

저온 액상 소결제 B_2O_3 첨가에 의한 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ 세라믹스의 소결거동 및 유전, 강유전 특성 변화

임성민 · 홍석민 · 박흥진 · 김옥경

한양대학교 물리학과
(1999년 4월 19일 접수)

Effect of B_2O_3 Addition on the Sintering Behavior, Dielectric and Ferroelectric Properties of $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ Ceramics

Sung Min Rhim, Seok Min Hong, Heung Jin Bak and Ok Kyung Kim

Department of Physics, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

(Received April 19, 1999)

초 록

저온 액상 소결제인 B_2O_3 첨가가 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ 의 소결 특성 및 유전, 강유전 특성 변화에 미치는 영향을 조사하였다. B_2O_3 를 0.5 wt% 첨가한 경우 $1150^\circ C$ 이하의 낮은 온도에서 소결이 이루어졌으며 B_2O_3 를 첨가하지 않은 시편을 $1350^\circ C$ 에서 소결한 경우와 비교했을 때 유전율이나 강유전 특성이 저하되지 않았고 유전손실은 오히려 개선되는 것으로 나타났다. B_2O_3 의 첨가량이 1.0 wt% 이상일 경우 과잉으로 첨가된 B_2O_3 의 일부가 남아서 BST와의 결합에 의한 2차상을 형성하고 이것이 BST의 소결 특성과 유전, 강유전 특성 저하 현상의 원인이 되는 것으로 나타났다.

ABSTRACT

The effect of B_2O_3 addition on the sintering behavior, dielectric and ferroelectric properties of $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ ceramics were investigated. The sample with 0.5 wt% B_2O_3 was sintered under $1150^\circ C$. The dielectric and ferroelectric properties of BST with 0.5 wt% B_2O_3 was as good as BST without B_2O_3 sintered at $1350^\circ C$ and its dielectric loss was even better. When B_2O_3 was added over 1.0 wt%, the overdoped B_2O_3 remained in the specimens and formed a second phase, which degraded the sintering behavior, dielectric and ferroelectric properties of BST.

Key words : B_2O_3 , Sintering behavior, Dielectric, Ferroelectric, Liquid phase sintering

1. 서 론

고유전율을 나타내는 $BaTiO_3$ 가 1943년에 발견된 이래로, $BaTiO_3$ 계 세라믹스는 유전체 중에서 가장 많은 연구의 대상이 되어온 재료중의 하나이며, 현재 전자부품중에서 가장 많이 쓰이는 수동부품(passive component)인 커패시터의 재료로 널리 쓰이고 있다. 그리고 근래에 들어서 단층 커패시터뿐 아니라 다층 커패시터(MLCs)로도 활발히 이용되고 있는데, 다층 커패시터는 현재 군사용이나 자동차기계, 그리고 통신장비 분야에서 많은 수요를 나타내고 있다. 그러나 $BaTiO_3$ 는 직류 전압 인가시 정전용량이 현저히 감소하고 유전손실이 증가하는 문제점을 갖고 있다.¹⁾ 또한 $BaTiO_3$ 는 상전이 온도(T_c , $120^\circ C$) 부근에서 고유전율을 나타내는 특성을 보이는데, 상온에서도 이 특성을 이용하기 위하여 상전이 온도를 저온 쪽으로 이동시키는 $SrTiO_3$, $BaSnO_3$, $BaZrO_3$, $CaSnO_3$ 와

같은 첨가물을 첨가하여 인가전압에 대한 의존성을 개선하고 상온에서도 상전이 온도 부근에서 나타나는 고유전율을 이용하기 위한 연구가 이루어져 왔다. 다층 커패시터에 대한 연구는 소형화, 고주파수대 운용, 광역온도대 사용, 신뢰성 그리고 저렴한 공정비용 같은 분야에서 활발하게 이루어지고 있다. $(Ba,Sr)TiO_3$ (BST)는 일반적으로 $1350^\circ C$ 정도의 소결온도를 갖는 것으로 알려져 있는데, 이렇게 고온에서 소결할 경우 다층 커패시터로 이용하기 위한 내부전극을 선택함에 있어서 많은 제약이 따르고 그로 인한 제작비용의 증가를 가져오게 된다. 그래서 $BaTiO_3$ 계 세라믹스의 소결조건을 조절하고 첨가물을 첨가하여 미세구조를 조절함으로써 소결온도를 낮추고 또한 유전특성의 향상을 이루려는 연구가 많이 이루어져 왔다.^{2,6)}

소결온도를 낮추는 방법으로는 저융점을 갖는 첨가물을 첨가하여 저온에서 액상을 형성함으로써 치밀화를 촉

진시키는 방법이 있는데, 이럴 경우 치밀화는 낮은 온도에서 이루어지지만 유전율이 낮아지는 현상이 나타난다. 유전율이 낮아지는 이유는 낮은 유전율을 갖는 첨가물에 의해 높은 유전율을 갖는 세라믹스의 유전율이 낮아지고 첨가물과 세라믹스와의 반응에 의해서 낮은 유전율을 갖는 2차상이 형성되기 때문이다.⁷⁾ 그러나 몇몇 첨가물의 경우에는 유전율의 향상을 가져오기도 하였는데, 그 이유는 결정립이 성장하는 동안 세라믹스의 결정구조로 첨가물의 이온이 치환되어 들어가면서 낮은 유전율을 나타내는 2차상의 형성이 억제됐기 때문인 것으로 밝혀졌다.⁸⁾ In-Chyuan Ho⁹⁾는 BaTiO₃를 액상 소결함으로써 낮은 소결온도에서도 PTCR(Positive temperature coefficient resistivity) 효과의 저하현상이 나타나지 않았다고 보고하였고, 이득우 등¹⁰⁾은 (Mg,Ca)TiO₃를 액상 소결함으로써 소결온도를 낮출 수 있다고 보고하였다.

본 연구에서는 상전이 온도가 상온 근처인 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃에 460°C의 저용점을 갖는 액상소결제인 B₂O₃를 첨가하여 저온에서 액상 소결을 시도함으로써 일반적으로 알려진 소결온도에서 소결한 경우와 이보다 낮은 온도에서 소결하였을때의 소결 특성 변화와 유전, 강유전 특성 변화를 비교해 보고자 하였다.

2. 실험방법

BaCO₃, SrCO₃, TiO₂, B₂O₃를 출발물질로 하여 다음과 같은 일반적인 세라믹스 제조방법으로 B₂O₃가 첨가된 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃를 제조하였다. 원료분말을 0.005 g의 오차로 평량하고 에틸알콜을 분산매로 하여 지르코니아 불과 분산매, 시료를 무게비로 5:2:1로 혼합하여 24시간 습식혼합하였다. 혼합된 시료를 건조시킨 후 1100°C에서 2시간 하소하고 처음과 같은 조건으로 22시간 재분쇄한 후 B₂O₃ 0.5~2.0 wt%를 첨가하여 2시간 더 혼합, 분쇄하였다. 혼합된 시료에 바인더를 첨가하여 1시간 혼합, 분쇄한 후 분쇄된 시료를 완전히 건조시키고 2000 kg/cm²의 압력으로 성형하여 지름 10 mm의 disk형 시료를 제작하였다. 성형된 시료를 5°C/min의 속도로 승온하여 1150~1350°C에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편의 체적밀도, 겉보기 기공율, 수축율은 ASTM(American Society for Testing and Materials) C 373¹¹⁾ 규정에 의거하여 측정하였고 상대밀도는 X선 회절실험에 의해 계산된 격자상수와 분자량을 이용하여 이론밀도를 계산한 후 이론밀도에 대한 체적밀도의 백분율로 계산하였다.¹²⁾ 시편의 유전상수와 유전손실은 시편을 1.0 mm의 두께로 연마하고 초음파 세척기로 세척한 후, 양면에 silver paste로 지름 7 mm의 전극을 형성하여 HP 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer(Hewlett Packard, U.S.A)

로 -10~90°C의 범위에서 1 kHz에서 측정된 capacitance를 이용하여 계산하였다. 또 P-E hysteresis는 Sawyer-Tower circuit을 이용하여 1000 V, 60 Hz의 AC를 시편에 인가하여 역시 -10~90°C 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 소결에 의한 시편의 수축률을 나타낸 그림이다. B₂O₃가 첨가되지 않은 시편은 수축률이 일정하게 증가하다가 1300°C 이상에서 약 14% 정도로 일정하게 유지되는 것으로부터 소결이 이 온도에서 완전히 이루어진 것을 알 수 있다. 이것과 비교해서, B₂O₃가 첨가된 시편은 이보다 낮은 온도에서 수축률이 일정하게 유지되는 것을 알 수 있는데, B₂O₃가 2.0 wt% 첨가된 시편은 1250°C 이상에서 약 17% 정도로 일정하게 유지되고 첨가량이 감소할수록 수축률이 일정하게 유지되는 온도가 낮아진다. 이는 저용점의 B₂O₃가 낮은 온도에서 액상을 형성하여 소결을 촉진하지만 과잉으로 첨가된 B₂O₃는 다 휘발하지 못하고 남아 있다가 높은 온도에서 휘발하기 때문에 나타나는 현상으로 생각되고 이는 XRD 측정에서 알 수 있다. B₂O₃가 0.5 wt% 첨가된 시편이 1150°C 이상에서 수축률이 거의 일정하게 유지되는 것으로부터 그 이하의 온도에서 소결이 이루어지는 것으로 생각할 수 있고 이는 B₂O₃가 첨가되지 않은 시편의 1300°C보다 낮은 온도에서 소결을 이룰 수 있다는 것을 의미한다. 수축률에 의해 나타난 B₂O₃의 첨가에 의한 소결특성의 변화는 Fig. 2에 나타난 체적밀도의 변화로도 확인할 수 있는데, 수축률이 일정하게 유지되는 온도와 체적밀도가 일정하게 유지되는 온도가 일치하는 것을 볼 수 있다. 1150°C에서 소결한 경우 체적밀도는 B₂O₃가 1.0 wt% 첨가된 시편이 0.5 wt% 첨가된 시편보다 더 높게 나타

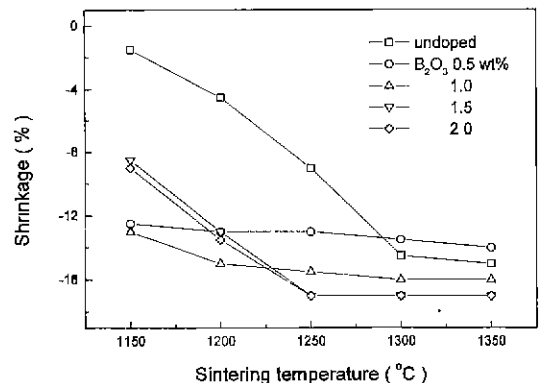


Fig. 1. Shrinkages of the undoped and the doped Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ ceramics as a function of sintering temperature.

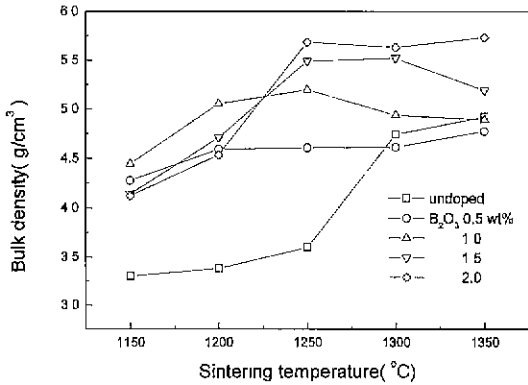


Fig. 2. Bulk densities of the undoped and doped Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ ceramics as a function of sintering temperature.

나지만 XRD 측정에서 보면 휘발되지 못하고 남아있는 과잉으로 첨가된 B₂O₃가 불순물로 작용하여 BST의 특성을 저하시키는 것을 알 수 있는데 이는 뒤에 언급하기로 하겠다. 그리고 B₂O₃를 0.5 wt% 첨가한 시편의 경우 1150°C 이상에서 길보기 기공율은 약 10%, 상대밀도는 90% 정도로 일정하게 유지되고 1.5 wt% 이상 첨가한 시편의 경우는 1150°C에서 길보기 기공율은 약 20%, 상대밀도는 약 80%를 나타내고 온도가 증가할수록 치밀화가 이루어져서 1250°C 이상에서는 길보기 기공율은 약 5%, 상대밀도는 95% 이상을 나타내었다.

B₂O₃를 각각 0.5 wt%와 2.0 wt% 첨가하고 1150°C에서 소결한 시편의 SEM 측정결과를 나타낸 것이 Fig. 3의 (a)와 (b)이다 Fig. 3의 (a)는 5 μm 이상의 grain size를 나타내고 있고 이것은 B₂O₃의 첨가에 의해 낮은 온도에서 치밀화와 조립화가 촉진되었음을 나타낸다. 그러나 Fig. 3의 (b)를 보면, 평균 입경이 1 μm 이하를 나타내고 있는데, 이것은 과잉으로 첨가된 B₂O₃가 grain boundary 영역에 남아서 grain의 성장을 방해하는 것으로

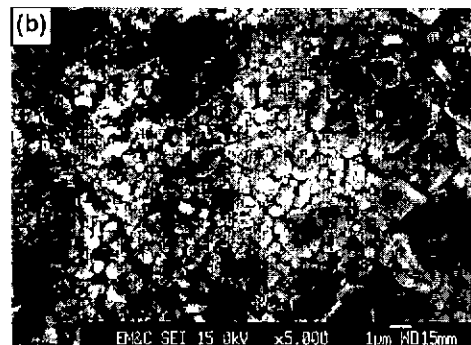
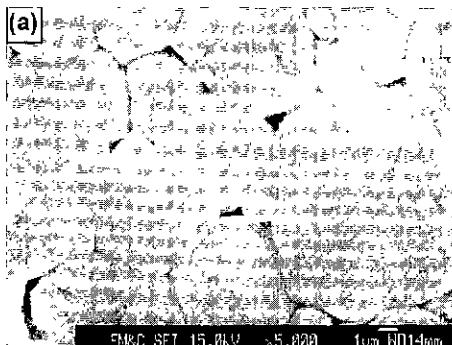


Fig. 3. Microstructures of B₂O₃ doped Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ ceramics sintered at 1150°C (a) B₂O₃ 0.5 wt% and (b) B₂O₃ 2.0 wt%.

볼 수 있다 수축률과 밀도, 그리고 미세구조의 측정으로부터 B₂O₃를 0.5 wt%첨가한 경우 소결이 낮은 온도에서 촉진되고 있음을 알 수 있다

Fig. 4. 5, 6는 각각 1150, 1250, 1350°C에서 소결한 시편의 XRD 측정결과를 나타내는 그림이다. 1150°C에서 소결한 시편의 XRD 결과를 나타내는 Fig. 4에서 보면, B₂O₃가 0.5 wt% 첨가된 시편은 순수한 BST의 회절선만 나타나는 것으로부터 1150°C 이하의 온도에서 B₂O₃가 모두 휘발되어 시편에 남거나 2차상을 형성하지 않은 것을 알 수 있다. B₂O₃가 1.0 wt% 이상 첨가된 (c), (d), (e)의 경우는 B₂O₃ 회절선과 barium borate, barium titanate borate, 그리고 strontium borate 등의 2차상의 회절선이 나타나는데 이는 과잉으로 첨가된 B₂O₃가 모두 휘발되지 못하고 시편에 남아 존재하고 또한 BST와 결합하여 2차상을 형성하기 때문에 나타나는 현상으로 볼 수 있다. B₂O₃가 1.0 wt% 첨가된 시편의 경우는 1200°C에서 B₂O₃와 2차상의 회절선이 모두 사라지

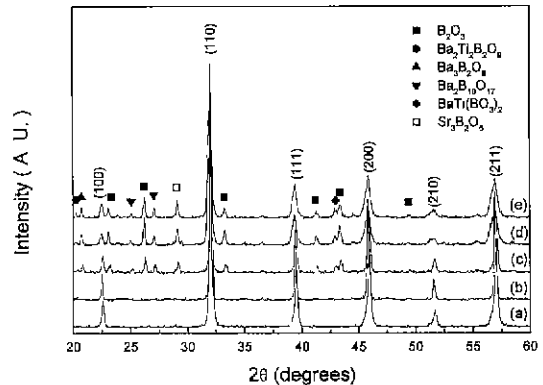


Fig. 4. XRD patterns of Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ sintered at 1150°C (a) undoped, (b) B₂O₃ 0.5 wt% doped, (c) B₂O₃ 1.0 wt% doped, (d) B₂O₃ 1.5 wt% doped and (e) B₂O₃ 2.0 wt% doped.

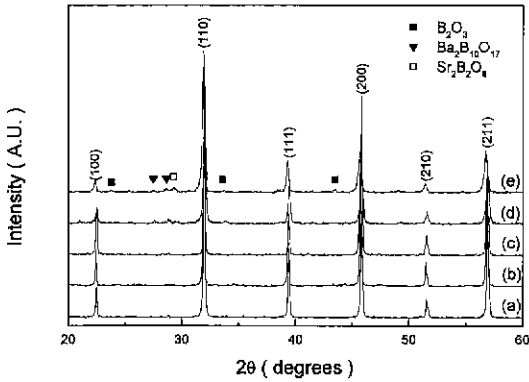


Fig. 5. XRD patterns of $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ sintered at 1250°C : (a) undoped, (b) B_2O_3 0.5 wt% doped. (c) B_2O_3 1.0 wt% doped, (d) B_2O_3 1.5 wt% doped and (e) B_2O_3 2.0 wt% doped.

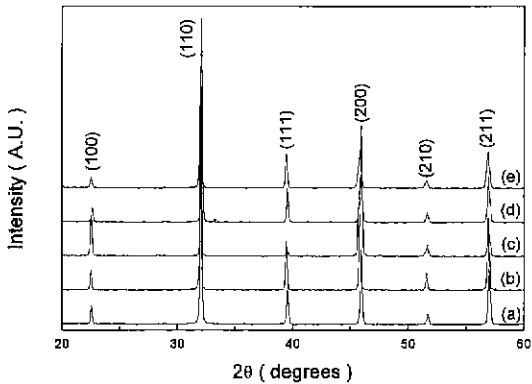


Fig. 6. XRD patterns of $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ sintered at 1350°C : (a) undoped, (b) B_2O_3 0.5 wt% doped, (c) B_2O_3 1.0 wt% doped, (d) B_2O_3 1.5 wt% doped and (e) B_2O_3 2.0 wt% doped.

는 것을 볼 수 있었다. Fig. 5에서 보면 B_2O_3 가 1.5 wt% 이상 첨가된 (d), (e)의 경우에만 B_2O_3 와 2차상의 회절선이 나타나고 있고 Fig. 6에서 보면 모든 시편에서 순수한 BST의 회절선만이 나타나는 것을 볼 수 있다. XRD 측정으로부터 각 소결온도에서 적절한 B_2O_3 의 첨가량을 알 수 있는데, MLCs 제작단가의 60% 이상을 차지하는 Pd 전극을 대신하기 위해 1200°C 정도의 용융점을 갖는 저렴한 Ag-Pd를 MLCs의 내부전극으로 이용하고자 할 경우에는 1.0 wt% 이하의 소량만을 첨가해야 한다는 것을 할 수 있다.

Fig. 7의 (a)는 상온에서의 유전상수이고 (b)는 유전손실을 나타내고 있다. B_2O_3 가 0.5 wt% 첨가된 시편은 1150°C에서 소결한 경우 약 3400 정도의 유전상수를 나타내고 있는데, B_2O_3 를 첨가하지 않은 시편을 1350°C에

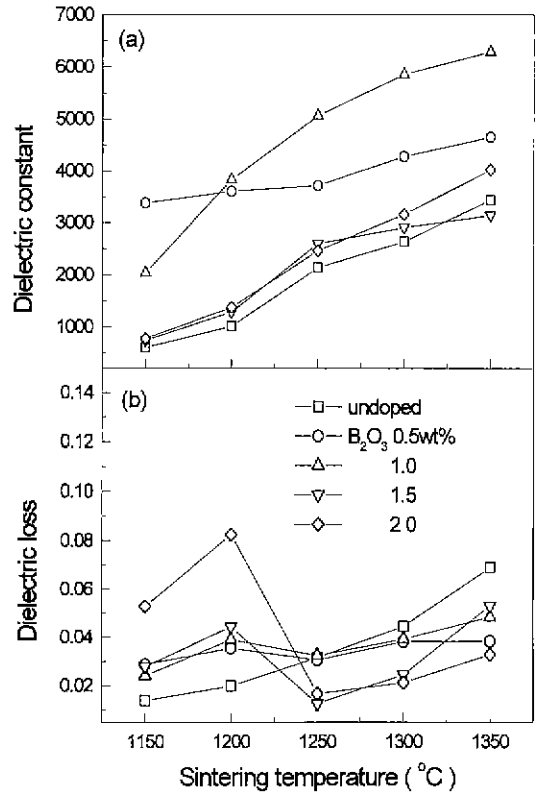


Fig. 7. (a) Dielectric constant and (b) dielectric loss at room temperature as a function of sintering temperature with various B_2O_3 wt%.

서 소결한 시편은 약 3440으로 B_2O_3 를 0.5 wt% 첨가할 경우 200°C 정도 낮은 온도에서 소결을 하여도 상온에서의 유전율의 저하현상은 나타나지 않는 것으로 나타났다. 또한 유전손실도 B_2O_3 가 0.5 wt% 첨가된 시편을 1150°C에서 소결한 경우 약 3% 정도의 낮은 값을 나타내고 있는데 이는 B_2O_3 를 첨가하지 않은 시편을 1350°C에서 소결한 경우의 약 6%보다 아주 낮다는 것을 알 수 있다. 1150°C에서 소결한 경우 B_2O_3 가 1.0 wt% 이상 첨가된 시편의 유전 상수가 낮은 이유는 XRD 측정에서 나타났듯이 과잉으로 첨가되어 휘발되지 못하고 시편에 남아있는 B_2O_3 와 BST와의 결합에 의해 생성된 2차상이 불순물로 작용하기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다.

Fig 8과 9는 각각 B_2O_3 를 첨가하지 않은 시편과 0.5 wt% 첨가한 시편의 온도에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 그림이다. 유전상수의 그래프가 peak를 나타내는 온도가 강유전상에서 상유전상으로의 상전이 현상이 일어나는 상전이 온도(T_c)로써 강유전 특성을 나타내는 특징중의 하나이다. Fig. 8에서 보면, B_2O_3 를 첨가하지 않

은 시편에서 소결온도가 낮은 경우 강유전체의 특징인 상전이 온도에서의 유전율의 peak 현상이 나타나지 않는 것을 볼 수 있는데 이는 소결이 완전히 이루어지지 않았기 때문에 나타나는 현상으로 이는 수축률과 체적밀도의 변화에서 나타난 결과와도 잘 일치하고 있다. Fig. 9는 B₂O₃를 0.5 wt% 첨가한 시편의 온도에 따른 유전상수의 변화를 나타내는 그림이다. 소결온도가 증가할수록 유전상수가 약간 증가하는 경향을 나타내고 있지만 1150°C에서 소결한 시편의 경우도 유전율의 peak 현상이 나타나는 것으로부터 B₂O₃의 첨가가 저온에서 소결을 촉진하고 강유전 특성에도 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. 상전이 온도는 1150°C에서 소결한 경우 약 24°C 정도이고 소결온도가 증가할수록 상전이 온도가 증가하여 1350°C에서 소결한 경우 약 26°C 정도를 나타낸다. 상전이 온도가 고온으로 이동하는 현상은 grain size의 증가에 의해 일어나는 현상으로 볼 수 있다.^{6,13)}

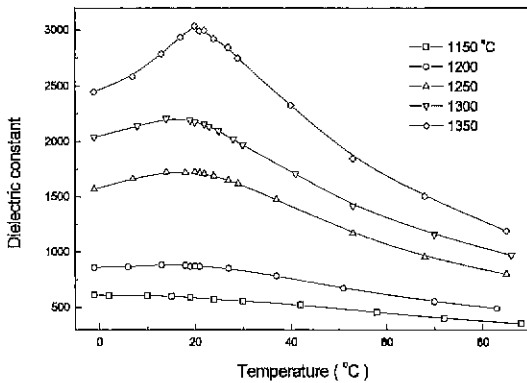


Fig. 8. Temperature dependence of the dielectric constant of undoped Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ as a function of the sintering temperature.

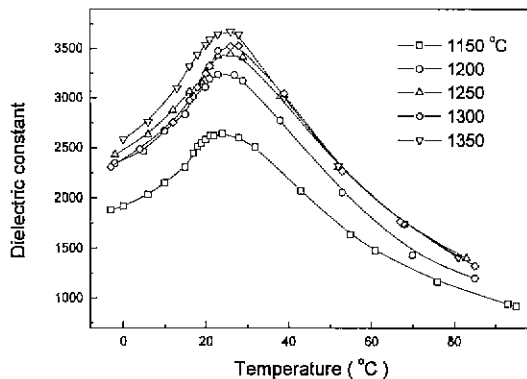


Fig. 9. Temperature dependence of the dielectric constant of B₂O₃ 0.5 wt% doped Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ as a function of the sintering temperature.

B₂O₃를 0.5 wt% 첨가하고 1150°C에서 소결한 시편의 온도계수(Temperature coefficient of capacitance, TCC)를 식 (1)에 의해 계산하여 Fig. 10에 나타내었다.

$$TCC = \frac{k(T^{\circ}C) - k(25^{\circ}C)}{k(25^{\circ}C)} \quad (1)$$

여기서 k(T°C)는 각 온도에서의 유전율, k(25°C)는 25°C에서의 유전율을 나타낸다. B₂O₃를 0.5 wt% 첨가하고 1150°C에서 소결한 경우 국제규격 EIA(Electronic Industrial Association)의 Z5U의 규격인 +10°C~+85°C에서 +22%~-56%를 만족하는 것으로 나타났다. 그리고 B₂O₃를 0.5 wt% 첨가하고 1150°C에서 소결한 시편을 온도를 변화시켜 가면서 측정한 P-E hysteresis곡선을 나타낸 것이 Fig. 11이다. B₂O₃를 0.5 wt% 첨가하여 1150°C에서 소결한 시편의 상전이 온도는 24°C 정도로 Fig. 11의 (2)에서 알 수 있듯이 상전이 온도 근처로 갈수록 자발분극이 사라지는 모습을 보이고 있고 상전이

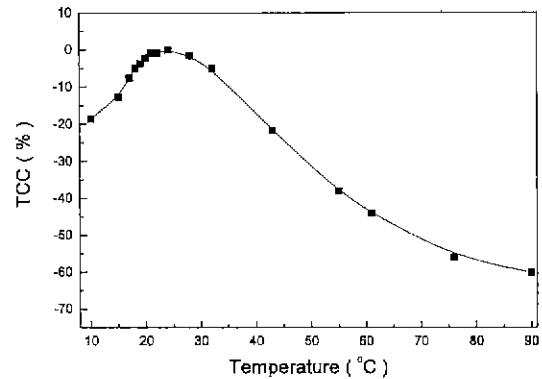


Fig. 10. Temperature coefficient of capacitance (TCC) of the B₂O₃ 0.5 wt% doped Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ sintered at 1150°C.

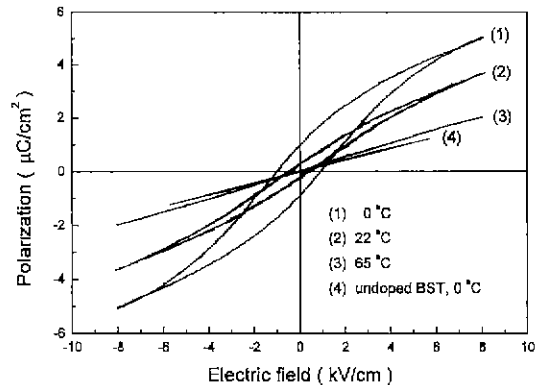


Fig. 11. P-E hysteresis loops of Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃: (a), (2) and (3) are B₂O₃ 0.5 wt% doped BST and (4) is undoped BST sintered at 1150°C.

온도 이상에서는 자발분극이 완전히 사라진 모습을 나타내고 있다. 그리고 B_2O_3 를 첨가하지 않고 $1150^\circ C$ 에서 소결한 (4)는 자발분극이 나타나지 않고 있는데 이것은 grain size가 너무 작아서 강유전 특성을 나타내는 grain core가 형성되지 못했기 때문에 나타나는 현상이다. Young park등¹⁴⁾은 $1.6 \mu m$ 이상의 grain size를 나타내는 경우에만 강유전 특성의 core가 형성된다고 보고하였다. B_2O_3 를 0.5 wt%첨가한 경우 $1150^\circ C$ 이하의 낮은 온도에서 소결이 이루어졌고 유전, 강유전 특성의 저하현상도 나타나지 않는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

$Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ 에 B_2O_3 를 첨가하였을 때의 소결 특성 변화와 이에 따른 유전, 강유전 특성의 변화를 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. B_2O_3 를 BST에 첨가함에 따라 저용점의 B_2O_3 가 저온에서 액상을 형성하여 낮은 온도에서 소결을 촉진하고 그 결과로 소결온도가 저온 쪽으로 이동하였다. 그러나 B_2O_3 의 첨가량이 많을 경우 과잉으로 첨가된 B_2O_3 가 소결온도 이전에 모두 휘발되지 못하고 시편에 남아서 불순물로 작용하는 것을 XRD 측정에서 B_2O_3 의 회절선과 B_2O_3 와 BST의 결합에 의한 2차상의 회절선이 나타나는 것으로부터 확인할 수 있었고 이로 인해 소결온도가 적당량의 B_2O_3 를 첨가한 경우보다 고온 쪽으로 이동하였으며 유전, 강유전 특성의 저하 현상이 나타났다.

2. B_2O_3 의 첨가에 의해 소결이 낮은 온도에서 이루어지고 이것의 결과로 B_2O_3 를 0.5 wt% 첨가하고 $1150^\circ C$ 에서 소결한 시편의 상온에서의 유전상수가 순수한 BST를 $1350^\circ C$ 에서 소결한 시편과 거의 같은 값을 나타내었고 유전손실은 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 그리고 온도에 따른 유전상수의 변화를 관찰한 결과 B_2O_3 를 첨가하였을 때 상전이 온도에서 유전율의 그래프가 peak를 나타내는 강유전체의 특징이 잘 나타나는 것으로부터 소결이 낮은 온도에서 이루어지고 유전특성의 저하현상도 나타나지 않는 것으로 나타났다.

3 강유전체의 특성을 나타내는 P-E hysteresis 곡선을 측정할 결과 B_2O_3 를 0.5 wt% 첨가한 시편을 $1150^\circ C$ 에서 소결한 경우 순수한 BST를 같은 온도에서 소결한 시편과 비교했을 때 B_2O_3 를 첨가한 시편은 자발분극을 나타냈지만 순수한 BST는 자발분극을 나타내지 않는 것으로 나타났다. 이것은 B_2O_3 의 첨가가 낮은 온도에서 소결을 촉진하는 역할을 하고 낮은 온도에서 소결하였을 때 발생할 수 있는 특성 저하 현상이 나타나지 않는 것으로 볼 수 있다.

REFERENCES

1. S. Nishigaki, K. Murani and A. Ohkoshi, "Dielectric Properties of Ceramics in the System $(Sr_{0.50}Pb_{0.25}Ca_{0.25})TiO_3-Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ and Their Applications in a High-Voltage Capacitor," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(11), 554-560 (1982).
2. B.-S. Chiou, I.-H. Wang, "Effect of MgO Addition on the Electrical Transport Properties of Highly Sb-Doped $BaTiO_3$ Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **9**, 145-150 (1998)
3. J. F. Fernandez, A. C. Caballero, P. Duran and C. Moure, "Improving Sintering Behavior of $BaTiO_3$ by Small Doping Additions," *J. Mater. Sci.*, **31**, 975-981 (1996).
4. H. Kishi, Y. Okino, M. Honda, Y. Iguchim and M. Imaeda, "The Effect of MgO and Rare-Earth Oxide on Formation Behavior of Core-Shell Structure in $BaTiO_3$," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5954-5957 (1997).
5. H. F. Cheng, T. F. Lin, C. T. Hu and I. N. Lin, "Effect of Sintering Aids on Microstructures and PTCR Characteristics of $(Sr_{0.2}Ba_{0.8})TiO_3$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(4), 827-832 (1993).
6. J.-W. Liou and B.-S. Chiou, "DC Field Dependence of the Dielectric Characteristics of Doped $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ with Various Grain Sizes in the Paraelectric State," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 4359-4368 (1997).
7. 岡崎清, "세라믹 誘電體 工學"; pp. 266-274, 大光文化社, 1994
8. G. H. Maher, Proceeding of the 27th Electronic Components Conference, Arlington, VA, May 1997 (Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, 1007) 391.
9. I.-C. Ho, "Semiconduction Barium Titanate Ceramics Prepared By Boron-Containing Liquid-Phase Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(3), 829-832 (1994)
10. 이득우, 박계환, 김인태, 박계관, 김윤호, 최덕균, " $(Mg_{0.93}, Ca_{0.07})TiO_3$ 세라믹스의 소결 및 마이크로파 유전특성에 미치는 B_2O_3 의 영향," *요업학회지*, **35**(3), 287-293 (1998).
11. ASTM Specification C, ASTM Standards, Part 13, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1969
12. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction"; pp 363-367 in Addison-Wesley Publishing Company, New York, 1978.
13. B. W. Lee and K. H. Auh, "Effect of Grain Size and Mechanical Processing on the Dielectric Properties of $BaTiO_3$," *J. Mater. Res.*, **10**(6), 1418-1423 (1995).
14. Young Paik and Ho-Gi Kim, "Dielectric Temperature Characteristics of Cerium-Modified Barium Titanate Based Ceramics with Core-Shell Grain Structure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(1) 106-112 (1997).