

LCP(Liquid Crystal Polymer)와 BaTiO₃ 복합체의 제조 및 유전특성

윤기현[†] · 이승주 · 양병덕 · 김종희*

연세대학교 세라믹공학과

*삼성전기 주식회사

(2003년 12월 9일 접수; 2003년 12월 19일 승인)

Preparation and Dielectric Properties of LCP and BaTiO₃ Composites

Ki Hyun Yoon,[†] Seung Ju Lee, Byung Duk Yang, and Jong Hee Kim*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd., Suwon 442-743, Korea

(Received December 9, 2003; Accepted December 19, 2003)

초 록

LCP(Liquid Crystal Polymer)와 BT(BaTiO₃) 복합체를 LCP varnish와 BT 슬러리를 혼합하여 제조하고, BT 슬러리 내에서 BT 입자의 분산 특성과 LCP-BT 복합체의 조성 및 BT 분말 크기가 유전 특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 분말 크기가 다른 BT 분말에 대하여 분산제 GLYMO(3-glycidylxypropyltrimethoxysilane) 첨가량에 따른 용매 ODBZ(o-dichlorobenzene) 내에서의 분산 특성을 측정된 결과, BT 분말 크기가 증가 할수록 비표면적의 감소로 인하여 소요되는 최적 분산제의 양이 감소하였다. 분산된 BT 슬러리를 LCP 와 혼합하고 테일 캐스팅법을 이용하여 LCP-BT 복합체를 제조 하였다. BT 입자의 크기가 100 nm에서 500 nm로 증가함에 따라 복합체의 유전 상수는 34.3에서 44.1로, 유전 손실은 0.05에서 0.063으로 증가하였다.

ABSTRACT

LCP(Liquid Crystal Polymer)/BT(BaTiO₃) composite was prepared by mixing LCP varnish and BT slurry. And the effect of the composition of LCP/BT composites and the size of BT powder on dielectric properties of LCP/BT composite were investigated. The dispersion properties of BT slurries were also studied as a function of volume fraction of dispersant, GLYMO(3-glycidylxypropyltrimethoxysilane) added to various sized BT powders. The quantity of optimum dispersant in BT slurry decreased with an increase of BT powder size because of the decrease of specific surface area of BT powder. LCP/BT composite sheet was prepared by tape-casting method with mixing BT slurry and LCP varnish. The dielectric constant of the composites increased from 34.3 to 44.1 and their dielectric loss increased from 0.05 to 0.063 as the size of BT powder increased from 100 nm to 500 nm.

Key words : Liquid crystal polymer, BaTiO₃, Composite, Dielectric, Dispersion

1. 서 론

전자 제품이 경박 단소화를 추구하면서도 고기능성을 요구하는 추세에 따라 사용되는 세라믹 응용 전자 부품들에서도 이러한 높은 특성이 요구되고 있다. 전통적으로 높은 유전상수와 적은 유전손실로 인하여 세라믹 재료가 축전기의 유전체로 사용되어져 왔다.¹⁾ 그러나, 세라믹 재료는 공정 온도가 높고 소결시 생기는 문제점이 아직 해결되지 못했고, 성형이 어려운 단점을 갖고 있다. 반면 고분자재료는 세라믹 재료가 갖는 약점을 극복할 수 있

지만 유전상수가 낮아 고출전 용량의 요구에 부응하기 어려운 점과 열적 변형에 기인한 낮은 치수안정성 측면, 높은 유전손실을 개선해야 하는 문제를 갖고 있는 현실이다. 세라믹 재료와 고분자재료가 갖는 각각의 단점을 보완하고 서로의 장점을 살려 우수한 유전특성을 얻고자 개발된 것이 바로 고분자/세라믹 복합체다. 높은 유전상수를 갖는 세라믹 입자와 고분자재료를 혼합하여 만든 고분자/세라믹 복합체는 유전특성을 조절하기 쉽고, 가벼우며, 저온에서도 공정이 가능하다는 장점이 있다. 고분자재료는 저온공정을 가능하게 하고 유기고착제(organic binder)의 역할을 하여 경화되면서 높은 유전상수를 갖는 세라믹 입자를 기계적으로 지지해주고, 세라믹 입자는 높은 유전상수를 제공한다.²⁾ 또한, 박막 축전기의 제조에 이용될 수 있을 정도로 충분히 우수한 특성도 갖는다.³⁾ 그러

[†]Corresponding author : Ki Hyun Yoon
E-mail : khyoon@yonsei.ac.kr
Tel : +82-2-2123-2847 Fax : +82-2-392-1680

나 여러 연구진행이 되고 있고 있으나 아직까지 그 결과는 미비한 실정이다. 세라믹 filler의 입자크기는 복합재료의 유전상수에 민감한 영향을 미치는데 본 연구에서는 가장 널리 사용되고 있는 고유전율 물질인 BT를 세라믹 filler로 사용하였다. 고분자 재료로는 보통 5.7의 유전상수를 갖는 에폭시가 사용되는데⁴⁾ 본 연구에서는 기존에 사용되는 에폭시와 같은 폴리머보다 낮은 유전 손실을 갖고 있고, 자기 강화 효과로 기계적 강도가 우수한 LCP를 도입하여, 폴리머의 성형성과 공정온도를 세라믹 유전체에 적용한 고분자세라믹 복합체를 개발하고, 복합체의 분산 특성 및 전기적 특성을 고분자와 세라믹스의 조성에 따른 상관관계로서 규명하고자 하였다. 특히 본 연구에서 사용된 LCP는 기존의 extrusion법⁵⁾으로 성형되던 것과 달리 varnish 형태로 되어 있어서 LCP 박판을 상온에서 테일 캐스팅법으로 제조할 수 있고, 얇고 균일한 상태를 지닌 박판 형태를 구현하는데 용이하다. 지금까지 varnish 형태의 LCP에 대한 제조 및 특성은 보고된 바가 없기에, 본 실험을 통해 복합체 제조 방법 및 복합체 특성을 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 BT 분말, 용매로서 ortho-dichlorobenzene (ODCB, Aldrich Co., U.S.A.), 분산제로서 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GLYMO, Degussa)와 LCP (Sumitomo, LCP E6000, Japan)가 사용되었다. BT 분말(Sakai chemical, Japan)의 경우, 분말 크기가 100 nm(BT-01), 300 nm(BT-03), 그리고 500 nm(BT-05)를 이용하였다. 또한, LCP의 경우, 기존에 불용성에 가까운 LCP의 특성을 개선하여 varnish 형태로 제조한 polyester resin으로 만들어진 제품을 사용하였으며, 기본적인 LCP의 물성을 Table 1에 요약하였다. BT의 비수계 분산을 위하여 용매로 사용된 ODCB는 높은 점도(약 2000 cP)를 갖는 LCP의 점도를 낮추기 위하여 사용되었다. 분산제의 최적 첨가량은 각 분말별 분산제의 양에 따른 분산액의 점도와 BT의 입도를 측정하여 점도가 가장 낮고 입도가 가장 초기 입자에 가깝게 나타날 때의 첨가량을 최적으로 정하였으며 이를 이용하여 복합체를 제조하였다. 1~6 vol%의 GLYMO

Table 1. Physical Properties of LCP

Property	Units	Value
Specific gravity		1.39
resin weight (10 wt% solids)	gr/cc	1.4
Glass temperature	°C	275
Dielectric constant		3.9
Coefficient of linear expansion	(ppm/°C)	1×10^{-5}
Viscosity (at 25°C)	cP	2000

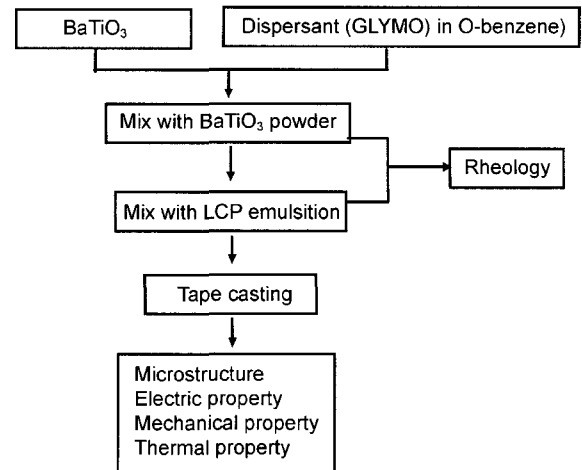


Fig. 1. Flow diagram of experimental procedures for LCP-BT composites.

를 ODCB에 희석한 용액에 입자 크기별 BT(BT-01, BT-03, BT-05)를 10 vol%로 고정한 후 24시간 혼합하여 BT 비수계 분산액을 준비하였다. 분산액의 경우, 입자 크기별로 ODCB에 분산된 BT 분산액에 LCP를 10~70 vol%의 범위에서 첨가하여 12시간동안 혼합하여 제조하였다. 성형체는 테일캐스팅법을 사용하여 성형 후 상온에서 72시간 건조하여 완성하였다. LCP-BT 복합체의 제조 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. BT 슬러리의 유동학적 특성

Fig. 2(a)는 GLYMO 첨가량에 따른 BT-01 분말을 사용한 슬러리의 점도 변화를 나타낸 그래프이다. Fig. 2에서 보이듯이 전단 속도에 따른 점도의 변화는 GLYMO 첨가량이 1~6 vol%일때 모든 경우에서 전단 속도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있는데, GLYMO 첨가량이 1~5 vol%까지 증가할 때 점도는 점차 낮아지는 경향을 나타내다가 GLYMO 5 vol%에서 가장 낮은 점도를 나타내고, 다시 첨가량을 늘리면 점도는 다시 증가하는 경향을 나타내는 결과를 나타내었다. GLYMO 5 vol% 이하에서는 분산제 첨가량이 입자 둘레를 완전히 둘러쌀 만큼 충분하지 못해 BT 입자들의 응집이 발생하여 점도가 높게 나타나다 5 vol%에서는 BT 표면에 고르게 고분자가 흡착하여 입자와 입자 사이의 충분한 거리가 확보되어 낮은 점도값을 나타내는 입체 안정화 효과가 이루어지기 때문이다.^{6,7)} 그러나 최적조건 보다 분산제의 첨가량이 많아지면 BT 표면에 고분자의 양이 과다하게 흡착되어 coiling 현상이 발생하고, 또한 BT 입자 표면을 둘러싸고 있는 고분자 사이에서의 bridging 현상이 발생하여 분산된 입자 사이의 거리가 가까워져 스크린 현상이

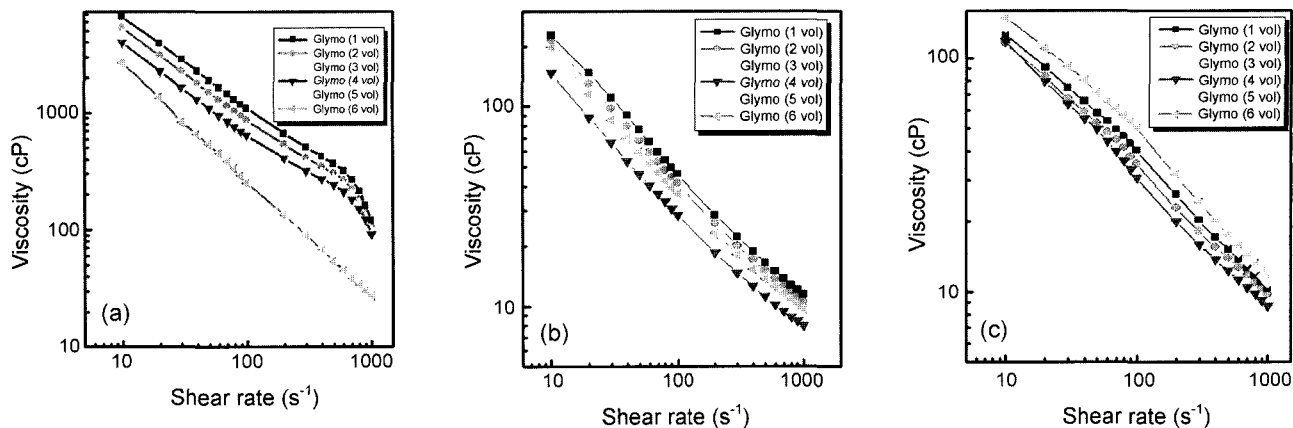


Fig. 2. Viscosity as a function of shear rate for (a) BT(01), (b) BT(03), and (c) BT(05).

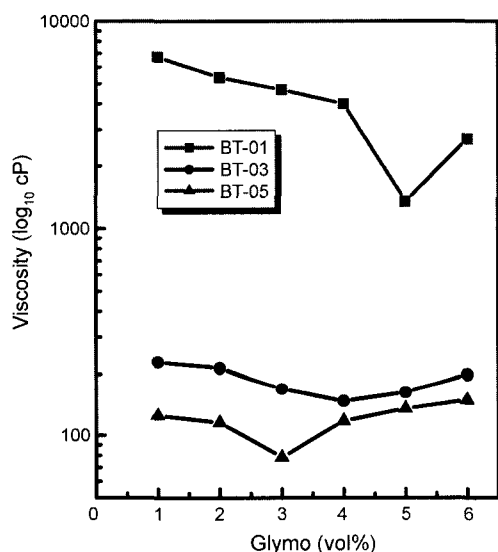


Fig. 3. Viscosity of BT slurry as a function of GLYMO vol% with different particle sizes at shear rate 10 (s⁻¹).

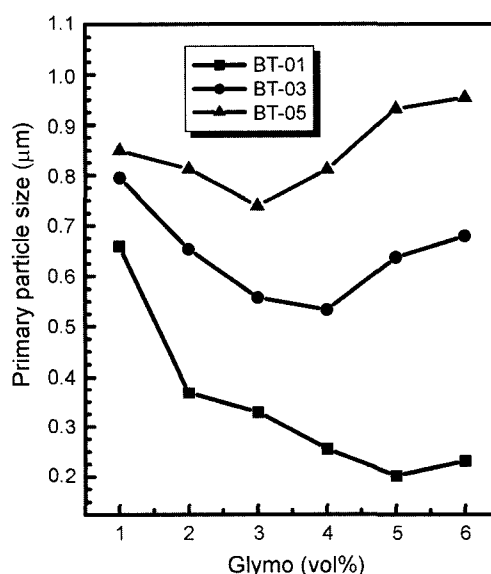


Fig. 4. Primary particle size change of BT slurry as a function of GLYMO vol% with different particle sizes.

발생하므로 점도의 증가가 나타나게 되는 것이다.^{6,8)} Fig. 2(b)와 (c)는 각각 BT-03과 BT-05 분말을 사용하였을 때 BT 슬러리의 점도 값을 나타내고 있다. 전체적 점도는 전단속도가 증가할수록 BT-01의 경우와 같이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 최적의 분산제 양을 나타내는 최저 분산제 양은 BT-03에서는 4 vol%, BT-05에서는 3 vol%로 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 BT 입자의 크기가 커질수록 비표면적이 감소하기 때문에 입체 안정화를 이루기 위한 최적의 분산제 양이 감소하기 때문이다.

Fig. 3은 전단 속도를 10 (s⁻¹)로 고정하고 분산제의 첨가량에 따라 측정된 점도 값이다. Fig. 2에서 나타난 바와 같이 입자 크기가 증가함에 따라 최적의 분산제 양이 감소함을 확인할 수 있고, 입자 크기별 점도 특성은 전단 속도와 GLYMO 첨가량이 고정될 때 BT-01~BT-05로 입

자 크기가 커짐에 따라 점도는 작아지는 경향을 나타내고 있다. 이것은 입자 크기가 작을수록 응집이 쉽게 되고 입체 안정화를 위해 필요한 GLYMO 양도 많기 때문에 점도가 높은 것으로 판단된다.

Fig. 4는 분산제의 첨가량에 따라 분산된 각각의 BT 분말의 크기에 따른 일차 입자 크기를 나타낸 것이다. Figure 4에서 보이는 분산된 BT 슬러리의 입자 크기는 BT-01, BT-03, BT-05일 때 각각 GLYMO의 첨가량이 5 vol%, 4 vol% 및 3 vol%일 때 가장 작은 입도를 나타내었다. 이때의 일차 입자 크기 측정치를 Table 2에 나타내었다. 100 nm 크기 분말을 사용한 BT-01에서는 일차 입자 크기가 202 nm로 분말 크기의 두 배 정도를 나타냈으나 입자 크기가 증가할수록 분말 크기와 일차 입자 크기의 편차가 줄어들어 500 nm 크기의 분말을 사용한 BT-05에서는 일차 입자 크기가 분말 크기에 비해 약 48% 증가하는데 그

Table 2. Optimum Condition of GLYMO Contents for Dispersion of BT-01, 03, 05

Particle size	Optimum condition	Primary particle size
BT-01 (100 nm)	5 vol%	202 nm
BT-03 (300 nm)	4 vol%	533 nm
BT-05 (500 nm)	3 vol%	739 nm

쳤다. 이것은 동일한 분산 조건에서 입자 크기가 클수록 분산이 용이함을 나타낸다.

이상의 결과에서 볼 수 있듯이 최적 분산제 첨가량에서 입체 안정화가 균형을 이루어 슬러리 내에서 일차 입자 크기가 가장 작게 나타나게 되고, 최적 조건에서 벗어나 분산제의 첨가량이 적거나 혹은 많게 되면 각각 분산된 분말들이 충분한 거리를 이루지 못하고, 충돌하게 되어 입도가 증가하고, 고분자들끼리의 가교현상이 발생하여 응집이 발생하여 점도가 높게 되고 분산 입자크기가 커지게 되어 분산성이 떨어지게 되는 것을 알 수 있다.^{6,8)}

Fig. 5는 BT 분말 크기별로, 가장 작은 분산 입자 크기를 나타낼 때와 분산 입자 크기가 클 때의 GLYMO 첨가량으로 제조한 BT 슬러리를 LCP와의 mixing을 통하여 제조한 복합체 sheet의 표면 SEM사진이다. 앞서 언급한 분산입자의 최적 분산제 첨가한 조건으로 제조한 sheet는 (b), (d), (f)에서와 같이 균일한 표면 특성을 갖고 있으나 최적 조건에서 벗어난 슬러리로 제조한 sheet의 표면 상

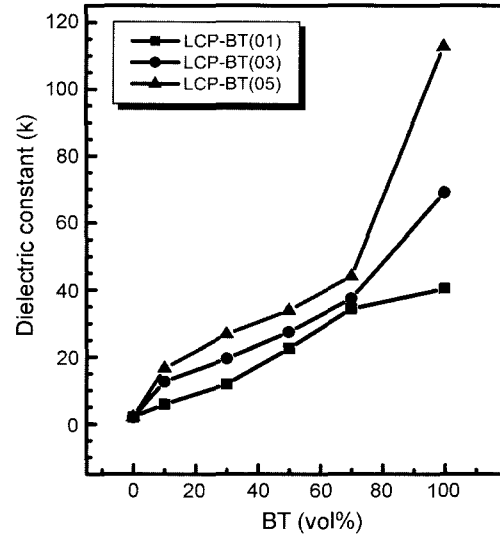


Fig. 6. Dielectric constants of LCP-BT composites as a function of BT contents.

태는 균일하지 않은 것을 알 수 있다.

3.2. LCP-BT 복합체 조성에 따른 유전 특성 변화

Fig. 6은 테일 캐스팅법에 의해 제조한 LCP-BT 복합체의 BT분말 크기와 첨가량에 따른 유전상수의 변화를 나타내었다. LCP-BT 복합체에서 BT의 양이 10~70 vol%로

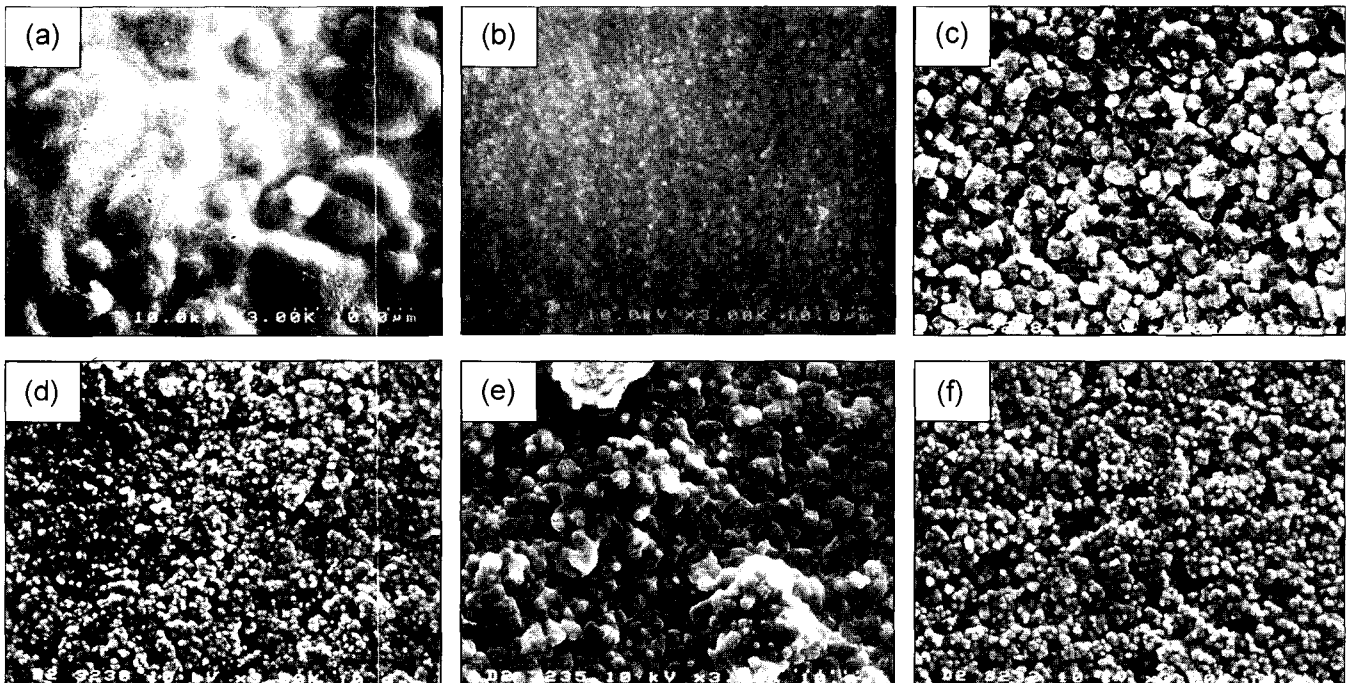


Fig. 5. Surface morphology of SEM for LCP-BT (30 vol%) sheet prepared as a function of GLYMO vol%; BT-01 (a) GLYMO 1 vol%, (b) GLYMO 5 vol%, BT-03 (c) GLYMO 1 vol%, (d) GLYMO 4 vol%, BT-05 (e) GLYMO 6 vol%, and (f) GLYMO 3 vol%.

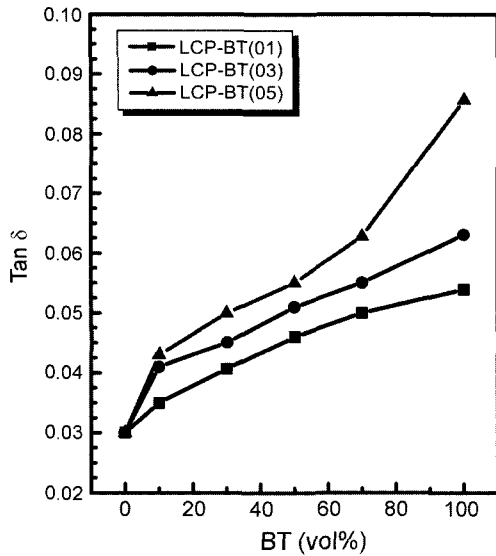


Fig. 7. Dielectric losses of LCP-BT composite as a function of BT contents.

증가함에 따라 유전상수는 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 BT 분말의 크기가 증가할수록 정방성이 나타나게 되는데, 이에 따른 분극량의 증가로 인하여 유전상수가 증가함을 확인하였다.^{9,10)} 한편, BT-05가 70 vol% 포함된 LCP-BT 복합체의 경우, 유전상수 44를 나타내었는데, 이러한 결과는 테일 케스팅에 의해 LCP-BT 복합체를 박판 1장으로 제조한 후 외부압력을 충분히 가할 수 없어 내부 밀도가 저하되었으며, 이로 인해 높은 BT(약 3000)의 유전상수에도 불구하고 유전상수의 측정치가 일반적인 이론치에¹¹⁾ 접근하지 못한 것으로 사료된다. 또한 건조시 발생하게 되는 균열 혹은 기공과 같은 성형체 내부 결함 또한 유전상수의 저하를 초래한 것으로 사료된다.¹²⁾

Fig. 7은 LCP-BT 복합체에서 BT 첨가량과 BT 분말 크기에 따른 유전 손실 값을 나타내었다. BT 분말의 크기가 증가함에 따라 유전손실이 증가하였다. 또한, 복합체 내의 BT 첨가량이 증가함에 따라 유전손실 값이 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 일반적으로 유전상수 증가에 따른 유전손실의 증가 현상에 기인된 것 뿐만 아니라, LCP-BT 복합체내에서 전위나 기공, 입계 결함, 불순물 등의 성형시 생성되는 결함들 즉 기공도가 증가하여 세라믹 filler인 BT 첨가량이 증가함에 따라 유전손실이 증가한 것으로 사료된다.¹³⁾

4. 결 론

BT 분말의 입자 크기가 증가할수록 분산제의 최적 첨가량은 감소하였는데 이는 BT 분말 입자의 크기가 커질수록 비표면적이 줄어들어 입체 안정화에 필요한 분

산제 양이 감소하기 때문이다. 분산제의 첨가에 따른 BT의 최적 분산 조건은 BT-01(03, 05)순서로 각각 5 vol%, 4 vol%, 3 vol%의 GLYMO의 첨가량에서 가장 낮은 점도와 가장 작은 입자 크기를 나타내었고, BT 분말의 크기가 증가할수록 분산성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. LCP-BT 복합체에서 BT의량이 10~70 vol%로 증가함에 따라 유전상수는 증가하는 경향을 나타내었다. BT 분말의 크기가 증가할수록 분극량의 증가로 인하여 유전상수가 증가하였다. 유전손실 값의 경우, BT 분말의 크기와 복합체 내의 BT 첨가량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 LCP-BT 복합체 내에서 BT 첨가량이 증가함에 따라 성형시 생성되는 결함인 기공도가 증가하여 유전손실이 증가한 것으로 보여진다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업의 일환인 '차세대소재성형기술개발사업단'의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. T. G. Reynolds, "Application Space Influences Electronic Ceramic Materials," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **80** [10] 29-33 (2001).
2. J. Y. Park and M. G. Allen, "Packaging-compatible High Q Microinductors and Microfilters for Wireless Applications," *IEEE Trans. Adv. Package.*, **22** [2] 207-13 (1999).
3. D. Dimos, S. J. Lockwood, and M. Rodgers, "Thin Film Decoupling Capacitors for Multichip Module," *Proc. 44th Electronic Components and Technology Conference*, 894-99 (1994).
4. D.-H. Kuo, C.-C. Chang, T.-T. Su, W.-K. Wang, and B.-Y. Lin, "Dielectric Behaviour of Multi-doped BaTiO₃/Epoxy Composites," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **21** 1171-77 (2001).
5. S. Tjong, S. Liu, and R. Li, "Structure Mechanical-properties of the Extruded Blends of a Liquid-crystalline Polymer with Polypropylene," *J. Mater. Sci.*, **30** [2] 353-60 (1995).
6. Y. Liu and L. Gao, "Deflocculation Study of Aqueous Nanosized Y-TZP Suspensions," *Mater. Chem. Phys.*, **78** 480-85 (2002).
7. B. Kim, B. Kim, M. Kim, and U. Paik, "Effect of BaTiO₃ Dispersion on the Properties of Cast Tapes in Processing of Multilayer Ceramic Capacitor(MLCC)," *J. Kor. Ceram. Sci.*, **33** [2] 214-22 (1996).
8. J. S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing," p. 207, Wiley New York (1989).
9. S.-D. Cho, J.-Y. Lee, and K.-W. Paik, "Effects of Particle Size on Dielectric Constant and Leakage Current of Epoxy/Barium Titanate (BaTiO₃) Composite Films for Embedded

- Capacitors," Symposium on Electronic Materials and Packaging, Intl (2001).
10. W. R. Buessem, L. E Cross, and A. K. Gowami, "Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-grained Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** [1] 33-6 (1966).
 11. B. Sareni, L. Krahenuhi, and A. Beroual, "Effective Dielectric Constant of Random Composite Materials," *J. Appl. Phys.*, **81** [5] 2375-83 (1997).
 12. K. H. Cho, D. C. Woo, H. D. Nam, and H. Y. Lee, "Effect of Pore Size and Porosity on Electrical Breakdown Behavior of BaTiO₃ Ceramics," *J. Kor. Inst., Electrical & Electronic Mater. Eng.*, **10** [3] 255-61 (1997).
 13. H. Y. Lee, "Dielectric Materials for Capacitors," *J. Microelectronics & Packaging Soc.*, **9** [2] 61-9 (2002).