

(1-x)(Sr_a · Pb_b · Ca_c)TiO₃-xBi₂O₃ · 3TiO₂계에서의 Bi₂O₃ · 3TiO₂ 및 MnO₂첨가에 따른 유전특성에 관한 연구

박상도 · 이응상

한양대학교 무기재료공학과
(1996년 7월 11일 접수)

The Dielectrical Properties of (1-x)(Sr_a · Pb_b · Ca_c)TiO₃-xBi₂O₃ · 3TiO₂ system affected by Bi₂O₃ · 3TiO₂ amounts and MnO₂

Sang-Do Park and Eung-Sang Lee

Dept. of Inorganic Mat. Eng., Hanyang University
(Received July 11, 1996)

요 약

본 연구에서는 유전상수가 크고, 유전체 손실이 적으며, 사용온도 범위에서 정전용량 변화율(TCC: temperature coefficient of capacitance)이 작고, 고압에 견딜 수 있는 재료를 개발하기 위하여 중고압용 capacitance의 기본재료로써 (Sr · Pb · Ca)TiO₃-Bi₂O₃ · 3TiO₂계에서 Bi₂O₃ · 3TiO₂의 mol.%를 5, 6, 7, 8, 9 mol.%로 변화시켰으며, 그 결과 고용한계 함량이 6 mol.%이며, 6 mol.%이상에서는 침상구조의 증가에 기인하여 유전율이 다시 감소하는 경향을 보였다. dopant로써 SiO₂, Nb₂O₅, MnO₂를 선정하여 첨가한 결과, MnO₂를 첨가한 것이 유전성질이 가장 우수하였으며, MnO₂의 함량이 0, 0.15, 0.3, 0.45 wt.% 증가함에 따라서 유전율의 감소와 동시에, TCC특성의 급격한 향상을 가져왔다.

ABSTRACT

In this study, (Sr · Pb · Ca)TiO₃-Bi₂O₃ · 3TiO₂ (SPCT) systems were investigated to develop a new material which has a high dielectric constant, a low dielectric loss and a small TCC(Temperature Coefficient of Capacitance), and are suitable for high voltage applications as a function of the additions of Bi₂O₃ · 3TiO₂ from 5 mol. % to 9 mol. %. The result obtained from our investigation showed that up to 6 mol.% Bi₂O₃ · 3TiO₂ addition the dielectric constant increased and it deteriorated at higher concentrations with increasing amount of the acicular grains. As a result of some dopants (SiO₂, Nb₂O₅, MnO₂) addition to SPCT, the specimens with MnO₂ showed good dielectric properties. The dielectric constant decreased, but the TCC was improved with the addition of MnO₂ from 0.15 wt. % to 0.45 wt. %.

Key words : Dielectric constant, Dielectric loss, TCC, Needle-grain

1. 서 론

세라믹을 유전체로 한 캐패시터의 연구는 1872년 Baeyer가 마이카 캐패시터의 대용으로 세라믹 콘덴서 연구개발을 하였지만 본격적인 것은 1920년 부터였다. 이때 내열성 및 기계적 강도가 우수하며 유전손실(DF)이 적은 Steatite(MgO-SiO₂)가 최초로 개발되었다. 1931년 경 독일에서 유전율이 90정도이며 유전손실이 낮은 Rutile(TiO₂)계 캐패시터가 개발되었지만 실질적인 온도보상용 캐패시터로서는 그로부터 약 10년뒤에 상용화

되었다. 1942년에는 일본의 小川建男, 미국의 Waimier, 소련의 B.M.Bul이 거의 동시에 BaO:TiO₂=1:1 부근에서 예상외로 큰 유전율을 갖는 BaTiO₃를 개발하여 고유전율계 캐패시터의 기본재료로 이용해 왔다.¹⁾ 그 후, PZT, PMN, PZN 등의 Pb-based Ceramics계에 대한 유전 및 압전성 연구를 통하여 보다 높은 유전율을 갖는 세라믹 캐패시터를 개발하였다.

그러나, BaTiO₃계는 고주파에서 유전체손실이 크고, 고압 직류전압을 인가하면 유전율이 크게 감소하게 되므로 중고압용으로서의 사용상 제약이 뒤따랐다. 또한,

PZT계는 소결분위기에 따른 물성 변화가 심하고, 고유전율을 갖는 반면에 유전손실이 크며, 온도변화에 따른 유전율의 변화가 큰 특성을 갖기 때문에 광역온도 안정성이 낮게 되는 단점을 갖고 있다.^{2,4)}

따라서, 본 연구의 목적은 고전압특성이 우수하고, 절연저항이 큰 strontium bismuth titanate계 중 우수한 유전특성을 기대할 수 있는 $(\text{Sr} \cdot \text{Pb} \cdot \text{Ca})\text{TiO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 계를 이용하여 고유전율($\epsilon_r > 3,000$), 저손실(DF < 0.3%)이며 온도의존성 및 전압의존성이 낮은 세라믹 유전체에 대한 연구를 실시하였다.

선택된 $(\text{Sr} \cdot \text{Pb} \cdot \text{Ca})\text{TiO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 계의 조성물은 perovskite구조 ABO_3 에서 Bi가 A-site에 완전히 solid solution되어 있을 경우, 그 조성식을 정확히 표현하자면, $(\text{Sr}_a \cdot \text{Pb}_b \cdot \text{Ca}_c \cdot \text{Bi}_{2/3(1-a-b-c)})\text{TiO}_3$ 으로 된다. 즉, ABO_3 구조의 A-site에 4종의 원자가 위치하여 형성되는 복합perovskite 구조를 형성하여 diffuse phase transition(확산형 상전이)를 하는 전형적인 relaxor 소자이다. 이 조성계는 고유전율이면서 극히 낮은 유전 손실값을 갖는 것으로 알려져 있으면서, 아울러 A-site에 Bi이온이 고용되면서 A-site vacancy를 형성시켜 고압이 인가됐을 경우, 다른 Pb-based 유전체는 유전율의 급격한 감소를 가져오는 것에 반하여, 오히려 증가되거나 낮은 감소율을 갖는 것으로 보고되고 있다.¹⁵⁻¹⁰⁾

그러나 Bi의 양이 너무 많아서 고용한계를 벗어나게 되면, bismuth layer structure를 형성하게 되는데, 이 상은 가상의 perovskite-like unit가 겹겹이 적층되어 있는 구조를 가지는 pseudo-perovskite구조로써 유전율이 낮다. 따라서 유전체내에 이 bismuth layer structure의 상이 형성되면, 유전체의 유전율을 저하시키게 되는데, 이 상의 모양이 침상을 띠고 있기 때문에 SEM관찰 등의 방법으로 생성여부를 쉽게 판별할 수 있다.

본 연구에서는 광범위한 특허 및 문헌조사를 통해 선정된 $(1-x)(\text{Sr}_a \cdot \text{Pb}_b \cdot \text{Ca}_c)\text{TiO}_3\text{-x}(\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2)$ 계에 대해서 i) bismuth titanate 함량 변화 실험, ii) dopant 첨가 실험 등을 실시하여 목표로 하는 전기적 특성을 기대할 수 있는 각 성분들의 함량변화에 따른 전기적 제반 물성값의 변화 경향을 조사하였다.

위와 같은 실험들을 통하여, 미세구조 관찰과 상분석 및 물성측정 등의 연구를 실시함으로써 목표로 하는 전기적 물성을 갖는 유전체 개발에 주력하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

본 실험의 공정순서는 Fig. 1 과 같은 공정도에 준하여 실험하였으며, $(1-x)(\text{Sr}_a \cdot \text{Pb}_b \cdot \text{Ca}_c)\text{TiO}_3\text{-x}(\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot$

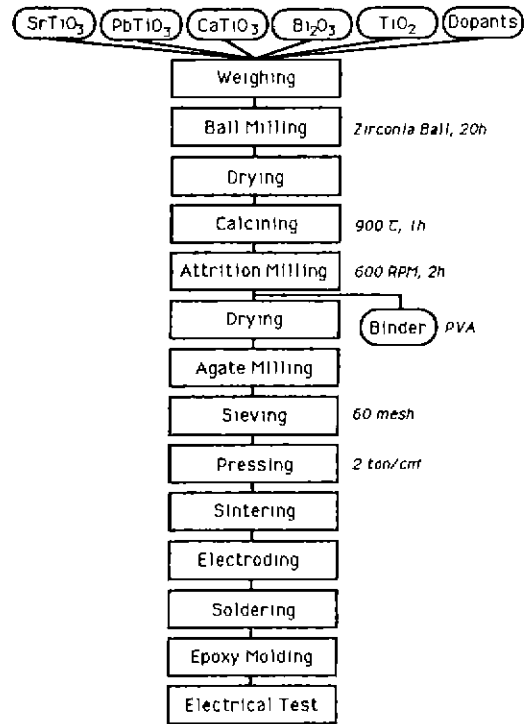


Fig. 1. Experimental procedure of ceramic capacitor.

3TiO_2) system($a+b+c=1$)을 구축하기 위하여 각 원재료는 Mettler사의 Model No. AT200 저울을 이용하여 소숫점이하 넷째자리까지 정밀측정하였다. 내용적 약 600 cc의 mill jar에 yttria로 안정화시킨 3φ sphere type zirconia media를 1,000 g(약 280 cc) 넣은 뒤에 powder 100 g 및 순수 200 cc를 넣고 각 원료의 분산을 돕기 위하여 분산제(darvan-C)를 powder대비 1w/o 평량하여 jar에 투입하였다. 원료 투입이 끝난 jar를 밀봉시키고 나서 Roller에 올려놓고 20시간 동안 rolling하였다. 그 후, slurry를 glass bath에 담아 oven에서 약 100°C의 온도로 건조하였다. 건조가 끝난 powder에 대해 900°C로 하소한 후, 500 cc Jar에 3φ zirconia ball media 850 g(240 cc), 하소가 끝난 powder, 순수 150 cc를 넣고 2시간 동안 milling하고나서 정지시켰다. 그런 후 성형시 성형체에 가소성을 부여하기 위하여 powder 대비 1.1w/o의 PVA를 넣고 rpm은 150으로 낮춰서 추가로 30분간 더 rolling시켰다. 건조가 끝난 powder를 agate milling한 후 성형밀도를 우수하게 하기 위하여 60~100 mesh의 체를 이용하여 체거름을 하였다. 12φ mm 원통형 금형에 powder 0.7 g씩 넣고 2 ton/cm²의 압력으로 가압하여 pellet 형태의 시편을 제작하였다. 성형된 시편을 Fig. 2 와 같이 alumina cov-

er에서 yttria로 안정화 시킨 ZrO₂ plate위에 올려 놓고 zirconia setter powder를 깔은 다음, alumina crucible로 밀폐시킨 후 전기로에서 각 소결온도에서 1~3시간동안 소결하였다. 전극 인쇄는 pure Ag paste(대주정밀화학, DS-7260)를 사용하여 지름 8~8.5 mm의 원형으로 양면 인쇄하여 소부하였다. 또한, 고압에서의 특성측정시 전극 가장자리의 방전을 방지하기 위해서 lead부착 및 epoxy coating하였다³⁾.

2.2. 미세구조 관찰

조성에 따른 미세구조를 관찰하기 위해 소결체를 epoxy molding한 후 Buheler사의 polisher를 이용하여 grinding 및 polishing하였다. X-Section이 완료된 시편을 chemical etching한 후 SEM을 이용하여 관찰하였

다. 조성에 따른 相의 변화는 소결된 시편에 대해 CuK α 를 target으로 한 X선 회절장치(Rigaku, D/MAX-IIIc)를 이용하여 분석하였다. 2 θ 는 10~80 $^\circ$ 까지 주사하고, scanning speed는 5 $^\circ$ /min로 하였다.

2.3. 유전특성

각 시편의 비유전율은 Test Chamber(S&A社 4220A)와 LCR meter(HP 4284A)를 이용하여 -30~125 $^\circ$ C까지의 온도변화에 따른 정전용량을 측정하였다. 측정 주파수와 전압은 1 KHz와 1 Vrms이었다. 절연저항은 고저항 측정기(YHP 4329A)를 이용하여 epoxying한 시편을 DC전압 500 V에서 60초간 유지한 후 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 미세구조

Bi₂O₃ · 3TiO₂함량 변화에 따른 조직관찰 사진이 Fig. 3에 나타내었다. bismuth titanate의 함량이 점차 증가함에 따라 결정상의 입자내에서 점차 needle상인 bismuth layer structure상이 생성되어 나오는 것이 관찰되며, x=0.09인 조성물에 와서는 뚜렷한 bismuth layer structure상으로써 형성되는 것을 관찰할 수 있었다.

그러나, Fig. 4에서와 같이 MnO₂가 첨가되게 되면,

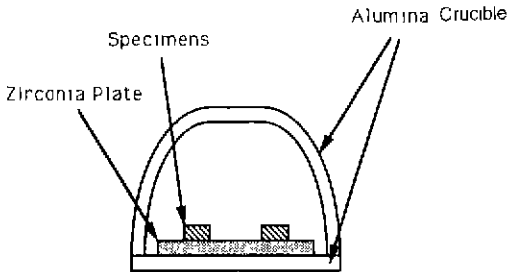


Fig. 2. Schematic diagram of sintering apparatus.

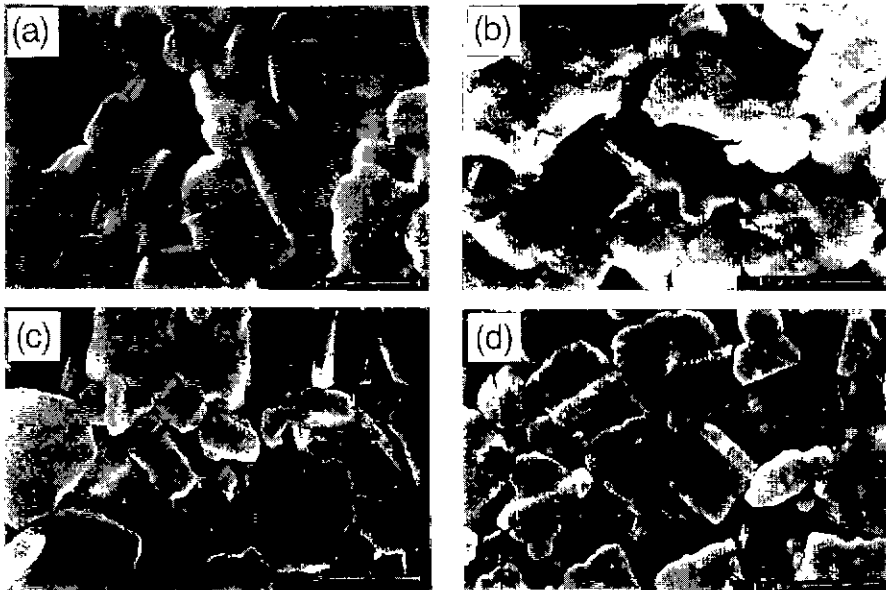


Fig. 3. SEM photographs in the system (1-x)(Sr_{0.625}Pb_{0.225}Ca_{0.15})TiO_{3-x}(Bi₂O₃ · 3TiO₂); (a) x=0.06, (b) x=0.07, (c) x=0.08, (d) x=0.09

MnO₂가 증가함에 따라 bismuth layer structure상의 생성을 억제시켜 주는, 바꾸어 말하자면 bismuth titanate의 perovskite상으로의 고용효과를 촉진시키는 역할을 하는 것으로 생각할 수 있다. 이는 Fig. 5의 SEM사진에서 다시 확인 되는 것처럼 bismuth layer structure가 많이 생성되는 x=0.08 조성물에서도 MnO₂가 증가함에 따라 needle상이 감소하는 것을 확인할 수 있고, 결과적으로 MnO₂를 첨가함에 따라

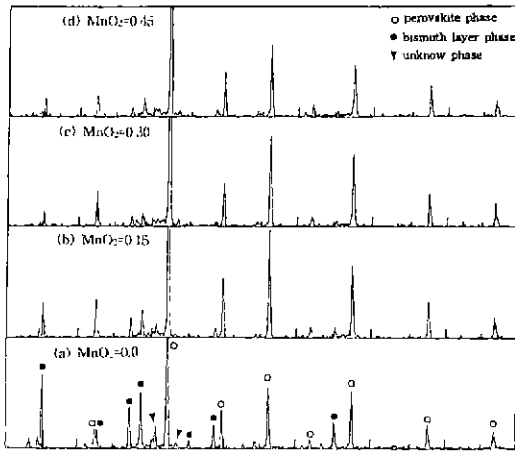


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of composition 0.92(Sr_{0.625}Pb_{0.225}Ca_{0.15})TiO₃-0.08(Bi₂O₃·3TiO₂) system with various MnO₂.

bismuth titanate를 증가시켰을 때 T_c가 고온으로 이동되고, 약간의 TCC특성의 개선과 더불어 상온에서의 유전손실값이 fluctuation하는 것으로 추측된다.

3.2. X선 회절 분석

Fig. 6의 XRD분석 결과에서는 bismuth titanate의

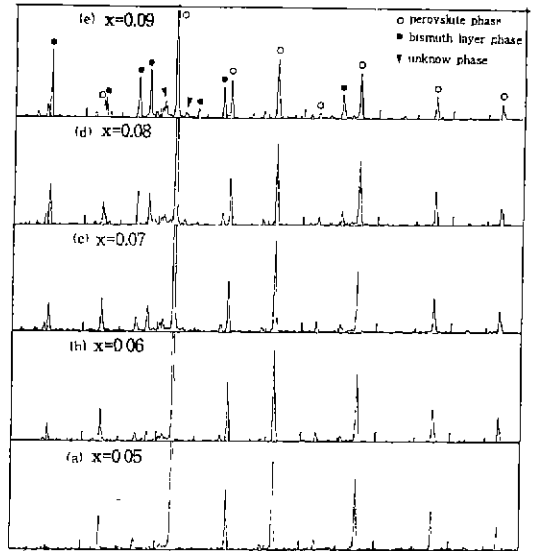


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the (1-x)(Sr_{0.625}Pb_{0.225}Ca_{0.15})TiO₃-x(Bi₂O₃·3TiO₂) system.



Fig. 5. SEM photographs in the system 0.92(Sr_{0.625}·Pb_{0.225}·Ca_{0.15})TiO₃-0.08(Bi₂O₃·3TiO₂); (a) MnO₂=0.00, (b) MnO₂=0.15, (c) MnO₂=0.30, (d) MnO₂=0.45(w/o)

함량이 증가함에 따라 perovskite으로써의 고용한계를 넘어서 bismuth layer structure상의 생성이 증가하고 있다는 것을 분명하게 알 수 있다. 여기에, MnO₂를 0.0, 0.15, 0.30, 0.45 wt. % 씩으로 차츰 증가시키게 되면 bismuth layer structure상은 감소하게 되고, 0.45 wt. % 에서는 아주 미미하게 bismuth layer structure상이 존재하며 이는 Fig. 5의 SEM사진과 일치된 결과를 보여준다.

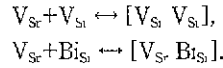
3.3. 유전 특성 및 전기적 특성

3.3.1. bismuth titanate 함량 변화

(1-x)(Sr_{0.625} · Pb_{0.225} · Ca_{0.15})TiO_{3-x}(Bi₂O₃ · 3TiO₂) 조성에서 bismuth titanate의 함량을 0.05~0.09 mol. % 씩 변화시키며 유전 특성의 변화를 조사하였다. 소결을 위해 1180~1220°C에서 2시간 동안 유지하였고, 그 결과들은 Fig. 7~9과 Table 1 등에 일부를 보였다.

Fig. 7에서 알 수 있듯이 (1-x)(Sr_{0.625} · Pb_{0.225} · Ca_{0.15})TiO_{3-x}(Bi₂O₃ · 3TiO₂) 조성에서 x가 0.05인 조성을 제외하고는 T_c가 모두 -20°C에서 머무르고 있다. 또한, x=0.05의 조성물보다 x=0.06인 조성물에서 유전율이 상승했다가 다시 bismuth titanate의 함량이 증가함에 따라 전반적으로 유전율이 떨어지고 있다. Chen과 Zhi¹¹가 제시한 defect model에 따르면 bismuth titanate의 양이 0.06 mol. % 까지는 strontium vacancies

(V_{Sr})의 형성이 주요 결함으로써 Bi_{5s}과 V_{Sr} 두 결함의 농도가 높아짐으로 인해서 각각의 결함쌍은 complex-defect를 아래와 같은 식으로 형성한다.



complex-defect은 격자구조와 전자구조에 영향을 미치게 되고, perovskite 구조내에서 V_{Sr}은 서로 쌍을 이루거나 Bi_{5s}과 쌍을 이루어 산소 팔면체의 비틀림의 원인이 되며, 약하게 결합된 Ti ion들이 중심에서 벗어나도록 하는 원인이 된다. 이런 Ti이온은 열적 유동을 용이하게 하여 낮은 potential barrier를 극복하게 하므로써 측정된 주파수내에서 유전율의 증가와 유전손실의 감소를 초래한다. 이로 보아 본 조성물에 있어서 perovskite 상으로써의 bismuth titanate 고용한계는 x=0.05~0.06 사이에 존재하는 것으로 추측되고, bismuth titanate가 고용한계를 초과하게 되면 bismuth layer structure를 갖는 needle상으로 상변태하는 것을 알 수 있겠다. 그런데, 이 상은 perovskite상보다 저유전율을 갖는 것으로 보고되는 상이므로 이 상의 생성량이 증가하게 됨에 따라 전반적으로 유전율이 떨어지는 것으로 생각된다. 이것은 앞서 살펴보았던 미세구조와 X-ray분석에서 나타난 결과와 동일하다.

한편, TCC와 유전손실은 Fig. 8과 Fig. 9에서 보여 주듯이 bismuth titanate 함량이 증가함에 따라서 낮아

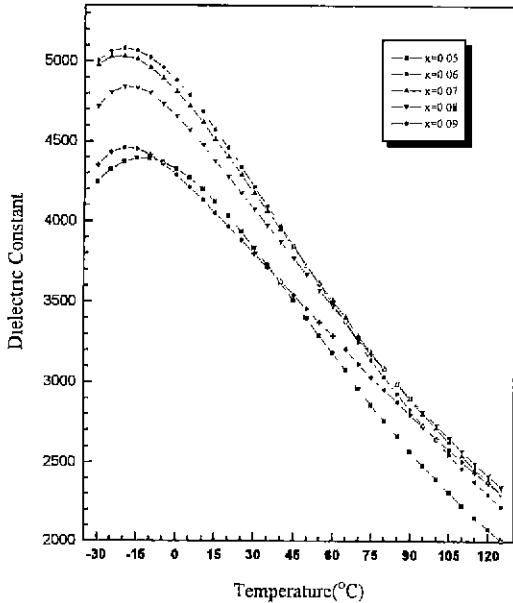


Fig. 7. Dielectric Constant curves of the (1-x)(Sr_{0.625} · Pb_{0.225} · Ca_{0.15})TiO_{3-x}(Bi₂O₃ · 3TiO₂) system sintered at 1180°C.

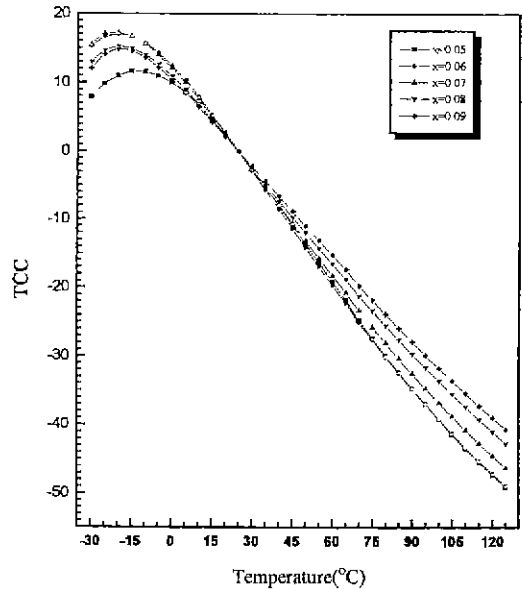


Fig. 8. TCC curves of the (1-x)(Sr_{0.625} · Pb_{0.225} · Ca_{0.15})TiO_{3-x}(Bi₂O₃ · 3TiO₂) system sintered at 1180°C.

지고 있어서 어느 정도의 유전율의 감소를 초래하더라도 bismuth titanate의 함량을 증가시키는 것이 합당하다고 판단되었다. 소결온도 증가는 유전율의 증가, 유전손실의 감소, 또한 Table 1 과 같이 TCC의 증가를 가져왔다.

3.3.2. 첨가제 변화

앞서 기술한 바와 같이 주요 조성성분들을 변화시켜서 여러 가지 실험결과들을 분석하여 본 결과, 유전율과 유전손실 값은 쉽게 목적하는 값을 갖는 조성을 선택하기 쉽고, 소결온도에 따른 조성의 특성치들도 매우 안정적인 것으로 판단된다. 그러나, 아쉽게도 T_g가 저온영역에 존재하여 TCC특성이 불안정하였다. 따라서, TCC특성을 안정화 시키기 위해 세 종류의 첨가제를 넣어 유전

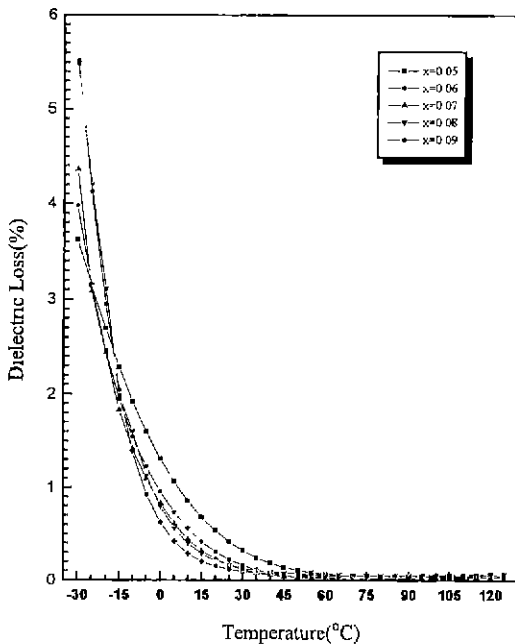


Fig. 9. Dielectric Loss curves of the (1-x)(Sr_{0.625} · Pb_{0.225} · Ca_{0.15})TiO₃-x(Bi₂O₃ · 3TiO₂) system sintered at 1180°C.

특성을 살펴보았다. 첨가제로는 MnO₂와 Nb₂O₅, SiO₂를 선택하였으며 0.93(Sr_{0.6} Pb_{0.25} Ca_{0.15})-0.07(Bi₂O₃ · 3TiO₂) 조성물에 각각 0.2 wt. % 씩을 첨가하였다.

Fig. 10 에 나타나 있듯이 다른 첨가제에 비해 첨가제로 MnO₂를 선택하였을 때 유전손실값이 현저하게 적었으며 유전율은 크게 차이를 보이지 않았다. 이 결과를 바탕으로 다음 절에서는 가장 우수한 특성을 가져왔던 MnO₂의 첨가량을 변화시켜 가면서 전반적인 유전특성을 조사하였다.

3.3.3. MnO₂ 첨가량 변화

앞서의 결과들을 종합하여 이번 실험에서는 0.92(Sr_{0.625} Pb_{0.225} · Ca_{0.15})TiO₃-0.08(Bi₂O₃ · 3TiO₂) 조성물을 토대로하여 MnO₂를 0.0~0.45 wt. % 범위에서 변화시켰다. 소결조건은 1180°C에서 2시간 동안 유지시켰고, 그 결과는 Fig. 11~13 에 나타내었다.

먼저 Fig. 11 에서 보여지는 바와 같이 MnO₂가 0.0~

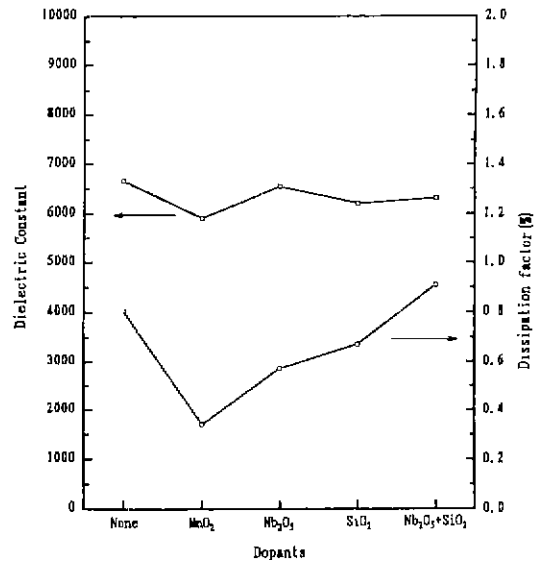


Fig. 10. Dopant effect on dielectric constant and dissipation factor

Table .1 TCC Characteristic of the (1-x)(Sr_{0.625} Pb_{0.225} Ca_{0.15})TiO₃-x(Bi₂O₃ · 3TiO₂) System at Various Sintering Temperature.

TCC(%) Comp. (m/o)	-30°C				+85°C			
	sintering temp.(°C)				sintering temp.(°C)			
x	1180	1200	1220	1240	1180	1200	1220	1240
0.05	7.83	19.09	25.19	29.50	-32.36	-35.53	-36.39	-36.88
0.06	15.18	21.18	26.02	29.12	-32.45	-33.80	-34.40	-34.80
0.07	15.78	20.38	23.15	26.61	-30.44	-31.66	-32.31	-32.85
0.08	13.32	16.63	19.30	21.96	-28.38	-28.72	-30.04	-30.65

0.15 wt. %까지는 MnO₂의 양이 증가하더라도 T_i는 -20°C에서 변화가 없고, 단지 유전율의 감소만을 가져왔다. 그러나, 첨가량이 0.3에서 0.45 wt. %로 증가함에 따라 유전율의 감소와 동시에 T_i가 각각 -10°C와

5°C로 상승하였고, 이는 Fig. 12에서와 같이 TCC특성의 급격한 향상을 가져왔다. 또한, 유전손실값들도 Fig. 13에 도시한 바와 같이 0.15 wt. %까지는 유전손실값이 상온에서 점차 감소하다가 그 이상으로 첨가량을 증

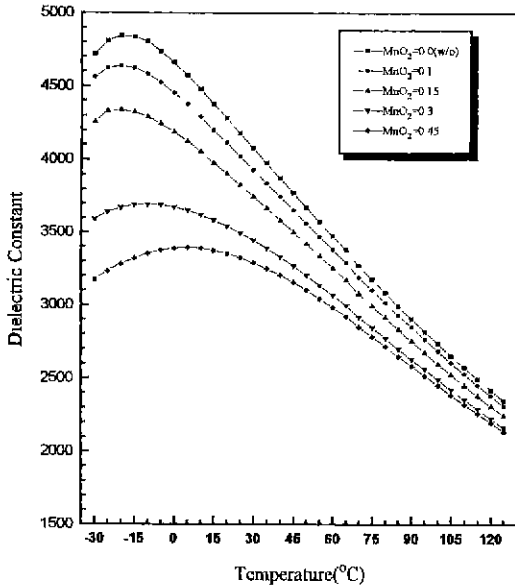


Fig. 11. Dielectric constant curves of the 0.92(Sr_{0.625} Pb_{0.225} Ca_{0.15})TiO₃-0.08(Bi₂O₃·3TiO₂) system sintered at 1180°C with various MnO₂.

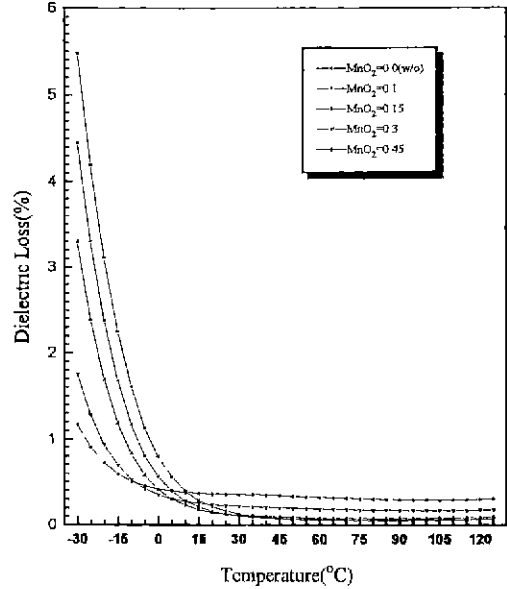


Fig. 13. Dielectric Loss curves of the 0.92(Sr_{0.625}·Pb_{0.225}·Ca_{0.15})TiO₃-0.08(Bi₂O₃·3TiO₂) system sintered at 1180°C with various MnO₂.

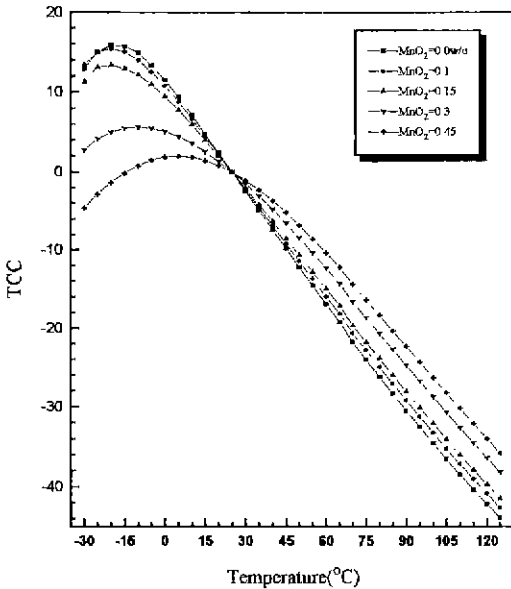


Fig. 12. TCC curves of the 0.92(Sr_{0.625} Pb_{0.225} Ca_{0.15})TiO₃-0.08(Bi₂O₃·3TiO₂) system sintered at 1180°C with various MnO₂.

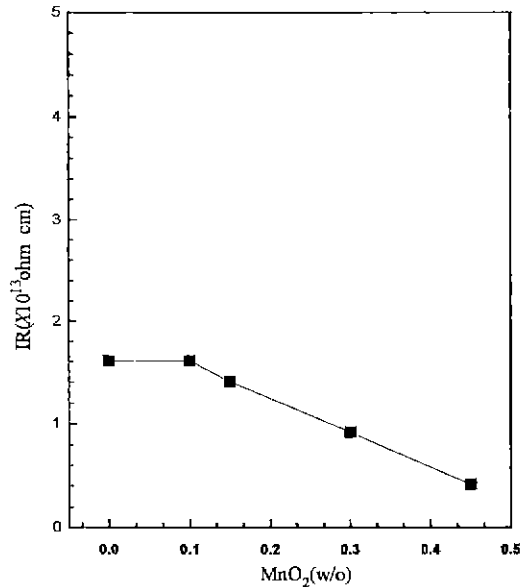


Fig. 14. IR curves of the 0.92(Sr_{0.625}·Pb_{0.225}·Ca_{0.15})TiO₃-0.08(Bi₂O₃·3TiO₂) system sintered at 1180°C with various MnO₂.

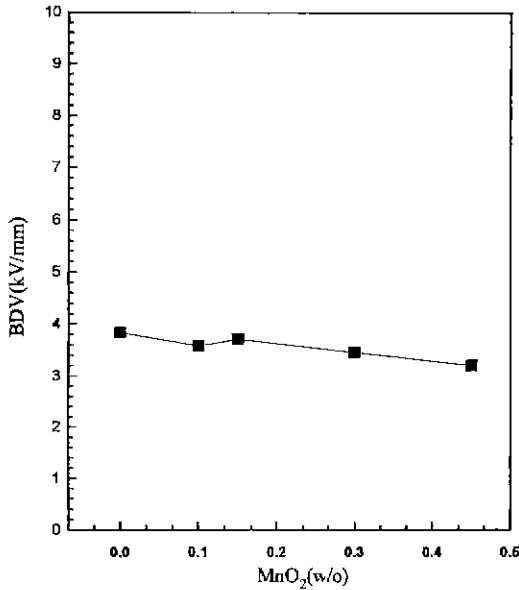


Fig. 15. BDV curves of the $0.92(\text{Sr}_{0.625} \cdot \text{Pb}_{0.225} \cdot \text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3 \cdot 0.08(\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2)$ system sintered at 1180°C with various MnO_2 .

가시킴으로써 다시 역으로 점차 증가되는 양상을 보였다. 이는 단순한 MnO_2 와 perovskite상과의 고용관계상의 문제로 해석되었다가, SEM과 XRD분석을 통하여 MnO_2 가 어느 정도이상 첨가되면, bismuth titanate의 고용효과를 촉진시키므로써 bismuth layer 구조를 갖는 needle상의 억제효과를 가져온다는 사실을 알게 되었다.

이러한 결과를 토대로하여 분석하여 볼 때, TCC특성의 향상을 위해서는 MnO_2 의 첨가량을 조절하여 T_c 를 상온 부근으로 이동시켜 주는 것이 적절하다고 판단되었다. 단지, 유의하여야 할 점은 MnO_2 의 첨가량의 증가는 조성물의 유전율과 유전손실을 나쁘게 할 뿐만 아니라, Fig. 14 과 Fig. 15 에 도시한 바와 같이 절연저항과 내전압특성값의 저하를 가져온다. 따라서, MnO_2 의 첨가량을 매우 정밀하게 조절시켜야 할 필요가 있다.

4. 결 론

고전압특성이 우수하고, 절연저항이 큰 strontium bismuth titanate계 중 우수한 유전특성을 기대할 수 있는 $(1-x)(\text{Sr}_a \cdot \text{Pb}_b \cdot \text{Ca}_c)\text{TiO}_{3-x}(\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2)$ 계를 이용하여 고유전율($\epsilon_r > 3,000$), 저손실($\text{DF} < 0.3\%$)이며 온도의존성 및 전압의존성이 낮은 세라믹 유전체에 대한 연구를 실시한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. $(\text{Sr}_{0.625} \cdot \text{Pb}_{0.225} \cdot \text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ system에서의 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 의 함량이 0.09 mol. %일 때 needle상인 bismuth

layer structure 상의 형성이 뚜렷했으며, MnO_2 의 첨가는 bismuth titanate의 perovskite으로의 고용효과를 촉진시킴으로써 bismuth layer structure 상을 억제시켰다.

2. $(\text{Sr}_{0.625} \cdot \text{Pb}_{0.225} \cdot \text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ system에서의 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 의 함량이 0.05~0.06까지는 V_{sr} 의 결함에 기인하여 유전율의 증가와 유전손실이 감소하지만, 그 이상의 첨가에서는 needle상의 형성으로 인해 전반적으로 유전율이 감소한다.

3. dopant로써는 MnO_2 를 첨가제로 선택한 것이 유전손실이 가장 적었으며, 유전율은 큰 차이를 보이지 않았다.

4. MnO_2 첨가량 변화 실험에서는 0.0~0.15 w.%의 범위내에서는 T_c 는 -20°C 에서 거의 변화가 없었고, 유전율의 감소만을 초래하였다. 그러나, 첨가량이 0.3~0.45 w.%로 증가함에 따라서 유전율의 감소와 동시에, T_c 가 각각 -10°C 와 5°C 로 상승하였고, TCC특성의 급격한 향상을 가져왔다.

REFERENCES

1. 編集委員會, "コンデンサ 最新技術と材料 '86年版," p.13, 1986.
2. K. Wakino et al, "Recent Manufacturing Techniques of Multilayer Ceramic Capacitor and Their Characteristics," *Nikkei Electronics*, 27(3) 56, 1972.
3. S. Nishigaki, K. Murano and A. Ohkoshi, "Dielectric Properties of Ceramics in the System $(\text{Sr}_{0.10}\text{Pb}_{0.25}\text{Ca}_{0.25})\text{TiO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ and Their Applications in a High-Voltage Capacitor," *J. Am. Cer. S.*, Vol.65, No.11, pp. 554~560, 1982.
4. H. Yamamoto, S. Fukiwara and S. Shoichi, "High Voltage Capacitor for Power Alternating Current used New Ceramic Paraelectrics," *Electronics Ceramics*, Vol. Sun, 1975
5. Japan Patent Application Laid Open No.136411-1988
6. Japan Patent Application Laid Open No.22507-1986
7. Japan Patent Application Laid Open No.33704-1984.
8. Japan Patent Application Laid Open No.9807-1984
9. Y. Sakabe, K. Wakino, J. Canner and I. Nozaki, "High Voltage Monolithic Capacitors using SrTiO_3 based Dielectrics," CARTS'84 Proceeding, of the 4th Capacitor and Resistor Technology Symposium, p.141, 1984
10. K. V. Kiseleva and S. V. Bogdanov, "The Structure of $\text{SrTiO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ Solid Solutions." *Fiz Tverd. Tela*, 5(11) 3133~37, 1963.
11. Ang Chen and Yu Zh, "Dielectric Properties and Complex Defect in $(\text{Sr}_1\text{Bi}_{0.33})\text{TiO}_3$ Ceramics," *J. Appl. Phys.* Vol.7, No.9, pp.4451~54, 1992