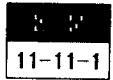


# 이동 통신 부품에 이용되는 BaO-(Nd,Bi)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 마이크로파 유전체의 유전 특성



## Microwave Dielectric Properties of the BaO-(Nd,Bi)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Ceramic for Mobile Communication Component

윤중락\*, 이현용\*, 김경용\*\*, 이석원\*\*

(Jung-Rag Yoon, Heun-Yong Lee, Kyung-Yong Kim, Serk-Won Lee)

### Abstracts

The microwave dielectric properties of X BaO-0.15(Nd<sub>0.87</sub>Bi<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0.85-X)TiO<sub>2</sub> (X=0.14~0.17) and 0.16BaO-0.15(Bi<sub>x</sub>Nd<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.69TiO<sub>2</sub> (X=0.12~0.15) ceramics sintered at 1320~1380°C were investigated. The microwave dielectric properties of X BaO-0.15(Nd<sub>0.87</sub>Bi<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0.85-X)TiO<sub>2</sub> (X=0.14~0.17) can be controlled effectively by adjusting X content : with increasing X from 0.14 to 0.17 both dielectric constant and temperature coefficient of resonant frequency decreased from 94.6 to 86 and from 22 ppm/°C to -7 ppm/°C, respectively, while quality factor increased from 1300 to 1920 (at 4GHz). The microwave dielectric properties of 0.16BaO-0.15(Bi<sub>x</sub>Nd<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.69TiO<sub>2</sub> (X=0.12~0.15) can be controlled effectively by adjusting X content : with increasing X from 0.12 to 0.15 both quality factor and temperature coefficient of resonant frequency decreased from 1920 to 1430 and from 9 ppm/°C to -10 ppm/°C, respectively, while dielectric constant increased from 87.5 to 92.6.

**Key Words (중요 용어) :** Microwave dielectric (마이크로파 유전체), Dielectric constant (유전상수), Quality factor (품질계수), Temperature coefficient of resonant frequency (공진 주파수 온도계수),

### 1. 서 론

최근 정보 통신량의 급격한 증가로 저주파 대역의 통신량이 급증함에 따라 사용 주파수 대역이 저주파 대역에서 이동통신 및 위성통신등의 통신시스템을 이용할 수 있는 고주파 대역으로 옮겨가고 있다. 이동 통신 제품은 소형화,경량화,박막화가 요구되며 따라서 고주파용 유전체 세라믹스의 응용이 크게 증대되고 있다. 이러한 고주파 유전체가 통신시스템에

사용되기 위해서는 소자의 소형화를 위해 유전율이 커야 하며 양호한 공진 특성을 갖는 공진기를 만들기 위해서는 높은 품질계수를 가져야 한다. 또한 공진 회로의 주파수 안정성을 위해 유전체 공진기의 공진주파수의 온도계수가 작아야 한다<sup>1)</sup>. 1970년대 중반부터 유전체 공진기에 관한 연구가 활발히 진행되어 유전율이 20~30 정도인 A(B<sub>1</sub><sup>2+</sup>B<sub>2</sub><sup>5+</sup>)O<sub>3</sub>의 복합 페로브스카이트구조를 갖는 저유전율 재료와 유전율이 30~40 정도인 (Zr,Sn)TiO<sub>4</sub>, Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> 그리고 유전율이 70~110 정도로서 혼합상을 갖는 고유전율의 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계, BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 및 최근 보고된 (Pb,Ca)ZrO<sub>3</sub>계로 크게 구분된다<sup>2,3)</sup>.

현재 실용화되고 있는 고유전율 유전체 재료는 BaO-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>(Ln=La,Sm,Nd)계 세라믹스가 주류를 이루고 있다. 이들 계에 관하여 BaO의 일부분을

\* : 명지대 공대 전기공학과  
(경기도 용인시 남리동 38-2, Tell:0335-30-6360)  
\*\* : 호서대 공대 제어계측공학과  
1998년 7월 16일 접수, 1998년 9월 17일 심사완료

PbO, SrO 등으로 치환하거나 Ln 자리에 Nd-Sm, La-Sm, Bi-Nd 을 복합 첨가함으로써 고주파 유전특성의 조절의 연구사례가 보고되고 있으며 특히 Bi-Nd 계는 Bi 를 치환함에 따라 고주파회로의 우수한 온도안정성을 얻을 수 있는 공진주파수 온도계수 조절이 용이하여 고주파용 재료로서 유용한 조성으로 알려져 있다.<sup>(4,5,6)</sup> 기존의 보고에서는 Ba<sub>4.5</sub>Nd<sub>9</sub>Ti<sub>18</sub>O<sub>54</sub>에 Bi 치환에 의한 고주파 유전특성<sup>7)</sup> 및 결정상 해석에 치중한 경향이고 출발 원료를 BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 하였으나 본 연구에서는 대량 생산시 공정의 안정화를 위하여 이미 합성된 BaTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2TiO<sub>2</sub>, 2Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5TiO<sub>2</sub>를 이용하였다. 또한, 본 연구에서는 BaO-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계에서 Ln을 Bi-Nd로 복합 치환한 BaO-(Nd,Bi)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 조성에서 Bi-Nd치환에 따른 유전 특성만이 아닌 BaO, TiO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 물비를 변화시켜 소결체의 상분포와 미세구조를 관찰하고 이러한 미세 구조 및 상관계가 고주파 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 출발 원료는 공업용 원료인 BaTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2TiO<sub>2</sub>, 2Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5TiO<sub>2</sub>(Ferro Co)를 사용하였다. 조성이 각각 XBaO·0.15(Nd<sub>0.87</sub>Bi<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(0.85-X)TiO<sub>2</sub> (X=0.14~0.17), 0.16BaO·0.15(Bi<sub>x</sub>Nd<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.69TiO<sub>2</sub> (X=0.12~0.15)이 되게 원료를 칭량한 후 순수물을 분산매로 하여 지르코니아 볼로 24시간 습식 혼합 분쇄하였다. 슬러리를 건조하여 1000~1150℃에서 각 2시간 동안 하소하여 합성하였다. 하소 및 건조한 분말을 혼합시와 동일한 조건으로 24시간 동안 습식 재분쇄하여 건조한 후 PVA 수용액을 첨가하여 200mesh체로 체거름한 후에 직경이 15mm인 금속제 틀에서 1.0[ton/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형하였다. 소결은 공기 중에서 승온속도 300℃/h로 하여 1320~1380℃에서 2시간 유지한 후 로냉하는 방법을 택하였으며 조성에 따라 소결 온도를 달리하였다. 소결 시편의 표면을 다이아몬드 페이스트를 이용하여 연마한 후에 XRD로 형성된 상을 분석하고 1100~1150℃에서 10분 동안 열 에칭하여 SEM이 부착된 EDX를 이용하여 미세구조 및 상분포를 관찰하였다.

고주파 유전특성은 두장의 은판 사이에서 TE<sub>011</sub>공진모드를 이용한 B.W. Hakki and P.D. Coleman의 방법<sup>(8)</sup>으로 측정하였다. 공진주파수의 온도계수 측정은 Cavity법으로서 측정시 열팽창계수를 고려하여 온도급을 한 세라믹스를 이용하였으며 25℃부터 80℃의 온도범위에서 공진주파수 변화를 측정하여 (1)식으로부터 공진주파수 온도계수를 계산하였다.

$$\tau_f = \frac{1}{f_{os}} \cdot \frac{df_o}{dT} \times 10^6 \text{ [ppm/}^\circ\text{C]} \quad (1)$$

$f_{os}$  : 25[℃]에서의 공진주파수

$df_o$  : 25[℃]와 T[℃]사이의 공진주파수의 변화량

$dT$  : 25[℃]와 T[℃]사이의 온도의 변화량

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 0.16BaO·0.15(Nd<sub>0.87</sub>Bi<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.67TiO<sub>2</sub> 조성의 TG - DTA 결과로서 그림 (a)는 출발 원료가 BaCO<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>이고 그림 (b)는 공업용 원료인 BaTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2TiO<sub>2</sub>, 2Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5TiO<sub>2</sub>이다. 출발 원료에 따른 상반응과 중량 변화를 보면 그림 (a)의 경우 330℃ 부근에서 흡착수의 휘발에 의한 중량 감소와 340 ~ 850℃의 구간에서의 Ba-Nd, Ba-Ti의 합성과 분해에 의한 중량 감소를 볼 수 있으며 Ba-Nd, Ba-Ti계의 생성에 의한 반응의 경우 뚜렷히 볼 수는 없지만 330℃ 및 500℃ 부근에서의 흡열 피크를 볼 수 있다. 반면에 그림 (b)의 경우 Ba-Ti, Ba-Nd, Bi-Ti가 BaTiO<sub>3</sub>, 2Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2TiO<sub>2</sub>로 이미 합성되어 있으므로 온도에 따른 중량 및 상변화를 볼 수 없다.

그림 2는 0.16BaO·0.15(Nd<sub>0.87</sub>Bi<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.67TiO<sub>2</sub> 조성의 하소온도에 따른 XRD 결과를 나타내었다. 출발 원료인 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2TiO<sub>2</sub>, 2Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5TiO<sub>2</sub>의 경우 합성된 원료이므로 1000℃에서는 상형성을 크게 변화하지 않으나 BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>의 반응으로 인하여 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>, BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 및 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>13</sub>상등이 생성되며 다량의 TiO<sub>2</sub>가 미반응인 채로 남아있다. 1050℃에서는 미반응인 채로 남아있는 TiO<sub>2</sub>는 Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>를 형성하고 1100℃부터는 이미 형성된 Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>, BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 및 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>13</sub>상과의 반응에 의한

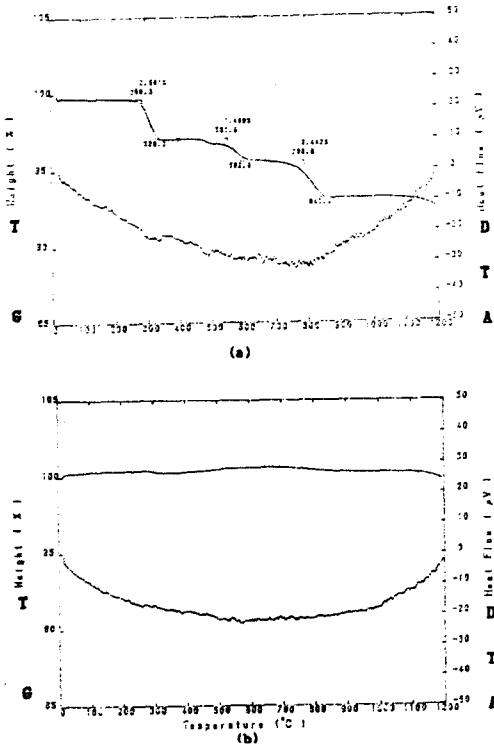


그림 1. 0.16BaO-0.15(Nd<sub>0.87</sub>Bi<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.67TiO<sub>2</sub> 조성의 TG - DTA 곡선  
 (a) 원료 : BaCO<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>  
 (b) 원료 : BaTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2TiO<sub>2</sub>, 2Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5TiO<sub>2</sub>

Fig. 1. TG-DTA curves of the mixed 0.16BaO-0.15(Nd<sub>0.87</sub>Bi<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.67TiO<sub>2</sub> powder  
 (a) Raw materials : BaCO<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>  
 (b) Raw materials : BaTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2TiO<sub>2</sub>, 2Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5TiO<sub>2</sub>

것으로 추정되는 사방정의 BaO-(Nd,Bi)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 화합물이 생성되고 온도가 증가함에 따라 반응이 더욱 촉진되어 중간상이 감소함을 볼 수 있다. 따라서 본 논문에서는 사방정구조가 생성되는 1100℃를 적정 하소 조건으로 선택하였다.

그림 3은 XBaO-0.15(Nd<sub>0.87</sub>Bi<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0.85-X)TiO<sub>2</sub> 조성에서 BaO와 TiO<sub>2</sub> 함량에 따른 고주파 유전특성으로서 소결 조건은 1320~1380℃ 소결온도에서 2

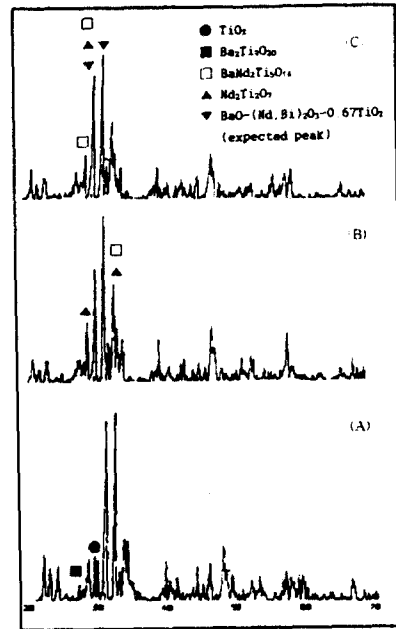
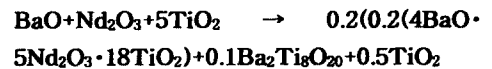


그림 2. 0.16BaO-0.15(Nd<sub>0.87</sub>Bi<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.67TiO<sub>2</sub> 조성의 하소온도에 따른 XRD  
 (a) 1000℃ (b)1050℃ (c)1100℃

Fig. 2. XRD patterns with calcined temperature at the 0.16BaO-0.15(Nd<sub>0.87</sub>Bi<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.67TiO<sub>2</sub> composition  
 (a) 1000℃ (b)1050℃ (c)1100℃

시간 소결하였다. 유전율의 경우 그림 3에서 나타나듯이 BaO가 증가함에 따라 유전율이 96에서 86으로 감소하는 경향을 보인다.

이와 같은 결과는 BaO/TiO<sub>2</sub>비가 증가함에 따라 주상이 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5TiO<sub>2</sub>에서 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4TiO<sub>2</sub>로 변화함에 따라 나타나는 현상으로 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5TiO<sub>2</sub>에서 예상되는 반응식은 다음과 같다.



위의 반응식에서 BaO/TiO<sub>2</sub>비가 적을수록 중간상인 BaNd<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>, Nd<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> 및 TiO<sub>2</sub>가 존재함을 볼 수 있으며 특히 높은 유전율을 가지는 TiO<sub>2</sub>상(K=104.1)이 이차상으로 존재함을 볼 수 있다. BaO 양이 증가할수록 주상이 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4TiO<sub>2</sub>로 되어

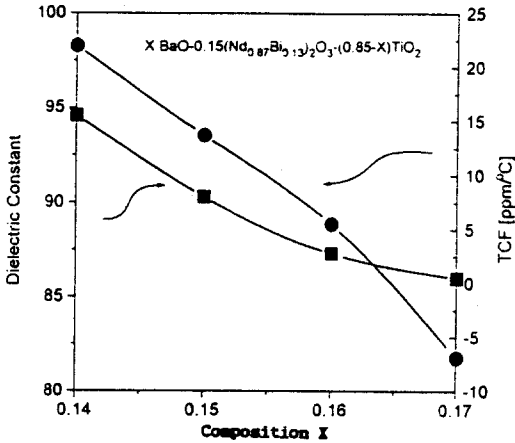


그림 3. XBaO-0.15(Nd<sub>0.87</sub>Bi<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0.85-X)TiO<sub>2</sub> 조성의 유전율 및 공진주파수 온도계수

Fig. 3. Dielectric constant and temperature coefficient of resonant frequency of the XBaO-0.15(Nd<sub>0.87</sub>Bi<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0.85-X)TiO<sub>2</sub> composition

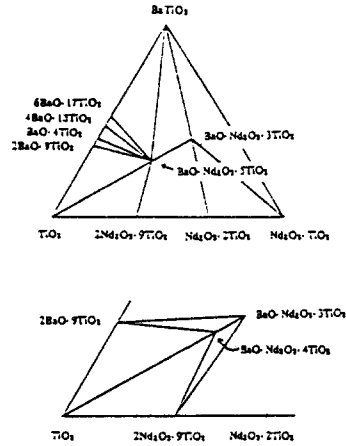


그림 4. BaTiO<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·TiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 세라믹스의 상평형도

Fig. 4. Phase equilibria in the system BaTiO<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·TiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ceramics

이차상인 TiO<sub>2</sub>가 감소하고 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>(K=39)에 비하여 상대적으로 유전율이 작은 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>(K=38)가 증가하고 Nd<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>11</sub>(K=39.3)에 비하여 Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(K=36.5)이 증가하여 유전율이 감소하게 된 것으로 예상된다. 이상의 결과는 그림 4에서 Kolar등과 Takahashi등<sup>(5,9)</sup>에 의해 제안된 3성분계의 부분적인 상평형도와 일치함을 볼 수 있으며 그림 6의 미세구조에서도 같은 결과를 보여주고 있다. 그림 3에서 공진주파수 온도계수는 BaO가 증가함에 따라 (+)에서 (-)로 감소함을 볼 수 있는 데 본 조성의 경우 단일상이 아니라 다상으로 구성되므로서 유전 특성이 각 구성상들의 체적비에 의존하여 Logarithmic mixing rule에 따르게 된다. 이와 같은 결과는 유전율에 대한 설명에서와 같이 (+)의 높은 온도계수를 가지는 TiO<sub>2</sub>(τ<sub>f</sub> = 437)상이 감소하고 (-)의 온도계수를 가지는 Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(τ<sub>f</sub> = -118)의 증가에 의해 나타나는 결과로 예상된다.

그림 5는 XBaO-0.15(Nd<sub>0.87</sub>Bi<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0.85-X)TiO<sub>2</sub> 조성에서의 품질계수(Q)로서 측정 주파수(f<sub>0</sub>)는 4 GHz이다. BaO양이 증가할수록 품질계수가 증가함을 볼 수 있으며 공진주파수 온도계수가 안정한 범위에

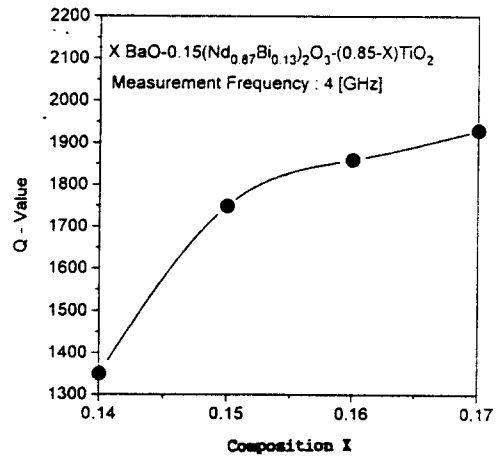


그림 5. XBaO-0.15(Nd<sub>0.87</sub>Bi<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0.85-X)TiO<sub>2</sub> 조성의 품질계수

Fig. 5. Quality factor of the XBaO-0.15(Nd<sub>0.87</sub>Bi<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0.85-X)TiO<sub>2</sub> composition

BaO/TiO<sub>2</sub> 비가 0.24인 조성에서 1,850의 값을 나타내고 있다. 일반적으로 세라믹스 유전체에서의 손실은 결정립의 격자 빈자리, 불순물등에 의한 점결합과 입계, 기공, 이차상등의 불균질한 미세구조로 인해서 일어나지만<sup>(2)</sup> 본 조성의 경우에서는 유전율 및

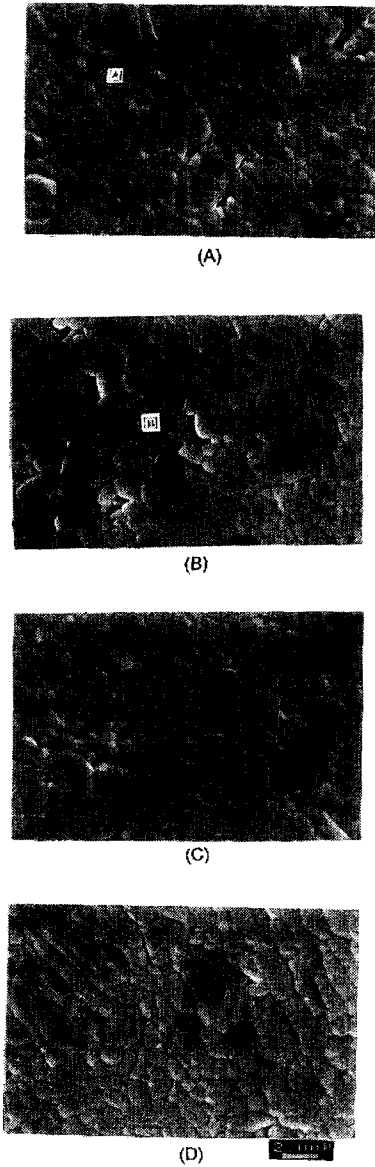


그림 6.  $\text{XBaO}-0.15(\text{Nd}_{0.87}\text{Bi}_{0.13})_2\text{O}_3-(0.85-\text{X})\text{TiO}_2$  조성의 미세구조  
(A) X = 0.14 (B) X = 0.15 (C) X = 0.16  
(D) X = 0.17

Fig. 6. Microstructures of the  $\text{XBaO}-0.15(\text{Nd}_{0.87}\text{Bi}_{0.13})_2\text{O}_3-(0.85-\text{X})\text{TiO}_2$  composition  
(A) X = 0.14 (B) X = 0.15 (C) X = 0.16 (D) X = 0.17

공진주파수 온도계수의 변화에서와 같이 상변화에 따른 영향이 더 큰 것으로 예상된다.

그림 6은  $\text{XBaO}-0.15(\text{Nd}_{0.87}\text{Bi}_{0.13})_2\text{O}_3-(0.85-\text{X})\text{TiO}_2$  조성의 미세 구조로서  $\text{BaO}/\text{TiO}_2$ 비에 상관없이 막대형의 이방성을 띤 결정립들로 구성된 치밀한 기지(matrix)내에 둥근 형태의 입자들과 각진 형태의 입자들이 산재하는 미세 구조를 가짐을 볼 수 있으며 비교적 치밀한 구조를 나타내고 있다. 그림 7에는 그림 6의 사진상에 표시된 (A),(B),(C) 및 (D) 상의 입자들에 대한 조성 분석을 위하여 EDX분석 결과를 나타내었다. 시편의 조성에 상관 없이 (A)와 같이 길쭉한 형태는 그림 7의 (A)처럼 Ba,Nd,Ti상으로서  $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 로 예상되며 (B)와 같이 둥근 형태의 입자에서는 분석 결과 Bi성분도 나타나는 것으로 보아  $(\text{Ba,Bi})\text{Nd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 상으로 예상된다.  $\text{BaO}/\text{TiO}_2$ 비가 적은 경우 (C)와 같이 Ti성분만 나타나는 결정립이 다수 존재함을 볼 수 있으며  $\text{BaO}/\text{TiO}_2$ 비가 증가함에 따라 그림 (D)와 같이 비정상적 입자가 나타나는 데 분석 결과 Nd,Ti만이 검출되었으며 Nd/Ti의 몰비가 0.49로서  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  상으로서 예상된다.

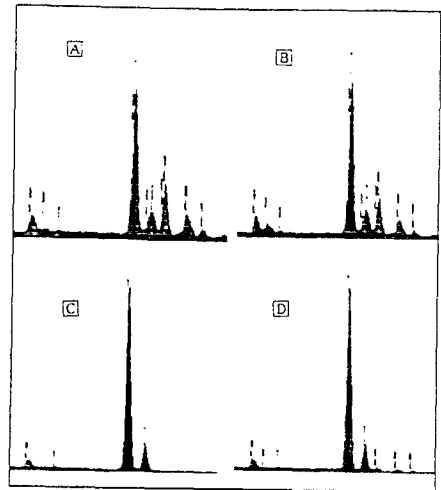


그림 7.  $\text{XBaO}-0.15(\text{Nd}_{0.87}\text{Bi}_{0.13})_2\text{O}_3-(0.85-\text{X})\text{TiO}_2$  조성의 EDX

Fig. 7. EDX result  $\text{XBaO}-0.15(\text{Nd}_{0.87}\text{Bi}_{0.13})_2\text{O}_3-(0.85-\text{X})\text{TiO}_2$  composition

그림 8은 0.16BaO-0.15(Bi<sub>x</sub>Nd<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.69TiO<sub>2</sub> 조성에서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 따른 XRD 결과로서 소결 조건은 1350°C에서 2시간 소결하였다. 분석 결과 Kolar 등이<sup>(7)</sup> 제시한 Phase diagram과 동일한 사방정이 주상을 이루며 주로 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5TiO<sub>2</sub>(BaNd<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>)와 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4TiO<sub>2</sub>(BaNd<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>), Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Nd<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>11</sub>상이 나타난다. 화학양론성을 유지하기 위해 이차상으로서 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>, BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 및 TiO<sub>2</sub>상들이 다수 존재함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 BaO·Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5TiO<sub>2</sub>(Ln=Nd,Sm)계에서 Nd의 경우 이차상으로서 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> 및 TiO<sub>2</sub>상이 생성된다는 Jaakola등<sup>(10)</sup>과 Yamada등<sup>(11)</sup>의 보고와 일치함을 볼 수 있다. 일반적으로 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 낮은 용점(825°C)<sup>(12)</sup>을 가지므로 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 증가에 따라 소결 중에 액상을 형성함으로써 구조의 변화를 일으킬 것으로 예상된다. 그러나 XRD 분석 결과 Nd와 Bi 비로 인하여 이차상의 변화는 볼 수 있지만 피크의 세기가 작거나 또는 다른 상과 중첩되어 나타나는 관계로 정확한 해석하기가 곤란하였으며 이차상으로 인한 주상의 변화는 본 실험에서 사용한 기기로는 분석할 수 없었다.

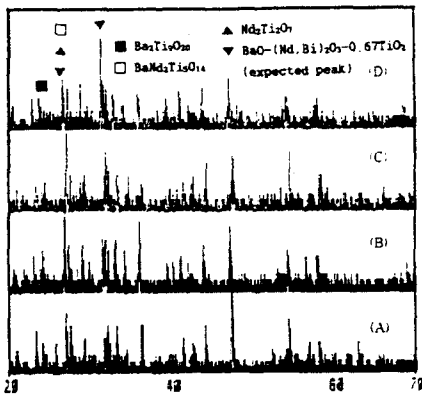


그림 8. 0.16BaO-0.15(Bi<sub>x</sub>Nd<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.69TiO<sub>2</sub> 조성의 XRD  
(A) X = 0.12 (B) X = 0.13 (C) X = 0.14  
(D) X = 0.15

Fig. 8. XRD patterns of the 0.16BaO-0.15(Bi<sub>x</sub>Nd<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.69TiO<sub>2</sub> composition  
(A) X = 0.12 (B) X = 0.13 (C) X = 0.14  
(D) X = 0.15

그림 9는 0.16BaO-0.15(Bi<sub>x</sub>Nd<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.69TiO<sub>2</sub> (X=0.12~0.15) 조성에서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비에 따른 고주파 유전특성으로 기존의 문헌등에 의하면 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가하면 공진주파수 온도계수 및 유전 특성을 조절이 용이함을 보고하였다<sup>(7)</sup>. 실험 결과 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비가 증가 할수록 유전율이 증가함을 볼 수 있으며 이와 같은 결과는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 증가할수록 강유전성 물질인 2Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3TiO<sub>2</sub>상의 증가를 초래하여 이차상들을 변화시키므로서 나타나는 결과로 예상되며 이는 Kolar등<sup>(6)</sup>의 보고와도 일치된다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 증가에 따라 품질계수는 점차 감소함을 볼 수 있는데 이와같은 결과는 고주파 유전체의 손실이 주로 phonon scattering에 지배되는 것과 달리 본 조성의 경우 결정 입계층의 공간전하와 공간전하의 이완에 의한 손실과<sup>(2,13)</sup> 높은 유전 손실을 가지는 2Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3TiO<sub>2</sub>상으로 인하여 생성되는 이차상들의 유전손실에 의한 것으로 생각된다. 공진주파수 온도계수의 경우 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비가 증가할수록 감소함을 볼 수 있다. 이와같은 결과는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비가 증가됨에 따라 -210 ~ -190 ppm/°C의 공진주파수 온도계수를 가지는 2Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3TiO<sub>2</sub>상의 증가에 따라 공진주파수 온도계수가 감소되는 것으로 예상된다. 이와

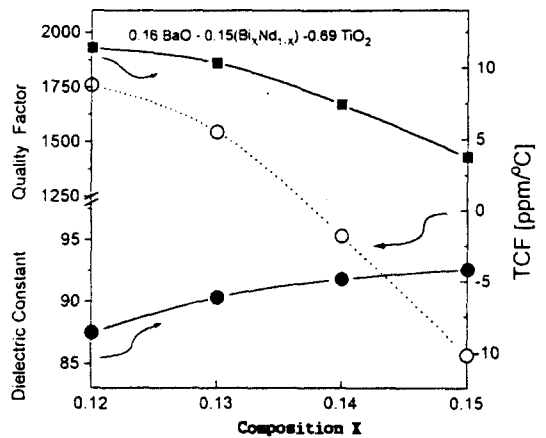


그림 9. 0.16BaO-0.15(Bi<sub>x</sub>Nd<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.69TiO<sub>2</sub> 조성의 고주파 유전특성

Fig. 9. Microwave dielectric properties of the 0.16BaO-0.15(Bi<sub>x</sub>Nd<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.69TiO<sub>2</sub> composition

같은 결과를 볼 때  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 첨가하여 (-)의 온도계수를 가지는 상을 생성하면 공진주파수의 온도계수를 원하는 값으로 조절 가능함을 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

본 실험에서  $\text{BaO}/\text{TiO}_2$  및  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 비에 따른 고주파 유전특성을 고찰하여 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1.  $\text{XBaO}-0.15(\text{Nd}_{0.87}\text{Bi}_{0.13})_2\text{O}_3-(0.85-\text{X})\text{TiO}_2$  ( $\text{X}=0.14\sim 0.17$ )조성에서  $\text{X}$ 가 증가함에 따라 주상이  $\text{BaO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-4\text{TiO}_2$ 로되어 유전율과 공진주파수 온도계수는 감소하나 품질계수는 증가하는 경향을 볼 수 있다.
2.  $0.16\text{BaO}-0.15(\text{Bi}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{O}_3-0.69\text{TiO}_2$  ( $\text{X}=0.12\sim 0.15$ )조성에서  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 비가 증가함에 따라 강 유전물질인  $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ 상의 증가로 유전율은 증가하나 품질계수는 감소하였으며 공진주파수 온도계수의 조절도 가능함을 볼 수 있다.
3.  $0.16\text{BaO}-0.15(\text{Nd}_{0.87}\text{Bi}_{0.13})_2\text{O}_3-0.69\text{TiO}_2$ 조성을 1320°C에서 소결한 경우 유전율 89.2, 품질계수 1920(at 4GHz) 및 공진주파수 온도계수 5.2ppm/°C의 우수한 유전 특성을 얻었으며  $\text{BaO}/\text{TiO}_2$  및  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 비로서 상형성을 달리하여 유전체 공진기나 필터 제작 시 필요한 고주파 유전특성을 얻을 수 있음을 볼 수 있다.
4. 대량 생산시 공정의 안정화를 위하여 이미 합성된  $\text{BaTiO}_3, \text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{TiO}_2, 2\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 5\text{TiO}_2$ 를 이용한 경우에도 고주파 유전특성이 우수함을 볼 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. H.Ouchi and S.Kawashima, "Dielectric Ceramics for Microwave Application", Jpn. J. Phys., 24 (suppl. 24-2), pp.60-64, 1985.
2. W.Wersing, "Electronic Ceramics", Elsevier Applied Sci, pp.67-119, 1991.
3. K.Wakino, K.Minai and H.Tamura, "Microwave Characteristics (Zr,Sn)/TiO<sub>4</sub> and BaO-PbO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Dielectric Resonator", J. Am. Ceram. Soc., 67(4), pp.278 - 281, 1984.
4. 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," J. Am. Ceram. Soc. Bull, 66(9), pp.1405-1410, 1987.
5. J.Takahashi, K.Kageyama and T.Hayashi, "Dielectric Properties of Double-Oxide Ceramics in the System Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (Ln=La, Nd and Sm)." Jpn. J. Appl. Phys., 30(9B), pp.2354-2358, 1991.
6. D.Kolar, S.Gaberscek, Z.Stadler and D.Savorov, "High Stability Low Loss Dielectrics in the System BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Ferroelectrics, vol.27, pp.269-271, 1980.
7. M.Valant, D.Suvorov and D.Kolar, "Role of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in optimizing the dielectric properties of Ba<sub>4.5</sub>Nd<sub>9</sub>Ti<sub>18</sub>O<sub>54</sub> based microwave ceramics", J. Mater. Res., Vol.11, No.4, pp.928 - 931, 1996.
8. 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.
9. D.Kolar, S.Gaberscek, Z.Stadler and D.Savorov, "Synthesis and Crystal Chemistry of BaNd<sub>2</sub>Ti<sub>15</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.
10. T.Jaakola, J. MÖttönen, Uusimäki, A., Rautioaho, R. and Leppävuori, S., "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, pp.151-157, 1987.
11. A.Yamada, Y.Utsumi and H.Watarai, "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.2350-2356, 1991.
12. Handbook of Chemistry and Physics, 66th ed., p.F-164. CRC Press, Boca Raton, FL, 1985.
13. 윤중락, 이헌용, 김경용, "0.17(Ba<sub>0.53</sub>Pb<sub>0.47</sub>)-0.16Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.67TiO<sub>2</sub>계 세라믹스의 Mn첨가와 소결에 따른 마이크로파 유전특성", 전기학회논문지, Vol 56, No.5, pp.733-738, 1997.