

소결 조건에 따른 ZnO 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성

Electrical and Microstructure Properties on Sintering Conditions of ZnO Varistor

윤중락^{1,a}, 정태석¹, 이현용², 이석원³

(Jung-Rag Yoon^{1,a}, Tae-Serk Chung¹, Heun-Young Lee², and Serk-Won Lee³)

Abstract

Microstructure and electrical properties of ZnO varistors as a function of sintering temperature and times were investigated. Sintering temperature and times greatly affected electrical properties and Bi-rich liquid phase of the microstructure. The varistor which were sintered at 1125 °C ~ 1150 °C, for 2 hr exhibited the varistor voltage(V_C), nonlinear coefficient (V_{10mA}/V_{1mA}), leakage current(I_L), dielectric constant and dissipation factor as 225 ~ 250 V/mm, 0.89 ~ 0.92, 0.8 ~ 1.1 μ A, 720 ~ 740 and 1.8 ~ 2.0 %, respectively.

Key Words : ZnO varistor, Varistor voltage (V_C), Dielectric properties

1. 서론

바리스터는 전압 비직선 저항기로서 정상 전압이 인가시 절연체로서 작동하지만 정상 전압 이상의 전압, 전류가 인가되면 도체로 작동하여 비직선적인 전압-전류 특성을 나타내는 소자이다. ZnO 바리스터는 높은 비직선성과 고 에너지 흡수성을 가지므로 반도체 소자나 전자기기의 과전압 보호에 적용되고 있으며 충격전류에 대한 응답특성이 양호하여 정보통신기기, 전력용 피뢰기소자로서 사용되고 있다. ZnO 바리스터 세라믹스는 첨가제군에 따라 몇가지로 구분되나 일반적으로 Matsuoka에 의해 제안된 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-MO(M=Mn,Cr,Co)가 있으며 각 첨가물은 입성장 억제 및 촉진, 에너지 내량 증진, 비직선성 개선, 신뢰성 개선등의 역할을 한다[1]. 최근에는 Nahm등에 의해 에너지 흡

수능력이 뛰어난 Zn-Pr-Co-M (Nd,Er,Dy)계 바리스터의 연구가 활발히 이루어지고 있다[2]. Bi계 바리스터의 전기적 특성은 ZnO 입자, Bi 입계층 및 입계에 존재하는 spinel상등에 의해 결정되며 세라믹 소결과정에 따라 동일조성이라도 소결시 온도, 분위기, 냉각속도에 의해 특성이 변화한다[2-5]. 따라서 본 논문에서는 소결온도 및 시간을 변화시켜 소결온도에 따른 미세구조 및 상변화를 확인하였다. 또한, 이에 따른 ZnO 바리스터 전류, 전압특성을 고찰하고 유전특성과의 연관성을 조사하였다.

2. 실험

바리스터의 조성은 ZnO를 주원료로 하고 첨가제로 Bi₂O₃, Sb₂O₃, Nd₂O₃, CoO, Cr₂O₃, MnO₂, NiO를 사용하였으며 주 조성은 표 1과 같다.

각각의 원료를 조성식에 맞게 칭량한 후 YTZ ball과 순수를 매체로하여 24시간 동안 불빌 하였다. 혼합된 슬러리에 PVA, 이형제등을 첨가 후 스프레이 드라이어를 이용하여 40~100 μ m의 과립을 형성하였다. 과립을 직경 15 mm급형을 이용하여 높이 2.5 mm의 성형체를 성형한 후 전기로를 이용

1. 삼화콘덴서 연구소

(경기 용인시 남사면 복리 124)

2. 명지대학교 전기공학과

3. 호서대학교 정보제어공학과

a. Corresponding Author : yoonjungrag@yahoo.co.kr

접수일자 : 2006. 4. 24

1차 심사 : 2006. 5. 10

심사완료 : 2006. 6. 2

표 1. ZnO 바리스터 주요 성분조성.

Table 1. Composition of ZnO varistor(mol%).

ZnO	Sb ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	CoO	MnO ₂	Nd ₂ O ₃	NiO	Cr ₂ O ₃
95.8	1.25	0.7	0.75	0.75	0.2	0.4	0.15

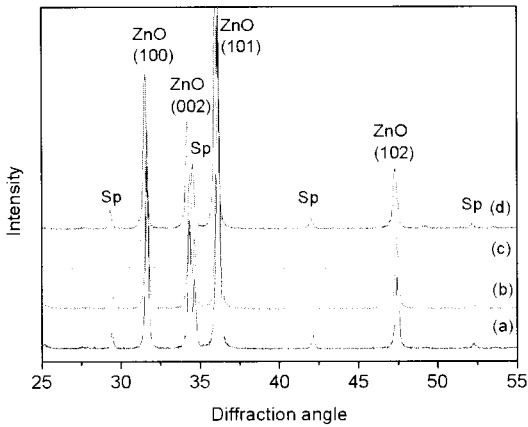
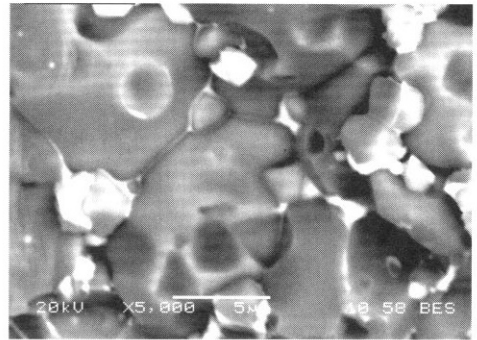


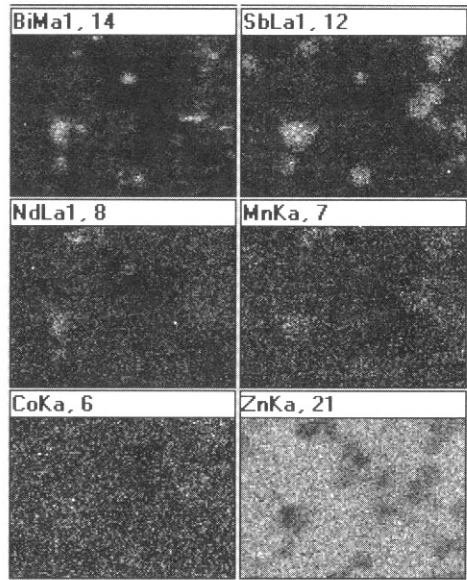
그림 1. 소결온도에 따른 XRD 결과.
(a) 1100 °C (b) 1125 °C (c) 1150 °C (d) 1175 °C

Fig. 1. X-ray diffraction pattern as a function of sintering temperature.
(a) 1100 °C (b) 1125 °C (c) 1150 °C (d) 1175 °C

하여 소결하였다. 소결시 승온속도는 분당 5 °C로 하였으며 600 °C에서 2시간 탈 바인더 후 1100 ~ 1175 °C의 온도 범위에서 소결 온도를 0.3 ~ 12시간 소결하였다. 소결 제품에 은(Ag) 전극을 도포한 후 550 °C에서 소결하여 리드선을 부착하여 에폭시 코팅 후 전기적 특성을 측정하였다. 전류-전압 특성은 High Voltage Source measure Unit (Keithley사, 237)을 이용하여 측정하였으며 바리스터 전압(V_{1mA})는 전류가 1 mA일 때의 전압이고 누설전류(I_L)는 0.80 V_{1mA} 에서의 전류이다. 유전특성은 Impedance Analyzer (HP사, 4294A)로 100 ~ 10 MHz 범위의 주파수에 따른 용량 및 손실을 측정하였다. 시편의 미세구조 및 성분분석은 EDS를 부착한 SEM(JSM 6360, Joel)를 이용하였으며 결정상 분석은 X-선 회절분석기(Rigaku, D-max 2200)를 이용하였다.



(a)



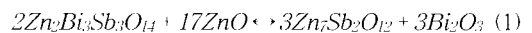
(b)

그림 2. 1125 °C에서 소결한 바리스터 파단면 SEM 사진 및 EDS 분석 결과.

Fig. 2. SEM micrographs and EDS analysis results of the varistors sintered at 1125 °C for 2 h.

3. 결과 및 검토

그림 1은 소결온도에 따른 X-선 분석 결과로서 주로 ZnO상과 $Zn_7Sb_2O_{12}$ ($a=8.58 \text{ \AA}$), $Co_7Sb_2O_{12}$ ($a=8.55 \text{ \AA}$) spinel상이 나타나고 있다. 일반적으로 Bi 바리스터에서 소결과정 중 식 (1) 같은 반응에 의해 상 형성이 되는 것으로 알려져 있으며 상 분석 결과 동일한 결과를 얻을 수 있었다[1].



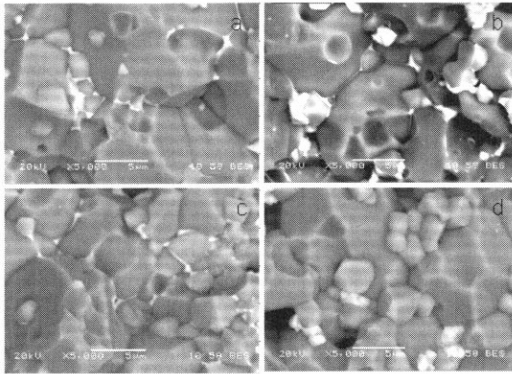


그림 3. 소결온도에 따른 바리스터 파단면 SEM 사진.

(a) 1100 °C (b) 1125 °C (c) 1150 °C (d) 1175 °C

Fig. 3. SEM micrographs of the varistors as a function of sintering temperature.

(a) 1100 °C (b) 1125 °C (c) 1150 °C (d) 1175 °C

소결온도에 따른 상변화는 확인할 수 없으나 소결온도 증가에 따라 XRD 피크가 저각으로 이동함을 볼 수 있다.

그림 2(a)는 1125 °C에 소결한 바리스터의 파단면의 미세구조를 SEM의 BEI(Back Scatter Electron Image)로 나타낸 것이고 그림 (b)는 성분별 EDS mapping한 결과이다.

BEI의 경우 원자량이 클수록 흰색으로 나타나는데 Bi 이온이 많이 함유된 입계상이 보다 흰색으로 나타남을 볼 수 있다. 파단면의 미세구조를 보면 ZnO 입자, spinel 입자, 입계상(Bi-rich)으로 구성되어 있으며 특히 spinel 입자들은 입계와 multiple junction(triple, quadruple)에 존재함을 볼 수 있다. EDS 분석결과 첨가제에서 전이금속 산화물인 Co, Mn 이온은 비교적 균일하게 분포되어 있음을 볼 수 있으며 Co, Mn 이온의 대부분이 ZnO 입자내로 고용된 것으로 예상된다. 반면 spinel상을 구성하는 Sb 이온의 경우 ZnO와 반응하여 Zn₇Sb₂O₁₂상으로 존재함을 볼 수 있으며 바리스터의 비오姆 특성을 설명하는 입계층은 Bi 이온이 주로 나타남을 볼 수 있다.

그림 3은 소결온도에 따른 파단면의 미세구조로서 입자성장보다는 입자 계면에서의 Bi-rich 상과 spinel 상의 분포가 차이가 나타남을 볼 수 있다. 소결온도에 따라 1150 °C 까지는 spinel의 분포 및 Bi-rich 액상이 비교적 균일하게 분포하나 1175 °C

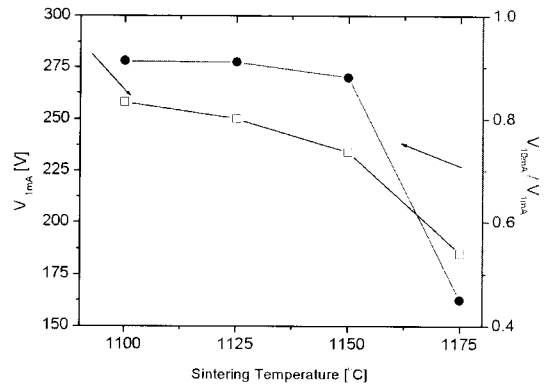


그림 4. 소결온도에 따른 바리스터 전압 V_{1mA} 및 V_{10mA}/V_{1mA} 특성.

Fig. 4. Varistor Voltage V_{1mA} and V_{10mA}/V_{1mA} of the varistors as a function of sintering temperature.

에서는 입계에서의 Bi rich상이 나타나지 않음을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 소결온도에 증가에 따라 액상으로 존재하는 Bi-rich 상이 미세관 현상으로 인해 입계에 존재하지 않은 경우와 휘발에 의해 나타나는 현상으로 판단된다.

그림 4는 소결온도에 따른 바리스터 전압 V_{1mA}와 바리스터의 비직선 특성을 나타내는 V_{10mA}/V_{1mA}의 특성이다. 그림에서 나타나듯이 소결온도가 증가 할수록 바리스터 전압이 감소함을 볼 수 있으며 특히 1175 °C에서는 급격히 감소하였다. 일반적으로 바리스터 전압은 전류가 흐르는 전도경로에 절연성을 가지는 입계의 수에 따라 변화하며 결정립이 클수록 감소하는 것으로 알려져 있다[5]. 본 논문의 미세구조에서는 파단면을 확인하여 소결온도에 따른 결정립의 크기는 확인할 수는 없었으나 소결온도가 증가함에 따른 결정립의 크기를 제어하는 액상 성분이나 2차상의 분포가 달라져 나타난 결과로 예측된다. 바리스터의 비직선 특성을 나타내는 V_{10mA}/V_{1mA}의 경우 소결온도에 1150 °C까지는 변화가 크게 나타나지 않지만 1175 °C에서 급격히 감소함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 적절한 비직선 특성을 가지기 위해서는 미세구조의 균일성, ZnO 입내저항 및 입계 이온의 종류 및 농도에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 특히, 입계에서는 최소한의 Bi-rich상이 존재하여야 하나 1175 °C 소결에서는 휘발에 의한 입계층을 형성하는 Bi-rich상이 적으면서 조성변화에 의한 활성화 에너지 감소에 의해 급격히 저하되는 것으로 판단된다.

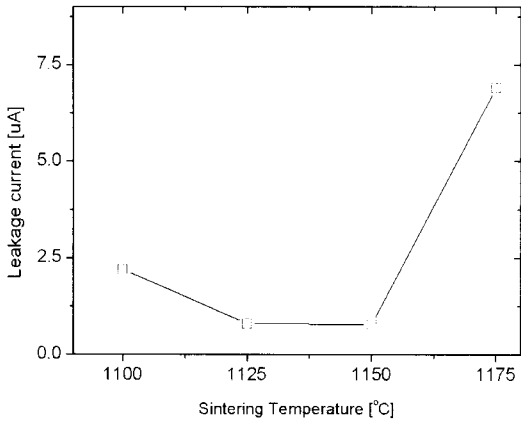


그림 5. 소결온도에 따른 바리스터 누설전류.
 Fig. 5. Varistor leakage current of the varistors as a function of sintering temperature.

그림 5는 소결온도에 따른 누설전류 특성으로 소결온도에 따라 특성 차이가 나타남을 볼 수 있다. 특히, 1175 °C에서 누설전류 값이 높게 나타나고 있지만 저온인 1100 °C에서도 누설전류 값이 큰 것으로 보아 결정립계의 액상 분포 뿐 만 아니라 액상 성분인 Bi-rich 및 소결성에 따라 절연성이 달리 나타남을 볼 수 있다. 누설전류의 크기는 바리스터 등가회로에서는 입계에 의한 저항, 입계 계면에서의 저항에 의한 것임을 고려할 때 1175 °C에서의 누설전류 증가는 높은 절연성(상온에서 Bi₂O₃의 경우 비저항은 10¹³ Ω·Cm)을 가지는 입계 계면을 형성하는 Bi-rich상의 부족에 의한 것으로 판단된다[6]. 반면 1125에서 1150 °C 구간에서 누설전류가 감소하는 것은 비저항 성분이 높은 Bi-rich상의 분포에 의한 영향뿐 만 아니라 적정 소결온도에서의 기공이 적어 나타는 결과로 판단된다.

그림 6은 1125 °C에서 소결온도를 달리한 경우의 바리스터 전압 및 V_{10mA}/V_{1mA} 특성으로 소결시간이 2시간까지는 증가하는 양상을 보이지만 4시간 이상부터는 감소하는 양상을 보이며 특히, 12시간인 경우 급격히 감소함을 볼 수 있다. 2시간 이하에서는 소결성의 향상에 의해 증가하는 양상을 보이지만 4시간 이상부터는 Bi의 휘발에 의해 절연층을 형성하는 결정립계면 액상 분포 및 조성 변화에 의한 것으로 예상된다. 이와 같은 결과는 Co의 첨가가 바리스터 특성을 개선시키는 이유는 Co가 ZnO grain 내부에서는 Co²⁺와 Co³⁺가 공존하는데 비하여 입계면에서는 Co³⁺로 존재하고 Bi-rich 액상 휘발을 적게 하여 높은 산화 상태를 안정화시킨다는 보고와 유사하다[7].

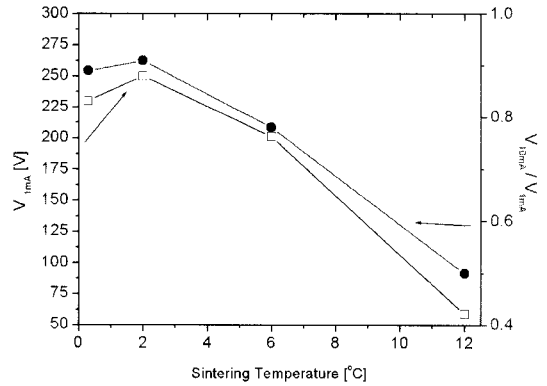


그림 6. 소결시간에 따른 바리스터 전압 및 V_{10mA}/V_{1mA} 특성(1125 °C 소결).
 Fig. 6. Varistor Voltage V_{1mA} and V_{10mA}/V_{1mA} of the varistors as a function of sintering time(sintered Temperature : 1125 °C).

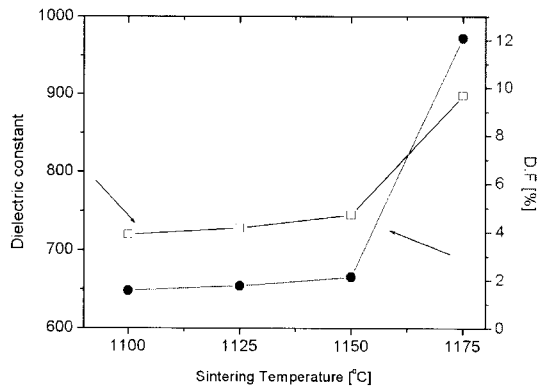


그림 7. 소결온도에 따른 유전율 및 손실.
 Fig. 7. Dielectric constant and dissipation factor of the varistors as a function of sintering temperature.

그림 7은 소결온도에 따른 유전율 및 유전손실 특성으로 바리스터 전압과 유사한 경향을 볼 수 있으며 유전율은 결정립의 크기와 입계 장벽에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다[7]. 소결온도가 1150 °C까지는 일정한 값을 보이나 1175 °C에서 급격한 증가를 보이는 것은 결정립의 크기에 의한 것보다는 입계를 중심으로 한 공간전하층의 폭에 의한 것으로 예상된다. 유전손실의 경우는 그림 5에서 나타난 바와 같이 유전체와 동일한 현상으로 누설전류 증가 시 손실이 증가하는 결과를 보여준다.

4. 결 론

본 논문에서는 ZnO 바리스터 소결온도 및 시간에 따른 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결온도 및 시간에 따른 미세구조 및 성분분석 결과 1150 °C, 4시간까지는 첨가제인 Co, Mn이 온과 입계상의 분포가 일정하지만 1175 °C, 6시간부터는 Bi-rich 입계상의 분포가 달라짐이 확인되었다.
2. 바리스터 전압, V_{10mA}/V_{1mA} 및 누설전류는 미세구조의 변화에서와 같이 Bi-rich 입계상이 적은 소결온도 및 시간 범위에서 급격히 저하됨을 확인 할 수 있었다.
3. 소결온도에 따른 유전율 및 손실 값은 1175 °C에서 급격히 증가함을 볼 수 있었으며 결정립의 크기에 의한 결과보다는 공간 전하층에 의한 원인으로 예상된다.
4. 1125 °C, 2시간 소결조건에서 바리스터 전압 250 V/mm, 비직선 계수 V_{10mA}/V_{1mA} 0.92, 누설전류 1.1 μA 의 특성을 얻을 수 있었다.

참고 문헌

- [1] M. Matsuoka, "Nonohmic properties of ZnO oxide ceramics", Jan. J. App. Phys., Vol. 10, No. 5, p. 36, 1971.
- [2] C.-W. Nahm and H.-S. Kim, "Effect of Pr_6O_{11}/CoO mole ratio on nonlinear properties and DC accelerated aging characteristics of ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Dy_2O_3 based varistors," Mater. Lett., Vol. 56, No. 4, p. 279, 2002.
- [3] 남춘우, 윤한수, 류정선, "ZPCCE계 바리스터의 미세구조와 전기적 성질 및 안정성", 전기전자재료학회논문지, 13권, 9호, p. 735, 2001.
- [4] 김석수, 최익순, 박태근, 조이관, 박춘현, "소결 조건 변화에 따른 직류 피뢰기용 ZnO 바리스터의 미세구조 및 전기적 성질에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 17권, 6호, p. 683, 2004.
- [5] 조현무, 이종덕, 박상만, 이성갑, "Glass 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 9호, p. 815, 2005.
- [6] D. R. Clarke, "Grain-boundary segregation in a commercial ZnO based varistor", J. Appl. Phys., Vol. 50, No. 11, p. 6820. 1979.
- [7] T. Senda and R. C. Bradt, "Grain growth of ZnO oxide during the sintering of ZnO oxide-antimony oxide ceramics", J. Am. Ceram. SoC., Vol. 74, No. 6, p. 1296, 1991.