

세라믹-폴리머 나노복합체 제조 공정 및 응용 기술

글 _ 김동완, 박재관, 김병국*, 제해준* || 한국과학기술연구원 나노과학연구본부 나노재료연구센터
*한국과학기술연구원 재료기술연구본부 에너지재료연구단
dwkim@kist.re.kr

1. 서 론

세라믹-폴리머 복합체는 각 유/무기 소재의 장점을 조합시켜 새로운 물질을 디자인할 수 있는 장점을 갖고 있으므로 다양한 응용영역을 창출해오고 있다. 최근 금속, 반도체, 세라믹 나노입자의 합성과 고유 물성에 관한 연구가 급격히 진행되어 오면서, 이들 입자간 응집을 제어할 수 있는 유기 부동태막의 형성 및 화학적 기능성을 동시에 부여할 수 있는 폴리머 흡착을 통한 복합체의 형성은 광전, 센서, 촉매, 의료 등의 다양한 분야에 활발히 응용되고 있다(Fig. 1).¹⁾ 또한 전자 패키징 분야에 있어서도 시스템의 소형화를 위해 세라믹-폴리머 복합체 적용 연구가 개발되어 오고 있다. 이러한 시스템 소형화는 Fig. 2와 같이 기존 표면 실장형 저항, 캐패시터, 인덕터, 안테나, 필터, 스위치 등 개별 수동소자를 PCB (Printed-circuit

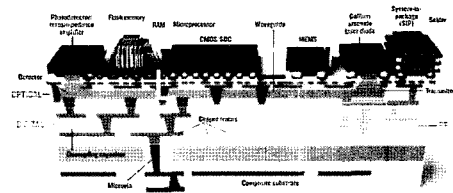


Fig. 2. Illustration of a system-on-package test bed.

board)내에 내장시키는 새로운 타입의 시스템 패키징인 SOP (System-on-package) 기술로 구현될 수 있다.²⁾ 본 기사에서는 SOP에 적용가능한 우수한 유전물성을 갖는 내장형 캐패시터의 제작에 필요한 세라믹 유전체 나노분말과 폴리머 복합체 형성에 대한 최근 기술을 정리하며, 특히 콜로이드 프로세스를 통한 나노 세라믹-금속-폴리머 복합체 필름을 구리 기판위에 직접 배열하는 새로운 공정에 대해 소개하고자 한다.

2. 세라믹-폴리머 유전물성의 해석

복합체 이중 물질의 유전물성은 다양한 모델링을 통해 예측, 해석이 가능하다. Maxwell-Garrett, Bruggerman, Jayasundere/Smith 모델에 의한 복합체의 유전율은 다음과 같은 식으로 표현된다.³⁾

$$\epsilon = 1 + \frac{3f_p \beta}{1 - f_p \beta} \quad (\beta = (\epsilon_2 - \epsilon_1) / (\epsilon_2 + 2\epsilon_1)) \quad (1)$$

$$\epsilon = (1 - f_c) \frac{\epsilon_1 - \epsilon}{\epsilon_1 + 2\epsilon} + f_c \frac{\epsilon_2 - \epsilon}{\epsilon_2 + 2\epsilon} \quad (2)$$

$$\epsilon = \frac{\epsilon_1 f_p + \epsilon_2 f_c [3\epsilon_1 / (\epsilon_2 + 2\epsilon_1) \times (1 + 3f_c (\epsilon_2 - \epsilon_1))]}{f_p + f_c [3\epsilon_1 / (\epsilon_2 + 2\epsilon_1) \times (1 + 3f_c (\epsilon_2 - \epsilon_1))]} \quad (3)$$

여기서 ϵ 은 복합체의 유전율, ϵ_1 과 f_p 은 폴리머의 유전

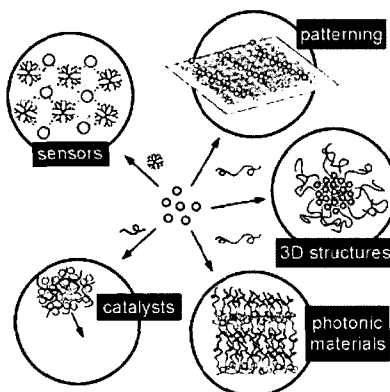


Fig. 1. Polymer-mediated assembly approaches to fabrication of ordered nanocomposites and their possible utilization.

율과 부피분율, ϵ_2 와 f_c 는 세라믹의 유전율과 부피분율에 해당한다. Fig. 3은 BaTiO₃ (240 nm) 나노분말과 폴리이미드(PI) 복합체의 BaTiO₃ 부피 분율에 따른 유전율의 변화와 위 모델식에 의한 계산 결과를 동시에 나타낸 결과이다. BaTiO₃의 부피분율이 0.3까지는 실험결과와 모델에 의해 계산된 유전율이 유사한 값을 가진다. 하지만, BaTiO₃ 세라믹 분말의 분율이 증가하면서 계산과 벗어난 실험결과를 보여주는데, 이러한 결과는 세라믹 분말의 분율이 증가하면서 공정상 기공의 형성이 이루어진 때문이다. 따라서 복합체의 제조시에는 세라믹 나노분말의 크기와 표면상태 및 적용 폴리머와의 부합성이 복합체 신뢰도에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

또한 이러한 세라믹-폴리머 복합체를 RF 소자에 응용하기 위해서는 유전율의 온도특성이 매우 안정적이어야 한다. 복합체의 유전율 온도특성에 대한 보고는 많이 알려져 있지 않지만, 세라믹과 적절한 고분자의 선택으로 사용온도 영역에서 온도특성의 제어가 가능하다. Fig. 4는 BaTiO₃ 나노분말(~200 nm)과 Bisbenzocyclobutene (BCB) 폴리머 복합체의 BaTiO₃ 부피 분율에 따른 유전율 온도특성의 변화를 보여주는 결과이다.⁴⁾ BaTiO₃ 고유의 온도특성 (저온부 (<55°C) : 음의 기울기, 고온부 (>55°C) : 양의 기울기) 때문에 복합체의 유전율 온도특성은 구간별로 변화량이 다르지만, 나노복합체내의 BaTiO₃ 분율에 의해 복합체 유전율 온도계수의 조정이 가능하다는 것을 알 수 있다.

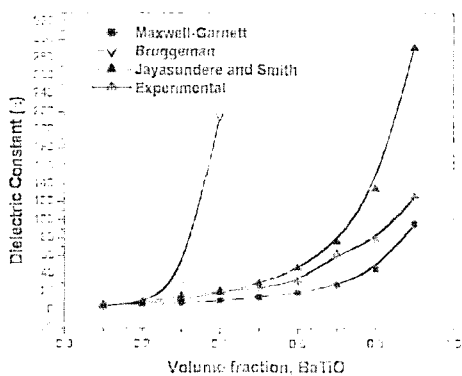


Fig. 3. Variation of dielectric constant of the BaTiO₃/Polyimide composites for different volume fractions of BaTiO₃ at 100 kHz.

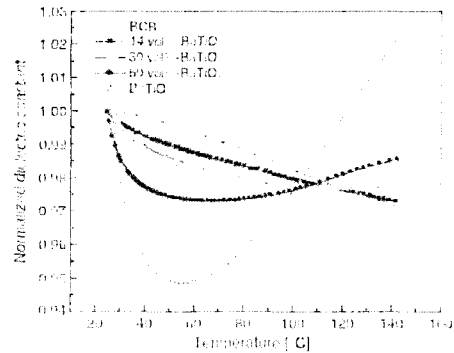


Fig. 4. Normalized dielectric constants of noncomposites with different ceramic filler loading.

3. 세라믹-금속-폴리머 나노복합체

현재까지 내장형 캐패시터용 나노복합체 물질의 적용가능성 및 전기적 물성 보고는 상당히 많은 연구가 진행되어 왔다. 주로 세라믹 물질은 BaTiO₃가 많이 사용되어 왔고, 그 이외에도 유전율이 큰 PMN-PT (Lead Magnesium Titanate-Lead Titanate), CCTO (Calcium Copper Titanate) 등이 적용되어 왔다. 폴리머 물질로는 epoxy 이외에도 폴리이미드(PI), 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVdF), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 등이 적용되어 왔다. 최근에는 나노복합체의 유전율을 더욱 증가시키기 위해서 Ag나 Al, Ni 등의 금속 나노분말과의 하이브리드 복합

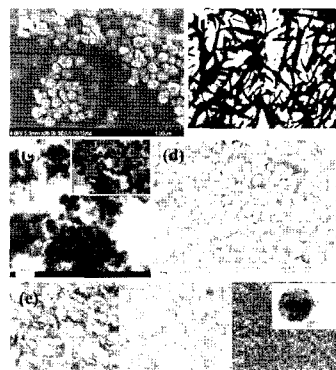


Fig. 5. Various microstructures of hybrid-nanocomposites. (a) BaTiO₃/PI, (b) Stainless steel fibers/PVdF, (c) BaTiO₃/PVdF, (d) BaTiO₃/BCB, and (e) Al/Epoxy.

체에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다 (Fig. 5).³⁻⁹⁾

Fig. 5(e)는 Al 금속과 에폭시로 구성된 나노복합체 미세 구조를 보여주는 결과이다. 금속-폴리머 복합체의 경우 금속의 큰 전도성 때문에 유전손실이 커지는 경향이 있으나, Al의 경우 Fig. 5(e)의 inset

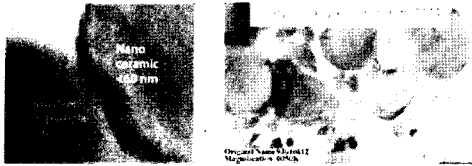


Fig. 6. TEM micrographs of hybrid nanocomposites.

에 보여지는 것처럼 self-passivated Al_2O_3 나노스케일 절연층이 형성되어 유전손실을 줄일 수 있게 된다. 또한 그림과 같이 필러양을 더욱 증진시키기 위해 다중 크기의 입자를 사용하여 유전율을 증진시키는 방법도 고려되고 있다.

현재까지 내장형 캐패시터에 주로 사용되어온 세라믹 분말의 크기는 $\sim 10 \mu m$ 정도였지만, 이러한 마이크로입자의 경우 폴리머와의 계면이 약해 기공의 유입이 많아지고 따라서 고유전율을 얻기 위해서는 필러양을 늘리거나 공정의 안정성이 매우 중요하다. 또한 복합체 필름 두께를 $10 \mu m$ 이상으로 제조해야 하므로 캐패시턴스 밀도 (capacitance density)를 증가시키기 위한 저두께의 후막 제조에 제한이 생기게 된다. 따라서 고캐패시턴스를 얻기 위해 Fig. 6과 같은 나노 필러를 이용한 세라믹-폴리머 나노 복합체 필름의 제조가 중요한 프로세스로 대두되었다.¹⁰⁾

일반적으로 세라믹-폴리머 나노 복합체 필름을 형성시키기 위해서 Fig. 7과 같이 유기 용매를 이용하여 세라믹-폴리머 페이스트를 제조하여 테이프 캐스팅을 이용하거나 Die 코팅을 이용하여 전도성의 copper foil 위에 후막으로 성형하고 있다. 이러한 공정에서는 필름 두께와 표면이 균일하고, 결함이 없는 막을 얻는 것이 매우 중요하다.

더욱이 나노 세라믹 분말의 경우 페이스트 제조시 필러의 응집 문제가 해결되어야 하는데, 따라서 안정화된 나노콜로이드를 제조하여 입자 분산성을 향상시키고, 결합을 줄여 copper 기판의 전체영역내에서 유전율의 신뢰도가 높으며, 고유전율을 얻기 위한 필러 고충진에 대한 연구들이 진행되어 온 바 있다. 안정화된 나노 콜로이드는 유기 용매에 oleic acid, polyacrylic acid, phosphate esters 등의 분산제를 이용하여 steric hindrance에 의해 얻어질 수 있다(Fig. 8).^{11,12)}

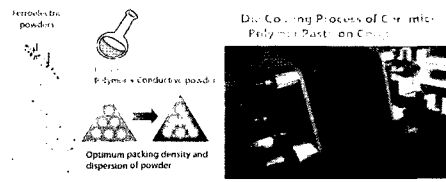


Fig. 7. Processing of hybrid nanocomposites for optimum packing density.

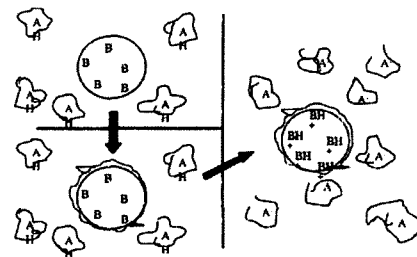


Fig. 8. Electrostatic stabilization mechanism observed in most non-aqueous suspension. B: Basic particle, AH: Acidic dispersant, A: Counter-ions.

4. 세라믹-금속-폴리머 나노 복합체 필름의 직접 배열 공정

본고에서는 위와 같이 세라믹-폴리머 복합체 연구 개요를 간단히 소개하였고, 또한 콜로이드 프로세스하에서 전계를 가하여 세라믹-금속-폴리머 하이브리드 복합체 필름을 전도성 기판위에 직접 배열하는 새로운 공정을 소개하고자 한다.¹³⁾ Fig. 9는 흡착된 폴리머에 의한 안정한 콜로이드 서스펜션의 제조로부터 Cu foil위에 나노 복합체를 형성시키는 개략적인 도식을 보여주는 그림이다.

Electrodeposition은 크게 전계하에서 입자를 이동시키거나 이온을 이동시켜 도체 기판에 증착시키는 electrophoretic deposition (EPD, 전기영동증착법)과 electrolytic deposition(ELD)으로 나뉜다. $BaTiO_3$ 세라믹 분말의 EPD법에 의한 후막 형성은 많은 연구들이 진행되어 왔다. $BaTiO_3$ 나노 입자는 isopropyl alcohol (IPA) 용매에서 높은 콜로이드 안정성을 보인다. Fig. 10은 240 nm 와 50 nm 크기의 $BaTiO_3$ 를 EPD 법에 의해 증착시킨 후 표면을 관찰한 사진이다. $BaTiO_3$ 나노 입자는 IPA 용매속에서 양(+)의 표면전하를 갖고 따라서 직류 전계를 가

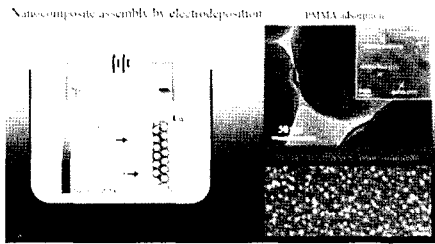


Fig. 9. Direct assembly of ceramic-metal-polymer hybrid nanocomposites on metal substrate under DC electric field.



Fig. 10. SEM micrographs of electrophoretically deposited BaTiO₃ nanoparticles.

해주면 음(-)의 Cu foil 전극으로 이동하여 증착이 이루어진다. 하지만 콜로이드 내에서 나노입자간 반데르 발스 인력에 의해 응집체를 형성하여 증착된 후막의 표면이 매우 불균일하게 된다.

Fig. 11은 PMMA [poly(methyl methacrylate)]가 용해되는 acetone 용매와 IPA 혼합 용매내에 BaTiO₃ 나노입자와 PMMA를 분산시킨 서스펜전을 이용하여 EPD법에 의해 Cu foil위에 증착시킨 나노복합체의 미세구조와 유전특성을 보여주는 결과이다. 형성된 나노복합체는 응집체가 없는 균일한 분포를 보여줄 뿐 아니라, 이러한 방법으로 3 μm 이하의 필름 두께로 고 필러 농도 (>60 vol%)를 갖는 복합체를 제조할 수 있는 매우 우수한 공정임을 알 수 있다.

이러한 결과는 PMMA의 첨가로 콜로이드 서스펜전의 안정성이 향상된 결과이며, TEM 미세구조를 통해 확인이 가능하다. Fig. 12는 BaTiO₃/PMMA 서스펜전을 건조시켜 입자의 표면을 관찰한 것인데, 240 nm, 50 nm BaTiO₃ 입자 표면에 3-5 nm의 PMMA 층이 형성된 core-shell 구조가 이루어져 있고, 따라서 steric stabilization에 의해 서스펜전의 안정성이 매우 높아진 것임을 알 수 있다. 또한 삼상의 하이브리드 필름을 형성시키기 위해 첨가한 알루미늄 나이트레이트는 콜로이드 용액내에 용해

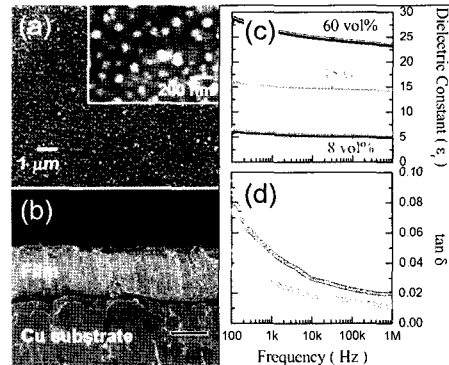


Fig. 11. FESEM micrographs of (a) surface and (b) cross-section of BaTiO₃/PMMA nanocomposite film. Frequency dependence of (c) ϵ_r and $\tan \delta$ for the BaTiO₃(50 nm)/PMMA nanocomposite films.

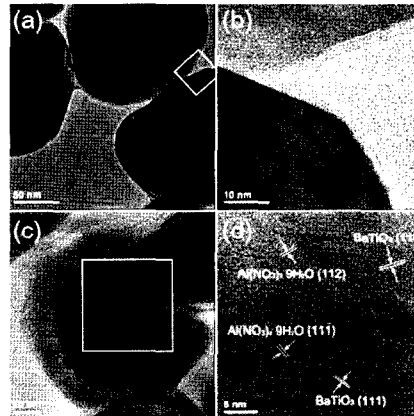


Fig. 12. HRTEM micrographs of (a) BaTiO₃ (240 nm)/PMMA and (c) BaTiO₃ (50 nm)/PMMA/Al(NO₃)₃ · 9H₂O composite particles in each suspension. Magnified views (b, d) of the insets in (a) and (c) showing the PMMA shell thickness and the homogeneous precipitation of Al(NO₃)₃ · 9H₂O, respectively.

되었다가 나노 결정상으로 균일하게 분산되어 석출되는 것을 알 수 있다. 이러한 Al 나이트레이트는 서스펜전내에서 이온으로 존재하며 BaTiO₃ (또는 BaTiO₃/PMMA) 입자에 양의 표면전하를 증대시켜 electrodeposition을 용이하게 하는 역할도 하게된다.

즉, EPD에 의해서는 BaTiO₃/PMMA 복합 입자 필름이 형성되고, ELD에 의해 Al 이온의 이동과 환원된 나노 Al 금속의 복합체 내 동시 형성이 이루어지게 된다. Fig. 13에 형성된 Al/BaTiO₃/PMMA의 상분석 결과와 Al nitrate 첨가량에 따른 하이브리드 복합체 필름의 미세구조를 보

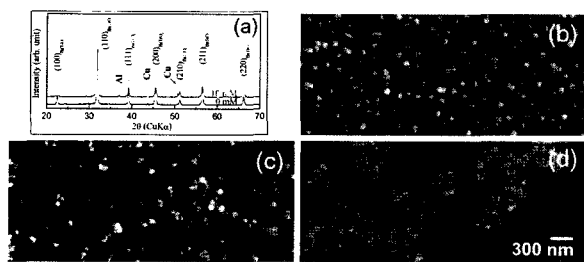


Fig. 13. (a) XRD patterns of Al/BaTiO₃/PMMA nanocomposite films as a function of Al(NO₃)₃ · 9H₂O contents in suspension. FESEM micrographs of the Al/BaTiO₃/PMMA nanocomposite films electrodeposited from BaTiO₃/PMMA suspensions containing (b) 0 M, (c) 10⁻² M, (d) 2×10⁻² M Al(NO₃)₃ · 9H₂O.

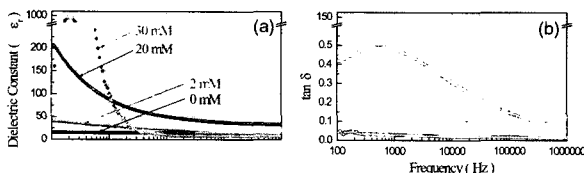


Fig. 14. Frequency dependence of (a) ϵ' and (b) $\tan \delta$ for the Al/BaTiO₃/PMMA nanocomposite films as a function of Al(NO₃)₃ · 9H₂O contents in suspension.

여주고 있다. 이러한 삼상의 하이브리드 필름의 형성으로 Fig. 14와 같은 유전율의 급격한 증가를 유도할 수 있다. 하지만, 과량의 Al 금속은 나노 복합체 필름내에서 전도성 응집 네트워크를 형성시켜[Fig. 11(d)] 유전손실의 증가를 초래하므로, 적절한 서스펜션 조성의 조절이 필요하다.

5. 결 론

지금까지 현재 큰 연구분야를 형성하고 있는 세라믹-폴리머 나노복합체에 대한 연구동향을 전자패키징 영역을 중심으로 살펴보았다. 신뢰성이 높고 우수한 유전물성을 갖는 나노복합체를 제조하기 위해서는 적절한 세라믹 입자와 폴리머의 선택뿐 아니라 제조 공정이 큰 영향을 미치게 된다. 특히, 최근 발표된 콜로이드 프로세스를 통해 나노 세라믹 유전체 분말에 폴리머 나노레이어를 형성시킨 후 전계를 가해 전극에 균일 배열시키는 아이디어는 나노 세라믹-폴리머-나노 금속 3상 필름을 구리 기판에 원하는 두께로 균일하게 직접배열시킬 수 있으므로 원하는 패턴

또는 다양한 형상의 기판이 필요한 임베디드 캐패시터 등의 전자 패키징 산업에 큰 응용이 기대된다.

참고문헌

1. R. Shenhar, T. B. Norsten, and V. M. Rotello, "Polymer-Mediated Nanoparticle Assembly: Structural Control and Applications," *Adv. Mater.*, **17** [6] 657-69 (2005).
2. R. R. Tummala, "Moore's Law Meets Its Match," <http://www.spectrum.ieee.org> (2006).
3. N. G. Devaraju and B. I. Lee, "Dielectric Behavior of Three Phase Polyimide Percolative Nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, **99** 3018-22 (2006).
4. B. W. Lee, I. R. Abothu, P. M. Raj, C. K. Yoon, and R. R. Tummala, "Tailoring of Temperature Coefficient of Capacitance (TCC) in Nanocomposite Capacitors," *Scripta Materialia*, **54** 1231-4 (2006).
5. R. Schueler, J. Petermann, K. Schulte, and H. P. Wentzel, "Agglomeration and Electrical Percolation Behavior of Carbon Black Dispersed in Epoxy Resin," *J. Appl. Polym. Sci.*, **63** 1741-46 (1997).
6. Y. J. Li, M. Xu, J. Q. Feng, and Z. M. Dang, "Dielectric Behavior of a Metal-Polymer Composite with Low Percolation Threshold," *Appl. Phys. Lett.*, **89** 072902 (2006).
7. L. Qi, B. I. Lee, S. Chen, W. D. Samuels, and G. J. Exarhos, "High-Dielectric-Constant Silver-Epoxy Composites as Embedded Dielectrics," *Adv. Mater.*, **17** 1777-81 (2005).
8. Z. M. Dang, H. Y. Wang, Y. H. Zhang, and J. Q. Qi, "Morphology and Dielectric Property of Homogeneous BaTiO₃/PVdF Nanocomposites Prepared via the Natural Adsorption Action of Nanosized BaTiO₃," *Macromol. Rapid Comm.*, **26** 1185-9 (2005).
9. J. Xu and C. P. Wong, "Effects of the Low Loss Polymers on the Dielectric Behavior of Novel Aluminum-filled High-K Nano-composites," 9th Int'l Symposium on Advanced Packaging Materials, 158-70 2004.
10. <http://www.ntrc.itri.org.tw/>
11. H. Windlass, P. M. Raj, D. Balaraman, S. K. Bhattacharya, and R. R. Tummala, "Colloidal Processing of Polymer Ceramic Nanocomposites for Integral Capacitors," Int'l Symposium on Advanced Packaging Materials, 393-8 (2001).
12. V. Agarwal, P. Chahal, R. R. Tummala, and M. G. Allen, "Improvements and Recent Advances in

Nanocomposite Capacitors Using a Colloidal Technique," Electronic Components and Technology Conference, 165-70 (1998).

13. D. W. Kim, D. H. Lee, B. K. Kim, H. J. Je, and J. G.

Park, "Direct Assembly of BaTiO₃-Poly(methyl-methacrylate) Nanocomposites Films," *Macromol. Rapid Commun.*, **27** 1821-25 (2006).

●● 김동완



- * 1995년 서울대학교 무기재료공학과 공학사
- * 1997년 서울대학교 재료공학부 공학석사
- * 2001년 서울대학교 재료공학부 공학박사
- * 2001~2003년 서울대학교 신소재공동연구소 Post-Doc.
- * 2003~2005년 MIT 재료공학과 Post-Doc.
- * 2005년~현재. 한국과학기술연구원 나노과학 연구본부 나노재료연구센터 선임연구원

●● 박재관



- * 1982년 서울대학교 무기재료공학과 학사
- * 1984년 서울대학교 무기재료공학과 석사
- * 1995년 Alfred University 박사
- * 1985-현재. 한국과학기술연구원 책임연구원
- * 2006-현재. 한국과학기술연구원 나노과학 연구본부 나노재료연구센터장

●● 김병국



- * 1986년 서울대학교 무기재료공학과 공학사
- * 1988년 서울대학교 무기재료공학과 공학석사
- * 1993년 서울대학교 무기재료공학과 공학박사
- * 1990-95년 (財)神奈川科學技術アカデミ - 연구원
- * 1995-96년 Penn State University, Post-Doc
- * 1996년~현재. KIST 재료기술연구본부 책임연구원

●● 제해준



- * 1983년 서울대학교 요업공학과 학사
- * 1985년 KAIST 재료공학과 석사
- * 1996년 KAIST 재료공학과 박사
- * 1985~현재. KIST 재료기술연구본부 책임연구원