

## 유기화학적 방법에 의해 제조된 ZnO 바리스터의 특성

안충선 · 심영재 · 조성걸\* · 조병두

경상대학교 무기재료공학과

\*경상대학교 전자재료공학과

(1992년 1월 27일 접수)

### Characteristics of ZnO Varistors Prepared by Organic Process

Chung-Sun Ahn, Youngjae Shim, Sung Gurl Cho\* and Byung-Doo Cho

Dept. of Inorganic Materials Eng. Gyeongsang National Univ.

\*Dept. of Electronics Materials Eng. Gyeongsang National Univ.

(Received January 27, 1992)

#### 요 약

Citric acid와 ethylene glycol을 gelation 물질로 사용하는 유기화학적 방법으로 ZnO 바리스터를 제조하였다. 본 분말 제조방식에 의해 준비된 분말을 이용하여 얻은 소결 시편은 grain이 작고, 균일한 grain의 크기 분포를 가지고 있으며, grain내의 기공이 거의 없는 우수한 미세조직을 보여주고 있다. 한편 유기수지의 열분해 과정은 450°C 정도에서 완료되었으며, 하소온도를 다르게 선택하여도 이후의 소결 및 전류-전압 특성에는 변화가 없었다. 본 실험에 사용한 유기화학적 방법의 장점은 극미 첨가량의 균일한 혼합이 가능한 점으로, 바리스터의 pulse 반응 특성에 영향을 주는 ppm 단위의 Li 또는 In의 효과를 관찰할 수 있는 방법으로 아주 효과적이라 생각된다.

#### ABSTRACT

ZnO varistors were prepared by the organochemical method which used citric acid and ethylene glycol as gelling agents. The microstructure of the sintered specimens exhibited small grains, uniform grain size distribution, and few intragranular pores. Thermal decomposition of the organic resin formed during the powder preparation process was completed around 450°C. No significant changes were observed in microstructure and current-voltage characteristic with respect to calcination temperatures. A major advantage of the organochemical method used in this experiment is a possible uniform mixing of trace amounts of dopants. Therefore, this powder preparation method seems promising in investigating the effect of Li or In ion, which is added in ppm level to ZnO varistors, on the pulse response characteristic.

#### 1. 서 론

ZnO 바리스터는 ZnO와 소량의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화물로서 이루어진 다결정질의 반도체성 요입체이며<sup>1)</sup> back-to-back Zener diode와 유사한 비직선형의 전류-전압 특성을 갖는다<sup>2)</sup>. 바리스터는 일정한 전압 이상에서는 작은 전압 변화에 대한 전류의 변화가 아주 크기 때문에 급격한 전압의 변화에 대한 대처 능력이 좋아 전기회로를 보호하는 device로 널리 사용되고 있다.

ZnO 바리스터는 직류와 교류에 대한 여러가지 전기

적인 특성을 갖고 있으며, 가장 중요한 특성인 비직선 전류-전압 특성은  $I=kV^\alpha$ 의 경험식으로 표시할 수 있다. 여기서  $\alpha$ 는 비직선형 계수로 전압에 따라 변한다. ZnO 바리스터의 전류-전압 특성은 3가지 영역, 즉 누설(pre-breakdown), 항복(breakdown), 그리고 upturn 영역을 갖는다. 일반적인 바리스터의 항복영역에서  $\alpha$ 값은 25~50 정도의 값을 갖는다<sup>3,4)</sup>. ZnO 바리스터의 항복영역의 전압 수준은 전극 사이에 존재하는 입계(grain boundary)의 수에 의해 결정된다. 즉, 입계 한개당 약 2~3 volt의 항복영역의 전압 수준이 생성되므로<sup>5)</sup> 전극 사이의 입계수를 조절하므로써 수 volt를 사용하는 집적

회로부터 수천 volt 사용 범위의 피뢰기용으로까지 사용할 수 있다. Grain의 크기는 통상  $Sb_2O_3$ 와  $TiO_2$ 를 첨가하여 조절하는데, 전자는 grain의 크기를 작게 하고 후자는 grain의 크기를 증가시키는데 사용된다.

ZnO 바리스터의 전기적인 특성은 grain의 크기, grain의 균질성, 입계 주위의  $Bi_2O_3$  액상 존재량, 그리고 소량의 전이금속 산화물에 의하여 n-형 반도체성을 갖는 ZnO grain의 결합화학에 의해 지배를 받는다. 일반적인 산화물 혼합방법에 의하여 ZnO 바리스터를 제조할 경우, 산화물 혼합시 발생할 수 있는 단점인 출발원료에 존재하는 불순물, 혼합의 불균질성 및 혼합시 불순물의 유입에 의한 구조의 불균질성, 입계에 도포되는 액상의 두께의 변화, 특히 극미량 첨가물의 균질한 혼합 등의 문제점들이 있다. 특히  $Li_2O$  또는  $In_2O_3$ 를 수 내지 수십 ppm 첨가하면 바리스터의 비직선 계수 및 pulse 반응 특성에 큰 영향이 있다는 연구결과가 제시되고 있다<sup>2)</sup>. 따라서 본 연구에서는 첨가제의 정확한 첨가 및 균일한 분포, 불순물의 유입을 피하기 위하여 유기화학적 방법의 하나인 Pechini 공정<sup>6,7)</sup>으로 ZnO 바리스터를 제조하여 grain 크기의 조절 및 grain 크기의 균일성, 그리고 grain 내부의 기공 억제 및 밀도를 증진시키고자 하였다. 저자들이 아는 바, Pechini 공정을 이용하여 ZnO를 제조한 논문은 발표된 것이 없다. 한편 Pechini 공정중 산화물 형성시 까지의 분말의 변화과정과 산화물을 얻을 때의 하소조건 및 하소 후 분말 특성도 함께 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분말 제조 및 시편 준비

본 실험에 사용한 바리스터 조성은 3성분계로서 99.0 mol% ZnO, 0.5 mol%  $Bi_2O_3$ , 그리고 0.5 mol%  $MnO_2$ 이다. 먼저  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  및  $MnCO_3$  분말을 각각 별개의 비이커에 칭량하고 적당량의 citric acid, ethylene glycol 및 물을 가한 뒤 교반하여 세개의 맑은 organic 용액을 제조하였다. Citric acid와 ethylene glycol은 첨가한 금속이온과 coordination compound를 형성하며, 가열 과정에서 gel을 형성한다.  $MnCO_3$ 는 열을 가하여도 잘 용해되지 않으므로 소량의 질산을 첨가하여 용액을 준비하였다. 이 세가지 용액을 1리터 비이커에 옮긴 뒤 충분히 교반하여 최종의 금속염을 함유한 organic 용액을 만들었다. 각각의 용액 제조시 사용한 금속염, citric acid, ethylene glycol 및 물의 양은 Table 1에 제시하였다. 용액중 함유된 금속 양이온은 1 mole, citric acid는 0.7 mole, ethylene glycol은 2.3 mole, 물은 220

**Table 1.** Solution Preparation Conditions for Each Component of ZnO varistor

Metal salt	citric acid	ethylene glycol	water
0.99 mol $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	120 g	80 ml	100 ml
0.005 mol $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	20 g	40 ml	60 ml
0.005 mol $MnCO_3$	30 g	40 ml	60 ml

ml이었다. 본 실험에서는 미국 Aldrich사의 ACS grade 시약을 사용하였다. 다음 온도를 균일하게 유지하기 위하여 200 ml 정도 용액을 담은 비이커를 양면으로 감싼 후 hot plate에 올려놓고 가열하며 천천히 교반하였다. 유기물질 및 물이 증발함에 따라 점성이 높아져서 더 이상 교반이 힘들 때 교반 및 가열을 중지하였다. 이때 용액은 갈색의 수지상으로 변화하였다. 수지상으로 변환 용액을 200°C로 유지된 건조기에서 3시간 가열 후, 막자사발로 가볍게 분쇄를 하였다. 분쇄를 한 후 100 mesh체를 통과한 분말을 다음 처리 공정에 이용하였다.

분말은 450°C에서 3시간 하소하였으며, 응집을 분쇄하기 위하여 polystyrene 병에 분말, 알코올, 지르코니아 불을 넣고 24시간 불 밀을 행하였다. 불 밀한 slurry는 건조 후, 막자사발로 가볍게 분쇄하고 100 mesh체를 통과시킨 다음, 500°C, 600°C, 그리고 700°C에서 3시간 2차 하소하였다. 하소한 분말에 PVA 용액을 0.2 wt% 첨가한 후, 13.5 MPa의 압력으로 성형한 직경 15 mm의 pellet를 1150°C에서 3시간 소결하였다. 소결이 끝난 시편은 약 1 mm 정도의 두께로 양면을 연마한 후, 초음파 세척기로 세척, 건조하고 진공증착기를 사용하여 직경 약 10 mm의 Al 전극을 증착하였다. TAAB사의 2성분계 silver epoxy를 이용하여 연결선을 시편에 부착하고 전류-전압 특성을 관찰하였다.

### 2.2. 분말 및 소결시편의 특성 측정

200°C에서 얻어진 분말을 50°C 간격으로 450°C까지 열처리를 하여 Rigaku사의 X-선 회절 장치와, Perkin-Elmer사의 FTIR을 사용하여 산화물로의 변화과정을 관찰하였다. 또한 200°C에서 얻어진 분말의 무게감량과 열변화를 Rigaku사의 DTA/TGA 분석기를 사용하여 승온속도 5°C/min로 상온에서 500°C까지 관찰하였다.

시편의 전류-전압 특성은 dc voltage source(Keithley, model 230)를 사용하여 시편에 전압을 1 volt에서 100 volt까지 분당 1 volt씩 증가하면서 연속적으로 부가한 후 multimeter(Keithley, model 619)를 사용하여 전류를 측정하였다. 비직선계수는 측정된 전류-전압 곡선으로부터

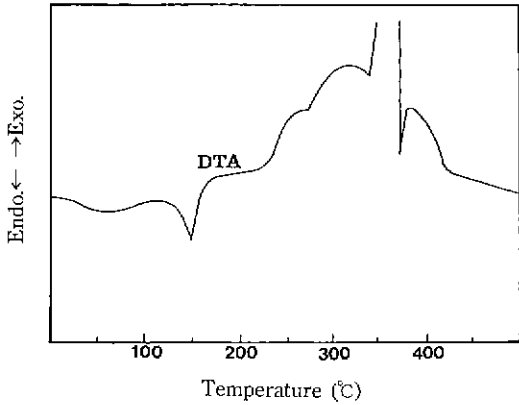


Fig. 1. DTA curve of the organic precursor.

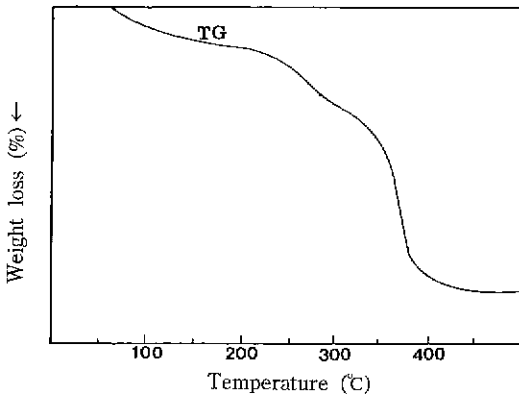


Fig. 2. TGA curve of the organic precursor.

터 식 (1)을 사용하여 계산하였다.

$$\alpha = d(\log I) / d(\log V) \quad (1)$$

소결 시편은 diamond paste 로 연마한 후 0.5% HF 용액을 사용하여 30초간 etching하고 Akashi사의 주사 전자현미경을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 소결 시편의 밀도는 시편의 표면을 파라핀으로 얇게 도포한 후 아르키메데스법으로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 분말 제조 공정 중 열분해 과정

Zn, Bi 및 Mn 이온을 함유한 유기물 용액을 200°C에서 가열하여 얻은 유기물 precursor의 DTA 및 TGA 곡선을 Fig. 1 및 Fig. 2에 제시하였다. DTA 곡선에서 보는 바와 같이 온도가 상승함에 따라 여러 단계의 열분해 과정을 거쳐 최종적으로 산화물이 생성되고 있다. 열분해 단계

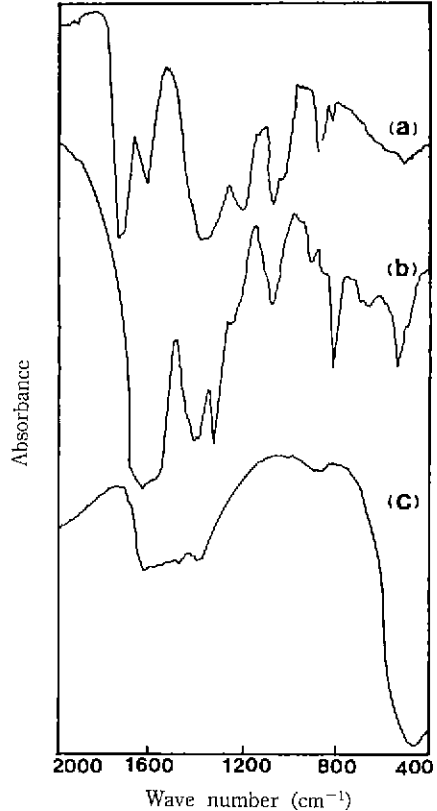


Fig. 3. IR spectra of the (a) starting solution, (b) powder heat-treated at 250°C and (c) 450°C.

에서의 반응은 주로 발열반응이며 450°C 부근에서 반응이 종결되었다. 365°C 부근의 강열한 발열반응은 본 실험에 사용한 DTA기기의 setting 범위를 초과하였으므로 완전한 반응 곡선을 제시하지 못하였다. 이 반응은 Fig. 2의 TGA 곡선에서 급격한 중량감소가 일어나는 온도와 일치하고 있어, 열분해 단계에서의 주 반응임을 알 수 있었다. TGA 곡선에서 중량감소가 더 이상 감지되지 않는 온도는 400°C 부근으로 DTA 결과와 일치하고 있으므로, 대기중에서 분당 5°C의 속도로 승온할 경우 산화물의 생성온도는 450°C 정도로 판단되었다.

금속 양이온을 함유한 유기물 수지를 튜브로에서 열처리하여 얻은 시료와 출발 유기물 용액에 대한 FT-IR spectra를 Fig. 3에 제시하였다. 유기물 용액의 경우 강한 흡수 밴드가 1740 cm<sup>-1</sup> 부근에서 관찰되었다. 이 밴드는 citric acid와 ethylene glycol간의 esterfication에 의해 생성된 ester의 C=O stretching mode로 판단된다<sup>8)</sup>. 1630 cm<sup>-1</sup>에서 관찰된 밴드는 물 분자의 변형에 기인한 흡수 밴드로 생각할 수 있으나, 250°C에서 열처리한 시

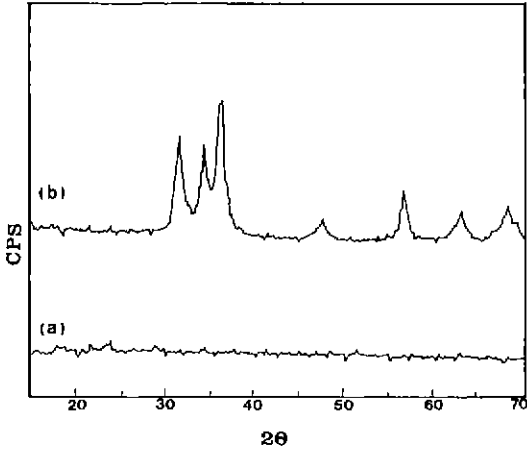


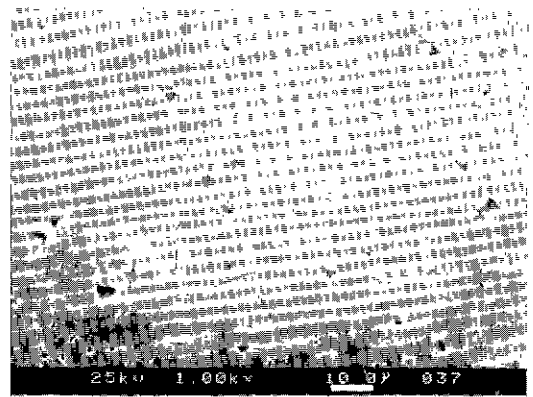
Fig. 4. XRD patterns of powders heat-treated at (a) 300 °C, (b) 350 °C.

료에서도 매우 강하게 나타나고 있으므로 unidentate complex의 비대칭 COO<sup>-</sup> stretching mode로 판단된다<sup>8,9</sup>. 그외 대부분 밴드는 COH group의 유기물 network에 의한 흡수 밴드에 기인한다. 250°C에서 열처리한 시료의 경우 1580, 1410 및 1330 cm<sup>-1</sup>에서 새로운 밴드가 관찰되었다. 1580 cm<sup>-1</sup>에서 나타난 밴드는 bridging complex의 비대칭 COO<sup>-</sup> stretching mode에 의한 것으로 생각되며, 1410 cm<sup>-1</sup>에서 관찰된 밴드는 carboxylate 이온의 대칭 COO<sup>-</sup> stretching 진동에 해당된다<sup>8,9</sup>. 1330 cm<sup>-1</sup>에서 관찰된 밴드에 대해서는 진동 mode의 판정을 하지 못하였다. 250°C에서 열처리한 시료에 대한 IR spectra에서는 ester의 C=O stretching 진동 밴드가 관찰되지 않았으므로, 이미 polyester 결합은 분해된 것으로 생각된다. 350°C에서 열처리한 시료의 경우 IR spectra는 현저히 변화하여 대부분의 carboxylate group에 관계된 밴드는 급격히 감소되거나 사라지고 Zn-O 결합에 관련된 밴드가 400 cm<sup>-1</sup> 부근에서 매우 크게 관찰되었다. 450 °C에서 열처리한 시료의 IR spectra도 거의 동일한 밴드형상을 보여주고 있다.

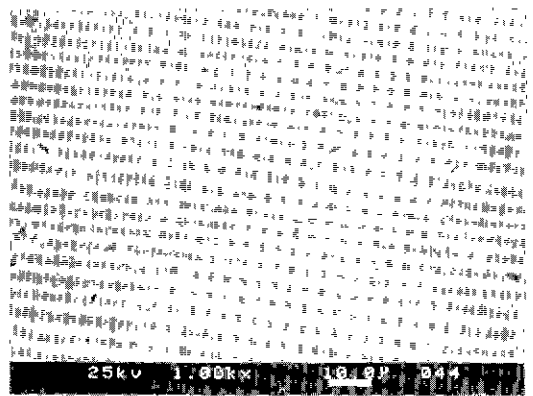
여러 온도에서 열처리한 시료들의 XRD pattern을 Fig. 4에 제시하였다. 350°C에서 열처리한 시료의 경우 ZnO 결정상에 관련된 peak들만이 뚜렷하게 관찰되고 있어, IR spectra의 결과를 뒷받침하여 주고 있다. 금속 양이온을 함유한 유기수지를 열분해 할 때 시료의 양, 시료 부근의 산소 분압 및 공기의 흐름 등이 중요한 변수로 작용하기 때문에 매우 다른 조건하에서 열분해가 이루어진 DTA/TGA의 결과를 IR분석 결과와 직접 연관시키는 것은 불가능하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. SEM microstructure of the sintered specimens using powders calcined at (a) 500 °C, (b) 600 °C, and (c) 700 °C (bar=10 μm).

### 3.2. 소결 시편의 미세구조 및 전기적 특성

Fig. 1의 DTA 곡선에서 보는 바와 같이 금속이온을 함유한 유기수지를 열분해하는 과정에서 많은 열이 발생하므로, 450°C에서 열처리를 끝낸 분말은 미세한 결

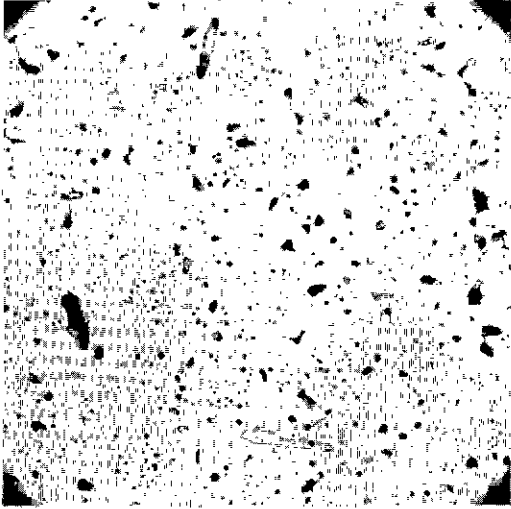


Fig. 6. SEM microstructure of the sintered specimen prepared by conventional oxide mixing method (bar=25  $\mu$ m).

정립이나 상당히 단단한 응집을 불균일하게 형성하고 있었다. 이 분말을 바로 성형하여 소결한 시편의 소결 밀도는 매우 낮았기 때문에 불 밀을 하여 응집을 분쇄한 뒤 성형 및 소결을 행하였다. 이 경우 소결밀도는 증진 되었지만 미세구조는 역시 바람직한 것을 얻을 수 없어, 제차 500, 600 및 700°C에서 하소하여 최종 분말을 준비하였다.

서로 다른 온도에서 하소한 분말을 이용하여 가압 성형 후 소결한 시편의 미세구조는 Fig. 5와 같다. 하소온도에 따른 미세구조의 변화는 발견할 수가 없었고 세 종류의 시편 모두 10  $\mu$ m 내외의 균일한 grain 크기 분포를 보여주고 있다. 비교를 위해 통상적인 산화물 혼합 공정으로 동일한 소결조건에서 제조한 시편의 미세구조를 Fig. 6에 제시하였다. Fig. 5의 미세구조는 Fig. 6의 조직 사진에 비하여 2.5배 고배율로 촬영한 것으로, Pechini 방법으로 제조된 시편이 산화물 혼합 방법으로 제조된 시편에 비해 grain 크기가 작고, 균일하며, 내부 기공을 거의 갖고 있지 않음을 알 수 있었다. 그러나 최종 분말을 얻기 위해 다소 복잡한 공정을 거쳤는데, 이는 유기물 수지를 열분해하는 과정에서 과정에서 국소적인 온도 차이 등에 의한 분말 상태의 불균일 발생이 가장 큰 이유로 판단되므로 이를 해결하기 위하여 열분해 공정의 개선을 모색하고 있다.

바리스터에 있어서 grain 크기는 제품의 사용 가능 전압 범위를 결정하는 중요한 인자이기 때문에, 통상  $Sb_2O_3$  등을 grain 성장억제제로 첨가하고 있다. 본 실험

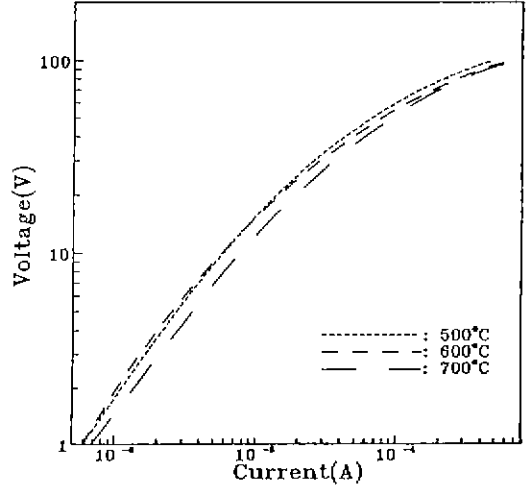


Fig. 7. I-V characteristics of the varistors prepared by organic process.

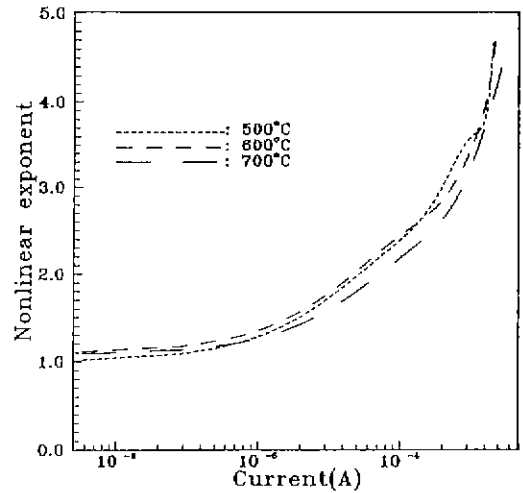


Fig. 8. Current-nonlinear exponent characteristics of the varistors prepared by organic process.

험에서는  $Sb_2O_3$ 를 사용하지 않고서도 작고, 균일한 grain들을 얻을 수 있었다. 시편들의 전류-전압 특성은 Fig. 7과 같으며 식 (1)을 이용하여 구한 비직선계수 값은 Fig. 8에 제시하였다. 전류-전압 특성과 비직선계수 값은 산화물 혼합 방법에 의해 제조된 시편과 유사하였다.

10 ppm의 Li를 첨가한 ZnO 바리스터를 본 유기화학적 방법을 이용하여 제조하고 전류-전압 특성을 측정할 결과를 Fig. 9에 제시하였다. Li를 첨가하지 않은 시편과 비교하여 상당한 차이를 확인할 수 있었다. 미량 첨가 성분의 역할에 대한 연구는 현재 당 연구실에서 진행하고 있으며 그 결과는 추후 발표할 예정이다.

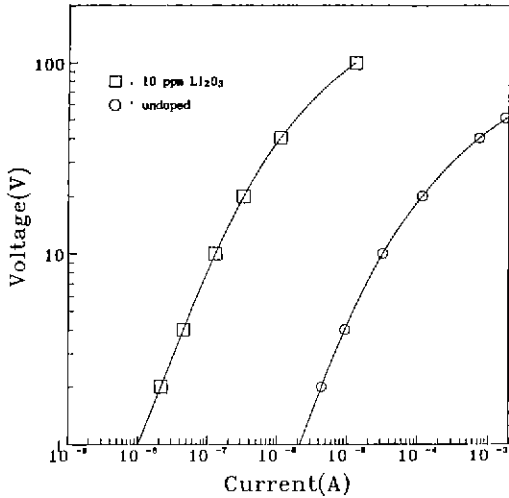


Fig. 9. I-V characteristics of the varistors doped with 10 ppm Li<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and undoped samples for reference.

#### 4. 결 론

본 연구를 통해 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) citric acid와 ethylene glycol을 gelation 물질로 사용하는 유기화학적 방법에 의해 ZnO-계 바리스터를 제조할 수 있었다.

(2) 본 분말 제조 방식에 의해 준비된 분말을 이용하여 얻은 소결 시편은 grain이 작고, 균일한 크기 분포를 가지고 있으며, grain내 기공이 거의 없는 우수한 미세 조직을 보여주고 있다.

(3) 금속이온을 함유한 유기 수지의 열분해 공정은 복잡한 여러 단계를 거쳐 일어나고 있으며, 열분해 단계에서 금속이온들과 citric acid의 carboxylate group간에 unidentate, bridging 및 이온결합 등이 존재하고 있다.

(4) 본 실험에 사용한 유기화학적 방법의 장점은 미소 첨가량의 균일한 혼합을 이룰 수 있는데 있으므로, ppm 단위로 첨가해야 하는 Li 또는 In 등의 첨가제 효과를

구명하는데 적절한 방법으로 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 1990년도 자유공모과제 학술연구조성비 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

#### REFERENCES

1. M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of ZnO Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**(6), 736-746 (1971).
2. H.R. Philipp and L.M. Levinson, "Low-temperature Electrical Studies on Metal-oxide Varistors-A Clue to Conduction Mechanisms," *J Appl. Phys.*, **48**(4), 1621-1627 (1977).
3. L.M. Levinson and H.R. Philipp, "Zinc Oxide Varistors-A Review," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 639 (1986).
4. H.R. Philipp, "Grain Resistivity and Conduction in Metal Oxide Varistors," *Mater. Sci. Res*, **20**, 481-492 (1986).
5. F.A. Modine, R.B. Wheeler, Y. Shim, and J.F. Cordaro, "Origin of the Pulse Response Characteristics of Zinc Oxide Varistors," *J. Appl. Phys.*, **66**(11), 5608-5612 (1989).
6. M.P. Pechini, "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor," U.S. Patent 3, 3 30, 697, July 11 (1967).
7. N.G. Eror and H.Y. Anderson. "Polymeric Precursor Synthesis of Ceramic Materials," p.571-577 in *Better Ceramics Through Chemistry II*; Mater Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 73 (1986).
8. S.G. Cho, P.F. Johnson and R.A. Condrate, Sr., "Thermal Decomposition of (Sr, Ti) Organic Precursors During the Pechini Process," *J Mater. Sci.*, **25**, 4738 (1990).
9. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordinate Compounds*, 4th Ed., John Wiley and Sons, NY, 1986, p. 231.