

## SnO 첨가에 따른 Ti-Te LTCC 재료의 소결 특성

김재식\*, 최의선\*, 류기원\*\*, 이영희\*  
 광운대학교\*, 여주대학\*\*

### Sintering Property of Ti-Te LTCC Materials with SnO Additions

Jae-Sik Kim\*, Eui-Sun Choi\*, Ki-Won Ryu\*\*, Young-Hie Lee\*  
 Kwangwoon University\*, Yeojoo Institute of Technology\*\*

**Abstract** - In this study, low temperature sintering property of the 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub> ceramics with sintering adds were investigated for LTCC application which enable to cofiring with Ag electrode. TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub> mixed with MgTiO<sub>3</sub> to improve the temperature property. In the X-ray diffraction patterns, the columbite structure of TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub> phase and ilmenite structure of MgTiO<sub>3</sub> phase were coexisted in all specimens. In the case of SnO addition, the bulk density and dielectric constant were increased but quality factor was decreased with amount of SnO additions. The TCRF of the 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub>+xwt%SnO ceramics was shifted to negative direction. The dielectric constant, quality factor and TCRF of the 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub> ceramics with 2.5wt% addition of SnO sintered at 830°C for 1hr were 29.86, 35,800 GHz, -0.58 ppm/°C, respectively.

1000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였으며, 성형체를 830°C에서 1시간 동안 소결하였다. 하소와 소결 시 온도상승율은 5°C/min.으로 하였다.

#### 2.2 측정

소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuKα<sub>1</sub>(λ=1.542Å)을 사용하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.05deg., 5deg./min.로 하였다. 주사현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 고찰하였다. 시편의 소결상태를 알아보기 위하여 소결 밀도를 측정하였다.

마이크로파 유전특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대해 Hakki와 Coleman에[3] 의해 제시되고 Kobayashi등이[4] 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 HP8757D Vector Analyzer를 이용하여 유전상수(εr)와 무부하 Q값을 측정하였고, 투과모드의 공동 공진기법(cavity resonant method)으로 공진주파수의 온도계수를 측정하였다. 공진주파수의 온도계수는 25°C와 85°C에서 측정된 공진주파수를 다음의 식에 넣어서 계산하였다.

$$TCRF = \left( \frac{10^6}{f_{25}} \right) \times \left( \frac{f_{85} - f_{25}}{60} \right) \quad [ppm/°C]$$

#### 3. 결과 및 고찰

그림 1에 SnO 첨가에 따른 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 모든 시편은 이차상이 없는 쿨롬바이트 구조의 TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 상과 일메나이트 구조의 MgTiO<sub>3</sub> 상이 나타났다. SnO의 중량비(wt%)가 증가함에 따라 회절 피크의 반치폭이 감소하였고 회절강도는 증가하였다. 이는 낮은 용융점을 가지는 SnO (m.p. : 800°C)를 첨가에 따라 소결 과정에서 액상이 형성되어 소결을 촉진시켜 짧은 소결 시간에서도 TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>와 MgTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 결정 성장이 충분히 진행되었기 때문으로 생각된다. 또한 SnO의 중량비(wt%)가 증가함에 따라 더 많은 액상형성으로 소결이 촉진되어 TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 상과 MgTiO<sub>3</sub> 상의 결정화가 더욱 많이 이루어지기 때문에 회절피크의 증가가 나타난 것으로 생각된다.

**1. 서 론**

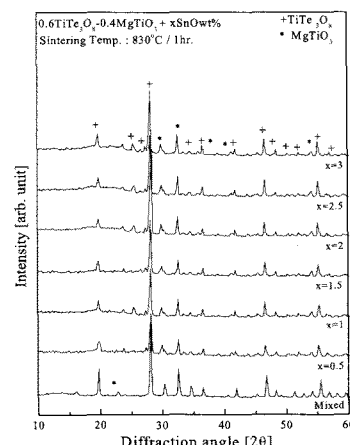
최근 전자산업의 발전과 정보화 시대로의 빠른 진입으로 인하여 이동 통신기기의 사용이 급증하고 있으며, 이러한 이동 통신 수요의 주종은 휴대용 단말기로서 주파수 300 MHz 에서 300 GHz 마이크로파 대역 중에서도 주로 UHF 대역인 300 MHz 에서 3 GHz 대역에서의 이동 통신 단말기가 각광을 받고 있다. 이런 단말기의 소형, 경량화를 위해 전자부품, 특히 부피가 크고 무게가 많이 나가는 RF 필터와 같은 전자 부품의 소형화와 표면실장화(SMD, Surface Mounted Devices)가 필수적이다. 이러한 응용을 위하여 높은 전기 전도도를 가지는 은(Ag, m.p.=961°C)이나 구리(Cu, m.p.=1083°C)와 같은 전극과 900°C이하의 온도에서 동시 소성할 수 있는 저온 동시소성 세라믹스가 주목받고 있다.[1] 2001년도에 Udovic등에 의하여 낮은 소결온도를 가지는 TiO<sub>2</sub>-TeO<sub>2</sub>계 세라믹스에 대한 연구가 시도되었다.[2] 그러나 TiO<sub>2</sub>-TeO<sub>2</sub>계 세라믹스는 공진주파수의 온도계수가 양(+)의 방향인 +50ppm/°C로 온도에 매우 민감한 단점을 가지고 있어 마이크로파 유전체 재료로 사용하기에 부적합 한 것으로 알려져 왔다. 또한 LTCC 공정의 경우 소결단계에서 장시간 소결온도를 유지하면 Ag전극과 산소의 결합에 의하여 전기저항도가 커지므로 소결온도 유지시간을 단시간 동안 유지하여야 한다. 소결을 효과적으로 이루는데 가장 많이 사용되는 방법은 소결 첨가제에 의한 것으로, 이 경우 소결 첨가제는 원시료와 고용체를 형성하여 소결을 촉진시키거나 소결 도중 액상을 형성하여 소결을 촉진시키는 등의 역할을 한다.

따라서 본 연구에서는 TiO<sub>2</sub>-TeO<sub>2</sub>계 세라믹스의 온도계수특성을 보정을 위하여 MgTiO<sub>3</sub>와 혼합한 TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 세라믹스에 소결시간을 단축하기 위하여 저융점 산화물인 SnO를 첨가하여 이 세라믹스의 저온 소결 특성을 연구, 조사 하였다.

#### 2. 본 론

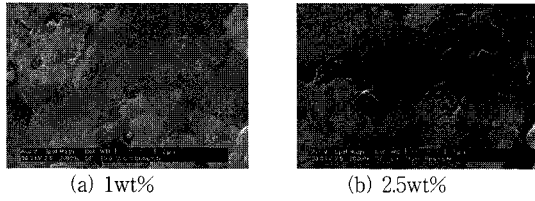
##### 2.1 시편의 제조

본 실험에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub>+xwt% SnO 세라믹스를 제조하였다. 우선 TeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO를 출발원료로 사용하여 각각 TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>와 MgTiO<sub>3</sub>를 평량한 후 알코올을 분산매로 하여 24시간 동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄한 TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말과 MgTiO<sub>3</sub> 분말을 충분히 건조하였으며, 건조된 분말을 알루미늄 도가니에 넣고 각각 TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>는 650°C, MgTiO<sub>3</sub>는 1100°C에서 3시간 동안 하소하였다. 하소한 TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>와 MgTiO<sub>3</sub> 분말로 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub>를 조성에 맞게 평량하였고, SnO를 0.5~3wt% 첨가하였다. 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub>+xwt% SnO 분말을 원통형 금형(φ=12mm)에 넣고



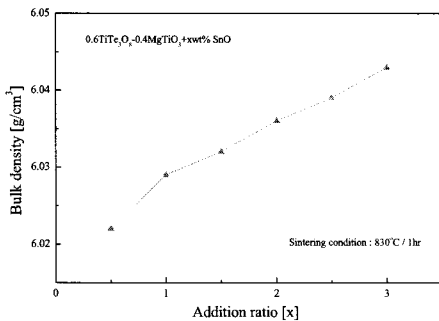
〈그림 1〉 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub>+xwt% SnO 세라믹스의 X-선 회절 패턴

SnO 첨가에 따른 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 미세구조를 그림 2에 나타내었다. 모든 시편에서 비교적 치밀한 미세구조를 나타내었다. 이는 X-선 회절 패턴에서도 알 수 있듯이 SnO의 첨가에 의하여 소결 시 액상이 형성되어 짧은 소결시간 (1hr.) 에서도 결정성장이 충분히 진행되었기 때문으로 생각된다. 또한 SnO의 경우 첨가량이 증가함에 따라 더 많은 액상형성으로 소결이 촉진되어 시편의 기공 감소 및 미세구조의 치밀화가 나타났다.



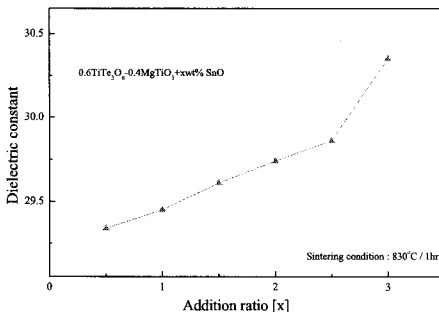
〈그림 2〉 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub>+xwt% SnO 세라믹스의 미세구조

그림 3에 SnO 첨가에 따른 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 소결 밀도를 나타내었다. SnO 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 증가하였다. 이는 비교적 큰 분자량(M.W.=143.7)과 높은 융점(m.p.=800℃)을 가지는 SnO가 830℃의 소결온도에서 소결 후 휘발하지 않고 시편에 존재하여 밀도가 증가하는 것으로 생각된다. 시편에 잔류하는 SnO는 액상으로 존재하다가 결정화가 이루어지지 않아 X-선 회절 분석에서도 검출되지 않은 것으로 생각된다.



〈그림 3〉 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub>+xwt% SnO 세라믹스의 소결 밀도

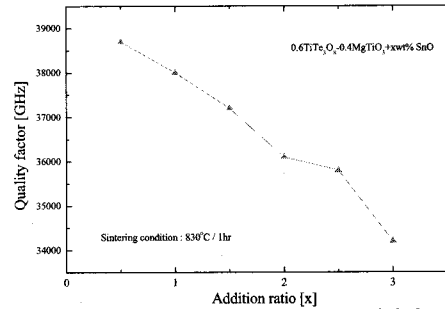
그림 4에 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub>+xwt% SnO 세라믹스의 유전상수를 나타냈다. SnO 첨가량에 따라서 유전상수가 증가하였다. 이는 밀도와 동일한 경향을 나타내는 현상으로 낮은 SnO의 경우 액상 증가에 따른 치밀화의 증가로 기공이 감소하여 유전상수가 증가하는 것으로 생각된다.



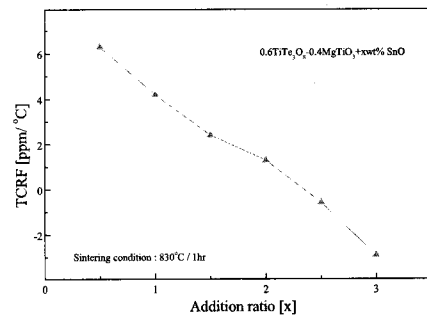
〈그림 4〉 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub>+xwt% SnO 세라믹스의 유전상수

그림 5에 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub>+xwt% SnO 세라믹스의 품질계수를 나타내었다. SnO 첨가량의 증가에 따라 품질계수는 다소 감소하였다. 재료의 유전손실은 결정하는 감쇠상수가 여러 가지 격자결함이나 결정립계, 불순물의 존재 등의 복합적인 결과이기 때문에 유전손실을 어느 한 가지 요인으로 나타내기 어렵다. 본 실험에서, SnO 첨가량이 증가함에 따라 품질계수 값이 감소하는 것은 결정립의 성장에 따른 결정립계 손실의 증가 때문인 것으로 생각된다. 결과적으로 SnO 첨가량이 증가함에 따라 소결성이 증가하고, 결정립이 과대 성장하여 품질계수 값이 감소하는 것으로 생각된다.

SnO 첨가에 따른 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 공진주파수의 온도계수를 그림 6에 나타내었다. SnO를 첨가한 경우, 첨가량이 증가함에 따라 온도계수는 음(-)의 방향으로 크게 이동하였다. 이는 소결 시 SnO가 결정립의 성장을 촉진시킨 후 휘발하지 않고 시편 내부에 존재하기 때문으로 생각된다. 하지만 SnO가 830℃의 소결온도에서 결정화가 이루어지지 않아 그림 1의 X-선 회절 패턴에서는 SnO의 피크가 나타나지 않은 것으로 생각된다.



〈그림 5〉 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub>+xwt% SnO 세라믹스의 품질계수



〈그림 6〉 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub>+xwt% SnO 세라믹스의 온도계수

#### 4. 결 론

본 연구에서는 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 소결시간을 단축하기 위하여 저융점 산화물 재료인 SnO를 첨가하여 소결 특성 및 마이크로파 유전특성을 연구조사 하였다. X-선 회절 분석 결과, SnO 첨가로 인한 이차상은 형성되지 않았으며, TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 상과 MgTiO<sub>3</sub> 상만이 존재하였다. 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub> 세라믹스에 SnO를 첨가한 경우, 첨가량의 증가에 따라 유전상수는 증가하였고, 품질계수는 감소하였으며, 공진주파수의 온도계수는 음(-)의 방향으로 이동하였다. 830℃에서 1시간 동안 소결된 0.6TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-0.4MgTiO<sub>3</sub>+2.5wt% SnO 세라믹스의 유전상수, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 각각 29.86, 35,800 GHz, -0.58 ppm/℃ 이었다.

이상의 결과로 저온 소결 세라믹스 재료로 주목받고 있는 Ti-Te계 세라믹스에 저융점 산화물 재료를 첨가함으로써 소결시간을 단축시킬 수 있음을 확인하였다.

#### 참 고 문 헌

- [1] H. T. Sawhill, "Materials Compatibility and Cofiring Aspects of Shrinkage Control in Low-temperature Cofired Ceramic Package", Ceram. Tran., 26 pp. 307-19, 1987.
- [2] M. Udovic, M. Valant, D. Suvorov "Dielectric characterisation of ceramics from the TiO<sub>2</sub>-TeO<sub>2</sub> system", J. Euro. Ceram. Soc., 21, pp.1735-1738, 2001.
- [3] B. W. Hakki, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol. MTT-24, No.10, 1960.
- [4] Y. Kobayashi, "Microwave Measurement of Dielectric Properties of Low-Loss Materials by the Dielectric Rod Resonator Method", IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol. MTT-33, No.8, 1985.