

## CaF<sub>2</sub>가 Filler로 첨가된 유리복합체의 고주파 유전특성

### High Frequency Dielectric Properties of CaF<sub>2</sub> filled Glass-Composites

김선영, 이경호, 김성원

(Sun-Young Kim, Kyoung-Ho Lee, Sung-Won Kim)

#### Abstract

Effects of CaF<sub>2</sub> addition as a filler on the high frequency dielectric properties and sintering of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CASB) and ZnO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(ZMBS) glass composites were investigated. The optimal glass composition in the CASB system was 33.0CaO-17.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35.0SiO<sub>2</sub>-15.0B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(in wt%). The corresponding dielectric properties were k=8.1 and Q×fo=1,200GHz. The sintering temperature was 800°C. In case of ZMBS system, 25.0ZnO-25.0MgO-20.0B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30.0SiO<sub>2</sub>(in wt%) glass showed k=6.8 and Q×fo=5,200GHz when it was sintered at 750°C. The maximum amount of CaF<sub>2</sub> in the CASB and ZMBS glass system without any detrimental effect on the sintering was 25.0 v/o and 15.0 v/o, respectively. The addition of CaF<sub>2</sub> in the glass systems improved the high frequency dielectric properties. In case of CASB+CaF<sub>2</sub> composite, k was 7.1 and Q×fo was 2,300GHz. And in case of ZMBS+CaF<sub>2</sub> composite, k was 5.9 and Q×fo was 8,100GHz. CaF<sub>2</sub> addition also reduced sintering temperature. Effects of CaF<sub>2</sub> on the dielectric and sintering properties was analyzed in terms of viscosity and crystallization behavior changes due to the interaction between CaF<sub>2</sub> and the glass systems.

**Key Words** : LTCC, High frequency dielectric properties, Glass composites, CaF<sub>2</sub> filler

#### 1. 서 론

최근 들어 RF 모듈의 크기를 줄이는 방안으로 RF 모듈 전체를 적층세라믹 기술(LTCC기술)을 이용하여 3차원적으로 일체화 소형화를 도모하는 이들 부품을 적층일체형 소자로 구현하는 방법이 해결책으로 대두되고 있다.[1-4]

현재까지 저온소결용 유전체 재료는 저유점 유리 또는 결정화 유리에 유전체를 충전재(filler)로 첨가하여 유리의 점성유동을 이용하여 점성소결하

는 방법[5-6]이 대부분을 차지하고 있다. 유리+충진재 형태의 재료의 장점은 유리와 충전재의 적절한 조합으로 원하는 유전특성 및 다른 물리적 특성의 조절이 용이하다는 점이다. 그러나 충전재의량이 증가할수록 유리의 결보기 정도가 급격히 증가하여 소결성이 떨어지고 따라서 유전특성 및 기계적 특성을 저하시킨다.[7-8] 또한 세라믹 충전재와 유리기간의 반응이 있는 경우 이러한 반응에 따라 유리의 점도 및 결정화 특성이 변화되고 이에 최종 소결체의 유전특성 또한 변화될 수 있다.[9]

본 연구에서는 적층일체형 마이크로파 디바이스 소자 구현을 위한 저온소결 유전체 조성개발을 목적으로 우수한 고주파 유전특성을 갖는 zinc-magnesium borosilicate계 유리 and calcium

\* : 순천향대학교 신소재화학공학부  
(충청남도 아산시 신창면 읍내리 산 53-1번지,  
Fax: 041-530-1722  
E-mail : khlee@sch.ac.kr )

-aluminum borosilicate계 유리 조성을 개발하고 CaF<sub>2</sub> 입자를 충전재로 선택하여 CaF<sub>2</sub> 입자의 첨가가 유리의 소결 및 결정화에 미치는 영향과 적정량의 CaF<sub>2</sub> 첨가범위에서 유전을 저하에 따른 신호처리 속도의 증가 및 품질계수 증가 가능성을 타진해보고자 하였다.

2. 실험

모재 유리 분말의 제조를 위해 zinc-magnesium borosilicate계 유리(이하 ZMBS)는 ZnO, MgO, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말을 각각 무게%로 25, 25, 15~30, 20~35, 또한 calcium-aluminum borosilicate계 유리(이하 CASB)는 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 각각 33, 17~30, 22.2~30, 14.8~20가 되게 칭량하고 지르코니아 불과 에탄올을 사용하여 20시간 습식 밀링 후 120℃에서 건조하였다. 혼합된 분말을 Pt 도가니에 넣고 1550℃에서 10분간 용융시킨 후 quenching하여 유리를 제조하였다.

얻어진 유리를 20시간의 습식 밀링과 건조를 거쳐 평균 3μm 정도의 유리 분말을 얻었다. 제조된 분말은 12mm 원주형 금속 볼드를 사용하여 55Mpa의 압력으로 성형하고 dilatometer를 이용하여 얻어진 성형체의 수축거동 분석 결과를 바탕으로 ZMBS는 750℃, CASB는 800℃에서 15분간 소결하였다.

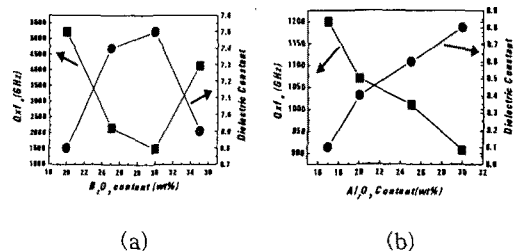
또한 모유리 분말에 CaF<sub>2</sub>를 vol%로 5~30%첨가하여 이를 다시 혼합하고 성형후 소결하였다. 소결된 각 조성의 시편에 대해 평행도체판법(parallel plate method)[10]으로 유전상수 및 품질계수를 측정하고 XRD와 DSC 분석을 하여 이차상형성과 결정화 여부를 알아보았으며 SEM을 통하여 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZMBS 및 CASB 유리조성의 유전특성변화

Fig 1 (a)는 ZnO와 MgO의 함량을 각각 25%로 고정시킨 후 SiO<sub>2</sub>와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량 변화에 따른 유전특성변화를 나타낸 결과이다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가함에 따라 유전상수는 증가하였으며 20wt% 첨가시 유전상수 6.8, 품질계수 5,200GHz로 비교적

우수한 특성을 나타냄을 알 수 있었다. CASB계 또한 CaO를 33wt%로 고정하고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량변화에 따른 고주파유전특성 변화를 측정하였고 그 결과를 Fig 1(b)에 나타내었다. 결과 그림에서 알 수 있듯이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17wt% 첨가시 유전상수 8.1, 품질계수 1,200GHz로 가장 우수한 유전특성을 얻을 수 있었다.



(a) 25MgO-25ZnO-(50-x)SiO<sub>2</sub>-xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(x=20~35) system.  
 (b) 33CaO-xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(67-x)(0.6SiO<sub>2</sub>+0.4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) system.

Fig. 1. Microwave dielectric properties

따라서 얻어진 결과에 의하여 모재 유리를 ZMBS와 CASB 각각 25ZnO-25MgO-20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30SiO<sub>2</sub>와, 33CaO-17Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30SiO<sub>2</sub>-20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 정하였다.

3.2 CaF<sub>2</sub> 첨가에 따른 유리복합체의 소결 및 유전특성 변화

저온소성용 마이크로웨이브 유전체의 개발 동향은 저손실 유전체 재료에 액상형성제를 소량 첨가하는 방법과 낮은 온도에서 소성이 되도록 글라스/세라믹 혼합체를 이용한 유전체 재료개발의 방향으로 진행되고 있다.[5-6] 충전재의 첨가는 재료의 기계적 강도를 높여주며, 절연성을 향상시키고 유리 소결에서 발생하는 뒤틀림을 방지하는 역할을 할 뿐만 아니라 소결온도와 유전특성을 조절을 가능하게 한다. 그러나 특정 부피 이상 첨가시 유리분말의 소결을 방해하여 소결성의 저하를 가져온다.[7-8]

ZMBS 유리 분말에 CaF<sub>2</sub>가 각각 15 vol.%, 및 20 vol.% 첨가된 시편의 온도증가에 따른 수축거동 변화를 Fig 2에 보았다. 결과그림에서 알 수 있듯이 CaF<sub>2</sub>의 첨가량이 15 vol.%인 경우 온도변화에 따른 수축률변화(곡선의 기울기) 및 수축 시작온도가 감소함을 보이고 있다. 이것은 CaF<sub>2</sub>와

유리기지와의 반응에 따라 유리의 점도저하에 따른 것으로 보여진다. 그러나  $\text{CaF}_2$ 의 첨가량이 20 vol.%인 경우  $\text{CaF}_2$ 가 물리적 지지체로 작용하여 유리의 점성흐름을 방해하여 소결성이 저하됨을 알 수 있다.

CASB의 유리분말 또한 25 vol.%첨가 시 모재 유리보다 수축률변화 및 수축시작온도가 감소하였다. 그러나 첨가량이 30 vol.%이상인 경우 소결성 저하를 나타내었다. 이것은 ZMBS의 경우와 동일한 결과로  $\text{CaF}_2$ 가 최대 첨가량 이상 첨가시 점성흐름의 방해로 인한 것으로 판단된다.

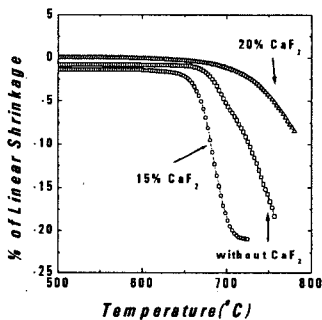


Fig. 2. Shrinkage behavior of  $\text{CaF}_2$ +glass composites.

이러한  $\text{CaF}_2$ 와 모재 유리와의 반응에 의한 수축시작온도의 저하는 DSC 측정에서도 볼 수가 있다. Fig. 3에 순수 ZMBS 유리 및  $\text{CaF}_2$ 가 첨가된 시편에 대한 DSC 측정결과를 보였다. 순수 모재 유리보다  $\text{CaF}_2$ 가 첨가된 시편의 경우 결정화 개시온도가 낮아짐을 알 수 있다. 일반적으로 점도의 감소는 결정화 개시온도의 감소를 가져온다.

이러한 경향은 CASB 유리에  $\text{CaF}_2$ 가 첨가된 시편에서도 동일하게 나타났다.

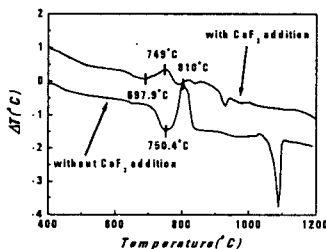


Fig. 3. DSC curves of the ZMBS glass and the ZMBS+ $\text{CaF}_2$  composite

Fig 4는  $\text{CaF}_2$  첨가에 따른 소결성 변화를 보이고 있다. 미세조직 사진에서 알 수 있듯이  $\text{CaF}_2$ 가 CASB에 30 vol. % 이상 첨가시 소결성의 저하를 보이고 있고 이러한 결과는 수축거동 변화실험결과와 일치하고 있다.

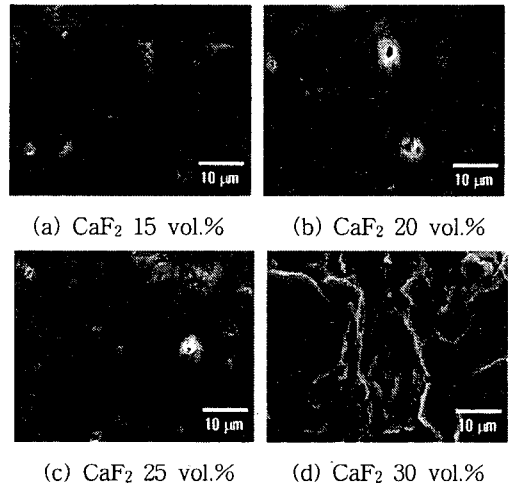


Fig. 4. Microstructure change of the CASB glass as a function of  $\text{CaF}_2$  addition.

$\text{CaF}_2$  첨가에 따른 유리복합체의 고주파 유전상수 및 품질계수 변화를 Fig 5에 보였고  $\text{CaF}_2$  첨가에 따른 2차상의 형성과 결정상의 변화 여부를 Fig 6에 XRD분석을 통하여 나타내었다.

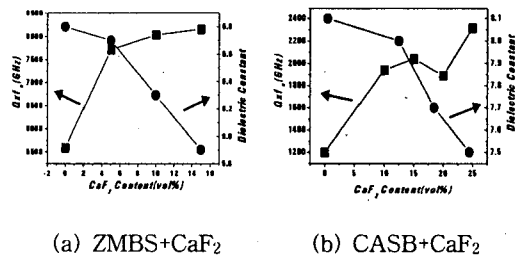
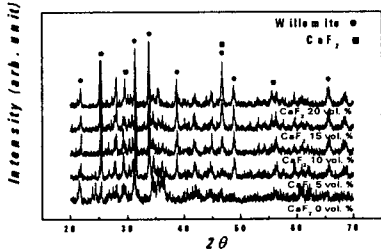


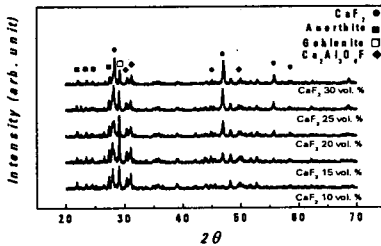
Fig. 5. Microwave dielectric properties change of ZMBS+ $\text{CaF}_2$  and CASB+ $\text{CaF}_2$  composites as a function of  $\text{CaF}_2$  content.

$\text{CaF}_2$ 의 첨가량의 증가는 새로운 상의 형성 없이 유전율의 감소 및 품질계수의 증가를 가져왔다. 따라서  $\text{CaF}_2$ 의 첨가에 따른 유전특성의 변화는 결

정상의 변화에 기인 한 것이 아니고 ZMBS( $k=6.8$ ,  $Q \times f_0=5,200$ ) 및 CASB( $k=8.1$ ,  $Q \times f_0=1,200$ ) 유리에 비해 우수한 유전특성을 갖는  $\text{CaF}_2$  입자( $k=6.1$ ,  $Q \times f_0=40000\text{GHz}$ ) 첨가에 인한 결과라 여겨진다.



(a) ZMBS



(b) CASB

Fig. 6. XRD analysis of the  $\text{CaF}_2$ +ZMBS glass and  $\text{CaF}_2$ +CASB glass mixtures.

#### 4. 결론

$\text{CaF}_2$ 의 첨가는 유리의 점도를 감소시켜 소결 개시온도와 결정화 온도 및, 수축온도를 감소시켰다. 이러한  $\text{CaF}_2$ 의 최대 첨가량은 ZMBS와 CASB 각각 15 vol.%, 25 vol.% 이었다. 이러한 소결성 및 결정화 개시온도의 변화는 모 유리와  $\text{CaF}_2$ 의 반응에 의한 결과로 보여지며 이 반응은 결정상의 변화나 이차상의 형성에는 영향을 미치지 않았다. ZMBS의 경우 15 vol.%첨가시 유전율 5.9, 품질계수 8100GHz, 소결온도 750°C이었고, CASB의 경우 유전율 7.1, 품질계수 2,300GHz, 소결온도는 800°C이었다.

#### 참고 문헌

1. R. C. Frye, "The Impact of Passive Component Integration in Mixed-Signal Application," *IEEE EPEP Digest*, pp.181-183 (1996).
2. J. Rector, "Economic and technical Variability of Integral Passive," *IEEE ETCT Digest*, pp.218-224 (1998).
3. R. S. Brown and P. W. Polinski, "The Integration of Passive components Into MCMs Using Advanced Low-Temperature Cofired Ceramics," *International Journal of Microcircuit and Electronic Packaging*, 16(4), pp.328-338 (1993).
4. W. Eurskens, "Design and Performance of UHF band Inductors, Capacitors and Resonators Using LTCC Technology for Mobile Communication System," *IEEE MTT-S Digest 3*, pp.1285-1288 (1998).
5. N. Kamehara, K. F. D. Kurihara, and K/Niwa, "Multilayer Glass Ceramic Prod'n. Structure with Copper Conductors-by Tow-Stage Firing with Water vapour in First Stage," U.S. patent No. 4,504,339 (1985).
6. M. Takabatake, J. Chiba, and Y. Kokubu, "Composition for Multilayer Printed Wiring Board-Comprises Borosilicate Glass, Alumina and Forsterite Powders," U.S. patent No. 4,593,006 (1986).
7. L.C. De Jonghe, M.N. Rahaman, and C.H. Hsueh, "Transient Stresses in Bimodal Compacts During Sintering," *Acta Metall.*, 34[7] pp.1467-71 (1986).
8. R. Raj and R.K. Bordia, "Sintering of Bimodal Powder Compacts," *Acta Metall.*, 32[7] pp.1003-1019 (1984).
9. K. H. Lee, C. B. Hong, "Synthesis and

Characterization of Particle- filled Glass/Glass-  
Ceramics Composites for Microelectronic  
Packaging(I), J. Microelectronics and Packaging  
Soc. 6[1], pp.11-21, (1999).

10. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A  
Dielectric Resonator Method of Measuring  
Inductive Capacities in the Millimeter Range,"  
IRE Trans. Microwave Theory Tech.,  
**MTT-8**, pp.401-410 (1960).