

보론함량에 따른 D-glass의 유전율 특성

정보라^{1,2} · 이지선¹ · 이미재¹ · 임태영¹ · 이영진¹ · 전대우¹ · 신동욱² · 김진호^{1†}

¹한국세라믹기술원 광·디스플레이소재센터, ²한양대학교 신소재공학과

Preparation and Dielectric Behavior of D-Glass with Different Boron Contents

Bora Jeong^{1,2}, Ji-Sun Lee¹, MiJai Lee¹, Tae-Young Lim¹, Youngjin Lee¹,
Dae-Woo Jeon¹, Dongwook Shin² and Jin-Ho Kim^{1†}

¹Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Optic & Display Material Center,
Jinju-si 52851, Republic of Korea

²Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro Seongdong-gu,
Seoul 04763, Republic of Korea

(Received October 6, 2016 : Revised November 25, 2016 : Accepted November 29, 2016)

Abstract E-glass (electrical glass) fiber is the widely used as a reinforced composite material of PCBs (printed circuit boards). However, E-glass fiber is not stable because it has a dielectric constant of 6~7. On the other hand, D-glass (dielectric glass) fiber has a low dielectric constant of 3~4.5. Thus, it is adaptable for use as a reinforcing material of PCBs. In this study, we fabricated D-glass compositions with low dielectric constant, and measured the electrical and optical properties. In the glass composition, the boron content was changed from 9 to 31 wt%. To confirm the dependence of the dielectric constant on melting properties, D-glass with 22 wt% boron was melted at 1550 °C and 1650 °C for 2hrs. The glass melted at 1650 °C had a lower dielectric constant than the glass melted at 1550 °C. Therefore, the D-glass with boron of 9~31 wt% was fabricated by melting at 1650 °C for 2hrs, and transparent clear glass was obtained. We identified the non-crystalline nature of the glass using an XRD (x-ray diffractometer) graph. The visible light transmittance values depending on the boron contents were measured and found to be 88.6% ~ 82.5%. Finally, the dielectric constant of the D-glass with 31 wt% boron was found to have decreased from 4.18 to 3.93.

Key words glass composition, D-glass, permittivity, low dielectric constant glass, transmittance.

1. 서 론

가장 보편적인 복합소재로 사용되는 E-glass (electrical glass) fiber는 우수한 기계적 강도, 전기적 특성, 화학적 특성의 장점이 있다.¹⁾ 그러나 D-glass (dielectric glass) fiber와 비교했을 때 E-glass fiber는 1 MHz주파수에서 유전율이 6.7~7.8로 D-glass fiber의 유전율인 3.8~4.2에 비해서 높다.²⁾ 기판소재에서 유전율이 높다는 것은 전력 손실이 크다는 것을 의미한다.³⁾ 따라서 E-glass가 가지

는 단점인 높은 유전율을 보완하기 위한 D-glass가 필요하다.

D-glass는 낮은 유전율을 가지는 유리를 말하는 것으로 일반적으로 섬유 형태로 가공되어 전자재료에서 기판소재의 보강재로 사용되고 있다. 따라서 기판의 보강재로 유전율이 낮은 유리섬유가 필요하기 때문에 저유전율을 갖는 유리의 제조가 선행되어야 한다. 유리의 유전율을 낮추기 위해서는 대표적으로 B₂O₃의 함량을 높이는 방법이 있다.^{4,5)} 일반적으로 유리의 밀도가 낮아질

[†]Corresponding author

E-Mail : jhkim@kicet.re.kr (Jin-Ho Kim, KICET)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

수록 유전율이 낮아지는 경향이 있다.⁶⁾ B₂O₃은 적은 밀도를 가지고 있고, D-glass 조성에서 가장 많은 비율을 차지하는 SiO₂보다도 밀도가 낮다. 따라서 B₂O₃의 함량을 높이면 유전율이 낮아지게 된다. 그러나 B₂O₃의 함량이 높아질수록 물에 약해지는 특성과 낮은 기계적 성능 및 가공성의 저하 그리고 유리의 기포가 많이 생성되는 단점이 있어 적절한 함량 조절이 필요하다.⁷⁾ 따라서 유리 섬유를 제조하기에 앞서 벌크 유리의 전기적인 특성을 연구하였다. 본 연구에서는 6~31 wt%의 보론 함량에 변화를 주어 유리를 제조하였고, 그에 따른 전기적 특성을 평가하여 보론함량이 유리의 유전율에 미치는 영향을 확인하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 채택한 유리조성배합비는 Table 1에 나타내었다. E-glass 조성은 EG_B6, D-glass 조성은 보론 함량에 따라 DG_B9~B31로 호칭하였다. 일반적으로 D-glass의 조성은 SiO₂, B₂O₃등이 주를 이루며 소량의 Na₂O와 Al₂O₃가 들어간다. 각각의 배합비는 배합조성 내에서 보론의 투입량을 변화시키면서, 변화되는 양을 나머지 원료 성분들에 배분하는 방법으로 조정하여 시편을 제조하였다.⁸⁾ 유리 원료에 B₂O₃가 아닌 H₃BO₃를 사용하는 이유는 D-glass의 주성분인 SiO₂의 용점을 낮추기 위함과 용융했을 때 가스 배출과 탈수현상으로 인해 원활한 용융이 가능하기 때문이다.

최적의 용융 온도를 찾기 위하여 DG_B22은 각각 1550

Table 1. Batch composition of D-glass samples.

Raw materials	Glass Batch Composition (wt%)			
	EG_B6	DG_B9	DG_B22	DG_B31
SiO ₂	41.5	74	61	52
Al ₂ O ₃	10.6	0.3	0.3	0.2
K ₂ CO ₃	0.3	1.6	1.6	1.3
CaCO ₃	30.1	0.7	0.7	0.7
MgCO ₃	0.9			
H ₃ BO ₃	15	22	35	45
(B ₂ O ₃)	6	9	22	31
Na ₂ CO ₃	1.0	1.4	1.4	1.2
Fe ₂ O ₃	0.2			
TiO ₂	0.4			
Total	100	100	100	100

Table 2. Dielectric constant of DG_B22 according to melting temperature.

Temperature (°C)	1550	1650
Dielectric constant	4.19	4.08

°C, 1650 °C의 온도에서 용융된 벌크 유리의 유전율을 측정하였다. 측정값은 Table 2에 나타내었다. 그 결과 1650 °C에서 용융된 유리의 유전율이 낮았다. 기포가 많은 유리는 공기 중의 수분을 흡수해 유전율이 높아지게 된다.^{9,10)} D-glass는 1550 °C보다 1650 °C에서 용융 시 기포가 적은 유리가 만들어졌기 때문이다. 이를 통해 최적의 조건을 1650 °C라고 판단하였다. 그리고 Fig. 1에 도식된 실험방법에 의해 원료 혼합 후 백금도가니에 넣고 박스형 전기로에서 1650 °C에서 2시간동안 각 조성을 용융하였다. 용융된 유리는 로에서 꺼내어 흑연 몰드 위에 부어 시편을 제작하였다. 성형된 시편은 응력 제거를 위해 기존의 문헌을 통해 알려진 서냉온도 521 ± 10 °C로 유지된 서냉로에 넣고 2시간 동안 유지하였다. 그리고 그 상태에서 자연로냉시켜 유리 샘플을 제조하였다.¹¹⁾ 유리의 비정질상을 확인하기 위해서 X-선회절장치(D/max-2500/PC, Rigaku coporation)를 사용하였고 X-ray 회절분석에는 40 KV, 30 mA에서 Cu-Ka tube를 사용하여 2θ = 20°~70° 구간에서 측정하였다. 용융된 시편의 광학적인 특성 평가를 위해 Fig. 2의 형태로 두께 2 mm, 30 mm인 정사각형으로 경면연마 하였다. D-glass의 광학적 특성은 UV/VIS/NIR Spectrometer (V570, JASCO,

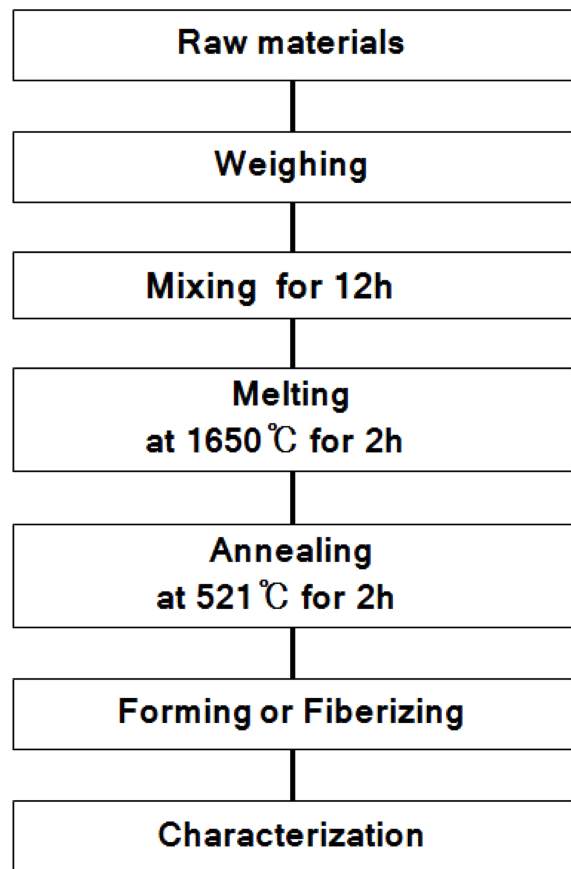


Fig. 1. Experiment procedure for preparing glass samples.

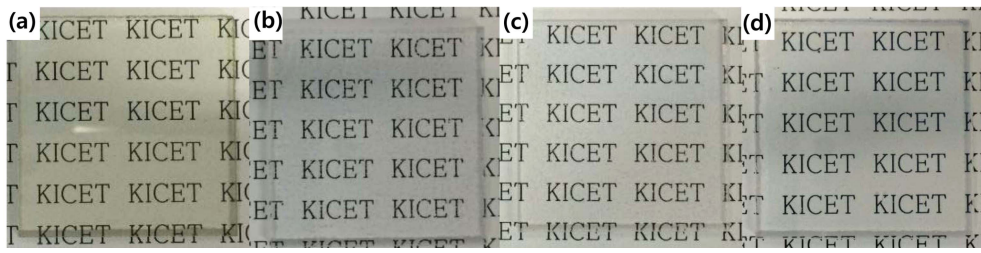


Fig. 2. Photographs of D-glass bulk samples. (a) EG_B6, (b) DG_B9, (c) DG_B22, and (d) DG_B31.

Japan)를 사용해서 평균 가시광 투과율(380 nm ~ 780 nm) 측정하였고, 전기적인 특성평가는 임피던스 분석기 (4294A, Agilent, USA)을 이용하여 1 MHz에서의 유전율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 EG_B6, DG_B9, DG_B22 그리고 DG_B31의 네 가지 조성의 유리를 용융하여 가공한 샘플사진이다. 유리시편들은 모든 조성에서 Fig. 2(a-d)의 사진에서 나타난 바와 같이 맑고 투명한 유리 상태를 나타내었다. 부분적으로 미세한 기포가 포함되어 있는 것이 관찰되었으나 미용용물이나 실투와 같은 입자들은 발견되지 않아서 완전하게 유리화가 잘 이루어졌음을 판단할 수 있었다. 용융한 유리의 유리화 정도 및 재결정 여부를 확인해보기 위해 XRD 분석을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. XRD 그래프에서 볼 수 있듯이 네 가지 조성의 모든 유리에서 결정질 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 모두 비정질상인 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 냉각과정에서의 재결정화는 일어나지 않았다고 판단할 수 있었다. 또한 유리의 광학적 특성을 알아보기 위해 투과율을 측정 후 분석해 보았다. Fig. 4

에 유리의 투과율을 나타내었다. 평균 가시광투과율은 EG_B6:86.5%, DG_B9:82.5%, DG_B22:83.9%, DG_B31:88.6% 측정되었다. 그래프를 통해 분석을 해보았을 때 일반적인 E-glass 조성의 (a)를 제외한 나머지 유리에서는 B₂O₃의 함량이 높아짐에 따라 투과율이 증가하는 경향성을 볼 수 있었다. B₂O₃의 함량이 높아질수록 가스 배출과 탈수현상이 원활하게 일어나고 기포가 적게 발생되어 투과율이 높아지게 된다. B₂O₃의 함량이 높은 DG_B9, DG_B22, DG_B31 시편의 경우 모두 자외선 투과도가 향상되고, 그 중 DG_B31은 700 nm 이상에서 90% 이상의 매우 높은 광투과도를 나타내었다. Fig. 5에 유리의 유전율을 나타내었다. 유전율(permittivity)이라는 것은 실제로는 비유전율(Dielectric constant)을 말하는 것으로 일반적으로 비유전율을 유전율 이라고 한다.¹²⁾ 따라서 본 연구 또한 비유전율을 유전율이라 칭한다. 식 (1)에서 볼 수 있듯이, 비유전율은 물체의 유전율에 진공의 유전율을 나누어준 값이며 단위가 없다. 비유전율의 공식은 아래와 같다.

$$\epsilon_r(\omega) = \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0} \quad (1)$$

여기서, ϵ_0 = 진공의 유전율, $\epsilon(\omega)$ = 유전율(permittivity)

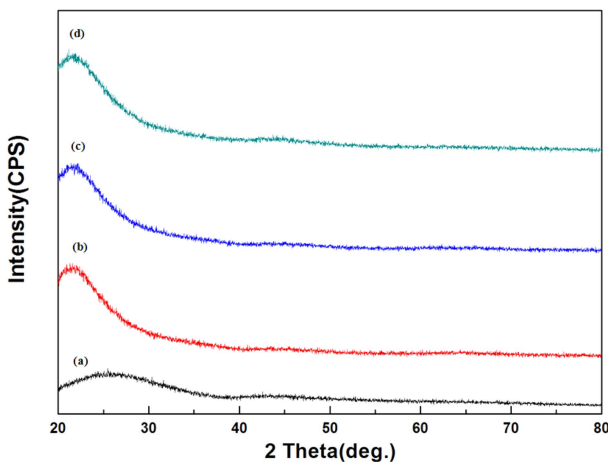


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of glass samples according to boron contents. (a) EG_B6, (b) DG_B9, (c) DG_B22, and (d) DG_B31.

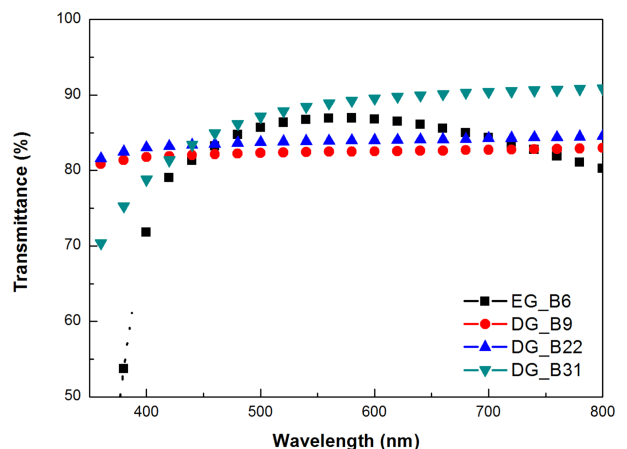


Fig. 4. Transmittance of D-glass samples according to boron contents: (a) EG_B6, (b) DG_B9, (c) DG_B22, and (d) DG_B31.

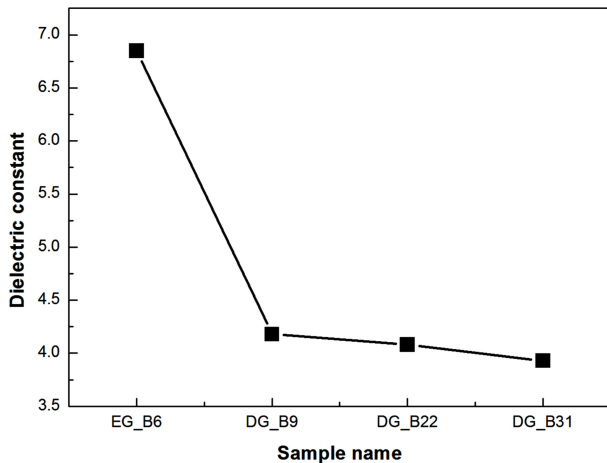


Fig. 5. Dielectric constant at 1 MHz of D-glass samples by change of boron contents.

유리의 유전율은 EG_B6:6.85, DG_B9:4.18, DG_B22:4.08, DG_B31:3.93 측정되었다. Fig. 5의 유전율 그래프에서 볼 수 있듯이 E-glass인 (a)를 제외한 (b), (c), (d)는 B₂O₃의 함량이 많아질수록 유전율이 낮아지는 경향성을 보였다. B₂O₃ 함량이 높아질수록 유리의 밀도가 낮아져 유전율 또한 낮아진다. 따라서 유리의 조성에서 적절한 수준에서 B₂O₃을 배치할 때, B₂O₃의 함량이 많을수록 유전율이 낮아지는 것과 함께 유리의 광학적 특성 또한 가장 좋은 것을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 DG_B22조성에서 온도가 높을수록 유전율 값이 낮아지는 것을 확인하였다. XRD 결과로 유리의 유리화 정도 및 결정화가 일어났는지를 확인해 보았을 때 모든 조성의 유리에서 유리화가 잘 이루어진 것을 확인 할 수 있었고 재결정화 또한 일어나지 않았음을 알 수 있었다. 전기적특성에 큰 영향을 미칠 수 있는 보론의 투입량을 9%~31%까지 변화시키면서, 각 조성의 배치를 1650 °C에서 2시간 용융한 결과 투명한 유리를 얻을 수 있었다. 평균 가시광투과율은 82.5%~88.6

%로 측정되었다. 보론함량이 증가함에 따라 투과율이 높아지는 경향성을 관찰 할 수 있었다.

동일 샘플로 유전율을 측정했을 때, 보론의 함량이 9 wt%, 22 wt%, 31 wt% 일 때의 유전율은 4.18, 4.08, 3.93으로 관찰되었다. 따라서 보론의 함량이 높아질수록 유리의 유전율은 낮아지는 특성을 확인 할 수 있었다.

Acknowledgments

The research is financially supported by a research grant (project no. GPI15122-2) from local industry fostering business with public institutions(technology development).

References

1. J. S. Lee and, T. Y. Lim, J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol., **23**, 180 (2013).
2. M. L. Mingos, Electronic Materials Handbook:packaging, **1**, p. 535, Ohio (1989).
3. R. E. Hummel, Electronic Properties of Materials, Springer, 206 (2001).
4. M. L. Mingos, Electronic Materials Handbook:packaging, **1**, p. 455, Ohio (1989).
5. R. R. Tummala, J. Am. Ceram. Soc., **74**, 895 (1991).
6. F. T. Wallenberger, R. Naslain, J. B. Macchesney, H. D. Ackler, Advanced Inorganic Fibers : Process, Structures, Properties, Applications, p. 149 Netherlands (2000).
7. F. T. Wallenberger, P. A. Bingham, Fiberglass and Glass Technology Energy-Friendly Compositions and Applications, p. 188-190, Springer, Berlin, Germany (2010).
8. J. S. Lee and, T. Y. Lim, J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol., **23**, 44 (2013).
9. J. J. Liu and R. D. Miller, Appl. Phys. Lett., **81**, 4180 (2002).
10. Y. L. Cheng and J. P. Leu, Microelectron. Eng., **114**, 12 (2014).
11. F. T. Wallenberger, J. C. Watson and H. Li, PPG Industries, Inc., Glass Fiber, **21**, 28 (2001).
12. R. E. Hummel, Electronic Properties of Materials, Springer, **4**, p. 203, Springer, Dordrecht, Netherlands, (2001).