

Nd₂O₃ 첨가가 0.3CaTiO₃-0.7(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성에 미치는 영향

김범수[†] · 박일환 · 윤상옥* · 김경용** · 김병호

고려대학교 재료공학과

*강릉대학교 세라믹공학과

**한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터

(2001년 5월 28일 접수; 2001년 12월 12일 승인)

Influence of Nd₂O₃ Addition to 0.3CaTiO₃-0.7(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃ on their Microwave Dielectric Properties

Beom Soo Kim[†], Il Hwan Park, Sang Ok Yoon*, Kyoung Yong Kim** and Byoung Ho Kim

Division of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Kangnung University, Kangnung 210-702, Korea

**Materials Science and Technology Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received May 28, 2001; Accepted December 12, 2001)

초 록

유전율(ϵ_r) 126, $Q \cdot f_0$ (GHz)값은 2240, 공진주파수의 온도계수(τ_f) + 68 ppm/°C의 특성을 갖는 0.3CaTiO₃-0.7(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃에 Nd₂O₃를 첨가하였을 때의 마이크로파 유전특성의 변화에 대해 고찰하였다. 유전율(ϵ_r)은 5 wt% Nd₂O₃ 첨가시 131로 가장 높은 값을 나타내었으며, 이후 첨가량이 증가함에 따라 유전율은 감소함을 보였다. $Q \cdot f_0$ (GHz)값은 9 wt% Nd₂O₃ 첨가시까지 입계의 치밀화 등에 의해 3533까지 증가하다가 이후 18 wt% Nd₂O₃ 첨가시까지는 비정상적 입계성장의 영향으로 감소함을 보이고, 25 wt% 이상 첨가시에는 제2상인 Nd₂Ti₂O₇상의 영향으로 다시 증가함을 보였다. 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 Nd₂O₃ 첨가에 따라 최초의 +68 ppm/°C에서 30 wt% Nd₂O₃ 첨가시 -46 ppm/°C까지 변화함을 알 수 있었다. 0.3CaTiO₃-0.7(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃에 Nd₂O₃를 9 wt% 첨가하여 1425°C에서 3시간동안 소결한 시편에서 유전율(ϵ_r)은 108, $Q \cdot f_0$ (GHz) 값은 3533, 공진주파수의 온도계수(τ_f)가 +6 ppm/°C인 우수한 마이크로파 유전특성을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

The effects of Nd₂O₃ addition to 0.3CaTiO₃-0.7(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃ ceramics with ϵ_r of 126, $Q \cdot f_0$ (GHz) of 2240 and of 68 ppm/°C on their microwave properties were investigated. For the addition of 5 wt% Nd₂O₃, the dielectric constant (ϵ_r) showed maximum value of 131, then decreased with the further addition of Nd₂O₃. The $Q \cdot f_0$ (GHz) value was still increased to 3533 with 9 wt% Nd₂O₃ addition, it is influenced by densification of grain boundary. With more addition of Nd₂O₃ up to 18 wt%, the abnormal grain growth have influence on the decreasing of $Q \cdot f_0$ (GHz) value. But with the further addition of Nd₂O₃ over 25 wt%, the $Q \cdot f_0$ (GHz) value was again increased by the effect of the second phase (Nd₂Ti₂O₇) forming. The temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) was decreased from +68 ppm/°C with the addition of Nd₂O₃, reached 0 ppm/°C at 12 wt% addition, and became negative with the further addition of Nd₂O₃. The optimum microwave dielectric properties were obtained for 0.3CaTiO₃-0.7(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃ with 9 wt% Nd₂O₃ sintered at 1425°C for 3 hrs. The dielectric constant (ϵ_r), the $Q \cdot f_0$ (GHz) value, and the temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) were 108, 3533, and +6 ppm/°C, respectively.

Key words : CaTiO₃-(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃ ceramic, Nd₂O₃, Microwave, Dielectric properties

1. 서 론

정보화시대에 있어서 마이크로파 통신기기의 역할이 한층 중요해지고 있다. 마이크로파는 파장이 300 MHz 이하에서 300 GHz의 전자기파를 가리키는 것이다. 마이크로파를 이

용한 기기가 점점 활성화되어 이를 이동통신, 위성통신 및 위성방송 등이 실용화됨에 따라 그 사업적 중요성이 인식되기 시작하였으며, 최근 들어 이러한 뉴미디어의 실용적 이용을 위한 resonator, band pass(stop) filter, duplexer, Microwave Integrate Circuit(MIC)와 같은 고주파 유전체 재료의 적용이 증가하고 있다.^{1,2)} 마이크로파 유전체는 외부에서 전자기파가 입사되었을 때 자신의 유전율과 크기, 형상에 따

[†]Corresponding author : bs7289@hanmail.net

라 특정주파수의 전자파와만 공진하는 성질을 나타내므로 주로 공진기(resonator)로의 역할을 하게 되나, 두께와 유전율에 따라 전자기파를 저장하거나 방사하는 특성을 갖고 있기 때문에 회로용 기판이나 평판안테나에도 사용된다. 특히 마이크로파 기기들의 소형화, 경량화에 대한 요구와 MIC의 발달로 마이크로파 소자의 소형화가 활발히 진행되고 있으나, 회로 내 공진소자 및 필터는 분포정수 회로로서 소자의 크기가 그 공진주파수의 파장 f_0 에 해당하는 λ_0 의 1/2에서 최소 1/4은 되어야 하므로 소형화에 한계가 있다. 그러나 어떤 매질에서는 전자기파의 파장 λ_0 는 $\lambda_0 = 1/\sqrt{\epsilon_r}$ 로 매질이 가지는 유전상수의 자승근에 반비례하여 짧아지는 관계를 가지므로 마이크로파대역에서 높은 유전상수와 낮은 유전손실, 안정된 온도계수를 가지는 유전체 재료를 공진소자 및 필터의 제작에 사용함으로써 마이크로파 기기를 소형화, 경량화하는 것이 가능하게 되었다.

마이크로파 유전체 재료에 요구되는 성질은 다음과 같다. : 1) 마이크로파 소자의 크기는 $1/\sqrt{\epsilon_r}$ 에 비례하므로 유전상수가 커야 하고, 2) 공진주파수가 안정화되려면 유전손실이 작아야 하므로 품질계수 $Q(=1/\tan\delta)$ 도 커야 하며, 3) 공진주파수가 안정화되고 공진회로의 온도보상이 용이하려면 온도계수 τ_f 가 0에 가까워야 한다. 이러한 요구조건 중 유전율과 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 재료의 조성에 의하여 결정되며 Q 값은 기공율, 결정립의 크기, 불순물, 입계 석출물 등 그 제조과정에 크게 영향을 받으므로 우수한 유전특성을 가지는 유전체 재료를 제조하기 위해서는 유전특성에 관한 체계적인 연구와 제조공정의 최적화가 요구된다.

지금까지 연구된 고유전율 조성은 다음과 같다.³⁾ 1) TiO₂ (rutile): 유전율(100이상)과 $Q \cdot f_0$ (GHz)값(약 30,000)은 응용에 문제가 없지만 공진주파수의 온도계수가 약 350 ppm/°C로 너무 크기 때문에 실제부품에 사용되지는 못하였다. 2) BaO-Re₂O₃-TiO₂(Re=Nd, Sm 등의 희토류 원소): 현재까지 가장 널리 사용되는 조성으로 Ba의 일부를 Pb로 치환한 (Ba,Pb)O-Nd₂O₃-TiO₂ 조성이 주로 사용되며 공진주파수의 온도계수(τ_f)가 0 ppm/°C인 조성은 유전율 90, $Q \cdot f_0$ (GHz)=5000의 특성을 나타낸다. 3) (Pb,Ca)(Fe_{1/3}Nb_{2/3})O₃: 이 조성은 강유전체인 Pb(Fe_{1/3}Nb_{2/3})O₃과 반강유전체 Ca(Fe_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 고용체이다. 45 mol% PFN 조성에 대해 보고된 유전특성은 유전율 91, $Q \cdot f_0$ (GHz)=5000, $\tau_f = 2$ ppm/°C이다.

본 연구에서는 유전율 170, $Q \cdot f_0$ (GHz)=6000, $\tau_f = +744$ ppm/°C의 특성을 나타내는 CaTiO₃^{4,5)}(이하 CT)와 유전율 75, $Q \cdot f_0$ (GHz)=2000, $\tau_f = -274$ ppm/°C의 특성을 갖는 (Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃(이하 LNT)의 조성⁶⁾을 혼합한 조성(Fig. 1)에서, XCT-(1-X)LNT 조성에서 120에 가까운 유전율과 $Q \cdot f_0$ (GHz) = 1500 정도를 나타내고 있으나, 공진주파수의 온도계수가 +68 ppm/°C로 높은 양의 값을 갖는 X=0.3인 조성에 Nd₂O₃를 첨가하였을 때 나타나는 유전특성의 변화를 살펴보고자 한다.

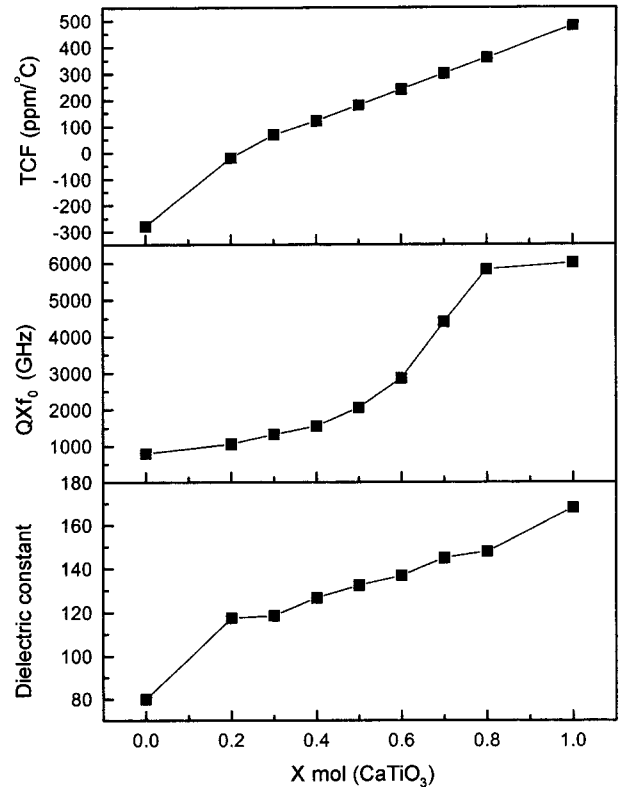


Fig. 1. Dielectric properties of (1-X)CaTiO₃-X(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃.

2. 실험방법

CaTiO₃는 순도 99.9%의 CaCO₃, TiO₂를 1:1의 mol 비로 정확히 칭량하고, (Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃는 순도 99.9%의 Li₂CO₃, Nd₂O₅, TiO₂를 1:1:2의 mol 비로 정확히 칭량하여 각각의 조성을 에탄올, 지르코니아 불과 함께 플라스틱 통에 넣은 후 24시간동안 혼합하였다. 혼합물을 건조기에서 100~120°C에서 건조한 후 CaTiO₃는 1200°C에서 2시간, (Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃는 1100°C에서 2시간동안 각각 하소하였다. 하소된 분말은 다시 CaTiO₃: (Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃을 0.3:0.7의 mol비로, 첨가물은 각각의 무게비에 따라 칭량하여 에탄올, PVA(Polyvinyl Alcohol), 지르코니아 불과 함께 플라스틱 통에 넣은 후 24시간동안 혼합 및 분쇄 후, 다시 100~120°C 건조기에서 건조한 후 325 mesh 체로 체가름한 후 직경 10 mm의 금속 mold를 사용하여 800 kg/cm²의 압력을 가하여 높이/지름의 비가 약 0.45가 되도록 원주형으로 성형하였다. 성형된 시편들의 소결조건은 1375, 1400, 1425°C, 1450°C로 대기중에서 3시간동안 소결하였으며 승온속도는 5°C/min, 냉각은 노냉으로 하였다.

소결한 시편의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였고, X-선 회절분석을 통하여 결정상을 조사하였으며, Nd₂O₃ 첨가량에 따른 미세구조 상의 변화와 형성된 상을 관찰하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscopy, LE

O420, UK)을 이용하여 관찰하였다. 또한 소결시편의 입계 크기에 따른 조성비를 살펴보기 위하여 WDS(Wave Dispersive X-ray Spectrometry, JEOL, JXA-8600) 분석을 하였으며, 2차상에 대해서도 WDS 분석을 하였다. 유전특성을 측정하기 위하여 SiC 연마지(#2000)을 이용하여 최종 연마한 후, 네트워크 분석기(Network analyzer, HP8720C)와 연결된 측정용 지그(Jig)에서 TE₀₁₁ 모드에서 평행 평판 방법(Hakki-Colemann method^{7,8)})을 이용하여 유전율, Q · f₀를 측정하였다. 온도계수는 Cavity법⁸⁾을 이용하여 -25~85°C 온도 범위에서 공진주파수를 측정하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X-선 회절 분석

0.3CT-0.7LNT 조성에 Nd₂O₃를 0~30 wt%까지 첨가하여 1400°C에서 3시간동안 소결한 시편의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

이상적인 ABO₃ 페로브스카이트 구조는 BO₃ 팔면체가 모서리 연결을 이루고 있고 이들 사이의 빈 공간을 A 이온이 채우는 입방체 구조를 이루어 단위정을 형성한다. Superstructure는 페로브스카이트 구조에서 A자리에 Li, Nd가 규칙적으로 들어가서 c-축을 따라 배열되는 확장된 단위포를 갖는 것을 말한다.⁹⁾ 0.3CT-0.7LNT 조성에서는 약 12°와 38° 부근에서 미세하게 Superstructure가 보여지고 있다.

25 wt% 첨가시 부터는 약 28°와 30° 부근에 Nd₂Ti₂O₇의 주 회절값이 나타나고 있는데 이는 Nd₂Ti₂O₇상이 제2상의 형태로 존재함을 나타내고 있다. 또한 41°와 59°의 peak가 결합되어 하나의 상으로 나타나고 있는데 이는 Nd₂O₃ 첨가량이 고용되어지다가 고용한계에 이르러 완전한 Nd₂Ti₂O₇상을 형성하면서 하나의 상을 보이다가 Nd₂O₃ 30 wt% 첨가시에는 다시 갈라진 상으로 나타나고 있음을 알 수 있다.

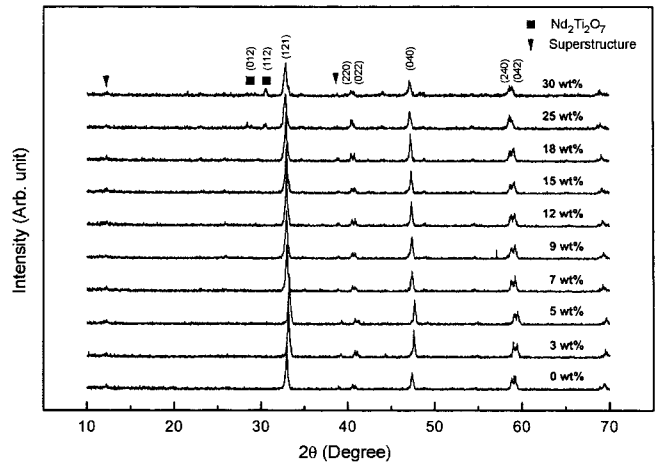


Fig. 2. XRD pattern changes of Nd₂O₃ addition at 0.3CaTiO₃-0.7(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃ sintered at 1400°C/3 hr.

3.2. 미세구조의 분석

Fig. 3에 0.3CT-0.7LNT에 0~30 wt%까지 Nd₂O₃를 첨가하였을 때의 SEM 사진을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 5 wt% Nd₂O₃ 첨가시까지는 앞서 설명한 것과 같이 Li의 빈자리를 보상하면서 치밀화가 이루어지지만 7 wt% 첨가시에는 다시 약간의 기공이 생성됨을 알 수 있고, 이후 9 wt% 부터는 비정상적인 입계성장이 일어나다가 25 wt% 첨가시 Nd₂Ti₂O₇가 제2상으로 형성되기 시작하고, 30 wt% 첨가시에는 완전한 Nd₂Ti₂O₇상이 형성됨을 나타내고 있다. 이는 앞서 X-선 회절분석에서 언급한 바와 같이 Nd₂O₃ 첨가가 0.3CT-0.7LNT 조성에 고용되어지면서 Li의 빈자리를 보상하는 작용을 통하여 입계의 치밀화를 이루어 5 wt% 첨가시 완전한 치밀화가 이루어지나 7 wt% 이상 첨가시 부터는 입계 주변에 완전 고용되지 못하고 작은 입계의 형태로 작용하면서 입계의 비정상적인 성장을 유발하여 9 wt%~18 wt% 첨가까지는 비정상적인 입계성장이 증가되고 있음을 알 수 있다. 비정상 입계성장은 몇 개의 큰 입계 주위의

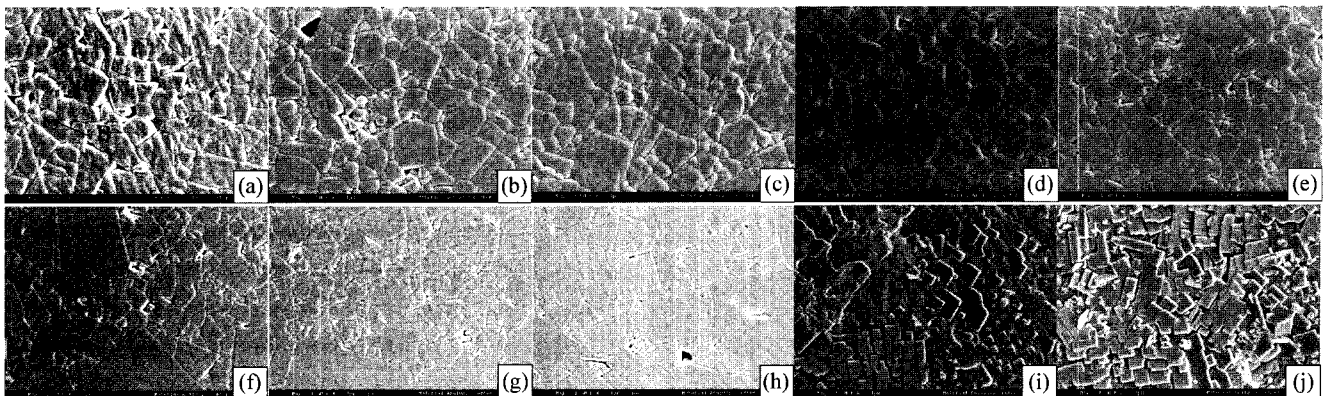


Fig. 3. SEM photographs of 0.3CaTiO₃-0.7(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃-Xwt% Nd₂O₃ as a function of X sintered 1400°C/3 hr. (a) 0 wt% (b) 3 wt% (c) 5 wt% (d) 7 wt% (e) 9 wt% (f) 12 wt% (g) 15 wt% (h) 18 wt% (i) 25 wt% (j) 30 wt%.

작은 입계들을 흡수하면서 더욱 크게 자라서 입계분포가 2 중 분포로 되는 것을 말한다. 실제로 주위의 작은 입계 크기는 비정상 입계들이 크게 성장하는 동안 크게 증가하지 않는다. 단상계나 2차 석출물상을 포함하는 2상계에서 불순물의 분포가 불균일 하거나, 2차 석출상의 분포가 불균일할 때 비정상 입계성장이 일어날 수 있다. 실제로 정상 입계성장이 석출물에 의하여 억제되는 경우에 비정상 입계성장이 자주 관찰된다.¹⁰⁾

실제로 비정상 입계성장이 관찰되는 예를 구분해 보면; 1) 계면에너지의 이방성이 큰 경우, 2) 불균일한 액상분포, 3) 불균일한 치밀화, 4) 시료에 포함된 미량의 불순물, 5) 불균일한 압력분포 등으로 나타낼 수 있다. 이 실험에서는 Li의 빈자리에 따른 불균일한 치밀화의 영향이 크다고 생각되어진다.

Fig. 4는 0.3CT-0.7LNT-15 wt% Nd₂O₃의 온도변화에 따른 SEM 사진이며, 사진에서 볼 수 있듯이 1375°C에서 1450°C로 온도가 증가할수록 입계의 성장이 나타남을 알 수 있다. 이는 유전특성변화의 $Q \cdot f_0(\text{GHz})$ 의 변화에서 알 수 있듯이 비정상적인 입계성장의 영향이 나타남을 알 수 있다. 소결온도가 증가함에 따라 작은 입계들이 큰 입계로 흡수되어지면서 입계성장과 구조의 규칙성이 증대되어졌다. 일반적으로 ABO₃ 복합페로브스카이트 구조에서 A자리에 두 가지 이상의 원자가 치환된 품질계수 값은 구조의 규칙성에 의해 매우 큰 영향을 받는다고 알려져 있으며,¹¹⁾ Table 1에

Table 1. Compositions as a Function of X in 0.3CaTiO₃-0.7(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃-X wt% Nd₂O₃ Sintered at 1400°C/3 hr

Element	X=0		X=7	
	A phase atom %	B phase atom %	C phase atom %	D phase atom %
Ca	18.042	18.410	16.900	16.264
Ti	58.279	58.330	58.383	59.089
Nd	23.678	23.255	24.717	24.646

Element	X=12		X=25	
	E phase atom %	F phase atom %	G phase atom %	H phase atom %
Ca	16.328	16.045	18.515	3.570
Ti	56.741	57.128	49.092	51.127
Nd	26.931	26.827	32.393	45.303

WDS 분석결과를 나타내었다.

Nd₂O₃를 첨가하지 않은 경우(A, B)와 7 wt% 첨가(C, D), 비정상적인 입계성장이 일어나는 12 wt% 첨가(E, F)와 제 2상이 나타나기 시작하는 25 wt% 첨가(G, H)에 대한 결과를 나타내었는데 입계의 크기에 따른 분석에서 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 Nd의 미세한 양적인 변화는 나타나지만 입계의 크기에 따른 큰 변화는 보이지 않으며, 25 wt% 첨가시

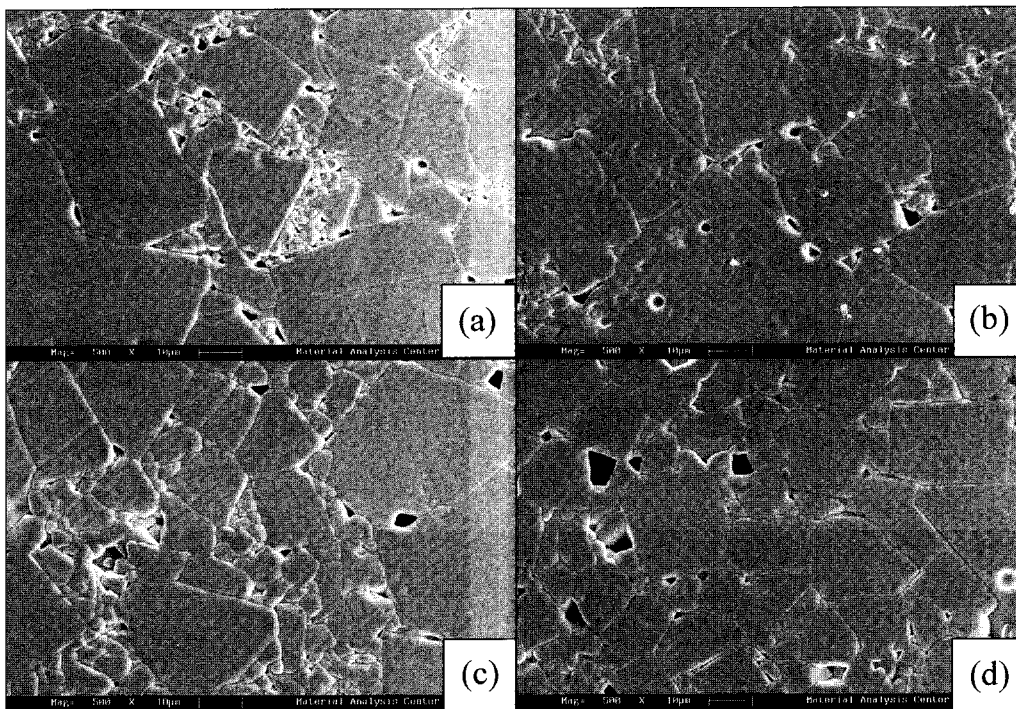


Fig. 4. SEM photographs of 0.3CaTiO₃-0.7(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃-15 wt% Nd₂O₃ sintered at various temperatures. (a) 1375°C/3 hr (b) 1400°C/3 hr (c) 1425°C/3 hr (d) 1450°C/3 hr.

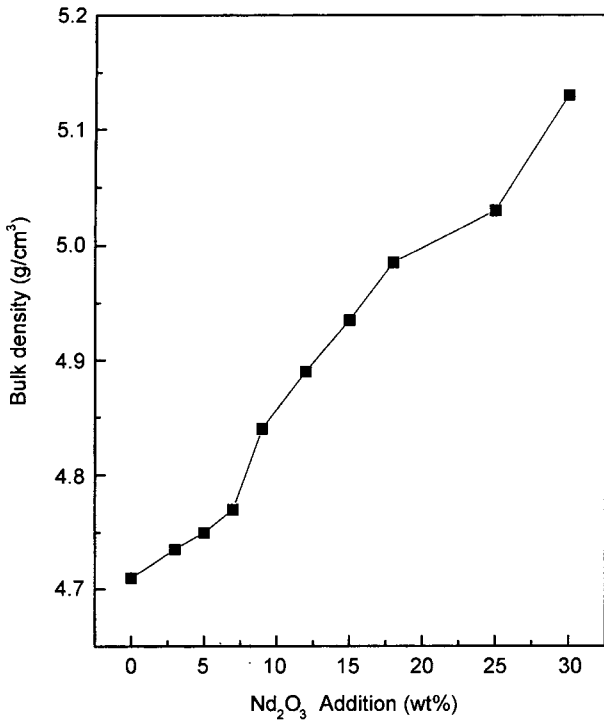


Fig. 5. Bulk density changes with Nd₂O₃ addition sintered at 1400°C/3 hr.

matrix(G)와 제2상(H) 사이에는 Ca의 큰 차이가 나타남을 알 수 있다. 제2상에 Ca가 나타나고 있는데, 이는 제2상이 두께가 1 μm 이하이기 때문에 matrix의 Ca가 검출된 것으로 보인다.

Nd₂O₃ 첨가량에 따른 밀도의 변화를 Fig. 5에 나타내었으며, Nd₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 증가함을 알 수 있다.¹²⁾

3.3. 유전특성의 변화

Fig. 6은 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 유전율의 변화를 나타내었다. Nd₂O₃ 미첨가시 1375°C에서는 128의 유전율을 가지며, 소결 온도가 높아짐에 따라 유전율이 조금씩 감소함을 보여, 1450°C 소결시편의 경우 유전율이 115로 낮아짐을 볼 수 있다. 또한 3 wt% 첨가시에도 비슷한 경향이 나타나고 있는데 이러한 현상은 소결온도가 증가할수록 Li의 빈자리의 증가와 과소결로 인한 유전율의 감소로 보여진다.

가장 안정적인 1400°C 소결시편의 경우, 5 wt%까지는 유전율이 증가하여 131의 값을 나타내며 그 이후에는 지속적인 감소가 나타나고 있다. 이것은 앞서 설명한 미세구조에 있어서 치밀화가 이루어진 5 wt% Nd₂O₃ 첨가시 가장 높은 유전상수를 나타냄으로 설명될 수 있을 것이다. Nd₂O₃를 7 wt% 이상 첨가시부터는 유전율이 계속 낮아지는 모습을 보이고 있다. 30 wt% Nd₂O₃ 첨가시에는 약 60정도의 값을 나타냄을 알 수 있다.

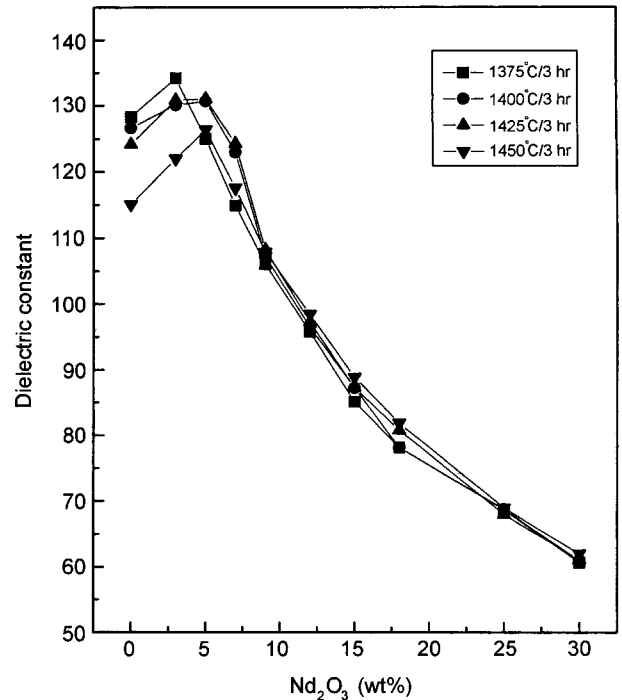


Fig. 6. Dielectric constant as a function of X wt% Nd₂O₃ at 0.3CaTiO₃-0.7(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃.

유전율에 영향을 주는 분극은 공간분극(space charge polarization), 쌍극자분극(dipole polarization), 이온분극(ionic polarization), 전자분극(electronic polarization) 등의 네가지 분극에 의해 좌우되는데, 고주파영역인 마이크로파 대에서는 공간분극, 쌍극자분극은 거의 영향을 미치지 못하고 이온분극, 전자분극이 주요요인으로 작용하는 것으로 알려져 있지만 그 mechanism에 대한 이론은 현재 정확히 확립되어 있지 않다.

Fig. 7은 Nd₂O₃ 첨가에 따른 Q · f₀(GHz) 값의 변화를 나타내고 있으며, 9 wt% Nd₂O₃ 첨가시까지는 증가하지만 이후 18 wt% 첨가까지는 다시 감소하고 제2상이 생성되는 25 wt%이상 첨가시에는 다시 증가하는 형태로 나타나고 있다. 이것은 Li의 빈자리를 첨가된 Nd₂O₃가 입계에 고용되어 입계의 치밀화를 통해 Q · f₀(GHz) 값을 증가시키다가 고용한계에 이르러 이후 큰 입계주변에서 작은 입계로 작용하다 큰 입계에 흡수되어 비정상적인 입계성장이 일어나므로 Q · f₀(GHz) 값의 감소를 나타내다가, 제2상인 Nd₂Ti₂O₇의 높은 값의 영향으로 다시 증가함이 나타나고 있다. Nd₂Ti₂O₇은 유전율은 36으로 낮으나 Q · f₀(GHz) 값은 16400으로 높은 값을 나타내며, 공진주파수의 온도계수는 -118 ppm/°C로 매우 낮은 값을 갖는다.¹¹⁾

또한 비정상적인 입계성장으로 인하여 Q · f₀(GHz) 값의 감소가 나타나는 12~18 wt% Nd₂O₃ 첨가 구간에서도 소결 온도에 따라 온도가 높을수록 높은 값을 나타내고 있는데 이것은 소결온도의 증가가 비정상적인 입계 성장과 관련되

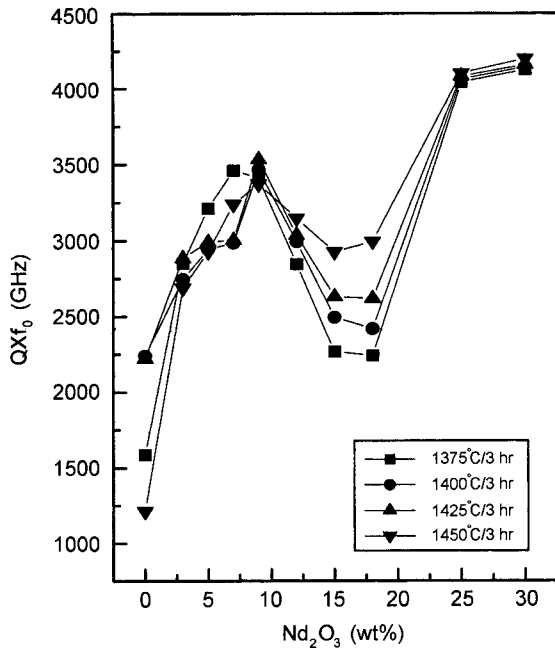


Fig. 7. $Q \cdot f_0$ (GHz) value as a function of X wt% Nd₂O₃ at 0.3CaTiO₃-0.7(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃.

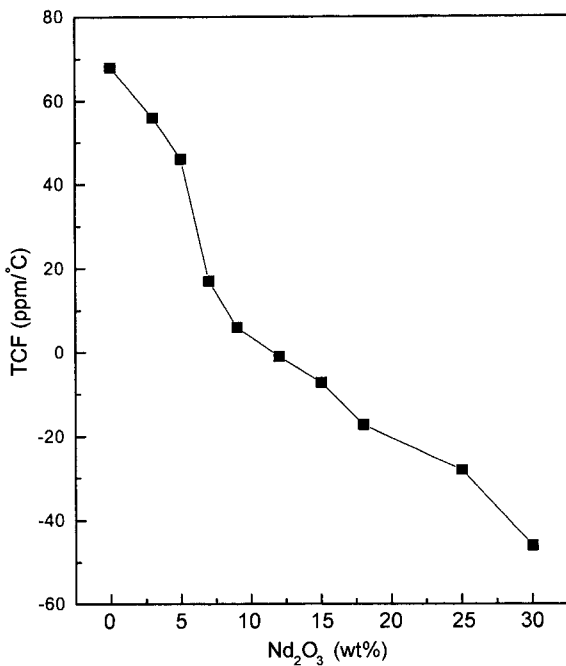


Fig. 8. Temperature coefficient of resonant frequency as a function of X wt% Nd₂O₃ at 0.3CaTiO₃-0.7(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃ sintered at 1400°C/3 hr.

어 나타나는 현상으로 추측된다.

고주파 유전체의 품질계수 (Q)값은 내적손실(intrinsic loss)와 외적손실(extrinsic loss)에 의하여 결정된다고 보고되고 있으며, Ferreira 등은 내적손실은 완전한 결정에서도 존

재하는 것으로 주로 격자진동모드의 부조화성과 관련된 것으로 설명하였고, 외적손실은 공정조건이나 미세구조에 의존하는 특성값으로 격자 빈자리, 불순물 등의 결함과 같은 격자결함에 연관된 것으로 설명하였다.¹³⁾

공진주파수의 온도계수의 변화를 Fig. 8에 나타내었으며, 공진주파수의 온도계수는 Nd₂O₃ 첨가량에 따라 양의 값에서 음의 값으로 변화함을 나타내고 있다. 이는 Nd₂O₃ 미첨가시 +68 ppm/°C의 값을 나타내다가 30 wt% 첨가시에는 -46 ppm/°C의 값으로 지속적으로 감소하는 형태로 나타나고 있으며, 9 wt% Nd₂O₃ 첨가시에는 +6 ppm/°C, 12 wt% Nd₂O₃ 첨가시에는 -1 ppm/°C의 값을 나타내고 있다.

4. 결 론

0.3CT-0.7LNT 조성에 Nd₂O₃를 무게비에 따라 첨가하였을 때의 유전특성의 변화에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 0.3CT-0.7LNT에 7 wt% Nd₂O₃ 첨가시까지는 Li의 빈자리 보상효과가 입계의 치밀화와 함께 미세한 입계의 성장이 나타나며, 5 wt% 첨가시 1425°C에서 3시간동안 소결한 시편에서 유전율 131, $Q \cdot f_0$ (GHz) = 2990, 공진주파수의 온도계수는 +47 ppm/°C의 고주파 유전특성값을 얻을 수 있었다.

2. 9 wt% 이상 18 wt% Nd₂O₃ 첨가시까지는 비정상적인 입계성장을 일으켜 이 영향으로 유전율과 $Q \cdot f_0$ (GHz) 값의 급격한 감소를 나타냈다.

3. 25 wt% 이상의 Nd₂O₃ 첨가시 Nd₂Ti₂O₇상이 제2상으로 형성됨을 X-선 회절분석과 SEM을 통한 미세구조분석을 통하여 확인할 수 있었으며, 유전율 36, $Q \cdot f_0$ (GHz) = 16400, 공진주파수의 온도계수가 -118 ppm/°C인 특성을 나타내는 Nd₂Ti₂O₇의 영향으로 유전율과 공진주파수의 온도계수는 감소하나, $Q \cdot f_0$ (GHz) 값은 다시 상승함을 나타내었다.

4. 0.3CT-0.7LNT에 Nd₂O₃를 9 wt% 첨가하여 1425°C에서 3시간동안 소결한 시편에서 유전율(ϵ_r)은 108, $Q \cdot f_0$ (GHz) 값은 3533, 공진주파수의 온도계수(τ_f)가 +6 ppm/°C인 우수한 마이크로파 유전특성을 얻을 수 있었다.

REFERENCES

1. A. Okaya, "The Rutile Microwave Resonators," *Proc. IRE.*, **48**, 1921-1923 (1960).
2. S. B. Cohn, "Microwave Band Pass Filters Containing High-Q Dielectric Resonators," *IEEE Trans., Microwave Theory & Tech.*, **16**(4), 218-220 (1968).
3. K. S. Hong, "Theory & Application of Microwave Dielectrics," *Ceramist*, **3**(2), 22-23 (2000).
4. D. C. Woo, H. Y. Lee, J. H. Han, T. H. Kim and T. G. Choi,

- “Effect of Dopants on the Microwave Dielectric Properties of $(1-x)\text{MgTiO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$ Ceramics,” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34**(8), 843-853 (1997).
5. S. S. Woo, Y. S. An, M. H. Han and K. S. Noh, “Dependence of Physical and Electrical Properties of CaTiO_3 on Sintering Temperature and Composition,” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**(10), 1111-1116 (1995).
 6. J-S. Kim, “Crystal Structure and Microwave Dielectric Properties of $\text{CaTiO}_3\text{-(Li}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-(Ln}_{1/3}\text{Nd}_{1/3})\text{TiO}_3$ (Ln = La, Dy) Ceramics,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5633-5637 (1999).
 7. B. W. Hakki and P. D. Coleman, “A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range,” *IEEE Trans. Microwave Theory & Tech.*, **8**, 402-410 (1960).
 8. Y. Kobayashi and M. Katoh, “Microwave Measurement of Dielectric Properties of Low-loss Materials by the Dielectric Rod Resonator Method,” *IEEE Trans. Microwave Theory & Tech.*, **33**(7), 586-592 (1985).
 9. B. D. Cullity, “Elements of X-ray Diffraction,” *Addison-Wesley, Inc.*, **2nd Ed.**, 56-60 (1978).
 10. J. W. Martin and R. D. Doherty, “Stability of Microstructure in Metallic Systems,” *Cambridge University Press, Cambridge*, 221-243 (1976).
 11. H. Takahashi, Y. Baba, K. Ezaki, Y. Okamoto, K. Kuroki and S. Nakano, “Microwave Dielectric Properties of $\text{CaO-Li}_2\text{O-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Ceramics,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4319-4322 (1993).
 12. C. S. Woo, M. H. Kim, S. Nam, C. H. Choi, H. J. Lee and H. M. Park, “Crystal Structure and Microwave Dielectric Properties of $(1-x)\text{NdAlO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$ Ceramics,” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(12), 1229-1233 (2000).
 13. V. M. Ferreira, J. L. Baptista, S. Kamba and J. Petzelt, “Dielectric Spectroscopy of MgTiO_3 -based Ceramics in the 109-10-14 Hz Region,” *J. Mat. Sci.*, **28**, 5894-5900 (1993).