

H₃BO₃-SnO 첨가에 따른 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

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

김재식^{1,a}, 최의선¹, 이문기¹, 배선기², 이영희¹

(Jae-Sik Kim^{1,a}, Eui-Sun Choi¹, Moon-Kee Lee¹, Sun-Gi Bae², and Young-Hie Lee¹)

Abstract

The microwave dielectric properties of 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ ceramics with H₃BO₃-SnO were investigated to improve the sintering condition for the LTCC. According to the X-ray diffraction patterns, 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ ceramics with H₃BO₃-SnO had the columbite structure of TiTe₃O₈ phase and the ilmenite structure of MgTiO₃ phase and there were no second phase. Increasing the addition of H₃BO₃-SnO, the density and dielectric constant of the 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ ceramics were increased but the quality factor was decreased. The temperature coefficient of resonant frequency was shifted to the negative(-) direction with addition of H₃BO₃-SnO.

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 주로 UHF 대역인 300MHz에서 3GHz 대역에서의 이동 통신 단말기가 각광을 받고 있다. 그러나 이러한 단말기의 소형, 경량화를 위해서는 전자부품, 특히 부피가 크고 무게가 많이 나가는 RF 필터와 같은 전자부품의 소형화와 표면실장화(SMD, Surface Mounted Devices)가 필수적이다. 이러한 요구에 부응하기 위해서 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

소성이 가능한 저온 동시소성 세라믹스(Low Temperature Co-fired Ceramics, LTCC)가 주목을 받게 되었다[1,2]. 이들 중 특히 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. 또한 LTCC 공정의 경우 소결단계에서 장시간 소결온도를 유지하면 Ag 전극과 산소의 결합에 의하여 전기저항도가 커지므로 소결온도 유지시간을 단시간 동안 유지하여야 한다[5,6]. 소결을 효과적으로 이루는데 가장 많이 사용되는 방법은 소결 첨가제에 의한 것으로 이 경우 첨가된 소결제는 소결 과정 중 원시료와 고용체를 형성하여 소결을 촉진시키거나 소결 도중 액상을 형성하여 소결을 촉진시키는 등의 역할을 한다[7]. SnO와 H₃BO₃는 대표적인 저온 소결 첨가제로 단일 성분을 첨가한 경우 유전체와 쉽게 반응하여 새로운 상의 형성에 의해 유전특성을 저하시키는 원인이 되기 때문에

1. 광운대학교 전자재료공학과
(서울시 노원구 월계1동 447-1)
2. 인천대학교
a. Corresponding Author : hulhaha@kw.ac.kr
접수일자 : 2004. 10. 14
1차 심사 : 2004. 10. 25
심사완료 : 2004. 11. 15

두 종류 이상의 복합 성분의 첨가가 마이크로파 유전체 재료의 소결온도 저하에 보다 우수한 특성을 나타내는 것으로 보고 되고 있다[8,9].

따라서 본 연구에서는 저온에서 소결가능하고 우수한 마이크로파 유전특성을 나타내는 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스에, 소결시간을 단축하기 위하여 저융점 산화물 재료인 H₃BO₃-SnO를 첨가하고 이에 따른 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

본 실험에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+xwt%(H₃BO₃-SnO) 세라믹스를 제조하였다. TeO₂, TiO₂, MgO를 출발원료로 사용하여 화학적 양론비에 맞게 각각 TiTe₃O₈와 MgTiO₃를 평량 한 후 알코올을 분산매로 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 혼합분쇄 하였다. 혼합분쇄한 TiTe₃O₈와 MgTiO₃를 100℃ 진기오븐에서 24시간 동안 건조하였으며, 건조된 분말을 각각 알루미늄 도가니에 넣고 TiTe₃O₈는 650℃, MgTiO₃는 1100℃에서 3시간 동안 하소하였다. 하소한 TiTe₃O₈와 MgTiO₃ 분말로 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃를 평량하였고, H₃BO₃-SnO를 0.5 wt% 씩 증가시키며 0.5~5wt% 첨가하였다. 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+xwt%(H₃BO₃-SnO) 분말을 원통형 금형(φ=12mm)에 넣고 1000kg/cm²의 압력으로 성형하였으며, 성형체를 820℃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=1.542Å)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 시편에 대해 Hakki와 Coleman에[10] 의해 제시되고 Kobayashi 등이[11] 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℃와 85℃에서 측정된 주파수를 식 (1)에 넣어서 계산하였다.

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

3. 결과 및 고찰

그림 1은 xwt%(H₃BO₃-SnO) 첨가에 따른 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스를 X 선 회절 분석한 결과이다. 모든 조성에서 이차상이 없는 콜롬바이트 구조의 TiTe₃O₈상과 일메나이트 구조의 MgTiO₃상이 공존하였다. 이 결과로부터 소결첨가제 H₃BO₃-SnO와 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스와의 반응에 의한 이차상은 형성되지 않는 것으로 생각된다. 또한 모든 조성에서 피크의 강도와 반치폭을 고려해 볼 때 결정립이 잘 성장된 것을 알 수 있다. 이는 H₃BO₃-SnO의 첨가에 따라 소결 시 액상이 형성되어 순수한 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스의 소결조건(830℃/3시간)보다 낮은 온도와 짧은 소결시간에서 소결이 충분히 진행되었기 때문으로 생각된다. 2θ=30°부근의 두 개의 피크가 H₃BO₃-SnO의 첨가량이 증가함에 따라 하나의 피크로 나타났다. 이는 H₃BO₃-SnO의 첨가에 따른 액상형성이 보다 낮은 소결온도를 가지는 TiTe₃O₈상의 결정성장을 더욱 촉진시키기 때문으로 생각된다. 일반적으로 단일 성분의 소결조제보다 두 가지 이상의 종류의 소결제를 첨가하면 마이크로파 유전특성 및 소결특성이 보다 향상된다고 알려져 있고, 본 연구에서도 H₃BO₃-SnO를 첨가한 경우, 이차상이 없는 조성과 향상된 소결특성을 얻을 수 있었다.

그림 2에서는 xwt%(H₃BO₃-SnO) 첨가에 따른 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스의 미세구조를 나타내었다. 모든 조성에서 치밀한 미세구조를 나타내었다. H₃BO₃-SnO의 첨가량이 0.5~5wt%로 증가함에 따라 결정립의 크기가 1.22μm~2.4μm로 증가하였다. 이는 소결 시 액상을 형성하는 H₃BO₃-SnO의 증가로 인하여 치밀화가 증진되어 결정립의 성장이 증진되었기 때문으로 생각된다. 또한 1.5<x<5의 조성에서는 H₃BO₃-SnO첨가에 의한 액상의 과잉형성으로 결정립이 과잉 성장하여 거대 결정립(a)이 나타났다. 이러한 현상은 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+xwt%(H₃BO₃-SnO) 세라믹스의 마이크로파 유전특성에 크게 영향을 미칠 것으로 생각된다.

없이 결정립이 성장하여 밀도는 증가하였지만 유전상수는 크게 변화하지 않는 것으로 생각된다.

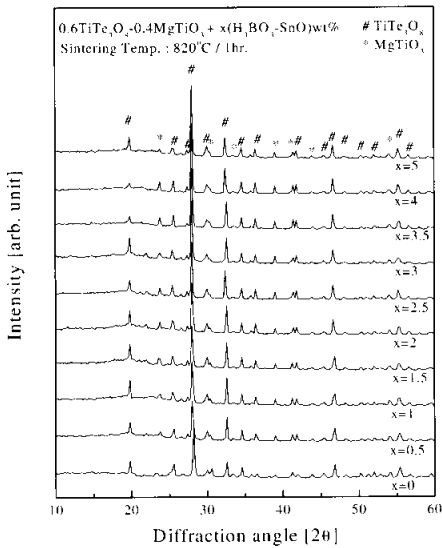


그림 1. 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+xwt%(H₃BO₃-SnO) 세라믹스의 X-선 회절 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of the 0.6TiTe₃O₈ 0.4MgTiO₃+xwt%(H₃BO₃-SnO) ceramics.

그림 3에서는 xwt%(H₃BO₃-SnO) 첨가에 따른 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스의 밀도를 나타내었다. x=0.5를 제외한 모든 조성에서 순수한 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스보다 높은 값을 나타내었다. 이는 대부분의 조성에서는 H₃BO₃-SnO의 첨가에 따라 치밀화가 증진되어 높은 밀도를 가지지만, x=0.5의 조성에서는 액상형성이 적어 치밀화의 영향보다는 H₃BO₃의 낮은 용점(m.p.:185°C)에 의한 소결 시 휘발로 인하여 순수한 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스보다 낮은 밀도를 나타내는 것으로 생각된다.

그림 4에서는 xwt%(H₃BO₃-SnO) 첨가에 따른 0.6TiTe₃O₈ 0.4MgTiO₃ 세라믹스의 유전상수를 나타내었다. 첨가량의 증가에 따라 유전상수는 증가하였으며, x>3.5의 조성에서는 큰 변화 없이 일정한 값을 나타내었다. 일반적으로 유전체의 유전상수는 그 재료 자체의 조성에 의하여 주로 결정되지만, 결정립의 크기, 기공(ε_r-1) 및 이차상에 의해서도 영향을 받는다[12]. 따라서 H₃BO₃-SnO첨가량이 증가함에 따라 세라믹스의 치밀화가 증가하게 되고 유전상수도 증가하게 되는 것으로 생각된다. 하지만 x>3.5의 조성에서는 더 이상의 기공 감소

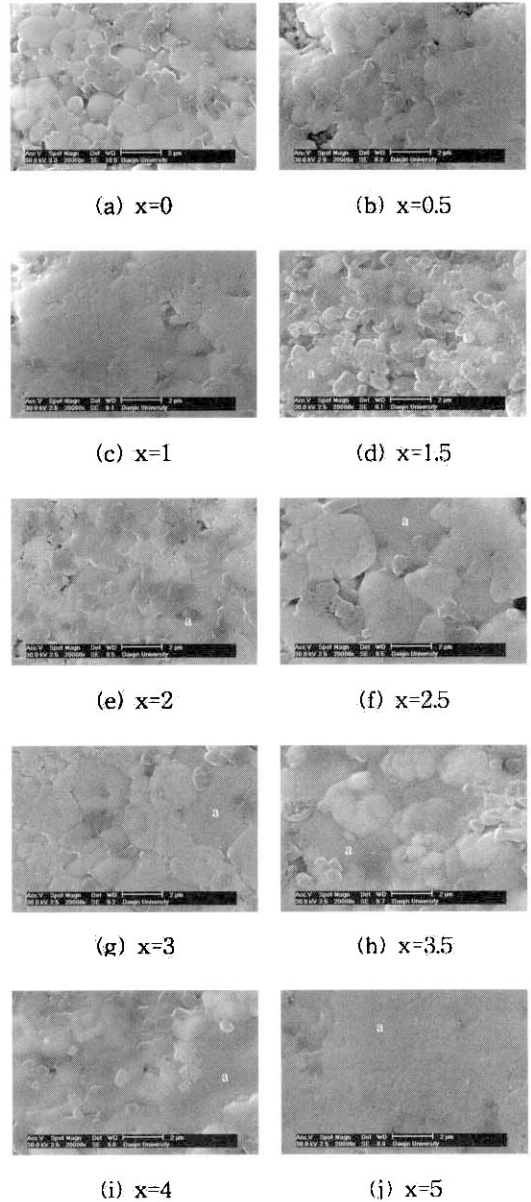


그림 2. 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+xwt%(H₃BO₃-SnO) 세라믹스의 미세구조.

Fig. 2. Microstructure of the 0.6TiTe₃O₈ 0.4MgTiO₃+xwt%(H₃BO₃-SnO) ceramics.

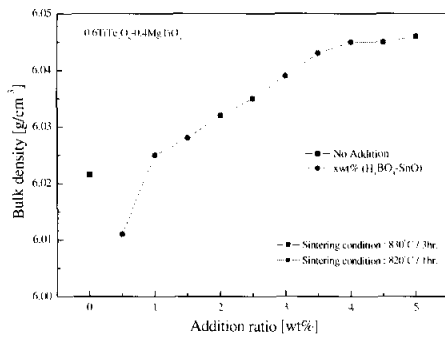


그림 3. 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+xwt%(H₃BO₃-SnO) 세라믹스의 밀도.
 Fig. 3. Bulk density of the 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+xwt%(H₃BO₃-SnO) ceramics.

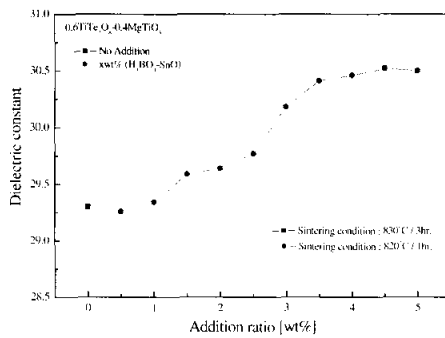


그림 4. 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+xwt%(H₃BO₃-SnO) 세라믹스의 유전상수.
 Fig. 4. Dielectric constant of the 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+xwt%(H₃BO₃-SnO) ceramics.

그림 5에서는 xwt%(H₃BO₃-SnO) 첨가에 따른 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스의 품질계수를 나타내었다. 모든 조성에서 첨가량이 증가함에 따라 품질계수는 감소하였다. 재료의 유전손실(tan=1/Q)을 결정하는 감쇠상수 ν 는 기본적으로 격자의 부조화 진동에 의해 결정되지만, 다결정 유전체 세라믹스의 경우, 이 밖에도 여러 가지 격자결함이나 결정립계, 불순물의 존재 등이 복합적으로 감쇠상수를 크게 하기 때문에 유전손실을 어느 한 가지 요인으로 나타내기는 어렵다. 본 실험에서의 품질계수의 감소는 0.5<x<1의 조성에서 적은 액상 형성에 따른 기공의 형성과 x>1.5의 조성에서 거대

결정립의 생성에 따른 결정립계 손실의 증가 때문인 것으로 생각된다. 즉, H₃BO₃-SnO 첨가량이 증가함에 따라서 소결성이 증가하여 결정립이 과대 성장함으로써 품질계수 값이 감소하는 것으로 생각된다.

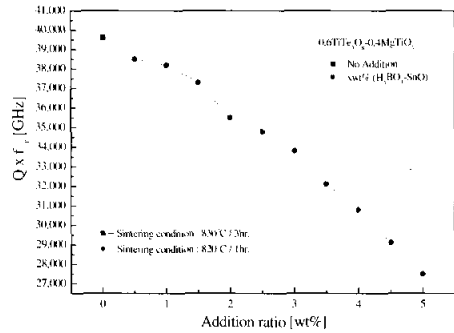


그림 5. 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+xwt%(H₃BO₃-SnO) 세라믹스의 품질계수.
 Fig. 5. Quality factor of the 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+xwt%(H₃BO₃-SnO) ceramics.

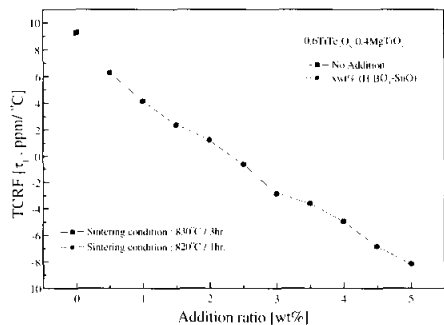


그림 6. 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+xwt%(H₃BO₃-SnO) 세라믹스의 공진주파수의 온도계수.
 Fig. 6. TCRF of the 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+xwt%(H₃BO₃-SnO) ceramics.

그림 6에서는 xwt%(H₃BO₃-SnO) 첨가에 따른 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스의 공진주파수의 온도계수(Temperature Coefficient of Resonant Frequency, TCRF)를 나타내었다. H₃BO₃-SnO 첨가량이 증가함에 따라 공진주파수의 온도계수는 음(-)의 방향으로 크게 이동하였다. 이는 소결 시 결정립 성장을 촉진 시킨 후 휘발하지 않고 시편

내부에 존재하는 SnO 때문으로 생각된다. H₃BO₃의 경우는 낮은 용점으로 소결 시 휘발하기 때문에 SnO의 첨가에 의하여 공진주파수의 온도계수가 음(-)의 방향으로 이동하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스 ($\epsilon_r=29.3$, $Q \times f_r=39,600\Omega$, $\tau_f=+9.3\text{ppm}/^\circ\text{C}$)의 소결조건을 향상시키기 위하여 복합 소결제로서 H₃BO₃-SnO를 첨가하고, 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+xwt%(H₃BO₃-SnO) 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 연구조사 하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+xwt%(H₃BO₃-SnO) 세라믹스의 X-선 회절 분석 결과, 모든 조성에서 이차상이 없는 콤파나이트 구조의 TiTe₃O₈상과 일메나이트 구조의 MgTiO₃상이 공존하였다. 또한 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스의 소결 조건보다 낮은 온도와 짧은 소결시간에서도 충분한 소결이 진행되었다.
2. H₃BO₃-SnO를 첨가함에 따라 치밀화의 증가로 밀도와 유전상수 값이 증가하였다. 하지만 결정립의 과대 성장으로 인하여 품질계수 값의 지속적인 감소가 나타났다.
3. 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+xwt%(H₃BO₃-SnO) 세라믹스의 공진주파수의 온도계수는 소결 후 시편 내부에 존재하는 SnO의 영향으로 음(-)의 방향으로 이동하였다.

본 실험의 결과로부터 복합 소결제로서 H₃BO₃-SnO를 첨가함에 따라 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ 세라믹스의 소결조건은 향상시킬 수 있었다. 그러나 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃+xwt%(H₃BO₃-SnO) 세라믹스의 마이크로파 구성 요소로의 응용을 위하여서는 공진주파수의 온도계수를 보정하는 연구가 지속되어야 할 것으로 생각된다.

참고 문헌

[1] R. R. Tummala, "Ceramic and glass-ceramics packaging in the 1990s", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74, No. 5, p.895, 1939.
 [2] H. T. Sawhill, "Materials compatibility and cosintering aspects of shrinkage control in low-temperature cofired ceramic package",

Ceram. Tran., Vol. 26, No. 2, p. 307, 1987.
 [3] Yamanaka, S. and Miyake, M., "Study of the ternary Ti-Te-O system", J. Less-Common Metall., Vol. 159, No. 1, p. 179, 1990.
 [4] M. Udovic, M. Valant, and D. Suvorov, "Dielectric characterisation of ceramics from the TiO₂-TeO₂ system", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 21, Iss. 10-11, p. 1735, 2001.
 [5] W. J. Gyuurk, "Methods for manufacturing monolithic ceramic bodies", U.S. Patent, Vol. 3, No. 1, p. 192, 1965.
 [6] G. Zablony, "Improving yields in cofired ceramic packages: An examination of process and equipment", Hybrid Circuit Tech., Vol. 9, Iss. 1, p. 33, 1992.
 [7] Cheng-Liang Huang and Ming-Hung Weng, "Improved high Q value of MgTiO₃-CaTiO₃ microwave dielectric ceramics at low sintering temperature", Mater. Res. Bull., Vol. 36, Iss. 15, p. 2741, 2001.
 [8] Q. H. Yang, E. S. Kim, and Y. J. Kim, "Effect of PbO-B₂O₃-V₂O₅ Glass on the Microwave Dielectric Properties of (Pb,Ca,La)(Fe,Nb)O₃ Ceramics", Mater. Sci. & Eng. B, p. 161, 2002.
 [9] 최의선, 김정훈, 이문기, 이영희, "B₂O₃ 첨가에 따른 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃의 마이크로파 유전특성", 전기전자재료학회 하계 학술대회는 문집, 3권, 2호, p. 682, 2002.
 [10] B. W. Hakki, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range", IRE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol. 8, Iss. 4, p. 402, 1960.
 [11] 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. 33, Iss. 7, p. 586, 1985.
 [12] Heli Jantunen, Risto Rautioaho, Antti Unsimaki, and Seppo Leppavuori, "Compositions of MgTiO₃-CaTiO₃ ceramic with two borosilicate glasses for LTCC technology", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 20, Iss. 14 15, p. 2331, 2000.