

저온 소결용 $x\text{ZnWO}_4-(1-x)\text{TiO}_2$ 세라믹스의 소결 및 마이크로파 유전 특성

Sinterability and Microwave Dielectric Properties of $x\text{ZnWO}_4-(1-x)\text{TiO}_2$ Ceramics Sintered at Low Temperature

윤상옥^{1,a}, 김관수¹, 심상흥², 박종국²

(Sang-Ok Yoon^{1,a}, Kwan-Soo Kim¹, Sang-Heung Shim², and Jong-Guk Park²)

Abstract

Sinterability and microwave dielectric properties of $x\text{ZnWO}_4-(1-x)\text{TiO}_2$ ceramic systems with zinc-borosilicate glass and TiO_2 contents for LTCC(Low Temperature Co-fired Ceramics) were investigated. The addition of 3~10 wt% ZBS glass ensured the sinterability below 900 °C. In general, increasing ZBS glass content seemed to enhance the sinterability, but the quality factor($Q \times f_0$) significantly decreased due to the formation of an excessive liquid and second phases. As for the addition of TiO_2 , the dielectric constant(ϵ_r) and temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) showed to increase, while the quality factor($Q \times f_0$) did not show an apparent change. The composition of $0.7x\text{ZnWO}_4-0.3\text{TiO}_2$ ceramics sintered at 900 °C with 5 wt% ZBS glass demonstrated 21.6 in dielectric constant(ϵ_r), 14,800 in quality factor($Q \times f_0$), and +5 ppm/°C in temperature coefficient of resonant frequency(τ_f).

Key Words : LTCC, ZnWO_4 , TiO_2 , Zinc-borosilicate, Dielectric constant

1. 서론

이동통신 및 위성방송 등 마이크로파를 이용하는 통신시스템의 보급이 활발하게 진행됨에 따라 마이크로파 대역에서 동작하는 부품의 산업적 중요성이 부각되고 있다. 그러나 디바이스가 점차로 소형화 및 다기능화를 요구함에 따라 현재는 Multi Chip Module(MCM) 형태로 발전을 하게 되었다. 특히 통신용 기기의 수동소자는 소형화가 어려웠던 부품이었으나, 저온 소결이 가능한 green sheet에 도체 패턴을 인쇄한 후 적층기술을 이용하여 고주파 대역에서 사용 가능한 필터의 chip화를

실현 할 수 있게 되었다. 고주파에서 이용되는 chip 소자를 제조하기 위해서는 다층 소자의 내부 전극을 Ag나 Cu와 같이 높은 전기 전도도를 가지는 금속을 이용하는 것이 유리하지만 고주파 유전체 재료의 대부분은 높은 소결 온도(1200-1600 °C)를 갖기 때문에 1000 °C 근처의 용융점을 가지고 있는 Ag나 Cu를 전극으로 사용하는 것이 불가능하다. 따라서 기존의 재료에 유리 같은 소결조제를 첨가하거나, 화학적 반응을 이용, 아니면 출발 물질의 입자 크기를 작게 하여 Ag나 Cu와 동시소결이 가능하도록 하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2]. 일반적으로 재료적 접근방법에 따라 3종류의 저온 동시 소성용 세라믹스(LTCC : Low Temp. Co-fired Ceramics)가 있는데, 첫 번째는 높은 전기적 특성을 가지는 재료로서 고온에서(1100 °C 부근) 소성되던 것을 약간의 소결 첨가제를 넣어 저온 소결시키는 것이고, 두 번째는 유리로만 구성되 기계적, 전기적 특성을 고려한 결정

1. 강릉대학교 세라믹공학과
(강원도 강릉시 지변동 120)
2. 강원대학교 삼척캠퍼스 전기공학과
a. Corresponding Author : soyoon@kangnung.ac.kr
접수일자 : 2006. 7. 18
1차 심사 : 2006. 8. 14
심사완료 : 2006. 8. 18

화 유리의 형태이며, 세 번째는 일정 전기적 특성을 가지는 세라믹스에 역시 전기적 특성을 가지는 유리 분말을 과량 혼합하여 온도를 떨어뜨리는 glass/ceramic 형태이다[3-5].

본 연구는 $ZnWO_4$ 세라믹스에 zinc-borosilicate (ZBS) 결정화 유리를 첨가하여 저온 동시 소성용 마이크로파 유전체로의 응용 가능성에 대해 검토하였다. 또한 마이크로파 유전체의 특성에서 중요한 유전을 향상 및 온도계수 보정을 위해 $ZnWO_4$ 세라믹스에 TiO_2 세라믹스를 정량적으로 합성한 후, 모물질에 ZBS glass를 첨가하여 저온소결에 따른 소결 및 마이크로파 유전 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 실험방법

본 연구에서는 일반적인 고상법인 산화물 혼합법(mixed oxide method)을 이용하여 ZnO(일본고순도화학, 99.9%), WO_3 (일본고순도화학, 99.9%)를 사용하여 정량적으로 칭량한 후 24시간 동안 ball milling하여 혼합한 후, 800 °C 에서 2 시간 하소하여 $ZnWO_4$ 세라믹스를 합성하였다. 유리 분말은 결정화 특성을 갖고 있는 zinc-borosilicate 유리를 사용하였다. Glass 재료로 ZnO(삼보, 99.9%), B_2O_3 (일본고순도화학, 99.9%), SiO_2 (Junsei, 99%)를 사용하여 정량적으로 칭량한 후 폴리에틸렌 용기에서 건식 혼합을 실시하였다. 혼합된 분말을 알루미늄나 도가니에 넣어 각각 1300 °C 에서 1 시간 동안 유지, 용융시킨 후, 증류수에 급냉 시켜 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 디스크 밀을 통해서 1 차 분쇄한 후 다시 폴리에틸렌 용기에 넣고 알코올을 용매로 첨가하여 ZrO_2 ball을 사용하여 24 시간 ball milling으로 혼합 분쇄하였고, 이를 100 °C 로 오븐에서 24 시간 건조한 후 325 mesh 체로 체거름하여 glass frit을 제조하였다. 저온소결용 마이크로파 유전체를 제조하기 위해 $ZnWO_4$ 세라믹스에 glass frit 3~10 wt% 까지 정량적으로 첨가한 후, 24 시간 동안 ball milling으로 혼합한 후 건조하여 분말을 합성하였다. 성형은 직경이 15 mm 원통형 mould를 사용하여 직경과 높이의 비를 3 : 2 로 1000 kg/cm² 의 압력으로 pellet 형태로 성형하였으며, 소결은 각각 800-950 °C 에서 2 시간 동안 10 °C/min 승온 속도로 공기 중에서 소결한 후 로냉을 하였다.

2.2 소결 및 유전 특성 분석

분말 합성 및 온도에 따른 상변화의 분석은 X-선 회절분석기(MO3XHF, MAC Science, Japan)로 Cu-K α target을 사용하였으며, Ni-filter를 이용하여 10°~80° 범위를 4 deg/min 로 조사하였고, 미세구조는 분석은 FE-SEM(S-4200, Hitachi, Japan)을 이용하였다. Pellet 소성체의 마이크로파 유전특성은 시편을 두 개의 평행 도체판 사이에 유전체를 넣고 Hakki-Colemann법[6]을 사용하여 network analyzer(HP8720ES, Agilent, U.S.A)로 공진 주파수 f_0 , 공진 주파수 양쪽에서 3 dB 떨어진 지점에서 공진폭 Δf 와 공진주파수에서의 삼입손실을 측정하여 유전을 및 $Q \times f_0$ 를 계산하였다. 공진주파수의 온도계수는 invar cavity를 사용하여 공동 공진 기법으로 세라믹스 유전체를 넣은 cavity 공진기를 25 °C 에서의 공진주파수와 85 °C 까지 히터로 가열하였을 때의 공진주파수를 측정하여 온도 특성을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZBS glass가 첨가된 $ZnWO_4$ 세라믹스의 소결 및 유전 특성

그림 1은 800 °C 에서 2 시간 동안 하소한 후 합성된 $ZnWO_4$ 세라믹스에 ZBS glass를 3~10 wt% 로 정량적으로 합성한 후 800-950 °C 에서 2 시간동안 소결한 시편의 소결온도에 따른 선수축률 변화를 나타낸 것이다. 전체적으로 소결온도가 증가함에 따라 850 °C 까지 급격히 선수축률이 증가하였다가 900 °C 부터 일정한 선수축률 나타내었고, ZBS glass 함량이 증가함에 따라 선수축률이 증가하였다. 또한 ZBS glass 함량이 증가함에 따라 5 wt%를 첨가하였을 때부터 850 °C에서 치밀화가 일어나며, 이는 그림 3의 미세구조에서 역상소결에 의한 것임을 관찰할 수 있다.

그림 2는 800 °C 에서 하소한 $ZnWO_4$ 세라믹스와 이에 ZBS glass를 3~10 wt% 첨가하여 900 °C 에서 소결한 시편의 XRD 분석을 나타낸 것이다. 800 °C 에서 하소한 $ZnWO_4$ 세라믹스는 wolframite ($ZnWO_4$)상만 관찰되었고, 다른 2 차상이나 출발원료 peak는 발견되지 않았다. 이에 ZBS glass를 정량적으로 첨가한 결과 $ZnWO_4$ 세라믹스의 주상 외에 $Zn_3B_2O_6$, Zn_2SiO_4 의 2 차상이 형성되는 것을 관찰할 수 있었으며, glass의 함량이 증가함에 따라 2 차상도 증가하였다.

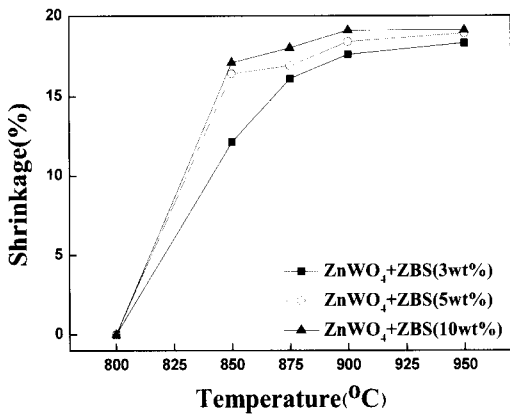


그림 1. ZnWO₄에 x wt% ZBS glass를 첨가한 세라믹스의 소결온도에 따른 수축 특성.

Fig. 1. Shrinkage properties of ZnWO₄ ceramics with x wt% ZBS glass as a function of sintering temperature.

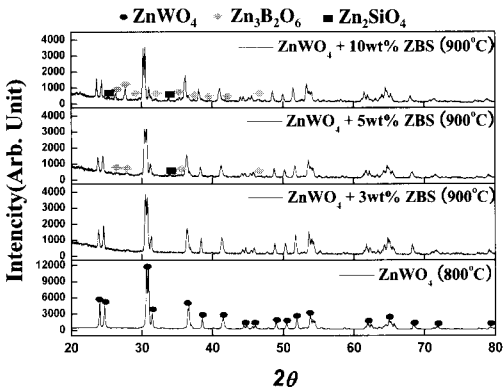


그림 2. ZBS glass 함량에 따라 900 °C에서 소결한 ZnWO₄ 세라믹스의 XRD.

Fig. 2. XRD patten of ZnWO₄ ceramics with x wt% ZBS glass sintered at 900 °C.

그림 3은 ZnWO₄ 세라믹스에 ZBS glass를 3~10 wt% 첨가하여 900 °C 에서 소결한 시편의 미세구조 분석을 나타낸 것이다. ZBS glass 함량이 증가함에 따라 소결온도가 증가함에 따라 결정립과 결정립 사이에 액상소결에 의한 기공채움으로 치밀화가 일어나는 것을 확인할 수 있다.

그림 4는 ZnWO₄ 세라믹스에 ZBS glass를 3~10 wt% 첨가하여 소결온도에 따른 유전율 변화를

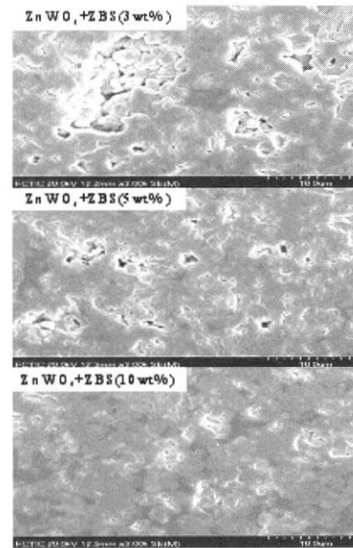


그림 3. ZnWO₄에 x wt% ZBS glass를 첨가하여 900 °C 에서 소결한 세라믹스의 미세구조.

Fig. 3. SEM micrographs of ZnWO₄ ceramics with x wt% ZBS glass sintered at 900 °C.

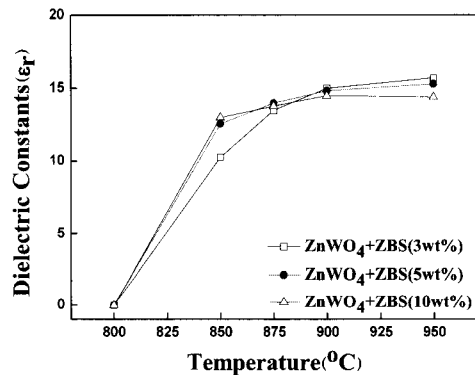


그림 4. ZnWO₄에 x wt% ZBS glass를 첨가한 세라믹스의 소결온도에 따른 유전 특성.

Fig. 4. Dielectric properties of ZnWO₄ ceramics with x wt% ZBS glass as a function of sintering temperature.

나타낸 것으로 그림 1에서 소결온도가 증가함에 따라 선수축률이 증가하다가 900 °C 에서 일정해지는 경향과 같은 유전율 특성을 나타내었다.

그림 5는 ZnWO₄ 세라믹스에 ZBS glass를 3~10 wt% 로 첨가하여 소결온도에 따른 품질계수

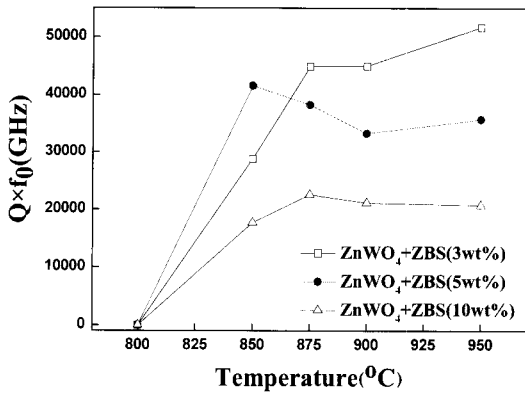


그림 5. ZnWO₄에 x wt% ZBS glass를 첨가한 세라믹스의 소결온도에 따른 품질계수.

Fig. 5. $Q \times f_0$ values of ZnWO₄ ceramics with x wt% ZBS glass as a function of sintering temperature.

변화를 나타낸 것이다. Glass 함량이 증가함에 따라 품질계수가 감소하는 특성을 나타내었다. 그림 2의 X-선 회절 분석 결과에서 알 수 있듯이 glass 함량이 증가함에 따라 ZnB₂O₆, Zn₂SiO₄의 2 차상이 증가하고, 계면에 다량의 액상 분포에 의해 결정립(grain boundary)의 결합 등에 의한 것으로 사료된다[7].

그림 6은 ZnWO₄ 세라믹스에 ZBS glass를 3~10 wt% 로 첨가하여 900 °C 에서 소결한 시편의 공진주파수 온도계수 변화를 나타낸 것이다. ZnWO₄ 세라믹스의 -65 ppm/°C 으로 큰 negative 값의 공진주파수 온도계수(τ_f)와 ZBS glass의 공진주파수 온도계수(τ_f) -10±1 ppm/°C 에 의한 대수 혼합법칙(logarithmic mixing rule)에 따라 ZBS glass 함량이 증가함에 따라 온도계수가 증가하는 것으로 사료된다[8-10].

ZnWO₄ 세라믹스를 1075 °C 에서 소결하였을 때의 $\epsilon_r=13.6$, $Q \times f_0=22,000$, $\tau_f=-65 \pm 2$ ppm/°C 의 유전특성을 나타내었는데[11], ZnWO₄ 세라믹스에 5 wt% ZBS glass를 첨가하여 900 °C 에서 소결한 결과, 오히려 $\epsilon_r=14.8$, $Q \times f_0=33,300$, $\tau_f=-48$ ppm/°C 의 높은 유전 특성을 나타내었다. 일반적으로 소결 조제와 glass를 첨가하여 저온 소결 시킬 경우 유전 특성의 저하를 나타내는데, 본 고에서는 ZnO가 rich인 결정화 유리의 특성으로 인해 유전 특성이 증가된 것으로 사료된다. 그러나 큰 negative 값의 공진주파수 온도계수(τ_f)로 인해 ZBS glass를 첨가

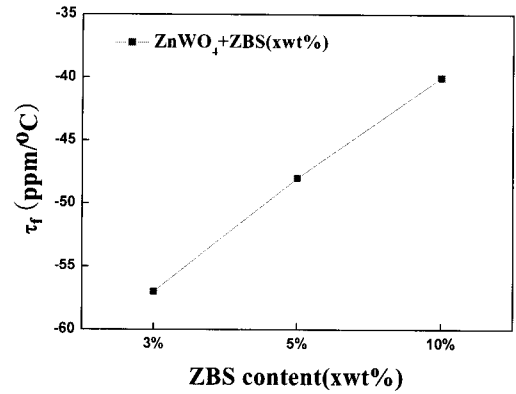


그림 6. ZnWO₄에 x wt% ZBS glass를 첨가하여 900 °C 에서 소결한 세라믹스의 공진주파수 온도 계수.

Fig. 6. TCF of ZnWO₄ ceramics with ZBS glass as a function of glass contents sintered at 900 °C.

한 ZnWO₄ 세라믹스를 단독으로 사용하기 힘들기 때문에 큰 positive 값의 공진주파수 온도계수(τ_f)를 갖는 유전 세라믹스와 정량적으로 합성할 경우 공진주파수 온도계수 보정을 통하여 LTCC 유전체로 응용이 가능할 것으로 사료된다.

3.2 ZBS glass가 첨가된 xZnWO₄-(1-x)TiO₂ 세라믹스의 소결 및 유전 특성

그림 7은 xZnWO₄-(1-x)TiO₂ 세라믹스에 ZBS glass를 5 wt% 첨가하여 소결한 시편의 TiO₂ 함량과 소결온도에 따른 선수축률 변화를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 선수축율은 증가하였고, 900 °C 부터는 일정한 선수축율 변화를 나타내었다. 또한 TiO₂ 함량에 따른 선수축율 변화는 없는 것으로 보아 ZnWO₄ 세라믹스의 저온소결에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 사료된다.

그림 8은 800 °C 에서 하소한 ZnWO₄ 세라믹스와 0.7ZnWO₄-0.3TiO₂ 세라믹스에 ZBS glass를 5 wt% 첨가하여 900 °C 에서 소결한 시편의 XRD 분석을 나타낸 것이다. 하소한 ZnWO₄ 세라믹스에 TiO₂ 세라믹스를 고용한 출발 원료의 XRD 분석결과 wolframite구조의 ZnWO₄와 rutile구조의 TiO₂가 완전고용이 되지 않음을 알 수 있으며[12], 또한 ZBS glass가 ZnO base 유리이기 때문에 고용되지 않은 TiO₂와 반응에 의해 ZnTiO₃ 2 차상을 형성시키는 것으로 사료된다. 이는 ZBS glass 함

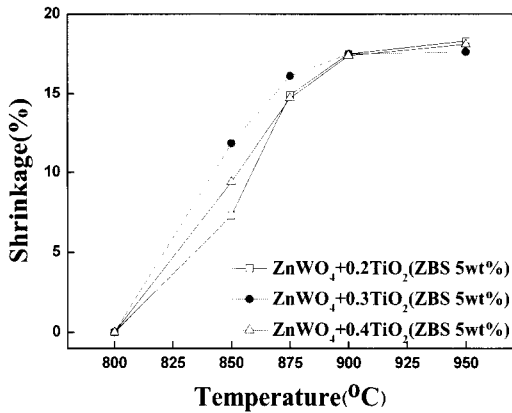


그림 7. $x\text{ZnWO}_4-(1-x)\text{TiO}_2$ 에 5 wt% ZBS glass 를 첨가한 세라믹스의 소결 온도에 따른 수축 특성.

Fig. 7. Shrinkage properties of $x\text{ZnWO}_4-(1-x)\text{TiO}_2$ ceramics with 5 wt% ZBS glass as a function of sintering temp.

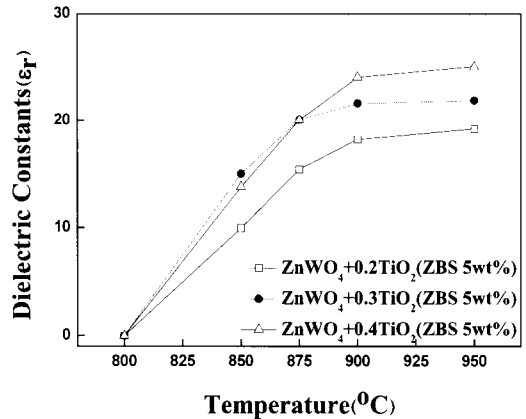


그림 9. $x\text{ZnWO}_4-(1-x)\text{TiO}_2$ 에 5 wt% ZBS glass 를 첨가한 세라믹스의 소결 온도에 따른 유전 특성.

Fig. 9. Dielectric properties of $x\text{ZnWO}_4-(1-x)\text{TiO}_2$ ceramics with 5 wt% ZBS glass as a function of sintering temp.

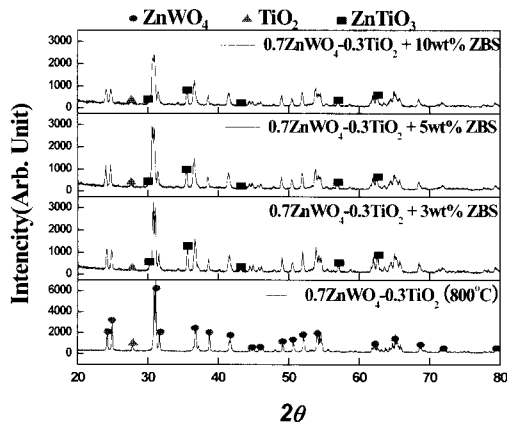


그림 8. $0.7\text{ZnWO}_4-0.3\text{TiO}_2$ 에 x wt% ZBS glass 를 첨가하여 900 °C 에서 소결한 세라믹스의 X-선 회절 패턴.

Fig. 8. XRD patten of $0.7\text{ZnWO}_4-0.3\text{TiO}_2$ ceramics with x wt% ZBS glass sintered at 900 °C.

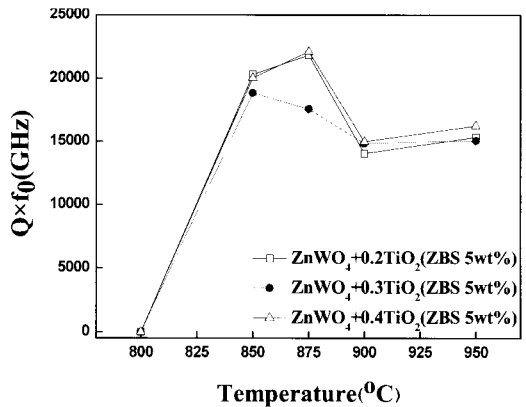


그림 10. $x\text{ZnWO}_4-(1-x)\text{TiO}_2$ 에 5 wt% ZBS glass 를 첨가한 세라믹스의 소결온도에 따른 품질계수.

Fig. 10. $Q \times f_0$ values of $x\text{ZnWO}_4-(1-x)\text{TiO}_2$ ceramics with 5 wt% ZBS glass as a function of sintering temp.

량이 증가함에 따라 TiO_2 peak intensity가 작아지고 ZnTiO_3 의 peak intensity가 커지는 것으로 확인할 수 있다.

그림 9는 $x\text{ZnWO}_4-(1-x)\text{TiO}_2$ 세라믹스에 ZBS glass를 5 wt% 첨가하여 소결한 시편의 TiO_2 함

량과 소결온도에 따른 유전을 변화를 나타낸 것이다. 이는 ZnWO_4 세라믹스의 유전율($\epsilon_r=13.6$)과 TiO_2 세라믹스가 갖는 유전율($\epsilon_r=104$)의 구성상의 체적비에 의존한 대수 혼합법칙의 결과로 사료된다.

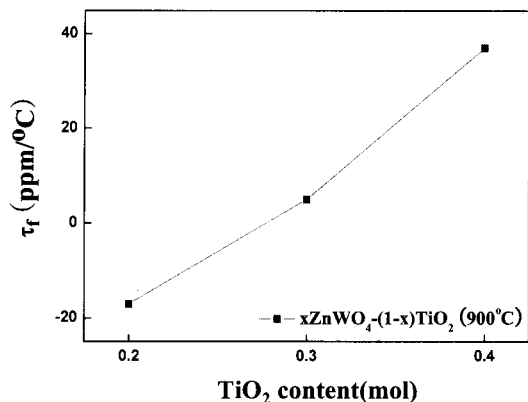


그림 11. $x\text{ZnWO}_4-(1-x)\text{TiO}_2$ 에 5 wt% ZBS glass를 첨가하여 900 °C에서 소결한 세라믹스의 공진주파수 온도계수.

Fig. 11. Temp. coefficient of resonant frequency of $x\text{ZnWO}_4-(1-x)\text{TiO}_2$ ceramics with 5 wt% ZBS glass sintered at 900 °C.

그림 10은 $x\text{ZnWO}_4-(1-x)\text{TiO}_2$ 세라믹스에 ZBS glass를 5 wt% 첨가하여 소결한 시편의 TiO_2 함량과 소결온도에 따른 품질계수 변화로 TiO_2 함량에 상관없이 15,000 정도의 품질계수 특성을 나타내는 것으로 보아 대수 혼합법칙을 따르지 않고, 2차상으로 형성된 ZnTiO_3 와 입계에 형성된 glass에 의한 유전손실로 사료된다.

그림 11은 $x\text{ZnWO}_4-(1-x)\text{TiO}_2$ 세라믹스에 ZBS glass를 5 wt% 첨가하여 900 °C에서 소결한 시편의 TiO_2 함량에 따른 공진주파수 온도계수 변화를 나타낸 것이다. ZBS glass를 5 wt% 첨가한 ZnWO_4 세라믹스가 -48 ppm/°C의 공진주파수 온도계수를 갖기 때문에 positive 값의 공진주파수 온도계수($\tau_f=+450$ ppm/°C)를 갖는 TiO_2 세라믹스를 첨가한 결과, TiO_2 세라믹스 함량에 따라 음(-)에서 양(+)으로 변화되었다.

본 실험의 결과에서 900 °C에서 5 wt% ZBS glass가 첨가된 $0.7\text{ZnWO}_4-0.3\text{TiO}_2$ 조성에서 $\epsilon_r=21.6$, $Q \times f_0=14,800$, $\tau_f=+5$ ppm/°C의 우수한 유전특성을 갖는 LTCC 소재를 제조할 수 있었다.

4. 결론

1. 800 °C에서 2 시간 동안 하소한 ZnWO_4 세라믹스에 ZBS glass를 3~10 wt%로 정량적으로 첨가하여 800~950 °C에서 2 시간동안 소결한

결과 glass 함량이 증가할수록 다량의 2차상이 형성되었고, 900 °C에서 완전소결이 가능하였다. 또한 ZnWO_4 세라믹스에 ZBS glass를 5 wt% 첨가하여 900 °C에서 소결한 조성에서 $\epsilon_r=14.8$, $Q \times f_0=33,300$, $\tau_f=-48$ ppm/°C의 우수한 유전특성 나타내었다.

2. 공진주파수 온도계수 특성을 개선하기 위해 ZnWO_4 세라믹스에 TiO_2 세라믹스를 0.2~0.4 mol로 정량적으로 합성한 후, 이에 ZBS glass를 3~10 wt% 첨가하여 소결한 결과 $0.7\text{ZnWO}_4-0.3\text{TiO}_2$ 세라믹스에 ZBS glass를 5 wt% 첨가하여 900 °C에서 소결한 조성에서 $\epsilon_r=21.6$, $Q \times f_0=14,800$, $\tau_f=+5$ ppm/°C의 가장 우수한 유전특성을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] T. Takada, S. F. Wang, S. Yoshikawa, S. T. Tang, and R. E. Newnham, "Effect of glass addition on $\text{BaO-TiO}_2\text{-WO}_3$ microwave ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 77, No. 7, p. 1909, 1994.
- [2] V. Tolmer and G. Desgardin, "Low-temperature sintering and influence of the processing on the dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 8, p. 1981, 1997.
- [3] F. U. Chikoba, S. Nakajima, and T. Ito, "Fabrication of multilayer capacitors with silver internal electrode and alumina-glass composite materials", J. Cer. Soc. Jpn., Vol. 103, No. 9, p. 969, 1995.
- [4] G. Gejger, "Glass in electronic packaging application", J. Am. Cer. Soc. Bull., Vol. 69, No. 7, p. 1131, 1990.
- [5] K. Kondo, M. Okuyama, and Y. Shibata, "Low firing temperature ceramic material for mulilayer ceramic substrates", Ed. by J. B. Blum and W. R. Cannon, American ceramic society, Westerville, OH, (in Advances in Ceramics), Vol. 19, p. 77, 1986.
- [6] B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacitance in the millimeter

- range", IRE Trans., Microwave Theory and Tech., Vol. 8, p. 402, 1960.
- [7] M. Takata and K. Kageyama, "Microwave characteristics of $A(B^{3+}_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$ ceramics (A=Ba, Ca, Sr; B^{3+} =La, Nd, Sm, Yb; B^{5+} =Nb, Ta)", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 10, p. 1955, 1989.
- [8] K. Hapa, T. Ishii, J. Mashiuyama, and T. Ikeda, "Dielectric properties of two-phase mixture ceramics composed of rutile and Its compounds", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, No. 9(B), p. 3156, 1992.
- [9] J. M. Wu, M. C. Chang, and P. C. Yao, "Reaction sequence and effects of calcination and sintering on microwave properties of [Ba,Sr]O-Sm₂O₃-TiO₂ ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 6, p. 1599, 1990.
- [10] Wakino K., "Recent development of dielectric resonator materials and filters", Ferroelectrics(in Japan), Vol. 91, p. 68, 1989.
- [11] S. O. Yoon, D. M. Kim, S. H. Shim, and K. S. Kang, "Microwave dielectric properties of (1-x)ZnWO₄-xTiO₂ ceramics", J. of KIEEME (in Korean), Vol. 16, No. 5, p. 397, 2003.
- [12] A. F. Wells, "Structural inorganic chemistry", Clarendon Press, Oxford, 4th, p. 487, 1975.