

P. T. C. R. -N. T. C. R. 磁器를 이용한 抵抗體에 關한 研究

안 영 필, 이 병 하, 김 일 기
한양대학교, 무기재료공학과
(1981년 5월 6일 접수)

A Study on the P. T. C. R.-N. T. C. R. Ceramic Resistor

Yong-Pil Ahn, Byung-Ha Lee and Il-Ki Kim
Dept. of Inorganic Material Eng., Hanyang University
(Received May 6, 1981)

ABSTRACT

The thermostable resistor was made by using P. T. C. R.-N. T. C. R. ceramics. In this study BaTiO₃ type P. T. C. R. ceramics and SnO₂-Sb₂O₃ type N. T. C. R. ceramics were cocrystallized in one body and electrical resistance was stable under the temperature variation between 25°C-400°C

The ceramics showed the most stable electrical resistance for the thermal variation when the composition was 0.6P. T. C. R. BaTiO₃, 0.4SnO₂ and 0.01 Sb₂O₃.

1. 緒 論

現在 工業적으로 보면 BaTiO₃의 高誘電體를 利用한 磁器 Condenser가 널리 使用되고 있으며 本來의 性質인 強誘電體의 利用은 그다지 많지 않다¹⁾. BaTiO₃의 固有抵抗은 보통 10¹⁰Ωcm 以上の 絶緣體이지만 純度가 높은 BaTiO₃에 稀土類, Bi, Ce, Al 등을 극미량 添加하여 一般的인 窯業的 方法으로 燒結體를 만들면 常溫에서도 固有抵抗이 낮은 Ceramic 半導體가 얻어진다²⁾. 또한 이 Ceramic 半導體는 BaTiO₃가 強誘電體에서 常誘電體의 相轉移點에 對應하는 120°C 부근의 溫度에 있어서 固有抵抗이 10³⁻⁵ 배 以上の 增加를 보인다³⁾. 이같은 溫度의 上昇과 함께 異常抵抗 增加의 P. T. C. R. (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 現象은 다른 Ceramic 半導體에서 보이지 않는 特異한 것이다. 以上の 근거를 토대로 하여 BaTiO₃와 이와는 정반대인 負抵抗係數를 갖는 SnO₂계 N. T. C. R. (Negative Temperature Coefficient of Resistivity) 磁器의⁴⁾ 複合體를 만들어 熱에 安定한 抵抗體를 얻고자 하였다. 熱에 安定한 抵抗體는 電氣抵抗體로서 電氣機器의 부

등으로 使用할 때에 機器의 使用으로 因하여 熱이 發生하여도 그固有抵抗値의 變動이 比較的 적은 磁器質 抵抗體를 말한다. 熱에 安定한 抵抗體에 대한 美國의 E. Waner의 研究에 의하면 금속과 금속산화물의 溫度에 따른 電氣抵抗은 서로 相反되는 電氣的性質을 갖고 있다⁵⁾. 즉 金屬은 溫度가 上昇함에 따라 그 電氣抵抗이 增加하고 금속산화물 및 窯業體는 오히려 감소한다. 이와같이 서로 相反된 電氣的 性質을 가진 두가지 物質, 즉 금속과 금속산화물을 混合하여 하나의 抵抗體를 만든다면 서로 그 特性이 相殺되어 溫度變化에 무관한 固有抵抗値를 갖고 있는 電氣抵抗體를 만들 수 있다⁶⁾.

그리고 金屬과 金屬酸化物을 混合하여 하나의 抵抗體를 製造할 때는 반드시 환원 분위기에서 燒結하여야 한다¹⁰⁾. 이와같이 만든 電氣抵抗體는 大氣中에서는 使用할 수 없고 不活性 가스나 질소가스 중에서 사용하더라도 그 特性이 使用回數를 거듭함에 따라 劣化되어 長期間 使用할 수 없을 뿐만 아니라 또한 금속과 금속산화물의 複合體는 서로 열팽창계수 차이로 인해 열충격에 약하다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 本 研究

에서는 금속과 같은 電氣의 性質을 갖는 窯業體인 BaTiO₃에 소량의 Al₂O₃, SiO₂ 및 TiO₂를 添加하고, 金屬酸化物인 SnO₂와 미량의 Sb₂O₃를 添加하여 複合體를 만들었다. 이와같이 製造된 複合體에서 BaTiO₃ (P. T. C. R.) 중의 일부의 TiO₂와 添加한 SnO₂의 일부가 치환으로 인하여 유리되는 TiO₂와, 나머지 SnO₂가 TiO₂-SnO₂系 N. T. C. R. 磁器를 生成한다는¹⁾ 가정하에 溫度 상승에 따라 전기저항이 증가하는 P. T. C. R. 磁器와 전기저항이 감소하는 N. T. C. R. 磁器의 電氣抵抗 特性을 相殺시켜 熱에 安定한 抵抗體를 얻고자 하였다. 生成된 複合體의 結晶을 X-線回折分析으로 검토하고 電氣抵抗 測定은 J. R. -Hensler 電氣抵抗 測定 裝置를 利用하여 Wheaston bridge로 그 抵抗值의 溫度에 따른 變化의 相關性을 測定하였다.

2. 實驗方法

2-1. 試料

本 實驗에 使用한 TiO₂, BaCO₃, SnO₂, Al₂O₃, SiO₂ 및 Sb₂O₃는 純度가 99% 以上인 化學試藥 一級以上을 原料로 使用하였다. 原料의 化學分析値는 Table-1과 같다.

2-2. 試片의 製作

各 試料의 調合物을 自動 agate-mortar에서 10時間 粉碎 混合후 粘結劑로 3% P. V. A 수용액을 6wt% 加하여 直徑이 1.0cm, 두께 0.2cm 가 되도록 600kg/cm²의 壓力으로 油壓 press로 成形하였다. 이 成形된 試片을 實驗室用 SiC-電氣爐에서 白金板위에 놓아 200°C/hr 上昇速度로 加熱하여 1300~1400°C로 하고 各已 최고온도에서 30分間 維持시킨후 自然冷却하였다.

2-3. 電氣抵抗의 測定

Table 1. Raw Materials.

Material	Purity (%)	Supplier and grade	Major impurities (trace : 0.001-0.01)
Anatase TiO ₂	99	Kanto chemical Co. special grade	Fe, As, Pb, Si
BaCO ₃	99.5	Wako pure chemical industries LTD. special grade	Pb, Fe
SnO ₂	99	Wako pure chemical. 1st. grade	
Al ₂ O ₃	99.5	Wako pure chemical. special grade	Fe, Sn, Sr
SiO ₂	99.5	Wako pure chemical. special grade	Pb, Fe
Sb ₂ O ₃	99	Wako pure chemical. 1st. grade	

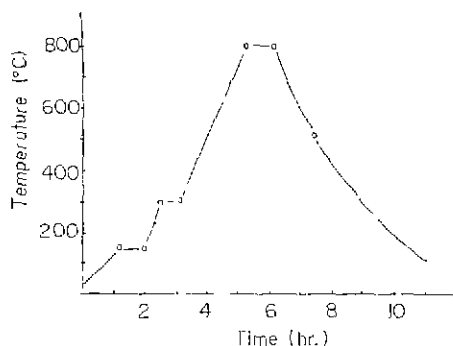


Fig. 1. Temperature raising curve for silver coating.

各 燒成 試片에 對한 電氣抵抗을 測定하기 위하여 試片의 兩面을 Polishing paper를 使用하여 연마하고 Micro Meter로 直徑과 두께를 測定후 alcohol로 잘 씻어준 다음 兩端面에 電氣傳導性 silver paste를 바른후 800°C로 Fig.1과 같은 溫度 上昇速度로 燒成하여 端子를 붙이고 J. R. Hensler 電氣抵抗 測定 裝置²⁾를 使用하여 常溫에서 400°C까지 電氣抵抗值의 變化를 測定하였다. J. R. Hensler 電氣抵抗 測定裝置의 溫度 上昇速度는 5°C/min이며 各測定 溫度에서 5分間 維持後 4760型 Wheaston Bridge를 利用하여 電氣抵抗을 測定하였다.

2-4. X-Ray 回折分析

試片의 構造 變化를 調査하기 위하여 X-Ray 回折分析을 行하였다. 各 試片은 粉末로 하여 X-Ray 回折分析裝置(日本 Shimadzu Co. Unit Type VD-1)에 Source : (Cu K α (Ni filter), 30 kv 15mA Scanning Speed 4° C/min 1000CPS/sec slits; θ 0.15mm) 조건으로 $2\theta = 20 \sim 65^\circ$ 범위로 分析을 하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. P. T. C. R BaTiO₃의 製造

P. T. C. R. BaTiO₃를 製造하기 위하여 Yoshihiro Matsuo와 Hisayoshi Ucoka¹¹⁾의 實驗方法에 의하여 添加劑로 Al₂O₃, SiO₂ 및 TiO₂를 添加하여 P. T. C. R. 性質을 갖는 BaTiO₃를 製造하였다. 먼저 BaTiO₃에 SiO₂를 치환하여 電氣抵抗에 미치는 영향을 검토하기 위하여 Table 2의 Batch Composition에 나타난 바와 같이 No A-0는 BaCO₃, TiO₂만의 조합물이고 No A-1~4는 SiO₂를 1~4mole 까지 치환한 것이다. 이들 燒結體의 電氣抵抗値는 Fig. 2과 같다. 순수한 BaTiO₃인 No A-0 燒結體는 常溫에서 電氣抵抗이 10¹⁰ Ω ·cm 보다 큰 鍊연체이나 SiO₂의 量을 增加시키에 따라 電氣抵抗은 10⁴~10⁷ Ω ·cm로 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는

Table 2. Batch composition of BaO-TiO₂-SiO₂ system. (A series)

Specimen	Composition
A-0	100 BaCO ₃ +100 TiO ₂
A-1	99 BaCO ₃ +99 TiO ₂ +1 SiO ₂
A-2	98 BaCO ₃ +98 TiO ₂ +2 SiO ₂
A-3	97 BaCO ₃ +97 TiO ₂ +3 SiO ₂
A-4	96 BaCO ₃ +96 TiO ₂ +4 SiO ₂

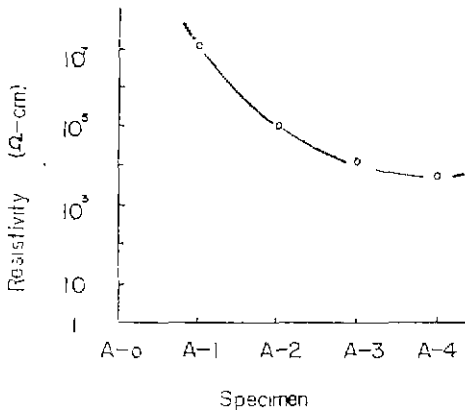


Fig. 2. Electrical resistivity of BaO-TiO₂-SiO₂ system sintered at 1350°C

SiO₂가 BaTiO₃의 粒界面과의 反應으로 粒界의 障壁抵抗이 磁器의 電氣抵抗 特性에 對하여 影響을 준다고 사료된다¹²⁾. A-series에서 나타난 바와 같이 SiO₂를 3mole 添加하였을 때 電氣抵抗이 10⁴Ω·cm로 감소되는 No. A-3에 Al₂O₃를 添加하여 電氣抵抗에 미치는 影響을 검토하여 보았다. B-Series는 Table 3과 같이 Al₂O₃를 1/3~1mole 添加한 것이다. 이들 燒結體의 電氣抵抗은 Fig. 3과 같다. A-3는 10⁴Ω·cm이나 Al₂O₃의 量이

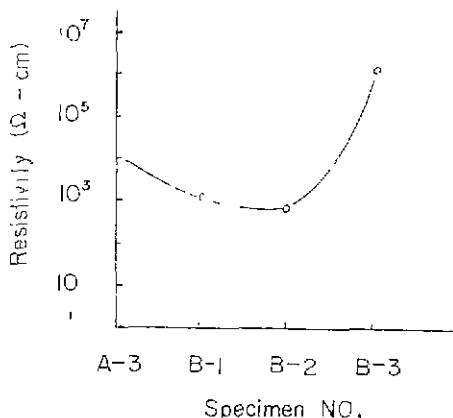


Fig. 3. Electrical resistivity of BaO-TiO₂-SiO₂-Al₂O₃ system sintered at 1380°C

Table 3. Batch composition of BaO-TiO₂-SiO₂-Al₂O₃. (B series)

Specimen	Composition
A-3	97 BaCO ₃ +97 TiO ₂ +3 SiO ₂
B-1	97BaCO ₃ +97TiO ₂ +3SiO ₂ +1/3Al ₂ O ₃
B-2	97BaCO ₃ +97TiO ₂ +3SiO ₂ +2/3Al ₂ O ₃
B-3	97BaCO ₃ +97TiO ₂ +3SiO ₂ +1 Al ₂ O ₃

1/3~2/3 mole 添加되었을 때 電氣抵抗은 10⁵Ω·cm로 감소됨을 알 수 있었으나 1mole 添加된 No. B-3은 電氣抵抗이 10⁶Ω·cm로 增加하였다. 이 結果를 添加된 Al₂O₃와 BaTiO₃의 關係적으로 나타내면²⁾.

Ba²⁺Ti⁴⁺O₃²⁻+xAl→Ba_(1-x)²⁻Al³⁺Ti_(1-x)(Ti⁴⁺e⁻)_xO₃²⁻의 反應이 일어나고 이때 添加한 Al이 Ba의 格子點에 들어가 [AlTiO₃]⁺의 原子價를 形成하고 그때 一部の Ti가 그 電子를 捕獲하여 結晶全體에 電氣의 中性을 갖게 해주고 電壓을 印加해 줌으로써 그 電子가 移動하여 傳導性에 기여한다고 생각된다²⁾. Fig. 3의 結果로부터 볼 때 Ba 格子點에 들어가 電氣抵抗을 감소시킬 수 있는 Al₂O₃의 量은 2/3mole경도까지가 적절한 量으로 판단되어 그때의 調合物인 No. B-2를 선정하였다. B-series에서 添加된 SiO₂와 Al₂O₃中에서 SiO₂가 TiO₂와의 치환을 가정하되 2/3Al₂O₃·3{(1-x)SiO₂·xTiO₂}의 添加劑를 BaTiO₃에 添加하였을 때 x에 따른 電氣抵抗의 變化를 검토하였다. 이때의 Batch Composition은 Table 4와 같고 常溫에서의 電氣抵抗 測定結果는 Fig. 4와 같다. Fig. 4에 나타난 바와같이 x가 3/4인 No. C-4 즉, 添加劑로 2/3 Al₂O₃·9/4SiO₂ 3/4 TiO₂를 添加하였을 때 常溫에서 電氣抵抗이 10²Ω·cm로 가장 적었다. 위 實驗結果 各 Series에서 電氣抵抗이 제일 작은 No. A-3, No. B-2, No. C-4의 燒結溫度에 따른 흡수율과 電氣抵抗測定結果는 Fig. 5와 같다.

Table 4. Batch composition of BaO-TiO₂-(Al₂O₃·SiO₂·TiO₂) system. (C-series)

Specimen	Composition
C-1	97 BaCO ₃ +97 TiO ₂ +2/3 Al ₂ O ₃ +3/8 SiO ₂ +21/8 TiO ₂
C-2	97 BaCO ₃ +97 TiO ₂ +2/3 Al ₂ O ₃ +3/4 SiO ₂ +9/4 TiO ₂
C-3	97 BaCO ₃ +97 TiO ₂ +2/3 Al ₂ O ₃ +3/2 SiO ₂ +3/2 TiO ₂
C-4	97 BaCO ₃ +97 TiO ₂ +2/3 Al ₂ O ₃ +9/4 SiO ₂ +3/4 TiO ₂
C-5	97 BaCO ₃ +97 TiO ₂ +2/3 Al ₂ O ₃ +3 SiO ₂ (B-2)

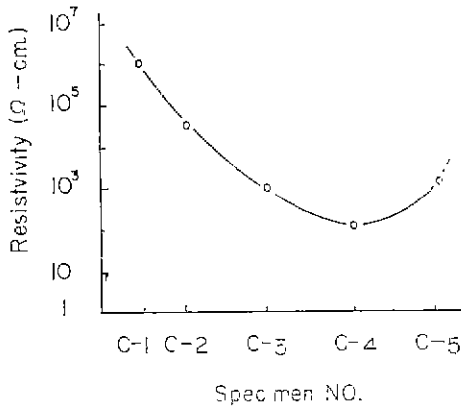


Fig. 4. Electrical resistivity of BaO-TiO₂-(Al₂O₃, SiO₂, TiO₂) sintered at 1380°C

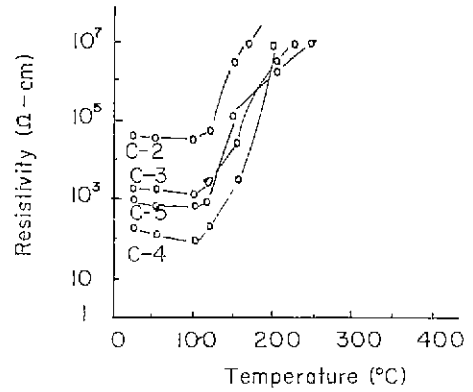


Fig. 6. Electrical resistivity of BaO-TiO₂-(Al₂O₃-SiO₂-TiO₂) system sintered at 1380°C with temperature.

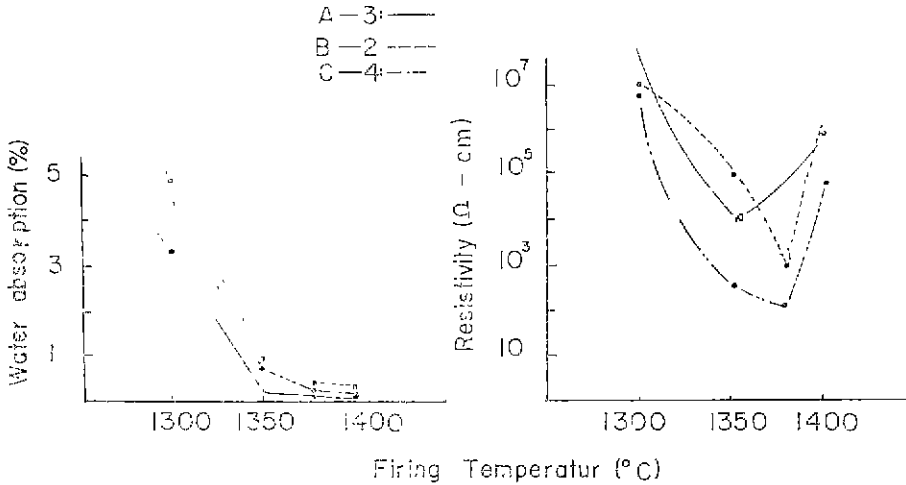


Fig. 5. Water absorption and electrical curve of the fired bodies

C-Series를 1380°C로 燒成한 燒結體를 溫度에 따른 電氣抵抗을 測定한 結果는 Fig. 6과 같다. 여기에 나타난 바와같이 이들 시편들은 120°C 부근 부터 電氣抵抗이 급격히 增加하는 P. T. C. R의 電氣的 特性을 확인할수 있었다. P. T. C. R-N. T. C. R. 複合體에 使用할 P. T. C. R. BaTiO₃는 위 實驗結果 No. C-4를 選擇하였다.

3-2. P. T. C. R 磁器와 N. T. C. R 磁器의 複合體

3-1.에서 일은 P. T. C. R. BaTiO₃에 SnO₂, Sb₂O₃를 添加하여 負抵抗溫度係數를 갖는 N. T. C. R을 形成시켜 熱的으로 安定한 抵抗體를 얻고자 하였다. P. T. C. R. BaTiO₃ 製造에서 選정한 C-4의 調合물을 1380°C로 燒成한 것을 1400°C로 燒成한 結果 完全히 燒結이 일어나지 않고 電氣的 性質이 좋지 않아 BaTiO₃가 生成되기 始作하는 溫度인 1100°C에서 하소할 P. T. C. R BaTiO₃를 使用하였다²⁾. P. T. C. R BaTiO₃에 SnO₂와

Table 5. Batch composition of P. T. C. R. BaTiO₃-SnO₂-Sb₂O₃ system.

Specimen	Composition
D-1	50 No. C-4 (calcined at 1100°C) + 50 SnO ₂
D-2	50 No. C-4 (calcined at 1100°C) + 50 SnO ₂ + 0.1 Sb ₂ O ₃
D-3	50 No. C-4 (calcined at 1100°C) + 50 SnO ₂ + 0.5 Sb ₂ O ₃
D-4	50 No. C-4 (calcined at 1100°C) + 50 SnO ₂ + 1 Sb ₂ O ₃
D-5	50 No. C-4 (calcined at 1100°C) + 50 SnO ₂ + 5 Sb ₂ O ₃

Sb₂O₃를 Table 5와 같이 調合하여 적절한 Sb₂O₃의 量을 決定하고자 하였다. 이 調合물을 1400°C로 燒成한 燒結體의 電氣 抵抗 測定 結果는 Fig. 7과 같이 Sb₂O₃

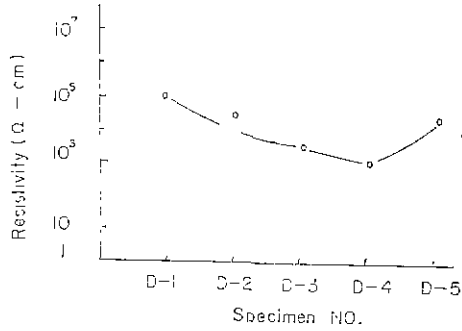


Fig. 7. Electrical resistivity of NO.C-4SnO₂-Sb₂O₃ system sintered at 1400°C

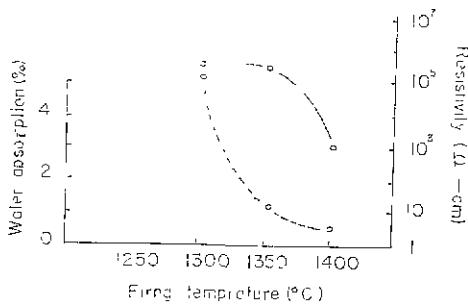


Fig. 8. Water absorption and electrical resistivity curves of the fired D-4 body.

의 量을 1mole 添加하였을 때 常溫에서 電氣抵抗이 가장 낮았으며 이때 燒成溫度를 定하기 위하여 1300°C~1400°C 까지 燒成한 結果는 Fig. 8 과 같이 1400°C 일때 상온에서 電氣抵抗이 가장 낮아 燒成溫度를 1400°C 로 定하여 實驗을 行하였다. P. T. C. R-N. T. C. R 複合體를 만들기 위한 Batch Composition 은 Table. 6 과 같고 1400°C 의 燒結體를 常溫에서 400°C 까지 電氣抵抗值의 變化를 測定한 結果는 Fig. 9 와 같다. 그리고 이 燒結體의 結晶의 變化를 검토하기 위하여 X-線回折分析을 하였으며 Fig. 10 에 나타냈다.

Fig. 9 에서 나타난 바와 같이 20mole SnO₂ 와 1 mole 의 Sb₂O₃ 까지 添加되었을 때는 (E-1, E-2) P. T. C. R. 의 性質만을 나타내고 있다. 이는 BaTiO₃ 와 SnO₂ 의 反應으로 生成될 수 있는 Ba(Ti_{1-x},Sn_x)O₃ 는 P. T. C. R 效 과를 나타내고 있으며, E-1, E-2 가 常溫에서 電氣抵抗의 增加는 Curie Point 의 低下로 인한 것으로 사료된다¹³⁾. 20mole 까지의 結果를 X-線回折分析結果와 비교하여 보면 BaTiO₃ 의 Peak Intensity 가 增加하고 있으며 약간씩 Shift 되고 있음을 알 수 있다. 이는 Ba(Ti_{1-x},Sn_x)O₃ 의 結晶이 生成되어 X-線 回折分析에서 Ba

Table 6. Batch composition of P. T. C. R. BaTiO₃-SnO₂-Sb₂O₃ system

Specimen	Composition
E-1	90 No. C-4 (calcined at 1100°C) + 10 SnO ₂ + 1Sb ₂ O ₃
E-2	80 No. C-4 (Calcined at 1100°C) + 20 SnO ₂ + 1Sb ₂ O ₃
E-3	70 No. C-4 (calcined at 1100°C) + 30 SnO ₂ + 1 Sb ₂ O ₃
E-4	60 No. C-4 (calcined at 1100°C) + 40 SnO ₂ + 1 Sb ₂ O ₃
E-5	50 No. C-4 (calcined at 1100°C) + 50 SnO ₂ + 1 Sb ₂ O ₃
E-6	40 No. C-4 (calcined at 1100°C) + 60 SnO ₂ + 1 Sb ₂ O ₃

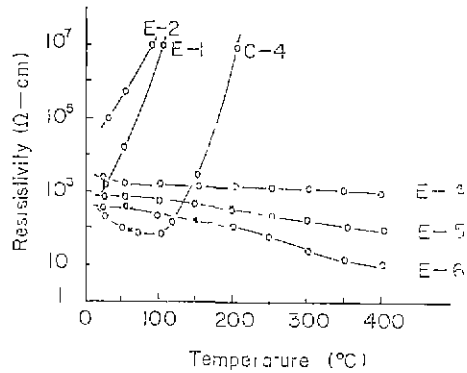


Fig. 9. Temperature dependence of resistivity of E-series sintered at 1400°C.

TiO₃ 의 Peak Intensity 가 增加하고 약간씩 shift 되어 나타나는 것으로 사료된다. 또한 Fig. 10 에서 확인할 수 없으나 Sn 과 Ti 의 치환으로 少量의 유리 TiO₂ 가 유리相¹⁴⁾이나 Tetragonal 結晶을, 또 이분의 SnO₂ 가 SnO₂, (Sn-Ti)O₂ 結晶을 形成하고 있을 것으로 생각된다. 30mole 의 SnO₂ 와 1 mole Sb₂O₃ 가 添加되었을 때는 電氣抵抗이 10⁷Ω-cm 이상으로 增加하여 Wheaston Bridge 로는 測定할 수 없었다.

40mole 이상 添加된 E-4, E-5, E-6, 는 Fig. 9 에서 보는 바와 같고 E-4 는 常溫에서 400°C 까지 溫度上昇에 따라 電氣抵抗值가 10³Ω-cm 정도로 나타났다. SnO₂ 의 量을 增加시킨 E-5, E-6 는 常溫에서의 電氣傳導度는 E-4 보다 좋으나 溫度가 上昇함에 따라 抵抗值의 감소 경향이 심한 N. T. C. R 特性을 나타냄을 알 수 있었다. 上記의 結果를 X-線回折分析과 비교하여 보면 E-2 의 X-線回折分析에서는 SnO₂ 의 Peak 가 나타나지 않는 것으로 보아 SnO₂ 의 대부분이 BaTiO₃ 와 치환하여 Ba(Ti_{1-x},Sn_x)O₃ 가 되는 것으로 보이며, 이것은 Fig. 9 에

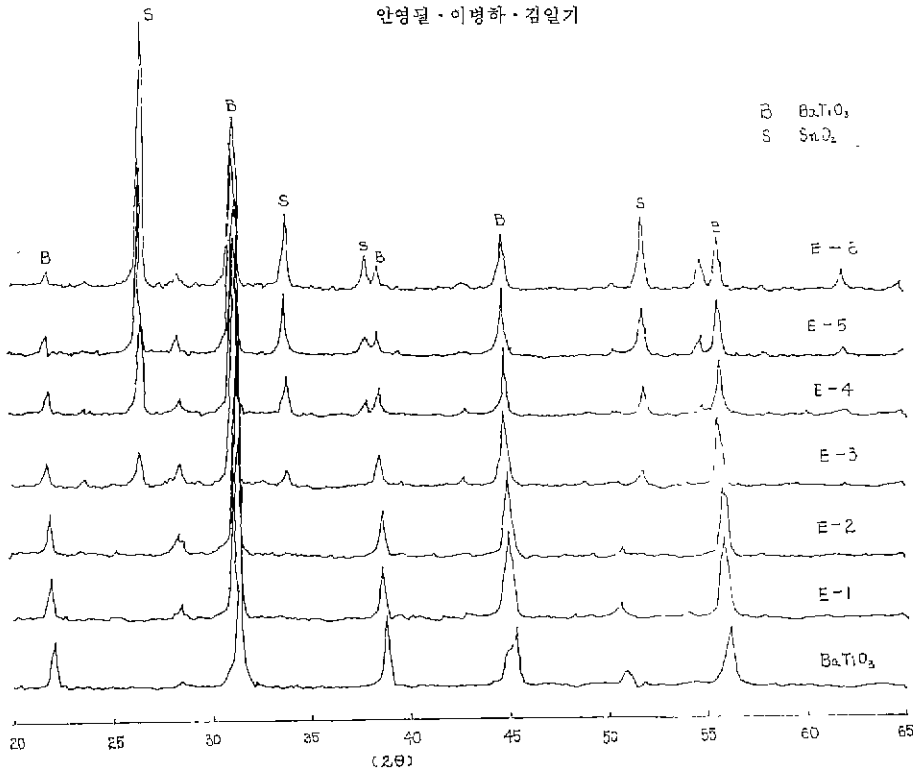


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of E-series

서와 같이 P. T. C. R. 을 나타내고 있다. E-3의 X-선회
 折分析에서는 SnO₂의 Peak가 나타나기 始作하였는데
 이는 20mole SnO₂와 1mole Sb₂O₃의 添加까지는 SnO₂
 가 거의 沈澱되나 30mole SnO₂와 1mole Sb₂O₃를 添
 加한 경우에는 BaTiO₃의 Ti와 Sn의 沈澱이 좀더 일
 어나겠지만 그보다는 SnO₂의 結晶의 生成이 뚜렷이 增
 加하고 있고 少量의 TiO₂, (Sn-Ti)O₂의 結晶이 生成
 되어 있을 것으로 推定된다. 이때 Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃의
 影響으로 Curie Point의 低下와 同時에 常溫에서의 電
 氣抵抗이 漸次 增加하여 少量의 N. T. C. R. 을 갖는 SnO₂
 로는 電氣傳導에 별 影響을 주지 못하므로 常溫에서
 電氣抵抗을 測定할 수 있었던 것으로 생각된다. E-4,
 E-5, E-6의 X-線회折分析에서 볼때 SnO₂의 結晶은
 漸次 增加하고 있는 반면 BaTiO₃의 結晶은 漸次 減
 소하고 있음을 알 수 있다. 이때 存在하는 結晶相으로서
 P. T. C. R.의 特性을 갖는 Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃와 N. T. C. R.
 의 特性을 갖는 SnO₂, TiO₂, (Sn-Ti)O₂가 서로 電氣
 的 抵抗特性을 相殺하여 10³Ω·cm 정도로 熱에 安定한
 抵抗値를 나타내는 것은 Fig. 9에서 보는바와 같이 E-4
 이며 SnO₂의 量을 增加함에 따라 E-5, E-6에서는 漸
 次 N. T. C. R.의 效果를 強하게 나타내고 있다.

결국 P. T. C. R. 性質을 갖는 Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃와 N.

T. C. R 性質을 갖는 SnO₂ 및 少量의 TiO₂, (Sn-Ti)O₂
 가 複合體를 形成하여 熱에 安定한 抵抗體를 얻을 수
 있었으며 여기서 가장 適宜한 抵抗値를 賦與하는 組成
 은 E-4 이었다.

4. 結 論

本 實驗은 P. T. C. R. 과 N. T. C. R.의 複合體를 만들
 어 熱에 安定한 抵抗體를 얻기 위해 實驗을 行하고 다
 음과 같은 結論을 얻었다.

1. BaTiO₃에 添加劑로 2/3 Al₂O₃ 9/4 SiO₂ 3/4 TiO₂
 를 添加하였을 때 常溫에서 10²Ω·cm의 P. T. C. R.
 BaTiO₃를 製造할 수 있었다.
2. C-4의 P. T. C. R. BaTiO₃ 60mole에 40mole의 SnO₂
 와 1mole의 Sb₂O₃를 添加시켰을 때 常溫에서 400°C
 까지 電氣抵抗이 (1~3)×10³Ω·cm인 熱에 安定한
 抵抗體를 얻을 수 있었다.

引 用 文 獻

1. 旭重 勇 六西, 孝志 “BaTiO₃系 磁器半導體의 P.
 T. C. への應用” エレクトロニクセラミクス 3(9),
 p. 30~40, (1973)
2. 岡崎 清 “セラミック 誘電體 工學” 學獻社,

- pl. ~36, 367~368 (1978)
3. Osman Saburi, "Properties of semiconductive Barium Titanate", *J. Phys. Soc. of Jap.* **14**(9), p.1159~1174 (1959)
 4. Victor J. Tannery and Ralph L. Cook, "Investigation of Rare-Earth Doped Barium Titanate". *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(4), p.187~94 (1961)
 5. H.A. Sauer J.R. Fisher. "Processing of Positive Temperature Coefficient Thermistors" *J. Am. Ceram. Soc.*. **43**(6) p.297~301 (1960)
 6. Osaman Saburi, "Semiconducting Bodies in the family of Barium titanates" *J. Am. Ceram. Soc.*. **44** (2), p.54~63 (1961)
 7. "ルーサ タニエル ロツテ 特公 1961-15855, (1961)
 8. J.R. Hensler and E.C. Henry, "Electrical resistance of some refractory oxides and their mixtures in the temperature range 600°C to 1500°C", *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**(3) p.76~83 (1963)
 9. Edwaward Henry, "Electrical Ceramic" Company Inc. New York, p.92, 101~106, (1969)
 10. 안 영필, "熱에 安定한 Ceramic Resistor 의 製造에 關한 研究" 本誌, **12**(2) p.15~20 (1975)
 11. Hisayash, Ueoka, U.S. Patent 4022716 (1976)
 12. エレクトロニク セラミクス 村上敏明 "BaTiO₃ 磁器の粒界", p.35~40 (1973)
 13. 박 순자, "BaTiO₃ 誘電磁器에 對하여", 本誌, **12** (2) p.10~14 (1975)