

(Pb_{1-(x+y)}Ca_xM_y)ZrO₃ (M=Mg, Sr) 계의 고주파 유전특성

배 규 식 · 김 경 용*

수원대학교 전자재료공학과

*한국과학기술연구원 세라믹공정센터

Microwave Dielectric Properties of (Pb_{1-(x+y)}Ca_xM_y)ZrO₃ (M = Mg, Sr) Ceramics

K. S. Bae and K. Y. Kim*

Dept. of Electronic Materials Engineering, Suwon 445-743

*Center for Ceramic Processing, KIST 136-791

초 록 (Pb_{0.6}Ca_{0.4})ZrO₃ 세라믹에 MgO와 SrO를 첨가하여 Ca를 Mg와 Sr이온으로 치환하였을 때의 고주파 유전특성에 대해 연구하였다. Ca이온의 일부를 Mg이온으로 치환시킨 경우에는 A-O 결합에 의한 분극의 증가로 인하여 유전상수는 직선적으로 증가하지만 품질계수는 감소한다. 또한 Ca 이온을 Sr이온으로 치환시킨 경우에는 결합길이의 증가로 인해 분극이 감소되어 유전상수와 품질계수가 감소한다. 고주파용 유전재료의 설계에 있어서 관용인자와 이온결합성의 평가가 중요하다.

Abstract Microwave dielectric properties of (Pb_{1-(x+y)}Ca_xM_y)ZrO₃ ceramics were investigated with addition of MgO and SrO. In the case of substitution of Mg for Ca, dielectric constant increased linearly and quality factor decreased due to increase of polarization of A-O bonding. When replacing Ca ion with Sr ion, polarization decreased with increase of bonding length and thus dielectric constant and quality factor decreased. In design of microwave dielectrics, tolerance factor and degree of ionic bonding of dielectrics were important.

1. 서 론

고주파용 유전체 공진기는 자동차 전화기, 휴대용 전화기, 위성통신 및 위성방송의 통신 시스템에 널리 응용되고 있으며 핵심소자로서 중요한 역할을 담당하고 있다¹⁾. 고주파용 공진기 소자로 사용되기 위해서는 유전율과 품질계수가 커야하며, 공진주파수의 온도계수가 작아야 한다²⁾. 이러한 특성들이 고주파 공진기의 크기, 공진주파수, 주파수안정성, 밴드폭과 신뢰성을 좌우하게 된다.

TiO₂ 고주파 공진기가 보고된 이래로 많은 재료들이 개발되거나 연구중에 있다. 특히, 유전율이 80~90 정도의 높은 유전율을 갖는 재료로는 BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂계와 (Ba, Sr)O-SnO₃-TiO₃계가 이미 개발되었다^{3~6)}. 최근에 Kato는 (Pb,Ca)ZrO₃ 세라믹스가 고주파영역에서 낮은 유전손실과 함께 110 정도의 높은 유전율을

가지며 공진주파수의 온도계수가 매우 작아 기존의 공진기보다 작은 공진기를 제작할 수 있으며, (Pb,Ca)(Me,Nb)O₃ (Me = Mg, Fe) 복합 페로브스카이트에서도 우수한 고주파 유전특성이 있음을 보고하였다^{7~9)}. 또한 Kim 등은 (Pb,Ca)ZrO₃ 계 세라믹스에서 Ca 치환량, 감소온도, 소결조건에 따른 고주파 유전특성의 변화와 CeO₂ 첨가효과를 보고한 바 있다¹⁰⁾. 이상의 연구결과를 분석하면 고주파 유전특성은 치환되는 양이온들에 의해 Fig. 1에서 보는바와 같이 일정한 경향을 나타냄을 볼 수 있다. 페로브스카이트(ABO₃)의 구조적 안정성을 나타내는 관용인자(tolerance factor: t)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$t = (r_A + R_B) / 1.41422(r_B + R_O)$$

여기서, r_A : A이온의 이온반경

r_B : B이온의 이온반경

R_O : 산소의 이온반경

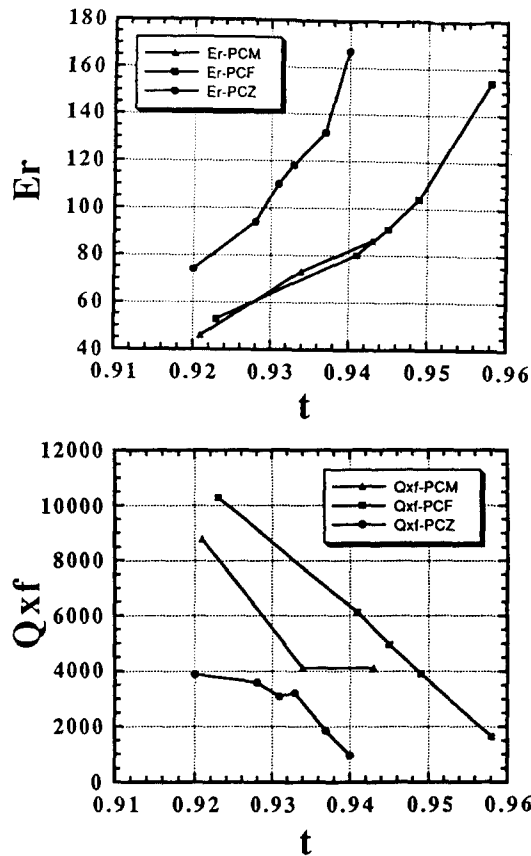


Fig. 1. Relationships between dielectric properties and tolerance factors in $(\text{Pb,Ca})(\text{Me,Nb})\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Mg, Fe}$) system

페로브스카이트(ABO_3)의 구조는 관용인자가 0.75($t < 1.0$ 일 경우 안정한 구조를 이룬다. 특히, t 가 0.9미만에서는 치환량이 증가함에 따라 격자가 팽창하지만 0.9이상일 경우에는 격자왜곡이 일어나 구조가 orthorhombic으로 변화된다¹¹⁾. Fig. 1에서 t 가 증가함에 따라 유전율은 증가하는 반면, Q 값은 감소하는 경향을 나타낸다.

따라서, 본 연구에서는 유전적 특성이 우수한 $(\text{Pb}_{0.63}\text{Ca}_{0.37})\text{ZrO}_3$ 에 대하여 PbO의 양을 변화시키고 Ca이온보다 이온반경이 각각 작고 큰 Mg이온 및 Sr이온의 양을 변화시켜 첨

가시킨 조성에서 페로브스카이트구조의 안정성에 따른 상대 유전율, Q 값, 공진주파수의 온도계수의 변화에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

실험에서 사용한 기본원료로는 PbZrO_3 , PbO , MgCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 및 ZrO_2 로서 모두 99.9% 이상의 순도를 갖는 시약을 사용하였다. 사용원료중 PbZrO_3 는 PbO에 비해 휘발성이 상대적으로 적기 때문에 사용하였으며 습식분석을 통하여 Pb/Zr비가 0.99임을 확인하였다. 함유된 불순물을 Table 1에 나타냈으며 H_2O_2 가 주된 불순물임을 알 수 있다. 각 원료분말들을 평량한 후에 지르코니아 불과 함께 알코올을 매체로하여 24시간동안 습식혼합과 분쇄를 하였으며, 혼합분말은 demixing효과를 감소시키기 위해 감압건조기에서 60°C , 1시간동안 건조하였다. 건조된 분말은 다시 24시간 습식분쇄를 하여 건조시킨 후, 325mesh체로 체가름 하였다. 각 분말은 직경이 15mm인 금속제 몰드에서 600kg/cm^2 의 압력으로 성형하였다. 소결은 백금상자를 알루미늄 도가니에 넣고 $\text{PbZrO}_3 + \text{ZrO}_2(5\text{wt}\%)$ 의 분위기 분말을 사용하여¹²⁾ $1300\sim 1450^\circ\text{C}$ 에서 2시간동안 하였으며, 양쪽 표면을 잘 연마한 후 고주파 유전특성을 측정하였다. 유전율은 Network Analyzer(HP 8719A)를 사용하여 두장의 은판사이에서 TE_{011} 공진모드를 이용한 Hakki-Coleman방법으로 측정하였으며, 품질계수 Q 값은 지름은 같고 높이가 3배인 시편을 만들어 TE_{011} 과 TE_{013} 공진모드에서 무부하 Q 값과 은판의 표면저항(R_s)을 측정하여 유전손실을 계산하는 Kobayashi-Tanaka방법으로 구하였다^{13,14)}. 또한, 공진주파수의 온도계수는 25°C 및 65°C 온도에서 공진주파수를 측정하여 계산하였다¹⁵⁾.

3. 결과 및 고찰

$(\text{Pb}_{1-(x+y)}\text{Ca}_x\text{M}_y\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mg, Sr}$)계의 고주파 유전특성

$(\text{Pb,Ca})\text{ZrO}_3$ 페로브스카이트 결정구조의 안정화를 위해 Ca이온보다 이온반경이 큰 Sr과

Table 1. Impurities of PbZrO_3 powder.

Impurity	Al	Ca	Cu	Fe	Hf	Mg	Ta	Ti
Content(wt%)	0.005	0.008	0.007	0.03	0.3	0.001	0.03	0.03

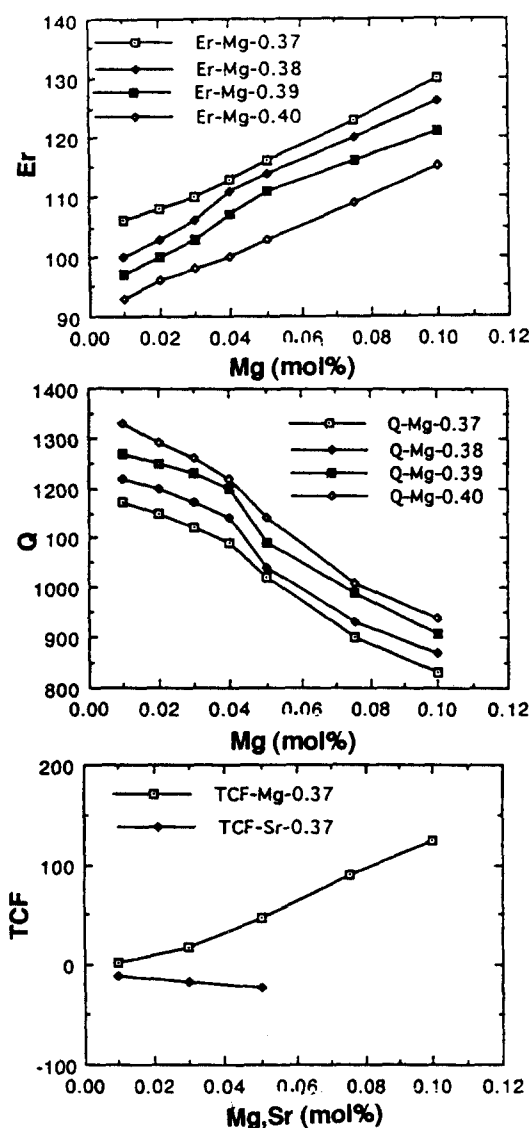


Fig. 2. Dielectric constant, Q values and temperature coefficient of resonance frequencies vs. mol% of contents in $(\text{Pb,Ca,Mg})\text{ZrO}_3$ ceramics.

이온반경이 작은 Mg를 각각 일부 치환시킨 경우 이에 따른 유전특성의 변화를 조사하였다.

Fig. 2는 Ca량을 0.37에서 0.40으로 하였을 경우 Mg이온의 치환에 따른 고주파 유전특성의 변화를 나타내었다. Mg치환량이 증가함에 따라 유전상수 및 공진주파수의 온도계수는 증가하지만 품질계수는 감소하였다. 또한 Pb량이 증가함에 따라 유전상수는 증가하고, 품질계수는 감소한다. 이러한 변화가 직선적으로

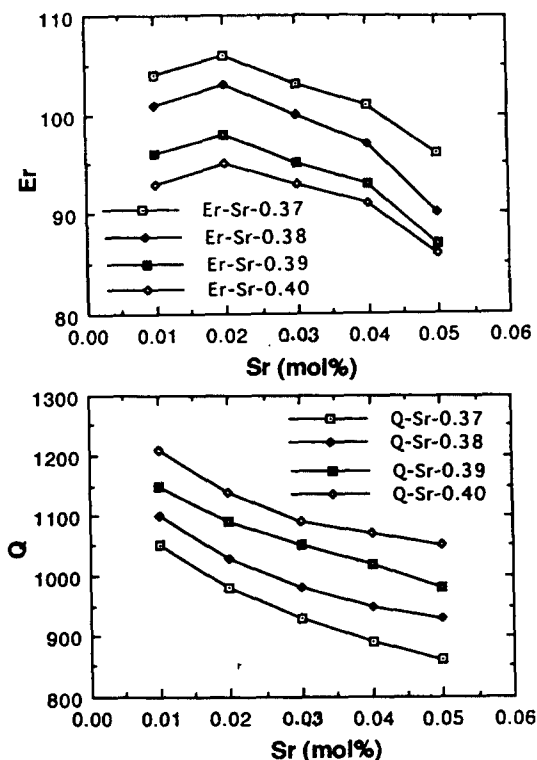


Fig. 3. Dielectric constant and Q values vs. mol% of contents in $(\text{Pb,Ca,Sr})\text{ZrO}_3$ ceramics.

일어나는 것을 볼 때 Mg가 격자내에 완전하게 치환되어 들어가고 있음을 예상할 수 있다.

Fig. 3은 Ca량을 0.37에서 0.40으로 하였을 경우 Sr이온의 치환에 따른 고주파 유전특성의 변화를 나타내었다. Sr치환량이 증가함에 따라 Mg의 경우와는 반대로 유전상수는 조금 증가하다가 감소하며 품질계수는 거의 직선적으로 감소하였다. 또한 Mg치환의 경우와 같이 Pb량에 따라서 유전상수는 증가하고, 품질계수는 감소하고 있으며, 공진주파수의 온도계수는 치환량에 따라 -로 조금씩 낮아지고 있다.

Kato 등은 $(\text{Pb,Ca})(\text{Me,Nb})\text{O}_3$ 의 고주파 유전특성 연구를 통하여 Pb량이 증가함에 따라 유전상수는 증가하며 B자리 이온의 반경이 감소함에 따라 산소 팔면체 안에서 움직이기 쉬워져 유전상수가 증가한다고 보고 하였다⁸⁾. 또한, Pb량에 따라 유전율이 변화하는 이유는 페로브스카이트 구조에서 A자리에 위치하는 Pb와 Ca이온이 +2가로 원자가는 같지만 Pb

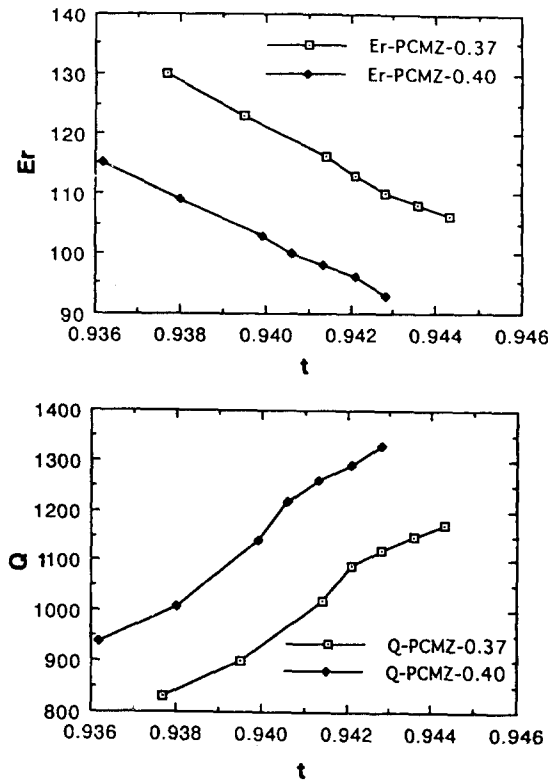


Fig. 4. Relationships between dielectric properties and tolerance factors in (Pb,Ca,Mg)ZrO₃ ceramics.

의 경우 6s²의 전자배열을 최외각에 가짐으로서 산소 음이온과 일부분 공유결합(페로브스카이트구조에서 A-O결합은 대략적으로 이온결합이 80%정도, 그리고 공유결합이 20%정도이며, Pb의 경우 공유결합성이 가장 큼)될 때 방향성이 큰 sp혼성결합을 이루고 있기 때문에 분극의 작용에 의해 tetragonality는 증가하며 유전상수는 증가하게 된다. 따라서 본 실험과 같이 Pb대신에 Ca의 치환량이 증가하게 되면 분극이 감소되어 유전상수와 유전손실은 감소하게 된다.

(Pb,Ca)ZrO₃계의 고주파 유전특성에 대한 고찰

고주파용 유전재료는 상유전체 이므로 이에 대한 고찰에는 많은 어려움이 있지만 여러 가지 보고를 종합해 볼 때, 고주파 유전특성은 결정구조적으로 격자결합에 영향을 받으며 미세구조적 측면에서는 기공율과 제2상에 크게 영향을 받는다. 이 중에서 충분한 소결에 의해 기공율을 2~3% 이내로 하고 완전 치환에

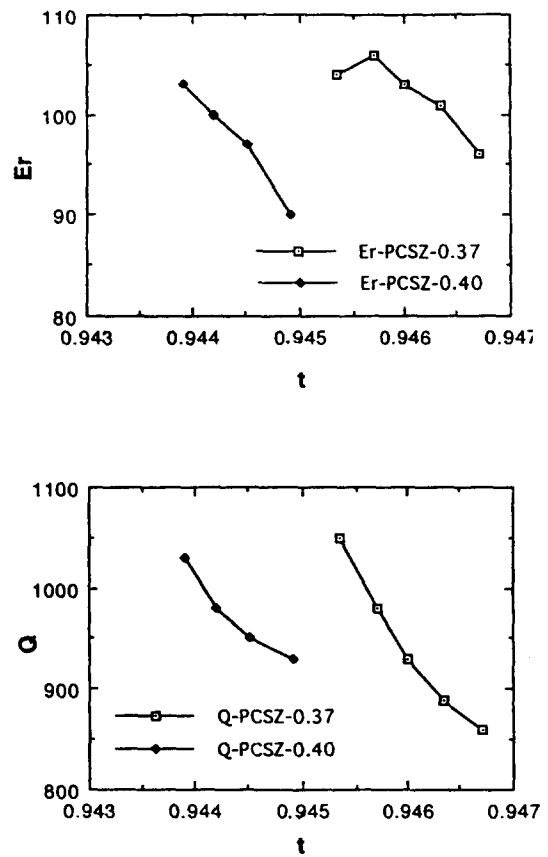


Fig. 5. Relationships between dielectric properties and tolerance factors in (Pb,Ca,Sr)ZrO₃ ceramics.

의해 제2상이 없는 단일상의 세라믹스를 제조한다면 격자결합에 대한 영향도 고찰해 볼 수 있다. 이상의 결과들을 토대로 이러한 관점에서 다음과 같이 고찰할 수 있다.

비화학양론 조성은 A이온 또는 B이온 빈 자리를 생성하고 Ca이온 대신에 완전 치환된다고 하고 관용인자에 대한 고주파 유전특성을 그리면 Fig. 4와 Fig. 5에서 보는 바와 같다. 서론에서 표기한 식과 Shannon의 이온반경을¹⁰⁾ 이용하여 계산한 값은 0.92~0.95 사이에 위치하며 이러한 수치는 격자를 왜곡시켜 orthorhombic 또는 rhombohedral구조를 갖게 된다. 본 실험에서 나타난 결정구조는 rhombohedral이었다. 페로브스카이트 구조에서 이온반경이 크고 이온성 결합이 큰 A이온이 가장 치환되기 쉬우며 작은 이온이 치환될 경우 A-O결합길이는 감소하게되며 격자상수 또한 감소하게 된다. 이러한 경우에 A이온의 핵과

산소 이온의 핵과의 작용력은 증가하게 되며 분극 또한 증가하게 되어 유전상수는 증가하게 된다. 따라서 품질계수는 감소하게 되며, 열에 따라서도 동요가 크게 일어나게 되어 온도계수는 증가하게 된다. 한편, 이온반경이 큰 이온이 치환될 경우는 반대의 효과를 기대할 수 있다. 그림과 비교하여 볼 때 Mg 이온을 치환시킨 경우 이러한 사실은 정확히 일치하고 있으며 Sr을 치환할 경우 유전상수와 품질계수가 동시에 감소하는 것은 앞으로 더 연구되어야 할 과제로 생각된다.

4. 결 론

현재까지 보고된 고주파 유전재료중에서 가장 높은 유전상수를 갖는 $(\text{Pb}_{0.63}\text{Ca}_{0.37})\text{ZrO}_3$ 계의 고주파 유전특성은 다음과 같다.

1) Ca 이온 대신에 Mg 이온을 치환시킨 경우 A-O 결합에 의한 분극의 증가로 유전상수는 직선적으로 증가하는 반면 품질계수는 감소한다.

2) Ca 이온자리에 일부 Sr 이온을 치환시킨 경우 결합길이의 증가로 인한 분극의 감소로 유전상수와 품질계수는 감소한다.

3) Ca 양을 0.37에서 0.40으로 변화시킨 경우 유전상수는 감소하지만 품질계수는 증가한다.

참 고 문 헌

- H. Ouchi and S. Kawashima, "Dielectric ceramics for microwave application," Jpn. J. Appl., **24**(suppl. 24-2), pp. 60-64, 1985.
- W. Wersing, "High frequency ceramic dielectrics and their application for microwave component," Electronic Ceramics, ed., B.C.H. Steele, Elsevier Sci. Pub. Co., p. 67, New York, 1991
- K. Wakino, K. Minal, and H. Tamura, "Microwave characteristics of (Ar, Sn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ dielectric resonators," J. Am. Ceram. Soc., Vo. **67**, No. 4, pp. 278-281, 193.
- S. Nishigaki, H. Kato, S. Yano, and R. Kaimura, "Microwave dielectric properties of (Ba,Sr)O-Sm₂O₃-TiO₃ ceramics," A. Ceram. Soc. Bull., Vol.66, No.9, pp. 1405-1410, 1987
- J.M. Wu and M.C. Chang, "Reaction Sequence and effects of cationation and sintering on microwave properties of (Ba,Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ ceramics," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No.6. pp.1599-1605, 1990.
- H. Ohasto, S. Nishigaki, and T. Okuda, "Superlattice and dielectric properties of BaO-R₂O₃-TiO₂ (R = La, Nd and Sm) microwave dielectric compounds," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **31**, No. 9B, pp. 3136-3138, 1992.
- J. Kato, "Material produces small resonators with high dielectric constant," Jee, pp. 114-118, Sep., 1991.
- J. Kato, H. Kagata and K. Nishimoto, "Dielectric Properties of (Pb,Ca)(Me,Nb)O₃ at Microwave Frequency," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **31**, No. 9B, pp. 3144-3147, 1992.
- 이상윤, 최환, 김왕섭, 김경요, "(Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃계 세라믹스의 고주파 유전특성," 전자공학회논문지, Vol. **29** A, No.10, pp.17-23, 1992.
- K.Y. Kim, S.O. Yoon, W.S. Kim, Y.B. Son and S.J. Yoon, "Microwave dielectric properties of CeO₂ added (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃ ceramic system," Ferroelectrics, Vol. **146**, pp. 135-141, 1993.
- F.S. Galasso, Structure, Properties and Preperation of Perovskite compound, Pergamn Press Inc., Oxford, 1969.
- A.I. Kingon and J.B. Clack, "Sintering of PZT ceramics : 1. atmosphere controll," J. Am. Ceram. Soc., Vol. **66**, No. 4, pp. 253-256, 1983
- B.W. Hakki and P.D.Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacitance in the millimeter range," IRE Trans. Microwave Theory Tech., **8**, pp.402-410, 1960
- Y. Kobayashi and S.Tanaka, "Measurement of complex dielectric constant by columnar dielectric resonator," (jin japanese), Institute of Electron & Communication Engineer of Japan, CPM, pp. 72-93,

- 1972.
15. 김경용, 김왕섭, 최환, 김진적, “고주파 대역의 고유전율 유전체 공진기의 전기적 특성측정에 관한 연구,” 한국물리학회지 “응용물리”, Vol. 4, No.3, pp.392-399, Aug., 1991
16. R.d. Shannon and C.T. Prewitt, Acta Cryst., Vol. B25, p.925, 1969.