

BaO-Pr₂O₃-TiO₂계 및 BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계 마이크로파 유전체의 합성 및 특성에 관한 연구

이용석 · 이재원 · 성학제* · 김준수** · 이병하

명지대학교 무기재료공학과

*한국자원연구소

** (주) 동서 세라믹사업부 부설연구소

(1997년 12월 22일 접수)

A Study of the Synthesis and the Properties on Microwave Dielectric Material of BaO-Pr₂O₃-TiO₂ and BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂ System

Yong-Seok Lee, Jae-Won Lee, Hak-Je Sung*, Joon-Soo Kim** and Byung-Ha Lee

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Myong Ji Univ.

*Korea Institute of Geology Mining & Materials.

**Institute of Ceramics, Dong Suh Company. Inc.

(Received December 22, 1997)

요 약

본 실험은 고유전율과 높은 Q값을 나타낸다고 알려져 있는 BaO-Ln₂O₃-TiO₂계 (Ln=Sm, Nd, Pr, La ...) 마이크로파 유전체에 관한 세 번째 실험으로서 BaO-Pr₂O₃-TiO₂계와 BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계를 합성하여 1220~1400°C의 온도구간에서 2시간동안 소결을 행한 후, 생성상의 변화과정 및 그에 따른 유전특성을 평가해 보았다. BaO-Pr₂O₃-TiO₂계와 BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계 모두에서 Pr₂Ti₂O₇과 (Nd,Pr)₂Ti₂O₇의 이차상을 거쳐 최종적으로 단일상의 BaPr₂Ti₅O₁₄와 Ba(Nd,Pr)₂Ti₅O₁₄의 상으로 생성됨을 확인할 수 있었다. 유전특성평가에서는 BaO-Pr₂O₃-TiO₂계 및 BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계 모두 가장 치밀화를 이루었던 1280~1310°C의 온도구간에서 유전상수는 105와 88로서 가장 높은 값을 나타내었고, 이 때의 Q값도 1900 이상으로서 가장 높은 값을 나타내었다. 그 이상의 온도 구간이 되면 급격한 입성장으로 인한 기공의 증가로 인해 유전특성이 감소함을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

This experiment is third study concerning BaO-Ln₂O₃-TiO₂ (Ln=Sm, Nd, Pr, La ...) system which is known to show a high dielectric constant and Q value in microwave dielectric materials. The process of crystallization and the microwave dielectric properties of the specimens sintered at 1220~1400°C for 2 hr was investigated in the BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂ as well as BaO-Pr₂O₃-TiO₂ system. The single phase BaPr₂Ti₅O₁₄ and Ba(Nd,Pr)₂Ti₅O₁₄ was finally formed from the Pr₂Ti₂O₇, (Nd,Pr)₂Ti₂O₇ as a secondary phase in the BaO-Pr₂O₃-TiO₂ and BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂ system, respectively. The dielectric constants of the specimens sintered at 1280~1310°C showed the maximum value as 105 (BaO-Pr₂O₃-TiO₂ system) and 88 (BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂ system), and the Q values of them showed higher value than 1800, which are due to the maximum density. However, the dielectric properties of the specimens sintered at higher temperature than 1310°C. were reduced due to the increases of pore which were resulted from the sudden grain growth.

Key words : Microwave Dielectric Materials, Dielectric Constant, Q value, BaO-Pr₂O₃-TiO₂ system, BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂ system

1. 서 론

오늘날 정보, 통신 분야는 세계를 하나로 묶는 매체로

서 중요한 역할을 하고 있다. 이러한 정보, 통신 분야의 발달은 각각의 device가 점점 소형화, 고성능화되어 가고 있기 때문이며, 이에 따라 사용주파수대도 차츰 고주

파대역으로 이동하고 있는 실정이다. 즉 일반 단파통신에서 MHz 대역의 통신을 거쳐 현재는 GHz 대역의 PCS와 같은 개인이동통신과 위성방송, 위성통신 등이 일상 생활에서의 통신의 위치를 차지해가고 있다.

현재 이러한 고주파 대역에서의 기기를 구성하는데 필요한 중요한 device로서 300 MHz~300 GHz대까지의 Micro파대에 사용가능한 유전체 재료가 있으며, 이러한 Micro파 유전체 재료의 개발은 유전체 공진기 Filter로써 널리 연구 개발되어지고 있는데, 이는 유전율이 큰 물질이 전자파를 집중시켜 전송하는 성질이 있기 때문이다.^{1,4)} 다시 말해, 이러한 유전체 Ceramics를 Micro파 유전체 Device에 응용함에 있어, 유전율이 높은 물질사이를 고 주파로 전송시키면 전파의 파장은 $1/\sqrt{\epsilon}$ 로 되기 때문에 공진기를 대폭적으로 소형화시킬 수 있으며, Micro파대에서 높은 Q값을 가지기 때문에 소자의 손실을 작게 하여 주파수의 선택성을 높인다는 점 등의 이점이 있다.

Micro파대에서의 유전체가 가져야 할 특성에는 유전율과 Q값이 높아야 하고 공진주파수의 온도계수가 0에 가까워야 한다는 점 등이 있는데, 이에 대한 연구가 활발히 행해져 오늘날 여러 조성에 의한 유전체 재료가 연구, 개발되고 있다. 그 중 Micro파대에서 사용 가능한 유전체 재료로서 가장 널리 알려져 있는 연구로는 1981년의 Kolar 등에 의한 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계에 대한 연구⁵⁾가 있으며, BaO:Nd₂O₃:TiO₂계에서는 mole비가 1:1:4와 1:1:5의 상이 존재하고 있으며, 그 중 1:1:5의 조성에서 양호한 특성값이 얻어지고 있다고 보고하고 있다. 이를 계기로 하여 BaO-Ln₂O₃-TiO₂ (Ln=Sm, Nd, Pr, La ...) 등의 연구가 활발히 행하여져 각종 Device의 소형화, 고성능화에 응용되어지고 있다.⁶⁻¹¹⁾

본 연구에서는 BaO-Ln₂O₃-TiO₂ (Ln=Sm, Nd, Pr, La ...)계 Micro파 유전체재료 합성 실험 중 BaO-Sm₂O₃-TiO₂계¹²⁾와 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계, BaO-(Sm,Nd)₂O₃-TiO₂계의 연구¹³⁾에 이어 Ln=Pr을 첨가하여 BaO-Pr₂O₃-TiO₂계 재료의 생성과정 및 그 유전특성을 연구하고, 좀 더 나은 유전특성을 지닌 Micro파 유전체 재료를 합성해 보자 Nd와 Pr를 50:50씩 첨가하는 BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계 재료를 합성하여 그에 따른 합성과정 및 유전특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 및 방법

출발원료로서는 99.9% 이상의 고순도의 BaCO₃, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃, TiO₂ powder를 사용하였다. BaO-Pr₂O₃-TiO₂계 실험에서도 본 연구실에서 행한 BaO-Ln₂O₃-TiO₂계 실험과 같은 방법으로서 Fig. 1에 보인 바와 같

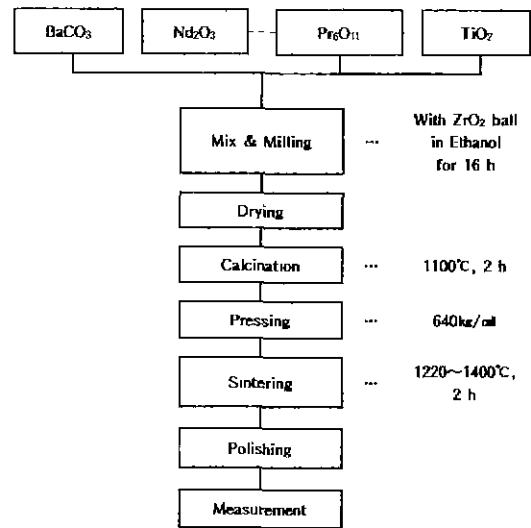


Fig. 1. Schematic diagram of experimental processing.

이 BaCO₃, Pr₆O₁₁ 및 TiO₂를 1:½:5 mole비로 정확히 칭량한 후, ZrO₂ ball을 사용하여 ethanol 중에서 16 h 동안 혼합, 분쇄를 행하였다. 여기에서 Pr₆O₁₁은 고온에서 3Pr₂O₃+O₂로 분해가 일어나므로 그 양을 ½로 정확히 칭량하여 사용하였다. BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계 실험에서는 BaCO₃:Pr₆O₁₁:Nd₂O₃:TiO₂의 비를 1:½×½:½:5 mole비가 되도록 칭량한 후 혼합, 분쇄를 행하였다. 그 후 합성된 powder를 100°C의 온도로 충분히 건조시켜 1100°C에서 2 h 동안 하소를 행하였다. 이와 같이 하소한 분말을 직경 25.4 mm의 mold를 사용하여 640 kg/cm²의 압력으로 disk형 시편을 제작하였다. 이렇게 제작된 시편을 300°C/h의 승온속도로써 1220~1400°C의 온도구간에서 30°C 간격으로 하여 2 h 동안 소결을 행한 후 자연냉각하였다.

2.2. 측정방법

TG-DTA 분석을 행하여 가열온도변화에 따른 상생성 변화과정과 중량변화를 관찰해 보았다. 본 분석에 있어 BaO-Pr₆O₁₁-TiO₂계 및 BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계의 혼합분말을 10.00 mg씩 채취하여 1400°C의 온도까지 승온시키면서 그 과정을 측정하였다. 또한, 두 조성 모두 900~1400°C까지의 온도구간에서 100°C 간격으로 2 h 동안 열처리한 후 X선회절분석기(DX-D1, Shimadzu)를 이용하여 생성상의 변화를 관찰하였고, 각 소결 온도에 따른 생성상의 변화 유무도 관찰하였다. 미세구조는 SEM(Jeol JSM-840)을 이용하여 관찰하였다.

유전특성 평가에는, Hakki & Coleman법¹⁴⁾을 이용하여 Hewlett-packard 8720C로서 유전율 및 Q값을 측정

하였으며, 공진주파수의 온도계수(τ)는 상온~90°C의 온도구간에서 5°C/min로 승온시키면서 10°C 간격으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TG-DTA 분석

Fig. 2(a)의 BaO-Pr₂O₃-TiO₂계의 TG-DTA 분석에서는, 급격한 반응은 보이지 않고 서서히 진행되어 약 600°C 부근에서 Barium Titanate계의 생성으로 인한 반응이 1100°C까지 천천히 진행되고 있음이 보여졌으며, 이 때의 TG 분석에서도 Barium Titanate의 합성과 분해에 의해 900°C까지의 온도범위에서 중량 감소를 나타내고 있다. 약 900°C 이상의 온도에서부터는 거의 중량 감소는 일어나지 않았다. Fig. 2(b)의 BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계 역시 비슷한 반응이 진행되고 있고, 이 때의 반응은 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계¹³⁾와 비슷한 경향을 나타내고 있다. DTA에서 약 600°C 이상의 온도에서부터 Barium Titanate계의 합성이 일어나기 시작해 서서히 반응이 일어나고 있고, TGA 분석에서는 약 400°C부터 900°C까지 급격한 중량감소를 나타내다가 그 이상의 온도 영역에서는 중량 감소를 보이지 않고 있다. 따라서, 이

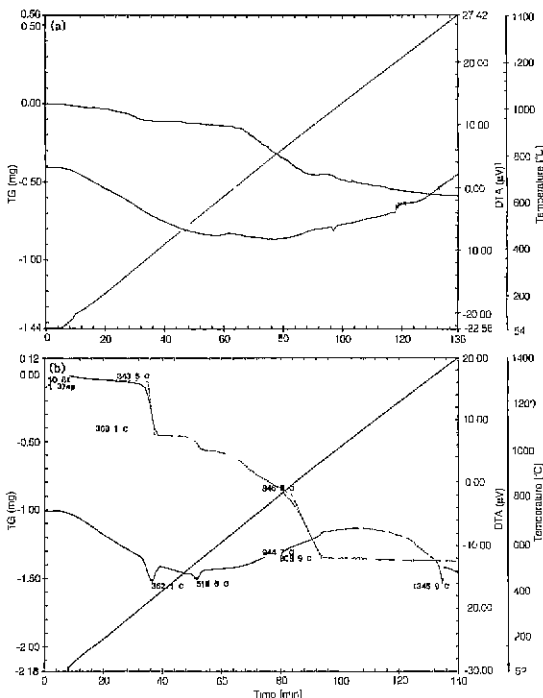


Fig. 2. TG-DTA curves of powder (a) BaO-Pr₂O₃-TiO₂ and (b) BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂.

혼합분체에서의 각각의 반응을 확인해보고자 다음으로 XRD로서 분석을 행하였다.

3.2. 생성상 관찰

BaO-Pr₂O₃-TiO₂계 및 BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계의 혼합분체를 900~1400°C의 온도구간에서 100°C 간격으로 2 h 동안 열처리한 후 XRD로서 분석을 행하고, 그 결과를 분석하여 각각의 열처리온도에서 각 존재물질이 나타내는 가장 높은 Intensity를 측정하여 Fig. 3(a)과 Fig. 3(b)에 각각 나타내었다.

Fig. 3(a)에서 BaO-Pr₂O₃-TiO₂계의 분석결과로 BaO-Sm₂O₃-TiO₂계¹²⁾ 및 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계와 BaO-(Sm, Nd)₂O₃-TiO₂계¹³⁾와는 달리 약 1100°C까지 출발원료인 Pr₆O₁₁이 존재하고 있음이 보여지고 있으나, 약 900°C 부근에서부터 Pr₆O₁₁와 TiO₂의 반응이 시작되어, 1000°C에서부터 그 이상의 온도로 상승함에 따라 이차상으로 생각되는 Pr₂Ti₂O₇, Ba₄Ti₁₃O₃₀와 BaTi₄O₉가 생성되다가 1100°C 이상의 온도에서는 점차 감소하여 그 결과

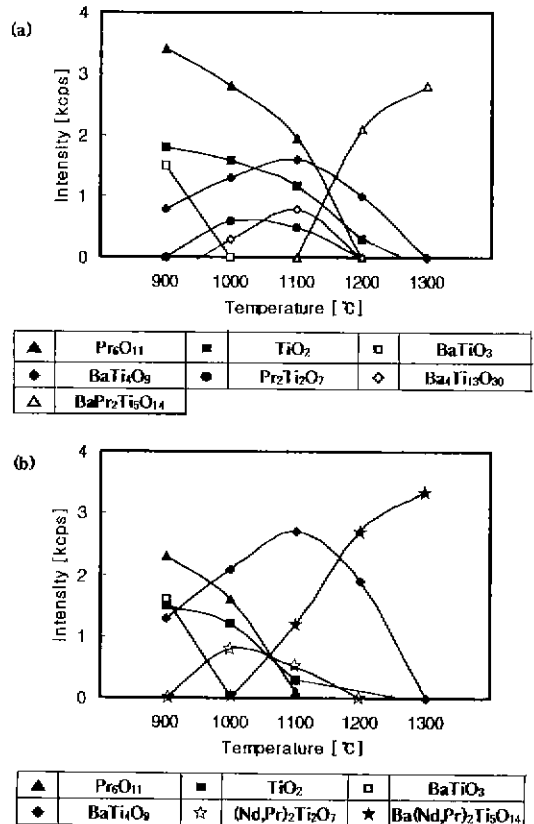
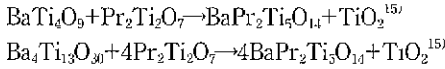


Fig. 3. Phase formation sequences of (a) BaO-Pr₂O₃-TiO₂ and (b) BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂ system.

BaPr₂Ti₅O₁₄가 생성되기 시작하여 1300°C 이상의 온도영역에서는 BaPr₂Ti₅O₁₄ 이외의 다른 상은 전혀 관찰되지 않았다. 따라서 본 합성에 있어서의 1100°C에서 1200°C에 걸친 반응은 아래와 같이 진행된다고 생각되어진다.



이러한 X선 회절 pattern은 Kolar⁵⁾ 및 Hukuda 등의 연구 결과¹⁵⁾와 잘 일치하고 있다.

Fig. 3(b)의 BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계에서는 900°C 열처리에서는 BaTiO₃와 BaTi₄O₉와 미반응 TiO₂가 존재하며 BaO-Pr₂O₃-TiO₂계와 마찬가지로 1100°C까지 출발원료인 Pr₆O₁₁는 1100°C까지 존재하고 있음이 보였다. 약 900°C 부근에서부터 Pr₆O₁₁과 Nd₂O₃, TiO₂의 반응이 시작되고 있음이 관찰되었으며, 1000°C 이상에서 (Nd,Pr)₂Ti₂O₇의 상이 생성되었다가 급격히 감소하면서 최종상인 Ba(Nd,Pr)₂Ti₅O₁₄의 상의 양이 증가하기 시작하여 1300°C의 열처리온도가 되면 최종적으로 Ba(Nd,Pr)₂Ti₅O₁₄의 상만이 존재하고 있으며 그 외의 상은 관찰되지 않았다.

다음으로 각 계의 시편을 1100°C에서 2 h 동안 열처리를 행한 후 1220~1400°C 온도 구간에서 각각 2 h 동안 다시 소결을 행한 시편 중 1310°C로 소결한 시편의 XRD 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. BaO-Pr₂O₃-TiO₂계에서는 이 계의 단일상으로 알려져 있는 Ba₆Pr₈Ti₁₈O₅₈, BaPr₂Ti₅O₁₀, BaPr₂Ti₄O₁₂상과 TiO₂의 혼제상이 아닌 최종상으로서 단일상의 BaPr₂Ti₅O₁₄의 상이 존재하고 있으며 이 결과는 Hukuda 등의 연구 결과¹⁵⁾와 일치하고 있

다. 또한 모든 소결온도에서 같은 BaPr₂Ti₅O₁₄의 상만으로 존재하고 있었다. 그리고, BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계에서는 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계¹³⁾와 BaO-Pr₂O₃-TiO₂계의 결과에서 보여진 바와 같이 단일상의 합성이 이루어지고 있음을 확인할 수 있었다.

3.3. 미세구조의 관찰

1220~1400°C까지의 온도구간에서 2 h 동안 소결한 시편의 밀도를 아르키메데스법에 의하여 측정하고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

밀도는 BaO-Pr₂O₃-TiO₂계에서는 1310°C에서 5.32로, BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계에서는 1280°C에서 5.65로서 가장 높은 값을 나타내고 있으며 그 이후의 소성 온도구간에서는 점점 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 앞의 BaO-Sm₂O₃-TiO₂계¹²⁾ 및 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계의 연구¹³⁾에서와 같은 경향으로서 소결에 의한 치밀화와 입자의 급격한 성장과의 관계에 의한 것으로 생각하여 SEM에 의해 미세구조를 관찰하였다.

Fig. 6의 BaO-Pr₂O₃-TiO₂계의 미세구조에서 관찰되는 바와 같이 가장 높은 밀도값을 나타내었던 1310°C의 측정치와는 달리 1280°C의 소성 시편에서 약 3~10 μm 입자들이 매우 균일하게 치밀화되어 있으며 SEM 사진에서 측정된 표면기공을 또한 0.5%로서 가장 낮은 값을 나타내고 있었다. 그 이후 소성온도가 높아짐에 따라 앞서의 연구에서와 같이 1340°C부터 급격한 주상형의 입 성장을 하여 1400°C의 소성시편에 있어서는 거의 25 μm 이상의 주상들이 균일하게 발달해 있음이 관찰되고

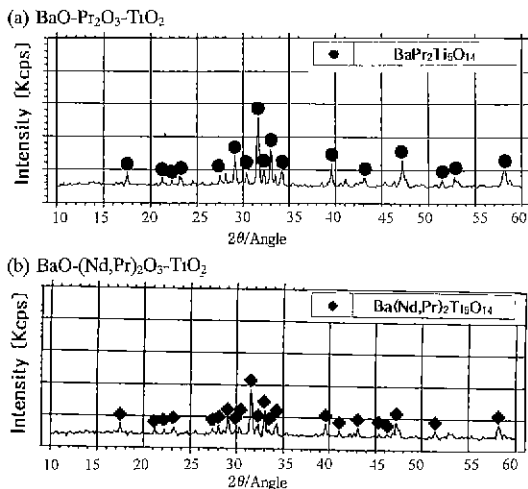


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the specimens (a) BaO-Pr₂O₃-TiO₂ and (b) BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂, sintered at 1310°C.

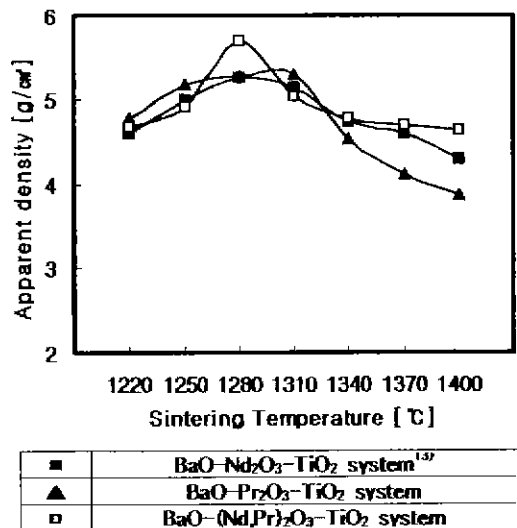


Fig. 5. The effect of sintering temperature on apparent density.

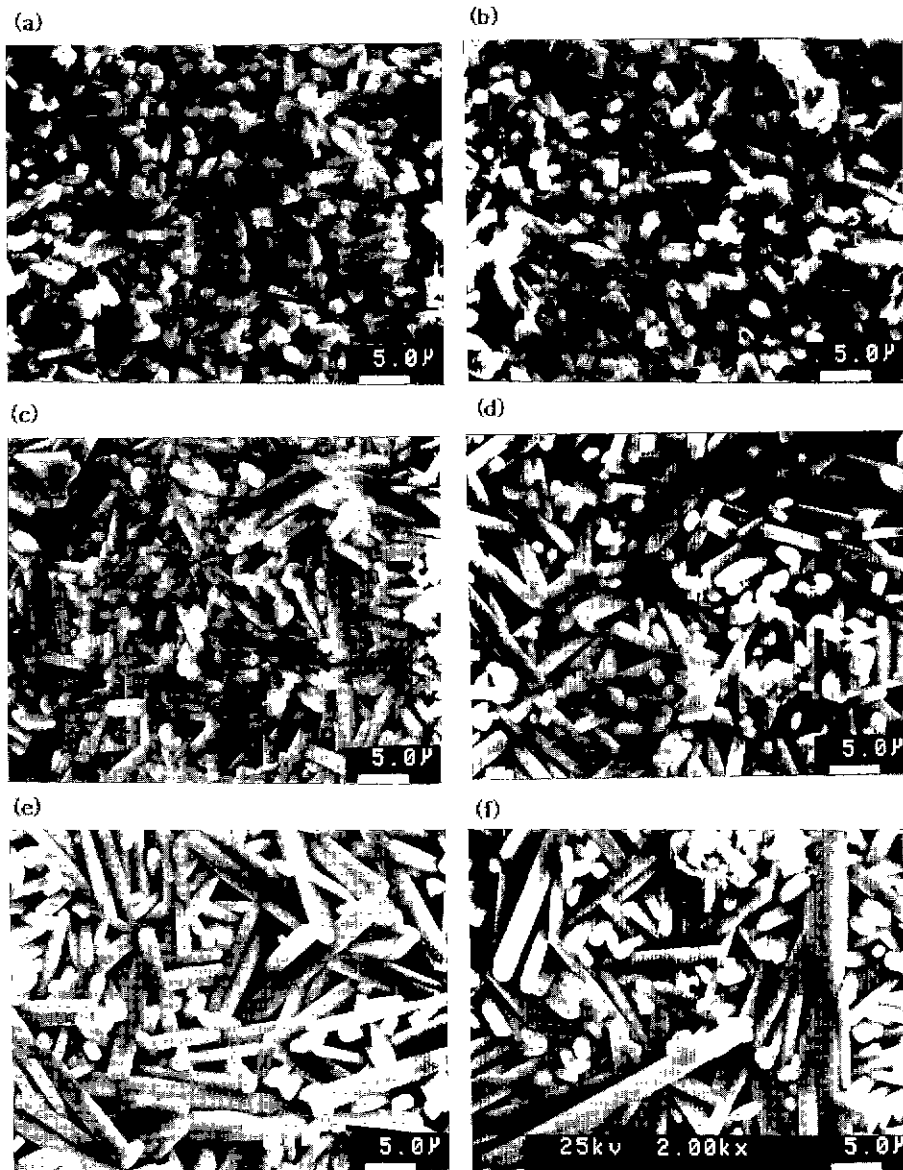


Fig. 6. SEM microphotographs of the BaO-Pr₂O₃-TiO₂ specimens, sintered at (a) 1250°C, (b) 1280°C, (c) 1310°C, (d) 1340°C, (e) 1370°C and (f) 1400°C.

있다. 이러한 현상은 소성온도의 증가에 따라 입자의 치밀화가 이루어진다는 일반적인 Ceramics 제품의 경향과는 달리 소성에 의한 치밀화가 이루어지는 속도보다도 입성장이 빠르게 일어남에 의해 입자와 입자 사이의 많은 pore들이 생성되게 되어 그에 따라 밀도가 감소했다고 생각된다. 이러한 결과는 표면기공율의 변화에서도 알 수 있었는데, 소성온도가 증가함에 따라 표면기공율은 상승하였으며, 실제 소성시편의 size 측정에서도 소성온도의 증가에 따라 size가 커지고 있음에 의해 입성장에

의한 밀도가 감소한다는 사실을 확인할 수 있었다.

또한, 이러한 경향은 Fig. 7에 보인 BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계 소성 시편의 SEM 분석에서도 같은 결과를 나타내고 있다. 즉, 1280°C의 소성온도까지 불규칙한 입자 배열을 보이고 있지만 치밀화를 이루고 있던 시편은, 이후 1310°C 이상의 온도에서부터는 주상의 급격한 성장이 관찰되며, 표면기공율 또한 같이 상승하고 있음을 관찰할 수 있었다.

이상의 미세구조 관찰에서 알 수 있듯이 BaO-Pr₂O₃-

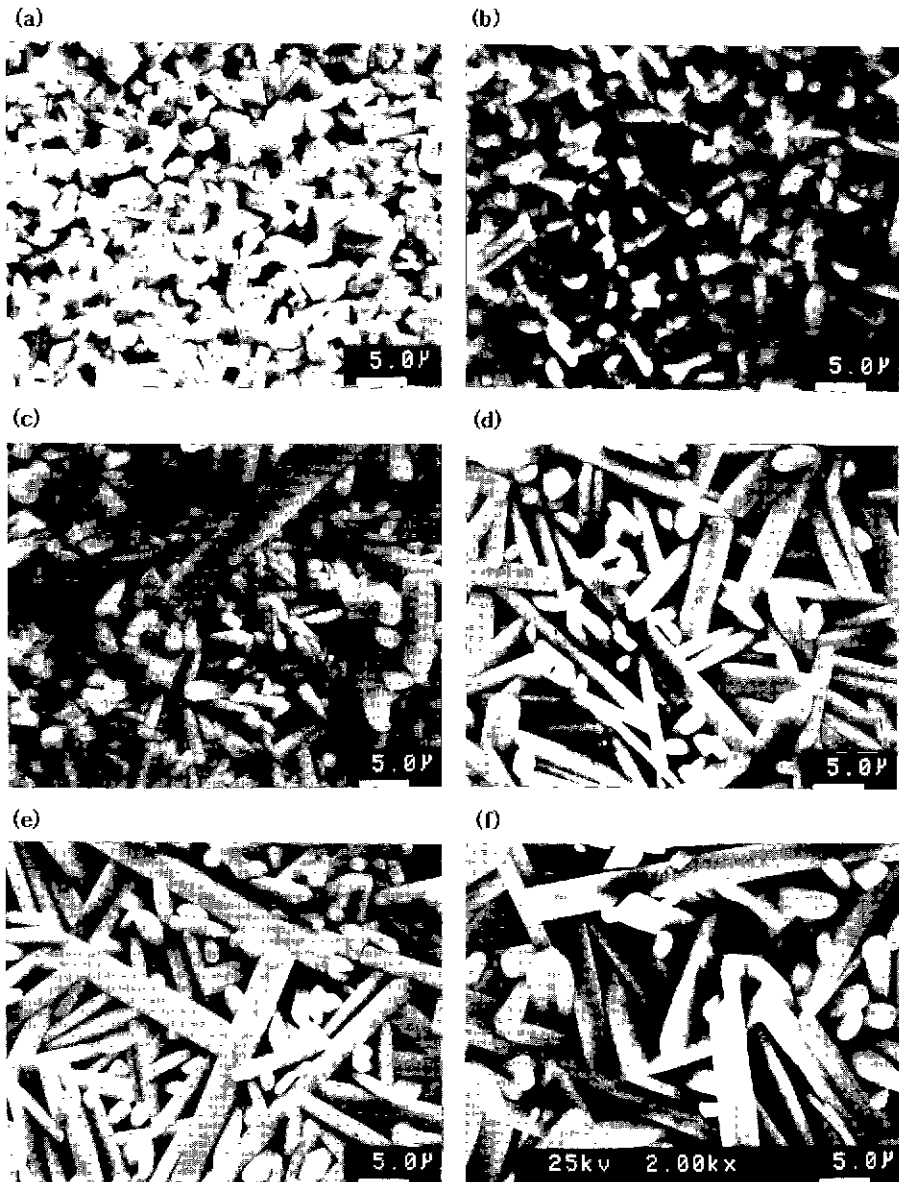


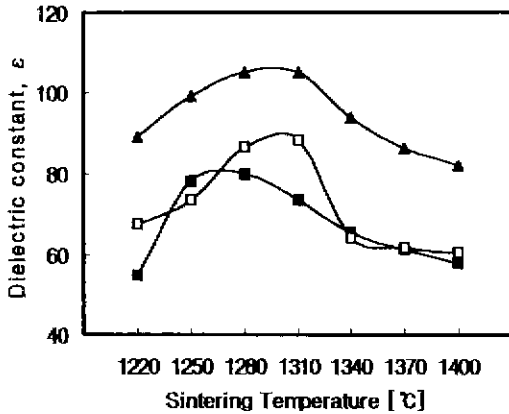
Fig. 7. SEM microphotographs of the $\text{BaO}-(\text{Nd,Pr})_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ specimens, sintered at (a) 1250°C, (b) 1280°C, (c) 1310°C, (d) 1340°C, (e) 1370°C and (f) 1400°C.

TiO_2 계와 $\text{BaO}-(\text{Nd,Pr})_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계는 $\text{BaO-Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계,¹²⁾ $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계 및 $\text{BaO}-(\text{Sm,Nd})_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계¹³⁾와 유사한 경향을 나타내고 있었다.

3.4. 유전특성평가

앞서 미세구조 관찰에서와 같이 치밀화와 급격한 성장에 따른 밀도의 변화는 마이크로파 유전특성에 영향을 미친다고 알려져 있어 그에 따른 유전특성에 관해

조사하여 $\text{BaO-Pr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계와 $\text{BaO}-(\text{Nd,Pr})_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계에 대해 각 온도별로 소성한 후 유전 특성을 Hakki & Coleman법¹⁴⁾에 의해 각각 측정하여 $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계¹³⁾의 유전 결과와 비교하여 Fig. 8와 Fig. 9에 유전을 및 $f_0 \cdot Q$ 값의 변화를 각각 나타내었다. $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계의 유전특성평가에서 1280°C, 80의 값으로 가장 높은 값을 나타내고 있었던 유전율은, Fig. 8에서 보는 바와 같이 $\text{BaO-Pr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계에서는 1310°C에서 105로 가장 높

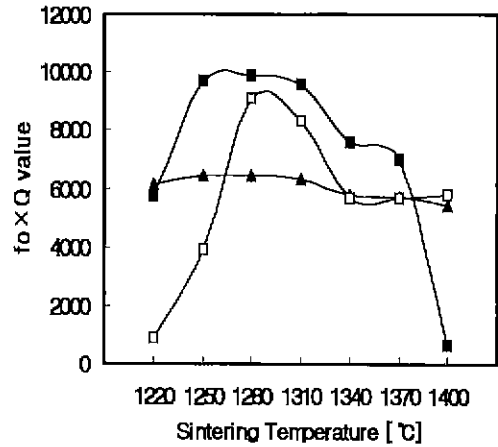


■	BaO-Nd ₂ O ₃ -TiO ₂ system ¹³⁾
▲	BaO-Pr ₂ O ₃ -TiO ₂ system
□	BaO-(Nd,Pr) ₂ O ₃ -TiO ₂ system

Fig. 8. Dielectric constants as a function of sintering temperature at 3 GHz.

은 값을 나타내고 있었으며, BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계에서는 1310°C에서 약 88로서 상당히 높은 값을 나타내고 있다. 이는 앞서 관찰한 미세구조에서 치밀화를 나타내었던 온도구역에서의 치밀화가 유전율에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 따라서 1280~1310°C사이의 온도구간에서의 조절에 의해 가장 치밀화된, 고유전율을 가지는 시편의 제조가 가능하다고 생각된다. 그 후의 소성온도에서의 유전율은 점차 감소하는 경향을 나타내는데 이는 급격한 입성장으로 인해 pore들이 상당히 발생함에 의한 밀도의 저하함과 관련이 있다고 사료된다. 또한, 한 이유로서 이렇게 생성된 pore들이 (+) Charge를 잡는 trap 역할을 하여 (-) Charge를 띤 전자들은 그로 인해 pore 주위에만 존재하게 되어 유전율이 감소하였다고 보여진다. 한편으로 출발원료로 사용된 희토류 원소의 이온 반경이 비슷하고, 통상 +3가의 원자가를 가지는 등 화학적 성질이 매우 비슷하므로 이러한 유전율의 차이는 치밀화뿐만 아니라 격자 Size의 다름에 기인한다는 보고¹⁵⁾도 있으므로 이러한 부분에 있어서의 연구를 행할 예정이다.

Fig. 9에서는 각 소성 시편의 공진주파수와 Q값의 곱을 나타내었다. 본 연구에서는 BaO-Pr₂O₃-TiO₂계와 BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계 모두 1310°C 소성시편에서 1,909와 2,223으로서 높은 Q값을 보이고 있으며, 이때의 $f_0 \cdot Q$ 값도 6354와 8347로 높은 값을 나타내고 있다. 이러한 유전손실도 결정구조의 치밀화에 관계되어 있다. 다시 말해, 동축형공진기의 예를 들어보면 일반적으로 세라믹스의 Q값은 소성온도와 함께 서서히 증가하지만, 동축 Q는 역으로 감소하는 경향을 보인다.



■	BaO-Nd ₂ O ₃ -TiO ₂ system ¹³⁾
▲	BaO-Pr ₂ O ₃ -TiO ₂ system
□	BaO-(Nd,Pr) ₂ O ₃ -TiO ₂ system

Fig. 9. $f_0 \cdot Q$ values as a function of sintering temperature at 3 GHz.

이는 미세구조관찰에서 보인 바와 같이 소성온도가 증가함에 따라 주상의 결정이 급격히 증가하고, 세라믹스의 표면거칠기의 증가함에 기인한다. 이렇듯 표면의 거칠기가 증가하기 때문에 Ag전극과 세라믹스 표면에서의 전기저항이 증대하여 Q값이 감소하는 것이라 생각되어진다.

그 외의 유전 특성 결과로서 각 소성시편에 있어서 공진주파수는 모두 가장 치밀화를 나타내었던 1310°C 시편에서 약 3 GHz대에서 가장 낮은 값을 보이고 있으며, 소성온도의 증가에 따라 다시 고주파대역으로 이동하는 경향도 확인되었다.

본 연구에서의 유전특성을 종합적으로 살펴 볼 때, BaO-Nd₂O₃-TiO₂계와 마찬가지로 BaO-Pr₂O₃-TiO₂계와 BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계에서도 소성에 의한 치밀화가 잘 이루어져 밀도가 높을수록 공진주파수는 낮았으며, 높은 유전율 및 Q값을 나타내었다. 그 이상의 소성온도로 이동할수록 점차 입성장에 의한 pore 생성이 증가하여 그에 따라 유전율과 Q값이 감소하는 경향을 보이고 있다. 따라서, 동축형공진기로서 이용할 경우에는 표면상태를 잘 제어하여 치밀화시키는 것이 필요하다.

Table 1은 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계와 본 연구의 BaO-Pr₂O₃-TiO₂계 및 BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계에서 가장 높은 유전특성값을 나타내었던 1280°C, 1310°C에서 2 h 동안 소성한 시편의 결과를 비교하여 나타내었다.

이 Data에서 알 수 있듯이 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계¹³⁾뿐만 아니라 BaO-Pr₂O₃-TiO₂계와 BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계에서도 상당히 높은 유전특성값을 나타내고 있어, 고유전율 마이크로파유전체재료로의 개발 및 활용이 기대되어진다.

Table 1. Microwave Dielectric Properties of BaO-Nd₂O₃-TiO₂, BaO-Pr₂O₃-TiO₂ and BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂ System

	Sintering Temp.	ϵ	f_n [GHz]	Q	$f_n \cdot Q$	τ_f [ppm/°C]
BaO-Nd ₂ O ₃ -TiO ₂ (1:1:5)	1280°C	80	3.608	2,733	9,862	15
BaO-Pr ₂ O ₃ -TiO ₂ (1:1:5)	1310°C	105	3.328	1,909	6,353	72
BaO-(Nd,Pr) ₂ O ₃ -TiO ₂ (1:($\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$):5)	1310°C	88	3.755	2,223	8,347	56

4. 결 론

1. BaO-Pr₂O₃-TiO₂계의 경우, 제 2차상인 Pr₂Ti₂O₇과 BaTiO₃의 상을 경유하여 약 1200°C부터 단일상의 BaPr₂Ti₅O₁₄의 X선 회절 pattern을 보이고 있었으며 그 외의 다른 상은 보이지 않았다. 또한, BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계의 경우에 있어서는 최종상이 BaO-(Nd,Pr)₂O₃-TiO₂계 화합물로서 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계의 연구에서와 같이 단일상의 합성됨을 확인할 수 있었다.

2. 본 연구에서의 유전특성평가에서는 두 조성 모두 소결밀도가 높게 나타난 1310°C의 소성시편이 가장 높은 유전율과 Q값을 나타내고 있었다. 그 이상의 소성은 도로 승온하게 되면 급격한 입성장에 의한 pore의 발생으로 인한 특성저하가 현저하게 나타났다. 따라서 소결 온도를 적절히하여 치밀화를 이루는 것이 높은 유전특성값을 나타내는데 필수 조건으로 생각된다.

REFERENCES

1. S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda and H. Ouchi, "Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Low Dielectric Loss at the Microwave Frequency," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6), 421-423 (1983).
2. S. Nomura, K. Toyama and K. Kaneda, "Effect of Mn-doping on the Dielectric Properties of Ba₂Ti₉O₂₀ Ceramics at Microwave Frequency," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**(7), 1125-1128 (1983).
3. S. G. Mhaisakar, D. W. Readey and S. A. Akbar, "Microwave Dielectric Properties of Doped BaTi₄O₉," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1894-1898 (1991)
4. T. Jaakola, J. Mottonen, A. Uusimaki, R. Rautioaho and S. Leppavuori, "Preparation of Nd-doped Ba₂Ti₉O₂₀ Ceramics for use in Microwave Applications," *Ceram. Int.*, **13**, 151-157 (1987).
5. D. Kolar, S. Gabrsek and B. Volavsek, "Synthesis and Crystal Chemistry of BaNd₂Ti₅O₁₆, BaNd₂Ti₅O₁₄ and Nd₂Ti₉O₂₀," *J. Solid State Chem.*, **38**, 158-164 (1981).
6. K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "Microwave Characteristics of (Zn,Sn)TiO₂ and BaO-PbO-Nd₂O₃ Dielectric Resonators," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), 278-281 (1984).
7. S. Nishigaki, H. Kato, S. Yano and R. Kamimura, "Microwave Dielectric Properties of (Ba,Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(9), 1405-1410 (1987).
8. A. Yamada, Y. Utsuni and H. Watari, "The Effect of Mn Addition on Dielectric Properties and Microstructure of BaO-Nd₂O₃-TiO₂ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2350-2353 (1991).
9. J. Takahashi and T. Ikegami, "Occurrence of Dielectric 1:1:4 Compound in the Ternary System BaO-Ln₂O₃-TiO₂ (Ln=La, Nd, Sm): II. Reexamination of Formation of Isostructural Ternary Compounds in Identical Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1873-1879 (1991).
10. O. Seita, "Ceramic Society of Japan, Abstract of Fall Symposium," Yokohama, 2-11, 2-51 (1991).
11. H. Ohsato, S. Nishigaki and T. Okuda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(9B) (1992).
12. 이용석, 김준수, 이병하, "BaO-Sm₂O₃-TiO₂계 마이크로파 유전체의 합성 및 그 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회지, **10**(3), 274-283 (1997).
13. 이용석, 김준수, 이병하, "BaO-Nd₂O₃-TiO₂계 및 BaO-(Sm,Nd)₂O₃-TiO₂계 마이크로파 유전체의 합성 및 그 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회지, **10**(9), 813-823 (1997).
14. 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**, 402-410 (1960).
15. H. Kenichi, "The Microwave Dielectric Properties of BaO-TiO₂-Rare Oxide System," *Electronic Ceramics*, **93**(3), 18-23 (1993)
16. W. E. Courtney, "Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability," *IEEE Tran. Microwave Theory Tech.*, **MTT-18**, 476-485 (1970).
17. O. Sho, "Ceramic Engineering for Dielectronics," Kakukensha, Ltd., Japan (1992).
18. 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 67-69 (1991).
19. C. R. Barrett, W. D. Nix and A. S. Tetelman, "The Principle of Engineering Materials", *Prentice Hall*, 418-423 (1973).