Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 19, No. 12, p. 1085, December 2006.

논문 19-12-3

(Pr, Co, Cr, La)-doped ZnO 바리스터의 전기적 특성에 미치는 소결온도효과

Effects Sintering Temperature on Electrical Properties of (Pr, Co, Cr, La)-doped ZnO Varistors

남춘우[1,a]
(Choon-Woo Nahm[1,a])

Abstract

The microstructure, electrical properties, and its stability of (Pr, Co, Cr, La)-doped ZnO varistors were investigated at different sintering temperatures in the range of 1230~1300℃. As the sintering temperature increased, the sintered density increased from 5.50 to 5.77g/cm^3, the varistor voltage decreased from 777.9 to 108.0 V/mm, the nonlinear coefficient decreased from 77.0 to 7.1, and the leakage current increased from 0.4 μA to 50.6 μA. On the other hand, the donor concentration increased from 0.90×10^{18} to 2.59×10^{18}/cm^3 and the barrier height decreased from 1.89 to 0.69 eV with increasing temperature. The stability of nonlinear electrical properties was obtained from sintering temperature of 1260℃. The varistors sintered at 1260℃ marked the high electrical stability, with $\%\triangle V_{1mA}$=+1.9%, $\%\triangle\alpha$=-10.6%, and $\%\triangle I_L$=+20% for DC accelerated aging stress state of $0.95V_{1mA}$/150℃/24h.

Key Words : Electrical properties, DC accelerated aging stress, Stability, Varistors

1. 서 론

최근의 전자기기 및 제어시스템은 외형적으로는 경박단소화되고, 특성 및 성능적으로는 저전압화, 고속화, 및 고주파화 등의 첨단화가 이루어지고 있다. 그러나 내전압의 약화로 종전과 동일한 뇌써지나 개폐써지에 대해서도 반도체 소자나 회로시스템이 오동작하거나 파괴되는 등의 장 애가 빈번하게 발생하고 있다. 이러한 문제를 해결할 수 있는 방법으로는 여러 가지가 있겠으나 보다 효과적으로 접근할 수 있는 것이 전도특성에서 비선형성을 나타내는 바리스터를 사용하는 것이다.

ZnO 바리스터는 주성분인 ZnO에 Bi_2O_3, Pr_6O_{11} 등의 비선형성 유발 산화물 외에 특성 개선용 금속산화물을 미량 첨가하여 소결시킨 반도체 세라믹 소자이다. ZnO 바리스터는 전압의존성 저항체로 항복전압 이전영역에서는 유사 절연체로서 동작하고, 이후에서는 유사 도체로서 동작하여 전도특성을 나타낸다. 이러한 성질을 이용하여 과도이상전압이나 뇌써지로부터 전자장치 및 제어시스템을 보호하는 써지 흡수기로서 뿐만 아니라, 송·배전, 전철 차량용 등의 전력 시스템을 보호하는 피뢰기의 핵심소자로 널리 응용되고 있다[1-5]. 바리스터의 응용분야가 다른 전자세라믹스와는 다르게 높은 전기적 에너지를 처리해야하기 때문에 그 자체의 특성뿐만 아니라 안정성과 관련된 신뢰성이 대단히 중요하다. 아무리 안정성이 뛰어나다고 하더라도 비선형성이 나쁘다든지, 아무리 비선형성이 우수하다고 하더라도 안정성이 낮다면 좋은 바리스터라고 할 수 없다. 이러한 측면에서 특성개선에 많은 연구가 수행되어지고 있으며[6-13], 실험변수에 따른 다양한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다[14,15].

1. 동의대학교 전기공학과
(부산시 부산진구 엄광로 995)
a. Corresponding Author : cwnahm@deu.ac.kr
접수일자 : 2006. 7. 26
1차 심사 : 2006. 10. 30
심사완료 : 2006. 11. 7

본 연구에서는 ZnO-Pr_6O_{11}-CoO-Cr_2O_3-La_2O_3계 바리스터 세라믹스의 전기적 성질 및 안정성에 소결온도가 미치는 영향에 대해 정량적 및 정성적으로 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

97.0 mol% ZnO+0.5 mol% Pr_6O_{11}+1.0 mol% CoO+0.5 mol% Cr_2O_3+1.0 mol% La_2O_3 조성식에 따라 순도 99.9% 시료를 10 μg의 오차범위까지 정확히 칭량한 다음, 지르코니아 볼과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간동안 볼밀하였다. 120℃에서 12시간동안 건조시킨 후, 750℃에서 2시간 하소시켰다. 시편 양만큼의 시료를 마노유발로 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA를 시료무게의 2 wt% 첨가시켜 균일하게 혼합하여 200 mesh 체로 조립하였다. 800 kg/cm^2 압력으로 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 원판형으로 성형한 후 1230~1300℃에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마하여 초음파 세척 후, 실크스크린 기법으로 직경이 5 mm되게 양면에 은전극을 도포한 다음, 600℃에서 10분간 열처리하여 오옴성 접촉이 되게 하였다.

2.2 미세구조 관찰

시편의 한 면을 거울연마한 다음, 1100℃에서 20분간 열적 에칭한 후, 표면을 SEM(S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기(d)는 선형교차기법에 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 결정되었다[14]. 소결밀도(ρ)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자저울을 이용하여, 아르키메데스 원리에 의한 식, $\rho = W\rho_o/(W-W_o)$(ρ_o는 물의 밀도, W는 공기속에서 시편의 무게, W_o는 물속에서 시편의 무게)로 구하였다.

2.3 전기적 특성 측정

전압(V)-전류(I) 특성은 High Voltage Source-Measure Unit(Keithely 237)을 사용하여 전류밀도 50 mA/cm^{2}까지 측정하였다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 전류밀도가 1 mA/cm^{2}일 때의 전압으로, 누설전류(I_L)는 0.80 V_{1mA}에서 전류로 측정되었으며, 비직선 지수(α)는 $\alpha = 1/\log(V_{10mA}/V_{1mA})$의 관계식으로부터 구하였다. 여기서 V_{1mA}와 V_{10mA}는 전류밀도 1 mA/cm^{2}와 10 mA/cm^{2}에 각각 대응되는 전압이다.

정전용량-전압(C-V) 특성은 RLC 미터(QuadTech 7600)와 일렉트로미터(Keithley 617)를 사용하여 1kHz/1Vrms 신호로 측정되었다. ZnO 결정립의 도너농도(N_d)와 입계에서의 장벽높이(ϕ_b)는 Mukae 등에 의해 제안된 식 $(1/C_b-1/2C_{bo})^2=2(\phi_b+V_{gb})/q\varepsilon N_d$를($C_b$는 입계의 단위 면적당 정전용량, C_{bo}는 입계당 인가전압 V_{gb} =0 V일 때 C_b, q는 전자의 전하량, ε은 ZnO의 유전율(8.5ε_o)) 이용하여 각각 직선의 기울기 및 교점으로부터 구하였다[15]. 입계에서의 계면상태밀도(N_t)는 상기에서 구한 도너농도와 장벽높이를 이용하여 식 $N_t=(2\varepsilon\phi_bN_d/q)^{1/2}$로 계산하였으며[15], 입계를 중심으로 한쪽 결정립 내의 공핍층 폭(t)은 식 $N_d \cdot t=N_t$로 구하였다[16].

2.4 전기적 특성 측정

안정성을 평가하기 위해서 스트레스 인가 전 V-I 특성을 측정한 소자에 다음과 같은 각각의 DC 가속열화 스트레스를 인가하였으며, 각 스트레스 인가시 1분 간격으로 전류가 측정, 기록되도록 하였다.

1차 스트레스-0.85V_{1mA}/115℃/24h
2차 스트레스-0.90V_{1mA}/120℃/24h
3차 스트레스-0.95V_{1mA}/125℃/24h
4차 스트레스-0.95V_{1mA}/150℃/24h

1차 DC 스트레스가 완료된 다음, 전기적 특성을 측정하였으며, 계속적으로 2, 3, 4차 스트레스를 바리스터에 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다. 스트레스 인가동안 스트레스 시간에 따른 누설전류의 변화인 열화율 계수(K_T)는 식 $I_L = I_{Lo} + K_T \cdot \sqrt{t}$ (I_L은 시간 t에서 누설전류, I_{Lo}는 t = 0에서 I_L)로 계산하였다[17].

3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결온도에 따른 바리스터 세라믹스의 SEM 사진이다. 외견상 ZnO 결정립과 제2상만이 존재하는 것으로 보인다. 제2상은 회절분석결과 Zn보다 이온반경이 큰 Pr 산화물과 La_2O_3가 입계로 편석되어 상을 이룬 것이다. 이것은 희토류 산화물이 첨가된 바리스터 세라믹스에서 흔히 볼 수 있다[9-13]. 소결온도가 증가함에 따라 ZnO 결정립은 커지고, 기공의 분포가 적어짐을 알 수 있다. 소결밀도는 소결온도에 따라 5.50~5.77 g/cm^{3}로 증가하였으며, 1300℃에서 소결체의 밀도는 이론

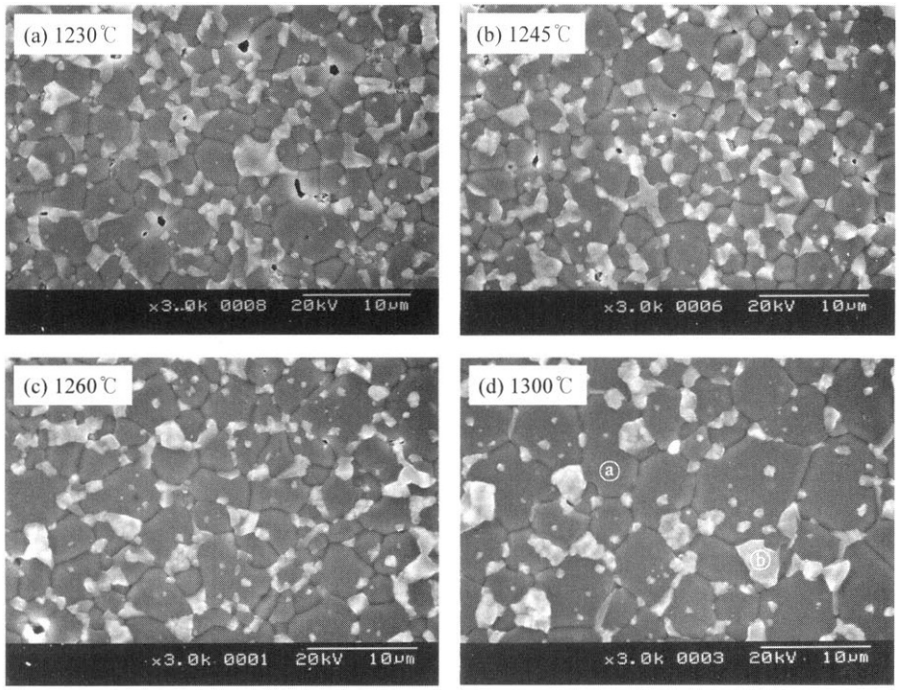

그림 1. 소결온도에 따른 바리스터 세라믹스의 SEM 미세구조.

Fig. 1. SEM micrographs of the varistor ceramics for different sintering temperatures.

(5.78g/cm^3)에 접근하는 높은 값을 나타내었다. Pr_6O_{11}계에서 La_2O_3 대신 Er_2O_3, Y_2O_3, Dy_2O_3 등과 같은 희토류 산화물이 첨가된 바리스터 세라믹[9-13]에서 얻기가 어려운 비교적 높은 소결성을 보였다. 더군다나 상기에 언급한 희토류 산화물은 대개 0.5 mol%이하이며, 첨가량이 증가할수록 소결성이 크게 떨어지는데, 본 실험에서 La_2O_3 첨가량과 같이 1.0 mol% 첨가시에 1300℃이하에서 본 실험에서의 소결밀도를 얻기란 사실상 어렵다. 평균 결정립 크기(d)는 각각 4.1~7.9 μm 범위로 증가하였다. 상세한 미세구조 파라미터를 표 1에 요약하여 나타내었다.

그림 2는 소결온도에 따른 바리스터의 전류밀도(J)-전계(E) 특성을 나타낸 것이다. 전도특성은 항복전압 이전에는 바리스터가 절연체로 전류를 거의 흘리지 않으며, 이후에는 도체로서 바리스터를 통해서 큰 전류를 흘린다. 이것은 크게 두 영역으로 특성이 나누어짐을 의미하는 것이다. 두 영역은 (1) 바리스터 두 단자에 전압을 인가하면 항복전압 이전까지는 전류가 선형적으로 증가하는 오옴성 특성을 보인다. (2) 그러나 더욱더 전압을 증가시키면 전류가 갑자기 급격히 증가하는 소위 항복특성을 보인다. 이러한 특성이 두드러지게 나타나는 경우가 우수한 바리스터라고 할 수 있다.

1230~1260℃에서 소결된 바리스터의 특성곡선은 영역의 뚜렷함이 나타나는 우수한 비선형성을 보이나 1300℃의 경우 두 영역 구분이 분명하지가 않다. 즉 좋은 바리스터 특성을 나타내지 않을 것으로 예상해 볼 수 있다. 전반적인 전도특성의 파라미터를 요약하여 표 1에 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 바리스터 전압 777.9~108.0 V/mm로 크게 감소하였다. 바리스터 전압은 입계당 항복전압의 합으로서 소결온도의 증가에 따라 결정립의 크기가 증가하면 입계 수가 감소하여 바리스터 전압이 감소할 수 있고, 입계당 항복전압이 일반적인 값 2~4 V/gb보다 훨씬 작다면 바리스터 전압이 감소할 것이다. 비선형 계수(α)는 소결온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 앞에서 언급한 바와 같이 1230~1260℃에서 소결된 바리스터의 α는 50 이상으로서 우수한 비선형성을 보였지만 소결온도가 1300℃인 경우엔 10이하로 급격히 작아지는 결과를 나타내었다. 누설전류(I_L)도 1230~1260℃에서 소결된 바리스터에서는 1 μA이하로 좋은 값을 나타내었지만 소결온도가 1300℃인

표 1. 소결온도에 따른 바리스터의 미세구조, V-I, C-V 특성 파라미터.

Table 1. Microstructure, V-I, and C-V characteristic parameters of the varistors for different sintering temperatures.

Sintering temperatur(℃)	ρ (g/cm^3)	d (μm)	V_{1mA} (V/mm)	V_{gb} (V/gb)	α	I_L (μA)	N_d ($10^{18}/cm^3$)	N_t ($10^{12}/cm^2$)	Φ_b (eV)	t (nm)
1230	5.50	4.1	777.9	3.2	77.9	0.4	0.90	3.98	1.89	44.5
1245	5.64	4.5	665.7	3.0	57.1	0.7	1.03	4.09	1.73	39.7
1260	5.70	5.2	525.1	2.7	49.2	1.0	1.16	4.32	1.72	37.2
1300	5.77	7.9	108.0	0.9	7.1	50.6	2.59	4.04	0.67	15.6

경우엔 50 μA 이상으로 급격히 증가하는 결과를 나타내었다. 비선형 계수가 커지면 누설전류는 감소하는 상반되는 결과를 보여주는 것이 일반적이다. 그러나 이 현상에 벗어나는 경우도 종종 나타난다. 소결온도에 따라 비선형 계수와 누설전류가 변하는 것은 모두 입계에서 장벽높이와 관계되는 것으로 보여 진다. C-V 특성에서 언급되겠지만 일반적으로 장벽높이가 높아지면 비선형성이 좋아진다.

그림 3은 소결온도에 따른 바리스터의 정전용량(C)-전압(V) 관계를 나타낸 것이다. 이 그림으로부터 입계부위의 여러 가지 특성정보를 얻을 수 있다. 바리스터는 인가전압에 따라 공핍층 폭이 변하기 때문에 정전용량이 변하게 된다. 소결온도가 증가함에 따라 정전용량은 증가하는 것을 알 수 있다.

이것은 결정립 크기의 증가에 따라 식 $C=\varepsilon_o\varepsilon_g(d/t)S/D$(여기서 ε_g는 ZnO 유전상수(8.5), d는 결정립 크기, t는 공핍층 폭, S는 전극면적, D는 시편두께이다.)에서 알 수 있는 바와 같이 실효유전상수 증가에 따른 결과이다. 소결온도에 따른 C-V 특성 파라미터를 표 1에 요약하여 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 도너농도(N_d)는 $(0.90\sim2.59)\times10^{18}/cm^3$ 범위에서 증가하는 경향을 나타내었다. ZnO 결정립의 도너는 격자간 아연(Zn_i), 산소공공(V_o), Zn과 치환된 불순물(D_{Zn}) 등인데, 도너농도는 $n_d \propto P_{O_2}^{-1/4}$이거나 $n_d \propto P_{O_2}^{-1/6}$ 관계가 있으므로 산소분압이 증가하면 도너농도는 감소하게 된다. 소결온도가 증가하면 도너농도가 대개 감소하는 것이 일반적이다. 일반적으로 도너농도가 증가하면 공핍층 폭은 감소하게 된다. 입계를 중심으로 한쪽 부위에 공핍층 폭(t)은 44.5~15.6 nm 범위로 감소하였다. 소결 온도가 1230~1260℃ 범위에서 증가시에는 계면상태밀도(N_t)는 $(3.98\sim4.32)\times10^{12}/cm^2$ 범위에서 증가하였다. 1300℃이상으로 증가시에는 감소하는 경향을 나타내었다. 장벽높이(ϕ_b)는 소결온도의 증가에 따라 1.89에서 0.67 eV까지 크게 감

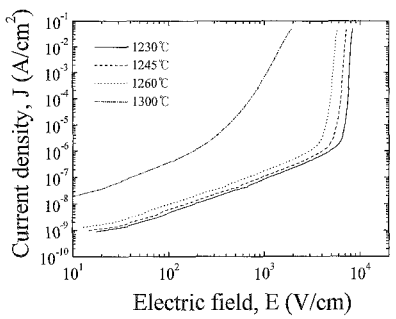

그림 2. 소결온도에 따른 바리스터의 J-E 특성.

Fig. 2. J-E characteristics of the varistors for different sintering temperatures.

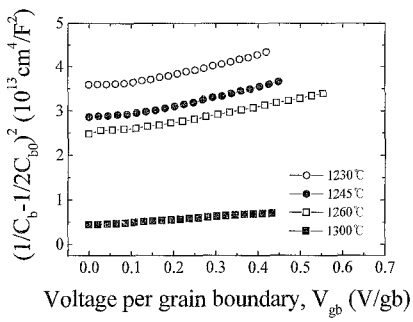

그림 3. 소결온도에 따른 바리스터의 C-V 특성.

Fig. 3. C-V characteristics of the varistors for different sintering temperatures.

소하였다. 이와 같이 장벽높이가 감소됨으로서 바리스터의 전도특성의 비선형성이 소결온도 증가에 따라 나빠진다는 것을 앞에서 언급한 바 있다.

그림 4는 소결온도에 따른 바리스터의 DC 가속열화 스트레스 동안 누설전류의 변화추이를 나타낸 것이다. 바리스터가 실제 시스템에 적용되기 위해서 비선형성 특성에 못지않게 중요한 것이 신뢰성이다. 가속열화시험을 통해서 신뢰성을 시험할 수 있다. 본 논문에서는 1300℃에서 소결된 바리스터는 비선형 계수가 작아서 큰 것과 비교하여 마치 열화가 된 것과 같기 때문에 가속열화시험 자체가 무의미하므로 조사를 생략하였다. 1230, 1245℃에서 소결된 바리스터는 1~3차 스트레스까지는 누설전류의 증가율이 그렇게 높지 않은 비교적 안정된 모습을 보였다. 안정성은 $t\text{-}I_L^{1/2}$곡선으로부터 누설전류의 기울기 값을 조사하면 예측가능하다. 곡선으로부터 기울기 값이 열화율 계수(K_T)로서 작을수록 안정성이 우수한 바리스터이다. 1230 ℃에서 소결된 바리스터는 1~3차 스트레스 범위에서 K_T는 0.04→0.72→7.31 $\mu A \cdot h^{-1/2}$로 증가했으나 1245℃에서의 경우에는 0.09→0.25→2.05 $\mu A \cdot h^{-1/2}$로 증가함으로서 1245℃에서 소결된 바리스터가 1230 ℃에서 소결된 바리스터보다 안정하다고 할 수 있다. 그러나 보다 스트레스 강도가 높은 4차에서는 모두 열폭주 현상을 나타내었다. 반면에 1260℃에서 소결된 바리스터는 4차 스트레스까지 안정된 변화추이를 보여준다. 4차 스트레 후의 K_T값은 3.84 $\mu A \cdot h^{-1/2}$에 불과하다. 스트레스 강도가 증가함에 따라 누설전류가 증가하는 것은 입계에서 장벽에 대한 전계작용 열전자방출 전도기구가 강하게 작용하기 때문이다.

소결온도별 가속열화 스트레스를 받은 바리스터의 V-I 특성 변화를 표 2에 요약하여 나타내었다. 앞에서 언급한 바와 같이 1230, 1245℃에서 소결된 바리스터는 비록 4차에서 열폭주 현상을 나타내긴 했지만 3차까지만 보면 바리스터 전압 변화율($\triangle\%V_{1mA}$)이 1%에도 미치지 못하는 안정한 상태를 보였다. 나머지 비선형 계수 변화율($\triangle\%\alpha$), 누설전류 변화율($\triangle\%I_L$)도 그다지 크지 않았다. 한편 1260℃에서 소결된 바리스터의 $\triangle\%V_{1mA}$는 4차 스트레스에서도 1.9%에 불과하였다. $\triangle\%\alpha$는 10%로 다소 비선형 계수가 크게 변한 것으로 나타났으나, $\triangle\%I_L$는 다른 희토류 산화물이 첨가된 5성분계 세라믹스와 비교시 양호한 것으로 나타났다.

스트레스에 따른 열화의 근본적인 원인은 입계부근의 공핍층 내에 있는 격자간 Zn 이온의 거동이다[18]. 즉 격자간 Zn 이온이 입계로 이동하여 Zn공공과 결합함으로서 계면에서 장벽높이를 저하시킴으로서 안정성이 낮아지게 된다. 열화를 억제시킬 수 있는 방법은 Zn보다 이온반경이 큰 불순물을 첨가시켜 Zn 이온의 생성을 억제시키거나 첨가재에 의한 Zn 이온의 이동도를 억제시키는 것이다. 1230, 1245, 1260℃에서 소결된 바리스터의 안정성을 비교한 결과로 볼 때 1260℃에서 소결된 바리스터가 상대적으로 안정성이 높다는 것은 입계부근의 활성화된 Zn이온을 보다 안정화시킨 것으로 볼 수 있다. 다른 관점, 즉 거시적 관점에서 보면 소결밀도와 누설전류가 안정성에 크게 영향

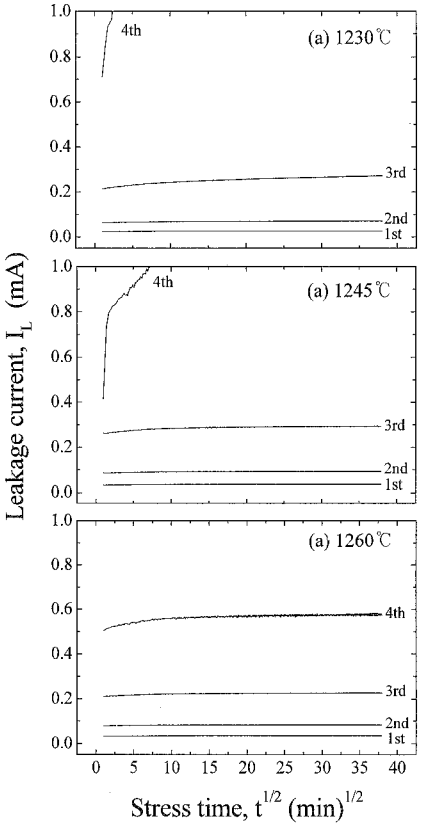

그림 4. 소결온도에 따른 바리스터의 DC 가속열화 스트레스동안 누설전류 변화.

Fig. 4. Variation of leakage current during DC accelerated aging stress of the varistors for different sintering temperatures.

표 2. 소결온도에 따른 바리스터의 DC 가속열화 스트레스 후의 V-I 특성 파라미터 변화.
Table 2. Variation of V-I characteristic parameters after DC accelerated aging stress of the varistors for different sintering temperatures.

Sintering temperature(℃)	Stress state	K_T ($\mu A \cdot h^{-1/2}$)	V_{1mA} (V/mm)	$\triangle\%V_{1mA}$	α	△α%	I_L (μA)	$\triangle\%I_L$
1230	before	-	777.9	0	77.9	0	0.4	0
	1st	0.04	775.0	-0.4	77.6	-0.4	0.2	-50
	2nd	0.72	773.9	-0.5	76.7	-1.5	0.2	-50
	3rd	7.31	771.5	-0.8	73.2	-6.0	0.2	-50
	4th	Thermal runaway						
1245	before	-	665.7	0	57.1	0	0.7	0
	1st	0.09	663.1	-0.4	55.8	-2.3	0.8	14.3
	2nd	0.25	661.8	-0.6	56.4	-1.2	0.8	14.3
	3rd	2.05	660.2	-0.8	54.3	-4.9	0.8	14.3
	4th	Thermal runaway						
1260	before	-	525.1	0	49.2	0	1.0	0
	1st	0.22	523.1	-0.4	48.5	-1.4	1.0	0
	2nd	0.23	521.9	-0.6	48.2	-2.0	0.9	-10
	3rd	1.17	520.6	-0.9	47.3	-3.9	1.1	10
	4th	3.84	534.9	1.9	44.0	-10.6	1.2	20

을 미치게 된다. 즉 소결밀도가 낮다면 입계의 수가 감소하게 되고, 그에 따라 전도경로가 한정되어 국부적으로 전류가 집중됨으로서 입계당 전류밀도가 높아진다. 따라서 높은 전류는 주울 열에 의해서 악순환이 지속된다면 열화에 대한 저항력은 떨어질 수밖에 없다. 그러나 본 연구에서 보면, 바리스터의 소결밀도나 누설전류가 양호함에도 불구하고, 4차 스트레스 열폭주가 일어났다는 사실은 이 특성 파라미터가 안정성에 절대적으로 영향을 미쳤다고 보기는 어렵다.

4. 결 론

Zn-Pr-Co-Cr-La 산화물계 바리스터의 전기적 특성 및 V-I 특성의 안정성에 소결온도가 미치는 영향을 조사하였다. 소결온도가 증가함에 따라 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 바리스터 전압은 감소하였으며, 1230~1260℃ 소결온도에서 500 V/mm 이상으로 높은 값을 나타내었다.

2. 비선형 계수는 감소하였으며, 1230~1260℃소결온도에서 근사적으로 50 이상으로 높은 값을 나타내었다. 그러나 1300℃에서는 10 이하로 급격히 감소하였다.

3. 누설전류는 증가하였으며, 1230~1260℃ 소결온도에서 근사적으로 1 μA 이하로 낮은 값을 나타내었다. 그러나 1300℃에서는 50 μA 이상으로 급격히 증가하였다.

4. 도너농도는 0.90×10^{18}~$2.59\times10^{18}/cm^3$로 증가하였으며, 장벽높이는 1.89~0.69 eV로 감소하였다.

5. 전기적 안정성은 소결온도 1260℃에서 가장 높았으며, 가속열화 스트레스 $0.95V_{1mA}$/150℃/24h에서 바리스터 전압 변화율은 +1.9%, 비선형 계수의 변화율은 -10.6%, 누설전류 변화율은 +20%였다.

참고 문헌

[1] L. M. Levinson and H. R. Pilipp, "Zinc oxide varistor-A review", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 65, No. 4, p. 639, 1986.

[2] T. K. Gupta, "Application of zinc dxide varistor", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 7, p. 1817, 1990.

[3] D. R. Clarke, "Varistors ceramics", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 82, No. 3, p. 485, 1999.

[4] K. Mukae, K. Tsuda, and S. Shiga, "Development of adanced arresters for GIS with new zinc-oxide elements", EEE Trans. Pow. Deliv., Vol. 3, No. 2, p. 591, 1988.

[5] S. Shichimiya, M. Yamaguchi, N. Furuse, M. Kobayashi, and S. Ishibe, "Development of advanced arresters for GIS with new zinc-oxide elements", IEEE Trans. Pow. Deliv., Vol. 13, No. 2, p. 465, 1998.

[6] A. B. Alles, R. Puskas, G. Callahan, and V. L. Burdick, "Compositional effects on the liquid-phase sintering of praseodymium oxides-based zinc oxides varistors", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 76, No. 8, p. 2098, 1993.

[7] 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, p. 2379, 1996.

[8] H. H. Hng and K. M. Knowles, "Microstructure and current-voltage characteristic of praseodymium-doped zinc oxide varistors containing MnO_2, Sb_2O_3, and Co_3O_4", J. Mater. Sci., Vol. 37, No. 6, p. 1143, 2002.

[9] C.-W. Nahm, "The nonlinear properties and stability of ZnO-Pr_6O_{11}-CoO-Cr_2O_3-Er_2O_3 ceramic varistors", Mater. Lett., Vol. 47, No. 3, p. 182. 2001.

[10] C.-W. Nahm and H.-S. Kim, "Influence of cooling rate on stability of nonlinear properties of ZnO-Pr_6O_{11}-based varistor ceramics", Mater. Lett., Vol. 57, No. 9-10, p. 1544, 2003.

[11] C.-W. Nahm, "Microstructure and electrical properties of Y_2O_3 doped ZnO-Pr_6O_{11}-based varistor", Mater. Lett., Vol 57, No. 7, p. 1317, 2003.

[12] C.-W. Nahm, and B.-C. Shin, "Effect of sintering time on electrical characteristics and DC accelerated aging behaviors of Zn-Pr-Co-Cr-Dy oxide-based varistors", J. Mater. Sci.: Mater. Electron., Vol. 16, No. 11-12, p. 725, 2005.

[13] C.-W. Nahm, "Influence of Cobalt Oxide addition on nonlinear properties of ZnO-Pr_6O_{11}-based varistor ceramics", J. Mater. Sci., Vol. 40, No. 5, p. 1265, 2005.

[14] 남춘우, 박종아, 유대훈, "Zn-Pr-Co-Cr-Er 산화물계 바리스터의 써지 스트레스에 대한 전기적 안정성에 미치는 소결온도의 영향", 전기전자재료학회논문지, 17권, 11호, p. 1167, 2004.

[15] 남춘우, 박종아, 유대훈, "소결시간에 따른 ZnO-Pr_6O_{11}계 바리스터의 전기적, 유전적 특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 6호, p. 543, 2005.

[16] J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 55, No. 97-12, p. 109, 1972.

[17] K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO Varistors", J. Appl. Phys., Vol. 50, No. 6, p. 4475, 1979.

[18] L. Hozer, "Semiconductor Ceramics; Grain Boundary Effects", Ellis Horwood, p. 22, 1994.

[19] J. Fan and R. Freer, "Deep level transient spectroscopy of zinc oxide varistors doped with aluminum oxide and/or silver oxide", J. Amer. Cearm. Soc., Vol. 77, No. 10, p. 2663, 1994.

[20] T. K. Gupta and W. G. Carlson, "A grain-boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor", J. Mater. Sci., Vol. 20, p. 3487, 1985.