

강유전성 티탄산바륨 극미립자의 수열합성과 그 유전특성 - 열처리에 의한 상전이 및 유전 특성 변화 -

엄명현[†] · 이진식* · 이철태*

국립천안공업대학 공업화학과, *단국대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 3월 19일 접수, 1998년 6월 16일 채택)

Preparation of Ferroelectric Barium Titanate Fine Particles by Hydrothermal Method and Their Dielectric Properties - Variation of Dielectric Properties and Phase Transition by Heat Treatment -

Myeong-Heon Um[†], Jin-Sik Lee*, and Chul-Tae Lee*

Department of Industrial Chemistry, Cheonan National Technical College, 275-1, Korea

*Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received March 19, 1998; accepted June 16, 1998)

요약: $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 와 $Ti(OC_2H_5)_4$ 를 사용하여 고순도 $BaTiO_3$ 분말을 수열 합성법으로 제조하고 열처리 온도에 따른 분말 특성을 조사하였다. 이때 제조된 분말 내에는 미량의 H_2O 및 OH^- 가 존재함을 확인할 수 있었으며 열처리 온도가 200 °C에서 1000 °C로 증가할수록 $BaTiO_3$ 의 평균입경은 0.022 μm 에서 0.072 μm 로 증가되었고 tetragonality(c/a)도 1.02에서 1.2로 증가되어 정방정 형태로 상전이가 나타났다. 또한 400 °C로 3시간 동안 열처리한 후 이들 분말들을 1250 °C로 소결할 때 8120의 비유전율값이 얻어졌으며 표면 활성화 에너지값은 9680 kcal/mol이었다.

Abstract: $BaTiO_3$ particles were prepared using $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ and $Ti(OC_2H_5)_4$ by the hydrothermal method and their characteristics treated at the various temperatures have been investigated. This prepared $BaTiO_3$ powder includes a very small amount of H_2O and OH^- . By increasing the treated temperature from 200 °C to 1000 °C, the mean particle size was accordingly increased from 0.022 μm to 0.072 μm and the tetragonality(c/a) was increased from 1.02 to 1.2 so that the phase transition to tetragonal takes place. $BaTiO_3$ sintered at 1250 °C after heat treatment at 400 °C for 3 hrs showed a specific dielectric constant of 8120 and surface activation energy was 9680 kcal/mol.

Key words: $BaTiO_3$, Hydrothermal Method, Dielectric Properties

1. 서론

페로브스카이트 구조를 가진 ABO_3 계 산화물중 $BaTiO_3$ 는 상온에서 높은 유전율을 가지며 비저항이 $10^{10} \Omega \cdot cm$ 이상으로 매우 높아 커패시터, 서미스터, 센서 등 전자 소재 분야의 유전재료로서 널리 이용되고 있다[1-3]. 이러한 특성을 갖는 $BaTiO_3$ 의 합성 방법에는 고상반응에 의한 건식법과 공침법, 졸-겔법, 알콕사이드법, 그리고 수열합성법과 같은 액상법으로 크게 대별된다[4-8]. 그러나 건식법은 생산효율이 높고 대량생산이 용이하며 출발원료가 안정하고 제조단가가 낮은 장점이 있으나 이러한 방법으로 제조된 $BaTiO_3$ 는 입자가 크고 불순물을 다량 함유하며 Ba_2TiO_4 등과 같은 이상이 생성되어 순도를 저하시킬 뿐만 아니라 목적하는 $BaTiO_3$ 의 분말특성을 변화시키기 때문에 보다 높은 기능성이 요구되는 제품의 생산에는 바람직하지 못하다[9,10]. 이에 반해 액상법은 물질의 이동이 용이하고 각 이온이 용액 중에 균일상으로 존재하기 때문에 이상적인 분말상태를 얻을 수 있으며 하소온도와 소결온도가 낮고 입경제어가 용이하여 고순도 미립자의 분말제조

가 가능하다[11,12]. 따라서 본 저자들은 전보[13,14]에서 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 와 amorphous형 티타니아를 출발 원료로 사용하여 입경크기 0.10~0.17 μm 범위에서 6000 이상의 비유전상수 값을 갖는 $BaTiO_3$ 분말을 액상법의 하나인 수열합성법으로 합성한 바 있다. 그러나 전보[13,14]의 수열합성법으로 합성된 $BaTiO_3$ 분말 내에는 출발원료 중에 함유된 H_2O 나 OH^- 가 미량 존재함이 확인되었으며 이는 소결 과정 중에 발생됨으로 인해 격자 내에 결함을 발생시킬 뿐만 아니라 분말 특성에 영향을 미치게 될 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 전보[13,14]에서 얻어진 수열합성 조건으로 $BaTiO_3$ 분말들을 합성하고 제조된 분말들을 소결 처리하기 전에 먼저 여러 가지 온도에서 열처리하고 이때 나타나는 상전이 및 H_2O 와 OH^- 의 감소에 따른 분말 특성과 유전율과의 상관 관계를 체계적으로 조사하고자 하였으며 이를 기초로 하여 높은 유전율을 갖는 고순도의 $BaTiO_3$ 미립자 분말을 합성하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. $BaTiO_3$ 분말제조

본 연구에 사용한 출발원료로는 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (Wako pure Chem. Ind., Ltd. research grade, purity > 98%) 와 $Ti(OC_2H_5)_4$

[†] 주저자 (e-mail: mhun@dragon.cntc.ac.kr)

(Soekawa Chem. Co., Ltd., research grade [34%(TiO₂)])의 고순도 시약을 사용하였으며 Ti(OC₂H₅)₄는 amorphous 형태의 TiO₂ 분말로 만들기 위해 삼각플라스크에서 200 mL의 에탄올과 함께 상온 상태에서 3시간 교반한 다음 얻어진 혼합물을 원심분리기를 이용하여 분리·여과한 다음 얻어진 amorphous TiO₂를 48시간 건조하여 사용하였다. 또한 수열합성 장치로는 폐달형태의 교반기(Nitto, NS-8)가 장착된 스테인레스 오토클레버(Nitto, UN-4, I.D : 4.6 cm, Heigh : 14 cm)를 사용하여 300 rpm의 교반 속도를 유지하면서 전보[13,14]에서 좋은 결과를 나타낸 합성 조건인 BT (Ba/Ti) 몰비 1.2~1.5, 반응온도 225 °C, 반응시간 3시간의 조건으로 반응하여 BaTiO₃ 분말을 제조하였다.

2.2. 특성조사

2.2.1. 열중량 분석

제조된 BaTiO₃ 분말의 열분해 특성 및 상전이 과정을 조사하기 위하여 TGA(DT-TGA: SDT-2960)를 사용하여 열중량 분석을 하였다. 이때 승온속도는 10 °C/min로 공기중에서 1000 °C까지 관찰하였다.

2.2.2. X-선 회절분석

제조된 BaTiO₃ 분말들을 여러 가지 온도에서 열처리함으로써 나타나는 분말들의 결정상을 분석하기 위하여 20~70°의 2θ 범위에서 X-선 회절분석(XRD: RAD-B, Rigaku, CuKα, 30KV, 20 mA)을 수행하였다.

2.2.3. Fourier transform 적외선(FT-IR) 분광 분석법

열처리한 온도에 따라 BaTiO₃ 분말 시료들의 탈수 중합기동 및 전이과정을 조사하기 위하여 FT-IR (Shimadzu FTIR-8501) 흡수 스펙트럼을 4000~400 cm⁻¹의 파수범위에서 측정하였다.

2.2.4. BET 비표면적 측정

수열합성법에 의하여 제조된 BaTiO₃ 분말의 열처리온도에 따른 BET 비표면적 (specific surface area)을 측정하기 위하여 액체질소 물리흡착장치 (liquid nitrogen physisorption method, Micromeritics ASAP 2010)를 이용하였다.

이때 분석시료를 200 °C에서 4시간 동안 degaussing시켜 충분히 수분을 제거한 후 sampling tube에 담고 computer system에 연결하여 자동으로 valve가 조절되는 manifold내에서 흡착된 질소가스 대 압력변화를 연속적으로 측정하였다.

2.2.5. BaTiO₃ 분말의 형태관찰

제조된 BaTiO₃ 분말의 입자크기 및 결정상의 형태를 확인하기 위하여 TEM (TEM: H-700H, Hitachi, 200 KV)으로 관찰하였다.

2.2.6. 유전율 측정

제조된 BaTiO₃ 분말의 소결온도에 따른 유전특성을 조사하기 위하여 먼저 제조된 분말을 4 ton/cm²으로 가압 성형하여 직경 1 cm, 두께 1 mm의 시편을 제조한 후 전기로에서 900~1300 °C의 온도범위에서 소결한 다음 시편 양면을 알루미늄 저항증착기기 (ULVAC, G1-TL)를 이용하여 알루미늄으로 진공 증착하여 Precision LCR meter(Yokogawa-Hewlett-Packard, 4284A, 20 Hz ~1 MHz)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

수열합성법으로 합성된 BaTiO₃ 분말 내에는 출발원료인 Ba(OH)₂

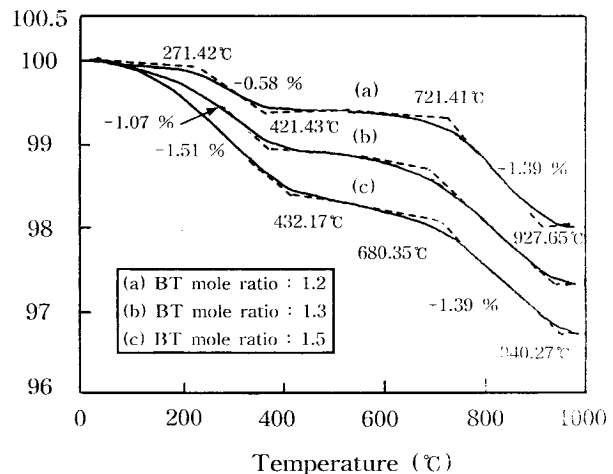


Figure 1. TGA curves of barium titanate powder synthesized using amorphous titania at 225 °C, BT = 1.2, 1.3, 1.5.

·8H₂O와 amorphous TiO₂의 제조시 가수분해 반응을 위해 첨가된 미량의 수분 때문에 H₂O 및 격자 OH group이 존재함이 전보 [13,14]에서 확인되었다. 이러한 H₂O 및 격자 OH group은 소결할 때 구조 내에 결함을 발생함으로써 인해 BaTiO₃의 분말특성에 영향을 미칠 수 있으므로 먼저 열분석을 통하여 합성된 BaTiO₃ 분말의 열적특성 조사하였다.

3.1. 합성된 BaTiO₃ 분말의 열적 특성

Figure 1은 BaTiO₃ 분말을 수열합성법에 의해 합성할 때 출발 원료인 Ba(OH)₂·8H₂O와 amorphous TiO₂와의 반응 몰비에 따라서 합성된 BaTiO₃ 분말 내에 잔존하는 H₂O 및 격자 OH group의 함량은 변화할 수 있으므로 먼저 BT 몰비를 1.2에서 1.5로 변화시키면서 반응온도 225 °C, 반응시간 3시간에서 합성된 BaTiO₃ 분말들을 열분석(TGA)을 통해서 그 열적 거동을 조사한 것이다.

Figure 1에 나타난 것처럼 BT 몰비가 1.2, 1.3, 1.5의 세 경우 공히 400 °C 이하에서 미량의 1차 중량 감소가 보여지며 600 °C 이상에서 2차 중량 감소가 나타났다. 이와 같이 400 °C 이하에서 나타나는 1차 중량 감소 곡선은 BaTiO₃ 분말 내에 잔존하는 미량의 H₂O 증발에 기인한 것으로 보이며 600 °C 이상에서의 2차 중량감소는 합성된 BaTiO₃ 분말의 일부가 분해된 결과로 사료된다.

Figure 2는 BT 몰비 1.2, 반응온도 225 °C, 반응시간 3시간에서 합성된 BaTiO₃ 분말들을 200~1000 °C의 열처리 온도 범위에서 열처리시킨 후 얻어진 BaTiO₃ 분말을 FT-IR분석한 결과로서 Figure 2에 나타난 것처럼 400 °C 이하의 온도에서는 2700~3600 cm⁻¹의 범위에서 H₂O나 격자 OH group의 신축진동에 의한 peak가 나타남을 확인할 수 있으며 그 이상의 온도에서는 단지 BaO와 TiO의 특성 peak만이 400~600 cm⁻¹의 범위에서 나타나는 것으로 볼 때 H₂O나 격자 OH group이 400 °C 이하에서 발생됨을 의미하는 것으로 이러한 결과들은 Figure 1의 열분석 결과에서 1차 중량감소 결과와 일치하는 것으로 볼 수 있다. 또한 Figure 1의 TGA 곡선에서 BT 몰비가 1.2에서 1.5로 증가할수록 1차 중량감소가 0.58%에서 1.51%로 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이때 이를 전부 H₂O의 발생으로 간주하여 그 양을 정량적으로 계산해 보면 BT 몰비가 1.2, 1.3 그리고 1.5일 때 각각 0.07 M, 0.14 M, 0.20 M에 상응하는 값이 된다. 이러한 결과는 출발 원료인 amorphous TiO₂에 대한 Ba(OH)₂·8H₂O의 몰비가 증가함에 따라 반응 생성물인 BaTiO₃ 분말 내에 H₂O 및 격자 OH group이 증가된 결과로서 Wada 등의 연구 결과[8]에 나타난 것처럼 BaTiO₃ 분말 내에

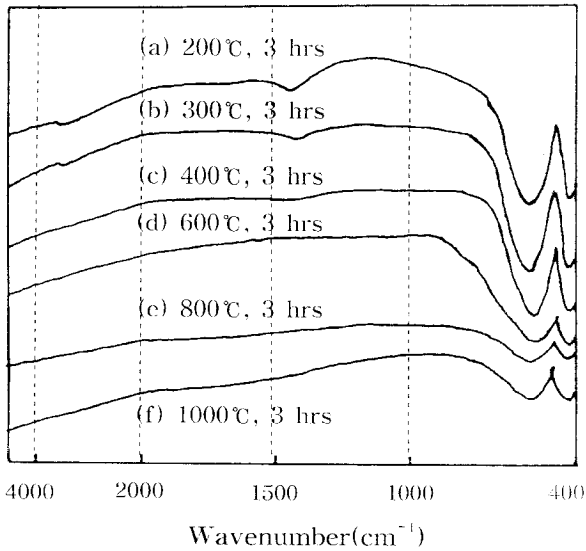


Figure 2. FT-IR spectra barium titanate powder treated at various temperature.

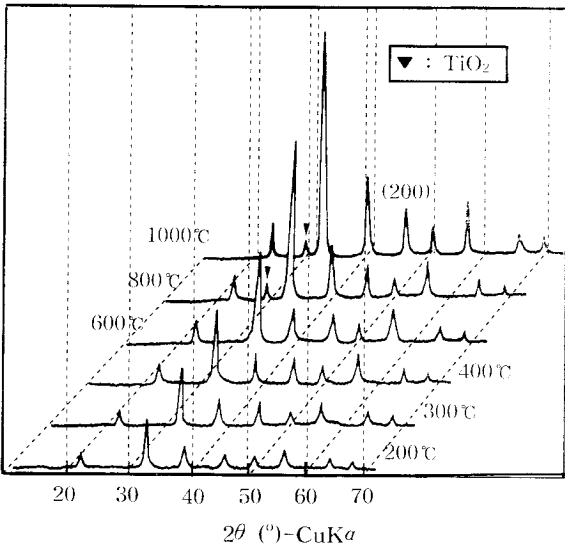
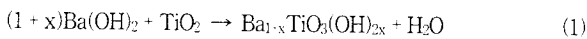


Figure 3. X-ray diffraction patterns of barium titanate powder treated at various temperature for 3 hrs.

미량 존재하는 H₂O나 격자 OH group은 표면 흡착 OH⁻ group과 격자 OH group으로 볼 수 있다. 이때 표면 흡착 OH group은 OH⁻ group의 전하를 보상하기 위해서 Ba vacancy로 존재하는 반면에 격자 OH group은 전기적 중성을 유지하기 위해서 산소 O²⁻의 격자 위치에 치환될 수 있으며 이들 관계들에 따른 BaTiO₃ 분말의 생성반응은 다음식 (1)로 표현될 수 있다.



한편, 격자 내에 Ba vacancy와 격자 OH⁻ group 간에는 전기적인 중성을 유지하기 위해서 $2[\text{OH}_b^{\bullet}] = [\text{V}_{\text{Ba}}]$ 이 되며 이로 인해서 disk 형의 pellet을 성형하여 소결할 경우 고온에서는 격자 OH group의 발생으로 인해 일부 격자 OH group과 Ba 자리에 vacancy가 형성되고 이로 인해서 BaTiO₃ 내에 결함을 발생시킬 수 있을 것이다. 따라서 합성된 BaTiO₃ 분말의 특성을 개선하기 위해서는 소

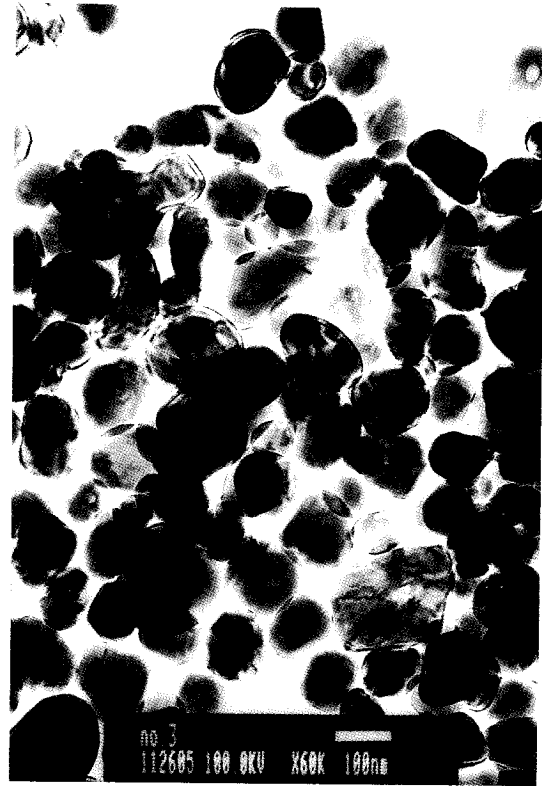


Figure 4. Transmission electron micrograph of barium titanate powder treated at 400 °C.

결하기 전에 일정온도에서 열처리하여 BaTiO₃ 분말 내에 존재하는 미량의 H₂O나 격자 OH group을 발생시킨 후 소결하는 것이 구조 내에서 발생할 수 있는 결함을 줄이고 유전 특성의 향상을 기대할 수 있을 것이다.

Figure 3은 앞서 Figure 1의 결과인 600 °C 이상에서 2차 중량 감소 곡선이 나타나는 원인이 합성된 BaTiO₃ 일부의 분해에 따른 것으로 보여져 이를 확인하기 위하여 반응온도 225 °C, 반응시간 3시간, BT 몰비 1.2의 조건에서 합성된 BaTiO₃ 분말을 200 °C부터 1000 °C까지 열처리 온도를 변화시키면서 3시간 열처리하여 얻어진 BaTiO₃ 분말을 X-선 회절 분석한 결과를 나타낸 것이다. Figure 3의 X-선 회절 분석 결과에 나타난 것처럼 열처리 온도가 증가함에 따라서 상대강도(I/I₀)는 증가되는 경향을 나타내고 있으며 800 °C 이상에서는 일부 TiO₂ 상이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 열처리 온도가 증가함에 따라 제조된 BaTiO₃ 분말 내에 미량으로 존재하는 H₂O 및 격자 OH group의 발생으로 인한 격자결함의 유발과 함께 BaTiO₃의 일부가 BaO₂와 TiO₂로 분해되는 것으로 보이며, 이때 BaO₂는 400 °C 이상에서 용융되고 [15] 800 °C 이상에서는 BaO₂ 중의 산소 일부가 발생함으로 2차 중량감소가 나타나는 것으로 사료된다[9].

3.2. 열처리 온도 변화에 따른 상전이 및 속도론적 고찰

Figure 4는 앞서 Figure 3의 합성조건에서 제조한 BaTiO₃ 분말을 400 °C에서 열처리한 후 얻은 분말들의 TEM 결과 중 일부를 나타낸 것이다. Figure 4의 TEM 결과에 나타난 것처럼 평균입경 (d_{TEM})은 0.022 μm였으며, 기하표준편차 ($\sigma_g = d_{s1}/d_{s0}$)로 나타내면 σ_g 는 1.25이었다.

Figure 5는 이들 TEM 결과와 X-선 회절 분석 결과를 열처리

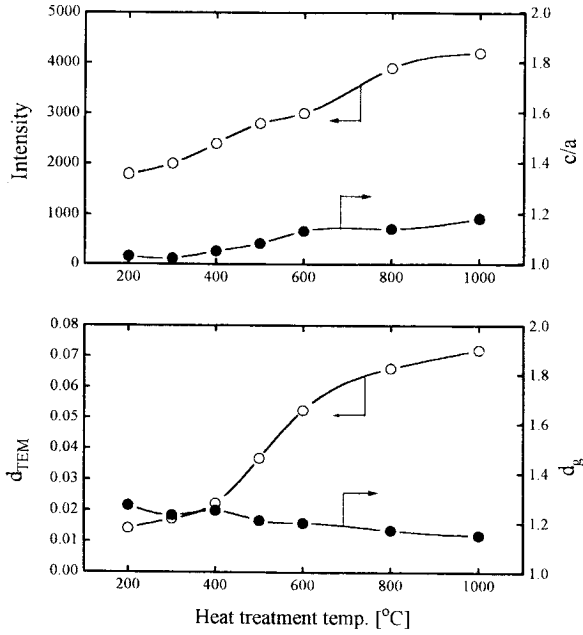


Figure 5. Treated temperature dependences of intensity, tetragonality, mean particle size and geometric particle size distribution for barium titanate.

온도에 따라 나타낸 것으로 열처리 온도가 증가됨에 따라서 상대 강도(I/I_0)가 증가하는 경향을 나타내고 있으며 tetragonality(c/a)도 1.02에서 1.2로 증가됨으로 정방정 형태의 상전이가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 열처리 온도가 증가할수록 $BaTiO_3$ 의 구조 내에 있던 일부 격자 OH group이 발생되면서 약간의 변화가 나타나며 400 °C 이상에서 $BaTiO_3$ 의 일부가 분해되면서 그 변화가 크게 나타나게 된 원인으로 생각된다. 또한 TEM의 결과로부터 얻은 평균입경 (d_{TEM})은 열처리 온도가 증가됨에 따라 0.022 μm 에서 0.072 μm 로 크게 증가함을 보이고 있다. 이러한 결정입자의 성장은 열처리 온도 및 시간의 증가에 따라서 입자 표면의 활성화에너지가 상대적으로 높아져 입자간의 응집력 증가에 의해서 결정크기가 증가되는 것으로 생각된다. Figure 6은 열처리한 $BaTiO_3$ 분말들을 균일한 구형입자로 가정하여 표면의 활성화에너지를 계산한 것이다. 이 때, $BaTiO_3$ 입자간의 확산반응은 입자표면에서 일어나게 되고 이를 Valensi 식[16]으로 나타내게 되면 다음의 (2) 식과 같이 표현할 수 있다.

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt/r_c^2 \quad (2)$$

(2) 식에서 α 는 열처리 온도와 시간에 따라 변하는 입자크기의 함수로 W. Hertl[17]의 연구에서 나타낸 것처럼 다음의 (3) 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\alpha = 1 - (r/r_0)^3 \quad (3)$$

그리고 본 실험 조건인 200~1000 °C의 열처리 온도로 열처리하여 얻어진 $BaTiO_3$ 분말들의 TEM 결과인 입자 직경들로부터 α 를 계산하고 이 값들을 Valensi 식인 (2) 식에 대입하여 상수 k 를 구한 다음 Arrhenius 식에 적용하여 입자간의 활성화에너지를 계산하면 Figure 6에 나타난 것처럼 그 값이 약 9680 kcal/mol로서 일반적인 합성 반응에 의한 활성화 에너지값인 25.12 kcal/mol보다

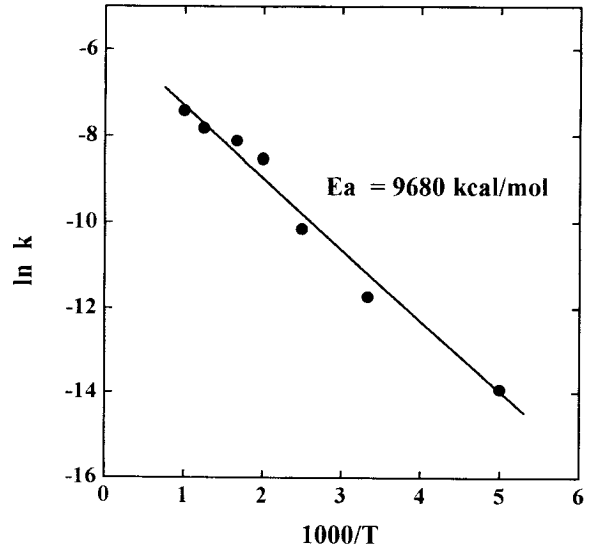


Figure 6. Arrhenius plot for the interfacial reaction of barium titanate particles.

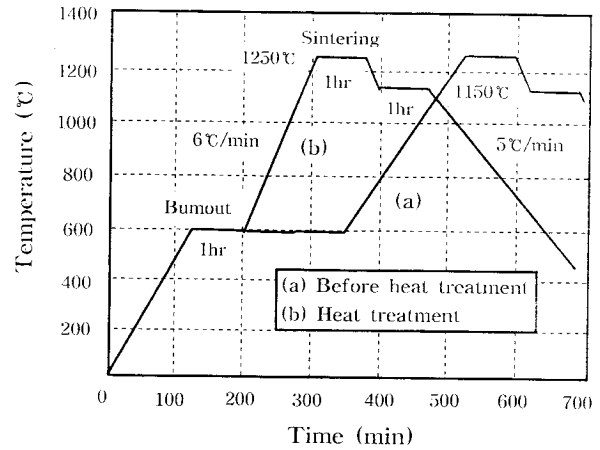


Figure 7. Typical Firing schedules for barium titanate.

크게 나타나는 것을 볼 수 있다[17]. 이러한 결과는 열처리 온도가 증가됨에 따라 입자 표면의 활성화에너지는 증가되고 이로 인해서 입자간의 응집이 일어나서 입자가 성장되는 것으로 사료된다. 이상의 결과들을 종합해 볼 때 $BaTiO_3$ 결정입자가 크게 성장되지 않으며 tetragonality(c/a)가 변화되지 않는 열처리 온도는 400 °C 이하가 적절할 것이며, 이 온도로 소결할 경우 $BaTiO_3$ 의 특성에 영향을 미칠 수 있는 H_2O 및 OH를 발생시키기에 충분한 온도이므로 유전 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다. 따라서 이를 확인하기 위하여 유전율을 측정하여 그 특성을 비교 검토하였으며, 이 때 열처리하기 전과 열처리한 후의 $BaTiO_3$ 분말에 대한 소결 schedule이 변할 수 있으므로 소결 schedule을 조절하면서 실험을 진행하였다. Figure 7은 열처리하기 전과 열처리한 후의 소결 schedule을 나타낸 것으로 Figure 7에 나타낸 바와 같이 1250 °C에서 1시간 동안 소결하였다. 이 때 Figure 7-(a)는 $BaTiO_3$ 분말을 열처리하기 전인 전보[13,14]의 schedule이고 Figure 7-(b)는 본 실험에 사용한 schedule로 600 °C에서의 소성 시간을 1시간으로 줄였으며 소결 온도인 1250 °C까지 4 °C/min에서 6 °C/min로 온도 상승 시간을 크게 조절하였다. 따라서 이러한 소결 schedule로 소

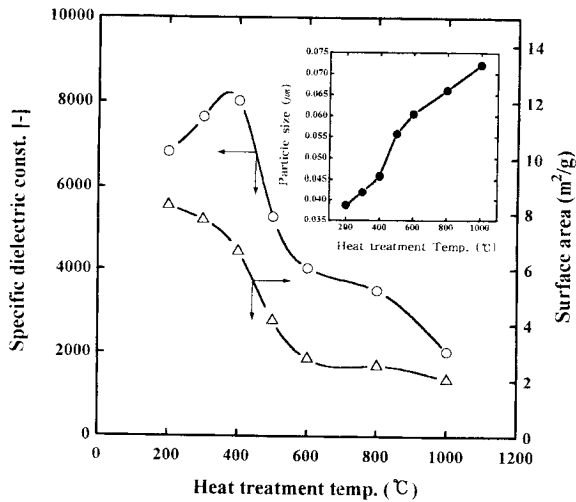


Figure 8. Plot of specific dielectric constant and surface area on barium titanate treated at various temperature.

결한 시편을 사용하여 시편의 양면을 알루미늄으로 진공 증착하여 LCR meter로 그 유전특성을 측정하여 그 특성을 비교하였다.

3.3. 열처리 온도변화에 따른 유전특성

Figure 8은 수열합성법으로 제조된 BaTiO₃ 들을 200~1000 °C 로 열처리하여 얻은 분말의 유전상수와 BET로 측정된 비표면적의 관계를 나타낸 것이다.

Figure 8에 나타난 것처럼 열처리 온도가 증가함에 따라 비표면적이 8.32 m²/g에서 2.05 m²/g으로 감소되었으며, 400 °C 이상으로 열처리하였을 경우 비표면적의 감소가 크게 증가된 것을 볼 수 있다. 이러한 원인은 열처리 온도가 증가됨에 따라 표면 활성화에너지가 증가되고 이로 인해 입자간의 응집이 일어나서 입자 성장이 나타난 결과로 사료되며, 이는 유전율에도 영향을 미칠 수 있을 것이다. 이 때 유전율의 변화를 보면 400 °C로 열처리한 경우의 비유전율값이 8120으로 가장 크게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 한편 열처리 온도의 증가에 따른 비유전율값과 비표면적은 상대적으로 비슷한 경향을 나타내고 있으며, 특히 열처리 온도가 400 °C의 비표면적인 6.65 m²/g 이상인 경우에는 비표면적의 감소에 따른 비유전율값이 크게 감소되는 경향을 나타내고 있다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 400 °C 이상에서 열처리한 경우의 유전율이 큰 폭으로 감소되고 있는 것은 입자 크기의 성장으로 인한 비표면적의 감소와 함께 앞서 언급한 것과 같이 일부 BaTiO₃의 분해에 따른 결과로 사료되며, 이에 비해 400 °C로 열처리한 경우의 비유전율값이 전보[13,14]에서 나타난 열처리하기 전의 비유전율값인 8033보다 크게 나타난 것은 BaTiO₃ 분말 내에 미량 존재하는 H₂O나 OH group을 소결하기 전에 열처리하여 제거함으로써 소결 과정 중에 발생할 수 있는 결함을 줄일 수 있기 때문에 소결 후에 측정된 유전율이 크게 나타난 것으로 사료된다.

따라서 수열합성법을 사용하여 BaTiO₃를 합성할 경우 그 내부에 미량의 H₂O나 OH 로 인해서 소결할 때 구조 내에 결함을 발생시킬 수 있으므로 적절한 온도로 열처리한 다음 소결할 경우 유전특성의 향상을 기대할 수 있을 것이다.

4. 결 론

수열합성법으로 제조된 BaTiO₃ 분말을 소결 처리하기 전에 먼저 일정온도 범위에서 열처리하여 분말 내에 존재하는 H₂O 및

OH group의 감소에 따른 분말 특성 및 유전율과의 상관관계를 조사하고자 한 본 실험의 결과는 다음과 같다.

1) Ba(OH)₂ · 8H₂O와 Ti(OC₂H₅)₄를 출발원료로 BaTiO₃ 미립자 분말을 합성하는 경우 제조된 BaTiO₃ 분말 내에는 미량의 H₂O 및 OH⁻ group이 존재하며 BT 몰비가 1.2에서 1.5로 증가할수록 H₂O의 양이 상대적으로 0.07 M에서 0.2 M로 증가하였다.

2) 또한 열처리 온도가 200 °C에서 1000 °C로 증가할수록 BaTiO₃ 분말의 평균 입경이 0.022 μm에서 0.072 μm로 증가되었으며 tetragonality(c/a)도 1.02에서 1.2로 증가되어 정방형 형태로의 상전이가 나타났다.

3) 열처리 온도가 증가함에 따라 비표면적은 8.32 m²/g에서 2.05 m²/g으로 감소되었으며 비표면적이 6.65 m²/g인 400 °C의 열처리 온도에서는 비유전율값이 8120로 가장 크게 나타났으며 본 실험 조건에서의 표면 활성화 에너지값은 9680 kcal/mol로 큰 값을 나타냈다.

수열합성법에 의한 BaTiO₃ 미립자 분말을 합성하는 경우 분말 내에 미량 존재하는 H₂O나 OH group을 소결 과정 전에 미리 제거하는 것이 보다 좋은 유전특성을 나타낼 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구 조성비지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. E. Newnham, *Rep. Prog. Phys.*, **52**, 123(1989).
2. L. M. Sheppard, *Am Ceram. Soc., Bull.*, **71**, 85(1992).
3. T. Ishihara, K. Kometani, Y. Mizuhara, and Y. Takita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 613(1992).
4. P. K. Gallagher, F. Schrey, and F. V. Dikarcello, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 359(1963).
5. Y. Suyama and M. Nagasawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 603 (1994).
6. K. W. Kirby, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 881(1988).
7. D. Hennings and S. Schreinemacher, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **9**, 41(1992).
8. S. Wada, T. Suzuki and T. Noma, *J. Ceram. Soc., Jap.*, **103**, 1220(1995).
9. H. J. Schmutzler, M. M. A ntong, and K. H. Sandhage, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 721(1994).
10. L. K. Templeton and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 212(1959).
11. M. M. Lencka, A. Anderko, and R. E. Riman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2609(1995).
12. R. P. S. M. Lobo, N. D. S. Mohallem, and R. L. Moreira, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1343(1995).
13. H. Kumazawa and M. H. Um, "The 2nd Korea-Japan Symposium on Advanced Materials", 76 (1996).
14. M. H. Um, C. T. Lee, and H. Kumazawa, *J. Ind. & Eng. Chem., Kor.*, **3**, 251(1997).
15. R. C. Weast(Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 55th ed. ; P.B-71, CRC Press, Cleveland (1974).
16. F. Habashi, "Principles of Extractive Metallurgy", p. 159~164 (1969).
17. W. Hertl, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 879(1988).