

## Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 전기적 성질에 소결온도의 영향

### Effect of Sintering Temperature on Electrical Properties of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-Based ZnO Varistors

남 춘 우, 류 정 선

(Choon-Woo Nahm, Jung-Sun Ryu)

#### Abstract

The electrical properties of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors consisting of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics were investigated with sintering temperature in the range of 1325~1345°C. As sintering temperature is raised, the nonlinear exponent was increased up to 1335°C, reaching a maximum 70.53, whereas raising sintering temperature further caused it to decrease, reaching a minimum 50.18 and the leakage current was in the range of 1.92~4.12 μA. The best electrical properties was obtained from the varistors sintered at 1335°C, exhibiting a maximum (70.53) in the nonlinear exponent and a minimum (1.92 μA) in the leakage current, and a minimum (0.035) in the dissipation factor. On the other hand, the donor concentration was in the range of (0.90~1.14)×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>, the density of interface states was in the range of (2.69~3.60)×10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>, and the barrier height was in the range of 0.77~1.21 eV with sintering temperature. With raising sintering temperature, the variation of C-V characteristic parameters exhibited a mountain type, reaching a maximum at 1340°C.

Conclusively, it was found that the V-I, C-V, and dielectric characteristics of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors are affected greatly by sintering temperature.

**Key Words** : Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors, Sintering temperature, Nonlinear exponent, Leakage current, Dissipation factor

#### 1. 서 론

ZnO 바리스터는 대향성 제너 다이오드와 같이 대칭적인 높은 비직선성의 전류-전압 특성을 가지고 있을 뿐만 아니라 에너지 흡수능력이 우수하여 전자

기기나 발·변·송·배전 및 전철 차량용 등 전력설비를 각종 썬지로부터 보호하는 전기적 기능을 가지고 있다[1-3]. 다시 말해서, ZnO 바리스터는 보호되어야 할 소자 또는 회로에 병렬로 연결되어 상전압(normal voltage)이 인가시에는 미소의 누설전류만 흐르는 절연체로 동작하나 과도이상전압이나 썬지인가 동안은 매우 높은 도전성으로 스위칭되어 높은 전류를 대지로 방전시킨다. 그리고 다시 정상상태로 스위칭된다. ZnO 바리스터는 본질적으로 비직선성을 유발시키는 첨가제에 따라 크게 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>로 나눌 수 있다. 상용의 ZnO 바리스터의 대부분은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계로서, 발전된 이래 30년 가까이 사용되어 오고 있

동의대학교 전기공학과  
(부산광역시 부산진구 가야동 산24번지)  
Fax : 051-890-1664  
E-mail : cwnahm@dongueui.ac.kr

2001년 4월 13일 접수, 2001년 5월 7일 1차심사완료  
2001년 6월 21일 2차심사완료, 2001년 6월 26일 3차심사완료

다. 그러나  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 에 의한 액상소결에서 오는 휘발성과 반응성에 기인하는 몇가지 문제점 때문에 최근에는  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 로 대체된 소위  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 계 ZnO 바리스터에 대한 연구가 활발하다.  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 계 ZnO 바리스터의 비직선성은 본질적으로 이온반경이 큰 Pr ( $r = 1.01 \text{ \AA}$ )이 입계로 편석됨으로써 계면상태의 유발에 따른 입계에 전위장벽 형성의 결과이다. 결과적으로 ZnO 바리스터는 ZnO 결정립-입계-ZnO 결정립으로 구성되는 소위 마이크로 바리스터가 소결체 내에 직병렬로 분포하여 하나하나의 접합체가 씨지를 흡수하는 다접합 미세구조를 나타낸다. 따라서 ZnO 바리스터는 일종의 높은 씨지 에너지 내량을 갖고 있는 세라믹 스위칭 저항소자이다. 이 바리스터의 특징은 3가지 첨가제로서도 30 이상의 비직선 지수를 얻을 수 있고, ZnO 결정립과 제 2상인 입간상으로 구성된 단순한 미세구조를 가진다는 것이다[4-7]. 그러나 본 저자들이 보고한 연구결과를 제외하고는 대부분의 경우 ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -CoO로 구성되는 3성분계에 대한 연구가 주류를 이루고 있다. 상기 3성분계에 회토류 산화물이 첨가될 때 비직선성이 크게 향상될 뿐만 아니라, DC 스트레스에 대한 안정성도 우수한 것으로 최근에 보고되었다[8-17].

본 연구에서는 ZnO,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , CoO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 와 같은 5성분계로 구성되는  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 계 ZnO 바리스터의 미세구조적, 전기적 특성에 소결온도가 미치는 영향을 고찰하여 적정 소결온도를 탐색하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 바리스터 제작

순도가 99.9%인 시료를 97.5 mol% ZnO+0.5 mol%  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ +1.0 mol% CoO+0.5 mol%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ +0.5 mol%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 의 조성식에 따라 10  $\mu\text{g}$ 의 오차범위까지 정확히 평량한 다음, 지르코니아 불과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간동안 불밀하였다. 120°C에서 12시간동안 건조시킨 후, 750°C에서 2시간 하소시켰다. 시편 양만큼의 시료를 마노유발로 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA를 시료무게의 2 wt% 첨가시켜 골고루 혼합하여 200 mesh 체로 조립하였다. 800  $\text{kg}/\text{cm}^2$  압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 2.0 mm가 되게 원판형으로 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 4°C/min의 승온 및 하강률로 1325~1345°C에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마하여 초음파 세척한 후, 은전극을 실크스크린 기법으로 직경이 5 mm되

게 양면에 도포한 다음, 600°C에서 10분간 열처리하여 오음성 접촉이 되게 하였다.

### 2.2 전기적 특성 측정

전압-전류 ( $V-I$ )특성은 실온에서 Keithley 237  $I-V$  Source/Measure Unit를 사용하여 전류밀도 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 까지 측정하였다. 바리스터 전압 ( $V_{1\text{mA}}$ )는 전류밀도가 1.0  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때의 전압으로, 누설전류 ( $I_\epsilon$ )는 0.80  $V_{1\text{mA}}$ 에서 전류로 측정되었으며, 비직선 지수 ( $\alpha$ )는  $\alpha = 1/(\log E_2 - \log E_1)$ 의 관계식으로부터 구하였다. 여기서  $E_1$ 과  $E_2$ 는  $J_1 = 1.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 와  $J_2 = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 에 대응되는 전계이다.

정전용량-전압 ( $C-V$ ) 특성은 QuadTech 7600 RLC 미터와 Keithley 617 일렉트로미터를 사용하여 1kHz/1Vrms 신호로 측정되었다. ZnO 결정립의 도너농도 ( $N_d$ )와 입계에서의 장벽높이 ( $\phi_b$ )는 Mukae 등[18]에 의해 제안된  $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2 = 2(\phi_b + V_{gb})/q\epsilon N_d$  식으로 직선의 기울기 및 교점으로 부터 각각 구하였다. 여기서  $C_b$ 는 입계의 단위 면적당 정전용량,  $C_{b0}$ 는 입계당 인가전압  $V_{gb} = 0 \text{ V}$  일 때  $C_b$ ,  $q$ 는 전자의 전하량,  $\epsilon$ 는 ZnO의 유전율 ( $8.5 \epsilon_0$ )이다. 입계에서의 계면상태밀도 ( $N_t$ )는 도너농도와 장벽높이를 이용하여  $N_t = (2\epsilon\phi_b N_d/q)^{1/2}$  식으로 구하였다[18]. 입계를 중심으로 한쪽 결정립 내의 공핍층 폭 ( $t$ )은  $N_d \cdot t = N_t$  관계식을 이용하여 구하였다[19].

유전특성은 1  $V_{\text{rms}}$  진폭의 소신호로 100 Hz~2 MHz의 주파수 범위에서 측정되었다.

### 2.3 미세구조 관찰

전기적 측정이 완료된 시편의 한면을 SiC 연마지로 래핑하여 0.3  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말로 거울연마한 다음, 1100~1150°C에서 20~30분간 열적 에칭한 후, 표면을 100Å 두께의 Au를 코팅하여 SEM (S2400, Hitachi)으로 미세조직을 관찰하였다. 평균 결정립 크기 ( $d$ )는 선형교차기법[20]에 의한 식,  $d = 1.56C_{\text{eff}}/MN_{\text{eff}}$  ( $C_{\text{eff}}$ 는 test-line의 유효길이,  $M$ 은 SEM의 배율,  $N_{\text{eff}}$ 은 입계와 test-line과의 유효교차수)로 결정되었으며, SEM에 부착된 EDAX로 미세조직의 성분분포를 조사하였다. 조직상의 변화는 XRD (D/max 2100, Rikaku)를 이용하여 4°/min의 주사속도로 회절각,  $2\theta = 20\sim 80^\circ$ 의 범위에서 X-선 회절분석을 행하였다. 세라믹스의 밀도 ( $\rho$ )는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자천평기를 이용하여, 아르키메데스법에 의한 식,  $\rho = W\rho_0/(W-W_0)$  ( $\rho_0$ 는 물의

밀도,  $W$ 는 공기속에서 시편의 무게,  $W_0$ 는 물속에서 시편의 무게)로 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

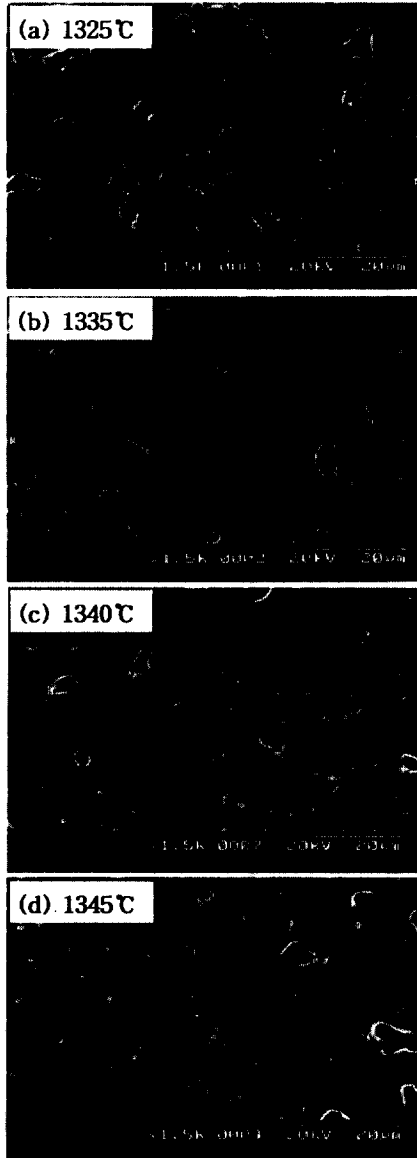


그림 1. 소결온도에 따른  $Pr_6O_{11}$ 계 ZnO 세라믹스의 미세구조.

Fig. 1. SEM micrographs of  $Pr_6O_{11}$ -based ZnO ceramics with sintering temperature.

그림 1은 소결시간에 따른  $Pr_6O_{11}$ 계 ZnO 세라믹스의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. 소결온도가 1325~1340°C 범위로 증가시에는 입계 및 입계 교차점, 특히 입계 교차점에  $Pr_6O_{11}$ 과  $Er_2O_3$ 로 구성된 입간상의 분포가 뚜렷이 증가하였으나, 그 이상의 소결온도에서는 포화되는 경향을 나타내었다. 그리고  $Pr_6O_{11}$ 과  $Er_2O_3$ 의 석출에 따른 입간상의 크기도 같은 경향인 것으로 나타났다. 소결온도에 따른 평균 결정립 크기 ( $d$ ), 밀도 ( $\rho$ ), 수축율 ( $S$ ), 기공율 ( $P$ )과 같은 미세구조적 파라미터를 표 1에 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 평균 결정립 크기는 5.11~12.57  $\mu m$  범위로 크게 증가하였으며, 1345°C의 고온소결에서도 15  $\mu m$  이하였다. 세라믹스의 밀도도 역시 소결온도에 따라 이론밀도 (5.78  $g/cm^3$ )의 84.3~93.8%에 대응하는 4.87~5.42  $g/cm^3$  범위로 증가하였다. 이것은 SEM 사진으로부터 소결온도에 따라 기공이 점점 감소한다는 사실에서도 알 수 있다.

$Pr_6O_{11}$ 계 ZnO 바리스터의 소결온도에 따른 전계-전류밀도 ( $E$ - $J$ )특성을 그림 2에 나타내었다.  $E$ - $J$  특성곡선으로부터 구한  $V$ - $I$  특성 파라미터의 변화를 표 2에 나타내었다. 바리스터 전압 ( $V_{1mA}$ )은  $V_{1mA} = 414.97 \sim 211.47$  V/mm 범위로 소결온도가 증가함에 따라 감소하였다. 외부에서 인가한 전압은 대부분이 입계영역의 공핍층에 인가되므로 바리스터 시편의 일정두께 (여기서는 1 mm)내에 전극 사이에 직렬로 연결된 입계 수가 적을수록 바리스터 전압은 감소한다. 따라서 소결온도의 증가에 따른  $V_{1mA}$ 의 감소는 평균 결정립 크기의 증가에 의한 입계 수의 감소에 따른 것이다. 항복현상이 일어날 때 입계당 전압 ( $V_{gb}$ )은  $V_{gb} = V_{1mA}/n = (d/D)V_{1mA}$  관계식으로

표 1. 소결온도에 따른  $Pr_6O_{11}$ 계 ZnO 세라믹스의 미세구조적 파라미터.

Table 1. Microstructural parameters of  $Pr_6O_{11}$ -based ZnO ceramics with sintering temperature.

Sintering temperature (°C)	$d$ ( $\mu m$ )	$\rho$ ( $g/cm^3$ )	$S$ (%)	$P$ (%)
1325	5.11	4.87	14.84	15.74
1335	8.45	5.30	17.71	8.30
1340	9.69	5.36	18.13	7.27
1345	12.57	5.42	18.35	6.23

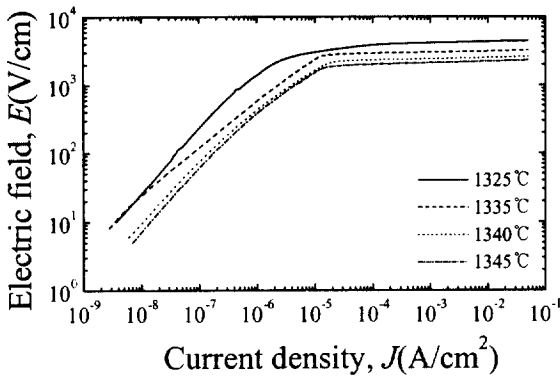


그림 2. 소결온도에 따른 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 E-J 특성.

Fig. 2 E-J characteristic of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors with sintering temperature.

구할 수 있는데, 여기서  $n$ 은 입계의 수,  $D$ 는 시편두께,  $d$ 는 평균 결정립 크기이다. 소결온도에 따른  $V_{gb}$ 는  $V_{gb} = 2.12 \sim 2.66$  V/gb 범위로 일반적으로 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에서 잘 알려진 2~4 V/gb에 일치하였다. 비직선 지수 ( $\alpha$ )는 소결온도가 1325~1335°C 범위로 증가시에는 증가하였으나, 1335~1345°C 범위로 보다 높은 온도로 증가시에는  $\alpha = 70.53 \sim 50.18$  범위로 감소하였다. 특히 1335°C에서 소결된 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터는  $\alpha = 70.53$ 으로 가장 높은  $\alpha$ 를 나타내었다. 1345°C에서 소결된 바리스터의  $\alpha$ 는 비록 본 연구의 소결온도 범위에서는 상대적으로 가장 낮은  $\alpha = 50.18$ 를 보였지만 결코 작은 값이 아니며, 밀도가 가장 높을 뿐만 아니라 다음에 고찰될 누설전류도 작아서 응용 가능성이 가장 넓을 것으로 사료된다. 소결온도 증가에 따른  $\alpha$ 의 변화는 1335~1345°C 범위

에서 5°C 상승시  $\alpha$ 는 근사적으로 10 정도 감소하는 경향을 나타내었다. 누설전류 ( $I_l$ )는 소결온도가 증가함에 따라 감소하다가 증가하여 다시 감소하는 변화 경향을 나타내었고, 1335°C에서 소결된 바리스터가  $I_l = 1.92 \mu A$ 로 가장 낮은 값을 나타내었다. 1325°C에서 소결된 바리스터를 제외하고는 모두  $I_l = 3 \mu A$  이하로 전반적으로 낮은 값을 나타내었다. 그러나 비직선 지수가 높다고 해서 반드시 누설전류가 낮은 것만은 아니다. 비직선성 관점에서 보면 일반적으로  $\alpha$ 가 크면  $I_l$ 이 작다. 그러나  $\alpha$ 와  $I_l$ 의 상관관계가 일반적인 관계에서 벗어나는 경우가 종종 있다.  $\alpha$ 는 전도기구에서 Fowler-Nordheim 터널링 전류가 누설전류인 열전자 방출전류보다 비교 우위에 있을 때  $\alpha$ 가 1보다 크다. 이 때 누설전류는 열전자 방출전류 뿐만 아니라 저전압 인가시에도 순방향 바이어스된 ZnO 결정립의 전도대에서 전자가 열전자 방출기구로 입계부위의 전위장벽을 넘어 가는 (over through) 전자가 대부분이지만 입간층 내의 포획준위를 호핑기구로 역바이어스된 ZnO 결정립의 전도대로 전송되는 비율이 증가할 때는 누설전류가 증가하는 요인이 되므로  $\alpha$  값이 높아도  $I_l$ 이 증가하는 결과를 가져온다.

그림 3은 소결온도에 따른 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의  $(1/C_b - 1/2C_{bo})^2 - V_{gb}$  관계를 도시한 것이다. 도너 농도 ( $N_d$ ), 계면상태밀도 ( $N_t$ ), 장벽높이 ( $\phi_b$ )와 같은 C-V 특성 파라미터를 표 2에 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라  $N_d$ 는  $N_d = (0.90 \sim 1.14) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  범위로서 1340°C에서 가장 높은 농도를 나타내었고, 감소하다가 증가하여 다시 감소하는 변화 경향을 나타냄으로서 소결온도 의존성이 다소 복잡한 것으로 나타났다. 그러나  $N_t$ 는  $N_t = (2.69 \sim 3.60) \times 10^{12}$

표 2. 소결온도에 따른 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 V-I 및 C-V 특성 파라미터.

Table 2. V-I and C-V characteristic parameters of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors with sintering temperature.

Sintering temperature (°C)	$V_{1mA}$ (V/mm)	$V_{gb}$ (V/gb)	$\alpha$	$I_l$ ( $\mu A$ )	$N_d$ ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )	$N_t$ ( $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ )	$\phi_b$ (eV)	$t$ (nm)
1325	414.97	2.12	61.09	4.12	0.99	2.69	0.77	26.94
1335	301.62	2.55	70.53	1.92	0.90	3.14	1.17	34.95
1340	242.41	2.35	61.23	2.82	1.14	3.60	1.21	31.57
1345	211.47	2.66	50.18	2.51	0.94	3.15	1.13	33.54

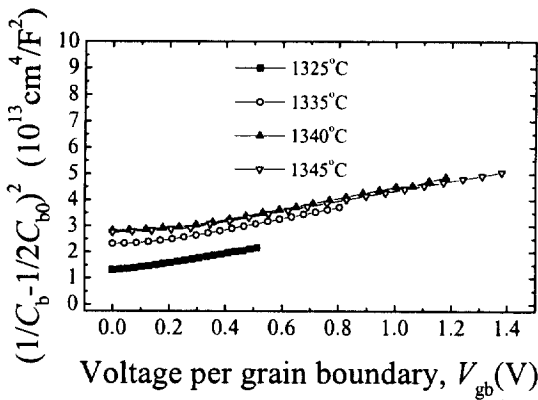


그림 3. 소결온도에 따른 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의  $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2$  vs.  $V_{gb}$ .  
 Fig. 3.  $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2$  vs.  $V_{gb}$  of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors with sintering temperature.

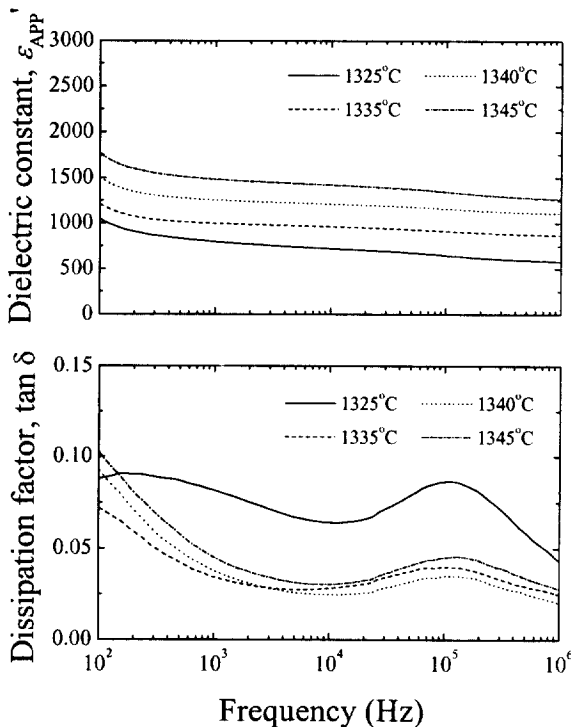


그림 4. 소결온도에 따른 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 유전특성.  
 Fig. 4. Dielectric characteristics Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors with sintering temperature.

cm<sup>-2</sup> 범위로,  $\Phi_b$ 는  $\Phi_b = 0.77 \sim 1.21$  eV 범위로서 모두 소결온도 1340°C에서 최대정점의 값으로 산형의 변화경향을 나타냄으로서  $N_d$ 와는 다른 소결온도 의존성을 나타냈다. 공핍층 폭 ( $t$ )은 일반적으로  $N_d$  변화경향에 상반되는 것으로 보면 쉽게 해석이 된다.

그림 4는 소결온도에 따른 유전특성을 나타낸 것이다. 소결온도 증가에 따라 결정립 크기의 증가에 따른 전체 유효 공핍층 폭의 감소로 인해 측정 주파수 범위에서 결보기 유전상수 ( $\epsilon_{APP}$ )는 증가하였다. 전반적으로 모든 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터는 주파수에 따라  $\epsilon_{APP}$ 는 낮은 감소율로 점진적으로 감소함으로써 분명한 이상분산 영역을 확인할 수 없었으나, 주파수에 따른 손실계수 ( $\tan \delta$ )곡선으로부터 100~200 kHz 부근에서 나타나는 피크로부터 추정할 수 있다.  $\tan \delta$ 는 1325°C에서 소결된 바리스터를 제외하고는 모두  $\tan \delta = 0.05$  이하로서 낮은 값을 나타내었으며, 1335°C에서  $\tan \delta = 0.035$ 를 최소정점으로 소결온도의 증가에 따라 증가하였다.

#### 4. 결론

97.5 mol% ZnO+0.5 mol% Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>+1.0 mol% CoO+0.5 mol% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.5 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성되는 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 소결온도에 따른 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 소결온도가 증가함에 따라 미세구조의 입간상의 분포는 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 및 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 증가하는 석출량으로 인해 증가하였으며, 1340°C 이후에는 포화되었다.
- 2) 비직선 지수 ( $\alpha$ )는 소결온도가 증가함에 따라  $\alpha = 50.18 \sim 70.53$  범위의 높은 비직선성을 나타내었고, 1335°C에서  $\alpha = 70.53$ 의 최대정점으로 하여 산형의 변화경향을 나타내었다.
- 3) 누설전류 ( $I_l$ )는 1325°C에서  $I_l = 4.12 \mu A$ 로 가장 높았으며, 1335°C에서는  $I_l = 1.92 \mu A$ 로 가장 낮았고, 소결온도 증가에 따라 감소하다가 증가하여 다시 감소하는 변화경향을 나타내었다.
- 4) 소결온도에 따른 도너농도 ( $N_d$ )는  $N_d = (0.90 \sim 1.14) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  범위, 계면상태밀도 ( $N_t$ )는  $N_t = (2.69 \sim 3.60) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  범위, 장벽높이 ( $\Phi_b$ )는  $\Phi_b = 0.77 \sim 1.21$  eV 범위였고, 1340°C에서 소결시 최대치를 나타내었다.

- 5) 유전손실계수 ( $\tan \delta$ )는 1325°C에서 소결된 바리스터를 제외하고 모두  $\tan \delta = 0.05$  이하였으며, 1335°C에서 소결시  $\tan \delta = 0.035$ 로 가장 낮은 값을 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력공학공동연구소 주관으로 수행되었습. (과제번호 : 99-016)

### 참고 문헌

- [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 編集委員会, “半導体セラミクスとその應用,” 學獻社, pp. 149~161, 1990.
- [3] 電氣學會, “酸化亞鉛避雷器の特性と評價試験法,” 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
- [4] A. B. Alles and V. L. Burdick, “The Effect of Liquid-Phase Sintering on the Properties of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -Based ZnO Varistors,” J. Appl. Phys., Vol. 70, pp. 6883~6890, 1991.
- [5] Y.-S. Lee, K.-S. Liao, and T.-Y. Tseng, “Micro Structure and Crystal Phases of Praseodymium in Zinc Oxide Varistor Ceramics,” J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 79, pp. 2379~2384, 1996.
- [6] S.-Y. Chun and N. Mizutani, “Mass Transport via Grain Boundary in Pr-based ZnO Varistors and Related Electrical Effects,” Mater. Sci., and Engin., B79, pp. 1~5, 2001.
- [7] K. Mukae, “Zinc Oxide Varistors with Praseodymium Oxide,” Ceram. Bull., Vol. 66, pp. 1329~1331, 1987.
- [8] 남춘우, 정순철, 이외천, “ $\text{Y}_2\text{O}_3$  첨가에 따른 ZnO:Pr 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 48~56, 1998.
- [9] 남춘우, 박춘현, “이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 안정성에 관한 연구,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 842~848, 1998.
- [10] 남춘우, 윤한수, 류정선, “ZPCCE계 바리스터의 미세구조와 전기적 성질 및 안정성,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, pp. 735~744, 2000.
- [11] 남춘우, “ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -CoO- $\text{Er}_2\text{O}_3$ 계 바리스터의 안정성에 관한 연구,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, pp. 667~674, 2000.
- [12] 남춘우, 박춘현, “ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -CoO- $\text{Er}_2\text{O}_3$ 계 바리스터의 미세구조 및 전기적 성질,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, pp. 493~501, 2000.
- [13] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, “Microstructure and Varistor Properties of ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -CoO- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  Based Ceramics,” J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 271~274, 2000.
- [14] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, “Highly Stable Nonohmic Characteristics of ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -CoO- $\text{Dy}_2\text{O}_3$  Based Varistors,” J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 725~727, 2000.
- [15] C.-W. Nahm and C.-H. Park, “Microstructure, Electrical Properties, Degradation Behavior of Praseodymium-Based Doped with  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,” J. Mater. Sci., Vol. 35, pp. 3037~3042, 2000.
- [16] C.-W. Nahm, “The Nonlinear Properties and Stability of ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -CoO- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Er}_2\text{O}_3$  Ceramic Varistors,” Mater. Lett., Vol. 47, No. 3, pp. 182~187, 2001.
- [17] C.-W. Nahm, “The Electrical Properties and d.c. Degradation Characteristics of  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  Doped  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -Based ZnO Varistors,” J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, pp. 445~453, 2001.
- [18] K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, “Capacitance-vs-Voltage Characteristics of ZnO Varistors,” J. Appl. Phys., Vol. 50, pp. 4475~4476, 1979.
- [19] L. Hozer, “Semiconductor Ceramics; Grain Boundary Effects,” Ellis Horwood, pp. 21~22, 1994.
- [20] J. C. Wurst and J. A. Nelson, “Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics,” J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 97-12, pp. 109~111, 1972.