 (1989).
5. J.P. Gambino, W.D. Kingery, G.E. Pike, L.M. Levinson and H.R. Philipp, "Effect of Heat Treatments on the Wetting Behavior of Bismuth-Rich Intergranular Phases in ZnO:Bi:Co Varistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 642-645 (1989).
6. K. Eda, "Conduction Mechanism of Non-ohmic Zinc Oxide Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **49**(5), 2964-2972 (1978).
7. G.D. Mahan, L.M. Levinson, and H.R. Philipp, "Theory of Conduction in ZnO Varistors," *J. Appl. Phys.*, **50**(4), 2799-2812 (1979).
8. J. Wong, "Microstructure and Phase Transformation in Highly Nonohmic Metal Oxide Varistor Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **46**(4), 1653-1659 (1975).
9. M. Inada, "Crystal Phases of Nonohmic ZnO Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**(1), 1-10 (1978).
10. J.H. Kim, T. Kimura, and T. Yamaguchi, "Sintering of Zinc Oxide Doped with Antimony Oxide and Bismuth Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1390-1395 (1989).
11. T. Asokan and R. Freer, "Characterization of Spinel Particles in Zinc Oxide Varistors," *J. Mat. Sci.*, **25**, 2447-2453 (1990).
12. K.N. Kim and S.M. Han, "Microstructure and Phase Transition of ZnO Varistor Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(2), 160-166 (1991).
13. Y.C. Chen, C.Y. Chen, H.Z. Chen, Y.F. Wei, and L. Wu, "The Effects of Valence States of Manganese on Electrical Properties of ZnO Varistors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(8), 1746-1752 (1991).
14. F.F. Lange and M.M. Hirlinger, "Hindrance of Grain Growth in Al₂O₃ by ZrO₂ Inclusions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(3), 164-168 (1984).
15. J.M. Driear, J.P. Guertin, T.O. Sokoly, and L.B. Hackney, "Effect of Dopant Valence State on the Microstructure of ZnO Varistors," pp. 316-330 in Advances in Ceramics, Vol. 1, American Ceramic Society, Columbus, Oh, 1981.
16. H. Kanai and M. Imai, "Effect of SiO₂ and Cr₂O₃ on the Formation Process of ZnO Varistors," *J. Mat. Sci.*, **23**, 4379-4382 (1988).
17. J. Wong, "Sintering and Varistor Characteristics of ZnO-Bi₂O₃ Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **51**(8), 4453-4459 (1980).