

## Effects of SiO<sub>2</sub> on the High Temperature Resistivities of AlN Ceramics

Won-Jin Lee, Hyung-Tae Kim\*, and Sung-Min Lee\*<sup>†</sup>

Komico Ltd., Gyeonggi-do 456-390, Korea

\*Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology(Icheon), Gyeonggi-do 467-843, Korea

(Received December 25, 2007; Accepted January 15, 2008)

### SiO<sub>2</sub> 첨가가 AlN 세라믹스의 고온 비저항에 미치는 영향

이원진 · 김형태\* · 이성민\*<sup>†</sup>

(주)코미코

\*요업(세라믹)기술원 이천분원 구조세라믹부

(2007년 12월 25일 접수; 2008년 1월 15일 승인)

#### ABSTRACT

The effects of SiO<sub>2</sub> impurity on the high temperature resistivities of AlN ceramics have been investigated. When SiO<sub>2</sub> was added into 1 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped AlN, DC resistivities have decreased and electrode polarizations disappeared. Impedance spectroscopy showed two semi-circles at 600°C, which were attributed to grain and grain boundary, respectively. SiO<sub>2</sub> doping had more significant effects on the grain resistivity than grain boundary resistivity, implying that doped Si acted as a donor in AlN lattice. In addition, voltage dependency of DC resistivity was observed, which might be related to dependency of size of grain boundary semi-circle on the bias voltage in impedance spectroscopy.

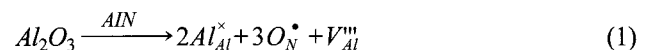
**Key words :** Aluminum nitride, Resistivity, SiO<sub>2</sub> impurity

#### 1. 서 론

고열전도도가 특징인 AlN 세라믹스는 반도체 공정에서 웨이퍼를 고정(chucking)하는 정전척, 웨이퍼를 가열하는 히터 소재로 널리 사용되고 있다. 이 때 웨이퍼를 정전척 혹은 히터에 밀착시켜 온도 균일도를 확보하기 위하여는 정전기적인 힘으로 웨이퍼를 고정하여 밀착시키는 것이 필요하다. 따라서 열전도도와 같은 열적인 특성도 중요하지만 정전기력의 발생에 필요한 전기적 특성 또한 중요하게 된다. 정전기력을 이용하여 웨이퍼를 고정하는 방법에는 크게 쿨롱법과 존슨-라벡법이 알려져 있다.<sup>1-8)</sup> 쿨롱법은 10<sup>15</sup> Ω-cm 이상의 비저항을 갖는 소재에 1000-3000 V의 고전압을 인가하여 그에 따라 발생하는 정전기력으로 웨이퍼를 고정하는 방법이다. 이와 비교하여 존슨-라벡법은 10<sup>9</sup>-10<sup>13</sup> Ω-cm의 비저항을 갖는 소재에 500 V 전후의 전압을 인가하고 표면의 요철을 활용하여 웨이퍼를 고정하는 정전기력을 발생시키는 방법이다. 반도체의 고온 공정의 경우 쿨롱법을 적용하기에는 세라믹 소재의 저항이 낮기 때문에 대부분 존슨-라벡법을 적용한 정전척이나 히터를 사용하게 된다. 그러나 이 경우에도 600°C

이상의 온도가 필요한 경우 AlN 소재의 비저항이 너무 낮아져 누설전류가 과다하게 되어 적용이 어려운 경우가 발생한다.

본 연구에서는 최근 반도체 제조의 고온 공정장비에서 핵심 소재로 사용되는 AlN 소재의 고온 전기적 특성을 평가하고 이해하고자 하였다. Carbothermal 법으로 제조되는 상용 AlN 분말은 통상 1 wt% 전후의 산소를 포함하고 있다.<sup>9,10)</sup> 여기에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 소결 조제를 첨가하여 소결하는 경우 소결조제인 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 AlN의 산소에 기인한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 반응하여 yttrium-aluminate를 형성하고 일부분의 산소는 아래와 같은 반응을 통하여 AlN입자내에 고용되는 것으로 알려져 있다.<sup>11)</sup>



저온에서는 이렇게 생성된 Al 자리의 공극(vacancy)이 AlN 세라믹스의 주 전하 전달자로 추정되고 있으나 600°C 이상의 고온에서 AlN의 전기전도 기구에 대한 연구는 매우 미진한 형편이다.<sup>12,13)</sup> 특히 흔히 발생할 수 있는 Si 등의 미량의 불순물이 비저항에 미치는 영향에 대하여서는 거의 알려진 것이 없다. 본 연구에서는 carbothermal 법으로 제조된 상용 고순도 AlN 분말에 가장 일반적인 소결조제인 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1 wt% 첨가하고, 여기에 Si를 Al 원자대비 100, 500, 2500 ppm 산화물 형태로 첨가하여 DC 비저항

<sup>†</sup>Corresponding author : Sung-Min Lee

E-mail : smlee@kicet.re.kr

Tel : +82-31-645-1441 Fax : +82-31-645-1492

특성을 관찰하고 이 결과를 임피던스 분광법으로 해석하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

산소함유량이 0.8 wt%, 평균입경이 약 1.3  $\mu\text{m}$ 인 상용 AlN 분말(grade F, Tokuyama Soda Co., Ltd., Japan)을 사용하였고 소결조제로 가장 일반적으로 사용되는  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (grade C, H.C. Starck, Germany)를 1 wt% 첨가하였다. 여기에  $\text{SiO}_2$  (99.9%, Kojundo Chemical, Japan)를 Al 대비 Si이 100, 500, 2500 ppm이 되도록 추가로 첨가하였다. 분말에 무수 알코올을 넣고 20시간 동안 혼합, 밀링 하여 슬러리를 제조하였다. 혼합이 완료된 슬러리를 마그네틱 바를 이용하여 침전되지 않도록 교반시키며 건조하였고 이 후 80°C 오븐에서 20시간 동안 건조시킨 후 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄한 뒤 40 mesh로 체가름하여 혼합 분말을 제조하였다. 체가름을 마친 분말을 직경 40 mm인 흑연 몰드에 장입하고 질소 분위기에서 가압소결하였다. 1850°C까지 승온시킨 후 3 h 동안 20 MPa의 압력으로 소결한 후 상온까지 로냉하였다.

소결된 시편의 결정상을 분석하기 위하여 고출력 X선 diffractometer (D/max-2500/PC, Rigaku, Japan)로 40 kV, 200 mA의 조건에서 1.2°/min의 스캔 속도로 20°~70°까지 회절 패턴을 측정하였다. 입자크기와 2차상의 분포를 확인하기 위하여 BSE (back-scattered electron) 이미지를 관찰하였다.

측정하고자 하는 시편은 비교적 절연체에 가까운 정도로 고저항이기 때문에 시편의 표면을 따라 흐르는 표면전류를 제거하기 위해서 guarded electrode법을 사용하여 DC, AC 전기적 특성을 측정하였다.<sup>13)</sup> 측정을 위해 소결이 완료된 AlN 소결체를 직경 40 mm, 두께 1 mm로 가공하고 은 페이스트(DHC-8083(t)-2, Daejoo, Korea)를 직경 20 mm가 되도록 시편에 도포한 후 질소분위기에서 850°C, 20분 동안 열처리하여 전극을 형성하였다. 10 V/mm 전계하에서 300°C~600°C 구간의 DC 저항을 각 온도에서 300초 동안 측정하였다. 또한 임피던스 분석기(SI 1260, solatronanalytical, UK)를 사용하여 10 MHz~10 mHz 주파수 범위, OSC 1V의 조건에서 복소 임피던스를 측정하였다. 입내저항과 입계저항을 Zview(Version 2.9c, Scribner Associates, Inc.) 프로그램에서 curve fitting하여 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

$\text{SiO}_2$ 의 첨가량에 따른 결정상 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. 주 결정상은 원료로 사용한 AlN 이었고 YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 trace 결정상으로 관찰되었다. 1 wt% 첨가된  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 는 소결온도인 1850°C에서 AlN원료의

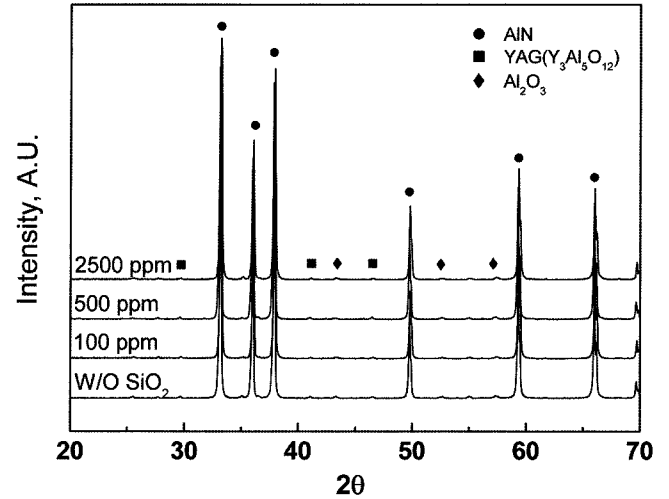


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the specimens sintered at 1850°C for 3 h with different amount of  $\text{SiO}_2$ .

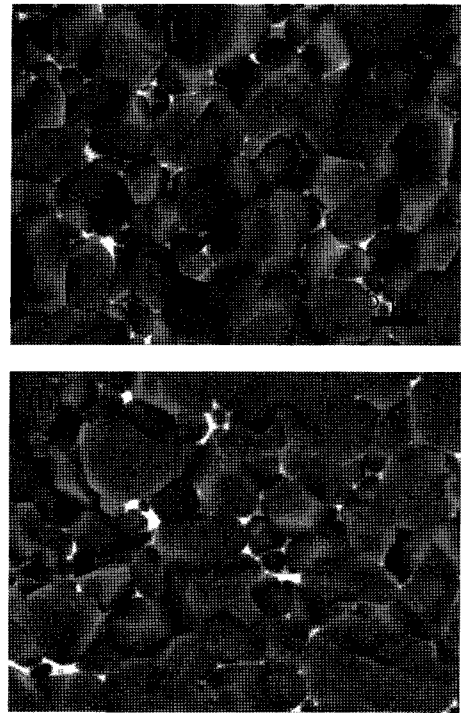


Fig. 2. SEM micrographs (backscattered electron images) of the specimens sintered at 1850°C for 3 h (a) without  $\text{SiO}_2$  and (b) with 2500 ppm  $\text{SiO}_2$ .

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 공용액상을 형성하고 냉각과정중에 YAG와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로의 결정화가 일어난 것으로 보인다.  $\text{SiO}_2$ 의 첨가에 따른 결정상의 변화는 관찰되지 않았는데 이는 2차상의 회절피크가 약하기 때문이기도 하지만  $\text{SiO}_2$  첨가량이 충분히 미량인 이유도 있을 것으로 판단된다. Fig. 2는  $\text{SiO}_2$ 가 첨가되지 않은 경우와 2500 ppm 첨가 된 경우의 미세구조를 보여주고 있는데 두 경우 모두 입계를 따라 연속적으로 분포하는 2차상의 모습을 보여주고 있다. X선 결정

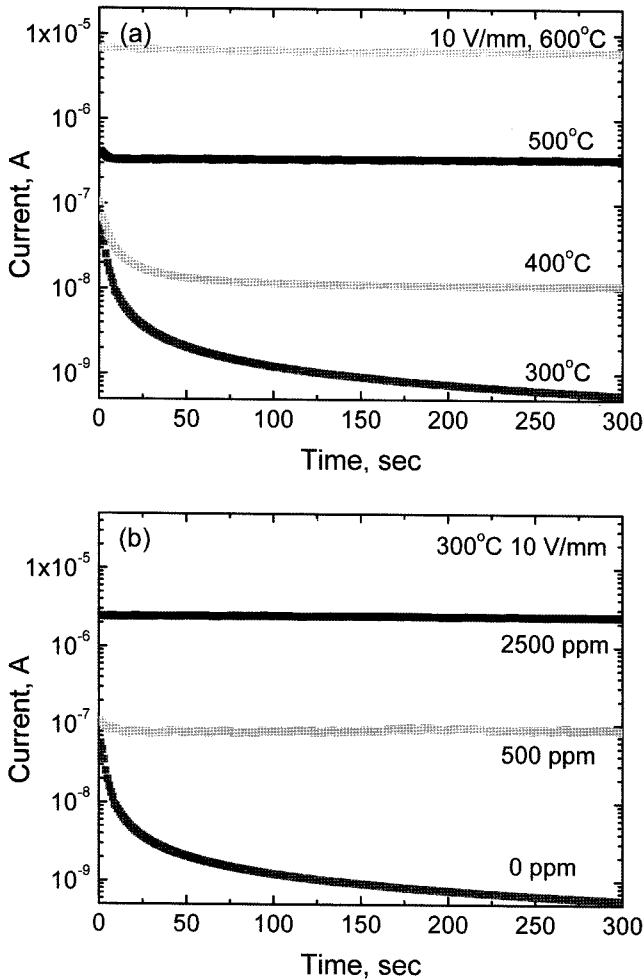


Fig. 3. Measured electrical currents under 10 V/mm (a) with temperatures for the specimen without SiO<sub>2</sub> dopant at various temperature and (b) with respect to doped SiO<sub>2</sub> amount at 300°C.

상 분석에서와 마찬가지로 SiO<sub>2</sub>의 첨가가 입자크기에 미치는 영향을 구별하기 어려웠다.

Fig. 3은 10 V/mm 전계하에서 시간에 따른 전류의 흐름을 보여주고 있다. SiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 시험편의 경우 400°C 이하 저온과 그 이상의 고온에서의 전류특성이 다르게 나타났다. 저온의 경우 시간에 따라 전류가 감소하다가 일정한 포화값에 도달하는 반면에 고온의 경우 시간에 따라 일정한 전류의 흐름이 관찰되었다. 이는 저온에서 전하운반자(charge carrier)가 전극에서 blocking되어 전류의 흐름이 점차로 차단되는 전극분극 효과가 발생하는데 비하여 고온에서는 그러한 효과가 발생하지 않기 때문으로 추정된다. 본 연구에서는 전극으로 은을 사용하였으므로 전하운반자가 이온인 경우 이온은 급속으로 이루어진 전극을 통과하지 못하고 전극과 시험편의 계면에서 시간에 따라 점차로 쌓이게 되고 이후의 전하흐름을 방해하게 된다. 이것은 Jang과 Choi 등의 연구처럼 AlN의

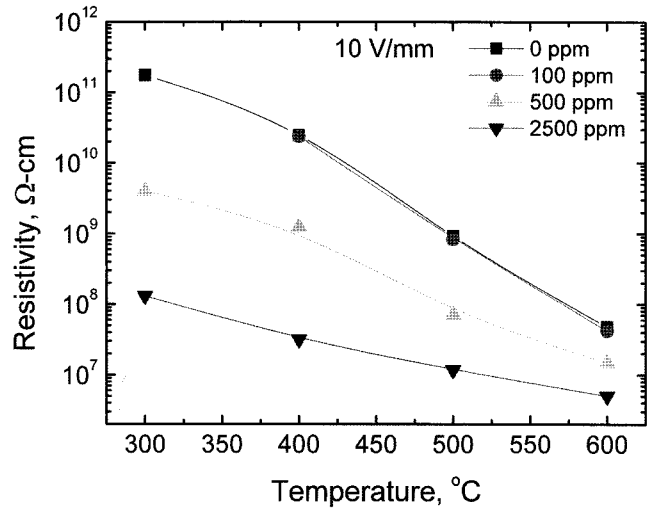


Fig. 4. Volume resistivities with respect to temperatures for the specimens with different amount of SiO<sub>2</sub>.

주요 전하운반자가 Al 자리의 공극인 경우 나타날 수 있는 현상이다.<sup>12)</sup> 고온에서는 이러한 분극효과가 나타나지 않는 것으로 보아 주요 전하 전달자가 이온에서 전자로 바뀌었거나 전극주변에서 석출물의 생성과 소멸처럼 이온의 source와 sink가 존재하기 때문으로 해석될 수 있다.

SiO<sub>2</sub>가 첨가됨에 따라 시간에 따른 전류의 흐름이 일정하게 될 뿐만 아니라 DC 저항이 크게 감소하여 나타났다(Fig. 3(b)). 측정온도 300°C에서, 2500 ppm의 SiO<sub>2</sub>가 첨가된 경우, 첨가되지 않은 경우와 비교하여 300 sec 측정 시간에서 3 order 이상의 저항 감소가 있었을 뿐만 아니라 측정 시간에 따라 항상 일정한 전류의 흐름을 보여주었다. 측정이 비교적 저온인 300°C에서 이루어진 것을 감안하면 SiO<sub>2</sub>의 첨가에 따라 석출물의 생성과 소멸이 촉진되었다기보다는 주요 전하 전달자가 이온에서 전자로 바뀌고 그 농도가 급격히 증가했기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다. 이는 첨가된 Si<sup>4+</sup> 이온으로서 Si<sup>3+</sup> 이온인 Al을 대체하면서 donor로서의 역할을 했다고 추정할 수 있다. 본 연구에서는 입계에 2차상이 형성되었으므로 일부 SiO<sub>2</sub>는 2차상에도 고용되었다고 믿어지고, 첨가된 SiO<sub>2</sub>가 모두 AlN 격자내로 고용되었다고는 할 수 없다. 그러나 SiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록 AlN 격자내에 고용된 SiO<sub>2</sub>가 많아질 수 있다는 점을 충분히 예상할 수 있다.

SiO<sub>2</sub>의 첨가량과 측정온도에 따른 DC 비저항의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3에서 보았듯이 전극효과가 있는 시험편의 경우 DC 저항이 측정시간에 따라 달라짐으로 측정시간이 60 sec 일 때의 DC 비저항값을 기준으로 Fig. 4에 나타내었다. SiO<sub>2</sub>가 첨가됨에 따라 첨가되지 않은 시험편과 비교하여 비저항이 낮아지고 온도에 따른 저항의 변화가 완만하게 나타났다. 이는 SiO<sub>2</sub> 첨가로 인하여 전하전달자의 농도가 높아졌을 뿐만 아니라 전하전달

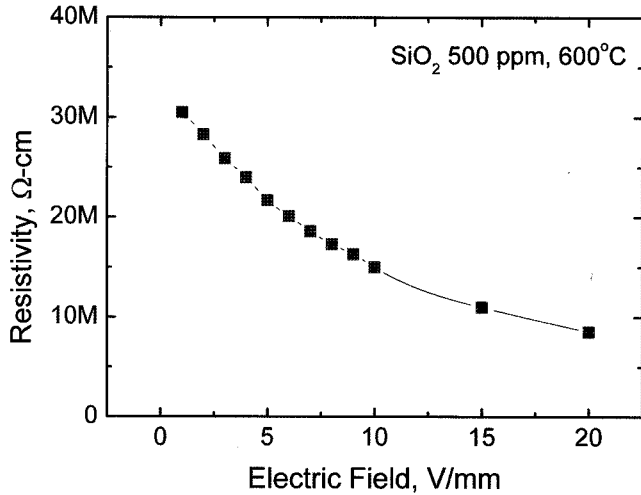


Fig. 5. Volume resistivities with respect to electric field used for measurement for the specimens with 500 ppm SiO<sub>2</sub>.

의 활성화 에너지가 낮은 기구가 존재함을 암시한다.

한편 DC 비저항은 측정 전압이 증가함에 따라 낮게 나타났다. 즉 Fig. 5에서 보이듯이 측정 전압이 높아짐에 따라 DC 비저항이 감소하는데 이러한 결과는 AlN 내에 ZnO varistor에서 관찰되었던 입계의 에너지 장벽과 유사한 기구가 존재하는 것을 의미한다.<sup>14)</sup> 이로부터 AlN 세라믹스간의 DC 비저항을 비교하고자 할 때는 측정시간과 측정 전압을 명확히 정의하여야 한다는 것을 알 수 있었다.

임피던스 분광법을 이용하여 AlN 세라믹스의 복잡한 DC 전기적 현상을 해석하고자 하였다. Fig. 6(a)는 SiO<sub>2</sub> 첨가에 따른 임피던스 스펙트럼을 600°C에서 측정한 결과이다. 임피던스 스펙트럼은 두 개의 반원으로 구성되어 있다. 저항과 커패시터의 병렬연결을 가정하여 측정주파수에 따라 커패시턴스를 아래의 식으로부터 구하고 그에 따른 유전율을 Fig. 6(b)에 나타내었다.

$$Cp = \frac{-Z_{imag.}}{2\pi f(Z_{real}^2 + Z_{imag.}^2)} \quad (2)$$

여기서  $f$ ,  $Z_{real}$ ,  $Z_{imag}$ 는 각각 측정주파수, 임피던스 실수부, 허수부를 나타낸다. SiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 시험편의 1 MHz에서의 유전율이 AlN의 상온 유전율 범위와 크게 다르지 않은 것으로 보아 임피던스 스펙트럼의 고주파 영역에서 나타나는 첫 번째 반원은 결정입자에 기인한 것으로 판단되었다. 또한 10 Hz 이하의 저주파에서 급격히 유전율이 증가하는 부분은 스펙트럼의 두 번째 반원에 해당되며 시험편내에서 공간전하분극(space charge polarization) 효과가 일어남을 의미한다. 측정온도가 600°C인 경우 모든 시험편의 DC 비저항 측정에서 전극분극현상이 관찰되지 않는 것을 고려하면 임피던스 스펙트럼의 저주파 영역의 두 번째 반원은 이전의 연구결과와 유사하게 입계

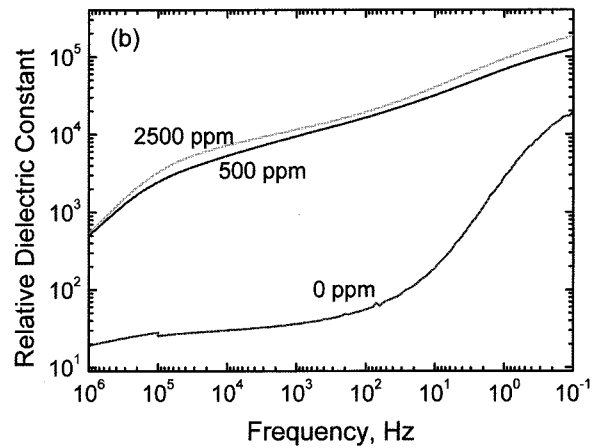
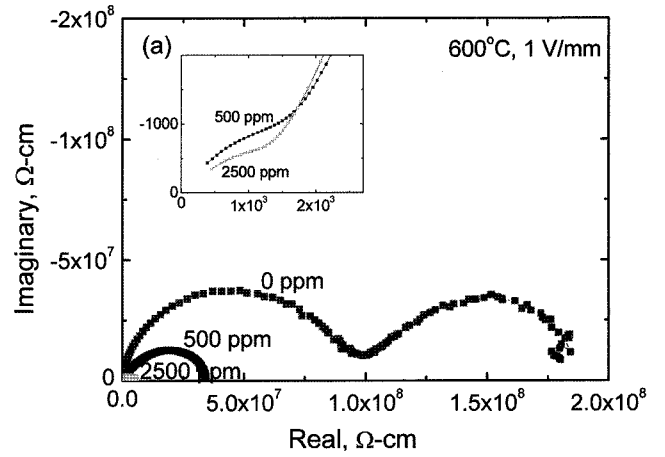


Fig. 6. (a) Complex impedance spectrum and (b) calculated dielectric constant for the specimens with different amount of SiO<sub>2</sub>.

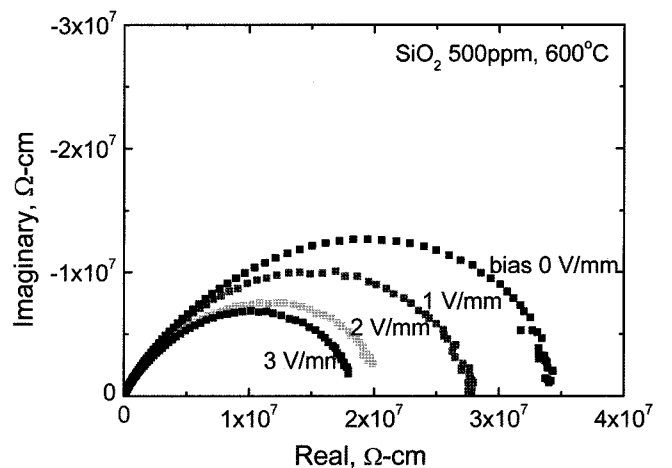


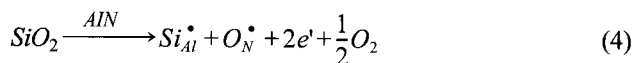
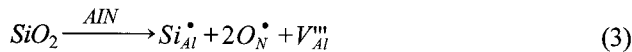
Fig. 7. Complex impedance spectrum as a function of bias voltage.

에 의한 효과로 판단할 수 있었다.<sup>13)</sup> 한편 SiO<sub>2</sub>가 첨가된 경우 1 MHz 이하에서 이미 두 번째 반원의 성분이 나타나기 시작하는 것을 볼 수 있다.

SiO<sub>2</sub>가 첨가됨에 따라 입계의 저항도 감소하지만 입자의 저항이 더욱 더 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다 (Fig. 6(a)). SiO<sub>2</sub> 첨가에 따라 입계 저항의 감소가 1-2 order 이내인데 비하여 입내 저항은 4 order 이상 감소하였다. 즉 SiO<sub>2</sub> 첨가에 따라 입자내부는 매우 전도성이 높게 변화하고 입계에 의한 저항이 전체 시험편의 저항의 대부분을 차지한다는 것을 의미한다. 따라서 이러한 결과는 Fig. 4에서 보인 SiO<sub>2</sub> 첨가에 따른 DC 비저항 감소가 입내저항의 급격한 감소와 이와 동반하는 입계저항의 감소에 기인한다는 것을 의미한다.

한편 임피던스 분광법에서 DC 바이어스를 가하면서 스펙트럼을 측정하였다(Fig. 7). DC 바이어스가 증가함에 따라 입계를 나타내는 반원의 크기가 점차로 감소하는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 이러한 현상은 SrTiO<sub>3</sub>에서 관찰된 입계에 존재하는 공간전하(space charge)에 따른 바이어스 효과와 매우 유사하다.<sup>15)</sup> 따라서 SrTiO<sub>3</sub>에서와 마찬가지로 AlN에서도 입계에 공간전하에 의한 전하이동의 에너지 장벽이 존재하는 것으로 추정하여 볼 수 있으며 이것이 Fig. 5에서와 같이 DC 비저항이 측정전압에 의존하는 이유가 될 수 있다고 판단된다.

SiO<sub>2</sub>는 AlN 격자내에 다음의 식과 같이 ionic 혹은 electronic compensation 기구에 의하여 고용될 수 있다.



위의 반응 중 electronic compensation에서 Si과 O가 모두 전자를 생성하는 donor로서 존재할 수 있다. SiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 시험편의 경우라 할지라도 AlN 원료내에 존재하는 산소불순물로 인하여 일부 산소가 AlN 내에 고용되어 있고 donor로서 역할을 할 수 있다. 그러나 실험결과 SiO<sub>2</sub>가 500 ppm 이상만 첨가되면 첨가되지 않은 경우보다 4 order 이상 낮은 입내 저항을 보이는 것으로 미루어 보아 Si이 O에 비하여 상대적으로 shallow donor 임을 알 수 있다. 그러나 이러한 분석은 Si 이온이 단독으로 donor로 작용한다는 가정에서 이루어진 것으로 실제로는 (-) 전하를 가지는 Al 공극과 결합(association)하는 등의 다양한 가능성이 있기 때문에 Si 첨가에 따른 비저항 감소의 구체적인 기구를 아직까지는 정확히 이해하지 못하고 있다.

본 연구를 통하여 600°C 이상 고온에서 AlN 소재를 반도체 장비용 부품, 특히 정전척, 히터용 몰딩 소재로 사용하는 경우 상온에서와는 달리 AlN 내의 전자전도 현상을 제어할 필요가 있음을 알 수 있었다. 특히 Si 등과 같은 불순물의 존재가 AlN의 전기전도도에 심각한 영향을 미치는 것으로 보아 불순물을 제어하는 것이 비저항 제어의 핵심 요소임을 알 수 있었다. 또한 산소와 같이 원

료의 제법 때문에 존재할 수밖에 없는 불순물이 있는 경우, 의도적인 첨가제를 사용하여 고온 저항을 개선하는 전략이 필요한 것으로 판단되었다.

#### 4. 결 론

AlN 세라믹스의 비저항에 미치는 SiO<sub>2</sub> 불순물의 영향을 고찰하였다. 1 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 기본 소결 조제로 첨가하고 추가로 SiO<sub>2</sub>를 100, 500, 2500 ppm 첨가함에 따라 DC 비저항이 급격히 감소하고 전극에 의한 분극현상이 사라졌다. 임피던스 분광법으로 600°C에서의 스펙트럼을 구한 결과 입자와 입계로 구성된 두 개의 반원을 관찰할 수 있었고 SiO<sub>2</sub> 첨가는 특히 입자의 저항을 크게 감소시키는 것으로 나타났다. 따라서 SiO<sub>2</sub> 첨가에 따른 DC 비저항의 감소는 Si이 donor로 작용함에 따라 전하이동기구가 이온에서 전자전도기구로 바뀌고 이에 따라 입내저항의 급격한 감소와 동반하는 입계저항의 감소가 주 원인인 것으로 판단되었다. 한편 임피던스 스펙트럼에서 입계의 의한 반원의 크기가 바이어스 전압의 영향을 받아 변화하였는데 이로부터 DC 비저항의 전압 의존성이 입계에 의한 효과임을 추정할 수 있었다.

#### Acknowledgment

본 연구는 산업자원부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### REFERENCES

1. R. Atkinson, "A Simple Theory of the Johnson-Rahbek Effect," *Brit. J. Appl. Phys.*, **2** [2] 325-32 (1969).
2. T. Watnabe, T. Kitabayashi, and C. Nakayama, "Electrostatic Force and Absorption Current of Alumina Electrostatic Chuck," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** 2145-50 (1992).
3. T. Watnabe, T. Kitabayashi, and C. Nakayama, "Relationship between Electrical Resistivity and Electrostatic Force of Alumina Electrostatic Chuck," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** 864-71 (1993).
4. J. van Elp, P.T.M. Giesen, and A.M.M. de Groof, "Low-thermal Expansion Electrostatic Chuck Materials and Clamp Mechanisms in Vacuum and Air," *Microelectronic Eng.*, **73-74** 941-47 (2004).
5. G. Kalkowski, S. Risse, G. Harnisch, and V. Guyenot, "Electrostatic Chucks for Lithography Applications," *Microelectronic Eng.*, **57-58** 219-22 (2001).
6. J. C. Bang, "Fabrication of Borosilicate Glass-Coated Electrostatic Chucks(in Kor.)," *J. Microelectronics & Packaging Soc.*, **9** [1] 49-52 (2002).
7. G. Kalkowski, S. Risse, and V. Guyenot, "Electrostatic Chuck Behavior at Ambient Conditions," *Microelectronic Eng.*, **61-62** 357-61 (2002).

8. G. Kalkowski, S. Risse, S. Müller, and G. Harnisch, "Electrostatic Chucks for EUV Masks," *Microelectronic Eng.*, **83** 714-17 (2006).
9. C. M. Whang, W. J. Jeong, and S. W. Choi, "Synthesis of Aluminum Nitride Powder from Aluminum Hydroxide by Carbothermal Reduction-Nitridation(*in Kor*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [8] 893-901 (1994).
10. S. K. Yang and J. B. Kang, "Synthesis of Aluminum Nitride Whisker by Carbothermal Reaction I. Effect of Fluoride Addition(*in Kor*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [2] 118-24 (2004).
11. G. A. Slack, "Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity," *J. Phy. Chem. Solids*, **34** 321-35 (1973).
12. S. A. Jang and G. M. Choi, "Electrical Conduction in Aluminum Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [4] 957-60 (1993).
13. W.-J. Lee, S.-M. Lee, K.-B. Shim, and H.-T. Kim, "Effects of Sintering Conditions on the Electrical Conductivity of 1 wt%  $Y_2O_3$ -doped AlN Ceramics(*in Kor*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [2] 116-23 (2007).
14. D. R. Clarke, "Varistor Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [3] 485-502 (1999).
15. S. Rodewald, J. Fleig, and J. Maier, "The Distribution of Grain Boundary Resistivities in  $SrTiO_3$  Polycrystals: a Comparison between Spatially Resolved and Macroscopic Measurements," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** [10-11] 1749-52 (2001).