

## 하소온도의 변화에 따른 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 계 세라믹스의 소결 거동과 마이크로파 유전특성

이정아 · 김정주 · 이희영\* · 김태홍\*\* · 최태구\*\*

경북대학교 무기재료공학과

\*영남대학교 무기재료공학과

\*\*한국전자통신연구소 통신부품 연구실

(1994년 8월 8일 접수)

### Effect of Calcining Temperature on the Sintering Behaviors and Microwave Dielectric Properties of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Ceramics

Jung-A Lee, Jeong-Joo Kim, Hee-Young Lee\*,

Tae-Hong Kim\*\* and Tae-Goo Choy\*\*

Dept. of Inorganic Materials Engineering Kyungpook National University

\*Dept. of Materials Science and Engineering Yeungnam University

\*\*Component Technology Development Section

Electronics and Telecommunication Research Institute

(Received August 8, 1994)

#### 요 약

BMT계에서 하소온도를 변화시켰을 때의 소결거동 및 마이크로파 유전특성을 조사하였다. 하소온도는 800°C에서 1300°C까지 각각 변화시켰다. 하소온도가 1250°C 미만인 경우, 하소 분체에서 미반응 물질과  $Ba_5Ta_4O_{15}$ 상이 제 이상으로 나타났으며, 소결 이후에는 균일한 BMT입자들 사이에서 비정상적으로 성장한  $Ba_{0.5}TaO_3$ 상이 관찰되었다. Infiltration 실험으로  $Ba_{0.5}TaO_3$ 상은 BMT와 BaO-MgO 공정액상의 반응에 의해 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 하소온도를 1250°C 이상으로 높이면 하소 분체나, 소결체 가운데 어떠한 제 이상과 미반응 물질도 관찰되지 않았다. 결국 낮은 하소온도는 소결체내의 제 이상을 석출시키며 이에 따라 BMT시편의 Q값 저하를 유발하였다.

#### ABSTRACT

Effect of calcining temperature on the sintering behaviors and microwave dielectric properties of BMT [ $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ] ceramics was studied. The calcining temperatures were varied from 800°C to 1300°C, respectively. It was found that, as calcining temperature lowered below 1250°C, second phase such as  $Ba_5Ta_4O_{15}$  phase started to appear in calcined powder with unreacted powders. After sintering, exaggeratedly grown  $Ba_{0.5}TaO_3$  phase could be found among the uniform BMT grains in sintered body. Basis on the infiltration experiment,  $Ba_{0.5}TaO_3$  phase should be formed by reaction of BMT grain and BaO-MgO eutectic liquid. But increase of calcining temperature above 1250°C, there was not any second phase or unreacted component in calcined powder and sintered body. As results, low calcining temperature led to precipitation of second phase in specimen and resulted decrease of Q value of BMT ceramics.

#### 1. 서 론

BMT는  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 의 분자식을 갖는 페로브스카이트형 결정구조의 단일상 물질<sup>1)</sup>로 지금까지 개발된

고주파 유전체중에서 가장 높은 Q값(6750~35000) 즉, 유전손실이 작기 때문에 위성통신과 같이 매우 높은 고주파 영역에서 작동하여야 하는 통신 시스템에 적합한 재료로 알려져 있다<sup>2-4)</sup>. 그런데 이러한 BMT계는 일반

적인 산화물 혼합방법에 의한 고상반응으로 분체를 제조하는 경우 1600°C 이상에서 치밀화가 가능할 정도의 난(難)소결성 재료로 알려져 있어<sup>2)</sup>, Sol-Gel과 같은 화학적 분체 제조방법 등의 여러가지 시도가 있었다<sup>6,7)</sup>. 그러나 경제적인 관점이나 공정의 단순함을 고려하여 여전히 산화물 혼합방법을 보편적으로 채택하고 있다.

일반적으로 하소 분체 제조에 있어서 고려되어야 할 것은 미반응물이나 제이상의 형성이 없고 아울러 응집이 적은 미세한 크기의 입자를 얻는 것이 중요하다<sup>8)</sup>. 한편 이를 위해 제어되어야 할 공정변수는 출발원료의 전처리 과정에서 하소분위기, 시간, 온도 등이 있으며, 하소온도를 결정하는 것이 제일 먼저 고려되어야 할 사항이다. 즉, 너무 낮은 하소온도의 경우는 미세한 분체를 얻을 수 있으나 미반응, 혹은 제이상형성이 우려되며 반대로 너무 높은 경우는 입자의 조대화, 응집체 형성 등으로 소결에 악영향을 미치게 되는 바 적당한 하소온도를 정하는 것이 하소 공정의 선결과제라 할 수 있다.

한편, BMT계는 높은 Q값을 얻기 위해서는 열처리 과정을 통해 페로브스카이트형 결정구조의 B-자리에 불규칙하게 위치하는 Mg와 Ta이온을 규칙화 상태로 이행시키는 것<sup>2-5)</sup> 이외에도 불순물, 전위, 국부적인 변형 등의 격자결함제어<sup>9)</sup>와 아울러 입계, 기공, 입계석출물 등의 미세조직제어<sup>2,10-13)</sup> 또한 BMT의 격자진동에 영향을 주기 때문에 높은 Q값을 얻기 위해 고려해야 할 사항으로 알려져 있다.

이런 관점에서 보면 BMT계의 제조공정중에 필히 거치게 되는 하소공정이 소결거동 및 재료의 마이크로파 유전특성에 매우 중요한 영향을 미치게 될 것으로 고려된다. 왜냐하면 부적절한 하소공정중에 발생하는 제이상 또는 미반응 물질이 분체속에 존재하게 되면 실제 소결공정후에 미세조직에서 결합으로 작용할 수 있기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 BMT계에서 하소온도를 달리 하였을 때 생성되는 일부 미반응물질을 확인하고 이들이 소결 거동과 마이크로파 유전특성에 미치는 영향을 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편제조 방법

본 실험의 시편제조공정은 일반적인 산화물 혼합방법을 따랐으며 원료분말은 시약급의 BaCO<sub>3</sub>(Duksan Pharmaceutical Co., Ltd.), MgO(Duksan Pharmaceutical Co., Ltd.) 그리고 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Mitsui Metallic, Ltd.)를 사용하였다.

먼저 이들 시약들을 Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>의 조성이 되게 칭량한 후 16시간 동안 습식 혼합하였다. 이들 혼합분체를 800°C에서 1300°C까지의 범위에서 각각 4시간 동안 하소한 다음 다시 습식으로 24시간 동안 미분쇄하였다. 혼합 및 미분쇄는 증류수를 용매로 하였으며 폴리프로필렌통에서 지르코니아볼을 이용하여 불순물의 혼입을 최대한 억제하였다. 미분쇄한 분체에 결합제로 10 wt% PVA수용액을 5 wt% 첨가한 후 100 mesh체로 체조립하였다. 성형은 지름 1 cm, 높이 1 cm의 원통형으로 140 MPa의 정수압으로 행하였으며 공기중에서 500°C에서 6시간 가열하여 성형체속에 포함된 결합제를 소각하였다. 소결은 1600°C에서 1시간 동안 공기중에서 행하였고 승온속도는 5°C/min 그리고 소결후 냉각은 로냉을 행하였다.

그외에 1250°C에서 4시간 동안 하소한 BMT분체를 성형한 후 공정 액상 조성<sup>14)</sup>의 BaO-MgO계 혼합물을 성형체위에 두고 1600°C에서 1시간 동안 Infiltration시켰다. 소결 및 Infiltration 실험에서는 기판과의 반응 및 액상의 유실을 억제하기 위해 백금판 위에 시편을 두고 실험을 행하였다.

### 2.2. 분체 및 소결체의 물리적 특성

하소분체의 입도분포측정은 원심력 입도분석기(Shimadzu Centrifugal Particle Size Analyzer SA-CP3)를 사용하였다. 용매는 Ethylene Glycol을 사용하였으며 하소분체를 용매와 혼합하여 초음파로 30분 정도 분산시킨 후 입도분포를 측정하였다. 소결이 끝난 시편들은 아르키메데스의 원리를 이용하여 밀도를 측정하였다. 또한 미세조직 관찰을 위해 각 시편들을 #800, #1200, #2000 SiC 연마시운으로 연마하고 1 μm 다이아몬드 Paste와 0.3 μm 알루미나 Paste로 최종 연마한 후 10% 염산 수용액에 불산 수방울을 첨가한 용액에서 5분~7분 동안 화학 에칭하였다. 이후 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 미세조직을 관찰하였고 제이상들의 조성분석은 EDS분석으로 결정하였다. 각각의 하소조건에 따른 생성상 및 소결체내에서의 제이상 동정은 모두 X-선 회절분석을 이용하였다.

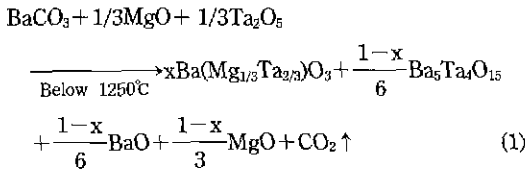
### 2.3. 마이크로파 유전특성

Q값은 원통형 공진기(open dielectric resonator) 방법으로 측정하였으며 유전상수는 Hakki와 Coleman<sup>15)</sup>에 의해 제시된 평행 평판형 공진기(parallel plate resonator) 방법을 사용하여 2 GHz에서 10 GHz까지의 주파수 범위에서 측정된 공진주파수와 시편의 두께 및 지름을

이용하여 Itoh와 Rudokas 모델<sup>16)</sup>에 근거한 계산 프로그램으로 계산하였다. 측정에 사용된 기기는 HP8510C Network Analyzer였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 800°C에서 1300°C까지의 온도범위에서 각각 4시간 동안 하소한 BMT분체의 X-선 회절분석을 나타낸 것이다. 800°C에서 하소한 경우는 BMT상의 피크 이외에 BaCO<sub>3</sub>, MgO, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 피크가 공존하고 있어 상당량이 원료분말상태로 존재하고 있음을 알 수 있다. 그런데, 900°C 이상 1250°C 미만에서 하소한 경우들은 원료분말들의 피크는 모두 사라지고 BMT상 이외에 제이상의 피크들이 존재하였다. 이들 제이상의 회절 피크들은 Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>상의 (013), (203), 그리고 (213)면으로 각각 평가되었다. 그런데 이와 같이 X-선 회절도형상에 BMT상과 Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>상이 나타난다는 것은 실제 미반응 상태의 BaO 및 MgO 등이 남아있다는 것을 암시한다. 즉 하소온도가 1250°C 미만인 경우 BMT의 하소반응기구는 아래와 같이 나타낼 수 있으며



(1)식에서 나타낸 바와 같이 BaO 및 MgO의 성분이 미반응물로 잔류하게 되는데 그 양이 매우 적고 BaO와 MgO의 주요 피크들이 Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 및 Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>상의 회절 피크와 상당부분 겹치기 때문에 X-선 회절도형상에서는 관찰되지 않은 것으로 추측된다. 한편 1250°C 이상의 하소온도에서는 단일상의 BMT가 존재하는 것으로 평가되었다.

Fig. 2는 하소온도가 서로 다른 BMT분체들을 1600°C에서 1시간 동안 각각 소결하였을 때의 미세조직 사진들이다. (a)에서 (d)는 각각 800°C와 1100°C 사이에서 하소한 경우로 균일한 입성상을 나타내는 모상(matrix phase) 이외에 비정상적으로 성장한 커다란 입자가 관찰되고 있다. 반면에 (e)와 (f)는 각각 1250°C와 1300°C에서 하소한 경우인데 시편전체를 통해 균일한 입자들만 관찰되었다. 즉, 하소공정중 미반응 물질이 존재하는 경우는 비정상적으로 커다란 입자가, 반면에 BMT합성이 완전히 이루어진 경우에는 정상입자만 존재하였다. 그리고 이러한 비정상입자들은 각진 모양을 하고 있어

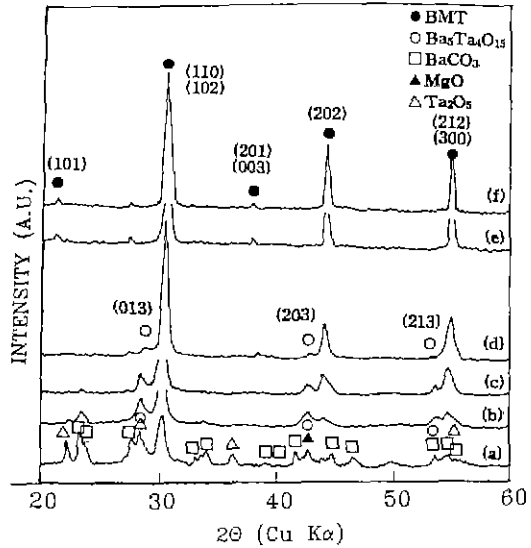


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BMT powder calcined at (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C, (d) 1100°C, (e) 1250°C, and (f) 1300°C for 4 hrs.

이방성이 두드러지게 나타나며, 특히 비정상적으로 커다란 입자 내부에 Intergrain 및 기공이 포획되어 있어 전형적인 비정상 입자의 형태를 나타내고 있다.

Fig. 3의 (a)는 900°C에서 하소한 소결시편의 확대된 미세조직이며 (b), (c) 그리고 (d)는 각각 이 미세조직 사진에서 화살표로 표시된 모상, 비정상입자, 그리고 비정상적으로 커다란 입자속에 포획된 Intergrain의 EDS분석을 행한 결과들이다. 각각 무게비로 표기된 정량분석을 mol비로 환산하면 모상의 경우 BaO : MgO : Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 mol비는 0.58 : 0.21 : 0.21이며, Intergrain은 0.55 : 0.18 : 0.26로 분석되었다. 그러나 모상 및 Intergrain과는 달리 비정상적인 입자의 정량분석을 살펴보면 MgO가 존재하지 않으며 BaO : Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 mol비가 0.58 : 0.42로 분석되었다. 이들을 화학식으로 표시해보면 모상은 Ba(Mg<sub>0.36</sub>Ta<sub>0.72</sub>)O<sub>3.16</sub>, Intergrain은 Ba(Mg<sub>0.33</sub>Ta<sub>0.95</sub>)O<sub>3.70</sub>, 그리고 비정상적으로 커다란 입자는 BaTa<sub>1.45</sub>O<sub>4.62</sub>으로 각각 나타난다. 그러나 EDS분석시 0.5 μm 범위로 전자선의 초점을 맞추었을 때 특성 X-선의 발생깊이가 5 μm 정도<sup>17)</sup>임을 고려할 때 측정하고자 하는 부위 이외에도 주변의 조성이 동시에 포함되어 있을 수 있다. 따라서 이를 고려하면 이러한 소결시 나타나는 비정상입자들은 Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>상으로, 그리고 모상과 Intergrain은 BMT상으로 추정되었다.

Fig. 4는 1600°C에서 1시간 동안 소결하였을 때의

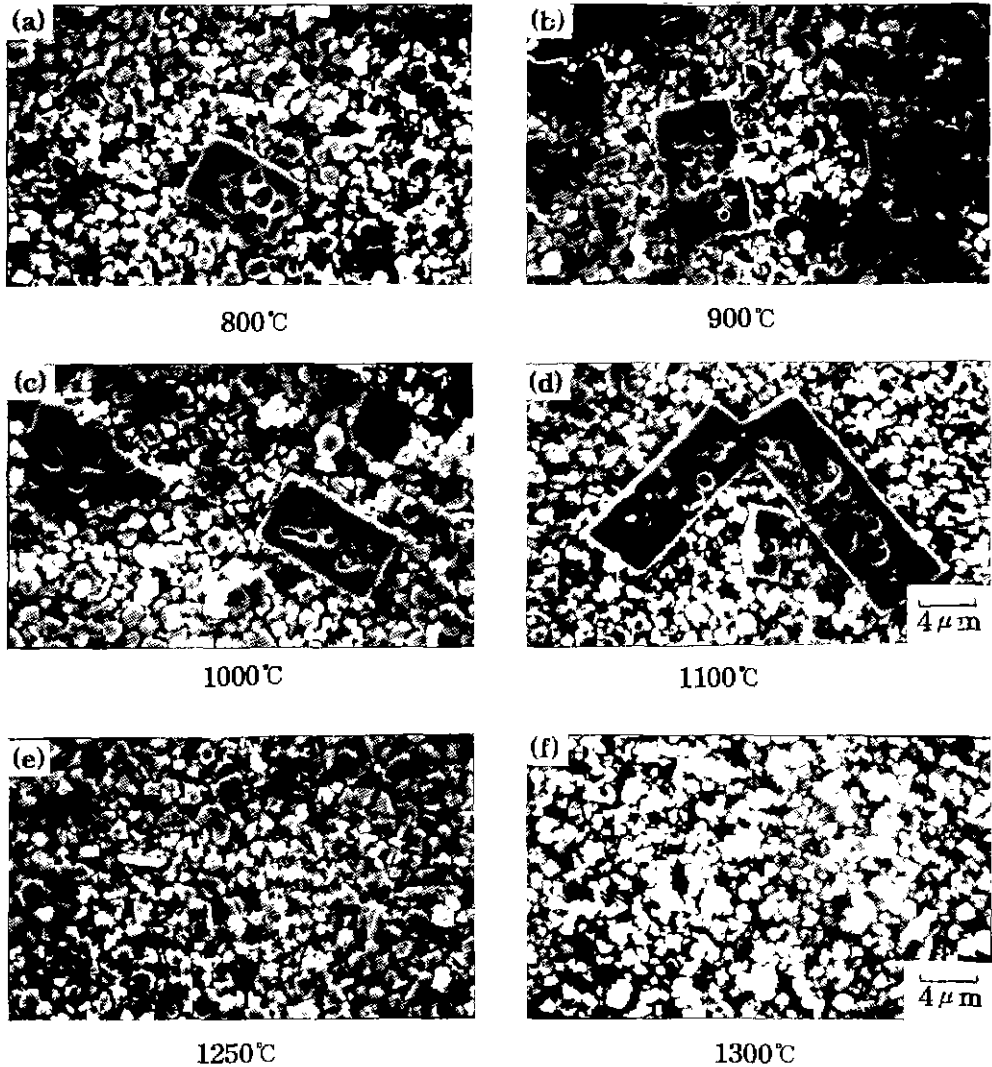
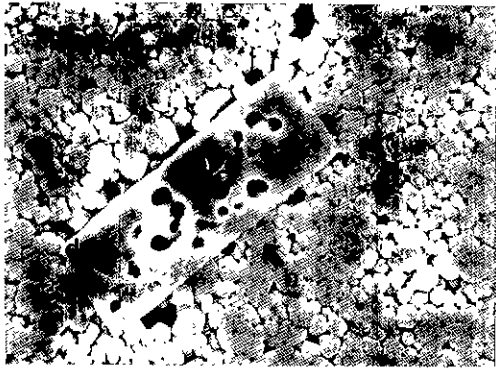


Fig. 2. Microstructures of BMT specimens sintered at 1600°C 1 hr with powder calcined at (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C, (d) 1100°C, (e) 1250°C, and (f) 1300°C for 4 hrs.

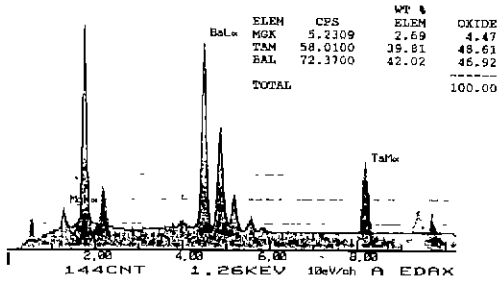
BMT시편들의 X-선 회절분석을 나타낸 것이다. 하소온도에 상관없이 X-선 회절분석상에서는 BMT 피이크들과 규칙화를 나타내는 초격자 피이크들만 존재하였다. 이들 초격자 피이크의 존재는 페로브스카이트형 BMT에서 B-자리 이온인  $Mg^{2+}$ 와  $Ta^{5+}$  이온들의 규칙화에 기인하여 입방정에서 육방정형태로 상전이가 유발되었기 때문이다. 일반적으로  $Ba(B'_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  ( $B'=Mg, Zn$ )계와 같은 복합 페로브스카이트형 화합물에서 B-자리의 Mg이온과 Ta이온의 규칙화 때문에 격자형태는 입방정에서 육방정으로 바뀌게 되는 사실은 잘 알려져 있다<sup>2-5)</sup>. 또한 BMT의 경우에는 Mg와 Ta이온들의 규칙화에 따라서

Q값이 증가하는 것으로도 알려져 있다<sup>2)</sup>.

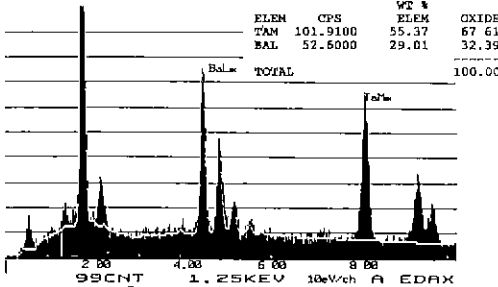
그러나 X-선 회절에서 주사속도( $\omega$ )를 2°/min, 시정수( $\tau$ )는 1 sec로 변화시켜 좀 더 자세히 관찰해보면 900°C에서 하소한 BMT의 경우 Fig. 5에서 나타난 것처럼  $2\theta \cong 32^\circ$  부근에서 BMT의 (102), (110)면의 회절피이크 ( $2\theta \cong 31^\circ$ )와 (111)면의 초격자 피이크( $2\theta \cong 34^\circ$ ) 이외의 다른 제이상의 피이크가 관찰되었고 이는 하소시 생성된  $Ba_5Ta_4O_{15}$ 의 피이크가 아니라  $Ba_{0.5}TaO_3$ 의 (420), (311)면에 의한 회절 피이크로 평가되었다. 이는 EDS분석시 소결시편에 나타나는 비정상적으로 커다란 입자의 조성에서 평가한 결과와 일치한다. 반면 Fig. 6에 나타난 1300



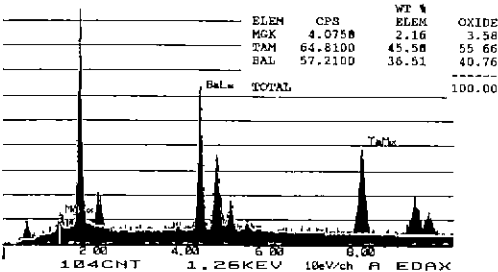
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3. (a) is microstructure of BMT specimen sintered at 1600°C 1 hr with powder calcined at 900°C and (b), (c), (d) is EDS analysis of the region as indicated arrow in Fig.3(a), respectively.

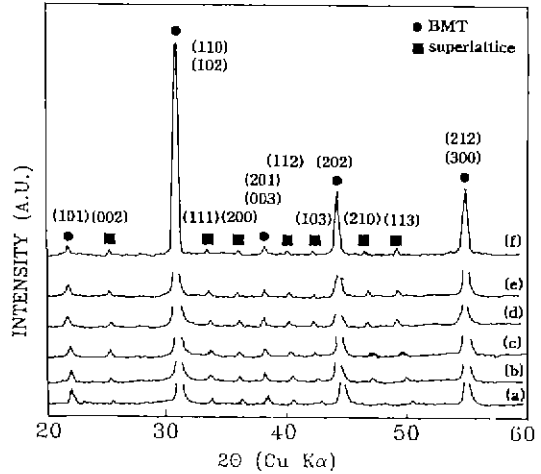


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of BMT specimens sintered at 1600°C for 1 hr with powder calcined at (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C, (d) 1100°C, (e) 1250°C, and (f) 1300°C for 4 hrs.

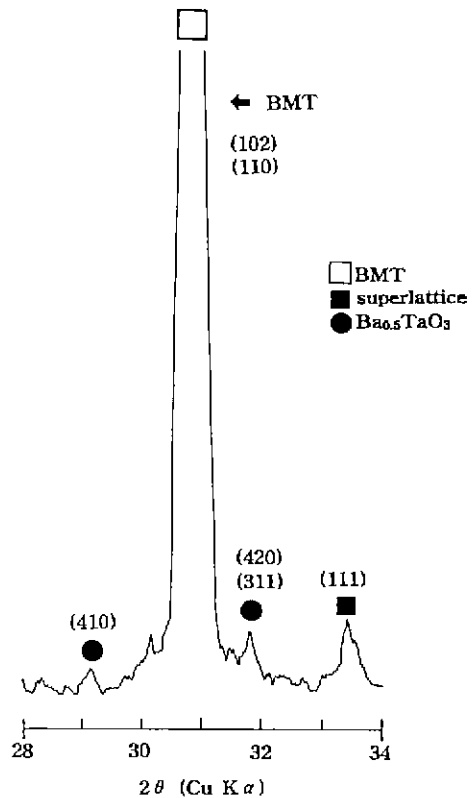


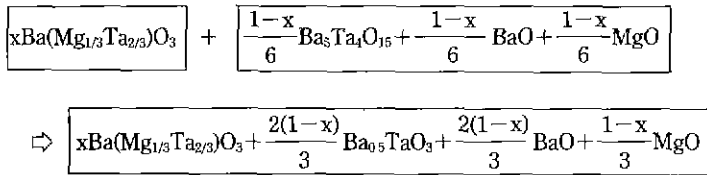
Fig. 5. X-ray diffraction pattern of BMT specimen sintered at 1600°C for 1 hr with powder calcined at 900°C.

℃에서 하소한 BMT의 경우 BMT피이크와 초격자 피이크 이외의 다른 피이크는 관찰되지 않았다.

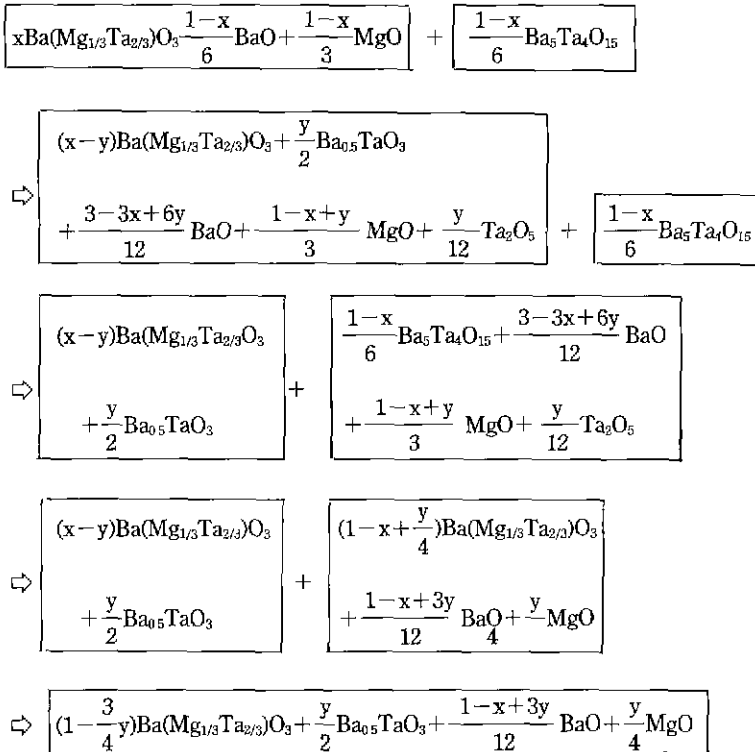
지금까지의 실험결과를 요약하면 하소온도가 낮은 경우는 하소시 미반응 물질로 Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>상과 BaO 및 MgO가 존재하며 이러한 미반응 물질로 인해 소결시 비정상 입성장이 유발되며 이 비정상적인 입자의 조성은 Ba<sub>0.5</sub>TaO<sub>3</sub>상으로 추정되었다. 이와 같이 Ba<sub>0.5</sub>TaO<sub>3</sub>상이 존재하게 되는 가능성을 살펴보면 첫째, Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>상이 Ba<sub>0.5</sub>TaO<sub>3</sub>상으로 변화한다는 것이다. 즉, 하소온도가 1250℃ 미만인 경우는 완전히 합성되지 않고 남아있는 원료분말들중에서 BaO 및 MgO가 소결공정 도중 1500℃ 부근에서 BaO-MgO계의 공정액상<sup>14)</sup>을 먼저 형성하게

되고, 하소시 생성된 Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>상은 이들 액상과 반응하여 Ba<sub>0.5</sub>TaO<sub>3</sub>상이 된다는 가정이다. 둘째, BMT 중 일부가 Ba<sub>0.5</sub>TaO<sub>3</sub>상으로 변화한다는 것이다. 위의 경우와 마찬가지로 BaO-MgO계 액상과 BMT가 반응하여 Ba<sub>0.5</sub>TaO<sub>3</sub>상이 생성되고 이와 동시에 액상과 반응하는 Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>상은 BMT로 변화한다는 추측이다. 따라서 이들의 반응기구는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

먼저 1250℃ 이하의 하소온도에서 반응시킨 원료분체의 조성이 식 (1)을 따르고 이를 1600℃에서 다시 소결하여 반응을 진행시키는 경우를 고려할 때 그반응이 첫번째 가정, 즉 Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>상이 Ba<sub>0.5</sub>TaO<sub>3</sub>상으로 합성되는 과정은 다음과 같이 기술할 수 있다.



한편 두번째 가정, 즉 BMT가 MgO 및 BaO와 반응하여 Ba<sub>0.5</sub>TaO<sub>3</sub>상으로 합성하는 경우는 아래와 같이 표현된다.



로 나타낼 수 있다.

한편 Ba<sub>0.5</sub>TaO<sub>3</sub>상의 생성과정을 검토하기 위해 먼저 1250°C에서 하소하여 제이상 형성이 없었던 분체를 성형한 다음 이 성형체위에 BaO와 MgO를 6:4로 혼합하여 1400°C에서 가열한 분체를 성형체위에 배치하였다. 이를 다시 1600°C에서 1시간동안 가열하여 위의 BaO-MgO계와 BMT의 반응을 가능하게 하였다. BaO: MgO의 mol비를 0.6:0.4로 한 이유는 BaO-MgO계 상 태도상<sup>14)</sup>에 따르면 이 조성이 공정액상을 형성하기 때문이다.

Fig. 7은 이 시편의 미세조직사진이다. (a)는 BaO-MgO계 화합물이 존재한 표면부분이며 (b)는 시편의 중심부이다. 사진상에서 보는 것처럼 BaO-MgO계 액상과 접한 표면부에서는 비정상적으로 커다란 입자가 관찰되었지만 이 액상과 접하지 못한 중심부에서는 비정상적으로 커다란 입자가 관찰되지 않았다. 즉, 앞에서 언급

급한 바처럼 1250°C에서 하소한 시편의 경우 소결시 조직내에서 비정상 입자가 관찰되지 않았던 것을 고려할 때, 이와같이 BaO-MgO계의 액상과 접하는 부분에서만 비정상적으로 커다란 입자가 관찰되었다는 것은 BMT가 BaO-MgO액상과 반응해서 Ba<sub>0.5</sub>TaO<sub>3</sub>상으로 생성되는 과정에서 비정상적으로 커다란 입자로 형성되었을 것으로 추정되었다. 그러나 위의 결과로써 BMT상으로부터 Ba<sub>0.5</sub>TaO<sub>3</sub>상이 생성될 수 있는 것으로 확인할 수는 있지만 Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>상으로부터 Ba<sub>0.5</sub>TaO<sub>3</sub>상이 생성될 수 있는 가능성은 현재로써는 배제할 수 없다.

Fig. 8은 하소온도가 서로 다른 각각의 BMT시편들을 1600°C에서 1시간 동안 소결했을 때의 하소온도에 따른 치밀화 거동을 나타내었다. 이 경우 상대밀도의 계산에 있어서는 모든 시편이 단일상의 BMT로 가정(밀도: 7.89 g/Cm<sup>3</sup>)<sup>15)</sup>하고 계산한 것인데 800°C의 경우는 상대밀도가 94.72±0.94%, 900°C의 경우는 93.70±0.12%, 1000°C의 경우는 94.12±0.79%, 그리고 1100°C의 경우는 93.18±0.08%를 나타내어 뚜렷한 경향성을 나타내지는 못했는데 이는 하소공정후에도 존재하는 미반응 물질 및 제이상의

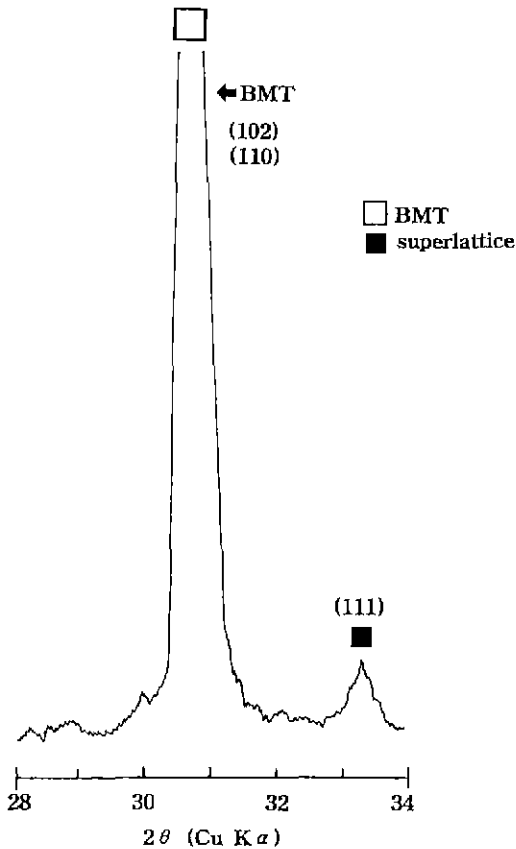


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of BMT specimen sintered at 1600°C for 1 hr with powder calcined at 1300°C.

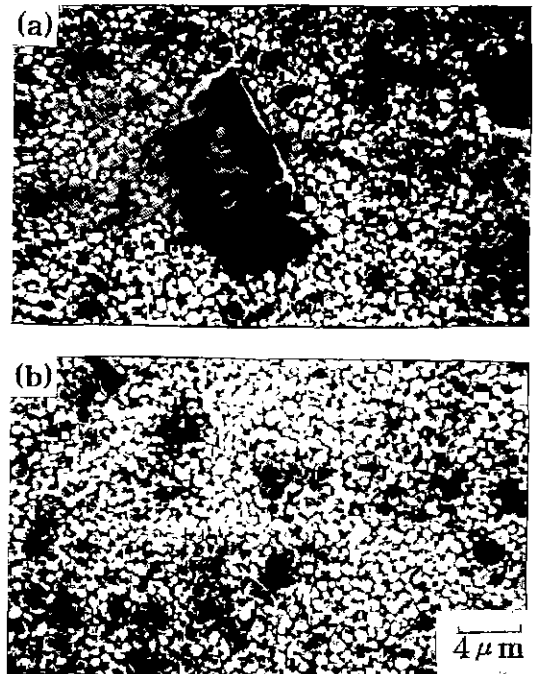


Fig. 7. Microstructures of the BMT specimens after infiltration of BaO-MgO eutectic liquid for 1 hr. (a) is contact region of BaO-MgO eutectic liquid and (b) is center region of BMT specimen.

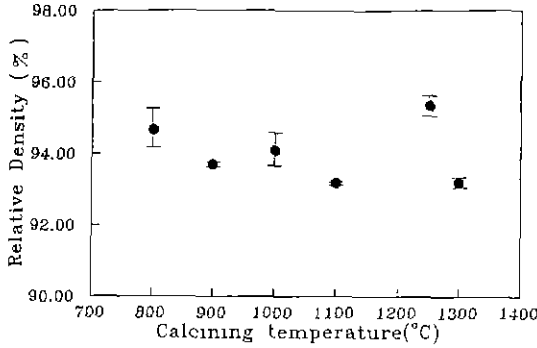


Fig. 8. Relative density of the sintered specimen at 1600°C for 1 hr as a function of calcining temperature.

Table 1. Particle Size of Calcined BMT Powders with Calcining Temperature

Calcining temperature (°C)	Average particle size (μm)
800	0.65
900	0.69
1000	0.72
1100	0.75
1250	0.74
1300	1.12

영향으로 추측된다. 한편 하소온도가 1250°C 그리고 1300°C로 증가하면 밀도는 95.35±0.50%, 그리고 93.20±0.26%로 급격하게 소결밀도가 저하되었다. 이는 Table 1에 나타낸 바와 같이 하소 분체의 크기가 1250°C에서 0.74 μm로, 1300°C에서는 1.12 μm로 하소온도가 증가됨에 따라 약 2배 정도의 조대화하였기 때문으로 믿어진다. 이들 하소 분체의 입자크기는 원심분리 침강법으로 측정된 것이다.

Fig. 9는 하소온도변화에 따른 BMT의 Q값 및 Q·f값의 변화를 동시에 나타내었는데, 이때 각 시편의 공진주파수는 7~8 GHz 사이였다. 전반적으로 하소온도가 높아질수록 Q값이 증가하였다. 이는 하소온도가 낮은 경우 유발된 미반응물질들이 소결도중 완전히 제거되지 못하고 BaO-MgO액상에 의해 Ba<sub>0.5</sub>TaO<sub>3</sub>상이 생성되어 Q값에 악영향을 주기 때문으로 추정된다. 따라서 BMT에서 높은 Q값을 얻기 위해서는 BMT의 완전한 합성을 이루는 것이 중요함을 알 수 있다. 한편 이들 Q값들이 전반적으로 다른 연구자들의 보고값인<sup>2-5)</sup> 15000~30000에 미치지 못하고 있는데 이는 물성 측정시 유발될 수

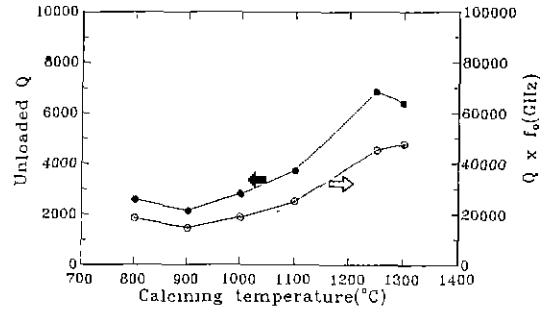


Fig. 9. Variation of Q and Q·f values of the BMT specimens sintered at 1600°C for 1 hr as a function of calcining temperature.

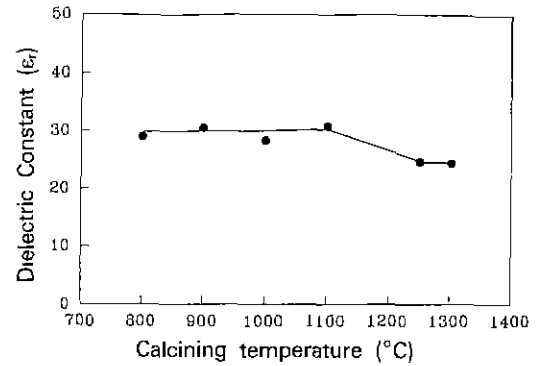


Fig. 10. Variation of ε<sub>r</sub> values of the BMT specimens sintered at 1600°C for 1 hr as a function of calcining temperature.

있는 여러 이유, 즉 습도, 공진기와 시편의 크기 불일치 등에 의한 측정상의 오차문제로 고려된다.

Fig. 10은 하소온도변화에 따른 유전율(ε<sub>r</sub>)의 변화를 나타내었다. BMT의 완전한 합성을 이룬 1250°C의 경우가 24.70의 값을 나타내었으며 이는 일반적인 보고 결과인 BMT계의 유전율 25에 적합한 것으로 믿어진다. 그러나, 합성을 완전히 이루지 못한 800°C에서 1100°C의 경우는 각각 28에서 31 사이의 높은 유전율을 나타내었는데 이는 재이상으로 존재하게 되는 Ba<sub>0.5</sub>TaO<sub>3</sub>상의 개재 때문으로 추정된다.

#### 4. 결 론

BMT계에서 하소공정을 BMT상이 완전히 합성하지 못하는 1250°C 미만의 온도에서 행하였을 경우에는 BMT 이외에도 중간상인 Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>상이 존재하는 것을 확인하였고 이에 따라 미반응된 BaO와 MgO가 존재함을



추정할 수 있었다. 그리고 infitration 실험을 근거로 미반응상태로 남아있는 BaO-MgO가 소결도중 1500°C 부근에서 형성한 액상에 의해 BMT가 Ba<sub>0.5</sub>TaO<sub>3</sub>상으로 전이되며 잔류 Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>상을 BMT로 각각 변화시킨다고 추정하였다. 유전특성은 BMT가 완전히 합성된 1250°C 이상에서 하소한 경우가 높은 Q값과 약 25 정도의 유전율을 보였으며 1250°C 미만에서 하소한 경우는 낮은 Q값과 28~30 정도의 높은 유전율을 보였다.

### 감사의 글

이 연구는 한국 전자통신 연구소의 연구비 지원으로 수행된 것으로 관계 제위에게 감사드립니다.

### REFERENCES

1. F.S. Galasso, Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds, pp. 13-15 Pergmon Press, 1969.
2. M. Sugiyama, T. Inuzuka, and H. Kubo, "Effects of Processing on Microstructure and Dielectric Properties in Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics," Ceramic Transition 15., edited by K.M. Nair etc., pp. 153-166 The American Ceramic Society, Inc. Westerville, Ohio., 1989.
3. S. Nomura, K. Toyama, and K. Kaneta, "Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(10), L624-L626 (1982).
4. K. Matsumoto, T. Hiuga, K. Takada, and H. Ichimura, "Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics with Ultra-Low Loss At Microwave Frequencies," Proc. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectric., 6th, 118-21 (1986).
5. O. Renoult, J. Boilot, and F. Chaput, "Sol-Gel Processing and Microwave Characteristics of Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **7**(12) 3337-40 (1992).
6. K. Kakegawa, T. Wakabayashi, and Y. Sasaki, "Preparation of Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> by Using Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(4), c82-c83 (1986).
7. K. Tochi, "Improvement of Sinterability of Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Powder Compacts by BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Additions," *J. Ceram. Soc. Jap.*, **100**(12), 1464-1466 (1992).
8. I.B. Cutler, "Active Powders" in Ceramic Processing before Firing edited by G.Y. Onoda and L. Hench John Wiley & Sons, 1978.
9. B.D. Silverman, "Microwave Absorption in Cubic Strontium Titanate," *Phys. Rev. B*, **10**, 1642-54 (1974).
10. T. Hiuga, K. Takata, and K. Matsumoto, "Fast Heating Effect on Sintering of Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>," *Sintering 87 Elsevier Applied Science*, 19 .
11. Y. Ikuma, M. Nakayama, Y. Harada, and T. Hiuga, "Effect of Heating Rate on the Shrinkage of Isothermal Sintering," *J. Ceram. Soc. Jap.*, **99**(6), 479-482 (1991).
12. E.S. Kim, and K.H. Yoon, "Microwave Dielectric Properties of Complex Perovskite Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>," *Ferroelectrics*, Vol. 133, pp. 187-192, 1992.
13. K. Wakino, and H. Tamura, "Microwave Dielectric Materials," Ceramic Transition 8., edited by K.M. Nair etc., pp. 305-314 The American Ceramic Society, Inc. Westerville, Ohio., 1989.
14. H. Von Wartenberg and E.A. Prophet, in Phase Diagram for Ceramist Fig. 274, pp. 113, edited by E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie and M.K. Reser, The American Ceramic Society, Inc., Ohio, 1964.
15. B.W. Hakki and P.D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Ranger," *IRE. Trans. on Microwave Theory Tech.*, MTT-8, 402-410 (1960).
16. 이재신 등, "마이크로웨이브 유전체소재 측정방법 및 측정기구물 설계," DRF-T-92013 (1992)
17. J.I. Goldstein et al., Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 2nd ed., pp. 79-81 Plenum Press, New York, 1992.