

## 수열합성법에 의한 정방정 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 생성속도 및 유전특성

이종현<sup>†</sup> · 최용각 · 원창환 · 김채성\*

충남대학교 급속응고 신소재연구소

\*공주대학교 화학과

(2002년 3월 25일 접수; 2002년 7월 12일 승인)

## Formation Rate of Tetragonal BaTiO<sub>3</sub> Powder by Hydrothermal Synthesis and its Dielectric Property

Jong-Hyeon Lee<sup>†</sup>, Yong-Kag Choi, Chang-Whan Won and Chae-Sung Kim\*

Rapidly Solidified Materials Research Center, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

\*Department of Chemistry, Kongju National University, Chungnam 314-701, Korea

(Received March 25, 2002; Accepted July 12, 2002)

### 초 록

수열합성법에 의한 정방정 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 생성속도 및 유전특성에 대해서 연구하였다. 초미립 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 합성을 위한 출발물질로는 Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>(anatase)가 사용되었으며, 광화제로써 KOH가 사용되었다. 수열합성은 200°C의 온도에서 1~168시간동안 이루어 졌으며, 정방정상으로의 상전이를 관찰하기 위하여 1100~1300°C의 온도로 하소처리 하였다. 최적의 조건(200°C에서 168시간동안 수열합성 된 분말을 1200°C에서 3시간 하소한 분말)에서 얻어진 분말은 0.5~0.7 μm 정도의 분말이었으며, 유전특성 평가결과 고유전을 재료로써 적합함을 알 수 있었다.

### ABSTRACT

Formation rate of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> powder by hydrothermal synthesis and its dielectric property were studied. Submicron tetragonal BaTiO<sub>3</sub> powders were prepared hydrothermally, using Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>(anatase) and KOH as starting chemicals. Characterization via X-ray diffractometry, field emission scanning electron microscopy confirmed that increasing calcination temperatures(from 1100 to 1300°C) promotes the formation of tetragonal BaTiO<sub>3</sub>. Tetragonal BaTiO<sub>3</sub> ceramics, obtained by calcining at 1200 for 3 h after hydrothermal synthesis at 200 for 168 h, exhibited submicron size of 0.5~0.7 μm and high relative permittivity.

**Key words :** Tetragonal BaTiO<sub>3</sub>, Hydrothermal synthesis, Calcination

### 1. 서 론

페로브스카이트(Perovskite) 구조를 갖는 BaTiO<sub>3</sub>는 MLCC (Multi-Layer Ceramic Capacitor), BLCC(Boundary-Layer Ceramic Capacitor)등의 강유전체 재료로써 널리 사용되어 지고 있으며, 그 특성을 개선하기 위하여 많은 연구가 진행되어지고 있다.<sup>1)</sup> MLCC의 성능향상은 유전체층 간격의 감소와 함께 고유전율의 소재개발로 진행되고 있으며 유전체 분말의 미세화로 커다란 성능향상을 이루고 있다.

그러나 국내의 경우 아직까지 선진국의 기술을 모방하는 수준에 머무르고 있으며, 양산 BaTiO<sub>3</sub> 전량을 수입에

의존하고 있는 실정이다. 국외의 경우는 이미 습식법(수열합성법)에 의한 양산체제가 완료되어 원료생산에 이미 돌입한 상태이며, 다양한 응용연구가 진행중에 있다.<sup>2-5)</sup>

현재 수열공정에 의한 BaTiO<sub>3</sub> 합성에 관한 연구는 국내외적으로 수많은 연구자들에 의하여 진행되어 왔다. 그러나 기존의 연구는 초미립, 고순도 BaTiO<sub>3</sub> 단일상만을 합성하는데 초점이 맞추어져 있었고, 합성된 분말의 온도 특성 및 전기적 특성에 대해서는 연구 결과가 많지 않으며, Liu등에 의하면 기존 수열합성 BaTiO<sub>3</sub>에 의해 제조된 소결체의 유전율이 큐리온도에서도 약 3500에 불과한 것으로 보고 되었다.<sup>6)</sup> 이는 수열합성법으로 제조된 분말의 경우 크기가 매우 미세하여 주로 상온 준안정상인 입방정 BaTiO<sub>3</sub>가 생성되는데, 입방정(a=0.400 Å) BaTiO<sub>3</sub>는 상 유전성을 나타내기 때문이다. 따라서 강유전 특성을 갖는 정방정(a=0.3992 Å, c=0.4036 Å) BaTiO<sub>3</sub>를 얻기 위해서는

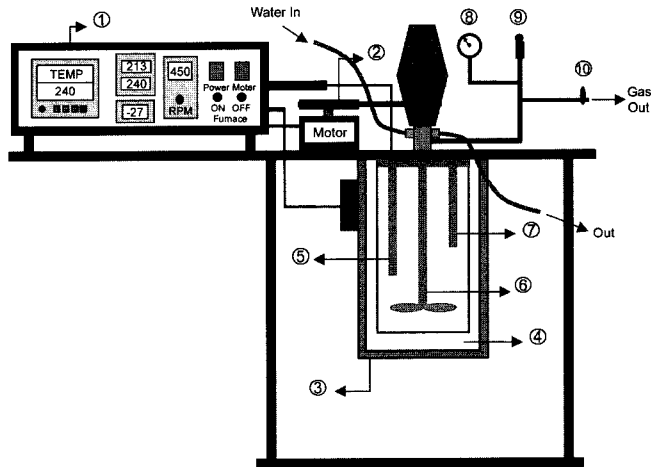
<sup>†</sup>Corresponding author : Jong-Hyeon Lee  
E-mail : jong-lee@cnu.ac.kr  
Tel : +82-42-821-6587 Fax : +82-42-822-9401

장시간의 수열합성공정과 함께 하소처리가 필요한 것으로 알려져 있다.<sup>7)</sup> 본 연구에서는 수열합성을 통하여 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 합성하고 얻어진 분말이 하소온도 및 시간에 따라 어떠한 상전이를 일으키며, 유전특성에는 어떠한 영향을 미치는가에 대해서 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 주원료로써 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O(99+%), TiO<sub>2</sub> (Anatase, 98%)를 사용하였으며, TiO<sub>2</sub>의 용해를 용이하게 하기 위한 광화제로써는 KOH(95%)를 사용하였다.

분말의 합성에 사용된 수열합성반응기는 본 실험실에서 설계하여 제작된 것으로 장비의 개략도는 Fig. 1과 같으며, 분말의 제조공정은 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O와 TiO<sub>2</sub>(Anatase)의 몰비는 예비연구결과를<sup>8)</sup> 통하여 얻어진 최적조건인 1.3 : 1로 고정하였으며, 반응온도, 교반속도는 각각 200°C, 470 rpm으로 고정시켰으며, 반응시간은 1~168시간까지 변화시켜 입방정으로부터 정방정으로 변태되는 속도를 관찰하였다. 정방정상의 생성속도는 X-선 회절패턴 상의 (002)와 (200)의 상대강도비를 비교하여 계산하였다. Li등<sup>9)</sup>의 보고에 의하면 BaTiO<sub>3</sub> 상 내의 입방정과 정방정 비율이 같을 경우 표준 회절강도로부터 (200)의 상대강도가 (002)보다 3배 크다고 확인하여 정방정의 분율 계산을 위한 다음과 같은 간단한 산술식을 제안하였다.



- ① Process controller
- ② Motor
- ③ Heating vessel
- ④ Teflon vessel
- ⑤ Thermo couple
- ⑥ Impeller
- ⑦ Gas nozzle
- ⑧ Pressure gauge
- ⑨ Pressure relief valve
- ⑩ Vent valve

Fig. 1. Experimental equipment.

$$\alpha = 3\Pi_{(002)} / (3\Pi_{(002)} + \Pi_{(200)}) \tag{1}$$

여기서 α는 정방정상의 분율이며, Π<sub>(002)</sub> 및 Π<sub>(200)</sub>은 각각 (002) 및 (200)회절피크의 강도를 나타낸다. 또한 시간에 따른 값의 변화로부터 Johnson-Mehl-Avrami식을 이용하여 정방정 BaTiO<sub>3</sub>의 형성 과정을 속도론적으로 해석하였다. Seo<sup>5)</sup>등은 본 식을 입방정 BaTiO<sub>3</sub>의 초기 형성 속도를 해석하기 위하여 사용하였으며 선형식의 경우 다음과 같이 표현된다.

$$\ln[-\ln(1-f)] = \ln(r) + m \ln(t) \tag{2}$$

여기서 f : 시간 t에서 BaTiO<sub>3</sub> 분말 내의 정방정상 분율, r : 핵생성 및 결정성장속도에 의존하는 상수, m : 반응계에 의존하는 상수이다.

한편 수열합성에 의해 제조된 분말 및 1100~1300°C의 온도로 전기로에서 하소한 분말은 XRD(X-Ray Diffractometer)로 상분석을, FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 입자의 형태 및 크기를 관찰하였으며, 최종 분말의 Ba/Ti비는 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)를 사용하였다. 또한 유전상수 측정을 위한 소결체를 만들기 위해 약 50 MPa의 압력으로 성형함으로써 20Ψ의 원판형 시편을 제조하였으며, 제조된 성형체 시편의 소결온도 및 시간은 기존 논문의 최적조건<sup>10)</sup>을 참고하여, 전기로에서 1350°C로 1시간 유지한 후 로냉함으로써 소결체를 얻었다. 얻어진 소결체는 #1200 SiC 연마지로 두께가 동일하도록 연마하였다. 소결체의 전극처리는 시편의 양쪽표면에 오염접촉을 형성시키기 위하여 Ag paste(DS-7178TR))를 직경 15 mm

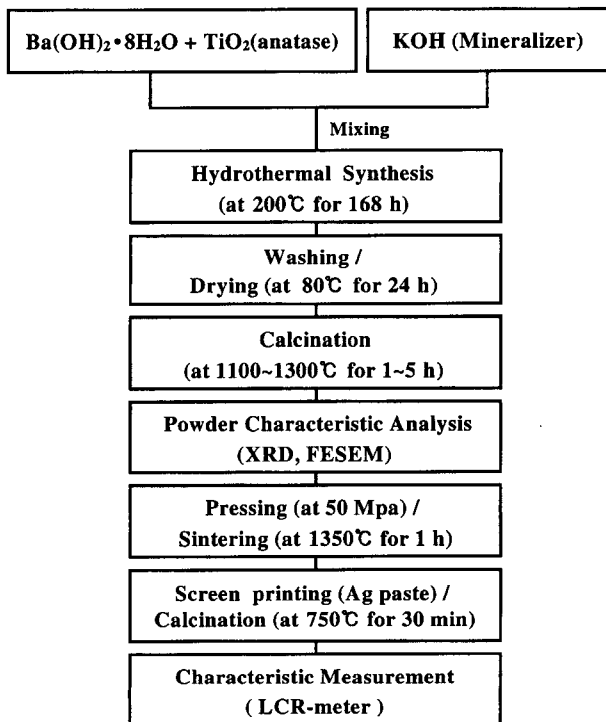


Fig. 2. Flow diagram of experimental procedure.

크기로 silk screen하여 400°C에서 30분간 유지하여 paste에 포함된 유기물을 제거하고 750°C에서 30분간 열처리하였다. 제조된 시편은 LCR-meter(HP-4280)를 이용하여 축전용량(Capacitance)을 측정하였으며, 이때 측정된 축전용량값은 아래와 같은 관계식에 의하여 유전상수 값으로 산출하여 온도변화에 따른 유전상수 곡선을 도해하였다.

$$\epsilon_s = \frac{C \cdot T}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (3)$$

$\epsilon_s$  = 비유전율 (유전상수 · K)  
 $C$  = 축전용량 [pF]  
 $T$  = 유전체 두께 [m]  
 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$  [F/m]  
 $S$  = 전극의 면적 [m<sup>2</sup>]

3. 실험결과 및 고찰

수열합성 공정에 의하여 제조되는 BaTiO<sub>3</sub> 입자는 주로 입방정상으로 반응시간 및 광화재의 농도 증가에 따라 정방정상이 증가하며 반응생성물을 하소처리 함으로써 정방정경향이 향상되는 것으로 보고되고 있다.<sup>11-13)</sup> 따라서 본 연구에서는 pH를 13 및 반응 온도를 200°C로 고정하고 반응시간에 따라 합성된 시료를 예비실험을 통하여 얻어진 최적조건인 1200°C에서 3시간 하소처리하여 정방정 BaTiO<sub>3</sub>상 분율을 측정함으로써 정방정의 생성 속도를 관찰하였다. Fig. 3에 식(1)로부터 계산된 정방정상의 생성 분율을 시간에 따라 도시하였다. 정방정상은 200°C의 반응온도에서 24시간 반응시켜 1200°C에서 3시간 하소처리 후에도 대부분 입방정상을 유지하였으며 약 10% 정도의 정방정상을 얻었다. 이후 반응시간이 증가함에 따라 정방

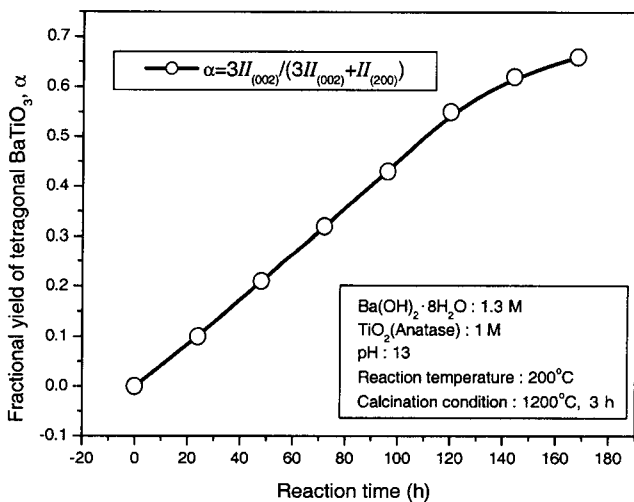


Fig. 3. Fractional yield of product tetragonal BaTiO<sub>3</sub> powder as a function of reaction period at 200°C (with agitation (470 rpm), 1.3 M Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O, 1 M TiO<sub>2</sub> (Anatase) and pH 13).

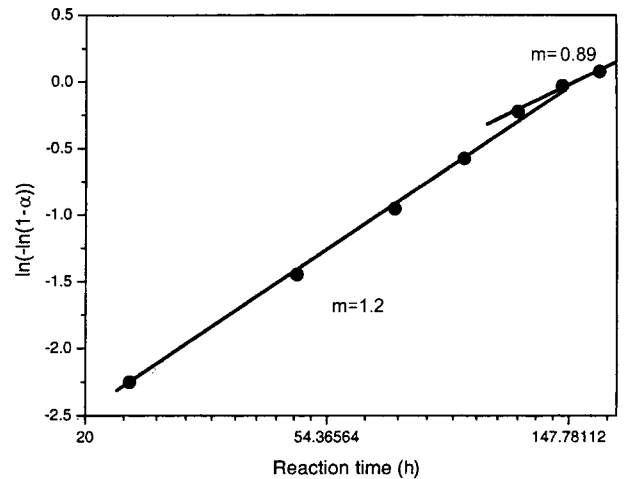


Fig. 4. Plot based on the Johnson-Mehl-Avrami analysis of the experimental data shown in Fig. 3; α=fraction of tetragonal phase in BaTiO<sub>3</sub> powder, m=system geometry, t=time(h).

정상의 분율은 직선적으로 증가하다가 약 120시간에서 증가속도가 감소하였으며 168시간에서 약 66% 정도의 정방정상이 얻어졌다. Fig. 3의 생성분율 자료를 α=0.1~0.66의 범위에서 Johnson-Mehl-Avrami 식을 이용하여 Fig. 4에 도시하였다. 그림에서 확인할 수 있듯이 100시간 반응시까지는 m값이 1.2이다가 120시간 이후부터는 m값이 0.89로 감소하였다. Seo<sup>5)</sup> 등에 의하면 m값이 1 이상이면 계면반응 율속이며, m값이 1 이하일 경우는 확산율속으로 반응이 지배된다. 수열반응에 의한 입방정 BaTiO<sub>3</sub>의 생성속도는 매우 빨라서 180°C의 경우 30분 이내에 수율이 90% 이상 얻어진다.<sup>8)</sup> 따라서 입방정 BaTiO<sub>3</sub>의 경우 m값이 약 2 이상으로 용해 석출에 의한 비교적 빠른 반응으로 입자가 생성되는 반면 정방정 BaTiO<sub>3</sub>의 경우는 본 실험결과를 통해서 확인할 수 있는 바와 같이 약 60% 정도의 정방정상을 얻기 위해서 약 168시간이 소요되는 점으로 미루어 확산율속에 의해 반응이 진행되는 것으로 판단된다. 여기서 특히 흥미로운 점은 반응 초기에 입방정으로 생성된 BaTiO<sub>3</sub> 분말은 하소처리를 통하여 입계 입자크기 이상으로 성장하여도 정방정상으로의 변태가 매우 어렵다는 사실이다. 일반적으로 size effect에 의해 상온에서 입방정상이 유지되기 위한 입계 입자크기가 약 49 nm<sup>14)</sup>로부터 190 nm<sup>15)</sup>까지 보고되고 있으나 본 연구에서는 하소전의 경우에도 입자 크기는 200 nm 내외로서 size effect에 의해 형성된 입방정상이라고 보기 어렵다. Dutta 등<sup>16)</sup>은 수열합성법에 의한 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 성장이 용해/재결정 과정중에 미세입자들의 ripening에 의해 일어난다고 보고하였다. 즉 반응초기에 생성된 나노미터 크기의 BaTiO<sub>3</sub> 결정들이 응집되어 서브미크론 크기의 BaTiO<sub>3</sub> 입자를 형성하는 것이다. 본 연구결과에서도 반응초기의

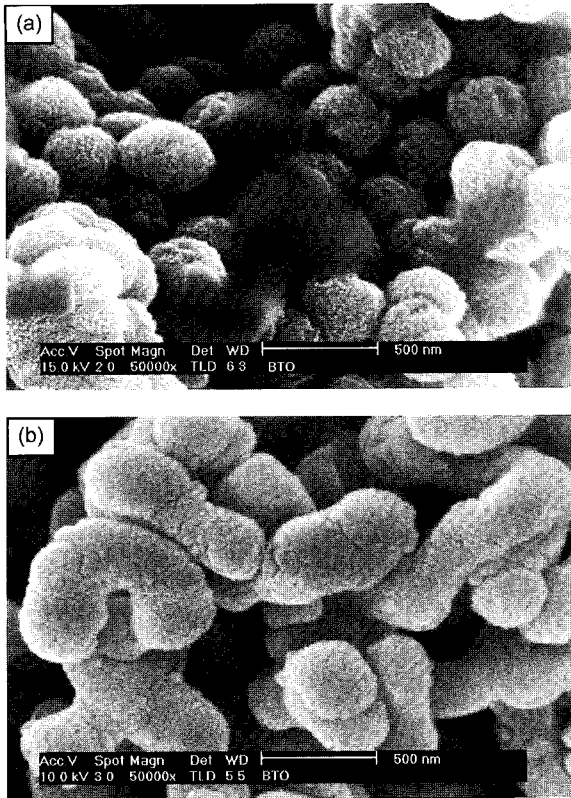


Fig. 5. FESEM photographs of BaTiO<sub>3</sub> powders hydrothermal synthesized at 200°C with reaction time. (a) 3 h (b) 168 h.

분말에 대한 FESEM 분석 결과 Fig. 5와 같이 입자 표면에서 수~수십나노미터 크기의 결정을 관찰하여 위 결과와 잘 일치하고 있다. 따라서 본 수열합성법에 의해 제조된 BaTiO<sub>3</sub> 분말은 반응초기의 경우 임계크기 이하의 나노결정의 응집체로서 XRD 분석 결과에서와 같이 입방정 상만이 합성되며, 이 분말을 하소하였을 경우도 Fig. 9(e)와 같이 비정상 입자성장으로 인한 응집이 관찰되고 정방정상은 뚜렷이 관찰되지 않는다. 이로 미루어 OH에 의한 결정격자결함이 하소 후에도 존재하여 정방정으로의 변태를 저지하였을 것으로 판단된다. 한편 120시간 이상에서는 Fig. 5(b)와 같이 작은 반응시간에 관찰되던 나노결정이 표면에서 관찰되지 않고 BaTiO<sub>3</sub> 결정의 치밀화가 이미 진행되어 표면적이 작아지고 Ba<sup>2+</sup>의 격자내부로의 확산속도가 저지되어 Fig. 4와 같이 변태속도의 저하가 일어난 것으로 보인다.

Fig. 6은 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 XRD 분석결과로 입방정에서 정방정으로의 상전이를 뚜렷하게 관찰할 수 있는 2θ=43~47° 범위를 확대하여 나타낸 것이다. (a)는 200°C에서 168시간 수열합성한 분말의 경우로 입방정과 정방정이 혼재해 있는 양상을 보이는데, 이는 수열합성을 통하여 생성된 분말이 1 μm 이하의 미세한 입자크기를 가지며 상온 안정상인 정방정상이 함께 혼재해 나타난 것으로 여

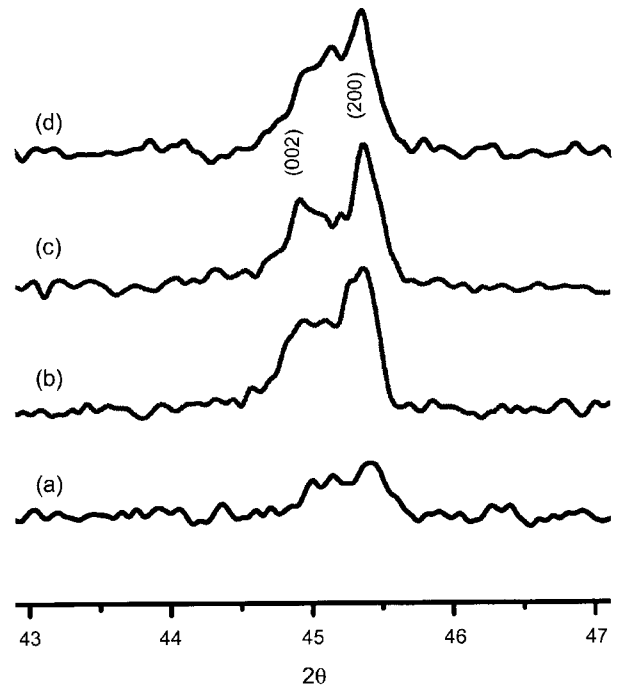


Fig. 6. X-ray diffraction traces of the (200) and (002) reflections for BaTiO<sub>3</sub> powders with various calcination temperatures : synthesized at 200°C for 168 h. (a) Before calcination, (b) 1100°C, 3 h, (c) 1200°C, 3 h, (d) 1300°C, 3 h.

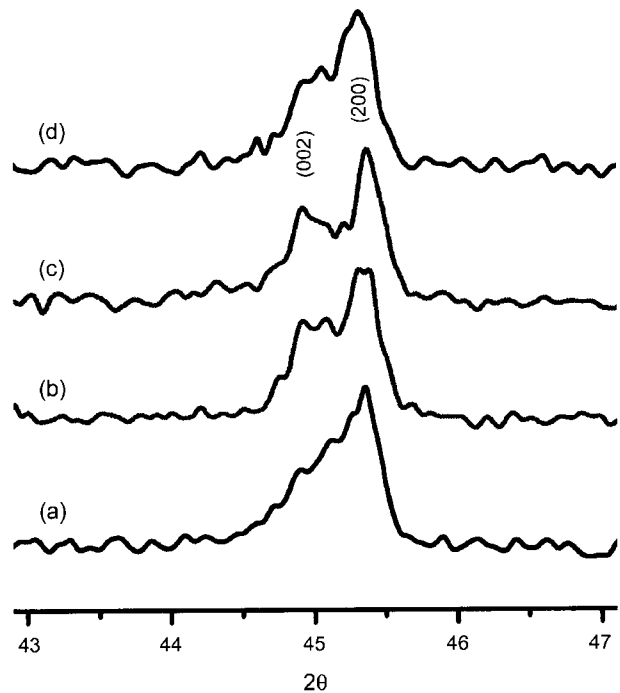


Fig. 7. X-ray diffraction traces of the (200) and (002) reflections for BaTiO<sub>3</sub> powders synthesized at 200°C for 168 h with various calcination time at 1200°C. (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h, (d) 5 h.

겨지며, (b), (c)의 경우에는 하소온도가 증가함에 따라 정방정의 특징인 (002) 및 (200) 회절피크의 분리가 보다 명확해짐을 알 수 있는데, 이는 하소 도중 생성된 입방정상이 상온으로의 냉각시 큐리점( $T_c$ )을 지나면서 정방정으로의 빠른 상전이를 하기 때문인 것으로 사료된다. 한편 (d)의 경우에는 오히려 정방정의 발달이 약해짐을 살펴볼 수 있다. Fig. 7은 Fig. 6에서 정방정의 발달이 가장 명확하

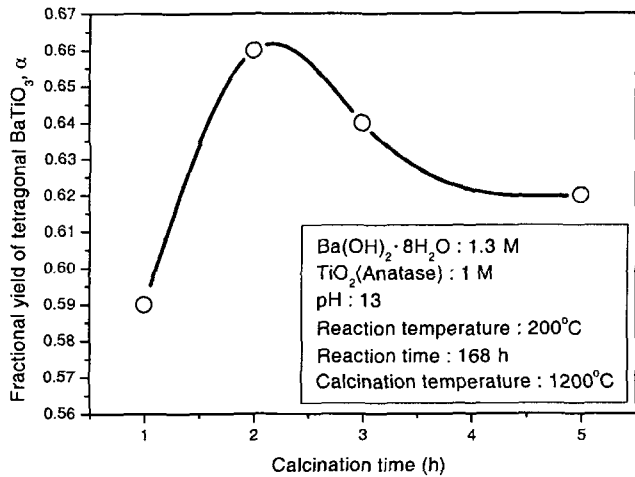


Fig. 8. Fractional yield of tetragonal phase as a function of calcination period of hydrothermally synthesized  $\text{BaTiO}_3$  powder.

게 나타난  $1200^\circ\text{C}$ 의 하소온도에서 하소시간변화에 따른 XRD 분석결과를 나타낸 것으로 Fig. 8과 같이 1~2시간까지는 정방정의 발달이 하소시간 증가에 따라 향상되다가 5시간의 하소시간에서는 Fig. 6의 (d)경우와 마찬가지로 정방정의 발달이 오히려 약해지는 것을 살펴볼 수 있다. 이러한 결과는  $1300^\circ\text{C}$ 에서 3시간 하소한 경우와  $1200^\circ\text{C}$ 에서 5시간 하소한 경우에는 하소처리를 통하여 생성된 입방정상이 냉각도중 큐리점( $T_c$ )을 지나면서 상온 안정상인 정방정상으로의 상전이가 일어나야 하지만 분말간의 응집으로 인하여 분말에 가해진 변형이 회복되지 못하고 잔류 격자 변형량으로 존재하여 정방정상으로의 변태를 저지했을 것으로 판단된다. 또한  $1300^\circ\text{C}$  이상의 온도에서는 Ti의 일부가 환원되어 정방정 특성은 물론 유전특성의 저하에도 영향을 미친다는 Shinkhi Hirano 등<sup>17)</sup>의 연구결과를 통해서도 어느정도 예측 가능한 결과이다.

Fig. 9는 수열합성 분말 및 수열합성 분말을 하소한 뒤의 분말을 FESEM으로 분석한 결과이다. (a)는  $200^\circ\text{C}$ 에서 168시간 수열합성한 분말의 경우로 분산성이 우수하고 입자크기가  $0.6\sim 0.7\mu\text{m}$  정도로 균일한 입도를 가지고 있음을 알 수 있으며, 입형은  $0.2\mu\text{m}$  정도의 구형입자 2~3개 정도가 서로 결합한 듯한 타원형의 형상을 가지고 있음이 확인되었다. 이는 수열합성시 초기에 생성된 입방정상의 구형 입자들이 응집되어 neck growth가 일어난 상태로 보여지며, 용해-재석출 과정을 거치면서 neck 부분과 입

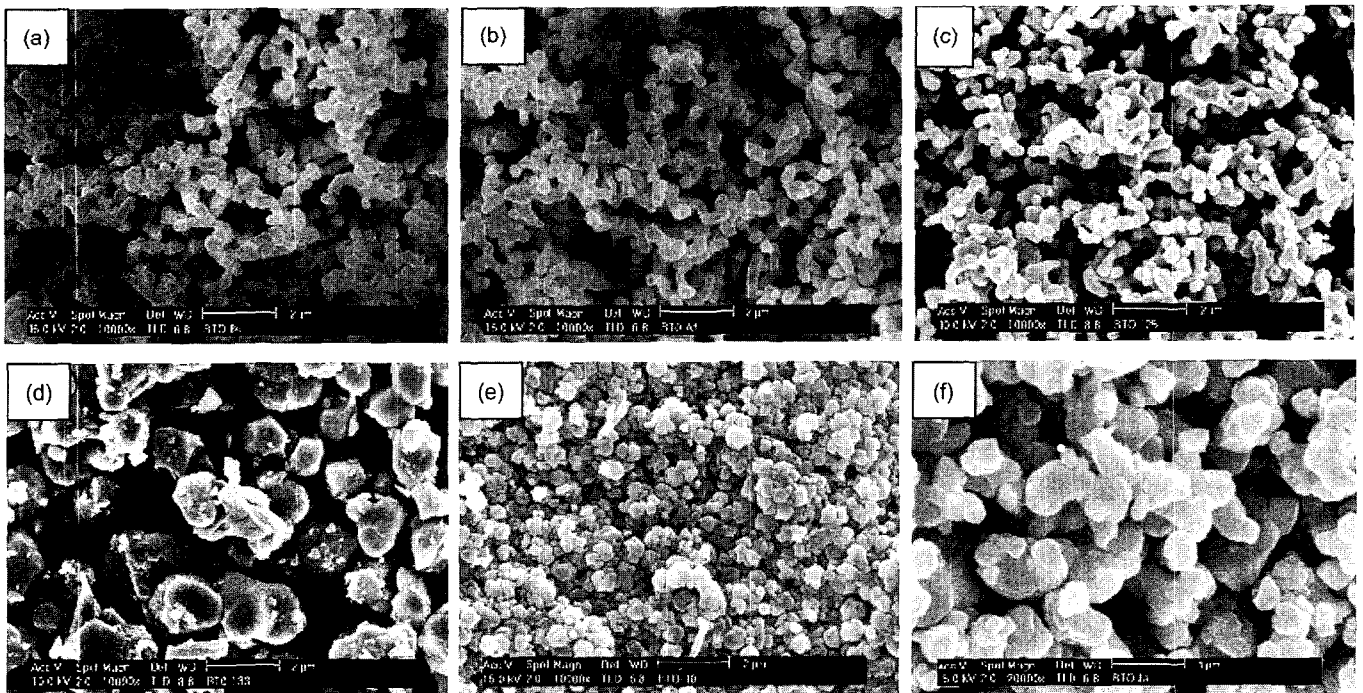


Fig. 9. FESEM photographs of  $\text{BaTiO}_3$  powders (a) hydrothermally synthesized at  $200^\circ\text{C}$  for 168 h and calcined then at (b)  $1200^\circ\text{C}$  for 3 h, (c)  $1200^\circ\text{C}$  for 5 h, (d)  $1300^\circ\text{C}$  for 3 h and (e) hydrothermally synthesized at  $200^\circ\text{C}$  for 3 h and calcined then at  $1200^\circ\text{C}$  for 3 h, (f) reagent grade powder.

자표면 사이의 용해도 차이에 의해서 입자 형상이 바뀌는 것으로 보여진다. 한편 (b)는 1200°C에서 3시간 하소하여 Fig. 6에서 가장 뚜렷한 (002) (200) 피크분리를 보였던 경우의 분말 사진으로 (a)의 경우와 마찬가지로 아무런 변화를 일으키지 않았음을 확인할 수 있었다. (c)는 1200°C에서 5시간 하소한 경우로 입형 및 입자크기에는 큰 변화는 살펴볼 수 없으나 부분적으로 입자표면이 거칠어 졌고 분말의 길이가 더욱 성장된 것으로 확인되었다. (d)는 1300°C에서 3시간 하소한 경우로 입자크기가 1 μm 이상으로 하소전의 분말에 비해 2배이상 입성장이 일어났음이 확인되었고 입형 및 입도분포도 매우 불균일해졌음을 알 수 있었다. 한편 합성된 분말의 ICP 분석결과 Ba/Ti비가 약 0.99로서 Ba의 함량이 다소 낮음을 알 수 있다. 이러한 결과는 위에서 살펴본 Fig. 6(d)에 나타난 XRD 분석결과를 입증하는 것으로 비정상 입자성장 및 고온열처리에 따른 입자들간의 소결은 Ti seed에 의한 것으로 정방정 특성을 저해하는 것으로 결론지을 수 있다. 한편 최적조건에서 합성된 BaTiO<sub>3</sub> 분말과 고상법으로 제조된 시약급 분말을 비교해 보면 본 연구에서 제조된 (b)의 경우가 시약급 분말인 (e)에 비해 분산성이 우수하고 보다 규칙적인 입형을 가지고 있음 확인되었으며, 입자크기는 (a)의 경우가 0.2~0.8 μm 정도로 불균일한 입도분포를 가지고 있는데 반해, (b)의 경우는 0.5~0.7 μm 정도로 균일한 입도를 가지고 있음을 살펴 볼 수 있었다.

Fig. 10은 시약급 분말(Kojundo Chemicals Lab Co., LTD, Japan)과 실험에서 얻어진 가장 우수한 정방정 특성을 보인 분말(200°C에서 168시간 수열합성후 1200°C에서 3시

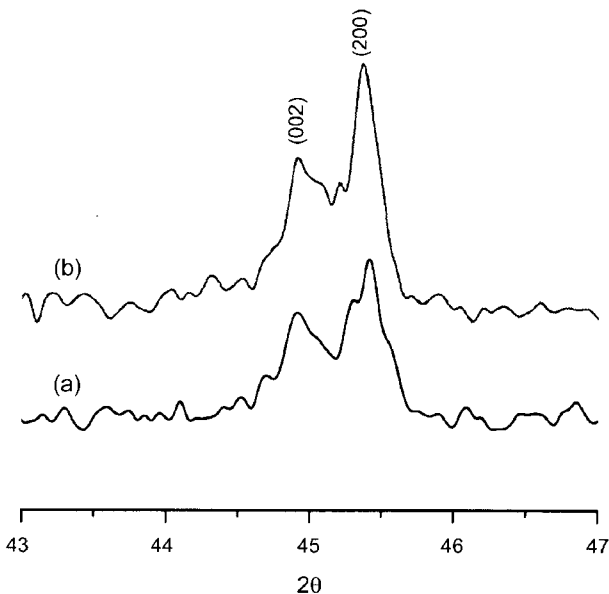


Fig. 10. X-ray diffraction traces of the (200) and (002) reflections for BaTiO<sub>3</sub> powders. (a) commercial, (b) calcined at 1200°C for 3 h after hydrothermal synthesis.

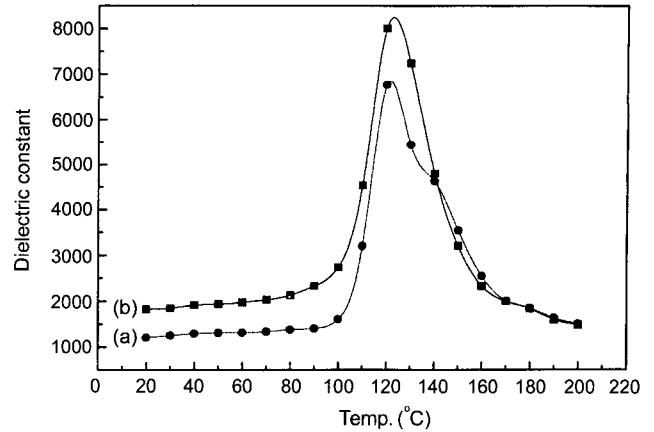


Fig. 11. Temperature dependence of the dielectric constant of BaTiO<sub>3</sub> specimens sintered at 1350°C for 1 h. (a) commercial, (b) calcined at 1200°C for 3 h after hydrothermal synthesis.

간 하소)의 XRD 비교 결과로서 거의 유사한 피크를 보이며, 정방정의 특징인 (002) 및 (200) 회절피크의 분리가 매우 명확함을 알 수 있었다.

Fig. 11은 온도변화에 따른 유전상수 곡선을 도해한 그래프로 상용분말(a)은 상온에서의 유전상수가 1300 정도로 기준에 보고된 BaTiO<sub>3</sub>의 상온 유전상수값과<sup>6)</sup> 거의 일치함을 알 수 있으며, 실험분말(b)의 경우에는 상온 유전상수값이 약 2000 정도로 기준 결과에 비하여 높게 측정되었다. 이는 Buessem 등<sup>18)</sup>이 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 평균입경이 감소함에 따라 상온비유전율이 증가하여 평균입경이 0.7~1 μm 정도일 때 상온 비유전율이 4000~6000 정도로 최대값을 갖는다는 연구보고와 잘 일치하는 결과이다. 한편 큐리점(T<sub>c</sub>)인 120°C 부근에서는 비유전율이 (a)의 경우가 7000으로 최대값을 보였으며, (b)의 경우는 이보다 높은 8000 정도의 값을 나타내었다. 또한 큐리점(T<sub>c</sub>) 부근에서 급격한 비유전율 상승이 일어남을 알 수 있는데, 이는 상온에서 정방정상이 안정상으로 존재하면 큐리점(T<sub>c</sub>)에서 최대비유전율은 증가하여 큐리점(T<sub>c</sub>)에서의 상전이가 급격하게 일어난다는 Okazaki,<sup>19)</sup> Kanta 등<sup>20)</sup>의 연구보고와 잘 일치하는 결과이다. 이상으로써 수열합성공정에 의해 형성된 정방정 BaTiO<sub>3</sub> 분말이 양호한 분말 특성을 보이며 고상법에 의해 제조된 시약급 분말에 비하여 우수한 유전특성을 나타냄을 확인하였다.

#### 4. 결 론

수열합성반응법을 이용한 Tetragonal-BaTiO<sub>3</sub>의 분말제조 및 하소온도에 따른 상전이에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 200°C에서 168시간 수열합성한 BaTiO<sub>3</sub> 분말은 입방

정과 정방정이 혼재한 양상을 나타내었으며, 입자크기가 0.5~0.7  $\mu\text{m}$  정도의 균일한 입도분포를 가지고 있음을 알 수 있었다.

2. 수열합성된 분말 및 하소한 후 정방정 특성을 나타낸 모든 분말은 입자형상이 타원형에 가까운 형상을 나타내었는데, 이는 수열합성시 초기에 생성된 입방정상의 구형 입자들이 응집되어 neck growth가 일어난 상태로 보여지며, 용해-재석출 과정을 거치면서 neck 부분과 입자 표면 사이의 용해도 차이에 의해서 입자 형상이 바뀌는 것으로 판단된다.

3. 수열합성된 분말을 하소온도 및 시간에 따라 열처리 하여 상전이를 관찰한 결과, 1200°C에서 3시간동안 하소한 경우의 분말이 정방정의 발달이 가장 명확하게 나타났으며, 1300°C 이상에서는 비정상 입자성장이 발생하여 정방정 특성이 오히려 약화됨을 알 수 있었다.

4. 시약급 분말(High Purity Chemicals, Japan)과 실험에서 얻어진 가장 우수한 정방정 특성을 보인 분말(200°C에서 168시간 수열합성후 1200°C에서 3시간 하소)의 XRD 분석 및 유전특성을 비교한 결과, 거의 유사한 특성을 나타내었으며, 실험분말은 상온비유전율이 약 2000°C, 큐리점( $T_c$ )에서의 최대 비유전율은 약 8000°C에 이르는 고유전율 재료임을 확인할 수 있었다.

## REFERENCES

1. M. H. Lee, I. C. Hwang, W. K. Choo and B. H. Lee, "Study on the Development of Piezoelectric Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **15** [3] 140-48 (1978).
2. D. Voltzke, H. P. Abicht, E. Pippel and J. Woltersdorf, "Ca-containing Additives in PTC-BaTiO<sub>3</sub> Ceramics: Effects on the Microstructural Evolution," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** [11] 1663-69 (2000).
3. D. E. Collins and E. B. Slamovich, "Effect of Processing Temperature on the Morphology of Hydrothermally Derived Barium Titanate/Polymer Thin-films," *J. Mater. Res.*, **15** [8] 1834-41 (2000).
4. M. Z. Hu, V. Kurian, E. A. Payzant, C. J. Rawn and R. D. Hunt, "Wet-chemical Synthesis of Monodispersed Barium Titanate Particles-hydrothermal Conversion of TiO<sub>2</sub> Microspheres to Nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>," *Powder Technology*, **110** [1/2] 2-14 (2000).
5. K. W. Seo and J. K. Oh, "BaTiO<sub>3</sub> Particle Formation Mechanism under Hydrothermal Conditions," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **108** [8] 691-96 (2000).
6. S. F. Liu, I. R. Abothu and S. Komarneni, "Barium Titanate Ceramics Prepared from Conventional and Microwave Hydrothermal Powders," *Mater. Lett.*, **38** [5] 344-50 (1999).
7. H. S. Kim, G. J. Choi, S. K. Lee, Y. D. Kim, S. J. Sim, K. J. Woo, K. L. Kim and Y. S. Cho, "Fabrication of Mono-Dispersed Ultrafine BaTiO<sub>3</sub> Powder Using Microwave," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [4] 343-53 (1999).
8. J. H. Lee, C. W. Won, T. S. Kim and H. S. Kim, "Characteristics of BaTiO<sub>3</sub> Powders Synthesized by Hydrothermal Process," *J. Mater. Sci.*, **35** [17] 4271-74 (2000).
9. C. Li, Z. Chen, D. Cui, Y. Zhu, H. Lu, C. Dong, F. Wu and H. Chen, "Phase Transition Behavior of BaTiO<sub>3</sub> Thin Films Using High-temperature X-ray Diffraction," *J. Appl. Phys.*, **86** 4555-58 (1999).
10. J. S. Kim, B. H. Lee and K. H. Lee, "Effect of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition on the Microstructure and the PTCR characteristic in BaTiO<sub>3</sub> Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [2] 185-93 (1994).
11. M. Wu, J. Long, G. Wang, A. Huang and Y. Luo, "Hydrothermal Synthesis of Tetragonal Barium Titanate from Barium Hydroxide and Titanium Dioxide under Moderate Conditions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [11] 3254-56 (1999).
12. E. Ciftci, M. N. Rahaman and M. Shumsky, "Hydrothermal Precipitation and Characterization of Nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> Particles," *J. Mater. Sci.*, **36** [20] 4875-82 (2001).
13. R. Asiaie, W. Zhu, S. A. Akbar and P. K. Dutta, "Characterization of Submicron Particles of Tetragonal BaTiO<sub>3</sub>," *Chem. Mater.*, **8** [1] 226-34 (1996).
14. S. Schlag and H. F. Eicke, "Size Driven Phase Transition in Nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>," *Solid State Commun.*, **91** [11] 883-88 (1994).
15. B. D. Begg, E. R. Vance and J. Nowotny, "Effect of Particle Size on the Room-temperature Crystal Structure of Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [12] 3186-92 (1994).
16. P. K. Dutta, R. Asiaie, S. A. Akbar and W. Zhu, "Hydrothermal Synthesis and Dielectric Properties of Tetragonal BaTiO<sub>3</sub>," *Chem. Mater.*, **6** [9] 1542-48 (1994).
17. S. Hirano and K. Yokouchi, "Preparation and Properties of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> Microwave Dielectrics by Hydrolysis of Metal Alkoxides," *J. Jpn. Ceram. Soc.*, **108** [8] 127-28 (1986).
18. W. R. Buessem, L. E. Cross and A. K. Goswami, "Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-grained Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** 33-6 (1966).
19. K. Okazaki and K. Nagata, "Effects of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties PLZT Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** 82-6 (1973).
20. T. Kanta, T. Yoshikawa and K. Kubots, "Grain-size Effects on the Dielectric Phase Transition of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics," *Solid State Commun.*, **62** 765-67 (1987).