

LTCC응용을 위한 Ti-Te계 세라믹스의 저온소결 특성

김재식*, 류기원**, 배선기***, 이영희*

*광운대학교 전자재료공학과, **여주대학 전자과, ***인천대학교 전기공학과

Low Temperature Sintering Properties of Ti-Te System Ceramics for LTCC Application

Jae-Sik Kim*, Ki-Won Ryu**, Seon-Gi Bae***, Young-Hie Lee*

*Kwangwoon Univ., **Yeoju Col., ***Incheon Univ.

Abstract - In this study, low temperature sintering property of $(1-x)\text{TiTe}_3\text{O}_8-x\text{MgTiO}_3$ ceramics were investigated for LTCC application which enable to cofiring with Ag electrode. TiTe_3O_8 mixed with MgTiO_3 to improve the temperature property. In the X-ray diffraction patterns, the columbite structure of TiTe_3O_8 phase and ilmenite structure of MgTiO_3 phase were coexisted in all specimens. The bulk densities and dielectric constants were decreased with increasing of MgTiO_3 . However, the quality factors were increased with MgTiO_3 addition. Also, TCRF was shifted to negative(-) direction. Microwave dielectric properties of $(1-x)\text{TiTe}_3\text{O}_8-x\text{MgTiO}_3$ ceramics had similar tendency with calculated value by the mixing rule. The dielectric constant, quality factor and TCRF of $0.5\text{TiTe}_3\text{O}_8-0.5\text{MgTiO}_3$ ceramics sintered at 830°C for 3h. were 26.19, 43,290GHz and $-3.9\text{ppm}/^\circ\text{C}$, respectively.

1. 서 론

전자 산업의 발전과 정보화 시대로의 빠른 진입으로 인하여 이동 통신기의 사용이 급증하고 있다. 이런 이동 통신기기의 소형, 경량화를 위해 RF필터와 같은 전자부품의 소형화가 필수적이다. 이러한 응용을 위하여 높은 전기전도도를 가지는 은이나 구리와 같은 전극과 900°C 이하의 온도에서 동시 소성할 수 있는 저온 동시소성 세라믹스(Low Temperature Co-fired Ceramics, LTCC)가 주목받고 있다.[1] LTCC재료 중 $\text{TiO}_2-\text{TeO}_2$ 계 유전체는 낮은 소결온도로 인해 주목을 받고 있는 재료이다. $\text{TiO}_2-\text{TeO}_2$ 계의 체계적인 상평형에 대한 연구는 1990년도에 Yamanaka 등에[2] 의해 처음 시도되었다. TiTe_3O_8 세라믹스는 낮은 소결온도(760°C , 3hr.)와 우수한 마이크로파 유전특성($\epsilon_r=42$, $Q \times f_r = 35,000\text{GHz}$)을 가지고 있으나 공진주파수의 온도계수가 양(+)의 방향인 $+50\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 로 온도에 매우 민감한 단점을 가지고 있어 마이크로파 유전체 재료로 사용하기에 부적합한 것으로 알려져 왔다.[3] 공진주파수의 온도계수를 가장 효율적으로 조정 할 수 있는 방법으로는 대수혼합법칙(logarithmic mixing rule)에 따라 두 물질간의 공존상을 이용하는 방법이 있다.[4] 이에 본 연구에서는 TiTe_3O_8 세라믹스의 온도계수특성을 개선하기 위하여 MgTiO_3 ($\epsilon_r=16$, $Q \times f_r=110,000\text{GHz}$, $\tau_f=-55\text{ppm}/^\circ\text{C}$)를 첨가하고, 소결온도를 달리하여 $(1-x)\text{TiTe}_3\text{O}_8-x\text{MgTiO}_3$ ($x=0.3\sim 0.5$) 세라믹스를 제조하여 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

2. 본 론

2.1 시편의 제조

본 실험에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 $(1-x)\text{TiTe}_3\text{O}_8-x\text{MgTiO}_3$ ($x=0.3\sim 0.5$) 세라믹스를 제조하였다. 우선 TeO_2 , TiO_2 , MgO 를 출발원료로 사용하여 화학적 양론비에 맞게 각각 TiTe_3O_8 와 MgTiO_3 를 평량한 후 알코올을 분산매로하여 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 TiTe_3O_8 분말과 MgTiO_3 분말을 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조하였으며, 건조된 분말을 각각 알루미늄 도가니에 넣고 TiTe_3O_8 는 650°C , MgTiO_3 는 1100°C 에서 3시간 동안 하소하였다. 하소한 TiTe_3O_8 와 MgTiO_3 분말을 몰비에 따라 알콜을 분산매로 지르코니아 불을 사용하여 혼합분쇄하였으며, 충분히 건조하였다. 재혼합분쇄된 분말을 원통형 금형($\phi=12\text{mm}$)에 넣고 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하였으며, 성형체를 $780^\circ\text{C}\sim 860^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 소결하였다. 하소와 소결시 온도상승율은 $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ 으로 하였다.

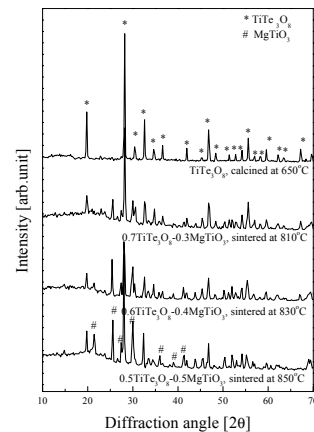
2.1.1 측정

소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 관찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1.542\text{\AA}$)을 사용하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.02deg. , $5\text{deg.}/\text{min.}$ 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[5] 의해 제시되고 Kobayashi등이[6] 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전상수(ϵ_r)와 무부하 Q를, 투과모드의 캐비티 공진기법(cavity resonator method)으로 공진 주파수의 온도계수(τ_f)값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 조성비에 따른 $(1-x)\text{TiTe}_3\text{O}_8-x\text{MgTiO}_3$ ($x=0.3\sim 0.5$) 세라믹스 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 모든 조성에서 TiTe_3O_8 상과 MgTiO_3 상이 공존하였다. 이는 TiTe_3O_8 와 MgTiO_3 가 결정구조 및 격자상수, 그리고 소결온도에서 큰 차이를 가지고 있기 때문에 두 상이 반응하여 고용체를 형성하지 않고 공존하는 것으로 생각된다. 또한 MgTiO_3 의 첨가량이 증가함에 따라 TiTe_3O_8 의 회절강도는 감소하였으며 MgTiO_3 의 회절강도는 증가하였다.

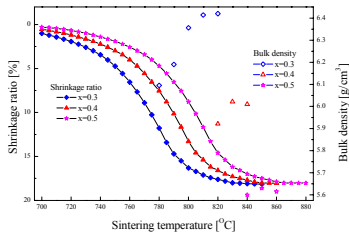


〈그림 1〉 $(1-x)\text{TiTe}_3\text{O}_8-x\text{MgTiO}_3$ 세라믹스의 X-선 회절 패턴

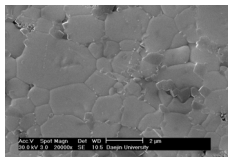
$(1-x)\text{TiTe}_3\text{O}_8-x\text{MgTiO}_3$ ($x=0.3\sim 0.5$) 세라믹스의 수축률 및 소결밀도를 그림 2에 나타내었다. MgTiO_3 가 증가할수록 수축이 시작되는 온도가 증가하였다. 이는 MgTiO_3 의 증가에 따라 소결온도가 증가되기 때문으로 생각된다. 본 논문에서 시편이 16%~17.5%의 수축률을 가질 때 우수한 마이크로파 유전특성이 나타났다. 모든 조성에서 소결온도가 증가함에 따라 밀도가 증가하다가 특정 온도이상에서는 포화값을 나타내거나 약간 감소하였다. 이는 과잉소결에 의한 결정립의 거대성장으로 기공이 형성되어 밀도가 감소하는 것으로 생각된다. 또한 MgTiO_3 가 증가함에 따라 밀도는 감소하였다. 이는 MgTiO_3 세라믹스의 밀도($3.71\text{g}/\text{cm}^3$)가 TiTe_3O_8 세라믹스의 밀도($7.59\text{g}/\text{cm}^3$)보다 낮은 값을 가지기 때문으로 생각된다.

조성비에 따른 시편의 결정립의 형태 및 기공 유무 등의 미세구조를 조사하고자 3시간 소결한 시편들의 미세구조사진을 그림 3에 나타내었다. $0.3 \leq x \leq 0.4$ 의 조성에서는 TiTe_3O_8 의 큰 결정립

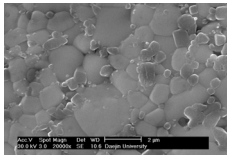
들 사이에 작은 사각형 모형의 MgTiO₃ 결정립이 나타났다. 또한 x=0.5의 조성에서는 다수의 기공이 나타나기 시작하였다. 이는 MgTiO₃가 증가함에 따라 MgTiO₃의 결정립이 성장할 수 있는 충분한 열에너지를 받지 못하기 때문으로 생각된다. MgTiO₃의 증가에 따른 기공의 생성은 그림 2에서 알 수 있듯이 시편의 소결밀도를 감소시키는 요인으로 작용할 것으로 생각되며, 품질계수 등 마이크로파 유전특성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.



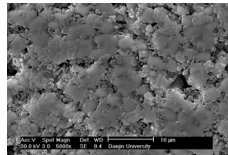
〈그림 2〉 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃ 세라믹스의 수축률 및 밀도



(a) x=0.3, sintered at 810°C



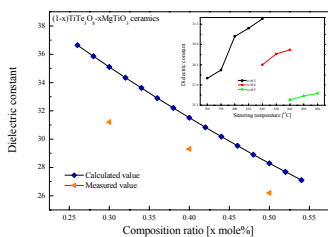
(b) x=0.4, sintered at 830°C



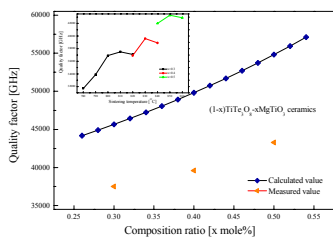
(c) x=0.5, sintered at 850°C

〈그림 3〉 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃ 세라믹스의 미세구조

그림 4에 조성비와 소결온도에 따른 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0.3~0.5) 세라믹스의 유전상수와 대수혼합법칙식을 사용하여 계산한 유전상수 값을 나타내었다. 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 MgTiO₃가 증가함에 따라 유전상수는 감소하였다. 이는 TiTe₃O₈ 세라믹스의 유전상수(48.5)보다 작은 유전상수(16.5)를 가지는 MgTiO₃ 세라믹스의 첨가에 의한 것으로 생각된다.



〈그림 4〉 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃ 세라믹스의 유전상수

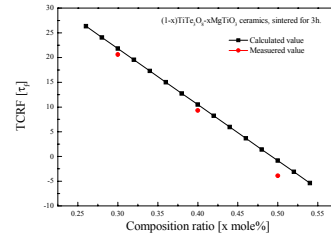


〈그림 5〉 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃ 세라믹스의 품질계수

조성비와 소결온도에 따른 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0.3~0.5) 세라믹스의 품질계수와 계산된 품질계수 값을 그림 5에 나타내

었다. MgTiO₃의 물비의 증가에 따라 품질계수는 증가하였다. 이는 36,500GHz를 갖는 TiTe₃O₈ 세라믹스의 품질계수보다 높은 110,000GHz를 갖는 MgTiO₃ 세라믹스의 품질계수에 의한 것으로 생각된다. 또한 소결온도가 증가함에 따라 품질계수도 증가하였다. 이는 치밀화가 진행되어 품질계수를 좌우하는 기공이 감소하였기 때문으로 생각된다.

그림 6에 조성비에 따른 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0.3~0.5) 세라믹스의 공진주파수의 온도계수를 나타내었다. MgTiO₃의 물비의 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.



〈그림 6〉 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃ 세라믹스의 공진주파수의 온도계수

(1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0.3~0.5) 세라믹스의 마이크로파 유전특성 결과, 측정된 값들이 조성비에 따라 대수혼합법칙식으로 계산된 값들과 유사한 경향을 나타내었다. 낮은 소결온도에 따른 MgTiO₃ 상의 불완전한 치밀화로 기공이 형성되기 때문에 측정값과 계산값 사이의 오차가 나타났지만 TiTe₃O₈ 상과 MgTiO₃ 상이 공존함에 따라 대수혼합법칙이 적용되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 900°C 이하의 저온에서 소결이 가능하고 대수혼합법칙을 적용하여 마이크로파 유전특성을 향상시키기 위하여 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0.3~0.5) 세라믹스의 소결온도에 따른 구조적 특성 및 마이크로파 유전특성을 조사하였다. 쿨롬바이트 구조의 TiTe₃O₈ 상과 일메나이트구조의 MgTiO₃ 상은 서로 반응하지 않고 각각의 상으로 공존하였다. MgTiO₃ 상의 높은 소결온도로 인하여 형성되는 기공 때문에 측정된 유전특성은 계산된 값과 다소의 오차가 형성되었지만 (1-x)TiTe₃O₈-xMgTiO₃(x=0.3~0.5) 세라믹스의 마이크로파 유전특성은 대수혼합법칙에 잘 적용되었다. MgTiO₃ 물비가 증가함에 따라 밀도와 유전상수는 감소하였고, 품질계수는 증가하였으며, 공진주파수의 온도계수는 음(-)의 방향으로 이동하였다. 830°C에서 3시간 소결한 0.5TiTe₃O₈-0.5MgTiO₃ 세라믹스에서는 각각 26.19, 43,290GHz, -3.9ppm/°C 이었다.

[참 고 문 헌]

- [1] H. T. Sawhill, "Materials Compatibility and Cosintering Aspects of Shrinkage Control in Low-temperature Cofired Ceramic Package", Ceram. Tran., 26 pp. 307-19, 1987.
- [2] Yamanaka, S. and Miyake, M., "Study of the ternary Ti-Te-O system", J. Less-Common Metall., 159, pp. 179-189, 1990.
- [3] 이문기, 김재식, 최의선, 류기원, 이영희, "CaF₂ 첨가에 따른 TiTe₃O₈ 세라믹스의 마이크로파 유전특성", 대한전기학회학술대회, C, pp.1589 ~ 1591, 2003.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.