

[BaTiO₃]_{0.9} + [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1}의 Dielectric Properties 및 Temperature Characteristics에 미치는 Bi₂O₃의 영향

이병하 · 이경희 · 윤영호* · 손상철* · 유광수**

명지대학교 무기재료공학과

*삼화콘덴서 공업(주)

**한국과학기술원 광전세라믹스연구실

(1992년 4월 27일 접수)

Effect of Bi₂O₃ on Dielectric Properties and Temperature Characteristics of [BaTiO₃]_{0.9} + [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1}

Byung-Ha Lee, Kyung-Hee Lee, Young-Ho Yun*, Sang-Chul Son* and Kwang Soo Yoo**

Dept. of Inorg. Mat. Eng., Myongji Univ.

*Sam Hwa Capacitor Co., Ltd.

**Division of Ceramics, KIST

(Received April 27, 1992)

요 약

본 실험에서는 여러가지 첨가제중 BaTiO₃의 온도특성, 미세구조, 주파수특성, 유전특성, 비파괴전압강도 등에 영향을 미치는 Bi₂O₃의 첨가량을 변화시키면서 BaTiO₃의 유전특성 및 온도특성의 변화에 대하여 규명하는데 목적이 있다. 출발물질로는 [BaTiO₃]_{0.9} + [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1}의 조성에 Bi₂O₃를 1.0 wt%~3.0 wt%까지 0.5 wt%씩 첨가량을 변화시켰으며, 그 결과 Doping량의 증가에 따라 Dielectric Const. Break Down Voltage, Insulation Resistance가 증가하는 경향을 나타내었으며 공진점이 고주파 영역에서 저주파 영역으로 변화되었고 온도특성은 -25°C 와 +85°C 에서의 용량변화율이 대칭적으로 변화되었다. [BaTiO₃]_{0.9} + [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1}에 Bi₂O₃를 Doping하여 유전특성을 향상시키면서도 Temp.Characteristics의 조정이 가능한 것을 알 수 있었으므로, Bi₂O₃의 새로운 기능으로서 Temp.Characteristics의 조정제로 활용할 수 있다고 생각된다.

ABSTRACT

Widely used dielectrics, barium titanate was promising material for ceramic capacitor. It was produced by specific formulation with various dopants - La₂O₃, ZrO₂, SnO₂, CaZrO₃, CaTiO₃, CaSnO₃, Bi₂O₃, and etc. - according to demanded properties of capacitor. In this study, we would examine the study of dielectric properties and temperature characteristics (T.C.) with the amount of Bi₂O₃. The sample was prepared with [BaTiO₃]_{0.9} + [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1} and Bi₂O₃ varied from 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 to 3.0 wt%. After milling and mixing for 15 hrs, each sample was dried and then pressed at 700 kg/cm² into pellets. Pellets were fired at 1310°C, for 3 hrs in air. As the result of measurements, dielectric constant, break down voltage, and insulation resistance were increased with the amount of Bi₂O₃, and the resonant frequency was shifted from high frequency to low frequency range. In the case of temperature characteristics, capacitance change rate was symmetrically changed at -25°C and +85°C respectively. Therefore, it is recognized that the temperature characteristics can be moderated with doping Bi₂O₃ in our study.

1. 서 론

BaTiO₃는 1942년 미·소·일에서 개발되어 Capaci-

tor용 유전체 재료로서 현재까지도 널리 사용되어지고 있으며, 각종 기기의 발달로 이에 소요되는 전자부품도 다종, 소형화 및 전문화, 세분화됨에 따라 Capacitor도

그 특성을 개선하기 위하여 많은 연구가 진행되어지고 있다.

그 중 BaTiO₃에 여러가지 Dopant들을 첨가하여 그에 따른 영향에 대하여 많은 연구가 발표되어지고 있으며, 지금까지 보고된 Bi₂O₃를 Dopant로 사용한 논문의 대부분은 순수 BaTiO₃에 Bi₂O₃를 첨가하여 첨가량에 따른 소결특성 및 유전특성에 대한 고찰이었다^{1,2,4,5,7-9)}.

순수 BaTiO₃에 Bi₂O₃를 첨가한 경우 소결특성은 첨가량이 증가함에 따라 Bi₂O₃가 저융점이기 때문에 소결 point가 낮아지는 경향을 가지며 동일한 소결 point에서는 첨가량에 따라 grain size가 증가되고 surface에서 glass질이 관찰되는 것으로 보고되고 있으며, 유전상수는 첨가량의 증가에 따라 증가하고 유전손실은 거의 변화가 없는 것으로 보고되었다.

그러나 본 연구는 [BaTiO₃]_{0.9}+ [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1}에 첨가된 Bi₂O₃가 Bi₂(ZrO₃)₃, Bi₂(TiO₃)₃, Bi₂(SnO₃)₃ 등의 3종의 복합산화물형태로 Grain boundary에서 L상(저유전율)으로 존재하는데, 출발물질인 BaTiO₃나 Ba(SnTi)O₃ 등의 H상(고유전율)과 열팽창계수가 다르기 때문에 L상으로부터 H상으로 기계적 변위가 가해져 온도특성이 평탄하게 된다는 岡崎清의 이론을¹²⁾ 토대로 하였으며 순수 BaTiO₃가 아닌 [BaTiO₃]_{0.9}+ [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1}의 복합 Formulation에 Bi₂O₃를 첨가하여 Capacitor의 내전압 강도의 척도인 Break Down Voltage, Insulation Resistance와 Dielectric Properties(Dielectric Constant, Dissipation factor)를 저하시키지 않으면서 Temperature Characteristics를 조정하는 것을 목적으로 하였다.

그리고 Bi₂O₃의 첨가량을 1.0 wt%~3.0 wt%까지 0.5 wt%씩 변화시키면서 실험한 것으로 첨가량의 증가에 따른 Grain Size, Grain Shape 등의 미세구조의 변화, Bi₂O₃의 존재 및 주파수 특성의 변화에 대해서 살펴 보았다. 또한 미세구조와 온도특성, 유전상수의 관계도 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

출발물질인 BaTiO₃, BaZrO₃, ZrO₂, La₂O₃, SnO₂는 각각 미국의 TAM사, FERRO사, 프랑스의 ROHNE-POULENC사, 독일의 GOLD SCHMIDT사, Bi₂O₃는 미국 FERRO사의 제품을 사용하였으며 Table 1에 나타내었다. 또한 Binder로는 일본 KURARAY사의 P.V.A. 205를 10% 수용액으로 하여 2 wt% 첨가하였다.

2.2. 시편의 제조

출발물질([BaTiO₃]_{0.9}, [BaZrO₃]_{0.03}, [ZrO₂]_{0.03}, [La₂O₃]_{0.01}, [SnO₂]_{0.03})에 Bi₂O₃를 1.0 wt%, 1.5 wt%, 2.0 wt%, 2.5 wt%, 3.0 wt%씩 각각 첨가하고 P.V.A. 205를 2 wt% 투입하여 16 hrs 동안 Milling & Mixing한 후 Slurry 상태의 시료를 Dry Oven에서 24 hrs 동안 100°C로 건조하였으며 건조된 시료를 20분 동안 Rod Milling한 후 Sieving하여 직경 11.0 mm, 두께 0.8 mm의 Disk로 700 kg/cm²의 압력으로 성형하였다 소결은 공기중에서 120 °C/h로 승온시켜 1310°C에서 3시간 유지하여 시편을 제조하였다

2.3. 측정 및 분석

제조된 시편에 Ag 60%의 Silver Paste를 이용하여 Silver Plating한 후 온도특성은 4274A LCR Meter, 4210A TEST Chamber System으로, Dielectric Constant와 Dissipation factor는 4278A LCR Meter로, Insulation Resistance는 High Resistance Meter 4329A로, Break Down Voltage는 DC Puncture Tester HPT-D3005로, 주파수 특성은 Impedance Gain-Phase Analyzer 4194A로 측정하였으며, Microstructure는 SEM(JOEL)으로 촬영하였다.

온도특성은 1 KHz에서 -25°C ~ +85°C 까지 온도를 변화시키면서 Capacitance Change Rate를 구하였으며,

Table 1. Characteristics of Starting Materials

Starting Materials	Chem. Formula	Manufacture Co.
Barium Titanate	BaTiO ₃	TAM Ceramics Ins.
Lanthanum Trioxide	La ₂ O ₃	ROHNE-POULENC Chem. LTD.
Zirconium Dioxide	ZrO ₂	TAM Ceramics Ins.
Bismuth Trioxide	Bi ₂ O ₃	FERRO Corporation
Barium Zirconate	BaZrO ₃	TAM Ceramics Ins.
Stannic Oxide	SnO ₂	Gold Schmidt Ins.

Dielectric Constant, Dissipation Factor는 1 KHz에서 25 °C 의 조건으로 행하였고, Insulation Resistance, Break Down Voltage는 25°C 에서 DC전압으로, Frequency Characteristics는 25°C 에서 주파수를 100 Hz에서 40 MHz로 변화시키면서 측정한 후 Dielectric Properties, Temperature Characteristics, frequency Characteristics, Microstructure의 변화에 대하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조와 제반특성

Fig. 1은 [BaTiO₃]_{0.9}+ [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1}의 조성에 Bi₂O₃를 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 wt%씩 첨가하여 Bi₂O₃의 첨가량에 따른 Grain Size 및 Shape의 변화를 시료의 표면을 SEM 촬영하여 관찰한 결과이다.

Grain Size는 약 2.5 μm에서 0.3 μm로 점차적으로 감

소하는 경향을 나타내며 Grain Shape는 균일화되는 경향을 띄고 있으며, 2.0 wt%부터는 Grain Size가 1 μm 이하이다.

Bussem과 Miller에 따르면 1 μm 이하의 Fine Grain 들은 매우 큰 Stress를 받아 이러한 Stress가 Polarization의 반전에 영향을 미치게 되어 Stress와 Domain Configuration 사이의 상호작용으로 Curie point 이하의 온도에서 Loss가 감소된다고 하였으며, 또한 Grain Size가 1 μm 이하일 때 Twinning이 어려워 Aging Rate가 감소된다고 하였으므로 2.0 wt% 이상의 첨가시 Aging Rate의 감소가 기대된다고 하였다¹⁵⁾.

Bi₂O₃ 첨가량의 증가에 따라 Grain Size가 감소하는 것에 대해서는 추후 계속해서 연구할 예정이다.

3.2. Distribution of Bi₂O₃

Fig. 2는 출발물질에 첨가된 Bi₂O₃가 어느 부위에 분

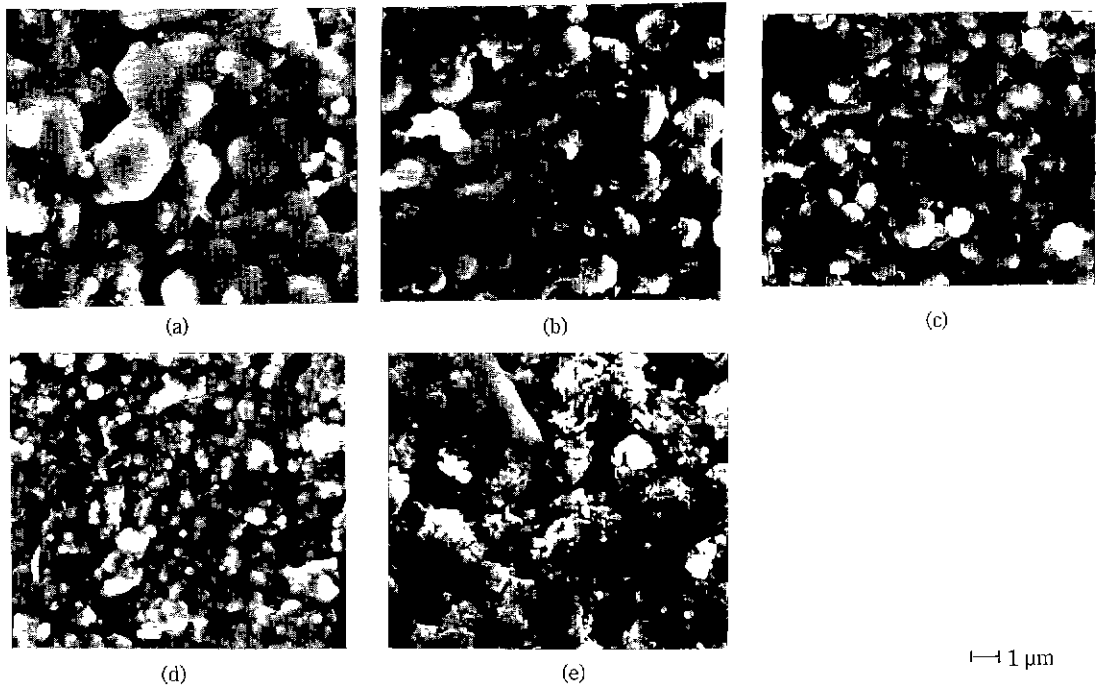


Fig. 1. SEM micro photographs with Bi₂O₃ doped [BaTiO₃]_{0.9}+ [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1} (A) 1.0 (B) 1.5 (C) 2.0 (D) 2.5 (E) 3.0(wt%).

- (A) Bi₂O₃ 1.0 wt% doped [BaTiO₃]_{0.9}+ [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1}
- (B) Bi₂O₃ 1.5 wt% doped [BaTiO₃]_{0.9}+ [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1}
- (C) Bi₂O₃ 2.0 wt% doped [BaTiO₃]_{0.9}+ [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1}
- (D) Bi₂O₃ 2.5 wt% doped [BaTiO₃]_{0.9}+ [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1}
- (E) Bi₂O₃ 3.0 wt% doped [BaTiO₃]_{0.9}+ [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1}

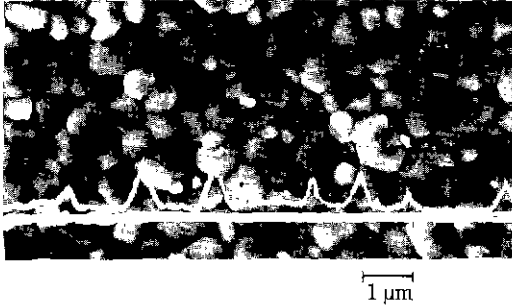


Fig. 2. Contrast of Bi_2O_3 constant in grainboundary (at Bi_2O_3 1.5 wt%).

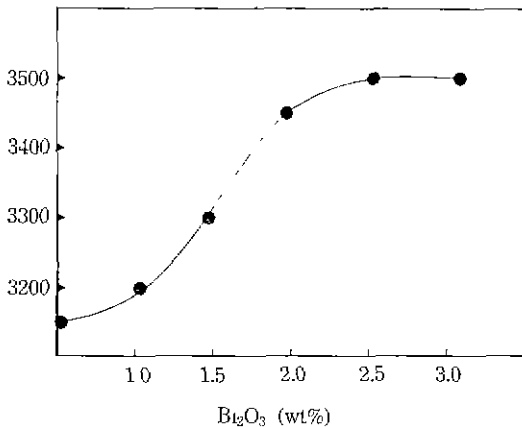


Fig. 3. Change of dielectric constant with Bi_2O_3 doped $[\text{BaTiO}_3]_{0.9} + [\text{BaZrO}_3, \text{SnO}_2, \text{La}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2]_{0.1}$.

포하는가를 알기 위해 EDS-SEM Rink System으로 Line Scanning 분석한 것으로 Bi_2O_3 의 Peak가 Grain 내부에는 매우 작게 나타나지만 Grain과 Grain 사이인 Grainboundary에서 높게 검출되므로, Bi_2O_3 는 Grainboundary에 대부분 존재하고 있다.

본 연구에서 사용한 BaTiO_3 는 1400°C 에서 Calcine한 것이므로 Bi_2O_3 는 출발물질에 첨가되어 그 첨가비에 따라 $\text{Bi}_2(\text{TiO}_3)_3$, $\text{Bi}_2(\text{ZrO}_3)_3$, $\text{Bi}_2(\text{SnO}_3)_3$ 등의 상으로 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 의 저온에서 고상반응의 수축이 시작되어 Grainboundary에 존재한다는 岡崎清의 이론과 부합된다^{13,14)}.

3.3. Change of dielectric properties with Bi_2O_3 doped

Fig. 3은 출발물질인 $[\text{BaTiO}_3]_{0.9} + [\text{BaZrO}_3, \text{SnO}_2, \text{La}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2]_{0.1}$ 의 조성에 Bi_2O_3 의 첨가량을 증가시키에 따른 Dielectric Constant의 변화를 나타낸 것이다.

Bi_2O_3 량이 증가됨에 따라 1.0 wt%~2.0 wt%까지는 급

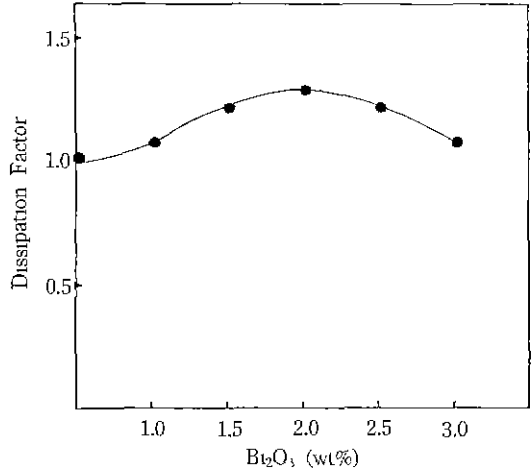


Fig. 4. Change of dissipation factor with Bi_2O_3 doped $[\text{BaTiO}_3]_{0.9} + [\text{BaZrO}_3, \text{SnO}_2, \text{La}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2]_{0.1}$.

격히 증가하다가 2.5 wt%~3.0 wt%에서는 증가하는 폭이 완만해짐을 알 수 있다.

그러므로 2.5 wt% 이상에서는 Dielectric Constant의 변화가 매우 작아지기 때문에 3.0 wt% 이상의 첨가는 그 효과가 작을 것으로 생각된다.

2.5 wt%부터 Dielectric Constant의 증가하는 폭이 작아지는 것은 Fig. 1의 Microstructure에서 보이는 바와 같이 2.5 wt%~3.0 wt%에서는 Grain Size가 $0.3 \mu\text{m}$ 이하이므로 “ $1.0 \mu\text{m}$ 이하의 크기로 Grain Size가 작아질 때 Dielectric Constant는 급격히 증가하다가 Grain Size가 $0.3 \mu\text{m}$ 이하의 작은 Grain이 되면 Dielectric Constant는 거의 증가하지 않는다.”는 Miller의 이론에 부합된다.

3.4. Change of dissipation factor with Bi_2O_3 doped

Fig. 4는 출발물질인 $[\text{BaTiO}_3]_{0.9} + [\text{BaZrO}_3, \text{SnO}_2, \text{La}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2]_{0.1}$ 의 조성에 Bi_2O_3 의 첨가량을 1.0 wt%~3.0 wt%까지 증가시키면서 Dissipation factor의 변화를 나타낸 것이다.

첨가량이 증가함에 따라 1.0 wt%~2.0 wt%까지는 증가하다가 2.0 wt%를 변곡점으로 하여 2.0 wt%~3.0 wt%에서는 감소하는 경향을 나타내지만, 전반적인 변화폭이 매우 작은 것을 볼 때 Bi_2O_3 의 첨가에 따른 dissipation factor의 변화가 거의 없다는 것을 알 수 있다.

3.5. Change of insulation resistance with Bi_2O_3 doped

Fig. 5는 출발물질에 Bi_2O_3 의 첨가량을 1.0 wt%~3.0

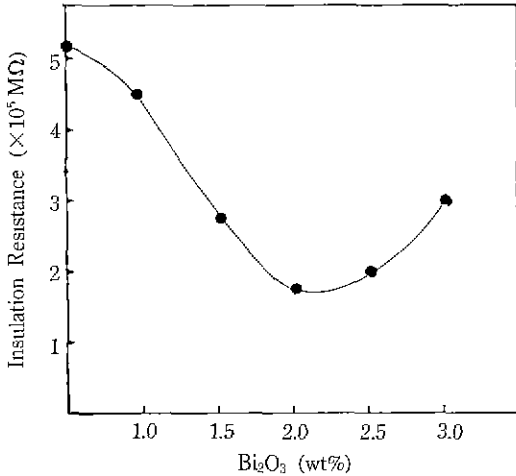


Fig. 5. Change of insulation resistance with Bi₂O₃ doped [BaTiO₃]_{0.9}+ [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1}.

wt%까지 증가시키면서 Insulation Resistance의 변화를 나타낸 것이다.

첨가량이 1.0 wt%~2.0 wt%까지는 Insulation Resistance가 감소하는 경향을 보이다가 2.0 wt%를 변곡점으로 하여 3.0 wt%까지는 증가하는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 2에서 보이는 바와 같이 Bi₂O₃는 복합산화물의 형태로 Grainboundary에서 L상으로 존재하고 있으며, 그 첨가량이 2.0 wt% 이상에서는 Grain 주위의 Liquid Phase가 많아졌는데 상온에서의 I.R.이 증가되는 것은 입계층의 저항증대에서 기인된다는 岡崎清의 이론에 부합된다⁶⁾.

3.6. Change of breakdown strength with Bi₂O₃ doped

Fig. 6은 출발물질인 [BaTiO₃]_{0.9}+ [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1}의 조성에 Bi₂O₃의 첨가량을 1.0 wt%~3.0 wt%까지 증가시키면서 Breakdown strength의 변화를 나타낸 것이다.

Bi₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 Breakdown strength도 지속적인 증가의 추세를 나타내고 있는데 이것은 출발물질에 Bi₂O₃가 첨가되면서 비파괴전압강도가 상승함을 알 수 있다.

또한 Fig. 1의 Microstructure에서 보이는 바와 같이 첨가량이 증가함에 따라 Grain Size 및 Pore의 크기와 수가 작아지고 균일화되고 있는데 Pore의 크기와 수가 작아지는 경향이 Breakdown strength의 증가에 관계되는 것으로 판단된다.

이것은 유전체내에 Pore가 있을 때 이 Pore가 국부

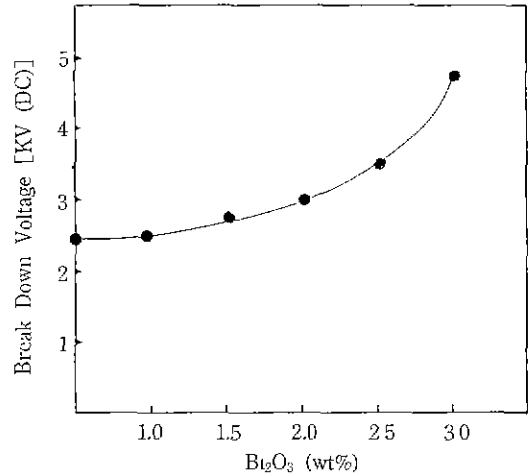


Fig. 6. Change of breakdown strength with Bi₂O₃ doped [BaTiO₃]_{0.9}+ [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1}.

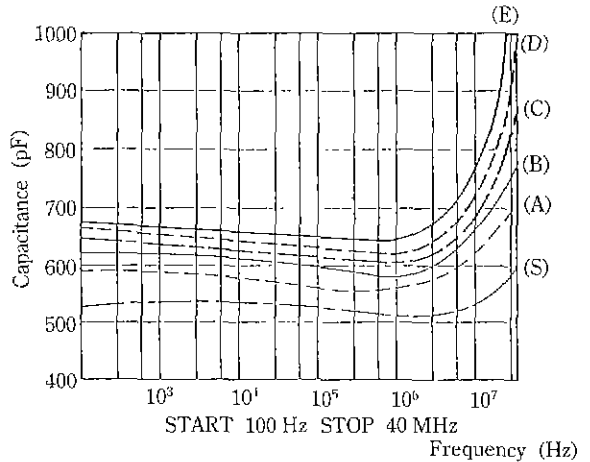


Fig. 7. Change of frequency characteristics (capacitance) with Bi₂O₃ doped [BaTiO₃]_{0.9}+ [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1}. (S) 0.0 (A) 1.0 (B) 1.5 (C) 2.0 (D) 2.5 (E) 3.0 (wt%)

적으로 파괴를 일으키면 그 부분의 전도도가 커져서 전속이 집중되어 Breakdown strength가 저하되기 때문에 B.D.V.는 Pore의 수가 작아질수록 증가한다는 岡崎清의 이론에 부합된다³⁾.

3.7. Change of frequency characteristics (capacitance) with Bi₂O₃ doped

Fig. 7은 출발물질에 Bi₂O₃의 첨가량을 증가시킬 때 Frequency를 100 Hz에서 40 MHz의 고주파 영역으로

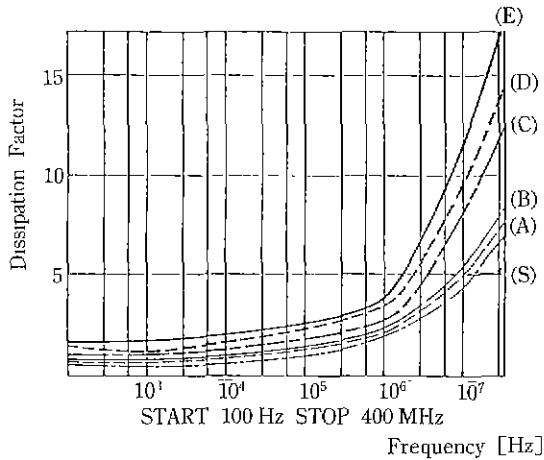


Fig. 8. Change of frequency characteristics (dissipation factor) with Bi_2O_3 doped $[\text{BaTiO}_3]_{0.9} + [\text{BaZrO}_3, \text{SnO}_2, \text{La}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2]_{0.1}$. (S) 0.0 (A) 1.0 (B) 1.5 (C) 2.0 (D) 2.5 (E) 3.0 (wt%)

변화시키면서 Capacitance의 변화를 측정할 것이다.

(S)는 출발물질에 Bi_2O_3 를 첨가하지 않은 것이고 (A)~(E)는 출발물질에 Bi_2O_3 를 1.0 wt%~3.0 wt%까지 첨가한 것이다.

출발물질에 Bi_2O_3 의 첨가량이 증가됨에 따른 주파수 특성을 보면 전반적으로 Capacitance의 공진점은 40 MHz 이상의 고주파 영역에 존재하지만 그 경향을 분석해 볼 때 공진점이 고주파 영역에서 저주파 영역으로 이동되어감을 알 수 있다.

이 결과는 Fig. 1에서 첨가량이 증가함에 따라 Pore가 감소하며 치밀화되는데 Capacitance의 주파수 특성은 자기의 소결상태에 따라 차이가 크기 때문인 것으로 생각된다¹⁰⁾.

3.8. Change of frequency characteristics(dissipation factor) with Bi_2O_3 doped

Fig. 8은 출발물질에 Bi_2O_3 의 첨가량을 증가시킬 때 Frequency를 100 Hz에서 40 MHz의 고주파 영역으로 변화시키면서 Dissipation Factor의 변화를 측정할 것이다.

(S)는 출발물질에 Bi_2O_3 를 첨가하지 않은 것이고 (A)~(E)는 출발물질에 Bi_2O_3 를 1.0 wt%~3.0 wt%까지 첨가한 것이다.

출발물질에 Bi_2O_3 를 첨가하는 양이 증가됨에 따라 Dissipation Factor의 공진점은 40 MHz 이상의 고주파 영

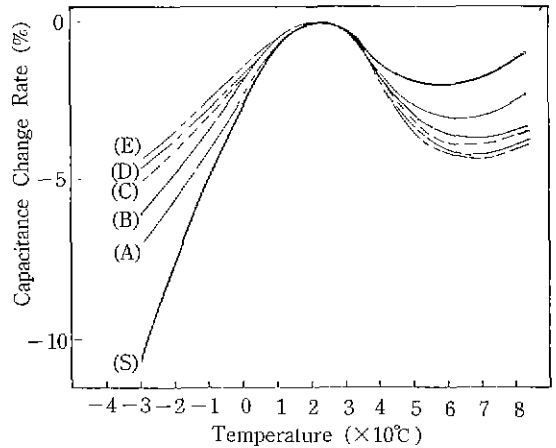


Fig. 9. Change of temperature characteristics with Bi_2O_3 doped $[\text{BaTiO}_3]_{0.9} + [\text{BaZrO}_3, \text{SnO}_2, \text{La}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2]_{0.1}$. (S) 0.0 (A) 1.0 (B) 1.5 (C) 2.0 (D) 2.5 (E) 3.0 (wt%)

역에 존재하며 그 경향은 고주파 영역에서 저주파 영역으로 이동되어 가는데 그 이유는 결과 및 고찰 3.7과 같은 것으로 생각된다¹⁰⁾.

3.9. Change of temperature characteristics with Bi_2O_3 doped

Fig. 9는 출발물질에 Bi_2O_3 의 첨가량을 증가시키며 따라 -30°C 에서 $+85^\circ\text{C}$ 까지 온도를 변화시키면서 20°C 를 Reference Temperature로 하여 Capacitance의 변화율을 측정할 것이다.

Bi_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 Capacitance Change Rate(%)가 -30°C 에서는 Positive쪽으로 이동하여, $+85^\circ\text{C}$ 에서는 -35°C 와는 거의 대칭적으로 Negative쪽으로 이동해 감을 알 수 있으며, 전체적인 Change Rate(%)의 Range로 볼 때 출발물질에 비해 Temperature Char.가 안정되어 있다. 그리고 Bi_2O_3 를 3.0 wt% 첨가한 것은 Change Rate가 6% 정도 작아졌음을 알 수 있다.

이것은 첨가된 Bi_2O_3 가 출발물질보다 저온에서 고상 반응이 시작되어 $1300^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ 에서 액상으로 용융되어 H상을 덮었다가 냉각과정에서 고화되면서 H상과 L상의 팽창계수의 차이에 의해 한방향이든 3차원적이든 L상으로부터 H상으로 Stress가 가해지기 때문에 Bi_2O_3 의 첨가량에 따라 온도특성이 평탄화되는 것으로 생각된다^{11,12)}.

4. 결 론

본 실험은 [BaTiO₃]_{0.9}+ [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1}의 조성에 Bi₂O₃를 Doping시키면서 Temperature Characteristics, Dielectric Properties, Break Down Voltage, Insulation Resistance, Frequency Char.(Capacitance, D. F.)의 변화와 그 관계에 대하여 연구한 것이다.

출발물질인 [BaTiO₃]_{0.9}+ [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1} 조성에 Bi₂O₃의 첨가량을 1.0 wt%에서 3.0 wt%까지 5 wt%씩 첨가량을 증가시키면서 1310°C 에서 3시간 소성 한 후 제반 물성을 측정하여 그 결과를 분석한 것이다.

1) Dielectric Constant는 Doping양이 증가함에 따라 그 값이 증가하는 경향을 나타내지만 Dissipation Factor는 거의 변화가 없다.

2) Break Down Voltage는 Doping양이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있으나 Grain Size는 감소함을 알 수 있다.

3) Insulation Resistance는 Doping양이 증가함에 따라 감소하는 경향을 가지면서 2.0 wt%를 변곡점으로 증가하는 경향을 나타낸다.

4) Temperature Char.의 변화로는 Curie Temp.의 이동은 없고, -25°C 에서 1 wt%~1.5 wt% 첨가시 Capacitance Change Rate(%)가 큰 쪽으로 감소하고 2.0 wt %부터는 Capacitance Change Rate(%)가 작은 쪽으로 감소되었으며 +85°C 에서는 -25°C 에 비해 1/2 정도의 작은 쪽으로 Capacitance Change Rate(%)가 증가하는 경향을 보인다.

5) Frequency Char.은 Doping량의 증가에 따라 공진점이 고주파 영역에서 저주파 영역으로 변화되는 경향을 보인다.

6) Doping된 Bi₂O₃는 Grain과 Grain 사이(Grainboundary)에서 L상의 복합산화물로 존재하고 있다.

이상에서 [BaTiO₃]_{0.9}+ [BaZrO₃, SnO₂, La₂O₃, ZrO₂]_{0.1}의 조성에 Bi₂O₃를 1.0 wt%~3.0 wt% 첨가하여 Break Down Voltage, Insulation Resistance는 저하되지 않고 Dielectric Constant를 향상시킬 수 있었으며 이때 Temperature Char.은 Change Rate(%)가 -35°C 에 비해 +

85°C 에서는 작은 쪽으로 변화되므로 Bi₂O₃는 -35°C 에서의 Temp. Char. 조정제로서 활용이 가능한 것을 알 수 있다

REFERENCES

1. Shoichiro Nomura, "Ceramics for Microwave Dielectric Resonator," *Ferroelectrics*, **49**, 61-70 (1983).
2. J. Daniel and K.H Hardtl, "Electrical Conductivity at High Temperature of Doner Doped Barium Titanate Ceramics," *Philips Res Rep.*, **31**(6), 487 (1976).
3. 岡崎清, 3版, "セラミク誘電體工學(Cearamic Engineering for Dielectrics)," 298-303 (1983).
4. R.M. Mckinney. U.S.P. 2193563.
5. Y. Matsuo et al., "Semiconducting BaTiO₃ with Additions of Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂," *Amer. Ceram. Bull.*, **47**(3), 292-297 (1968).
6. 岡崎清, 3版, "セラミク誘電體工學(Cearamic Engineering for Dielectrics)," 176-181, 202-209, 310-316 (1983).
7. G.H. Jonker and W. Kwestroo, "The Ternary Systems BaO-TiO₂-SnO₂ and BaO-TiO₂-ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**(10), 390-394 (1958).
8. W. Kwestroo and H.A.M. Paping, "The Systems BaO-SrO-TiO₂, BaO-CaO-TiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(6), 292-299 (1959).
9. H.M. O'Bryan et al., "A New BaO-TiO₂ Compound with Temperature-Stable High Permittivity and Low Microwave Loss," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(10), 450-453 (1974).
10. 岡崎清, 3版, "セラミク誘電體工學(Cearamic Engineering for Dielectrics)," 307-310 (1983).
11. 岡崎清, 3版, "セラミク誘電體工學(Cearamic Engineering for Dielectrics)," 216-218 (1983).
12. 岡崎清, 3版, "セラミク誘電體工學(Cearamic Engineering for Dielectrics)," 214-214 (1983).
13. David R. Clarke, "On the Equilibrium Thickness of Intergranular Glass Phases Ceramics Materials," *J. Am Ceram Soc.*, **70**(1), 15-22 (1987).
14. 岡崎清, 3版, "セラミク誘電體工學(Cearamic Engineering for Dielectrics)," 215-216 (1983).
15. Victor F. Capozzi, "Introduction to Electroceramics - Part I, Capacitors," 28-31.