

ZnWO₄ 소결특성 및 고주파 유전특성

Sintering and Microwave Dielectric Properties of ZnWO₄

이경호, 김용철
(Kyoung-Ho Lee, Yong-Chul Kim)

Abstract

In this study, development of a new LTCC material using non-glassy system was attempted with respect to reducing the fabrication process steps and cost down. Lowering the sintering temperature can be achieved by liquid phase sintering. However, presence of liquid phases usually decrease dielectric properties, especially the quality factor. Therefore, the starting material must have quality factor as high as possible in microwave frequency range. And also, the material should have a low dielectric constant for enhancing the signal propagation speed. Regarding these factors, dielectric constants of various materials were estimated by the Clausius-Mosotti equation. Among them, ZnWO₄ was turned out the suitable LTCC material. ZnWO₄ can be sintered up to 98% of full density at 1050°C for 3 hours. It's measured dielectric constant, quality factor, and temperature coefficient of resonant frequency were 15.5, 74380GHz, and -70ppm/°C, respectively. In order to modify the dielectric properties and densification temperature, B₂O₃ and V₂O₅ were added to ZnWO₄. 40 mol% B₂O₃ addition reduced the dielectric constant from 15.5 to 12. And the temperature coefficient of resonant frequency was improved from -70 to -7.6ppm/°C. However, sintering temperature did not change due to either lack of liquid phase or high viscosity of liquid phase. Incorporation of small amount of V₂O₅ in ZnWO₄-B₂O₃ system enhanced liquid phase sintering. 0.1wt% V₂O₅ addition to the 0.6ZnWO₄-0.4B₂O₃ system, reduced the sintering temperature down to 950°C. Dielectric constant, quality factor, and temperature coefficient of resonant frequency were 9.5, 16737GHz, and -21.6ppm/°C, respectively.

Key Words : LTCC, ZnWO₄, B₂O₃, V₂O₅, Microwave dielectric properties

1. 서 론

차세대 이동통신기술은 수십 GHz 이상의 고주파특성이 우수하고, 고성능의 초소형부품을 저가격으로 제조할 수 있으며, 시장변화에 기민하게 대처할 수 있는 기술이 요구되고 이러한 기술적 필요성에 부합될 수 있도록 LTCC(Low Temperature

Cofired Ceramics)기술이 제안되었다.[1-4]

현재 LTCC 기술을 이용한 통신부품의 개발은 Du Pont사 및 Ferro사 등 몇몇 국한된 회사에서 보급되는 상용 유리 및 결정화 유리계 소재에 의존하고 있는 실정이다. 따라서 외국 및 국내에서는 LTCC 기술을 이용한 이동통신 부품개발에 선도적 위치를 잡하기 위하여 저온소결 세라믹소재 개발에 대한 연구가 지금까지 매우 활발히 진행되어왔는데 대부분의 연구가 유리 또는 결정화 유리계에 국한되고 있다.[5-10] 유리 및 결정화 유리

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

의 경우 낮은 유전율을 얻을 수 있는 장점이 있지만 비교적 품질계수가 낮고 또한 유리분말제조를 위해 매우 높은 온도에서 용융시키고 분쇄해야 하는 공정을 거쳐야 한다. 만일 낮은 온도에서 소결이 가능하며 낮은 유전율 및 우수한 품질계수를 갖는 열경질 세라믹소재가 개발되면 유리 및 열경화 유리질 소재에 비해 불필요한 공정을 없앨 수 있고 따라서 원가절감을 기대할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 인식하고 유리 및 열경화 유리체를 탈피하여 열경질 LTCC 조성을 개발하고자 하였다.

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% B₂O₃ 및 V₂O₅를 사용하였다.

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

ZnWO₄ 분말에 B₂O₃를 0~40 mol%, V₂O₅를 0.0~0.3 wt% 첨가시키고 결합제와 함께 과립화시킨 후 직경 15mm의 원주형 금속몰드를 사용하여 55 Mpa의 압력으로 성형하였다. 성형한 시편들은 알루미늄판 위에 놓고 전기로를 사용하여 5°C/min의 승온 속도로 600°C까지 승온한후 약 30분간 유지 하여 시편내부에 존재하는 binder를 제거하고 950°C~1100°C의 온도범위에서 3시간 소결하였다.

소결밀도는 소결이 완료된 시편을 아르키메데스 법으로 측정하고, 이론밀도와 비교하여 상대밀도를 계산하였다. 소결된 각 조성의 시편들에 대해 평행도체판법(parallel plate method)[11-12]를 이용하여 유전상수 및 품질계수를 측정하였다.

유전특성의 측정이 끝난 시편을 1200번 연마지까지 연마하고 6μm, 3μm, 1μm 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 소결밀도 및 유전특성 변화

LTCC용 재료로의 사용을 위해서는 저온에서 소결이 가능하여 고주파에서 전기적 특성이 우수한 Ag 및 Cu와의 동시소성이 가능해야하며 빠른 신호처리를 위해 낮은 유전율 및 회로의 안정성을 위해 높은 품질계수가 요구된다. 우선 용융온도 및 유전율이 낮은 열경질 소재를 찾기 위해 Clausius-Mosotti 식[13]을 이용하여 다양한 열경상들의 유전율을 예측하였고 상대도를 이용 그들의 용융온도를 검토한 결과 ZnWO₄가 유전율이 낮고 비교적 낮은 온도에서 소결이 가능하리라는 결론을 얻었고 이에 ZnWO₄를 기본 열경상으로 선택하였다.

ZnWO₄의 상대밀도 98%이상의 치밀화를 얻기 위한 소결조건과 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 calcination 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

표에 나타난 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 B₂O₃ 및 V₂O₅ 첨가에 따른 소결 및 유전 특성 변화

순수 ZnWO₄의 경우 품질계수는 우수하나 소결

온도가 1050°C 이상으로 고주파에서 전기적 특성이 우수한 Ag 및 Cu와의 동시소성이 불가능하고 또한 유전율이 비교적 높아 신호지연의 문제가 있다. ZnWO₄의 LTCC 소재로의 응용을 위해서는 유전율 및 소결온도를 낮출 필요가 있고 이는 ZnWO₄에 유전율이 낮은 액상소결조제를 첨가하여 낮은 온도에서 액상소결을 유도함으로써 가능하다.

ZnWO₄분말에 B₂O₃를 20, 30, 40 mol%씩 첨가하여 유전특성 및 소결특성을 측정하였다. 그림 1은 (1-x)ZnWO₄+xB₂O₃계의 마이크로파 유전특성 및 소결특성을 측정한 결과이다. 소결온도가 950°C인 경우는 소결상태가 양호하지 않았고 다량의 기공존재에 의해 낮은 유전율과 품질계수값을 B₂O₃ 첨가 전체범위에서 보였다. 순수 ZnWO₄가 98%정도의 치밀화를 이룰 때 시편의 수축율은 17.7%이었다. 이것과 비교하여 소결온도가 1000°C인 경우는 B₂O₃의 첨가가 40 mol%일때 가장 우수한 소결상태(수축율15.4%)를 보였고 B₂O₃함량에 관계없이 유전율 12에 품질계수 15654~16811 GHz값을 보였다.

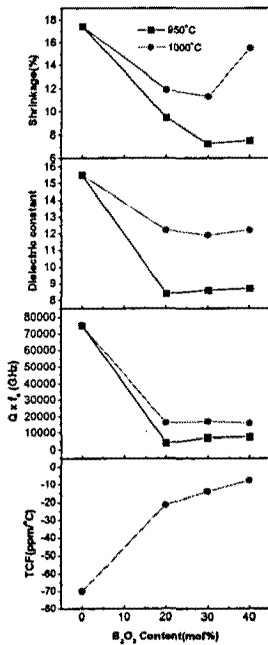


그림 1. (1-x)ZnWO₄+xB₂O₃계의 소결 및 유전특성.

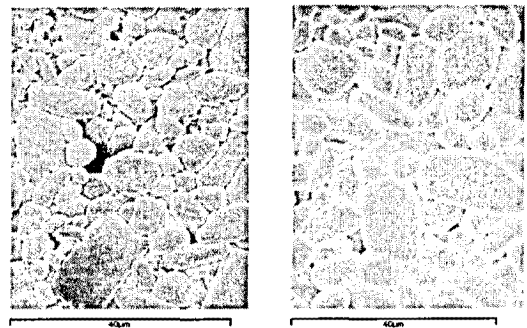
Fig. 1. Sintering and dielectric properties of (1-x)ZnWO₄+xB₂O₃ system.

B₂O₃가 첨가된 ZnWO₄조성의 온도계수는 B₂O₃가 첨가될수록 +값으로 향상되어 40 mol%의 첨가시 -7.6ppm/°C를 얻을 수 있었다. 가장 안정한 온도특성을 보이는 0.6ZnWO₄+ 0.4B₂O₃계에 V₂O₅를 각각 0.1wt% 및 0.3wt% 첨가하면서 950°C에서 3시간 소결 후의 수축률 및 유전특성을 측정하였고 그 결과를 표 2에 정리하였고 그림 2에 V₂O₅가 첨가된 소결체의 미세조직 사진을 보였다.

표 2. 0.6ZnWO₄+0.4B₂O₃계에 V₂O₅첨가에 따른 소결 및 유전특성변화.

Table 2. Sintering and dielectric properties change of 0.6ZnWO₄+0.4B₂O₃ system as a function of V₂O₅ amount.

V ₂ O ₅ 함량 (wt%)	수축률(%)	유전율	품질계수 (GHz)	온도계수 (ppm/°C)
0	7.53	12.2	15654	-7.6
0.1	15	9.3	16737	-21.6
0.3	17.2	10.9	4285	-27.8



(a) 0.1 wt% V₂O₅

(b) 0.3 wt% V₂O₅

그림 2. V₂O₅첨가에 따른 미세조직 변화.

Fig. 2. Microstructure change due to V₂O₅ addition.

ZnWO₄-B₂O₃계에 미량의 V₂O₅ 첨가는 액상소결을 촉진시켜 950°C에서 치밀화를 일으켰다. V₂O₅의 첨가는 유전특성에도 영향을 미쳤는데 V₂O₅량이 증가할수록 온도계수 및 품질계수의 감소를 가져왔다. V₂O₅의 첨가량이 0.1wt%인 경우 유전율 9.3에 품질계수 16737.3GHz, 그리고 공진주파수 온도계수 -21.6ppm/°C를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

높은 품질계수와 비교적 낮은 유전율을 갖는 ZnWO₄를 이용하여 Ag 및 Cu와 동시소성이 가능한 비유리계 LTCC 조성을 개발하고자 하였다. ZnWO₄는 소결온도는 1050~1100°C이기 때문에 적절한 액상형성 소결조제를 선택하여 품질계수의 저하를 최소화하는 범위에서 소결온도 및 유전특성을 개선하고자 하였다.

ZnWO₄에 액상형성제로 첨가된 B₂O₃는 유전율을 15.5에서 약 12정도로 감소시키고 공진주파수 온도계수를 -70에서 -7.6으로 향상시켰으나 소결온도의 감소는 없었다. 그러나 40mol%의 B₂O₃가 첨가된 ZnWO₄에 0.1 wt%의 V₂O₅의 첨가는 소결온도를 950°C로 낮출 수 있었고 이때 고주파 유전특성은 유전율 9.3, 품질계수 16737GHz, 공진주파수 온도계수 -21.6이었다.

개발된 조성은 Ag와의 동시소성은 어렵지만 Cu와의 동시소성은 가능하리라 보여지며 앞으로 Cu와의 동시소성 연구 및 소결온도 저하에 대한 지속적인 연구가 수행될 것이다.

감사의 글

본 연구는 2001학년도 순천향대학교 산업기술연구소 학술연구조성비 일반연구과제로 지원 받아 수행하였음

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 Componets Into MCMs Using Advanced Low-Temperature Cofired Ceramics," *International Journal of Microcircuit and Electronic Packaging*, Vol. 16, 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] R.R. Tummula, "Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[5] pp.895-908, 1991.
- [6] R.R. Tummula, "Glass Composition of Glass-Metal Packages," U.S. Patent No. 3640738, 1971.
- [7] 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.
- [8] Y. Shimada et al, "Low Firing Temperature Multilayer Glass-Ceramic Substrate," *IEEE Trans. CHMT* [6]382, 1983.
- [9] P.W. McMillan 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.
- [10] S. Nishigati and J. Fukuta "Low-Temperature, Cofiable, Multilayered Ceramics Bearing Pure-Ag Conductors and Their Sintering Behaviour
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] R.D. Shannon, "Dielectric Polarizabilities of Ions in Oxides and Fluorides," *J. Appl. Phys.* 73[1], pp.348-366, 1993.