

BT (BaTiO₃)-TiO₂-ZrO₂계 유전체 세라믹스를 이용한 유전체 공진기 및 필터 특성

전용민¹, 지영남², 김성균², 이재복², 유시홍¹, 이성의¹, 문제도¹ 

¹ 한국공학대학교 신소재공학과

² (주)이랑텍 기업부설연구소

Characteristics of Dielectric Fabricated with BT (BaTiO₃)-TiO₂-ZrO₂ Systems and the Dielectric Resonator Filter

Yong Min Jeon¹, Yeong Nam Ji², Sunggyun Kim², Jaebok Lee², Si Hong Ryu¹, Seong Eui Lee¹, and Je Do Mun¹

¹ Department of Advanced Materials Engineering, Tech University of Korea, Siheung 15073, Korea

² Research and Development Center, Erangtek, Hwaseong 18423, Korea

(Received March 27, 2024; Revised June 12, 2024; Accepted August 2, 2024)

Abstract: Dielectric resonators with BT (BaTiO₃), TiO₂, and ZrO₂ powders without using the rare earth oxide powders were fabricated for the target relative permittivity of between 30 and 40 and the filter characteristics of metal cavity filter with the dielectric resonators inside were evaluated. Powder characteristics such as particle size distributions and specific surface areas were measured for the composing raw powders to evaluate the powder states. After measuring and comparing the relative permittivity and dielectric losses of the dielectrics of three different compositions, the specific composition was determined (BT:TiO₂:ZrO₂=1:4:1 in mole) and the dielectric resonators were fabricated with that composition, which shows relative permittivity of around 35. The powder characteristics of mixed powders with the determined composition were also evaluated to investigate any agglomerates possibly formed in the process of powder mixing. Dielectric resonators were fabricated by the powder compaction (compaction pressure: 31 MPa) and firing method. The peak firing temperature was 1,300 °C and the holding time at the peak temperature was 3 hours. After firing, cylindrical resonators with one end closed were mechanically machined to eliminate any size differences in dielectric resonator which can be caused by the shrinkage difference during each firing process of resonator fabrication. After measuring the resonator characteristic in the frequency range from 3.6 GHz to 3.8 GHz by changing the height of dielectric resonator, the height of the resonator was determined to be 11.7 mm. Finally, filter characteristics of TM (Transverse Magnetic) mode metal cavity filters with the dielectric inside were measured and evaluated. The metal cavity filters with the dielectric resonators showed the insertion losses of below 1 dB with the band widths of 200 MHz and over 20 dB return losses from 3.6 GHz to 3.8 GHz, whose filter characteristics well satisfied the requirements of the band pass filters for the base stations and it was proved that the dielectrics using the proposed composition could be used as dielectric resonator.

Keywords: BT (BaTiO₃), TiO₂, ZrO₂, Dielectric, Resonator, TM mode filter

✉ Je Do Mun; jdmun@tukorea.ac.kr

Copyright ©2024 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

필터는 RC filter를 비롯하여 SAW (surface acoustic wave), BAW (bulk acoustic wave), FBAR (film bulk acoustic resonator), 유전체 필터, 금속 선로관 필터 (cavity filter) 등 매우 다양한 형태들이 존재한다. 이러한 다양한 필터들은 응용범위에 따라 요구되는 주파수 특성과 필터 크기, 필터가 감당할 수 있는 전력, 필터의 공진 주파수 온도계수(temperature coefficient of resonant frequency, TCR) 등 여러 특성에 따라 선택적으로 사용된다. SAW, BAW, FBAR 등은 기본적으로 박막 공정을 이용하여 FBAR의 경우 MEMS 공정을 이용한 필터로, 압전 재료를 기판재료로 이용하여 전기적 신호가 음파(acoustic wave)의 형태로 변환될 때 여러 가지 다양한 형태의 음파를 여러 재료(전극 재료 및 유전체 재료)들의 조합과 전극재료의 패턴 설계 및 층간 구조 등의 설계를 통하여 필터 특성을 구현한다 [1,2]. 이러한 필터들은 필터의 크기 및 필터 특성 때문에 주로 휴대폰, 차량 및 여러 가전기구에 적용되어 사용되고 있다.

유전체 필터의 경우는 유전체가 갖는 유전율을 이용하여 필터를 제작하는데 박막 공정을 이용한 필터들에 비하여 필터가 감당할 수 있는 전력이 크므로 미니셀 혹은 기지국용 필터 등에 사용된다. 유전체 필터는 유전체의 모양을 이용하여 필터 특성을 구현하는 경우와 유전체의 유전 특성과 내부 전극 패턴을 이용하여 필터 특성을 구현하는 것으로 크게 두 가지 형태로 나눌 수 있다. 전자의 경우는 유전체의 형태 변화를 이용하여 유전체의 모양에 따른 전자기파의 경계조건에서의 전자기파 형태의 변화와 유전체 내에서의 전자기파의 진행 시의 파의 파장 길이 변화 등을 이용하여 필터 특성을 구현한다. 후자의 경우는 유전체 내에 전극 패턴을 이용하여 전극 패턴 사이의 커플링(coupling)과 유전체 재료의 유전율을 이용하여 만들 수 있는 캐패시턴스 값을 이용하여 필터 특성을 구현한다. 전극 패턴을 이용하는 경우는 사용되는 주파수의 범위에 따라서 전극 패턴을 인덕터 성분과 캐패시터 성분의 소자 값으로 해석하여 덩어리 요소(lumped element) 필터를 구현하는 경우와 패턴을 마이크로 혹은 스트립 라인의 형태로 주위의 기생 성분을 함께 해석하여 분산 요소(distributed element) 필터를 구현하는 경우로 나눌 수가 있으며 주파수가 커짐에 따라(일반적으로 수 GHz 이상), 사용 주파수의 파장이 짧아짐에 따라 전극 길이의 위상차를 이용하는 후자의 경우 분산요소로 해석을 하게 된다 [3-6].

유전체의 모양을 이용하여 유전체 필터를 제작하는 경우는 유전체 분말을 압축 성형하여 소성하는 공정을 주로

사용하며 전극 패턴을 이용하여 필터를 구현하는 경우 적층형 세라믹 공정을 일반적으로 사용하게 된다.

캐버티 필터(cavity filter)의 경우 일반적으로 금속 신호 선로관을 사용하며 금속 신호 선로관의 크기에 따른 전자기파의 경계 조건을 통하여 주파수 특성을 결정할 수 있고 필터가 감당할 수 있는 전력량이 크므로 일반적으로 기지국용 필터 혹은 웨이브 가이드로 사용하고 있다. 웨이브 가이드의 경우에는 금속 신호 선로관에서 유전체로 바뀔 경우 전체의 크기를 줄일 수 있어 유전체를 이용하여 웨이브가이드로의 적용도 이루어지고 있다. 캐버티 필터의 경우 금속 선로관 내부에 유전체를 위치시켜 유전체에 의하여 변화되는 경계조건에 의하여 필터 특성의 조절이 가능하다. 이와 같은 목적으로 사용되는 유전체의 경우 일반적으로 중유전율 정도의 유전율을 요구하고 있으며(상대 유전율: 30~40) 적용되는 유전체의 유전율과 유전 손실 및 공진 주파수 온도계수 특성들이 원하는 필터 특성에 맞추어져야 한다. 이와 같은 응용에 사용되는 마이크로웨이브용 유전체 재료들은 유전율, 유전 손실 및 온도 특성들을 맞추기 위하여 일반적으로 희토류 금속 산화물을 첨가하여 제조하고 있다 [7,8]. 그러나 희토류 금속 산화물의 경우 그 가격이 고가일 뿐만 아니라 재료의 희소성 때문에 이러한 재료들이 전략적으로 취급되어 원료 분말의 안정성 측면에서 불안정한 부분이 존재하므로 이에 대한 대처가 필요하다. 또한 이러한 원료 분말의 희소성과 더불어 마이크로웨이브용 유전체 재료는 일반적으로 일본이나 중국에서 수입하여 제작하고 있어 위에서 언급한 다양한 유전체 재료의 응용을 위해서는 유전체 재료의 개발이 매우 중요하다. 본 논문에서는 희토류 금속 산화물을 사용하지 않는 조성을 이용하여 제조된 유전체 재료의 특성을 평가하고 실제 금속 선로관 내에 적용하여 유전체 공진기 형태로 적용함으로써 유전체 공진기의 필터 특성을 평가하고 적용하는 실험을 진행하여 설계된 조성의 적용 가능성을 살펴 보았다.

2. 실험 방법

본 논문에서는 중유전율 구현을 위하여(상대 유전율 30~40) TiO_2 (CERAC), ZrO_2 (YiXing Xingxing Zirconium Co., Ltd.) 및 BaTiO_3 (Sakai)의 세 가지 분말을 이용하여 유전체 조성 설계를 하였다. BaTiO_3 는 중유전율을 구현하기 위하여 선택을 하였는데 이 재료가 강유전 특성을 보이므로 유전율 값은 크지만 유전 손실이 크므로 이를 보완하기 위하여 TiO_2 와 ZrO_2 를 사용하였다. TiO_2 의

Table 1. Powder mixing composition ratio.

Sample ID	Composition in mole		
	BaTiO ₃	TiO ₂	ZrO ₂
MW-BTTZ-1	1	3	1
MW-BTTZ-2	1	4	1
MW-BTTZ-3	1	5	1

경우 유전율 값이 BaTiO₃보다는 작지만 증유전율 값을 구현하는 데 혼합 시 유전율 값의 변화를 보정할 수 있어 선택되었다. 그러나 TiO₂의 경우 온도에 따른 공진 주파수의 변화가 커서 이를 보완하기 위하여 ZrO₂를 선택하여 조성 설계를 하였다. 설계된 조성은 표 1에 나타나 있다. 설계된 세 가지 조성의 유전체 분말을 제조하기 전에 먼저 실험에 사용될 분말에 대한 평가를 실시하였다. 분말상태에 대한 평가는 분말 상호간의 입도 분포의 차이, 평균 분말의 크기, 거대 입자의 존재 여부 및 비표면적 등에 대한 평가가 중요하다. 이것은 이러한 분말들을 성형 및 소성 과정을 거쳐 유전체 공진기를 제작할 때, 입도 분포가 크거나 거대 입자의 존재는 성형 시 성형압력 분포를 크게 만들어 내부 조직의 불균일을 초래하고 이것은 내부에 소성 후 빈공간(void) 발생을 초래하여 결국은 유전 손실 특성을 떨어뜨리게 된다. 분말 평가는 분말의 입도 분포에 대한 측정과 BET 측정을 통하여 비표면적을 측정하였다. 입도 분포의 경우는 레이저 회절 방식으로(Better sizer S3 plus) 입도 분포를 측정하였다.

BET 측정 시 각 분말을 진공 중 300°C에서 6시간 동안 전처리를 한 후 질소 기체의 흡착량을 통하여 비표면적을 측정하였다.

분말에 대한 평가 후, 표 1에 나타난 조성들의 유전체 특성을 평가하기 위하여 디스크 형태의 소성체를 제작하여 유전체 특성을 평가하였다. 시편의 제조는, 먼저 세 가지 조성의 몰비로 분말의 무게를 잰 후 알코올과 함께 알루미늄 볼을 넣고 볼밀링을 통하여 혼합을 24시간 실시하였다. 24시간 볼 밀링을 이용하여 알코올과 혼합된 상태의 슬러리를 드라이 오븐에서 100°C 24시간 건조를 실시하였다. 건조 후 체진동기(sieve shaker)를 이용하여 200메쉬를 통과하여 분급된 분말을 이용하여 성형을 실시하였다. 표 1에 정리된 조성을 각각의 몰비로 혼합된 1g 정도의 분말을 실린더 형태의 금형에 채워 놓고 1톤의 힘으로 성형을 실시한 후(금형 직경: 20 mm / 성형 압력 31 MPa) 1,300°C를 최대 온도로 설정하고 최대 온도에서 3시간 유지시키는 소성조건으로 소성을 진행하였다. 소성 후 직경과 두께를 측정 후 양쪽 면에 은전극(Ag 100%)을 도포

한 후 최대 온도 800°C와 총 2시간의 소성시간으로 전극을 소성하였다. 전극 소성은 한번에 한쪽 면에 전극을 도포하고 건조 및 소성을 시키고 나머지 다른 면을 소성시키는 방식으로 양면에 전극을 형성하였으며 소성 후 LCR meter (HP 4284A, Agilent)를 이용하여 1 MHz에서 캐패시턴스와 유전체 손실 특성을 측정하였다. 측정된 캐패시턴스 값을 통하여 시편의 크기를 이용하여 유전율을 계산하였으며 측정된 조성에 따른 유전체 손실 값들을 비교하였다. 소성 후의 상분석을 위하여 3가지 조성으로 제작된 시편들의 XRD (D2 PHASER, Bruker) 측정을 실시하였다.

유전율 및 유전체 손실 특성 평가를 통하여 3가지 조성 가운데 유전 손실이 낮고 목표의 상대 유전율인 30~40 상대 유전율 중에서 중간값에 해당하는 상대 유전율이 35 근처인 값을 선택하였다. 목표 유전율의 중간값을 선택한 것은 유전율이 커짐에 따라 전체 필터 혹은 공진기의 크기를 줄일 수 있는 장점이 있지만 크기가 줄어들수록 발생할 수 있는 주파수 특성 조절(tuning) 시에 조절 편차에 여유가 줄어드는 것을 고려하여 중간값인 35의 상대 유전율 값을 갖는 MW-BTTZ-2 조성을 선택하여 실제 금속 신호 선로관(metal cavity) 내에 잠입할 유전체 공진기를 제작하여 실제 금속 신호 선로관에서의 필터 특성을 평가하였다. 주어진 조성에서의 혼합 과정에서의 분말의 입도 분포 및 비표면적을 각각의 구성 분말에서 분말 특성을 확인한 것과 같이 혼합 분말(MW-BTTZ-2)의 입도 분포 및 비표면적을 측정하여 혼합되기 전의 분말 상태와 비교하였다. 혼합 후 분말 입도 및 비표면적의 측정은 혼합 시 발생할 수 있는 입자 간의 응집(agglomerate)의 발생 여부를 확인하기 위하여 실시하였다. 혼합 후 분말 상태의 평가는 혼합 과정에서 분말 간의 응집이 발생하여 앞에서 언급한 성형 과정에서 성형 압력의 불균일이 초래될 수 있는 원인을 미리 확인 및 제거하기 위하여 실시한 것이다. 또한 소성 후 내부 빈공간(void) 존재 여부 확인을 통하여 소성조건(소성 온도 및 시간)을 확인할 수 있으므로 이러한 소성조건 확인을 위하여 소성 후 시편을 충격 후 파파시킨 후 시편의 파단면을 SEM (Nova NanoSEM 450, FEI)을 통하여 관찰하였다.

공진기용 유전체 적용 샘플의 경우는 전체 5 g 정도의 분말을 실린더형 금형에 잠입한 후 유전체 특성을 측정할 때 인가한 압력과 동일하게 1톤의 압력으로 동일한 금형을 사용하여(금형 직경: 20 mm / 성형 압력 31 MPa) 성형시킨 후 소성을 시켰다. 소성은 앞에 유전을 측정에 사용하였던 공정과 동일하게 1,300°C의 최대 온도에서 3시간 유지하여 진행하였으며 샘플 제작 시 유전체의 수축 거동에서 발생할 수 있는 치수 변화와 이에 따른 특성치의 변화 등의

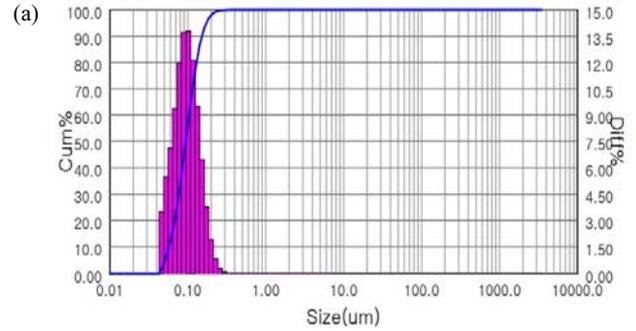
변수를 줄이기 위하여 실린더 형태로 소성된 상태의 소성체를 기계적 가공을 하였다. 세라믹 필터를 가공 후, 가공시 세라믹 필터 표면에 잔존할 수 있는 절삭 가공유의 영향을 최소화하기 위하여 가공된 상태의 시편을 벨트 소성로에서 850°C의 최대 온도와 전체 시간을 3시간 유지하여 표면의 가공 윤활유를 제거하는 열처리를 실시하였다.

유전체 공진기의 실제 사용 주파수가 3.6~3.8 GHz 영역에 해당하여 해당 주파수에서의 공진을 맞추기 위하여 실린더 형태의 유전체의 높이를 3가지로 바꾸어 공진이 일어나는 공진점을 찾는 실험을 진행하였다. 공진점이 원하는 주파수에 발생하는 길이를 확인한 후 그 길이를 갖는 유전체를 제작하여 실제 금속 신호 선로관 안에 위치시킨 후 전체의 필터 특성을 평가하여 적용 가능성에 대한 평가를 실시하였다. 유전체 공진기의 공진 특성 및 금속 신호 선로관의 필터 특성은 Network analyzer (Agilent Technologies E5071C 측정 가능 범위: 9 kHz~8.5 GHz)를 사용하여 측정하였으며 적용 주파수에서의 S11 값(반사계수)과 S12(투과계수) 측정을 통하여 공진기의 공진 특성 및 공진기를 포함한 금속 신호 선로관의 필터 특성을 측정하였다.

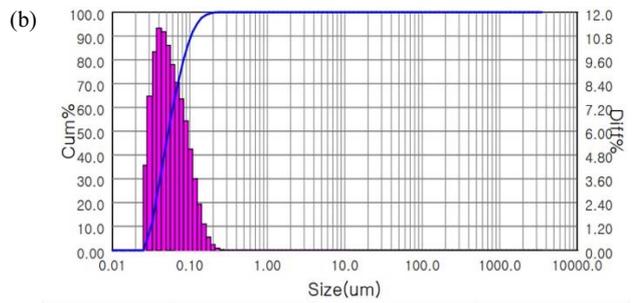
3. 실험 결과 및 고찰

실험에 사용된 분말들의 입도 분포는 그림 1에 나타나 있다. 입도 분포를 보면 BaTiO₃, TiO₂, ZrO₂ 분말의 D50 값들이 각각 0.093 μm, 0.052 μm, 0.069 μm로 측정되었다. BET 측정 결과는 그림 2에 나타나 있으며 비표면적(BET) 측정값은 표 2에 정리되었다. BET 값들을 비교하여 보면 특히 ZrO₂의 BET가 상대적으로 높게 형성되어 있는데 비슷한 D50 값을 갖는 입도 분포와 비교하였을 때 입도 분포의 경우 작은 입자 부분의 분포가 높은 것을 알 수 있다. 따라서 이와 같은 BET 값의 차이는 ZrO₂의 입도 분포에서 작은 크기의 입자가 상대적으로 많은 부분을 차지하기 때문으로 판단된다.

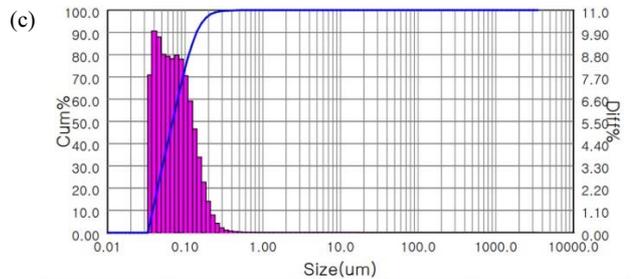
상대 유전율의 경우는 위의 세 가지 조성으로 제작된 시편들의 소성 후 디스크 형태의 시편의 크기 측정과 LCR meter를 통하여 측정된 캐패시턴스 값으로부터 유전체의 상대 유전율과 유전 손실을 측정하였으며 측정 결과는 그림 3에 나타나 있다. 조성별 상대 유전율 및 유전 손실의 변화에 대한 현상 확인을 위하여 3가지 조성으로 제작된 시편들의 상분석을 XRD를 이용하여 실시하였으며 그림 4에 XRD를 표시하였다. 상대 유전율의 계산은 다음과 같이 캐패시턴스의 정의를 이용하여 계산하였으며 소성 후 실린더 형태의 시편들의 직경과 두께를 측정하여 유전율 계



D50: 0.093um	D[4,3]: 0.0526um	D[3,2]: 0.174um	OBS: 7.82%	
SPAN: 1.022	D[2,1]: 0.119um	SSA: 127192cm ² /g	Residual: 2.348%	
D03=0.048um	D06=0.052um	D10=0.057um	D16=0.063um	D25=0.072um
D50=0.093um	D75=0.122um	D84=0.137um	D90=0.153um	D97=0.189um



D50: 0.052um	D[4,3]: 0.659um	D[3,2]: 0.124um	OBS: 7.53%	
SPAN: 1.376	D[2,1]: 0.078um	SSA: 177853cm ² /g	Residual: 3.111%	
D03=0.027um	D06=0.029um	D10=0.031um	D16=0.034um	D25=0.038um
D50=0.052um	D75=0.076um	D84=0.090um	D90=0.104um	D97=0.137um



D50: 0.069um	D[4,3]: 1.929um	D[3,2]: 0.308um	OBS: 6.93%	
SPAN: 1.483	D[2,1]: 0.118um	SSA: 71937cm ² /g	Residual: 0.685%	
D03=0.034um	D06=0.036um	D10=0.038um	D16=0.041um	D25=0.047um
D50=0.069um	D75=0.102um	D84=0.122um	D90=0.141um	D97=0.194um

Fig. 1. Particle size distribution of the raw powders: (a) BaTiO₃, (b) TiO₂, and (c) ZrO₂.

산을 실시하였다.

$$C = 8.85 \times \epsilon_r \times \frac{A}{t} pF \tag{1}$$

ε_r: 상대 유전율, A: 전극의 면적, t: 유전체 두께

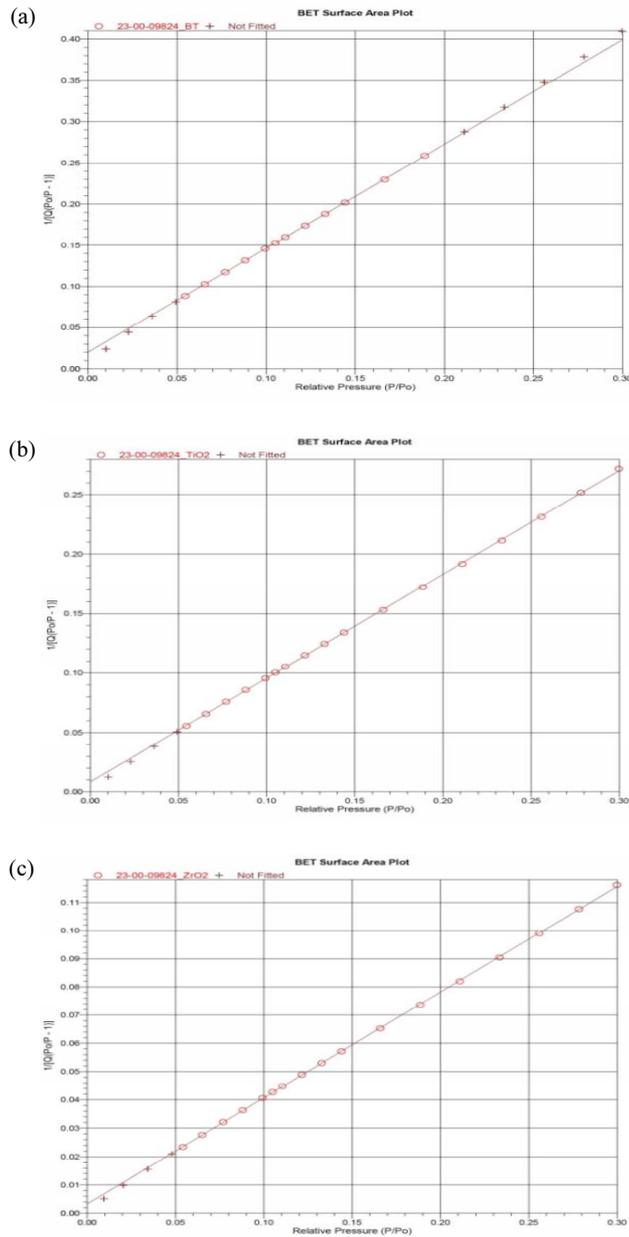


Fig. 2. Specific surface areas (BET) of the powders: (a) BaTiO₃, (b) TiO₂, and (c) ZrO₂.

Table 2. Measurement of specific surface area using BET method.

Powders	Test method	Specific surface area (m ² /g)
BaTiO ₃	BET	3.39
TiO ₂	BET	4.94
ZrO ₂	BET	11.5
MW-BTTZ-2	BET	6.63

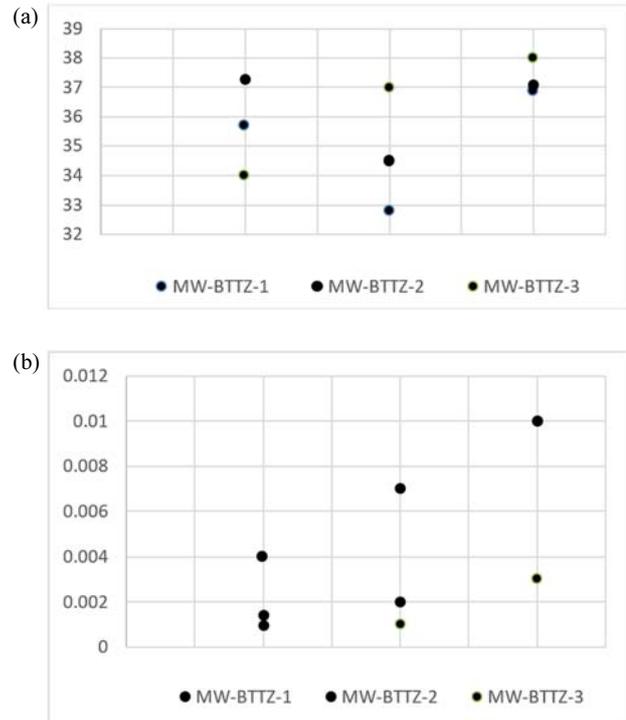


Fig. 3. (a) Measured relative permittivity (@ 1 MHz) and (b) tan loss (@ 1 MHz) of the dielectrics.

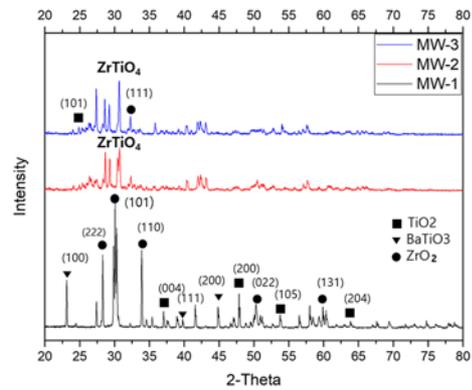


Fig. 4. XRD patterns of the dielectrics.

상대 유전율의 경우는 대부분 30~40 사이의 값들을 보여주고 있으며 상대 유전율 편차의 경우는 시편들의 양면에서 전극 상태에 따라 측정 캐패시턴스 값에 영향을 주면서 편차가 발생하는 것으로 판단된다. 각 분말 성분들의 유전율의 크기는 BT>TiO₂>ZrO₂ 순서로 유전율 값들을 갖고 있다. 정방정 BT의 경우 상온에서 1,000 이상의 상대 유전율을 갖고 있으며 [9,10] TiO₂의 경우는 80~100 정도의 상대 유전율 값을 [11] 갖는데 분말 크기 및 소결온도에 따라

Table 3. Theoretical calculation of relative permittivity of the dielectrics for the three compositions (assuming the relative permittivity depends on the volume fraction for each phase): (a) relative permittivity of TiO₂ is assumed 100 and (b) relative permittivity of TiO₂ is assumed 60.

(a)			
Powder	BT	TiO ₂	ZrO ₂
Relative permittivity	1,000	100	20
Molecular weight (g/mol)	233.19	79.86	123.21
Density	6.02	4.23	5.68
Volume/mol	38.74	18.88	21.69
Mixing ratio in mole	1	3	1
Calculated relative dielectric constant		52	
Mixing ratio in mole	1	4	1
Calculated relative dielectric constant		59	
Mixing ratio in mole	1	5	1
Calculated relative dielectric constant		64	
(b)			
Powder	BT	TiO ₂	ZrO ₂
Relative dielectric constant	1,000	60	20
Mole (g/mol)	233.19	79.86	123.21
Density (g/cm ³)	6.02	4.23	5.68
Volume/mol	38.74	18.88	21.69
Mixing ratio in mole	1	3	1
Calculated relative dielectric constant		33	
Mixing ratio in mole	1	4	1
Calculated relative dielectric constant		37	
Mixing ratio in mole	1	5	1
Calculated relative dielectric constant		39	

130 정도의 값도 갖게 된다 [12]. ZrO₂의 경우는 결정구조 및 상에 따라 15~40의 유전율을 갖고 있다 [13]. 세 가지 분말을 이용하여 유전체를 제작 시 제작된 유전체가 가질 수 있는 상대 유전율을 유전체를 이루는 상들의 부피분율과 상들의 곱을 합한 형태로 가정하여 유전체의 상대 유전율을 계산한 값을 표 3에 나타내었다. 즉 각각의 재료들이

갖는 상대 유전율을 고려하여 3가지 몰비에 대한 부피분율의 합으로 3가지 조성에 대한 혼합물의 상대 유전율을 계산하였다. 이러한 계산은 구성 분말들이 갖고 있는 상대 유전율이 혼합 후 소성된 이후에 전체 유전체의 상대 유전율에 얼마나 영향을 미칠 수 있는지에 대한 평가와 계면 반응 생성물의 영향 정도를 유추하기 위하여 계산을 실시하였다. 구성되는 상들의 부피분율에 해당하는 상대 유전율들의 합으로 계산된 유전율과 측정된 상대 유전율의 크기를 비교하여 볼 때 전체적인 상대 유전율의 결정은 주로 BT 재료에 의하여 결정됨을 알 수 있었다. TiO₂의 경우는 보고된 값보다도 적은 상대 유전율을 60 정도의 값으로 놓고 계산하였을 때 그 계산값들이 측정된 상대 유전율과 유사한 값을 얻을 수 있었다. 이것은 TiO₂의 몰비가 다른 분말의 몰비보다 크다고 하더라도 측정된 상대 유전율의 변화를 고려하여 볼 때 전체적인 상대 유전율의 값이 BT 양에 의하여 정해지고 TiO₂의 경우는 TiO₂ 분말 자체가 유전율에 기여하는 정도보다는 계산상 유전율 감소에 해당하는 양만큼 다른 분말과의 반응에 의하여 형성되는 반응 생성물의 반응 정도나 영향이 실제 전체 상대 유전율에 중요한 영향을 미치고 있다고 판단된다. 즉 입자와 입자 사이의 입자 계면에서 발생하는 계면 반응을 통하여 만들어지는 상들의 영향이 크게 작용하는 것으로 판단된다. 소성 후 조별 XRD 데이터를 보면 MW-BTTZ-1의 경우가 MW-BTTZ-2와 MW-BTTZ-3 경우보다 결정상의 차이가 구별되게 나왔으나 유전 손실의 경우 MW-BTTZ-3의 경우가 상대적으로 크게 나타난 결과를 보여주었다. MW-BTTZ-1의 경우 XRD 상에서 정방정 ZrO₂가 ($2\theta=30.4^\circ, 35.5^\circ, 50.5^\circ$ tetragonal phase (JCPDS 80-0784) [45]) [14] 잔존하여 있음을 알 수 있고 TiO₂ mole 비가 증가할수록 ZrTiO₄ [JCPDS No. 34-0415], ZrTi₂O₆ (JCPDS No.46-1265)의 생성 가능성이 높아지면서 이러한 상들에서 나오는 피크의 ($2\theta=31.54^\circ$) 증가를 확인할 수 있다 [15]. 특히 MW-BTTZ-2, MW-BTTZ-3의 data에서 $2\theta=26\sim27^\circ$ 영역의 각도에서의 피크가 퍼지는 것을 보았을 때 면상의 반응에서 미세한 상들이 형성되면서 피크 폭의 넓어짐 (broadening)이 발생되는 것으로 판단된다.

3가지 구성 분말 가운데 비표면적의 경우에 ZrO₂ 분말의 비표면적이 가장 크고 이에 따라 ZrO₂ 분말이 반응할 수 있는 기여도가 더 커지면서 ZrO₂와의 반응이 더욱 중요한 역할을 할 수 있게 된다. 유전 손실의 경우에 XRD data를 보았을 때 MW-BTTZ-1의 경우의 XRD 피크들의 형태와 MW-BTTZ-2, MW-BTTZ-3와 다른 상을 형성하더라도 상대적으로 MW-BTTZ-1 혹은 MW-BTTZ-2의 경우가 MW-BTTZ-3보다 낮은 결과를 보았을 때 분말 입자 간

에 (ZrO₂-TiO₂, BT-TiO₂, BT-ZrO₂) 발생할 수 있는 계면 반응에 의하여 유전 손실이 결정되는 것으로 파악된다. 이에 대한 구체적인 반응물이나 계면 구조에 대하여는 추가적인 연구가 필요하다.

혼합하는 과정과 건조하는 과정을 통하여 분말 입자 간의 거대입자(agglomerate)의 발생 가능성에 대한 평가로 MW-BTTZ-2의 조성으로 알코올을 이용하여 볼밀링 공정으로 혼합 후 건조시킨 분말의 입도 분포 및 BET의 측정 결과는 그림 5, 6 및 표 2에 나타나 있다. 물비가 TiO₂ 분말이 가장 높고 분말 크기가 작은 부분이 상대적으로 많은 ZrO₂ 분말의 총량이 비슷한 입도 분포를 갖는 BT 및 TiO₂에 비하여 상대적으로 크기가 작아지면서 입도 분포가 BT와 TiO₂의 입도 분포와 비슷한 분포를 갖는 것을 확인할 수 있었다. BET의 경우를 보면 6.63 m²/g의 값으로 측정되었는데 이 조성의 경우 BT:TiO₂:ZrO₂=1:4:1의 조성비를 갖고 있으므로 각 분말들의 분자량과 물비의 비율로 선형적으로 BET 값을 계산하면 다음과 같이 5.6 m²/g의 값을 계산할 수 있다.

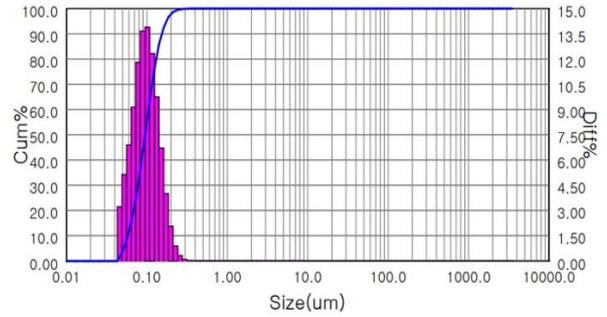
BT 분자량: 233.19 g/mol
 TiO₂ 분자량: 79.86 g/mol
 ZrO₂ 분자량: 123.21 g/mol
 BT:TiO₂:ZrO₂=1:4:1 몰비에 따른 혼합비에 따른 총량:
 675.84 g
 혼합 시 선형적인 합에 의한 BET

$$3.39 \times \left(\frac{233.19}{675.84}\right) + 4.94 \times \left(\frac{319.44}{675.84}\right) + 11.5 \times \left(\frac{123.2}{675.84}\right) = 5.6 \text{ m}^2/\text{g} \quad (2)$$

선형적으로 계산된 값은 5.6 m²/g인 데 반하여 실제 측정된 값은 이보다 큰 6.63 m²/g 값이다. 이것을 통하여 적어도 혼합 과정 및 건조 과정 중에 응집(agglomerate)되는 분말이 존재하 않는다는 것을 알 수 있다.

분말 상태 확인 실험을 통하여 응집된 부분이 존재하지 않는다는 것이 확인되었는데 소성 상태의 강도나 내부 구조 확인을 위하여 파단면을 SEM으로 관찰하였는데 그 파단면이 그림 7에 나타나 있다. 파단면을 보면 계면이나 내부(grain 내부)에서 공공이 존재하지 않는 것을 알 수 있다.

최종적으로 이 혼합된 분말을 이용하여 금속 신호 선로관(metal cavity) 내에 위치시킬 유전체 공진기를 제작하였다. 기본적인 외관의 치수는 그림 8에 나타나 있으며 실제 외관 사진은 그림 9에 나타나 있다. 유전체 공진기의 경우 유전체의 공진 주파수가 중요한데 이러한 유전체의



D50: 0.095um	D[4,3]: 0.438um	D[3,2]: 0.158um	OBS: 6.48%	
SPAN: 1.021		D[2,1]: 0.119um	Residual: 1.963%	
D03=0.048um	D06=0.052um	D10=0.057um	D16=0.064um	D25=0.073um
D50=0.095um	D75=0.123um	D84=0.138um	D90=0.155um	D97=0.191um

Fig. 5. Particle size distribution of MW-BTTZ-2.

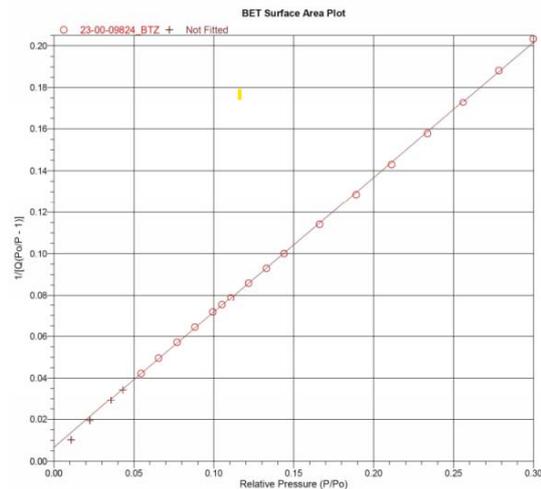


Fig. 6. BET of MW-BTTZ-2.

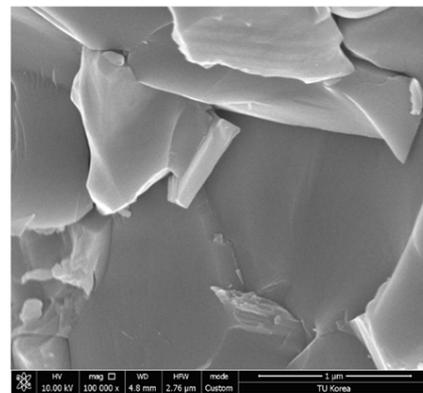


Fig. 7. SEM image of fractured surface MW-BTTZ-2 dielectric showing no cavity along the grain boundary or inside the grain.

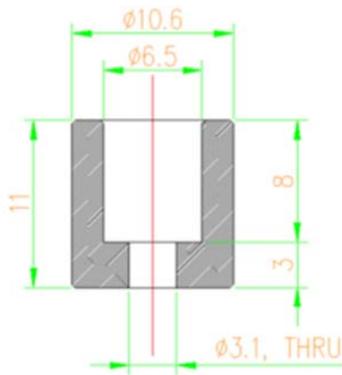


Fig. 8. Dimension of dielectric resonator.



Fig. 9. Dielectric resonator.

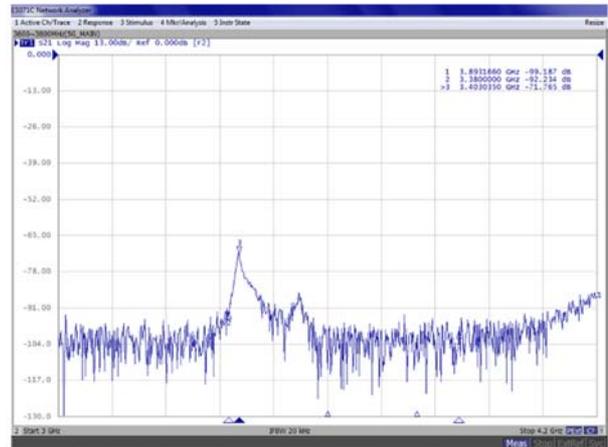


Fig. 11. Resonant characteristic of TM mode dielectric resonator (resonance frequency: 3.4 GHz / height of cylindrical dielectric: 12.1 mm).

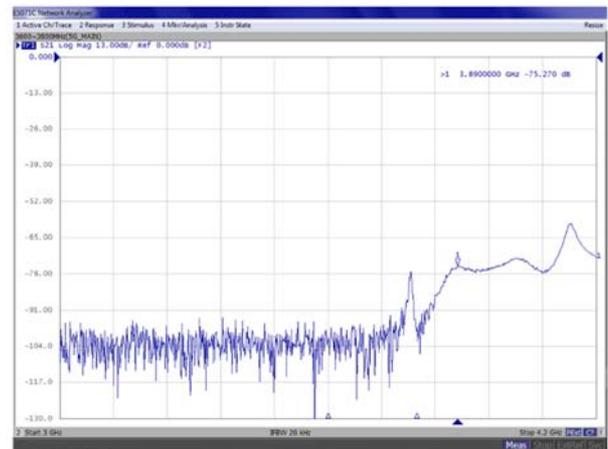


Fig. 12. Resonant characteristic of TM mode dielectric resonator (resonance frequency: 3.89 GHz / height of cylindrical dielectric: 11.7 mm).

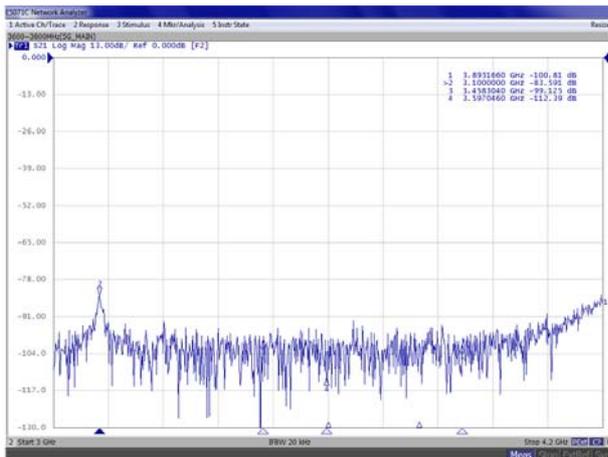


Fig. 10. Resonant characteristic of TM mode dielectric resonator (resonance frequency: 3.1 GHz / height of cylindrical dielectric: 12.7 mm).

공진점은 유전체 공진기의 크기 특히 높이 변화를 통하여 확인하였다. 유전체 공진기의 높이에 따른 공진점의 변화를 그림 10~12에 나타내었다. 공진에 해당하는 주파수는 유전체 길이에 반비례 관계가 있으므로 측정된 결과에서 알 수 있듯이 공진점에 해당하는 주파수가 길이에 반비례하는 형태로 길이가 작아짐으로써 공진 주파수가 올라가는 데 적용되는 필터의 주파수 범위를 고려하여 11.7 mm의 길이를 갖는 유전체를 선택하여 적용하였다. 공진점에 해당하는 크기를 확정하고 실제 금속 선로 내에 위치시켜 유전체 공진기가 장착된 상태에서의 필터 특성을 평가하였다. 특성 평가 시 하나의 금속 신호 선로관(metal cavity)

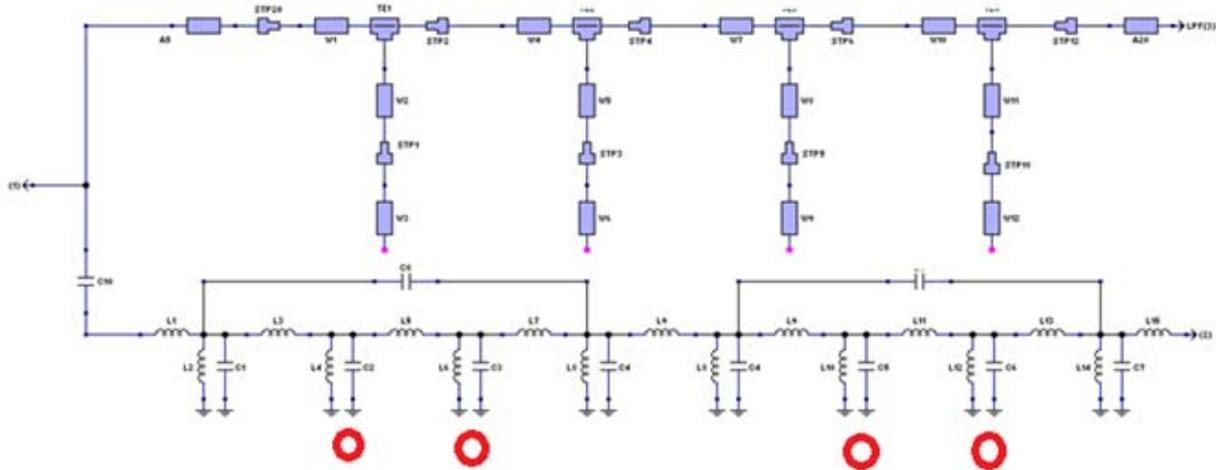


Fig. 13. Circuit diagram of low pass filter and band pass filter.

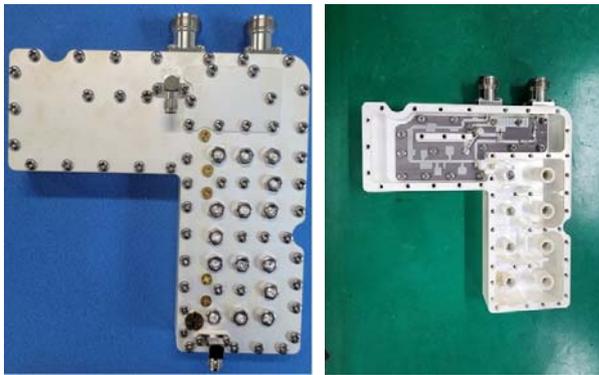


Fig. 14. Cavity filter with the dielectric resonator inside.

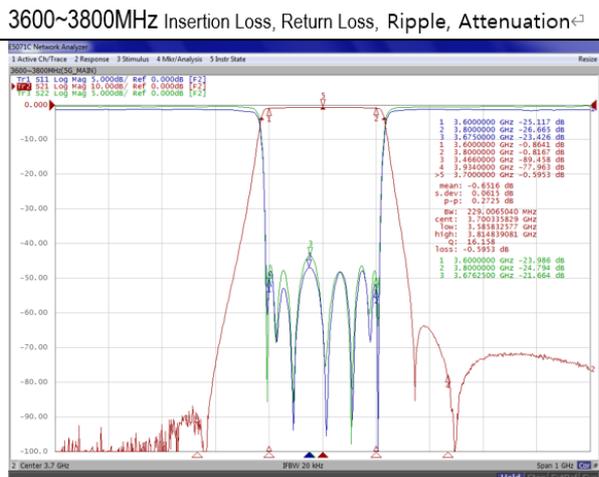


Fig. 15. Filter characteristic of TM mode metal cavity filter (dielectric inside).

내에 4개의 유전체 공진기가 장착되어 필터 특성 평가가 이루어졌다. 적용되는 필터는 다이플렉서(duplexer) 형태로 800 MHz ~ 2.7 GHz 주파수 범위에서는 저역 통과 필터 (low pass filter)로 동작하고 3.6~3.8 GHz의 대역폭을 갖는 대역에서는 대역 통과 필터(band pass filter)이며 그림 13에 이에 대한 회로도가 표시되어 있다. MW-BTTZ-2 조성의 공진기 유전체는 3.6~3.8 GHz의 대역폭에 적용되는 것으로 8개의 pole 중에서 4개의 pole에 공진기 유전체가 적용되어 금속 신호 선로관 필터(metal cavity filter) 내부에서 4개의 공진기 역할을 수행하게 된다. 금속 신호 선로관의 필터 특성은 외관의 크기인 폭과 높이를 조절하여 대역 특성을 맞추게 된다. 설계상 이 필터는 TM (transverse magnetic) 모드에 의하여 동작하도록 설계되었는데 이것은 전자기파의 진행 시 진행방향에 항상 수직 성분으로 자기장 성분이 동작하여 필터 특성을 보여주게 된다. 특히 유전체 공진기는 3.6 GHz에서 3.8 GHz 대역 내에서 4개의 공진점을 만들어 필터 특성을 만들어 주게 된다. 유전체 공진기를 금속 신호 선로관 내부에 장착한 후의 내부 및 외관의 모습은 그림 14에 나타나 있으며 장착 후 대역 통과 필터의 특성 평가는 그림 15와 표 4에 정리되어 있다. 표 4에 실제 기지국용 대역 통과 필터로 동작하기 위한 사양을 함께 표시하였다. 그림 15에 나타난 바와 같이 반사계수인 S11 값을 보게 되면 통과 대역 내에서 4개 이상의 공진이 일어나는 것을 알 수 있다. 이러한 공진에 의하여 통과 대역 내에서는 S12에 해당하는 삽입 손실(insertion loss) 값이 1 dB 이하의 값을 보이고 있고 반사계수의 경우도(S12) 20 dB 이하의 값을 보이고 있음을 알 수 있다.

그림 15와 표 4에서 알 수 있듯이 MW-BTTZ-2 유전체

Table 4. Band pass filter characteristics of metal cavity with dielectric resonator inside.

3,600~3,800 MHz		0001	0002	0003	0004	0005
Insertion loss	1.5 dB	0.87	0.87	0.91	0.93	0.81
Ripple	1.0 dB	0.27	0.25	0.26	0.29	0.21
Return loss	16.0 dB	22.8	21.7	21.2	21.6	22.6
Attenuation	45.0 dB 3,466 MHz, 3,934 MHz	77.3	71.9	74.8	79.6	69.7
Coupling	30±3.0 dB	30.4	30.2	30.8	31.1	29.5

를 이용하여 유전체 공진기로 적용하여 필터 특성을 평가한 결과 실제 동작 사양 내에서 동작하는 필터 특성을 보여주는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

희토류 금속 산화물을 사용하지 않고 BT (BaTiO₃), TiO₂, ZrO₂를 혼합하여 유전체 공진기를 제작하였다. 혼합 전후 분말의 특성 평가를 통하여 분말 상태를 확인하였으며 혼합 시 분말 상호간의 응집이 일어나지 않음을 확인하였고 BT:TiO₂:ZrO₂ 혼합 몰비를 1:4:1로 하여 유전체 공진기를 제작하여 대역 통과용 금속 cavity filter에 적용하였다. Insertion loss 및 return loss 등의 특성 값들이 대역 통과 필터에서 요구되는 사양 내에서 동작하는 것을 확인하였으며 주어진 조성으로 유전체 공진기 적용이 가능한 것을 확인할 수 있었다.

ORCID

Je Do Mun

<https://orcid.org/0009-0005-4573-5726>

감사의 글

본 논문은 2021년도 산업통산자원부 소재부품기술개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구이며 (과제명: 글로벌 통신사업자 5G component 개발 과제번호: 20016657) 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

- [1] Y. Ai, H. Lv, Y. Wang, Z. Liu, Y. He, D. Lin, L. Jia, and Y. Zhang, *Ultrasonics*, **132**, 106988 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2023.106988>
- [2] Q. Li, S. Fu, R. Wang, C. Song, F. Zeng, and F. Pan, *J. Alloys Compd.*, **740**, 222 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.049>
- [3] Q. S. Cheng, J. W. Bandler, and S. Koziel, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, **58**, 136 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1109/TMTT.2009.2036395>
- [4] Y. Zhan, W. Qin, Q. Y. Lu, and J. X. Chen, *ACES J.*, **32**, 1015 (2017).
- [5] H. Jantunen, T. Kangasvieri, J. Vähäkangas, and S. Leppävuori, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 2541 (2003).
doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00155-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00155-9)
- [6] H. Wu, B. You, K. K. Gao, and X. G. Li, *Electronics*, **11**, 4119 (2022).
doi: <https://doi.org/10.3390/electronics11244119>
- [7] J. H. Park and E. S. Kim, *Processes*, **11**, 3235 (2023).
doi: <https://doi.org/10.3390/pr11113235>
- [8] H. Gong, X. Wang, S. Zhang, and L. Li, *Mater. Res. Bull.*, **73**, 233 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.07.010>
- [9] M. B. Smith, K. Page, T. Siegrist, P. L. Redmond, E. C. Walter, R. Seshadri, L. E. Brus, and M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6955 (2008).
doi: <https://doi.org/10.1021/ja0758436>
- [10] N. H. Yusoff, R.A.M. Osman, M. S. Idris, K.N.D.K. Muhsen, and N.I.M. Nor, *AIP Conf. Proc.*, **2203**, 020038 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.5142130>
- [11] Z. Tang, Z. Liu, and X. Zhu, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **11**, 155 (2010).
doi: <https://doi.org/10.4313/TEEM.2010.11.4.155>
- [12] S. Chao, V. Petrovsky, and F. Dogan, *J. Mater. Sci.*, **45**, 6685 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4761-4>
- [13] Y. Oh, V. Bharambe, B. Mummareddy, J. Martin, J. McKnight,

- M. A. Abraham, J. M. Walker, K. Rogers, B. Conner, P. Cortes, E. MacDonald, and J. J. Adams, *Addit. Manuf.*, **27**, 586 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.04.005>
- [14] N. Korsunskaya, Y. Polishchuk, V. Kladko, X. Portier, and L. Khomenkova, *Mater. Res. Express*, **4**, 035024 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa6093>
- [15] S. V. Pol, V. G. Pol, A. Gedanken, G. I. Spijksma, J. Grinblat, R. Kalai Selvan, V. G. Kessler, G. A. Seisenbaeva, and S. Gohil, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2484 (2007).
doi: <https://doi.org/10.1021/jp067109z>