

기지국용 ZST세라믹스의 소결조건에 따른 고주파 유전 특성

Microwave Dielectric Properties of ZST Ceramics for Mobile Telecommunication System

서정철*, 이희영**

Jung Chull Seo, Hee Young Lee,

Abstract

Effects of sintering temperature and time on relative permittivity ϵ_r , unloaded quality factor $Q \cdot f$ and temperature coefficient of resonant frequency τ_f of dielectric resonator materials produced from commercial ZST powder were investigated in some detail. $Q \cdot f$ values, as determined from cavity perturbation method at 1.6 GHz, gradually increased with sintering temperature reaching the maximum at 1420°C. However, bulk density and relative permittivity values, which increased with temperature, started to decrease above 1380°C. In addition, $Q \cdot f$ values slightly increased with sintering time at the sintering temperature of 1300°C ~ 1380°C, while bulk density and relative permittivity values were approximately constant. It was also found that τ_f values were not affected by sintering temperature and time within the experimental conditions used.

Key Word(중요용어) : unloaded quality, temperature coefficient, cavity perturbation method.

1. 서 론

현대사회가 정보화 사회로 발전되어감에 따라 통신 정보량의 수요가 폭발적으로 증대되고 있으며, 마이크로파에서의 유전체 세라믹스의 이용이 급증함에 따라 마이크로파 유전체 세라믹스의 이득에 대한 요구가 증대되고 있다. 세라믹이 마이크로파 유전체

로 사용되어지기 위해서는 높은 유전상수(ϵ_r)와 낮은 유전손실(또는 높은 무부하 Q값($\approx 1/\tan \delta$)), 그리고 안정된 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 가져야 하며, 특히 기지국(중계기)용은 높은 주파수의 품질계수($Q \cdot f$)를 요구한다. 이러한 요구조건을 만족시키기 위하여 복합페롭스카이트계¹⁾, BaO-TiO₂계²⁾, ZrSnTiO₄계³⁻⁶⁾, NdAlO₃-CaTiO₃계 등 많은 물질이

연구되어져 왔다. 이중 (Zr,Sn)TiO₄계 유전체 재료는 Wolfman 등³⁾이 ZrO₂-TiO₂의 2성분계 시스템을 기본으로 하여 ZrO₂, SnO₂, TiO₂의 몰비 변화에 따라 마이크로파 유전특성을 보고하였는데, (Zr_{0.8},Sn_{0.2})TiO₄가 고용체중 높은 유전상수를 갖고, 매우 낮은 유전손실값을 가지며, 가장 안정된 공진 주파수의 온도계수를 타나낸다고 하였다.

(Zr_{0.8},Sn_{0.2})TiO₄는 ZrTiO₄에 Sn⁴⁺이온이 고용된 구조로서, 구조적으로 ZrTiO₄의 고온상 구조를 갖는다³⁾. ZrTiO₄의 고온상의 결정구조는 α-PbO₂와 유사한 사방정(orthorhombic, space group Pbcn)구조이며⁷⁾, 1130°C 부근에서 고온형에서 저온형으로의 상전이를 일으킨다고 알려져 있다⁸⁾. Hirano 등은 (Zr_{0.8},Sn_{0.2})TiO₄를 장시간 서냉(annealing)하면 서냉을 하지 않은 경우에 비하여 높은 Q값을 얻는다고 보고하였다^{6,9)}.

본 연구에서는 Hayashi사로부터 수입한 유전율(ε_r)이 38, 공진주파수 온도계수(τ_f)가 0ppm/°C 이라고 밝혀진 spray drying된 ZST 분말을 사용하여, 성형압과 소결온도 및 시간에 따른 시편의 특성을 측정하여 기지국(중계기)용으로 이용되는 유전체 공진기 재료의 최적 조건을 찾고자 한다.

2. 실험 절차

분말을 실린더형 금형에서 성형밀도 2.6g/cm³로 일축가압 성형하여 직경 41.2mm, 두께 15mm의 실린더형 시편을 제조하였다. 소결은 공기중에서 행하였으며, 300°C, 400°C, 600°C에서 각각 2시간 유지하여 결합제로 첨가된 PVA를 제거한 후, 승온속도 3°C/분으로 1300°C ~ 1420°C의 온도에서 5시간, 1380°C에서 10 ~ 20h 유지 후 900°C까지 1°C/분으로 냉각 후 노냉하였다.

소결된 시편을 분쇄한 분말에 대한 X-선 회절분석으로 소결온도 및 소결시간에 따른 결정상을 분석하였으며, 파단면을 절단해서 thermal etching한 후, 주사전자현미경으로 소결체의 미세구조를 관찰하였다. 소결온도 및 소결시간에 따른 유전상수(ε_r)와 품질계수 Q는 Network Analyzer를 사용하여 Fig. 1과 같이 Chebyshev 함수와 단일모드를 사용하여 설계한 금속 공동 속에 세라믹을 삽입한 모양의 공진기 섭동방법으로 1.6GHz에서 TE₀₁₈ 모드로 측정하였다. 공진주파수의 온도계수 τ_f는 -10°C 에서 80°C 의 온도 범위에서 공진기 섭동방법을 사용하여

1.6GHz에서 TE₀₁₈ 모드로 측정하였다.

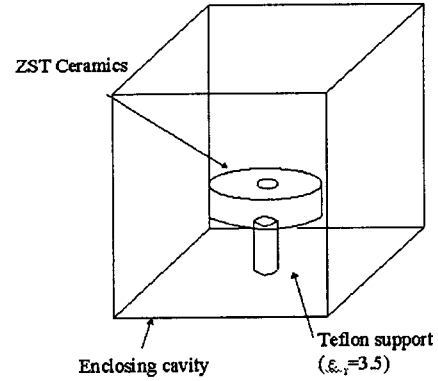


Fig. 1 Cavity perturbation method

3. 결과 및 토의

3.1 결정구조

Fig. 2는 소결온도와 소결시간의 변화에 따른 소결 시편의 XRD 분석결과를 나타낸 것으로서 주로 ZST에 해당하는 회절선이 나타났으며, 미미하지만 Zn₂TiO₄의 2차상 회절선이 나타났다. 1300°C에서 1420°C에서 소결하였을 때 ZST 단일상 만이 존재하지는 않음을 알 수 있다

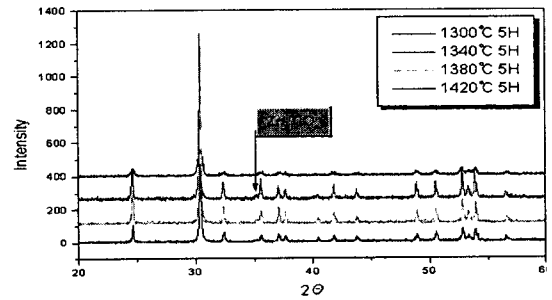


Fig. 2 XRD patterns of ZST ceramics sintered at 1300°C ~ 1420°C for 5h

3.2 유전상수

Fig. 4는 소결 온도 및 시간의 변화에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 이 때 유전상수는 공진기 섭동방법으로 1.6GHz에서 TE₀₁₈ 모드로 측정하였다. 측정결과 유전상수 값은 36.5정도로 소결 온도 및 시간에 따라 크게 변화하지 않았다.

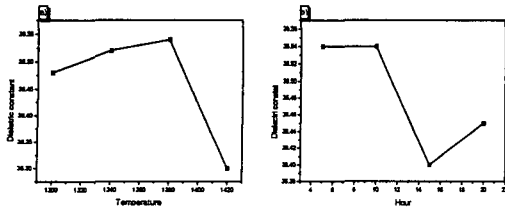


Fig. 6 Measured dielectric constant values as a function of a) sintering temperature (soaking time = 5h) and b) soaking time (sintering temperature = 1380°C) for ZST ceramics

3.3 품질계수

Fig. 7은 Network Analyzer를 사용하여 공진기 섭동방법으로 1.6GHZ에서 TE₀₁₈ 모드로 측정된 품질계수 Q · f의 변화를 소결온도 및 소결시간에 따라 나타낸 것이며, 식 (1)은 공진주파수의 무부하 품질계수를 계산하는 식을 나타낸 것이다.

$$Q_u = \frac{Q}{1 - 10^{-IL/20}} \quad (1)$$

(Q : 측정된 Q값, IL : 삽입손실)

온도별 값에 따르면 1420°C까지 계속 조금씩 상승하였으며, 시간별 값 역시 20시간까지 계속 상승하였고, 1380°C 15시간 소결한 것과 1420°C 5시간 소결한 시편의 측정 값이 비슷하게 됨을 알 수 있다. ZST 유전체의 품질계수 Q는 소결밀도나 결정립 크기에 무관하다고 보고되고 있는 것과 같이, 소결시간의 증가에 따른 소결밀도의 변화가 미미하여 소결밀도가 품질계수에 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다.

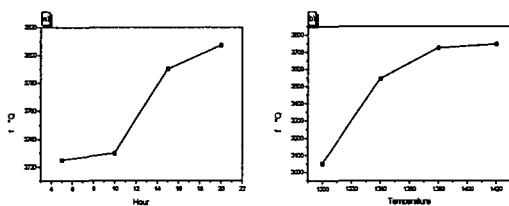


Fig. 7 Quality factor as a function of a) sintering temperature (soaking time = 5h) and b) soaking time (sintering temperature = 1380°C) for ZST ceramics

3.4 공진주파수의 온도계수

Fig. 8은 공진기 섭동방법으로 1.6GHZ에서 TE₀₁₈ 모드로 -10°C ~ 80°C에서 측정된 소결온도 및 소결시간에 따른 ZST 유전체의 공진주파수 온도계수

τ_f 의 변화를 나타낸 것이며, 식 (2)는 온도계수를 구하는 식을 나타낸 것이다.

$$\tau_f = \frac{\Delta f}{f_0} \times \frac{1}{T-25} \quad (2)$$

측정결과 온도계수는 소결온도 및 소결시간에는 큰 영향을 받지 않으며, 온도가 높을수록 그리고 소결시간이 길수록 0에 가까워지는 것을 확인할 수 있었다.

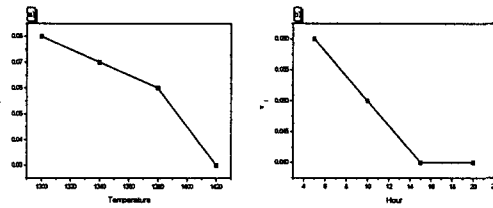


Fig. 8 Measured values τ_f of ZST ceramics with a) sintering temperature (soaking time = 5h) and b) soaking time (sintering temperature = 1380°C)

4. 결론 및 요약

XRD 분석결과 본 연구에 사용된 원료는 ZST에 ZnO를 첨가한 재료로서, 소결온도 및 소결시간에 대해서는 제 2차상이 존재하였다. 유전상수가 1420°C에서 떨어진 것은 과소결에 의한 액상의 형상으로 인한 것으로 여겨지며, 과잉소결이 되었음에도 불구하고 1420°C에서 품질계수가 아주 조금의 상승 곡선을 나타내는 것은 품질계수 값을 저하시키는 2차상인 Zn₂TiO₄가 같이 휘발하기 때문이라고 사료된다.

τ_f 는 소결 온도 및 시간에는 큰 변화가 없으며, 소결온도가 높거나, 소결시간이 길수록 0에 가까워지는 것을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

1. P. K. Davies, J. Tong and T. Negas, "Effect of Ordering-Induced Domain Boundaries on Low-Loss Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-BaZrO₃ Perovskite Microwave Dielectrics." J. Am. Ceram. Soc., 80(7), 1727-1740 (1997).
2. K. H. Yoon, J. B. Kim, W. S. Kim and E. S.

- Kim, "Effect of BaSnO₃ on the Microwave Dielectric Properties of Ba₂Ti₉O₂₀," J. Mater. Res., 11(8), 1996-2001 (1996).
3. G. Wolfram and H. E. Gobel. "Existence Range, Structural and Dielectric Properties of Zr_xSn_yTi_zO₄ Ceramics(x+y+z=2)," Mater. Res. Bull., 16, 1455-1463 (1981).
 4. K. H. Yoon, E. S. Kim, "Dielectric Characteristics of Zirconium Tin Titanium Ceramics at Microwave Frequencies," Mater. Res. Bull., 30(7), 813-820 (1995).
 5. D. M. Iddles, A. J. Moulson, "Relationships between Dopants, Microstructure and the Microwave Dielectric Properties of ZrO₂-TiO₂-SnO₂ Ceramics," J. Mat. Sci., 27, 6303-6310 (1992).
 6. S. Hirano. T. Hayashi and A. Hattori, "Chemical Processing and Microwave Characteristics of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ Microwave Dielectrics," J. Am. Ceram. Soc., 74(6), 1320-1324 (1991).
 7. R. E. Newnham, "Crystal Structure of ZrTiO₄," J. Am. Ceram. Soc., 50(4), 216 (1967).
 8. A. E. McHale and R. S. Roth, "Investigation of the Phase Transition In ZrTiO₄ and ZrTiO₄-SnO₂ Solid Solution ." J. Am. Ceram. Soc., 66(2), C18-C20 (1983).
 9. Ki Hyun Yoon, Yil Seok Ahn, Woo Sup Kim and Eung Soo Kim "Microwave Dielectric Properties and Infrared reflectivity Spectra of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ Ceramics." J. Kor. Ceram. Soc., 36(9), 915-922 (1999).