

ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂계 세라믹스의 미세구조 및 바리스터 특성

논문
12-11-6

The Microstructure and Varistor Properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂ Based Ceramics

남춘우*, 박춘현*, 윤한수*

(Choon-Woo Nahm*, Choon-Hyun Park*, Han-Soo Yoon*)

Abstract

In this paper, the microstructure and varistor properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂ based ceramics with CeO₂ addition in the range 0.0 to 2.0mol% were studied. Most of added CeO₂ were segregated to the grain boundaries and nodal point, and were found to form the Ce rich phase. In addition, bulk intergranular layer at the grain boundaries and nodal point was consisted of Ce rich phase and Pr rich phase. With increasing CeO₂ content, the average grain size was decreased in the range 6.9 to 4.4 μ m. Regardless of CeO₂ content, ZnO ceramics sintered at 1300 $^{\circ}$ C showed much better the varistor properties than that at 1350 $^{\circ}$ C. ZnO ceramics added with 0.5mol% CeO₂ showed the best properties that are 40 in the nonlinear exponent and 14.6 μ A in the leakage current. Consequently, it is estimated that CeO₂ is to be used as additive to improve the varistor properties in a forthcoming.

Key Words(중요용어) : Nodal point(입계교차점), Ce rich phase(Ce 과다상), Pr rich phase(Pr 과다상), Nonlinear exponent(비직선 지수), Leakage current(누설전류)

1. 서 론

ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 여러 가지 금속 산화물이 소량으로 첨가되어 소결된 반도체 세라믹 소자로서 세라믹스의 입계영역에 나타나는 전위장벽으로 인해 비직선적인 전류-전압 특성을 나타낸다. 이와 같이 높은 비직선성 때문에 ZnO 바리스터는 가전, 제어, 정보통신기기 등의 약전계통에서 써지 흡수기로, 전력기기, 송배전 등의 강전계통에서는 전력용 피뢰기로서 각종 써지로부터 전기전자 설비를 보호하는데 널리 응용되고 있다¹⁻³⁾.

ZnO 바리스터에 있어서 비직선성의 정도는 바리스터 형성산화물과 비직선성 산화물과의 조합에 따른

시너지 작용에 영향을 받으며, 지금까지 연구된 대부분의 바리스터는 기본적으로 바리스터 형성산화물로서는 Bi₂O₃, 전형적인 비직선성 산화물로서는 CoO가 첨가된 Bi계 ZnO 바리스터이다. 최근 들어 보다 특성이 개선된 바리스터를 개발하기 위해 Bi₂O₃ 대체 산화물과 여러 가지 비직선성 산화물 그리고 안정성 산화물에 대한 연구가 조성물, 조성비, 소결조건 등에 따라 다양하게 연구되고 있다. 바리스터 형성산화물에는 Bi₂O₃ 외에 BaO, La₂O₃, V₂O₅, 유리질 재료 등이 있지만, 희토류 금속산화물인 Pr₆O₁₁이 첨가된 바리스터가 상대적으로 활발히 연구되고 있다⁴⁻⁹⁾.

현재까지 Pr계 ZnO 바리스터에 대한 대부분의 연구는 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO로 구성된 3성분계 조성물로 한정된 것으로 이것만으로는 비직선 지수가 크지 않고, 누설전류가 높아 응용에 제한이 있으므로 새로운 첨가물의 선택이 요구된다. 따라서 본 논문에서는 Pr계 ZnO 바리스터에 대한 기초논문으로서 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂계 세라믹스의 미세구조 및 바리스터 특성에 CeO₂가 미치는 영향을 조사하여 첨가제

* : 동의대학교 전기공학과

(부산시 진구 가야동 산24번지, Tel : 051-890-1669, Fax :

051-890-1619 E-mail : cwnahm@hyomin.donggeui.ac.kr)

1999년 7월 23일 접수, 1999년 10월 22일 심사완료

로서의 응용 가능성을 검토하였다.

2. 실험 방법

순도가 99.9%인 출발원료를 (98.5-x)mol% ZnO+0.5mol% Pr₆O₁₁+1.0mol% CoO+xmol% CeO₂ (x = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0)의 조성식에 따라 10 μ g의 오차범위까지 평량한 다음, 지르코니아 불과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간동안 불밀하였다. 100 $^{\circ}$ C에서 12시간동안 건조시킨 후, 750 $^{\circ}$ C에서 2시간 하소시켜 시편양 만큼의 시료를 마노유발로 재분쇄한 다음, 입자간의 결합제로 폴리비닐알코올(5% PVA 수용액)을 시료무게의 2wt% 첨가시켜 200 mesh 체로 조립하였다. 800kg/cm² 압력 하에서 직경이 10mm, 두께가 1.8mm가 되는 디스크 형태로 성형한 후, 성형체를 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 240 $^{\circ}$ C/h의 승온율로 1300 $^{\circ}$ C와 1350 $^{\circ}$ C에서 서로 다른 조건으로 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0mm 두께로 연마하여 40분간 초음파 세척한 후, 은 전극을 실크스크린 기법으로 직경이 5mm되게 도포한 다음, 600 $^{\circ}$ C에서 10분간 열처리하여 전극을 형성하였다.

세라믹스의 전류(I)-전압(V) 특성은 실온(298K)에서 Current/Voltage Source Measure Unit (Keithley 237)을 사용하여 전류밀도 50mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터 전압 (V_{1mA})은 전류밀도가 1mA/cm²일 때의 전압으로, 누설전류(I_l)는 바리스터 전압의 80% 전압에서 각각 측정되었으며, 비직선 지수(α)는 $\alpha = (\log J_2 - \log J_1) / (\log E_2 - \log E_1)$ 의 관계식¹⁰으로부터 구하였다. 여기서 E₁, E₂는 J₁ = 1mA/cm², J₂ = 10mA/cm²에 대응되는 전계이다.

정전용량(C)-전압(V) 특성은 LCR meter

(Quad-Tech 7600)와 dc power supply(Keithley 617)를 사용하여 1kHz/1V_{rms} 신호로 dc 100V까지 측정하였다. ZnO 결정입의 도너농도(N_d)와 입계에서의 장벽높이(ϕ_b)는 $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2 = 2(\phi_b + V_{gb})/q\epsilon N_d$ 와 같은 관계식¹¹으로 구하였다. 여기서 C_b는 입계의 단위 면적당 정전용량, C_{b0}는 입계당 인가전압 V_g = 0V 일 때 C_b, q는 전자의 전하량, ϵ 는 ZnO의 유전율(8.5 ϵ_0)이다. 입계에서의 계면상태밀도 (N_t)는 도너농도와 장벽높이를 이용하여 $N_t = \sqrt{2\epsilon N_d \phi_b / q}$ 와 같은 관계식¹¹으로 구하였다. 공핍층 폭(t)는 $t = \sqrt{2\epsilon \phi_b / qN_d}$ 관계식¹²으로 구하였다. t는 N_d · t = N_t 관계식¹²을 이용하여 구할 수도 있다.

바리스터 특성에 대한 전기적 측정을 완료한 후, 시편의 양면을 SiC 연마지(#2000)로 래핑하고 0.3 μ m Al₂O₃ 분말로 폴리싱한 다음, 10분간 초음파 세척하여 1150 $^{\circ}$ C에서 30분 동안 열적 에칭하고, 그 다음, 표면을 100Å 두께의 Au를 코팅한 후, SEM으로 미세조직을 관찰하였으며, 미세조직의 성분분포를 EDAX로 조사하였다. CeO₂ 첨가량에 따른 조직상의 변화를 관찰하기 위해서 XRD를 이용하여 4 $^{\circ}$ /min의 주사속도로 회절각 (2 θ) 20 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$ 의 범위에서 X-선 회절분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 CeO₂ 첨가량에 따른 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂계 세라믹스의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. CeO₂ 첨가량이 증가함에 따라 입계 및 입계교차점(nodal point), 특히 입계교차점에 ZnO 결정상이 아닌 벌크 입간상(bulk intergranular phase)이 점점 많이 존재함을 볼 수 있다. 이러한 입간상은 그림 2에 나타낸 X-선 회절분석으로부터

그림 1. 1300℃에서 소결된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂계 세라믹스의 CeO₂ 첨가량에 따른 미세구조 사진 : (a) 0.0mol%, (b) 0.5mol%, (c) 1.0mol%, (d) 2.0mol%.

Fig. 1. SEM micrographs with CeO₂ content of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂ based ceramics sintered at 1300℃ : (a) 0.0mol%, (b) 0.5mol%, (c) 1.0mol%, and (d) 2.0mol%.

Ce과다상과 Pr과다상이었으며, 두 상은 Ce의 이온 반경(0.94Å)과 Pr의 이온반경(1.01Å)이 Zn의 이온반경(0.74Å)보다 크기 때문에 미량의 한계고용량 외에 대부분의 CeO₂와 Pr₆O₁₁가 입계로 편석하여 생긴 것으로 생각된다.

SEM 사진에서 두 상은 구분이 되지 않고, SEM 표면의 모든 입계교차점에 존재하는 상에 대한 EDAX 결과는 동일했으며, 서로 혼재해 있는 벌크 입간상임을 그림 3에 나타낸 EDAX 결과에서 확인이 된다.

평균 결정립 크기(d)는 선형교차기법(lineal intercept technique)¹³⁾에 의한 식 $d = 1.56C_{eff} / MN_{eff}$ (C_{eff}는 test-line의 유효길이, M은 SEM의 배율, N_{eff}은 입계와 test-line과의 유효교차수)로 결정되었는데 CeO₂ 첨가량이 증가함에 따라 6.9, 5.9, 5.1, 4.4μm 순으로 감소하였다. 이와 같이 CeO₂ 첨가량에 따라 평균 결정립 크기가 감소하는 것은 입계 및 입계교차점에 존재하는 상 분포의 증가에 따른 피닝효과 때문에 입계의 이동이 억제되기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 CeO₂는 결정립 성장의 억제제임을 알 수 있다.

그림 4는 CeO₂ 첨가량에 따른 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂계 세라믹스의 J-E 특성을 나타낸 것이다. 1300℃에서 특성곡선을 보면 저전압 영역에서는 전압에 따라 전류가 거의 선형적으로 증가하는 ohmic-like 특성을 나타내고, knee 부위에서는 전류의 증가율이 보다 크며, knee 상부에서 전류가 급

증하는 항복현상이 일어남을 확인할 수 있다. 이와 같은 특성은 K. Eda에 의해 제안된 ZnO 바리스터 세라믹스가 Semiconductor(ZnO 결정립)-Insul-

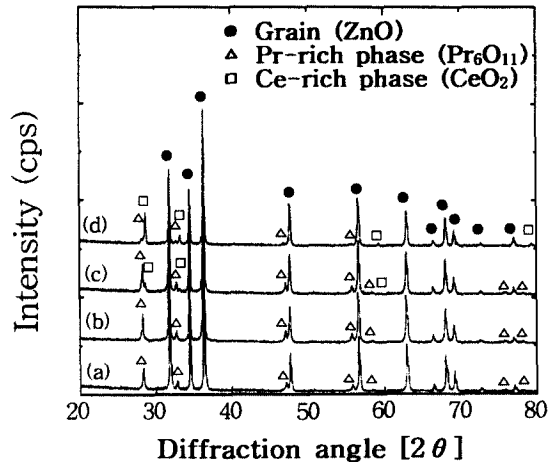


그림 2. 1300℃에서 소결된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂계 세라믹스의 CeO₂ 첨가량에 따른 XRD 패턴 : (a) 0.0mol%, (b) 0.5mol%, (c) 1.0mol%, (d) 2.0mol%

Fig. 2. XRD patterns with CeO₂ content of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂ based ceramics sintered at 1300℃ : (a) 0.0mol%, (b) 0.5mol%, (c) 1.0mol%, and (d) 2.0mol%.

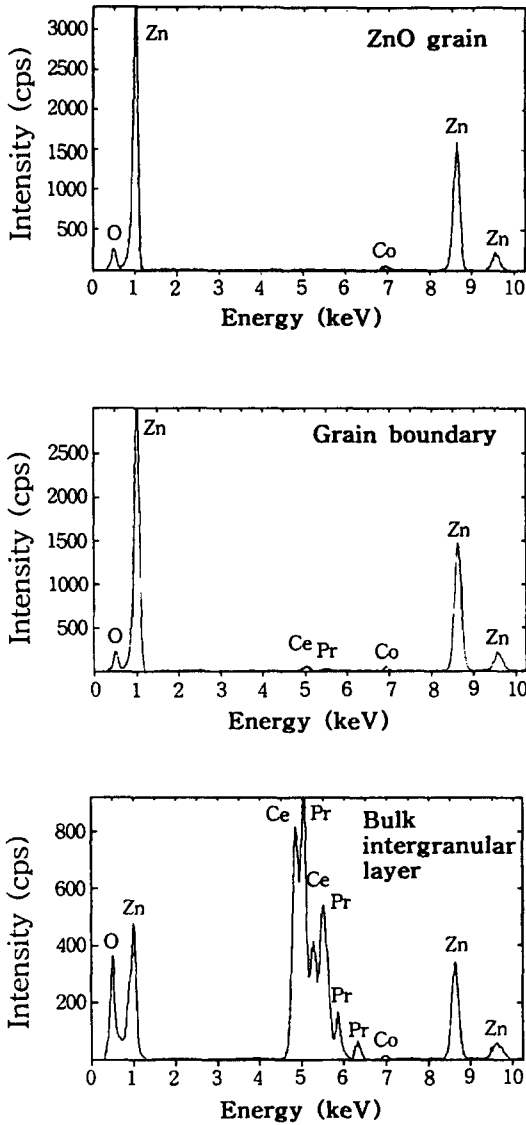


그림 3. 1300°C에서 소결된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂계 세라믹스 EDAX 패턴
 Fig. 3. EDAX patterns of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂ based ceramics sintered at 1300°C.

ator(입계영역)-Semiconductor(ZnO 결정립)와 같은 소위 μ -SIS 구조 형태를 지니고 있는 2중 쇼트키 장벽모델¹⁴⁾로 해석된다. 1300°C에서 소결된 세라믹스의 특성곡선은 하나의 군으로 형성되었지만,

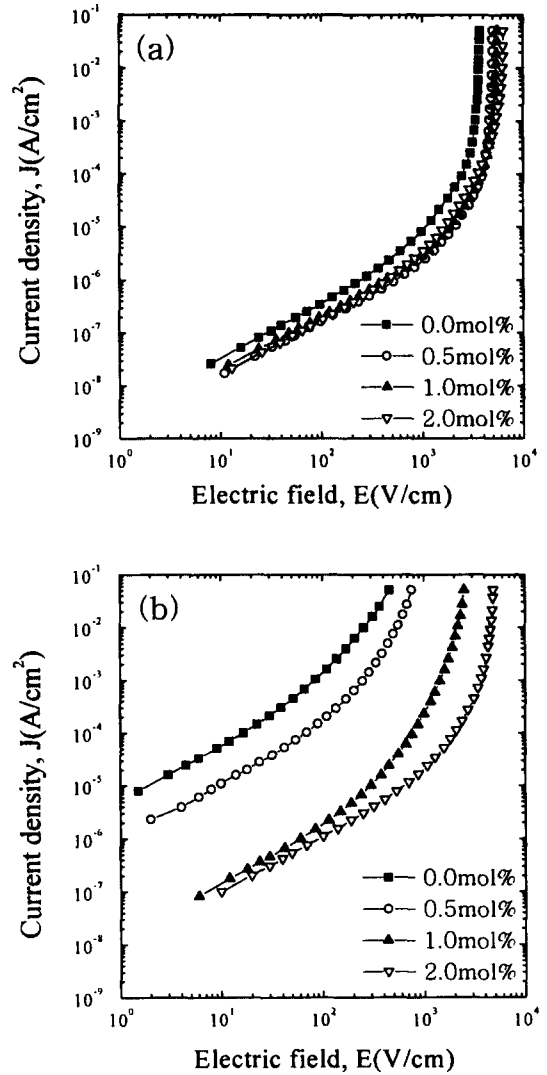


그림 4. 1300°C와 1350°C에서 소결된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂계 CeO₂ 첨가량에 따른 세라믹스의 J-E 특성 : (a) 1300°C, (b) 1350°C
 Fig. 4. J-E characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂ based ceramics sintered at 1300°C and 1350°C with CeO₂ content : (a) 1300°C and (b) 1350°C.

1350°C의 경우 CeO₂ 첨가량에 따라 흩어져 있음을 볼 수 있다. 소결온도에 따라 특성이 상당히 달라졌음을 알 수 있다. 전체적으로 CeO₂ 첨가량에 관계없이 1300°C에서 소결된 세라믹스의 바리스터 특성이

1350℃의 것보다 양호함을 알 수 있다.

그림 5는 CeO₂ 첨가량에 따른 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂계 세라믹스의 바리스터 전압의 변화를 나타낸 것이다. CeO₂ 첨가량이 증가함에 따라 바리스터 전압이 증가하였다. 외부에서 인가한 전압은 대부분이 입계영역의 공핍층에 인가되므로 세라믹스 시편의 두께 내에 입계의 수가 많을수록 바리스터 전압은 증가한다. 따라서 CeO₂ 첨가량이 증가함에 따라 바리스터 전압이 증가하는 것은 평균 결정립 크기의 감소에 따른 결과로 해석된다. 한편 1300℃에서 소결된 세라믹스의 바리스터 전압이 4성분계에서 400V/mm 이상이라는 것은 응용범위가 다양할 뿐만 아니라, 특히 전력용 피뢰기의 소형화에 기여할 것으로 생각된다.

항복현상이 일어날 때 입계당 전압(V_{gb})은 $V_{gb} = V_{1mA}/n = (d/D)V_{1mA}$ 의 관계식으로 구할 수 있는데, 여기서 n은 입계의 수, D는 시편두께, d는 평균 결정립 크기이다. 1300℃에서 소결된 세라믹스의 CeO₂ 첨가에 따른 V_{gb}는 2.32, 2.77, 2.53, 2.39V/gb로, 일반적으로 Bi계 ZnO 바리스터에서 알려진 2~4V/gb와 차이가 없음을 알 수 있다. 바리스터 전압은 결정립 크기 및 소자 두께에 따라 변화하므로 상기 고찰에서 알 수 있듯이 결정립 크기가 소결조건에 의해 제어되고, 소자 두께가 기하학적으로 조절되기

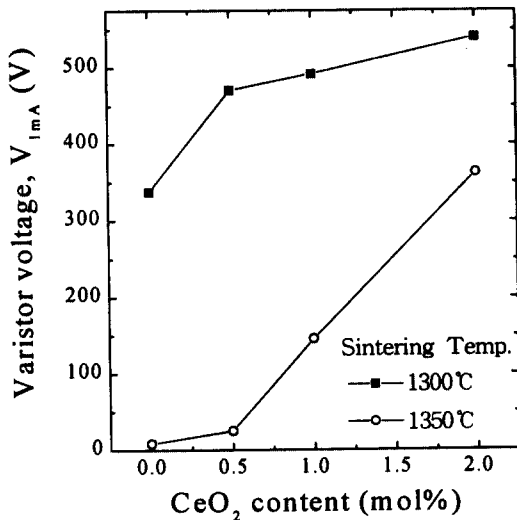


그림 5. CeO₂ 첨가량에 따른 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂ 계 세라믹스의 바리스터 전압 변화
Fig. 5. Variation of varistor voltage for ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂ based ceramics with CeO₂ content

때문에 원하는 바리스터 전압은 바리스터 제조공정을 통하여 적절히 제어될 수 있음을 알 수 있다.

그림 6은 CeO₂ 첨가량에 따른 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂계 세라믹스의 비직선 지수(α)의 변화를 나타낸 것이다. α는 비전도 상태에서 전도상태로 천이시 항복영역의 특정 전류범위에서 전압변화에 전류가 어느 정도 급격히 변화하는지를 나타내는 설비보호에서 가장 중요한 성능 평가지수이다. 소자의 우수성을 주장함에 있어서 α가 언급될 때마다 전류 범위를 분명히 지정해 주지 않으면 안된다. 일반적으로 전류범위는 1~10mA/cm²이며 α는 이 전류 범위에서 평균값이 된다. CeO₂가 첨가되지 않은 3성분계 98.5ZnO-0.5Pr₆O₁₁-1.0CoO 세라믹스의 1300℃에서 소결시 α는 여러 시편에서 29.66~36.01 범위였는데, 이것은 최근에 보고된 94.5ZnO-0.5Pr₆O₁₁-5.0CoO 세라믹스의 α=25~37 범위⁹⁾와 일치하지만 기존의 CoO양의 1/5정도에서도 높은 비오염성을 얻을 수 있음을 나타낸다. Bi계 ZnO 바리스터의 전형적인 3성분계 98.5ZnO-0.5Bi₂O₃-0.5CoO(MnO) 세라믹스의 α=13~18 범위¹⁰⁾와 비교시 Pr이 첨가된 세라믹스가 보다 나은 바리스터 특성을 나타냄을 알 수 있다. CeO₂ 첨가량이 증가함에 따라 0.5mol%에서 최대를 기점으로 하여 α가 감소하였다. CeO₂가

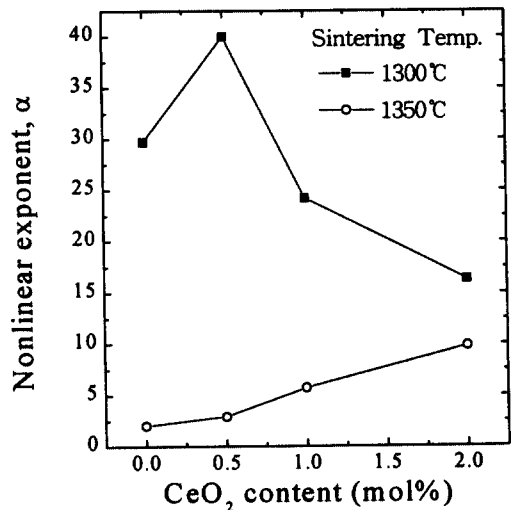


그림 6. CeO₂ 첨가량에 따른 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂ 계 세라믹스의 비직선 지수의 변화
Fig. 6. Variation of nonlinear exponent for ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂ based ceramics with CeO₂ content

0.5mol% 첨가시 $\alpha=40$ 으로 보다 향상된 비오염성을 나타냄으로서 바리스터로 충분히 응용이 가능한 세라믹 조성물로 활용이 기대된다. 반면 1350℃에서 소결된 세라믹스의 경우 α 는 모두 10 이하로 1300℃의 것과는 아주 다른 비오염성 특성을 나타냄으로서 소결온도가 α 에 미치는 영향이 매우 큼을 알 수 있다.

그림 7은 CeO₂ 첨가량에 따른 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂계 세라믹스의 누설전류(I_l)의 변화를 나타낸 것이다. I_l 특성곡선의 모양은 α 의 것파 완전히 상치됨을 알 수 있다. 다시 말해서 α 가 클수록 I_l 이 작아진

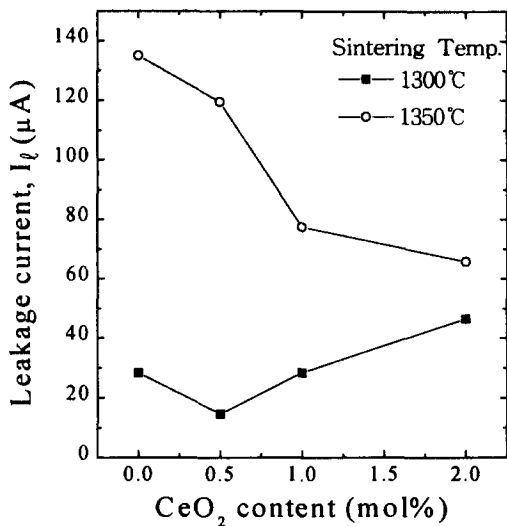


그림 7. CeO₂ 첨가량에 따른 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂ 계 세라믹스의 누설전류의 변화

Fig. 7. Variation of leakage current for ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂ based ceramics with CeO₂ content

다. 이와 같은 현상은 입계영역에 위치하는 전위장벽과 관련이 있는 것으로 일반적으로 장벽높이가 높을수록 α 는 커지고, 그로 인해 I_l 은 작아진다고 보면 CeO₂ 첨가량에 따른 I_l 특성을 이해할 수 있다. 1300℃에서 소결된 세라믹스의 CeO₂가 0.5mol% 첨가시 I_l 이 14.64 μ A로서 가장 낮은 값을 나타냈지만 향후에 응용하기 위해서는 10 μ A 이하로 저하시킬 필요가 있다.

그림 8은 1300℃에서 소결된 세라믹스의 $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2$ 과 V_{gb} 관계를 나타낸 것으로, 이 그림을 기

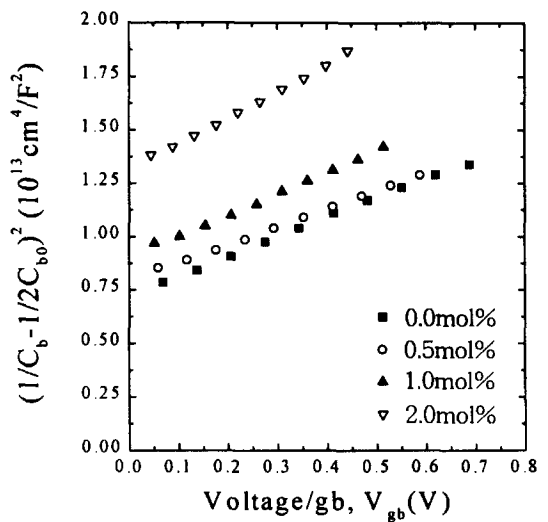


그림 8. 1300℃에서 소결된 세라믹스의 CeO₂ 첨가량에 따른 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂계 세라믹스의 $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2$ 과 V_{gb} 관계

Fig. 8. $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2$ vs. V_{gb} of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂ based ceramics with CeO₂ content sintered at 1300°C

표 1. 1300℃에서 소결된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂계 세라믹스의 CeO₂ 첨가량에 따른 C-V 특성 파라미터
Table 1. C-V characteristic parameters with CeO₂ content of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂ based ceramics sintered at 1300°C

CeO ₂ content (mol%)	N_d ($\times 10^{18}/\text{cm}^3$)	N_t ($\times 10^{12}/\text{cm}^2$)	ϕ_b (eV)	t^* (nm)	t^{**} (nm)
0.0	1.81	3.65	0.78	20.2	20.6
0.5	1.93	4.08	0.91	21.1	21.7
1.0	1.63	3.66	0.87	22.4	23.2
2.0	1.26	3.37	0.96	26.8	27.3

* : PN junction theory, ** : Dielectric theory

초로 하여 구한 도너농도(N_d), 장벽높이(ϕ_b), 계면 상태밀도(N_t), 공핍층폭(t) 등과 같은 ZnO 세라믹스의 입계성질에 관련된 파라미터를 표 1에 나타냈다. N_d 는 $\sim 10^{18}/\text{cm}^3$ 정도의 농도로서 CeO_2 첨가량이 0.5 mol%까지 증가함에 따라 증가하나 그 이후에는 감소하였다. ϕ_b 는 앞에서 논한 I-V 특성과 관련지어 볼 때 CeO_2 의 첨가량이 1.0mol%까지는 이해할 수 있지만, 2.0mol% 첨가시 ϕ_b 가 가장 큰 것으로 오히려 증가함으로서 I-V 특성과 상치되는 특이한 결과를 나타냈다. Bi계 ZnO 바리스터에서도 이와 같은 유사한 현상¹⁹⁾이 보고되었지만 아직 그 원인이 밝혀지지 않고 있다. N_t 도 $\sim 10^{12}/\text{cm}^2$ 정도의 밀도로써 N_d 와 같은 경향을 나타냈으며, t 는 CeO_2 첨가량이 증가함에 따라 대략 200~270 Å 범위로 감소하였는데, 이것은 ZnO 세라믹스의 결보기 비유전율(ϵ_{APP})이 $\epsilon_{APP} = \epsilon_s d/t$ 로 나타내지는 관계식²⁰⁾으로도 구할 수 있는데, 반도체 PN접합 이론의 결과와 일치하였다.

4. 결 론

ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂계 세라믹스에 CeO₂ 첨가량을 0.0~2.0mol%범위로 변화시켜 그에 따른 미세구조 및 바리스터 특성을 조사한 주요 연구결과는 다음과 같다.

- 1) 첨가된 CeO₂는 ZnO 결정립 내에 미량의 한계 고용량을 제외하고는 입계 및 입계교차점으로 편석하여 Ce과다상을 형성하였으며, Pr₆O₁₁와 혼재되어 있는 벌크 입간층을 형성하였다.
- 2) CeO₂의 첨가량이 증가함에 따라 Ce과다상의 분포는 증가하였고, 그로 인해 평균 결정립 크기는 6.9~4.4 μm 범위로 감소하였다.
- 3) 소결온도 1300℃에서 4-성분계 ZnO 세라믹스의 바리스터 전압이 400V/mm 이상의 높은 값이었으며, 입계당 바리스터 전압은 2.32~2.77V/gb 였다.
- 4) 소결온도 1350℃보다 1300℃에서 바리스터 특성이 훨씬 양호했으며, 특히 CeO₂가 0.5mol% 첨가되었을 때 바리스터 특성이 가장 양호했다. 그 때 비직선 지수는 40.01이었고, 누설전류는 14.64 μA 였다. 더 많은 CeO₂ 첨가는 오히려 바리스터 특성을 저하시켰다.

이상의 결론으로부터 CeO₂가 0.5mol% 첨가된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂계 세라믹스를 1300℃에서 소결시, 4성분계만으로도 비교적 양호한 바리스터 특성이 나타났을 뿐만아니라, 바리스터 전압이 470V/mm의 높은 값으로서 향후에 바리스터 특성을 개선시

키고, 응용범위를 확대하는데 첨가제로서 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 동의대학교 학술연구조성비에 의해 수행되었습.

참 고 문 헌

1. -ノ瀬 昇, "電子セラミクス", オーム社, pp. 90~93, 1985.
2. ニューケラスシリーズ 編集委員會, "半導セラミクスとその應用", 學獻社, pp. 149~161, 1990.
3. 日本電氣學會, "酸化亞鉛避雷器の特性と評價試驗法", 電氣學會技術報告, 第474號, 1993.
4. J. Fan and R. Freer, "Varistor Properties and Microstructure of ZnO-BaO Ceramics", J. Mater. Sci., Vol. 32, pp. 415~419, 1997.
5. A. B. Alles and L. Burdick, "The Effect of Liquid-Phase Sintering on the Properties of Pr₆O₁₁-Based ZnO Varistors", J. Appl. Phys., Vol. 70, pp. 6883~6890, 1991.
6. J.-K. Tsai and T.-B. Wu, "Non-ohmic Characteristics of ZnO-V₂O₅ Ceramics", J. Appl. Phys., Vol. 76, pp. 4817~4822, 1994.
7. Y.-S. Lee and T.-Y. Tseng, "Phase Identification and Electrical Properties in ZnO-Glass Varistors", J. Am Ceram. Soc., Vol. 75, pp. 1636~1640, 1992.
8. Y.-S. Lee, K.-S. Liao, and T.-Y. Tseng, "Microstructure and Crystal Phases of Praseodymium Oxides in Zinc Oxide Varistor Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 79, pp. 2379~2384, 1996.
9. 남춘우, 정순철, 이희원, "Y₂O₃ 첨가에 따른 ZnO : Pr 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 48~56, 1998.
10. M. Matsuoka, "Non-Ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, pp. 736~746, 1971.
11. K. Mukae, K Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-vs-Voltage Characteristics of ZnO Varistors", J. Appl. Phys., Vol. 50,

- pp. 4475~4476, 1979.
12. L. Hozer, "Semiconductor Ceramics : Grain Boundary Effects", Ellis Horwood, pp. 21~22, 1994.
 13. J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., p. 109, Feb. 1972.
 14. K. Eda, "Transient Conduction Phenomena in Non-Ohmic Zinc Oxide Ceramics", J. Appl. Phys., Vol. 50, pp. 4436~4442, 1979.
 15. T. R. Kutty and S. Ezhilvalavan, "Influence of Akali Ions in Enhancing the Nonlinearity of ZnO-Bi₂O₃-Co₃O₄ Varistor Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 34, pp. 6125~6132, 1995.