

세라믹 PTC 서미스터의 정온발열특성을 이용한 탐사기능 온열부츠

Functional Pyrogenic Boots for Proving by Self-controlled Fixed-temperature

Heat-generation Property of Semiconducting Ceramic PTC Thermistor

소 대화*, 임 병재**

요 약

Abstract : 비 직선적 정(+) 저항온도계수 특성을 갖는 PTC thermistor는 전이온도(큐리점) 부근에서 온도변화에 대하여 극히 큰 저항 값의 변화를 나타내는 산화물계반도체 저항기(또는 발열체)로써, 일반적으로 반도체의 온도-저항 특성과 같이 상온영역에서 온도의 상승과 함께 부정저항 특성을 나타내어 감소하다가, 온도가 점점 증가하여 큐리점 부근에 도달하면 저항이 급격히 증가하는 독특한 특성을 갖는다. Perovskite 구조의 BaTiO₃를 주성분으로 미량의 Dopant를 첨가하여 도전성을 갖게 한 N형 반도체의 일종으로, 저항-온도 특성, 전류-전압 특성, 전류감쇄 특성 등을 이용하여 과전류 보호회로, 히터, TV 소자회로(degausser), 모터기동회로, 온도센서, 정온발열기 등으로 널리 사용된다. 본 연구는 큐리점 부근의 급격한 저항변화 현상과 결정입계의 전위장벽 형성 및 그에 따른 정온발열 기능의 상관성으로부터 정온발열 탐사기능 온열부츠 제작 용 PTC 부품소재의 응용성을 조사하였다.

Key Words 세라믹 PTC, thermistor, Perovskite, BaTiO₃, 온도센서, 정온발열, 탐사기능, 온열부츠

1. 서 론

다양하게 연구 개발 및 응용되고 있는 전자세라믹스¹⁻⁴⁾의 특성은 다결정 상태의 결정입계에 형성되는 전위장벽에 기인되는 경우가 흔히 있으며, Curie 점(Tc) 부근의 좁은 온도구간에서 저항의 온도계수가 양의 값을 갖는 PTC 세라믹 반도체는 그 대표적인 예로서 결정입계에 이중 Schottky 장벽이 back-to-back connection으로 형성되어 독특한 전기적 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.¹⁾

전자세라믹스의 결정입계에 형성되는 전위장벽은 흔히 금속-반도체간의 Schottky 접합에서 전위장벽을 구하기 위해 사용되는 해석 방법에 바탕을 두고 있으나, 다결정체인 세라믹스에 그대로 적용하기에는 여러 가지 문제가 있으며,⁵⁾ 세라믹스의 제조공정과 표면 환경 및 금속전극과의 저항성접촉 형성 조건과도 긴밀한 관계가 이루어진다.⁶⁻⁸⁾

본 연구는 PTC 세라믹의 큐리 점(120°C) 부근에서 발생하는 급격한 저항변화 현상이 입계의 전위장벽 형성과 그에 따른 정온발열 기능의 상관성을 분석하고, 바탕 기능의 새로운 응용성을 개발하기 위하여 Mukae 등⁹⁾이 제안한 내용위에 변형된 커패시턴스-전압 관계식을 써서 전위장벽을 구하고 금속전극의 저항성접촉 효과를 평가하여 큐리 점 이동을 위한 첨가물 적용으로 탐사기능 등의 특수목

* 명지대학교 전자공학과 교수*, 동 대학원 석사과정/(주)룸테크**

적 수행을 위한 은열부츠 제작용 PTC 부품소재의 응용성을 조사하였다.

2. 시편 제조 및 전극 형성

1) 시편 제조

세라믹 PTC를 제조하기 위하여 BaTiO₃를 바탕으로 상용 BaTiO₃(99.5%, ~2 μ m)에 Sb₂O₃(99.999%)를 dopant로 선택하여 중량비로 0.05wt.%로부터 0.35wt.%까지 7단계로 구분하여 첨가한 후, 2wt.%의 PVA와 함께 교반, 혼합하여 일정한 압력과 크기로 성형(500kg/cm², 10mm^o/3mm)한 다음, 1300~ 1350 $^{\circ}$ C로 소성하여 결정입자의 크기를 성장시킨 시편과 성장을 억제시킨 시편으로 구분하여 제조하였고, 금속 첨가물에 의한 큐리 점 이동을 유도하여 이를 비교 분석한 다음 전기적 측정에 사용하였다.

2) 전극 형성

세라믹 PTC의 금속전극 접촉 특성과 전기적 특성을 조사하기 위하여 시편의 양측 표면에 ① Ag-paste(42%)를 도포하여 하소 처리한 Ag 전극과, ② 무전해 방식으로 니켈화합 도금을 한 Ni 전극을 형성한 다음 각각 처리 방법을 달리하여 여러 가지의 조건에 대한 특성 변화를 조사하였다. 측정 시 온도 변화는 항온 챔버(온도범위/ -70~300 $^{\circ}$ C) 내에서 유지하였고, HP4274A multi-frequency LCR meter를 사용하여 전기적 특성을 측정하였고, IEEE 488 카드로 측정값을 PC에 입력한 후 plotter 등으로 처리하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 금속전극과 변태저항 및 전위장벽

PTC thermistor의 결정입계 현상과 정온발열 현상의 상관성¹²⁾을 바탕으로 금속전극의 저항성접촉 특성의 중요성을 인식하여 Ba(Sb)TiO₃ PTC 세라믹반도체의 PTCR 효과에 미치는 접촉전극의 영향에 대하여 고찰하였다. 다결정체인 세라믹스의 결정입계는 단결정 특성을 보이는 결정내부와는 달리 편석(segregation) 현상에 따라 여러 가지의 불순물들이 모여 있게 되며, 따라서 결정입자 내부의 저항 특성이 결정입계를 통하여 형성되는 Schottky 장벽의 결정입자 간 back to back connection에 의해서 직렬 연결된 고 저항 특성을 나타내게 되는데, 이 현상은 PTC 소자의 경우 상온 영역에서는 무시될 수 있을 정도이지만, PTC 구성 물질의 Curie 온도 근처에서는 (T)ⁿ에 비례하여 급격히 증가하면서 전기적 반도체성으로부터 절연성의 특징적 현상을 나타내는 resistivity anomaly 현상을 갖는다.

또한, PTC 소자의 표면은 금속 전극과의 접촉 과정에서 또 하나의 금속-반도체간의 Schottky 구조를 형성하게 되는데, 일반적으로 n형 특성을 갖는 PTC 세라믹 소자의 경우 작은 일함수 값을 갖는 금속 전극재료가 Schottky 구조의 Ohmic contact를 구성하는 필수적 요소이다.

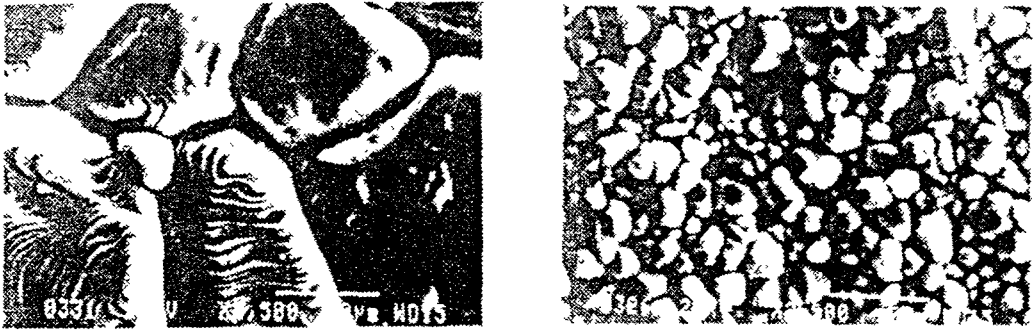


그림1. 성장된 grain과 성장억제 된 grain의 SEM 관찰사진 (bar : 10 μ m, 2500배)

전극문제가 이와 같이 매우 중요함에도 PTC 세라믹의 물성개선에 비하여 그동안 연구자들의 관심을 끌지 못한 것은 유감스러운 사실이다. 본 연구에서는 세라믹 PTC thermistor용 전극에 대하여 Ag와 Ni 전극을 형성하여 그 특성을 분석 고찰하였다. 그림1은 BaTiO₃에 0.15wt.%의 Sb를 첨가하여 제작한 Ba(Sb)TiO₃ 세라믹 PTC 서미스터 소자의 표면관찰 사진으로써, crystal grain의 비교분석을 위해서 소결과정에서 결정립을 충분히 성장시킨 surface grain의 모습(좌측)으로 grain 과 grain boundary 및 표면의 계단식 결정성장 모습을 뚜렷하게 확인할 수 있으며, 이에 대하여 오히려 성장을 억제시킨 grain의 표면으로(우측) 상대적인 비교 관찰이 가능함을 볼 수 있다. 시편에 도핑 처리한 Sb의 분포를 확인하기 위한 EDS 로 처리한 결과 비교적 균일한 분포를 확인하였으며, 여기서 두 시편 사이에는 전도성에서도 차이가 있음을 볼 수 있으며, 성장시편에 대하여 성장억제 된 시편의 상온저항은 높고 PTC 점프는 낮은 결과를 나타냈다.

2) 금속전극의 열처리 특성 고찰

무전해 도금 처리한 니켈전극의 열처리 특성을 관찰하기 위하여, 동일 전극에 대하여 열처리 전과 후의 저항 값을 electrometer, digital multimeter, LCR meter로 각각 비교 측정하였다. 그림2는 측정결과를 나타낸 것으로 열처리 전과 후의 금속전극 저항성접촉 특성의 변화를 볼 수 있으며, 특히 열처리 전의 경우는 직류전원 측정치와 교류전원 측정치의 차이가 현저함을 볼 수 있다. 니켈전극을 열처리 함으로써 그 저항 값은 1/1000 이하로 감소되었고, 직류와 교류전원의 측정치에 대한 차이가 없이 양호한 결과를 보였다.

이와 같은 열처리 효과는 근본적으로 금속과 반도체의 일함수에 관련된 접촉특성에 관계되지만, 특히 BaTiO₃ 반도체의 경우는 니켈전극을 열처리하는 과정에서 니켈이 3가의 강산화성으로 작용하여 시편의 표면 흡착산소와 결합하여 Ni₂O₃로 되면서 흡착산소를 반대분극 시켜서 흡착산소에 의한 Schottky 구조의 정류성 접촉의 원인을 제거해 주는 것으로 분석된다.

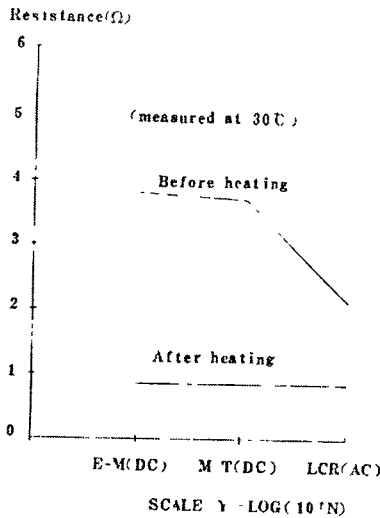


그림2 PTC 시편의 Ni전극 열처리 전과 후의 측정방식에 따른 저항 측정값의 차이

은(Ag) 전극의 경우는 Ag-paste를 사용하여 시편의 양면에 얇게 도포한 후 하소 처리하였다. 하소 온도에 대한 접촉특성을 확인하기 위하여 온도를 각각 300, 400, 500, 600°C로 조절하여 하소하였다. 400°C에서 처리한 은전극의 경우에서 접촉특성이 비교적 안정하고 접촉저항도 작은 값을 나타냈다. 그러나 각 온도에서 하소한 은 전극 시편의 저항은 실제 값보다 월등히 크게 나타났으며, 전압의존성도 크게 나타났다. 이와 같은 현상은 은 전극이 세라믹 시편에 대하여 non-ohmic contact를 이루며, 특히 세라믹 시편에 흡착된 산소원자의 분극 현상을 충분히 이끌어주지 못함으로 높은 계면저항을 내포하는 것으로 분석된다,

한편, 400°C에서 가장 낮은 저항 값을 나타낸 것은 Ag-paste 중에 함유된 유리질 및 미량의 Pb가 낮은 열처리 온도 때문에 일부 잔존하여 접촉특성에 영향을 주며, 금속 은 분말이 부착된 도포 막과 세라믹 계면에서 흡착산소의 분극상태가 400°C에서 접촉특성에 가장 유리한 조건을 형성함에 기인한다.

세라믹 시편의 PTC 특성을 통하여 은 전극에 대한 접촉특성을 비교 조사하기 위하여, 시편의 양면 전극을 각각 Ag/Ag, Ag/Ni, Ni/Ni 등으로 형성하여 R-T 특성을 측정하였다. Ag/Ag 시편의 양면 은 전극을 400°C와 700°C로 열처리한 경우는 그림3에서 R₁, R₂의 특성곡선과 같으며, Ag/Ni 시편의 은과 니켈 양면 전극을 400°C와 700°C로 열처리한 경우도 큰 차이가 없이 유사한 특성곡선으로 나타났다. 그러나 Ni/Ni 시편의 양면 니켈 전극을 300°C로 열처리한 경우는 그림3의 R₃ 특성곡선에서 보인 것과 같이 낮은 상온저항과 높은 피크저항 및 특성곡선의 형태와 PTC 효과 등에서 월등한 차이를 보이면서 우수한 특성을 나타냈다. PTC 소자의 경시변화 특성에서도 Ni 전극을 사용한 경우가 Ag 전극을 사용한 경우보다 훨씬 우수한 결과를 보이는 것은 PTC 소자의 경시변화 현상이 세라믹스 자체뿐만 아니라 전극의 접촉특성과도 밀접한 관계가 있음을 시사해 준다.

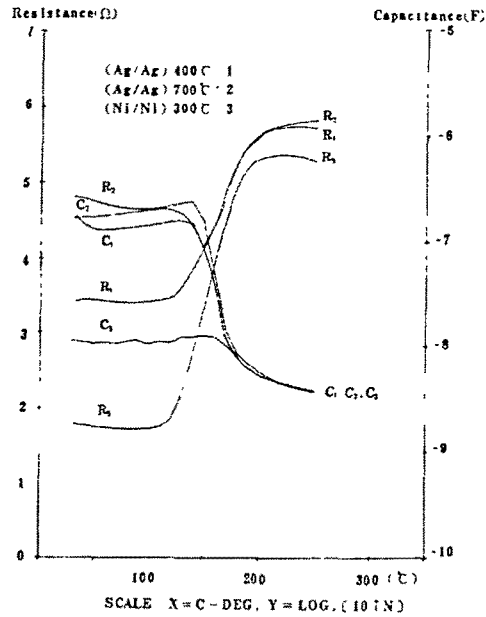


그림3. PTC 효과의 금속전극 물질과 처리 영향

3) 결정입계 전위장벽과 변태저항

잘 만들어진 PTC의 양호한 resistivity anomaly 비저항-온도 특성을 갖는, 평균 결정립 크기가 크고 작은 두 종류의 서로 다른 BaTiO₃계 PTC 세라믹을 일반적인 세라믹 공정을 이용하여 제조한 시편으로부터 결정립계 면에 형성된 전위장벽을 구하기 위하여, Sung-Gurl Cho 등이 제안한 C-V 관계식과 일부 변경시킨 R-T 관계식을 이용하여 얻은 전위장벽의 높이는 매우 유사한 값을 보이며, 타 연구자들에 의해 보고된 값과도 잘 일치한다고 보고되었다.⁹⁾ 관련 문헌에서 입계 전위장벽의 제안된 C-V 관계식은

$$(1/C^2 - 1/2C_0^2)^2 = 4(4\phi_b^2 + V^2)/(\epsilon A^2 q N_d) \quad \text{————— (1)}$$

이고, 여기서 ϕ_b : 전위장벽 높이, N_d : 도너농도, ϵ : 유전상수, A : 단면적, C 와 V 는 각각 정전용량과 전압이다.

위 식에서 $(1/C^2 - 1/2C_0^2)^2$ 과 V^2 의 plot 직선 기울기와 y축 절편으로부터 얻은 전위장벽 높이는 0.61V로써 Heywang의 0.55V, Suzuki 등이 보고한 0.78V(절연파괴전압)의 중간 값으로 매우 유사한 결과로 평가된다.

또한, 전위장벽과 온도로 표현된 PTC 입계저항은

$$R = (w/nqu) \cdot (kT/q\phi_b) \cdot \exp(q\phi_b/kT) \quad \text{————— (2)}$$

로 표현되며⁽¹⁰⁾, 여기서 w : 1/2 공핍층 폭, n : 전자농도, μ : 이동도, q : 전자 전하량, T : 절대온도, k : 볼츠만 상수, Φ_b : 전위장벽 높이 이다. 입계의 트랩밀도(N_s)를 적용하면 장벽높이 Φ_b 는

$$\Phi_b = q^2 N_s^2 / 8 \epsilon N_d \text{ ————— (3)}$$

이고, 상온범위에서 BaTiO₃의 유전율 값은 거의 일정함으로 Φ_b 를 상수로 취급하여 (2)의 저항 식 양변에 log를 취하면

$$\ln R = \ln(AT/\Phi_b) + q\Phi_b/kT \text{ ————— (4)}$$

이고, 샘플시편의 $\ln R : 1/T$ 관계곡선 기울기와 절편에서 얻은 상수 $A=0.001143$ 을 적용한 시편저항은

$$R = (0.001143T/\Phi_b) \cdot \exp(q\Phi_b/kT) \text{ ————— (5)}$$

로 표현되므로, 150°C의 저항 값이 1.24×10^7 인 경우 위 식으로부터 $\Phi_b=0.59V$ 이 얻어지며, (1)식으로부터 구한 0.61V에 매우 근접한 결과가 얻어진다. 같은 방법으로 R-T 관계식에서 130~180°C 구간에서 샘플1 (평균 성장결정립 ~30 μ m)의 전위장벽 높이는 $\Phi_{bi}=0.41\sim 0.67V$ 이고, 샘플2 (평균 성장억제결정립 ~17 μ m)는 $\Phi_{bi}=0.46\sim 0.76V$ 이다. (1)식의 C-V관계식은 동일구간에서 각각 $\Phi_{bi}=0.36\sim 0.69V$, $\Phi_{bi}=0.44\sim 0.80V$ 로써, 온도상승에 따라 증가하고, 그림1의 샘플1 및 2의 경우도 유사한 결과로 추정되어, 필자는 이미 구한 PTC 특성의 주파수의존성으로 전위장벽 추이의 분석접근을 시도한 결과를 차기에 발표할 예정이다.

4) PTC 효과와 정온발열

서미스터 소자가 회로에 사용되기 위해서는, Curie 점 이하의 저온(상온)에서는 저항 값이 부하저항에 비하여 매우 작아야 하며, 반대로 Curie 점 이상의 영역에서는 소자저항 값이 부하저항에 비하여 대단히 커서 회로의 과전류를 스스로 자기제어 될 수 있어야 한다. 이런 점에서 PTC 소자는 낮은 상온저항과 동시에 높은 고 저항의 저항변화 폭, 즉 PTC 점프 효과를 극대화시켜야 한다.

일반적으로 전기저항에 의한 발열 현상은 열에너지의 방산 정도에 따라서 결정되는 온도에서 열적 평형상태에 이르게 된다. 그러나 PTC thermistor의 경우는 내부저항에 전류가 흐르면 발열을 하고, 이 발열에너지에 의하여 자체의 온도상승이 이루어지면서 온도가 큐리점에 도달하고 계속 온도가 상승하면 저항의 변태적 상승으로 전류의 감소와 온도 하강이 일어나면서 결국 아래와 같은 반복사이클링 과정을 거치면서 일정한 온도에 도달하는 정온발열을 하게 되고, 열방산 정도에 따라서 전류의 변화와 함께 온도변화가 일어나지만 큐리점 근처의 어느 지점에 도달하여 머물게 되며 저항과 전류는 barrier height 에 상관된 지배를 받는다.

〈자기제어 정온발열/소자회로기능 순환 사이클〉

인가전류 → 저항발열 → 온도상승 → 전위장벽증가 → 저항증가 → 전류감소 → 발열량감소 → 온도하강 → 전위장벽감소 → 저항감소 → 전류증가 → 온도상승 → 반복사이클링과정의 온도증감 댐핑 → 진폭감소 → 자기제어기능 → 정온발열 현상

또한, PTC 효과 증대를 위한 미세다공성 세라믹은 다공 분포가 주로 입계 면적 증가와 산소흡착량의 증대로 특성개선 효과가 큼이 확인되었고,⁽¹¹⁾ 저항성접촉을 위한 인듐(In), 갈륨(Ga), 니켈(Ni) 등의 금속분말을 시료에 혼합하는 경우 금속분말이 존재하지 않는 intragrain boundary (GB1)의 PTC 증대 효과와 금속분말이 존재하는 intergrain boundary (GB2)의 ohmic contact 증대 효과는 궁극적으로 세라믹 PTC 점프 상승의 시너지효과를 제공해 주며, 10% 인듐 혼합과 30% 기공을 분포에서 가장 큰 PTCR 효과가 있음이 보고된 바 있다.

5) 기능성 온열부츠 용 PTC 특성

혹한 지역이나 특정 냉동시설 및 냉각장소, 지하공간의 장시간 체류 또는 작업환경 극복에 필요한 적정체온 유지를 위하여 상체와 하체의 몸 전체를 통하여 발열 보온시키는 방법보다 오히려 물리적 기능이 이미 잘 알려져 있는 직립 인체에서 가장 아래 부분의 신체 조직인 발바닥을 통하여 외부로부터 적절한 발열가온을 시킴으로써 최소의 에너지를 사용하여 체내의 효과적인 혈액순환을 돕고 그에 따른 전체적인 체온유지 기능을 구현하는 특수기능의 탐사기능성 발열 부츠의 설계조건과 기능적 특징을 최대한 제고할 수 있는 보건 및 의료 보조용 최첨단 세라믹 반도체 온열부츠 설계 제작용 PTC 서미스터의 특성과 제조방법을 제안하였다.

외부에너지에 의해 발열하여 온도를 스스로 컨트롤하면서 일정한 온도를 유지하는 기능 즉, 자기 제어 정온발열 기능을 적용한 頭寒足熱 원리를 적용하여 직립 인간의 생리적 순기능으로 혈액순환 촉진작용을 유발하여 이를 이용한 에너지 전달체계를 순리적으로 강화시키고, Sb doped BaTiO₃ 바탕 물질의 원적외선방사 PTC 서미스터로부터 인체 내에 흔히 누적된 노폐물을 발한작용으로 배출시켜서 피로의 원인을 효과적으로 제거시킴으로써 일상적인 피로회복 및 체온유지의 복합기능 제공과 함께 물리치료 효과 실현에 적합한 온열의료보조기 용 온열부츠를 설계 제조하는데 필수적인 소재부품을 개발한다.

여기서 Ba(Sb)TiO₃의 큐리온도를 BT의 큐리온도인 120℃로부터 고온으로 이동시키려면 Pb²⁺를 첨가하며, (Ba_y · Pb_{1-y})(Sb)TiO₃ 구조의 분자식으로 표현된다. 또한, 120℃ 보다 저온으로 큐리 점을 이동시키기 위해서는 Sn⁴⁺ 또는 Sr²⁺과 같은 금속 첨가물을 첨가하여 Ba 또는 Ti와 치환시켜 얻는다. 따라서 적정량의 Sn을 첨가하여 온열부츠 설계에 요구되는 적정 Tc 50℃ 전후의 PTC는 Ba(Sb)(Ti_x · Sn_{1-x})O₃의 분자식을 만족하는 시료를 혼합하여, 앞에서 언급한 시편제조 및 진극형성의 프로세스를 적용해서 그림4와 같은 특성의 PTC를 설계 제작한 후, 탐사기능성 온열부츠 개발에 활용하였다.

그 결과, 온열부츠 내부의 완충용 면섬유로 인하여 열 저항이 발생함으로 발열체와 접촉하는 발바닥의 전달온도는 적어도 5~10℃ 정도가 낮아짐으로, 온열부츠 설계 시 완충섬유와 PTC 세라믹 발열체의 조건 즉, 완충섬유의 종류와 두께, 세라믹 발열체의 열용량, 부츠재료의 열절연성, 전원전압(배

터리사용 유무) 등의 조건 상관성이 검토되어야 한다. 이때 열 저항으로 인한 온도차에 해당하는 에너지는 내부에 축적됨으로 크게 문제되지 않으나, 사용자가 느끼는 관점에서 볼 때 감온기호정도에 따라서 발열체의 온도설정은 매우 중요하게 작용된다. 하지만, 목적하는 건식 온열부츠의 작용과 특성은 만족되었다.

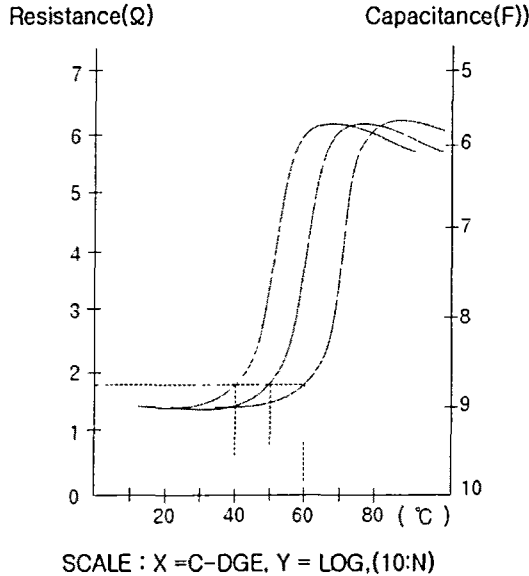


그림4. 건식 온열부츠 설계를 위한 PTC 특성

4. 결 론

세라믹 PTCR 서미스터 소자의 응용회로부품 화에는 금속전극과 리드선의 부착, 캡슐포장 또는 패키징 등의 공정이 필수적으로 요구된다. 여기서 PTC 저항기의 전극재료를 잘못 선정하면, 전극 저항이 소자의 벌크저항보다 훨씬 커져서 소자의 저 저항 특성을 잃게 된다. 따라서 전극의 접촉저항은 벌크저항에 비하여 무시될 수 있을 정도로 작은 전극이 요구되며, 인듐(In), 인듐-갈륨(In-Ga) 합금과 같이 일함수가 매우 작은 금속이 아니면 양질의 저항성접촉을 얻기가 쉽지 않다. 그런데, 인듐과 인듐갈륨 등은 리드선의 부착이 어렵고, wetting 상태의 변화 가능성 때문에 실용성이 매우 낮다. 그러므로 상용 제품에는 니켈도금 또는 니켈페이스트 전극, Al/Ag 증착전극, 인듐 또는 아연 함유 실버페이스트 전극 등이 사용된다.

본 연구에서는 PTC thermistor 제작과 그의 금속전극에 대하여 Ag와 Ni 전극을 형성하여 고찰한 결과, 그림2 및 3과 같이 Ni 전극이 Ag 에 비하여 접촉상태가 월등히 우수함을 확인하였고, 금속전극과 변태저항의 관계 및 전위장벽의 형성과, 결정입계 전위장벽과 변태저항의 관계에서 PTC의 resistivity

anomaly 현상이 바탕물질인 BT의 강유전성과 전이온도 특성에 관련하며 R-T 및 C-V 관계식으로부터 유도된 성장결정립의 경우 얻어진 전위장벽의 높이는 각각 0.41~0.67V 및 0.36~0.69V이며, 큐리 점 근처의 급격한 resistivity anomaly 현상이 전류-온도 순환 사이클로부터 자기제어 가능한 정온발열 작용을 제공하고, 그 결과의 응용에서 탐사기능과 같은 특수목적의 온열부츠 제작에 필요한 PTC 특성의 큐리 점 이동을 통하여 Tc 50°C 내외의 PTC가 인체의 온열기능에 적합함을 확인하였고, PTC의 적외선방사 및 정온발열 기능 등이 Well-being 시대에 걸 맞는 건강용품 및 의료보조용 기구 등의 설계 제작에 요구되는 주요 기능성 부품소재이며, 그의 응용개발 가능성과 긴요함을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 “2005년 13차 산학연컨소시엄센터의 지원으로 이루어졌음”을 밝히며, 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram Soc.*, 47(10), 484-490, 1964
- [2] 이희승, "습식 직접합성법에 의한 BaTiO₃의 합성과 PTCR 소자에 관한 연구", 석사학위 논문, 1985. 12.
- [3] 강기성, "(Ba Pb)TiO₃ 세라믹 반도체의 큐리점 이동에 관한 연구", 석사학위논문, 1987. 12.
- [4] 정현생 외 3, "PTC 소자를 이용한 세라믹 히타의 개발 연구", 연구보고서, 한국동력자원연구소, 1989. 7
- [5] 이영근, 조성걸, "PTC 세라믹 입계의 전위장벽 측정", *J. of the Korean Ceramic Society*, Vol. 38, NO. 7, pp 639-642, 2001.
- [6] 소대화, "Ba(Sb)TiO₃ 세라믹 반도체의 PTCR 효과에 미치는 접촉전극의 특성" *J. of Industrial Technology Institute*, Vol. 5. pp151~163. 1986
- [7] S. M. Sze, "Semiconductor Devices Physics and Tecnology", John Wiley & Sons, 2nd edition, pp 225-236, 2002
- [8] 박철우, 조 경우, 이희영, 이재열, "반도성 PTC BaTiO₃ 세라믹에서 전극의 접촉 저항 및 퇴화", *J. of the Korean Ceramic Society*, Vol. 33, No. 11, pp 1231-1236, 1996
- [9] K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, "Capacitance vs Voltage Characteristics of ZnO Varistors", *J. Appl. Phys.*, 50(6), 4475-4476, 1979.
- [10] G.H.Jongker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate", *Solid-State Electronics*, 7, 895- 903, 1964
- [11] 이병하, "자동차용 저저항 PTC서미스터 세라믹 개발", 한국과학재단연구보고서, pp12~15, 1998.
- [12] 소대화, 임병재, "세라믹 PTC 서미스터의 입계장벽과 정온발열 기능의 상관성" 한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집, pp240~241, 2005. 11.