

論文98-35D-10-7

# $x\text{MgTiO}_3(1-x) (\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2}) \text{TiO}_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm)의 초고주파 유전특성에 관한 연구

## (Microwave Dielectric Characteristics of the $x\text{MgTiO}_3(1-x)$ ( $\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) Systems)

金德煥\*, 林相圭\*, 安哲\*\*

(Duck-Hwan Kim, Sang-Kyu Lim, and Chul An)

## 요약

$(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm)은 양의 온도계수(190 ~ 480ppm/°C), 고유전율(99~127)의 특성을 갖고 있다. 반면에  $\text{MgTiO}_3$ 는 음의 온도계수(-45ppm/°C), 저유전손실(110,000GHz)을 갖고 있다. 그래서  $x\text{MgTiO}_3(1-x) (\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$ 의 유전특성에 관심을 갖게 되었고, 초고주파 대역에서의 유전특성을 측정하고 미세구조를 관찰하여, 물비변화와 소결온도변화에 따른 경향성을 파악하였으며, 그 원인을 연구하였다. 그 결과  $\text{MgTiO}_3$ 와  $(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$ 는 구조적으로 새로운 고용체나 이차상을 형성하지 않는 혼합상을 이루고 있었다. 그리고 이들의 유전특성은  $(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$ 와  $\text{MgTiO}_3$ 의 중간 값을 나타냈고, logarithmic mixing rule로써 유전특성을 예측할 수 있다. 이 중에서 온도에 안정한 조성은 Ln = La, Pr, Nd으로 치환되었을 경우 각각  $x = 0.9, 0.87, 0.84$ 이었다. 이때의 유전율은 22 ~ 25,  $Q^*f$ 값은 55000 ~ 28000GHz를 나타내었다. 이로써 온도에 안정한 유전특성을 갖는 새로운 유전체 재료를 개발하였으며, 특히 Ln = La으로 치환되었을 경우 다른 조성에 비하여 유전특성이 좋을 뿐 아니라, 소결온도 범위가 넓어 공정상의 잇점을 가지고 있다.

## Abstract

$(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$  ceramics have a high relative dielectric constant and a positive temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ) (where Ln represents a lanthanide:  $\text{La}^{+3}, \text{Pr}^{+3}, \text{Nd}^{+3}$  and  $\text{Sm}^{+3}$ ). On the other hand,  $\text{MgTiO}_3$  ceramic has a high Qf value and a negative temperature coefficient. So we have investigated the microwave dielectric properties of  $x\text{MgTiO}_3-(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$ . In these systems, there are no clues on solid-solution and secondary phase. There are mixed phases with  $\text{MgTiO}_3$  and  $(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$  phases. Its dielectric characteristics ( $Q^*f$ , temperature coefficient and dielectric constant) are intermediate between  $(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$  and  $\text{MgTiO}_3$  and are predictable by the logarithmic mixing rule. The dielectric ceramic compositions temperature coefficient each approximates to zero at Ln=La,  $x=0.9$ , Ln=Pr,  $x=0.87$ , and Ln=Nd,  $x=0.84$ . At this time, there are  $Q^*f$  values in the range of 55,000 to 28,000GHz and relative dielectric constants in the range of 22 to 25.

\* 正會員, 西江大學校 電子工學科  
(Department of Electronic Engineering, University of Sogang)

\*\* 正會員, 西江大學校 電子工學科, 産業技術研究所

(Dept. Electronics University of Sogang, Applied Science Research Institute)

接受日字:1998年4月13日, 수정완료일:1998年8月19日

## I. 서 론

21세기를 눈 앞에 둔 우리 사회의 정보화 사회로의 이행은, 거점 중심의 집단과 집단간의 통신이 위주가 되어던 과거와는 달리, 사회의 분화와 함께 개인주의 화가 진행 되면서 통신에서도 역시 개인주의화를 심화 시키고 있다. 그래서 개인대 개인의 통신이 이제 우리의 삶 한가운데 위치 되어지고 있다. 또 개인화 되어 가는 우리의 생활은 이동성 보장을 요구하고 있다. 그리고 기술문명의 발달에 따라 지역간의 시간적, 공간적 차이 내지는 단절이 극복되고 있으며, 이 때문에 유선통신의 비중이 높았던, 과거와는 달리 현재에는 무선통신의 비중이 날로 증가하고 있으며, 무선 통신 기기의 보급은 확대일로에 있다.

이러한 무선통신 분야에서 유전체 재료는 통신기기의 소형 경량화에 기여하며, 우리 생활의 이동성 보장에 이바지 하고 있다. 이에 세라믹 재료의 유전적, 자기적 특성 연구는 이런 무선통신의 보편화에 힘입어 점점 중요시 되고 있다. 따라서 초고주파 회로 설계의 한계 극복과 다양한 설계가 이루어질 수 있기 위해서는 우수한 특성을 갖는 보다 다양한 재료물질의 연구 개발이 요구되고 있다.

우리가 여기서 우수한 유전체 재료라 함은 유전율, 유전손실, 공진주파수의 온도계수 등 세가지 측면에서 살펴 볼 수 있다. 먼저 유전율은 통신부품의 소형 경량화에 이바지 하는 요소이다. 그리고 이 소형 경량화의 효과는 저주파 대역에서 큰 효과를 발휘한다. 다음으로 유전손실은 적어야 하며 이는 기기의 효율성 증대에 이바지 한다. 마지막으로 공진주파수 온도계수는 온도 변화에 따른 공진주파수의 변화율을 말하는데 이는 한자리수 이하의 값을 요구한다. 그래서 이런 우수한 유전특성을 갖는 물질은 작고 가벼우면서 효율적이고 또한 외부 기후변화에 영향을 받지 않는 통신기기를 만들 수 있는 기초를 만든다.

따라서 본 논문에서는 온도에 안정하며 우수한 유전 특성을 갖는 물질 개발을 위한 여러가지 방법 중, 서로 상반된 유전특성을 갖는 물질의 혼합 방법을 이용하였다. 그래서 음의 온도계수를 가지며, 매우 적은 유전손실을 갖는 MgTiO<sub>3</sub><sup>[1]</sup>와 큰 양의 온도계수를 가지며, 높은 유전율을 갖는 (Na<sub>1/2</sub>Ln<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm)<sup>[2]</sup>을 혼합을 위한 기본 물질로서 선정하였고, 이 물질들의 혼합을 통해, 선택된 두가지

물질이 유전 특성면에서 상호 보상효과를 나타내어, 온도에 안정한 물질을 개발하려 하였다. 이와 함께 혼합시 혼합비와 소결온도의 변화에 따른 유전체의 유전율, 공진주파수 온도계수, 유전손실 등의 초고주파 유전특성 변화를 고찰하였다. 그리고 XRD분석과 SEM 사진 촬영을 통해서 구조적인 변화도 살펴 보았다.

## II. Logarithm Mixing Rule

유전율이 높고 유전손실은 적으면서 온도의 안정한 물질 개발 방법에 있어서, 기존의 조성과는 전혀 다르며, 구조 또한 새로운, 물질의 개발을 위한 노력보다는 기존에 알려진 물질의 변형이나, 서로 상반된 유전특성을 갖는 물질을 서로 혼합하여 특성의 상호 보상을 통해 우리가 원하는 물질의 특성을 얻고자 하는 방법이 좀 더 일반적인 방법이라 하겠다. 이때 각각의 경우에 혼합소결 후에, 어떠한 유전특성- 유전율과 공진주파수 온도계수 -을 갖을 수 있을 지를 예측 할 수 있다면 유용할 것이다. 이를 위한 예측 모델로 Logarithm Mixing Rule을 Herbert<sup>[3]</sup>, Paladino<sup>[4]</sup> 등이 유전체의 직렬결합 모델과 병렬결합 모델과 비교 연구를 하였다. 그런데 이Logarithm Mixing Rule이 실험적으로 다른 예측모델에 비하여 근사한 결과를 나타냈다. 특히 온도안정범위에서 다른 예측모델에 비하여 오차가 적은 예측값을 얻은 것으로 보고하고 있다. 그러면 이에 대하여 알아보자.

이 모델은 새로운 고용체나 이차상의 영향이 상대적으로 적을 때 사용된다. 식은 아래와 같이 표현된다.

$$\log \epsilon_r = g_1 \log \epsilon_{r1} + g_2 \log \epsilon_{r2} \quad (1)$$

여기서, g<sub>1</sub>과 g<sub>2</sub>는 각각 유전상수  $\epsilon_{r1}$ ,  $\epsilon_{r2}$ 의 체적 분율이다.

이 Logarithm Mixing Rule을 이용하여 온도에 대한 안정한 혼합비율을 찾기 위하여 온도에 따른 유전상수의 변화를 식으로 표현하면

$$\frac{1}{\epsilon_r} \frac{d\epsilon_r}{dT} = g_1 \left( \frac{1}{\epsilon_{r1}} \frac{d\epsilon_{r1}}{dT} \right) + \left( \frac{1}{\epsilon_{r2}} \frac{d\epsilon_{r2}}{dT} \right) \quad (2)$$

$$\tau_{\epsilon_r} = g_1 \tau_{\epsilon_{r1}} + g_2 \tau_{\epsilon_{r2}} \quad (3)$$

가 된다. 이때  $\tau_{\epsilon_r}=0$ 이 되기 위해서는,  $g_1 + g_2 = 1$  이므로

$$g_2 = \frac{\tau_{\epsilon_1}}{\tau_{\epsilon_1} - \tau_{\epsilon_2}} \quad (4)$$

이어야 한다. 이를 (1)식에 대입하여 온도에 안정한 유전체의 예상되는 유전상수를 구할 수 있다.

### III. 실험 및 측정

본 실험에 사용된 시약은 모두 순도 99%이상의 고순도 시약 MgO, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였고 일반적인 세라믹 제조 공정 순서에 따라 시편을 제조 하였다.

MgTiO<sub>3</sub>와 (Na<sub>1/2</sub>Ln<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>(Ln = La, Pr, Nd, Sm) 를 각각 먼저 1000℃ ~ 1100℃에서 3시간 동안 하소한 후에 이를 몰비 (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1)에 따라 혼합하고, 다시 1000℃ ~ 1100℃에서 3시간 동안 하소해 xMgTiO<sub>3</sub>(1-x)(Na<sub>1/2</sub>Ln<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm)를 제조하였다. 여기에 결합제 P.V.A를 1wt.% 첨가 하고, No.50mesh로 체가름하였다. 이들 분말을 Ø10mm, 2.0 ~ 3.0t/cm<sup>2</sup>의 등압으로 성형하고, 1200℃ ~ 1450℃에서 2시간 동안 소결해 시편을 제조하였다. 이렇게 제조된 시편은 원통모양으로 지름이 8.5 ~ 8.7mm, 높이가 5 ~ 6.5mm를 나타냈다.

유전율 및 유전손실은 B.W.Hakki와 P.D. Coleman<sup>[5]</sup>에 의해 제시되고 Courtney<sup>[6]</sup>에 의해 수정, 보완된 원통형 유전체 공진기법 (Dielectric Rod Resonator Method)으로 6 ~ 8GHz 주파수 범위에서 측정하였다. 공진주파수의 온도계수는 열판을 사용해 제작한 치구안에 측정장치를 넣어서 0℃ ~ 80℃ 의 온도범위에서 측정하였다. 몰비의 변화에 따른 준비된 소결 시편의 상 변화를 분말 X선 회절법<sup>[7]</sup>으로 Rigaku사의 X선 회절기( Cu-Kα, Ni filter, 30KV, 20mA)를 사용, XRD Pattern을 조사하였다. 그리고 준비된 시편을 가지고 1500배의 배율로 전자현미경을 통해서 미세구조를 관찰하였다.

### IV. 실험결과 및 분석

두 물질이 혼합되었을 때, 공진주파수 온도계수, 유전율 변화에 영향을 주는 것은 혼합하는 두 물질의 몰비, 이차상의 존재 유무나 혹은 고용체의 형성, 그리고 소결 상태에 있어 치밀도 등을 들 수 있고, Q\*f의 변

화도 이들과 관련 있는 것은 물론, 이에 덧붙여 두 물질의 혼합균일도, 입계의 균일도와 크기에도 영향을 받는다. 그래서 먼저 치환원소, 소결온도, 몰비에 따른 변화 경향성을 파악하고, 미세구조관찰과 XRD분석으로 유전특성과 변화 요소와의 관계를 확인해보고자 한다. 그리고 이를 유전특성 예측모델에 적용하여 예측 모델의 유용성을 확인해기로 하겠다.

#### 1. Q\*f값의 변화

먼저 기본 물질의 Q\*f값을 알아보면, MgTiO<sub>3</sub><sup>[11]</sup>는 110,000GHz의 값을 갖는다. 그리고 (Na<sub>1/2</sub>Ln<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm)의 Q\*f값에 대한 Takahashi<sup>[2]</sup>의 보고와 본 연구 실험치와 비교를 해 보면 아래 표와 같다.

표 1. Q\*f값의 기보고치와 실험치의 비교

Table 1. Comparisons between a reported value and experimental result of Q\*f.

Ln	La	Pr	Nd	Sm
기보고	9,800GHz	5,300GHz	7,500GHz	8,100GHz
실험치	10,000GHz	8,000GHz	7,700GHz	8,600GHz

그런데 본 연구에 사용된 (Na<sub>1/2</sub>Ln<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>의 Q\*f는 전체적으로 향상된 값을 나타냈다. 이 원인을 알아보기 위해 Q\*f뿐만 아니라 유전율값에서 차이를 보이고 있는 Ln = Sm을 하소온도를 달리하여 부가적으로 유전특성을 알아보았다. 부가실험에서는 세라믹 유전체 제조공정 상에서 하나의 중요한 요소인 하소온도를 700C에서 1000C까지의 범위에서 100C간격으로 달리하여 유전특성을 측정하였다. 그 결과, 하소온도 700C에서 비슷한 측정값을 얻을 수 있었다. 그리고 이 부가실험에서 하소온도가 높아지면서 밀도, 유전율, Q\*f가 증가하는 경향성을 나타냈다. 이로써 하소온도가 높아지면서 밀도가 큰, 치밀한 구조의 소결체를 얻어, 유전율, Q\*f 측면에서 향상된 값을 얻었다는 것을 알 수 있다.

그러면 이제 그림 1에서는 치환원소와 몰비의 변화에 따른 Q\*f의 변화를 보자. 여기서 전체적으로는 xMgTiO<sub>3</sub>(1-x) (Na<sub>1/2</sub>Ln<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>에서 MgTiO<sub>3</sub>의 몰비가 증가하면서, Q\*f값이 증가함을 알 수 있다. 특히 x≥0.6 범위에서는 x에 대한 Q\*f의 변화율이 크게 증가한다. 그리고 치환원소의 변화측면에서 보면, Ln이 La, Pr, Nd, Sm로 치환원소의 원자번호가 증가할수록 Q\*f값이 전체적으로 감소하는 경향을 나타내고 있

다.

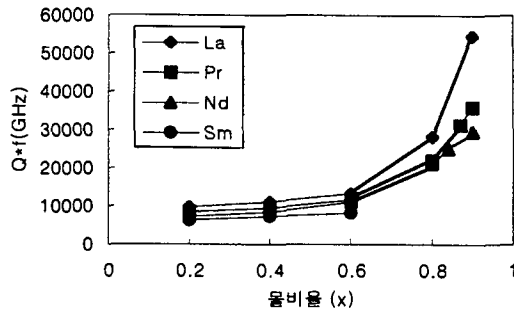


그림 1.  $\text{MgTiO}_3$ 의 몰비변화에 따른  $Q \cdot f$ 값의 변화  
Fig. 1.  $Q \cdot f$  vs. Composition Fraction  $x$  in the  $x\text{MgTiO}_3-(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$  systems.

그런데  $\text{Ln}=\text{Sm}$  몰비율  $x = 0.7, 0.8$ 인 경우는  $Q \cdot f$  값이 안좋은 뿐 아니라, 소결상태 역시 좋지않게 나오고 있다. 그래서  $\text{Ln} = \text{Sm}$ 으로 치환된 경우는 표시하지 않았다. 후술하겠지만 XRD을 통해서 살펴보았을 때, 다른 치환원소의 경우와 큰 차이없이 새로운 고용체의 형성이나, 이차상의 징후를 발견하지 못하였다. 그래서 여기서는 다만  $\text{Ln} = \text{Sm}$ 이고  $\text{MgTiO}_3$ 의 혼합 몰비가 70%이상인 경우에는 난소결성으로 분류하고자 한다.

2. 유전율의 변화

기본물질인  $\text{MgTiO}_3$ <sup>[1]</sup>는 17의 값을 가지고 있고,  $(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$ )의 유전율은 표 2에서 Takahashi<sup>[2]</sup>의 기보고 내용과 실험치를 비교하였다.

표 2. 유전율의 기보고치와 실험치의 비교

Table 2. Comparisons between a reported value and experimental result of dielectric constant.

Ln	La	Pr	Nd	Sm
기보고	122	109	98	79
실험치	126	110	104	102

그런데 본 연구에 사용된  $(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$ )의 유전율도  $Q \cdot f$  에서처럼 기보고 내용에 비해 전체적으로 유전율의 값이 높았다. 그리고  $(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$ 에서  $\text{Ln}$ 이  $\text{Sm}$ 으로 치환되었을 때, 이 차이는 가장 큰 값을 나타내고 있다. 이는 앞서 언급한 부가실험을 통해 하소조건의 차이에서 온

결과임을 확인할 수 있었다. 한편 본 연구에서는 향상된 유전율을 갖는 유전체의 개발이 목표이기 때문에  $(\text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3$ 의 하소온도를 특히 1000℃로 설정하였다.

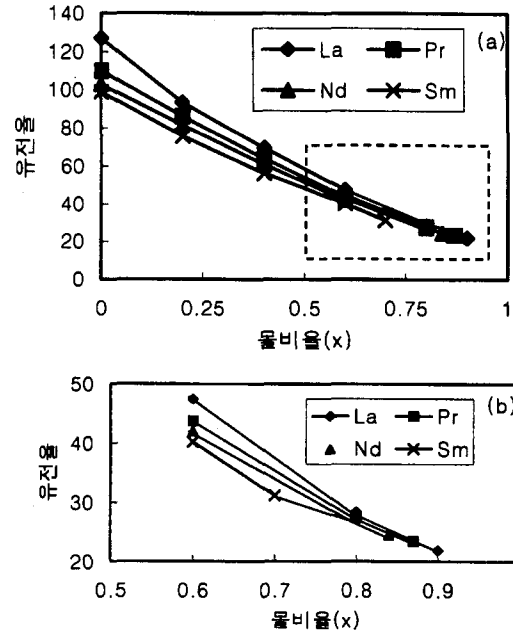


그림 2. (a) 치환원소와 몰비(x)변화에 따른  $x\text{MgTiO}_3(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$ )의 유전율의 변화 (b) 점선부분 확대그림  
Fig. 2. (a) Dielectric constant vs. Composition Fraction  $x$  in the  $x\text{MgTiO}_3-(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$  Systems ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$ ) (b) Partial Magnification

$\text{MgTiO}_3$ 와  $(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$ )의 혼합에 따른 유전율의 변화는 그림 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 몰비에 따른 변화는 치환원소에 관계없이 거의 몰비율(x)에 대한 1차함수적 변화경향을 보여준다. 한편 소결온도에 따른 유전율의 변화를 살펴보면, 소결 온도의 범위가 1250℃ ~ 1400℃일 때, 유전율이 정점에 위치하는 결과를 나타내고 있다. 그리고 이것은 치환원소에 따라 약간의 차이는 있으나,  $\text{MgTiO}_3$ 의 혼합 몰비가 증가함에 따라서 고온쪽으로 다시말해 1250℃에서 1400℃로 이동하는 경향성을 나타내고 있다. 이는  $\text{MgTiO}_3$ 가  $(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$ 보다 높은 온도에서 소결점이 설정된 것에 기인한다. 그리고 치환원소의 변화를 기준으로 살펴보면, 치환원소의 원자번호가 감소할수록 유전율의 안정

한 온도범위가 비교적 증가하는 경향을 나타내고 특히 Ln = La으로 치환되었을 경우, 1300°C ~ 1450°C의 비교적 넓은 소결온도 범위에서 안정된 유전율을 나타내어 공정상의 상당한 잇점을 제공하고 있다.

3. 공진주파수 온도계수( $\tau_f$ )의 변화

먼저 Takahashi<sup>[2]</sup>의 보고 내용을 살펴보면,  $(Na_{1/2}Ln_{1/2})TiO_3$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm)의  $\tau_f$ 는  $(Na_{1/2}Ln_{1/2})TiO_3$ 에서 Ln이 La으로 치환되었을 때는 480ppm/°C, Pr으로 치환되었을 때는 350ppm/°C, Nd으로 치환되었을 때는 260ppm/°C, Sm으로 치환되었을 때는 190ppm/°C로 보고하고 있다. 그리고  $MgTiO_3$ <sup>[1]</sup>는 -45ppm/°C값을 나타낸다.

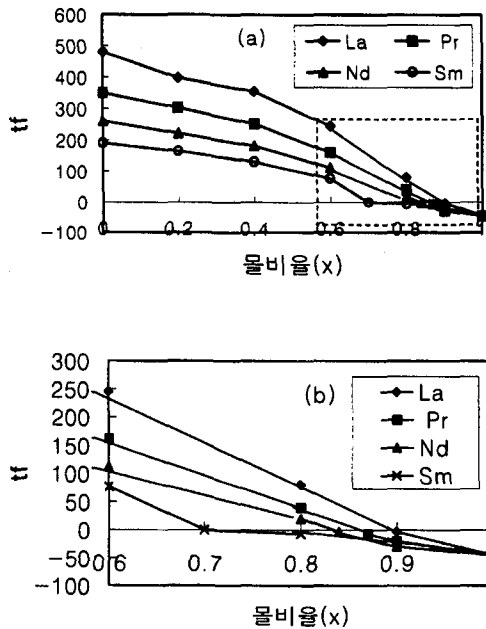


그림 3. (a) 치환원소와 몰비(x)변화에 따른  $xMgTiO_3-(1-x)(Na_{1/2}Ln_{1/2})TiO_3$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm)  $\tau_f$ 의 변화 (b) 점진부분 확대 그림  
Fig. 3. (a) Temperature Coefficient of Resonant Frequency vs. Composition fraction x in the  $xMgTiO_3-(1-x)(Na_{1/2}Ln_{1/2})TiO_3$  system. (Ln = La, Pr, Nd, Sm) (b) Partial Magnification

그림 3에서는  $xMgTiO_3-(1-x)(Na_{1/2}Ln_{1/2})TiO_3$ 의 Ln이 La, Pr, Nd, Sm로 치환된 각각의 경우,  $\tau_f$ 가 몰비의 변화에 따라 어떻게 변화하고 있는지를 보여주고 있다. 여기서  $MgTiO_3$ 의 혼합 몰비가 0.6이상의 부분과 0.6미만의 부분으로 범위로 크게 양분할 수 있고, 다시 말해 혼합 몰비 0.6인 점을 중심으로 변화의

기울기가 달라지고 있는 것을 알 수 있다. 그리고 이것은 앞서 살펴본  $Q \cdot f$ 의 변화에서도 특이점으로 파악되었던 점들이다. 바로 이 부근에서  $(Na_{1/2}Ln_{1/2})TiO_3$ 의 특성보다는  $MgTiO_3$ 의 특성이 우세해지는데, 두 물질의 혼합에 있어서의 주상이 전이되는 지점으로 파악된다.

그리고 Ln = Sm으로 치환되었을 경우를 제외하면, 각각의 범위 안에서 유전율에서와 같이  $\tau_f$ 는 몰비율(x)에 대하여 1차함수적 변화경향을 보이고 있다. 그래서 치환원소의 원자번호가 증가하면서, 기울기는 감소하고, 혼합 몰비(x)가 작은 쪽에서 공진주파수 온도계수는 0에 근사하고 있다. 이때 Ln이 La, Pr, Nd, Sm로 치환된 각각의 경우, x 값이 0.9, 0.87, 0.84, 0.7~0.8일 때  $\tau_f$ 는 10ppm/°C를 나타낸다. 지금까지 살펴본 유전율과  $\tau_f$ 의 이러한 경향성을 토대로 볼 때,  $xMgTiO_3-(1-x)(Na_{1/2}Ln_{1/2})TiO_3$ 의 System이 몰비 변화에 따른 유전율,  $\tau_f$ 의 변화가 충분히 예측 가능한 System이 될 수 있다는 것을 예상할 수 있다.

4. X-Ray회절분석

분말X선회절패턴은 시료의 결정상태에 따라 측정되기 때문에, 결정의 배향성, 미소결정의 크기, 결정화도, 결정의 내부 변형 등의 측정에 이용되어진다. 그리고 측정된 분말X선회절패턴을 표준물질과 비교하므로써 이차상의 존재 유무나 고용체의 형성 여부 또한 파악이 가능하다. 그러면 이번 연구에서 얻은 X선회절패턴과 표준물질의 X선회절패턴 그리고 기보고 내용을 비교 분석해보자.

$MgTiO_3$ 는  $FeTiO_3$  (Ilmenite)와 동일한 결정구조인 능면정계(Rhombohedral)를 나타내고 있으며, 육방정계(Hexagonal)로 환산했을 경우 격자상수는  $a=5.054 \text{ \AA}, c=13.898 \text{ \AA}$ 이다.  $(Na_{1/2}Ln_{1/2})TiO_3$ 는  $CaTiO_3$  (Perovskite)와 동일한 구조인 입방정계(Cubic)의 결정구조를 나타내고 있으며, 격자상수는 각각 Ln=La,  $a=3.877 \text{ \AA}$ , Ln=Pr,  $a=3.857 \text{ \AA}$ , Ln=Nd,  $a=3.853 \text{ \AA}$ , Ln=Sm,  $a=3.841 \text{ \AA}$ 이다. JCPDS를 참고해보면  $(Na_{1/2}La_{1/2})TiO_3$ 는  $a=3.873 \text{ \AA}$ 의 격자상수를 갖는다<sup>[8]</sup>. 그리고 Takahashi<sup>[2]</sup>는  $(Na_{1/2}Nd_{1/2})TiO_3$ ,  $a=3.846 \text{ \AA}$ 으로 보고하고 있다. 여기서 보여진 오차는 결정구조의 결정이나 밀도 계산에서 영향을 미칠 정도의 의미 있는 값들은 아니었다. 그러나 한가지 차이를 보이고 있는 것은 Takahashi<sup>[2]</sup>는  $(Na_{1/2}Sm_{1/2})TiO_3$

의 결정구조를 사방정계(Orthorhombic)으로 보고하였으나, 본 연구에서는 입방정계(Cubic)의 결정구조로 분석되었다.

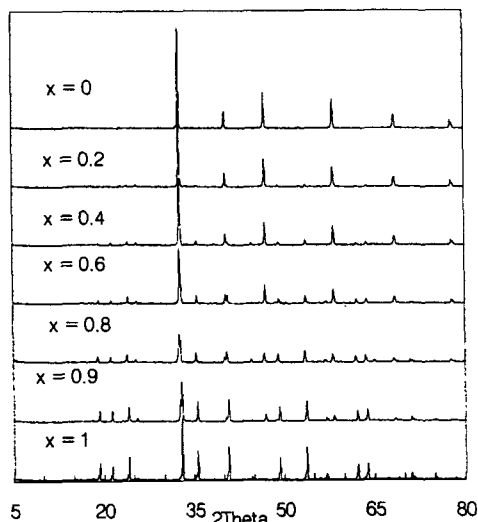


그림 4.  $\text{MgTiO}_3$ 의 몰비변화에 따른  $x\text{MgTiO}_3-(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})\text{TiO}_3$ 의 XRD Pattern 변화  
Fig. 4. XRD Pattern according with Composition Fraction  $x$  in the  $x\text{MgTiO}_3-(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})\text{TiO}_3$  system.

그림 4에서는  $\text{Ln}=\text{La}$ 로 치환되었을 때의 변화를 나타내었다. 여기서  $\text{MgTiO}_3$ 혼합몰비  $x=0$ 에서 보여지는  $(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})\text{TiO}_3$ 의 Peak들의 크기가 혼합몰비  $x$ 가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내고, 반면에  $\text{MgTiO}_3$ 의 Peak들의 크기는 증가하는 것을 볼 수 있다. 그리고  $(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})\text{TiO}_3$ 의 Peak들과  $\text{MgTiO}_3$ 의 Peak들의 Peak들은 관측되지 않고 있다.  $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm}$ 로 치환되었을 경우에도 큰 차이 없이 동일한 경향성이 나타나고 있다. 다만  $\text{Sm}$ 로 치환된 것 중,  $x = 0.7, 0.8$ 인 경우 소결 상태가 좋지않은 관계로 다른 것에 비하여 Peak들의 크기가 작게 측정되었다.

이로써  $(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$ 와  $\text{MgTiO}_3$ 가 새로운 화합물인 고용체를 형성하거나, 결정상의 변형인 이차상이 존재하지 않는다는 것이 확인된다.  $(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$ 와  $\text{MgTiO}_3$ 는 독립적으로 결정을 형성하고, 단지 서로 혼합되어 있을 뿐이다. 그래서 몰비변화에 따른 유전특성의 변화경향에서, 중간 특이점이 발견되지 않고, 중간적인 특성을 나타내며 순차적으로 변화하는 모양을 나타내고 있는 것이다. 다시말해 이는 유전특성의 변화가  $\text{MgTiO}_3$ 와  $(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$ 의 혼합몰비에 의

해서 결정된다는 것을 말해준다.

5. 미세구조 관찰

이차상의 존재 유무나 고용체의 형성, 그리고 소결 상태에 있어 치밀도와 유전율의 변화와의 상관성,  $Q^*f$ 의 변화와 혼합균일도, 미세 입자들의 균일도와 크기와의 상관성으로 인하여, 미세구조의 관찰은 물질 특성분석에 있어서 X-Ray회절분석 등과 함께 중요한 분석도구로서 여겨지고 있다. 따라서 SEM(Scanning Electron Microscopy)사진을 통해 이러한 요소를 중심으로 관찰하고, 이 결과와 X-Ray회절분석 등과 종합하여 유전율,  $Q^*f$ 의 변화추이를 설명할 수 있다.

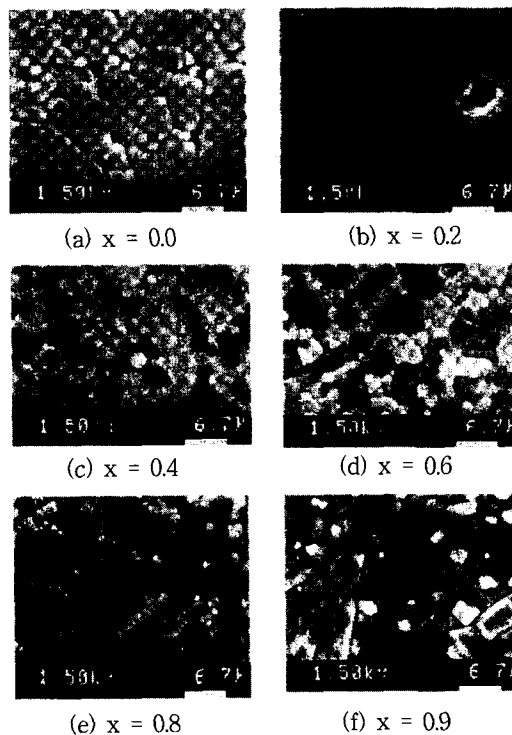


그림 5.  $\text{MgTiO}_3$ 의 몰비변화에 따른  $x\text{MgTiO}_3-(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})\text{TiO}_3$ 의 미세구조 변화  
Fig. 5. Microstructure according with Composition Fraction  $x$  in the  $x\text{MgTiO}_3-(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})\text{TiO}_3$  system.

그림 5에서는  $x\text{MgTiO}_3(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$ 의  $\text{Ln}$ 이  $\text{La}$ 로 치환된 미세구조를 촬영하여, 몰비가 달라짐에 따라 어떻게 변화하는 지를 살펴보았다. 보여지는 사진은  $1400^\circ\text{C}$ 에서 소결된 시편을 가지고 촬영한 것이다.  $\text{MgTiO}_3$ 몰비가 증가하는데 따른 경향으로써,  $\text{MgTiO}_3$ 는 어두운 색으로,  $(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})\text{TiO}_3$ 은 밝은

색으로 된 미세 입자임을 알 수 있다.

먼저 이차상이나 새로운 고용체에 대하여 살펴보면, X-Ray 회절분석을 통해 알 수 있었던 것과 같이 이들의 징후는 미세구조관찰에서도 관측되지 않았다. 다만  $MgTiO_3$ 와  $(Na_{1/2}La_{1/2})TiO_3$ 가 혼합되어 있는 모습을 나타내고 있다. 그리고 치밀도면에서는 밀도가 이론밀도에 비하여 96%이상을 나타내고 있으며, 치밀하다는 것은 SEM 사진을 통해서도 확인된다. 이러한 사실들은 유전특성의 변화, 특히 유전율과  $\tau_f$ 가  $MgTiO_3$ 와  $(Na_{1/2}La_{1/2})TiO_3$ 의 혼합물비에 의해서 결정될 수 있음을 말해준다. 그리고 이는 Logarithm Mixing Rule 부분에서 확인될 것이다.

입자의 크기에 있어서 균일도는  $(Na_{1/2}La_{1/2})TiO_3$ 만 있을 때에는 불균일한 모습을 나타냈다가,  $MgTiO_3$ 가 첨가 되면서부터 일정한 형태를 나타내고 있다. 그리고 혼합의 균일도 측면에서 보면 역시 균일한 분포를 보이고 있다. 특히  $x = 0.6$ 에서는  $MgTiO_3$ 와  $(Na_{1/2}La_{1/2})TiO_3$ 가 비슷한 분포를 하고 있다가  $x = 0.8$ 이 되면서  $MgTiO_3$ 가 확실히 우세한 분포를 나타낸다. 이때의  $Q^*f$ 값 변화를 살펴보면 14700GHz에서 27900GHz로 거의 2배정도 상승하는 특성 변화를 보이고 있다.

그리고 동일조건에서 치환원소를 달리하여 제조된 시편들과 비교해 보았을 때, 혼합의 균일도와 미세 입자들의 크기 균일도는 Ln이 La로 치환된 경우가 우수하다고 평가되며, 전체적으로 높은  $Q^*f$ 값을 나타낸다. 그런데 여기서 이 두 균일도를 결정하는 것은 두 물질간의 조화이다. 그래서 두 물질의 혼합에 있어서, 기본물질의  $Q^*f$ 값이 우수하다면 혼합 후에도 높은 값을 기대할 수는 있겠으나, 막연히 기본 물질들의  $Q^*f$ 값이 우수하다면, 혼합 소결된 물질의  $Q^*f$ 값이 좋아야 한다는 당위적 명제는 성립하지 않는다.

### 6. Logarithm Mixing Rule

Logarithm Mixing Rule 적용은 두 물질이 혼합됨에 있어서 새로운 고용체 형성이나 이차상에 의한 영향이 거의 없을 때 유용한 것으로 보고되고 있다. 그런데  $MgTiO_3$ 와  $(Na_{1/2}Ln_{1/2})TiO_3$ 는 미세구조관찰과 X-Ray 회절분석을 통해서 확인된 것처럼 새로운 고용체 형성이나 이차상에 의한 영향이 거의 없다. 그래서 이제 유전율과  $\tau_f$ 를 앞서 언급한 예측모델인 Logarithm Mixing Rule을 적용한 예측결과와 비교해보고, 이의 유용성을 확인해 보고자 한다.

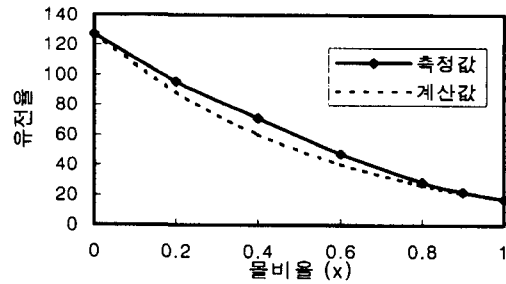


그림 6.  $MgTiO_3$ 의 물비변화에 따른  $xMgTiO_3-(1-x)(Na_{1/2}La_{1/2})TiO_3$ 의 유전율변화

Fig. 6. Dielectric constant vs. Composition Fraction  $x$  in the  $xMgTiO_3-(1-x)(Na_{1/2}La_{1/2})TiO_3$  system.

먼저 X-Ray 회절분석을 통해서 알아낸 단위격자의 체적과 물비율을 각각의 유전율과 함께 식(1)에 적용하여 예측결과를 도출하였다. 여기서 얻은 결과와 실험에서 얻은 값을 그림6에  $Ln=La$ 로 치환되었을 경우를 나타내 보았다. 여기서 점선으로 표현된 것이 계산에 의한 예상값이고, 실선으로 나타낸 것이 본 연구에서 측정된 값이다. 그림에서 알 수 있듯이 계산값과 실험측정치가 근사하게 변화하는 것을 볼 수 있다. 이외의 원소로 치환되었을 경우에서도 특이점은 포착되지 않고,  $Ln = La$ 의 경우와 같은 경향을 나타내었다. 그리고 유전율의 온도계수( $\tau_\epsilon$ )와  $\tau_f$ 와의 관계식  $\tau_\epsilon = -2\tau_f - 2\alpha_L$  ( $\tau_\epsilon$ : 유전율의 온도계수,  $\tau_f$ : 공진주파수 온도계수,  $\alpha_L$ : 선형 열팽창계수)에 대부분의 세라믹 유전체에서 선형열팽창계수  $\alpha_L$ 이 5 ~ 15ppm/°C 정도인 점을 감안하고, 각 조성의 공진주파수 온도계수를 대입하여, 유전율의 온도계수를 도출하여 이를 온도안정구간의 산출을 위하여 식(4)에 적용해 본 결과  $Ln = La, Pr, Nd, Sm$ 으로 치환되었을 경우, 각각  $x = 0.899, 0.867, 0.831, 0.784$ 의 물비에서 온도 안정한 조성을 예상할 수 있었다. 그런데 본 연구의 온도안정구간은  $Ln = La, Pr, Nd, Sm$ 으로 치환되었을 경우, 각각  $x = 0.90, 0.87, 0.84, 0.8 \sim 0.7$ 의 물비에서 나타났다. 여기서 실험치와 예상치와의 오차율은 1.5%미만을 나타냈고, 이때의 유전율의 오차율도 5%미만의 값을 나타내므로써 이 Logarithm Mixing Rule은 하나의 예측 모델로서 의미가 있다고 하겠다. 그리고  $xMgTiO_3-(1-x)(Na_{1/2}Ln_{1/2})TiO_3$  System은 다분히 예측이 용이한 System이라고 평가할 수 있겠다.

## V. 결 론

$\text{MgTiO}_3$ 와  $(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm) 두 재료가 유전 특성면에서 상호 보상효과를 나타내어, 온도에 안정하며, 우수한 유전특성을 갖는 새로운 소결체를 개발하려 하였다. 그리고 이들의 초고주파 유전특성에 관한 연구를 하였다.

그래서  $(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$ 에서 치환원소 Ln을 La, Pr, Nd, Sm으로 변환시켰다. 그리고  $\text{MgTiO}_3$ 와의 혼합 몰비율(x)과 소결온도를 달리하여 소결체를 얻었다. 이를 가지고 이들의 유전특성 -  $Q^*f$ , 유전율,  $\tau_f$  - 을 살펴보았다. 그리고 구조 분석을 위하여 X-Ray 회절Pattern 살펴보고, SEM사진을 통해서 미세구조 관찰을 하였다.

그 결과  $x\text{MgTiO}_3(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm) System의 유전특성을 살펴보면 다음과 같다. 먼저  $Q^*f$ 값의 변화를 살펴보면, 혼합 몰비가 0.6을 중심으로  $Q^*f$ 값 변화의 추이에서 차이를 보이고 있었다. 즉, 0.6이하에서는 혼합 몰비에 대한  $Q^*f$ 값의 변화율이 작다가, 0.6이상에서는 크게 나타났다. 이것으로 0.6에서 주상(Matrix)이 전이되는 것으로 판단된다. 유전율은  $\text{MgTiO}_3$ 의 혼합 몰비가 증가하면서, 중간에 특이점을 나타내기도는,  $\text{MgTiO}_3$ 와  $(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm)가 그 혼합 몰비율과 체적분율에 따라서  $\text{MgTiO}_3$ 의 특성쪽으로 점차 수렴해가고 있음을 알 수 있었다. 그리고 분말X-Ray 회절분석과 SEM사진을 통해 미세구조를 관찰해본 결과,  $\text{MgTiO}_3$ 와  $(\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm)가 새로운 고용체를 형성하거나 이차상이 거의 생성되지 않고 혼합상을 이루는 구조를 갖는 것을 알았다. 그래서 유전율,  $\tau_f$  측면에서는 Logarithm Mixing Rule 예측모델을 도입한다면 쉽게 결과값을 예측할 수 있는 System이라고 평가할 수 있다. 그리고 이것으로써 Logarithm Mixing Rule 예측모델의 유용성 또한 확인하였다.

한편 온도특성 보상효과 측면에서보면, Ln = La, Pr, Nd으로 치환되었을 경우, 각각  $x = 0.9, 0.87, 0.84$ 의 몰비에서 온도 안정한 범위를 찾을 수 있었다. 이때의 유전율은 22 ~ 25의 값을,  $Q^*f$ 는 55000 ~ 28000GHz의 값을 나타내었다. 그리고 이 중 특히 Ln = La로 치환 되었을 경우에는 유전특성도 우수할 뿐만 아니라, 소결 온도에 대하여 유전특성이 안정한 소결

체를 얻을 수 있었다. 따라서 실제 응용에 가장 적합한 물질이라 하겠다. 그런데 Ln = Sm으로 치환되었을 경우 넓은 범위의 혼합 몰비에서 온도에 안정한 특성을 나타냈다. 하지만 소결성이 나쁘고, 유전특성도 좋지 않아, 난소결성으로 분류되었다. 그래서 실제 응용이 불가능한 물질이라 하겠다.

결론적으로 본 연구를 통해서 온도에 안정하며, 유전특성의 예측이 용이한, 새로운 물질을 개발할 것으로서 본 연구의 의의를 평가할 수 있겠다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김근영, BaO-MgO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 세라믹의 초고주파 대역에서의 유전특성에 관한 연구, Ph. D. Thesis, pp. 14, 1994
- [2] H. Takahashi, Y. Baba, K. Ezaki, Y. Okamoto, K. Shibata, K. Kuroki and S. Nakano, Dielectric Characteristics of (A<sup>1+</sup><sub>1/2</sub> · A<sup>3+</sup><sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> Ceramics at Microwave Frequencies, Jpn.J.Appl. Phys., vol. 30. no. 9B, pp. 2339-2342, Sep. 1991.
- [3] J. M. Herbert, *Ceramic Dielectric and Capacitors*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, pp. 17~22, 1985.
- [4] A. E. Paladino, Temperature-Compensated MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> Dielectrics, J. Am. Ceram. Soc., pp. 168-169, March 1971.
- [5] B. W. Hakki and P. D. Coleman, A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range, IRE Trans on MTT, vol. MTT-8, no. 7, pp. 402-410, July 1960.
- [6] W. E. Courtney, Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability of Microwave Insulators, IEEE Trans on MTT, vol. MTT-18, no. 8, pp. 476~485, August 1970.
- [7] K. Masanori, *X-Ray Diffraction Analysis*, Uchida Rokakuho, 1991.
- [8] JCPDS Card 39-65, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, 1994.



---

저 자 소 개

---

金 德 煥(正會員) 第 35卷 D編 第 2號 參照  
현재 서강대학교 대학원 전자공학과  
박사과정

林 相 圭(正會員) 第 35卷 D編 第 2號 參照  
현재 서강대학교 대학원 전자공학과  
박사과정

安 哲(正會員) 第 33卷 A編 第 4號 參照  
현재 서강대학교 전자공학과 교수