

# [(Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)<sub>1/2</sub>La<sub>1/2</sub>](Mg<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>의 마이크로파 유전 특성

## Microwave Dielectric Properties of [(Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)<sub>1/2</sub>La<sub>1/2</sub>](Mg<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics

이상욱\*, 남효덕\*\*, 박재성\*\*, 서정철\*\*\*, 김종철\*\*\*

(Sang-Wook Lee\*, Hyo-Duk Nam\*\*, Jae-Sung Park\*\*, Jung-Chul Seo\*\*\*, Jong-Chul Kim\*\*\*)

### Abstract

The microwave dielectric properties of [(Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)<sub>1/2</sub>La<sub>1/2</sub>](Mg<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> ceramics were investigated. When [(Pb<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>)<sub>1/2</sub>La<sub>1/2</sub>](Mg<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> ceramics were sintered at 1250°C and 1350°C for 2hr, the microwave dielectric properties were obtained  $\epsilon_r=64\sim 80$ ,  $Q\times f=11,800\sim 18,000$ . As a result, [(Pb<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>)<sub>1/2</sub>La<sub>1/2</sub>](Mg<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> having  $\epsilon_r=80$ ,  $Q\times f=11,800$  (at 4 GHz) was developed.

**Key Words :** [(Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)<sub>1/2</sub>La<sub>1/2</sub>](Mg<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> system, Microwave dielectric properties, Dielectric constant( $\epsilon_r$ ), Quality factor( $Q\times f$ )

### 1. 서 론

최근 정보 통신량의 급격한 증가에 따라 위성통신 및 이동통신 등의 마이크로파 영역에서 사용되는 유전체 공진기와 마이크로파 집적회로의 안테나 및 고주파 콘덴서 등의 마이크로파 유전체에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다.[1-2] 이러한 고주파 유전체의 소형화, 고기능성, 전력의 저소비화를 위해서는 높은 품질계수와 높은 유전율을 가져야 한다. 또한 주파수 안정성을 위해 유전체 공진기의 공진주파수 온도계수가 작아야 한다.[3]

고주파용 유전체 세라믹스는 BaO-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (Ln=La, Nd, Sm 등)와 같이 유전율이 80-100으로 높으나 Q값이 6000 정도로 낮은 혼합상 재료와 유전율이 25-30 정도이고 Q값이 190000-350000인 Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>와 같은 복합페로브스카이트 구조의 고용체, 그리고 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>, (Zr,Sn)TiO<sub>4</sub>와 같은 유전율이 30-40이고 Q값이

36000-50000인 단순고용체로 구분할 수 있다.[4-6]

일반적으로 복합 페로브스카이트형 고주파 유전체는 Q값은 높으나 유전율이 낮고 소결온도가 높다. 복합 페로브스카이트형 유전체의 고주파 유전 특성을 향상시키기 위해서는 A-site 또는 B-site 원소를 치환하거나 장시간 열처리하여 규칙성을 증가시킨다. 현재 이동통신 기지국(중계국)용에는 유전율이 45인 유전체 재료가 사용되고 있으며, 유전율 55까지의 재료가 많이 연구되고있으나 유전율 55~75정도의 재료개발에는 아직 미약한 상태이다.

본 실험에서는 유전율 60-70사이의 유전체 재료 개발을 목적으로 [(Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)<sub>1/2</sub>La<sub>1/2</sub>](Mg<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>에서 Pb 일부분을 Ba로 치환할 경우 소결체의 고주파 유전특성을 조사하여 이동통신 기지국용 고주파 유전체로서의 사용 가능성에 대하여 알아보았다.

### 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 출발원료는 PbO, BaCO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로서 순도 99% 이상의 시약을 사용하였다.

\* : 영남대학교 전자공학과  
(경북 경산시 대동 214-1,  
Fax : 053-813-8230  
E-mail : sangwook0@hanmail.net)

\*\* : 영남대학교 전자정보공학과  
\*\*\* : 셀레콤 (주)

$[(Pb_{1-x}Ba_x)_{1/2}La_{1/2}](Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 의 조성이 되도록 먼저  $MgO$ 와  $Nb_2O_5$ 를 혼합 및 분쇄한 후,  $1100^\circ C$ 에서 3시간 하소하여  $MgNb_2O_6$ 를 합성하였다. 여기에  $PbO$ ,  $BaCO_3$ ,  $La_2O_3$ 를 조성식에 따라 칭량한 후, 알코올과 지르코니아 불을 이용하여 24시간 습식 혼합 분쇄하였다.

혼합한 분말을  $100^\circ C$  건조기에서 12시간 동안 건조한 PVA 수용액을 5 wt% 첨가하여 막자사발로 혼합하여 200mesh 체를 통과하여 과립하였다. 과립한 분말은 200 mesh로 체가름하여 금형에 주입하여  $1 \text{ ton/cm}^2$ 의 압력으로 성형하여 직경 10mm의 디스크 성형체를 제조하였다. 제조된 성형체는  $5^\circ C/\text{min}$ 의 속도로  $1250^\circ C \sim 1450^\circ C$ 까지 승온한 후 2시간 유지하여 소결하였다. 시편의 제조 공정을 그림 1에 나타내었다.

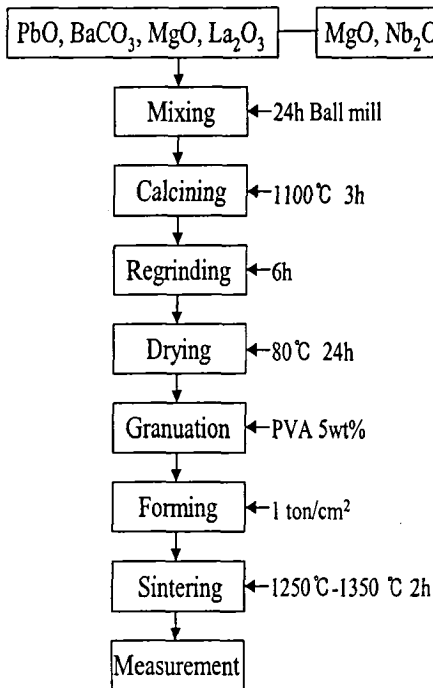


그림 1. 시편 제조공정도.

Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

소결된 시편의 XRD 분석은 Diffractometer를 사용하여,  $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ 에서 조사하였다. 실험조건은 scanning step  $0.02^\circ$ , step time 5 sec,  $40 \text{ kV}/100 \text{ mA}$ 였다. 마이크로파 영역의 유전특성을 측정하기 위

하여 원주상의 시편을 평행한 두 개의 도체판 사이에 삽입한 다음  $TE_{011}$  모드를 이용한 공진기법인 Hakki-Colman법을 이용하여 Impedance Analyzer로 유전체의 유전율( $\epsilon_r$ )과 품질계수( $Q \times f$ )를 측정하였다.[7]

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는  $1250^\circ C$ 에서 2시간 소결한  $[(Pb_{1-x}Ba_x)_{1/2}La_{1/2}](Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 의 X-선 회절모양이다.

$1250^\circ C$ 에서는  $x=0.1$ 만 소결이 되었으며,  $1350^\circ C$ 에서는  $x=0.1$ 은 심하게 과소결 되었으며  $0.2 \sim 0.5$ 는 소결이 이루어졌다. 소결이 이루어지지 않은  $x=0.2 \sim 0.5$ 에서는 전형적인 perovskite 구조를 가지며, 소결이 이루어진  $x=0.1$ 에서는 perovskite 구조에의  $31^\circ$ 에서 나타나는 전형적인 peak이 사라지며,  $29^\circ$ 에서의 peak이 나타난다.

그림 3은  $1350^\circ C$ 에서 2시간 소결한  $[(Pb_{1-x}Ba_x)_{1/2}La_{1/2}](Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 의 X-선 회절모양이다. 소결 온도를  $1350^\circ C$ 로 상승시킴에 따라 perovskite 구조에서 다른 상으로 변경되면서 소결이 이루어졌다. 이는 기존의 perovskite 구조를 가지는  $ABO_3$ 와는 상이한 결과를 보여준다.

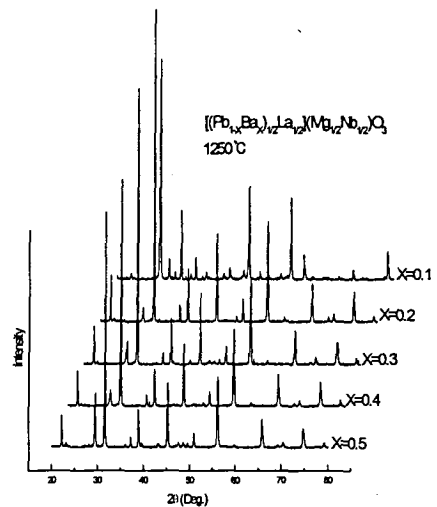


그림 2.  $1250^\circ C$ 에서 소결한  $[(Pb_{1-x}Ba_x)_{1/2}La_{1/2}](Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 의 X-선 회절모양

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the  $[(Pb_{1-x}Ba_x)_{1/2}La_{1/2}](Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  ceramics sintered at  $1250^\circ C$

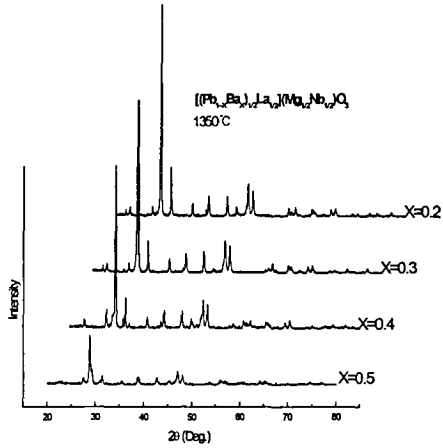


그림 3. 1350°C에서 소결한  $[(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1/2}\text{La}_{1/2}](\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 의 X-선 회절모양

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the  $[(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1/2}\text{La}_{1/2}](\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  ceramics sintered at 1350°C

그림 4는  $[(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1/2}\text{La}_{1/2}](\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  조성에서  $x$ 값을 0.1에서 0.5까지 변화시켜 1250, 1350°C에서 소결한 시편들에 한 유전율의 변화를 나타낸 것이다.  $x=0.1$ 에서 유전율이 80으로 가장 높은 유전율을 나타내었다. 이는 다른 조성에 비해 높은 소결 밀도와 큰 결정입자 때문으로 판단된다. 일반적으로 유전상수는 조성에 의존하여 결정되지만 입자의 크기가 클수록, 이차상이 입계에 존재하지 않을수록 높은 유전특성을 나타내게 된다. 밀도가 낮은 유전체의 경우는 존재하는 기공이 유전율을 감소시켜 이는 조성다음으로 유전율에 큰 영향을 미친다. 한편,  $x=0.2$  이상의 범위에서는 유전율이 감소하여 64~66으로 일정한 값을 나타내었다.

그림 5는 1250°C와 1350°C에서 2시간 동안 소결한  $[(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1/2}\text{La}_{1/2}](\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 의 치환량에 따른  $Q \times f$ 의 변화를 나타내었다. 일반적으로 품질계수( $Q \times f$ )는 유전체 내의 구조적 결함과 기공, 이차상, 입계 등의 미세구조에 의하여 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있으며 치밀하고 균일한 미세구조가 얻어진 경우에 최대의 품질계수를 가지게 된다.  $x=0.2$ 에서  $Q \times f$ 는 18,000(at 4 GHz)의 가장 높은 값을 나타낸 후  $x=0.3$  이상에서 서서히 감소한다.

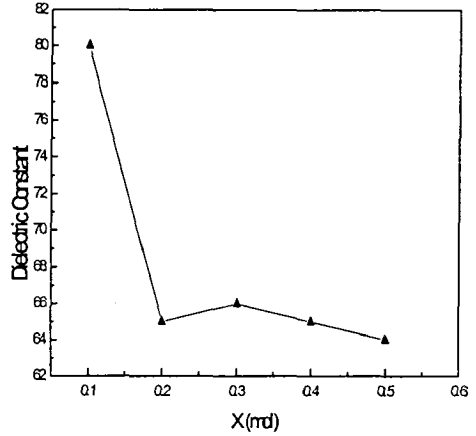


그림 4. 1250, 1350°C에서 소결한  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1/2}\text{La}_{1/2}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  ( $x=0.1\sim 0.5$ ) 세라믹스의 유전율

Fig. 4. Dielectric constant of  $[(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1/2}\text{La}_{1/2}](\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  ( $x=0.1\sim 0.5$ ) ceramics sintered at 1250~1350°C

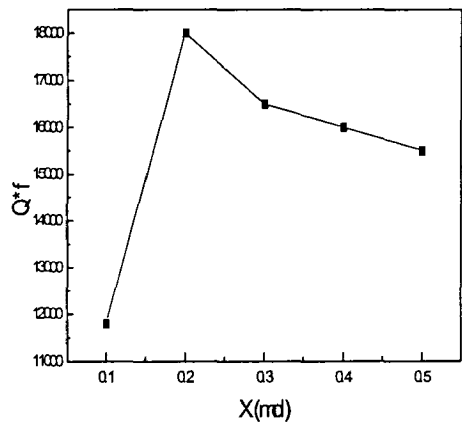


그림 5. 1250, 1350°C에서 소결한  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1/2}\text{La}_{1/2}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  ( $x=0.1\sim 0.5$ ) 세라믹스의 품질계수

Fig. 5. Quality factor of the  $[(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1/2}\text{La}_{1/2}](\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  ( $x=0.1\sim 0.5$ ) ceramics sintered at 1250~1350°C

#### 4. 결 론

$[(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1/2}\text{La}_{1/2}](\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 를 제조하여 Ba 치환량에 따른 고주파 유전 특성을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1)  $[(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1/2}\text{La}_{1/2}](\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 의 고주파 유전 특성을 조사한 결과  $x=0.1$ 인  $[(\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_{1/2}\text{La}_{1/2}](\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 에서 유전율이 80으로 가장 높은 특성을 나타내었으며, 그 이상의 조성에서는 64~66으로 일정한 특성을 나타내었다.

(2)  $Q \times f$ 는  $x=0.2$ 인  $[(\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_{1/2}\text{La}_{1/2}](\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 에서 가장 높은 값인  $Q \times f=1800$ (at 4 GHz)의 유전특성을 나타내었다.

이상의 특성으로부터  $[(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1/2}\text{La}_{1/2}](\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  세라믹스는 이동통신 중계기용 고주파 유전체 재료로 사용가능 하리라 생각된다.

#### 참고 문헌

- [1] J. K. Ploude and C.-L. Ren, "Application of dielectric resonators in microwave components", IEEE Trans. Microwave Theory Tech., Vol. MTT-29, No 8, pp.754-770, 1981.
- [2] H. Ouchi and S. Kawashima, "Dielectric ceramics for microwave application", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 24 (Supplement 24-2), pp.60-64, 1985.
- [3] W. Wersing, "High Frequency Ceramic Dielectrics and their Application for Microwave Components", Electronic Ceramics (ed. by. B.C.H. Steel), Elsevier Sci. Pub. Co., New York 67-69, 1991.
- [4] P. C. Osbond, R. W. Whatmore, and F. W. Ainger, "The Properties and Microwave Applications of Zirconium Titanate Stannate Ceramic," Br. Ceram. Proc., 36, pp.167-178, 1985.
- [5] S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda, and H. Ouchi, "Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies", J. Am. Ceram. Soc., 66 [6] pp.421-423, 1983.
- [6] K. Wakino, K. Minai, and H. Tamura, "Micro wave Characteristics of (Zn,Sn)TiO<sub>4</sub> and BaO-PbO-Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Dielectric Resonators", J. Am. Ceram. Soc., 67 [4] pp.278-281, 1984.
- [7] B. W. Hakki and P. D. Colman, " A dielectric resonator method of measuring inductive capacitance in the millimeter range", IRE Tran. Microwave Theory Tech., 8, pp.402-410, 1960.