

Ba_{6-3x}Sm_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 固溶体の低温焼結化とマイクロ波誘電特性

太田 裕*・柿本健一・大里 齊・西垣 進†

名古屋工業大学材料工学科, 466-8555 名古屋市昭和区御器所町
*名古屋工業大学大学院生, 466-8555 名古屋市昭和区御器所町Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Property of Ba_{6-3x}Sm_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ Solid Solution

Yutaka OTA*, Ken-ichi KAKIMOTO, Hitoshi OHSATO and Susumu NISHIGAKI†

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466-8555
*Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466-8555

Ba_{6-3x}Sm_{(8+2x)(1-y)}Ti₁₈O_{54-δ} {δ=3y(x+4)} ceramics were developed in this study to lower the sintering temperature as well as to maintain the excellent microwave dielectric properties of tungsten-bronze-type like Ba_{6-3x}Sm_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ solid solutions. Ba_{6-3x}Sm_{(8+2x)(1-y)}Ti₁₈O_{54-δ} ceramics were prepared by a slight change in the mixing composition from the solid solutions area to Ba₂Ti₉O₂₀ direction on the BaO-Sm₂O₃-TiO₂ ternary phase diagram. Effects of compositional parameters *x* and *y* on the density of the sintered body and the microwave dielectric properties were investigated. Ba₄Sm_{9.15}Ti₁₈O_{53.72} (*x*=2/3, *y*=0.02) ceramics sintered at 1350°C demonstrated the excellent properties including a high relative permittivity ($\epsilon_r=81$), high quality factor ($Q \cdot f=10000$ GHz) and low temperature factor of resonant frequency ($\tau_f=-13$ ppm/°C). These properties are almost equivalent to those obtained in Ba₄Sm_{9.33}Ti₁₈O₅₄ (*x*=2/3) solid solutions which need higher fabricating temperatures than 1460°C. It was also shown that a ball-milling technique strongly affected the density of sintered body and the resulting relative permittivity.

[Received October 9, 2001; Accepted December 5, 2001]

Key-words: BaO-Sm₂O₃-TiO₂, Tungstenbronze-type like structure, Solid solution, Low-temperature sintering, Microwave dielectric property, Ball-milling

1. 緒 言

通信情報量の著しい増大が展開されている高周波通信機器分野において、共振素子として用いられるマイクロ波誘電体セラミックスは今日までに数多くの成分系が研究されてきた。中でも、BaO-R₂O₃ (R: 希土類)-TiO₂ 3成分系では、BaTiO₃ と R₂Ti₃O₉ を結ぶタイライン上 (図1でR=Sm) に優れた誘電特性を持つ Ba_{6-3x}R_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ (0 ≤ x ≤ 1) 固溶体が存在することが明らかにされている^{1)~3)}。これまでに、希土類元素として Nd, Sm, Pr 及び La を用いた場合の誘電特性が報告されてきた^{4)~10)}。一方、Ohsato らは精密な結晶構造解析により Ba_{6-3x}R_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 固溶体がタングステンブロンズ型類似構造を形成していることを明らかにするとともに、*x* をパラメーターにして3種類の陽イオン (Ba²⁺, R³⁺, Ti⁴⁺) 占有位置とマイクロ波誘電特性との関係を詳細に調べた^{2), 11)~17)}。その結果、品質係数 ($Q \cdot f$) が最大値を示す *x*=2/3 の場合に、各陽イオンが存在する占有サイトがそれぞれ独立となることが見いだされ、結晶構造中の格子歪みの緩和と品質係数との相関性が示された。とりわけ、R=Sm 及び *x*=2/3 とした場合には、10000 GHz を超える高い $Q \cdot f$ が得られ、同時に高誘電率 ($\epsilon_r=81$) と比較的良好な共振周波数の温度係数 ($\tau_f \approx -10$ ppm/°C) を示すことから¹⁴⁾、製品応用として移動体通信の基地局用共振器フィルターや端末機内蔵フィルターの更なる小型化などに寄与することが期待されている。しかし、Ba_{6-3x}Sm_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 固溶体セラミックスの焼結には1460°C以上の高温を必要とするため、工業化するためには焼結温度の低温化が強く望まれ、その際には優れたマイクロ波誘電特性の低下を伴わないことが

同時に求められる。

著者らは現在、Sm₂O₃ 原料として高純度 (3N) グレードを使用して高性能 Ba_{6-3x}Sm_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 固溶体セラミックスを焼結合成しているが、かつて低純度の Sm₂O₃ 原料を使用した場合に、誘電特性は劣るものの焼結温度が著しく低下することを経験している¹³⁾。示差熱分析 (DTA) によると、3N 原料を用いた場合には Ba_{6-3x}Sm_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ の融点に相当する吸熱反応が1530°Cでのみ現れるが、低純度原料を使用した場合には1320°C及び1520°Cのそれぞれで吸熱反応のピークが現れる。このうち、1320°Cのピークは共融点で液相の存在を示しているものと考えられ、低純度の Sm₂O₃ 原料の使用により出発調合組成が BaTiO₃-Sm₂Ti₃O₉ タイライン上 (図1) の、Ba_{6-3x}Sm_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ からわずかに Ba-Ti-O 方向にずれてその固溶体単相ではなく、液相も介在しその効果により焼結温度が低下したものと結論づけている。

本研究では、Sm₂O₃ 原料として高純度 (3N) グレードを使用し、出発調合組成を液相が介在する領域にわずかにシフトさせることにより、Ba_{6-3x}Sm_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 固溶体セラミックスの持つ、優れたマイクロ波誘電特性を保持したまま、低温焼結が可能となる組成域を見いだすことを目的にした。すなわち、図1に示す相図において Ba_{6-3x}Sm_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 固溶体領域から BaTiO₃-Sm₂Ti₃O₉-TiO₂ 組成三角形中の Ba₂Ti₉O₂₀ 方向に若干シフトさせた組成式 Ba_{6-3x}Sm_{(8+2x)(1-y)}Ti₁₈O_{54-δ} {δ=3y(x+4)} を新たに定義して、焼結温度の低温化を達成するとともに、マイクロ波誘電特性が最も優れる *x* 値及び *y* 値を決定することを試みた。

2. 実験方法

出発原料として BaCO₃ (堺化学工業製, 純度99.0%),

† 現在: Robert Bosch GmbH, P. O. Box 1342, 72703 Reutlingen, Germany

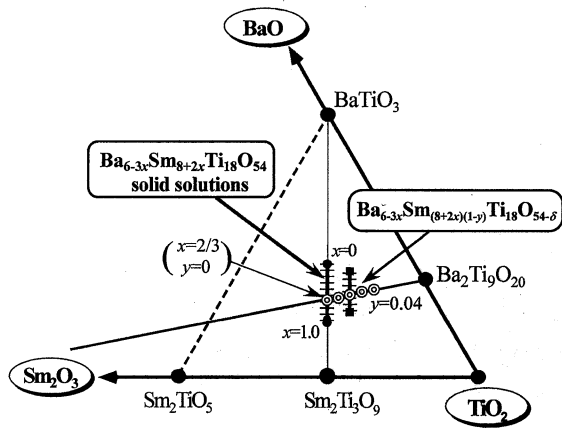


Fig. 1. BaO-Sm₂O₃-TiO₂ ternary system.

Sm₂O₃ (レアメタリック製, 純度99.9%) 及び TiO₂ (東邦チタニウム製, 純度99.5%) を用いて, Ba_{6-3x}Sm_(8+2x)(1-y)Ti₁₈O_{54-δ}{δ=3y(x+4)} 組成式に基づき所定の組成になるように秤量調査した. 本研究では始めに, 上記組成式において x=2/3 に固定して, 得られるマイクロ波誘電特性を y の関数として評価し, 適切な y 値を決定する (y 系列) ことを試みる. 次に, y 値をその決定値に固定して, 同じく特性評価の結果から x 値を決定する (x 系列) 方針とした.

秤量調査後に各試料をエタノール中で湿式混合した. この際, 以下の二手法のいずれかを用いた. 一つは, アルミナ乳鉢/乳棒を使用した 2 h の湿式混合であり, 他方は, ポリエチレン製ポット及びジルコニアボールを使用した 24 h の湿式ボールミリングである. 乾燥後に混合試料を白金のつぼ中に装填して箱形電気炉の均熱部にセットして, 1000°C×2 h の仮焼成を大気中で行った. 冷却後に粉碎し, 3 mass% のポリビニルアルコール (PVA) を添加した後, ふるい (300メッシュ) に掛け粒度調整及び造粒を行った. 造粒した試料を金型に装填して一軸成形 (100 MPa) により円柱状のペレット (直径 10 mm 及び高さ 5 mm) を作製した. 成形体の焼結は大気中の 1330, 1350°C 及び 1370°C で行い, いずれも保持時間は 2 h とした. なお, 組成に応じたこれらの焼結温度はあらかじめ DTA を使用して決定した.

結晶相の同定は X 線回折装置 (Philips 製, X'pert system-FW3040, Cu Kα 線源) を用いて粉末法に行い, 破断面の観察は走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM-5200) によって行った. 一方, 焼結体円柱試料をその直径と高さの比が 2:1 となるように切断し, 両面が平坦かつ平行になるように鏡面研磨した. 研磨終了後の試料を大気中の 1000°C×2 h のアニール処理を施した. 焼結体密度はアルキメデス法を用いて評価するとともに, マイクロ波誘電特性はネットワークアナライザ (HP-8757c), 恒温槽 (Tabai Espel 社製, PL-1G) 及び平行導体板を用いて Hakki and Coleman 法^{18),19)} により TE₀₁₁ モードで評価した.

3. 結果と考察

3.1 低温焼結が可能となる Ba_{6-3x}Sm_(8+2x)(1-y)Ti₁₈O_{54-δ} 組成の決定

Ba_{6-3x}Sm_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 固溶体 (以下, Y0 固溶体と称する) の低温焼成化の達成を目的として, その組成域を図 1 で示す BaTiO₃-Sm₂Ti₅O₉-TiO₂ 組成三角形中の Ba₂Ti₉O₂₀ 方向に若干

シフトさせた組成式 Ba_{6-3x}Sm_(8+2x)(1-y)Ti₁₈O_{54-δ}{δ=3y(x+4)} (以下, 本実験式と称する) を新たに定義した. Y0 固溶体は x=2/3 の場合にマイクロ波誘電特性が最も優れている¹⁴⁾. そこで, 本実験式においても x=2/3 に固定して, Ba₂Ti₉O₂₀ 方向に向かって y=0.01, 0.02, 0.03 及び 0.04 (図 1 の◎に示す) と, y を変化させた場合のマイクロ波誘電特性を第一に調べた (y 系列実験). 各組成に調査した粉末試料の DTA 曲線には, いずれも 1320°C 及び 1510°C 付近に吸熱反応による二つのピークを示した. 二つのピークの出現は低純度の Sm₂O₃ 原料の使用した場合と同様で, それぞれ共融点及び融点を示しているものと推測される. Y0 固溶体では融点 (1530°C) の吸熱ピークのみ示したことから, 図 1 に示すようにその組成を Ba₂Ti₉O₂₀ 側に若干シフトさせた場合に 1320°C 以上で固相+液相が形成されることが示唆される. したがって, 本実験式の焼結温度として共融点以上である 1350°C を選択した.

図 2 に 1350°C×2 h の熱処理により得られた焼結体の粉末 XRD パターンを示す. 1460°C で焼結した Y0 固溶体の回折パターンと比較しても, それぞれ斜方晶タングステンブロンズ型類似構造による特徴的な多数の回折ピークが現れているため, y 値の変化つまり第 2 相の析出等によるパターン変化が判然とせず, すべての試料においてほぼ等価な回折ピーク及び結晶性を示した. 一方, マイクロ波誘電特性 (ε_r, Q·f 及び τ_f) はいずれも y=0.02 を最高にして山型に変化した (図 3). その y=0.02 は ε_r=68.1, Q·f=11200 GHz 及び τ_f=-10.6 ppm/°C を示し, 図表左端及び表 1 に示した Y0 固溶体の特性値 (ε_r=81, Q·f=10600 GHz, τ_f=-11 ppm/°C) と比較して, ε_r はやや劣るが, Q·f 及び τ_f はほぼ同等もしくはわずかに向上している. 一方, 焼結体密度も誘電特性の変化と同傾向を示し, y=0.02 で最高値を示すことから誘電特性と焼結体密度との密接な関係が認められる. その y=0.02 では Y0 固溶体と比較して誘電率がやや劣るため, 焼結性の改善による誘電率向上を図る目的として, 1350°C での焼結時間を 2 h から 10 h に延長したところ, 密度が約 7% 向上するとともに, ε_r が著しく増加 (約 10%) する結果が得られた (表 1). 焼結体密度と誘電特性との密接な関係については 3.2 節にて詳細に取り扱う.

以上の y 系列実験より, y=0.02 が最も優れたマイクロ波誘電特性を示すことを見いだした. そこで本実験式を y=0.02 に固定して, x=2/3 (=0.67) を中心に 0.3 から 0.9 まで変化させた試料のマイクロ波誘電特性を調べた (x 系列実験). 図 4 に 1350°C×2 h の焼結を行った試料の誘電特性 (ε_r, Q·f 及び τ_f) をプロットした. なお比較のために, Y0 固溶体から得られた各特性値も併せて点線で示した. 図 3 に示した y 系列実験のグラフと比較して, x 系列実験では x の変動に伴う各誘電特性値の変化が大きくなっている. これは y のパラメータステップが 0.01 であるのに対して, x のパラメータステップが 0.1 と大きいことによるが, 注目すべきは各誘電特性において x=2/3 付近 (x=0.67) で急峻なピークトップを示していることである. 更に, わずか 0.03 の変動にもかかわらず, x=2/3 (=0.67) と x=0.70 では各測定値に大きな差 (ε_r: 68→33, Q·f: 11200→9600 GHz, τ_f: -11→-33 ppm/°C) があることが注目される. また, いずれのグラフにおいても x=0.70 を境にして, それ以上の x で各特性値の変化が緩慢になっているが, これは x=0.70 が Y0 固溶体中において Sm³⁺ の固溶限界となることによる^{16),17)}.

前報^{16),17)} の構造解析結果によると 0<x<2/3 の場合, Y0 固溶体の構造式は [Sm_{8+2x}Ba_{2-3x}□_x]_{A1}[Ba₄]_{A2}Ti₁₈O₅₄ と表され, 一部の Ba²⁺ が空隙を伴って A1 サイトに割り込むように配置

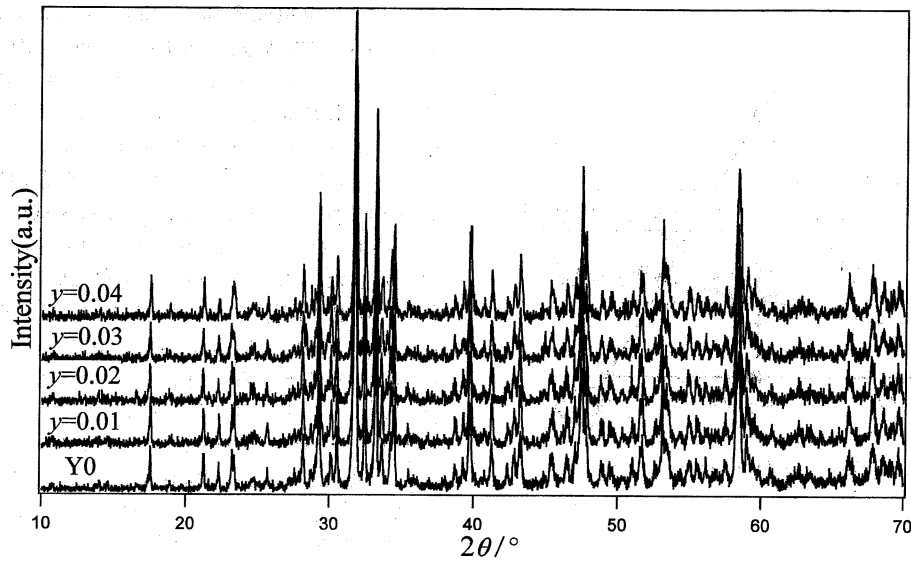


Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of Ba_{6-3x}Sm_(8+2x)(1-y)Ti₁₈O_{54-δ} ceramics sintered at 1350°C for 2 h and Y0 solid solution (y=0) prepared at 1460°C for 2 h.

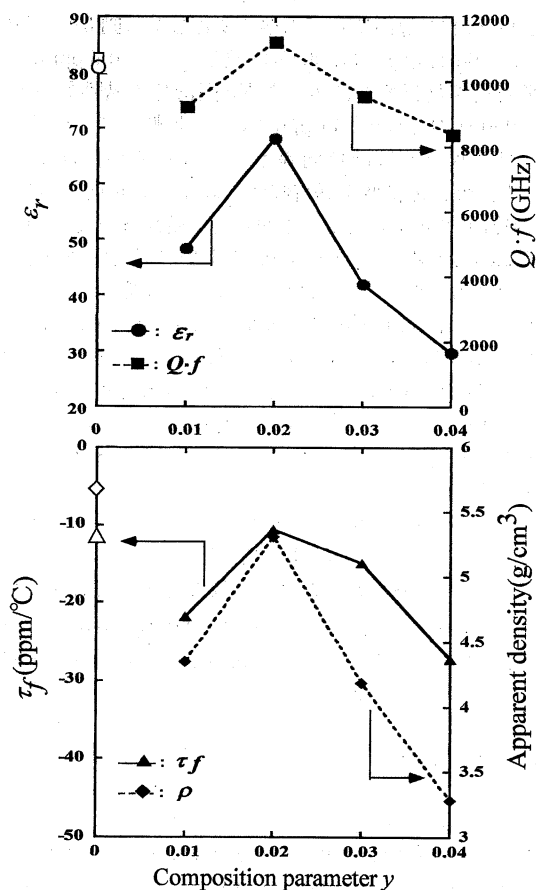


Fig. 3. Microwave dielectric properties and apparent density of Ba_{6-3x}Sm_(8+2x)(1-y)Ti₁₈O_{54-δ} ($x=2/3$; $y=0.01-0.04$) ceramics sintered at 1350°C. The results of Y0 solid solution prepared at 1460°C are also plotted at $y=0$.

する。そして $x=2/3$ の場合は、A1サイトに割り込んでいるBa²⁺がすべてSm³⁺に置換され、Sm³⁺及びBa²⁺がそれぞれ

A1及びA2サイトを占有するという特徴ある構造式 [Sm_{9.33}□_{0.66}]_{A1}[Ba₄]_{A2}Ti₁₈O₅₄を示す。この場合、格子の揺らぎが最も少ない安定的な結晶構造となるために最も優れたマイクロ波誘電特性を示す。更に、 $2/3 < x < 1$ ではA1サイトだけでなくA2サイトにも空席が生じ、[Sm_{9+1/3+2(x-2/3)}□_{2/3-2(x-2/3)}]_{A1}[Ba_{4-3(x-2/3)}□_{3(x-2/3)}]_{A2}Ti₁₈O₅₄で表されるようになり、結晶構造に不安定さをもたらす。わずかに0.03の x パラメーターの変動 ($2/3 < x < 0.70$) において観察される急激な誘電特性の劣化は、この新たな空席の発生によるものと推測される。

本研究では、Y0固溶体から組成をわずかにずらした $y=0.02$ においても、 $x=2/3$ で最も優れたマイクロ波誘電特性を示すことを明らかにした。しかし、その誘電特性のうち ϵ_r がY0固溶体と比較して低い。Y0固溶体では x の増加に伴って ϵ_r が85から72までほぼ単調に減少している。これに対して、 y 系列実験では $y=0.02$ とした場合、 $x=2/3$ で ϵ_r が最大値68となる急峻なピークを示している。その x 系列試料を観察したところ、 $x=2/3$ では黄色を呈しており比較的緻密な焼結状態を示していたが、他の x 値から得られた焼結体は成形体と同様に白っぽく十分に収縮せず、焼結未完了の状態であった。これは $x=2/3$ でのみ選択的に低温において焼結が促進されたことを示すものである。すなわち、Y0固溶体からBa₂Ti₉O₂₀側に組成をわずかにシフトした $y=0.02$ では、 $x=2/3$ とした場合にY0固溶相以外に1350°Cで焼結するのに十分な量の液相が存在していたものと考えられる。いずれにせよ、この低温焼結で得られたセラミックスは、 ϵ_r を除いて $Q \cdot f$ 及び τ_f がY0固溶体から得られた値にほぼ匹敵する、優れたマイクロ波誘電特性を示すことが明らかとなった。

3.2 ボールミル混合による焼結体密度の向上と誘電特性の改善

3.1節において、焼結時間を延長して焼結体密度を高めた場合にマイクロ波誘電特性が向上することを報告した。一方、 x 系列実験において各組成は低誘電率を示し、 $x=2/3$ 以外は焼結が完了していない様子であった。そこで、ボールミルによる原料粉末のかくはん混合を新たに合成プロセスに採用することにより、焼結密度の向上を図るとともにマイクロ波誘電特性の

Table 1. Processing Route and Microwave Dielectric Properties

Composition	$\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=2/3$)	$\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{(8+2x)(1-y)}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54-\delta}$ ($x=2/3, y=0.02$)	$\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{(8+2x)(1-y)}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54-\delta}$ ($x=2/3, y=0.02$)	$\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{(8+2x)(1-y)}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54-\delta}$ ($x=2/3, y=0.02$)
Mixing condition	pestle/motar 2h	pestle/motar 2h	pestle/motar 2h	ball-milling 24h
Sintering condition	1460°C · 2h	1350°C · 2h	1350°C · 10h	1350°C · 2h
ϵ_r	81.0	68.1	74.4	81.1
$Q \cdot f$ [GHz]	10600	11200	11400	10000
τ_f [ppm/°C]	-11.3	-10.6	-13.2	-13.3

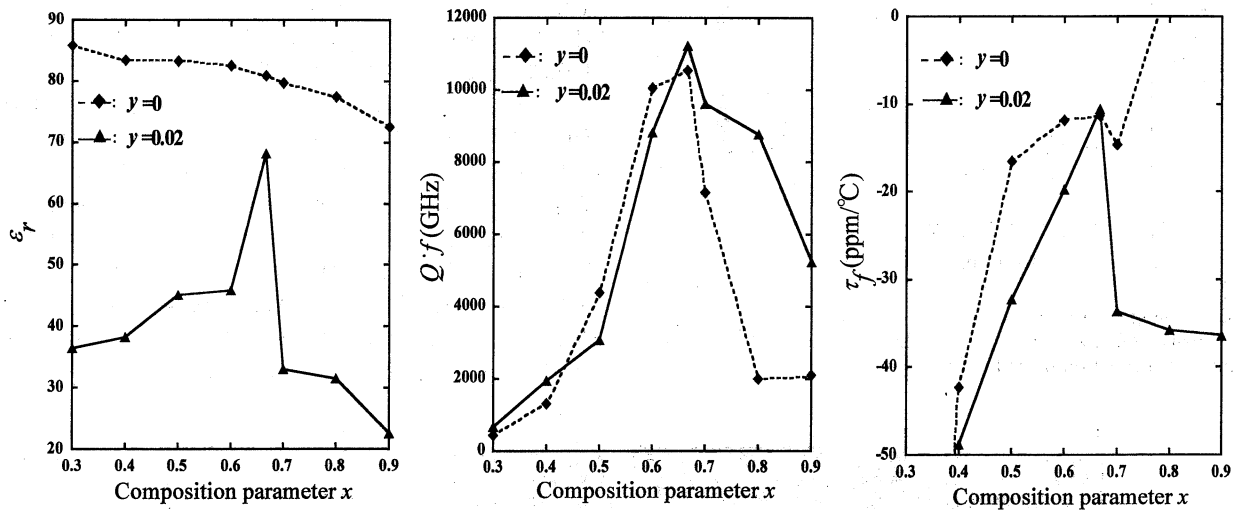


Fig. 4. Microwave dielectric properties of $\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{(8+2x)(1-y)}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54-\delta}$ ($x=0.3-0.9, y=0.02$) ceramics sintered at 1350°C and Y0 solid solution ($y=0$) prepared at 1460°C.

改善を試みた。

図5にボールミルによる混合かくはん時間の違いによる $y=0.02$ のマイクロ波誘電特性 ($\epsilon_r, Q \cdot f, \tau_f$) 及び焼結体密度の変化を示す。図3で示した乳鉢混合と同条件である2hのかくはんをボールミルで行った場合、乳鉢混合と比較して、 ϵ_r : 68→77, $Q \cdot f$: 11200→9700 GHz, τ_f : -11→-15 ppm/°C, ρ : 5.32→5.71 g/cm³と変化した。とりわけ、密度と誘電率の増加が著しく、ボールミルかくはんの有用性が顕著に現れた。図6に乳鉢かくはんあるいはボールミルかくはんを行った場合の $y=0.02$ の断面 SEM 写真を示す。これらの焼結性と比較評価するために、同じくボールミルかくはんを行った Y0 固溶体の断面も示す。乳鉢かくはんを行い1350°C×2hで焼結させた試料(a)では焼結体組織に直径1μm程度の気孔が多数認められ、緻密化が達成されていない。焼結を10hに延長した試料(b)では気孔サイズが減少するとともにその数も減じている様子が確認できる。これにより密度が上昇し、同時に ϵ_r の向上をもたらしたことは前述のとおりである。一方、ボールミルかくはんを行った試料(c)は更に焼結性が優れており、大きな気孔の形

成は認められず、Y0 固溶体の断面(d)とほぼ同一の組織を示している。したがって、マイクロ波誘電特性 ($\epsilon_r, Q \cdot f, \tau_f$) の向上には焼結体密度を高める必要があり、ボールミルかくはんによって達成できることが明らかとなった。

また、ボールミルかくはんを24hまで延長した場合、誘電特性が更に向上する結果が得られた(図5)。この24hのかくはんにより特性向上はほぼ飽和を示しており、その後48hまでかくはんを延長した場合でも明確な特性向上は認められなかった。したがって、ボールミリングによる原料粉末の混合かくはんには24hのかくはんが必要であり、これによって焼結体密度が向上し、その結果 $y=0.02$ のマイクロ波誘電特性も向上することが判明した。

この結果をもとにして、改めて24hのボールミルかくはん混合によって調合した x 系列試料を焼結して、再びそのマイクロ波誘電特性を調べた (x 系列再実験)。なお、各 x 組成における最適な焼結温度及び特性値の変化を調べるためにそれぞれ1330, 1350及び1370°C×2hの3通りで焼結を行った。その結果を図7に示す。 $Q \cdot f$ 及び τ_f は焼結温度の違いによってそれ

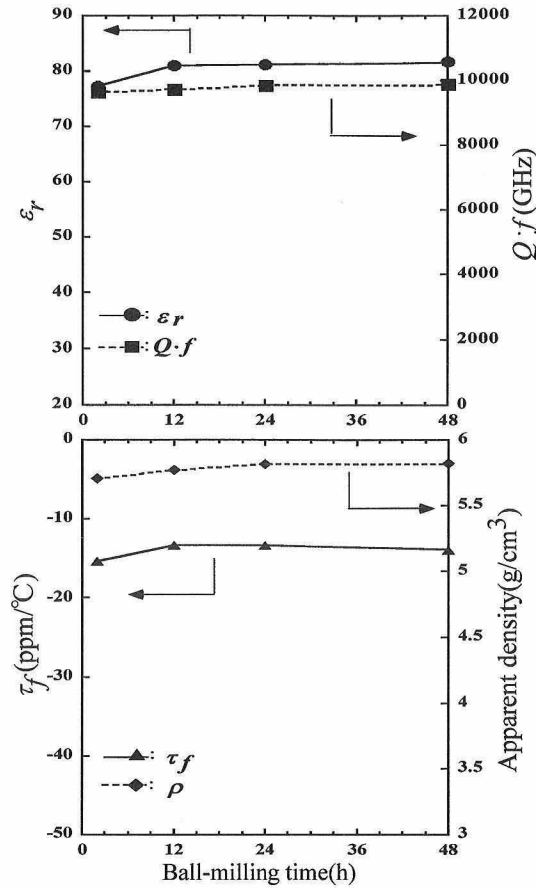


Fig. 5. Change in the microwave dielectric properties and apparent density of Ba_{6-3x}Sm_{(8+2x)(1-y)}Ti₁₈O_{54-d} ($x=2/3$, $y=0.02$) ceramics as a function of ball milling time.

ほど大きな差は認められないが、 ϵ_r と焼結体密度には明瞭な差が $0.5 \leq x \leq 0.7$ で認められる。特にグラフ中央に示される $0.5 \leq x \leq 0.7$ 付近の組成域では、1330°C及び1370°Cの焼結温度においてそれぞれ未焼結及び過焼結を示し、いずれも緻密で均質な焼結体が得られなかった。それに伴って ϵ_r も大きく変化しており、特に密度の変化グラフとはほぼ一致した変動を示している点が興味深い。1350°Cで焼結した x 組成変化によるマイクロ波誘電特性の変動は、図4における乳鉢かくはんによる $y=0.02$ が示す結果と大きく異なり、むしろY0固溶体の特性変動と酷似している。とりわけ、 ϵ_r のグラフ形状が大幅に変化しており、ボールミリングかくはん混合によって焼結体組織の緻密化が達成された結果によるものと推測できる。

ボールミリングかくはん混合を行った結果、 $Q \cdot f$ は $x=2/3$ ではなく若干高 x 側にシフトした $x=0.7$ で最大ピーク $Q \cdot f=10400$ GHzという優れた値を示した。しかし、同時に得られた $\tau_f (= -20 \text{ ppm}/^\circ\text{C})$ がマイクロ波共振器として製品応用の際に目安とされる $\pm 15 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以内に収束していない。このシフトは $y=0.02$ が単相ではなく、Y0固溶相以外にBa-Ti-O系化合物と推測される第2相を含んでいるためである。この第2相は微量であり、しかもY0固溶体のタングステンブロンズ類似構造が多数の複雑なX線回折ピークを示すため、回折パターン上でその存在は判然としない。更に液相から冷却される過程で非晶質化している可能性もある。いずれにせよ、 $x=0.7$ で得られる $Q \cdot f$ の最大値から若干低下するものの、 $x=2/3$ の場合には $\epsilon_r=81$ 、 $Q \cdot f=10000$ GHz及び $\tau_f=-13 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ という総合的に優れたマイクロ波誘電特性が得られた(表1)。これらの値はこれまで高温焼結(1460°C)でしか得ることのできなかったY0固溶体の物性値にほぼ匹敵するものであり、110°Cもの合成温度の低下が達成できるとともに、Ba_{6-3x}R_{8+2x}Ti₁₈O₅₄で表されるタングステン類似構造型セラミックスの有

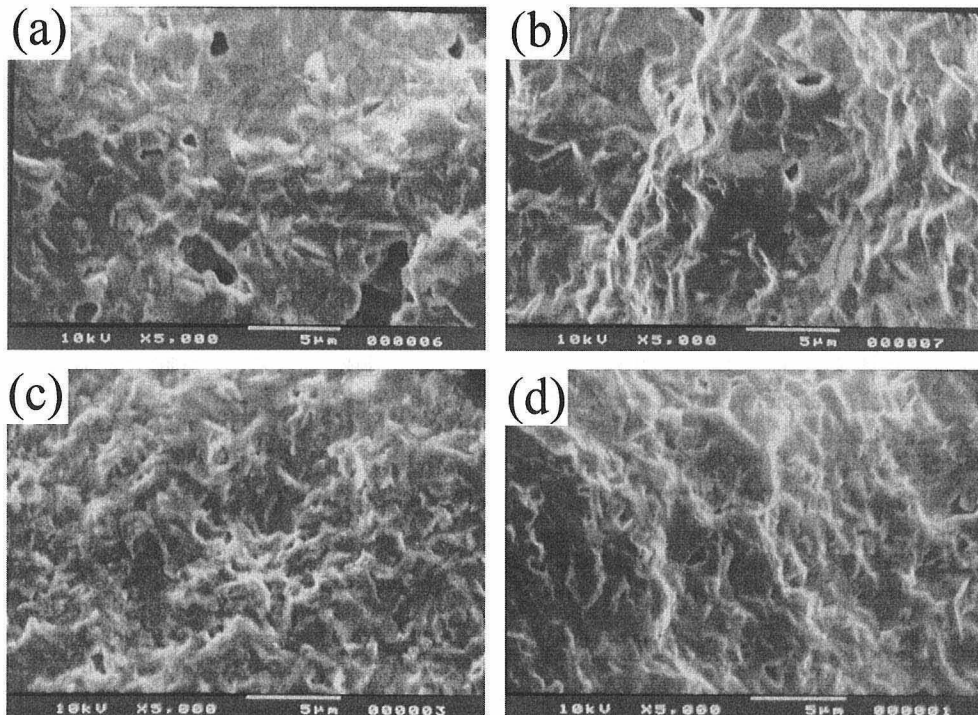


Fig. 6. SEM micrographs of the fracture surface of Ba_{6-3x}Sm_{(8+2x)(1-y)}Ti₁₈O_{54-d} ($x=2/3$, $y=0.02$) ceramics sintered at 1350°C; (a) mixing by pestle/mortar for 2 h and sintering for 2 h (b) mixing by pestle/mortar for 2 h and sintering for 10 h and (c) mixing by ball milling for 24 h and sintering for 2 h. (d) Fracture surface of Y0 solid solution ($y=0$) mixed by ball milling for 2 h and sintered at 1460°C for 2 h was also shown.

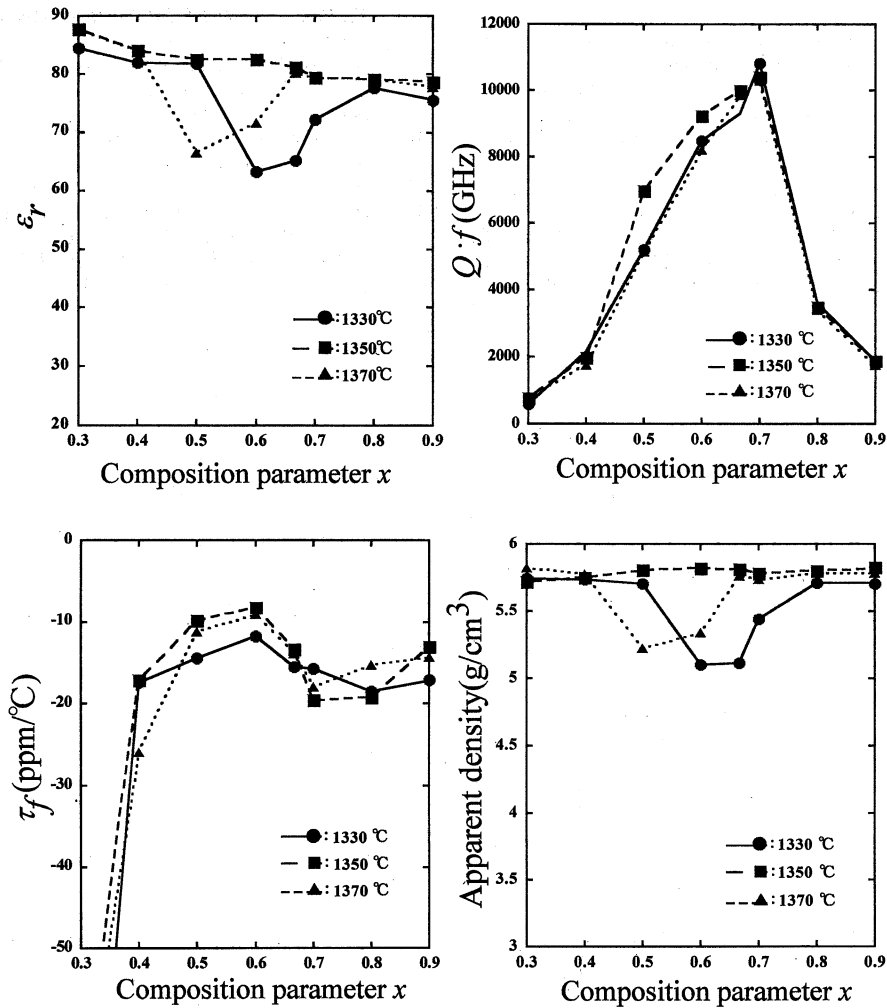


Fig. 7. Microwave dielectric properties and apparent density of $\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{8+2x}(1-y)\text{Ti}_{18}\text{O}_{54-\delta}$ ($x=0.3-0.9$, $y=0.02$) ceramics sintered at 1330, 1350 and 1370°C after ball milling for 24 h.

する優れたマイクロ波誘電特性が発揮された。

4. 結 論

マイクロ波誘電セラミックスとして優れた特性を示す $\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 固溶体 (Y0 固溶体) の低温焼結化を目的として、その固溶体領域を $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 方向に若干シフトさせた組成式 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{8+2x}(1-y)\text{Ti}_{18}\text{O}_{54-\delta}$ ($\delta=3y(x+4)$) を新たに定義して材料合成を行った。 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{8+2x}(1-y)\text{Ti}_{18}\text{O}_{54-\delta}$ セラミックスの焼結性及びマイクロ波誘電特性に及ぼす組成パラメーター x 値及び y 値の影響について検討を行い、以下の知見を得た。

(1) 本実験式において $x=2/3$ に固定して y を $0.01\sim 0.04$ の範囲で変化させる y 系列実験を行った場合、Y0 固溶体では現れない共融反応が 1320°C 付近で認められた。この共融反応を利用して焼結実験を試みたところ、Y0 固溶体の合成温度より 110°C も低い 1350°C で焼結合成可能となった。特に $y=0.02$ 組成は最も優れたマイクロ波誘電特性を示した。

(2) $y=0.02$ に固定して x を $0.3\sim 0.9$ の範囲で変動させる x 系列実験を行った場合、Y0 固溶体と同様に $x=2/3$ の場合に最も優れたマイクロ波誘電特性を示した。更に、焼結体密度と誘電率の間には密接な関係があることが明らかとなり、原料粉のかくはんを乳鉢混合からボールミル混合に変更したところ、焼

結体密度が大幅に向上し、それに伴って誘電率も向上した。その得られたマイクロ波誘電特性は Y0 固溶体にはほぼ匹敵する、 $\epsilon_r=81$, $Q\cdot f=10000$ GHz 及び $\tau_f=-13$ ppm/ $^\circ\text{C}$ となり、これまで高温合成 (1460°C) でしか得ることのできなかった Y0 固溶体の優れたマイクロ波誘電特性が 1350°C の低温合成でも発現できることが明らかとなった。

文 献

- 1) Varfolomeev, B. M., Mironov, S. A., Kostomarov, S. V., Golubtova, A. L. and Zolotova, A. T., *Translation, Russ. J. Inorg. Chem.*, **33**, 607 (1988).
- 2) Ohsato, H., Ohhashi, T., Nishigaki, S., Okuda, T., Sumiya, K. and Suzuki, S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4323-26 (1993).
- 3) Ohsato, H., Ohhashi, T., Sumiya, K., Suzuki, S. and Okuda, T., *Advances in X-ray Analysis*, **37**, 79-85 (1994).
- 4) Bolton, L. R., Ph. D., Thesis, Ceramic Engineering, University of Illinois (1968).
- 5) Kolar, D., Stadler, Z., Gaberscek, S. and Suvorov, D., *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, **55**, 346-47 (1978).
- 6) Razgon, S. E., Gens, M. A., Varfolomeev, B. M., Korovin, S. S. and Kostomarov, S. V., *J. Inorg. Chem.*, **25**, 945-47 (1980).
- 7) Razgon, S. E., Gens, M. A., Varfolomeev, B. M., Korovin, S. S. and Kostomarov, S. V., *J. Inorg. Chem.*, **25**, 1274-75 (1980).
- 8) Wakino, K., Minai, K. and Tamura, H., *J. Am. Ceram. Soc.*,

- 67, 278-81 (1984).
- 9) Ohuchi, H., "Dai 173kai Chitansan Barium Jitsuyoka Kenkyukai," XXX-II-173-1078 (1983) [in Japanese].
 - 10) Nishigaki, S., Kato, H., Yano, S., and Kamimura, R., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 1405-10 (1987).
 - 11) Ohsato, H., Nishigaki, S. and Okuda, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3136-38 (1992).
 - 12) Ohsato, H., Ohhashi, T., Kato, H., Nishigaki, S., Okuda, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 187-91 (1995).
 - 13) Ohsato, H., Mizuta, M., Ikoma, T., Onogi, Z., Nishigaki, S. and Okuda, T., *J. Ceram. Soc. Japan.*, **106**, 178-84 (1998).
 - 14) Ohsato, H., Imaeda, M., Takagi, Y., Komura, A. and Okuda, T., *Proc. 11 th IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics (ISAF98)* (1998), pp. 509-12.
 - 15) Ohsato, H., Imaeda, M., Komura, A., Nishigaki, S. and Okuda, T., "Ceramic Transactions," Vol. 100, Am. Ceram. Soc. (1999) pp. 41-50.
 - 16) Okudera, H., Nakamura, H., Toraya, H. and Ohsato, H., *J. Solid State Chem.*, **142**, 336-43 (1999).
 - 17) Ohsato, H., *J. Eur. Ceram. Soc.*, in press.
 - 18) Hakki, W. B. and Coleman, D. P., *IRE Trans. Microwave Theory & Tech.*, **MTT-8**, 402-10 (1960).
 - 19) Kobayashi, Y. and Katoh, M., *IEEE Trans. Microwave Theory & Tech.*, **MTT-33**, 586 (1985).