

세라믹(BNT)-폴리머(LCP) 복합체 제조 및 유전특성

Preparation and Dielectric Properties of Ceramic(BNT)-Polymer(LCP) Composite

박명성¹, 전명표^{1,a}, 조정호¹, 남중희¹, 최병현¹, 남 산²
(Myoung-Sung Park¹, Myoung-Pyo Chun^{1,a}, Jung-Ho Cho¹, Joong-Hee Nam¹,
Byung-Hyun Choi¹, and Sahn Nahm²)

Abstract

In this research, the composites (100-x)LCP-xBNT (x = 0, 10, 20, 30, 40 vol.%) were fabricated with thermoplastic LCP(Liquid Crystal Polymer) and BNT(BaNd₂Ti₄O₁₂) which is a high frequency dielectric material. Their dielectric properties, mechanical strength and microstructure were investigated by Impedance analyser, Instron and SEM. In order to fabricate LCP-BNT composites, LCP resin was put into the twin screw type mixer(310°C), melted by keeping for 10 min. After that, BNT filler was dispersed with melted LCP resin for 15 min. in the mixer. For measuring the dielectric properties and mechanical strength, Composite specimens were made by pressing composite granule (LCP-BNT) with 7 ton in the mold at 310°C. With increasing the BNT content (0~40 vol.%) of the composite, Its dielectric constant increased, dielectric loss and flexural strength decreased. The dielectric constant and flexural strength of composites with 20~30 vol.% of BNT filler are 4.1~6.0 and 35~55 MPa respectively. BNT/LCP composite is the potential substrate material for the high frequency application.

Key Words : Polymer-ceramic composite, BNT, LCP, Twin screw extruder

1. 서론

IT 기술 발전과 더불어 휴대전화, PDA, 노트북, 컴퓨터 등의 각종의 소형 휴대기기가 폭발적으로 보급되고 있으며 휴대전화 및 PDA 등에는 블루투스, WLAN, GPS, UWB 등의 기능을 소지한 다양한 제품이 출시되고 있다. 이러한 전자 제품이 점점 저전력, 고속화, 디지털화, 복합화, 경박 단소화를 추구하면서도 고기능성을 요구하는 추세에 따라 사용되는 세라믹 응용 전자 부품들에서도 이러한 높은 특성이 요구되고 있다. 기존에는 높은 유전상수와 적은 유전손실로 인하여 세라믹 재료가 축전기 유전체로 사용되어져 왔다[1-3.] 그러나

세라믹재료는 공정 온도가 높고 소결 시 생기는 문제점이 아직 해결하지 못했고, 성형이 어려운 단점을 가지고 있다. 반면에 고분자 재료는 세라믹 재료가 갖은 단점을 극복할 수 있지만, 유전상수가 낮아 고 축전 용량의 요구에 부응하기 어려운 점과 열적 변형에 기인한 낮은 치수 안정성 측면, 높은 유전손실을 개선해야 하는 문제를 갖고 있는 현실이다.

이러한 문제점을 극복하기 위해 고분자에 세라믹 filler를 분산시킨 세라믹-폴리머 복합소재를 기반으로 한 복합유전체 기판소재에 대한 연구가 증대되고 있다. 고주파 유전체료로는 ZST(Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄) 및 BNT 등이 많이 사용되고 있으며, 폴리머 resin으로 주로 에폭시가 적용되고 있으나, LCP의 경우에 있어서는 손실이 매우 적은 특징을 갖는다[4-6].

본 연구에서는 내장용 안테나용 복합소재로서의 응용을 위하여 BNT-LCP 세라믹-폴리머 복합소재들에 대한 미세구조 및 유전특성에 대하여 연구하였다.

1. 한국세라믹기술원 광전자세라믹본부 전자부품센터
(서울시 금천구 가산동 233-5)

2. 고려대학교 신소재공학과

a. Corresponding Author : myoungpyo@kicet.re.kr

접수일자 : 2009. 9. 15

1차 심사 : 2009. 10. 12

심사완료 : 2009. 10. 23

표 1. BNT/LCP 함량.

Table 1. Composition of BNT-LCP composite.

BNT/LCP(vol%)	10/90	20/80	30/70	40/60
BNT (wt%)	7.26g	14.52g	21.80g	29.05g
LCP(wt%)	22.5g	20g	17.5g	15g
BNT 체적(cm ³)	1.38	2.76	4.14	5.52
LCP 체적(cm ³)	12.43	11.04	9.67	8.29

2. 실험 방법

2.1 원료

세라믹 필러인 BNT($\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$)는 BaCO_3 (대정, 99%), Nd_2O_3 (KANTO, 99.9%), TiO_2 (고순도, 99.9%)를 사용하여 다음과 같은 고상반응법에 의해 합성하였다. 출발원료들을 습식혼합하기 위하여 에탄올을 용매로 하여 24시간 동안 ball-mill을 실시한 후, 80°C에서 24시간 건조를 하였다. 건조된 파우더는 1270°C(승온/하강 속도: 5°C/min)에서 3시간을 유지하여 하소 후 그 파우더는 XRD(Max Science, KFX-987228-SE) 분석을 통해 합성됨을 확인하였다. 복합체를 제조하기 위한 고분자로는 1MHz에서 유전율이 3.7이고 유전손실이 0.034인 LCP(Polyplastics, E473i)를 사용하였다. 세라믹 필러인 BNT와 고분자 LCP의 혼합은 Twin screw mixer(Brabender, Plastograph)를 사용하였다. 실험에 사용된 복합체 샘플의 조성표를 BNT와LCP의 부피분율(Vol.%)로 표 1에 나타내었다.

2.2 혼합 및 복합체 제조

LCP와 BNT의 복합체 제조를 위한 혼합과정의 모식도를 그림 1은 보여준다. 과립상태의 열가소성수지인 LCP를 먼저 Twin screw mixer에 투입하여 310°C에서 약 15분간 유지한 후, 세라믹 필러(BNT)를 투입하여 15분간 혼합함으로써 복합체를 얻었다. 그림 2(a)에서 나타나는 디스크형의 측정용 샘플(지름 2 cm, 두께 1 mm)을 제작하기 위하여 몰드에 넣어 310°C, 7 ton의 압력으로 약 15분간 가압 성형 후, 시편 냉각시 수축에 의한 깨짐을 방지하고, 성형몰드에서 쉽게 탈형시키기 위해 상온에서 7 ton으로 5분 성형한다. 복합체 시편의 상부 및 하부에 In/Ga전극을 사용하여 외부 단자전극을 형성하였다. 이렇게 제작된 BNT/LCP 복합체 샘플의 유전 특성은 100 KHz ~ 10 MHz 주파수 범위에서 Impedance analyzer(Agilent, HP4194)로

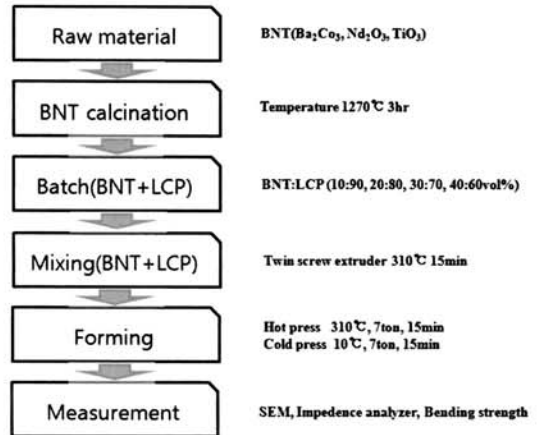


그림 1. BNT/LCP 복합체 제조 공정도.

Fig. 1. Fabrication process of BNT-LCP composite.

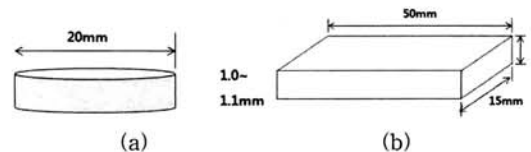


그림 2. BNT/LCP 복합체의 시편형상 (a) 유전특성, (b) 꺾임강도.

Fig. 2. Sample dimension of BNT-LCP composite (a) Dielectric property, (b) Bending strength.

측정하였다. BNT/LCP 복합체의 꺾임 강도 실험을 위한 샘플의 형상을 그림 2(b)는 보여준다. 강도 측정용 샘플(가로 1.5 cm, 세로 5 cm, 높이 1 mm)을 제작하기 위하여 몰드에 넣어 10°C, 7 ton의 압력으로 약 15분간 가압 성형 후, 시편 냉각시 수축에 의한 깨짐을 방지하고, 성형몰드에서 쉽게 탈형시키기 위해 상온에서 7 ton으로 5분 성형한다. 강도측정기(Instron, Model 4204)를 사용하여 분당 5 mm 속도로 측정하였다. 복합체 샘플의 미세구조는 SEM(Topcon, ABT-32)로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 세라믹 필러(BNT)의 합성

그림 3은 보여주는 1270°C에서 하소된 BNT

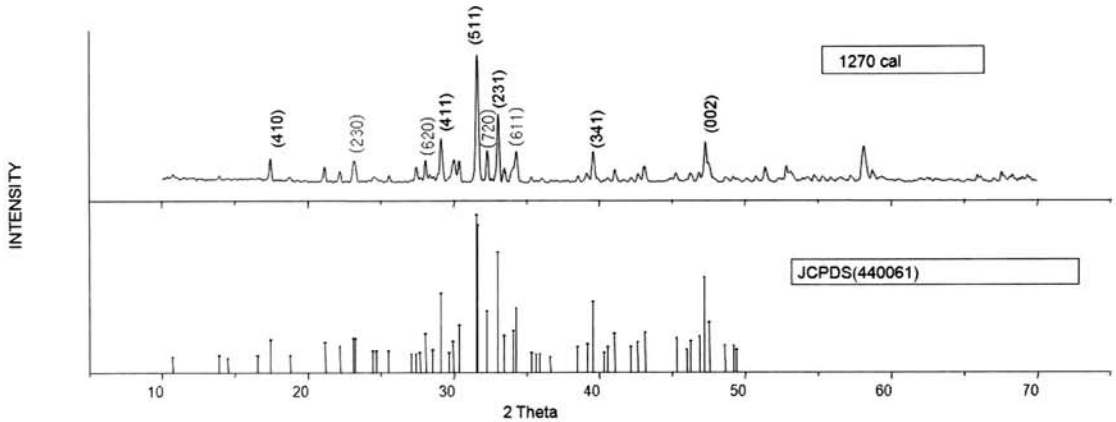


그림 3. 1270°C에서 하소한 BNT의 XRD피크.

Fig. 3. XRD pattern of BNT powder calcined at 1270°C.

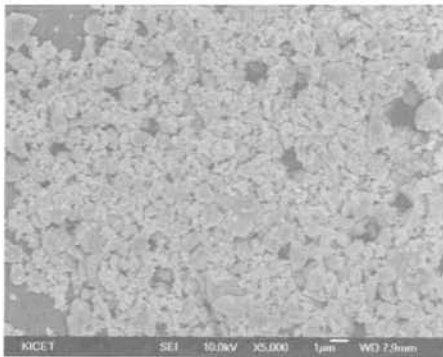
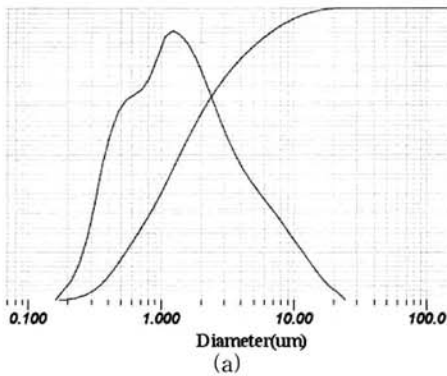


그림 4. BNT powder의 (a) Laser scattering 입도분석, (b) SEM 미세구조.

Fig. 4. (a) Particle size distribution measured by Laser light scattering and (b) SEM microphotograph of BNT($\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) powder.

($\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) powder의 XRD pattern을 보여주며, JCPDS와 데이터와 비교하여 Tungsten Bronze 구조임을 알 수 있었으며, 격자상수는 $a=23.86$, $b=12.96$, $c=4.05$ 로 계산되었다. 그림 4는 BNT($\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) 합성분말에 대한 Laser scattering법(Horiba, LA-950)에 의한 입도 분석 결과로써 Median 경(D50)은 1.39 μm 이며, 표준편차는 2.95 μm 으로 비교적 균일한 입도분포를 보여주고 있다. 그림은 BNT 분말의 SEM(Topcon, ABT-32) 사진이므로써 몇몇 큰 입자를 제외하고는 비교적 균일한 입자들의 분포를 보여주고 있다.

3.2 BNT/LCP 복합체의 미세구조

그림 5는 LCP/BNT composite의 필러(BNT) 함량에 따른 SEM 사진을 보여준다. 필러의 함량이 증가할지라도 일부의 큰 입자를 제외하고는 입자들의 뭉침은 보이지 않으며 고분자 LCP내에 필러 BNT의 분산 상태는 비교적 양호함을 보여준다.

3.3 BNT/LCP 복합체의 유전 특성

그림 6(a)와 (b)는 BNT 필러의 함량에 따른 BNT/LCP 복합체의 100 kHz, 1 MHz, 10 MHz에서 측정된 유전상수 및 유전손실의 변화를 나타내며, BNT의 함량이 증가할수록 유전율은 증가하고, 유전손실은 감소함을 보여준다. 또한, 주파수가 증가할수록 유전율 및 유전손실은 감소하는 relaxation 거동을 보이고 있다. 유전손실은 결합이 없는 격자의 phonon에 의한 intrinsic loss와 격자결함이나 계면에 의한 extrinsic loss로 구성된다. 주파수 증

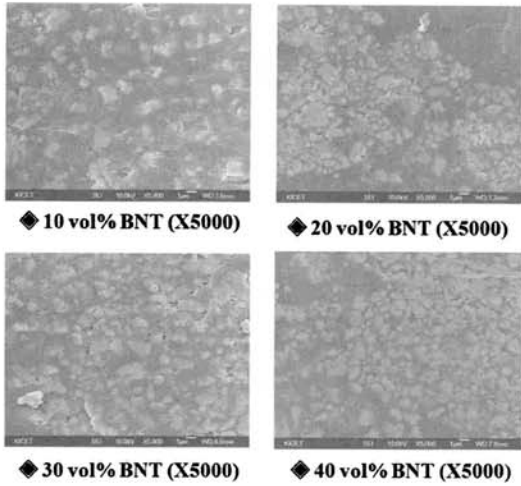


그림 5. BNT/LCP 복합체의 BNT 함량에 따른 SEM 미세구조.

Fig. 5. SEM microphotographs of BNT-LCP composite as a function of content of BNT filler.

가에 따른 유전손실의 감소는 손실에 기여하는 이러한 extrinsic loss에 기여하는 분극 메카니즘이 사라지기 때문에 사료되며 여러 세라믹 고용체에서 보고되고 있다[7,8]. BNT의 함량이 40 vol% 일때 100 kHz에서 측정된 유전율은 6.5이고, 유전손실은 0.018 이었다. 표 2는 여러 복합체에 대한 유전상수와 유전손실 값을 비교한 것으로서 BNT/LCP 복합체가 다른 복합체에 비해 낮은 유전상수와 유전손실을 보여 준다[12-14]. BNT/polyoxymethylene 복합체의 경우 BNT/LCP 복합체에 비하여 유전상수가 약간 크고 및 유전손실은 작은 특성을 보여 주고 있다. 이러한 유전특성의 차이는 사용된 고분자 및 세라믹 필러의 각각의 기본적인 물성 및 분산 상태에 의존하는 것으로 사료된다. 세라믹 폴리머 복합체에서 세라믹 필러가 고분자 matrix에 잘 분산되어 거대한 응집체가 적을수록 유전율이 증가하게 되며, 분산성을 향상시키기 위해 계면활성제 등으로 필러의 표면처리가 보고되고 있다[9]. 세라믹필러의 입자크기 등의 분체 특성 및 분산 상태에 따른 유전율의 의존성은 측정전압에 따른 세라믹필러 및 matrix 폴리머의 분극상태가 다르기 때문에 사료된다. 유전율이 높은 세라믹필러가 분산이 잘 되어 서로 가깝게 인접하게 되면, 극단적으로는 연결되어 있으면 외부측정전압에 의한

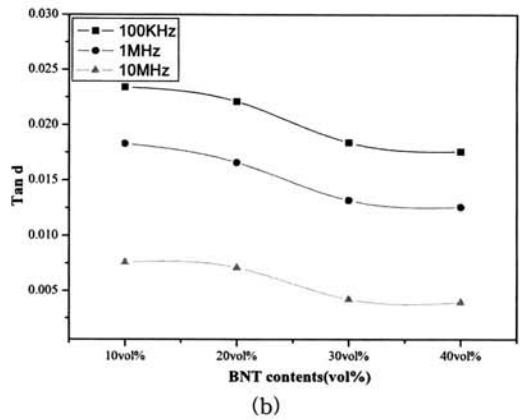
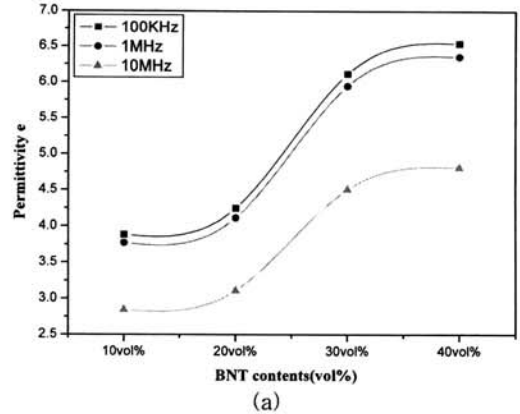


그림 6. BNT/LCP 복합체의 BNT 함량에 따른 (a) 유전상수, (b) Tanδ.

Fig. 6. (a) Dielectric permittivity and (b) Tanδ of BNT-LCP composite as a function of content of BNT filler.

표 2. 문헌에 따른 Ceramic/polymer 복합체의 유전 상수 및 유전 손실.

Table 2. The dielectric constant and Tanδ of Ceramic-polymer composite according to the literature.

Ceramic/Polymer	BNT/LCP	BNT/polyoxymethylene	BaTiO ₃ /epoxy	BaTiO ₃ /LCP
세라믹 함량(vol%)	30	30	60	30
유전 상수 (1MHz)	6.3	7.5	31.4	19.3
유전 손실 (1MHz)	0.013	0.01	0.027	0.043

분극이 잘되어 유전특성 향상에 기여가 가능할 것이다. BNT함량이 30 에서 40 vol.%로 증가하여도 유전상수는 크게 증가하지 않고 비슷한 값을 나타

낸다. 복합체의 유전상수에 대한 계산식은 mixing rule에 의해 여러 가지가 제시되고 있으며, Lichtenecker의 유전율에 대한 실험식에 따르면 복합체의 유전상수는 각각 구성 성분의 유전율, 부피 분율에 의존하며, 필러의 분산상태에 회귀식의 계수값 (k)가 변화됨을 보여주고 있다. 잘 분산된 세라믹 폴리머 복합체에서는 $k=0.3$ 이며, 응집체가 적을수록 유전율이 향상된다는 것을 보고하고 있다 [10,11]. 따라서, BNT의 함량이 30에서 40 vol.%로 증가하여도 유전율 증가가 미미한 것은 그림 5의 SEM 미세구조에서 LCP 기지 내의 BNT 40 vol.%의 분산상태가 BNT 30 vol.%에 비하여 좋지 않아 BNT 증가에 따른 유전율 상승이 분산성 저하에 의한 유전율 저하와 상쇄되기 때문으로 사료된다.

3.4 BNT/LCP 복합체의 강도

그림 7은 BNT 필러의 함량에 따른 BNT/LCP 복합체의 꺾임 강도(Instron, Model 4204)를 나타낸 것이다. BNT 함량이 증가할수록 꺾임 강도는 20 vol.%까지 서서히 55 MPa까지 감소하다가 20 vol.%를 초과하면 더욱 빠른 속도로 감소하여 30 vol.%에서는 36 MPa를 보인다. 이러한 강도의 급격한 감소를 완화시키기 위해서는 미립의 세라믹 필러를 적용하는 것이 좋을 것이다. 한편, 세라믹과 폴리머 복합체에 대한 꺾임 강도 데이터는 거의 보고되지 않고 있으며 대부분 기계적 특성을 향상시키기 위하여 고분자에 fiber 또는 CNT 등을 넣은 것이 대부분이므로 이번의 BNT/LCP의 필러 함량에 따른 꺾임강도 데이터는 향후 연구를 위한 상당한 의미를 가질 것이다[15]. 복합체에서 세라믹 필러인 BNT의 함량이 30 vol.%까지 증가함에 따라 꺾임강도의 급격한 감소는 고분자 LCP가 충분한 연속성을 가지고 세라믹 필러를 지탱해 주지 못하기 때문으로 사료된다. 따라서, 안테나용 고주파용 복합체로 사용하기 위해서는 복합체의 유전율과 강도를 고려하여 20~30 vol.% 범위에서 제조하고자 하는 안테나의 형상이나 특성에 맞추어 적절히 선정해야 할 것으로 사료된다.

4. 결론

고분자기판소재의 유전특성을 향상시켜 안테나 등의 고주파 응용을 위해 열가소성수지인 LCP에 고주파 유전체 재료인 BNT($\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$)를 twin screw 형 혼합기를 사용하여 복합체를 제조하였다.

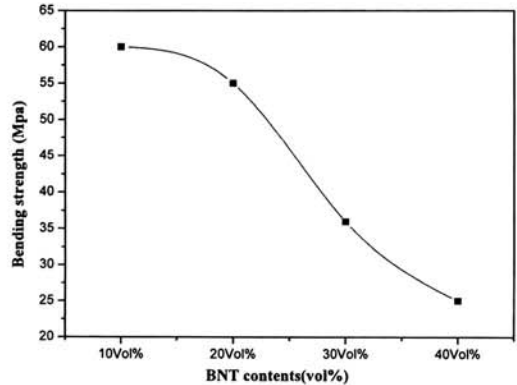


그림 7. BNT/LCP 복합체의 BNT 함량에 따른 꺾임강도 변화.

Fig. 7. Bending strength of BNT-LCP composite as a function of content of BNT filler.

세라믹 필러인 BNT의 함량이 증가함에 따라 복합체의 유전율은 증가하고, 유전손실은 감소하였다. 한편, 세라믹 필러의 함량 증가에 따라 BNT 30 vol.% 이상에서는 꺾임강도가 급격히 감소함을 보이므로 안테나 등의 응용소자 가공이나 신뢰성 등의 문제가 발생할 수 있으므로 필러의 함량은 30 vol.% 이내로 유지하는 것이 좋을 것 같다. 특성향상을 위해 세라믹필러의 함량을 증가시키기 위해서는 세라믹 필러의 입도를 더욱 미립화하여 비표면적을 넓혀 고분자와의 접촉면적을 넓혀야 할 것이다. 결론적으로 BNT/LCP 복합체는 고주파용 기판 재료로서의 응용 가능성을 확인할 수 있었고, 이러한 복합체는 앞으로 내장용 복합소재나 PCB 재료로 충분히 큰 역할을 할 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] T. G. Reynolds, "Application space influences electronic ceramic materials", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 80, No. 10, p. 29, 2001.
- [2] J. Y. Park and M. G. Allen, "Packaging-compatible high Q microinductors and microfilters for wireless applications", IEEE Trans. Adv. Package., Vol. 22, No. 2, p. 207, 1999.
- [3] D. Dimos, S. J. Lockwood, and M. Rodgers, "Thin film decoupling capacitors for multichip

- module", Proc. 44th Electronic Components and Technology Conference, p. 894, 1994.
- [4] A. Ioachim, M. I. Toacsan, M. G. Banciu, L. Nedelcu, H. Alexandru, C. Berbecaru, D. Ghetu, and G. Stoica, "BNT ceramic Synthesis and Characterization", Mater. Sci. Eng. B, Vol. 109, p. 183, 2004.
- [5] L. Ramajo, M. Reboredo, and M. Castro, "Dielectric response and relaxation phenomena in composites of epoxy resin with BaTiO₃ particles", Composite: Part A, Vol. 36, p. 1267, 2005.
- [6] B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", PGMTT, 1959.
- [7] H. Kobayashi and Y. Hosokawa, "Dielectric constant characteristics of a new composite dielectric material", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 6, p. 1774, 1990.
- [8] L. Gao, Y. Huang, Y. Hu, and H. Du, "Ceramics international", Vol. 33, p. 1041, 2007.
- [9] X. L. Zhong, J. B. Wang, M. Liao, C. B. Tan, H. B. Shu, and Y. C. Zhou, "Effect of Mn doping on the microstructures and dielectric properties of Bi_{3.15}Nd₃O₁₂ thin films", Thin Solid Films, Vol. 516, p. 8240, 2008.
- [10] K. Sonoda, T. Hua, J. Juuti, Y. Moriya, and H. Jantunen, "Fabrication and properties of composites from BST and polypropylene-graft-poly(styrene-stat-divinylbenzene)", J. Eur. Ceram. Soc., 2009.
- [11] Rao, Y., Qu, J., Marinis, T., and Wong, C., "A precise numerical prediction of effective dielectric constant for polymer-ceramic composite based on effective-medium theory", IEEE Trans. Comp. Pack. Technol., Vol. 23, No. 4, p. s680, 2000.
- [12] Ogitani, S., Bidstrup-Allen, S. A., and Kohl, P. A., "Kohl, P. In Proceedings of the 23rd International Electronics. Manufacturing Technology Symposium", IEEE Trans. Adv. Pack., Vol. 23, No. 2, p. s313, 2000.
- [13] K. H. Yoon, S. J. Lee, B. D. Yang, and J. H. Kim "Preparation and dielectric properties of LCP and BaTiO₃ composite", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 40, No. 12, p. 1183, 2003.
- [14] T. Hu, J. Juuti, H. Jantunen, and T. Vilkkman, "Dielectric properties of BST/polymer composite", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 27, p. 3997, 2007.
- [15] W. C. Lee "Experimental comparison between shear, tension, and bending strengths of ceramic/metal joints", J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., Vol. 33, No. 8, p. 1036, 1995.