

## 수산염법에 의한 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>의 합성과 유전특성에 미치는 ZrO<sub>2</sub> 첨가의 영향

박재원 · 이현식 · 이병하  
명지대학교 공과대학 무기재료공학과  
(1994년 4월 15일 접수)

### Effect of ZrO<sub>2</sub> Addition on the Synthesis and Microwave Dielectric Properties of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> Fabricated by Oxalate Method

Jae-Weon Park, Hun-Sik Lee and Byung-Ha Lee  
Dept. of Inorganic Mat. Eng. Myung Ji University  
(Received April 15, 1994)

#### 요 약

본 연구는 수산염법에 의해 화학적으로 균일하고 고순도인 미립의 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>분말을 합성하고 ZrO<sub>2</sub> 첨가효과를 조사하였다. 4가지 조성의 Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>9-x</sub>, Zr<sub>x</sub>)O<sub>20</sub>(X=0, 0.028, 0.048, 0.068) 화합물이 BaCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> 및 ZrOCl<sub>2</sub>의 수용액에 침전제와 pH조절제로 oxalic acid와 NH<sub>4</sub>OH를 사용하여 침전 반응법에 의해 제조되었다. 그 결과 ZrO<sub>2</sub>를 4.8 mol% 첨가한 시편의 경우, 1200°C 부터 단상의 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>를 얻을 수 있었으며, 유전특성도 5.4 GHz에서 K=40.5, Q=4621로 우수하였다.

#### ABSTRACT

In this study, the synthesis of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> powder having chemically homogeneous and highly pure fine particle size distribution was attempted by the oxalate method. And the effects of ZrO<sub>2</sub> addition was investigated. The four compositions (X=0, 0.028, 0.048, 0.068) of Ba<sub>2</sub>(Ti<sub>9-x</sub>, Zr<sub>x</sub>)O<sub>20</sub> were prepared by precipitation reaction of BaCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, and ZrOCl<sub>2</sub>, with oxalic acid and NH<sub>4</sub>OH acting as a precipitating agent and a pH regulator respectively, in aqueous solution. In case of 4.8 mol% ZrO<sub>2</sub> addition, the single phase Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> was obtained at 1200°C and its dielectric properties was excellent showing K=40.5, Q=4621 at 5.4 GHz.

#### 1. 서 론

최근 정보문화의 진전에 따라 통신정보량이 증대하여 이에 소요되는 각종소재의 소형화, 집밀화, 고성능화가 요구되고 있다. 현재 수 많은 마이크로파 유전체가 개발되고 있지만 가장 우수한 성질을 나타내는 것이 BaO-TiO<sub>2</sub>계의 Ti-rich 영역에 있는 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>이다 그러나 단상의 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>는 합성시 많은 변수가 있으므로 매우 주의깊게 제어하지 않으면 얻기가 어려우며<sup>1-4)</sup> 분해온도도 명확히 밝혀져 있지 않다. Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>는 1952년 Jonker와 Kwestroo에 의해 처음 보고되었으며, 그 후 BaO-TiO<sub>2</sub>의 상관계를 조사하던 도중에 TiO<sub>2</sub>가 80% 이상 존재하는 영역의 1300~1400°C 의 온도에서 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>가

생성된다고 보고되었다<sup>12)</sup>. Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>는 결정구조가 monoclinic이며, 전기적인 특성값은 4 GHz에서 유전율 40, Q값 8000, 공진 주파수의 온도 계수 2ppm/°C<sup>3)</sup>로서 마이크로파 유전체로서 우수한 성질을 나타내고 있다<sup>7-10)</sup>. 단상의 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>는 TiO<sub>2</sub> 대신 ZrO<sub>2</sub>나 SnO<sub>2</sub>를 미량 첨가하였을 때 합성이 용이하며<sup>11)</sup>, 출발원료를 BaTiO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>로 하였을 때 250°C 정도 낮은 온도에서 합성이 가능하며<sup>11)</sup> 이것은 BaCO<sub>3</sub>보다 BaTiO<sub>3</sub>가 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>의 결정구조에 더욱 가깝기 때문이다. 지금까지 알려진 바에 의하면 출발원료가 보다 미립이며 균일한 경우가 단상의 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>의 합성에 용이하며<sup>10)</sup> 고상법으로 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>를 합성할 경우에 1400°C 이상의 고온이 필요하다<sup>1)</sup>. 또한 현재의 연구에서 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>는 활성화에너지가 높기 때

문에 소결시 strain 에너지와 핵 생성 에너지가 중요한 요소이다<sup>16)</sup>. 그러므로 이온 반경이 큰 ZrO<sub>2</sub>나 SnO<sub>2</sub>를 첨가하면, 활성화 에너지가 낮아져 단상의 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>20</sub>의 생성을 돕는다.

따라서, 본 연구에서는 수산염법으로 단상의 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>20</sub>의 최적 합성 조건을 규명하고, 합성된 분말의 결정성, 입경, 입형 및 그것의 전기적인 특성을 조사하여 마이크로파 유전체 재료로의 활용을 목적으로 두고 있다.

### 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 출발원료의 종류와 Grade는 Table 1과 같다. 출발원료로는 BaCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> 및 ZrOCl<sub>2</sub>의 혼합 수용액을 사용하였으며 침전제와 pH조절제로는 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O와 NH<sub>4</sub>OH를 사용하였다.

혼합비는 BaCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>와 ZrOCl<sub>2</sub> 수용액의 몰비에 따라 Table 2와 같이 4가지로 정하였다.

이와같이 혼합된 수용액을 Fig. 1의 용기 2에 넣고, 용기1에는 BaCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>와 ZrOCl<sub>2</sub> 몰수의 합이 1.2배 되게 oxalic acid 수용액을 넣었다. 용기 1의 oxalic acid 수용액을 80℃로 유지시킨 후, 용기 2의 BaCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>와 ZrOCl<sub>2</sub> 혼합 수용액을 drop by drop으로 적하하여 5시간 동안 교반한 후, 실온으로 냉각한 다음 암모니아수를 첨가하여 침전물을 얻었다. 이와 같이 합성한 침전물을 Cl<sup>-</sup>이온이 검출되지 않을 때까지 충분히 수세 여과한 후 90℃로 유지된 건조기에 넣고 향량이 될 때까지 건조하였다. 이 때 건조된 분말의 소성 온도 변화에 따른

Table 1. Starting Materials and Grade

Material	Manufacture Co.	Grade
BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Yakuri Pure Chem. Co., Ltd.	E.P
TiCl <sub>4</sub>	Merck Chem. Co., Ltd.	E.P
ZrOCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	Junsei Chem Co., Ltd	E.P
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Yakuri Pure Chem. Co., Ltd.	E.P
NH <sub>4</sub> OH	Oriental Chem. Co., Ltd	E.P

Table 2. Composition of Materials

Sample No.	Composition (mole%)		
	BaO	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
1	18.2	81.8	
2	18.2	79.0	2.8
3	18.2	77.0	4.8
4	18.2	75.0	6.8

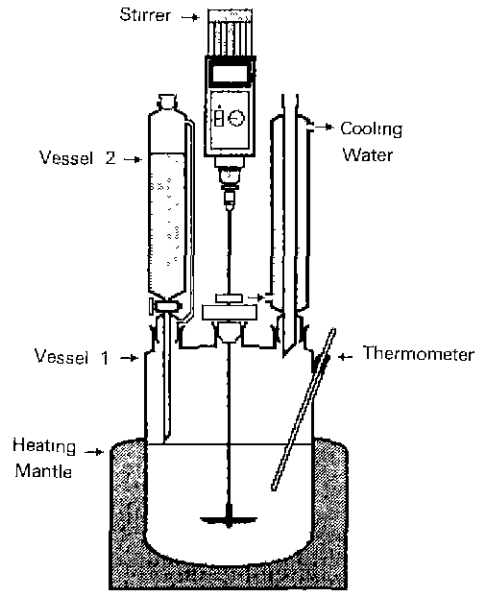


Fig. 1. Instrument for preparation of (Ba-Ti) oxalate.

열분해, 결정 생성 및 소멸 과정을 조사하기 위해 DT-TG(DT-30 thermal analyzer, Shimadzu)와 XRD 분석(PW-1700 automated powder diffractometer, Philips)을 행하였으며, 합성분말의 입경, 입형 및 결정성을 조사하기 위해 SEM 관찰(JSM-840, Joul)을 행하였다. 또한 각 조성의 분말의 유전특성을 조사하기 위해 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 분해가 완전히 끝나 Ba-Ti-O 화합물로 존재하는 온도인 800℃에서 1시간 하소한 후, 800 Kg/cm<sup>2</sup>의 압축 압력으로 1차성형하였다. 1차 성형한 시편의 성형성 및 소결성을 좋게하기 위해 CIP를 사용하여 3000 Kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 이렇게 얻어진 성형체를 대기중 1350℃에서 2시간 소성한 후, impedance analyzer(HP 4194A, Hewlett packard)와 network analyzer(HP8757A, Hewlett packard)를 이용하여 유전특성을 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. DT-TG 분석

BaO : TiO<sub>2</sub> : ZrO<sub>2</sub> = 18.2 : 77 : 4.8 몰비로 합성된 powder를 충분히 수세여과하여 건조한 후 DT-TG 분석을 행하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 490℃에서의 발열 peak는 Ba-Ti oxalate가 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 분해에 따른 peak이며, 680℃에서의 발열 peak는 BaTi<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 생성에 따른 peak로서 TG에서도 CO<sub>2</sub>의 방출로 감소를 보이고 있다. 이 결과에서 알 수 있듯이 고상법보다 균

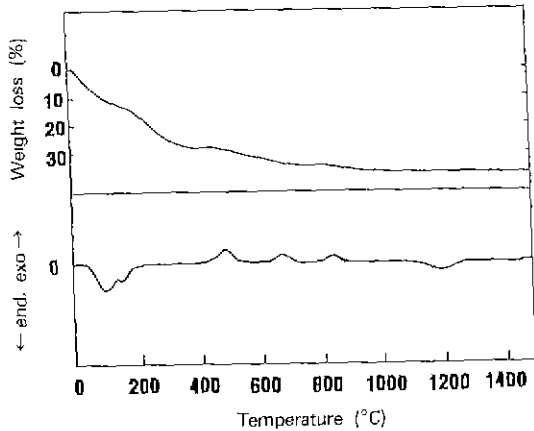


Fig. 2. DT-TG Curves of  $Ba_2(Ti_{9-x}, Zr_x)O_{20}$  oxalate powder ( $X=0.048$ ).

일하고 미립이기 때문에 surface energy가 커서 100°C 정도 낮은 온도에서  $BaTi_5O_{11}$ 가 생성되었다. 820°C 부근의 발열 peak는 미반응  $BaCO_3$ 가 사방정계에서 육방정계로의 전이에 따른 peak이며 1210°C 부근의 흡열 peak는  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 생성에 따른 peak이다. 이 경우 TG에서도 미반응  $BaCO_3$ 와의 반응으로 인한 중량감소를 보이고 있다. 따라서 수산염법에 의하여  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 을 합성할 경우 초기에는  $BaTi_5O_{11}$ 이 생성되었다가, 이것이 분해하여  $BaTi_4O_9$ 으로 된 후 1150°C 이후에서  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 이 생성되기 시작함을 알 수 있다.

### 3.2. XRD 분석

Fig. 3는  $ZrO_2$ 를 4.8 mol% 첨가한 건조 powder를 900°C, 1000°C, 1100°C 및 1200°C 에서 각각 30분 동안 열처리하여 얻은 시료들의 XRD 분석 결과이다. 900°C 에서 1100°C 까지 열처리한 경우  $BaTi_5O_{11}$ 과  $BaTi_4O_9$ 의 두 상이 공존하였고, 온도가 증가함에 따라  $BaTi_5O_{11}$ 는 감소,  $BaTi_4O_9$ 은 증가를 나타내었다. 1200°C 에서 열처리한 경우는 단일상의  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 를 합성할 수 있었다. 4가지 조성의 화합물을 800°C 에서 하소하여 1350°C 에서 2시간 열처리한 후의 XRD 분석 결과는 Fig. 4에 나타내었다.  $ZrO_2$ 를 2.8, 4.8 mol% 첨가한 시편에서 단일상의  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 이 생성되었으나,  $ZrO_2$ 를 0, 6.8 mol% 첨가한 시편에서는  $Ba_2TiO_4$ ,  $TiO_2$  및 알려지지 않은 화합물이 공존하였다. Fig. 5은 4가지 조성의 powder를 각각 900~1300°C 에서 50°C 간격으로 30분 동안 소성한 시편의 XRD 분석 결과이다. 이 경우 세로축의 값은 분말 X-선 회절도형에 대한 각 화합물의 특징 회절선 [ $BaTi_4O_9(230)$ ,  $BaTi_5O_{11}(221)$ ,  $Ba_2Ti_9O_{20}(413)$  및  $Ba_7Ti_{13}O_{30}(040)$ ]의 적분 강도

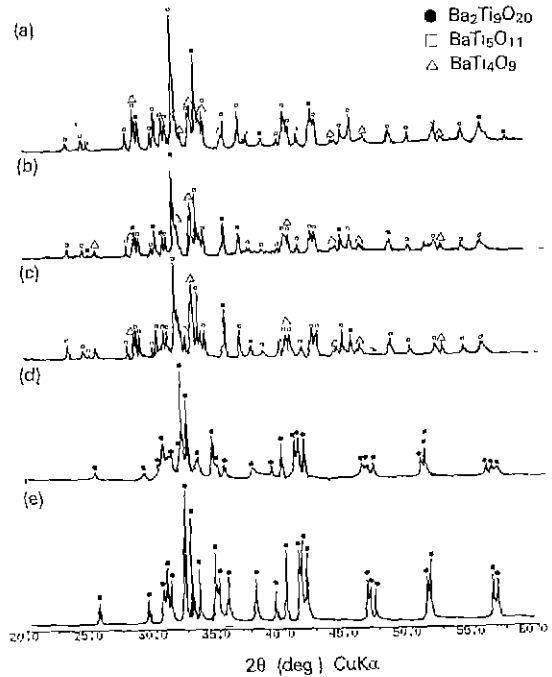


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $Ba_2(Ti_{9-x}, Zr_x)O_{20}$  ( $x=0.048$ ) powder heat-treated at the various temperature for 30 min, in air. (a) 900°C (b) 1000°C (c) 1100°C (d) 1200°C and (e) 1300°C

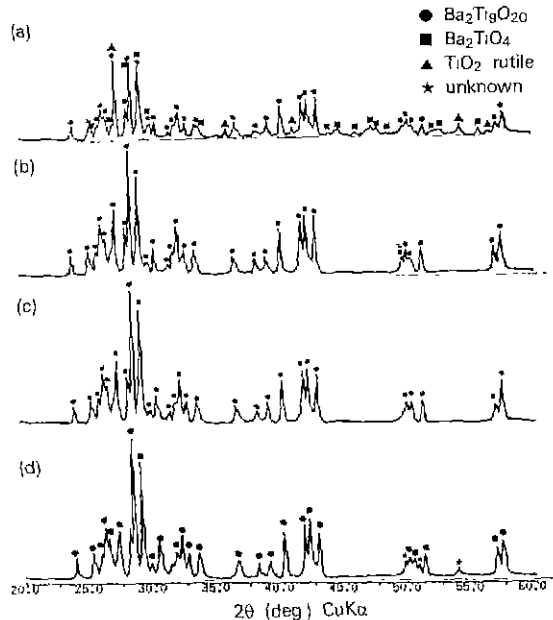


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of  $Ba_2(Ti_{9-x}, Zr_x)O_{20}$  powder heat-treated at 1350°C for 2 hr, in air. (a)  $x=0$  (b)  $x=0.028$  (c)  $x=0.048$  and (d)  $x=0.068$

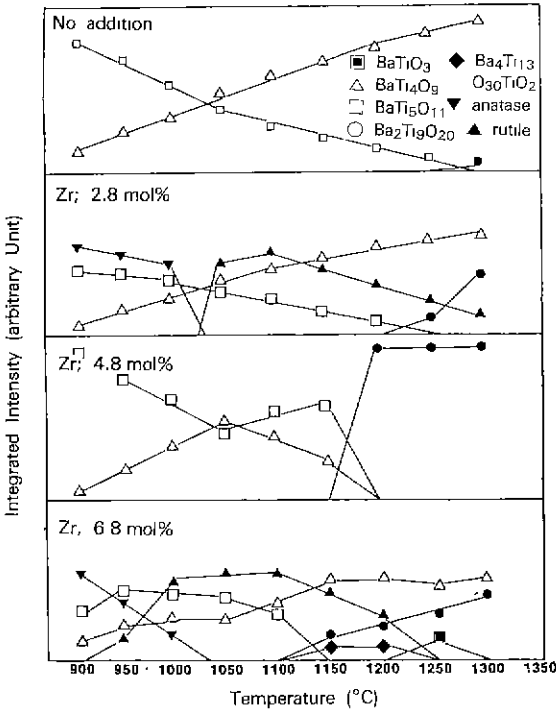


Fig. 5. Reaction of  $Ba_2(Ti_{9-x}, Zr_x)O_{20}$  oxalate powder.  $BaTi_4O_9(230)$   $BaTi_5O_{11}(221)$   $Ba_2Ti_9O_{20}(413)$   $Ba_4Ti_{13}O_{36}(040)$   $TiO_2(301)$

이며 가로축은 소성온도이다.  $ZrO_2$ 가 함유되지 않은 화학양론적인  $Ba_2Ti_9O_{20}$  조성의 powder는  $900^\circ C$ 에서  $BaTi_5O_{11}$ 과  $BaTi_4O_9$ 이 공존하였으며, 온도가 증가함에 따라  $BaTi_5O_{11}$ 은 계속 감소를 보이면서  $1300^\circ C$ 에서 소멸과 동시에  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 이 생성하기 시작하였다.  $BaTi_4O_9$ 은 계속 증가하여  $1300^\circ C$ 에서는  $BaTi_4O_9$ 과  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 가 공존하였다. 본 측정 결과에서도 알 수 있듯이 고상법보다 양 성분간의 상호분산이 보다 균일한 수산염법으로도  $ZrO_2$ 를 치환하지 않고서는  $1300^\circ C$ 에서도  $Ba_2Ti_9O_{20}$  합성의 어려움을 알 수 있다.  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 화학양론적인 조성에서  $TiO_2$  대신에 2.8 mol%를  $ZrO_2$ 로 치환한 powder의 경우  $900^\circ C$ 에서는  $BaTi_5O_{11}$ ,  $BaTi_4O_9$ 과  $TiO_2$ 상이 공존하였으나,  $BaTi_5O_{11}$ 은 온도가 증가함에 따라  $1250^\circ C$ 에서 소멸과 동시에  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 가 생성되기 시작하였다. 이것은  $ZrO_2$ 가 치환되지 않은 powder와 비교해 볼 때  $BaTi_5O_{11}$ 는  $50^\circ C$  낮은  $1250^\circ C$ 에서 소멸되었으며  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 생성도  $50^\circ C$  낮은  $1200^\circ C$ 에서 생성되기 시작하였다. 그래서  $1300^\circ C$ 의 온도에서는  $BaTi_4O_9$ 이 주상이었으며,  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 와  $TiO_2$ 가 공존하였다.  $ZrO_2$ 가 4.8 mol% 치환된 powder는  $900^\circ C$ 에서  $BaTi_5O_{11}$ 과  $BaTi_4O_9$ 이 공

존하였으며, 온도가 증가함에 따라  $BaTi_5O_{11}$ 은 계속 감소를 보이면서  $1200^\circ C$ 에서 소멸과 동시에  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 이 생성하기 시작하였다.  $BaTi_4O_9$ 은  $1050^\circ C$ 까지는 증가를 보였으며, 다시 감소하여  $1200^\circ C$ 에서 소멸하였다.  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 생성은  $ZrO_2$ 가 치환되지 않은 powder보다도  $50^\circ C$  낮은  $1150^\circ C$ 부터 생성되기 시작하여  $1200^\circ C$ 에서 단일상으로 존재하였다. 그 후  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 은  $1350^\circ C$ 까지 분해없이 단일상으로 존재함을 알 수 있었다.

$ZrO_2$ 가 0.068 mol 치환된 powder를  $900^\circ C$ 에서 소성하여 XRD 분석한 결과 주결정상은  $TiO_2$ 였으나, 그의  $BaTi_5O_{11}$ ,  $BaTi_4O_9$ 상이 공존하였다. 이 중  $BaTi_5O_{11}$ 은  $1150^\circ C$ 에서 소멸되었고, 동시에  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 가 생성하기 시작하였으며,  $TiO_2$ 는  $1250^\circ C$ 에서 소멸되었다.  $1300^\circ C$ 에서는  $BaTi_4O_9$ 과  $TiO_2$ 가 공존하였다. 이것으로부터 화학양론적인  $Ba_2Ti_9O_{20}$  조성 중 Ti의 일부를 Ti이온보다 이온반경이 큰 Zr로 치환할 경우  $ZrO_2$ 가 광화제로 작용하여 보다 낮은 온도에서  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 결정을 생성시킬 수 있으며<sup>12)</sup>, 또한 적당량(4.8 mol%)을 치환하였을 경우는 단일상의  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 을  $1200^\circ C$ 에서  $1300^\circ C$ 까지 넓은 온도범위에 걸쳐서 분해없이 합성할 수가 있었다. 이는 monoclinic 구조의  $Ba_2Ti_9O_{20}$  결정구조에 Ti이온 대신 이온반경이 큰 Zr이온이 적당량 치환되므로서  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 strain 에너지와 표면 에너지를 낮출 수 있기 때문으로 생각된다<sup>14, 16)</sup>. 따라서 본 연구에서는  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 조성에  $TiO_2$ 의 4.8 mol%를  $ZrO_2$ 로 치환하므로서 소결된 시편 ( $1300^\circ C$  이상)내에 단일상의  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 만이 존재할 수 있는 분말을 합성할 수 있었다. 본 실험의 X-선 회절분석 결과로부터  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 상의 생성은  $BaTi_5O_{11}$ 상의 소멸과 관계가 있음을 알 수 있다. 이는  $Ba_2Ti_4O_{20}$ 상과  $BaTi_5O_{11}$ 상은 결정구조가 같으며, 밀도값과 활성화 에너지의 차이가 가장 작기 때문이다<sup>16)</sup>.

### 3.3. SEM 관찰

Fig. 6은  $ZrO_2$ 를 4.8 mol% 첨가한 합성 분말을 각 온도에서 30분 동안 소성한 후의 SEM 관찰 결과이다. (a)의 건조 분말은 입경, 입형을 알수없는 구형의 입자들이 응집되어 있었으며, (b), (c), (d) 사진에서 볼 수 있듯이 소성 온도가 증가함에 따라 구형의 입자들이 균일한 크기로 입성장을 하고 있음을 알 수 있다. 그러나 분말 사진으로는 XRD 분석 결과 단일상의  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 가 존재함이 확인되었던  $1250^\circ C$ 에서 monoclinic의 결정의 형태는 구별할 수 없었다. Fig. 7은  $ZrO_2$ 를 4.8 mol% 첨가한 시편을  $1350^\circ C$ 에서 2시간 소성한 후, XRD 분석 결과 단일상의  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 가 존재함을 확인한 시편의 파단면을

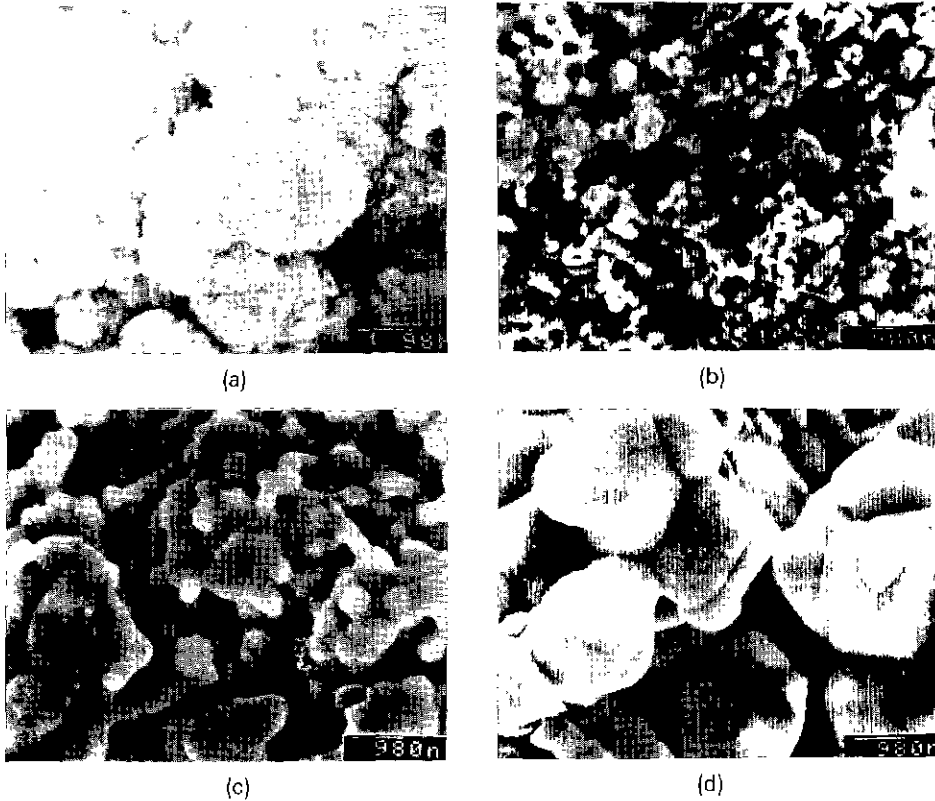


Fig. 6. SEM photograph of  $Ba_2(Ti_{9-x}, Zr_x)O_{20}$  oxalate powder ( $X=0.048$ ). (a) dry (b) 950°C (c) 1150°C and (d) 1250°C



Fig. 7. SEM photograph of  $Ba_2(Ti_{9-x}, Zr_x)O_{20}$  ( $X=4.8$  mol%, in air, 1350°C, 2 hrs.).

thermal etching한 후의 SEM 분석 결과이다. 그 결과 평균 10.8  $\mu m$  정도 크기의 입자인 monoclinic 결정의  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 가 뚜렷하게 보였으며,  $Ba_2Ti_9O_{20}$  이외의 다른 형태의 결정은 존재하지 않았다.

Table 3. Dielectric Properties of Sintered  $Ba_2(Ti_{9-x}, Zr_x)O_{20}$  at 1350°C (in air, 2 hrs, 100 MHz)

Composition(X)	r	Q	$\tau_c$
0	55.92	3833	-108.37
2.8	55.17	3458	-103.95
4.8	64.30	4660	-35.56
6.8	40.12	3995	-28.64

### 3.4. 유전 특성

100 MHz에서 유전특성을 조사하기 위해 각 조성의 분말을 900°C에서 하소한 후 성형하여 1350°C에서 2시간 소성한 시편을 LCR meter(HP4274A, Hewlett Packard)를 이용하여 유전율과 Q값을 측정하고 정전용량의 온도계수( $\tau_c$ )는 온도범위가 85°C인 test chamber로 측정하였다. Table 3에서 알 수 있듯이  $ZrO_2$ 를 첨가하였을 때 유전율 64.3, Q값 5700으로 가장 좋은 값을 나타내었다. 이는 G.H. Jonker의 유전율 40, Q값 2900과 비교하여 볼 때, 보다 우수한 물성을 나타내고 있음을 알 수 있다<sup>2)</sup>.

**Table 4.** Microwave Dielectric Properties of Sintered  $Ba_2(Ti_{9-x}, Zr_x)O_{20}$  at 1350°C (in air, 2 hrs.)

Composition(X)	$f_c$ (GHz)	K	Q	F×Q
0%	4.90	37.30	4743	23234
2.8	4.95	39.79	4361	21570
4.8	5.42	40.49	4621	25039
6.8	5.03	39.27	3939	19825

정전용량의 온도계수는  $ZrO_2$ 가 첨가되지 않은 시편의 경우  $-108.37$  ppm/°C로 큰 변화를 보이고 있으나,  $ZrO_2$ 가 첨가됨에 따라 그 변화폭이 작아지다가 4.8 mol% 첨가하였을 경우  $-35.56$  ppm/°C로 급격히 감소함을 알 수 있었다.

Microwave에서의 유전특성을 측정하기 위해 HP사의 network analyzer를 이용하여 5 GHz에서 측정하였다.

Table 4에서 알 수 있듯이 4.8 mol%의  $ZrO_2$ 를 첨가한 시편이 유전율 40으로 가장 좋은 값을 나타냈으나, 전체적으로  $ZrO_2$ 가 첨가량에 관계없이 일정한 값을 나타냈다. 따라서 본 실험에서 마이크로파 유전체로서 우수한 성질을 가진  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 를 합성할 수 있었다.

#### 4. 결 론

$BaCl_2$ ,  $TiCl_4$ ,  $ZrOCl_2$ 를 출발원료로 하여 수산화법에 의한  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 합성에 관한 연구결과는 다음과 같다.

1) 동물의 조성이 아닌  $BaO : TiO_2$ 가 2 : 9의 조성에서도  $BaCl_2$ ,  $TiCl_4$ ,  $ZrOCl_2$ , oxalic acid 및  $NH_4OH$ 를 사용하여  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 를 합성할 수 있었다.

2)  $ZrO_2$ 의 첨가량에 관계없이  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 생성은  $BaTi_5O_{11}$ 의 생성량에 의존하며  $BaTi_5O_{11}$ 의 소멸과 동시에 생성된다.

3)  $ZrO_2$ 의 첨가량이 증가함에 따라  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 생성 온도가 낮아졌다.

4)  $ZrO_2$ 를 4.8 mol% 첨가하였을 때, 1200°C부터 단일상의  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 를 합성할 수 있었다.

5)  $ZrO_2$ 를 4.8 mol% 첨가하여 합성한  $Ba_2Ti_9O_{20}$ 를 1350°C에서 소결하였을 때, 5.42 GHz에서 K값은 40.49, Q값은 4621이었고, 100 MHz에서 r값은 64.3, Q값은 4660, c값은  $-35.56$ 으로 나타났다.

#### REFERENCES

1. T. Negas, G. Yeager, S. Bell and R. Amren, "Chemis-

try and Properties of Temperature Compensated Microwave Dielectrics," *NIST Special Publication*, **804**, 21-34 (1991).

- H.M. O'Bryan and J. Thomson, "Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> Phase Equilibria," *J. Am Ceram. Soc.*, **66**(1), 66-68 (1983).
- T. Negas, R.S. Roth, H.S. Parker and D. Minor, "Subsolidus Phase Relation in the BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> System," *J. Solid State Chem.*, **9**(3), 297-307 (1974).
- K.W. Kerby and B.A. Wechsler, "Phase Relation in the Barium Titanite-Titanium Oxide System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1841-1847 (1991).
- G.H. Jonker, "Keramische Materialen Voor de Electro-techniek," *Chem. Weekblad*, **49**(49), 923-936 (1953).
- H.M. O'Bryan and J. Thomson, "A New BaO-TiO<sub>2</sub> Compound with Temperature-Stable High Permittivity and Low Microwave Loss," *J. Am Ceram Soc.*, **51**(10), 450-453 (1974).
- J.K. Plourde, D.F. Linn, H.M. O'Bryan and J. Thomson, "Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> as Microwave Dielectric Resonator," *J. Am Ceram. Soc.*, **58**(9-10), 450-453 (1975).
- Naumann J., Plotner W. and Stellenberger K., "Dielektrische Eigenschaften Von Zusammensetzungen im System BaO-TiO<sub>2</sub>," *Hermsdorfer Technische Mitteilungen*, Heft 30, 947-950 (1970).
- Deepak Singh, D.K. Chatterjee and E. Bhagiratha Rao, "A Stabilised X-band Gunn Oscillator using a Dielectric Resonator," *INT. J. Electronics*, **51**(3), 263-268 (1986).
- S. Nomura, K. Tomaya, K. Kaneta, "Effect of Mn Doping on the Dielectric Properties of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> Ceramics at Microwave Frequency," *Japanese. J. Appl. Physics*, **22**(7), 1125-1128 (1983).
- G.B. Morgan and G.O. Obe, "MIC Impatt Diode Oscillator Stabilised by Temperature Compensated Dielectric Resonator," *Electronics Letters* **22nd January**, **17**(2), 72-74 (1981).
- G.H. Jonker and W. Kwestroo, "The Ternary System BaO-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> and BaO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**(10), 390-394 (1958).
- Teruicho Kubo et al., "酸化チタンと炭酸ハ. リウムとの固相反應," *工業化學雜紙*, **70**(6), 847-853 (1967).
- Michelle M. Hedges, "The Ba(Ti, Zr)O<sub>3</sub>-(Zr, Ti)O<sub>2</sub> Field in the Phase System BaO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(9), 2318-2320 (1991)
- Hsin-chun Lu, "Sol-Gel Process for the Preparation of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> and BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(5), 968-972 (1991).
- Jenn-Ming Wu and Hong-Wen Wang, "Factors Affecting the Formation of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 869-875 (1988).