Korean J. Crystallography
Vol.8, No.2, pp.149~153, 1997

Sb_2O_3 함량 변화에 따른 저전압용 ZnO Varistor의 미세구조 특성

박종주 · 서정선 · 임인호* · 정희승* · 박창엽* · 전충규**
명지대학교 화학과, *연세대학교 전기공학과, **삼화 콘덴서 공업(주)

Microstructure Properties of Zinc Oxide Varistor with Sb_2O_3 Contents for Low Voltage Application

J. J. Park, J. S. Suh, I. H. Im*, H. S. Jung and C. Y. Park*, C. G. Jeon**
Department. of Chem., Myonggi University., Yongin Namdong 449-728, Korea
** Department. of Elect. Eng., Yonsei University., Seoul Shinchon 134, Korea*
*** SAMWHA CAPACITOR CO. LTD., Yongin Buk-Ri 124, Korea*

요 약

본 연구는 ZnO-Bi_2O_3-Co_3O_4-$MnCO_3$-Cr_2O_3-Sb_2O_3를 기본 조성으로 하여 Sb_2O_3 첨가량(0-0.09 mol%) 변화에 따른 grain size와 미세구조 특성을 고찰하고자 하였다. Sb_2O_3가 첨가되지 않은 조성은 이상 입자 성장에 의해 거대한 ZnO grain이 생성되었으며, Sb_2O_3를 첨가한 조성은 $Zn_7Sb_2O_{12}$ spinel 상 생성으로 입자 성장이 억제되어 이상입자 성장이 관찰되지 않았다. Sb_2O_3 첨가량 증가에 따라 ZnO grain size가 현격하게 감소하였으며 그 미세구조는 조밀하고 균일한 크기의 grain 분포를 나타 내었다.

Abstract

ZnO varistor based on ZnO-Bi_2O_3-Co_3O_4-$MnCO_3$-Cr_2O_3-Sb_2O_3 system with Sb_2O_3 contents were studied for grain size variation and microstructure properties. The composition of pure ZnO varistor was observed enormous ZnO grains resulting from abnormal grain growth, and the grain of Sb_2O_3-substituted composition was inhibited owing to formation of $Zn_7Sb_2O_{12}$ spinel phase and did not observed abnormal grain growth. With Sb_2O_3 contents, the grain sizes of ZnO varistor were remarkably decreased and the microstructure had the distribution of dense and homogeneous grains.

1. 서 론

전자회로에서 전압 안정화 및 이상 전압의 흡수용으로 쓰이고 있는 ZnO Varistor는 전압 전원기기에 응용된 이래 상용 전원 회로의 저전압 회로에의 응용이 빠른 속도로 확산되고 있다.[1)]

최근에 전기전자 및 통신 기기 분야는 경박단소화와 휴대화, 고집적화 추세가 급속도로 진행되고 있으며 그에 따라 각종 첨단 전기전자 통신관련 제품 및 기기에 사용되는 소자도 초소형화 및 chip화 되어가고 있다.

회로전압 또한 저전압화되고 있어 그에 대응하는 소자도 저소비전력화되고 있다. 이러한 저전압회로의 전원단에 사용되는 저전압용 Varistor는 소결후 ZnO 입자 size를 크게 함으로써 만들 수 있다.[2, 3)]

Varistor의 전압 특성에 직접적으로 관계를 미치는 ZnO 입자의 입경 size를 조절하기 위해서는 소결온도와 시간을 제어하거나 입성장 촉진 및 억제에 영향을 미치는 TiO_2, Al_2O_3 및 Sb_2O_3 등의 첨가물 함량 변화로 조절하기도 한다.[3-7)]

현재, ZnO Varistor로 실용화되고 있는 소자의 미세구조는 비저항이 10 Ω · cm 정도의 반도성인

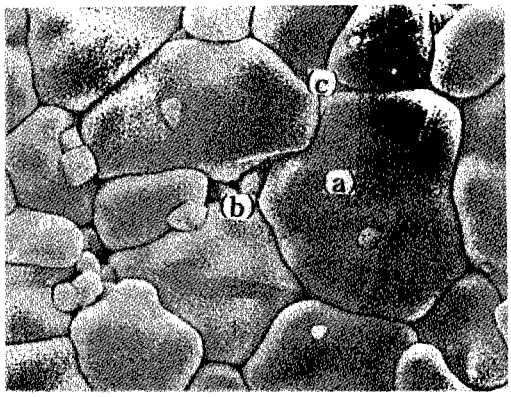

Fig. 1. (a) ZnO grain (b) Spinel phase (c) Grain boundary.

ZnO 입자와 10^{13} Ω · cm 정도인 고저항의 Bi_2O_3 주성분상 입계층(grain boundary) 및 $Zn_7Sb_2O_{12}$ spinel 상으로 구성되어 있으며 그 미세구조를 Fig. 1에 나타 내었다.[8-10, 17]

ZnO 및 다른 첨가 산화물과 함께 소결단계에서 spinel상을 형성하는 Sb_2O_3는 Varistor 조성에 첨가되어 신뢰성 및 전기적특성을 향상시키며 전압 특성에 핵심적인 역할을 하는 것으로서 저전압 Varistor에도 미량이 첨가되고 있다.[6, 11-13]

따라서 본 연구에서는 Varistor 기본 조성에 Sb_2O_3의 함량을 변화시킴에 따라 나타나는 ZnO grain size 변화와 미세구조 특성 변화에 대해 알아 보고자 한다.

2. 실험 방법

시편의 제조는 일반적인 세라믹 제조 공정에 따라 행하였으며 그 제조 공정도를 Fig. 2에 나타 내었다.[15]

본 실험에서 사용된 출발조성은 ZnO(96.5-Xmol%)+Bi_2O_3(1.20 mol%)+Co_3O_4(0.75 mol%)+$MnCO_3$(0.80 mol%)+Cr_2O_3(0.75 mol%)+Sb_2O_3(Xmol%)로써 Sb_2O_3의 함량을 각각 X=0, 0.03, 0.06, 0.09 mol%의 4가지 조성으로 변화시켰으며, 시편 제조는 먼저 4종류의 조성으로 칭량된 분말을 볼밀에서 15시간동안 증류수와 함께 습식 혼합 분쇄한후 Dry Oven에서 120-150℃로 5시간동안 충분히 건조한 후 5 w%의 Binder를 첨가하여 Rod

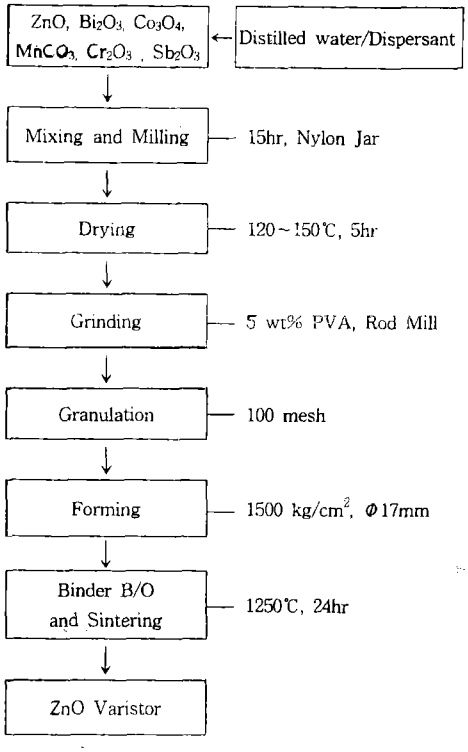

Fig. 2. Fabrication process of ZnO varistor.

Mill을 이용, Binder가 균일하게 분말에 흡착되도록 혼합분쇄하였다.

Binder와 함께 혼합 분쇄된 분말의 유동성(flow characteristics)을 갖게 하기 위해 100 mesh 망을 통과시켜 조립화(granulation)하여 출발물질로 하였다.

이렇게 조제된 분말을 금속 몰드(직경 17 mm)에 넣어 고르게 충진한 후 1500 kg/cm^{2}의 가압하에서 두께 3.0 mm, 지름 17 mm disk 형태의 성형체를 만든 다음 1250℃의 온도에서 24시간동안 Binder Burn Out 한 뒤 소결하여 소성체를 얻었다.

위와 같이 제조한 시편의 grain size 및 미세구조를 관찰하기 위해 주사전자현미경(SEM, Personal SEM)을 이용하여 표면 및 파단면을 분석하였다. 또한 시편의 부식면을 관찰하기 위해 조성비를 달리한 각각의 시편을 수지로 molding하여 sandpaper로 연마하고 알루미나 용액으로 Polishing한 후 에칭액(5N-NaOH)에 10초간 담근후의 etching된 면을 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였다.

Sb_2O_3 첨가량 변화에 따라 달라지는 ZnO 평균입

자크기는, 먼저 주사전자현미경(SEM, JSM-840)으로 시편의 미세구조를 관찰한 다음 Image Analyzer(Kan Imager)를 이용하여 ZnO 입자 크기 및 입자 분포를 측정하였으며 평균입경 크기의 측정을 위해 100개 이상의 입자들을 선택하였다.

3. 결과 및 고찰

Sb_2O_3 첨가량을 변화시켜 저전압용 ZnO Varistor를 제조하였을 때 소성후 나타나는 ZnO 입자 크기의 변화를 Fig. 3에 나타 내었다.

Fig. 3에 나타난 바와 같이 Sb_2O_3가 첨가되지 않은 조성의 소결체에 있어서는 100 μm 이상의 거대 ZnO 입자 결정구조를 이루고 있는 것으로 보아 Sb_2O_3가 첨가된 다른 세가지 조성과 달리 ZnO의 이상 입자 성장이 일어나는 것을 볼수 있으며, 거대한 ZnO 입자 주위에는 Bi_2O_3 주성분상으로 보이는 두꺼운 입계층이 둘러싸고 있는 것을 관찰할수 있다. 각각의 조성에 대해 평균입자 크기를 보면 0.03 mol% 첨가된 조성이 11 μm, 0.06 mol% 첨가된 조성의 소결체가 7 μm, 0.09 mol% 첨가된 조성이 4.5 μm로 나타나 Sb_2O_3의 첨가량이 증가될수록 ZnO grain size가 감소하는 것을 볼수 있다. 이러한 결과로부터 Bi_2O_3가 첨가되지 않은 조성은 소결초기 과정에서 용융되어 액상으로 전이되는 Bi_2O_3에 의해 melting point가 낮아지는 효과로 인해 액상 Bi_2O_3 주변의 미세한 ZnO 입자가 고유의 융점보다 비교적 낮은 온도에서 용융됨과 동시에 소결온도의 상승에 따라 활발한 물질이동이 이루어져 급격한 입자성장으로 인한 거대 ZnO grain이 생성되는 것으로 추측되며, 그와는 달리 Bi_2O_3가 첨가된 조성은 소결온도 950-1050℃에서 다음과 같은 반응[17]

$$2Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}+17ZnO \rightarrow 3Zn_7Sb_2O_{12}+3Bi_2O_3$$

이 진행되어 생성된 $Zn_7Sb_2O_{12}$상이 ZnO grain 사이에 다량 분포하므로 일차적으로 액상을 통한 물질이동을 방해하고 입자성장의 공간이 되어야 할 space가 $Zn_7Sb_2O_{12}$상으로 비교적 tight한 matrix를 형성하여 입성장을 억제하고 있는 것으로 예상되며, 또한 소결온도가 상승됨에 따라 촉진되어야 할 ZnO grain growth도 1150℃ 이상에서 $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$와 같은 pyrochlore 상과 Bi_2O_3가 주성분인 액상에 Co, Mn, Cr, Zn, Sb 등의 산화물로 된 많은 량의 액상이 형성되어 그만큼 입자상호간에 접촉으로 인한 성장반응이 진행될수 있는 빈도가 감소되고, 소결과정중에 나타나는 ZnO 입자 확산 효과를 저해하는, 즉 장애물과 같은 역할을 함으로써 ZnO 입자 성장을 상당량 억제하게 되며, 이들은 서냉시 $Zn_7Sb_2O_{12}$ spinel상과 $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$ pyrochlore상 그리고 Bi_2O_3 주성분상 입계층으로 결정화된다.[5-7, 14, 15]

이러한 입성장 억제 현상으로 인해 Sb_2O_3의 첨가량이 증가할수록 ZnO 평균입자크기가 다소 감소되는 경향을 보이고 있으나 일반적으로 Sb_2O_3가 첨가된 세가지 조성에 대한 소결체의 ZnO 입자는 이상 입자성장을 나타내는 것이 거의 없이 서로 비슷한 크기의 grain size로 이루어져 있는 것을 알 수 있다. 소결체 표면을 연마한후 알카리 용액으로 화학에칭하여 부식면의 미세구조를 나타낸 Fig. 4를 보면 Sb_2O_3를 첨가하지 않은 (a)의 경우 Fig. 3에 나타난 것과 같이 거대한 grain들로 형성된 것을 볼수 있으며 이는 입자성장 억제효과를 보이는 Sb_2O_3가 존재하지 않음으로 인해 자유로운 입자성장 조건에

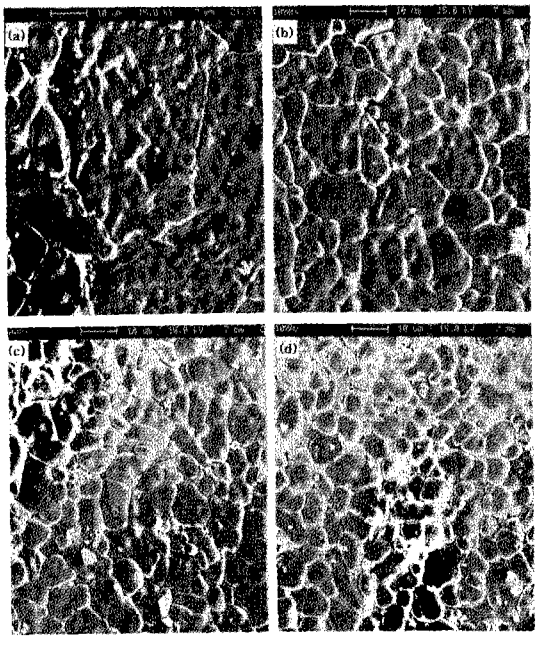

Fig. 3. SEM photographs of surface for sintered ZnO Varistor with Sb_2O_3 contents (a) o mol% (b) 0.03 mol% (c) 0.06 mol% (d) 0.09 mol%.

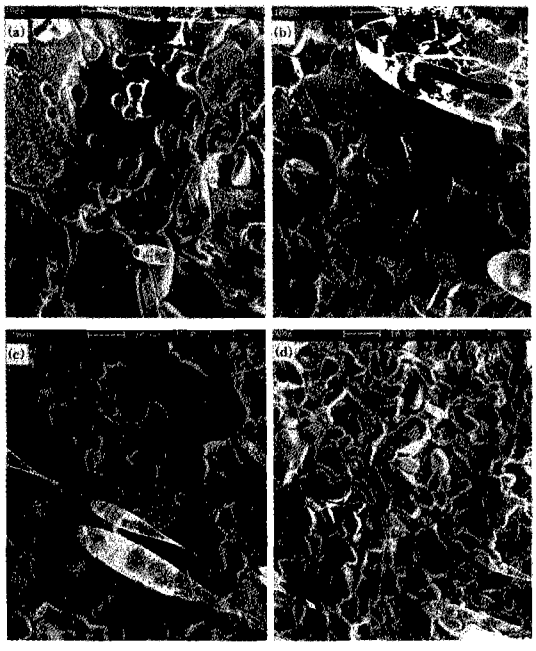

Fig. 4. SEM photographs of etched surface for ZnO Varistor with Sb_2O_3 contents (a) 0 mol% (b) 0.03 mol% (c) 0.06 mol% (d) 0.09 mol%.

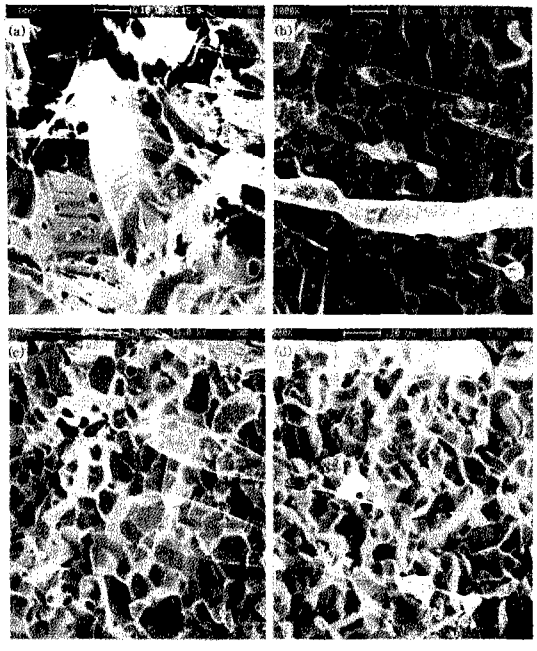

Fig. 5. SEM photographs of fractured surface for ZnO Varistor with Sb_2O_3 contents (a) 0 mol% (b) 0.03 mol% (c) 0.06 mol% (d) 0.09 mol%.

서 ZnO의 이상입자성장이 일어난 것으로 예측할수 있다.

그러나 Sb_2O_3가 첨가된 소결체의 미세구조를 보면 Sb_2O_3가 첨가되지 않은 경우보다 훨씬 작은 ZnO 입자들로 이루어져 있고 grain size 또한 균일한 분포를 나타 내는 것으로 보아 Sb_2O_3 존재시 이상입자성장이 거의 일어나지 않는 것을 알 수 있다.[4, 6, 7]

Fig. 3, 4는 Sb_2O_3 첨가량 증가에 따라 ZnO의 입경이 달라지는 것을 보여 주는 것으로, 이러한 차이는 Sb_2O_3 첨가에 따라 $Zn_7Sb_2O_{12}$ spinel상과 $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$ pyrochlore 물질의 형성으로 현저하게 ZnO 입자크기가 달라지고 그러한 grain 들 사이의 spinel상과 결정입계를 형성하는 입계상에서 절정화된 ZnO가 Sb_2O_3 첨가량의 영향을 받는다고 해석할 수 있다.[6, 7]

Fig. 3, 4의 Sb_2O_3가 첨가되지 않은 소결체에서 나타난 미세구조 특성은 대체적으로 조밀하고 균일한 크기의 입자로 이루어진 결정구조 특성을 보이고 있고 Sb_2O_3의 첨가량이 0.09 mol%로 가장 많은 소결체의 경우 다량의 $Zn_7Sb_2O_{12}$ spinel상 형성에 기인한 미소입자 생성비율이 다른 시편에 비해 상대적으로 높음을 알수 있다.

Fig. 5는 Sb_2O_3 첨가량 변화에 따른 소결체 파단면의 미세구조를 나타낸 것으로서 그림에서 보는 바와 같이 Sb_2O_3가 미첨가된 소결체의 파단면 역시 큰 size의 grain과 pore들이 내부 결정구조가 이루어져 있으며 Sb_2O_3가 첨가된 시편의 파단면은 작은 size의 grain과 pore로 비교적 치밀하게 이루어져 있어 일관된 경향성을 보이는 것을 알수 있다.[16]

Fig. 5의 파단면 사진에서 Sb_2O_3가 미첨가된 소결체의 grain 내부에 존재하는 큰 기공들은 ZnO grain의 급격한 입자성장으로 인해 발생된 pore들이 입자와 입자 사이에서 trap된 후 고온소결 과정에서 입자성장과 함께 팽창하여 냉각과정에서 그대로 잔류하게 된 것으로 사료된다.

4. 결 론

저전압용 ZnO Varistor 기본조성에서 Sb_2O_3의 첨가량을 소량씩 변화시켜 얻은 미세구조 특성을 보면 Sb_2O_3를 첨가하지 않은 조성은 초기 소결과정에서 자유로운 물질이동에 따른 입자성장으로 거대한

ZnO grain 결정이 생성되었으며 Sb_2O_3의 첨가량이 증가됨에 따라 1050℃ 이하에서 형성된 $Zn_7Sb_2O_{12}$ spinel상으로 인해 ZnO의 입자성장이 억제되어 현저하게 작은 grain들이 생성되었다.

Sb_2O_3가 미첨가된 시편의 경우 평균입경은 55 μm이었으며 0.03 mol% 첨가된 시편이 11 μm, 0.06 mol% 첨가된 시편이 7 μm, 0.09 mol% 첨가된 시편은 4.5 μm이었고 Sb_2O_3 함량이 증가될수록 크기가 작은 ZnO 입자들이 차지하는 비율이 높았으며 비교적 균일한 입자 크기 분포와 조밀한 미세구조 특성을 나타 내었다.

Referance

1) L. M. Levinson, "Ceramic Transaction (Advanced in Varistor Technology)", Vol. 3, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1989.
2) H. R. Philipp and L. M. Levinson, "Low-temperature Elecrical studies on Metal-oxide Varistors-A Clue to Conduction Mechanisms," J. Appl. Phys., 48(4), 1621-1627 (1997).
3) P. R. Emtage, "The Physics of Zinc Oxide Varistor", Ibid., 48[10] 4372-84 (1977).
4) T. K. Gupta, "Inhibition of Grain Growth in Zno", Ibid., 54[8] 413-14 (1971).
5) T. Senda and R. C. Bradt, "Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO-Bi_2O_3 Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 73[1] 106-14 (1991).
6) J. Kim, T. Kimura, and T. Yamaguchi, "Sintering of Zinc Oxide Doped with Antimony Oxide and Bismuth Oxide", Ibid. 72[8] 1390-95 (1989).
7) T. Senda and R. C. Bradt, "Grain Growth of Zine Oxide during the Sintering of Zinc Oxide-Antimony Oxide Ceramics", Ibid., 74[6] 1296-302 (1991).
8) J. Wag, "Microstructure and phase transformation in highly nonohmic metal oxide Varistor ceramics", J. Appl. phys., 46(4) p. 1652-1659 (1975).
9) A. T. Santhanam, T. K. Gupta, and W. G. Carlson, "Microstructural Evaluation of Multicomponent ZnO Ceramics", Ibid., 50[23] 853-59 (1979).
10) R. Osterlund, "The Microstructure of a ZnO Varistor Material", J. Mater. Sci., 20, 4091-98 (1985).
11) M. Inada, "Crystal Phases of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics", Jpn. J. Appl. phys., 17[1] 1-10 (1978).
12) L. M. Levinson and H. R. Phillipp, "Zinc Oxide Varistor-A Review", Am. Ceram. Soc. Bull., 65[4] 639-46 (1986).
13) Y. Chen, C. Shen, and L. Wu, "Grain Growth processes in ZnO Varistors with various valence states of Manganese and Cobalt", J. Appl. phys., 69[12] 8363-67 (1991).
14) W. G. Morris, "Elecrical properties of ZnO-Bi_2O_3 Ceramics", J. Amer, Ceram. Soc., 56(7), 360 (1973).
15) K. N. Kim and S. M. Han, "Effect of Spinel on the Formation Process of Nonohmic ZnO Ceramics", J. Kor. Ceram. Soc., 29(2), 101-106 (1992).
16) T. K. Gupta and R. L. Coble, "Sintering of Zno; I. Densfication and Grain Growth", J. Amer. Ceram. Soc., 51(9), 521 (1968).
17) M. Inada, "Formation Mechanism of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., 19(3), 409-419 (1980).