

공침법에 의한 $BaTi_4O_9$, $Ba_2Ti_9O_{20}$ 및 $BaTi_5O_{11}$ 화합물의 합성 및 그의 전기적, 열적 특성

김종옥* · 손우창 · 전성용 · 이경희 · 이병하

*배재대학교 공과대학 무기재료공학과

명지대학교 공과대학 무기재료공학과

(1994년 1월 7일 접수)

Synthesis of $BaTi_4O_9$, $Ba_2Ti_9O_{20}$ and $BaTi_5O_{11}$ Compounds by Coprecipitation Method and Their Electrical and Thermal Properties

Jong Ok Kim*, Woo Chang Son, Seong Yong Chun,

Kyung Hee Lee and Byung Ha Lee

*Dept. of Inorg. Mats. Eng., Pai Chai Univ.

Dept. of Inorg. Mats. Eng., Myong Ji Univ.

(Received January 7, 1994)

요 약

본 연구는 $BaTi_4O_9$, $Ba_2Ti_9O_{20}$ 와 $BaTi_5O_{11}$ 의 3가지 조성의 화합물을 공침반응법을 사용하여 합성하고, 그들의 유전특성을 저주파 및 microwave에서 연구하였다. $BaCl_2$ 와 $TiCl_4$ 수용액을 출발원료로 하고 침전제로는 $(NH_4)_2CO_3$ 와 NH_4OH 를 사용하여 고순도이며 미립의 공침물을 합성한 다음, 이들의 소결시편을 제조하고 특성을 측정한다. 결과는 다음과 같다.

1. TiO_2 함량이 증가함에 따라 소결온도가 증가하는 경향을 나타내었다.
2. 본 공침반응법으로 단일상의 $BaTi_4O_9$ 은 합성할 수 있으나, $Ba_2Ti_9O_{20}$ 와 $BaTi_5O_{11}$ 은 $BaTi_4O_9$ 와 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 등의 상이 공존하였다.
3. 단일상의 $BaTi_4O_9$ 은 유전상수값 35, Q값 8100(5 GHz)의 우수한 특성을 나타내었다.

ABSTRACT

The three different composition of $BaTi_4O_9$, $Ba_2Ti_9O_{20}$ and $BaTi_5O_{11}$ were prepared by coprecipitation process, and then the dielectric properties of these compounds were measured at low microwave frequencies. The powder showing high level of purity was synthesised by the coprecipitation reaction of $BaCl_2$ and $TiCl_4$ where $(NH_4)_2CO_3$ and NH_4OH were used as a deflocculent.

Followings are the result of this study :

1. The sintering temperature increased with increasing TiO_2 content.
2. $BaTi_4O_9$ powder were synthesized as a single phase by this processing technique, but the resultant $Ba_2Ti_9O_{20}$ and $BaTi_5O_{11}$ phase existed with $Ba_2Ti_9O_{20}$ and $BaTi_5O_{11}$ phases.
3. Single phase $BaTi_4O_9$ showed high dielectric constant value of 35, high Q value of 8100.

1. 서 론

IC의 고주파화에 따라 마이크로파에 있어서도 절연 재료로서의 기판이외에 device의 소형화에 따른 ceramic 유전체가 개발되어지고 있다¹⁻⁵⁾.

이와같은 ceramics에 요구되는 특성은

- ① 유전율이 높을 것(소형화)
 - ② 유전손실이 작을 것(높은 Q값)
 - ③ 유전상수의 온도계수가 작을 것(높은 안정성)이다.
- 위의 조건을 만족시키는 것으로서 종래 $MgTiO_3$ 계가 사용되었지만, 그것의 비유전율은 16, 온도계수는 100 ppm/°C 이다. 그러나 최근 개발된 세라믹스의 비유전율은

Table 1. Dielectric Properties of Microwave Ceramics

Composition	ϵ_s	Q	τ_r
$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\{(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})_{1-v}\text{Ti}_v\}\text{O}_3$	38~56	3300	-70~90
$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3\text{-Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	31~42	5000~7000	0~30
$(\text{Zn Sn})\text{TiO}_4$	37	6500	-10~300
$\text{BaO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$	37.5	6500	-12~12
$\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	22~26	>2000	-

Table 2. The Symbol of Each Composition

Sample No.	A	B	C
Calculated Composition	BaTi_4O_9	$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$	$\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$
mol%	$\text{BaO} : \text{TiO}_2$ 1 : 4	2 : 9	1 : 5

30~50이며 온도계수는 10 ppm/°C이다. 이와같은 여러 가지 마이크로파 유전재료의 조성과 유전특성을 Table 1에 나타내었다^{6,7)}. 이들재료 이외에 많은 마이크로파용 ceramics가 개발되고 있지만, 실제 사용시 저주파측으로의 확장과 관련되어 보다 높은 유전율을 가지는 세라믹스의 개발이 요망되고 있다⁸⁾.

지금까지 보고된 바에 의하면 BaTi_4O_9 ⁹⁾, $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ¹⁰⁾ 및 $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ ¹¹⁾은 마이크로파내에서 비유전율 40전후, Q값이 5000~10000으로 위성통신이나 이동통신 재료로서 이용 가능하다고 보고되고 있다.

이와같이 높은 Q값을 가지는 ceramics를 제조하기 위해서는 제조된 시편내에 기공이 거의 없어야 하며, 균질한 미세구조를 갖고 있어야만 한다. 이 때문에 고순도이며 미립인 우수한 품질의 출발원료가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 고순도이며, 반응체의 입도분포가 좁고, 분말 상호간의 분산성이 양호하여 반응이 용이하게 일어날 수 있는 공침법을 사용하여 BaTi_4O_9 , $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 및 $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ 결정의 생성과정을 연구하며 아울러 이들의 특성을 연구하고자 한다.

2. 실험방법

공침반응체 출발원료로는 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Yakuri사, 특급)와 TiCl_4 (Merck사, 특급)를 사용하였으며 침전제와 pH 조절제로 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 와 NH_4OH 를 사용하였다. 공침반응체의 혼합비는 Table 2에서와 같이 BaCl_2 와 TiCl_4 수용액의 몰비가 1 : 4, 2 : 9 및 1 : 5가 되도록 양용액의 용량에 의해 조정되었으며 공침시의 pH값은 BaCO_3 와 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 의 침전이 완전히 일어나는¹⁴⁾ pH 9~10을 유지하였다.

공침반응체는 우선 침전제로 사용되는 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 와

NH_4OH 의 혼합 수용액을 가정용 mixer기에 넣어 강력하게 교반시키면서 일정조성비의 BaCl_2 와 TiCl_4 의 혼합 수용액을 넣어 합성하였다. 이와같이 얻어진 공침전물 [BaCO_3 와 $\text{TiO}(\text{OH})_2$]¹⁴⁾을 Cl^- 이 검출되지 않을 때까지 충분히 수세여과한 후 120°C로 유지된 진공건조기에 넣어 건조하였다.

건조된 분말의 온도 증가에 따른 열시차변화를 조사하기 위하여 일본 Shmadzu사의 DT-30 Thermal Analysis로서 공기 분위기하에서 승온속도 10°C/분으로 Pt crucible에 넣어 DT-TG 분석을 행하였으며, 또한 하소 온도 변화에 따른 각 생성물의 생성, 소멸 관계를 알아보기 위하여 800~1350°C 까지 50°C 간격으로 각각의 온도에서 2시간 동안 소성한 후 XRD 분석을 행하였다.

또한, DT-TG 및 XRD 분석결과 BaCO_3 와 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 의 분해가 완전히 끝나 Ba-Ti-O 화합물로 존재하는 온도인 800°C에서 2시간 동안 하소하여준 후 분쇄하여 325 mesh체를 전통시켰다. 이들 분말에 대한 입도는 Micromerituk사의 Flowshop II-2300을 사용하여 측정된 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 평균입경은 조성 A의 경우 0.55 μm , B의 경우는 4 μm , C의 경우는 8 μm 로 95% 이상이 44 μm 이하에 분포되어 있다.

이 분말을 disk형 mold에 넣어 0.8 t/cm²의 압력으로 직경 10 mm, 두께 3 mm 및 직경 25 mm, 두께 10 mm의 시편으로 1차 성형하였다. 1차 성형한 시편의 성형성 및 소결성을 향상시키기 위하여 cold isostatic press를 사용하여 3 t/cm²의 압력으로 2차 성형하였다. 이들을 300 °C/hr의 승온속도로 1350°C에서 2시간 동안 소성한 후 소결된 시편에 대한 결보기 기공율을 ASTM C373-72에 의거하여 측정하였으며 결정성을 알아보기 위하여 XRD 분석을 행하였다. 조직을 관찰하기 위하여 소결시편의 표면을 LNG gas burner에 달구어 glass질을 녹이는 thermal etching을 한 후 SEM으로 관찰하였다.

또한 소결된 시편의 전기적인 특성값을 측정하기 위하여 양면을 #1000의 sand paper를 사용하여 polishing한 후 저주파에서 측정할 시편은 silver paste를 printing한 후 응착하여 주었다. 이 경우 사용한 주파수는

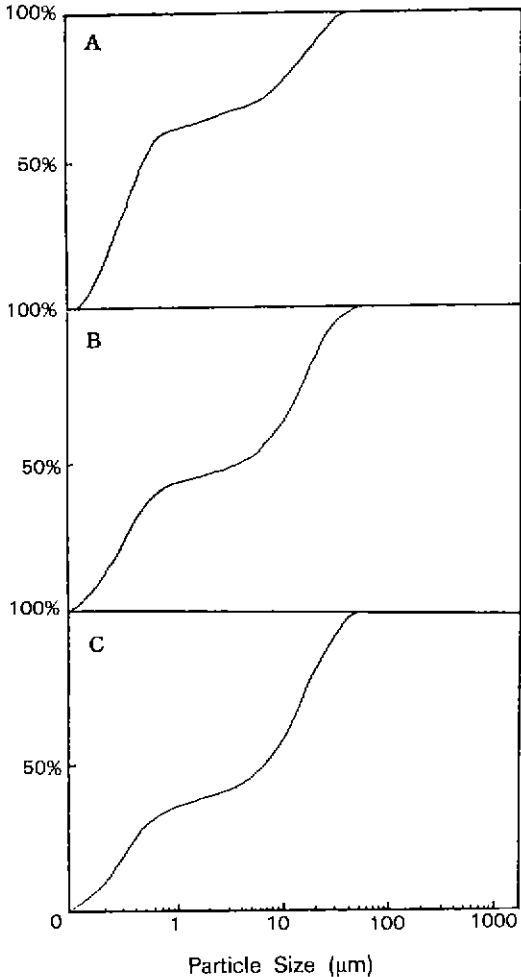


Fig. 1. Particle size distribution of A, B and C calcined at 800°C.

100 kHz, 500 kHz, 1 kHz 및 10 kHz를 사용하였으며, 측정은 HP 4192A LF Impedance Analyzer를 써서 정전용량을 측정한 후 아래 (1)식에 의하여 비유전율을 계산하였다.

$$\epsilon_r = C \frac{d}{\epsilon_0 A} \quad (1)$$

where, d : the thickness of the specimen
 ϵ_0 : 8.854×10^{-12} [F/m]
 A : the area of the specimen
 C : the Capacitance of the specimen

마이크로파 유전특성은 HP 8510A Network Analy-

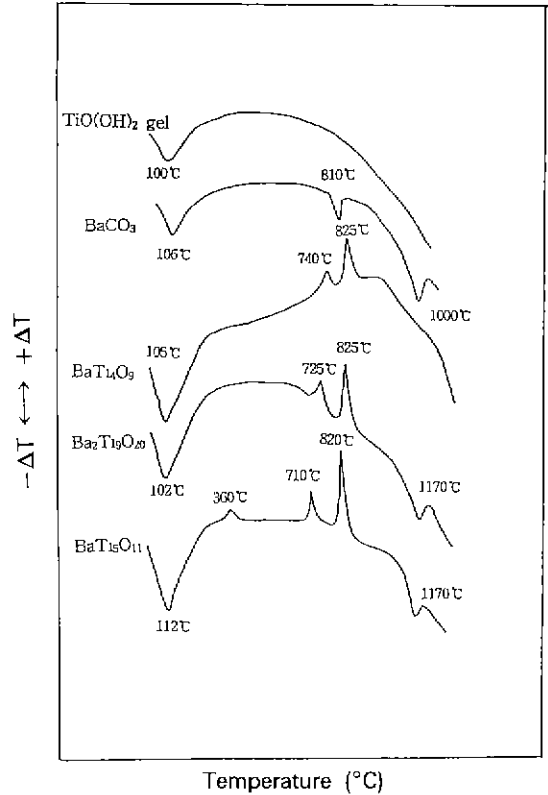


Fig. 2. DTA curve for thermal reaction of various coprecipitated powders.

zer를 이용하여 P.D. Coleman에 의해 개발된 방법인 유전체 공진기법으로 측정하였다¹⁵⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시차열 분석

TiCl₄ 수용액을 NH₄OH와 반응시켜 만든 TiO(OH)₂ gel과 BaCl₂ 수용액을 (NH₄)₂CO₃와 반응시켜 만든 BaCO₃에 대한 시차 열분석결과와 3가지 조성의 공침전물에 대한 시차 열분석결과를 Fig. 2에 나타내었다.

TiO(OH)₂ gel의 경우 100°C 전후의 넓은 온도범위에서 나타나는 흡열 peak는 gel 조직상에서 흡착되어 있던 H₂O 및 TiO(OH)₂의 형태로 결합하고 있는 물분자의 탈수에 의한 흡열 peak이다.

BaCO₃의 경우 810°C에서 사방정계에서 입방정계의 전이에 따른 흡열 peak가 존재하며, 1000°C부터 BaCO₃가 BaO로 분해됨에 따른 큰 폭의 흡열 peak가 존재하였다.

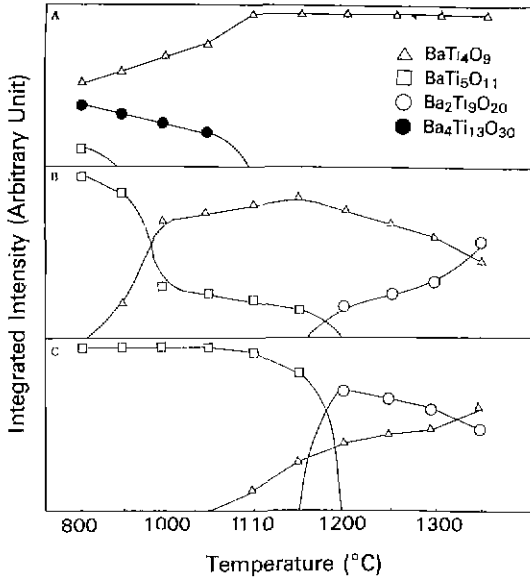


Fig. 3. Semi-quantitative variation of barium titanates with firing temperature for 2 hrs [$BaTi_4O_9(230)$, $BaTi_5O_{11}(221)$, $Ba_2Ti_9O_{20}(413)$, and $Ba_4Ti_{13}O_{30}(040)$].

3가지 조성의 공침전물의 경우 시차열 분석결과 거의 비슷하였다. 710~780°C 부근에서 $BaCO_3$ 와 TiO_2 가 반응하여 $BaTi_5O_{11}$ 과 $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ 등의 티탄산바륨의 생성에 따른 발열 peak가 존재하였으며 820~830°C에서 $BaTi_4O_9$ 의 생성에 따른 발열 peak가 존재하였다. 그러나 TiO_2 의 함량이 가장 많은 1:5의 경우 360°C에서 Anatase로의 결정화에 의한 발열 peak가 존재하였다.

이것으로 3가지 조성 공침전물의 하소온도는 하소시 중량변화가 거의 완료되는 800°C로 정하여 이후의 실험을 행하였다.

3.2. XRD 분석

Fig. 3은 세가지 조성의 공침전물을 800°C에서 하소한 후 950°C부터 1350°C까지 50°C 간격으로 각각의 온도에서 2시간 동안 열처리한 다음 서냉한 시편에 대한 XRD 분석 결과이다. 그림에서 세로축은 분말 X선 회절도형에 대한 각 화합물의 특징회절선 [$BaTi_4O_9(230)$, $BaTi_5O_{11}(221)$, $Ba_2Ti_9O_{20}(413)$ 및 $Ba_4Ti_{13}O_{30}(040)$]의 적분강도이며 가로축은 소성온도이다.

$BaTi_4O_9$ 조성의 경우 800°C에서 $BaTi_4O_9$ 상이 주상으로 존재하며 그 외 $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ 상과 $BaTi_5O_{11}$ 상이 공존하였다. 950°C에서는 $BaTi_4O_9$ 상과 $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ 상만 공존하였으며 그 후 소성온도가 증가함에 따라 $BaTi_4O_9$ 상은

증가하고 $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ 상은 점점 감소하였다. 1150°C에서 $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ 상은 소멸되고 $BaTi_4O_9$ 상만 존재하기 시작하여 1350°C까지 계속 유지됨을 알 수 있다.

$Ba_2Ti_9O_{20}$ 조성의 경우 800°C에서는 단일상의 $BaTi_5O_{11}$ 상만 존재하다가 소성온도가 증가함에 따라 감소하기 시작하여 1200°C에서 소멸되었다. 950°C부터 $BaTi_5O_{11}$ 상의 일부가 분해되어 $BaTi_4O_9$ 상이 생성되기 시작하였으며, 이것은 소성온도가 증가함에 따라 증가하다가 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 상이 생성되기 시작하는 온도인 1200°C부터 감소되기 시작하였다. 소성온도가 증가함에 따라 $BaTi_4O_9$ 상은 감소하지만 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 상은 증가하는 경향을 보여 주다가 최종 소성온도인 1350°C에서도 두상이 거의 비슷하게 공존함을 알 수 있다.

$BaTi_5O_{11}$ 조성의 경우, 800°C부터 1100°C까지 $BaTi_5O_{11}$ 의 단일상만 존재하다가 1150°C부터 분해되기 시작하여 $BaTi_4O_9$ 상이 공존함을 알 수 있다. 그 후 $BaTi_5O_{11}$ 상은 소성온도가 증가함에 따라 감소하다가 1200°C에서 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 상이 생성되면서 완전히 소멸되었다. 그러나 $BaTi_4O_9$ 상은 $BaTi_5O_{11}$ 상이 감소되면서 증가하기 시작하며 1350°C까지 계속 증가되는 경향을 나타내었다. 1200°C에서 생성된 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 상은 1250°C까지는 일정하게 유지되다가 그 후부터 감소하기 시작하였다. 최종 소성온도인 1350°C에서는 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 상이 주상으로 $BaTi_4O_9$ 상과 공존하였다 여기서 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 상은 $BaTi_5O_{11}$ 상이 중간상으로 존재하다가 $BaTi_5O_{11}$ 상이 소멸되면서 생성된다는 H. Lu¹³⁾의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

3.3. SEM 관찰

Fig. 4은 800°C에서 하소한 분말에 대한 SEM 관찰 결과이다. 입자의 크기나 입형은 정확하게 알 수 없으나 미세한 입자들이 모여 응집되어있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 단일상의 $BaTi_4O_9$, $BaTi_5O_{11}$ 및 $BaTi_4O_9$ 과 $BaTi_5O_{11}$ 결정이 혼재되어 있는 시편에 대한 SEM 관찰 결과이다.

(a)는 1:4 mole비의 조성을 1350°C에서 2시간동안 소성한 후 단일상의 $BaTi_4O_9$ 이 존재함을 확인한 시편에 대한 SEM 분석결과로서 평균 7μm 정도의 orthorhombic형의 $BaTi_4O_9$ 결정들이 치밀하게 이루어져 있음을 알 수 있다.

(b)는 2:9 mole비의 조성을 1350°C에서 2시간 동안 소성한 후 $BaTi_4O_9$ 과 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 결정이 공존되는 것이 확인된 시편에 대한 SEM 관찰결과로서 orthorhombic형의 $BaTi_4O_9$ 결정과 monoclinic형의 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 결정들이 혼재되어 있으며 조직은 치밀하지 못함을 알 수 있다.

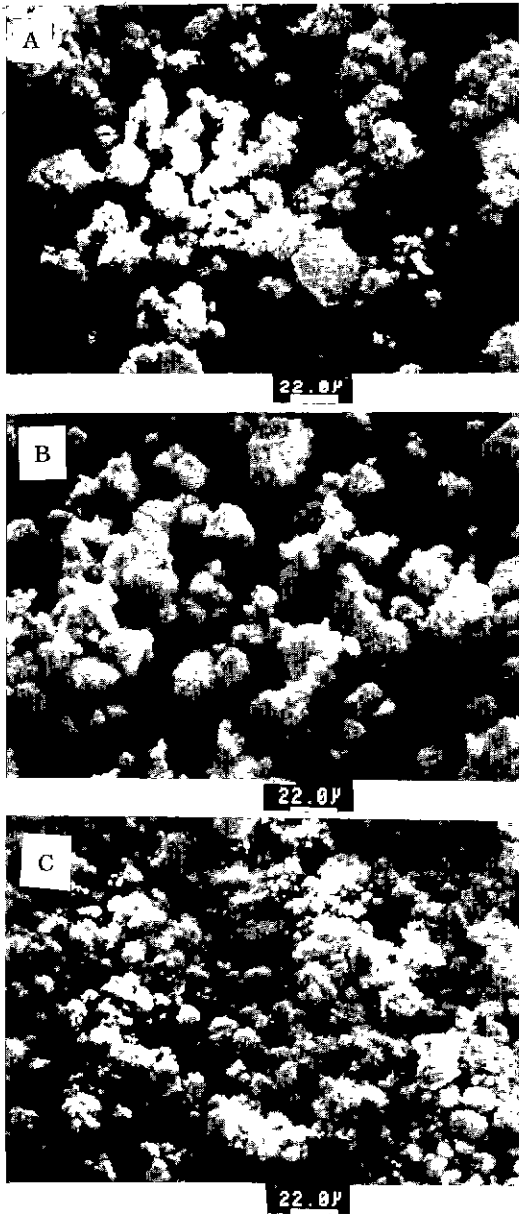


Fig. 4. SEM microphotographs of A, B and C calcined at 800°C.

(c)는 1 : 5 몰비 조성의 시편을 $BaTi_5O_{11}$ 이 단일상으로 존재할 수 있는 최고온도인 1150°C에서 2시간동안 소성된 시편에 대한 SEM 관찰 결과이다. 그 결과 10 μm 정도의 monoclinic형의 $BaTi_5O_{11}$ 결정들로 이루어져 있으며 조직이 치밀함을 알 수 있다.

3.4. 유전특성

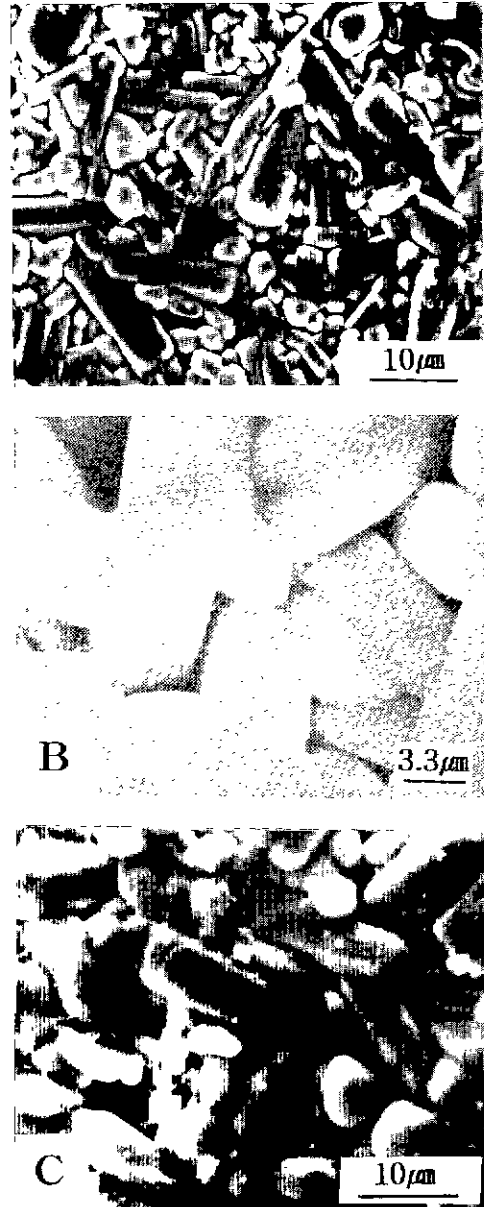


Fig. 5. SEM microphotographs of A and B sintered at 1350°C, and C sintered at 1150°C and etched.

1350°C에서 2시간 동안 소성한 3가지 조성 시편의 유전율은 상온에서 측정주파수를 100 kHz, 500 kHz, 1 kHz 또 10 kHz로 변화시켜가며 capacitance를 측정하여 비유전율을 구하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과 주파수 증가에 따라 K값은 미세하게 감소하였으며 TiO_2 의 함량이 증가함에 따라 K값은 동일 측정주파수에서 상대적으로 낮아짐을 알 수 있다. 이것은 O'Br-

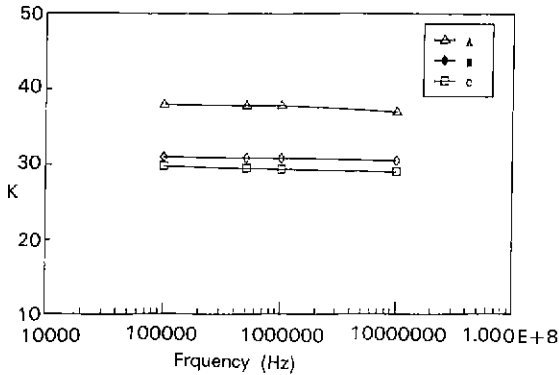


Fig. 6. K change as a function of frequency.

Table 3. Dielectric Properties of Sintered Samples

Sample No.	mole(%)	K(f_0)	Q	τ_r (ppm/°C)
	BaO : TiO ₂			
A	1 : 4	35.3 (5.7)	8140	+19.0186
B	2 : 9	37.3 (4.9)	4743	-11.1891
C	1 : 5	34.2 (4.6)	5338	-1.7213

* f_0 =GHz

yan등이 발표한¹⁷⁾ capacitance는 TiO₂의 함량과 소결성에 많이 의존된다는 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

Table 3에 세가지 조성의 시편에 대한, 마이크로파 대역에서의 K, Q값을 상온에서 측정된 결과와 이들을 25°C에서 125°C까지 온도를 증가시켜가면서 구한 공진 주파수 변화값(τ_r)을 나타내었다.

그 결과 K값은 Masse⁹⁾, O'Bryan¹⁶⁾ 및 Wakino¹⁵⁾ 등이 언급한 값과 거의 비슷한 35~40 범위의 값을 나타내었다. 한편 Q값은 1 : 4 mole비의 경우 8140으로 O'Bryan¹⁶⁾이 BaTi₄O₉에 대하여 발표한 값 보다도 5000 이상 크게 나타났으며, 또한 일본 Ceramic 공학 Handbook에 실린 값과는 거의 동일하였다. 이것은 본 연구에서 사용한 BaTi₄O₉ 분말은 공침법으로 합성한 것이기 때문에 입자가 미립이며 균일하므로 소결성이 고상합성 분말보다 크게 향상되었기 때문으로 생각된다. 그러나 앞에서 소결성이 좋지 않은것으로 나타난 2 : 9 mole비와 1 : 5 mole비의 조성의 시편은 Q값이 O'Bryan¹⁶⁾이나 Wakino¹⁵⁾의 결과치와 거의 비슷하게 나타났다. 따라서 Q값은 소결조건에 강하게 의존한다는 Nomura¹⁹⁾의 견해와 잘 일치함을 알 수 있다. 한편 공진 주파수의 온도계수(τ_r)는 그 값이 +19, -11 및 -1 ppm/°C 으로서 이는 실용적인 범위한 20 ppm/°C 내에 존재함을 알 수 있다. 따라서

본 연구에서 합성한 분말은 위와같은 특성을 가지므로 위성통신이나 이동통신용 마이크로파 유전체재료로 사용 가능함을 알 수 있다.

4. 결 론

BaCl₂와 TiCl₄ 수용액을 출발물질로 하고 (NH₄)₂CO₃와 NH₄OH를 침전제로 사용하여 BaTi₄O₉, Ba₂Ti₉O₂₀ 및 BaTi₅O₁₁ 조성의 화합물을 공침반응법으로 합성한 후, 소성하여 그들의 결정성 및 유전특성 등을 연구하였다.

1) 본 공침반응법은 고상반응물보다 미립이며 상호분산성이 좋아 1150°C부터 단일상의 BaTi₄O₉ 결정을 합성할 수 있다. 그러나 단일상의 Ba₂Ti₉O₂₀나 BaTi₅O₁₁을 합성할 수 없었다.

2) 1350°C 까지 소결한 경우 TiO₂ 함량의 증가에 따라 소결성은 저하하였으며 아울러 Q값도 감소하였다.

3) 본 연구에서 제조한 3가지 조성의 시편의 경우 마이크로파대에서 유전율은 35~38, Q값은 4800~8100, τ_r 값은 +19~-11 ppm/°C 이었다.

감사의 글

이 논문은 1992년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대학육성)과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 水谷敏昭 大能英夫外, "마이크로파誘電體セラミックス," 東芝レビュー, **32**, 88 (1977).
2. 鋪春男, "마이크로파セラミックコンデンサ의-考察," エレクトロニクスセラミクス, 冬號, 24 (1976).
3. 脇野喜久男ほか, "誘電體共振器を用いた同軸型マイクロ波帶域波器," 新學會技術研究會報告, **MW75-9**, 1 (1975).
4. 小西良弘, "誘電體デバイスと應用技術," 電氣四學會連大, **234**, 6-45 (1976).
5. 内海要三, "誘電體とマイクロ波フィルター," 電氣四學會連大, **237**, 6~57 (1976).
6. 脇野喜久男ほか, "最近のマイクロ波誘電體材料," 電氣四學會連大, **235**, 6-49 (1976).
7. Ichinose, N. et al, "Dielectric and Optical Properties of the (Sr_{1-x}Ca_x)[(Li_{1/3}Nb_{2/3})_{1-y}Ti_y]O₃ System," Proc. 1st FMA, 0-8, 169 (1977).
8. Kawashima, S. et al, "Dielectric Properties of Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics at Microwave Fre-

- quency," *ibid.*, **F-6**, 293 (1977).
9. D.J. Masse et al., "New Low-Loss High-K Temperature-Compensated Dielectric for Microwave Applications," *Proc. IEEE.*, **59**(11), 1628-1629 (1971).
 10. H.M. O'Bryan et al., "Phase Equilibria in the TiO_2 -rich Region of the System $BaO-TiO_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 522-526 (1974).
 11. E. Tillmanns, "The Crystal Structure of $BaTi_5O_{11}$," *Acta Crystallogr.*, sect B. **25 B**, (8), 1442-1452 (1969).
 12. 加藤昭夫外, "ニコセラミック粉體ハンドブック," サイエスフォーラム (1983).
 13. Hsin-chun Lu, "Sol-Gel Process for the Preparation of $Ba_2Ti_9O_{20}$ and $BaTi_5O_{11}$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(5), 968-972 (1991).
 14. K.H. Lee, B.H. Lee and D.W. Kim "Reaction Mechanism on the Synthesis of $BaTiO_3$ by Direct wet Process," *J. Kor. Seram. Soc.*, **26**(3), 371-389 (1988).
 15. B.W. Hakki and P.D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Capacities in the Millimeter Range," *IRE Trans MTT*, **MTT-8**, 4024-10 (1960).
 16. J.K. Plourde, D.F. Linn, H.M. O'Bryan and J. Thomson, " $Ba_2Ti_9O_{20}$ as a Microwave Dielectric Resonator," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(9-10), 418-420 (1975).
 17. 日本セラミックス協會編, "セラミック工學ハンドブック," 技報堂, 1884-1886 (1989).
 18. K. Wakino et al., "Microwave Characteristics of $(Zr, Sn)TiO_4$ and $BaO-PbO-Nd_2O_3-TiO_2$ Dielectric Resonators," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), 278-281 (1983).
 19. S. Nomura, K. Toyama, and K. Kaneta, " $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(10), L624-L626 (1982).