

한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집 1997.

이동통신용 적층 칩 필터 제작에서의 green sheet 특성

The green sheet properties of multilayer chip filter for mobile communication

윤중락* 명지대학교 공과대학 전기공학과
이현용 명지대학교 공과대학 전기공학과

Jung-Rag Yoon Dept. of Electrical Eng., Myongji University
Heon-Yong Lee Dept. of Electrical Eng., Myongji University

Abstract

This paper presents green sheet properties of multilayer chip filter for mobile communication. The role of solid loading content and lamination conditions in determining some of the green sheet properties are present. The optimum conditions were obtained solid loading 62 : 38, lamination temperature 70°C, lamination press 300 ~ 400 Kg/cm².

1. 서론

최근 정보 통신량의 증가에 따라 이동 통신의 발달 및 상용화가 가속되고 있으며 이동 통신 단말기가 소형화되고 있다. 최근 이동 통신 단말기에 이용되는 고주파 부품으로는 안테나, 듀플렉서, 대역 통과 필터, VCO(Voltage Controll Oscillator), Mixer 등이 있으며 단말기의 소형화 추세에 따라 소형, 경량화 및 표면 실장화가 가능한 부품들의 개발이 요구되고 있다. 본 연구에서는 적층 콘덴서 및 인터터등의 제작 공정에 이용되는 적층 칩 기술을 이용하여 이동 통신용 적층 칩 필터 제조에 필요한 기초 실험을 하고자 한다. 고주파 이동 단말기등에 이용되는 적층 부품의 우수한 고주파 특성을 얻기 위하여 내부 전극으로서는 도전율이 양호한 Ag, Cu 전극을 사용하거나 Ag/Pd 전극에서 Ag 함량이 많은 전극을 사용하여야 한다. 따라서 본 실험에서는 위에서 제시한 전극을 사용하기 위하여 저온 소결이 가능한 저온 소결 유전체를 이용하여 적층 칩 필터의 개발시 필요한 green sheet의 제조, 적층, 탈지 및 소성 공정에 관하여 연구하고자 한다.

2. 원료 및 실험 방법

2-1. 원료

고주파용 유전체 조성으로 개발된 BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂계⁽¹⁾에 저온 소결을 위하여 PbO-SiO₂-B₂O₃ glass계를 첨가하여 분말을 제조하였다. 원료를 조성에 따라 평량한 후 원료, 알콜, 지르

코니아 볼을 1 : 2 : 4로 넣고 24시간 동안 습식 혼합한 후 건조시켜 950°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말에 PbO-SiO₂-B₂O₃ glass계를 첨가하여 혼합과 동일한 조건으로 24시간 동안 습식 혼합하였다. 혼합이 완료된 원료를 건조한 후 200 mesh의 체를 이용하여 체질하였으며 분말의 특성은 particle size analyzer (Micrometrics Sedigraph 5000ET)를 사용하여 분말의 particle 크기를 측정하였으며 단위 면적당 비표면적 측정은 surface area analyzer (Quantachrome monosorb)를 사용하였다.

2-2. 슬러리 및 sheet 제조

Tape casting-용 슬러리 제조는 분말의 solid loading (powder / organic vehicle)을 60/40 ~ 65/35 wt%로 변환시켰으며 24시간 동안 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 실험에 사용된 organic vehicle은 polyvinyle butyral계 바인더로서 혼합비는 다음식으로 계산하였다.⁽²⁾

$$wt\% \text{ powder} = \frac{1}{0.01 + \frac{BSG}{SOL \times CSG}} \times \left(\frac{100}{55 - 2(CSA - 3)} - 1 \right)$$

CSG : ceramic specific gravity in g/cc

CSA : ceramic specific area in m²/cc

SOL : binder solids in w/w%

BSG : binder specific specific gravity in g/cc

혼합된 슬러리를 200 mesh 필터에 통과시켜 agglomerate powder를 제거하고 자체 제작한 tape caster를 사용하여 3 m/Min의 casting 속도로 $30\mu\text{m}$ sheet를 제작하였다. 두께가 3mm가 되도록 sheet를 적층한 후 적층 온도 $50 \sim 90^\circ\text{C}$, 적층 압력 $100 \sim 600 \text{ Kg/cm}^2$ 범위에서 8분간 적층 압착하고 이를 $10 \times 10\text{mm}$ 크기로 절단하여 마이크로미터를 이용하여 치수를 측정하고 무게를 채어 green density를 측정하였다. 바인더를 제거하기 위한 탈지 공정은 TG-DTA를 이용하여 측정하였으며 바인더 제거를 위한 조건은 $0.5^\circ\text{C}/\text{Min}$ 속도로 400°C 까지 승온한 뒤 10시간 유지하였다. 소결 조건은 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ 에서 3시간으로 하였으며 소결 밀도는 아르카메테스의 원리를 이용하여 측정하였다. green sheet 표면의 미세 구조는 전자 주사 현미경을 이용하여 관찰하였으며 분말 및 소결체의 상문석을 위하여 XRD 분석을 행하였다. 소결 시편의 유전 특성 측정을 위하여 양면에 은전극을 부착하여 700°C 에서 10분간 전극을 소결하였다. 유전 특성은 HP 45194A gain/phase impedance analyzer를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 하소 분말과 1080°C 에서 3시간 소결한 소결체의 XRD 결과로서 그림에서 보듯이 하소한 분말과 소결체 간의 상 변화는 크게 볼 수 없으며 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 상이 주상이고 이차상으로 $\text{Ba}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, TiO_2 상등이 나타남을 볼 수 있다.

Calcination condition : 950°C , 2hr

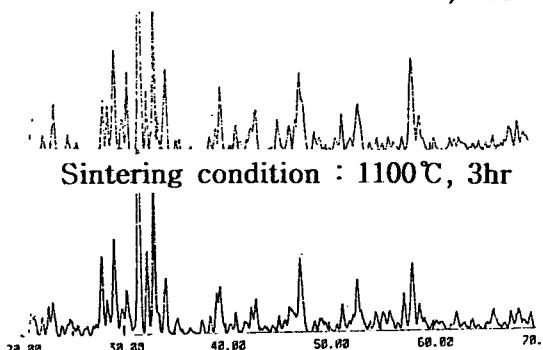


그림 1. 하소 분말과 소결체의 XRD 결과

본 실험에 사용된 powder의 분말 특성 측정 결과 비표면적은 $3.02(\text{m}^2/\text{g})$ 이고 분말의 입도 분포는 $D_{50} : 1.09$, $D_{90} : 2.51$ 이었다. 그림 2는 solid loading에 따른 green sheet의 밀도로서 solid loading 증가하면서 밀도는 증가하나 65 : 35에서는 다소 감소함을 볼 수 있다. green sheet를 구성하는 요소는 유전체 분말과 결합제, 기공동으로서 적절한 바인더 함량은 유전체 분말사이에 균일하게 분포하여 유

전체 분말을 결합하고 있다. solid loading 양이 65 : 35 경우처럼 바인더가 부족하게 되면 유전체 분말이 바인더에 충분히 분산되지 못하고 웅집 입자가 해지되지 못하므로 원료 분말의 충진이 불충하므로 밀도가 감소하게 된다. solid loading 양이 60 : 40인 경우와 같이 바인더 양이 과다하여 바인더가 유전체 파우더를 분리 시키게 되므로 밀도가 감소한다.

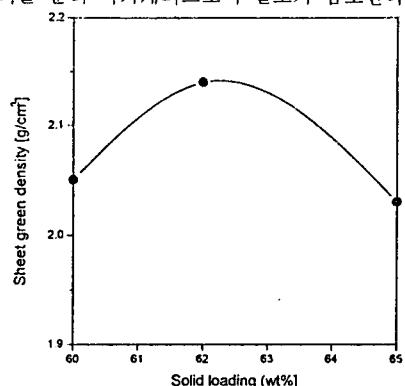


그림 2. solid loading 양에 따른 green density

그림 3은 green sheet의 solid loading에 따른 미세 구조 사진으로서 분말과 바인더비가 크지 않으므로 solid loading 양에 따른 미세 구조의 차이를 크게 볼 수 없다. 이와 같은 결과는 그림 2에서 나타나듯이 밀도가 큰 차이를 보이지 않은 것으로 보아 본 실험에서 선택한 solid loading 양의 경우 green sheet 특성으로서는 적절한 값으로 예상된다.

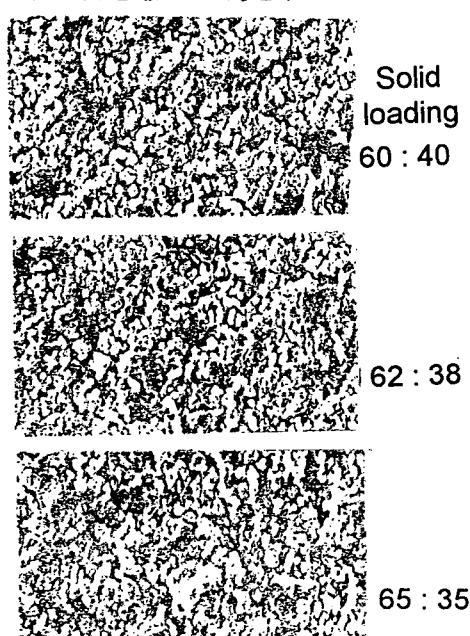


그림 3.. solid loading 양에 따른 sheet 미세구조

그림 4는 적층 온도 및 압력에 따른 수축율 변화로서 동일한 온도에서는 적층온도가 증가할수록 수축율이 증가하고 동일 온도에서는 압력이 증가함에 따라 수축율이 증가한다. 일반적으로 수축율의 변화는 유전체 조성이나 평균 입경 뿐만아니라 적층 압력, 바인더 함량, sheet내의 유기 결합제 분포에 따른 capillary forces에 따라서도 영향을 받는다.⁽³⁾ 적층온도에 따른 수축율의 증가는 sheet내의 결합제가 쉽게 연화되어 유동성이 증가되기 때문에 증가되는 것으로 예상된다. 하지만 적층시 과도한 적층온도는 결합제의 결합력을 떨어뜨려 낮은 압력하에서도 쉽게 sheet의 변형을 일으키는 경향이 있다. 압력에 따른 수축율의 증가는 바인더의 흐름에 의하여 기공율이 현저히 감소하기 때문이다.

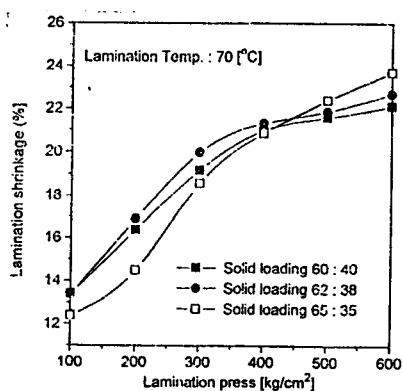


그림 4. 적층 온도 및 압력에 따른 수축율 변화

그림 5는 적층 압력 및 온도에 따른 green density의 변화이다. 압력이 증가할수록 밀도가 증가하다가 어느 압력에 도달하면 증가폭이 감소하여 포화점이 가지는 것을 볼 수 있다. 이와같이 포화점을 가지는 이유는 적층 압력이 증가하면 binder의 연화가 촉진되고 powder의 충진율이 높아지나 어느 한계 이상 증가하면 이 효과가 감소하기 때문에 증가폭이 감소하여 포화점을 가지는 것으로 예상된다. 만약 이 압력 이상으로 적층압력을 높이게 되면 green density는 증가하지만 과다한 압력에 의해 sheet가 평해 방향으로 변형이 발생하여 불량의 원인이 될 수도 있음을 보고도 있다.

그림 6은 적층온도를 60°C로 고정한 후 solid load 양을 변화시켜서 제조한 sheet의 적층 압력에 따른 적층 밀도를 나타내었다. 적층압력에 따른 밀도의 변화는 그림 5의 경향과 비슷하나 solid load양에 따라 포화되는 점이 다르게 나타남을 볼 수 있다. solid load양이 증가할수록 포화점이 증가하는 것은 green

sheet내의 유기 결합제 양이 감소하기 때문임에 압력 변화에 의한 변형 정도가 감소하기 때문으로 생각되지만 solid load양이 65 : 35인 경우 포화점의 500 Kg/cm² 압력이 높음에도 불구하고 적층 밀도가 2.88로 400 kg/cm²에 비하여 적은 값을 가진다. 이와 같은 결과는 그림 4에서 살펴 본 바와 같이 sheet 자체의 생밀도가 작고 적층 공정에 의한 치밀화가 충분히 이루어지지 않았기 때문이다.

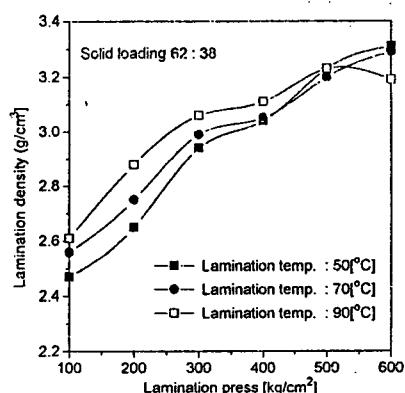


그림 5. 적층 압력 및 온도에 따른 green density

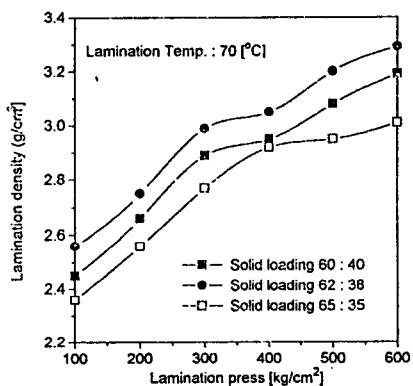


그림 6. 적층 압력에 따른 green density의 변화

그림 7은 바인더의 탈지 조건을 얻기 위하여 TG-DTA 측정 결과로서 그림에 나타난 바와 같이 본 실험에 사용된 binder system의 열 분해는 약 540°C에서 종료되며 540°C이하에서는 1개의 흡열 피크와 두 개의 발열 피크 그리고 이에 수반되는 급격한 무게 감량의 3단계로 이루어졌음을 알 수 있다. 그림에서 첫 단계는 30~140°C의 흡열 피크로 약 75%의 무게 감량이 발생하여 toluene과 denatured ethanol의 휘발로 설명 될 수 있다. 한편 각각 300

~ 420°C의 비교적 넓은 범위의 발열 피크와 420 ~ 540°C의 발열 피크는 가소제와 dispersant 그리고 PVB의 복합적인 분해 반응으로 설명 될 수 있다.

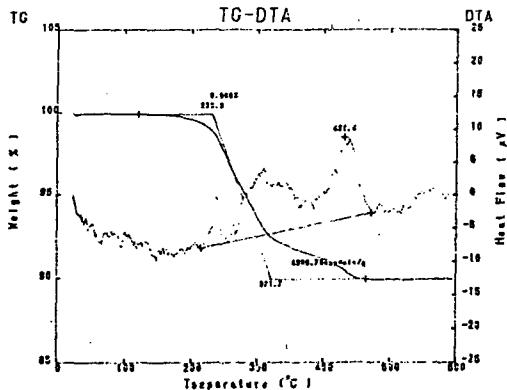


그림 7. TG-DTA 측정 결과

그림 8은 적층 압력 및 소성온도에 따른 소성 밀도로서 소성 온도가 증가함에 따라 소성 밀도가 증가되는 경향을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 세라믹스의 일반적인 특성으로서 소성 온도의 증가에 따른 기공의 감소나 결정립의 크기 증가로 나타나는 결과로 예상된다. 적층 압력에 따른 소성 밀도의 경우는 압력에 따라 소성 밀도의 차이가 크게 나지 않음을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 본 조성이 glass를 함유함에 따라 소성 온도 이상에서 액상 소결되므로 나타나는 결과로 예상된다.

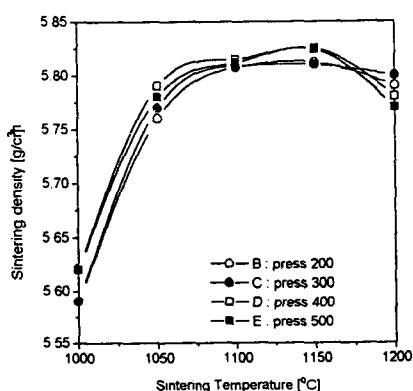


그림 8. 적층 압력 및 소성온도에 따른 소성 밀도

그림 9는 적층 압력 및 소성온도에 따른 유전율의 변화로서 그림 8의 소성 밀도와 유사한 경향이 나타남을 볼 수 있다. 일반적으로 유전율의 경우 세라믹스 자체의 조성에 따라 정해지나 기공을 함유하고 있는 경우 기공의 유전율이 1로서 밀도가 적은 경우 유전율이 저하됨을 볼 수 있으며 소결 온도에 따른

유전율은 밀도에 따른 영향 뿐만 아니라 glass 첨가에 따른 상변화와도 상관 관계가 있을 것으로 예상된다.

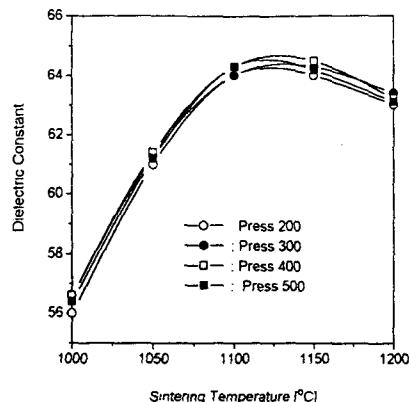


그림 9. 적층 압력 및 소성온도에 따른 유전율

4. 결론

이동 통신용 적층 칩 필터의 개발을 위한 green sheet 및 적층에 따른 특성 측정 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) solid loading 양에 따른 green density의 경우 62 : 38에서 가장 높은 밀도를 얻을 수 있었다.
- 2) 적층 온도 및 압력의 경우 적층 온도 70°C, 적층 압력 300 ~ 400에서 우수한 적층 특성을 얻을 수 있었다.
- 3) 바인더의 TG-DTA 측정 결과 400°C에서 바인더 탈지를 하는 것이 적절함을 볼 수 있었다.
- 4) glass 함유된 고주파 유전체의 경우 적층 조건에 따른 유전율보다는 소성 온도에 따른 유전율의 변화가 더 크게 나타남을 볼 수 있었다.

이상의 실험 결과를 통하여 적층 칩 필터 제작시 solid loading 양과 적층 온도, 압력 등을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) 윤중락, 김경용, 이현용, "BaO-(Pb,Nd)₂O₃-TiO₂의 Mn 첨가에 따른 고주파 유전 특성", 대한전기공학회지, 5월호 (1997)
2. Meto-ceramic science, Inc. Technical report. (1991)
3. Paul calvert and Michal cima, "Theoretical Models for Binder Burnout", J.Am.Ceramic.Soc., 73(3) 575 ~ 579, (1990)