

## 수산염법으로 합성한 $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$ 의 분말 특성(I)

허혜경\* · 이경희\* · 이미재 · 최병천

요업기술원

\*명지대학교 공과대학 무기재료공학과

(1996년 3월 6일 접수)

### Properties of the $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$ Powder Synthesized by Oxalate Method (I)

Hye-Kyung Huh\*, Kyung-Hee Lee\*, Mi-Jea Lee and Byung-Hyun Choi

Institute of Ceramic Tech.

\*Dept. of Inorg. Mater. Eng., Myong Ji Univ.

(Received March 6, 1996)

#### 요 약

$BaCl_2$ ,  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$  수용액을 사용하여  $80^\circ C$ 의 온도에서 수산염법으로  $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$  분말을 제조하였다. 이때  $BaTi_4O_9$  결정상의 생성 과정 및 Sn의 치환량에 따른 결정상의 안정화 효과에 대해 조사하였다. Ba : Ti의 비를 1 : 4, pH를 8.5로 하여 분말을 합성하였을 때 반응물은  $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ 와  $3Ti(OH)_4$ 였고, 하소 과정을 거치면서  $BaTiO_3$ 와  $3TiO_2$ 가 반응하여  $BaTi_4O_9$  결정이 생성되었다. 분말합성시 Sn의 첨가에 의해  $Ba(Ti,Sn)_4O_9$  결정상이 쉽게 형성되었고 고용 치환되는 Sn의 양은 0.16 mole이었으며, Sn을 0.16 mole 첨가한 조성을  $1350^\circ C$ 에서 30분 열처리 하였을 때  $Ba(Ti,Sn)_4O_9$  결정상만이 생성되었다. Sn의 첨가량이 증가됨에 따라 비표면적은 증가하였고, Sn이 0.16 mole일 때 분말의 입자 크기는  $0.1 \mu m$ 이하로 매우 미세하였다.

#### ABSTRACT

$Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$  powders were produced at  $80^\circ C$  by oxalate method using  $BaCl_2$ ,  $TiCl_4$  and  $SnCl_4$  solutions. The formation process of  $BaTi_4O_9$  crystalline phase and the degree of stabilization of crystal phase with variation of the amount of Sn substitution into Ti site of  $BaTi_4O_9$  were studied. When Ba : Ti ratio was 1 : 4 and pH was 8.5,  $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$  and  $3Ti(OH)_4$  were produced. After calcination,  $BaTi_4O_9$  was formed as a result of reaction between  $BaTiO_3$  and  $3TiO_2$ . The addition of Sn facilitated the formation of  $Ba(Ti,Sn)_4O_9$  crystalline phase. Solubility limit of Sn into  $BaTi_4O_9$  lattice was 0.16 mole and only  $Ba(Ti,Sn)_4O_9$  crystal phase was formed after heat treatment at  $1350^\circ C$  for 30 minutes. With the addition of Sn, specific surface area of the powder was increased. The size of powders, fabricated with addition of 0.16 mole Sn, was smaller than  $0.1 \mu m$ .

**Key words:** Oxalate method,  $Ba(Ti,Sn)_4O_9$ , Solubility limit

#### 1. 서 론

최근 정보통신량의 증대와 함께 이동통신, 위성통신을 이용한 통신 시스템의 급격한 발달로 인하여 세라믹 유전체 공진기의 수요가 급증하고 있다. 세라믹 유전체 공진기는 마이크로파 영역(300 MHz~300 GHz)에서 높은 유전상수, 낮은 유전손실(높은 Q값), 공진주파수의 온도계수가 작은 특성을 갖고 있어야 한다<sup>1,2)</sup>. 이러한 특성을 갖는 조성으로는 BaO-TiO<sub>2</sub>계가 있으며, 그 중에서도  $BaTi_4O_9$ 가 마이크로파 유전재료로서 적합하다는

것을 Masse 등이 보고하였다<sup>3)</sup>. 그러나  $BaTi_4O_9$ 는 Ti-rich 영역에서 다른 조성의 화합물과 함께 생성되는 화합물로, 단일상으로 합성하기가 쉽지 않으며 대부분 불안정한 상으로 존재한다고 보고되었다<sup>4)</sup>. 일반적으로 불안정한 화합물에 소량의 불순물을 첨가하면 결정내의 엔트로피가 증가되어 최저의 에너지를 갖는 고용체를 형성하여 안정한 배열을 갖게 된다.

이와 같은 이론을 바탕으로 Jonker 등은  $BaTi_4O_9$ 에 불순물로 SnO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>를 첨가하였으며 Sn의 경우에는 약 0.07~0.1 mole 첨가시 안정한 화합물을 얻는데 효과

가 있다고 보고하였다<sup>6)</sup>. 또한 Mhaisalkar 등은 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>에 Mn, Sn, Ca, Sr, Pb 등을 첨가하여 마이크로파 유전특성을 향상시킬 수 있다고 보고한 바 있다<sup>7)</sup>.

BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 유전체는 대부분 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 산화물 원료를 혼합, 소성하여 제조하며, 출발원료의 순도나 제조공정 중 발생하는 불순물의 혼입과 분말의 불균일 혼합등에 의해 이차상이 생성되기 때문에 유전 손실이 커지게 된다.

따라서 본 실험에서는 고상법보다 입자의 크기가 미세하고 불순물의 혼입이 적으며, 고순도의 분말을 제조할 수 있는 oxalate법을 선택하여 유전체 분말을 제조하였다. 또한 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 결정상의 안정화에 영향을 줄 수 있는 첨가제로 원자가가 같고 이온반경의 차가 크지 않아 구조적 변위를 일으키지 않을 것이라 예측되는 성분인 Sn을 용액 상태로 첨가하여 Ba(Ti,Sn)<sub>4</sub>O<sub>9</sub>을 합성하였다. 본 연구에서는 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 결정상의 생성 과정, Sn 첨가가 Ba(Ti,Sn)<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 결정상 생성에 미치는 영향 및 Ti 자리에 치환 고용될 수 있는 Sn 첨가량에 대하여 고찰하였으며, 분말의 비표면적, 입자크기 및 입자형태등을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 분말합성

BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 합성을 위한 출발원료는 Ep급의 BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, TiCl<sub>4</sub> 및 SnCl<sub>4</sub>를, 침전제와 pH 조절제로 각각 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>OH를 사용하였으며, oxalic acid와 용액들간의 균일분산성을 향상시키기 위하여 분산매로 ethanol을 사용하였다.

Ba 수용액은 BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 분말에 증류수를 첨가하여 제조하였다. Ti와 Sn 수용액은 TiCl<sub>4</sub>와 SnCl<sub>4</sub>를 물로 희석할 때 발열로 인하여 폭발 위험이 있으므로 얼음, 증류수와 함께 교대로 용기에 투입하고 유리봉으로 계속 저어주면서 제조하였다. 이와 같이 제조한 수용액은 mole 수를 계산하기 위하여 정량분석하였다.

예비 실험 결과를 토대로 하여 pH와 합성온도를 각각 8.5와 80°C로 고정하여 분말을 합성하였다<sup>8)</sup>. 먼저 oxalic acid와 ethanol을 혼합한 후, 혼합용액에 Ba : Ti(Sn)=1 : 4(mole 비)로 혼합한 수용액을 drop by drop으로 적하한 후 Ba-Ti(Sn) oxalate 수화물을 얻기 위해 5시간 교반하고 Ba-Ti(Sn) oxalate 수화물로 반응하지 못한 Ti 이온의 침전을 위해 NH<sub>4</sub>OH를 첨가하여 pH를 8.5로 맞춘 후 5시간 동안 교반하였다. 이때 Sn은 Ti에 대해 0.08~0.32 mole을 수용액 상태로 첨가하였다. 합성된 침전물은 Cl 이온이 검출되지 않을 때까지 hot water로

충분히 수세 여과한 후 분말의 분산성을 향상시키기 위하여 ethanol로 다시 한번 여과하였다. 여과한 분말은 80°C 미만에서 함량이 될 때까지 건조하였다.

### 2.2. 분말의 하소

건조가 끝난 분말은 siliconite 전기로에 넣어 5°C/min.의 승온 속도로 800°C, 900°C, 1000°C 및 1100°C에서 2시간 유지하여 하소하였다.

### 2.3. 특성 측정

건조된 분말의 결정생성, 전이 및 하소온도를 결정하기 위하여 열분석 장치(TAS-100, Rigaku사, Japan)를 이용하여 승온속도를 10°C/min.로 하고 표준물질은 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하여 열분석을 행하였다. 하소온도에 따른 결정상을 조사하기 위하여 X-선회절분석기(Model FR 590, Enraf Noimus사, Netherlands)로 Cu Kα target과 Ni filter를 사용하여 30 kW, 15 mA에서 X-선회절분석을 행하였다. 결정의 형태, 크기 및 agglomeration 등의 미세구조는 주사전자현미경(DS-130S, Akashi사, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 비표면적은 비표면적 측정기(Digisorb 2600, Micromeritics Instrument사, USA)를 이용하여 350°C에서 5시간 동안 degassing한 후 액체 질소로 온도를 유지하면서 질소 가스로 흡착시켜 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 결정상 생성과정

Fig. 1은 oxalic acid법으로 합성한 Ba-Ti계 oxalate

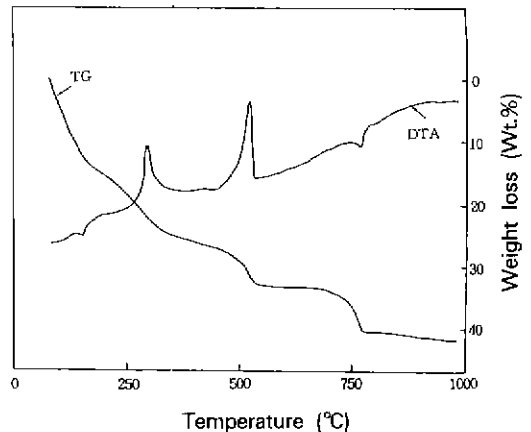


Fig. 1. TG-DTA curve of Ba(Ti<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)<sub>4</sub>O<sub>9</sub> oxalate powder. (X=0.16)

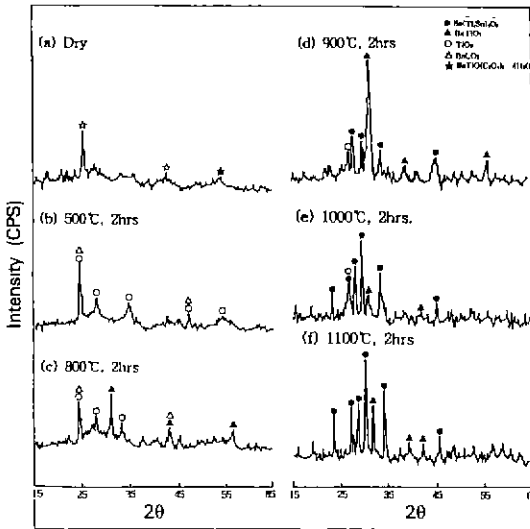


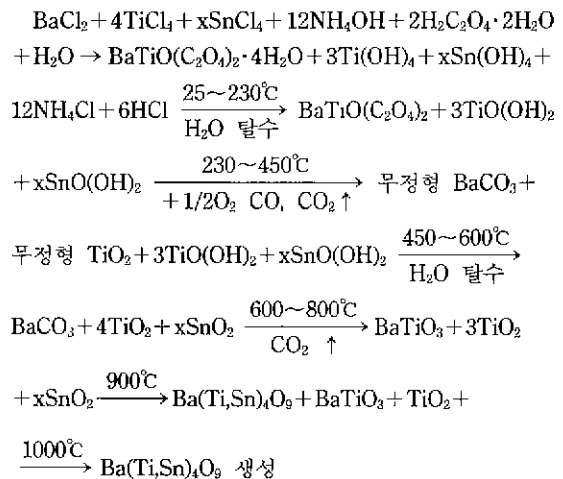
Fig. 2. XRD patterns of the Ba(Ti<sub>0.84</sub>Sn<sub>0.16</sub>)<sub>4</sub>O<sub>9</sub> powder calcined at different temperature and time.

분말을 80°C로 건조한 다음 DT-TGA를 행한 결과이다. 160°C에 나타난 흡열 peak는 Sobata 등이 oxalic acid 법으로 합성한 BaTiO<sub>3</sub>에서 보고한 바와 같이 BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O의 결정수 탈수에 의해 나타난 peak이며, 이때 무게 감량은 16%로 나타났다. 300°C 부근에서 나타난 발열 peak는 BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>가 무정형의 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>로 분해되는 peak라 생각된다<sup>9)</sup>. 500°C에서 나타난 강한 발열 peak는 excess로 존재하던 Ti와 NH<sub>4</sub>OH가 반응하여 생성되었던 무정형의 Ti(OH)<sub>4</sub>가 사방정 구조의 TiO<sub>2</sub>로 전이되며 나타난 peak이다. 또한 첨가된 Sn이 NH<sub>4</sub>OH와 반응하여 무정형의 Sn(OH)<sub>4</sub>가 생성된 후 결정형의 SnO<sub>2</sub>로 전이되고, 무정형의 BaCO<sub>3</sub>는 결정형의 BaCO<sub>3</sub>로 전이되어 나타나는 peak로 보여진다. 780°C 부근에서 나타난 흡열 peak는 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>가 결합하여 BaTiO<sub>3</sub>로 합성되면서 나타나는 peak이다(Fig. 2 참조). 이때 건조 상태부터 780°C까지의 감량은 약 40% 정도였다.

위와 같은 결과는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 하소온도에 따른 XRD 분석 결과에서도 확인할 수 있었다. 즉 건조분말의 경우 BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O가 존재하다가 500°C에서 2시간 하소한 경우 BaCO<sub>3</sub> 결정상과 TiO<sub>2</sub> 결정상 및 SnO<sub>2</sub> 결정상이 나타나며 800°C에서 하소한 (c)의 경우 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>가 반응하여 BaTiO<sub>3</sub>가 생성되고 미반응의 TiO<sub>2</sub>가 존재하였다. 900°C에서 하소한 (d)의 경우 이미 생성된 BaTiO<sub>3</sub>와 3TiO<sub>2</sub>가 반응하면서 Sn이 고용되기 시작하여 Ba(Ti,Sn)<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 결정상이 생성되고 있

음을 알 수 있다. 1000°C에서 하소한 경우 미미한 정도의 미반응 BaTiO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>가 존재할 뿐 거의 Ba(Ti,Sn)<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 결정상이 나타났다. 900°C에서 하소한 경우의 주 결정상인 BaTiO<sub>3</sub>가 점차로 감소하는 것으로 보아 TiO<sub>2</sub>가 반응에 참여하고 또한 Sn이 Ti 자리에 고용된 결과라 할 수 있다. 1100°C에서 2시간 하소한 (f)의 경우는 1000°C와 마찬가지로 Sn이 치환 고용된 Ba(Ti,Sn)<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 결정상 외에 BaTiO<sub>3</sub>의 결정상도 함께 존재하였다.

따라서 위의 결과를 종합해 보면 oxalic acid법으로 수용액 중의 Ba : Ti의 mole비를 1 : 4로 합성하였을 때 반응물은 BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O와 3Ti(OH)<sub>4</sub>로 되고 이를 1000°C에서 하소하였을 때 BaTiO<sub>3</sub>와 3TiO<sub>2</sub>가 서서히 반응하여 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>으로 합성되고, 또한 Sn의 고용 효과도 나타냄을 알 수 있었다. 이상과 같은 Ba(Ti,Sn)<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 결정상의 생성 과정을 정리해 보면 아래와 같으며, 이때 전체 무게 감량은 약 42.5%였다.



### 3.2. Sn 첨가량에 따른 결정상의 변화

Ba(Ti<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)<sub>4</sub>O<sub>9</sub>에서 X를 변화시키면서 pH 8.5에서 합성하고, 그 합성물을 1000°C에서 2시간 동안 하소하여 X선회절분석으로 결정상의 변화를 관찰한 후, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 0.08 mole의 Sn을 첨가한 (a)의 경우 주결정상은 BaTiO<sub>3</sub>였으며, Sn이 치환 고용된 Ba(Ti,Sn)<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, TiO<sub>2</sub>도 함께 혼재하였고, 0.16 mole 첨가한 (b)의 경우 약간의 BaTiO<sub>3</sub> 결정상 및 TiO<sub>2</sub> 결정상이 존재하나 거의 Ba(Ti,Sn)<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 결정상으로 합성되었다. Ba(Ti,Sn)<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 결정상의 생성을 쉽게 해 주는 이유는 Sn의 분극도(polarizability)가 Ti의 분극도보다 크므로 Sn을 첨가하면 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>의 표면에너지 및 계면에너지가 감소하므로 Ba(Ti,Sn)<sub>4</sub>O<sub>9</sub>의 핵생성을 쉽게 할 수 있고, 또한 Ti와 Sn이 이온 반경이 거의 비슷하고 원자가가 같으

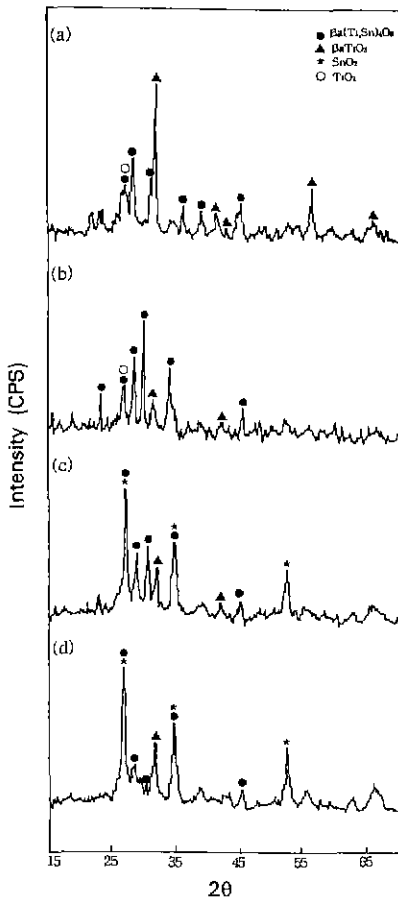


Fig. 3. XRD patterns of the  $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$  powder calcined at  $1000^\circ C$  for 2 hrs. (a)  $X=0.08$ , (b)  $X=0.16$ , (c)  $X=0.24$  and (d)  $X=0.32$ .

며 두 결정 재료의 화학 반응성이 높지 않아 구조에너지가 크게 감소하면서 엔트로피를 증가시켜 최저에너지를 갖게 되기 때문이다. 따라서 Sn을 첨가하면  $Ba(Ti,Sn)_4O_9$  결정상의 생성을 쉽게 하여 안정화 효과를 나타내게 된다<sup>10)</sup>. 0.24 mole Sn을 첨가한 (c)의 경우  $Ba(Ti,Sn)_4O_9$  결정상 외에  $SnO_2$  결정상의 주 peak (110)의 세기가 뚜렷하게 나타나기 시작하였으며, 0.32 mole의 Sn을 첨가한 (d)의 경우  $SnO_2$  peak의 세기가 강하고 반면에  $Ba(Ti,Sn)_4O_9$  결정상의 생성율은 크게 감소하였다. 이러한 결과는 Sn의 첨가량이 0.16 mole까지는 Ti 자리에 치환되어 안정한 고용체를 형성하다가 과량의 Sn을 첨가하면 고용한계를 벗어나  $SnO_2$ 보다  $Ba(Ti,Sn)_4O_9$ 의 표면에너지(계면에너지)가 크기 때문에 생성속도가 빠른  $SnO_2$ 가 먼저 생성되고, 생성된  $SnO_2$  결정상으로 인해 생성속도가 느린  $Ba(Ti,Sn)_4O_9$  결정상의 생성을 억제하

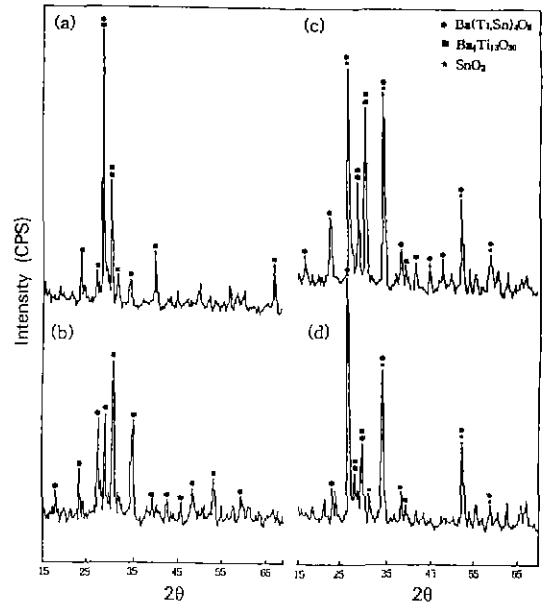


Fig. 4. XRD patterns of the  $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$  ceramic heat-treated at  $1350^\circ C$  for 30 min.: (a)  $X=0.08$ , (b)  $X=0.16$ , (c)  $X=0.24$  and (d)  $X=0.32$ .

는 것으로 생각되어진다<sup>10)</sup>.

### 3.3. Sn 첨가량에 따른 격자상수 및 단위정의 부피

Sn의 첨가량에 따라 합성 후  $1000^\circ C$ 에서 2시간 하소하고  $1350^\circ C$ 에서 30분 열처리한 시료에 대해 X선회절분석을 행한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 0.08 mole의 Sn을 치환 첨가한 (a)의 경우  $Ba(Ti,Sn)_4O_9$  결정상과  $Ba_4Ti_{13}O_{30}$  결정상이 혼재하고 있었고, 0.16 mole인 (b)의 경우는  $Ba(Ti,Sn)_4O_9$  결정상만이 나타났다. 또한 0.24 mole 및 0.32 mole을 첨가한 (c)와 (d)의 경우  $Ba(Ti,Sn)_4O_9$ ,  $Ba_4Ti_{13}O_{30}$  및  $SnO_2$  결정상이 혼재하고 있는데 그 이유는 과량의 Sn 첨가로 인하여  $Ba(Ti,Sn)_4O_9$  결정상의 생성이 억제되었기 때문이다.

Fig. 5는 Fig. 4의 X선회절분석 결과를 토대로 해서 (130), (111), (121), (051) 및 (002)면의 d값을 구하여 격자상수 및 단위정 부피를 계산한 결과이다. 0.08 mole의 Sn을 첨가했을 때  $Ba(Ti,Sn)_4O_9$  결정상의 격자상수 및 단위정 부피는  $BaTi_4O_9$  결정상의 이론값( $a=6.29 \text{ \AA}$ ,  $b=14.53 \text{ \AA}$ ,  $c=3.79 \text{ \AA}$ , 단위정 부피= $347.32(\text{ \AA}^3)$ )보다 작은 값을 나타내었으나, 0.16 mole의 Sn을 첨가하면 증가됨을 나타내었다. 또한 0.16 mole 이상 첨가한 경우는 0.16 mole을 첨가한 경우와 거의 비슷한 값을 나타내었다. 위와 같은 결과는 Ti자리에 Sn을 첨가하면  $Ba(Ti,Sn)_4O_9$

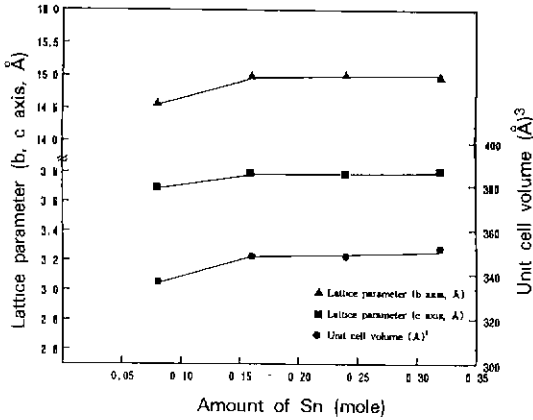


Fig. 5. Lattice parameter and unit cell volume of  $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$  ceramics sintered at 1350°C for 30 minutes, with the amount of Sn addition.

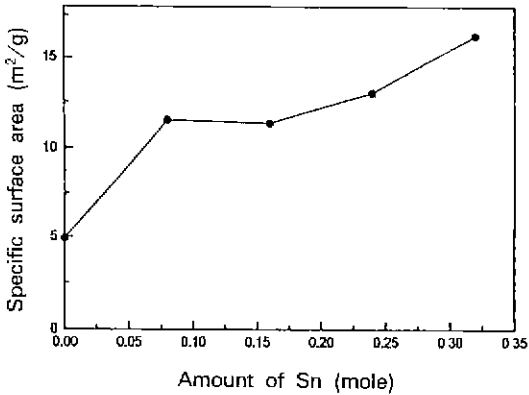


Fig. 6. Specific surface area of synthesized  $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$  powder with the amount of Sn addition. (Calcination temp. and time: 1000°C, 2 hrs.)

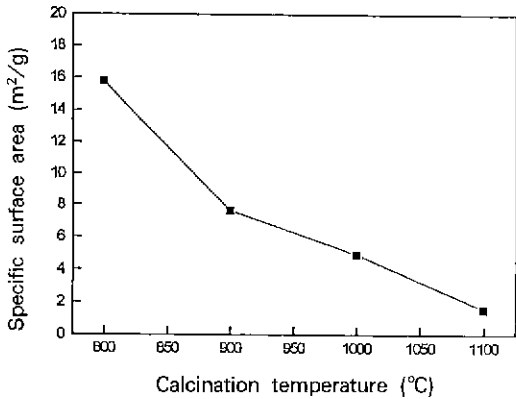


Fig. 7. Specific surface area of synthesized  $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$  powder with calcination temperature. (Calcination time: 2 hrs.)

단위정의 lines들이 splitting되어 cell dimension이 증가하기 때문이다. 이 결과는 G.H. Jonker 등의 연구 보고와 일치하고 있다<sup>6)</sup>. 한편 Sn을 0.16 mole에서 0.32 mole 첨가한 경우 거의 변화가 없는 것은 고용의 한계를 초과

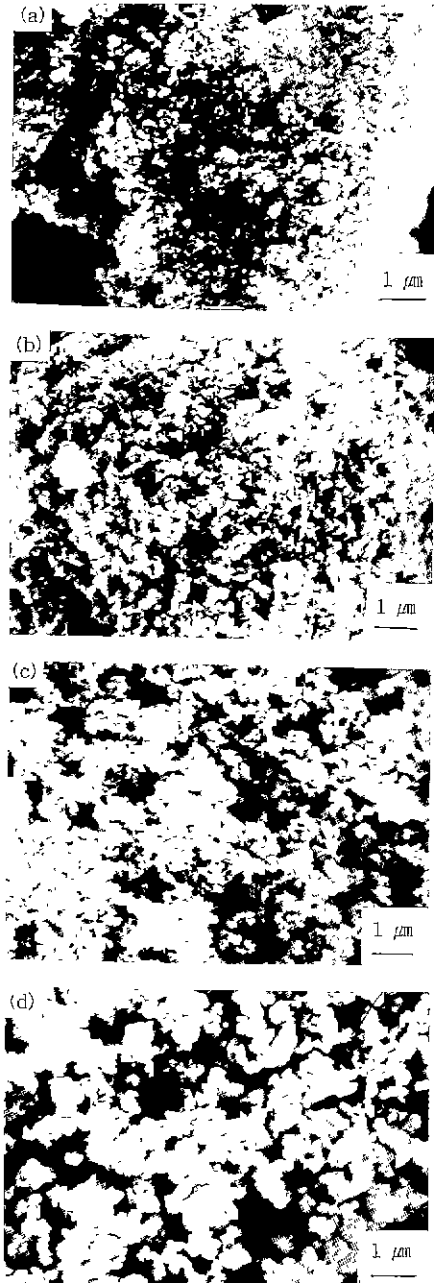


Fig. 8. Microstructure of the  $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$  powder calcined at (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C and (d) 1100°C.

하였기 때문이라 사료된다. 따라서 본 연구에서 Sn의 치환 고용 한계는 0.16 mole이고, 단위정 부피나 격자 상수값은 0.16 mole까지는 Sn을 첨가함에 따라 증가하였다.

### 3.4. 분말 특성

Sn 첨가량에 따라 합성한  $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$  분말을 1000°C에서 하소한 후 비표면적을 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Sn의 첨가량이 증가됨에 따라 비표면적값은 증가하였다. 이와같이 Sn 첨가량에 따라 입자가 미세해지는 것은 Sn 고용과는 관계가 없고 Fig. 3에 나타낸 첨가량에 따른 결정상의 변화에 의한 원인이라 판단되나 더 많은 고찰이 필요하다고 사료된다. 또한 Sn을 첨가하지 않고 pH를 8.5로 하여 합성한 분말의 하소온도에 따른 비표면적(Fig. 7)은 하소온도가 높아짐에 따라 감소하였다.

Fig. 8은  $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$ 에서 X를 0.16 mole로 하고 pH를 8.5로 하여 분말을 합성한 후 하소온도에 따른 미세구조를 관찰한 결과이다. 800°C, 900°C 및 1000°C에서 하소한 (a), (b), (c)의 경우 약 0.1 μm 이하로 미세한 입자들이 분포되어 있었으나 1100°C에서 2시간 하소한 (d)의 경우 입자들 간에 약간의 소결이 진행되어 입자 크기가 커지고 있음을 알 수 있었다.

따라서 oxalate법으로 분말을 제조할 경우 입자가 미세하여 표면에너지가 높음으로서 최밀 충전된 소결체를 제조할 수 있고 또한 불균일한 입성장을 제어할 수 있을 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

수산염법으로  $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$  분말을 합성하여 결정상 생성 과정 및 Sn 치환에 따른 효과를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ba : Ti의 mole 비를 1 : 4, pH를 8.5로 하여 분말을 합성하였을 때 반응물은  $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ 와  $3Ti(OH)_4$ 였고 하소과정을 거치면서  $BaTiO_3$ 와  $3TiO_2$ 가 반

응하여  $BaTi_4O_9$  결정이 생성되었다.

2. 분말 합성시 Sn의 첨가는  $Ba(Ti,Sn)_4O_9$  결정상 생성과 안정화에 영향을 주었는데, 충분히 고용 치환되는 Sn의 양은 0.16 mole이었으며, 1350°C에서 30분 열처리 하였을 때  $Ba(Ti,Sn)_4O_9$  결정상만 생성되었다.

3. Sn 첨가량이 증가함에 따라 비표면적은 증가하였고, Sn이 0.16 mole일 때 입자크기는 0.1 μm 이하로 매우 미세하였다.

## REFERENCES

1. H. Ouchi and S. Kawashima, "Dielectric Ceramics for Microwave Application," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 60-64 (1985).
2. 脇野喜久男, 田村博, "高周波用 誘電體 材料," *セラミックス*, **19**(11), 927-932 (1984).
3. D.J. Masse, R.A. Purcel, D.W. Readey, E.A. Maguire and C.P. Hartwig, "New Low Loss High K-Temperature Compensated Dielectric for Microwave Applications," *Proc IEEE*, **59**(11), 1628-29 (1971).
4. D.E. Rase and Roy, "Phase Equilibria in the System BaO-TiO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(3), 102-13 (1955).
5. H.M. O'Bryan and J. Thomson, JR., "Phase Equilibria in the TiO<sub>2</sub>-rich Region of the System BaO-TiO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(12), 522-526 (1974).
6. G.H. Jonker and W. Kwestroo, "The Ternary Systems 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), 309-94 (1958).
7. S.G. Mhaisalkar, D.W. Reddey, and S.A. akbar, "Microwave Dielectric Properties of Doped BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1894-98 (1990).
8. 허혜경, "수산염법에 의한  $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$  분말합성 및 소결체 특성," 명지대 석사학위논문 (1995).
9. K. Sobata and K. Kudaka, "Thermal Decomposition of Barium Titanium (IV) Bis (Oxalate) Oxide and the Formation of Barium Titanate," *窯業協會誌*, **92**(1), 14-19 (1984).
10. J.M. Wu and H.W. Wang, "Factors Affecting the Formation of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 869-75 (1988).