

ZnO-Bi₂O₃계의 소결초기단계와 입자성장에 관한 연구

성건용·강을손·김종희

한국과학기술원 재료공학과

(1988년 12월 30일 접수)

A Study on the Initial Stage of Sintering and the Grain Growth of ZnO in ZnO-Bi₂O₃ System

Gun Yong Sung, Eul Son Kang and Chong Hee Kim

Korea Advanced Institute of Science and Technology

Department of Materials Science and Engineering

(Received December 30, 1988)

요 약

산화 아연(ZnO)계 바리스터의 기본 조성인 ZnO와 Bi₂O₃를 택하여, 99.0 mol% ZnO-1.0 mol% Bi₂O₃의 조성이 되도록 하여 액상소결시의 입성장과정, 그에 필요한 활성화 에너지를 구하였다.

공용액상이 생성되는 740°C에서 0.1-1000분 동안 소결한 시편에 대한 미세구조 분석 결과, 약 1분 후부터 생성된 공용액상의 침투에 의하여 소결 초기의 입자 재배열과 입성장에 의하여 최대밀도가 결정되는 것으로 나타났으며, 900°C-1200°C에서 소결한 결과 액상의 침투가 종결된 이후에 일어나는 입성장은 치밀화에 기여하지 못하는 것으로 나타났다. 또한 99.0 mol% ZnO-1.0 mol% Bi₂O₃계의 ZnO 입성장에 필요한 활성화 에너지는 44.8±1.8 Kcal/mol이었다.

ABSTRACT

The sintering behavior and grain growth of ZnO in 99.0 mol% ZnO-1.0 mol% Bi₂O₃ which are the basic compositions of ZnO varistor were studied.

The microstructural observation confirmed that the final sintered density was mainly determined at the initial stage of sintering, i.e. grain rearrangement and grain growth which were induced by the penetration of eutectic melts formed at eutectic temperature(740°C). But when the liquid penetration was terminated, the grain growth did not promote further densification. Activation energy of the grain growth of ZnO in the system of 99.0 mol% ZnO-1.0 mol% Bi₂O₃ was 44.8±1.8 Kcal/mol.

1. 서 론

ZnO 바리스터의 우수한 비저선적인 전류-전압특성은 ZnO 입자들의 입계에 형성된 전위장벽에서의 breakdown

현상으로 설명되며, breakdown 전압에 따라 ZnO 바리스터의 응용 분야가 결정된다. 최근 ZnO 바리스터의 breakdown 전압을 낮추어 IC와 같은 저전압용 전자회로를 과전압으로부터 보호할 수 있는 저전압용 ZnO 바리스

스터에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Breakdown 전압을 낮추려면 breakdown 현상이 나타나는 입계의 수를 줄이거나 입계당 breakdown 전압인 장벽전압을 낮추어야 한다. 그런데 장벽전압은 조성이나 소결조건에 관계없이 거의 일정한 값을 가지므로 ZnO 바리스터 내에 존재하는 입계의 수를 줄여서 저전압용 ZnO 바리스터를 제조하는 방법들이 시도되었다. 소자를 박막화하여 입계의 수를 감소시키는 방법으로서 doctor-blade 법을 이용한 다층 ZnO 바리스터의 제조¹⁾와 RF sputtering 을 이용한 박막형 ZnO 바리스터의 제조²⁾ 등이 있으며, 인위적으로 입계전위장벽등을 형성시키는 방법으로 ZnO 소결체와 금속산화물들 간의 이종집합(heterojunction)³⁾을 이용하거나, ZnO 소결체 표면층에 금속산화물들을 확산시키는 방법⁴⁾등이 제안되었다. 또한 ZnO 입자들을 성장시켜 소자의 단위 두께당 입계전위장벽의 갯수를 줄이는 방법이 있다.

그런데 저전압용 ZnO 바리스터로 사용되려면 breakdown 전압이 낮아야 함은 물론 에너지 흡수능력이 우수하고 균일한 미세구조와 큰 비직선성 계수를 가져야 하며 breakdown 전압의 조절이 용이하여야 한다. 이러한 조건들을 가장 잘 만족시키는 것으로 ZnO 입자성장을 이용하는 방법을 들 수 있다. 이 방법은 입자성장 촉진제로 TiO₂를 첨가하여 ZnO 입자들을 200 μm 정도로 성장시키거나^{5,6)} 평균입경이 80 μm 인 ZnO seed 입자들을 ZnO 바리스터 조성의 미세한 혼합분말에 첨가 하므로써 생기는 큰 곡률 반경차이를 이용하여 ZnO 입자들을 거대화(최대입경 500 μm)시킨다⁷⁾.

ZnO 입자를 성장시켜 제조된 저전압용 ZnO 바리스터에서 가장 큰 문제로 대두되는 것은 미세구조상의 불균질성으로 인한 전기적 특성의 저하이다. 이를 해결하기 위해서는 ZnO 입자들의 성장거동과 성장기구에 대한 깊은 이해가 요구된다. 뿐만 아니라 이러한 ZnO 입자들의 성장과정은 요업체의 액상소결현상과 연관지어 설명되어야 한다는 점에서, ZnO 입자성장에 대한 연구는 재료과학적 측면에서도 매우 중요하다.

ZnO 바리스터의 기본조성인 ZnO-Bi₂O₃ 계에 대한 지금까지의 연구에서는 Bi₂O₃ 첨가량, 소결온도 및 냉각속도 등을 변수로 하여 전기적 특성을 설명하였으며, 이 계의 소결거동에 대해서는 미세구조 변화를 단편적으로 보고하는 정도에 불과하다. Morris⁸⁾는 0.5 mol% Bi₂O₃가 첨가된 ZnO-Bi₂O₃ 계에 대한 연구에서 Bi₂O₃는 ZnO 입자들을

둘러싸는 액상을 형성하여 액상소결을 일으킨다고 보고하였으며, Wong 과 Morris⁹⁾ 등은 ZnO-Bi₂O₃ 계의 소결현상을 740°C에서 출현하는 ZnO-Bi₂O₃ 공용액상(eutectic melts)에 의한 액상소결로 설명하였다. 또한 이들은 5 mol% Bi₂O₃가 첨가된 경우 시편내에 존재하는 기공은 입자간 기공(intergranular pore)들이 대부분 이었으며, 0.5 mol% Bi₂O₃가 첨가된 경우에는 입계의 이동을 지지하지 못하는 입자내 기공(intragranular pore)들이 많이 존재하여 비정상 입자성장(exaggerated grain growth or abnormal grain growth)이 일어난다고 보고 하였다. Wong¹⁰⁾은 ZnO-Bi₂O₃ 계에 대해 Bi₂O₃ 첨가량, 소결온도 및 시간 등을 변수로 ZnO 입자성장을 연구하였으나, 소결시 Bi₂O₃의 증발로 인하여 입자성장의 활성화에너지(activation energy)를 구하지 못하였고 입자성장기구도 설명하지 못하였다.

따라서 본 연구에서는 ZnO 바리스터의 기본조성인 ZnO-Bi₂O₃ 계를 택하여 소결거동과 입자성장을 알아보고자 한다. 소결시 Bi₂O₃의 증발을 막기 위하여 소결시편과 동일한 조성의 powder bed 를 사용하여 액상이 출현하는 온도에서 소결시간을 변화시켜 소결초기단계를 관찰하고, 900°C, 1000°C, 1100°C 및 1200°C에서 각각 소결시간을 0 분에서 1000 분까지 변화시켜 ZnO 입자성장을 살펴 고 입자성장의 활성화 에너지를 구하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시편준비

본 실험에서 사용한 시편은 일반적인 요업체 제조공정을 거쳐서 준비하였다. 순도가 99.9% 이상인 특급시약을 원료분말로 하여, 99.0 mol% ZnO+1.0 mol% Bi₂O₃ 조성에 맞추도록 electro-balance 로 10⁻⁵g 까지 칭량한 후 centrifugal ball mill(Fritsch Pulverisette 6, Alfred Fritsch & Co., F.R.G.)로 4 시간 동안 습식혼합하였다. 혼합용매로는 고순도 acetone 을 사용하였으며, 혼합분말에 성형성을 부여하기 위하여 paraloid 를 1.0 wt% 첨가하였다. 또한 Zirconia jar 와 Teflon coated steel ball 을 사용하여 혼합시 불순물의 혼입을 방지하였다.

혼합후 반죽상태의 혼합물로부터 acetone 을 휘발시키고 dry oven 속에서 75°C, 10 시간 동안 건조한 뒤, 건조된 혼합분말에 유동성(flow characteristic)을 부여하기 위하여 80 mesh 체로 분말을 조립화(granulation) 하였

다. 조립화된 분말을 0.5g씩 칭량하여 금형틀 속에서 83 MPa로 일축가압하여 직경이 10 mm이고 두께가 1.8 mm인 원판형 성형체를 얻었다. 성형체를 공기중에서 500°C, 1 시간 동안 하소하여 paraloid를 제거하였다.

소결초기단계의 소결거동을 관찰하기 위하여, 하소 시편을 740°C에서 0.1 분 부터 1000 분 까지 소결시간을 변화시켰다. 또한 ZnO 입자성장의 거동과 활성화 에너지를 구하기 위하여 900°C, 1000°C, 1100°C 및 1200°C에서 각각 0 분 부터 1000 분 까지 소결시간을 변화시켰다.

소결시 Bi₂O₃의 증발을 막기 위하여 시편과 동일한 조성의 powder bed 속에서 소결하였다. 소결에 사용된 로는 super kanthal 발열체와 알루미늄 판으로 된 수평 관상 전기로였으며, programmer (type 812, Eurotherm)로 주어진 소결과정을 정확하게 조절하고 소결과정의 승온 및 냉각속도는 4°C/min로 하였다.

2.2. 소결밀도 및 선수축율 측정

소결시편의 무게와 부피를 구하여 소결밀도(bulk density)를 계산하였다. 시편의 무게는 electro-balance로 10⁻⁵g까지 측정하였고, 부피는 vernier caliper로 0.02 mm까지 측정한 시편의 직경과 두께로부터 계산한 bulk volume으로 하였다.

소결시편의 선수축율(linear shrinkage)은 소결전후에 측정된 시편의 직경으로부터 백분율(%)로 계산하였다.

2.3. 미세구조 관찰

소결시편의 미세구조는 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였다. 이를 위하여 시편을 1200 번 SiC 연마지 5 μm, 1 μm, 0.3 μm, 0.05 μm Al₂O₃분말의 순으로 미세연마(fine polishing) 하였다. 연마표면은 2% Nital 용액(98% methyl alcohol+2% nitric acid)으로 주어진 시간 동안 etching하여 초음파 세척한 후 관찰하였다.

2.4. 입경측정

소결시편의 입경은 linear intercept method로 각 시편당 300 개의 intercept length를 측정하여 구하였다. 동일 시편에서 임의로 택한 3 영역을 각각 촬영한 160 배의 광학현미경 사진으로부터 각각 100 개의 intercept length를 측정하여 각 시편당 300 개의 intercept length를 얻었다. 입경은 Mendelson method¹²⁾에 따라 intercept length에 1.56을 곱하여 구하였으며, 입경으로부터 평균입경과 평균입경의 표준편차를 산술적으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결초기단계의 소결거동과 미세구조 변화

ZnO-Bi₂O₃계의 소결초기단계를 관찰하기 위하여 공용액상이 출현하는 온도에서 각각 0.1 분 부터 1000 분 까지 소결시간을 변화시켜 소결하였다. ZnO-Bi₂O₃계의 소결온도는 Fig.1의 상태도에 나타난 공용액상온도인 740°C로 하였다.

소결시간에 따른 ZnO-Bi₂O₃계의 선수축율과 상대밀도의 변화를 Fig.2에 나타내었다. 소결시간이 경과됨에 따라 수축율은 거의 일정하게 유지되다가 1분이 경과되면서 수축율은 급격히 증가되고 100 분 이상 경과되면서 미소한

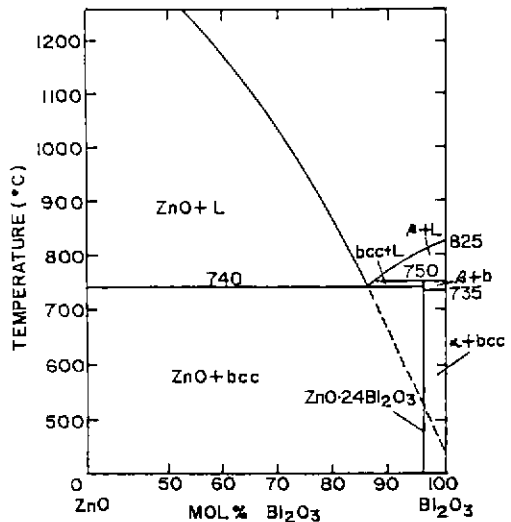


Fig.1. ZnO-Bi₂O₃ phase diagram(Ref. 9).

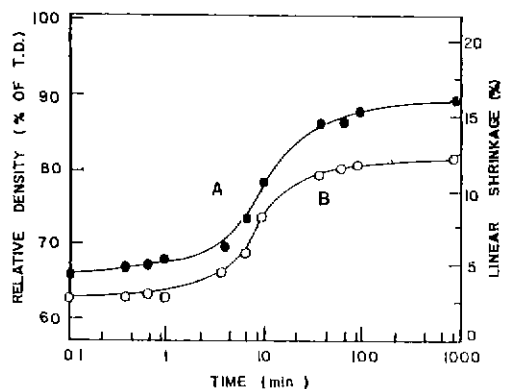


Fig.2. Variations of (A) relative density and (B) linear shrinkage for ZnO-Bi₂O₃ system sintered at 740°C as a function of sintering time.

증거를 보이고 있다. 상대밀도 역시 선수축율의 변화와 거의 일치하고 있다. 이러한 선수축율과 상대밀도의 변화를 설명하기 위하여 주사 전자현미경으로 미세구조를 관찰하였다.

Fig. 3(A)는 ZnO-Bi₂O₃계를 740°C에서 10 분간 소결한 시편의 주사전자현미경 사진으로 사진 중앙에 위치한 직경 6 μm 정도의 Bi₂O₃ 응집체(agglomerate)와 그 주위에 존재하는 ZnO 입자들을 보여 주고 있다. 100 분간 소결된 시편의 미세구조를 나타내는 Fig.3(B)의 큰 기공은 Bi₂O₃ 응집체가 완전히 공용되어 주위의 ZnO 입자들 사이로 빠

져나가 형성된 것으로 보여진다. Fig.3(B)에 대한 Bi M_α의 X-ray area scan 인 Fig.3(D)로부터 Bi 존재가 확인되었다. 한편 1000 분간 소결된 시편의 미세구조는 Fig.3(C)와 같이 크게 성장된 ZnO 입자들과 입자들 사이에 존재하는 Bi-rich 상으로 이루어져 있었다.

이상의 주사전자현미경을 통한 미세구조 관찰로 부터 소결시간에 따른 선수축율 및 상대밀도의 변화를 다음과 같이 설명할 수 있다. ZnO-Bi₂O₃ 공용액상은 740°C에서 약 1 분간 경과된 후 출현하기 시작하며, 이때의 공용액상은 미세한 Bi₂O₃ 입자들과 ZnO 입자들 간에 생성되어

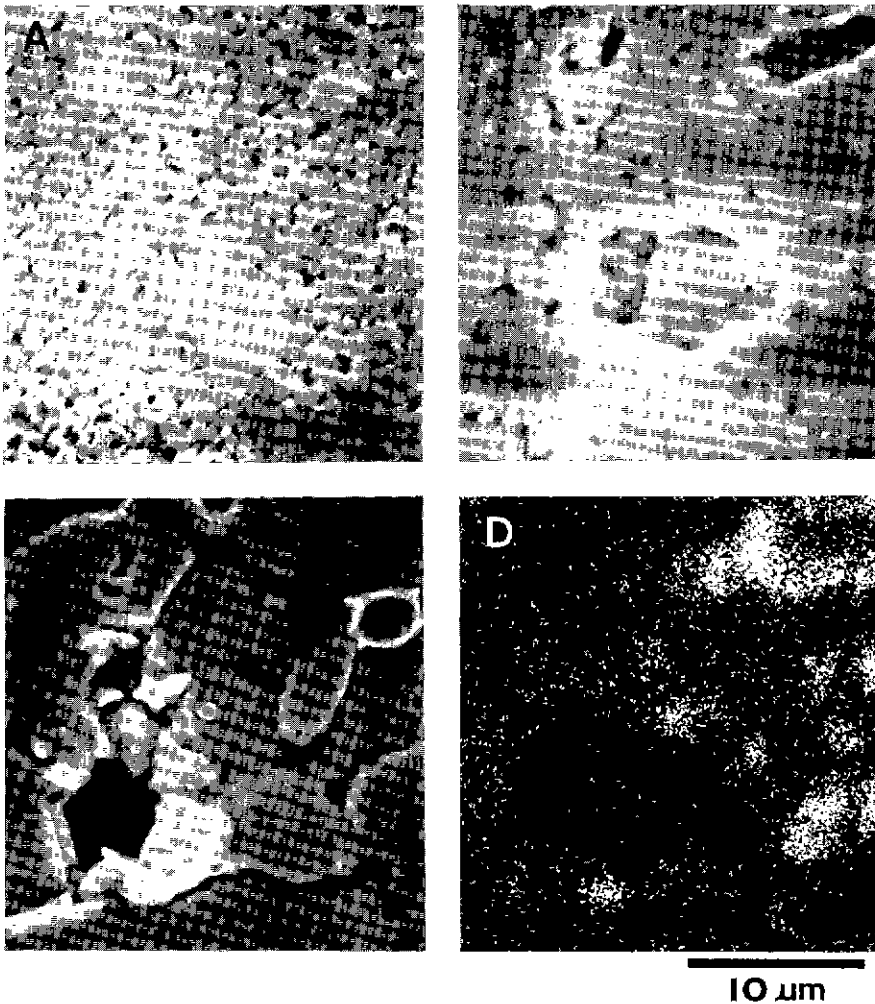


Fig. 3. Scanning electron micrographs showing the polished surfaces of ZnO-Bi₂O₃ system sintered at 740°C for (A) 10 min, (B) 100 min, (C) 1000 min, and (D) X-ray area scan of BiM_α on (B). (Etching time ; 1 min for (A) and (B), 3 min for (C))

ZnO 입자들 사이로 침투(penetration)된다. 공용액상의 침투에 따른 ZnO 입자들의 재배열과 성장으로 인하여 선 수축율과 상대밀도가 증가된다. 이때의 입자성장은 공용액상을 통한 ZnO의 용해 재석출(solution and precipitation)과정으로 일어나며, 이에 따른 치밀화는 Bi₂O₃ 응집체가 완전히 공용되어 주위로 침투될때까지 (Fig.3(B)) 계속 진행된다. 그러나 소결시간이 100 분 이상 경과되면 단지 입자성장만이 진행된다. 그런데 이 단계에서는 이미 입자 내부에 많은 기공들이 잔존하므로 치밀화는 거의 일어나지 않는 것으로 생각된다.

ZnO-Bi₂O₃계의 위와 같은 액상소결거동으로 부터 소결 초기에 나타나는 공용액상의 침투에 의한 입자들의 재배열과 성장에 의해서 최대 밀도가 결정되며, 액상의 침투가 종결된 이후에 일어나는 입자성장은 치밀화에 거의 기여하지 않음을 알 수 있다.

3.2. ZnO 입자의 성장거동

ZnO 바리스터의 breakdown 전압은 제 1 장에서 언급한 바와 같이 ZnO 입자의 입경에 의해 결정된다. 입경을 입

의로 조절하여 원하는 breakdown 전압을 갖는 ZnO 바리스터를 얻으려면, 먼저 ZnO 입자성장에 대한 이해가 선행되어야 한다. 이를 위하여 본 질에서는 비교적 미세구조가 단순한 ZnO-Bi₂O₃계의 ZnO 입자성장거동을 관찰하였다.

소결온도와 소결시간에 따른 ZnO-Bi₂O₃계의 미세구조 변화를 알아보기 위하여, 각 소결온도에서 100 분간 소결된 시편들과 1200°C에서 각 소결시간 동안 소결된 시편들의 광학현미경 사진을 Fig.4 와 Fig.5 에 각각 나타내었다. ZnO 입자들과 intergranular Bi-rich 상, 그리고 기공들로 이루어진 미세구조는 소결온도와 소결시간이 증가됨에 따라 ZnO 입자들이 성장함을 보여주고 있다. 소결공정의 승온속도가 4°C/min 이므로 ZnO-Bi₂O₃ 공용액상 출현 온도인 740°C에서 900°C까지 도달되는데는 40 분이 소요되고, 승온에 따른 소결온도의 지속적인 증가로 말미암아 900°C에 도달되기 전에 공용액상의 침투는 종결된 것으로 생각 된다. 따라서 앞절에서 밝힌 소결초기의 치밀화단계는 각 소결온도로 도달되는 승온과정중에 종결되어, 각 소

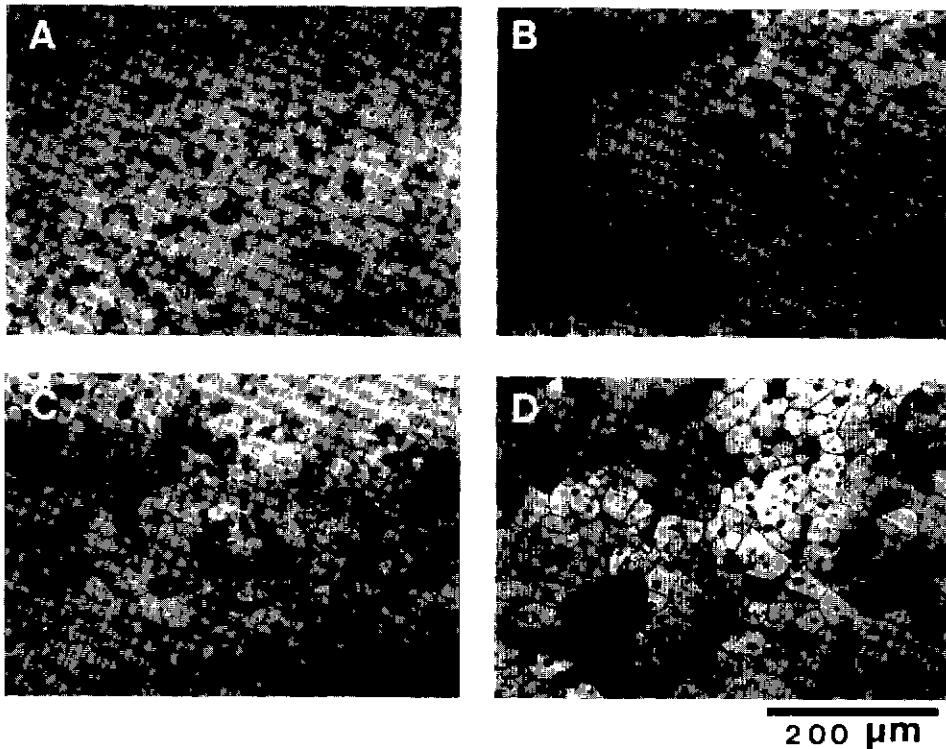


Fig.4. Optical micrographs showing ZnO grain growth of ZnO-Bi₂O₃ system sintered for 100 min at (A) 900°C, (B) 1000°C, (C) 1100°C, and (D) 1200°C.

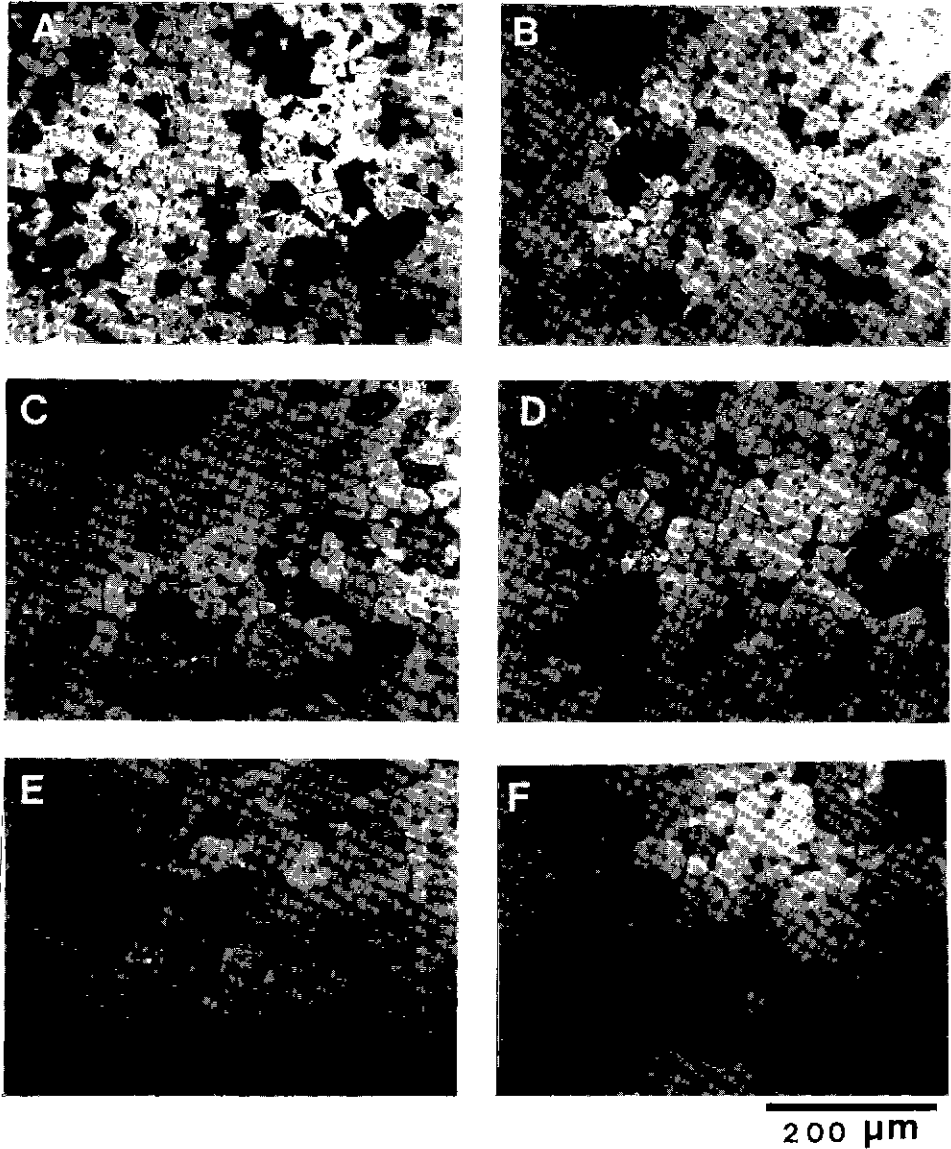


Fig. 5. Optical micrographs showing ZnO grain growth of ZnO-Bi₂O₃ system sintered at 1200°C for (A) 0 min, (B) 10 min, (C) 40 min, (D) 100 min, (E) 400 min, and (F) 1000 min.

결온도에서 시간이 경과됨에 따라 치밀화에 기여하지 못하는 입자성장만이 관찰된다고 여겨진다.

3.3. ZnO 입자성장의 활성화 에너지

일반적으로 다결정체에서의 입자성장의 속도식은 다음과 같이 주어진다.

$$D^n - D_0^n = k \cdot t \quad \dots\dots\dots(1)$$

여기서 D 와 D_0 는 각각 시간 t 와 $t=0$ 에서의 평균입경이고, k 는 온도에 관련된 속도상수이며, n 은 입자 성장기구를 판단하는 기준이 되는 지수이다. 이러한 n 값의 결정에는 많은 경우 log-log plot이 이용되고 있다. 즉 $D \gg D_0$ 인 경우 $D_0 \approx 0$ 으로 가정하면 (1)식은 $D^n = k \cdot t$ 의 형태로 되므로 log D 와 log t 를 plot 함으로써 이때의 기울기로부터 n 값을 구할 수 있게 된다. 그러나 Kim과

Yamamura¹²⁾등이 지적한 바와 같이, 실제의 경우 초기 입경이 크거나 또는 승온 도중 빠른 입자 성장이 일어나면 $D \gg D_0$ 의 가정이 맞지않게 되므로 이때 log-log plot은 오류를 범하게 된다.

본 연구에서 관찰된 시편의 경우, 앞 절에서 설명한 바와 같이 승온과정 중에 이미 충분한 입자 성장이 진행되어 각 소결온도에서 0분 동안 소결된 시편의 평균 입경들이 모두 10 μm 이상이었다. 따라서 여러가지 다른 n 값들을 (1)식에 대입하여 $\log(D^n - D_0^n)$ vs $\log t$ plot을 행하여 이중 기울기가 1에 가장 가까운 경우의 n 값을 채택하였다.

한편, 입자성장에 대한 활성화 에너지는 다음과 같은 Arrhenius 방정식으로부터 구할 수 있다.

$$\text{Rate} = A \exp(-E/RT) \quad \dots\dots\dots(2)$$

여기서 E는 입자성장에 대한 활성화 에너지이고, R은 기체상수, T는 절대온도를 의미하며, A는 상수이다. 입자의 성장속도(Rate)를 각 온도에서 일정한 입경에 도달하는데 소요되는 시간의 역수(1/t)라 하고, (2)식의 양변에 log를 취하면

$$\log(1/t) = \log A - E/RT \quad \dots\dots\dots(3)$$

이 되고, $\log(1/t)$ vs $1/T$ plot의 기울기로부터 활성화 에너지(E)를 구한다.

ZnO-Bi₂O₃계에서 ZnO 입자 성장의 활성화 에너지를 구하기 위하여, 900°C, 1000°C, 1100°C, 및 1200°C에서 0분부터 1000분까지 소결시간을 변화시켜 등온소결하였다.

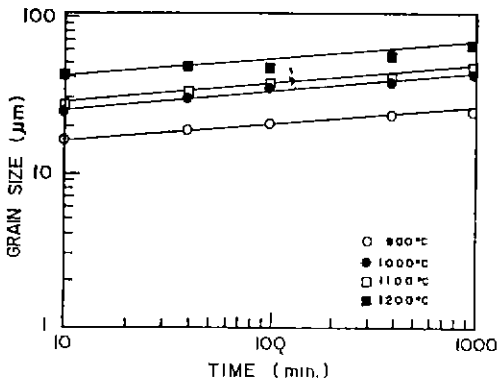


Fig.6. Log-log plot of average grain size as a function of sintering time at various temperatures.

Fig.6은 각 온도에서 소결시간에 따른 ZnO 입자의 평균 입경 변화에 대한 log-log plot이다. 그리고 Fig.7은 $n=10$ 일 경우의 $\log(D^{10} - D_0^{10})$ vs. $\log t$ plot을 나타낸 것으로 기울기가 1과 잘 일치함을 보여주고 있다. Fig.7의 y절편으로부터 k 값을 구하고, 각 온도에서 평균입경 40 μm에 도달되는 시간 t를 구하여, $\log(1/t)$ vs. $1/T$ plot을 하면 Fig.8과 같다. 이 plot의 기울기로부터 계산된 ZnO 입자성장의 활성화 에너지는 44.8 ± 1.8 Kcal/mol이었다.

한편, 순수한 ZnO 소결체에 대한 소결기구와 입자성장에 관한 연구에서 보고된 활성화 에너지 값들은 Table 1과 같다. Nicholson¹³⁾의 보고에 의하면 ZnO 입자 성장에 대한 활성화 에너지가 97.7 Kcal/mol 이므로 산소이온의

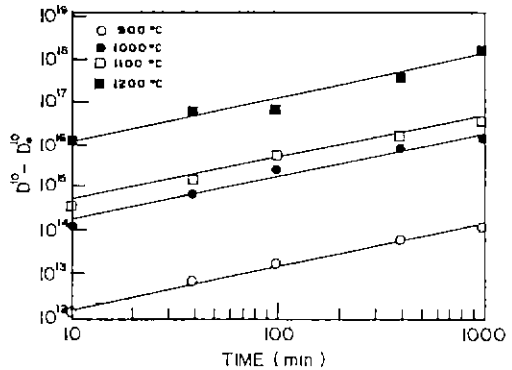


Fig.7. Log-log plot of $(D^{10} - D_0^{10})$ as a function of sintering time at various temperature.

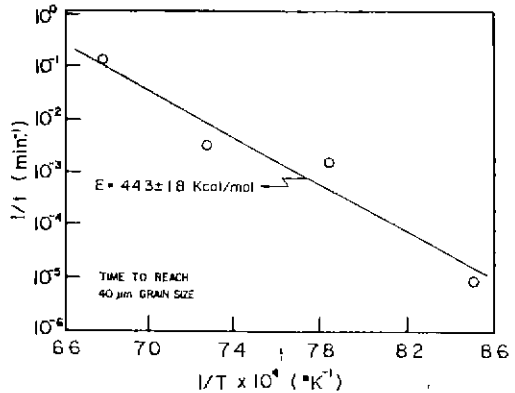


Fig.8. Temperature dependence of grain growth of ZnO in the ZnO-Bi₂O₃ system.

Table 1. Activation Energies of ZnO Grain Growth for Pure ZnO.

Temperature Range	Activation Energy (Kcal/mol)	Reference
900-1100°C	97.7	13
900-1300°C	60.5±10	14
950-1200°C	50.8	15
1150-1320°C	72.2	17

입계확산에 의해 입자성장이 지배되어진다고 설명하였고, Gupta 와 Coble¹⁴⁾ 등은 60.5±10 Kcal/mol 의 활성화 에너지 값으로 부터, 격자간 아연의 격자확산에 의해 입자성장이 지배되어진다고 주장하였다. 이들은 산소이온이 격자간 아연에 비해 격자확산속도는 더 느리지만, 산소이온은 입계를 따라 확산되므로 enhanced boundary diffusivity 를 갖게되어 격자간 아연보다 확산속도가 빠르다고 설명하였다. 또한 Dutta 와 Spriggs¹⁵⁾ 는 ZnO 입자의 성장속도는 진공, 공기중, 그리고 산소분위기의 순으로 감소되므로, ZnO 의 비화학양론적 조성에 따라 성장속도가 변화된다고 보고하였다. 이상과 같은 ZnO 입자성장의 활성화 에너지 (50-100 Kcal/mol) 값들은 순수한 ZnO 입자의 성장이 아연이나 산소이온들의 solid state diffusion 에 의해 지배됨을 보여준다.

반면에 ZnO-Bi₂O₃ 계의 소결시에는 3.1 절에서 설명된 바와 같이 ZnO-Bi₂O₃ 용융액상이 존재하여 이 액상을 통한 물질이동에 의해 치밀화와 입자성장이 진행된다. 즉 산소와 아연 원자들이 액상에 용해되고 재석출되는 과정에서 제면반응속도와 확산속도에 의해 입자성장속도가 결정되므로, 액상소결에 의한 입자성장속도는 고상반응의 경우보다 빨라지게 된다. 따라서 본 연구에서 구한 ZnO-Bi₂O₃ 계의 ZnO 입자성장 활성화 에너지 (44.8±1.8 Kcal/mol) 는 고상반응으로 진행되는 순수한 ZnO 입자들의 입자성장 활성화 에너지 (50-100 Kcal/mol) 보다 낮아지게 된다. 이상과 같은 결과로 부터 ZnO-Bi₂O₃ 계에서 ZnO 입자 성장의 증진은 ZnO 입자와 액상간의 제면반응속도와 액상중에서의 확산속도를 변화시킬 수 있는 첨가제를 첨가하거나 소결 분위기를 조절하면 가능하리라 여겨지며, 반대로 ZnO 입자 성장의 억제체는 이미 보고된¹⁶⁾ 바와 같이 ZnO 입계에 제 2 상의 입자들을 분산시키면 가능하다.

4. 결 론

1) ZnO-Bi₂O₃ 계의 공용액상온도인 740°C 에서 소결된 99.0 mol% ZnO-1.0 mol% Bi₂O₃ 시편의 선수축율은 소결시간이 경과됨에 따라 거의 일정하게 유지되다가 1 분이 경과되면서 급격히 증가되고, 100 분 이상 경과되면서 다시 일정하게 유지되었다. 상대밀도의 변화도 선수축율의 변화와 거의 일치하였다.

2) ZnO-Bi₂O₃ 계의 액상소결시 소결초기에 나타나는 공용액상의 생성 및 침투에 의한 입자들의 재배열과 성장에 의해서 최대 밀도가 결정되며, 액상의 침투가 종결된 이후에 일어나는 입자성장은 치밀화에 거의 기여하지 않았다.

3) Arrhenius plot 으로부터 구한 99.0 mol% ZnO-1.0 mol% Bi₂O₃ 계의 ZnO 입자성장의 활성화 에너지는 44.8±1.8 Kcal/mol 이었다.

REFERENCES

1. N.Shohata, T.Matsumura, K.Utsumi, and T. Ohno, "Properties of Multilayer ZnO Ceramic Varistors," pp. 349-58 in *Advances in Ceramics, Vol.1, Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics*. Edited by L.M. Levinson, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1988.
2. K.Eda, H.Eguchi, H.Okinaka, and M. Matsuoka, "Thin-film Bulk type ZnO Varistor Fabricated by RF Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22** (1) 202 (1983).
3. B. Hoffman and U. Schwing, "Low-Voltage Varistors," pp. 343-48 in Ref. 1.
4. F.A.Selim, T.K.Gupta, P.L.Hower, and W.G. Calson, "Low Voltage ZnO Varistor; Device Process and Defect Model," *J. Appl. Phys.*, **51** (1) 765-68 (1980).
5. K.Eda, M.Inada, and M.Matsuka, "Grain Growth Control in ZnO Varistor Using Seed Grains," *J. Appl. Phys.*, **54** (51) 2764-72 (1983).
6. M.Trontelj, D.Kolar, and V. Karsevec, "Influence of Additives on Varistor Microstructure," pp. 107-16 in *Advances in Ceramics*,

- Vol. 7, Additives and Interfaces in Electronic Ceramics. Edited by M. F. Yan and A. H. Heuer, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1983.
7. L.J.Bowen and F.J.Avella, "Microstructure, Electrical Properties, and Failure Prediction in Low Clamping Voltage Zinc Oxide Varistors," *J. Appl. Phys.*, **54** (5) 2764-72 (1983).
 8. W.G.Morris, "Electrical Properties of ZnO-Bi₂O₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (7) 360-64 (1973).
 9. J.Wong and W.G.Morris, "Microstructure and Phases in Nonohmic ZnO-Bi₂O₃ Ceramics," *Ceram. Bull.*, **53** (11) 816-20 (1974).
 10. J.Wong, "Sintering and Varistor Characteristics of ZnO-Bi₂O₃ Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **51** (8) 4453-59 (1980).
 11. M.I.Mendelson, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (11-12) 494 (1978).
 12. D.Y.Kim and H.Yamamura, "Grain Growth of PLZT Ceramics during Hot Pressing," *Ceramic International*, **12**, 81-84 (1986).
 13. G.C.Nicholson, "Grain Growth in Zinc Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (4) 214-5 (1965).
 14. T.K.Gupta R.L.Coble, "Sintering of ZnO: I, Densification and Grain Growth," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (9) 521-5 (1968).
 15. S.K.Dutta and R.M.Spriggs, "Grain Growth in Fully Dense ZnO," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** (1) 61-2 (1970).
 16. J.Wong, P.Rao, and E.H.Koch, "Nature of an Intergranular Thin -film Phase in a Highly Non -Ohmic Metal Oxide Varistor," *J. Appl. Phys.*, **46** (4) 1827-30 (1975).
 17. Y.Morlyoshi, T.Ikegami, O.Maruyama, and S. Shirasaki, "Grain Growth in Zinc Oxide," pp. 228-37 in Proceeding of International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics. Japan, 1978.