

수산염법으로 합성한 SrTiO₃소결체의 유전특성에 관한 연구

김병호·이만규·김석우

고려대학교

(1991년 2월 5일 접수)

A Study on the Dielectric Properties of SrTiO₃ Sintered Body Synthesized by Oxalate Method

Byong Ho Kim, Man Kyu Lee and Seok Woo Kim

Dept. of Materials & Engineering, Korea University

(Received February 5, 1991)

요 약

수산염법에 의해 고순도이고 화학적으로 균질한 극미립자 SrTiO₃분말을 합성하고 BLC의 미세구조와 유전특성을 조사하였다.

Oxalic acid(H₂C₂O₄)를 침전제로 사용하여 80°C의 (Sr, Ti)혼합용액으로 부터 침전물[SrTiO(C₂O₄)₂·4H₂O]을 얻은 후 이를 700°C이성에서 열분해하여 건정질 SrTiO₃분말을 합성하였다. 합성한 SrTiO₃분말에 dopant로서 Nb₂O₅, 소결조제로서 SiO₂와 TiO₂를 첨가하여 1360~1440°C의 온도범위에서 환원분위기에서 소결하여 반도체화 시켰다. 소결체의 절연층제를 절연시키기 위해 PbO-Bi₂O₃-B₂O₃계의 조성을 갖는 유리질을 시편의 한면에 드포란 후 1200°C에서 2시간동안 확산시켰다.

합성한 SrTiO₃분말의 평균입径은 0.48μm이며 입도분포는 0.2~0.92μm이었다. 0.3m/o Nb₂O₅, 0.9m/o TiO₂, 0.6m/o SiO₂를 첨가하여 소결한 SrTiO₃-based BLC의 결정립 크기는 30~50μm이며 유전율, tanδ, 절연저항은 각각 30,000(1kHz), 0.4%(1kHz), 10⁹~10¹⁰Ω(25V)이었다.

ABSTRACT

The synthesis of SrTiO₃ powders having high purity and homogeneous submicron particle size was attempted by the oxalate method. The microstructure and dielectric properties of SrTiO₃ based boundary layer capacitor (BLC) were investigated.

Strontium titanyl oxalate[SrTiO(C₂O₄)₂·4H₂O] was prepared from the mixing solution of (Sr, Ti) using oxalic acid(H₂C₂O₄) as a precipitating agent at 80°C. The crystalline SrTiO₃ powder was obtained by thermal decomposition of the precipitate above 600°C. The crystalline SrTiO₃ powder containing Nb₂O₅ as a dopant, TiO₂ and SiO₂ as additives was sintered at 1360~1440°C in the reducing atmosphere to get semiconductive SrTiO₃. Insulating material containing PbO-Bi₂O₃-B₂O₃ frit was printed on the sintered semiconductive SrTiO₃ and fired at 1200°C for 2h to get the grain boundary diffusion.

The SrTiO₃ powder with the average particle size of 0.48μm and particle size distribution of 0.2~0.92μm was synthesized. The sintered SrTiO₃ based BLC with grain size of 30~50μm was fabricated. The apparent permittivity, the dissipation factor and the insulation resistance of SrTiO₃ based BLC containing 0.3m/o Nb₂O₅, 0.9m/o TiO₂, 0.6m/o SiO₂ were 30,000(1kHz), 0.4%(1kHz) and 10⁹~10¹⁰Ω(25V), respectively.

1. 서 론

높은 유전율을 가진 boundary layer capacitor(BLC)는 초기에는 BaTiO₃계 자기로 제조되어 왔으나 일본 Taiyo Yuden 사의 N. Yamaoka¹⁾ 등이 SrTiO₃계 자기를 사용하여 고유전율의 BLC를 제조한 이후 이 capacitor가 주파수 특성, 온도 특성 등이 BaTiO₃계 자기보다 우수한 것으로 알려져 현재는 SrTiO₃계 BLC로 대체되고 있는 실정이다.

SrTiO₃분말을 합성하는 방법으로는 현재 공업적으로 사용되고 있는 SrCO₃와 TiO₂에 의한 가열합성법과 침전법에 의한 방법으로 공침법^{2,3)}, 수산염법^{4,5)}, 습식직접합성법⁶⁾ 등이 알려져 있다. 수산염법의 경우, 필요로 하는 조성의 양이온으로부터 이루어지는 화합물을 합성하여, 이것을 열분해 등의 열처리에 의해 SrTiO₃를 합성하는 방법으로서, 합성 온도가 비교적 낮고 SrTiO₃ 이외의 다른 중간상이 생기지 않으며 고순도이고 극미립인 분말을 얻을 수 있는 장점이 있다.

따라서 본 연구에서는 다가 유기산인 oxalic acid(H₂C₂O₄)를 침전제로 사용하여 TiCl₄와 SrCl₂의 혼합용액으로부터 침전물 [SrTiO(C₂O₄)₂·4H₂O]을 얻은 후 이를 각 온도에서 열분해하여 SrTiO₃분말을 합성하고 이 분말을 사용하여 dopant로서 Nb₂O₅, 소결조제로서 SiO₂ 및 TiO₂의 상대적 첨가량을 변화시켜 각 온도에서 소결한 후 SrTiO₃ 결정입자의 크기와 유전특성과의 관계를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. SrTiO₃분말의 합성 및 소결

SrTiO₃분말의 합성 및 SrTiO₃ BLC 제조방법의 흐름도는 Fig.1과 같다. TiCl₄용액과 SrCl₂용액을 1:1의 몰비로 섞은 후 80°C의 oxalic acid(H₂C₂O₄) 수용액에 적하시키면서 2시간 동안 교반을 한 후 얻은 침전물[SrTiO(C₂O₄)₂·4H₂O]을 Cl⁻이온이 검출되지 않을 때까지 충분히

수세 여과한 후 진공 oven에서 건조하였다.

이 침전물을 700~1100°C의 온도 범위에서 각각 2시간 동안 열처리하여 SrTiO₃분말을 합성하였다. 각 온도에서 열처리하여 합성한 SrTiO₃분말에 dopant로써 Nb₂O₅(Shinyo chemicals, first grade), 소결조제로써 SiO₂(Junsei chemicals, special grade)의 첨가량을 변화시키면서 zirconia ball을 사용하여 polyethylene 병에 넣고 24시간 습식 ball milling 한 후 1800kg/cm²의 압력으로 직경 12mm, 두께 1±0.2mm의 disk 형태로 가압성형하였다.

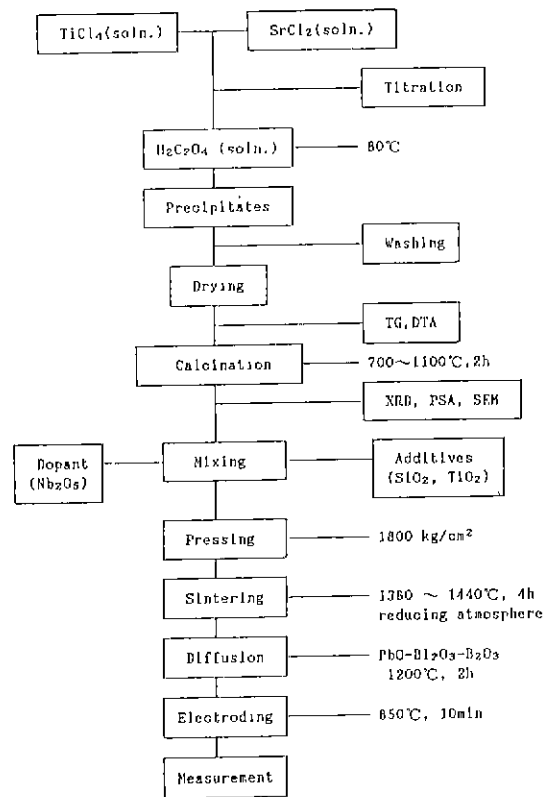


Fig.1. Schematic diagram of the experimental procedure.

이 시편을 1360~1440°C의 온도범위로 환원분위기(H₂/N₂=1/9)에서 4시간동안 소결하였다.

2.2. 확산 및 전극부착

소성한 시편의 grain boundary를 절연시키기 위해 PbO-Bi₂O₃-B₂O₃의 조성을 갖는 유리질을 시편의 한면에 도포한 후 1200°C에서 2시간 동안 유지시켜 유리질을 grain boundary로 확산시켰다. 이때 유리질은 PbO : Bi₂O₃ : B₂O₃가 중량비로 50 : 45 : 5의 비율을 갖는 조성을 택하여 850°C에서 용융시킨 후 급냉하여 얻은 것이다⁷⁾

이 시편의 양면에 은전극을 도포한 후 850°C에서 10분간 유지시켜 전극을 형성시켰다.

2.3. 측정 및 분석

2.2절에서 합성한 침전물의 열분해과정은 TG, DTA (Shimadzu DT-20 Model)을 사용하여 공기분위에서 승온속도 10°C/min로 1100°C까지 측정하였다. 합성한 SrTiO₃분말은 CuKα, 30kV, 10mA, scan speed 4°/min의 조건으로 X-선 회절 분석(Rigaku X-ray diffractometer model No. D/Max-2A)을 하였다.

소결체의 밀도는 KSL 3114의 측정방법에 따라 측정하였으며 이때 구한 밀도와 SrTiO₃의 이론밀도(5.12g/cm³)와의 비로 상대밀도를 구하였다.

축전용량 및 유전손실은 universal bridge (Model Mz-827, Mecuro Electronic Corp.)로 1kHz에서 측정하여 축전용량으로 부터 길보기 유전율(K)을 다음 식으로 계산하였다.

$$K_{app} = \frac{(C \times t)}{(K_0 \times A)}$$

여기서 C는 capacitance 이고, t는 시편의 두께(m)이며, K₀는 진공에서의 유전율이고, A는 전극의 면적(m²)이다.

또한 절연저항은 25V에서 Hewlett Packard 4329A High Resistance Meter를 사용하여 측정하였고, 유전특성은 -30°C부터 60°C의 범위에서 20°C간격으로 Hewlett Packard 4329A LCR Meter를 사용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. SrTiO₃분말의 특성

3.1.1. TG, DTA 및 XRD 분석

침전물은 열분해 과정을 통하여 고순도이고 화학양론적

인 SrTiO₃분말로 생성되며 열분해 온도에 따라서 입도⁸⁾ 및 소결시의 반응성⁹⁾에 영향을 미친다. Fig.2에 TG, DTA 분석을, Table 1에 TG곡선을 분석하여 분해과정의 중량감소율을 나타내었으며, Fig.3에 XRD 분석을 나타내었다

50~250°C의 범위에서 4 mole의 결정수가 탈리하는 흡열반응이 나타났고, 400°C 부근에서의 발열반응은 Gallagher 등¹⁰⁾에 의하면 CO₂의 방출로 oxalate가

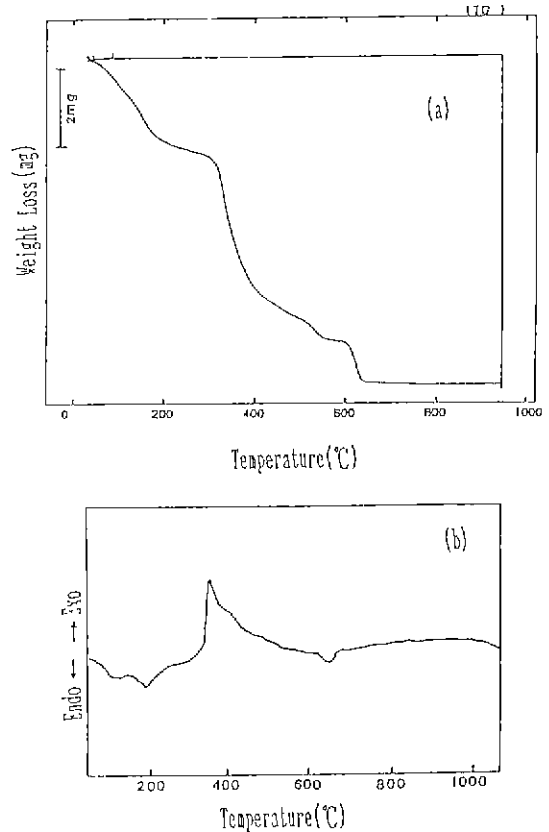


Fig. 2. TG (a) and DTA (b) curves of SrTiO(C₂O₄)₂ · 4H₂O precipitate.

Table 1. Weight Loss on Heating of Precipitates.

Temperature (°C)	Assumed Materials	Weight loss (%)	
		obs	calc.
30-250	-1H ₂ O	18.17	18.02
250-500	-2CO ₂ , -CO, +1/2O ₂	25.93	25.03
500-650	-CO ₂	10.02	11.01

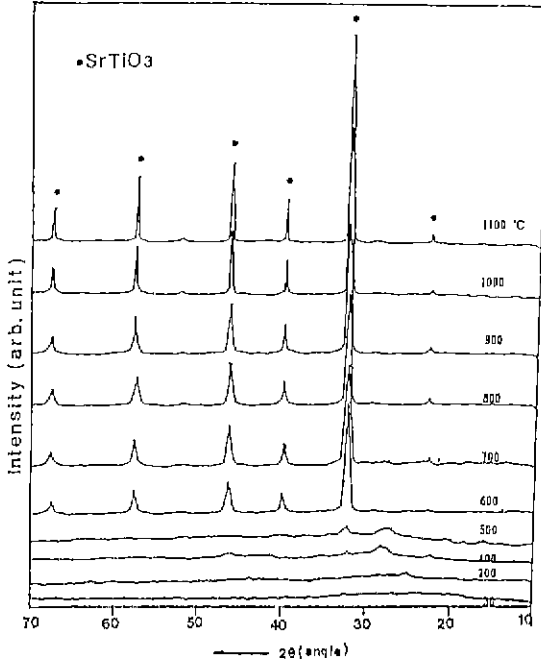
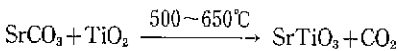
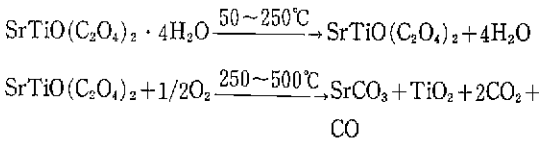


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $\text{SrTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ precipitates with calcination temperature.

carbonate 이온으로 변형이 되면서 SrCO_3 의 형태로 바뀐다고 설명하고 있으며 본 실험결과에서도 XRD 분석에 의하면 600°C 이전에는 비정질이며 그 이상의 온도에서부터 결정질 SrTiO_3 회절 peak 가 나타났다. 위의 실험결과를 종합하면 다음과 같은 반응식에 의해 SrTiO_3 가 합성된다고 생각된다.



3.1.2. 미세구조 및 입도분석

첨전물을 800, 900, 1000°C에서 각각 2시간 열처리하여 합성한 SrTiO_3 분말의 SEM 분석결과를 Fig. 4에 나타내었으며, 900°C에서 열처리하여 합성한 SrTiO_3 분말의 입도 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다.

SrTiO_3 분말은 구형에 가까운 형상을 하고 있으며, 열

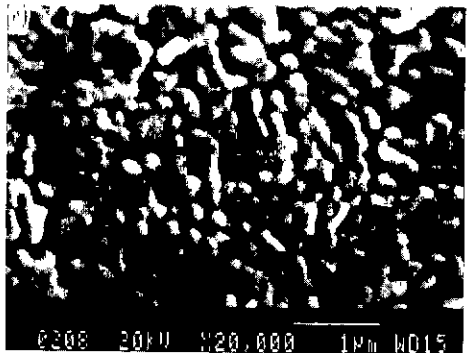
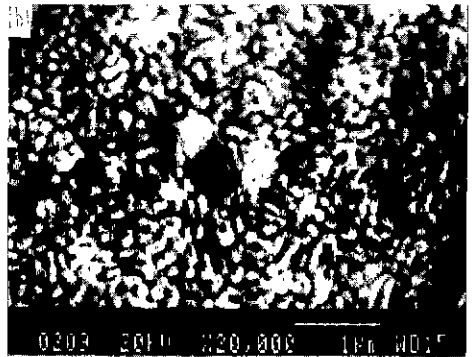
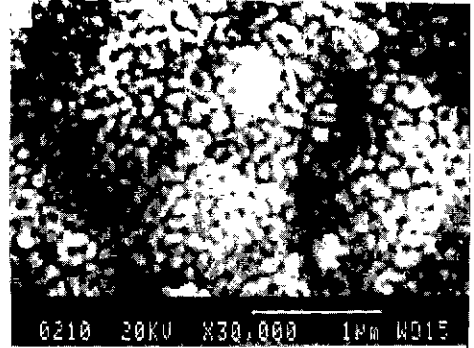


Fig. 4. Scanning electron microscopy of SrTiO_3 powders with calcination temperature. (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1,000°C.

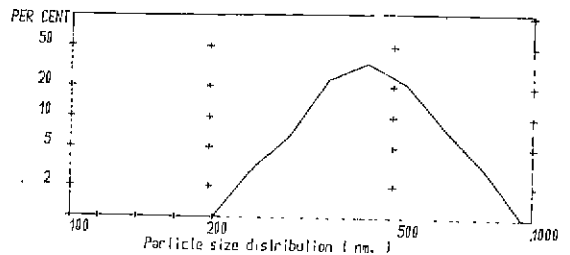


Fig. 5. Particle size distribution of synthetic SrTiO_3 powders.

처리온도가 높아짐에 따라 입자의 크기가 증가하고 900°C에서 열처리한 경우 평균입경은 0.48 μ m이며 0.21~0.92 μ m의 입도분포를 나타내었다.

3.2. SrTiO₃분말의 소결특성

3.2.1. 열처리온도와 성형밀도

침전물을 700~1100°C의 온도범위에서 각각 2시간 동안 열처리하여 합성한 SrTiO₃분말의 열처리온도에 따른 성형밀도를 Fig.6에 나타내었다.

열처리온도가 높아짐에 따라 성형밀도는 증가하는 경향

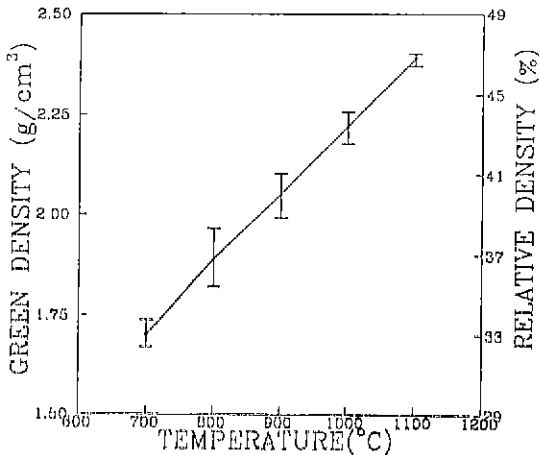


Fig.6. Variation of green density of SrTiO₃ with calcination temperature (molding pressure = 1800kg/cm²).

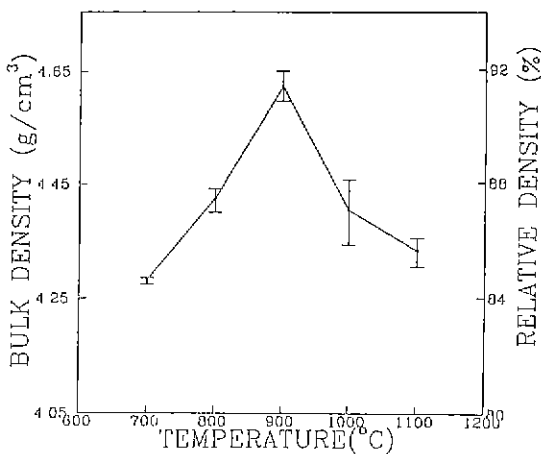


Fig.7. Variation of bulk density of SrTiO₃ with calcination temperature for 2hrs (sintering condition = 1420°C, 4h).

을 나타내었고, 1100°C에서 열처리한 경우 47%정도의 상대밀도를 나타내었다. 이는 Gadalla 등의 저온에서 분해 생성한 SrTiO₃분말에는 수산염의 골격이 남아있어 성형 밀도를 떨어뜨린다고 하는 보고¹¹⁾와 일치하는 경향을 나타내었다.

3.2.2. 열처리온도와 소결밀도

각 온도에서 열처리하여 합성한 SrTiO₃분말을 1420°C에서 소결한 시편의 열처리온도에 따른 소결밀도를 Fig. 7에 나타내었다.

열처리온도가 높아짐에 따라 소결밀도는 증가하다가 900°C에서 91.3%의 가장 높은 상대밀도를 나타내었고 1000°C이상의 온도에서는 소결밀도가 감소하였다. 이는 저온에서 분해 생성한 SrTiO₃분말은 CO₂ gas의 방출에 의한 pore가 완전히 함몰되지 않고 남아있기 때문에 소결밀도가 낮고, 한편 고온에서 분해 생성한 SrTiO₃분말은 이미 결정립이 성장하여 표면에너지가 낮기 때문에 활성이 낮아 소결밀도가 낮아진다고 설명하고 있는 Gadalla 등의 보고¹¹⁾와 일치하는 경향을 나타내었다.

3.3. SrTiO₃분말의 유전특성

3.3.1. 열처리 온도와 유전특성

700, 800, 900, 1000, 1100°C에서 각각 열처리하여 합성한 SrTiO₃분말에 0.3m/o의 Nb₂O₅, 0.6m/o의 SiO₂, 0.9m/o의 TiO₂를 첨가하여 소결한 시편의 유전특성을 Fig.8에 나타내었다.

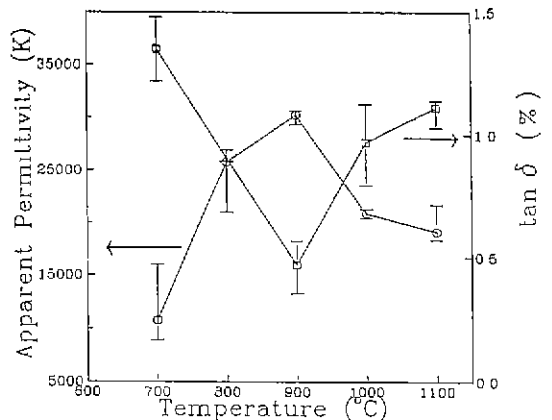


Fig.8. Apparent permittivity (K) and dissipation factor of 0.3m/o Nb₂O₅-doped SrTiO₃ BLC with 0.6m/o SiO₂ and 0.9m/o TiO₂ as a function of calcination temperature for 2hrs (sintering condition = 1420°C, 4h).

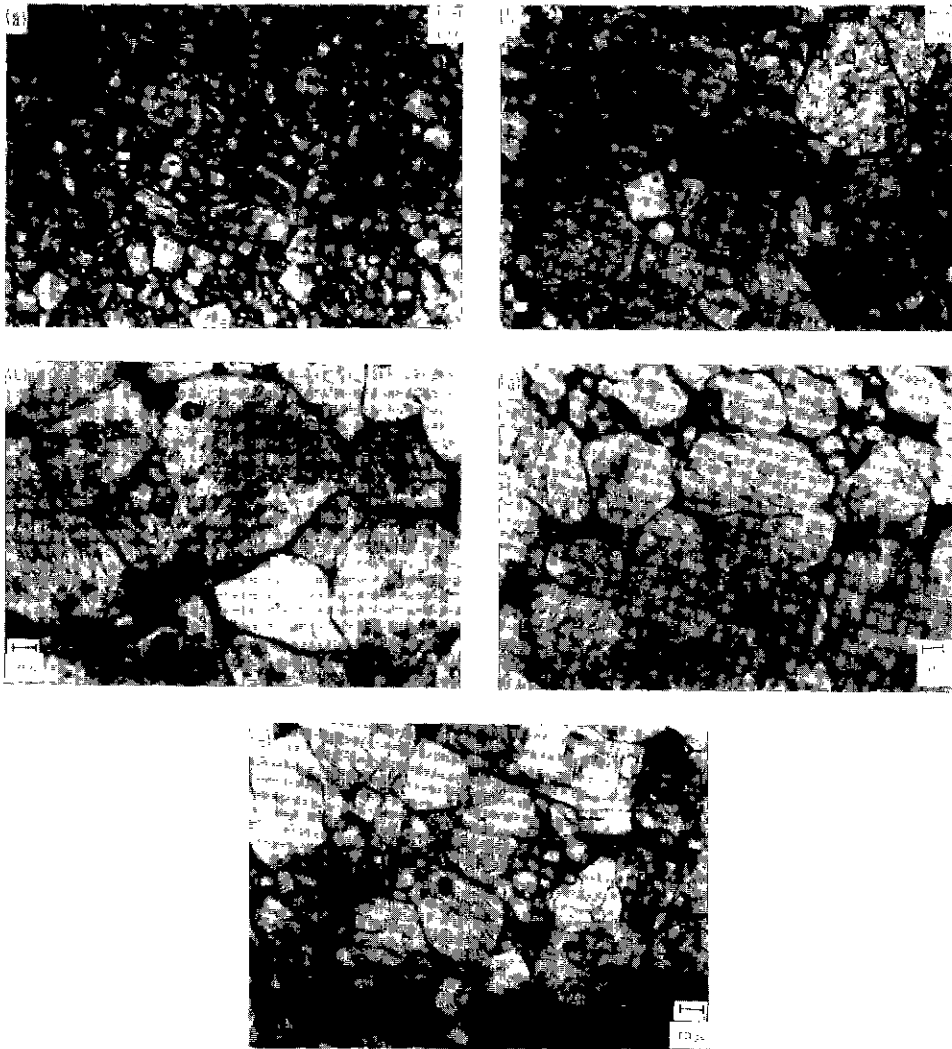


Fig. 9. Variation of microstructure of 0.3m/o Nb_2O_5 -doped SrTiO_3 BLC with 0.6m/o SiO_2 and 0.9m/o TiO_2 as a function of calcination temperature (sintering condition = 1420°C, 4h).
 (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C, (e) 1100°C.

열처리온도가 높아짐에 따라 유전율은 증가하는 경향을 나타내었고 900°C에서 가장 높은 값(30000)을 나타내었으며, 열처리 온도가 1000°C 이상이 되면 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. $\tan\delta$ 는 열처리온도가 높아짐에 따라 감소하다가 900°C에서 가장 낮은 값(0.47%)을 나타내었고 1000°C 이상의 경우에는 오히려 증가하는 경향을 나타내었다.

이러한 경향은, 열처리 온도가 높아짐에 따라 결정입자가 커지고 900°C에서 결정입자가 가장 크며(55 μm)

1000°C 이상에서는 감소하였기 때문이라고 생각된다. 열처리온도에 따른 결정입자의 광학현미경 사진을 Fig.9에 나타내었다.

Fig.10은 열처리 온도에 따른 상온절연저항을 측정된 (25V) 결과로서, $10^9 \sim 10^{10} \Omega$ 정도의 값을 나타내었고, 900°C의 열처리에서 $10^{10} \Omega$ 의 가장 높은 값을 나타내었다.

3.3.2. 소결온도와 유전특성

900°C에서 열처리하여 얻어진 SrTiO_3 에 0.3m/o의 Nb_2O_5 , 0.6m/o의 SiO_2 , 0.9m/o의 TiO_2 를 첨가한 후

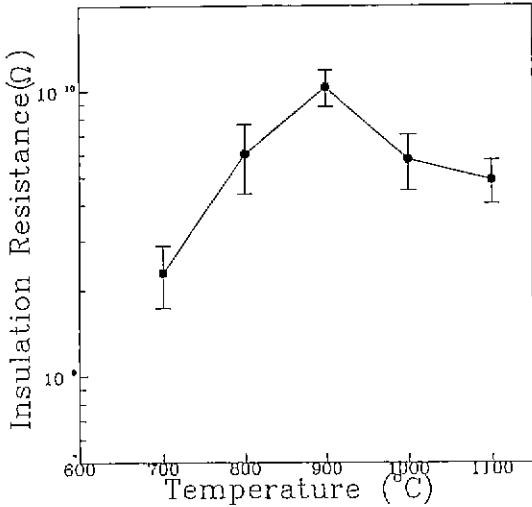


Fig. 10. Insulation resistance of 0.3m/o Nb₂O₅-doped SrTiO₃ BLC with 0.6m/o SiO₂ and 0.9m/o TiO₂ as a function of calcination temperature (sintering condition=1420°C, 4h) (diameter of specimen : 9±0.5mm, thickness of specimen : 0.7±0.2mm).

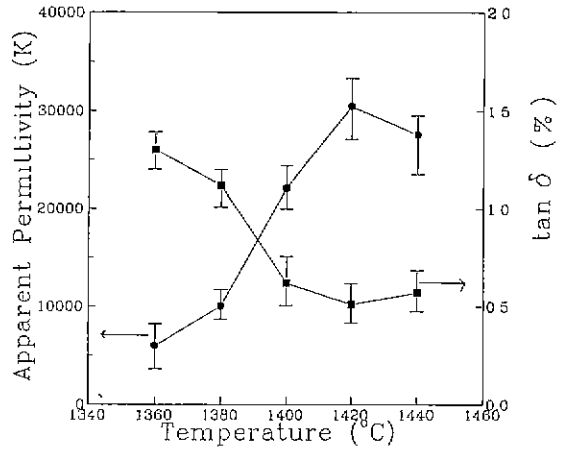


Fig. 11. Apparent permittivity(K) and dissipation factor of 0.3m/o Nb₂O₅-doped SrTiO₃ BLC with 0.6m/o SiO₂ and 0.9m/o TiO₂ as a function of calcination temperature (calcination condition=900°C, 2h).

각각 1360~1440°C까지 소결하고 PbO-Bi₂O-B₂O계 유리질로 결정립계를 절연시킨 소결체의 유전특성을 Fig. 11에 나타내었다. 1420°C까지는 소결온도가 높아질에 따라 유전율은 증가하고 유전손실은 감소하였으며 1440°C에서는 유전율이 감소하였다. 이 경향은 결정입자의 크기에 의한 영향으로 생각되는데 1420°C에서의 결정입자가 가장 크고 비교적 균일하게 분포하고 있었으며 1440°C의 결정입자가 오히려 작아졌다. 이는 1440°C의 경우에 액상이 과잉 형성되어 결정입자들 사이의 거리를 증가시키므로 Ostwald ripening이 일어날 때 확산거리가 커져 결정립성장율 (grain growth rate)이 감소되기 때문에 결정입자가 작아진다고 생각된다¹²⁾.

3.3.3. Dopant와 소결조제의 첨가량에 따른 유전특성
900°C에서 열처리하여 합성한 SrTiO₃분말에 TiO₂를 0.9m/o로 고정시키고 Nb₂O₅와 SiO₂의 상대량을 변화시켜 첨가한 후 1420°C에서 소결하고 PbO-Bi₂O-B₂O계 유리질로 결정립계를 절연시킨 소결체의 유전특성을 Fig. 12와 Fig. 13에 나타내었다.

Nb₂O₅가 0.3m/o 첨가되었을 때 유전율이 가장 높았으며 0.5m/o 이상의 Nb₂O₅가 첨가되면 유전율이 감소하였

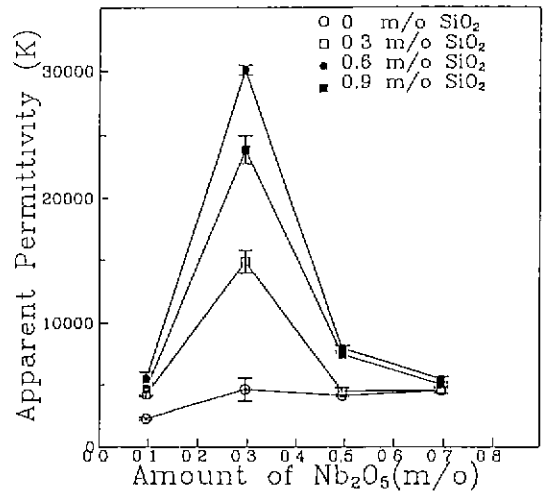


Fig. 12. Apparent permittivity(K) of SrTiO₃ BLC with 0.9m/o TiO₂ as a function of amount of Nb₂O₅ and SiO₂ (sintering condition=1420°C, 4h).

다. Nb₂O₅의 첨가량이 일정할 때에는 SiO₂의 양이 증가함에 따라 유전율이 증가하며 0.6m/o의 SiO₂가 첨가되었을 때 가장 높은 유전율과 가장 낮은 유전손실을 나타내었고, 0.9m/o의 SiO₂를 첨가한 경우에는 유전율이 감소

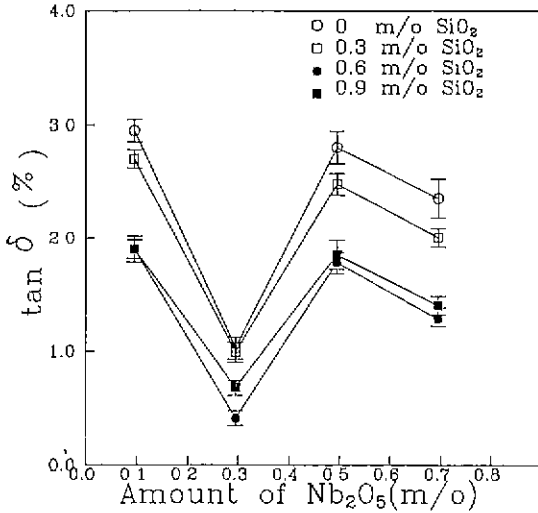


Fig.13. Dissipation factor of SrTiO₃ BLC with 0.9m/o TiO₂ as a function of amount of Nb₂O₅ and SiO₂ (sintering condition=1420°C, 4h).

하고 유전손실을 증가하였다.

이러한 경향은 결정입자의 크기에 의한 영향으로 생각되는데 0.3m/o의 Nb₂O₅가 첨가되었을 때 SiO₂의 첨가량에 대한 결정입자의 광학현미경 사진을 Fig.14에 나타내었다. SiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 결정입자가 커졌으며, 0.6m/o의 SiO₂가 첨가되었을 때 결정입자가 가장 크고 비교적 고르게 분포하고 있었으며 0.9m/o의 SiO₂가 첨가된 경우에는 오히려 감소하였다. 이는 SiO₂가 과잉으로 첨가되어 결정입체의 두께가 커지고 결정입자의 크기가 작아졌기 때문이라고 생각된다¹³⁾.

3.3.4. 측정온도와 유전특성

700~1100°C에서 열처리하여 합성한 SrTiO₃분말에 0.3 m/o의 Nb₂O₅, 0.6m/o의 SiO₂, 0.9m/o의 TiO₂를 첨가하여 1420°C의 일정온도에서 소결하고 PbO-Bi₂O-B₂O₃계 유리질에 결정립체를 절연시킨 소결체의 측정온도에 따른 유전특성을 Fig.15와 Fig.16에 나타내었다.

capacitor의 주 사용온도인 -30°C에서 60°C의 범위에서 20°C간격으로 유전율과 유전손실을 측정하여, 유전율은 30°C에서의 측정값을 기준으로 상대적인 변화량을 백분율로 나타내었고, 유전손실은 각 온도에서의 측정값을

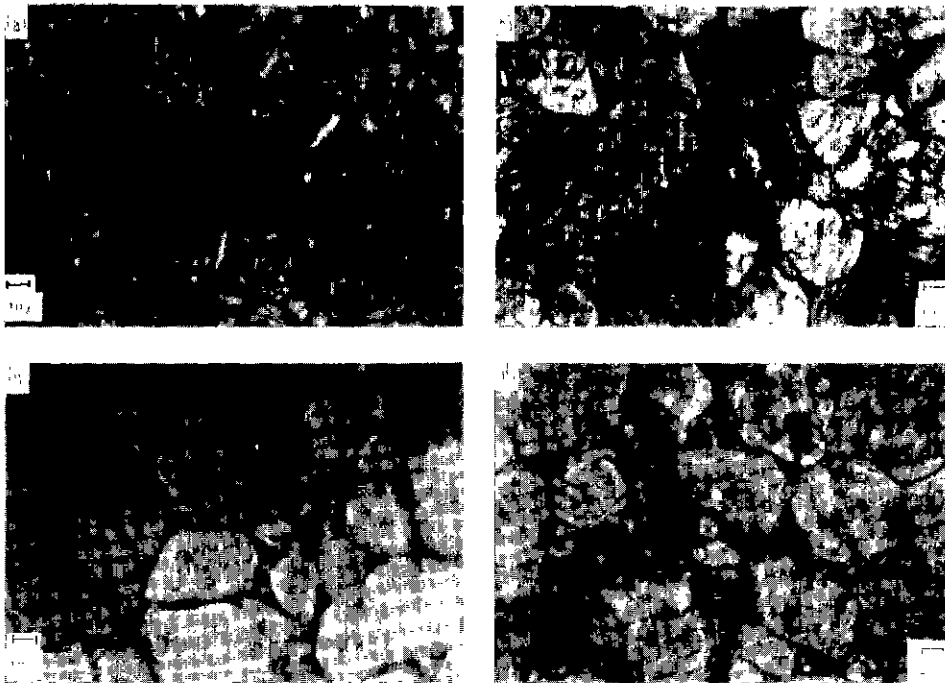


Fig.14. Variation of microstructure of 0.3m/o Nb₂O₅-doped SrTiO₃ BLC with 0.9m/o TiO₂ as a function of SiO₂ (sintering condition=1420°C, 4h).

(a) 0m/o, (b) 0.3m/o, (c) 0.6m/o, (d) 0.9m/o

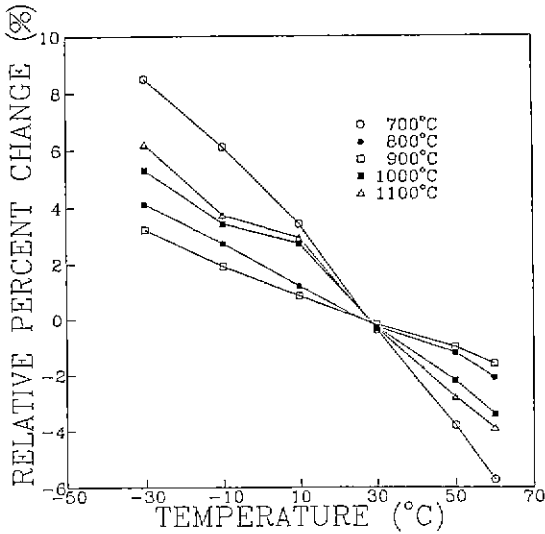


Fig. 15. Temperature dependence of apparent permittivity of 0.3m/o Nb₂O₅-doped SrTiO₃ BLC with 0.6m/o SiO₂ and 0.9m/o TiO₂ as a function of calcination temperature (sintering condition=1420°C, 4h).

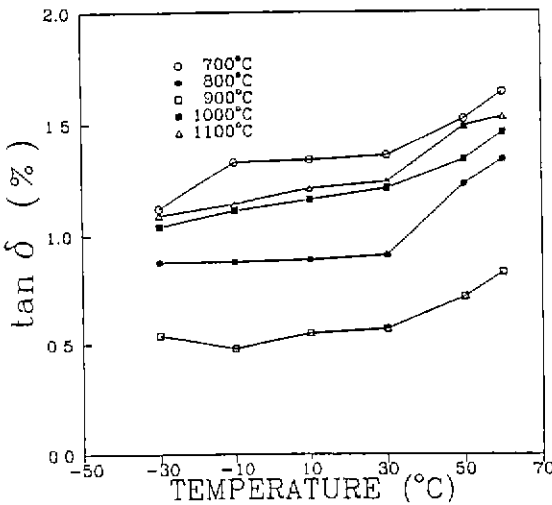


Fig. 16. Temperature dependence of dissipation factor of 0.3m/o Nb₂O₅-doped SrTiO₃ BLC with 0.6m/o SiO₂ and 0.9m/o TiO₂ as a function of calcination temperature (sintering condition=1420°C, 4h).

그대로 나타내었다.

측정온도가 증가함에 따라 유전율은 감소하고 유전손실은 증가하는 경향을 보였는데 이는 N. Yamaoka의 실험 결과와 잘 일치하며¹⁾, 온도변화에 대한 유전율의 변화는 8.4~5.8%로 ±10%이내의 양호한 온도특성을 나타내었다.

4. 결론

1) TiCl₄와 SrCl₂의 혼합용액에 oxalic acid를 침전제로 사용하여 80°C에서 합성한 SrTiO(C₂O₄)₂·4H₂O 침전물을 열분해한 결과 500°C부근에서 결정상 SrTiO₃로 열분해가 일어나기 시작하며 650°C부근에서 SrTiO₃ 생성반응이 완결되었다.

2) SrTiO₃분말은 구형에 가까운 형상이었고, 평균입경은 0.48μm이며, 0.21~0.92μm의 비교적 좁은 입도분포를 갖고 있었다.

3) SrTiO(C₂O₄)₂·4H₂O 침전물의 900°C열처리한 시료를 1420°C에서 소결한 시료의 소결밀도가 가장 높고 결정입자도 가장 커, boundary layer capacitor로서의 유전율이 최대값, 유전손실이 최소값을 나타내었다.

4) 900°C에서 열처리하여 합성한 SrTiO₃분말에 dopant로서 0.3m/o Nb₂O₅, 소결조제로서 0.6m/o SiO₂ 및 0.9m/o TiO₂를 첨가하여 1420°C에서 소결한 시편의 유전율은 30,000, tanδ는 0.4%이었으며, 25V에서 측정된 절연저항은 10⁹~10¹⁰Ω이고, ±10%이내의 양호한 온도특성을 나타내어 boundary layer capacitor로서 충분히 사용이 가능하였다.

[감사의 글]

이 논문의 일부는 아산사회복지사업재단의 1988년 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- 1) N. Yamaoka and Takahashi, U.S. Patent, 3933668 (1979).
- 2) 窯業協會編集委員會 講座小委員會編, "セラミックスの製造プロセス," 日本窯業協會, 31-32 (1984).
- 3) A. Srinirasa and R. Safari, "0-3 Piezoelectric Composites Prepared by Coprecipitated Powder using Spray Automigration," Ceramic

- Transaction 1, 53-61 (1988).
4. W.S. Clabaugh, E.M. Swiggard and R. Gilchrist, "Preperation of Barium Titanate Oxalate Tetrahydrate for Conversion to Barium Titanate of High Purity," *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **56** (5) 289-291 (1956).
 5. K. Kiss, et al, "Ferroelectric of Ultrafine Particle Size : I. Syntheses of Titanate Powders of Ultrafine Particle Size," *J. Am. Cer. Soc.*, **49**, 291-295 (1966).
 6. J.S. Smith II, R.T. Dolloff and K.S. Maydiyasi, *J. Am. Cer. Soc.*, **53** (2) 91-95 (1970).
 7. C.S. Park, "Study on Dielectric Properties of SrTiO₃-Based Bounderary Layer Ceramic Capacitors," Master Thesis, Kor. Univ. (1988)
 8. Katsuya and Klyokata Lizwni, "Preperation of Stoichiometric Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate," *J. Am. Cer. Soc.*, **64** 1236 (1981).
 9. B.A. Tuttle and J.A. Voigt, "Powder Synthesis of SrTiO₃ Boundary Layer Capacitor Materials," *Ceramic Transactions 1*, 62-69 (1988).
 10. P.K. Gallagher and F. Schrey, *J. Am. Cer. Soc.*, **46**, 567-573 (1963).
 11. M.N. Swilam and A.M. Gadalla, *J. Brit. Cer. Soc.*, **74**, 162-163 (1975).
 12. R.M. German, "Liquid Phase Sintering," Plenum Press, New York, (1988).
 13. H.K. Kim, et al, "Microstructure and Dielectric Properties of a SrTiO₃-based GBL Capacitor," *J. Kor. Cer. Soc.*, **24**, 270-76 (1987).
 14. N. Yamaoka, *Cer. Bull.*, (65) 8, 1149-1159 (1986).