

Preparation and Characterization of BCB Resin-BNT Composite Substrate Materials

Un-Yong Kim, Myoung-Pyo Chun, Jung-Ho Cho, Byung-Ik Kim, Yong-Hyun Lee,
Sung-Jae Myoung, Ik-Hyun Han, and Dong-Uk Shin*[†]

Advanced Materials and Components Laboratory, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

*Department Materials Science Engineering, Han-Yang University, Seoul 133-791, Korea

(Received April 16, 2007; Accepted May 25, 2007)

BCB Resin-BNT 복합 기판 소재의 제조 및 특성 평가

김운용 · 전명표 · 조정호 · 김병익 · 이용현 · 명성재 · 한익현 · 신동욱*[†]

요업기술원,

*한양대학교 신소재공학과

(2007년 4월 16일 접수; 2007년 5월 25일 승인)

ABSTRACT

BCB Resin-BaNd₂Ti₄O₁₂(BNT) composites with BNT contents were prepared by tape casting method and epoxy resin-BNT composites were prepared by using heating press. Their dielectric properties and microstructures were investigated. The dielectric properties such as dielectric constant and dielectric loss at 1 MHz for epoxy resin-BNT composites and BCB resin-BNT composites are improved with an increase of BNT volume fraction. The dielectric constant of the Epoxy-BNT composite increased from 5.9 to 7.8 as the volume fraction of BNT increased from 15 to 25. The dielectric constant of the BCB-BNT composite increased from 9.1 to 15.5 as the volume fraction of BNT increased from 30 to 50. The dielectric behavior of BCB-BNT system can be explained by Lichtenecker's equation. The dielectric constant of epoxy resin-BNT composite is smaller than that of BCB resin-BNT composite. These results are considered to be related with the dispersion of BNT filler in polymer matrix from the result of SEM photograph.

Key words : Polymer-ceramic composite, Dielectric properties, PCB

1. 서 론

PCB(Printed Circuit Board: 인쇄회로기판)는 전기절연체 표면에 전기적 신호를 전달할 수 있는 도체패턴을 형성시킨 것으로 전자부품을 탑재하는 기판으로 전자기기, 휴대폰, 컴퓨터, 자동차, 항공기 등의 모든 전자정보 통신기기에 사용되는 중요한 부품소재이다. 구조에 따라 단면, 양면 그리고 다층 PCB로 구분되며, 전자기기의 소형화 및 복합화 등에 따라 수동부품(저항, 캐패시터) 등을 기판에 내장시켜 크기를 줄이고, 생산단가를 낮추려는 임베디드 기판에 대한 수요는 증대되고 있다.

한편, 휴대폰 등의 전자기기의 소형화 및 고주파화에 따라 기존의 기판소재인 FR-4에 비하여 손실이 적고, 유전율이 높은 고주파 기판소재에 대한 필요성이 대두되고 있다. FR-4의 경우 비교적 손실이 크고, 유전율이 낮은 문제점을 갖는다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 고분자에 세라믹 Filler를 분산시킨 세라믹-폴리머 복합소재를 기판

으로 한 복합유전체 기판소재에 대한 연구가 증대되고 있다. 고주파 유전재료로는 ZST(Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄) 및 BNT 등이 많이 사용되고 있으며, 폴리머 Resin으로 주로 에폭시가 적용되고 있으나, BCB Resin의 경우에 있어서는 손실이 매우 적은 특징을 갖는다.¹⁻⁶⁾

본 연구에서는 고주파 임베디드 기판 소재로서의 응용을 위하여 BNT-에폭시 및 BNT-BCB의 2종의 세라믹-폴리머 기판소재들에 대한 미세구조 및 유전 특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료

세라믹 Filler인 BNT(BaNd₂Ti₄O₁₂)는 BaCO₃(대정, 99%), Nd₂O₃(KANTO, 99.9%), TiO₂(고순도, 99.9%)를 사용하여 다음과 같은 고상반응법에 의해 합성하였다. 출발원료들을 습식혼합하기 위하여 에탄올을 용매로 하여 24시간 동안 불-밀을 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

[†]Corresponding author : Dong-Uk Shin

E-mail : dwshin@hanyang.ac.kr

Tel : +82-2-2220-0503 Fax : +82-2-2299-3851

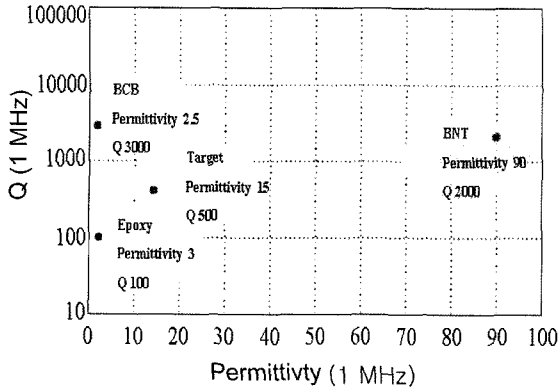


Fig. 1. Dielectric property comparison of BNT, BCB and epoxy.

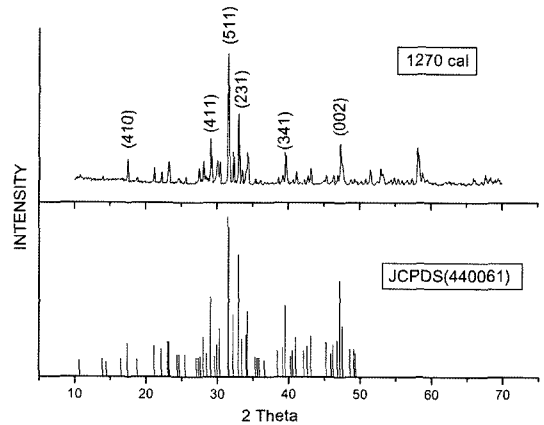


Fig. 2. XRD pattern of calcined BNT at 1270°C.

KFX-987228-SE) 분석을 통해 합성됨을 확인하였다. BNT의 소결 특성을 알아보기 위해 하소된 BNT 분말의 지름을 약 10~12 mm, 두께 약 4~5 mm 정도의 크기로 성형하고, 1370°C(5°C/min)에서 3시간 유지하여 소결한 후 시편의 특성분석을 Network Analyzer(Agilent 8720ES, USA)를 사용하여 유전 특성을 평가하였다.

폴리머로써 Epoxy(TRANSOPTIC, buehler Ltd.)와 BCB(CYCLOTENE 3022-46, Dow Chemical USA)를 사용하였고 Fig. 1에 BCB, Epoxy, BNT의 유전특성을 도식적으로 나타내었다. BCB와 Epoxy의 유전율은 각각 2.5와 3 그리고 Q값은 3000, 100이고, BNT는 유전율 90, Q값은 2000 정도의 값을 가진다.

2.2. 혼합 방법

2.2.1. 복합체 시편의 제조

분말 상태의 Epoxy와 BNT를 유발을 사용하여 BNT의 함량에 따라 혼합을 하고 혼합한 파우더는 Mounting Press(SIMPLIMET 3, buehler Ltd.)를 사용하여 다음과 같은 조건으로 성형하였다.

성형조건으로는 160°C에서 700 psi로 10분간 유지하였고, 지름이 약 25 mm, 두께가 약 2.8~3.8 mm인 샘플을 제작하였다. 특성 평가를 하기 위해 120°C에서 500 psi로 2분간 동판을 압착하여 전극을 형성하였다.

2.2.2. 복합체 필름의 제조

액상의 BCB와 BNT 분말을 BNT 함량에 따라 Conditioning Mixer(ARE-250, Thinky USA)로 혼합하여 다음과 같은 혼합조건으로 페이스트를 만들었다. 혼합조건으로는 500 rpm 2분, 2000 rpm에서 5분간 혼합을 한 후 1000 rpm에서 3분간 탈포를 실시하였다. 이렇게 만들어진 페이스트를 Cu-Foil 위에 Hand Casting하고, 열처리하여 상부에는 In/Ga 상온 전극을 도포하여 지름이 약 5 mm 정도의 전극을 형성하였다.

BNT/Epoxy, BNT/BCB 이 두 가지 복합체 샘플은 LCR

Meter(Agilent 4284A, USA)를 사용하여 정전 용량과 유전 손실을 측정하였다. 1 MHz에서 유전특성을 측정하고, 그 주파수에서 측정된 정전 용량으로 두 복합체의 유전율을 계산하였다. 그 미세구조는 광학 현미경(OLYMPUS BX51, Japan)과 SEM(SM-300, Topcon)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X선 회절 분석

Fig. 2에서 보여주는 X선 회절 패턴은 1270°C에서 하소된 BNT Powder의 합성 정도를 잘 나타내어 주고 있다. JCPDS와 비교해 볼 때 BNT 피크가 잘 나타나고 있음을 알 수 있었고 BNT의 결정구조는 Loss가 적은 텅스텐 브론즈 구조라는 것을 알 수 있다. Table 1과 Fig. 3에 텅스텐 브론즈 구조와 하소된 BNT의 격자 상수를 나타내었

Table 1. Lattice Parameter of BNT

	a	b	c
JCPDS	22.34	12.21	3.852
Experiment	23.86	12.96	4.05

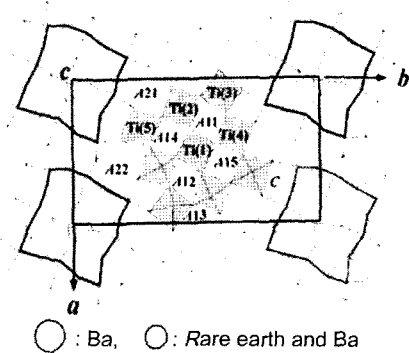


Fig. 3. Tungsten-bronze structure.

Table 2. 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
Average	4.5989	91.08	1321

Table 3. Dielectric Property of Epoxy/BNT Composite with BNT Contents at 1 MHz

Sample	Thickness (mm)	Diameter (mm)	Capacitance (pF)	Permittivity	Loss
BNT 15 vol%	3.10	25.30	8.58	5.9	0.011
BNT 20 vol%	2.95	25.14	10.92	7.3	0.012
BNT 25 vol%	2.73	25.21	12.61	7.8	0.006

Table 4. Dielectric Property of BCB/BNT Composite with BNT Contents at 1 MHz

Sample	Thickness (mm)	Diameter (mm)	Capacitance (pF)	Permittivity	Loss
BNT 30 vol%	0.13	5.66	15.65	9.1	0.001
BNT 40 vol%	0.14	5.52	21.32	14.1	0.001
BNT 50 vol%	0.19	5.56	17.54	15.5	0.001

다. JCPDS와 비교해 볼 때 합성한 시료의 격자 상수는 거의 비슷하게 나타남을 알 수 있었다.

3.2. 유전 특성 평가

Table 2는 1370°C에서 소결한 BNT 시편의 유전특성을 Network Analyzer로 측정된 결과를 표로 나타낸 것이다. 고주파 유전특성의 측정방법인 Hakki-Coleman 방법을 사용하여 그 유전특성을 계산하였다.⁷⁾ 주파수가 약 4.5 GHz에서 피크가 나타났고, 그 피크를 주피크로 계산한 결과 유전상수는 약 91, Q값은 약 1300이었다.

3.2.1. Epoxy-BNT 계

Table 3은 Epoxy Matrix 내에 BNT Filler를 함량에 따라 분산 시킨 후 유전특성을 측정하고 기록한 것이다. 가장 좋은 특성을 나타낼 때의 BNT의 함량이 25 vol% 첨가되었을 때이고 그 유전율이 약 7정도, Loss가 0.006 정도로 나타났다. Filler의 양을 증가 시킬수록 유전율은 좋은 값을 나타냈지만 계속 Filler의 양을 증가시켰을 때 가 열프레스를 사용한 성형은 잘 되지 않았다. 고분자 Resin이 불충분하여 Filler들간 충분한 결합력을 갖지 못하는 경향이 있다. 따라서 25 vol% 이상의 Filler의 첨가는 가 열프레스 성형에 어려움이 있다.

3.2.2. BCB-BNT 계

Table 4는 BCB 내에 BNT Filler를 분산시키고 LCR

Meter로 측정된 데이터를 표로 나타낸 것이다. 그 측정값에서 최대값을 보일 때는 Filler의 양이 50 vol% 정도 일 때고 그 값은 유전율 15.5, Loss 0.001이었다. Epoxy와 마찬가지로 Filler의 양이 증가할수록 유전율의 값은 증가하였다. 하지만 BNT Filler의 50 vol% 이상 첨가는 Epoxy와 마찬가지로 성형을 어렵게 하는 문제가 생겼다.

Epoxy와 BCB Resin을 비교해 보면 후막성형을 통한 BCB-BNT계의 Filler 충전량이 일축성형을 통한 Epoxy-BNT계에 비하여 높은 것을 보여준다. 또한 유전율 및 Loss 등의 전기적 특성에 대해서도 BCB-BNT계가 Epoxy-BNT계에 비해 우수함을 알 수 있다.

이렇게 두 가지의 Resin의 유전율이 비슷함에도 불구하고 유전 특성에서 차이가 보이는 것은 Figs. 5, 6에 보이는 것처럼 두 가지의 Resin에 분산된 Filler의 분산성에 가장 큰 이유가 있다고 보인다. 특히 유전율면에서는 약간의 차이를 보이지만 Loss를 보게 되면 그 차이가 확연히 드러나 보인다. 물론 Resin 자체의 특성도 영향을 받겠지만 그 Resin 자체의 특성보다도 여기서는 분산성에 대해 더 큰 영향을 받는 것으로 보인다.

3.3. 유전율의 실험값과 예측값의 비교

복합체의 유전율을 예측하고자 많은 실험 및 이론식이 제안되었다.^{8,10)} 일반적으로 Lichtenecker의 대수법칙(Logarithmic Rule)이 사용되면 다음과 같다.

$$\log \epsilon_r = v_f \log \epsilon_f + v_r \log \epsilon_r \tag{1}$$

여기서, ϵ_r 은 Filler와 Resin의 유효유전율이고, v_f 와 v_r 은 Filler 및 Resin의 부피 분율이며, ϵ_f 와 ϵ_r 은 Filler와 Resin의 각각의 유전율을 나타낸다.

식(1)에 의해 계산된 이론값과 측정값을 BNT 함량에 따라 Fig. 4에 표시하였다. 식(1)에 의해 계산된 이론값과 실

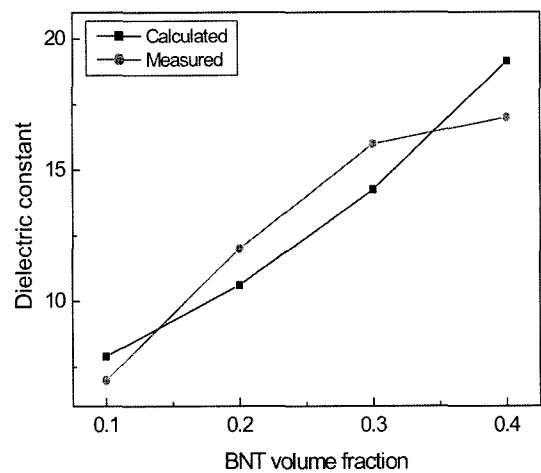


Fig. 4. Comparison of expected data and experimental data of BCB-BNT composite.

험값은 BNT Filler 함량이 10~40 vol% 범위 내에서는 비교적 잘 맞음을 보여준다. 한편, BNT 함량이 20 vol% 이하, 그리고 50 vol% 이상에서는 이론값과 실험값과의 차이가 증가하였다.

이러한 실험값과 이론값과의 차이는 BCB-BNT계 복합체 내의 기공, 공극 등과 같은 결함에 의해서 발생된 것으로 사료되며, 이들 결함은 열 처리시 유기용매의 휘발에 의해 생성될 수 있다. Lichtenecker의 대수 법칙에는 이러한 변수들을 포함하지 않았기 때문에 실제 실험값은 이론값보다 작아졌다고 생각할 수 있다.⁹⁾

3.4. 미세구조

Fig. 5는 Epoxy/BNT 복합체의 분산 상태를 확인하기 위하여 표면을 광학 현미경으로 관찰한 사진이다. 사진에서도 관찰할 수 있듯이 Filler의 함량이 증가할수록 Resin의 양은 줄어들고 Filler의 양이 증가하는 것이 확연히 나타났다. 또한 Filler들의 분산 상태는 상당히 안 좋은 것을 관찰하였고 Filler는 우선 Epoxy와 잘 섞이지 않고 Epoxy 주위에 조금씩 묻어 있었고, 분산 상태 또한 불규칙한 것을 알 수 있었다. Fig. 5의 광학사진 관찰로 복합체의 미세구조가 유전 특성에 상당한 영향을 받는다는 것을 Table 3에서 확인할 수 있다. Fig. 6은 BCB 매트릭스에 BNT를 함량에 따라 혼합하여 제작된 복합체의 단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 사진에서 전체적으로 보면 30 vol%에서 50 vol%로 증가하면서 Filler의 양이 늘어나는 것을 확인할 수 있다. 반면에 Resin의 양이 확연히 줄어드는 것을 관찰할 수 있다.

Epoxy를 매트릭스로 한 복합체의 광학사진과 BCB를 사용한 복합체의 SEM사진을 비교하여 볼 때 BCB 복합

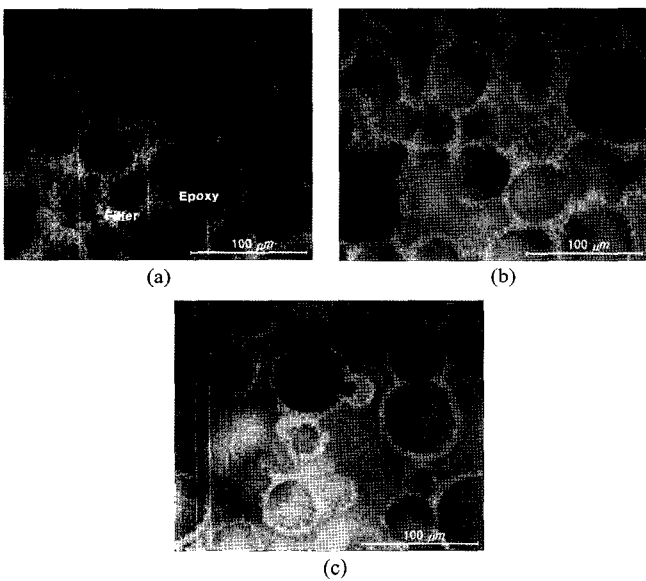


Fig. 5. Optical images of epoxy/BNT composite surface with BNT contents (a)15 vol%, (b)20 vol%, and (c)25 vol%.

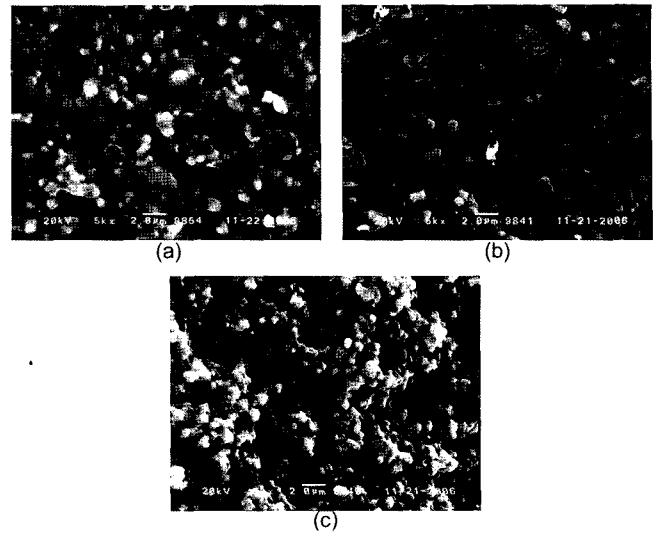


Fig. 6. SEM images of BCB/BNT composite fracture surface with BNT contents (a)30 vol%, (b)40 vol%, and (c)50 vol%.

체에서 분산이 더 잘 되어 있음을 관찰하였다. 하지만 사진에서 보다시피 Epoxy의 경우보다 분산이 잘 되었다고 보지만 간혹 입자끼리 뭉쳐있는 것으로 볼 때 완전한 분산을 이루었다고 판단하기는 힘든 것으로 사료된다. 지금까지의 관찰 결과를 미루어 보아 복합체의 분산성은 그 유전특성에 상당한 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

따라서 BCB 액상 Resin을 이용하여 후막성형으로 복합체를 제조하는 것이 Epoxy Resin을 이용한 일축성형에 비하여 분산성을 좋게 하는 방법이라 생각된다.

4. 결 론

고주파용 기판재료로서 폴리머/세라믹 복합체는 세라믹 Filler의 우수한 고주파 특성으로 인하여 상당히 주목받고 있는 연구 분야이다. 폴리머로 Epoxy와 BCB를 사용하였고, 세라믹으로 BNT를 사용하여 복합체를 제작하고 폴리머에 따른 특성 변화를 조사하였다.

BNT의 함량이 증가할수록, 유전특성은 향상되었으며, 임계치 이상으로 Filler의 함량이 증가되면, 바인더 역할의 Resin 부족으로 인하여 성형등의 가공 문제가 발생하였다. Epoxy-BNT계에 비하여 BCB-BNT계가 좋은 Filler의 함량을 보였으며, 유전을 및 손실등의 전기적 특성에 있어서도 BCB-BNT계가 우수하였다.

Epoxy 적용 시 BNT 함량이 약 25 vol%일 경우 그 유전율은 7.8, Loss는 0.006의 값을 얻었다. 반면에 BCB 적용 시 50 vol%에서 유전을 15.5, Loss는 0.001의 값을 얻었다.

이러한 결과로 보면 Epoxy를 사용 하였을 때 보다 BCB를 사용하였을 때 유전율은 수배이상 차이가 나는 것을 확인하였다. 그 이유는 BCB 매트릭스에 Filler의 분산이

Epoxy보다 더 잘 되었기 때문이라는 것을 미세구조를 관찰함으로써 알 수 있었다. 따라서 사용한 Resin으로는 BCB가 더 Filler와의 분산이 잘 되었다는 것을 알 수 있다.

결론적으로 폴리머/세라믹 복합체의 분산성을 증가시키는 것은 그 특성을 향상시키는데 큰 역할을 한다고 할 수 있다. 또한 폴리머/세라믹 복합체가 고주파용 기판 재료로 적합할 수 있다는 가능성을 확인할 수 있었고, 이러한 복합체는 앞으로 PCB재료로 충분히 큰 역할을 할 것으로 사료된다.

REFERENCES

1. A. Silva, F. Azough, R. Freer, and C. Leach, "Microwave Dielectric Ceramics in the System BaO-Li₂O-Nd₂O₃-TiO₂," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20** 2727-34 (2000).
2. C.-H. Lu and Y.-H. Huang, "Densification and Dielectric Properties of Barium Neodymium Titanium Oxide Ceramics," *Mater. Sci. Eng.*, **B 98** 33-7 (2003).
3. A. Ioachim, M. I. Toacsan, M. G. Banciu, L. Nedelcu, H. Alexandru, C. Berbecaru, D. Ghetu, and G. Stoica, "BNT Ceramics Synthesis and Characterization," *Mater. Sci. Eng.*, **B 109** 183-7 (2004).
4. H. Kobayashi and Y. Hosokawa, "Dielectric Constant Characteristics of a New Composite Dielectric Material," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [6] 1774-76 (1990).
5. L. Ramajo, M. Reboredo, and M. Castro, "Dielectric Response and Relaxation Phenomena in Composites of Epoxy Resin with BaTiO₃ Particles," *Composite: Part A* **36** 1267-74 (2005).
6. D.-H. Kuo, C.-C. Chang, T.-Y. Su, W.-K. Wang, and B.-Y. Lin, "Dielectric Properties of Three Ceramic/Epoxy Composites," *Mater. Chem. Phys.*, **85** 201-06 (2004).
7. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," *PGMTT*, December 24, (1959).
8. D.-H. Yoon, J. Zhang, and B. I. Lee, "Dielectric Constant and Mixing Model of BaTiO₃ Composite Thick Films," *Mater. Research Bulletin.*, **38** 765-72 (2003).
9. S.-D. Cho, S.-Y. Lee, J.-G. Hyun, and K.-W. Paik, "Comparison Experimental Values and Theoretical Predictions of the Dielectric Constant of Epoxy/BaTiO₃ Composite Embedded Capacitor Films," *J. Microelectronics & Packaging. Soc.*, **11** 87-96 (2004).
10. A. V. Goncharenko, V. Z. Lozovski, and E. F. Venger, "Lichtenecker's Equation: Applicability and Limitations," *Optics Communication* **174** 19-32 (2000).