

Fluoride 첨가가 ZnWO₄ 소결 및 고주파 유전특성에 미치는 영향

Effects of Fluoride Additions on Sintering and Microwave Dielectric Properties of ZnWO₄

이경호*, 김용철*, 김홍래**
(Kyoung-Ho Lee*, Yong-Chul Kim*, and Hong-Rae Kim**)

Abstract

In this study, a new LTCC material using ZnWO₄-LiF system was attempted with respect to use as a capacitor layer in Front-End Module.

Pure ZnWO₄ must be sintered above 1050°C in order to obtain up to 98% of full density. It's measured dielectric constant, quality factor, and temperature coefficient of resonant frequency were 15.5, 74380GHz, and -70ppm/°C, respectively. LiF addition resulted in an liquid phase formation at 810°C due to interaction between ZnWO₄ and LiF. Therefore ZnWO₄ with 0.5~1.5wt% LiF could be densified at 850°C. Addition of LiF slightly lowered the dielectric constant from 15.5 to 14.2~15. In the given LiF addition range, the sintering shrinkage increased with increasing LiF content. Q×fo value, however, decreased with increasing LiF content(or increasing densification). This is originated from the interaction between the liquid phase and ZnWO₄ and inhomogeneity of grain morphology.

1. 서 론¹⁾

이동통신 단말기 부품의 경우 Life Cycle이 매우 짧고, Set의 지속적인 소형화 추세에 따라, 부품의 초소형화도 함께 급속히 진행되고 있다. Set업체는 이에 대응하기 위하여 향후 신규 제품에 대해서 Module화 제품 채택을 적극 추진하고 있다. 일례로, 전 세계 휴대폰의 65%이상을 차지하는 GSM의 경우, 2003년도에 출시하는 모델부터는 FEM(Front-End Module)을 채택한 Set의 설계를 본격적으로 진행하고 있다. FEM은 LTCC 기판에 Duplexer-LPF-Switch를 탑재한 형태로 LTCC 기술을 바탕으로 기판의 집적화와 수동부품의 모듈화를 동시에 구현하고 있으며, 향후 타 부품들도 L/C/R 수동 3요소의 내장 및 능동소자가

탑재가 구현된 FEM과 같은 “다중 칩 모듈 (Multi-Chip Module: MCM)”을 거쳐, 여러 개의 회로 단이 하나로 통합된 형태의 “복합기능 세라믹모듈(Multi-functional Ceramic Module: MFCM)”로 발전해 나갈 것으로 보인다.

FEM은 세라믹재료 면에서 높은 Q의 내부 인덕터용 저유전율 LTCC 소재 및 내부 캐패시터용 고유전율 LTCC 소재 개발이 필요하다. 현재 LTCC 기술을 이용한 통신부품의 개발은 Du Pont 사 및 Ferro사 등 몇몇 국한된 회사에서 보급되는 저유전율의 상용 유리 및 결정화 유리계 소재에 의존하고 있는 실정이다.[1-6]

본 연구에서는 ZnWO₄를 주 조성으로 하여 FEM의 내부 캐패시터층 구현용 유전율 15이상의 LTCC 기판 소재를 개발하고자 하였다.

* : 순천향대학교 신소재화학공학부
**: 순천향대학교 정보기술공학부
(충청남도 아산시 신창면 읍내리 646번지,
Fax: 041-530-1494
E-mail : khlee@sch.ac.kr)

2. 실험

ZnWO₄ 합성을 위해 고순도화학의 순도 99.9%

의 ZnO 및 WO₃를 사용하였고 ZnWO₄의 소결온도 및 유전특성 조절의 목적으로 역시 고순도화학의 순도 99% LiF를 사용하였다.

ZnO 및 WO₃를 1:1 mol비로 정확히 칭량하고 용매로써 ethanol, milling media로서 zirconia ball을 사용하여 20시간 습식 혼합 및 건조 후 800°C에서 3시간 하소하여 ZnWO₄를 합성하였다.

ZnWO₄ 분말을 PVA 결합제와 함께 과립화시킨 후 직경 15mm의 원주형 금속몰드를 사용하여 55 MPa의 압력으로 성형한 후 5°C/min의 승온 속도로 600°C에서 약 30분간 유지하여 시편내부에 존재하는 binder를 제거하고 950°C~1100°C의 온도 범위에서 3시간 소결하였다. LiF 첨가에 따른 ZnWO₄의 소결 및 고주파 유전특성 변화를 알아보기 위해 0.5~1.5wt%의 LiF를 ZnWO₄에 첨가한 후 동일한 조건으로 성형한 후 DTA 실험을 통해 얻어진 결과를 바탕으로 820°C에서 10~60분간 소결하였다.

소결밀도는 소결이 완료된 시편을 아르키메데스 법으로 측정하고, 이론밀도와 비교하여 상대밀도를 계산하였다. 소결된 각 조성의 시편들에 대해 평행도체판법(parallel plate method)[7-8]를 이용하여 유전상수 및 품질계수를 측정하였다.

유전특성의 측정이 끝난 시편을 1200번 연마지까지 연마하고 6 μ m, 3 μ m, 1 μ m diamond paste을 사용하여 연마한 후 연마면을 소결온도보다 약 50°C~60°C 이하의 온도에서 10~15분간 열부식시켜(thermal etching)시키거나 파단면을 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZnWO₄ 소결밀도 및 유전특성 변화

FEM 구현을 위한 LTCC용 재료로의 사용을 위해서는 저온에서 소결이 가능하여 고주파에서 전기적 특성이 우수한 Ag 및 Cu와의 동시소성이 가능해야 하며 빠른 신호처리를 위해 낮은 유전율 및 회로의 안정성을 위해 높은 품질계수가 요구된다. 우선 용융온도 및 유전율이 낮은 결정질 소재를 찾기 위해 Clausius-Mosotti 식[8]을 이용하여 다양한 결정상들의 유전율을 예측하였고 상태를 이용 그들의 용융온도를 검토한 결과 ZnWO₄가 유전율이 15정도로 내부 캐퍼시터용 소재로 적당하다는 판단에서 기본 결정상으로 선택하였다.

ZnWO₄의 상대밀도 98%이상의 치밀화를 얻기

위한 소결온도와 그 때의 유전특성을 알아보기 위해 800°C에서 합성한 분말을 950°C에서 1100°C의 온도범위에서 3시간 소결 후 밀도 변화 및 고주파 유전특성 변화를 측정하였고 그 결과를 표 1에 정리하였다.

표 1. 소결온도에 따른 ZnWO₄ 소결체의 밀도 변화 및 유전특성 변화.

Table 1. Density and dielectric properties change of ZnWO₄ as a function of sintering temperature.

소결 온도(°C)	상대 밀도(%)	유전율	품질계수 (GHz)
950	85.27	10.3	8811.2
1000	94.39	12.5	12178.5
1050	98.2	15.5	74380.7*
1100	97.3	15.5	75123*

*다른 형태의 미세구조를 모이는 시편들의 평균값

표에 나타낸 것과 같이 ZnWO₄의 경우는 1050°C의 소결온도에서 상대밀도 98%의 치밀화를 얻을 수 있었고 이때의 유전율 및 품질계수는 각각 15.5 및 74380.7GHz이었다.

3.2 LiF 첨가에 따른 소결 및 유전특성 변화

순수 ZnWO₄의 경우 유전율은 계산된 값과 유사한 15.5의 값을 보였고 품질계수가 우수하였다. 그러나 소결온도가 1050°C이상으로 고주파에서 전기적 특성이 우수한 Ag와의 동시소성이 불가능한 문제가 있다.

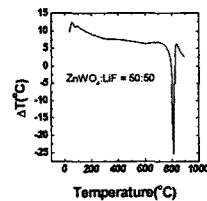


그림 1. LiF+ZnWO₄ 분말의 DTA 결과.

Fig. 1. DTA result of LiF+ZnWO₄ mixture.

그림 1은 ZnWO₄와 LiF를 1:1로 혼합한 분말에 대한 DTA 측정 결과이다. 결과에서 알 수 있듯이 810°C에서 흡열 peak가 나타나는데 이는 액상

의 형성을 의미하며 LiF의 용융온도가 845°C임을 감안할 때 LiF와 ZnWO₄의 반응에 따른 공정반응액상의 형성이 이루어졌으리라 생각되며 따라서 810°C 이상에서 충분히 액상형성에 따른 치밀화가 이루어지리라 판단하였다.

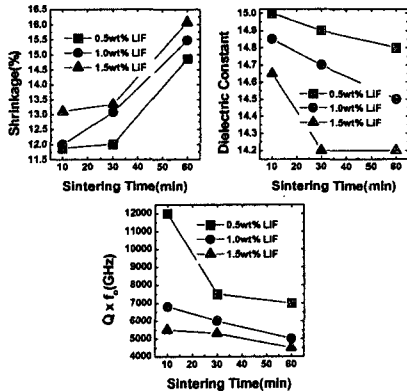


그림 2. LiF 첨가에 따른 ZnWO₄의 소결 및 유전 특성.

Fig. 2. Effects of LiF additions on sintering and dielectric properties of ZnWO₄.

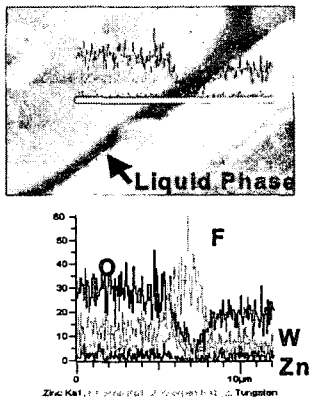


그림 3. 액상입계에서 EDS line 분석.

Fig. 3. EDS line analysis at the liquid interphase.

그림 2 및 3에 ZnWO₄분말에 LiF를 0.5, 1.0, 1.5 wt%씩 첨가하여 850°C에서 10~60분간 소결 후 측정된 소결특성, 유전특성 및 액상입계 주위의 line mapping 분석결과를 보였다. 그리고 그림 4에 LiF가 0.5 및 1.5wt% 첨가된 시편의 미세조직

사진을 보였다. 먼저 수축률을 보면 소결시간 및 LiF의 첨가량의 증가에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 유전율은 유전율이 9.03인 LiF 첨가량의 증가에 따라 미소하게 감소하는 경향을 보였다. Q×fo 값의 경우 LiF 첨가량의 증가 및 소결시간의 증가에 따른 치밀화의 증가에도 불구하고 감소하는 경향을 보였다. Q×fo 값의 변화에 대한 이유는 다음과 같다고 생각된다. 첫째 그림 3에 보인 것과 같이 액상입계 주변의 mapping결과를 보면 F, Zn, W 이온의 상호확산이 있음을 알 수 있고 그림 1의 DTA 결과에서도 액상의 형성이 순수 LiF의 용융온도보다 다소 낮은 온도에서 이루어지는 것으로 미루어 LiF와 ZnWO₄간에 반응이 있음을 알 수 있고 이러한 반응은 LiF의 량 및 반응시간(소결시간)의 증가에 따라 증가될 것이므로 이러한 반응의 증가가 Q×fo 값을 감소시키는 하나의 이유로 판단된다.

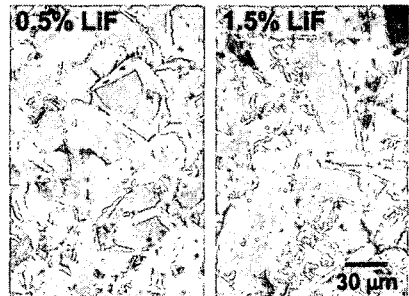


그림 4. LiF가 첨가된 ZnWO₄ 미세조직.(파단면)

Fig. 4. Microstructure of ZnWO₄ with LiF addition.(Fracture Surface)

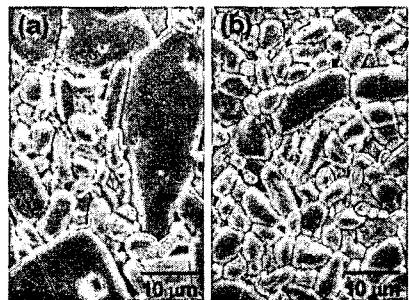


그림 5. 다른 미세조직을 보이는 ZnWO₄; (a) Q×fo~50000, (b)Q×fo~10000.

Fig. 5. ZnWO₄ showing different microstructures; (a) Q×fo~50000, (b)Q×fo~10000.

다른 원인은 미세조직의 변화에 기인한다고 판단된다. 그림 4에 보인 것처럼 LiF 첨가량이 증가할수록 결정립의 모양이 등축형태에서 elongated된 형태로 바뀌면서 비정상적인 입자성장이 일어남을 알 수 있다. 이러한 미세조직의 불균일화가 $Q \times fo$ 값을 감소시키는 다른 원인으로 생각된다. 이러한 현상은 사실 순수 $ZnWO_4$ 에서도 발견되었다. 표 1의 결과에서 1050~1100°C에서 소결된 순수 $ZnWO_4$ 의 $Q \times fo$ 값은 여러 시편들에 대한 평균값이고 각 시편의 경우 $Q \times fo$ 값은 크게 50000대와 10000만 이상의 값으로 구분된다. 이렇게 $Q \times fo$ 값에 차이를 보이는 시편들의 전형적인 미세조직을 그림 5에 보였다. $Q \times fo$ 값이 10만 이상인 경우의 미세조직은 결정립이 매우 균일한 반면 $Q \times fo$ 값이 5만대인 시편의 그것은 매우 불규칙하며 비정상적인 입자성장이 일어난 경우이었다. 미세조직의 균일화에 따른 $Q \times fo$ 값의 증가현상은 이미 다른 조성에서도 보고된 바 있다.[9-10]

4. 결론

FEM(Front-End Module) 내부캐패시터용 LTCC 기판소재 개발을 위해 $ZnWO_4$ 에 LiF를 첨가하여 소결온도 변화 및 그 때의 고주파 유전특성을 알아보았다.

$ZnWO_4$ 에 액상형성제로 첨가된 LiF는 $ZnWO_4$ 와 반응으로 810°C에서 액상형성이 이루어 졌으며 LiF량의 증가에 따라 치밀화정도도 증가하였다. LiF 첨가 범위에서 유전율의 변화는 크지 않았으나 LiF 첨가량 및 소결시간의 증가에 따라 $Q \times fo$ 값이 감소되었는데 이는 액상량의 증가, 액상과 $ZnWO_4$ 간의 반응 및 그에 따른 미세조직의 불균일화가 그 원인이라 판단된다.

LiF의 첨가량이 0.5~1.5wt% 첨가된 경우 850°C에서 소결이 가능하였고 이때의 유전율은 약 14.2~15, $Q \times fo$ 값은 4500~12000GHz의 값을 보였다.

참고 문헌

[1] R.R. Tummula, "Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s," J. Am. Ceram. Soc., 74[5] pp.895-908, 1991.
 [2] R.R. Tummula, "Glass Composition of Glass-Metal Packages," U.S. Patent No. 3640738, 1971.

[3] D.M. Matrox et al., "Low Dielectric Constant, Alumina compatible, Co-Fired Multilayer Substrate," Ceram. Eng. Sci. Proc., 9[11-12] pp.1567-1578, 1988.
 [4] Y. Shimada et al., "Low Firing Temperature Multilayer Glass-Ceramic Substrate," IEEE Trans. CHMT [6]382, 1983.
 [5] P.W. McMillian et al., "Development of the Alpha-Cordierite phase in Glass-Ceramics for Use in Electronic Devices," Soc. Glass Tech., 6[26], pp.286-292, 1985.
 [6] S. Nishigati and J. Fukuta "Low-Temperature, Cofirable, Multilayered Ceramics Bearing Pure-Ag Conductors and Their Sintering Behaviour
 [7] B.W. Hakki and P.D. Colemann, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," IRE Trans. Microwave Theory Tech., Vol. MTT-8, pp.401-410, 1960.
 [8] W. E. Courtney, "Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability of Microwave Insulators," IEEE Trans. Microwave Theory Tech., Vol. MTT-18, No. 8, pp.476-485, 1970.
 [9] R.D. Shannon, "Dielectric Polarizabilities of Ions in Oxides and Fluorides," J. Appl. Phys. 73[1], pp.348-366, 1993.
 [10] 한진우, 김동영, 전동석, 이상석, "Li를 첨가한 $MgTiO_3$ - $CaTiO_3$ 계 세라믹 유전체의 마이크로파 유전특성," 전기전자재료학회지, 14(3), pp.190-196, 2001.
 [11] 황태광, 최의선, 임인호, 이영희, "(1-x)Ba($Mg_{1/3}Ta_{2/3}$)O₃-xBa($Co_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃(x=0.25~0.5) 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성," 전기전자재료학회지, 14(3), pp.197-201, 2001.