

Mn-스피넬과 Fe-스피넬의 동시소성과 계면반응에 관한 연구

장규철 · 한이섭 · 양광섭* · 이충국* · 김호기
한국과학기술원 재료공학과, *(주) 래트론
(2000년 7월 24일 접수)

A Study of Interface Reaction and Co-firing Characteristics Between Mn-spinel and Fe-spinels

Kyu-Cheol Chang, Yi-Sup Han, Kwang-Sup Yang*, Chung-Kook Lee* and Ho-Gi Kim
Dept. of Mater. Sci. Eng., KAIST, Deajon 305-701, KOREA, *Lattron Co. LTD., Deajon 306-120, KOREA
(Received July 24, 2000)

초 록

Mn-Ni-Co계 스피넬을 모재로 선택하여 상업용 페라이트 등 다양한 종류의 Fe-스피넬과 동시 소결 가능성을 검토할 목적으로 각 소재의 소결 거동, 서미스터와의 계면 반응이나, 2차상의 형성 등에 대해 알아보았다. 대부분의 페라이트 조성이 Mn 스피넬과 새로운 2차상을 형성하지는 않는 것을 알 수 있었다. 상업용 페라이트의 경우 1150°C 소결 온도에서 접합이 가능한 조성은 다량의 액상이 존재하며 접합계면의 폭이 상대적으로 넓으므로 서미스터 특성에도 좋지 않은 영향을 줄 수 있는 것으로 생각된다. 반면에 MFN1과 MFN2 조성은 접합계면에서 새로운 2차상이 형성되지 않고 원소의 상호확산도 작아 NTC 서미스터의 동시소결용 보호재로서의 가능성이 높은 것으로 확인되었다.

ABSTRACT

In order to consider the possibility of co-firing the Mn-Ni-Co spinel with various ferrite (Fe-spinel), sintering characteristics, interfacial reaction and 2nd phases present etc., were examined for each composition. The second phase was not observed in the most of the ferrites with Mn-Ni-Co spinel. In commercial ferrite boned with Mn-spinel, liquid phase formed during co-firing at 1150°C resulted in wide interface layer. This suggest commercial ferrite does not give good result in cofiring with Mn-spinel. The composition of MFN1 and MFN2 had no 2nd phase and inter-diffusion was not quite high, and hence they were thought to be good candidate materials for cofiring with Mn-spinel.

Key words : NTC thermistor, Spinel, Co-firing, Interfacial reaction

1. 서 론

칩부품의 제조에 있어서 동시소성 기술은 가장 중요한 핵심 요소기술로 자리잡아 가고 있다. 동시소성 기술은 초기에는 적층형 패키지나 적층형 콘덴서를 제조하는데서 시작하였지만 최근에는 그 역할이 다른 다양한 이종소재를 단일한 기판위에 모두 탑재하여 단일품(mono-block)화 하려는 시도가 다양하게 진행되고 있다.¹⁻⁵⁾

온도가 증가함에 따라 전기저항이 감소하는 부 온도 계수(NTC) 서미스터는 Mn, Ni, Co, Fe, Cu 등 천이금속산화물로 구성된 반도체 세라믹으로서, 냉장고, 에어컨, 자동차용 전장 부품 등 온도센서로 사용되는 외에도 최근에는 온도보상형 수정발진기(TCXO), 또는 RF모듈, 액정 패널의 온도보상회로 등 정보통신기기의 신뢰성 향상을 위해 그 수요가 날로 증가하고 있다.⁶⁾ 이러한 추세에 따라서 서미스터의 경우에도 2012, 1608, 1005 등 형태가 규격화된 칩부품 형태

의 것이 적용되는 것이 일반화되고 있으며 최근 일부업체에서는 적층형 칩부품도 개발되어 상품화되어있다. 따라서 서미스터의 경우에도 조만간 이종소재와의 동시소성이 필요하게 될 것으로 전망된다.

이종 소재와의 동시 소결에서 중요한 것은 소결 수축율, 계면 반응, 2차상 생성 등이다. 이종 소재간에 기능성 소재 본래의 성질을 잃지 않을 정도의 적당한 반응성이 존재해야 소결 후에 접합강도를 유지하면서 적층 계면의 분리가 발생하지 않지만⁷⁾ 반응성이 너무 좋아서 이차상이 형성되는 경우에는 재료 본래의 기능에 상당한 영향을 주기도 하며 각 소재의 소결 거동이 너무 상이하면 소결 수축을 차로 인한 응력이 발생하여 휨이나 심하면 균열이 발생하여 깨지기도 한다.

페라이트 소재는 결정 구조가 스피넬이고 비저항이 높아 Mn계 스피넬 서미스터와 동시 소결 하는 경우 계면에서 특성이 다른 2차상이 생성될 가능성이 낮고 서미스터의 저항

특성에도 크게 영향을 주지 않을 것으로 예상되어 이종소재와의 동시 소결시에 중간층(buffer layer)이나 적층칩 제조시에 표면부위에 채용하면 습기 등의 영향을 방지하는 보호막으로서 이용될 가능성이 높다.

따라서 본 연구에서는 Mn-Ni-Co 계 스피넬과 다양한 종류의 Fe계 스피넬의 계면 반응이나 수축율, 2차상의 형성 등에 관하여 살펴보고 페라이트가 서미스터의 동시소성용 절연 소재로서의 가능성이 있는지 살펴보고자 하였다.

2. 실험 방법

Table 1에 실험에 사용한 시료의 조성을 나타내었다. MNC 조성은 서미스터의 B정수 값이 약 3500정도인 것으로 알려진 Mn-Ni-Co계 스피넬 중에서 예비 실험을 거쳐 최종 조성을 선정하였으며 Fe-스피넬은 페라이트라고 더 많이 알려진 자성재료용 소재로 많이 사용되고 있어서 상업용으로 판매되고 있는 페라이트 분말들도 입수하여 사용하였다. 그 외에도 분헌상에 고비저항특성을 나타내는 것으로 알려진 Fe-Mn계 스피넬 조성들 중에서 예비실험을 통하여 비저항 특성을 확인한 후에 MFN1과 MFN2 조성을 선정하여 실험에 적용하였다. 실험에 사용한 상업 분말의 조성을 알아보기 위하여 EDS로 분석하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 상업용 페라이트는 CFe-A3을 제외하면 모두 Ni-Zn 페라이트임을 알 수 있으며 CFe-A1은 순수한 Ni-Zn 페라이트인 반면에 나머지는 소결 조제로서 Cu가 첨가된 그룹 (CFe-A2, CFe-B)과 Si와 Mn이 첨가된 그룹 (CFe-A3, CFe-C)로 구분되어 지는 것을 알 수 있다.

Table 3에는 본 실험에서 사용한 조성시료들의 비저항값과 B정수를 나타내었다. MNC 조성은 B정수가 약 3500정도이며 상온 비저항이 약 560 $\Omega \cdot \text{cm}$ 임을 알 수 있다. 상

Table 1. Formulation Compositions of MNC Sample and FMN, MFCN Sample (mol)

Sample	Mn	Ni	Co	Fe
MNC	1.50	0.75	0.75	0
MFN1	1.62	0.27	0.34	0.77
MFN2	0.74	0.10	0	2.16

Table 2. Chemical Compositions of Commercial Ferrite by EDS Analysis (wt%)

Sample	Fe	Ni	Zn	Cu	Si	Al	Mn
CFe-A1	66.77	9.59	23.64	0	0	0	0
CFe-A2	67.70	24.01	2.02	6.27	0	0	0
CFe-A3	65.26	20.61	0	0	11.00	0.24	2.91
CFe-B	63.65	9.27	22.51	4.58	0	0	0
CFe-C	61.28	9.05	15.82	0	12.38	0	1.48

Table 3. Electrical Properties of Sintered body Cofired at 1150°C for 1 h.

Sample	ρ at 25°C ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ρ at 85°C ($\Omega \cdot \text{cm}$)	B constant
MNC	558.97 \pm 1.83	76.40 \pm 0.29	3541.9 \pm 1.4
MFN1*	44966 \pm 2071	4128 \pm 170	4249.9 \pm 9.2
MFN2*	3991 \pm 433	467.56 \pm 55.86	3739.9 \pm 130.8
CFe-A1	O/R	3.2 $\times 10^7$	-
CFe-A2	5452.1 \pm 266.7	3.2 $\times 10^6$	1.6 $\times 10^5$
CFe-A3	O/R	3.6 $\times 10^6$	-
CFe-B	O/R	5.5 $\times 10^7$	-
CFe-C	O/R	9.4 $\times 10^5$	-

* : which was sintered at 1200°C for 1 h.

O/R : cannot measured because of "out of range error"

업용 페라이트는 CFe-A2를 제외하면 예상했던 것과 같이 상온 비저항이 상당히 커서 측정기기의 범위를 벗어나는 것을 알 수 있었다. 본 실험에서 예비 실험을 통해 선정한 고비저항 Fe-Mn계 조성은 MFN1은 약 45000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 로서 서미스터 조성인 MNC 보다 상당히 높은 비저항 값을 가지고 있지만 MFN2는 약 4000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 정도로서 MNC에 비해 약 7배 정도 높은 비저항값을 가지고 있었다.

본 실험에서는 Mn_3O_4 , NiO, CuO, Fe_2O_3 를 출발물질로 하였으며 각각의 시약을 설계된 조성에 따라 칭량한 후 증류수와 함께 폴리에틸렌 병에서 볼밀로 24시간동안 분쇄 및 혼합하였고, 이것을 열판 위에서 예비 건조한 다음 110°C로 유지되는 오븐에서 약 12시간 가량 건조하였다. 이렇게 얻은 분말을 약 30분간 유발 분쇄한 후 Mn계 스피넬의 조성은 900°C, Fe계 스피넬 조성은 1000°C에서 각각 1시간 동안 하소하였다. 하소 분말은 1차로 유발분쇄 한 후에 알코올과 함께 3시간동안 attrition milling을 행하였다. 이것을 다시 열 판위에서 예비 건조한 다음 110°C의 전기오븐에서 완전 건조하였다.

동시소결시 각 조성의 수축거동을 알아보기 위하여 각 조성의 성형체를 900°C~1200°C 사이에서 50°C 간격으로 소결한 후에 소결 수축률과 밀도를 측정하였다. 소결밀도측정 시에는 실험의 간편성을 위해서 건조무게와 수중무게만을 측정하여 계산하였다. 이때 수중무게는 1시간 이상 물 속에 담가두었다가 재는 방법을 택하여 수중무게를 재는 동안에 개 기공(open pore)속에 물이 들어가면서 무게가 변하지 않도록 하였다.

각 조성간의 동시소성시의 접합거동과 계면반응 상태를 알아보기 위하여 적층 시편을 제작하였다. 적층시료 제작 방법을 Fig. 1에 나타내었다. 우선 각 시료를 0.15 g씩 평량하여 직경이 약 10 mm인 원형 금형을 이용하여 200 kg/cm²의 약한 압력으로 일축 성형한 후에 두 개의 성형체를 겹쳐 올려놓은 상태로 고무 주머니 속에서 진공 포장하고

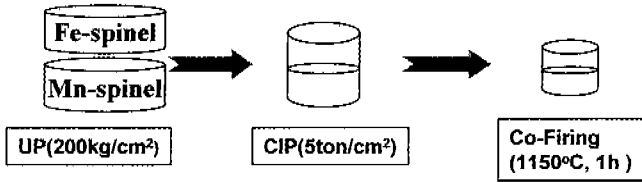


Fig. 1. Schematic diagrams of sample preparation process for co-firing.

이것을 CIP(cold isostatic pressure) 몰드 속에 넣어 5 ton/cm²의 압력을 가하여 단일 성형체 상태로 접합하였다. 얻어진 단일 성형체는 전기로에서 1150°C, 1시간 동안 유지한 후 로내에서 냉각하여 동시소결 접합 소결체를 얻었다.

하소분말 및 소결 시편의 결정 상을 검토하기 위하여 각 시료에 대해 X선회절 분석을 하였고, 접합된 시편의 계면을 살펴보기 위하여 접합 계면을 EDS로 관찰하였다. 각 조성의 분말의 결정립 크기와 소결체의 미세구조를 알아보기 위해 전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 900°C에서 하소한 MNC 시료와 1000°C에서 하소한 MFN1와 MFN2 시료의 X선 회절 분석 결과를 보였다. MNC는 입방정 스피넬의 단일상을 가지고 있었으며, MFN1, MFN2 조성은 입방정 스피넬 이외에도 삼방정의 Fe₂O₃가 이차상으로 관찰되었다. Fig. 3에는 상업용 Ferrite 분말의 X선회절 분석 결과를 보이고 있다. CFe-A2, CFe-

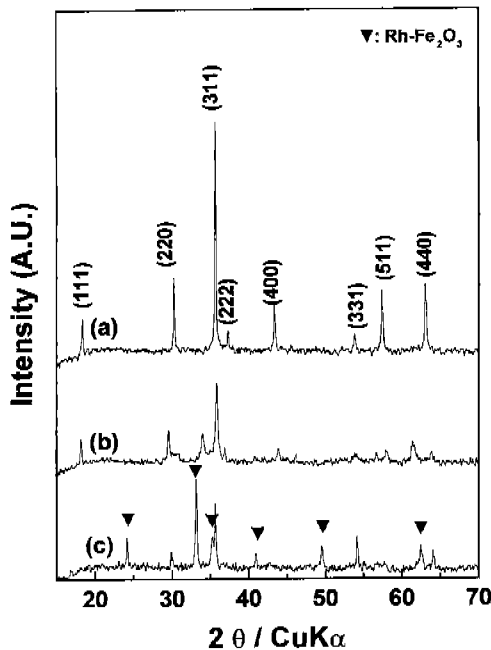


Fig. 2. XRD patterns of calcined powders. (a) MNC was calcined at 900°C for 1 h (b)MFN1 and (c) MFN2 were calcined at 1000°C for 1 h.

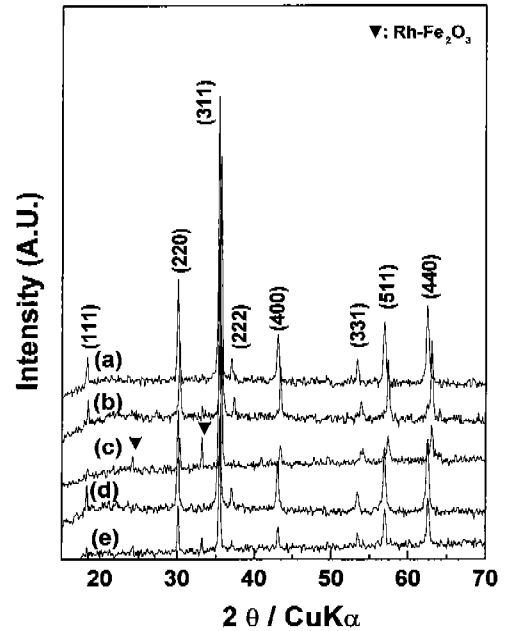


Fig. 3. XRD analysis of commercial ferrite powders. (a) CFeA1, (b) CFe-A2, (c) CFe-A3, (d) CFe-B and (e) CFe-C

A3, CFe-C 조성에서 역시 삼방정의 Fe₂O₃가 관찰되었다.

Fig. 4에는 각 하소분말의 전자현미경 사진을 나타내었다. 대부분 평균 입경이 1 μm내지 그 이하임을 알 수 있다. 일부 시료에서는 견고한 2차 입자(hard agglomerate)도 관찰되고 있다.

각 시료의 소결 거동을 알아보기 위해 성형체를 900°C~1200°C에서 50°C 간격으로 소결하여 수축율과 밀도를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에서 보면 MFN1 및 MFN2 시료는 소결온도가 1100°C 이하인 구간에서는 수축율이 MNC와 상당히 많이 차이 나는 것을 알 수 있다. 하지만 소결온도가 1200°C일 때 수축율이 약 15~16% 정도로 유사한 것을 알 수 있다.

상업용 페라이트 (Fig. 6)의 경우에는 CFe-A1, CFe-A2, CFe-B 시료는 소결온도가 낮은 900°C 부근에서도 수축율이 약 14% 수준을 나타내고있으며 온도에 따라서도 크게 변화하지 않는 것을 알 수 있다. 이러한 특성은 시료에 포함된 Cu, Zn 등에 의해서 저온 용융 액상이 생성되기 때문일 것으로 판단된다. 실제로 페라이트의 경우에 소결온도를 낮추기 위해 Cu 등의 첨가제를 사용하는 것으로 알려져 있다.^{1,8)} CFe-A3와 CFe-C 시료의 경우에는 수축율이 매우 낮아서 부근에서는 900°C에서 거의 수축이 일어나지 않았고, 1200°C에서도 수축율이 12%를 넘지 못하고 있는 것을 알 수 있다.

소결밀도의 경우에는 소결온도에 따라서 일정한 경향을 나타내지 않고 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타내는 것들이 많이 보이고 있는데(Fig. 5) 이것은 소결온도가 높아

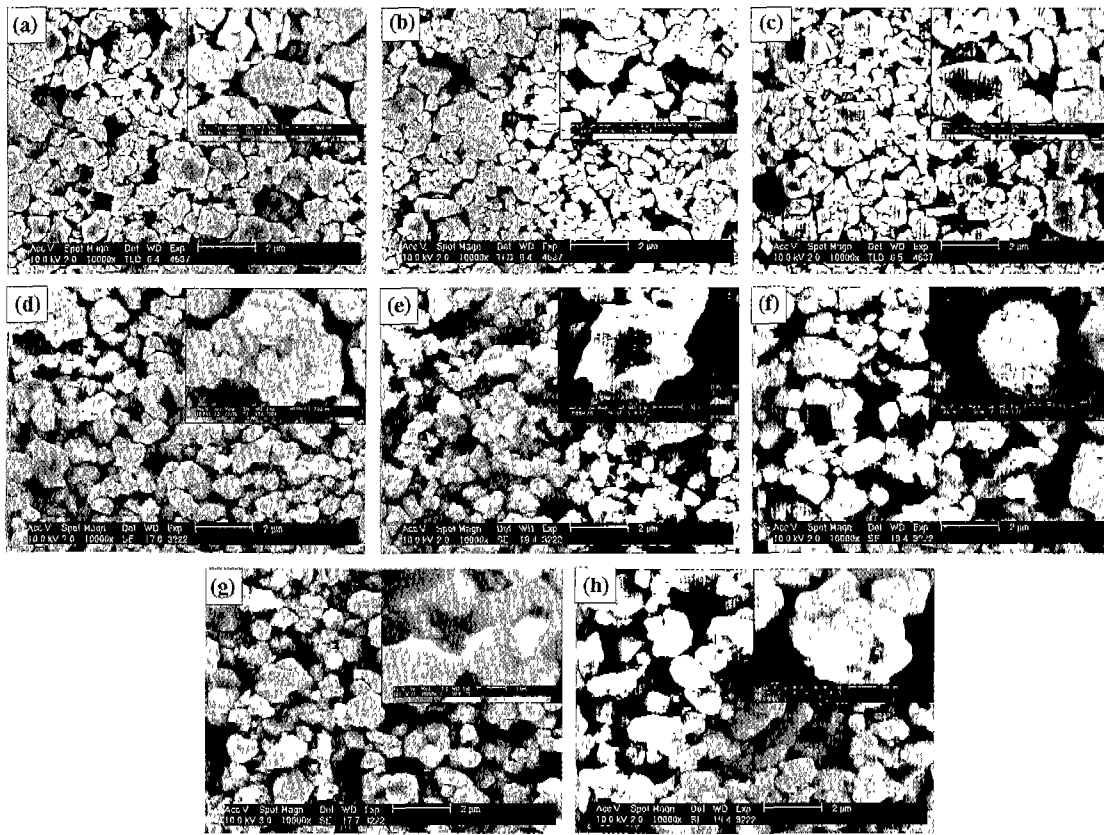


Fig. 4. SEM photographs of the synthesized powder in this work and commercial ferrite powders, where inset shows the enlarged view. (a) MNC, (b) MFN1, (c) MFN2, (d) CFe-A1, (e) CFe-A2, (f) CFe-A3, (g) CFe-B and (h) CFe-C.

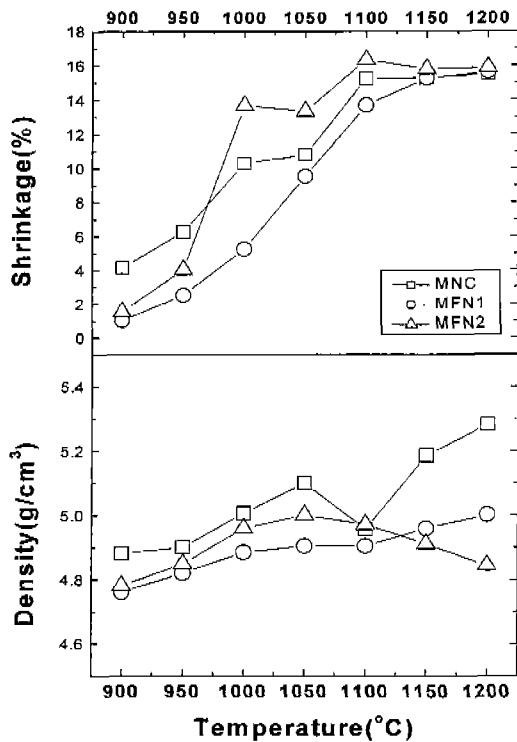


Fig. 5. Sintering characteristics of synthesized powders (MNC, MFN1 and MFN2) respect to sintering temperature.

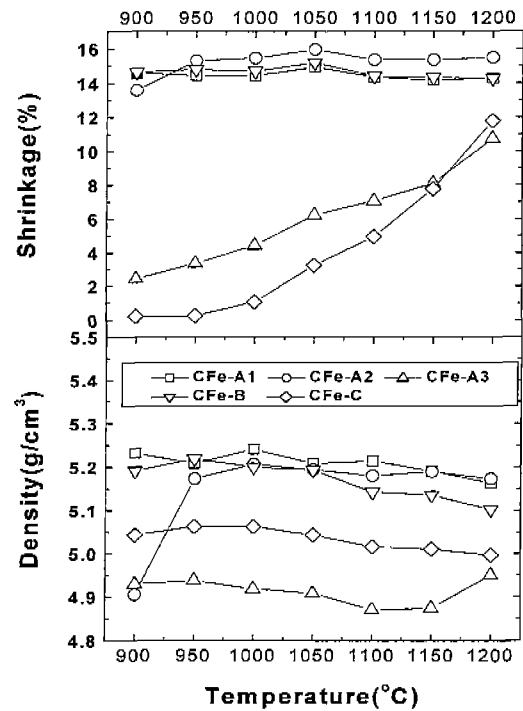


Fig. 6. Sintering characteristics of commercial ferrite powders (CFe-A1, CFe-A2, CFe-A3, CFe-B and CFe-C) respect to sintering temperature.

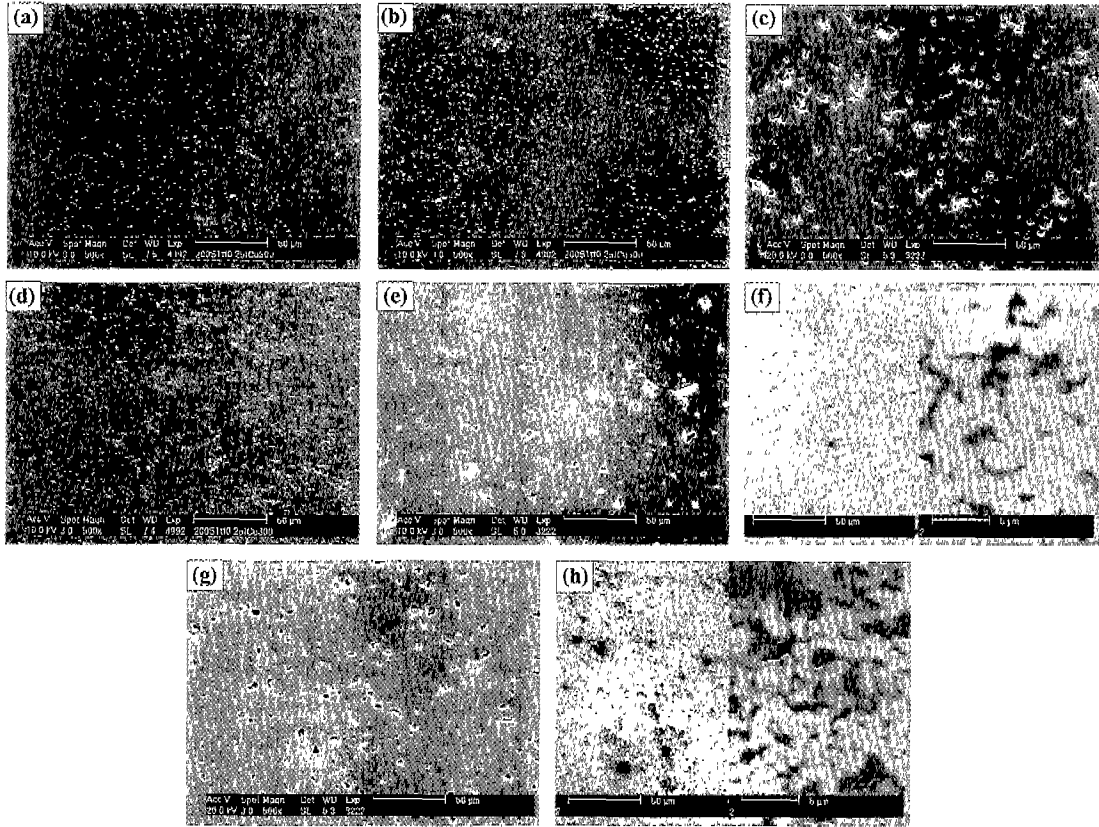


Fig. 7. Microstructure of sintered body of each samples which were sintered at 1150°C for 1 h. (a) MNC, (b) MFN1, (c) MFN2, (d) CFe-A1, (e) CFe-A2, (f) CFe-A3, (g) CFe-B and (h) CFe-C.

지면서 시편에 존재하는 많은 개 기공이 폐 기공으로 변화되면서 결국 밀도가 낮아지는 것으로 이해된다.

동시소성온도는 너무 높으면 액상이나 2차상이 형성되는 등 좋지 못한 영향이 나타날 수 있기 때문에 본 실험에서의 동시소성 온도를 1150°C로 선정하고 치밀화 여부를 확인하기 위해 1150°C 소결체를 두께방향으로 절단한 후에 이를 연마하여 미세구조를 관찰하였다(Fig. 7). MNC, MFN1, MFN2 조성은 미세 기공들이 많이 보이고 있지만 모두 개 기공이 없는 형태로서 최소한의 치밀화 조건은 만족하는 것으로 판단되며, CFe-A1, CFe-A2, CFe-B 조성은 개기공은 없지만 기공크기가 상당히 큰 것으로 보아 입자 크기도 상당히 큰 것으로 판단된다. 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 조성 중에 첨가된 Cu, Zn 등의 소결 조제에 생성된 다량의 액상 때문에 입성장이 증진 되는 것이라고 생각된다. CFe-A3과 CFe-C 조성은 출발 입자들이 충분히 치밀화를 이루지 못한채 2~4 μm 크기로 남아 있는 것을 확인할 수 있다. 결국 CFe-A3와 CFe-C 시편을 제외하면 모두 최소한의 치밀성은 얻을 수 있는 조건으로 확인되었다.

MNC 성형체위에 Fe계 스피넬 성형체를 올려놓고 CIP한 후에 1150°C에서 1시간 동안 로냉으로 소결한 후에 육안 관찰한 결과를 Table 4에 나타내었다. CFe-A3과 CFe-C는 MNC 성형체와 소결중에 한 몸을 이루지 못하고 그대로 분

Table 4. Co-firing Results of Laminated Sample at 1150°C for 1 h.

Sample combinations		co-firing results
bottom	top	
MNC	MFN1	bonded
MNC	MFN2	bonded
MNC	CFe-A1	bonded
MNC	CFe-A2	bonded
MNC	CFe-A3	delaminated
MNC	CFe-B	bonded
MNC	CFe-C	delaminated

리되었다. 이것은 CFe-A3과 CFe-C 조성은 소결온도 1150°C인 조건에서 MNC 조성과의 수축율이 너무 많이 차이가 나기 때문이라고 생각 할 수 있다.

두 조성사이의 접합 계면 층을 관찰하기 위해 접합면을 수직으로 절단한 후에 연마하여 미세구조를 관찰하였다(Fig. 8). Zn, Cu 등의 액상을 포함하고 있는 CFe-A1, CFe-A와 CFe-B의 경우(Fig. 8 (c), (d), (e))에는 계면 층 두께가 약 20~30 μm 정도로 비교적 넓고 특히 다량의 Zn을 포함하고 있는 CFe-A1와 CFe-B의 경우에는 계면 층 두께가 더 두껍다. 이러한 현상은 Zn이 Cu보다 MNC의 결정입계를

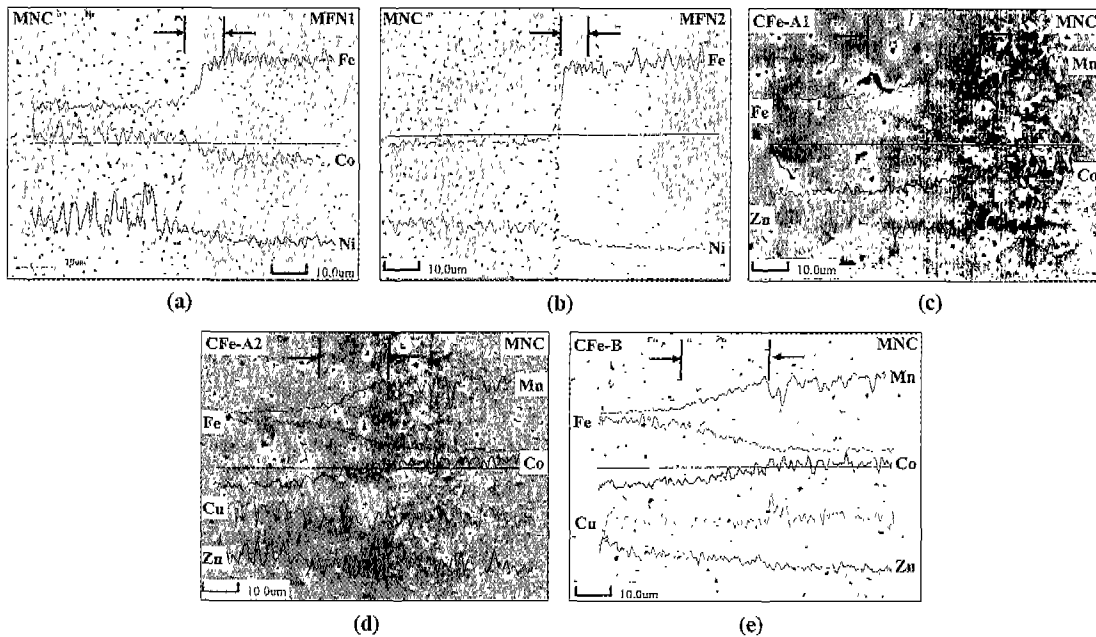


Fig. 8. SEM and WDS results at the laminated interface of the sintered body (Mn-spinel/Fe-spinel) cofired at 1150°C for 1 h.

따라 확산하기가 더 쉽기 때문인 것으로 생각된다.

ZnO은 일반적으로 바리스터로 사용되는 저저항 반도체 물질이므로^{9,10} 입계에 다량 존재하게 되면 전류의 바이패스 (bypass) 통로를 제공하게 되므로 서미스터 특성에 큰 영향을 줄 가능성이 있으며, Cu의 경우에도 소결 후 사용 중에 이온자리바꿈 현상 등으로 인해 경시변화가 심한 것으로 알려져 있으므로^{6,11,12} 서미스터의 특성에도 좋지 않은 영향을 줄 수 있을 것으로 생각된다.

MFN1 조성의 경우(Fig. 8 (a))에는 계면층 두께가 약 10 µm 정도로 확인되었으며 계면층에는 기공이 거의 없는 더욱 치밀한 상태임을 알 수 있다. 계면 층내에서 각 원소의 농도가 점진적으로 변화하고 있다. 이것은 접합계면에서 상호 확산하는 원소들이 존재하기 때문이라고 생각 할 수 있다. MFN2의 경우(Fig. 8 (b))에는 계면층의 두께가 MFN1의 경우보다 얇아서 8 µm 정도인 것을 알 수 있으며 MNC 측 접합면에는 기공량이 더욱 많이 존재하는 것을 알 수 있으며 Ni의 농도는 점진적으로 변화되고 있지만 Fe의 농도는 MNC쪽 접합계면까지 거의 일정하여 Fe는 MNC쪽으로 확산하기 어려운 것으로 이해된다.

접합계면에서 새로운 2차상 생성유무를 확인하기 위해 MNC와 각각의 Ferrite 조성을 50 : 50으로 혼합하여 1150 °C에서 1시간 동안 열처리한 후에 X선 회절 분석결과를 Fig. 9에 나타내었다. CFe-C의 경우에는 초기에 존재하던 (Fig. 3 (e)) Fe₂O₃가 잔류하고 있는 것으로 확인되었으며 CFe-A1의 경우에는 대부분의 위치에서 피크 분리가 나타나는 것으로 보아 격자상수가 다른 두 개의 입방정 스피넬이 혼재 하고 있는 것으로 생각된다. 그 이외는 모두 단일상의 스피넬만이 존재하는 것으로 보아 접합계면에서의 새로운

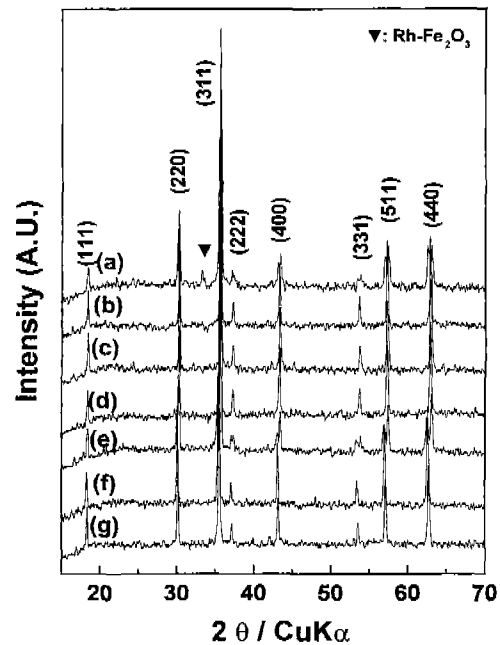


Fig. 9. XRD analysis of mixture with 50% Mn-spinel and 50% Fe-spinel. (a) MNC/CFe-C, (b) MNC/CFe-B, (c) MNC/CFe-A3, (d) MNC/CFe-A2, (e) MNC/CFe-A1, (f) MNC/MFN2 and (g) MNC/MFN1

이차상은 생성되지 않는 것으로 생각된다.

결국 상업용 페라이트조성은 대개 1150°C에서 Mn-Ni-Co 계 스피넬과 동시소결이 가능한 반면에 소결제로 첨가된 Cu, Zn 등이 액상을 형성하면서 각 성분이온들의 상호확산을 촉진하여 계면 층 폭이 넓어지며 일부조성에서는 2차상도 잔류하였다. 하지만 FMN1, FMN2 조성은 계면에서 상

호확산이 그리 심하지 않아서 계면층폭이 상대적으로 좁고 계면에서의 2차 상도 나타나지 않는 것으로 판단되어 서미스터용 동시소성 소재로서의 가능성이 높은 것으로 확인되었다. 앞으로 동시소성 후 계면반응으로 인한 비저항 및 경시변화에 미치는 영향 등 서미스터 특성에 미치는 영향에 관해 계속 연구가 필요하다.

4. 결 론

Fe계 스피넬인 페라이트가 Mn-Ni-Co계 스피넬과 동시소결이 가능한 지 여부를 확인하기 위한 본 연구로부터 1150°C 소결 온도에서 접합이 가능한 조성은 다량의 액상이 존재하여 접합계면의 폭이 상대적으로 넓으므로 서미스터 특성에도 좋지 않은 영향을 줄 수 있을 것으로 생각된다. 반면에 MFN1과 MFN2 조성은 상업용 페라이트 조성보다는 저항이 낮아 절연 특성은 낮을 것으로 예상되지만 접합계면에서 새로운 2차상이 형성되지 않고 원소의 상호확산도 작아 접합면의 폭이 상대적으로 좁은 등 NTC 서미스터의 동시소성용 보호재로서의 가능성이 높은 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 1999년 선도기술개발사업중 “정보·전자·에너지 첨단소재 개발사업”의 일환으로 연구되었음.

REFERENCES

1. 김호기, 송정환, 노태형, 박용준, 김소정, 장규철, 임대영, 구본급, “적층 칩 LC 필터의 재료간의 계면 반응에 관한 연

2. 구,” 통상산업부, (1998)
2. 미쯔비시메테리얼, “칩형의 LC 복합부품,” 일본공개특허공보, 공개번호 263281 (1995).
3. 미쯔비시메테리얼, “칩형의 LC 복합부품,” 일본공개특허공보, 공개번호 249952 (1995).
4. K.-Y. Kim, J.-K. Lee, W.-S. Kim and H. Choi, “A Study on Co-Firing of Multilayer Chip LC Filter by Control of Shrinkage,” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(9), 675-682 (1991).
5. N.-T. Cho, K.-B. Shim, S.-W. Lee and K.-D. Koo, “Fabrication of Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC) Chip Coupler for High Frequencies : I. Effect of binder Burnout Process on the Formation of Electrode Line,” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(6), 583-589 (1999).
6. K.-C. Chang, Y.-S. Han, K.-S. Yang, C. K. Lee and H.-K. Kim, “A Study on the Aging of $Cu_xNi_{2/3}Mn_{(7/3-x)}O_4$ Thermistors Synthesized by Solid State Reaction,” *J. Kor. Inst. E & E Mat. Eng.*, **12**(12), 1152-1163 (1999).
7. Y.-S. Han, Y.-H. Han, W.-S. Song, J.-M. Yun, S.-H. Lee, I.-Y. Seo, S.-W. Nam, S.-A. Hong and H.-I. Yoo, “Development of Planar Type Solid Oxide Fuel Cell,” Proceedings of the 13th Korea-Japan Seminar on New Ceramics, pp. 150-153, *Kor. Ceram. Soc.*, Seoul (1996).
8. K.-N. Kim and S.-M. Han, “Electrical Characteristics and Microstructure Control of Zinc Oxide Varistors,” *Kor. J. Mat. Res.*, **1**(2), 65-70 (1991).
9. C.-W. Nahm, “Influence of NiO Additive on Electrical Properties of ZnO-Based Ceramic Varistors,” *J. Kor. Inst. E & E Mat. Eng.*, **9**(8), 542-550 (1996).
10. P. Castelan, Bui Ai and A. Loubiere, “Aging Study of NTC Thermistors by Thermopower Measurements,” *Sensors and Actuators A*, **Vol. 33**, 119-122, (1992).
11. B. Gillot, M. Kharroubi, R. Mertz and A. rousset, “Thermal Stability, Crystallographic and Electrical Properties in Undoped and Ba-doped Cu-Ni Manganite Spinel,” *Solid State Ionics*, **Vol. 48**, 93-99 (1991).