

프랙탈을 이용한 ZnO 바리스터 표면 구조 및 전기적 특성

The Structure and Electrical Characteristics of ZnO Varistors Surface using Fractal

오수홍*, 홍경진*, 이진**, 이준웅***, 김태성*

(Soo-Hong Oh*, Kyung-Jin Hong*, Jin Lee**, Joon-Ung Lee***, Tae-Sung Kim*)

Abstract

The structural properties that SEM photograph of ZnO varistors surface studied by fractal mathematics program were investigated to verify the relations of electrical characteristics. The SEM photograph of ZnO varistors surface were changed by binary code and the grain shape of that were analyzed by fractal dimension. The void of ZnO varistors surface was found by fractal program. The relation between grain density and electrical properties depend on fractal dimension. The grain size in ZnO varistors surface was decreased by increasing of Sb_2O_3 addition. The spinel structure was formed by Sb_2O_3 addition and it was depressed the ZnO grain formation. The grain size of ZnO by Sb_2O_3 addition were from 5 to 10[μm]. Among of ZnO varistors, fractal dimension of ZnO4 was very high as a 1.764. The density of grain boundary in ZnO2 and ZnO3 varistors surface was 15[%] by formed spinel structure. The breakdown electric field of ZnO2 that fractal dimension has 1.752 was very high to be 8.5[kV/cm]. When the fractal dimension was high, the grain shape of ZnO varistors was complex and the serial layers of ZnO grain was increased.

Key Words(중요용어) : fractal mathematics(프랙탈 수학), fractal dimension(프랙탈 차원), ZnO varistors(ZnO 바리스터), Sb_2O_3 addition(Sb_2O_3 첨가제), spinel structure(스피넬 구조), breakdown electric field (항복전계)

1. 서론

반도체 산업의 급속한 발전에 따라 전기·전자 회로의 부품 소자 원료로 사용되는 세라믹 화합물의 수요가 크게 증가하고 있다. 이러한 세라믹 화합물을 이용하여 제조되는 전기·전자 회로용 소자는 소

형화, 박막화, 고성능화 및 신뢰화의 방향으로 연구 개발이 진행되고 있다.¹⁾ 전기·전자 회로에 사용되는 소자는 고성능화와 고신뢰화를 위하여 sputtering 법, Sol-Gel법²⁾, laser ablation법, MOCVD법 및 Bulk 제조법 등으로 제조되고 있다. 이와 같은 방법으로 제조된 전기·전자 회로용 소자는 SEM, TEM 및 AFM 등을 이용하여 구조적 특성이 연구되고 있다.^{3,4)} 소자 표면의 구조 특성을 분석하기 위하여 소자 표면을 SEM 사진으로 출력한 후 입자의 크기와 입계 특성을 고찰하는 방법이 많이 이용되고 있다. 그러나 SEM 사진으로 출력된 소자의 표면을 일반적으로 많이 이용하는 커버법으로 입자

* 전남대학교 전기공학과
(광주광역시 용봉동 전남대학교, Fax: 062-530-0746
E-mail : elcosh@mailkjpg.ac.kr)

** 목포대학교 전기공학과

*** 한국전기전자재료학회 회장

2000년 9월 4일 접수, 2000년 9월 14일 심사완료

크기와 입계를 분석하는 경우 측정자에 의해 오차를 갖는 경우가 있다.⁵⁾ 이와 같은 문제점을 보완하기 위해서는 입자와 입계의 특성을 정량적으로 분석하고 소자의 구조적 분석에 신뢰성을 부여할 필요성이 있다.

프랙탈(fractal)은 1975년 Mandelbrot에 의해 최초로 정의되었다. 프랙탈 부호기에서는 화상의 자기 유사성을 이용하여 부호화 하고자 하는 입력영상을 고정크기 또는 가변 크기의 블록으로 분할한다. 분할된 영역을 이용하여 영상에서 가장 유사한 정의역 블록을 찾아 블록 영역을 원래의 영상과 가장 잘 근사화 시키는 축소 매핑 함수를 찾는 것이다.^{6,7)}

반복적 축소 매핑을 이용하는 프랙탈 부호기는 1988년 Barnsley에 의해 제안되었으며 1989년 Jacquin에 의해 프랙탈 방법을 영상에 적용하는 최초의 연구가 시도되었다.

1990년 Monro, 1991년 Oien, 1992년 Fisher 등은 반복적 축소 매핑에 의해 블록 영역을 분할하는 경우 많은 시간이 소요되는 단점을 개선하려는 방향으로 연구를 시도하였다. 현재 국내에서 프랙탈 이론은 디지털 영상처리 분야에서 정지된 화상의 화소 분석과 압축에 관하여 프랙탈 부호화의 연구가 진행되고 있다.⁶⁾

본 연구에서는 ZnO 바리스터 표면의 입자와 입계의 특성을 정량적으로 분석하고 소자의 구조적 분석에 신뢰성을 부여하기 위하여 프랙탈 프로그램을 제시하고 ZnO 바리스터 소자 표면의 입자 밀도와 형상 및 기공의 밀도 등 구조 분석을 정량화 하였다. 또한 프랙탈에 의해 정량화된 ZnO 바리스터 표면의 구조적 특성과 전기적 특성의 관계에 관하여 고찰하고자 한다.

2. ZnO 바리스터 표면의 정량화 해석 방법

영상신호를 처리하기 위하여 표본화와 양자화 시킨 이진화(binary code) 이미지는 그레이 영상의 경계값(Threshold)을 이용하여 흑(0)과 백(1)의 두가지 색으로 나타내었다. 경계값 처리는 입력 영상의 각 화소에 대해서 명도가 있는 일정값 이상을 갖는 경우 출력 영상의 화소값을 1로 하고 그 이외의 경우를 0으로 하였다.

경계값 처리식은 식(2-1)과 같다.

$$g(x,y) = \begin{cases} 1 & f(x,y) \geq t \\ 0 & f(x,y) < t \end{cases} \quad (2-1)$$

$f(x,y)$, $g(x,y)$ 는 각각 영상처리 후의 (x, y) 에 있

는 화소의 농담값이며 t 는 경계값이다. 각 영상의 명암값 정보를 얻는 방법으로서 히스토그램(histogram)을 이용하여 경계값을 구하였다.

영상 히스토그램은 영상의 구성 즉, 명암대비와 명암값 분포에 대해 자세히 알 수 있기 때문에 화소가 가진 명암값의 상태를 막대 그래프로 표현하여 프랙탈 변환을 하였다. x 축은 화소가 가지고 있는 명암값을 나타내고 y 축은 명암값의 빈도수로 표현하였다.

영상처리에서 윤곽(edge)은 물체의 외각을 나타내는 선으로 정의된다. 영상의 많은 부분들은 대상물의 윤곽을 선으로 표현하기 때문에 윤곽선은 중요하다. 1차 미분에 의한 영상 처리 윤곽은 농담치가 급격히 변하는 부분이기 때문에 함수의 변화값을 취하는 미분 연산이 윤곽선의 추출에 사용된다. 좌표 (x, y) 의 경우 농담 분포를 나타낸 1차 미분 값은 크기와 방향을 가진 벡터량 $G(x,y) = (f_x, f_y)$ 로서 표현된다. 여기서 f_x 는 x 방향의 미분, f_y 는 y 방향의 미분을 나타낸다.⁶⁾

1차 미분(gradient)의 연산자는 수평방향과 수직방향으로 하였다. 수평방향의 미분은 어느 한 점 $(f(x,y))$ 을 기준으로 할 때 x 좌표는 같고, y 좌표만 중심 화소의 상하에 해당하는 화소들의 차이값으로 구하였다. 수직방향의 미분은 어느 한 점 $(f(x,y))$ 을 기준으로 할 때 y 좌표는 같고, x 좌표만 중심 화소의 상하에 해당하는 화소들의 차이값으로 구하였다.

2차 미분은 1차 미분을 다시 한번 하여 윤곽의 강도만 (방향은 구하지 않음)을 검출하였다. 이상적인 에지의 검출기는 에지의 중심에 위치한 임의의 에지만을 검출할 수 있어야 하므로 2차 미분의 장점은 검출된 에지의 윤곽선들이 폐곡선을 이룬다는 것이다. 그러므로 2차 미분은 입자의 형상을 구할 수 있다. 얻어진 패턴거리(r)와 입방체의 수($N(r)$)는 최소 자승 오차법에 의해 오차를 최소화하여 프랙탈 차원을 구하였다.

3. 실험 및 방법

ZnO 바리스터 시료의 제작은 $ZnO + Bi_2O_3 + Y_2O_3 + MnO + Cr_2O_3 + Sb_2O_3$ 를 기본 구조로 하고 ZnO와 Sb_2O_3 를(0, 0.5, 1, 및 2[mol%]) 변화시키면서 시료를 제작하였다. 성형은 PVA(5[wt%]수용액)을 시료무게의 6[wt%] 첨가하여 균일하게 혼합한 다음, 직경 16[mm]의 원형 몰드를 이용하여 두께

1[mm] 및 500[kg/cm²]의 압력으로 성형하였다.

시료는 600[°C]에서 1시간 동안 열처리하여 시료의 급격한 수축을 방지하였으며, 시료의 소성을 위하여 다시 1250[°C]에서 2시간 동안 전기 노에서 소결하였다. 소결된 시료는 전기적 특성을 측정하기 위하여 은전극을 부착하였다. ZnO 바리스터 표면은 구조적 분석을 위하여 SEM 사진으로 출력하였다.

프랙탈 프로그램에 의한 ZnO 바리스터 표면의 구조를 정량적으로 분석하기 위하여 ZnO 바리스터의 표면 구조를 SEM 사진으로 출력하였다. 출력된 SEM 사진은 프랙탈 차원을 구하기 위해 비트맵 파일로 변환시켰다. 비트맵 파일로 변환된 ZnO 바리스터 표면 사진은 프랙탈 프로그램을 이용하여 히스토그램으로 ZnO 바리스터 영상의 명암값을 추출하였다. 추출된 명암값에 의해 ZnO 바리스터의 영상을 이진화하여 1차 미분과 2차 미분하였다. 미분과 필터링에 의하여 윤곽선과 잡음 처리를 하고 프랙탈 프로그램으로 입자와 입계의 구조적 특성을 정량적으로 분석하였다.

그림 1은 고체 표면의 이미지를 프랙탈 차원으로 변환시키기 위한 공정도이다. ZnO 바리스터의 상구조는 XRD 회절 분석을 이용하였다. 프랙탈 프로그램에 의해 정량화된 ZnO 바리스터의 구조적 특성과 전기적 특성의 연관성을 고찰하기 위하여 ZnO 바리스터의 전압-전류 특성과 비직선 계수를 측정하였다.

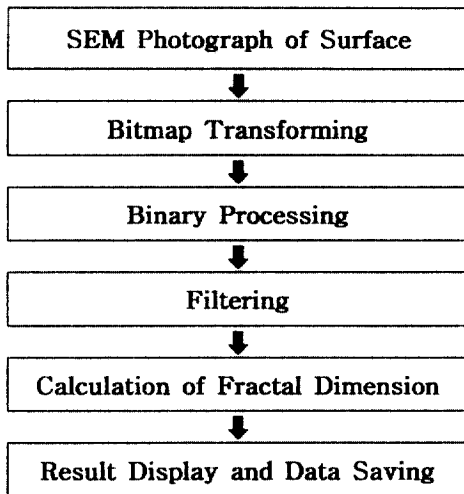


그림1 프랙탈 차원의 공정도
Fig. 1 The processing of fractal dimension

4. 결과 및 고찰

그림 2는 ZnO 바리스터의 XRD 회절 분석이다. 고온에서 ZnO 바리스터의 소결은 액상 상태에서 급격히 진행되므로 ZnO 입자크기 분포는 다양하다.⁸⁾

Sb₂O₃를 첨가하지 않은 ZnO1 바리스터에서는 스피넬 상이 발견되지 않았다. 그러나 Sb₂O₃의 첨가량 증가에 따라 29~30[degree]와 49~50[degree] 부근에서 스피넬 상의 피크값이 성장하였다. 이것은 일반적으로 보고되고 있는 ZnO 시료가 Sb₂O₃에 의해 스피넬 구조로 되면서 입자의 성장이 제한되는 특성과 일치하였다.⁹⁾ 또한, 그림 3의 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 Sb₂O₃에 의한 스피넬 구조는 ZnO 입자의 성장을 억제시키는 것으로 판단된다.

ZnO 바리스터는 Sb₂O₃에 의해 스피넬 상이 형성되어 입자의 크기를 억제하였다.¹⁰⁾

그림 3은 ZnO 시료 표면의 SEM 사진이다.

Sb₂O₃를 첨가하지 않은 ZnO1 시료는 스피넬 구조가 형성되지 않아 입자의 크기가 20[μm] 정도로 크게 성장하였다.

그러나 XRD의 결과에서 볼 수 있듯이 Sb₂O₃의 첨가에 의해서 ZnO 바리스터는 스피넬 구조가 형성되었다. 스피넬 구조의 생성에 의해 ZnO 입자의 성장은 억제되었으며 ZnO 바리스터의 평균 입자크기는 5~10[μm] 정도로 감소하였다.

그림 4는 ZnO 바리스터 표면을 2진화 한 이미지이다. Sb₂O₃를 첨가하지 않은 ZnO1 바리스터는 검은색 부분인 입자의 영역이 많이 보였으나, Sb₂O₃를 0.5, 1, 및 2[mol%] 첨가한 ZnO 바리스터는 흰색 부분인 스피넬 구조가 많이 형성되었다.

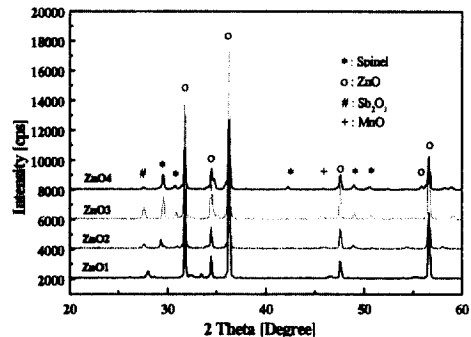


그림 2 ZnO 바리스터의 X선 회절
Fig. 2 The XRD diffractions of ZnO Varistors

그림3 ZnO 바리스터의 표면사진
Fig. 3 The SEM photograph of ZnO varistors

그림4 ZnO 바리스터의 2진화 영상
Fig. 4 The binary image of ZnO varistors

Sb₂O₃의 첨가량 증가에 의해 입자의 형상은 XRD와 SEM의 결과에서 고찰하였듯이 복잡하게 존재하였다. ZnO 바리스터 표면의 2진화 이미지에서 흰색으로 보여진 부분은 기공과 스피넬 입자가 같이 존재한 경우로 바리스터 표면의 기공을 제거하지 않은 것이다. 그러나 프랙탈 수학을 이용한 프로그램에서 표면의 기공은 강제적으로 제거할 수 있다.

D차원의 공간에 있는 패턴의 주변거리 r과 패턴을 D차원의 입방체로 덮을 때 필요한 입방체의 최소수 N(r)이라하면 $N(r) \propto r^{-D}$ 이된다. 그림 5에서 ZnO 바리스터는 프랙탈 조건을 만족하여 패턴거리와 패턴수가 선형적으로 변하고 있다. ZnO1, ZnO2, ZnO3 및 ZnO4 바리스터 표면에서 입자의 프랙탈 차원은 각각 1.435, 1.752, 1.742 및 1.764이었다. 또한 입자와 입계의 관계를 측정된 결과 입자가 차지하는 밀도를 백분율로 환산한 값은 각각 92%, 85%, 85[%] 및 84[%]이며 입계는 각각 8%, 15[%], 15[%] 및 16[%]로 존재하였다. 그림 4에서 ZnO2, ZnO3 및 ZnO4가 Sb₂O₃에 의해 스피넬 구조를 갖으면서 ZnO1 보다 프랙탈 차원이 높아 복잡한 형태이었다.

그림 6은 ZnO 시료의 전압-전류 특성이다. 항복전압은 Sb₂O₃가 첨가된 시편이 첨가하지 않은 ZnO1 바리스터 보다도 증가하였다. 프랙탈 차원이 높은 경우 전압-전류 특성에서 항복전압이 높았다. 그림 6에서 ZnO 바리스터에 흐르는 전류가 10[mA/cm²] 일 때 항복전압으로 하였다. ZnO2와 ZnO4의 항복전압을 비교해 보면 ZnO4 바리스터의 프랙탈 차원이 높았으나 입계와 기공이 차지하는 부분이 16[%]로서 ZnO2보다도 크기 때문에 전압이 인가 될 때 내부의 기공으로 전계가 집중되기 때문에 ZnO4의 항복전압¹¹⁾이 낮다고 생각된다.

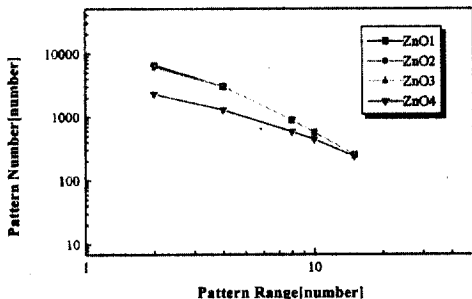


그림5 ZnO 바리스터의 패턴거리와 패턴수
Fig. 5 The relation of pattern range and numbers to ZnO varistors

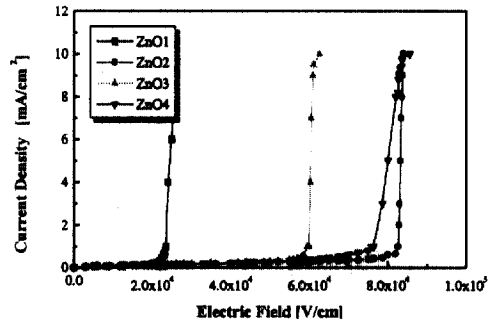


그림6 ZnO 바리스터의 전압-전류 특성
Fig. 6 The characteristics of voltage-current to ZnO varistors

이와같은 특성을 고찰한 결과 프랙탈 차원이 높을 때 바리스터의 입자는 작았으며, 항복전압은 동일한 바리스터의 두께 1[mm]에서 입자의 직렬 층수가 증가함으로써 높았다.

그림 7은 ZnO 바리스터의 비직선 계수이다. 비직선 계수는 ZnO 바리스터 소자에 1[mA]의 전류와 10[mA]의 전류가 흐를 때 전압을 측정하여 계산하였다. 비직선 계수는 Sb₂O₃의 첨가량이 0.05[mol %]와 1[mol %]일 때 43과 45이었다. 이러한 비직선 계수는 XRD 분석에서 27~30[degree]의 β-Sb₂O₃ 피크와 관련이 있을 것으로 생각된다. β-Sb₂O₃의 생성으로 비직선 계수는 증가하였으며 ZnO4에서 β-Sb₂O₃이 줄어들면서 비직선 계수가 감소하였다.

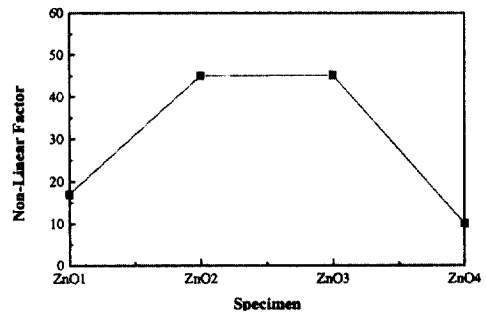


그림7 ZnO 바리스터의 비직선계수
Fig. 7 The characteristics of non-linear factor to ZnO varistors

그림 8은 ZnO 바리스터 입자 한 개당 전위값이다. 전압-전류 특성에서 항복전압이 높은 ZnO2 바리스터의 전위가 높았다. ZnO4는 항복전압이 높지만 비

직선계수가 낮아 바리스터의 특성은 만족하지 못하였다.

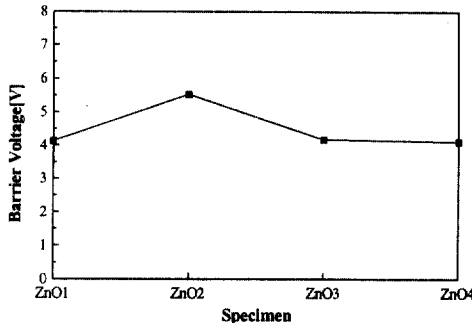


그림 8 ZnO 바리스터 입자 한 개의 장벽 전압
Fig. 8 The barrier voltage of a grain to ZnO varistors

5. 결 론

ZnO 바리스터 표면의 SEM 사진을 디지털 영상 정보로 변환시킨 후, fractal 수학을 이용하여 바리스터 표면에서 입자의 밀도와 형상 및 기공 등 구조적 분석을 정량화 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sb_2O_3 첨가에 의해 ZnO 입자크기는 감소하였으며 스피넬 입자가 형성되었다. 스피넬 구조의 생성에 의해 ZnO 입자의 성장은 억제되었으며 ZnO 바리스터의 평균 입자크기는 $5\sim 10[\mu m]$ 정도로 감소하였다.
2. 바리스터 표면의 SEM 사진을 2진화 디지털 정보로 변환시켜 바리스터 표면의 입자 형상을 프랙탈로 표현하여 정량적 분석이 가능하였다. 또한 바리스터 표면의 기공의 존재와 스피넬상의 분포를 정량적으로 분석하였다.
3. ZnO 바리스터 표면에서 입체와 스피넬 구조의 프랙탈 차원은 ZnO4가 1.764이었다. 또한, ZnO 바리스터 표면에서 입자가 차지하는 부분은 입자의 크기가 $20[\mu m]$ 정도인 ZnO1이 92[%]이었다. ZnO 바리스터 표면에서 입체의 분포는 ZnO2와 ZnO3가 각각 15[%]로 Sb_2O_3 에 의해 스피넬 구조가 형성되었다.
4. 프랙탈 차원이 높을수록 입자는 복잡한 형상이었으며 프랙탈 차원이 1.752인 ZnO2의 항복전압이 가장 높았다. 프랙탈 차원과 전기적 특성은 입체

와 기공이 차지하는 입체의 밀도 분포도와 관계가 있었다. 프랙탈 차원이 높을 때 바리스터의 입자 크기는 작았으며, ZnO 바리스터의 직렬 층수 증가로 인하여 항복전압이 높았다.

5. 비직선 계수는 $\beta-Sb_2O_3$ 의 생성과 관계가 있으며 입자 한 개당 장벽 전압은 전압-전류특성이 우수한 ZnO2가 5.5[V]이었다.

참고 문헌

- [1] Jang K.U. & Lee J.U., "Technology Trends for the Current and Future of ZnO Varistors", KIEEME, Vol.6, No.2, pp.99-108, 1993
- [2] Park C.Y. etc, "Electrical and Optical Characteristics of X/65/35(X=6~11) PLZT Thin Films Prepared By Sol-Gel Method", KIEEME, Vol.11, No.3, pp.273-241, 1998
- [3] Chen C.S. etc, "Microstructure and Electrical Properties of V_2O_5 -based Multicomponent ZnO varistors Prepared by Microwave Sintering Process", JJAP, Vol.36, pp1169-1175, 1997
- [4] Junzo Tanaka, "Grain Boundary of Functional Inorganic Material", JJSPPM, Vol.45, No.12, pp.1178-1185, 1998
- [5] 高安秀樹 & 高安美佐子, フラクタルって何だろう,ダイヤモンド社,東京,p.,1990
- [6] 이문호 & 염재훈, 영상신호처리, 대영사, 1998
- [7] 高安秀樹, 프랙탈, 朝倉書店, 東京, 1986
- [8] Eva Olsson etc, "Development of Functional Microstructure during Sintering of a ZnO Varistors Materials", J. Am. Ceram. Soc., Vol.76, No.1, pp.65-71, 1993
- [9] Lee H, etc, "Microstructure of ZnO Varistors with Various Additives", JKCS, Vol.32, No.12, pp.1323-1330, 1995
- [10] Nan C.W. etc, "Effect of Variations in Grain Size and Grain Boundary Barrier Heights on the Current-Voltage Characteristics of ZnO Varistors", J. Am. Ceram. Soc., Vol.79, No.12, pp.3185-3192, 1996
- [11] Nahm C.W. & Jung S.C., "Microstructure and Electrical Properties of SiO_2 -Doped Zinc Oxide Varistors", KIEEME, Vol.10, No.7, pp.659-667, 1997