

# BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 및 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 마이크로파

10-8-10

## 유전체의 합성 및 제특성에 관한 연구

### A Study of the synthesis and the properties on microwave dielectric material of BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> and BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system

이용석\*, 김준수\*, 이병하\*\*

(Yong-Seok Lee, Joon-Soo Kim, Byung-Ha Lee)

#### Abstract

The microwave dielectric materials of the BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> and BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system were synthesized by conventional ceramic processing and sintered 1220 to 1400°C for 2 hours, respectively. Their crystallization and dielectric properties were examined. In the BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> and BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system, Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and (Sm,Nd)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> were observed as a second phase, respectively. The maximum relative dielectric constants were 79.99 for the BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system and 105.07 for the BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system and their Q-value were over 2000 at 3GHz.

**Key Words(중요용어)** : Microwave dielectric material(마이크로파 유전체), Dielectric constant(유전율), Q value(유전손실의 역수값), BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system (BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계), BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system (BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계)

#### 1. 서 론

오늘날, 세계는 운송 및 교류에 의해 점점 더 가까워지고 있다,

이 세계화에 있어서 가장 큰 역할을 담당하고 있는 것은 정보·통신 분야이다.

이러한 정보·통신 분야의 급속한 발전은 정보·통신기기를 구성하는 각종의 Device가 점차 소형화, 고성능화, 저렴화되어가고 있기 때문이다. 또한, 통신 분야에 있어서의 기기의 사용 주파수대는 점점 고주파대역로 이동하고 있다. 고주파 영역에서는 저주파수 영역에서 사용할 수 있는 일반적인 회로소자는, 안테나와 같은 진동을 하여 본래의 동작을 하지 않게 된다. 또한, 전류, 전압이라는 개념 자체의 의미를 잃어 주파수 특유의 개념을 필요로 하게 되었다. 일반적으로 전자파는 유전율이 큰 물질이 집중시켜 전송하는 성질이 있다. 최근 이러한 점에 중요성이 증가하여 주목받고 있는 재료가 300MHz~300GHz대까지의

Micro파대에 사용가능한 유전체 재료이며, 이러한 Micro파 유전체 재료의 개발은 유전체 공진기 Filter 로써 널리 연구 개발되어지고 있으며, 그에 따른 소형화, 경량화, 고성능화, 저렴화가 이루어져 가고 있다.<sup>1)~4)</sup>

다시 말해, 이러한 유전체 Ceramics를 Micro파 유전체 Device에 응용함에 의해, 유전율이 높은 물질 사이를 고주파로 전송시키면 전파의 파장은  $1/\sqrt{\epsilon}$  로 되기 때문에 공진기를 대폭적으로 소형화시킬 수 있으며, Micro파대에서 높은 Q value를 가지기 때문에 소자의 손실을 작게 하여 주파수의 선택성을 높인다는 점 등의 이점이 있다.

이에 따라, Micro파대에서의 유전체가 가져야 할 가장 중요한 특성인 ① 유전율이 높아야 하는 점 ② Q값이 높아야 하는 점 ③ 공진주파수의 온도계수가 0에 가까워야 한다는 점에 대해 연구가 활발히 행해져 TiO<sub>2</sub>, Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> 등에 이어 오늘날 여러 조성에 의한 유전체 재료가 연구되고 있다.

그 중 Micro파대에서 사용 가능한 유전체 재료로서 가장 널리 알려져 있는 연구로는 1978년의 D. Kolar 등에 의한 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계에 대한 보고<sup>5)</sup>가 있다. 그는 그 보고에서 BaO:Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>계의 mole비가 1:1.4와 1:1.5의 것이 존재하고 있으며, 그

\* : (주) 동서 세라믹사업부 부설연구소

\*\* : 명지대학교 무기재료공학과

접수일자 : 1997년 1월 4일

심사완료 : 1997년 3월 6일

중 1:1:5의 조성에서 양호한 특성값이 얻어지고 있다고 보고하고 있다.

이를 계기로 하여 BaO-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (Ln = Nd, Sm, Pr, La...)등의 연구가 활발히 행하여져 각종 Device의 소형화, 고성능화에 응용되고 있다.<sup>6)~11)</sup>

따라서, 본 연구에서는 BaO-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (Ln = Sm, Nd, Pr, La...)계 Micro과 유전체재료의 합성 실험 중 BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 연구에 이은 두 번째 연구로서 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 재료의 생성과정 및 그 유전특성을 연구하고, 좀 더 나은 유전특성을 지닌 Micro과 유전체 재료를 합성해 보고자 Sm과 Nd를 1/2 mole씩 첨가하는 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 재료를 합성하여 그에 따른 결정 생성과정 및 유전특성에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 출발원료 및 방법

본 실험에 사용된 출발원료를 Table. 1에 나타내었다.

표 1. 출발 원료

Table. 1. Starting Materials

Material	Grade	Manufacture
BaCO <sub>3</sub>	99.9%	Aldrich.Co
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99%	Alfa Chem.Co
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99%	Alfa Chem.Co
TiO <sub>2</sub>	99.9%	Aldrich.Co

출발원료로서는 99.9% 이상의 고순도의 BaCO<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> powder를 사용하였다.

본 실험의 기본 조성을 Table. 2에, 또한 본 연구에 있어서 대략적인 공정도를 Fig.1에 나타내었다.

BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 실험에서는 BaCO<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub>를 1:1:5 mole%로 정확히 칭량한 후, Ball Mill에서 ZrO<sub>2</sub> ball을 사용하여 ethanol 중에서 16hr동안 혼합, 분쇄를 행하였다. BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 실험에서는 BaCO<sub>3</sub>:Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>의 비를 1:1/2: 1/2:5mole 비가 되도록 칭량한 후 혼합, 분쇄를 행하였다. 그 후 합성된 powder를 100℃의 온도로 충분히 건조시켜 1100℃에서 1hr동안 하소를 행하였다. 이와 같이 하소한 분말을 직경 1 inch의 mold를 사용하여 640kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 disk형 시편을 제작하였다.

이 제작된 시편을 300℃/hr의 승온속도로써 122

표 2. 재료의 조성

Table. 2. Compositions of Materials

	BaCO <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
BaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> System(mole%)	1		1	5
BaO-Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> System(mole%)	1	1/2	1/2	5

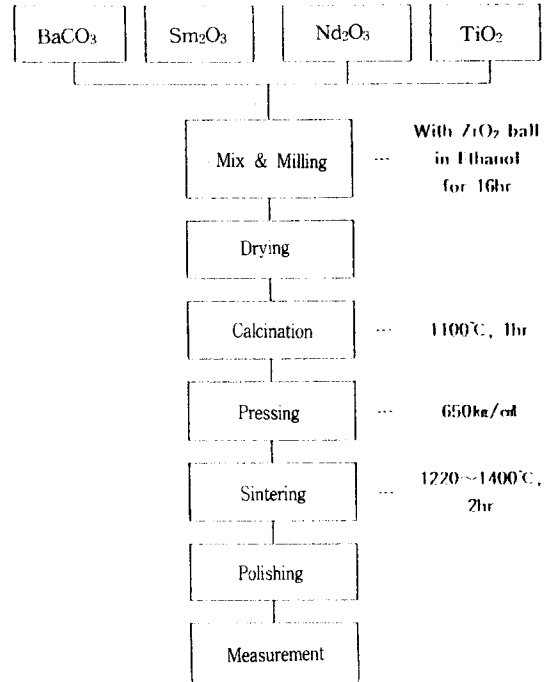


그림 1. 본 연구의 대략적인 공정도

Fig. 1. Schematic diagram of experimental processing

0~1400℃의 온도구간에서 30℃간격으로 하여 2hr 동안 소결을 행한 후 자연냉각하였다.

### 2.2 측정방법

본 합성 powder의 가열온도변화에 따른 결정생성 변화과정과 중량변화를 관찰해보고자 DT-TG 분석을 행하였다. 또한, 두 조성 모두 900~1400℃까지의 온도구간에서 100℃ 간격으로 1hr동안 열처리한 후 생성상의 변화를 분석하고자 X선 회절분석(DX-D1, Shimatzu)을 행하였다. 또한, 소결시의 생성상의 변화 유무도 관찰하였으며, 그 때의 미세구조를 관찰해보고자 SEM(Jeol JSM-840) 분석을 행하였다.

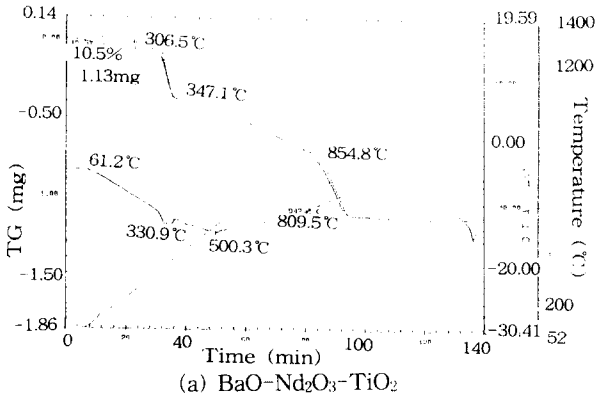
유전특성 평가에는, Hakki & Colemann법<sup>12)</sup>을 이용하여 Hewlett packed 8720C로서 유전을 및 Q value를 측정하였으며, 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )는 같은 기기를 이용하여 상온~90℃의 온도구간에서 5℃/min로 승온시키면서 10℃ 간격으로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

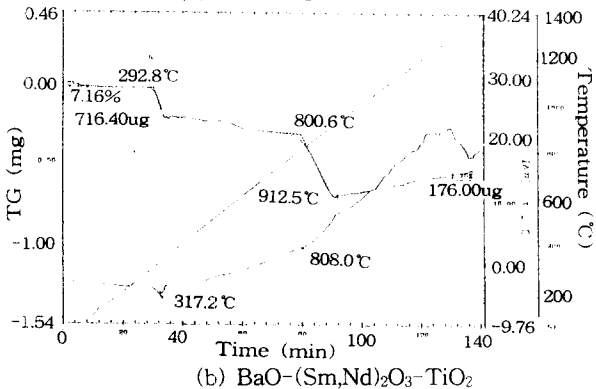
#### 3.1 DT-TG 분석

각 조성에 있어서의 상반응과 중량변화의 확인을 통해 적정 소성조건을 조사해보고자 DTA, TGA로서 분석을 행하고 그 결과를 Fig. 2.에 나타내었다.

Fig. 2.(a)의 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 분석에 있어서는, 330℃ 부근에서 흡착수의 휘발과 Barium과 Neodymium의 반응에 의한 흡열반응이 일어난 이후 Barium Titanite계 및 Barium Neodymium계의 생성으로 인한 반응이 350~900℃의 구간에서 천천히 진행되고 있음이 보여졌으며, 이 때의 TG 분석에서도 Barium Titanite의 합성과 분해에 의해 급격한 중량감소를 나타내고 있다. Fig. 2.(b)의 BaO-



(a) BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>



(b) BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>

그림 2. 원료의 DT-TG 분석 곡선  
Fig. 2. DT-TG curves of powder

(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계도 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계와 같은 경향을 나타내고 있다.

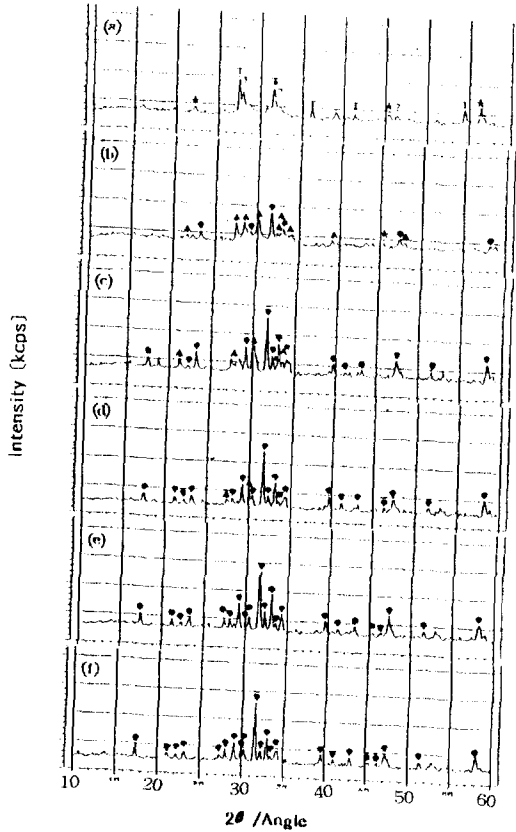
또한 약 1300℃ 부근에서부터 BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계<sup>13)</sup>와 마찬가지로 급격한 흡열반응이 있음이 보여지고 있는데, 이것은 앞의 연구에서 살펴본 바와 같이 최종상으로 반응되어가면서 시료의 급격한 입성장과 함께 산소 열해리 현상에 의한 시료의 재산화가 일어나고, 그에 따라 산소가공이 증가하게 되며 격자결함이 발생되는데, 이 때 격자결함은 energy가 필요하고 이에 의해 열용량이 증가된 것으로 생각된다.

#### 3.2 생성상 관찰

위 DT-TG 분석에 기인하여 생성상의 변화를 확인해 보기 위하여 각 조성의 혼합분체를 900~1400℃의 온도구간에서 100℃ 간격으로 1hr 동안 열처리한 후 XRD로서 분석을 행하고, BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 결과를 Fig. 3.에, BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 결과를 Fig. 4.에 각각 나타내었다.

Fig. 3.에서 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 DT-TG 분석에서 보여진 바와 같이 약 330℃ 부근의 반응을 분석해 본 결과, 출발원료인 Neodymium의 급격한 감소가 보여지며, 이에 따라 Barium과 Neodymium의 반응이 진행된다. 약 500℃부터는 Barium, Titanite의 반응이 진행되어 900℃에서는 Neodymium과 Barium의 화합물로 예상되어지는 물질 및 TiO<sub>2</sub>와 BaTiO<sub>3</sub> 등이 공존하고 있음이 관찰되었다. 그 후 900~1000℃의 온도 사이에서 급격히 제 2차상인 Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>이 발생하였다가 소멸되면서 약 1200℃의 소성온도에서부터는 대부분의 peak가 최종상인 단일상의 BaNd<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>서만이 존재하고 있었다. 이러한 X선 회절 pattern은 Kolar 등의 연구<sup>5)</sup> 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 4.의 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계에서는 900℃ 열처리에서는 BaTiO<sub>3</sub>와 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>과 미확인 Neodymium 화합물이 생성되고 다량의 미반응 TiO<sub>2</sub>가 존재하고 있었다. 그 후 1000℃ 부근에서부터 제 2차상으로 생각되어지는 (Sm,Nd)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 상이 생성되며, 1100~1200℃에서는 사방정의 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>의 화합물이 생성되고, 그로 인해 (Sm,Nd)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>의 상이 급격히 감소하고 있음을 관찰할 수 있었다. 1300℃의 열처리온도가 되면 제 2차상은 보이지 않고 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>의 화합물과 마이크로파 유전체의 하나인 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>와 미반응 TiO<sub>2</sub>만이 존재하고 있어 단일상의 합성은 이루어지지 않았다.



?	unidentified BaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> composite	T	TiO <sub>2</sub>
*	BaTiO <sub>3</sub>	▲	Nd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
		●	BaNd <sub>2</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>17</sub>

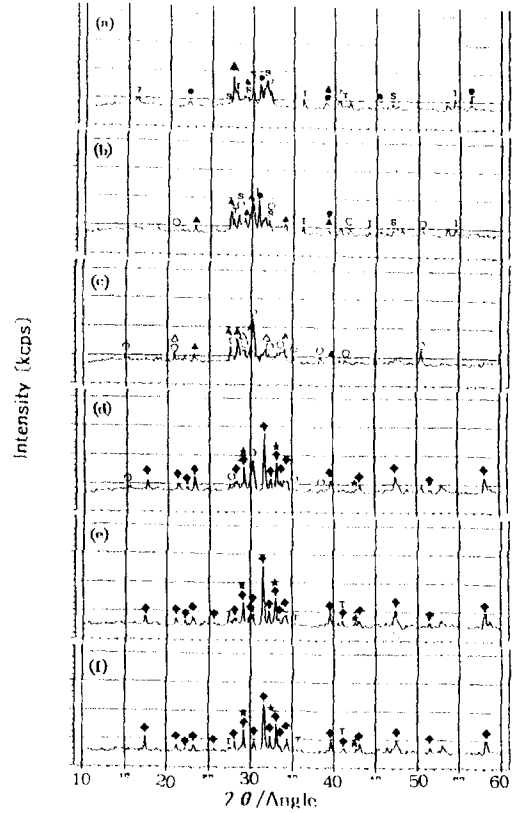
그림 3. BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계에서의 각 열처리온도별 XRD 분석 결과

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the calcined powder at various temperature by BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system.

- (a) 900°C (b) 1000°C (c) 1100°C  
(d) 1200°C (e) 1300°C (f) 1400°C

다음으로 각 계의 시편을 1100°C에서 1hr동안 열처리를 행한 후 1220~1400°C 온도 구간에서 각각 2hr 동안 다시 소결을 행한 시편 중 1280°C로 소결한 시편의 XRD 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계에서는 Kolar 등이 보고하였던 최종상인 단일상의 BaNd<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>의 상만이 존재하고 있으며 모든 소결온도에서 같은 상으로 존재하고 있었다. 하지만 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계에서는 BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 연구에서 보여준 바와 같이 단일상의 합성은 이루어지지 않았고 BaO·(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5TiO<sub>2</sub>계 화합물과 미량의 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>와 TiO<sub>2</sub> 상이 최종상으로 존재하고 있음이 관찰되었다.



S	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	?	unidentified BaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> composite	T	TiO <sub>2</sub>
●	BaTiO <sub>3</sub>	▲	BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	*	Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub>
○	(Sm,Nd) <sub>2</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	◆	BaO·(Sm,Nd) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·TiO <sub>2</sub> composite	△	Ba <sub>6</sub> Ti <sub>13</sub> O <sub>40</sub>

그림 4. BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계에서의 각 열처리 온도별 XRD 분석 결과

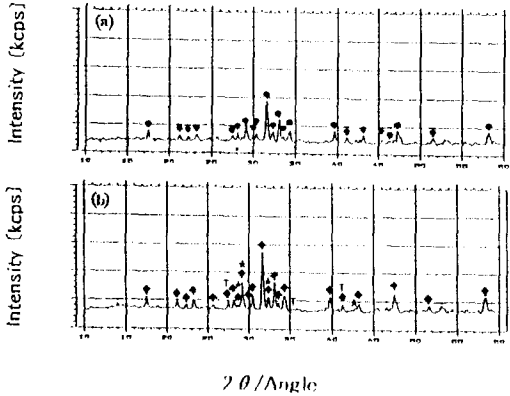
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the calcined powder at various temperature by BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system.

- (a) 900°C (b) 1000°C (c) 1100°C  
(d) 1200°C (e) 1300°C (f) 1400°C

### 3.3 미세구조의 관찰

본 실험에 있어서 1220~1400°C까지의 온도구간에서 2hr동안 소결한 시편에 대한 밀도의 변화를 아르키메데스 측정법에 의하여 확인하고 그 변화를 Fig. 6에 나타내었다.

밀도는 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계와 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 모두에서 1280°C에서 5.25와 5.29로서 가장 높은 값을 나타내고 있으며 그 이후의 소성 온도구간에서는 점점 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 앞의 BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 연구<sup>[3]</sup>에서와 같은 경향으로서 소결에 의한 치밀화와 입자의 급격한 입성



T	(TiO <sub>2</sub> )	*	Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub>
●	BaNd <sub>2</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>17</sub>	◆	BaO · (Sm,Nd) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · TiO <sub>2</sub> composite

그림 5. 1280°C 소성후의 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계와 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 XRD 분석 결과

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the sintered specimens prepared by BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> and BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> at 1280°C  
(a) BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>  
(b) BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>

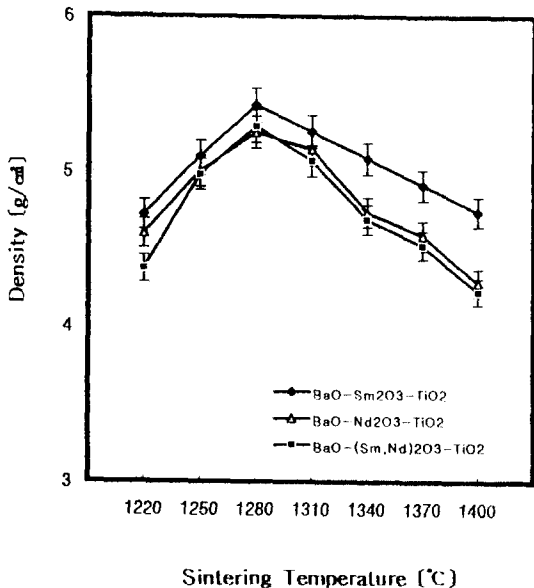


그림 6. 각 소성온도에 따른 시편의 부피비중 측정  
Fig. 6. The effect of heat-treatment temperature on Bulk density

장과의 사이에 그 이유가 있을 것으로 생각하여 다

음으로 SEM에 의한 미세구조를 관찰하였다.

본 연구의 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계와 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 미세구조를 관찰한 SEM에 의한 결과를 Fig. 7와 Fig. 8에 각각 나타내었다. 또한 SEM 관찰 결과에 의한 표면기공율을 계산하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 7의 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 미세구조에서 관찰되는 바와 같이 1280°C의 소성 시편에서는 약 3~7μm 입자들이 가장 균일하게 치밀화를 이루고 있으며 SEM 사진에서 측정한 표면기공율 또한 0.4%로서 가장 낮은 값을 나타내고 있었다. 그 이후 소성 온도가 높아짐에 따라 앞의 연구에서 보여졌던 같은 경향의 결과로서 1310°C부터 급격한 주상형의 입성장을 하여 1400°C의 소성시편에 있어서는 거의 25μm 이상의 입자들이 균일하게 발달해 있음이 관찰되고 있다. 다시 말해 이러한 현상은 소성온도의 증가에 따라 입자의 치밀화가 이루어진다는 일반적인 Ceramics 제품의 경향과는 달리 소성에 의해 충분히 치밀화가 이루어지는 속도보다도 입성장이 빠르게 일어남에 의해 입자와 입자 사이의 많은 기공들이 존재하게 되고 그 이유로 밀도가 감소했다고 생각된다.

이러한 결과는 Fig. 9에 나타낸 표면기공율의 변화에서도 알 수 있듯이 소성온도가 증가함에 따라 표면기공율은 상승하고 있으며, 실제 소성시편의 Size 측정에서도 소성온도의 증가에 따라 Size가 커지고 있음에 의해 입성장에 의한 밀도가 감소한다는 사실을 확인할 수 있었다.

또한, 이러한 경향은 Fig. 8에 보인 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 소성 시편의 SEM 분석에서도 같은 결과를 나타내고 있다.

1280°C의 소성온도까지 불규칙한 입자 배열을 보이고 있지만 치밀화를 이루고 있던 시편은, 이후 1310°C 이상의 온도에서부터는 주상의 급격한 입성장을 하고 있음을 관찰할 수 있으며, 표면기공율 또한 같이 상승하고 있음을 관찰할 수 있었다.

이상의 미세구조 관찰에서 알 수 있듯이 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계와 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 모두 1280°C에서 가장 치밀화를 나타내고 있으며 그 때의 표면기공율은 0.4%와 0.35%로서 가장 낮은 값을 나타내고 있다. 그 이상의 소성온도에서는 주상의 급격한 입성장이 이루어지고 있음이 관찰되었다.

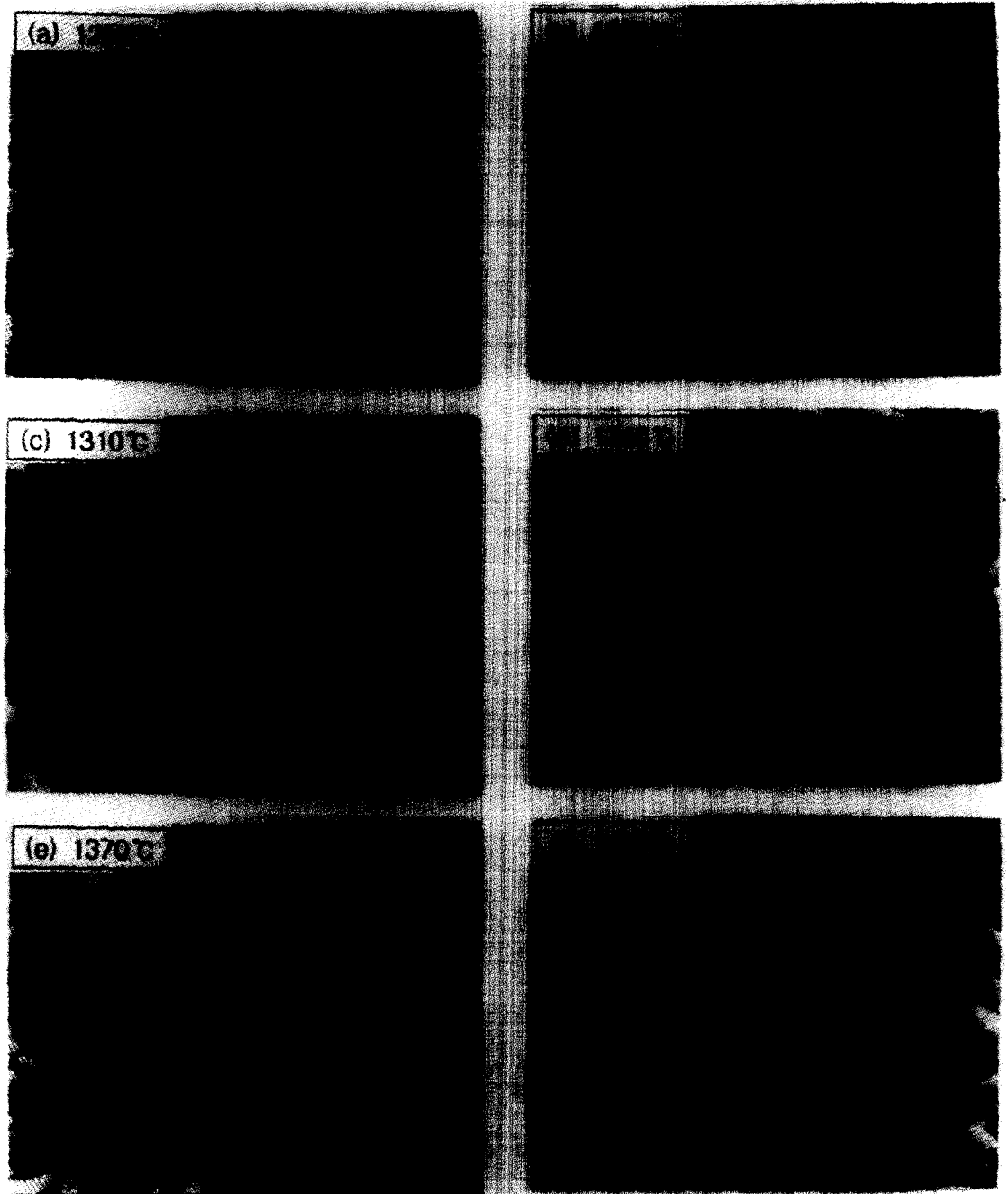


그림 7. 각 소성온도에 따른 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 시편의 SEM 분석 결과

Fig. 7. SEM microphotographs of the sintered specimens prepared by BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system.

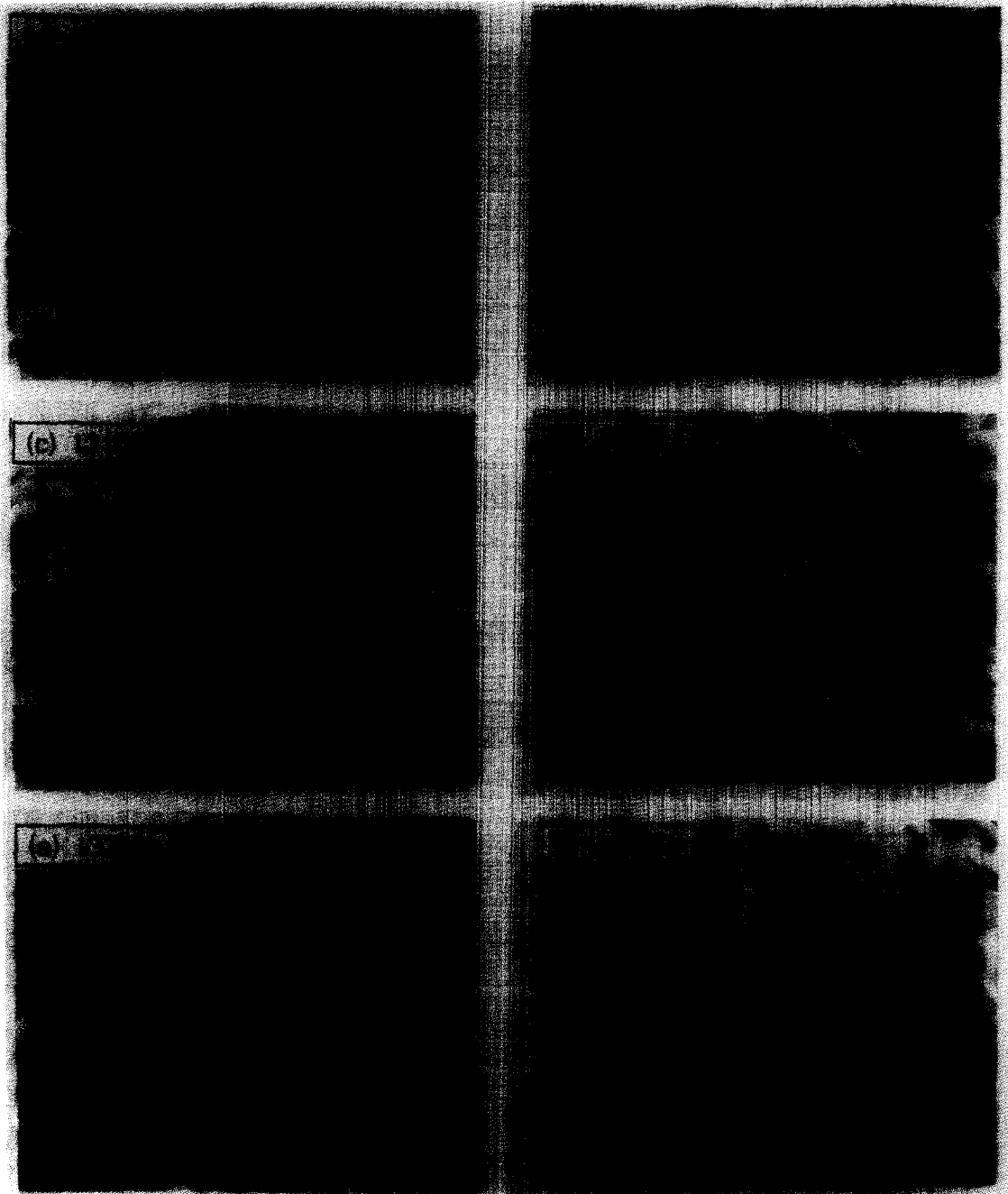


그림 8. 각 소성온도에 따른 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 계 시편의 SEM 분석 결과

Fig. 8. SEM microphotographs of the sintered specimens prepared by BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system.

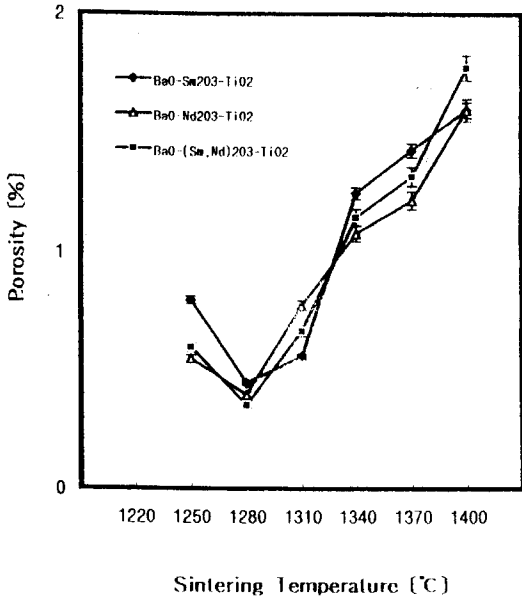


그림 9. 각 소성온도에 따른 시편의 표면 기공률  
Fig. 9. Surface porosity changes of sintering temperature.

### 3.4 유전특성평가

앞서 미세구조 관찰에서 관찰한 바와 같이 치밀화와 급격한 입성장에 따른 밀도의 변화는 마이크로파 유전특성에 영향을 미친다고 알려져 있어 그에 따른 유전특성에 관해 조사해 보았다.

BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계와 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계에 대해 각 소성온도별로 소성한 후의 유전 특성을 Hakki & Colemann법에 의해 각각 측정하여 그 값을, Fig. 10.에 공진주파수의 변화치, Fig. 11.와 Fig. 12.에 유전율( $\epsilon_r$ )값 및 fo·Q value의 변화의 분석 결과를 각각 나타내었다. 이와 함께 앞서 행하였던 BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 유전 특성 값을 같이 첨가하여 비교 분석하였다.

각 공진주파수는 Fig. 10.에 보인 바와 같이 모두 가장 치밀화를 나타내었던 1280 °C 시편에서 가장 낮은 공진주파수를 보이고 있으며, 소성온도의 증가에 따라 다시 공진주파수도 고주파대역으로 이동하는 경향을 보이고 있다.

BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 유전특성평가에서 1280 °C, 약 72의 값으로 가장 높은 값을 나타내고 있었던 유전율( $\epsilon_r$ )은, Fig. 11.에서 보는 바와 같이 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계에서는 1280 °C에서 79.99로 가장 높은 값을 나타내고 있었으며 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계에서는 1280 °C에서 이보다 상당히 높은 약 105.07로서

가장 높은 값을 나타내고 있다. 이는 앞서 관찰한 미세구조에서 가장 치밀화를 나타내었던 온도구역으로서 치밀화가 유전율에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 따라서 1280 °C~1310 °C 사이의 온도구간에서의 조절에 의해 가장 치밀화된, 고유전율을 가지는 시편의 제조가 가능하다고 생각된다. 그 후의 소성온도에서의 유전율은 점차 감소하는 경향을 나타내는데 이는 급격한 입성장으로 인해 발생된 기공이 (+) Charge를 잡는 trap 역할을 하여 (-) Charge를 띄는 전자들은 그로 인해 기공 주위에만 존재하게 되어 유전율이 감소하였다고 보여진다.<sup>13)</sup>

Fig. 12.에서는 각 소성 시편의 공진주파수와 Q value의 값을 나타내었다. 본 연구에서는 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계와 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 모두 1280 °C 소성시편에서 2,733과 2,086으로서 가장 높은 Q값을 보이고 있으며, 이 때의 fo·Q값도 9,862와 7,488로 가장 높은 값을 나타내고 있다. 이러한 유전손실도 결정구조의 치밀화에 관계되어 있고, 소성온도의 증가에 따라 기공에 의한 격자결함의 증가에 따라 유전손실이 증가하여 Q값이 저하된다고 생각된다.

본 연구에서의 유전특성을 종합적으로 살펴 볼 때, BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계와 마찬가지로 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계와 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계에서도 소성에 의한 치밀화가 가장 잘 이루어질수록 공진주파수는 낮았으며, 유전율 및 Q값은 높은 값을 나타내었다. 그 이상의 소성온도로 이동할수록 점차 기공에 의한 격자결함이 증가하여 그에 따라 유전율과 Q값이 감소하는 경향을 보이고 있다.

Table. 3.은 BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계와 본 연구의 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 및 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계에서 가장 높은 유전특성값을 나타내었던 1280 °C, 2hr 동안 소성한 시편의 결과치를 비교하여 나타내었다. 이 Data에서 알 수 있듯이 BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계와 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 유전특성값은 기존의 연구자들과 거의 비슷하였으나, BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계에서는 매우 높은 유전율값을 나타내고 있어, 좀 더 우수한 고유전율 마이크로파유전체재료로의 개발 및 활용이 기대되어진다.

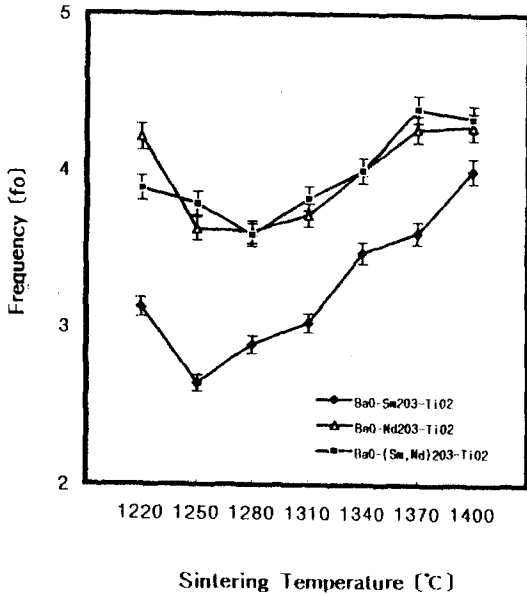


그림 10. GHz대에서의 각 소성온도에 따른 공진주파수의 변화 측정치  
 Fig. 10. Resonant frequency ( $f_0$ ) according to sintering temperature at GHz.

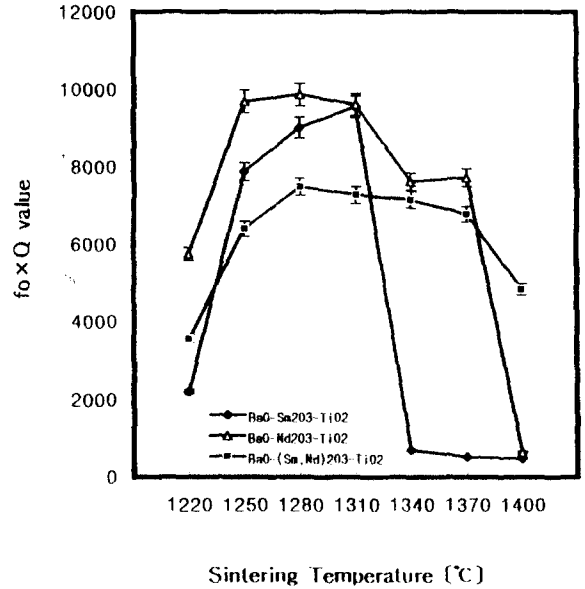


그림 12. GHz대에서의 각 소성온도에 따른 fo \* Q값의 변화 측정치  
 Fig. 12.  $f_0 \cdot Q$  value according to sintering temperature at GHz.

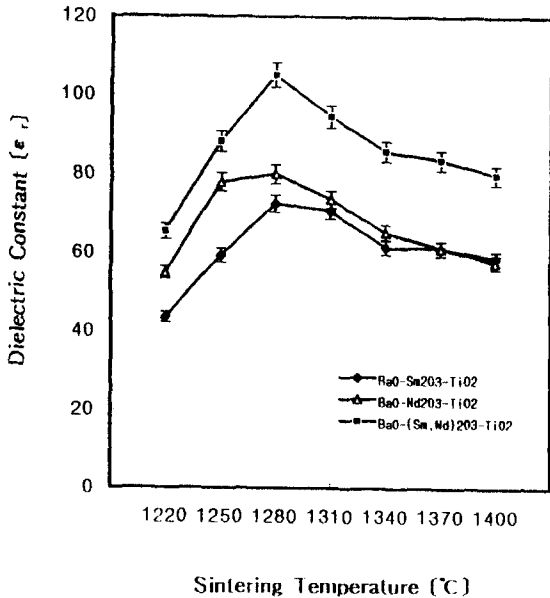


그림 11. GHz대에서의 각 소성온도에 따른 유전율의 변화 측정치  
 Fig. 11. Dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) according to sintering temperature at GHz.

표 3. BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계와 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 및 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 유전특성  
 Table. 3. Microwave Dielectric Properties of Sintered BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> and BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system

	Sintering Temp.	$f_0$	$\epsilon$	Q	$\tau_f$	$f_0 \cdot Q$
BaO-Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	1280°C	2.890	72.96	3116	0.355	9005.24
BaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	1280°C	3.6086	79.99	2733	15.22	9862.30
BaO-(SmNd) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	1280°C	3.5946	105.07	2086	7.3	7488.95

#### 4. 결 론

본 연구인 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계와 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 합성과 유전특성에 관한 결론은 다음과 같다.

1. BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 경우, 제 2차상인 Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 BaTiO<sub>3</sub>의 상을 경유하여 약 1200°C부터 Kolar<sup>5)</sup> 등이 발표한 사방정의 단일상과 같은 X선 회절

pattern을 보이는 단일상의 BaNd<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>20</sub>이 보이고 있었다.

하지만, BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 경우에 있어서는 최종상이 BaO-(Sm,Nd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 화합물과 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>과 TiO<sub>2</sub>로서 BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 연구에서와 같이 단일상의 합성은 어려웠다.

2. 본 연구에서의 유전특성평가에서는 두 조성 모두 소결밀도가 가장 높게 나타난 1280℃의 소성시편이 가장 높은 유전율과 Q값을 나타내고 있었다.

### 참 고 문 헌

1. S. Kawashima, M.Nishida, I. Ueda and H. Ouchi, "Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics with Low Dielectric Loss at the Microwave Frequency," *J. Am. Ceram. Soc.*, 66[6], pp.421-423, 1983.
2. S. Nomura, K. Toyama and K. Kaneda, "Effect of Mn doping on the Dielectric Properties of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> Ceramics at Microwave Frequency," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22[7], pp.1125-1128, 1983.
3. S.G.Mhaisakar, D.W. Readey and S.A. Akbar, "Microwave Dielectric Properties of Doped BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[8], pp.1894-1898, 1991.
4. T. Jaakola, J. Mottoonon, A. Uusimaki, R. Rautioaho and S. Leppavuori, "Preparation of Nd-doped Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> Ceramics for use in Microwave Applications," *Ceram. Int.*, 13, 15 pp.1-157, 1987.
5. D. Kolar, S. Gaberscek and B. Volavsek, "Synthesis and Crystal Chemistry of BaNd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, BaNd<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub> and Nd<sub>4</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>24</sub>," *J. Solid State Chem.*, 38, pp.158-164, 1981.
6. K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "Microwave Characteristics of (Zn,Sn)TiO<sub>2</sub> and BaO-PbO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dielectric Resonators," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67[4], pp.278-281, 1984.
7. S. Nishigaki, H. Kato, S. Yano and R. Kamimura, "Microwave Dielectric Properties of (Ba,Sr)O-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66[9], pp.1405-1410, 1987.

8. A. Yamada, Y. Utsumi and H. Watari, "The Effect of Mn Addition on Dielectric Properties and Microstructure of BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30[9B], pp.2350-2353, 1991.
9. J. Takahashi and T. Ikegami, "Occurrence of Dielectric 1:1:4 Compound in the Ternary System BaO-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (Ln=La, Nd, Sm) : II. Reexamination of Formation of Isostructural Ternary Compounds in Identical Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[8], pp.1873-1879, 1991.
10. 大里齊他 : 日本セラミックス協會 秋季シンポジウム講演豫告集 横兵, 2-II · pp.2-51, 1991.
11. H. Ohsato, S. Nishigaki and T. Okuda : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31[9B] 1992.
12. B.W. Hakki and P.D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," *IRE Trans. on Microwave Theory Tech.*, MTT-8, pp.402-410, 1960.
13. 이용석, 김준수, 이병하, "BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 마이크로파 유전체의 합성 및 그 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회, 10[3] 1997.
14. W.E. Courtney, "Analysis and Evaluation of a Method of measuring the Complex Permittivity and Permeability," *IEEE Tran. Microwave Theory Tech.*, MTT-18, pp.476-485, 1970.
15. 岡崎 清, "セラミック誘電體工學," (第 4版.), 學獻社(株), 日本 1992.
16. W. Wersing, "High Frequency Ceramic Dielectrics and their Application for Microwave Components," *Electric Ceramics* (ed. by B.C.H. Steele), Elsevier Sci. Pub. Co., New York pp.67-69, 1991.
17. C. R. Barrett, W. D. Nix, A. S. Tetelman, "The Principle of Engineering Materials", Prentice Hall, pp.418-423, 1973.
18. 福田 光一, "BaO-TiO<sub>2</sub>-希土類酸化物系 セラミックスの マイクロ波 誘電特性", *エレクトロニクス・セラミックス*, 93[3], pp.18-23, 1993.

지시소개



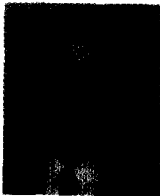
**이용석**

1970년 2월 2일생. 1995년 2월 명지대 무기재료공학과 졸업. 1997년 2월 명지대 무기재료공학과 대학원 졸업 (석사). 현재 (주) 동서 세라믹사업부 연구원



**이병하**

1949년 3월 21일생. 1975년 한양대 요업공학과 대학원 졸업 (석사). 1983년 한양대 요업공학과 대학원 졸업 (박사). 1987~92년 명지대 무기재료공학과 부교수. 현재 명지대학교 무기재료공학과 교수.



**김준수**

1949년 7월 19일생. 1973년 한양대학교 요업공학과 졸업. 1990년 2월 명지대 무기재료공학과 대학원 졸업 (석사). 현재 (주) 동서 세라믹사업부 상무이사. 현재 명지대학교 무기재료공학과 대학원 박사과정 재학 중