

Fluoride 첨가에 따른 CaWO_4 의 소결 및 고주파 유전특성

Effects of Fluoride Additions on Sintering and Microwave Dielectric Properties of CaWO_4

이경호*, 김용철*, 방재철*

(Kyoung-Ho Lee, Yong-Chul Kim, Jae-Cheol Bang)

Abstract

In this study, development of a new LTCC material using a 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. For LTCC application, 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, CaWO_4 was turned out the suitable LTCC material. CaWO_4 can be sintered up to 98% of full density at 1200°C for 3 hours. It's measured dielectric constant, quality factor, and temperature coefficient of resonant frequency were 10.15, 62880GHz, and -27.8ppm/°C, respectively.

In order to modify the dielectric properties and densification temperature, 0.5~1.5 wt% LiF were added to CaWO_4 . LiF addition reduced the sintering temperature/time down to 800°C/10~30min due to the reactive liquid phase sintering. Dielectric constant lowered from 10.15 to 9.38 and $Q \times f_0$ increased up to 92000GHz with increasing LiF content.

Key Words : LTCC, CaWO_4 , LiF, Liquid phase sintering, Microwave dielectric properties

1. 서 론¹⁾

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 점하기 위하여 저온소결 세라믹소재

개발에 대한 연구가 지금까지 매우 활발히 진행되어왔는데 대부분의 연구가 유리 또는 결정화 유리계에 국한되고 있다.[5-10] 유리 및 결정화 유리계 LTCC의 경우 낮은 유전율을 얻을 수 있는 장점이 있지만 비교적 품질계수가 낮고 또한 유리분말제조를 위해 매우 높은 온도에서 용융시키고 분쇄해야하는 공정을 거쳐야 한다. 만일 낮은 온도에서 소결이 가능하며 낮은 유전율 및 우수한 품질계수를 갖는 결정질 세라믹소재가 개발되면 유리 및 결정화 유리계 소재에 비해 불필요한 공정 단계를 없앨 수 있고 따라서 원가절감을 기대할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 인식하고 유리 및 결정화 유리계를 탈피하여 결정질 CaWO_4 를 기본조성으로 하고 여기에 액상소결조제로 LiF를 첨가하여 치밀화 온도변화와 그때의 고주파 유전특성을 측정하여 CaWO_4 의 고주파 LTCC 기판으로

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

의 응용가능성을 알아보았다.

2. 실험

CaWO₄ 합성을 위해 고순도화학의 순도 99.9%의 CaCO₃ 및 WO₃를 사용하였고 CaWO₄의 소결온도 및 유전특성 조절의 목적으로 역시 고순도화학의 순도 99% LiF를 사용하였다.

CaCO₃ 및 WO₃를 1:1 mol비로 정확히 칭량하고 용매로써 ethanol, milling media로서 zirconia ball을 사용하여 20시간 습식 혼합하였다. CaWO₄의 합성온도 및 시간은 각각 900℃, 3시간이었고 소결은 1200℃에서 3시간으로 행하였다.

LiF 첨가에 따른 CaWO₄ 소결온도 및 유전특성 변화를 알아보기 위해 LiF를 0.5~1.5wt% 첨가시키고 직경 15mm의 원주형 금속 몰드를 사용하여 55 MPa의 압력으로 성형하였다. 성형한 시편들은 5℃/min의 승온 속도로 600℃까지 승온한 후 약 30분간 유지하여 시편내부에 존재하는 binder를 제거하고 800℃에서 소결시간을 변화시키면서 소결하였다.

소결밀도는 소결이 완료된 시편을 아르키메데스 법으로 측정하고, 이론밀도와 비교하여 상대밀도를 계산하였다. 소결된 각 조성의 시편들에 대해 평행도판법(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 열부식(thermal etching)시키고 SEM으로 시편의 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 순수 CaWO₄의 소결 및 고주파 유전특성

LTCC용 재료로의 사용을 위해서는 고주파에서 전기적 특성이 우수한 Ag 전극과의 동시소성이 가능해야하며 빠른 신호처리를 위해 낮은 유전을 및 회로의 안정성을 위해 높은 품질계수가 요구된다. 우선 유전율이 낮은 결정질 소재를 찾기 위해 Clausius-Mosotti 식[13]을 이용하여 다양한 결정상들의 유전율을 검토한 결과 CaWO₄를 기본 결정상으로 선택하였다.

CaWO₄의 치밀화를 위한 소결조건과 그 때의 유전특성을 알아보기 위해 900℃에서 합성한 분말을 1000℃에서 1200℃의 온도범위에서 3시간 소결

후 밀도 변화 및 고주파 유전특성 변화를 측정하였고 미세조직을 SEM으로 관찰하였다.

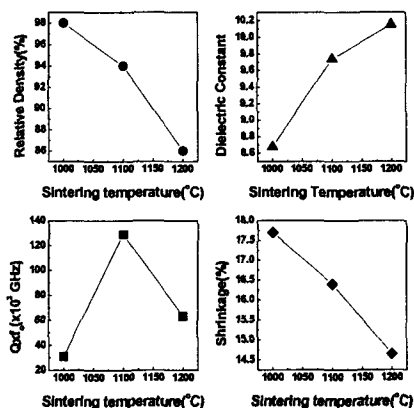


그림 1. 소결온도에 따른 CaWO₄ 소결체의 밀도 변화 및 유전특성 변화.

Fig. 1. Density and dielectric properties change of CaWO₄ as a function of calcination temperature.

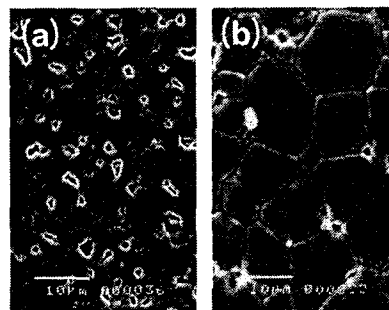


그림 2. 소결온도에 따른 미세조직 변화.

Fig. 2. Microstructure change as a function of sintering temperature; (a)1100℃ and (b)1200℃.

그림 1에 보인 것과 같이 소결온도가 증가할수록 치밀화가 진행되어 치밀화가 진행되어 1200℃에서 소결된 시편의 경우 Clausius-Mosotti 식으로 예측한 유전율과 같은 유전율값을 보였다. 그러나 Q×fo의 경우 상대밀도 94%의 치밀화를 보이는 시편이 가장 우수한 값을 보였다. 그림 2에 소결된 시편의 미세구조를 보였다. 1200℃에서 소결된

시편의 경우는 치밀화가 이루어 졌지만 입자성장도 일어나 결정립 크기가 매우 큼을 알 수 있다. CaWO_4 의 경우 소결이 어느 정도 진행되면 품질계수는 기공보다는 미세조직에 더 크게 영향을 받는 것으로 보여진다.[14-15] 98%의 치밀화를 보이는 CaWO_4 의 유전특성은 유전율 10.15, 품질계수 62880GHz, 공진주파수 온도계수 $-27.8\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이었다.

3.2 LiF 첨가에 따른 소결 및 유전특성 변화

순수 CaWO_4 의 경우 품질계수는 우수하나 소결온도가 1100°C 이상으로 고주파에서 전기적 특성이 우수한 Ag와의 동시소성이 불가능하다. 따라서 CaWO_4 의 LTCC 소재로의 응용을 위해서는 유전율 및 소결온도를 낮출 필요가 있고 이는 CaWO_4 에 유전율이 낮은 액상소결조제를 첨가하여 낮은 온도에서 액상소결을 유도함으로써 가능하다.

CaWO_4 분말에 LiF를 0.5, 1.0, 1.5 wt%씩 첨가하여 800°C 에서 다양한 시간으로 소결 후 유전특성 및 소결특성을 측정하였다. LiF의 첨가범위에서 소결시간에 따른 수축률은 평균 16.5%로 LiF 첨가량의 증가에 따라 약간 증가하는 경향을 보였다. 순수한 CaWO_4 의 경우 상대밀도 94%일때의 수축률이 16.4%인 것과 비교시 LiF의 첨가 후 800°C 에서의 소결은 94%이상의 치밀화를 보이는 것으로 생각된다.

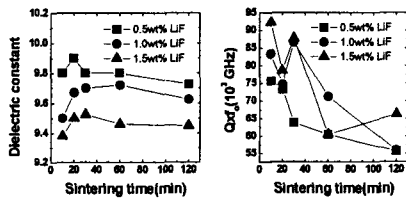


그림 3. LiF 첨가에 따른 CaWO_4 의 유전특성.
Fig. 3. Dielectric properties change of CaWO_4 with LiF additions.

그림 3은 LiF 첨가량 및 소결시간에 따른 마이크로파 유전특성을 측정된 결과이다. LiF의 함량이 일정한 경우 소결시간 증가에 따라 유전율의 변화는 거의 없는 것으로 보여 치밀화는 800°C 에서 10분간 유지한 상태에서 충분히 치밀화가 일어난 것으로 생각되며 시간증가에 따른 치밀화 증가는 거의 없는 것으로 보여진다. CaWO_4 의 유전율

(10.15)에 비해 낮은 유전율(9.03)을 갖는 LiF의 첨가량의 증가는 유전율의 미소한 감소를 가져왔다. 품질계수(Qxf₀)의 경우 주어진 LiF 첨가량에 있어 소결시간의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였으며 동일한 소결시간에서는 LiF 첨가량의 증가에 따라 증가하는 경향을 보였다.

미세조직 관찰결과 전형적인 액상소결이 진행되었음을 확인할 수 있었고 계면에서의 EDS를 통한 원소분석결과 F와 Ca 이온이 계면을 통한 상호 확산이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 그림 4에 액상소결이 일어나는 증거사진 및 EDS 분석 결과를 보였다.

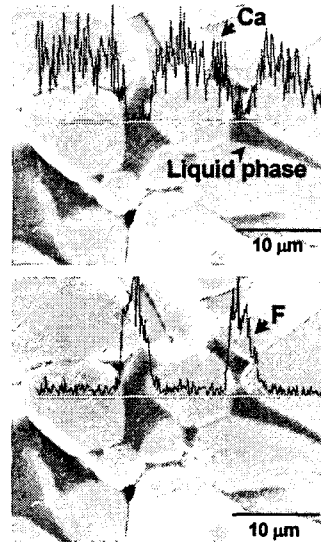


그림 4. LiF 첨가된 CaWO_4 의 미세조직 및 EDS 분석.

Fig. 4. Microstructure and EDS line mapping analysis of LiF added CaWO_4 .

본 실험에서 소결온도는 800°C 로 LiF의 용융온도(845°C)보다 약 50°C 낮은 온도에서 액상형성이 이루어 졌다는 것을 그림 4를 통하여 알 수 있고 이는 역시 그림 4에 보인 바와 같이 LiF와 CaWO_4 의 반응에 의해 순수 LiF의 용융온도 보다 낮은 온도에서 액상이 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 액상과 CaWO_4 와의 반응은 소결시간의 증가와 함께 증가할 것으로 예상되어지며 이에 따라 그림 3에 보인 결과와 같이 소결시간의 증가에 따라 Q x fo 값의 감소를 보이는 것으로 생각된다.

4. 결 론

LiF의 첨가는 반응액상소결에 의해 CaWO_4 의 소결온도를 1200°C 에서 800°C 로 낮출 수 있어 고 주파에서 손실이 적은 Ag전극과의 동시소결이 가능하고 소결시간도 10~30분으로 감소시켜 Ag전극과의 동시소결시 Ag와의 반응에 따른 손실을 줄일 수 있다고 판단된다. 상대적으로 낮은 유전율을 갖는 LiF의 첨가는 CaWO_4 유전율의 미소한 감소를 가져왔다.

1.5wt%의 LiF 첨가로 800°C 에서 10~30min 소결시 유전율 9.3~9.5, 품질계수($Q \times f_0$) 87800~92232GHz의 값을 보였고 이러한 소결 및 유전특성은 현재 같은 유전율을 갖는 알루미늄 기판을 대체할 수 있으리라 기대된다.

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. 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.
- 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.
- 14] 한진우, 김동영, 전동석, 이상석, "Li을 첨가한 MgTiO_3 - CaTiO_3 계 세라믹 유전체의 마이크로파 유전특성," 전기전자재료학회지, 14(3), pp.190-196, 2001.
- 15] 황태광, 최의선, 임인호, 이영희, "(1-x)Ba($\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}$) O_3 -xBa($\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 (x=0.25~0.5) 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성," 전기전자재료학회지, 14(3), pp.197-201, 2001.