

LiF 및 TiO₂ 첨가에 따른 ZnWO₄의 고주파 유전특성 및 소결특성

김용철, 이경호

순천향대학교 신소재화학공학부

Effects of LiF and TiO₂ Additions on Microwave Dielectric and Sintering Properties of ZnWO₄

Yong-Chul Kim and Kyoung-Ho Lee

Soonchunhyang Univ.

Abstract

ZnWO₄ shows excellent frequency selectivity due to its high quality factor(Q×f) at microwave frequencies. However, in order to use ZnWO₄ as multilayered wireless communication components, its other properties such as sintering temperature(1050°C), τ_f (-70ppm/°C) and ϵ_r (15.5) should be modified. In present study, TiO₂ and LiF were used to improve the microwave dielectric and sintering properties of ZnWO₄.

TiO₂ additions to ZnWO₄ changed τ_f from negative to positive value, and also increased ϵ_r due to its high τ_f (+400ppm/°C) and ϵ_r (100). At 20 mol% TiO₂ addition, τ_f was controlled to near zero ppm/°C with ϵ_r =19.4 and Q×f=50000GHz. However, the sintering temperature was still high to 1100°C. LiF addition to the ZnWO₄+TiO₂ mixture was greatly reduced the sintering temperature from 1100°C to 850°C due to liquid phase formation. Also LiF addition decreased the τ_f value due to its high negative τ_f value. Therefore, by controlling the TiO₂ and LiF amount, temperature stable LTCC material in the ZnWO₄-TiO₂-LiF system could be fabricated.

Key Words : LTCC, ZnWO₄, TiO₂, LiF, Microwave dielectric properties

1. 서 론

현재 이동통신의 시장이 급속도로 증가함에 따라, 다양한 통신방법과 대규모의 정보처리를 수용하기 위해 사용주파수가 점차 높아지게 되었고 이에 따라 이동통신 시스템의 다양한 요구를 충족시키기 위한 우수한 마이크로파 유전특성을 갖는 세라믹 소재의 개발의 중요성이 부각되고 있다.

이러한 세라믹 소재개발의 기술로 LTCC(Low Temperature Cofired Ceramics)기술이[1-4] 제안되었으나 재료는 보통 유리+충진제 또는 결정화 유리계 소재에 의존하고 있는 실정이다. 유리+충진제 및 결정화 유리계 LTCC의 경우 충진제 및 석출되는 결정상의 종류 및 량에 따라 다양한 유전특성을 얻을 수 있는 장점이 있지만 비교적 품질계수가 낮고 또한 유리분말제조를 위해 매우 높은

온도에서 용융시키고 분쇄해야하는 단계를 거쳐야 한다.

우수한 품질계수를 갖는 결정질 LTCC 소재가 개발되면 유리 및 결정화 유리질 소재에 비해 불필요한 공정을 없앨 수 있고 따라서 원가절감을 기대할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 변화하는 시장수요에 능동적으로 대처하고자 기존의 유리 및 결정화 유리제를 탈피하여 결정질 ZnWO₄를 기본조성으로 하여 여기에 TiO₂ 및 LiF를 첨가하여 치밀화 온도변화와 그때의 고주파유전특성을 측정하여 LTCC 소재로서의 응용성을 타진해보았다.

2. 실험

ZnWO₄ 합성을 위해 고순도화학의 순도 99.9%의 ZnO 및 WO₃를 사용하였고 ZnWO₄의 소결온도

및 유전특성 조절의 목적으로 역시 고순도화학의 순도 99.9% TiO₂ 및 LiF를 사용하였다.

ZnO 및 WO₃를 1:1 mol비로 정확히 칭량하고 용매로써 ethanol, milling media로서 zirconia ball을 사용하여 20시간 습식 혼합하였다. 혼합된 slurry는 130°C drying-oven에서 건조시켰다. 건조된 분말을 알루미늄이나 도가니에 넣은 후 800°C에서 3시간 하소하여 ZnWO₄를 합성하였다. 합성된 분말을 20시간 습식 분쇄 한후 130°C drying-oven에서 다시 건조시켰다.

ZnWO₄ 분말에 TiO₂를 0~50 mol%, LiF를 1.0 wt% 첨가시키고 결합제와 함께 과립화시킨 후 직경 15mm의 원주형 금속몰드를 사용하여 55 Mpa의 압력으로 성형하였다. 성형한 시편들은 알루미늄 판 위에 놓고 전기로를 사용하여 5°C/min의 승온 속도로 600°C까지 승온한후 약 30분간 유지하여 시편내부에 존재하는 binder를 제거하고 850°C~1100°C의 온도범위에서 시간별로 소결하였다.

소결밀도는 소결이 완료된 시편을 아르키메데스법으로 측정하고, 이론밀도와 비교하여 상대밀도를 계산하였다. 소결된 각 조성의 시편들에 대해 평행도체판법(parallel plate method)[5-6]를 이용하여 유전상수 및 품질계수를 측정하였다.

유전특성의 측정이 끝난 시편을 1200번 연마까지 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) SEM으로 시편의 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZnWO₄ 에 TiO₂ 첨가에 따른 유전특성변화

LTCC용 재료로의 사용을 위해서는 저온에서 소결이 가능하여 고주파에서 전기적 특성이 우수한 Ag 및 Cu와의 동시소성이 가능해야하며 소형화를 위해 높은 유전을 및 회로의 안정성을 위해 높은 품질계수가 요구된다.

ZnWO₄는 1050°C의 소결온도에서 상대밀도 98%의 치밀화를 얻을 수 있었고 이때의 ϵ_r 및 $Q \times f$ 및 τ_f 는 각각 15.5, 74380.7GHz, 및 -70ppm/°C이었다. 이처럼 순수 ZnWO₄의 경우 품질계수는 우수하나 소결온도가 1050°C이상으로 고주파에서 전기적 특성이 우수한 Ag 및 Cu와의 동시소성이 불가능하고 온도변화에 따른 주파수 안정성이 나쁘고 또한 유전율이 낮아 소형화에도 문제가 있다. 이에 우선 ZnWO₄의 주파수 안정성을 부여하기 위

해 TiO₂를 10, 20, 30, 40, 50 mol%씩 첨가하여 1100°C에서 3시간 소결 후 유전특성을 측정하였다.

그림 1은 (1-x)ZnWO₄+xTiO₂계의 마이크로파 유전특성을 측정한 결과이다.

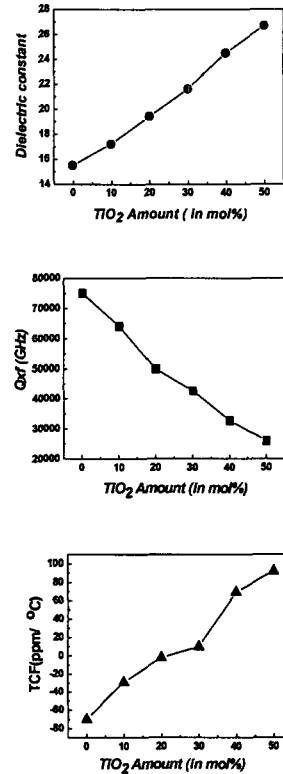


그림 1. (1-x)ZnWO₄+xTiO₂계의 유전특성.

Fig. 1. Dielectric properties of (1-x)ZnWO₄+xTiO₂ system.

TiO₂가 첨가될수록 유전을 및 온도계수는 증가하는 반면 품질계수는 감소하는 경향을 보였다. XRD 분석결과 ZnWO₄와 TiO₂ 혼합체의 소결시 새로운 반응상은 보이지 않았고 따라서 위의 결과는 온도계수가 약 +400ppm/°C이고 유전율이 100인 TiO₂의 첨가에 따른 결과라 하겠다.

그림 2에 TiO₂가 첨가된 ZnWO₄의 미세구조 사진을 나타내었다. TiO₂가 첨가될수록 미세조직들이 타원형의 모양에서 길게 늘어지면서 부분적으로 거대해지는 것을 알수 있다. 이러한 불규칙한 입자 모양이 품질계수의 값을 감소하는 원인중 하나라 판단된다.[7-9]

ZnWO₄에 TiO₂가 20mol%첨가한 경우, $Q \times f$ 는 75123GHz에서 50000GHz로 ϵ_r 은 15.5에서 19.4

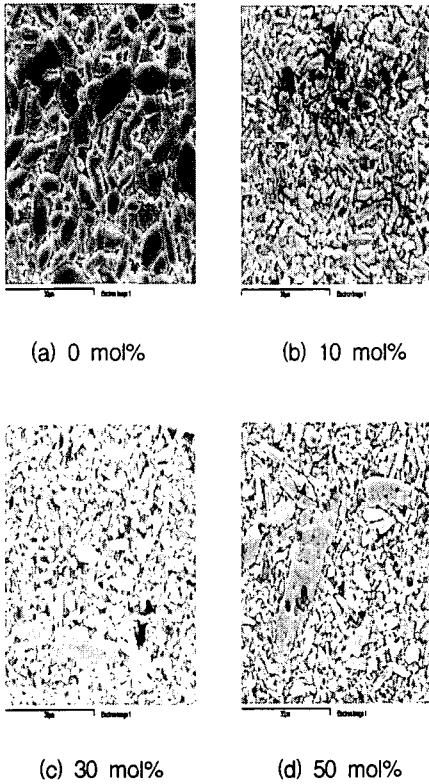


그림 2. TiO₂가 첨가된 ZnWO₄ 미세구조.
Fig. 2. Microstructure of ZnWO₄ with TiO₂ addition.

로 변화되었고 τ_f 는 -70ppm/°C에서 -2ppm/°C로 안정화되었다.

3.2 TiO₂ 및 LiF 첨가에 따른 유전 특성 변화

ZnWO₄에 TiO₂의 첨가는 높은 품질계수(Q_{xf})를 유지하면서 유전율을 증가시키고 공진주파수들은 온도변화에 안정할 수 있게 조절할 수 있었으나 소결온도가 1100°C로 높아 고주파에서 우수한 전기전도도를 갖는 Ag전극과의 동시소성이 불가능하다.

이에 ZnWO₄+TiO₂혼합체의 소결온도를 900°C 이하로 감소시키고자 낮은 온도에서 액상을 형성하는 LiF를 첨가하여 혼합체의 소결온도 저하 가능성 및 첨가에 따른 유전특성의 변화를 알아보았다. 그림 3은 ZnWO₄에 LiF를 1:1로 혼합한 분말에 대한 DTA 측정결과이다. 810°C의 흡열 peak는 액상의 형성에 따른 것으로 LiF의 용융온도가 845°C임을 감안하면 LiF와 ZnWO₄의 반응에 따른 공

정반응 액상의 형성이 이루어졌으리라 생각되며 따라서 810°C 이상에서 충분히 액상형성에 따른 치밀화가 이루어지리라 판단되었고 결과적으로 LiF의 첨가는 ZnWO₄+TiO₂ 혼합체의 소결온도를 850°C이하로 저하시킬 수 있었다.

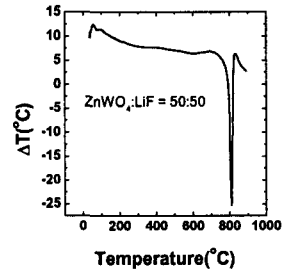


그림 3. LiF+ZnWO₄ 분말의 DTA 결과.
Fig. 3. DTA result of LiF+ZnWO₄ mixture.

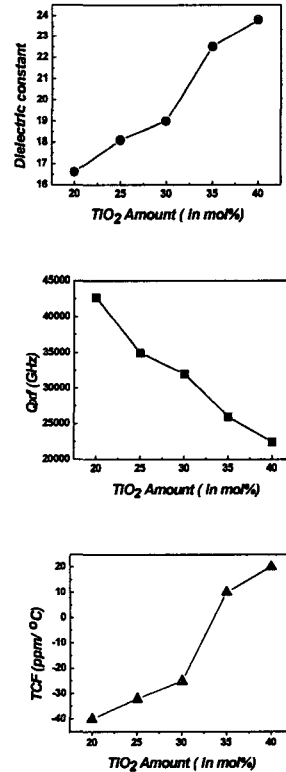


그림 4. (1-x)ZnWO₄+xTiO₂+LiF계의 유전특성
Fig. 4. Dielectric properties of (1-x)ZnWO₄+xTiO₂+LiF system.

그림 4 에 $ZnWO_4+TiO_2$ 혼합체에 LiF를 1.0wt%를 첨가하여 850℃에서 30분간 소결한 시편들에 대한 유전특성을 나타내었다. LiF와 같이 이온결합성이 강한 재료의 경우 높은 공진주파수 온도계수를 갖는다고 알려져 있어 LiF 첨가에 따른 공진주파수 온도계수의 변화가 예상되었고 측정결과도 LiF의 첨가는 공진주파수 온도계수를 감소시키는 경향을 보였다.[10]

결과그림에서 알 수 있듯이 LiF는 공진주파수 온도계수를 LiF가 첨가되기 전에 비해(그림 1 참조) 음의 값으로 변화시켰고 품질계수 및 유전율의 큰 저하 없이 소결온도를 1100℃에서 850℃로 낮출 수가 있었다. 따라서 TiO_2 및 LiF의 적당량의 첨가에 의해 $ZnWO_4$ 의 유전특성 및 소결특성을 향상시킬 수 있었다. 예를 들어 $ZnWO_4$ 에 35mol% TiO_2 및 1 wt%의 LiF의 첨가는 유전율 22.5, 품질계수 25968GHz, 공진주파수 온도계수 +10ppm/℃를 보이는 850℃에서 소결이 가능한 마이크로파 유전체를 제조할 수 있었다.

4. 결 론

높은 주파수 선택성을 갖으나 높은 소결온도, 낮은 유전율 및 주파수 온도안정성이 나쁜 $ZnWO_4$ 에 TiO_2 및 LiF를 첨가하여 저온소성이 가능하고 주파수 온도안정성이 우수한 비유리계 LTCC 조성을 개발하고자 하였다.

$ZnWO_4$ 에 20mol% 첨가된 TiO_2 는 유전율을 15.5에서 19정도로 증가시키고 공진주파수 온도계수를 -70에서 -2ppm/℃로 향상시켰으나 소결온도의 감소는 없었다. 그러나 35mol%의 TiO_2 가 첨가된 $ZnWO_4$ 에 1.0 wt%의 LiF의 첨가는 소결온도를 850℃로 낮출 수 있었고 이때 고주파 유전특성은 유전율 22.5 품질계수 25968GHz, 공진주파수 온도계수 +10ppm/℃이었다.

참고 문헌

[1] R.C. Frye, "The Impact of Passive Component Integration in Mixed-Signal Application," 1996 IEEE EPEP Digest ,pp.181-183, 1996

[2] J. Rector, "Economic and technical Variability of Integral Passive," 1998 IEEE ETCT Digest, pp.218-224, 1998.

[3] R.L. Brown, P.W. Polinski, "The Integration

of Passive Components Into MCMs Using Advanced Low -Temperature Cofired Ceramics," International Journal of Microcircuit and Electronic Packaging, Vol16, No.4 ,pp.328-338, 1993.

- [4] W.Eurskens, "Design and Performance of UHF band Inductors,Capacitors and Resonators Using LTCC Technology for Mobile Communication Systems," IEEE MTT-S Digest 3, pp.1285-1288, 1998.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 한진우, 김동영, 전동석, 이상석, "Li를 첨가한 $MgTiO_3-CaTiO_3$ 계 세라믹 유전체의 마이크로파유전특성," 전기전자재료학회지,14(3), pp.190-196, 2001.
- [8] 황태황, 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) 세라믹의 구조 및 마이크로파 유전특성," 전지전자재료학회지, 14(3), pp.197-201, 2001.
- [9] K. Wakino, K. Minai, and H. Tamura, "Microwave Characteristics of (Zr,Sn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ Dielectric Resonators", J. Am. Cerm. Soc., 67(4), 278-281, 1984.
- [10] W. Wersing, "Ho호 frequency Ceramic Dielectrics and Their Application for Microwave Components", in Electronic Ceramics, edited by B.C.H. Steele, Elsevier Applied science, London and New York, 1991