

종자 입정을 이용한 저전압용 ZnO 바리스터의 제조

강을손* · 성건용** · 김종희

한국과학기술원 재료공학과

*국방과학연구소 소재 2실

**한국전자통신연구소 기초기술연구소

(1990년 1월 29일 접수)

Fabrication of Low Voltage ZnO Varistor by Seed Grain Method

Eul Son Kang*, Gun Yong Sung** and Chong Hee Kim

Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST

*Materials Research Laboratory, ADD

**Research Department, ETRI

(Received January 29, 1990)

요 약

종자 입정을 이용하여 1000-1350°C의 소결온도에서 0-2시간 동안 소결하여 저전압용 ZnO 바리스터를 제조하였으며, 이의 미세구조와 전기적 특성을 통상적인 방법으로 제조한 바리스터와 비교하였다.

첨가된 종자 입정은 소결시 급격하게 성장하여 거대입자가 되어 용이한 도전경로를 제공하였으며, 동작전압을 1/10-1/5로 낮추었다. 그러나 소결조건은 거대입자의 크기에 크게 영향을 미치지 못하였다. 또한 종자 입정의 첨가에 의하여 형성된 거대입자는 증발 경로를 감소시켜 무게감량을 감소시켰으며, 따라서 소결조건이 비오염성에 크게 영향을 미치지 못하였다.

ABSTRACT

Low-voltage ZnO-based varistors were made by seed grain method at various sintering conditions. Their microstructure and electrical properties were investigated and compared with those of the ZnO varistors made by a conventional method at the same sintering condition.

During the sintering process, the added seed ZnO grain rapidly grew to be a giant grain(above 500 μ m) providing easy current path. Therefore the breakdown voltage was lowered as much as the order of 1/10-1/5 in comparison to that of the varistor made by a conventional method. But the grain size of the giant ZnO was little influenced by sintering condition, so the breakdown voltage was also little influenced.

The weight loss was decreased by the addition of the seed grain, because the giant grain decreased the evaporation area. Therefore the nonohmic property of the specimen made by seed grain method was little influenced by sintering condition. In this research the low-voltage varistor made by seed grain method showed

the least leakage current when sintered at 1150°C for zero hour

1. 서 론

전기, 전자 회로를 순간 썩어지(transient surge)로 부터 보호하기 위하여 전류-전압 특성의 비직선성이 우수하고 대전류 흡수 능력이 큰 ZnO 바리스터가 많이 사용된다.^{1,2)} 최근에는 집적 회로와 같은 전자 제품을 보호하기 위하여 동작 전압(breakdown voltage)이 10-20V 정도 인 저전압용 바리스터가 개발되고 있다

바리스터의 동작전압(V_b)은 $V_b = N_g \cdot V_{gb}$ 로 표시되는데, 이때 N_g 는 전극사이에 직렬로 연결된 입체의 수이고 V_{gb} 는 한 입체면에서의 동작전압이다. V_{gb} 는 2-4V 정도로 고정되어 있기 때문에 저전압용 바리스터를 제조하기 위해서는 N_g 를 줄여서 V_b 를 감소시켜야 한다. N_g 를 줄이는 가장 간단한 방법은 소자의 두께를 줄이는 것인데, 이경우 소자의 부피에 비례하는 에너지 흡수능력이 저하되므로 일정한 부피의 소자를 얻으려면 지름이 커져야 한다. 이러할 경우 취급이 용이하지 않게되는 문제점이 제기된다.³⁾

박막형 바리스터⁴⁾, 다층 ZnO 바리스터⁵⁾, sandwich 형 바리스터^{6,7)}, 및 이종접합(heterojunction)을 이용한 바리스터^{8,9)} 등이 저전압용 바리스터로 보고되고 있다. 그러나 이러한 바리스터들은 미세구조상의 불균질성에 의한 열화 현상이 야기되며, 에너지 흡수능력이 제한되고 동작전압의 용이한 조절이 어려워 제조공정이 복잡한 단점이 있다.¹⁰⁾ 이와 같은 문제를 해결하기 위한 방법으로 ZnO 입자를 성장시켜 저전압용 바리스터를 만들려는 노력이 시도되어 왔다.^{11,12)} 그러나 1400°C 이상에서 소결을 하더라도 평균입경을 50 μ m 이상으로 증진시키기가 어려우며, 특히 Bi₂O₃ 등의 증발에 의하여 비직선적인 전류-전압 특성이 현저하게 저하된다¹³⁾. 입자를 성장시키기 위하여 소결조제로서 TiO₂나 Al₂O₃ 등을 첨가하기도 하며^{11,12,14,15)}, 본래의 ZnO 입자보다 입경이 훨씬 큰 종자입정을 첨가하여 입경차이에 의한 비정상 입자 성장을 이용하기도 한다.³⁾

본 연구에서는 전기적 특성이 양호하고 에너지 흡수 능력이 크다고 알려진 종자 입정(seed grain)방법으로 저전압용 바리스터를 제조하였으며, 종자 입정 첨가 및 소결 조건에 따른 바리스터 시편의 미세구조와 전기적 특성의 변화를 관찰하여 종자 입정법에 의한 저전압용 바리스터

의 최적공정 조건을 제시하였다.

2. 실험방법

본 연구의 실험과정은 크게 두가지 공정으로 구분된다. 첫 부분은 종자입정으로 사용하기 위하여 입경이 100 μ m 이상인 ZnO 단결정 분말을 얻는 과정이며, 둘째 부분은 제조된 종자 입정을 이용하여 저전압용 바리스터를 제조하는 공정이다.

종자 입정의 제조는 Eda¹⁶⁾가 보고한 방법으로 준비하였다. ZnO 에 0.5m/o의 BaCO₃를 첨가하여 1400°C에서 10시간 동안 소결하였다. 이 소결체를 굵는 증류수에 넣어서 제면의 BaO를 녹여내어 얻은 단결정 분말들 중에서 -120~+270mesh의 입자를 종자 입정으로 사용하였다.

기본 바리스터 조성은 97ZnO, 1Bi₂O₃, 0.5MnO, 0.5Cr₂O₃, 0.5Co₂O₃, 0.5TiO₂(m/o)의 6성분계를 택하였다. 불순물의 혼입을 방지하기 위하여 Teflon ball과 polyvinyl 빙을 이용하여 acetone을 용매로 습식혼합하였다. 혼합 후 충분히 건조하고 -80mesh가 되도록 조립화 하여 기본 바리스터 조성 분말로 사용하였다. 기본 바리스터 조성 분말에 종자 입정을 각각 0, 5 및 10w/o를 첨가하여 유발에서 30분 동안 혼합하였다. 이 혼합 분말을 500kg/cm²의 압력으로 1축 가압하여 disk 형태의 성형체를 만들었다. 이성형체를 수평관상로에서 1000-1350°C 구간에서 각각 0, 1 및 2시간 동안 소결하였고, 승온 및 냉각 속도는 250°C/hr로 하였으며, 소결 전후의 무게를 측정하여 무게 감량(weight loss)을 구하였다.

주사전자 현미경과 광학현미경을 사용하여 종자 입정과 바리스터 시편의 미세구조를 관찰하였다. 전기적 특성을 측정하기 위하여 잘 연마된 바리스터 시편에 은전극을 인쇄하였다. Regulated DC power supply(Keithley, Model No.241)를 전원으로 하여, Electrometer(Keithley, Model No.610)와 digital multimeter(Keithley, Model No.173A)를 이용하여 10mA 이하의 저전류 영역에서만 전류-전압특성을 측정하였다. 동작전압은 1V/mm로 비교하였으며, 비직선 계수(α)는 전류 밀도가 10⁻⁶-10⁻³A/cm²인 구간에서 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 종자 입정 첨가에 따른 미세구조와 전기적 특성 변화

종자 입정을 제조하기 위하여 ZnO 에 0.5m/o BaCO₃를 첨가하여 1400℃에서 10시간 동안 소결하였다. 이 소결체의 표면을 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였으며, 또한 같은 부분을 BaK α 를 이용하여 X-ray area scanning 한 결과를 Fig.1에 나타내었다. 소결시 BaCO₃는 BaO로 분해되며, Ba²⁺의 이온 반경(1.34Å)이 Zn²⁺의 이온반경(0.7Å)보다 훨씬 크기때문에, Ba는 ZnO의 입자에 BaO 상으로 segregate 되어 계면상으로 존재한다. 이와 같은 소결체를 증류수에서 끓이면 계면의 BaO가 녹아나오며 ZnO 단결정 입자들로 분리된다. 이 단결정 분말을 분류하여, 입경이 -120~+270mesh인 분말을 종자 입정으로 사용하였다. 종자 입정의 형상은 Fig.1.c와 같다.

한편, 기본 바리스터 조성 분말의 입도 분포는 92%이상이 1 μ m 이하이었고, 입정의 median 값은 0.4 μ m 이하이었다. 이와 같이 입정차이가 매우 큰 두 종류의 입자를 혼합하여 소결한 결과, 시편 내부에 매우 큰 입자(거대입자)가 생성되었음을 Fig.1.d에서 확인할 수 있다. 거대입자 내부의 기공분포 및 A부분의 크기로 부러 Fig.1.d의 A부분이 첨가된 종자 입정이었던 것으로 생각되며, ZnO 카리스티체의 소결시 관찰되는 액상소결거동¹⁶⁾과 마찬가지로 종자 입정과 주변의 작은 입자들간의 용해-재석출 과정을 통해 종자 입정이 거대입자로 성장된 것으로 사르된다.

종자 입정이 첨가되지 않았을 경우와 각각 5, 10w/o 첨가되었을 경우의 바리스터 시편의 미세구조를 Fig.2에 나타내었다. 종자 입정이 첨가되지 않은 경우에는 거의 균일한 크기의 입자들이 분포되어있는 반면에, 종자 입정이 첨가된 경우 거대입자가 형성되었음을 알 수 있다. 초기

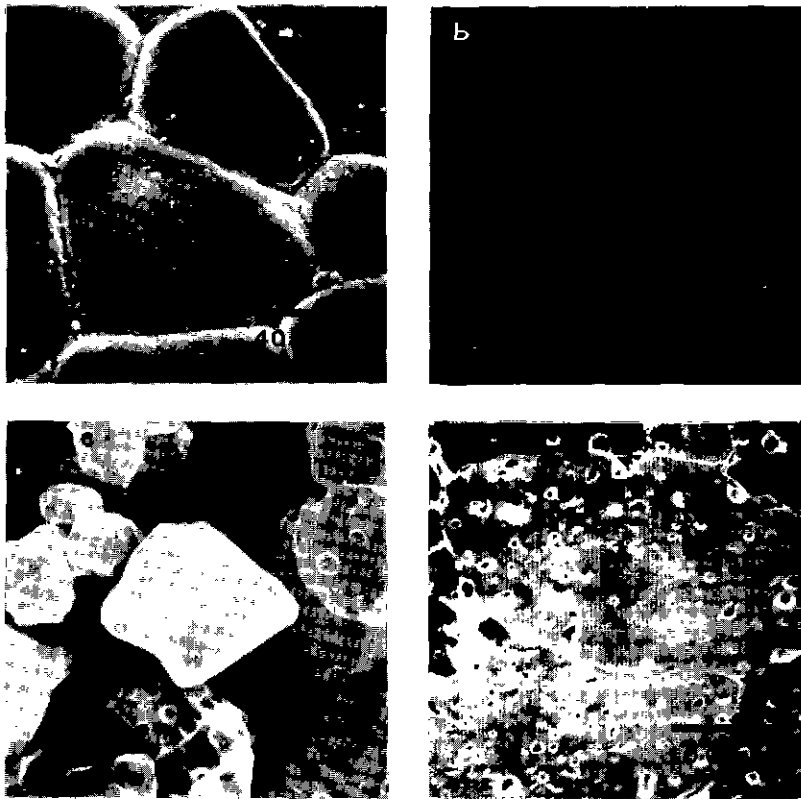


Fig.1. Scanning electron micrographs showing (a) free surface of sintered body for seed grain, (c) shape of seed grain, (d) polished surface of the low-voltage varistor specimen, and (b) X-ray area scanning with BaK α on the same region of (a).

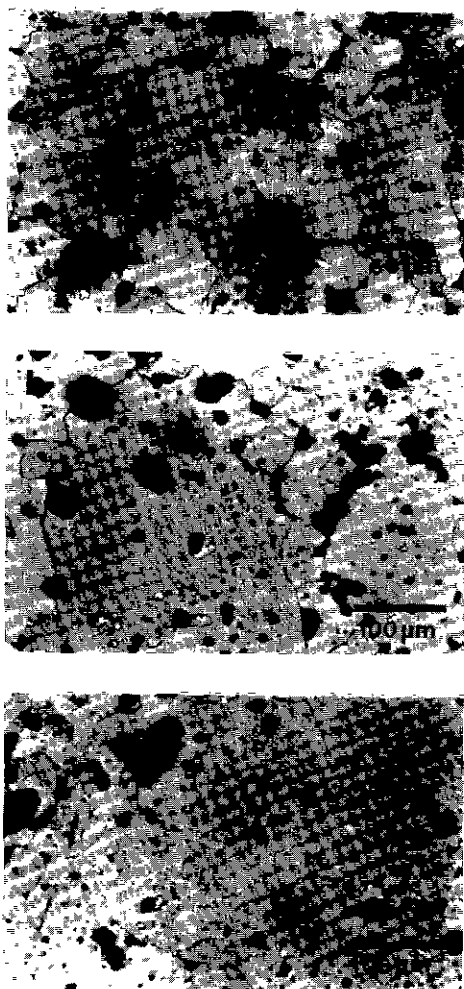


Fig. 2. Optical micrographs showing the polished surface of the varistor specimen sintered at 1300°C for 0 hour with (a) 0 w/o seed grain, (b) 5w/o, and (c) 10w/o.

의 기본 바리스터 조성 분말의 반경과 첨가된 종자 입정의 곡률반경 차이가 매우 크기때문에 소결 초기에 종자 입정은 급격히 성장하여 거대 입자로 되며, 두 거대 입자가 접촉되면 곡률 반경 차이의 감소에 의한 구동력의 감소로 인하여 그 방향으로의 입자 성장은 거의 중지된다¹⁷⁾. 일단 성장된 거대 입자는 도전 경로가 되어 두 전극 사이에 직렬 연결된 계면의 수(N_g)를 감소시켜, 결과적으로 바리스터의 동작 전압을 낮추는 역할을 한다. 이러한 ZnO 거대입자에 의한 동작전압의 감소는 종자 입정 첨가량에 따른 전류-전압특성(Fig.3)에서 확인할 수 있다.

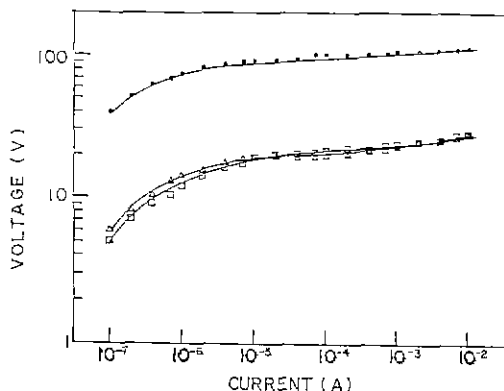


Fig. 3. I-V characteristics of the specimens sintered at 1150°C for 0 hour with 0 w/o seed grain (○), 5w/o(□), and 10w/o(Δ).

3.2. 소결조건에 따른 전기적 특성의 변화

3.2.1. 동작 전압

종자 입정을 첨가하지 않은 경우와 10w/o 첨가하였을 경우에, 각각 1150°C에서 0시간, 1350°C에서 2시간 소결한 시편의 미세구조를 Fig. 4에 나타내었다. 종자 입정을 첨가하지 않았을 경우에, 1150°C에서 0시간, 1350°C에서 2시간 소결한 두 시편의 미세구조를 살펴보면 입자의 크기가 비슷함을 알 수 있다. 이것은 단순한 소결시간이나 소결온도의 증가로는 입자를 크게 성장시킬 수 없다는 Wong¹⁹⁾결과와 잘 일치함을 보여준다. 종자 입정을 10w/o 첨가하여 1150°C에서 0시간, 1350°C에서 2시간 동안 소결한 시편의 미세구조를 Fig. 4, c, d에서 볼 수 있는데, 1000°C이하의 저온에서 이미 성장된 거대 입자가 다른 입자를 만나게 되면 앞 절에서 설명한 바와 같이 그 방향으로의 성장은 거의 중지된다. 즉 입자 성장이 계속되더라도, N_g 는 크게 영향을 받지 못하고 따라서 동작 전압도 크게 영향을 받지 못하리란 것을 예측할 수 있다.

기본 바리스터 조성 분말에 종자 입정을 각각 0, 5 및 10w/o 첨가하여 각 온도에서 2시간 동안 소결한 시편의 동작 전압을 비교하기 위하여 소결온도에 따른 V_{1mA}/mm 의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 종자 입정을 첨가하지 않은 시편의 V_{1mA}/mm 는 소결 온도에 따라 민감하게 변한 반면에, 종자 입정이 첨가되었을 때는 거의 변하지 않았음을 알 수 있다. Fig. 6은 종자 입정이 첨가된 시편의 소결 온도 및 소결 시간에 따른 V_{1mA}/mm 의 변화를 보여주고 있다. 역시 소결 조건이 V_{1mA}/mm 에 큰 영향

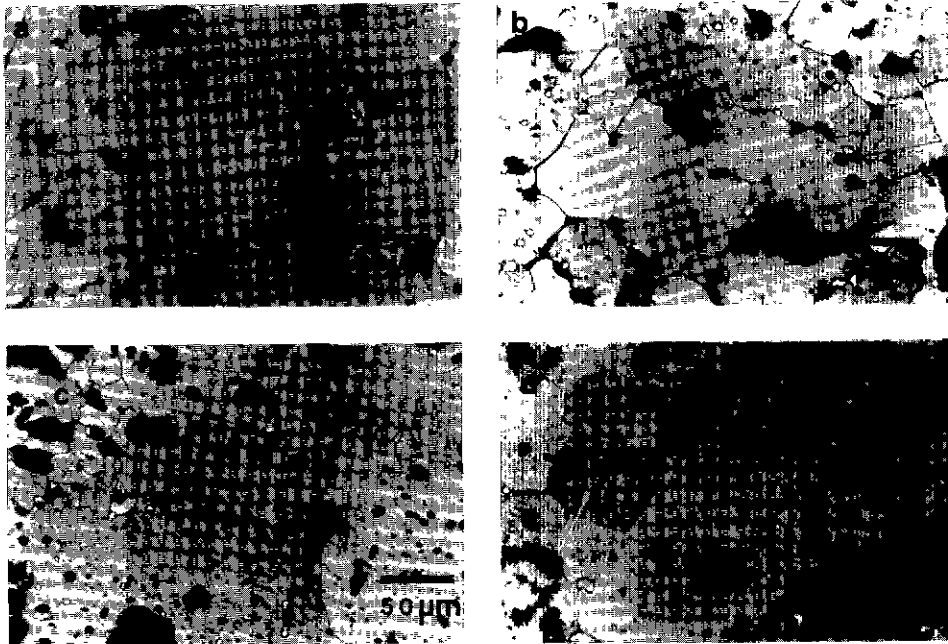


Fig. 4. Optical micrographs showing the polished surface of the varistor sintered (a) at 1150°C for 0 hour with 0 w/o seed grain, (b) 1350°C, 2 hours, 0 w/o, (c) 1150°C, 0 hour, 10w/o, and (d) 1350°C, 2 hours, 10w/o.

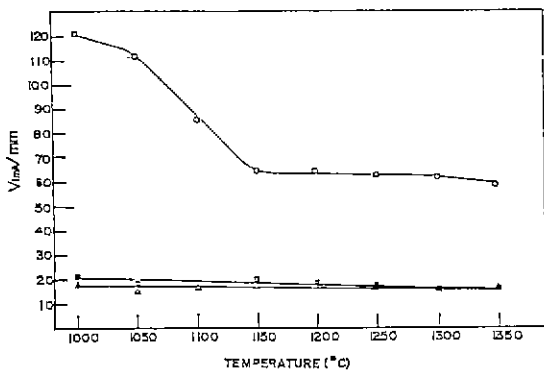


Fig. 5. Breakdown voltage vs. sintering temperature of the varistor specimens sintered for 2 hours with 0 w/o seed grain(○), 5w/o(□), and 10 w/o(△)

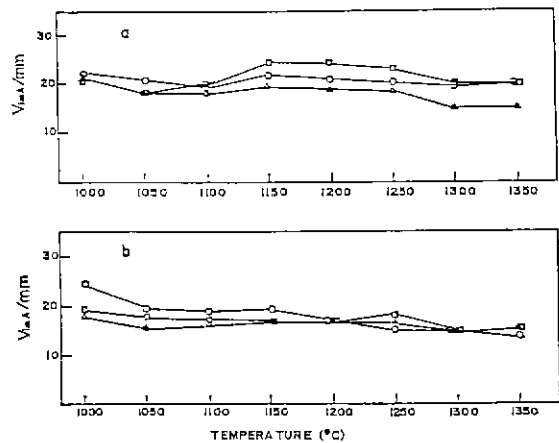


Fig. 6. Breakdown voltage vs. sintering temperature sintered for 0 hour(○), 1 hour(△), and 2 hours(□) with (a) 5w/o seed grain, (b) 10w/o seed grain.

을 미치지 못하였음을 알 수 있다. 알 결과 본 절에서 고찰한 바에 의하면 1000°C의 저온에서 0시간 소결하여도 동작 전압이 충분히 낮은 저전압용 바리스터를 제조할 수 있으리란 사실을 알 수 있다.

3 2.2. 비직선 계수

고온에서 소결하게 되면 Bi₂O₃ 등의 산화물의 증발에 의

하여 바리스터의 비오염설이 현저히 저하된다는 것은 Wong 등 여러 연구자들에 의하여 잘 알려진 사실이며, 입자를 성장시키는 저전압용 바리스터를 제조하는 데에 제한요소로 되어 있다^{13,18)}. 소결 전후의 무게를 측정하여 구한 무게 감량을 Fig. 7에 나타내었다. 1100°C 이하에서는 무게 감량이 극히 작았으며 또한 소결 온도에 따른 무게 감량의 변화가 거의 없었다. 그러나 1150°C에서 무게 감량이 급격히 증가하였으며, 소결온도가 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가하였다.

또한 Fig. 7에 의하면 증자 입정의 첨가는 무게 감량을 현저하게 감소시켰는데, 이것은 다음과 같이 두 가지로 생각될 수 있다. 첫째는 무게 감량에 직접적으로 영향을 미치는 Bi₂O₃ 등의 산화물이 입자내부에 포획(trapping)되

있기 때문이다. 입자 내의 2차상을 주사전자현미경과 EDS를 사용하여 관찰한 결과 Bi-rich상이 포획되는 것은 입자성장시 입계면 이동 속도가 빠르기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 이와 같이 입자 내부에 존재하는 Bi이온은 입계면의 전위 장벽 형성에는 기여하지 못하므로 바리스터의 비오염성에는 영향을 미치지 못할 것이다. 둘째는 증발 면적(evaporation area)의 감소 때문이다. 시편의 전체적인 입계면의 면적은 평균 입경에 반비례한다. 1000°C 이전에 이미 존재하기 시작한 거대 입자는 계면의 면적을 크게 감소시키게 되며, Bi₂O₃ 등은 입계면을 통하여 증발될 것이기 때문에 무게 감량을 감소시키게 될 것이다. 이와 같이 증발 면적의 감소에 의하여 무게감량의 감소가 일어난다면 증자 입정을 첨가한 바리스터 시편의 비직선 계수(α)는 소결 온도가 증가하더라도 크게 저하되

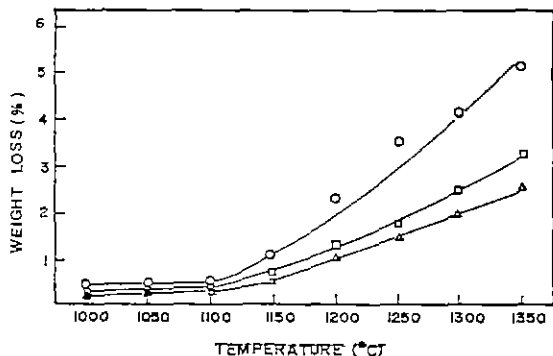


Fig. 7. Weight loss vs. sintering temperature for the low-voltage varistors sintered for 0 hour with 0 w/o seed grain(○), 5w/o(□), and 10w/o(Δ)

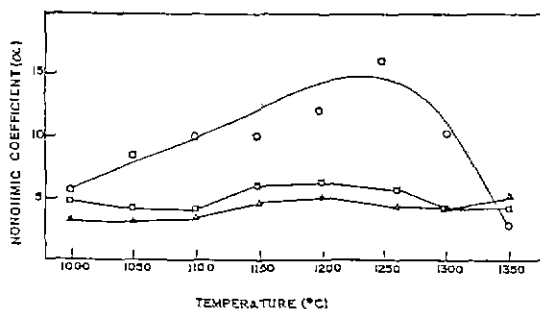


Fig. 9. Nonohmic coefficient vs. sintering temperature of the varistors sintered for 2 hours with 0 w/o seed grain(○), 5w/o(□), and 10w/o(Δ)

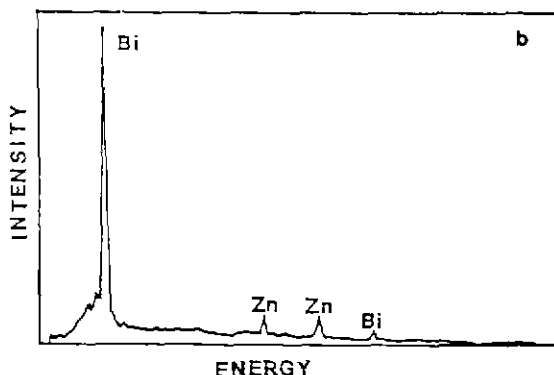
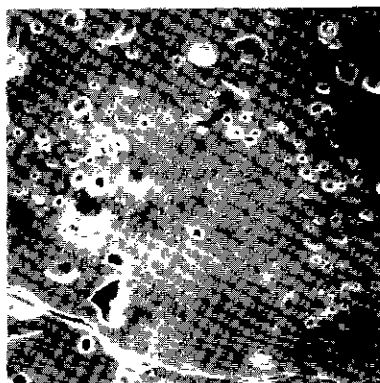


Fig. 8. (a) Scanning electron micrograph of the low-voltage varistor with 10w/o seed grain, (b) energy dispersive spectra of arrowed part in (a) showing the trapped Bi-rich phase in the giant grain.

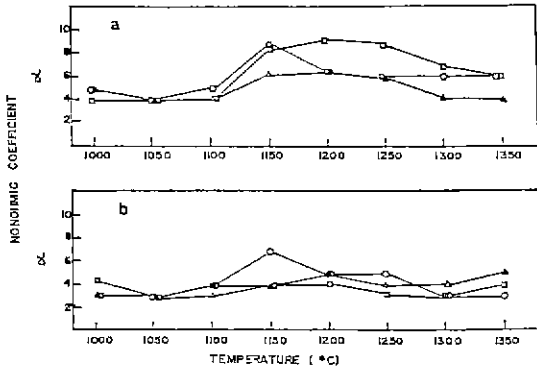


Fig.10 Nonohmic coefficient vs. sintering temperature for the low-voltage varistors with (a) 5 w/o seed grain, and (b) 10w/o seed grain (○, sintered for 0 hour, □; 1 hour, Δ; 2 hours).

지 않을 것으로 기대된다.

소결온도의 증가에 따른 무게 감량의 증가가 바리스터의 비오염성에 미치는 영향을 보기 위하여, 2시간 동안 소결한 시편의 소결온도에 따른 α 값의 변화를 Fig.9에 나타내었다. 종자 입정을 첨가하지 않은 시편에서는 1250°C 이상에서 α 값이 급격하게 감소하였으나, 종자 입정이 각각 5, 10w/o 첨가된 시편의 소결 온도 및 소결시간에 따른 α 값의 변화를 Fig.10에 나타내었다. 여기에서 역시 소결조건이 값에 크게 영향을 미치지 못한다는 사실을 알 수 있다. 따라서 종자 입정의 첨가에 따른 증발 면적의 감소가 무게 감량의 감소가 일어나며 따라서 소결 조건을 비오염성에 크게 영향을 미치지 않는다는 사실을 확인할 수 있다.

3.2.3. 최적 소결 조건

앞 절에서 고찰한 바에 의하면, 종자 입정 방법에 의하여 저전압용 바리스터를 제조할 경우 소결 조건은 바리스터의 비오염성이나 동작전압에 크게 영향을 미치지 않았다. 이것은 보다 저온에서 단시간에 소결하여 같은 특성을 갖는 저전압용 바리스터를 만들 수 있다는 사실을 말해 준다.

한편, 저전류영역에서 오옴의 법칙을 따르는 바리스터의 누설전류(leakage current)는 종자 입정을 각각 5, 10 w/o 첨가한 시편의 전류-전압 특성을 Fig.11과 Fig.12에 나타내었다. 대부분의 경우에 V_{1mA} 와 값은 비슷하였으나, 1150°C에서 0시간 소결하였을 때 누설 전류가 가장

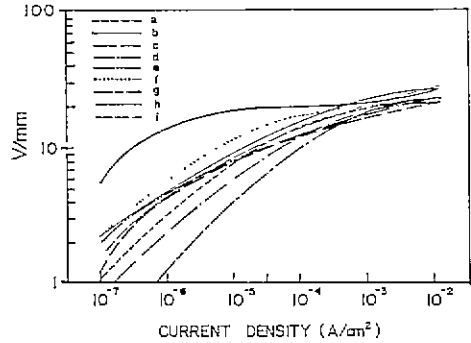


Fig.11. I-V characteristics of the low-voltage varistors with 5w/o seed grain, sintered (a) at 1100°C for 0 hour, (b) 1150°C, 0 hour, (c) 1200°C, 0 hour, (d) 1100°C, 1 hour, (e) 1150°C, 1 hour, (f) 1200°C, 1 hour, (g) 1100°C, 2 hours, (h) 1150°C, 2 hours, and (i) 1200°C, 2 hours.

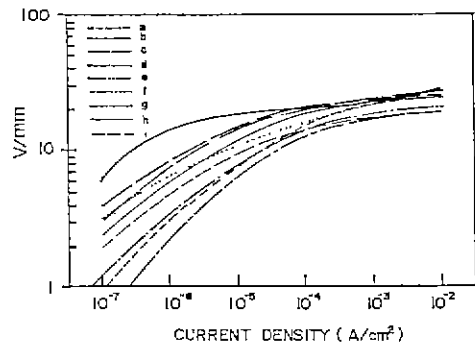


Fig.12. I-V characteristics of the low-voltage varistors with 10w/o seed grain, sintered (a) at 1100°C for 0 hour, (b) 1150°C, 0 hour, (c) 1200°C, 0 hour, (d) 1100°C, 1 hour, (e) 1150°C, 1 hour, (f) 1200°C, 1 hour, (g) 1100°C, 2 hours, (h) 1150°C, 2 hours, and (i) 1200°C, 2 hours

작은 것으로 나타났다. 또한 같은 조건에서 소결하였을 경우에는 종자 입정을 5w/o 함유한 시편보다 10w/o의 종자 입정을 함유한 시편에서 누설 전류가 더 작았음을 알 수 있는데, 이것은 10w/o의 종자 입정을 함유한 시편에서 미세 구조상 거대입자의 분포가 더 균일하다는 Eda⁹⁾의 보고와 잘 일치하는 결과로 볼 수 있다.

4. 결 론

- 1) 종자 입정의 첨가는 바리스터 시편내에 거대 입자를 생성시켰으며, 거대입자는 용이한 도전 경로를 제공하여 동작 전압을 현저하게 낮추었다.
- 2) 소결 조건은 거대 입자의 크기에는 큰 영향을 미치지 않았으며, 따라서 동작 전압에 큰 영향을 미치지 않았다.
- 3) 종자 입정의 첨가에 의하여 형성된 거대 입자는 Bi-rich 상의 증발에 필요한 증발 면적(evaporation area)을 크게 감소시켜 무게 감량을 감소시켰다.
- 4) 소결 조건은 종자 입정 방법으로 제조된 바리스터의 비오염성에 큰 영향을 미치지 않았으며, 누설 전류는 1150°C에서 0시간 소결하였을 때 가장 작은 것으로 나타났다.

REFERENCES

1. J.D. Harden Jr., F.D. Martzloff, W.G. Morris and F.G. Golden, "Metal-Oxide Varistor: A New Way to Suppress Transients." *Electronics*, **9**, Oct. 93-95 (1972).
2. H.R. Philipp and L.M. Levinson, "ZnO Varistors for Protection Against Nuclear Electromagnetic Pulses," *J. Appl. Phys.* **52** (2) 1083-90 (1981).
3. K. Eda, M. Inada and M. Matsuoka, "Grain Growth Control in ZnO Varistor Using Seed Grains," *J. Appl. Phys.* **54** (2), 1099 (1983)
4. 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).
5. N. Schohata, T. Matsumura, K. Utsumi and T. Ohno, "Properties of Multilayer ZnO Ceramic Varistors," pp. 349-58 in *Advances in Ceramics*, Vol. 7, Additives and Interfaces in Electronic Ceramics. Edited by M.F. Yan and A.H. Heuer, *Am. Ceram. Soc.*, Columbus, OH, (1983).
6. U. Schwing and B. Hoffmann, "New Approach to the Measurement of the Single-contact Varistor," *ibid*, pp. 383-93.
7. B. Hoffmann and U. Schwing, "Low-Voltage

- Varistors *ibid*, pp. 343-48.
8. 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).
9. L.F. Lou, "Semiconducting Properties of ZnO-Grain Boundary-ZnO Junctions in Ceramic Varistors," *Appl. Phys. Lett*, **36** (7), 570-72 (1980).
10. W.K. Bruckner, K.H. Bather, W. Moldenhauer, M. Wolf and F. Lange, "Inhomogeneities and Single Barriers in ZnO-Varistors Ceramics," *Phys. Status Solidi* (A), **59**, K1-K4 (1980).
11. M. Trontelj, D. Kolar and V. Karsevec, "Influence of Additives on Varistor Microstructure," pp. 107-16 in Ref. 5.
12. 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).
13. J. Wong, "Sintering and Varistor Characteristics of ZnO-Bi₂O₃ Ceramics," *ibid*, **51** (8), 4453-59 (1980).
14. Gun Yong Sung, C.H. Kim and M.H. Oh, "Effect of Grain Size Distribution on the Barrier Voltage of ZnO Varistors," *Adv. Ceram. Mater.*, **2** (4), 841-47 (1987).
15. Gun Yong Sung and Chong Hee Kim, "Anisotropic Grain Growth of Grain in the Varistor System ZnO-Bi₂O₃-MnO-TiO₂," *Adv. Ceram. Mater.*, **3** (6), 604-6 (1988).
16. Gun Yong Sung, E.S. Kang and C.H. Kim, "A Study on the Initial Stage of Sintering and the Grain Growth of ZnO in ZnO-Bi₂O₃ System," *J. Korean Ceram. Soc.*, **27** (4), 505-13 (1989).
17. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlman, "Introduction to Ceramics," Wiley, New York, (1967).
18. J. Wong and W.G. Morris, "Microstructure and Phases in Nonohmic ZnO-Bi₂O₃ Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **53** (11), 816-20 (1974).