

소결온도에 따른 0.6TiTe₃O₈-0.4CaWO₄ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

김재식, 이문기, 류기원*, 이성갑**, 이영희
광운대학교, 여주대학*, 경상대학교**

Microwave Dielectric Properties of 0.6TiTe₃O₈-0.4CaWO₄ Ceramics with Sintering Temperature

Jae-Sik Kim, Moon-Kee Lee, Ki-Won Ryu*, Sung-Gap Lee** and Young-Hie Lee
Kwangwoon Univ., Yeoo Coll.*, Gyeongsang Univ.**

Abstract : In this study, the microwave dielectric properties of the 0.6TiTe₃O₈-0.4CaWO₄ ceramics with sintering temperature were investigated for LTCC application. According to the X-ray diffraction patterns, the 0.6TiTe₃O₈-0.3CaWO₄ ceramics had columbite structure of the TiTe₃O₈ phase and scheelite structure of the CaWO₄ phase. Increasing the sintering temperature, the bulk density, the dielectric constant and the quality factor of the 0.6TiTe₃O₈-0.4CaWO₄ ceramics were increased. In the case of the 0.6TiTe₃O₈-0.4CaWO₄ ceramics sintered at 810°C, the bulk density, the dielectric constant and the quality factor were 5.72g/cm³, 33.6, 22,013GHz respectively.

Key Words : LTCC, Microwave dielectric, TiTe₃O₈, CaWO₄

1. 서 론

최근 전자산업의 발전과 정보화 시대로의 빠른 진입으로 인하여 이동 통신기기의 사용이 급증하고 있으며, 이런 기기의 소형, 경량화를 위해 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) 등의 전극과 900°C이하의 온도에서 동시 소성할 수 있는 LTCC(Low Temperature Co-fired Ceramics)가 주목받고 있다.[1] 이 중 TiO₂-TeO₂계 유전체는 낮은 소결온도로 인해 주목을 받고 있는 재료이다. 그러나 TiTe₃O₈ 세라믹스는 공진주파수의 온도계수가 양(+)의 방향인 +50ppm/°C로 온도에 매우 민감한 단점을 가지고 있어 마이크로파 유전체 재료로 사용하기에 부적합한 것으로 알려져 왔다.[2] 공진주파수의 온도계수를 가장 효율적으로 조정할 수 있는 방법으로는 두 물질간의 공존상을 이용하는 방법이 있다.[3] 따라서 본 연구에서는 TiTe₃O₈ 세라믹스의($\epsilon_r=42$, $Q \times f=35,000\text{GHz}$, $\tau_f=+50\text{ppm}/^\circ\text{C}$) 온도계수 특성을 개선하기 위하여 음의 공진주파수의 온도계수 특성을 나타내는 CaWO₄ 세라믹스와($\epsilon_r=10.4$, $Q \times f=76,000\text{GHz}$, $\tau_f=-24\text{ppm}/^\circ\text{C}$) 혼합하여 0.6TiTe₃O₈-0.4CaWO₄ 세라믹스를 제조 후 소결온도에 따른 마이크로파 유전특성을 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 0.6TiTe₃O₈-0.4CaWO₄ 세라믹스를 제조하였다. 우선 TeO₂, TiO₂, CaCO₃, WO₃를 출발원료로 사용하여 화학적양론비에 맞게 각각 TiTe₃O₈과 CaWO₄를 평량한 후 알코올을 분산매로 하여 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 동안 혼합 분

쇄하였다. 혼합 분쇄한 TiTe₃O₈과 CaWO₄를 100°C 전기 오븐에서 24시간 동안 건조하였으며, 건조된 분말을 각각 알루미늄 도가니에 넣고 TiTe₃O₈ 분말은 650°C, CaWO₄ 분말은 750°C에서 3시간 동안 하소하였다. 하소한 TiTe₃O₈과 CaWO₄ 분말로 0.6TiTe₃O₈-0.4CaWO₄를 평량하여, 원통형 금형($\phi=12\text{mm}$)에 넣고 1000kg/cm²의 압력으로 성형하였으며, 성형체를 770°C ~ 830°C의 소결온도 범위에서 3시간 동안 소결하였다. 하소와 소결 시 온도상승율은 5°C/min.으로 하였다.

소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuK α 1($\lambda=1.542\text{\AA}$)을 사용하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.04deg., 4deg./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 의해 제시되고 Kobayashi등이[4] 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전상수(ϵ_r)와 무부하 Q를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 소결온도에 따른 0.6TiTe₃O₈-0.4CaWO₄ 세라믹스의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 모든 시편에서 이차상이 없는 쿨롬바이트 구조의 TiTe₃O₈상과 쉘라이트 구조의 CaWO₄상이 공존하였다. 이 현상으로 0.6TiTe₃O₈-0.4CaWO₄ 세라믹스의 소결 동안 TiTe₃O₈과 CaWO₄ 사이의 반응은 일어나지 않는 것으로 생각된다. 또한 소결온도가 증가함에 따라 CaWO₄상에 해당하는 회절피크의 강도가 증가하였다. 이 현상은 CaWO₄ 세라믹스가 1150°C의 비교적 높은 소결온도를 가지기 때문에 소결온도가

증가함에 따라 CaWO_4 상의 결정화가 증가되기 때문으로 생각된다. 따라서 CaWO_4 상의 결정화가 충분히 진행된 $790^\circ\text{C} \sim 810^\circ\text{C}$ 의 소결온도 범위에서 $0.6\text{TiTe}_3\text{O}_8-0.4\text{CaWO}_4$ 세라믹스의 우수한 마이크로파 유전특성을 나타낼 것으로 생각된다.

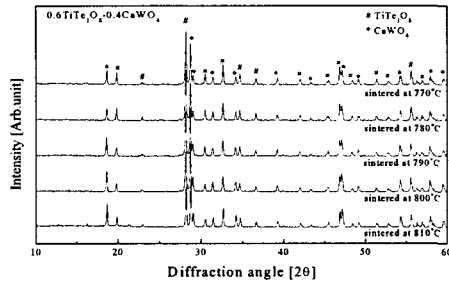


그림 1. $0.6\text{TiTe}_3\text{O}_8-0.4\text{CaWO}_4$ 세라믹스의 X-선 회절 패턴.

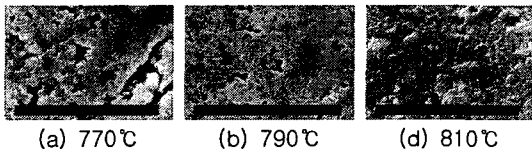


그림 2. $0.6\text{TiTe}_3\text{O}_8-0.4\text{CaWO}_4$ 세라믹스의 미세구조.

그림 2에 소결온도에 따른 $0.6\text{TiTe}_3\text{O}_8-0.4\text{CaWO}_4$ 세라믹스의 미세구조를 나타내었다. 780°C 이하의 소결온도에서는 많은 기공이 나타났고 그 이상의 소결온도에서는 비교적 치밀한 미세구조가 나타났다. 이는 그림 1의 X-선 회절 분석에서도 알 수 있듯이 780°C 이하의 낮은 소결온도에서는 충분한 결정화 진행되지 않은 CaWO_4 상의 영향으로 치밀화가 충분히 진행되지 않아 많은 기공이 형성되는 것으로 생각된다.

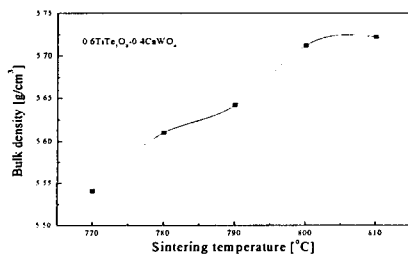


그림 3. $0.6\text{TiTe}_3\text{O}_8-0.4\text{CaWO}_4$ 세라믹스의 소결밀도.

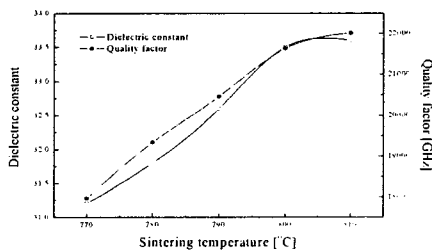


그림 4. $0.6\text{TiTe}_3\text{O}_8-0.4\text{CaWO}_4$ 세라믹스의 유전특성.

그림 3에 소결온도에 따른 $0.6\text{TiTe}_3\text{O}_8-0.4\text{CaWO}_4$ 세라믹스의 소결밀도를 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 지속적인 소결밀도의 증가가 나타났다. 이는 그림 1의 X-선 회절 패턴과 그림 2의 미세구조에서 알 수 있듯이 소결온도가 증가함에 따라 CaWO_4 상의 결정화가 진행되어 치밀화가 증진되기 때문으로 생각된다.

그림 4에 소결온도에 따른 $0.6\text{TiTe}_3\text{O}_8-0.4\text{CaWO}_4$ 세라믹스의 유전특성을 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 유전상수와 품질계수가 지속적으로 증가하였다. 이는 그림 3의 소결밀도와 비슷한 경향으로 소결온도 증가에 따른 기공의 감소 때문으로 생각된다.

4. 결론

소결온도에 따른 $0.6\text{TiTe}_3\text{O}_8-0.4\text{CaWO}_4$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성 및 구조적 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. $0.6\text{TiTe}_3\text{O}_8-0.4\text{CaWO}_4$ 세라믹스의 X-선 회절 분석 결과, 쿨롱바이트 구조의 TiTe_3O_8 상과 쉘라이트 구조의 CaWO_4 상이 공존하였고, 두 물질의 반응에 의한 새로운 상은 형성되지 않았다.
2. 소결온도가 증가함에 따라 치밀화가 진행되어 기공이 감소하여 소결밀도, 유전상수, 품질계수가 증가하였다.
3. 810°C 에서 소결한 $0.6\text{TiTe}_3\text{O}_8-0.4\text{CaWO}_4$ 세라믹스의 경우, 소결밀도, 유전상수, 품질계수는 각각 $5.72\text{g}/\text{cm}^3$, 33.6 , $22,013\text{dB}$ 이었다.

이상의 결과로부터 $0.6\text{TiTe}_3\text{O}_8-0.4\text{CaWO}_4$ 세라믹스는 900°C 이하의 낮은 소결온도에서도 충분히 소결이 가능하여 LTCC재료로의 응용 가능성을 확인 하였다.

참고 문헌

- [1] H. T. Sawhill, "Materials Compatibility and Cosintering Aspects of Shrinkage Control in Low-temperature Cofired Ceramic Package", Ceram. Tran., Vol. 26 pp.307-19, 1987.
- [2] 이문기, 김재식, 최의선, 류기원, 이영희, "CaF₂ 첨가에 따른 TiTe_3O_8 세라믹스의 마이크로파 유전특성", 대한전기학회학술대회, C, pp.1589 ~ 1591, 2003.
- [3] 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.
- [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