

SiO₂의 첨가가 Pr-ZnO 바리스터에 미치는 소결 및 전기적인 특성에 대한 영향

문금성 · 조성걸* · 심영재

경상대학교 세라믹공학과, *경상대학교 전자재료공학과, 항공기부품기술연구소
(2000년 7월 24일 접수)

Effect of SiO₂ on the Sintering and Electrical Characteristics of Pr-ZnO Varistors

Keum Sung Mun, Sung Gurl Cho* and Young Jae Shim

Department of Ceramic Engineering, Gyeongsang National University, Chinju, 660-701, Korea

*Department of Electronic Materials Engineering and Research Center for Aircraft Parts Technology,

Gyeongsang National University, Chinju, 660-701, Korea

(Received July 24, 2000)

초 록

ZnO-Pr₆O₁₁-Co₃O₄-CaO 사성분계에 SiO₂를 0.4 at%까지 첨가하고 1180, 1200 및 1250°C에서 소성하여 미세구조 및 전기적인 특성을 조사하였다. 소성온도 1200°C 이상에서 치밀한 시편을 얻을 수 있었고, Si은 주로 입계에 분포하고 있으며, SiO₂ 첨가는 결정립성장을 억제하였다. 이 현상은 고상소결만이 일어난 1200°C에서 소결된 시편과 액상소결이 일어난 1250°C에서 소결된 시편 모두에서 관찰되었으며, SiO₂ 첨가에 의한 기공의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. SiO₂의 첨가에 의해 바리스터의 비선형계수가 크게 변화하였으며, 시편의 소성과정이 고상소결인 경우 비선형계수가 증가한 반면 액상소결인 경우에는 감소하였다. 적절한 양의 SiO₂(약 0.3 at%)를 첨가하여 액상이 형성되지 않는 1200°C에서 소성하여 80 이상의 비선형계수를 갖는 바리스터를 제조할 수 있었다.

ABSTRACT

SiO₂ was added to ZnO-Pr₆O₁₁-Co₃O₄-CaO quaternary composition up to 0.4 at% and the specimens were sintered at 1180, 1200 and 1250°C to investigate the effect of SiO₂ on the microstructure and electrical properties of Pr-ZnO varistors. Dense ceramic specimens were obtained after sintering at 1200°C and 1250°C. It was observed that Si distributes mainly at the grain boundaries rather than within the grain. The addition of SiO₂ retarded the grain growth whether the specimens were densified by the solid state sintering at 1200°C or by the liquid phase sintering at 1250°C. The nonlinearity(α) of the varistors was changed by the addition of SiO₂ depending on the sintering condition: α was increased for the specimens sintered by solid state sintering while it was decreased for those sintered by liquid phase sintering. A varistor with a nonlinear coefficient more than 80 was fabricated at the sintering temperature of 1200°C without liquid phase formation by an appropriate amount of SiO₂ addition (approximately 0.3 at%).

Key words : ZnO, Varistor, SiO₂, Microstructure, Electrical property

1. 서 론

ZnO 바리스터는 전기적으로 활성적인 입계에 의해 높은 비선형적 전류 - 전압 특성을 갖는 다결정질 세라믹 전자소자로서 저전압용으로는 전자회로의 surge 전류 흡수소자로 사용되고, 고전압용으로는 전력계통 등에 응용되고 있다.^{1,2)} 바리스터는 1930년대 초 전화장치를 보호하기 위해 개발된 SiC계³⁾ 바리스터로부터 ZnO-Bi₂O₃ 및 ZnO-Pr₆O₁₁계 바리스터로 발전되었으며, ZnO 바리스터가 발표된 이래 미세구조,^{4,5)} 전도기구⁶⁾ 및 첨가물의⁷⁾ 효과에 대한 많은 연구가 있었다.

Bi-ZnO 바리스터는 ZnO 결정립, intergranular layer 및 spinel 입자의 세 가지 상을 가지나 Pr-ZnO 바리스터는

ZnO 결정립과 intergranular layer의 두 가지 상만을 가진다. Bi-ZnO 바리스터의 입계에 분포하는 spinel상은 전기적으로 절연체이어서 전류 - 전압 특성을 감하는 효과를 나타낸다.⁷⁾ Inada는 Bi-ZnO 바리스터에서 소결온도에 따른 상의 변화에 따라 비저항의 변화 및 비선형계수값(α)이 변한다고 보고하였다.⁸⁾

ZnO 바리스터는 현재 전기적인 안정성이 높고 표면실장이 가능한 적층형 바리스터가 생산되고 있으며 전자기기의 소형화 추세에 따라 그 수요가 확대되고 있다. 적층형 바리스터의 제조에서 가장 중요한 것은 내부전극으로 사용하는 Ag-Pd 합금 중 고가의 Pd 함량을 감소시키는 것이며 소결온도가 높을수록 Pd의 함량을 높여야 한다. 따라서 소결온도를 낮추는 것은 적층형 바리스터의 제조에서 매우 중요한

요소이다.

ZnO 바리스터에 있어서 액상의 생성은 미세구조 및 전기적 특성에 대한 중요한 변수로 알려져 있으며 액상생성 온도를 낮춤으로서 궁극적으로 소결온도를 낮추는 것이 가능하게 된다. Pr-ZnO 바리스터에 대한 문헌을 살펴보면 ZnO-Pr₂O₃ 이성분계의 공정점은 1382°C±5°C이며,⁹⁾ ZnO-5PrO_{1.5}-10CoO 삼성분계의 액상형성 온도는 1270°C±5°C라고 보고되어 있다.¹⁰⁾ Alles는¹¹⁾ ZnO-Co₃O₄-Pr₆O₁₁ 삼성분계에서 Co₃O₄와 Pr₆O₁₁의 첨가비율에 따라서 액상생성 온도가 달라지며 특히 그 비가 1/50일 때 최저인 약 1280°C라고 보고하였다. Kwack등도¹²⁾ 역시 ZnO-Co₃O₄-Pr₆O₁₁ 삼성분계에서 Co₃O₄와 Pr₆O₁₁의 첨가 비가 1/50 이상인 경우 유사한 결과를 얻었으며 Pr양의 증가가 평균입자크기를 증가시킨다고 보고하였다. 또한 Lee등은¹³⁾ ZnO-Co₃O₄-Pr₆O₁₁ 삼성분계에 CaCO₃를 첨가하면 액상생성온도를 보다 낮출 수 있음을 보고하였다.

Bi-ZnO 바리스터는 ZnO, Bi₂O₃ 외에도 Sb₂O₃, Co₃O₄, Cr₂O₃, MnO₂, SiO₂ 등이 전기적 특성과 소결특성을 향상시키기 위한 첨가제로 사용되고 있다.^{2,14)} 본 연구실에서는 Cr₂O₃, MnO₂, SiO₂를 각각 ZnO-Co₃O₄-Pr₆O₁₁-CaO 사성분계에 첨가하여 예비실험을 행하여 본 결과 Cr₂O₃와 MnO₂ 첨가는 두 가지 특성 모두에서 좋은 결과를 얻지 못하였고 SiO₂ 첨가의 경우 특성 향상이 관찰되었다. 또한 상평형도 자료에 의하면 ZnO-CaO-SiO₂ 삼성분계에서 최저 공정온도는 1170°C이므로 SiO₂를 적정량 첨가함으로써 소결온도를 낮출 수 있을 것으로 예상하였다.

따라서 본 연구에서는 적층형 바리스터 조성개발을 목적으로 ZnO-Co₃O₄-Pr₆O₁₁-CaO 사성분계에 SiO₂를 첨가하여 SiO₂가 미치는 영향을 미세구조와 전기적 특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

다결정 Pr-ZnO 바리스터를 제조하기 위해 ZnO에 Co₃O₄를 5.0 at%, Pr₆O₁₁을 0.7 at%, CaCO₃를 0.6 at% 첨가한 후 SiO₂를 0.1 at%에서 0.4 at%까지 0.1 at% 간격으로 첨가하였다. Aldrich사의 A.C.S급 시약을 정해진 조성에 따라 칭량한 후 플라스틱 병에 메탄올과 지르코니아볼을 사용하여 24시간 혼합하였다. 혼합된 분말은 회전식 감압 증류기를 이용하여 건조하여 건조과정 중에 발생할 수 있는 분말의 분리현상을 방지하였다. 건조된 분말은 1000°C에서 2시간 동안 하소한 후 막자사발을 이용하여 분쇄하고 분쇄된 분말을 다시 24시간 혼합하였다. 혼합된 분말은 325 mesh 크기의 체로 거른 뒤 다시 회전식 감압 증류기를 사용하여 건조시켰다. 건조된 분말에 바인더로 10 wt%의 P.V.A를 첨가하고 일축 가압성형기를 이용하여 지름이 15 mm, 두께가 2 mm인 디스크 형태의 시편을 만들었다. 준비된 시편들

은 액상생성(≈ 1240°C) 전후의 온도로 판단되는 1180°C, 1200°C, 1250°C에서 각각 1시간 동안 소성하였다. 바인더의 제거를 위해 650°C까지 승온속도를 3°C/min로 하고 1시간 동안 유지시켰으며, 소결온도에 이를 때까지 승온속도를 5°C/min으로 하여 1시간 유지시킨 후 로냉 하였다.

소결된 각각의 시편에 대하여 수축률을 조사하였고, Archimedes방법을 사용하여 밀도를 측정하였다. 결정상은 XRD (Rigaku Miniflex, 동경, 일본)분석으로 확인하였다. 시편의 미세구조를 관찰하기 위해 연마한 시편의 과단면을 1030°C~1050°C에서 30분 동안 열에칭 한 다음 광학현미경 (EPIPHOT-200, NIKON, 동경, 일본)과 주사전자현미경 (JSM-6400, JEOL, 동경, 일본)을 이용하여 관찰하였고 결정립과 계면의 이차상에 대한 EDS (Series II, Noran, 영국) 분석을 행하였다. 평균입자 크기는 linear intercept법을 이용하여 구하였다.

바리스터의 전류-전압특성 및 C-V 특성을 측정하기 위해 소결시편을 1 mm 두께로 연마한 후 600°C에서 30분간 열처리 한 다음 In-Ga 합금을 문질러 표면에 전극을 형성하였다. 전류-전압특성은 I-V meter (237 Source Measure Unit, Keithley Instruments Inc., Cleveland, USA)를 이용하여 전류범위 10⁻¹¹~10⁻¹ A/cm²에서 측정하였다. C-V 특성은 LF impedance analyzer (HP4192A, Hewlett Packard, Sandiego, U.S.A)를 이용하여 주파수 100 kHz에서 30 V까지 측정하였다. 전류-전압 특성으로부터 비선형계수, 항복전압 및 누설전류의 크기를 구했으며, C-V 특성으로부터 도너농도와 전위장벽의 크기를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

1200°C와 1250°C에서 소성한 시편의 과단면을 연마하여 관찰한 주사전자현미경 사진은 Fig. 1과 같다. 그림에서 보는바와 같이 SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 평균결정립 크기가 감소하고 있음을 확인 할 수 있다. 1180°C에서 소성한 시편은 대부분 치밀화가 이루어지지 못하여 다량의 기공을 함유하고 있었으므로 선명한 사진을 얻을 수 없었다. 소결온도와 SiO₂ 첨가량에 따른 평균결정립크기를 측정한 결과는 Fig. 2와 같다. 1180°C에서 소결한 시편의 경우 평균결정립크기는 SiO₂를 첨가하지 않았을 때의 2.89 μm로부터 SiO₂를 0.4 at% 첨가하였을 때 1.6 μm로 감소하고, 1200°C에서 소결한 경우 3.84 μm에서 2.15 μm로 SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 평균결정립크기가 감소함을 확인할 수 있다. 1250°C에서 소결한 경우에는 SiO₂의 첨가량에 따라 평균결정립크기가 9.83 μm에서 6.98 μm의 크기로 위의 두 경우와 달리 비교적 큰 결정립을 가지고 있다. 1250°C에서 소결된 시편의 경우 1250°C 이하에서 액상이 생성됨으로써 입자성장이 보다 활발하게 일어난 것으로 판단되며, Fig. 3에 제시된 소결시편의 표면 SEM 사진으로부터 입계를 따

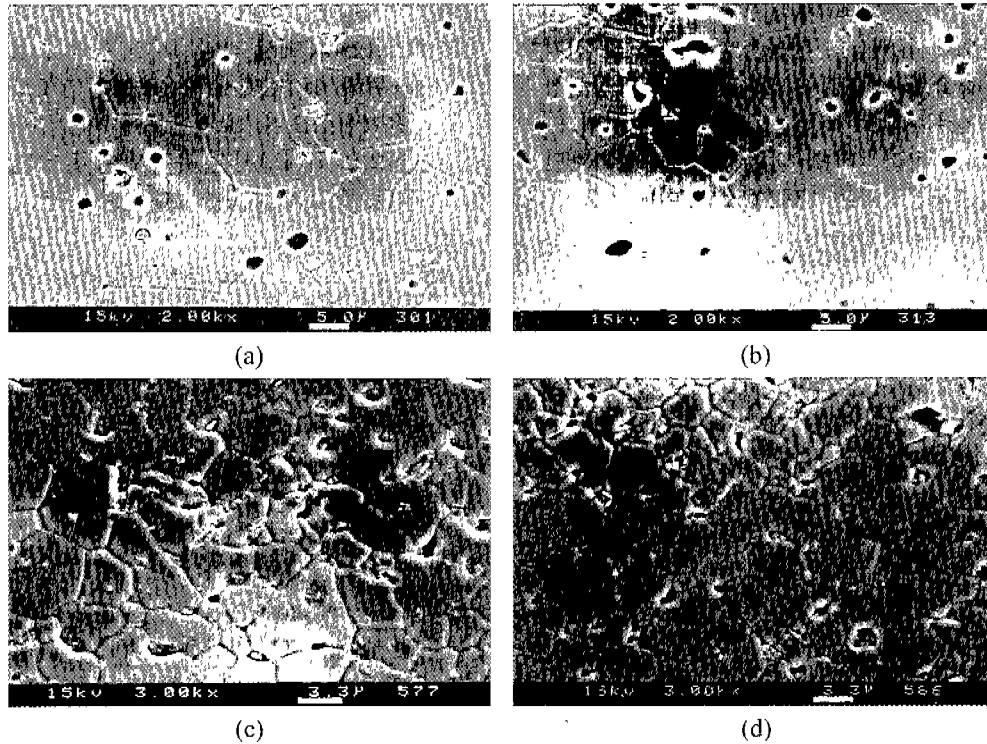


Fig. 1. SEM micrographs of ZnO varistors sintered at 1250°C; (a) 0.0 at% SiO₂, (b) 0.4 at% SiO₂ and at 1200°C; (c) 0.0 at% SiO₂, (d) 0.4 at% SiO₂.

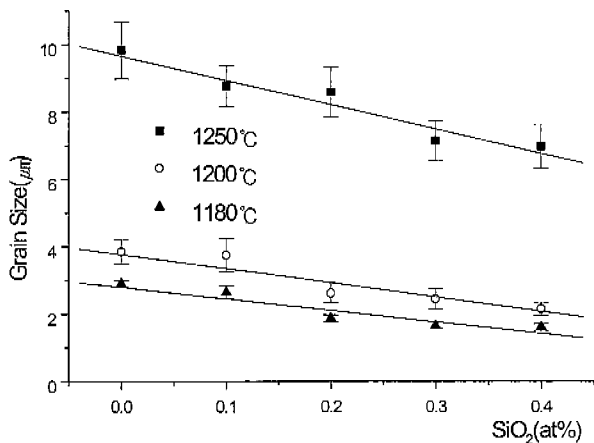


Fig. 2. Average grain sizes as a function of SiO₂ contents for the specimens sintered at various temperatures.

라 소량의 액상이 분포하였음을 확인할 수 있다. 반면 1200°C에서 소결된 시편의 경우 소성온도에서 액상이 형성된 흔적을 발견할 수 없고 입자형태의 이차상 만이 관찰되었다.

Pr-ZnO 바리스터에서 SiO₂ 첨가에 의해 결정립성장이 억제되는 현상은 Bi-ZnO 바리스터에 대해 보고된 SiO₂의 효과와 일치하고 있다.¹⁵⁾ 그러나 SiO₂에 의한 성장억제 기구는 동일하지 않은 것으로 판단된다. 왜냐하면 Bi-ZnO 바리스터에 있어서 SiO₂의 첨가는 스피넬상의 형성온도를 낮추

며 이 스피넬상이 결정립성장을 억제한다고 보고되어 있으나,¹⁵⁾ Pr-ZnO에서는 스피넬상이 생성되었다는 보고가 없고, 본 연구에서의 X-선 회절분석 결과에서도 관찰할 수 없었기 때문이다. SiO₂ 첨가에 의한 결정립성장 억제기구를 이해하기 위해 결정립내와 입계에 존재하는 이차상에 대하여 EDS 분석을 행하였다. 1250°C에서 소결한 0.3 at% SiO₂ 첨가 시편에 대한 EDS 분석결과는 Fig. 4와 같다. 결정립내에서는 ZnO와 고용체를 형성한다고 알려진 Co와 Zn 원소만이 검출되었으나, 입계에 분포하는 이차상에서는 Pr, Zn, Co, Ca 및 Si 원소가 검출되었다. 따라서 첨가된 Si 성분은 입계에 석출되나 SiO₂로 존재하는지 Pr, Zn, Co, Ca 등과 화합물 또는 고용체를 형성하여 존재하는지 여부를 알 수는 없다. 본 연구자들은 투과전자현미경 분석을 통하여 Si이 입계에서 어떤 형태로 존재하는지 확인하고자 하였으나 실패하였다.

SiO₂ 첨가에 의해 결정립성장이 억제되는 현상은 액상이 생성되지 않은 1200°C 소결시편과 Fig. 3의 표면사진에서 보는 바와 같이 액상이 형성된 1250°C 소결시편 모두에서 관찰되었다. 한편 소결 시편의 밀도를 측정된 결과를 보면 1250°C에서 소성한 경우 SiO₂를 첨가하지 않았을 때 5.4 g/cm³이었으나 SiO₂를 첨가하였을 때는 5.2-5.3 g/cm³로 밀도가 다소 감소하였고, SEM 사진 상으로도 기공율이 증가하였음을 확인할 수 있다. 소결시편의 밀도는 1200°C에서 소성한 경우에도 역시 SiO₂를 첨가하지 않았을 때의 5.2 g/

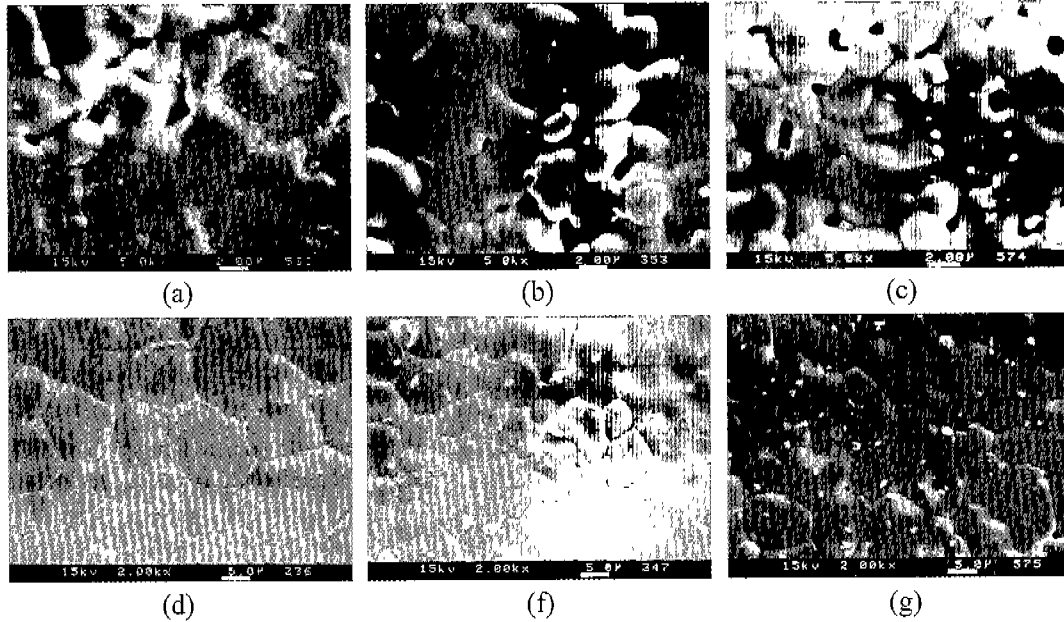


Fig. 3. SEM micrographs of as-sintered surfaces for the specimens sintered at 1200°C; (a) 0.0 at% SiO₂, (b) 0.3 at% SiO₂, (c) 0.4 at% SiO₂ and at 1250°C; (d) 0.0 at% SiO₂, (e) 0.3 at% SiO₂, (f) 0.4 at% SiO₂.

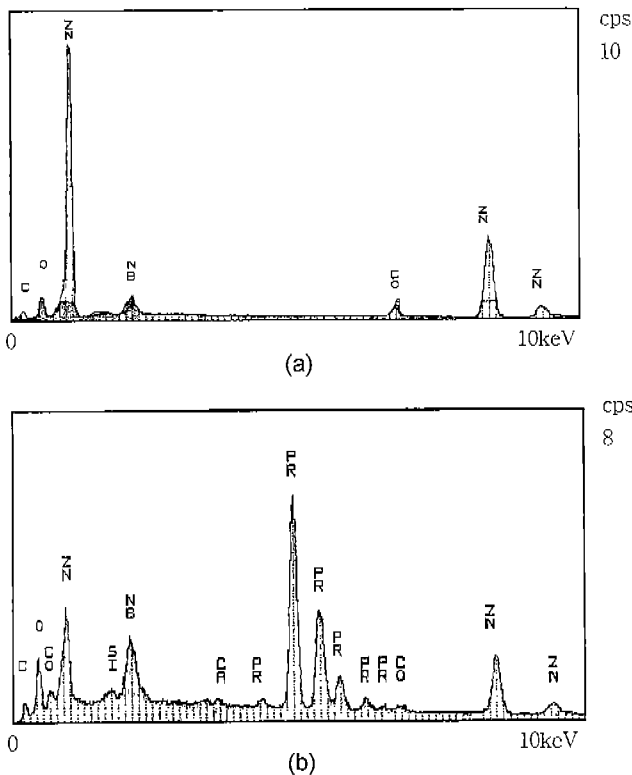


Fig. 4. EDS spectra for the specimens sintered at 1250°C with 0.3 at% SiO₂ at; (a) grain and (b) second phase at triple grain junction.

cm³에서 SiO₂를 첨가하였을 때에는 4.9-5.1 g/cm³로 감소하였다. 따라서 SiO₂ 첨가에 의한 결정립성장의 억제현상은

기공에 의한 입계의 pinning이 증가하여 발생된 것으로 생각된다. 본 연구자들은 SiO₂ 첨가에 의해 액상생성 온도가 감소할 것을 예상하였으나 Fig. 3의 SEM 표면사진에서 보는 바와 같이 SiO₂의 첨가는 액상생성 온도에 별 영향을 주지는 않는 것으로 판단된다.

SiO₂가 첨가되지 않은 경우와 0.3 at%를 첨가한 경우의 전류 - 전압특성을 Fig. 5에 나타내었다. 1180°C에서 소결한 SiO₂가 첨가된 시편의 경우 치밀화가 일어나지 않았으며 4.9 g/cm³ 이하의 낮은 밀도를 가졌다. 또한 매우 높은 저항으로 인해 장비의 측정범위를 벗어나 전기적인 특성변화를 관찰할 수 없었다. 바리스터의 중요한 전기적 특성의 하나인 비선형계수를 다음의 근사식으로부터 구하였다.

$$I = (V/C)^\alpha \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{\ln(I_2/I_1)}{\ln(V_2/V_1)} \quad (2)$$

여기서 α 는 비선형계수, C는 재료의 상수, I는 전류, V는 전압이다 ($I_2 > I_1$, $V_2 > V_1$). 위의 근사식으로부터 구한 비선형계수를 Fig. 6에 나타내었다. 1200°C에서 소결한 경우 SiO₂의 첨가량에 따라 비선형계수가 크게 향상되고 있으나, SiO₂의 첨가량이 0.4 at% 이상에서는 다시 감소함을 볼 수 있다. 그러나 1250°C에서 소결한 시편의 경우에는 SiO₂ 첨가에 따라 비선형계수가 감소하고 있다. 그 결과 SiO₂를 첨가한 조성에서는 1200°C에서 소성한 시편들의 비선형계수가 1250°C에서 소성한 시편들 보다 높은 값을 보이고 있다. 1200°C까지는 액상이 형성되지 않으므로 SiO₂의 첨가는 소

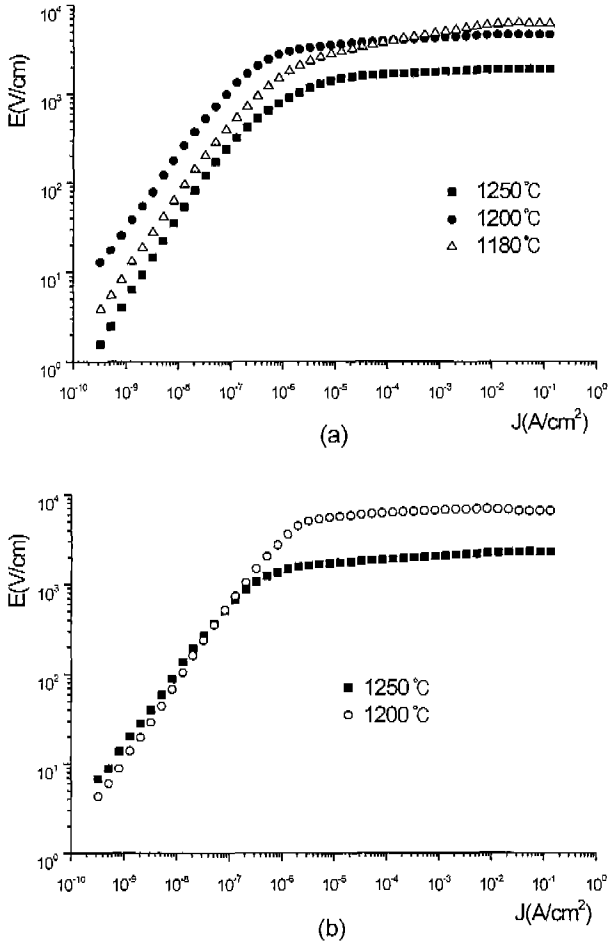


Fig. 5. I-V curves for the specimens sintered at various temperatures with; (a) 0.0 at% SiO₂ and (b) 0.3 at% SiO₂.

성온도가 고상소결 범위일 때는 시편의 비선형계수를 증가시키지만, 액상소결 범위일 때는 비선형계수를 감소시키고 있다. Bi-ZnO 바리스터의 경우 소성과정에서 생성되는 Bi가 다량 함유된 액상에 첨가성분들이 용해되고 ZnO 결정립으로 확산하여 입계 주위에 균일하게 분포한다고 알려져 있다.¹⁶⁾ 그러나 Fig. 6에서 보는 바와 같이 Pr-ZnO 바리스터의 경우에는 액상이 형성되지 않아도 매우 높은 비선형계수를 얻을 수 있고, SiO₂ 첨가는 액상소결의 경우와 고상소결의 경우에 대해 상이하게 전기적 특성을 변화시키고 있다. 따라서 Bi-ZnO 바리스터와 Pr-ZnO 바리스터의 입계 전자구조는 동일할지라도, 그러한 전자구조를 갖도록 유발하는 원인은 서로 상당히 다른 것으로 판단된다.

Kwak 등은¹²⁾ Pr-ZnO 바리스터와 Ag-Pd 전극과의 반응 여부를 조사한 결과 소성과정에서 액상과 전극과의 직접적인 반응은 발견되지 않았지만, 액상이 전극 주위로 모이는 현상을 관찰하였다. 따라서 Pr-ZnO 바리스터에 있어서도 적층형 바리스터를 제조하기 위해서는 액상이 형성되는 온도보다 낮은 온도에서 소성을 하는 것이 바람직하다. 본 연구

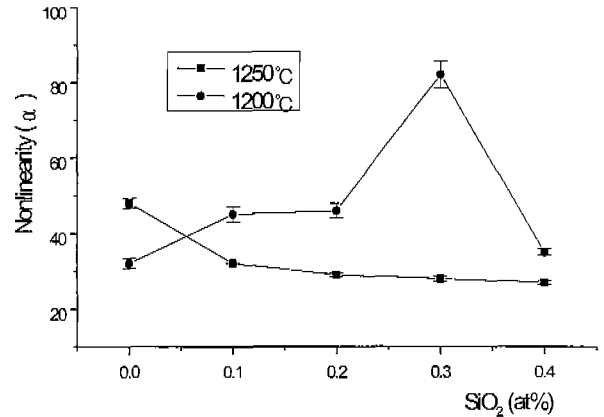


Fig. 6. Nonlinear coefficients as a function of SiO₂ contents for the specimens sintered at various temperatures.

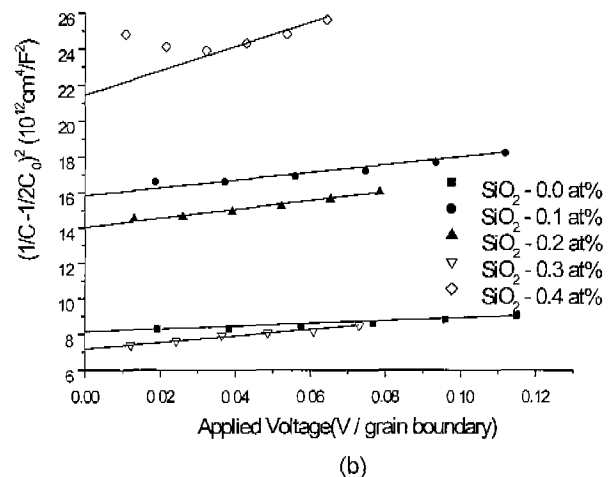
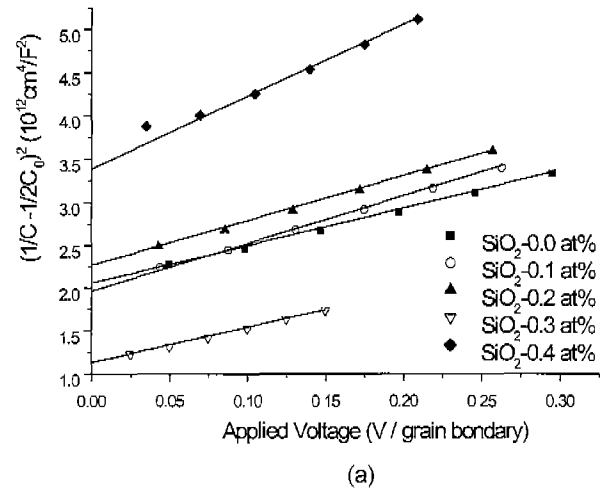


Fig. 7. $(1/C - 1/2C_0)^2$ vs applied voltage per grain boundary curves for the specimens sintered at; (a) 1250°C and (b) 1200°C.

에서 SiO₂를 첨가하여 액상이 생성되지 않는 1200°C에서 높은 비선형계수를 얻은 결과는 이 조성이 적층형 바리스터

Table 1. Electrical Properties of SiO₂ Doped Pr-ZnO Varistors

특성 조성	1200°C					1250°C				
	α	L_C (μA)	E_b (V)	N_d ($10^{18} cm^{-3}$)	Φ_b (eV)	α	L_C (μA)	E_b (V)	N_d ($10^{18} cm^{-3}$)	Φ_b (eV)
0 at% SiO ₂	32	2.4	1.4	1.3	1.8	48	9.7	1.6	3.8	1.3
0.1 at% SiO ₂	45	1.4	1.9	0.51	1.5	32	2.7	1.4	2.7	1.0
0.2 at% SiO ₂	46	1.1	1.3	0.54	1.3	28	2.0	1.6	2.7	1.2
0.3 at% SiO ₂	82	1.5	1.6	0.60	1.0	28	2.2	1.4	2.3	1.0
0.4 at% SiO ₂	35	1.3	1.5	0.22	0.7	27	1.4	1.7	1.8	1.2

α (Nonlinear coefficient) : measured at 10^{-3} ~ 10^{-2} A/cm²

L_C (Leakage current) : measured at 80% voltage of 10^{-3} A/cm²

E_b (Breakdown voltage per grain boundary) : measured at 10^{-3} A/cm²

N_d (Carrier density), Φ_b (Barrier height)

의 조성으로 적합하다는 것을 시사하고 있다. 참고로 SiO₂를 0.3 at% 첨가한 조성의 비선형 계수값은 3회에 걸쳐 배치를 제조하고 배치당 3개의 시편에 대하여 측정된 결과이다.

바리스터 시편의 도너농도(N_d)와 전위장벽(Φ_b)의 크기를 C-V 곡선의 기울기와 절편으로부터 다음식을 이용하여 구하였다.¹⁷⁾

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0}\right)^2 = \frac{2}{q\epsilon N_d}(\Phi_b + V) \quad (3)$$

$$\frac{1}{C_0} = 2\left(\frac{2\Phi_b}{q\epsilon N_d}\right)^{1/2} \quad (4)$$

여기서 C는 입계의 면적당 정전용량, C₀는 V=0때의 정전용량, q는 전자의 전하량, ϵ 은 ZnO의 유전율 ($8.5\epsilon_0$), N_d 는 ZnO 결정립의 도너농도, Φ_b 는 전위장벽, V는 인가전압이다. $(1/C - 1/2C_0)^2$ 과 인가전압 사이의 관계는 Fig. 7과 같으며, 기울기와 절편으로부터 도너농도와 전위장벽을 구하였다. Table 1에 도너농도와 전위장벽을 포함하는 시편의 전기적 특성을 SiO₂ 첨가량과 소성온도에 대하여 정리하였다. 도너농도는 소성온도에 관계없이 SiO₂의 첨가에 의해 감소하였고 소결온도가 높은 경우 더 높은 값을 가졌다. SiO₂의 첨가에 의해 도너농도가 감소한 것은 입계 주위에서 Si에 의한 Zn 이온의 치환이 부분적으로 발생하고 식 (5)의 과정으로 생성된 Zn 공공이 도너이온으로 알려진 침입형 Zn 이온을 감소시킨 결과에 의한 것으로 추측된다.



그러나 모든 시편에서 도너농도는 ZnO 바리스터의 특성을 나타내는 한계농도로 알려진 $10^{17} cm^{-3}$ 이상의 값을 보이고 있다.¹⁶⁾ 액상소결이 일어난 1250°C에서 소성한 경우 고상소결만이 일어난 1200°C에서 소성한 경우보다 도너농도가 높은 반면 전위장벽은 보다 낮은 값을 나타내었다. 도

너농도의 변화는 소성온도 보다는 SiO₂의 첨가에 의해 더 영향을 받고, 전위장벽의 변화는 SiO₂의 첨가보다는 소결온도 변화에 보다 더 영향을 받는 것으로 나타났다.

4. 결 론

ZnO-Pr₆O₁₁-Co₃O₄-CaO 사성분계에 SiO₂를 0.4 at%까지 첨가하여 1180, 1200 및 1250°C에서 소결하여 미세구조 및 전기적인 특성을 조사하였다. 1180°C에서 소성한 경우 소결이 충분히 이루어지지 않았으나, 1200°C 이상에서는 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. Si은 주로 입계에 분포하고 있으며, SiO₂ 첨가는 결정립 성장을 억제하였다. 이 현상은 고상소결만이 일어난 1200°C 소결시편이나, 액상소결이 일어난 1250°C 소결시편 모두에서 관찰되었으며, SiO₂ 첨가에 의한 기공의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 1200°C에서 소성한 시편에서 SiO₂의 첨가는 바리스터의 비선형계수를 크게 증가시켰는데 반해, 액상이 생성된 1250°C에서 소결된 경우에는 SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 오히려 비선형계수가 감소하는 경향을 나타내었다. 적절한 양의 SiO₂ (약 0.3 at%)를 첨가하여 액상이 형성되지 않는 1200°C의 소성온도에서 80 이상의 비선형계수를 얻었다. Pr-ZnO 바리스터의 경우 액상이 내부전극 주위로 모이는 현상이 나타나므로 액상이 생성되지 않으며 높은 비선형계수를 얻을 수 있는 이 조성은 적층형 바리스터의 조성으로 적합하다고 판단된다.

REFERENCES

1. M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**(5), 736-746 (1971).
2. M. Matsuoka, "Progress in Research and Development of Zinc Oxide Varistors," pp. 290-308 in *advances in Ceramics, Vol. Grain-Boundary Phenomena in Electronics Ceramics* Edited by L.M.Levinson. American Ceramic Society,

- Columbus, OH, 1981.
3. C. J. Proch, "Improved Silicon Carbide Varistors," *Bell Lab. Rec.*, **32**, 336-340 (1954).
 4. D. R. Clarke, "The Microstructural Location of the Intergranular Metaloxide Phase in a Zinc Oxide Varistor," *J. Appl. Phys.*, **49**(4), 2407-2411 (1978).
 5. W. D. Kingery, J. B. Van Der Sande and T. Matamura, "Scanning Transmission Electron Microscopy Investigation of Grain-Boundary Segregation in a ZnO-Bi₂O₃ Varistor," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(3-4), 221-222 (1979).
 6. G. D. Mahan, L. M. Levinson and H. R. Philipp, "Theory of Conduction in ZnO Varistors," *J. Appl. Phys.*, **50**(4), 2779-2812 (1979).
 7. K. Mukae, "Zinc Oxide Varistors with Praseodymium Oxide," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(4), 639-646 (1986).
 8. M. Inada, "Effects of Heat Treatment on Crystal Structure of Bismuth Oxide Phase in Zinc Phases in Zinc Oxide Varistor Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**(8), 1439-1446 (1979).
 9. S.-Y. Chun, N. Wakiya, H. Runakubo, K. Shinozaki and N. Mizutani, "Phase Diagram and Microstructure in the ZnO-Pr₂O₃ System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(4), 995-998 (1997).
 10. S.-Y. Chun, K. Shinozaki and N. Mizutani, "Formation of Varistor Characteristics by the Grain-Boundary Penetration of ZnO-PrO_x Liquid into ZnO Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(11), 3065-3068 (1999).
 11. A. B. Alles and V. L. Burdick, "The Effect of Liquid-phase Sintering on the Properties of Pr₆O₁₁-based ZnO Varistors," *J. Appl. Phys.*, **70**(11), 6883-6890 (1991).
 12. 광민환, 이상기, 조성걸, "Pr-첨가 ZnO 바리스터의 전기적 특성," *한국요업학회지*, **34**(12), 1275-1281 (1997).
 13. S. K. Lee, S. G. Cho and Y. J. Shim, "Characteristics of ZnO Varistors with Praseodymium Oxide," *Kor. J. Ceram.*, **5**(4), 357-362 (1999).
 14. T. K. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 1817-1840 (1990).
 15. H. Kanai and M. Imai, "Effects of SiO₂ and Cr₂O₃ on the Formation Process of Zinc Oxide Varistors," *J. Mat. Sci.*, **23**, 4379-4382 (1988).
 16. D. R. Clarke, "Varistor Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(3), 485-502 (1999).
 17. K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, "Capacitance - vs - Voltage Characteristics of ZnO Varistors," *J. Appl. Phys.*, **50**(6), 4475-4476 (1979).