Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 17, No. 6 (2007) 251-255

The study on cure behavior and dielectric property of Ceramic (BNT)-Polymer (BCB) composite material

Un-Yong Kim*,**, Myoung-Pyo Chun*,†, Jung-Ho Cho*, Byung-Ik Kim*, Sung-Jae Myoung* and Dong-Uk Sin**

*Advanced Materials and Components Lab., Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea
**Department Materials Science Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received October 25, 2007)
(Accepted December 7, 2007)

Abstract We made (1 – x)BCB – xBNT($BaNd_2Ti_4O_{12}$) (x = 20, 30, 40, 50 vol%) composite thick film with a high dielectric constant and low loss by the hand casting method. Dielectric constant and dielectric loss of prepared thick film are measured at 1MHz and curing behavior of the film are observed through thermal analysis such as DSC. We investigated the effect of contents of BNT filler and curing behavior of film on dielectric properties of BCB-BNT composite. Dielectric constant increased with increasing BNT filler from 20 to 50 vol% and dielectric loss (tanδ) decreased with increasing BNT filler. Dielectric constant and loss (tanδ) of composite material was not nearly dependent on the curing behavior. But as a result of TCC (Temperature Characteristics of Coefficient) decreased with increasing the curing temperature, we confirmed that the curing of these composite system is most stable above 250°C.

Key words Polyment-ceramic composite, Dielectric, Curing

세라믹(BNT)-폴리머(BCB) 복합체의 경화 거동과 유전특성에 대한 연구

김운용*,**, 전명표*,†, 조정호*, 김병익*, 명성재*, 신동욱**

*요업기술원 첨단소재부품팀, 서울, 153-801
**한양대학교 신소재공학부, 서울, 133-791

(2007년 10월 25일 접수)
(2007년 12월 7일 심사완료)

초 록 높은 유전상수와 낮은 유전손실을 가지는 (1 – x)BCB – xBNT($BaNd_2Ti_4O_{12}$) (x = 20, 30, 40, 50 vol%) 복합 재료를 제작하였다. 제작된 film의 유전 상수와 유전 손실은 1 MHz에서 측정되었고, DSC와 같은 열분석을 통하여 그 경화거동을 관찰하고, BNT의 함량과 film의 경화 거동이 유전특성에 어떠한 영향을 미치는지에 대하여 조사하였다. 충진제로 사용된 BNT가 20~50 vol%까지 증가함에 따라 그 복합체의 유전상수는 증가, 유전 손실(tanδ)은 감소하였고, BCB-BNT 복합체의 유전 상수와 유전 손실(tanδ)은 경화 반응에 거의 영향을 받지 않는다. 그러나 경화 온도가 증가함에 따라 TCC(Temperature Characteristics of Coefficient)가 감소하는 것으로 복합체의 경화는 250°C 이상에서 가장 안정하다는 것을 확인하였다.

1. 서 론

최근에 세라믹/고분자 복합재료들은 임베디드 캐패시터의 재료로 사용되고 있는데 그 중 대부분은 안정적인 전원을 공급하기 위한 디커플링용 캐패시터로 사용되고 있다. 이러한 임베디드 캐패시터로 사용되는 세라믹/고분자 복합재료에서 고분자 재료로는 보통 3~4의 유전상수를 갖는 에폭시가 사용되고 높은 유전상수를 갖는 세라믹 재료로는 $BaTiO_3$가 사용되었다[1, 2]. 하지만 위와 같은 복합재료들은 온도에 따른 정전용량의 변화가 심하기 때문에 시그널 매칭용 임베디드 캐패시터로는 사용이 부적합하였고, 그에 따라 시그널 매칭용 임베디드 캐패시터를 위한 재료의 연구가 필요하게 되었다.

따라서 본 연구에서는 시그널 매칭용 임베디드 캐패시터로의 적용을 위한 세라믹/고분자 복합재료의 가능성을 확인하고자 고분자 재료로서 유전율 약 2.5 정도를 가지는 BCB 수지를 사용하고[3], 세라믹 재료로는 고주파 유전체로 유전율 90, Q값 1300의 값을 가지는 BNT계 세라믹 재료를 사용하여 복합체를 제조하고 그 전기적 특성과 온도 안정성에 대하여 연구하였다.

†Corresponding author
Tel: +82-2-3282-7766
Fax: +82-2-3282-7759
E-mail: myoungpyo@kicet.re.kr

2. 실험 방법

2.1. 원 료

세라믹 충진제인 BNT($BaNd_2Ti_4O_{12}$)는 $BaCO_3$(대정, 99 %), Nd_2O_3(KANTO, 99.9 %), TiO_2 (고순도, 99.9 %)를 사용하여 다음과 같은 고상반응법에 의해 합성하였다. 출발 원료들을 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 하소하였고, 그 분말은 XRD(Max Science KFX-987228-SE) 분석을 통해 합성을 확인하였다. BNT의 소결 특성을 알아보기 위해 하소된 BNT 분말을 지름이 약 10~20 mm, 두께 약 4~5 mm 정도의 크기로 성형하고, 1370°C(승온/하강 속도: 5°C/min)에서 3시간 유지하여 소결한 후 Network Analyzer(Agilent 8720ES, USA)를 사용하여 시편의 유전특성을 평가하였다.

2.2. 혼합 및 thick film의 제조

BCB/BNT 복합체를 만들기 위해 BCB solution과 BNT 분말을 500 rpm 2분, 2000 rpm에서 5분간 혼합을 한 후 1000 rpm에서 3분간의 탈포를 Conditioning Mixer(ARE-250, Thinky, USA)를 이용하여 실시하였다. Thick film을 얻기 위해 이렇게 혼합된 paste는 Cu-foil 위에 casting 하고, 180~250°C 사이의 온도에서 열처리하였다. Table 1에 복합체의 샘플이름과 그 조성을 나타내었다. 전기적인 특성측정을 위하여 경화된 복합체 film의 상부에 지름이 약 5 mm의 In/Ga 상온 전극을 도포하였다.

BNT/BCB 복합체 샘플들의 정전용량과 유전 손실은 Impedance analyzer(4192A RF Impedance analyzer, YOKOGAWAHEWRETT PAKARD)를 사용하여 1 MHz에서 측정하였다. 각각의 복합체 샘플들의 유전율은 측정된 정전용량으로 계산하였다.

열분석을 위하여 Cu-foil위의 시료를 채취하여 DSC (Q10, TA Instrument, USA)를 이용하여 그 열 유동을 측정하였다. DSC의 측정조건으로는 10°C/min로 상온에서 600°C까지 측정하였다. 그 샘플들의 미세구조는 SEM (SM-300, Topcon)으로 관찰하였다.

Table 1
Sample name for BCB/BNT composite

Sample name	Composition (vol%)	
	BCB	BNT
BNT 20	80	20
BNT 30	70	30
BNT 40	60	40
BNT 50	50	50

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 분석

Fig. 1은 1270°C에서 하소된 BNT powder의 XRD pattern을 보여주고 있다. 이 XRD pattern의 결과로부터 BNT분말의 합성을 확인하였다. JCPDS와 비교해 볼 때 BNT의 표준 XRD 피크와 잘 일치하고 있음을 확인하였고, BNT의 결정구조는 손실이 적은 텅스텐 브론즈 구조

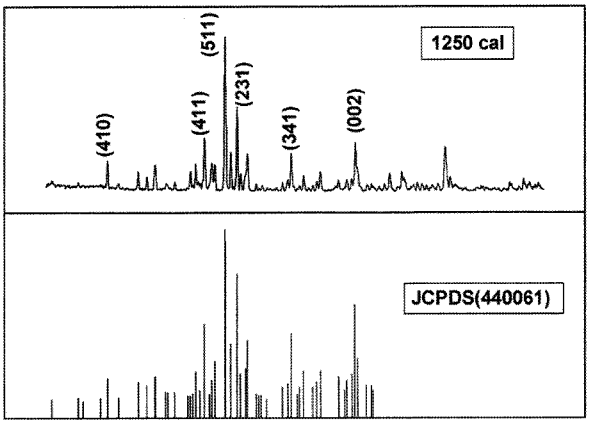

Fig. 1. XRD peak of BNT calcinated at 1270°C for 3 hr.

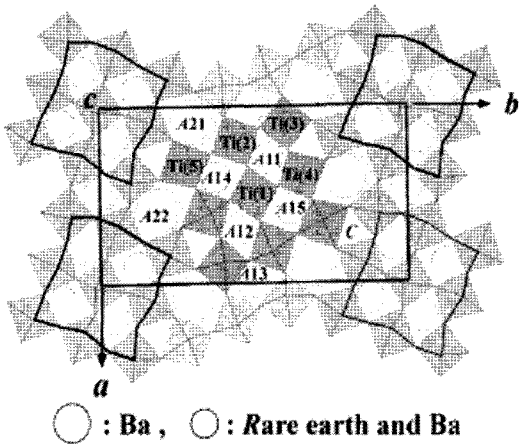

Fig. 2. Schematic diagram of Tungsten-bronze structure of BNT.

Table 2
Lattice parameter of BNT

	a	b	c
JCPDS	22.34	12.21	3.852
Experimental	23.86	12.96	4.05

라는 것을 알 수 있다. Fig. 2는 텅스텐 브론즈 구조의 모식도를 나타낸 것이다.

Table 2에 하소된 BNT의 격자 상수를 나타내었다. JCPDS와 비교해 볼 때 합성한 시료의 격자 상수는 JCPDS의 격자상수와 거의 일치하는 것을 알 수 있다.

3.2. 열분석

BCB/BNT 복합체의 열 경화를 확인하기 위하여 DSC를 통해 경화 온도와 BNT 함량에 따라 제작된 각각의 복합체 시편의 열 유동을 측정하였다. Fig. 3~5는 각각의 BCB/BNT 복합체 샘플들의 온도 함수에 따른 DSC 곡선을 보여준다.

Fig. 3은 서로 다른 온도에서 경화를 시킨 복합체 시편의 DSC 곡선을 나타낸 그래프이다. Fig. 3의 결과로 부터, BCB/BNT 복합체의 경화는 약 220°C에서 시작되는 것을

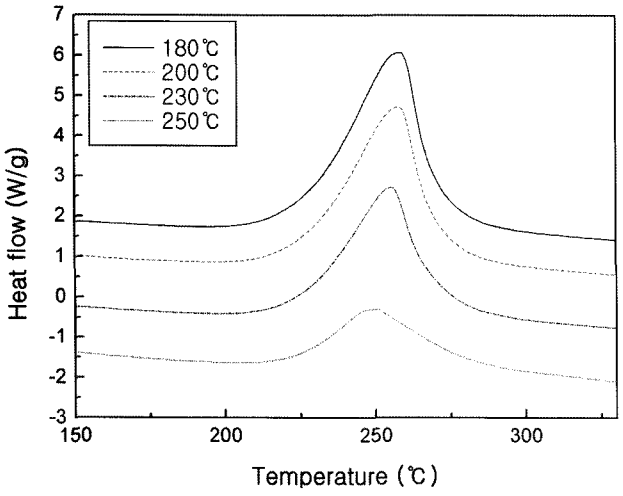

Fig. 3. DSC curves of BCB/BNT composite (BNT40) as a function of temperature.

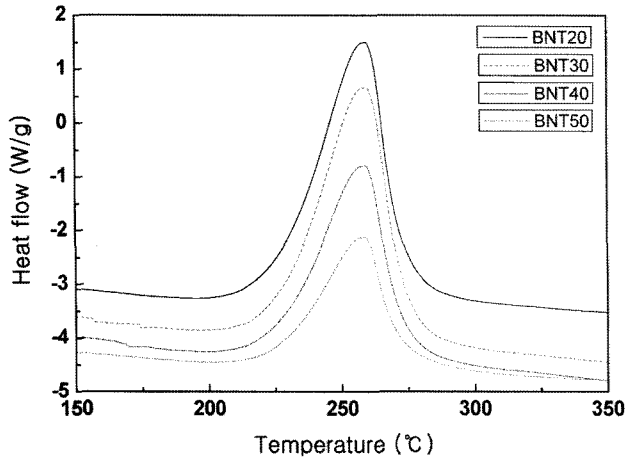

Fig. 4. DSC curves of non-cured BCB/BNT composites as a function of composition.

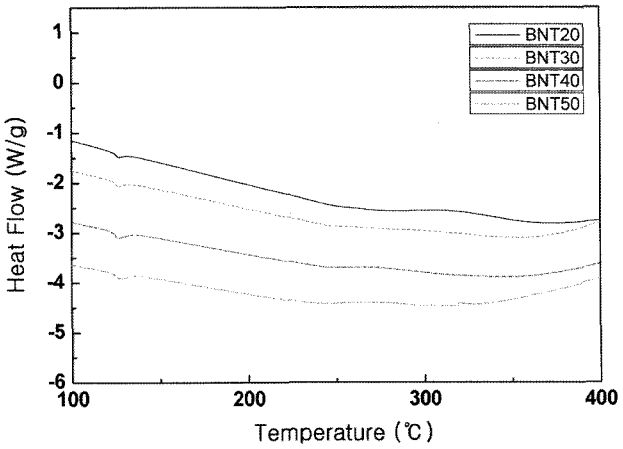

Fig. 5. DSC curves of BCB/BNT composites as a function of composition cured at 250°C.

알 수 있다. 경화온도에 따라 제작된 샘플들이 약 250°C에서 발열피크가 나타나는 것으로 경화를 위해 약 250°C 이상의 온도에서 열처리가 필요하다는 것을 알 수 있다.

복합체 시편의 발열피크 면적은 경화를 위해 필요한 에너지의 양을 나타내는데 Fig. 3에서 보면 경화온도가 증가함에 따라 발열피크의 면적이 감소한다. 이로 보아 잔류 경화에 필요한 에너지가 감소한다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로 부터 250°C에서 경화를 시킨 시편이 180°C에서 경화된 시편보다 큰 결정화도를 얻는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 BNT 함량별로 제작된 복합체 시편의 경화전의 DSC 곡선을 나타낸 것이다. 그 복합체 시편들의 경화는 Fig. 3에서와 마찬가지로 약 220°C에서부터 경화를 시작하였다. 또 BNT의 양이 증가함에 따라 발열피크가 작아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 BCB의 양이 작아짐에 따라 경화에 필요한 에너지가 작아지는 것을 의미한다.

Fig. 5에는 함량별로 제작된 복합체 샘플을 250°C에서로 경화 후 측정한 DSC 곡선을 나타내었다. 250~300°C 사이에서 잔류 경화에 의한 아주 미세한 발열피크가 나타났지만 각각의 시편 모두 경화가 잘 되었다고 사료된다.

3.3. 유전 특성

Table 3은 1370°C에서 소결한 BNT의 유전특성을 Network Analyzer로 측정한 결과를 표로 나타낸 것이다. 고주파 유전특성의 측정방법인 Hakki-Coleman method를 사용하여 그 유전특성을 계산하였다. 이 방법은 시료길이의 자유도가 비교적 크고 또 시료탈착의 용이함 등에 의해 20 GHz 이하의 주파수에 있어서의 유전 특성 측정 방법으로서 널리 사용되어지고 있다. 평행 도체판 사이에 디스크 형태의 유전체 재료를 놓고 그 양 끝에 도체판에 의해 단격되어져 공진기가 구성되어 진다[4].

Table 3
Dielectric property of sintered BNT

Sample	Frequency (GHz)	Dielectric constant	Quality factor
1	4.6053	91.04	1313
2	4.5896	90.98	1378
3	4.5966	91.01	1211
4	4.6087	91.05	1377
5	4.5945	91.32	1329

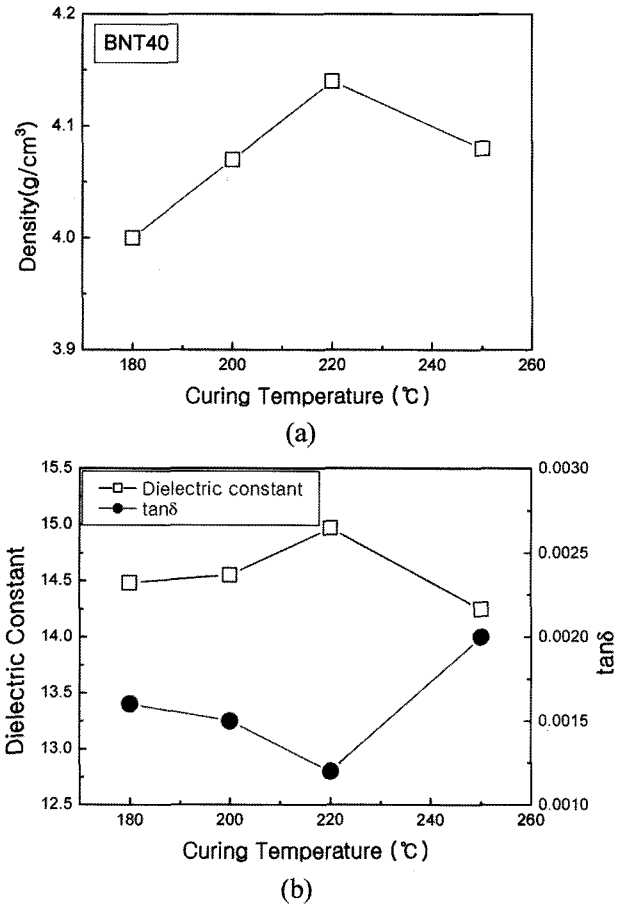

Fig. 6. Density (a) and dielectric properties (b) of BCB/BNT composite (BNT40) as a function of curing temperature.

이때의 비유전율과 유전손실은 TE모드 공진의 공진주파수 및 무부하 Q값에 의해 계산된다. 측정 결과, 그 공진주파수가 약 4.5 GHz에서 피크가 나타났고, 그 피크로부터 측정된 주파수를 토대로 계산한 결과 유전상수는 약 91, Q값은 약 1300의 값을 나타내었다.

Fig. 6의 (a)와 (b) 에 경화온도에 따라 제작된 복합체 시편의 밀도와 유전특성에 나타내었다. Fig. 6의 (a)에서 보면 경화온도가 증가함에 따라 밀도는 증가하다가 220°C가 지나면서 다시 감소하였다. Fig. 6의 (b)에는 1 MHz에서의 경화온도에 따라 제작된 복합체 시편의 유전특성 변화를 표시하였다. 복합체의 유전특성은 두 재료 사이의 계면, 기공률, 수분 함유량과 같은 많은 요인들에 의

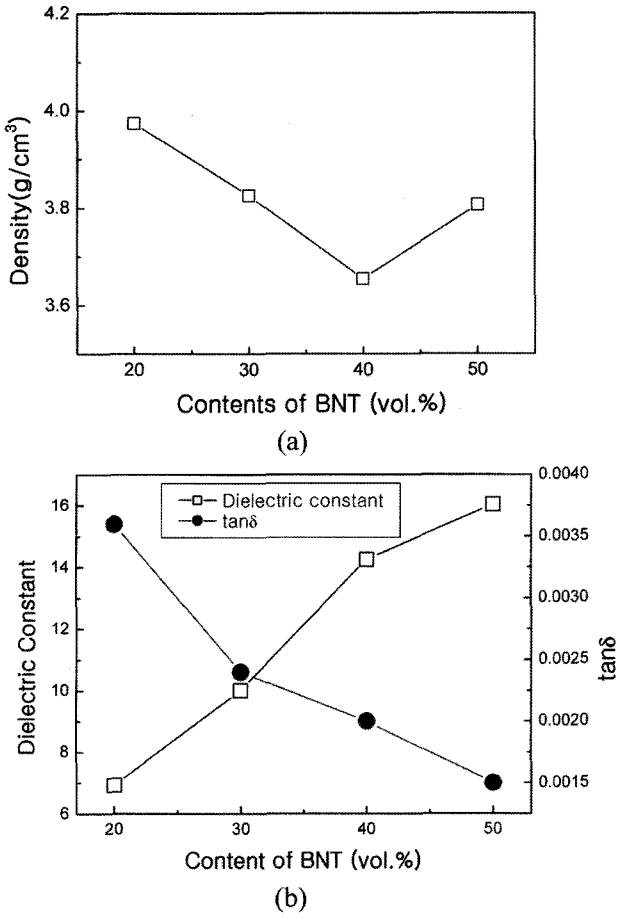

Fig. 7. Density (a) and dielectric properties (b) of BCB/BNT composite cured at 250°C as a function of BNT content.

해 영향을 받는다. 그림에서 확인할 수 있듯이 복합체 시편의 유전상수는 시편의 밀도와 같은 경향을 보이는 것을 알 수 있었다.

220°C 근처에서 가장 높은 유전상수를 보이지만 그 수치적인 면에서 큰 변화는 일어나지 않는 것을 확인하였다. 따라서 복합체 시편의 경화온도는 그 시편의 유전특성에 큰 영향을 미치지 않는 다고 생각할 수 있다.

Fig. 7의 (a)는 BCB 기지 내에 BNT를 함량에 따라 분산 시킨 후 밀도를 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. Fig. 7의 (a)에서 보는 바와 같이 BNT 함량을 20~40 vol%까지 첨가할 때 밀도는 감소하다가 그 이상에서는 다시 증가하였다. 이러한 현상은 BCB 수지의 양이 줄어들면서 BCB와 BNT 사이의 결합력이 약해짐에 따라 나타나고 50 vol% 이상에서는 BCB가 아닌 BNT 충진제의 결합으로 밀도가 증가하는 것으로 사료된다. 그림 (b)에는 1 MHz에서의 BNT 함량 변화에 따른 복합체의 유전특성을 측정하여 그 값을 그림으로 나타내었다. BNT의 양이 증가함에 따라 유전상수는 증가하였고, tanδ는 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 8은 BNT 함량에 따라 제작한 복합체의 파단면을

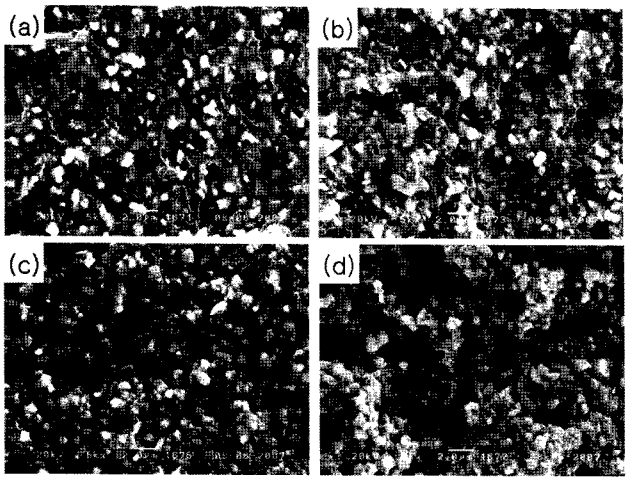

Fig. 8. SEM images of BCB/BNT composite with BNT contents (a) 20 vol%, (b) 30 vol%, (c) 40 vol%, and (d) 50 vol%.

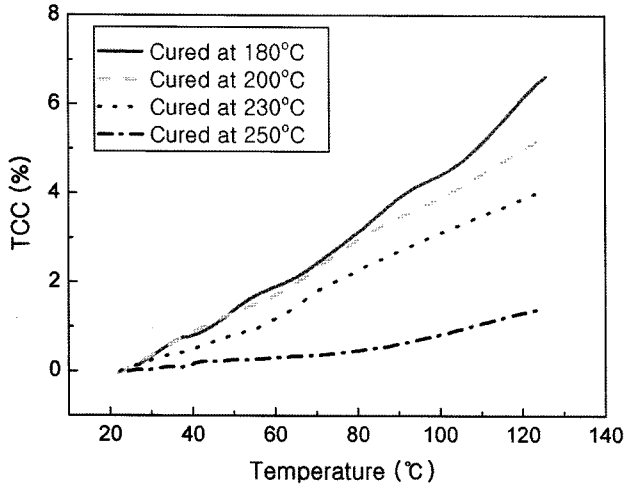

Fig. 9. TCC of BCB/BNT composite (BNT40) as a function of curing temperature.

관찰한 것이다. Fig. 8의 (a), (b), (c)에서 함량이 증가함에 따라 BNT의 양이 늘어나고 입자 사이의 간격들이 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 40 vol% 이상에서 밀도가 높아지는 것은 Fig. 8의 (d)에서 BNT 충진제의 결합이 상당히 증가한 것으로 확인 할 수 있다.

Fig. 9는 복합체의 온도 안정성을 확인하기 위하여 BNT 40 vol%가 첨가된 복합체 샘플의 TCC를 측정한 것이다. 경화온도에 따라 제작된 샘플의 TCC는 모든 샘플에서 마찬가지로 증가하는 경향을 보였지만 TCC 결과를 비교하여 볼 때 측정온도 약 120°C에서 경화온도가 증가함에 따라 5.74~1.85 %로 감소하는 것으로 온도안정성 또한 현저히 나아지는 것을 확인할 수 있다. 250°C 이상의 온도에서 그 변화가 가장 적은 것으로 그 온도에서 BCB의 경화에 의한 폴리머와 충진제와의 결합력이 가장 좋다고 생각된다. 또한 유전특성 면에서 220°C에서 경화된 샘플이 근소한 차이로 좋은 특성을 보였지만 TCC 확인결과 220°C보다 250°C 이상의 경화온도에서 복합체 제조가 더 효율적이라는 것을 알 수 있다.

지금까지의 결과를 볼 때 경화온도 보다 BNT의 함량이 BCB/BNT 복합체의 유전특성에 더 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있고, 250°C 이상의 온도에서 경화를 시키는 것이 온도 안정성 측면에서 탁월하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

고주파용 기판재료로서 폴리머/세라믹 복합체는 세라믹 충진제의 우수한 고주파 유전특성과 폴리머의 높은 가공성 등으로 인하여 상당히 주목받고 있는 재료이다. 폴리머로 BCB를 사용하였고, 세라믹으로 BNT를 사용하여 복합체를 제작하고 복합체의 경화 거동과 BNT 함량에 따른 특성 변화를 조사하였다.

BNT의 함량이 증가할수록 유전특성은 향상되었다. BNT의 함량이 20 vol%에서 50 vol%까지 증가할수록 그 유전율은 6에서 16까지 증가하였고, 유전손실은 0.0036에서 0.0015까지 감소하였다. 임계치 이상으로 충진제의 함량이 증가되면, 폴리머의 부족으로 인해 충진제와 폴리머 사이의 결합력이 약해져서 성형 등의 가공 문제가 발생하였다. 또한 복합체 필름의 TCC(Temperature Characteristics of Coefficient)는 250°C 이상의 온도에서 경화 시켰을 때 2 % 이하의 값을 가졌다. BNT의 함량은 복합체의 유전특성을 크게 변화시키지만, 경화온도는 그 유전특성에 큰 영향을 주지 않는다. 하지만 온도안정성 측면에서 보면 BCB의 경화는 그 유전특성에 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다.

참 고 문 헌

[1] L. Ramajo, M. Reboredo and M. Castro, "Dielectric response and relaxation phenomena in composites of epoxy resin with $BaTiO_3$ particles", Composite: Part A 36 (2005) 1267.

[2] Dong-Hau Kuo, Chien-Chih Chang, Te-Yeu Su, Wun-Ku Wang and Bin-Yuan Lin, "Dielectric properties of three ceramic/epoxy composites", Mater. Chem. Phys. 85 (2004) 201.

[3] J.T. Beechinor, E. McGlynn, M. O'Reilly and G.M. Crean, "Optical characterisation of thin film benzocyclobutene (BCB) based polymers", Microelectronic Engineering 33 (1997) 363.

[4] B.W. Hakki and P.D. Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range", PGMTT, December 24 (1959).