

CaF₂ 첨가에 따른 TiTe₃O₈ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

이문기, 김재식*, 최의선*, 류기원**, 이영희*
한원마이크로웨이브, *광운대학교, **여주대

Microwave Dielectric Properties of TiTe₃O₈ Ceramics with addition of CaF₂

Moon Kee Lee, Jae-Sik Kim*, Eui-Sun Choi*, Ki Won Ryu**, Young-Hie Lee*
Korea First Microwave Co., *Kwangwoon Uni., **YeoJoo Col.

Abstract - The microwave dielectric properties of TiTe₃O₈-CaF₂ ceramics were investigated. All sample of TiTe₃O₈-CaF₂ ceramics were prepared by the conventional mixed oxide method, and sintered in the temperature of 730°C~750°C. The structural properties of TiTe₃O₈-CaF₂ ceramics were investigated by the X-ray diffractor meter. According to the X-ray diffraction patterns of TiTe₃O₈-CaF₂ ceramics, the major phase of the cubic TiTe₃O₈ were presented. In the case of 1molTiTe₃O₈-0.1molCaF₂ ceramics sintered at 740°C for 5hr., the bulk density, dielectric constant, quality factor were 2.8g/cm³, 39.1, 36.100GHz, respectively.

730°C~750°C에서 5시간 동안 소결하였다. 이상의 제조과정은 그림 1에 나타내었다.

1. 서 론

최근 정보통신의 발달로 인하여 이동통신이나 위성방송 드요이 분야에서 마이크로파를 이용하는 유전체 세라믹소자에 대한 관심이 증대되고 있으며, 여기에 상용되는 마이크로파용 유전체소자의 소형화 및 고성능화에 대한 요구 증가와 마이크로파 전자회로의 발달과 더불어 마이크로파 유전체 세라믹의 연구가 활발히 진행되고 있다[1-5]. 더욱이 최근 개발되고 있는 휴대용 통신기기에 사용되는 적층형 필터 및 캐패시터 등의 적층형 마이크로파용 유전체는 내부도체 금속의 저항에 의한 손실을 최소화하고 마이크로파 특성의 최적화를 위하여, 은(Ag, m.p. 961°C)이나 동(Cu, m.p. 1063°C)을 내부전극으로 하여 동소소결하기 때문에, 저온소결(약 900°C 이하)이 요구된다.[6-7]

본 실험에서는 낮은 소결온도를 갖는 TiTe₃O₈ 세라믹스를 제조한 후 Glass 물질인 CaF₂와 혼합하여 TiTe₃O₈-CaF₂ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 TiTe₃O₈-CaF₂ 세라믹스를 제조하였다. 출발원료는 TeO₂, CaF₂, TiO₂를 사용하였다. TeO₂와 TiO₂를 조성식에 따라 평량한 후 알코올을 분산매로 지르코니아 불로 24시간 동안 혼합분쇄 하였다. 혼합분쇄한 TiTe₃O₈ 분말을 100°C 전기오븐에서 24시간동안 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 650°C에서 2시간동안 하소 하였다. 하소시 전기로의 온도상승율은 5°C/min.으로 하였다. 하소한 TiTe₃O₈ 분말과 CaF₂를 물비에 따라 알코올을 분산매로 지르코니아 불로 사용하여 12시간 동안 혼합분쇄하였으며, 충분히 건조하였다. 혼합된 분말을 원통형 금형(φ=12.8mm)에 넣고 1000kg/cm²의 압력을 가해 성형하였다. 성형한 시료를 전기로에 넣고

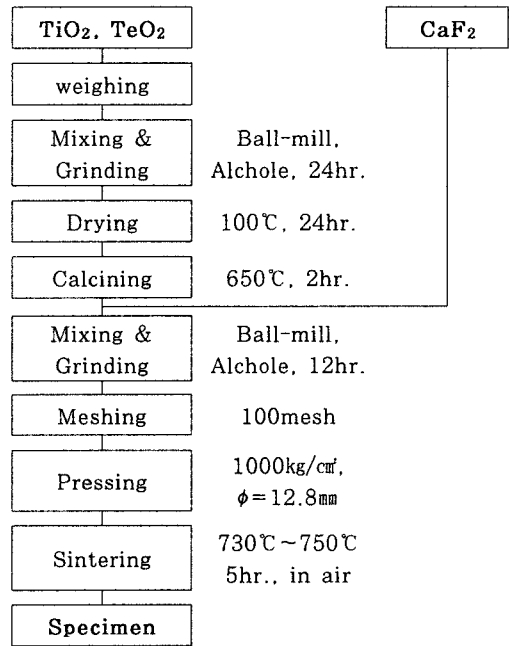


그림 1. TiTe₃O₈-CaF₂ 세라믹스의 제조과정.

2.2 측정

소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuK_{α1}(λ=1.542Å)을 사용하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.05deg., 3deg./min.로 하였다. 주사현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 고찰하였다. 시편의 소결상태를 알아보기 위해 Archimedes method를 이용하여 밀도를 측정하였다.

마이크로파 유전특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대해 Hakki와 Coleman에[8] 의해 제시되고 Kobayashi 등이[9] 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전율(ε_r)을, 그리고 투과모드의 캐비티 공진기법(cavity resonator method)으로 무부하 Q와 공진주파수의 온도계수(τ_f) 값을 측정하였다. 그리고 τ_f값은 25°C와 85°C에서 측정된 주파수를 식(1)에 넣어서 계산하였다.

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

3. 결과 및 고찰

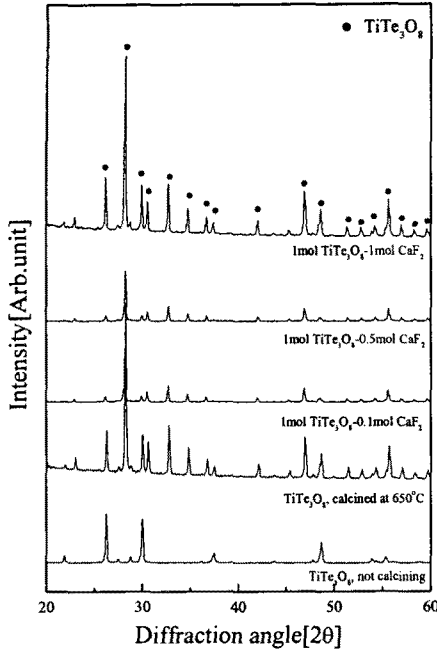


그림 2. CaF₂ 혼합에 따른 TiTe₃O₈ 분말의 X-선 회절 패턴.

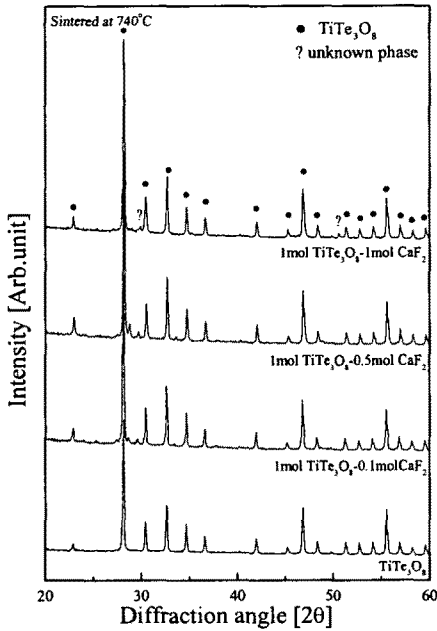


그림 3. 740°C에서 소결한 TiTe₃O₈-CaF₂ 세라믹스의 X-선 회절 패턴.

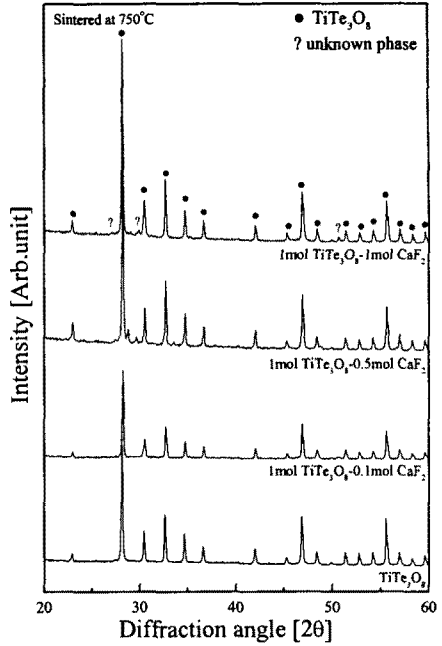


그림 4. 750°C에서 소결한 TiTe₃O₈-CaF₂ 세라믹스의 X-선 회절 패턴.

그림 2는 CaF₂ 혼합에 따른 TiTe₃O₈ 분말의 X-선 회절 모양을 나타내었다. 650°C에서 하소된 TiTe₃O₈ 분말의 경우 2차상이 없는 단일상으로 나타났다. 그러나 CaF₂를 0.1몰과 0.5몰을 혼합 경우 약간의 이차상이 나타났다. 그림 3은 740°C에서 소결한 TiTe₃O₈-CaF₂ 세라믹스의 X-선 회절모양을 나타내었다. 740°C에서 소결한 TiTe₃O₈ 세라믹의 경우 이차상이 없는 단일상으로 나타났으나, CaF₂를 혼합한 경우 약간의 이차상이 나타났다. 이는 CaF₂와 TiTe₃O₈과의 결합에 의한 것으로 생각된다. 또한 CaF₂의 몰비의 증가에 따라 FWHM의 폭이 증가하였다. 이는 소결시 CaF₂ 혼합에 의하여 소결성에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 그림 4는 750°C에서 소결한 TiTe₃O₈-CaF₂ 세라믹스의 X-선 회절모양을 나타내었다. 그림 3과 동일한 현상이 나타났다.

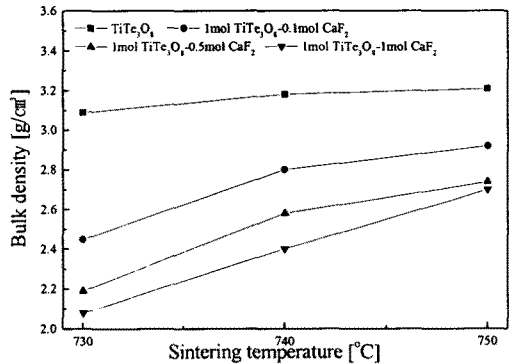


그림 5. 소결온도에 따른 TiTe₃O₈-CaF₂ 세라믹스의 밀도.

4. 결 론

TiTe₃O₈-CaF₂ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. X-선 회절분석 결과 TiTe₃O₈-CaF₂ 세라믹스는 주 상으로 TiTe₃O₈ 상이 나타났다.
2. TiTe₃O₈-CaF₂ 세라믹스의 유전율은 소결온도의 증가에 따라 증가하였다.
3. 740°C에서 소결한 1molTiTe₃O₈-0.1molCaF₂ 세라믹스의 밀도, 유전율 및 품질계수는 각각 2.8g/cm³, 39.1, 36.100GHz 이다.

[참 고 문 헌]

- [1] N. Negas, G. Yeager, S. Bell, and R. Amren, "Chemistry and Properties of Temperature Compensated Microwave Dielectric". NIST spec. publ. 804, in Chemistry of Electronic Ceramic Materials, pp.21, 1991.
- [2] E. Mandai and Okuko, " Low-temperature firable dielectric ceramic materials", Ceramic Trans., Vol.32, pp.91, 1993.
- [3] D. Kolar and D. Suvorov, "High Permittivity Microwave Ceramics", Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 32, pp.751~760, 1995.
- [4] H. Sata, K. Aynsawa, M. Sato, K. Kawamura, I. Kawakami and K. Nihei, Proc. 3rd IEE IEMT Symp. pp.149, 1987.
- [5] K. Wakino, T. Minai and H. Ichimura, J. Am. Ceram. Soc. 67, pp.278, 1984.
- [6] A. J. Markworth, J. H. Saunders, "A Model of Structure Optimization for a Functionally Graded Material", Mater. Lett., 22, pP.103-07, 1995.
- [7] S. Suresh, A. Mortensen, " Fundamentals of Functionally Graded Materials Processing and Thermomechanical Behavior of Graded Materials and Metal-ceramic Composite". p3-11, IOM Communicationis Lid., London, 1998.
- [8] B. W. Hakki et al., "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 et al., "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.

그림 5는 소결온도에 따른 TiTe₃O₈-CaF₂ 세라믹스의 밀도이다. 소결온도의 증가에 따라 밀도는 증가하였다. 특히 CaF₂를 첨가한 시편과 첨가하지 않은 시편의 밀도의 차가 크게 나타나는데, 이는 CaF₂의 분자량이 TiTe₃O₈ 분자량에 비하여 매우 작기 때문이다.

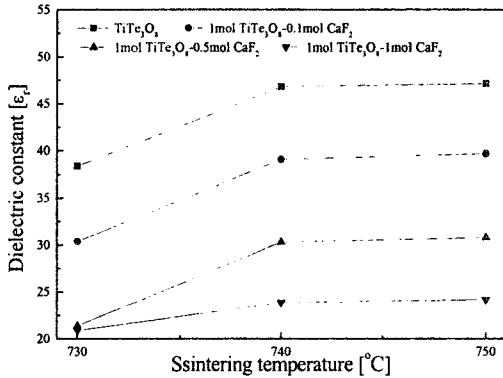


그림 6. 소결온도에 따른 TiTe₃O₈-CaF₂ 세라믹스의 유전율.

그림 6은 소결온도에 따른 TiTe₃O₈-CaF₂ 세라믹스의 유전율이다. 전체적으로 소결온도의 증가에 따라 유전율은 향상되었다. 이는 밀도에서 나타나듯이 밀도의 증가에 영향이 있을 것으로 사료된다. CaF₂의 몰비의 증가에 따라 전체적으로 유전율은 감소하였다. 750°C에서 소결한 TiTe₃O₈ 세라믹스의 유전율은 47.1이며, 750°C에서 소결한 1molTiTe₃O₈-0.1molCaF₂의 유전율은 39.7이다.

그림 7은 소결온도에 따른 TiTe₃O₈-CaF₂ 세라믹스의 품질계수를 나타내었다. 전체적으로 730°C에서 740°C 소결온도 범위에서 온도의 증가에 따라 품질계수는 증가하였다. 그러나 TiTe₃O₈와 1molTiTe₃O₈-0.1molCaF₂ 세라믹스의 경우 750°C의 소결온도에서 품질계수는 감소하였다. 반면에 1molTiTe₃O₈-0.5molCaF₂와 1molTiTe₃O₈-1molCaF₂ 세라믹스의 경우 품질계수는 증가하였다. 이는 CaF₂의 용융점이 1360°C로 높은 용융점을 가지고 있어서 TiTe₃O₈ 세라믹스의 결정상 형성을 740°C보다 높은 온도에 형성되는 것으로 사료된다. 740°C에서 소결한 TiTe₃O₈ 세라믹스의 품질계수는 32,800GHz이며, 740°C에서 소결한 1molTiTe₃O₈-0.1molCaF₂ 세라믹스의 품질계수는 36,100GHz이다.

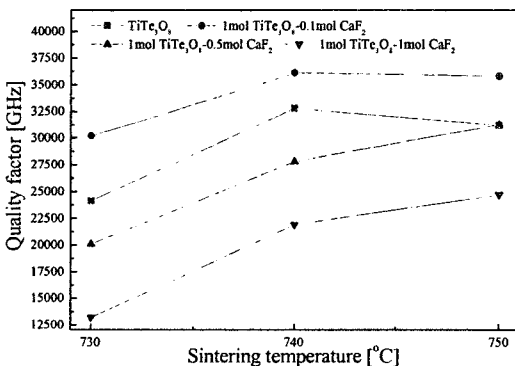


그림 7. 소결온도에 따른 TiTe₃O₈-CaF₂ 세라믹스의 품질계수.