

소결온도에 따른 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

論 文
53C-9-2

Microwave Dielectric Properties of the (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃ Ceramics with Sintering Temperature

崔儀善[†] · 金再植^{*} · 李文其^{**} · 柳基元^{***} · 李永熙[§]
(Eui-Sun Choi · Jae-Sik Kim · Moon-Kee Lee · Ki-Won Ryu · Young-Hie Lee)

Abstract - In this study, the (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃ ceramics were investigated to obtain the improved dielectric properties of a high temperature stability and a sintering temperature of less than 900°C which was necessary for the LTCC. According to the X-ray diffraction patterns of the (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0~1) ceramics, the columbite structure of TiTe₃O₈ and ilmenite structure of MgTiO₃ were coexisted. Increasing the MgTiO₃ mole ratio(x), the density and dielectric constant were decreased and temperature coefficient of resonant frequency was moved to the negative direction and the quality factor was increased. In the case of the 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ ceramics sintered at 830°C for 3hr., the microwave dielectric properties were $\epsilon_r=29.3$, $Q \times f_r=39,600\text{GHz}$ and $\tau_f=+9.3\text{ppm}/^\circ\text{C}$.

Key Words : Microwave Dielectric, TiTe₃O₈, LTCC

1. 서 론

최근 전자산업의 발전과 정보화 시대로의 빠른 진입으로 인하여 이동 통신기기의 사용이 급증하고 있으며, 이러한 이동 통신 수요의 주종은 휴대용 단말기로서 주파수 300MHz에서 300GHz 마이크로파 대역 중에서도 주로 UHF 대역인 300MHz에서 3GHz 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 SMD(Surface Mounted Devices)화가 필수적이다. 이러한 응용을 위하여 높은 전기 전도도를 가지는 은(Ag, m.p.=961°C)이나 구리(Cu, m.p.=1064°C)와 같은 전극과 900°C 이하의 온도에서 동시 소성할 수 있는 저온 동시소성 세라믹스(Low Temperature Co-fired Ceramics, LTCC)가 주목받고 있다.[1][2] 이 중 TiO₂-TeO₂계 유전체는 낮은 소결온도로 인해 주목을 받고 있는 재료이다. TiO₂-TeO₂계의 체계적인 상평형에 대한 연구는 1990년도에 Yamanaka 등에[3] 의해 처음 시도되었으며, 2000년도에 Udovic 등에[4] 의하여 TiO₂-TeO₂계에 TeO₂를 소결제로 첨가하여 마이크로파 유전특성을 향상시키는 연구를 시도하였다. 그러나 이는 낮은 소결온도(760°C, 3hr.)와 우수한 마이크로파 유전특성($\epsilon_r=42$, $Q \times f_r=35,000\text{GHz}$)을 가지고는 있으나 공진주파수의 온도계수가 양

(+)의 방향인 +50ppm/°C로 온도에 매우 민감한 단점을 가지고 있어 마이크로파 유전체 재료로 사용하기에 부적합한 것으로 알려져 왔다.[5] 공진주파수의 온도계수를 가장 효율적으로 조정 할 수 있는 방법으로는 대수혼합법칙(logarithmic mixing rule)에 따라 두 물질간의 고용상을 이용하지 않고 공존상을 이용하는 방법이 있다.[6][7]

본 연구에서는 TiTe₃O₈ 세라믹스의 온도계수특성을 개선하기 위하여 MgTiO₃($\epsilon_r=16$, $Q \times f_r=110,000\text{GHz}$, $\tau_f=-55\text{ppm}/^\circ\text{C}$)를 첨가하고, 소결온도를 달리하여 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0~1) 세라믹스를 제조하여 마이크로파 유전특성을 조사하였다. 또한 두 물질은 결정구조 및 격자상수의 차이가 있어, 서로 고용하지 않고 공존한다는 성질을 이용, 공진주파수의 온도계수 특성을 효율적으로 개선하려고 한다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

본 실험에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0~1) 세라믹스를 제조하였다. 우선 TeO₂, TiO₂, MgO를 출발원료로 사용하여 화학적 양론비에 맞게 각각 TiTe₃O₈와 MgTiO₃를 평량한 후 알코올을 분산매로하여 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 TiTe₃O₈와 MgTiO₃를 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조하였으며, 건조된 분말을 각각 알루미늄 도가니에 넣고 TiTe₃O₈는 650°C, MgTiO₃은 1100°C에서 3시간 동안 하소하였다. 하소한 TiTe₃O₈와 MgTiO₃ 분말을 물비에 따라 알코올을 분산매로 지르코니아 불을 사용하여 혼합분쇄하였으며, 충분히 건조하였다. 재혼합분쇄된 분말을 원통형 금형($\Phi=12\text{mm}$)에 넣고 1000kg/cm²의 압력으로 성형하였으며, 성형체를 720°C~1450°C에서 3시간 동안 소결하였다. 하소와 소결시

[†] 교신저자, 正會員 : 光云大學 電子材料工學科 博士課程
E-mail : sunsee@kw.ac.kr
^{*} 準會員 : 光云大學 電子材料工學科 碩士課程
^{**} 正會員 : 光云大學 電子材料工學科 博士課程
^{***} 正會員 : 驪州大學 電子科 教授 · 工博
[§] 正會員 : 光云大學 電子材料工學科 教授 · 工博
接受日字 : 2004年 6月 24日
最終完了 : 2004年 7月 1日

온도상승율은 5°C/min.으로 하였다.

2.2 측정

소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 관찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuKα₁(λ=1.542 Å)을 사용하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.05deg., 5deg./min.로 하였다. 주사현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 고찰하였다. 시편의 소결상태를 알아보기 위해 시편의 밀도와 수축률을 측정하였다.

마이크로파 유전특성은 원통형 시편들에 대하여 Hakki와 Coleman에[8] 의해 제시되고 Kobayashi등이[9] 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전상수(ε_r)와 무부하 Q를, 투과모드의 캐비티 공진기법(cavity resonator method)으로 공진주파수의 온도계수(τ_f)값을 측정하였다. 그리고 τ_f값은 25°C와 85°C에서 측정된 주파수를 식(1)에 넣어서 계산하였다.

$$TCRF = \left(\frac{1}{f_{25}}\right) \cdot \left(\frac{f_{85} - f_{25}}{60}\right) \cdot 10^6 (ppm/^\circ C) \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

그림 1에 조성비와 소결온도에 따른 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0~1) 세라믹스의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. MgTiO₃(x)의 증가에 따라 TiTe₃O₈의 회절강도는 감소하였으며 MgTiO₃의 회절강도는 증가하였다. 또한 모든 시편에서 이차상이 없는 TiTe₃O₈와 MgTiO₃ 상이 나타났고, 두 물질의 반응은 확인할 수 없었다. 따라서 X-선 회절 분석을 통하여 TiTe₃O₈와 MgTiO₃상이 서로 공존하는 것으로 생각된다. 또한 MgTiO₃(x)가 증가함에 따라 TiTe₃O₈의 222면(28.21°)과 400면(32.66°)에 해당하는 회절피크가 고각으로 이동하였다. 이는 쿨롬바이트(columbite)구조의 TiTe₃O₈과 일메나이트(ilmenite)구조의 MgTiO₃가 공존함으로써 결정구조가 변형되기 때문으로 생각된다.

구성비에 따른 시편의 결정립의 형태 및 기공 유무 등의 미세구조를 조사하고자 각각의 소결온도에서 3시간 소결한 시편들을 주사전자현미경을 이용하여 촬영하여 그림 2에 나타내었다. MgTiO₃(x)가 증가함에 따라 결정립의 평균 크기가 감소하였다. 이는 TiTe₃O₈와 MgTiO₃의 소결온도의 차이에 의한 것으로 TiTe₃O₈의 결정성장시 받은 열에너지를 MgTiO₃의 결정성장에 도움을 주었기 때문으로 생각된다. 또한 MgTiO₃의 소결온도(1400°C)가 TiTe₃O₈의 소결온도(750°C)보다 높기 때문 MgTiO₃(x)가 증가할수록 소결온도가 증가하는 것으로 생각된다. 0.3 < x < 0.6의 조성에서 MgTiO₃(x)가 증가할수록 TiTe₃O₈ 결정립들 사이에 작은 사각형 모형의 MgTiO₃ 결정립이 나타났다. 또한 x ≥ 0.7의 조성에서는 MgTiO₃ 결정립이 증가하였지만 기공이 나타나기 시작하였다. 이는 MgTiO₃(x)가 증가함에 따라 MgTiO₃의 결정립이 성장할 수 있는 충분한 열 에너지를 받지 못하기 때문으로 생각된다. 일반적으로 저온소결용 재료의 경우, 두 물질의 소

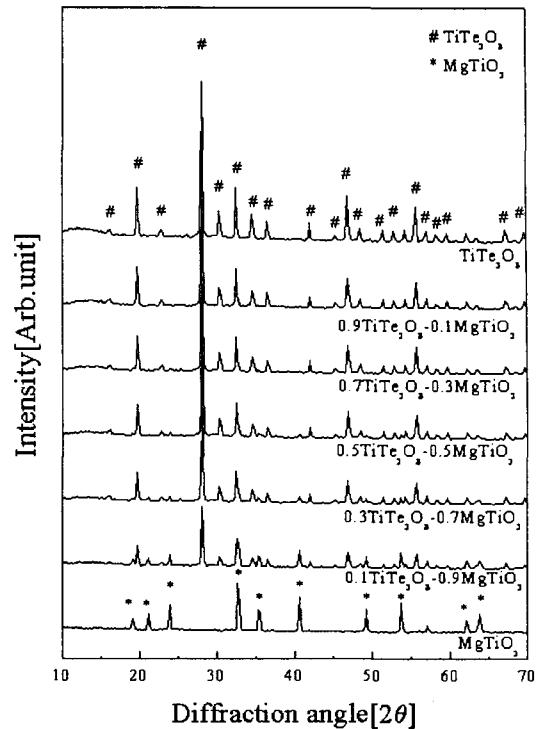
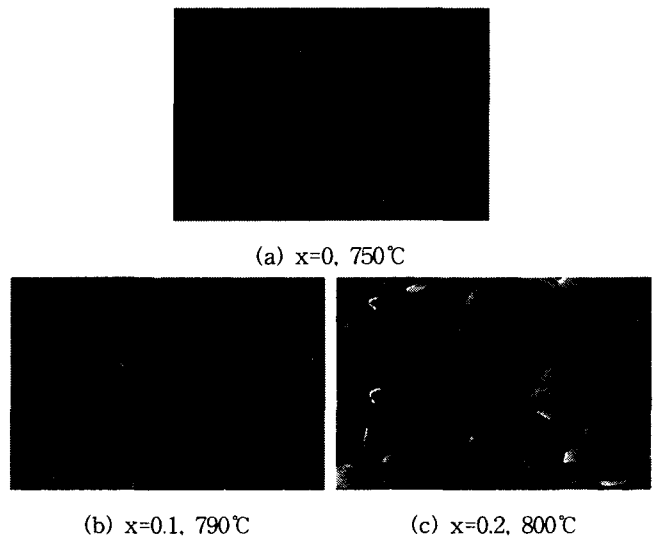


그림 1. (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0~1) 세라믹스의 X-선 회절 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0~1) ceramics.

결온도의 차가 400°C이상의 차를 가지고 있으면 소결시 두 물질의 온도차이에 의하여 결정립 파괴 현상이 나타난다고 알려져 있다.[10] 그러나 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0~1) 세라믹스의 경우 두 물질의 분자량의(MgTiO₃ : 120.21 TiTe₃O₈ : 558.69) 큰 차이에 의하여 소결시 결정립 파괴 현상이 나타나지 않는 것으로 생각된다. 또한 X-선 회절 분석에서 알 수 있듯이 TiTe₃O₈에 MgTiO₃를 첨가함에 따라 두 물질이 고용하지 않고 서로 공존하는 것을 확인하였다.



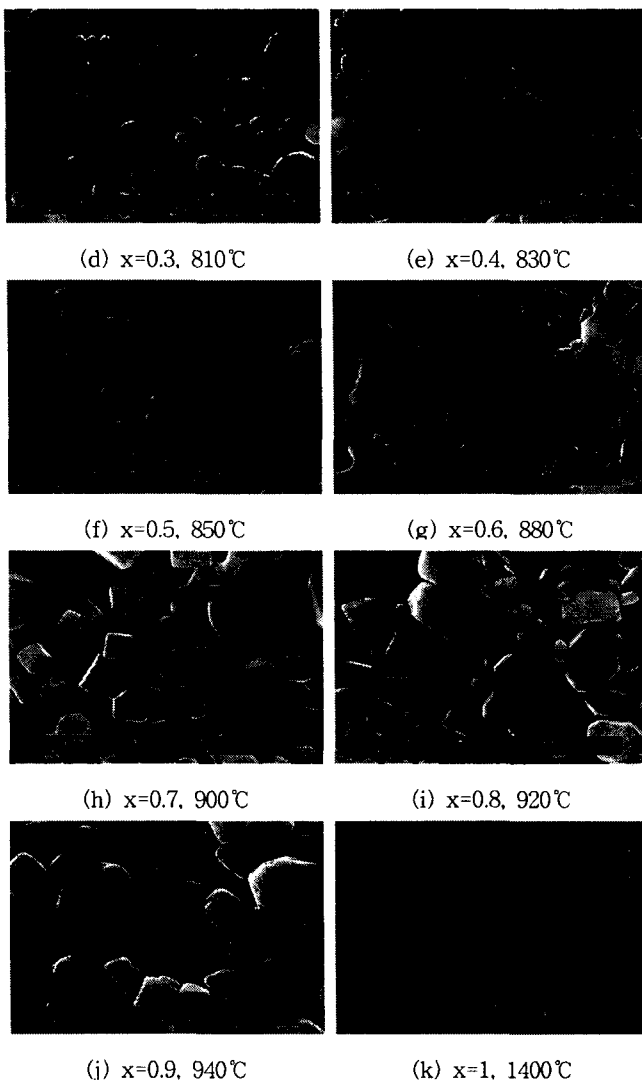


그림 2. (1-x)TiTe3O8-xMgTiO3(x=0~1) 세라믹스의 미세구조.
 Fig. 2. Microstructure of (1-x)TiTe3O8-xMgTiO3(x=0~1) ceramics.

그림 3은 소결온도에 따른 (1-x)TiTe3O8-xMgTiO3(x=0~1) 세라믹스의 수축률을 나타낸 것이다. MgTiO3(x)가 증가할수록 수축이 나타나는 온도가 증가하였다. 이는 그림 2에서 알 수 있듯이 MgTiO3(x)의 증가에 따라 소결온도가 증가되기 때문으로 생각된다. 본 논문에서 시편이 16%~17.5%의 수축률을 가질 때 우수한 마이크로파 유전특성이 나타났다.

그림 4에서는 소결온도에 따른 (1-x)TiTe3O8-xMgTiO3(x=0~1) 세라믹스의 밀도를 나타내었다. 모든 조성에서 소결온도가 증가함에 따라 밀도가 증가하다가 특정 온도 이상에서는 포화값을 나타내거나 약간 감소하였다. 이는 과잉소결에 의한 결정립의 거대성장으로 기공이 형성되어 밀도가 감소하는 것으로 생각된다. 또한 MgTiO3(x)가 증가함에 따라 밀도는 감소하였다. 이는 MgTiO3 세라믹스의 밀도(3.71g/cm³)가 TiTe3O8 세라믹스의 밀도(7.59g/cm³) 보다 낮은 값을 가지기 때문으로 생각된다. 또한 그림 2의 미세구조에서 알 수 있듯이 MgTiO3(x)가 증가함에 따라 MgTiO3 결정이 충분히 성장하지 못하여 기공이 형성되기 때문에 밀도의 감소가 나타나

는 것으로 생각된다.

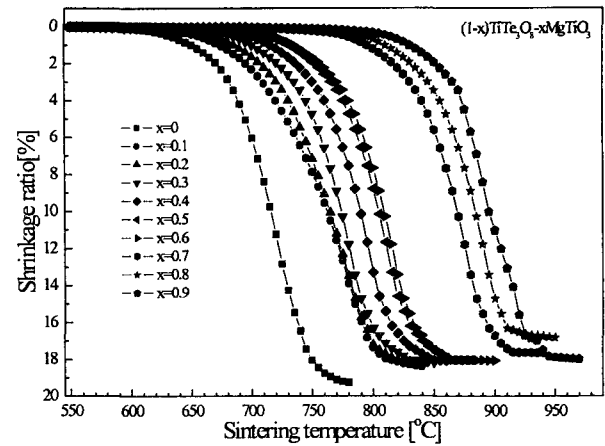


그림 3. 소결온도에 따른 (1-x)TiTe3O8-xMgTiO3(x=0~1) 세라믹스의 수축률.

Fig. 3. Shrinkage ratio of (1-x)TiTe3O8-xMgTiO3(x=0~1) ceramics with sintering temperature.

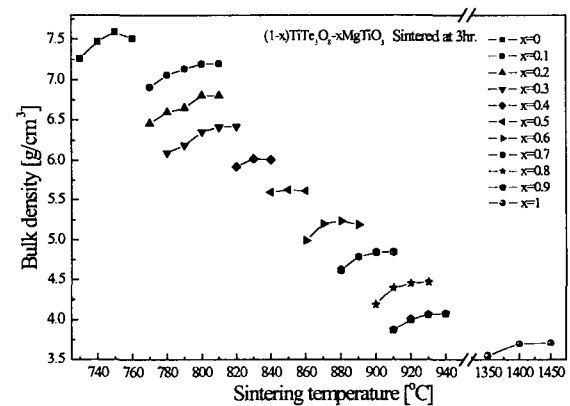


그림 4. 소결온도에 따른 (1-x)TiTe3O8-xMgTiO3(x=0~1) 세라믹스의 밀도.

Fig. 4. Bulk density of (1-x)TiTe3O8-xMgTiO3(x=0~1) ceramics with sintering temperature.

그림 5는 소결온도에 따른 (1-x)TiTe3O8-xMgTiO3(x=0~1) 세라믹스의 유전상수를 나타낸 것이며, 모든 조성에서 소결온도가 증가함에 따라 유전상수는 증가하였다. 이는 소결온도가 증가함에 따라 치밀화가 진행되어 낮은 유전상수($\epsilon_r=1$)를 가지는 기공이 감소하기 때문으로 생각된다. 또한 MgTiO3(x)가 증가함에 따라 유전상수는 감소하였다. 이는 TiTe3O8 세라믹스의 유전상수(48.5) 보다 작은 유전상수(16.5)를 가지는 MgTiO3 세라믹스의 첨가에 의한 것으로 생각된다. 또한 소결온도의 증가에 따라 유전상수는 증가하였으나, 특정 온도 이상에서는 약간 감소하였다. 이는 그림 4에서 밀도의 감소로 알 수 있듯이 결정립의 거대성장에 의한 기공의 형성에 의한 것으로 생각된다.

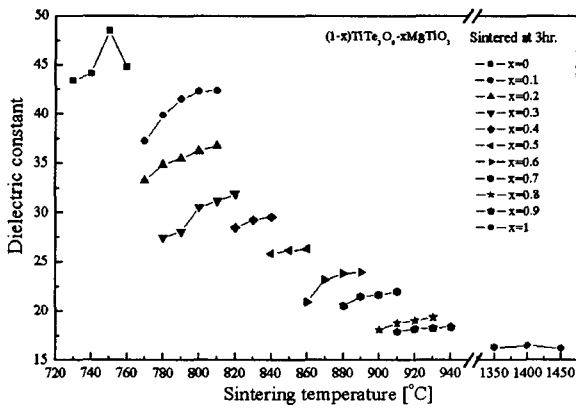


그림 5. 소결온도에 따른 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0~1) 세라믹스의 유전상수.

Fig. 5. Dielectric constant of (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃ (x=0~1) ceramics with sintering temperature.

그림 6은 소결온도에 따른 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0~1) 세라믹스의 품질계수를 나타낸 것이며, MgTiO₃의 몰비의 증가에 따라 품질계수는 증가하였다. 이는 36,500GHz를 갖는 TiTe₃O₈ 세라믹스의 품질계수보다 높은 110,000GHz를 갖는 MgTiO₃ 세라믹스의 품질계수에 의한 것으로 생각된다. 또한 대부분의 조성에서 소결온도가 증가함에 따라 품질계수도 증가하였다. 이는 치밀화가 진행되어 품질계수를 좌우하는 기공이 감소하였기 때문으로 생각된다.[11]

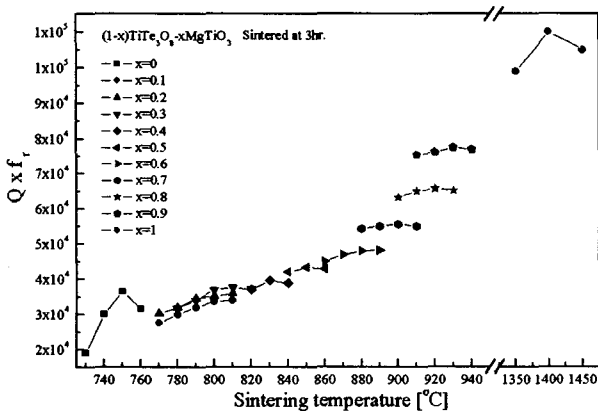


그림 6. 소결온도에 따른 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0~1) 세라믹스의 품질계수.

Fig. 6. Quality factor of (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0~1) ceramics with sintering temperature.

그림 7은 소결온도에 따른 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0~1) 세라믹스의 공진주파수의 온도계수를 나타내며, MgTiO₃의 몰비의 증가에 따라 온도계수는 음(-)의 방향으로 이동하였다. 이는 +55.8ppm/°C의 온도계수를 가지는 TiTe₃O₈ 세라믹스에 -57.5ppm/°C의 온도계수를 가지는 MgTiO₃ 세라믹스를 첨가함에 따라 대수혼합법칙을 만족하여 온도계수가 보상되기 때문으로 생각된다. 소결온도에 따라서는 온도계수가 크게 변하지 않았다.

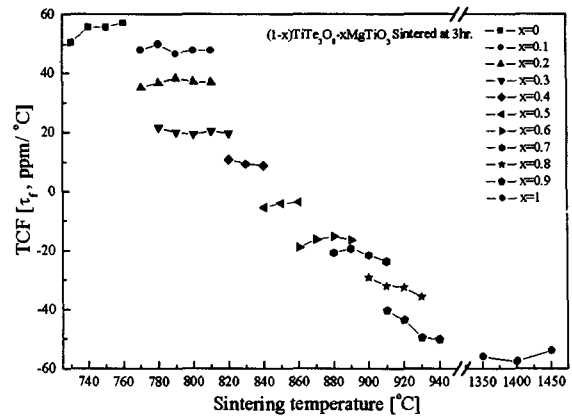


그림 7. 소결온도에 따른 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0~1) 세라믹스의 공진주파수의 온도계수.

Fig. 7. Temperature coefficient of resonant frequency of (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0~1) ceramics with sintering temperature.

4. 결 론

본 연구에서는 900°C 이하의 저온에서 소결이 가능하고 대수혼합법칙을 적용하여 마이크로파 유전특성을 향상시키기 위하여 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0~1) 세라믹스의 소결온도에 따른 구조적 특성 및 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. X-선 회절분석과 미세구조분석 결과로부터 컬럼바이크(columbite)구조의 TiTe₃O₈ 세라믹스와 일메나이트(ilmenite)구조의 MgTiO₃ 세라믹스는 두 상이 서로 공유하지 않고 각각의 상으로 공존하였다.
2. (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성은 대수혼합법칙(logarithmic mixing rule)에 잘 적용되었다.
3. MgTiO₃의 몰비의 증가에 따라 밀도와 유전상수는 감소하였고, 품질계수는 증가하였으며, 공진주파수의 온도계수는 음(-)의 방향으로 이동하였다.
4. (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0~1) 세라믹스의 유전상수(ϵ_r), 품질계수($Q \times f_r$), 온도계수(τ_f)는 16.5~48.5, 33,600~110,000 GHz, -57.5~+55.8ppm/°C 이었으며, 830°C에서 3시간 소결한 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스에서는 각각 29.3, 39,600 GHz, +9.3ppm/°C 이었다.

참 고 문 헌

[1] R. R. Tummala, "Ceramic and Glass-ceramics Packaging in the 1990s", J. Am. Ceram. Soc., 74[5] pp. 895-908, 1999.
 [2] H. T. Sawhill, "Materials Compatibility and Cointeracting Aspects of Shrinkage Control in Low-tem-

perature Cofired Ceramic Package”, Ceram. Tran., 26 pp. 307-19, 1987.

- [3] Yamanaka, S. and Miyake, M., “Study of the ternary Ti-Te-O system”, J. Less-Common Metall., 159, pp. 179-189, 1990.
- [4] M. Udovic, M. Valant, D. Suvorov “Dielectric characterisation of ceramics from the TiO₂-TeO₂ system”, J. Euro. Ceram. Soc., 21, pp. 1735-1738, 2001.
- [5] 이문기, 김재식, 최의선, 류기원, 이영희, “CaF₂ 첨가에 따른 TiTe₃O₈ 세라믹스의 마이크로파 유전특성”, 대한전기학회학술대회, C, pp. 1589 ~1591, 2003.
- [6] M. Onoda, “Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Solid Solution Ceramics with Temperature-Stable, High Dielectric Constant and Low Microwave Loss”, Jpn. J. Appl., 21, 1982.
- [7] J. M. Wu, “Reaction Sequence and Effect of Calcination and Sintering on Microwave Properties of (Ba,Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ Ceramics”, J. Am. Ceram. Soc., 73, pp. 1599-1605, 1990.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] H. Kagata, T. Inoue, J. Kato, “Low-Fire Bismuth-based Dielectric Ceramics for Microwave Use”, Jpn. J. Appl. Phys, 31, pp.3152~3157, 1992.
- [11] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics”, John Wiley & Sons, Second edition, pp. 937-945, 1976.

저 자 소 개



최 의 선(崔儀善)

1998년 서남대 공대 전자공학과 졸업. 2000년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전자재료공학과 박사과정
 Tel : 02-940-5164
 E-mail : sunsee@kw.ac.kr



김 재 식(金再植)

2003년도 광운대 전자정보대 반도체및신소재공학과 졸업. 현재 동 대학원 전자재료 공학과 석사과정
 Tel : 02-940-5164
 E-mail : hulhaha@kw.ac.kr



이 문 기(李文其)

1994년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1997년 광운대 산업정보대학원 전자재료 공학과 졸업(석사). 현재 광운대학교 대학원 전자재료공학과 박사과정
 Tel : 02-940-5164
 E-mail : hayoung@kw.ac.kr



류 기 원(柳基元)

1985년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1987년 광운대 산업정보대학원 전자재료 공학과 졸업(석사). 1994년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업 (공학). 현재 여주대학 전자과 교수.
 Tel : 031-880-5200
 E-Mail : kwryu@yeojoo.ac.kr



이 영 희(李永熙)

1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학). 현재 광운대 공대 전자재료공학과 교수
 Tel : 02-940-5164, Fax : 02-915-8084
 E-mail : yhlee@daisy.kw.ac.kr