

## RF 모듈용 LTCC 소재 개발

김용철 · 이경호

순천향대학교 공과대학 신소재화학공학부

### Development of LTCC Materials for RF Module

Yong-Chul Kim and Kyoung-Ho Lee

Division of materials and Chemical Eng., College of Engineering  
Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea

**초 록:** 본 연구에서는  $ZnWO_4$ -LiF계를 이용하여 RF 모듈 구현을 위한 새로운 조성의 LTCC 소재를 개발하고자 하였다. 순수  $ZnWO_4$ 의 경우 98% 이상의 상대밀도를 얻기 위해서는  $1050^\circ C$ 이상의 소결온도가 필요하였고 소결체의 고주파유전특성은 유전율( $\epsilon_r$ ) 15.5, 품질계수(Qxf) 74000 GHz, 공진주파수 온도계수( $\tau_f$ )  $-70$  ppm/ $^\circ C$ 이었다.  $ZnWO_4$ 에 LiF의 첨가는 상호 반응에 의해  $810^\circ C$ 부근에서 액상을 형성하였고 따라서 0.5에서 1.5 wt%의 LiF의 첨가로  $ZnWO_4$ 를  $820^\circ C$ 에서 치밀화를 얻을 수 있었다. 주어진 LiF의 첨가범위에서 소결 수축률은 LiF 량의 증가와 함께 증가하였다. LiF의 첨가는 LiF 자체의 낮은 유전율에 의해 유전율을 15.5에서 14.2~15의 범위로 감소시켰으며 품질계수(Qxf)도 LiF와  $ZnWO_4$ 의 반응 및 미세구조의 불균일화로 LiF의 첨가량의 증가와 함께 낮아지는 경향을 보였다.

**Abstract:** In this study, new LTCC materials of  $ZnWO_4$ -LiF system were developed for the application to RF Module fabrication. Pure  $ZnWO_4$  must be sintered above  $1050^\circ C$  in order to obtain up to 98% of full density. The measured dielectric constant ( $\epsilon_r$ ), quality factor (Qxf), and temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ) were 15.5, 74000 GHz, and  $-70$  ppm/ $^\circ C$ , respectively. LiF addition resulted in a liquid phase formation at  $810^\circ C$  due to interaction between  $ZnWO_4$  and LiF. Therefore,  $ZnWO_4$  with 0.5~1.5 wt% LiF could be densified at  $850^\circ C$ . In the given LiF addition range, the sintering shrinkage increased with increasing LiF content. Addition of LiF slightly lowered the dielectric constant from 15.5 to 14.2~15 due to lower dielectric constant of LiF. Qxf value decreased with increasing LiF content. This can be explained in terms of the interaction between LiF and  $ZnWO_4$ , and inhomogeneity of grain structure.

**Keywords:** LTCC, Microwave dielectric properties,  $ZnWO_4$ , LiF

### 1. 서 론

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 능동소자의 탑재가 구현된 FEM과 같은 “다중 칩 모듈(Multi-Chip Module: MCM)”을 거쳐, 여러 개의 회로 단이 하나로 통합된 형태의 “복합기능 세라믹모듈(Multi-func-

tional Ceramic Module: MFCM)”로 발전해 나갈 것으로 보인다.

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 점하기 위하여 저온소결 세라믹소재 개발에 대한 연구가 지금까지 매우 활발히 진행되어왔는데 대부분의 연구가 유리 또는 결정화 유리계에 국한되고 있다<sup>1-6)</sup>. 이러한 소재는 유리분말제조를 위해 매우 높은 온도에서 용융시키고 분쇄해야 하는 공정을 거쳐야 한다. 만일 낮은 온도에서 소결이 가능하며 다양한 유전율에서 우수한 품질계수를 갖는 결정질 세라믹소재의 LTCC가 개발되면 유리 및 결정화 유리질 소재에 비해 불필요한 공정단계를 없앨 수 있고 따라서 원가절감을 기대할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 인식하고 유리 및 결정화 유리계를 탈피하여 결정질  $ZnWO_4$ 를 기본조성으로 하고 여기에 액상소결조제로 LiF를 첨가하여 치밀화 온도변화와 그때의 고주파 유전특성을 측정하여  $ZnWO_4$ 의 RF 모듈용 LTCC 기판소재의 응용가능성을 알아보았다.

## 2. 실험방법

$ZnWO_4$  합성을 위해 고순도화학사(Kojundo chemical lab Co.)의 순도 99.9%의  $ZnO$  및  $WO_3$ 를 사용하였고  $ZnWO_4$ 의 소결온도 및 유전특성 조절의 목적으로 역시 고순도화학사(Kojundo chemical lab Co.)의 순도 99%LiF를 사용하였다.

$ZnO$  및  $WO_3$ 를 1:1 mol비로 정확히 칭량하고 용매로써 ethanol, milling media로서 zirconia ball을 사용하여 20시간 습식 혼합 및 건조 후  $800^\circ C$ 에서 3시간 하소하여  $ZnWO_4$ 를 합성하였다.

$ZnWO_4$  분말을 PVA 결합제와 함께 과립화시킨 후 직경 15 mm의 원주형 금속몰드를 사용하여 55 MPa의 압력으로 성형한 후  $5^\circ C/min$ 의 승온 속도로  $600^\circ C$ 에서 약 30분간 유지하여 시편내부에 존재하는 binder를 제거하고  $950^\circ C \sim 1100^\circ C$ 의 온도 범위에서 3시간 소결하였다. LiF 첨가에 따른  $ZnWO_4$ 의 소결 및 고주파 유전특성 변화를 알아

보기 위해 0.5~1.5 wt%의 LiF를  $ZnWO_4$ 에 첨가한 후 동일한 조건으로 성형한 후 DTA 실험을 통해 얻어진 결과를 바탕으로  $820^\circ C$ 에서 10~60분간 소결하였다.

소결밀도는 소결이 완료된 시편을 아르키메데스법으로 측정하고, 이론밀도와 비교하여 상대밀도를 계산하였다. 소결된 각 조성의 시편들에 대해 평행도판법(parallel plate method)<sup>7-8)</sup>을 이용하여 유전상수 및 품질계수를 측정하였다. 본 논문에서는 품질계수값을 무부하 Q값에 공진주파수(fo)를 곱한 값( $Q \times f_o$ )로 나타내었다.

유전특성의 측정이 끝난 시편을 1200번 연마까지 연마하고 6  $\mu m$ , 3  $\mu m$ , 1  $\mu m$  diamond paste을 사용하여 연마한 후 연마면을 소결온도보다 약  $50^\circ C \sim 60^\circ C$  이하의 온도에서 10~15분간 열부식(thermal etching)시킨 면과 파단면을 SEM으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 $ZnWO_4$ 소결밀도 및 유전특성 변화

FEM 구현을 위한 LTCC용 재료로서의 사용을 위해서는 저온에서 소결이 가능하며 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<sup>9)</sup>을 이용하여 다양한 결정상들의 유전율을 예측하였고 상대도를 이용 그들의 용융온도를 검토한 결과  $ZnWO_4$ 가 유전율이 15정도로 모듈크기 소형화에 적당하다는 판단에서 기본 결정상으로 선택하였다.

Fig. 1에  $800^\circ C$ 에서 합성된  $ZnWO_4$ 의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 결과 그림에서 보였듯이  $600^\circ C$ 에서 하소된 경우 미반응된  $WO_3$  및  $ZnO$ 가 검출되었으나  $800^\circ C$ 에서 3시간 하소한 경우 잔류  $ZnO$  및  $WO_3$ 가 없는 순수한  $ZnWO_4$  분말을 합성할 수 있었다. 합성된  $ZnWO_4$  분말의 milling후 입자크기는  $1.8 \pm 0.9 \mu m$ 이었다.

$ZnWO_4$ 의 상대밀도 98% 이상의 치밀화를 얻기 위한 소결온도와 그때의 유전특성을 알아보기 위해  $800^\circ C$ 에서 합성한 분말을  $950^\circ C$ 에서  $1100^\circ C$ 의 온도범위에서 3시간 소결 후 밀도 변화 및 고주파

유전특성 변화를 측정하였고 그 결과를 Table 1에 정리하였다.

표에 나타난 것과 같이 1050°C의 소결온도에서 상대밀도 98%의 치밀화를 얻을 수 있었고 이때의 유전율( $\epsilon_r$ ), 품질계수( $Q \times f_0$ ) 및 공진주파수 온도계수( $\tau_f$ )는 각각 15.5, 74380.7 GHz 및  $-70 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이었다.

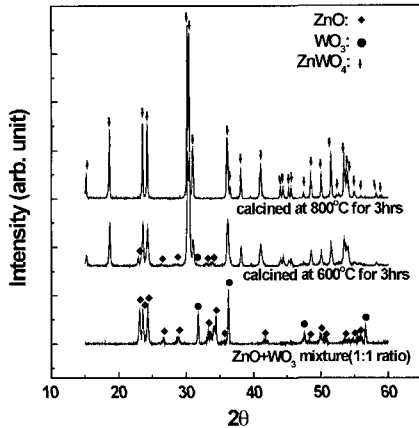


Fig. 1. XRD patterns of ZnO+WO<sub>3</sub> mixture and synthesized ZnWO<sub>4</sub> powder calcined at 600°C and 800°C for 3 hrs.

Table 1. Density and dielectric properties change of ZnWO<sub>4</sub> as a function of sintering temperature

Sintering Temp. (°C)	Relative Density (%)	Dielectric Constant	Quality Factor (GHz)
950	85.27±1.1	10.3±0.2	8811±1125
1000	94.39±1.03	12.5±0.15	12178±6755
1050	98.2±0.8	15.5±0.1	74380±2315*
1100	97.3±0.91	15.5±0.12	75123±1705*

\*다른 형태의 미세구조를 모이는 시편들의 평균값

3.2 LiF 첨가에 따른 소결 및 유전특성 변화

순수 ZnWO<sub>4</sub>의 경우 유전율은 계산된 값과 유사한 15.5의 값을 보였고 품질계수가 우수하였다. 그러나 소결온도가 1050°C 이상으로 고주파에서 전기적 특성이 우수한 Ag와의 동시소성이 불가능한 문제가 있다.

Fig. 2는 순수 LiF 및 ZnWO<sub>4</sub>에 LiF를 1.5 wt% 첨가한 분말에 대한 DTA 측정 결과이다. 결과에서 알 수 있듯이 순수 LiF의 경우 845°C에서 용융에 의한 흡열 peak가 나타난 반면 ZnWO<sub>4</sub>에 LiF를 첨가한 경우에는 810°C에서 흡열 peak가 나타났다. 이는 LiF의 용융온도가 845°C임을 감안할 때 LiF와 ZnWO<sub>4</sub>의 반응에 따른 공정반응 액상의 형성이 이루어졌을 것이라 생각되며 따라서 810°C 이상에서 충분히 액상형성에 따른 치밀화가 이루어질 것으로 판단하였다.

Fig. 3에 ZnWO<sub>4</sub> 분말에 LiF를 0.5, 1.0, 1.5 wt% 씩 첨가하여 820°C에서 10~60분간 소결 후 측정된 소결특성 및 유전특성을 나타내었다. 먼저 수축률을 보면 소결시간 및 LiF의 첨가량의 증가에

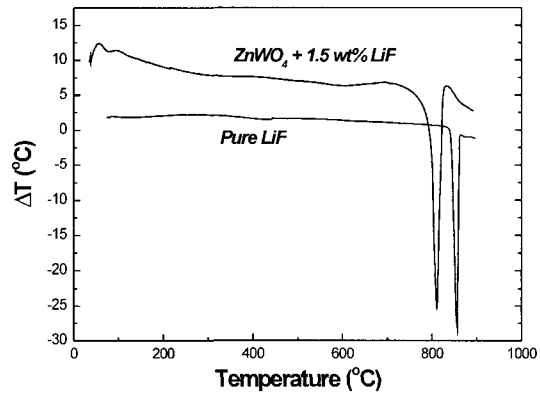


Fig. 2. DTA result of pure LiF and LiF+ZnWO<sub>4</sub> mixture.

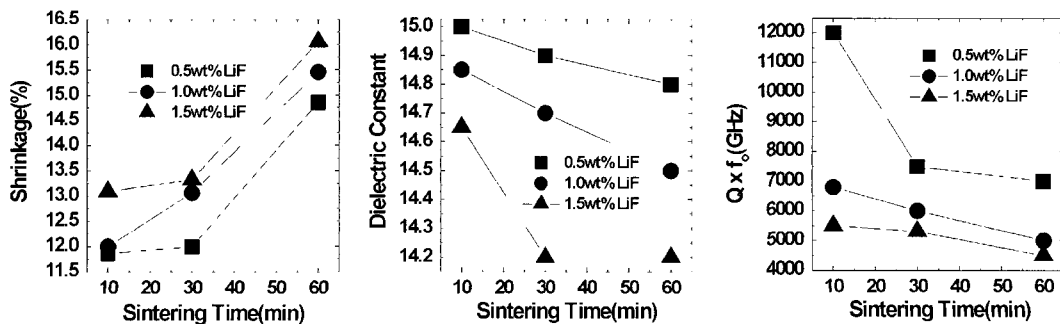


Fig. 3. Effects of LiF additions on sintering and dielectric properties of ZnWO<sub>4</sub>.

따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 유전율은 유전율이 9.03인 LiF 첨가량의 증가에 따라 미소하게 감소하는 경향을 보였다. Qxfo 값의 경우 LiF 첨가량의 증가 및 소결시간의 증가에 따른 치밀화의 증가에도 불구하고 감소하는 경향을 보였는데 이는 다음의 결과에서 알 수 있다. Fig. 4에 액상입계 주위의 line mapping 분석결과를 보였다. Qxfo 값의 변화에 대한 이유는 다음과 같다고 생각된다. 첫째 Fig. 4에 보인 것과 같이 액상입계 주변의 mapping결과를 보면 O 및 W 이온이 액상에서 검출됨을 알 수 있고 Fig. 2의 DTA 결과에서도 액상의 형성이 순수 LiF의 용융온도보다 다소 낮은 온도에서 이루어지는 것으로 미루어 LiF와 ZnWO<sub>4</sub> 간에 반응이 있음을 알 수 있다. 따라서 이러한 반응은 LiF의 량 및 반응시간(소결시간)의 증가에 따라 증가될 것이므로 이러한 반응의 증가가 Qxfo 값을 감소시키는 하나의 이유로 판단된다.

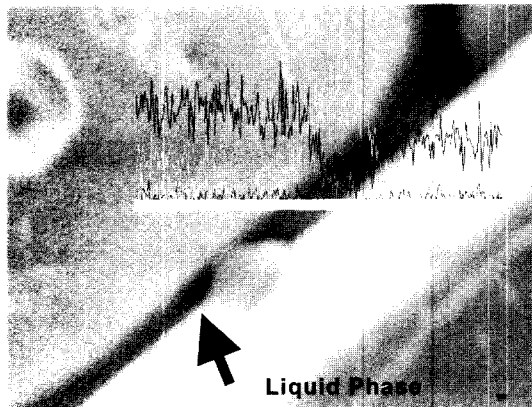


Fig. 4. EDS line analysis across the interface between the liquid phase and ZnWO<sub>4</sub> grain.

다른 원인은 미세조직의 변화에 기인한다고 판단된다. Fig. 5에 LiF가 0.5 및 1.5 wt% 첨가된 시편의 미세조직 사진을 보였다. Fig. 5에 보인 것처럼 LiF 첨가량이 증가할수록 결정립의 모양이 등축형태에서 elongated된 형태로 바뀌면서 비정상적인 입자성장이 일어남을 알 수 있다. 이러한 미세조직의 불균일화가 Qxfo 값을 감소시키는 다른 원인으로 생각된다. 이러한 현상은 사실 순수 ZnWO<sub>4</sub>에서도 발견되었다. 표 1의 결과에서 1050~1100°C에서 소결된 순수 ZnWO<sub>4</sub>의 Qxfo 값은 여러 시편들에 대한 평균값이고 각 시편의 경우 Qxfo 값은 크게 50,000대와 100,000 이상의 값으로 구분된다. 이렇게 Qxfo 값에 차이를 보이는 시편들의 전형적인 미세조직을 Fig. 6에 나타내었다. Qxfo 값이 100,000만 이상인 경우의 미세조직은 결정립이 매우 균일한 반면 Qxfo 값이 50,000대인 시편의 그것은 매우 불규칙하며 비정상적인 입자성장이 일어난 경우이었다. 미세조직의 균일화에

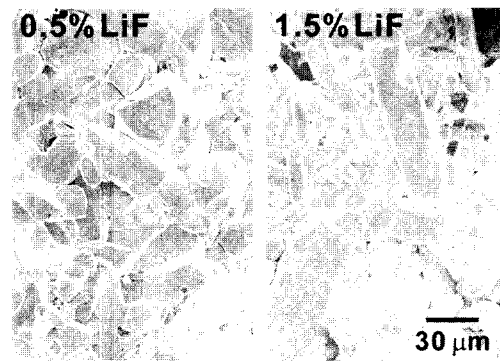


Fig. 5. Microstructure of ZnWO<sub>4</sub> with LiF addition(Fracture Surface).

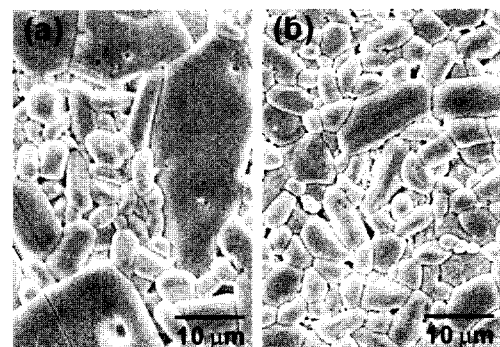


Fig. 6. ZnWO<sub>4</sub> showing different morphology; (a) Qxfo~50,000, (b)Qxfo~100,000.

따른  $Q \times f_0$  값의 증가현상은 이미 다른 조성에서도 보고된 바 있다<sup>10-11)</sup>.

ZnWO<sub>4</sub>에 LiF의 첨가는 열팽창계수값을 12.59 ppm/°C에서 12.89~13.4 ppm/°C로 변화시켰다.

#### 4. 결 론

RF 모듈구현을 위한 LTCC 기판소재 개발을 위해 ZnWO<sub>4</sub>에 LiF를 첨가하여 소결온도 변화 및 그때의 고주파 유전특성을 알아보았다.

ZnWO<sub>4</sub>에 액상형성제로 첨가된 LiF는 ZnWO<sub>4</sub>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  $Q \times f_0$  값이 감소되었는데 이는 액상량의 증가, 액상과 ZnWO<sub>4</sub>간의 반응 및 그에 따른 미세조직의 불균일화가 그 원인이라 판단된다.

LiF의 첨가량이 0.5~1.5 wt% 첨가된 경우 소결 온도를 1050°C에서 820°C로 낮출 수 있었으며 이때의 고주파 유전특성은 유전율 약 14.2~15,  $Q \times f_0$  값 4500~12000 GHz의 값을 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2001년도 순천향대학교 학술연구조성비 일반연구과제로 지원을 받아 수행되었음.

#### 참고문헌

1. R.R. Tummula, "Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s", J. Am. Ceram. Soc., 74(5), 895-908 (1991).
2. J.S. Yun, I.G. Lee, C.S. Yoo, W.S. Lee, and N.K. Kang, "A Study on the Co-firing Compatibility with

Ag-thick film and Dielectric Characteristics of Low Temperature Sinterable SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO system (RO:BaO-CaO-SrO) Glass/Ceramic Dielectric Material with the Addition of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Microelectronics & packaging Soc., 6(3), 37-43 (1999).

3. D.M. Matrox *et al.*, "Low Dielectric Constant, Alumina compatible, Co-Fired Multilayer Substrate", Ceram. Eng. Sci. Proc., 9(11-12), 1567-1578 (1988).
4. J.H. Choi, D.H. Park, and W.H. Kang, "The Fabrication of Low Temperature Firing Substrate of Li<sub>2</sub>O-MgO-MgF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system", J. Microelectronics & packaging Soc., 6(4), 35-39 (1999).
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), 286-292 (1985).
6. S. Nishigati and J. Fukuta "Low-Temperature, Cofirable, Multilayered Ceramics Bearing Pure-Ag Conductors and Their Sintering Behaviour" pp. 199-216 in Ceramic substrates and packages for Electronic Applications, M. F. Yan, K. Niwa, H. M. O'Bryan, and W. S. Young, Eds., American Ceramic Society (1987).
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, 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(8), 476-485 (1970).
9. R.D. Shannon, "Dielectric Polarizabilities of Ions in Oxides and Fluorides", J. Appl. Phys. 73(1), 348-366 (1993).
10. 한진우, 김동영, 전동석, 이상석, "Li를 첨가한 MgTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>계 세라믹 유전체의 마이크로파 유전 특성," 전기전자재료학회지, 14(3), 190-196 (2001).
11. 황태광, 최의선, 임인호, 이영희, "(1-x)Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xBa(Co<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(x=0.25~0.5) 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성", 전기전자재료학회지, 14(3), 197-201 (2001).