

Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 DC 가속열화 스트레스에 따른 전기적, 유전적 거동에 미치는 소결온도의 영향

Effect of Sintering Temperature on Electrical and Dielectric Behavior of Pr₆O₁₁-Based ZnO Varistors with DC Accelerated Aging Stress

남춘우, 정영철, 김향숙

(Choon-Woo Nahm, Young-Chul Jung, and Hyang-Suk Kim)

Abstract

The electrical and dielectric behavior for DC accelerated aging stress of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors consisting of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Er₂O₃ were investigated with sintering temperature in the range of 1325~1345°C. The varistor ceramics with increasing sintering temperature were more densified. A more densified varistors led to high stability for DC accelerated aging stress. Furthermore, the stability for DC accelerated aging stress was increased with the leakage current and $\text{d} \tan \delta / \text{d} V$ decreasing in order of 1325→1335→1345→1340°C in sintering temperature. It was found that the stability for DC stress is affected more greatly by the leakage current and $\text{d} \tan \delta / \text{d} V$ than the densification. It is considered that the stability of varistors for DC stress can be estimated by considering the factors, such as the densification, leakage current, and $\text{d} \tan \delta / \text{d} V$. As a result, the varistor sintered at 1340°C exhibited the highest stability, with $\% \Delta V_{1\text{mA}} = -1.54\%$, $\% \Delta \alpha = -2.49\%$, $\% \Delta I_{\ell} = +240.68\%$, $\% \Delta \tan \delta = +29.96\%$.

Key Words : Pr₆O₁₁-based ZnO varistors, Sintering temperature, Leakage current, $\text{d} \tan \delta / \text{d} V$, DC accelerated aging stress

1. 서 론

산화아연(ZnO) 바리스터는 주성분 산화아연에 비스무스, 코발트, 안티몬, 크롬 등과 같은 금속 산화물을 혼합하여 대략 1100°C 이상에서 소결함으로써 제작된 반도체 세라믹 저항소자이다[1,2]. ZnO 바리스터는 미세구조적으로 ZnO 그레인(반도성)-입계(절연

성)-ZnO 그레인(반도성)으로 구성되는 마이크로 바리스터가 공간적으로 분포되어 있는 다접합 형태의 망상구조이며, 전기적으로 대칭성의 매우 높은 비직선적인 전압-전류특성을 나타낸다. 특정한 전압(바리스터 전압) 이상의 썬지나 펄스가 인가되면 임피던스의 급격한 감소에 의해 에너지를 흡수하여 축로시키는 기능을 갖고 있다. 정특성은 대향성 제너 다이오드와 흡사하지만 다접합 구조 때문에 에너지 흡수성이 매우 우수하고, 응답속도가 빨라 전자기기 및 전력설비를 썬 썬지, 개폐 썬지, 유도성 부하썬지 등과 같은 과도 이상전압으로부터 안전하게 보호하는 썬지 흡수소자 및 피뢰기 소자로 널리 사용되고 있다[2,3].

동의대학교 전기공학과
(부산광역시 부산진구 가야동 산24번지)
Tel : 051-890-1669, Fax : 051-890-1664
E-mail : cwnahm@dongeui.ac.kr

2001년 10월 9일 접수, 2001년 11월 12일 1차심사완료
2001년 12월 11일 2차심사완료, 2001년 12월 26일 심사완료

고도 정보화 사회로 진입함에 따라 전기전자 시스템은 소형화되고, 그에 따른 부품은 경박단소화됨에 따라 기존의 써지에 매우 취약한 상태로 노출되어 있어 보다 높은 신뢰성을 얻기 위해서는 고품질 ZnO 바리스터의 개발이 요구되고 있다. 그 대안으로 상용 바리스터에서 가장 중요한 첨가제인 바리스터형성 산화물 Bi₂O₃ 대신 Pr₆O₁₁를 첨가한 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터가 활발히 연구되고 있다[4-19].

실용가능성 측면에서 바리스터는 높은 비직선성과 다양한 스트레스에 대한 안정성을 가지는 것이 매우 중요하다[9-19]. 본 논문에서는 가혹한 DC 가속열화 스트레스에서도 위에 언급한 두 가지 특성을 만족하는 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 연구결과를 보고하고, 미세구조적 치밀성과 누설전류 관점에서 안정성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 바리스터 제작

순도가 99.9%인 시료를 97.5 mol% ZnO, 0.5 mol% Pr₆O₁₁, 1.0 mol% CoO, 0.5 mol% Cr₂O₃, 0.5 mol% Er₂O₃의 조성식에 따라 10 μg의 오차범위까지 평량한 다음, 지르코니아 불과 아세톤이 든 폴리프로필렌(PP) 용기에 넣어 24시간동안 불밀하였다. 120°C에서 12시간동안 건조시킨 후, 750°C에서 2시간 하소시켰다. 시편양 만큼의 시료를 마노유발로 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA를 시료무게의 2 wt% 첨가시켜 균일하게 혼합한 다음 200 mesh 체로 조립하였다. 80 MPa 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 원판형으로 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 4°C/min의 승온 및 하강율로 1325~1345°C에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마하여 조음과 세척한 후, 은 전극을 실크스크린 기법으로 0.196 cm² 면적으로 양면에 도포한 다음, 600°C에서 10분간 열처리하여 오염성 접촉이 되게 하였다.

2.2 전기적 특성 측정

전압(V)-전류(I) 특성은 실온에서 Keithley 237 Unit를 사용하여 전류밀도 50 mA/cm²까지 측정되었다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 전류밀도가 1.0 mA/cm²일 때의 전압, 누설전류(I_{ℓ})는 0.80 V_{1mA} 에서 전류로 정의하여 측정되었으며, 비직선 지수(α)는 $\alpha = (\log J_2 - \log J_1) / (\log E_2 - \log E_1)$ 의 관계식으로부터 구하였다. 여기서 E_1 과 E_2 는 $J_1 = 1.0$ mA/cm²와 $J_2 = 10$

mA/cm²에 대응되는 전기장이다.

유전상수, 손실계수, 유전손실 등의 유전특성은 QuadTech 7600 LCR 미터를 사용하여 1V_{rms} 진폭의 소신호로 100 Hz~2 MHz의 주파수 범위에서 측정되었다.

2.3 DC 가속열화 시험

DC 가속열화 스트레스에 대한 안정성을 평가하기 위해서 스트레스 인가전의 $V-I$ 특성을 측정한 시편에 다음과 같은 각각의 연속적이고, 중첩의 스트레스를 인가하였으며, 각 스트레스 인가시 1분 간격으로 전류를 모니터링하였다.

1차 스트레스-0.80 $V_{1mA}/90^{\circ}\text{C}/12\text{h}$

2차 스트레스-0.85 $V_{1mA}/115^{\circ}\text{C}/12\text{h}$

3차 스트레스-0.90 $V_{1mA}/120^{\circ}\text{C}/12\text{h}$

4차 스트레스-0.95 $V_{1mA}/125^{\circ}\text{C}/12\text{h}$

5차 스트레스-0.95 $V_{1mA}/150^{\circ}\text{C}/12\text{h}$

1차 DC 스트레스가 완료된 다음, 전기적 특성을 측정하였으며, 계속적으로 2, 3, 4, 5차 스트레스를 바리스터에 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결온도에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 전기장(E)-전류밀도(J) 특성곡선을 나타낸 것이다.

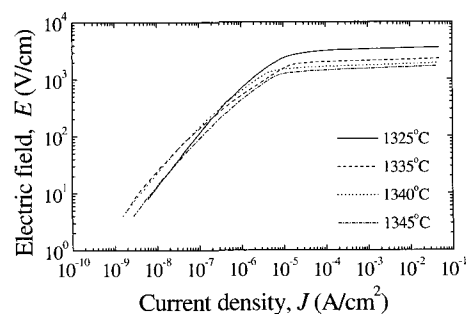


그림 1. 소결온도에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 $E-J$ 특성.

Fig. 1. $E-J$ characteristics of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors with sintering temperature.

표 1. 소결온도에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 V-I 특성 파라미터.

Table 1. V-I characteristic parameters of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors with sintering temperature.

Sintering temperature	V _{1mA} (V/mm)	V _{gb} (V/gb)	α	I _t (μ A)
1325°C	342.40	2.50	57.42	3.79
1335°C	211.18	2.04	52.76	2.54
1340°C	174.98	2.11	43.37	1.18
1345°C	153.15	2.14	39.10	1.84

상세한 V-I 특성 파라미터는 표 1에 요약하여 나타내었다. 소결온도 상승에 따라 바리스터 전압(V_{1mA})은 342.40~153.15 V/mm 범위로 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 마이크로 바리스터 전압(V_{gb})이 2.04~2.50 V/gb 범위로서 입계에서 접합이 정상적이라는 가정하에서 오로지 결정립 크기의 증가에 기인한 결과이다. 비직선 지수(α)는 소결온도가 증가할수록 57.42~39.10 범위로 감소하였으며, 기 발표된 연구에서 소결시간이 1시간의 경우보다 낮은 것으로 나타났지만 전반적으로 양호한 값을 나타내었다.

누설전류(I_t)는 소결온도가 증가함에 따라 1340°C에서 최소치 1.18 μ A를 나타내었으며, 그 이후에는 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 바리스터 시편의 소결시간은 1~2시간으로 하는 것이 일반적인데 1시간보다 길게 함으로써 밀도의 증가를 가져올 뿐만 아니라 비직선성이 우수하여 DC 스트레스에 대한 안정성이 양호할 것으로 예상된다.

그림 2는 소결온도에 따른 바리스터의 유전특성을 나타낸 것이다. 겔보기 비유전상수(ϵ_{APP}')는 1 kHz에서 소결온도가 증가함에 따라 802.49에서 2299.62까지 증가함으로써 소결온도가 5°C 상승당 평균적으로 $\epsilon_{APP}' = 370$ 정도 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 증가는 결정립 크기의 증가에 따른 전체 유효 공핍층 폭의 감소에 기인한 것으로 생각된다. 또한 모든 바리스터의 ϵ_{APP}' 는 주파수에 따라 뚜렷한 이상분산(abnormal dispersion)없이 낮은 감소율로 유전분산됨을 알 수 있다. 한편 겔보기 유전손율(ϵ_{APP}'')의 흡수피크는 모든 바리스터 시편에 대해 100 kHz 부근에서 나타났으며, Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터에서 나타나는 것과 별 차이가 없었다. 흡수피크 주파수에

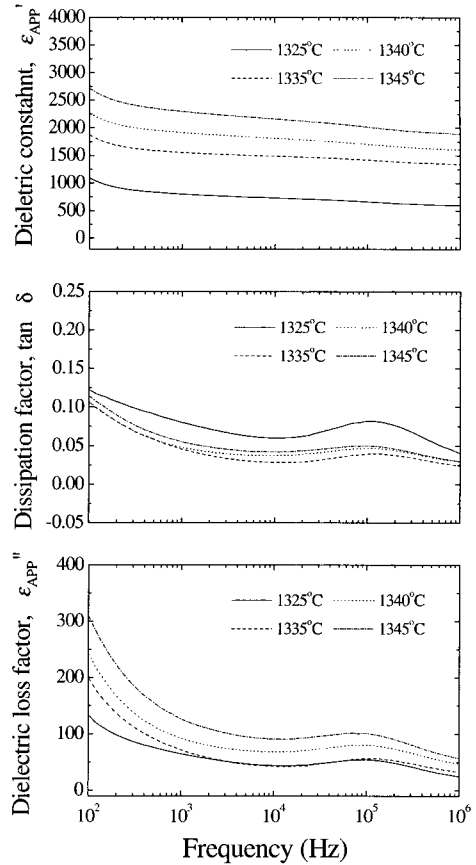


그림 2. 소결온도에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 유전특성.

Fig. 2. Dielectric characteristics of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors with sintering temperature.

서 $\omega\tau = 1$ 로부터 완화시간(τ)을 구한 결과, 1335°C에서 소결된 바리스터에서 $\tau = 1.45 \mu$ s로 최소치를 나타내었으며, 소결온도가 상승함에 따라 증가하였다. 따라서 완화시간이 소결온도에 따라 대체로 길어지는 것으로 보아 재료의 점성저항이 증가하는 것으로 나타났다.

그림 3은 소결온도에 따른 DC 가속열화 스트레스 인가동안 누설전류의 변화를 나타낸 것이다. 바리스터의 실용가능성 측면에서 비직선성 못지 않게 스트레스 저항력은 기술적으로 매우 중요하다. 1325°C에서 소결된 바리스터는 2차 가속열화 스트레스에서 열폭주(thermal runaway)됨으로서 안정성이 좋지 않

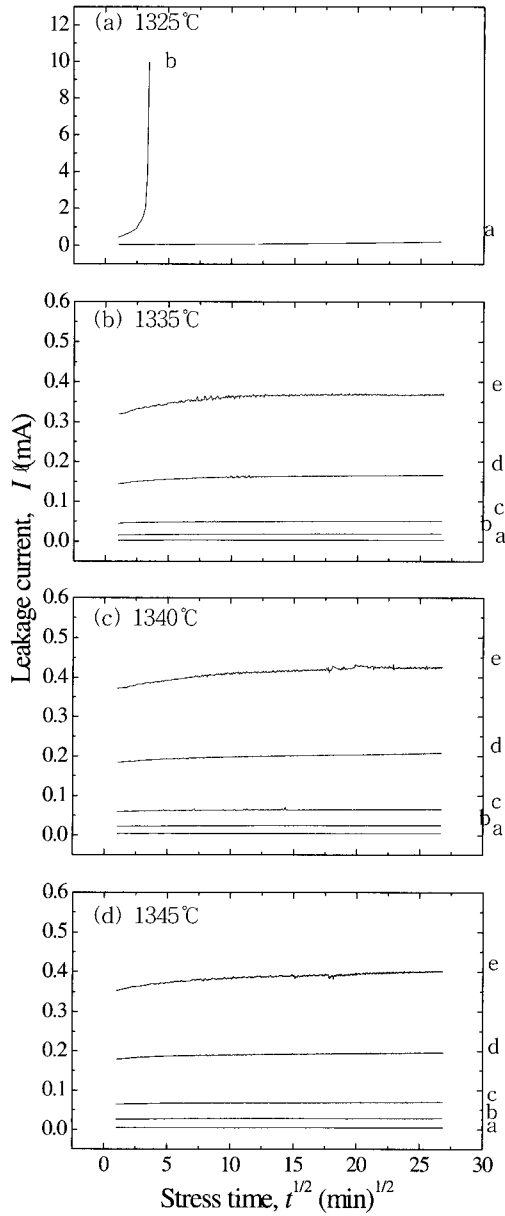


그림 3. 소결온도에 따른 DC 가속열화 스트레스 인가 동안 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 누설전류; a: 1차, b: 2차, c: 3차, d: 4차, e: 5차.

Fig. 3. Leakage current of Pr_6O_{11} -based ZnO varistors during DC accelerated aging stress with sintering temperature; a: 1st, (TD = 5.78 b: 2nd, c: 3rd, d: 4th, and e: 5th.

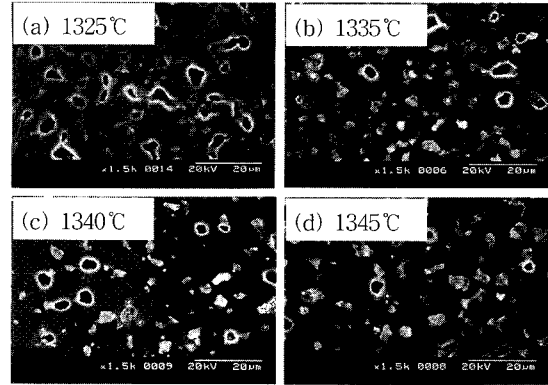


그림 4. 소결온도에 따른 Pr_6O_{11} 계 세라믹스의 미세구조.

Fig. 4. SEM micrographs of Pr_6O_{11} -based ZnO ceramics with sintering temperature.

는 것으로 나타났다. 이것은 이론밀도(TD = 5.78 g/cm^3)의 85%에 불과한 낮은 밀도에 그 원인이 있는 것으로 판단된다. 그림 4의 SEM 미세구조에서도 알 수 있는 바와 같이 기공율이 15.5% 정도로 많은 기공을 갖고 있는 세라믹스이다.

결과적으로 저밀도에 의한 유효 입계 수의 감소로 전류가 한정된 전도경로에 집중함으로써 노화가 쉽게 일어난 것으로 생각된다. 실제로 밀도가 TD의 90% 이하이면 본 실험에서의 스트레스 조건에서 열폭주 현상이 대개 일어나게 된다. 그림 3(b)(c)(d)는 소결온도가 1335°C 이상으로 상승했을 경우 스트레스에 대한 안정성이 크게 개선되었음을 단적으로 보여준다. 이것은 그림 4의 SEM사진에서 나타낸 바와 같이 1325°C에서 소결된 시편과는 다르게 1335°C에서는 TD의 94%, 1340°C에서는 TD의 96%, 1345°C에서는 TD의 97%로써 치밀성이 증가한데 그 원인이 있는 것으로 보여진다. 한편 1335°C 이상에서 소결된 시편의 바리스터 안정성의 우열을 조사하기 위해서 스트레스 후의 $V-I$ 특성 파라미터의 변화도를 그림 5에 나타내었으며, 구체적인 데이터를 표 2에 제시하였다. 1335°C에서 소결된 바리스터는 다른 소자에 비해서 $\% \Delta V_{1mA}$ 는 비슷하나 $\% \Delta \alpha$ 와 $\% \Delta I_e$ 가 상대적으로 크며, 특히 $\% \Delta I_e$ 가 큰 것으로 나타났다. 따라서 1335°C의 바리스터는 1340, 1345°C의 바리스터에 비해 안정성이 상대적으로 낮다는 것을 알 수 있다. 이것은 SEM 사진에서 비교되는 바와 같이 상대적으로 낮은 밀도와 높은 누설전류에 그

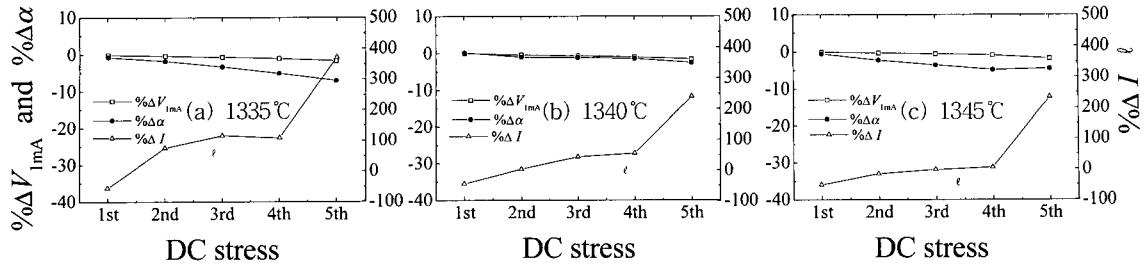


그림 5. 소결온도에 따른 DC 가속열화 스트레스 전·후의 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 V-I 특성 파라미터 변화.

Fig. 5. Variation of V-I characteristic parameters of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors before and after DC accelerated aging stress with sintering temperature.

표 2. 소결온도에 따른 DC 가속열화 스트레스 전·후의 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 V-I 특성 파라미터 변화.

Table 2. Variation of V-I characteristic parameters of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors before and after DC accelerated aging stress with sintering temperature.

Sintering temperature	Stress condition	V _{1mA} (V/mm)	%ΔV _{1mA}	α	%Δα	I _ℓ (μA)	%ΔI _ℓ
1325°C	before	342.40	0	57.42	0	3.79	0
	1st	326.25	-4.72	32.15	-44.01	8.47	123.48
	2nd	Thermal runaway					
1335°C	before	211.18	0	52.76	0	2.54	0
	1st	210.93	-0.12	52.38	-0.72	1.10	-56.69
	2nd	210.37	-0.38	51.81	-1.80	4.45	75.20
	3rd	209.66	-0.72	51.01	-3.32	5.49	116.14
	4th	208.95	-1.06	50.09	-5.06	5.31	109.06
	5th	207.60	-1.70	48.99	-7.15	11.97	371.26
1340°C	before	174.98	0	43.37	0	1.18	0
	1st	174.90	-0.05	43.44	0.16	0.66	-44.07
	2nd	174.26	-0.41	42.94	-0.99	1.22	3.39
	3rd	173.77	-0.69	42.86	-1.18	1.69	43.22
	4th	173.33	-0.92	42.76	-1.41	1.84	55.93
	5th	172.29	-1.54	42.29	-2.49	4.02	240.68
1345°C	before	153.15	0	39.10	0	1.84	0
	1st	153.07	-0.05	38.88	-0.56	0.88	-52.17
	2nd	152.70	-0.29	38.23	-2.23	1.54	-16.30
	3rd	152.34	-0.53	37.72	-3.53	1.79	-2.72
	4th	151.84	-0.86	37.22	-4.81	1.92	4.35
	5th	150.49	-1.74	37.35	-4.48	6.17	235.33

원인이 있는 것으로 사료된다. 그림 5를 보면 1345°C에서 소결된 바리스터는 1340°C의 경우와 비교해서 %Δα가 다소 높은 것으로 나타났으며, 4차 스트레스까지만 비교하면 전반적으로 오히려 가장 안정성

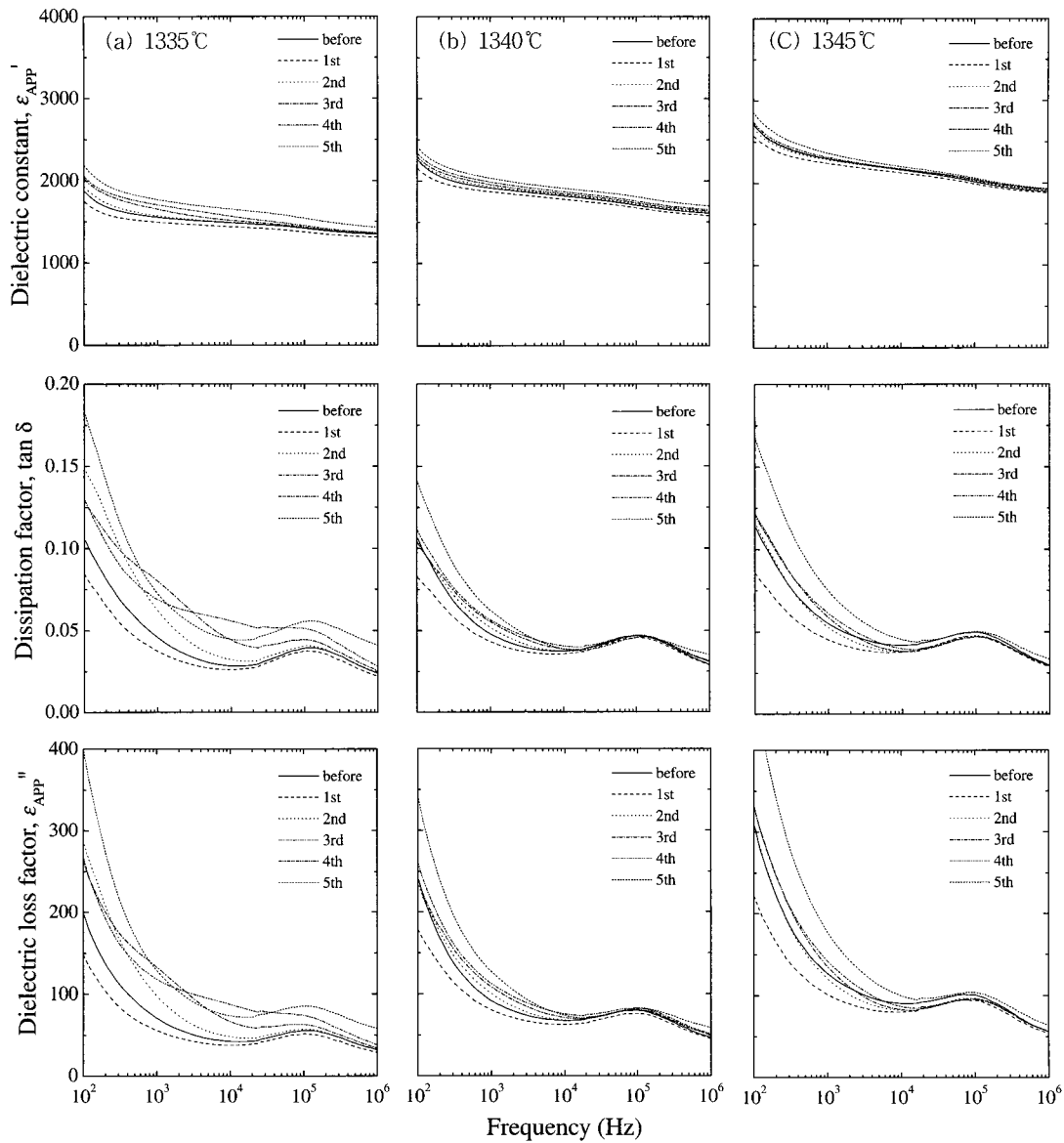


그림 6. 소결온도에 따른 DC 가속열화 스트레스 전·후의 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 유전특성.

Fig. 6. Dielectric characteristic of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors before and after DC accelerated aging stress with sintering temperature.

이 높은 것으로 나타났다. 보다 가혹한 DC 가속열화 스트레스에서는 1340°C에서 소결된 바리스터가 $\% \Delta V_{1mA} = -1.54\%$, $\% \Delta \alpha = -2.49\%$, $\% \Delta I_t = +240.68\%$ 를 나타냄으로서 스트레스에 대한 저항력이 가장 높음을 알 수 있다. 소결온도에 따른 V-I 특성에 대한 안정성의 경향은 유전특성에서도 같은 경향을 나타

내었다. 그림 6에 나타난 바와 같이 DC 가속열화 스트레스에 따라 유전 파라미터의 변화가 전 주파수 범위에서 1335→1345→1340°C 순으로 작아짐을 볼 수 있다. 표 3에 나타난 유전 파라미터 데이터로부터 1340°C에서 소결된 바리스터의 스트레스에 따른 $\% \Delta \tan \delta$ 와 $\% \Delta \epsilon_{APP}''$ 는 각각 29.96%, 38.11%로

표 3. 소결온도에 따른 DC 가속열화 스트레스 전·후의 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 유전특성 파라미터.
Table 3. Dielectric characteristic parameters of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors before and after DC accelerated aging stress with sintering temperature.

Sintering temperature	Stress condition	ϵ_{APP}'	$\% \Delta \epsilon_{APP}'$	$\tan \delta$	$\% \Delta \tan \delta$	ϵ_{APP}''	$\% \Delta \epsilon_{APP}''$
1325°C	before	802.49	0	0.0809	0	64.92	0
	1st	777.33	-3.14	0.1154	42.65	89.73	38.28
	2nd	Thermal runaway					
1335°C	before	1557.34	0	0.0464	0	72.27	0
	1st	1497.21	-3.86	0.0379	-18.32	56.79	-21.42
	2nd	1574.99	1.13	0.0632	36.21	99.59	37.80
	3rd	1656.26	6.35	0.0808	74.14	133.82	85.17
	4th	1710.30	9.82	0.0695	49.78	118.86	64.47
	5th	1772.02	13.79	0.0735	58.41	130.28	80.27
1340°C	before	1918.06	0	0.0484	0	92.78	0
	1st	1870.71	-2.47	0.0435	-10.12	81.33	-12.34
	2nd	1937.76	1.03	0.0523	8.06	101.32	9.20
	3rd	1961.73	2.28	0.0558	15.29	109.38	17.89
	4th	1991.87	3.85	0.0569	17.56	113.35	22.17
	5th	2037.02	6.20	0.0629	29.96	128.04	38.11
1345°C	before	2299.62	0	0.0557	0	127.98	0
	1st	2242.82	-2.47	0.0456	-18.13	102.25	-20.10
	2nd	2286.91	-0.55	0.0533	-4.31	121.90	-4.75
	3rd	2300.31	0.03	0.0596	7.00	137.01	7.06
	4th	2319.07	0.85	0.0620	11.31	143.70	12.28
	5th	2369.81	3.05	0.0758	36.09	179.70	40.41

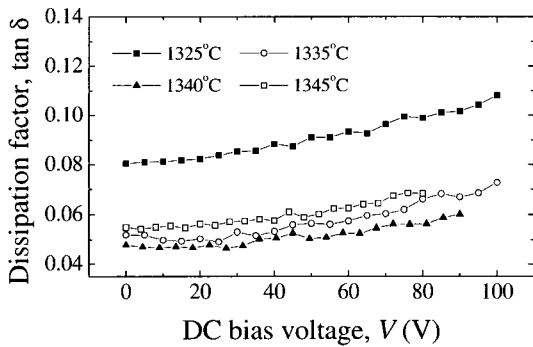


그림 7. 소결온도에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 tan δ의 DC 전압의존성.

Fig. 7. DC bias dependence of tan δ of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors with sintering temperature.

표 4. 소결온도에 따른 Pr₆O₁₁계 세라믹스의 dtan δ/dV.

Table 4. dtan δ/dV of Pr₆O₁₁-based ZnO ceramics with sintering temperature.

Sintering temperature	1325°C	1335°C	1340°C	1345°C
dtan δ/dV ($\times 10^{-4}/V$)	2.71	2.17	1.45	1.78

상대적으로 가장 낮았다. 1340°C에서 소결된 바리스터의 전기적, 유전적 특성이 가장 안정하다고 결론 내릴 수 있는 또 한가지 실험적 증거는 그림 7에 나타난 DC 전압에 따른 tan δ의 변화에서 찾을 수 있다. 소결온도에 따라 dtan δ/dV는 1340°C까지 감소하다가 다시 증가함으로써 그 변화경향은 누설전류의 변화경향과 동일하였으며, 그 값이 낮을수록 안정성이 높은 것으로 나타났고, 앞에서 언급한 소결온도

별 스트레스에 따른 안정성의 경향과 잘 부합하였다. 상세한 $d\tan \delta/dV$ 값을 표 4에 나타내었다. 1340°C에서 소결된 바리스타가 1345°C의 그것과 비교시 상대적으로 높은 안정성을 보이는 이유는 1345°C의 것보다 치밀성은 낮았지만 손실과 관련된 누설전류, $\tan \delta$, ϵ_{APP} 등이 작아서 이것들의 영향이 치밀성보다 더 우세하게 작용한 것에 기인한 것으로 사료된다.

4. 결 론

ZnO, Pr₆O₁₁, CoO, Cr₂O₃, Er₂O₃로 구성되는 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스타 세라믹스를 1325~1345°C 범위의 소결온도에 따라 제작하여 소정의 DC 가속열화 스트레스에 대한 안정성을 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 1325→1335→1345→1340°C와 같은 소결온도 순으로 누설전류 및 $d\tan \delta/dV$ 는 감소하였다.
2. DC 가속열화 스트레스에 대한 안정성은 누설전류 및 $d\tan \delta/dV$ 가 감소하는 방향으로 향상되었다.
3. 세라믹스 밀도, 누설전류, $d\tan \delta/dV$ 의 값으로부터 DC 가속 열화특성을 예측할 수 있었다.
4. 가장 높은 안정성을 나타내는 1340°C에서 소결된 시편의 $\% \Delta V_{1mA} = -1.54\%$, $\% \Delta \alpha = -2.49\%$, $\% \Delta I_{\ell} = +240.68\%$, $\% \Delta \tan \delta = +29.96\%$ 를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정, 부산광역시 지원 지역협력연구센터인 동의대학교 전자세라믹스연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

[1] 一ノ瀬 昇, "電子セラミクス", オーム社, p. 90, 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, p. 149, 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] K. Mukae, "Zinc oxide varistors with praseodymium oxide", Ceram. Bull., Vol. 66, No. 9,

p. 1329, 1987.
 [5] A. B. Alles and V. L. Burdick, "The effect of liquid-phase sintering on the properties of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors", J. Appl. Phys., Vol 70, No. 11, p. 6883, 1991.
 [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, No. 9, p. 2379, 1996.
 [8] 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, No. 1, p. 1, 2001.
 [9] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, "Microstructure and varistor properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Nd₂O₃ based ceramics", J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, No. 4, p. 271, 2000.
 [10] 남춘우, 정순철, 이희천, "Y₂O₃ 첨가에 따른 ZnO:Pr 바리스타의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, No. 1, p. 48, 1998.
 [11] 남춘우, 박춘현, "이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스타의 안정성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, No. 10, p. 842, 1998.
 [12] 남춘우, "ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃계 바리스타의 안정성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, No. 8, p. 667, 2000.
 [13] 남춘우, 윤한수, 류정선, "ZPCCE계 바리스타의 미세구조와 전기적 성질 및 안정성", 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, No. 9, p. 735, 2000.
 [14] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, "Highly stable nonohmic characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃ based varistors", J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, No. 9, p. 725, 2000.
 [15] C.-W. Nahm and C.-H. Park, "Microstructure, electrical properties, degradation behavior of praseodymium oxides-based zinc oxide vari-

- stors doped with Y_2O_3 ", J. Mater. Sci., Vol. 35, No. 12, p. 3037, 2000.
- [16] 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.
- [17] C.-W. Nahm, "The electrical properties and d.c. degradation characteristics of Dy_2O_3 doped Pr_6O_{11} -based ZnO varistors", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, No. 4, p. 545, 2001.
- [18] C.-W. Nahm, H.-S. Yoon, and J.-S. Ryu, "The nonlinear properties and d.c. degradation characteristics of ZPCCE based varistors", J. Mater. Sci. Lett., Vol. 20, No. 5, p. 393, 2001.
- [19] C.-W. Nahm and C.-H. Park, "Effect of Er_2O_3 addition on the microstructure, electrical properties, and stability of Pr_6O_{11} -based ZnO ceramic varistors", J. Mater. Sci., Vol. 36, No. 7, p. 1671, 2001.