

H₃BO₃와 SnO 첨가에 따른 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

論 文

54C-4-2

Microwave Dielectric Properties of the 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ Ceramics with H₃BO₃ and SnO

金再植[†] · 崔儀善^{*} · 李文其^{**} · 柳基元^{***} · 李永熙[§]

(Jae-Sik Kim · Eui-Sun Choi · Moon-Kee Lee · Ki-Won Ryu · Young-Hie Lee)

Abstract - In this study, the microwave dielectric properties of 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ ceramic with H₃BO₃ and SnO were investigated to reduce the sintering time for the LTCC application. According to the X-ray diffraction patterns, both of 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ ceramic with H₃BO₃ and SnO had the columbite structure of TiTe₃O₈ phase, the ilmenite structure of MgTiO₃ phase. The density and dielectric constant of the 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ ceramics with H₃BO₃ sintered at 830°C for 1 hour were decreased but the quality factor was not changed with addition of H₃BO₃. Also the temperature coefficient of resonant frequency was not changed hardly. In the case of addition of SnO, the density and dielectric constant were increased but the quality factor was decreased and the temperature coefficient of resonant frequency was shifted to the negative(-) direction.

Key Words : TiTe₃O₈, H₃BO₃, SnO, 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 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°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 공진주

파수의 온도계수가 양(+)의 방향인 +50ppm/°C로 온도에 매우 민감한 단점을 가지고 있어 마이크로파 유전체 재료로 사용하기에 부적합한 것으로 알려져 왔다.[5] 또한 LTCC 공정의 경우 소결단계에서 장시간 소결온도를 유지하면 Ag전극과 산소의 결합에 의하여 전기저항도가 커지므로 소결온도 유지시간을 단시간 동안 유지하여야 한다.[6][7] 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.[8]

따라서 본 연구에서는 TiO₂-TeO₂계 세라믹스의 온도계수 특성을 보정한 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃계 세라믹스 중, 우수한 마이크로파 유전특성을 갖는 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스에 소결시간을 단축하기 위하여 저융점 산화물인 H₃BO₃와 SnO 첨가하고, 이 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 연구조사 하였다.

2. 실 험

2.1 시편의 제조

본 실험에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+(xwt%H₃BO₃, ywt%SnO) 세라믹스를 제조하였다. 우선 TeO₂, TiO₂, MgO를 출발원료로 사용하여 화학적양론비에 맞게 각각 TiTe₃O₈와 MgTiO₃를 평량한 후 알코올을 분산매로 하여 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄한 TiTe₃O₈와 MgTiO₃를 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조하였으며, 건조된 분말을 각각 알루미늄 도가니에 넣고 TiTe₃O₈는 650°C, MgTiO₃는 1100°C에서 3시간 동안 하소하였다. 하소한 TiTe₃O₈와 MgTiO₃ 분말로

[†] 교신저자, 學生會員 : 光云大學 電子材料工學科 碩士課程
E-mail : hulhaha@kw.ac.kr

^{*} 正 會 員 : 光云大學 電子材料工學科 博士課程

^{**} 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 8月 31日

最終完了 : 2005年 2月 18日

0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃를 평량하였고, 각각1~4wt%H₃BO₃, 0.5~3wt%SnO를 첨가하였다. 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+(xwt%H₃BO₃, ywt%SnO) 분말을 원통형 금형(Φ=12mm)에 넣고 1000 kg/cm²의 압력으로 성형하였으며, 성형체를 830℃에서 1시간 동안 소결하였다. 하소와 소결 시 온도상승율은 5℃/min.으로 하였다.

2.2 측정

소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 고찰하고자 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 밀도를 측정하였다.

마이크로파 유전특성은 원통형 시편들에 대하여 Hakki와 Coleman에[9] 의해 제시되고 Kobayashi등이[10] 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전상수(ε_r)와 무부하 Q를, 투과모드의 캐비타 공진기법(cavity resonator method)으로 공진주파수의 온도계수(τ_f)값을 측정하였다. 그리고 τ_f값은 25℃와 85℃에서 측정된 주파수를 식(1)에 넣어서 계산하였다.

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

3. 결과 및 고찰

그림 1과 2에 각각 H₃BO₃와 SnO 첨가에 따른 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 모든 시편은 830℃에서 1시간 동안 소결하였으며, 전체적으로 이차상이 없는 쿨롬바이트 구조의 TiTe₃O₈와 일메나이트 구조의 MgTiO₃상이 나타났다. H₃BO₃와 SnO의 중량비(wt%)가 증가함에 따라 회절 피크의 반치폭이 감소하였고 회절강도는 증가하였다. 이는 낮은 용융점을 가지는 H₃BO₃(m.p. : 185℃)와 SnO(m.p. : 800℃)를 첨가함에 따라 소결 과정에서 액상이 형성되어 소결을 촉진시켜 짧은 소결시간에서도 TiTe₃O₈와 MgTiO₃ 세라믹스의 결정 성장이 충분히 진행되었기 때문으로 생각된다. 또한 H₃BO₃와 SnO의 중량비(wt%)가 증가함에 따라 더 많은 액상형성으로 소결이 촉진되어 TiTe₃O₈와 MgTiO₃상의 더 많은 결정화가 이루어지기 때문에 회절피크의 증가가 나타난 것으로 생각된다.

그림 3에 H₃BO₃와 SnO 첨가에 따른 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스의 미세구조를 나타내었다. 모든 시편에서 비교적 치밀한 미세구조를 나타내었다. 이는 X-선 회절 패턴에서도 알 수 있듯이 H₃BO₃와 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 나타났고, H₃BO₃의 경우 모든 시편에서 치밀한 미세구조가 나타났다.

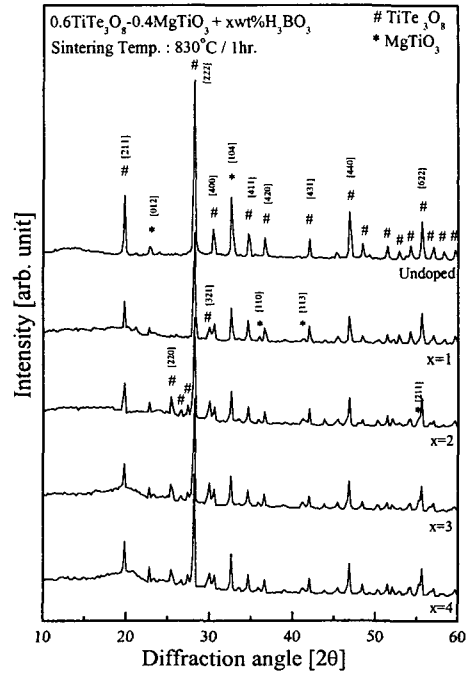


그림 1. 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+xwt%H₃BO₃ 세라믹스의 X-선 회절 패턴.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+xwt%H₃BO₃ ceramics.

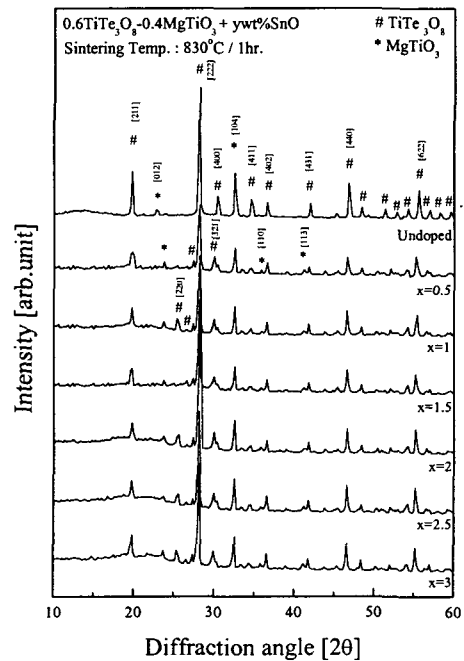


그림 2. 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+ywt%SnO 세라믹스의 X-선 회절 패턴.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+ywt%SnO ceramics.

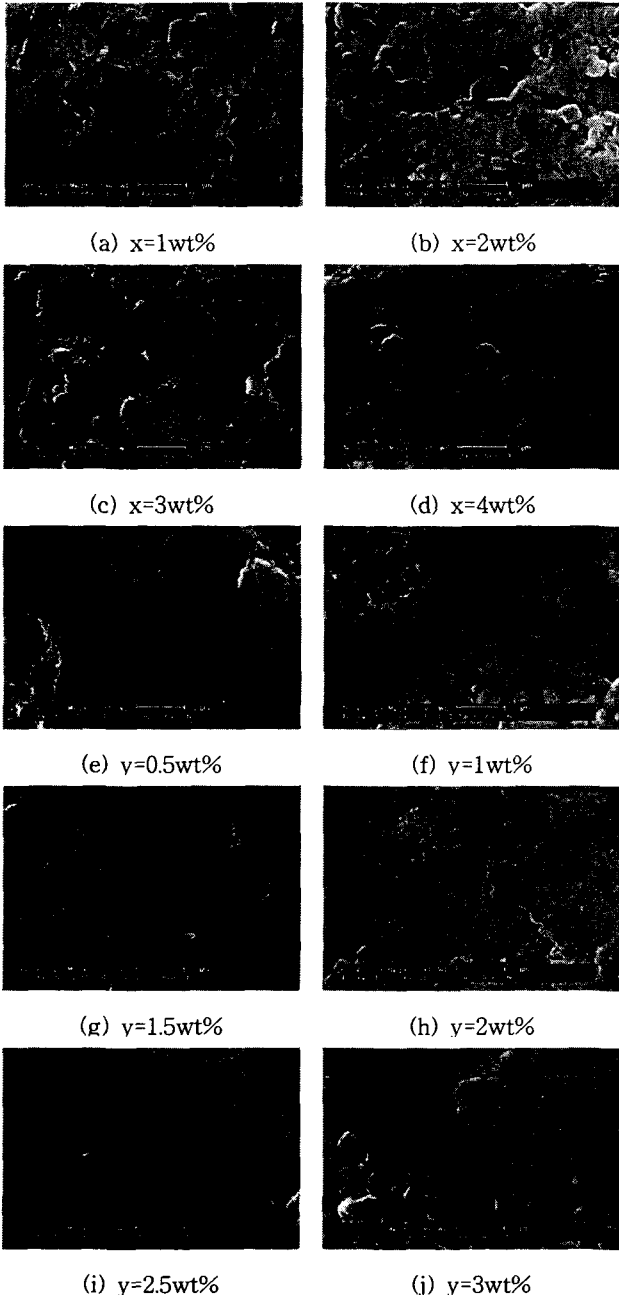


그림 3. 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+(xwt%H₃BO₃, ywt%SnO) 세라믹스의 미세구조.

Fig. 3. Microstructure of 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+(xwt%H₃BO₃, ywt%SnO) ceramics.

그림 4에 H₃BO₃와 SnO 첨가에 따른 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스의 소결 밀도를 나타내었다. H₃BO₃ 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 감소하였고, SnO 첨가량의 증가에 따라 밀도는 증가하였다. H₃BO₃의 경우 분자량이 (M.W.=61.84) 매우 작은 값을 가지며, 매우 낮은 융점 (m.p.=185℃)에 의하여 액상소결 촉진 후 휘발에 의하여 밀도가 감소하는 것으로 생각된다. 그러나 SnO는 H₃BO₃보다 큰 분자량(M.W.=143.7)을 가지며, 높은 융점(m.p.=800℃)으로 인하여 밀도가 증가하는 것으로 생각된다. 또한 830℃의 소결

온도에서 SnO는 휘발하지 않고 액상으로 존재하다가 결정화가 이루어지지 않아 X-선 회절 분석에서도 검출되지 않은 것으로 생각된다.

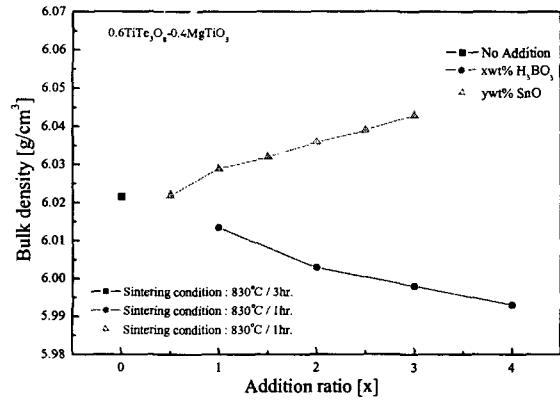


그림 4. 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+(xwt%H₃BO₃, ywt%SnO) 세라믹스의 밀도.

Fig. 4. Bulk density of 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+(xwt%H₃BO₃, ywt%SnO) ceramics.

그림 5에 H₃BO₃와 SnO 첨가에 따른 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스의 유전상수를 나타냈다. H₃BO₃ 첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 감소하였으나 SnO 첨가량에 따라서는 유전상수가 증가하였다. 이는 밀도와 동일한 경향을 나타내는 현상으로 낮은 융점을 가지는 H₃BO₃가 액상소결 후 휘발하여 기공이 증가하기 때문으로 생각된다. SnO의 경우 액상 증가에 따른 치밀화의 증가로 기공이 감소하여 유전상수가 증가하는 것으로 생각된다. 이는 일반적인 유전체의 유전상수가 그 재료 자체의 조성에 의하여 결정되지만 결정립의 크기, 기공(ε_r=1) 및 이차상에 영향을 받는다는 보고와 일치한다.[11]

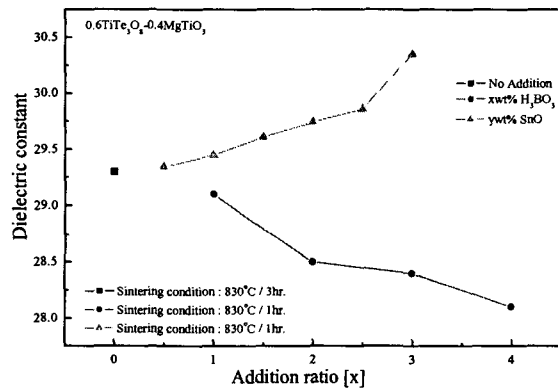


그림 5. 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+(xwt%H₃BO₃, ywt%SnO) 세라믹스의 유전상수.

Fig. 5. Dielectric constant of 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+(xwt%H₃BO₃, ywt%SnO) ceramics .

그림 6에 H₃BO₃와 SnO 첨가에 따른 0.6TiTe₃O₈-

0.4MgTiO₃ 세라믹스의 품질계수를 나타내었다. H₃BO₃ 첨가량의 증가에 따라 품질계수는 거의 일정하였고, SnO 첨가량의 증가에 따라 품질계수는 다소 감소하였다. 품질계수 값은 밀도가 증가하면 향상되는 경우도 있지만 (Zn_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄계에서 보고된 바와 같이 뚜렷한 상관관계를 보이지 않거나 Bi₂O₃-Nb₂O₅계와 같이 밀도가 크게 증가하는 1000°C 이상의 온도에서 결정립의 크기가 크게 증가하면서 품질계수 값도 감소하는 보고에서도 알 수 있는 것과 같이 품질계수 값과 밀도와는 무관한 경우도 있다. 이는 재료의 유전손실(tanδ=1/Q)을 결정하는 감쇠상수 ν가 기본적으로 격자의 비정합 진동에 의해 결정되지만 다결정 유전체 세라믹스의 경우 이 밖에도 여러 가지 격자결함이나 결정립계, 불순물의 존재 등의 복합적으로 감쇠상수를 크게 하기 때문으로 유전손실을 어느 한 가지 요인으로 나타내기 어렵기 때문이다.[12] 본 실험에서, SnO 첨가량이 증가함에 따라 품질계수 값이 감소하

는 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.

그림 7에서는 H₃BO₃와 SnO 첨가에 따른 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스의 공진주파수의 온도계수를 나타내었다. H₃BO₃의 첨가량이 증가함에 따라 공진주파수의 온도계수는 변화 없이 거의 일정한 값을 나타내었다. 이는 H₃BO₃가 낮은 용융점에 의하여 소결 시 결정립의 성장을 촉진시킨 후 휘발하여 온도계수에 영향을 미치지 못하기 때문이다. 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°C의 소결온도에서 결정화가 이루어지지 않아 그림 2의 X-선 회절 패턴에서는 SnO의 피크가 나타나지 않은 것으로 생각된다.

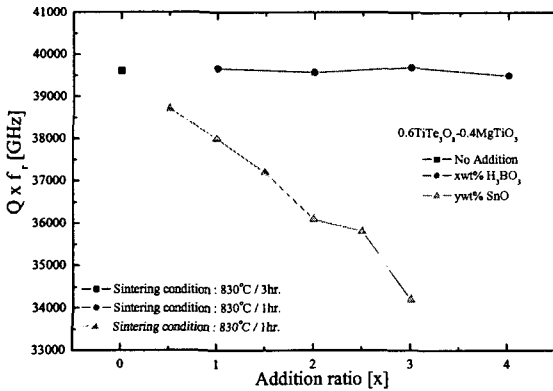


그림 6. 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+(xwt%H₃BO₃, ywt%SnO) 세라믹스의 품질계수.

Fig. 6. Quality factor of 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+(xwt%H₃BO₃, ywt%SnO) ceramics.

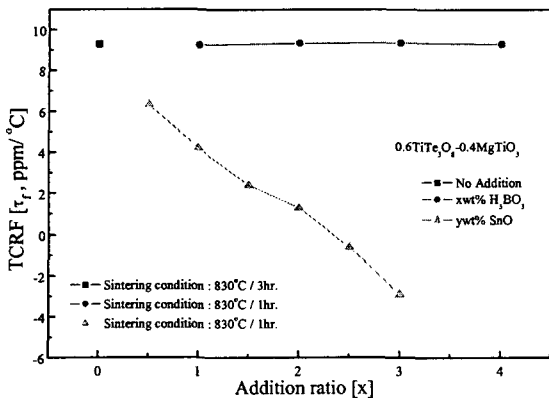


그림 7. 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+(xwt%H₃BO₃, ywt%SnO) 세라믹스의 공진주파수의 온도계수.

Fig. 7. Temperature coefficient of resonant frequency of 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+(xwt%H₃BO₃, ywt%SnO) ceramics.

4. 결 론

본 연구에서는 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스에(ε_r=29.3, Q×f_r=39,600GHz, τ_r=+9.3ppm/°C) 소결시간을 단축하기 위하여 저융점 산화물 재료인 H₃BO₃와 SnO를 첨가하고, 이 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 연구조사 하여, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. H₃BO₃와 SnO 첨가에 의한 액상 형성으로 830°C/1hr.의 소결조건에서도 치밀한 구조를 갖는 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스를 얻을 수 있었다.
2. X-선 회절 분석 결과, H₃BO₃와 SnO 첨가로 인한 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스와 의 반응상은 나타나지 않았으며, TiTe₃O₈상과 MgTiO₃상만이 존재하였다.
3. 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스에 H₃BO₃를 첨가한 경우, 첨가량의 증가에 따라 유전상수는 감소하였고, 품질계수는 거의 일정하였으며, 공진주파수의 온도계수는 큰 변화 없이 거의 일정한 값을 나타내었다. 또한 SnO를 첨가한 경우, 첨가량의 증가에 따라 유전상수는 증가하였고, 품질계수는 감소하였으며, 공진주파수의 온도계수는 음(-)의 방향으로 이동하였다.

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, 1939.
- [2] H. T. Sawhill, "Materials Compatibility and Cosintering Aspects of Shrinkage Control in Low-temperature 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 TiO_2 - TeO_2 system", J. Euro. Ceram. Soc., 21, pp.1735-1738, 2001.
- [5] 이문기, 김재식, 최의선, 류기원, 이영희, "CaF₂ 첨가에 따른 $TiTe_3O_8$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성", 대한전기학회학술대회, C, pp.1589 ~1591, 2003.
- [6] W. J. Gyuurk, "Methods for Manufacturing Monolithic Ceramic Bodies", U.S. Patent 3, 192, 086, 1965.
- [7] G. Zablony, "Improving Yields in Cofied Ceramic Packages: An Examination of Process and Equipment", Hybrid Circuit Tech., 9 pp.33-35, 1992.
- [8] Cheng-Liang Huang and Ming-Hung Weng, "Improved high Q value of $MgTiO_3$ - $CaTiO_3$ microwave dielectric ceramics at low sintering temperature", Mater. Res. Bull., 36, pp.2741~2750, 2001.
- [9] 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.
- [10] 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.&, 1985.
- [11] Heli Jantunen et al., "Compositions of $MgTiO_3$ - $CaTiO_3$ ceramic with two borosilicate glasses for LTCC technology", J. Euro. Ceram. Soc., 20, pp.2331~2336, 2000.
- [12] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiely & Sons, Second edition, pp.937-945, 1976.

저 자 소 개



김 재 식(金 再 植)

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



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



이 문 기(李 文 其)

1994년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1997년 광운대 산업정보대학원 전자재료공학과 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 전자재료공학과 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