Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 18, No. 12, p. 1117, December 2005.

논 문 18-12-9

ZnO 나노파우더 바리스터의 제작과 전기적 특성

Fabrication and Electrical Characteristics of ZnO Nano-powder Varistors

유인성[1,a], 정종엽[1], 박춘배[1]
(In-Sung Yoo[1,a], Jong-Yub Jeong[1], and Choon-Bae Park[1])

Abstract

In this study, our varistors based on M. Matsuoka's composition were fabricated with ZnO nano-powder whose sizes were 50 nm and 100 nm. Before fabrication of ZnO nano-powder varistors, structure and phase were analyzed by FE-SEM and XRD with size of ZnO nano-powders to obtain manufacturing information to fabricate the first ZnO varistors using by nano-powders. As a results of these analyses, calcination and sintering temperatures were respectively designed at 600 ℃ and 1050 ℃. ZnO nano-powder varistors were analyzed by SEM and XRD to measure the changes of microstructures and phase after sintered by our process conditions. Also, electrical properties of ZnO nano-powder varistors were obtained by capacitance-voltage, frequency-real impedance, and current-voltage curves. Our ZnO nano-powder varistors had about 2.5 times of electric field at varistor voltage as compared with normal ZnO varistors fabricated with micro-powder. Also, leakage current and non-liner coefficient respectively had 2.0×10^{-6} A/cm^2 and 41 for ZnO nano-powder varistors with 50 nm.

Key Words : ZnO, Nano-powder, Sintering, Non-linear coefficient

1. 서 론

ZnO 바리스터는 강력한 서어지 흡수 능력을 가지고 있기 때문에 전력계통 및 안정적인 고품질의 전력 공급이 요구되는 정보통신기기, 제어기기 등의 보호소자로 널리 사용되고 있다[1]. ZnO 바리스터는 ZnO 산화물을 기본 소재로 한 분말과 Bi_2O_3 등 첨가제의 분말을 혼합하고 고상 확산법으로 하소 공정을 거쳐 소결하여 제조된 비선형성 전기적 특성을 갖는 세라믹 소자이다[2]. ZnO 바리스터 특성은 본질적으로 단입계면에 형성된 이중쇼트키장벽에 의해 이루어지고, 열화특성 또한 이 입계면의 열화현상에 기인되는 것으로 알려져 있다[3-5]. 비균질성 미세구조를 가진 바리스터는 큰 입자들로 연결된 부분에서 전류집중현상을 가져와 누설전류를 증가시키고 빠른 열화현상 및 Puncture현상을 초래하게 된다[6-8]. 그러므로 바리스터 입자의 균질성, 기공률, 치밀도, 입계특성 등은 바리스터의 신뢰성 향상을 위해 중요한 고려사항이다. 고상 확산법에서 확산거리는 온도와 시간의 함수로 주어지므로 바리스터 소재 분말로 나노크기의 분말을 사용함으로서 소결온도를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 입자의 균질성을 향상시키고 기공률을 감소시킬 수 있으며, SiO_2를 첨가하여 입자의 크기를 보다 작고 균질하게 제어할 수 있다[9-11].

이러한 나노분말의 장점을 적극 활용하기 위하여 본 연구에서는 ZnO 50 nm, 100 nm크기의 분말을 소재로 한 바리스터 시편을 각각 제조하였다. 제조된 시편의 미세구조를 분석하고, 입계면에 형성된 이중 쇼트키장벽의 해석을 위해 C-V 특성을 분석하였다. 또한, 등가회로를 구하기 위해 주파수 특성을 분석하였으며, E-J 곡선을 구해 전기적특성을 분석하였다.

1. 원광대학교 전기전자 및 정보공학부
(전북 익산시 신용동 344-2)
a. Corresponding Author : yooinsung@naver.com
접수일자 : 2005. 9. 12
1차 심사 : 2005. 9. 27
심사완료 : 2005. 10. 11

표 1. 시편의 조성비[mol%].
Table 1. The composition of the specimens [mol%].

Bi_2O_3	Sb_2O_3	CoO	MnO_2	Cr_2O_3	SiO_2	ZnO
0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	96.0

2. 실 험

2.1 시편 제작

나노 스케일의 세라믹 파우더를 이용한 바리스터의 제조 공정은 기존의 마이크로 스케일의 제조 공정상의 혼합, 하소, 소결 등에서 여러 차이가 있는 것으로 보고되었다[9]. 따라서 본 연구에서는 나노스케일의 파우더를 이용하여 바리스터 제조를 위한 공정 조건을 확립하기 위해 ZnO 나노파우더의 미세구조, 상 분석 그리고 열 중량 분석을 실시하여 공정 조건을 확립하는데 적용하였다. ZnO 나노 파우더를 이용한 바리스터 시편은 M. Matsuoka의 기본조성을 바탕으로 표 1과 같이 준비하였다. 바리스터의 제조 순서는 전자세라믹 공정 순서[12]와 일치하였으나 하소온도와 소결온도는 일반적인 마이크로 스케일의 파우더를 이용한 소결온도에 비해 150 ℃와 250 ℃가 낮은 600 ℃와 1050 ℃에서 이루어졌다. 특히, Mixing 공정에서 습식혼합하여 얻은 현탁액의 침전성은 그 밀도와 입자크기에 정비례하므로 일반 건조방식은 적용이 불가능하였으며, Spray 건조방식을 이용하였다.

2.2 특성 분석

나노 스케일의 바리스터 제작을 위한 ZnO 나노파우더의 분석과 본 연구에서 제작된 ZnO 바리스터 시편의 상과 미세구조 분석은 X-선 회절(XRD)분석과 전자현미경(SEM) 분석에 의해 실시되었다. 미세구조 분석에서 파우더의 크기나 소결체 결정립의 크기는 다음 식 (1)을 이용한 선형교차기법(linear intercept technique)에 의해 얻어졌다.

$$d=1.56\frac{L}{MN} \tag{1}$$

여기에서 L은 SEM 사진 상의 임의의 직선길이, M은 SEM 배율 그리고 N은 직선과 입계 교차점의 수이다.

분말 크기에 따른 소결체의 치밀도를 분석하기 위해 시편의 밀도는 다음 식 (2)의 방법으로 분석하였다.

$$\text{Density}=\frac{D}{M-S} \tag{2}$$

120 °C의 온도에서 시편을 4시간 동안 충분히 건조시킨 후 소결체 공기 중의 무게 D, 소결체를 증류수에 넣고 3시간 동안 끓인 공기 중의 무게 M, 물속에서의 무게 S이다.

ZnO 나노 바리스터의 전기적 특성 분석은 단일 결정입계의 이중숏트키 장벽의 모델 파라미터 해석을 위해 C-V 관계를 측정하였고, 등가회로에서 결정립의 저항은 주파수에 따른 임피던스 해석으로 구하였다. 또한, ZnO나노 바리스터의 비선형계수와 바리스터 동작 전압은 E-J 특성 해석에 의해 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZnO 나노 파우더 바리스터의 제작

ZnO 나노 파우더 바리스터는 ZnO 50 nm 파우더 (Sungyung A-T, SG-ZNO30), ZnO 100 nm 파우더 (ALDRICH, 544906-50G)를 사용하였다. ZnO 나노 파우더 바리스터 시편을 제조하기에 앞서 각 분말의 크기를 비교, 검토하기 위해 FE-SEM 장비를 이용하여 상 분석을 실시하였다. 그림 1은 ZnO 나노 파우더의 미세구조이며, 나노 파우더 크기는 선형교차기법(linear intercept technique)에 의해 평균 50 nm, 100 nm의 크기임을 확인하였다.

그림 2에서 ZnO 나노 파우더는 XRD 주 Peak (100), (002), (101)이 대체로 뚜렷이 나타났으며, 100 nm에서의 모든 Peak이 상대적으로 높게 나타났다. 여기에서 50 nm의 파우더가 100 nm 파우더보다 결정이 미세하고 균질하다는 것을 확인하였다.

그림 3은 ZnO 50 nm와 100 nm 파우더 시료의 하소와 소결 조건을 선정하기 위해 열분석을 실시한 결과이며, 하소 전 TGA 곡선에서 약 600 °C까지 질량이 감소하고 그 이후는 일정한 것을 확인할 수 있다. 이 결과를 토대로 본 실험에서는 소결 중 부피 및 질량의 변화를 최소화하기 위해 하소 조건을 하소온도 600 °C, 유지시간 2시간으로 선정하였다.

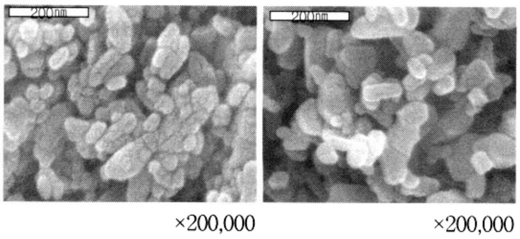


그림 1. ZnO 나노 파우더 FE-SEM 분석.
Fig. 1. FE-SEM analysis of ZnO nanopowder.

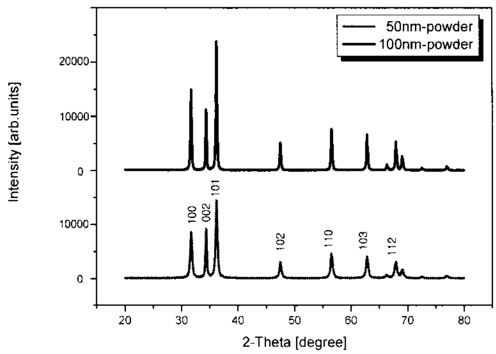


그림 2. ZnO 나노 파우더 XRD 패턴.
Fig. 2. The XRD pattern of ZnO nanopowder.

하소 이후 TGA 곡선을 확인한 결과, 하소 이전에 보였던 600 ℃ 이하에서의 큰 질량변화 없이 진행됨을 확인하였다.

하소 후 TGA 곡선 분석을 바탕으로 100 nm 시편의 소결조건은 참고문헌[9]에 따라 1050 ℃ 2시간으로 선정하고, 50 nm 시편의 소결조건은 분말크기가 더욱 작은 것을 고려하여 1050 ℃ 이하의 온도인 950 °C, 1000 °C, 1050 °C에서 2시간동안 유지시키는 조건으로 실험계획을 수립하였다. 950 °C에서는 소결반응이 일어나지 않았으며, 1000 °C, 1050 °C에서는 소결반응이 이루어졌다. 이렇게 1000 ℃와 1050 ℃에서 얻어진 두 시편은 전극 공정과 열처리 공정을 진행한 후, E-J 특성을 분석하였고, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 1000 ℃ 시편이 동작전압은 높게 나타났으나, 비선형특성은 좋지 않았으며, 1050 ℃ 시편에서는 동작전압은 낮았으나 비선형특성이 현저히 우수하여, 50 nm ZnO 나노파우더의 바리스터 소결 적정 조건은 1050 ℃, 2시간으로 여겨진다. 이 소결온도는 이전 연구자들의 보고에서 100 nm의 소결온도와 같은 온도이다[9]. 고상확산에서 반응속도는 반응고체상 사이의 접촉면 또는 접촉점의 크기에 의해 지배되며, 소결의 구동력은 표면에너지에 기인한 표면응력이므로 곡률반경이 작은 나노파우더의 소결반응은 현재 사용 중인 마이크로파우더 1300 °C보다 250 °C가 낮은 1050 °C에서 이루어진 것으로 판단된다. 이 온도는 일반적으로 알려진 탐만(Tamman) 온도 1313 ℃ 보다 훨씬 낮은 값이다. 그러나 분말크기가 계속 감소하더라도 소결한계 온도까지 감소하면 소결온도는 더 이상 감소하지 않고 일정하게 유지되는 것으로 여겨진다.

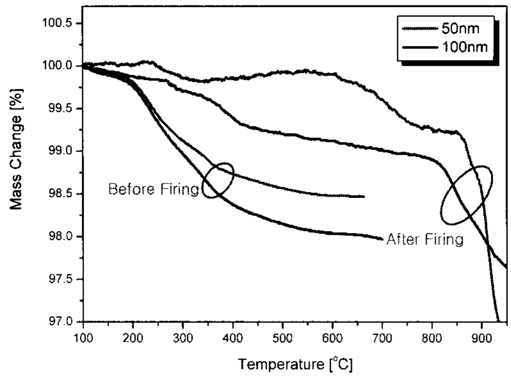


그림 3. ZnO 50 nm, 100 nm 파우더의 하소 전, 후 TGA 곡선.
Fig. 3. TGA curve for ZnO 50 nm, 100 nm powder of before and after calcination.

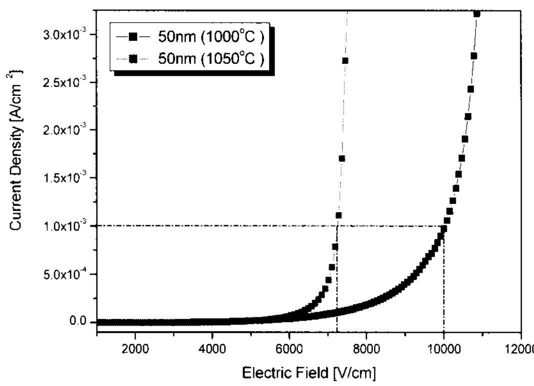
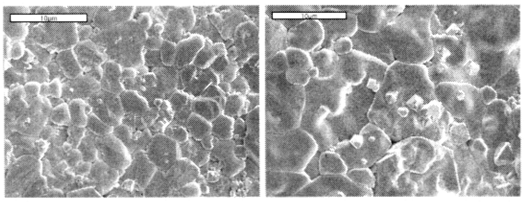


그림 4. ZnO 50 nm 바리스터의 소결온도에 따른 전기적 특성.
Fig. 4. ZnO 50 nm varistors of electrical characterics with the sintering temperature.



×5,000 ×5,000

그림 5. ZnO 바리스터 SEM 사진.
Fig. 5. SEM image of ZnO varistor.

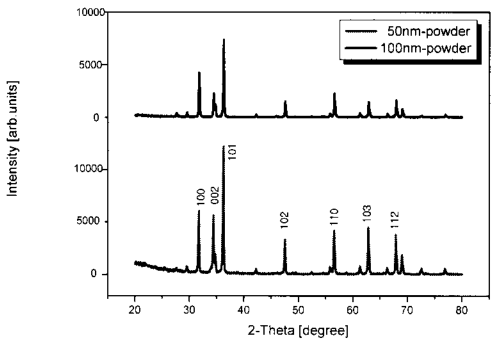


그림 6. ZnO 바리스터 XRD 패턴.
Fig. 6. The XRD pattern of ZnO varistors.

3.2 ZnO 나노 파우더 바리스터의 특성

시편의 밀도 분석결과, ZnO 나노 파우더의 크기가 50 nm, 100 nm일 때 밀도는 각각 5.6014, 5.5336을 나타냈으며, 분말 크기가 작아질수록 시편의 밀도가 우수한 것으로 확인하였다.

그림 5는 바리스터 소결체의 미세구조를 관찰하기 위해 1000 ℃에서 1시간동안 열처리한 시편의 연마면을 찍은 SEM 사진이다. 정확성을 기하기 위하여 입자의 교차점 수가 30개 이상이 되도록 1,000배율에서 선형교차기법(linear intercept technique)에 의해 구한 평균 입자크기 d 는 파우더 크기가 50 nm, 100 nm일때 각각 6.1 um, 8.9 um 이다. 분말 크기가 작아질수록 시편의 평균입자 크기도 작아지는 것을 확인할 수 있다.

그림 6은 바리스터 소결체의 상변화를 분석하기 위해 실시한 X-선 회절분석 패턴이다. 이 XRD 패턴을 살펴보면 일반적인 ZnO 세라믹 바리스터의 peak를 가지고있으며 주 peak (100), (002), (101)이 대체로 뚜렷이 나타났다. ZnO 나노 파우더의 크기가 50 nm인 바리스터 소결체가 상대적으로

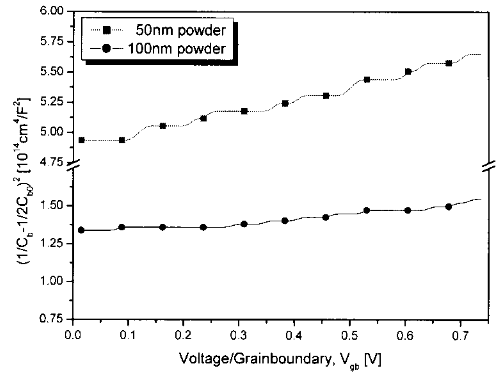


그림 7. ZnO 50 nm, 100 nm 바리스터의 C-V 특성.
Fig. 7. C-V characterictics of ZnO 50 nm and 100 nm varistors.

높은 peak 강도를 나타내었다. 이것은 ZnO 나노파우더 크기가 작아질수록 소결체의 결정성이 우수하다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 상기 그림 2의 ZnO 분말 상태에서의 상 분석에서 피크의 강도 차이와는 반대의 경향을 보인 것이다. 소결 공정 후, ZnO peak 강도가 증가하는 것은 파우더의 크기가 작을수록 소결공정에서 입자의 표면적이 증가하여 같은 소결온도에서 반응이 잘 이루어지는 것으로 사료된다.

PN 접합 관계이론으로부터 이중 숏트키 장벽의 파리미터 분석을 위해 ZnO 50 nm, 100 nm 바리스터의 C-V 특성을 분석하였다. ZnO 결정립의 도너농도(N_d)와 입계에서의 장벽높이(Φ_b)를 다음 식 (3)에 의해 구할 수 있다[13-15].

$$\left(\frac{1}{C_b}-\frac{1}{2C_{b0}}\right)^2 = 2\frac{(\Phi_b+V_{gb})}{q\epsilon N_d} \tag{3}$$

여기서, C_b는 결정입계의 단위 면적당 정전용량, C_{b0}는 V_{gb}=0V 일때의 C_b, q는 전자의 전하량 그리고 ε는 ZnO의 유전율 (=8.5ε_0)이다. 또한, 결정입계에서의 계면상태밀도(N_t)는 ZnO 결정립이 도너 농도와 결정립계에서의 장벽 높이를 이용하여 다음 식 (4)로부터 계산하였다.

$$N_t = \sqrt{\frac{2\epsilon N_d \Phi_b}{q}} \tag{4}$$

표 2. ZnO 50 nm, 100 nm 바리스터의 C-V 파라미터.

Table 2. C-V characteristic parameters of ZnO 50 nm and 100 nm varistors.

분말 크기[nm]	50	100
N_d [$X10^{18}/cm^3$]	0.160	0.592
N_t [$X10^{12}/cm^3$]	2.662	5.097
Φ_b [eV]	4.70	4.67
t [nm]	166.05	86.11

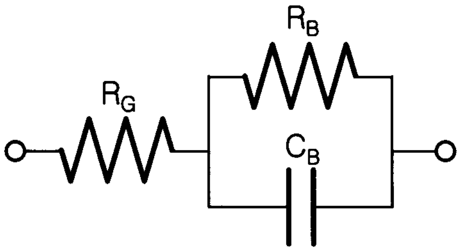


그림 8. ZnO 바리스터의 등가회로.

Fig. 8. The equivalent circuit of ZnO varistors.

결정입계 주변에 형성되는 숏트키장벽의 공핍층 두께(t)는 다음 식 (5)로부터 계산하였다.

$$t = \sqrt{\frac{2\epsilon\Phi_b}{qN_d}} \tag{5}$$

C-V 측정으로부터 얻어진 그림 7과 PN 접합관 계이론의 위 식들로부터 얻어진 결정입계에 관련된 파라미터를 아래 표 2에 정리하였다. 그림 7에서 입계당 전압이 증가함에 따라 $(1/C_b-1/2C_{b0})^2$가 선형적으로 증가하는 것은 입계당 정전용량이 감소하는 것으로 이는 입계 부근의 공핍층 폭의 증가에 기인하는 것이다. 얻어진 파라미터를 보면 50 nm의 장벽높이(Φ_b)는 100 nm와 비슷한 높이를 보였으며, 공핍층 두께(t)는 100 nm보다 넓은 것으로 나타났다. 50 nm의 정전용량이 100 nm보다 작은 이유는 공핍층의 두께(t)가 증가하였기 때문이다. 장벽높이(Φ_b)는 $\Phi_b \propto N_t^2/N_d$ 관계에 의해 분말 크기가 100 nm에서 50 nm로 감소하면서 N_t^2의 감소와 N_d의 감소가 비슷하였기 때문에 Φ_b는 거의 변화하지 않았다. 분말의 크기 감소가 장벽높이(Φ_b)와 공핍층 두께(t)에 미치는 영향에 관한 자세한 사항은 추가적으로 연구 중에 있다.

벌크형 ZnO 바리스터의 등가회로는 저항과 정전용량의 직·병렬회로로서 그림 8과 같이 표시된다. 여기서 R_G는 결정립 저항, R_B는 입계 저항, C는 입계 정전용량이다. 이들에 대한 전체 임피던스(Z_{Total})는 다음 식 (6)과 같이 계산되어진다[2,5].

$$Z_{Total} = R_G + \frac{R_B}{1+w^2C^2R_B^2} - j\frac{wCR_B^2}{1+w^2C^2R_B^2} \tag{6}$$

등가회로에서 고주파영역에서는 결정립 저항 R_G로 수렴하고 저주파 영역에서는 결정립 저항 R_G와 입계 저항 R_B의 합으로 수렴한다. 그러나 입계 저항은 결정립 저항에 비해 매우 크기 때문에 저주파 영역에서는 입계 저항에 수렴한다고 할 수 있다.

그림 9는 ZnO 나노바리스터의 주파수에 따른 실수부 임피던스를 나타낸 것이다. 100 kHz 이상의 고주파 영역에서는 거의 비슷한 값을 보이고 있으나, 100 kHz 이하의 저주파 영역에서는 분말 크기에 따라 임피던스의 현저한 차이를 보이고 있다. 이 결과를 바탕으로 그림 8의 등가회로에서 보다 정확한 결정립 저항 R_G를 구할 수 있다. 100 kHz 이상의 고주파에서 얻은 데이터들을 산술 평균하여 등가회로의 결정립 저항 R_G가 된다. 50 nm, 100 nm 바리스터의 결정립 저항R_G는 각각 34.85 Ω, 33.82 Ω을 나타내었다. 이 결과는 표 2의 이중숏트키장벽의 파라미터 해석에서 N_d 값이 증가함에 따라 R_G값이 감소하는 것으로 두 결과가 잘 일치한다.

그림 10은 ZnO 50 nm, 100 nm 시편의 전압-전류특성을 비교하여 나타낸 곡선이다. 여기에서 300 nm 시편에 대한 특성은 본 연구자들의 지난 연구결과보고[16]와 ZnO 50 nm Oven 건조방식을 이용한 결과를 추가한 것이며, 본 연구의 시편과 비교 분석하였다. 50 nm 시편의 동작전압은 6,303 V/cm, 100 nm 시편 동작전압은 5,206 V/cm를 나타냈다. 이 값은 50 nm 시편이 100 nm 시편보다 동작전압이 월등히 높게 나타남을 알 수 있다. 50 nm 시편은 이전 연구에서 발표된 마이크로파우더의 동작전압 2,620 V/cm보다 약 2.5배 높은 전압이며[5], 100 nm 시편 또한 보고된 4,860 V/cm[9]보다 약 400 V/cm 높은 전압이다.

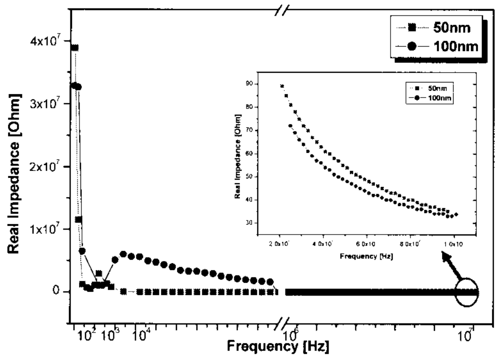


그림 9. ZnO 50 nm, 100 nm 바리스터의 R-F 특성.
Fig. 9. R-F characterictics of ZnO 50 nm and 100 nm varistors.

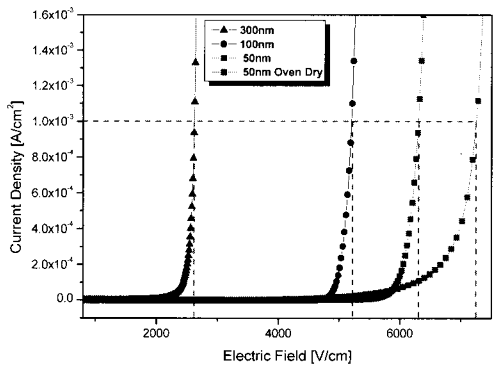


그림 10. ZnO 50 nm, 100 nm 바리스터의 E-J 특성 곡선.
Fig. 10. E-J characterictics curves of ZnO 50 nm and 100 nm varistors.

E-J 특성곡선에서 얻어진 결과로부터 비선형계수 α는 다음 식 (7)을 이용하여 계산하였다.

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \tag{7}$$

여기에서, 전류밀도 J_2는 1 mA/cm², J_1은 0.1 mA/cm²이며, E_2와 E_1은 각각 J_2와 J_1에서 전계의 세기이다. 50 nm 시편의 비선형계수 α는 41이며 100 nm 시편의 46보다 적은 값이다. 누설전류 I_ℓ은 동작전압의 85 %인 전압에서 측정한 전류값이며 100 nm에서 우수한 4.9×10^{-7} A/cm²을 나타내었다. 50 nm

표 3. ZnO 50 nm, 100 nm 바리스터의 특성 비교.
Table 3. Characteristic compare with ZnO 50 nm and 100 nm varistors.

분말 크기[nm]	50	100
동작전압 [V/cm]	6,303	5,206
비선형계수(α)	41	46
누설전류, I_ℓ [A/cm²]	2.0×10^{-6}	4.9×10^{-7}

시편의 누설 전류 I_ℓ은 100 nm 시편값에 비하여 증가하고 비선형계수 α값은 조금 감소하였다. 이 문제점은 100 nm의 Oven 건조방식의 E-J 특성곡선에서 나타내는 것과 같이 첨가제 등의 Mixing공정의 건조 단계에서 발생하는 침전현상으로 여겨지며, 앞으로 공정의 최적화를 통하여 개선될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존에 사용되고 있는 마이크로 스케일의 파우더가 아닌 나노 스케일의 ZnO 분말을 이용하여 바리스터 시편 제작에 성공하였으며 이들 결과를 정리하면 다음과 같다.

1) ZnO 50 nm 파우더를 열 분석하여 적정 하소조건을 600 °C에서 2시간으로 선정하고, 소결조건은 1050 °C에서 2시간으로 선정하였다. 이것은 현재 상용중인 마이크로파우더 보다 소성온도 150 ℃, 소결온도 250 ℃ 낮은 온도이다.
2) ZnO 50 nm 바리스터의 SEM 분석에서 입자(grain) 평균 크기는 약 6.1 um 정도이고, XRD 분석에서 ZnO 주 peak가 가장 뚜렷이 나타났다. 비중 측정에서도 밀도가 약 5.6으로 우수한 것으로 나타났다. ZnO 분말 크기가 작아질수록 시편의 평균 입자 크기는 작아지고, 결정성은 향상되며, 치밀도는 증가하는 것을 확인하였다.
3) C-V 특성분석에서 50 nm 시편 결정입계의 장벽높이(Φ_b), 공핍층 두께(t)는 각각 4.7 eV, 166.05 nm로 산출되었으며, 분말 크기 감소에 따른 장벽높이(Φ_b), 공핍층 두께(t)의 관계는 Mixing 공정의 개선에 의해 해결될 것으로 기대된다.
4) 등가회로의 결정립 저항 R_G는 100 kHz 이상의 고주파수에서 실수부의 임피던스를 측정하여

구하였으며, 50 nm ,100 nm 바리스터는 각각 34.85 Ω, 33.82 Ω을 나타내었다.

5) ZnO 50 nm 시편의 동작전압, 누설전류, 비선형 계수는 각각 6,303 V/cm, 2.0×10^{-6} A/cm^2, 41의 특성을 나타내었다. 특히 동작전압은 ZnO 100 nm 시편 보다 약1,000 V/cm 높게 나타났으며, 이전 연구의 마이크로시편 보다 2.5배정도 높게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2003-B-274) 주관으로 수행된 과제임.

참고 문헌

[1] M. Matsouka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, No. 6, p. 736, 1971.

[2] 소순진, 김영진, 박춘배, "분위기 소결공정에 의해 제조된 ZnO 세라믹 바리스터의 열화기구 연구", 전기전자재료학회논문지, 13권, 5호, p. 383, 2000.

[3] T. K. Gupta, "Application of zinc oxide varistors", J. AM. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 7, p. 1817, 1990.

[4] S.-J. So and C. B. Park, "Analysis of the degradation characteristics using EPMA and the ambient sintering process in semi-conducting ZnO ceramic varistors", J. Kor. Phy. Soc., Vol. 38, No. 4, p. 416, 2001.

[5] S.-J. So and C.-B. Park, "Improvement in the electrical stability of semiconducting ZnO ceramic varistors with SiO_2 additive", J. Kor. Phy. Soc., Vol. 40, No. 5, p. 925, 2002.

[6] 김석수, 조한구, 박태곤, 박춘현, 정세영, 김병규, "배전급 피뢰기용 ZnO 바리스터 소자의 미세구조 및 서지 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 15권, 2호, p. 190, 2002.

[7] 한세원, 강형부, 김형식, "Al_2O_3가 미량 첨가된 비선형성 ZnO 바리스터의 미세구조와 전도 기구", 전기전자재료학회논문지, 9권, 7호, p. 708, 1996.

[8] M. S. Castro, M. A. Benavente, and C. M. Aldao, "Degradation in ZnO varistors", J. Phys. Condents. Matt., Vol. 5, No. 33, p. A341, 1993.

[9] Wu Jun, Xie Changsheng, Bai Zikui, Zhu Bailin, Huang Kaijin, and Wu Run, "Preparation of ZnO-glass varistor from tetrapod ZnO nanopowders", Materials Science and Engineering B, Vol. 95, No. 2, p. 157, 2002.

[10] Kang Xue Ya, Han Yin, Tao Ming De, and Tu Ming Jing, "Analysis of varistors prepared from nanosize ZnO precursors", Materials Research Bulletin, Vol. 33, No. 11, p. 1703, 1998.

[11] Jianzhang Shi, Quanxi Cao, Yunge Wei, and Yunxia Huang, "ZnO varistor manufactured by composite nano-additives", Materials Science and Engineering B, Vol. 99, No. 1-3, p. 344, 2003.

[12] A. J. Moulson and J. M. Herbert, "Electroceramics", Chapman and Hall, p. 86, 1990.

[13] K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors", J. Appl. Phys., Vol. 50, No. 6, p. 4475, 1979.

[14] 남춘우, 김향숙, "ZPCCYrP 바리스터 세라믹스의 소결시간에 따른 전기적, 유전적 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 11호, p. 946, 2002.

[15] 소순진, 임근영, 박춘배, "ZnO 바리스터의 단입계면 분석을 위한 마이크로 전극 제작과 전기적 특성 해석", 전기전자재료학회논문지, 18권, 3호, p. 231, 2005.

[16] 임근영, 정종엽, 이관우, 박춘배, "SiO_2 첨가량에 따른 ZnO 나노파우더 바리스터의 비선형 특성", 한국전기전자재료학회 2005춘계학술대회논문집, p. 109, 2005.