

BaTiO₃ 분말의 크기와 함량이 내장형 캐패시터 용 에폭시/BaTiO₃ 복합체 필름의 특성에 미치는 영향

조성동*, 이주연, 백경욱
한국과학기술원 재료공학과

Tel: 042-869-3375, E-mail: chosdl@kaist.ac.kr

Abstract

폴리머/세라믹 복합체는 내장형 캐패시터(embedded capacitor)의 유전 재료로 많은 관심을 불러 일으키고 있다. 본 연구는 BaTiO₃ 분말의 크기와 함량이 에폭시/BaTiO₃ 복합체 캐패시터의 유전 상수와 누설전류에 미치는 영향에 대해 살펴보고 이에 대해 고찰하고자 하였다.

BaTiO₃ 분말이 67vol% 함유된 Epoxy/BaTiO₃ composite 필름의 유전상수는 전반적으로 사용한 BaTiO₃ 분말의 크기가 커짐에 따라 증가하였다. 이것은 입자의 크기가 증가함에 따른 입자의 유전상수의 증가 때문이며 XRD 분석을 통해 입자의 크기가 증가함에 따라 tetragonality가 증가함을 확인하였다. 복합체 필름의 누설전류도 또한 사용한 입자의 크기가 커짐에 따라 증가하였으며 이는 분말의 크기가 증가함에 따라 단위길이 당 입자의 수가 감소하는 것으로, 단위 길이 당 입자의 수가 감소하여 전류의 흐름을 방해하는 입자/폴리머/입자 계면의 수가 감소하기 때문이다.

분말의 함량에 따른 유전상수는 unimodal과 bimodal의 경우 각각 73vol%와 80vol%에서 최대 값을 나타냈으며 그 이상에서는 감소하는 것이 관찰되었는데 이는 과량의 분말이 조밀 충전을 깨고 필름의 밀도를 낮추기 때문이었다. 누설전류의 경우 unimodal과 bimodal 각각에 대해 73vol%와 80vol%에서 급격한 증가를 관찰 할 수 있었으며 이는 percolation 현상의 발생에 의해 입자와 입자간에 접촉이 이루어져 BaTiO₃ 분말을 따라 전류가 잘 흐를 수 있는 conduction path가 형성되기 때문이다.

1. Introduction

최근 들어 전자제품의 경박단소화와 전기적 고성능화를 위하여 수동소자에 대한 관심이 날로 증가하고 있는데 이는 사용되는 수동소자의 수가 능동소자의 수에 비해 훨씬 더 많기 때문으로, 휴대용 이동 통신기기의 경우 능동소자에 대한 수동소자의 비가 20을 넘고 있다고 한다.^{1,2)} 내장형 수동소자(integral passive 또는 embedded passive) 기술이란 기존의 개별형 수동소자 들을 기판의 표면으로부터 제거하여 다층구조 기판의 한 층에 형성하여 집적 시켜 주는 것을 말한다. 이렇게 함으로써 수동소자가 차지하고 있는 면적을 줄임으로 칩의 밀도를 높일 수 있으며, 소자간의 접속길이를 짧게 함으로 기생 인덕턴스 성분이 감소하여 전기적 성능의 향상을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 납땀을 통한 접속을 줄임으로 기계적 신뢰성의 향상을 동시에 얻을 수 있다.

내장형 캐패시터 (embedded capacitor)의 후보 재료 중의 하나인 폴리머/세라믹 복합체는 폴리머의 우수한 가공성과 세라믹의 높은 유전상수를 결합한 것이다. 공정온도가 낮고 비용이 적게 들면서도 비교적 우수한 성능의 캐패시터를 형성할 수 있을 뿐만 아니라 특히 에폭시/세라믹 복합체의 경우 현재 많이 사용되고 있는 플라스틱 인쇄회로 기판과의 상호적합성을 가지고 있어 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.^{3,4,5,6)} 그런데 같은 두께에서 단위 면적 당 더 높은 캐패시턴스를 얻기 위해서는 에폭시/세라믹 복합체 필름의 유전상수가 높을수록 좋으며 이를 위해서는 충전제로 사용하는 세라믹 분말의 선택이 매우 중요하다. 본 연구에서는 세라믹 충전제로서 가장 널리

사용되고 있는 고유전을 재료인 BaTiO₃를 사용하였는데, BaTiO₃의 유전상수는 입자의 크기에 따라 달라지는 것으로 알려져 있어^{7,8)} 어떠한 분말을 선택하느냐가 에폭시/BaTiO₃의 전기적 특성에 많은 영향을 줄 것으로 예상되며 이에 대한 연구가 아직까지 부족한 상황이다. 따라서 본 연구에서는 크기가 다른 6종류의 BaTiO₃ 분말을 이용하여 BaTiO₃ 분말의 입자크기와 함량이 에폭시/BaTiO₃ 복합체 캐패시터의 유전상수와 그리고 캐패시터의 또 다른 중요한 특성중의 하나인 누설 전류에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. Experimental

2.1. 분말 크기 효과 실험

본 연구에 사용된 재료는 크게 BaTiO₃ 분말, 분산제, 솔벤트, 에폭시, 경화제로 구분할 수 있다. 실험에 사용된 BaTiO₃ 분말은 총 6가지이며, 평균입자크기가 0.15~1 μ m의 것으로 모두 동일한 제조업체에서 수열합성법에 의해 만들어졌으며 그 크기는 작은 것부터 시작해서 S-01(0.17 μ m), S-02(0.33 μ m), S-03(0.41 μ m), S-05B(0.81 μ m), S-04(0.89 μ m), S-05(0.98 μ m) 이다. 이들 분말들의 결정 구조와 tetragonality는 X-ray diffraction (XRD) 패턴분석을 통해 파악하였다. BaTiO₃ 분말의 분산제로는 널리 알려진 phosphate ester를 이용하였으며, 유기용매로는 PGMEA를 이용하였다. 분산제의 양은 각 분말 별로 분산제의 양에 따른 suspension의 점도 변화를 관찰하여 점도가 최소가 될 때의 양을 넣어 주었다. Matrix가 되는 폴리머로는 에폭시 또는 열가소성 phenoxy 레진이 포함된 에폭시를 이용하였으며, 경화제로는 경화 시작온도가 높고 상온에서는 경화가 진행되지 않아 상온 보관성이 우수한 잠재성 경화제 (latent curing agent) dicyandiamide (DICY)를 에폭시 질량의 14wt% 만큼 넣어 이용하였다.

캐패시터 형성공정은 다음과 같다. PGMEA에 적정량의 분산제를 넣은 후 BaTiO₃ 분말을 넣고 48시간 동안 불밀을 수행하여 분말을 분산시켰다. 여기에 에폭시를 첨가하고 다시 24시간 불밀을 수행하였다. 이렇게 만들어진 슬러리를 스펀코팅 방법을 이용해 하부전극용 Al이 입혀진 Si 기판 위에 도포하였다. 이후 시편들을 진공오븐에 넣고 110 $^{\circ}$ C에서 한 시간 동안 두어 솔벤트를 제거한 후 온도를 200 $^{\circ}$ C까지 올려 30분 동안 유지시켜주어 경화가 진행되도록 하였다. 상부전극은 shadow마스크를 시편 위에 밀착시킨 후 Al을 스퍼터링하여 두께 5000 \AA , 면적 0.126cm²의 원형 전극이 생성되도록 하였으며 100kHz에서의 캐패시턴스와 0.1MV/cm에서의 누설전류를 측정하여 캐패시터의 특성을 평가하였다.

2.2. 분말 함량에 의한 효과 실험

유기용매로는 MEK와 Toluene의 혼합용액을, 폴리머로는 phenoxy 레진과 에폭시 레진을 혼합하여 이용하였으며, BaTiO₃ 분말은 S-05와 60nm의 BT-16을 사용하였는데 unimodal이라 함은 S-05 한 종류의 분말을 사용한 것을 말하며 bimodal이라 함은 이 둘을 3:1의 비율로 섞어 사용한 것을 뜻한다. 다른 재료들은 분말 크기 효과에서 사용한 것과 동일하다. 만들어진 슬러리를 테잎캐스팅 방법을 이용해 우선 이형지 위에 필름을 도포한 후, 이것을 전극이 입혀진 기판 위에 얹어놓고 열과 압력을 가하여 접착한 후 이형지를 제거하고 그 위에 상부 전극을 증착하여 캐패시터를 형성하였다. 캐패시터의 특성 평가는 위와 동일하다.

3. Results and Discussion

3.1. 분말 크기의 영향

그림1은 앞에서의 측정값을 이용해 계산된 유전상수의 평균값이다. 그림에서 나타난 것처럼

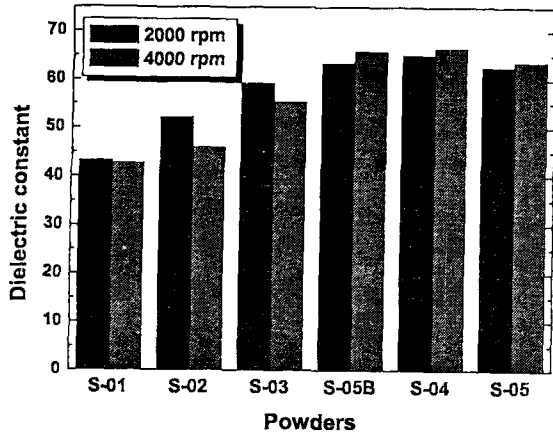


Fig. 1 BaTiO₃ 입자 크기에 따른 에폭시/BaTiO₃ 복합체 필름의 유전상수 변화

이 가까이에 있어 겹쳐 나타나는 것으로 보여진다. S-03 이상의 분말에서는 (200) peak과 (002) peak의 분리가 확실히 나타났다. 이를 더 자세히 살펴보기 위해 {200} peak을 확대하여 보았으며

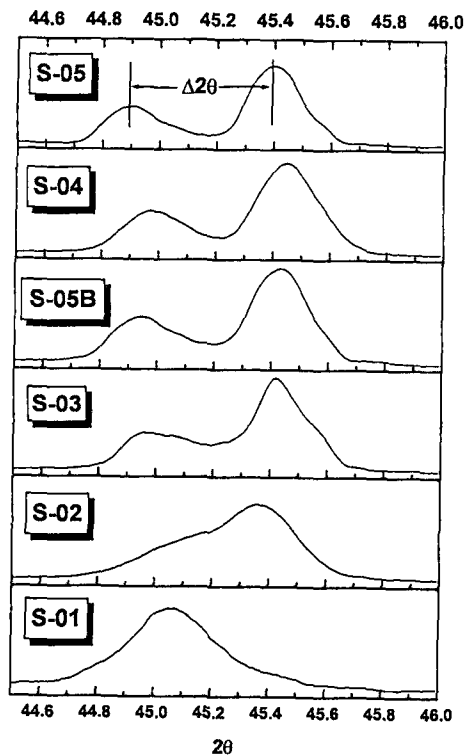


Fig. 2 X-ray (200) reflection of the BaTiO₃ powders

따라서 분말의 크기에 따른 에폭시/BaTiO₃ 복합체 캐패시터의 유전상수의 변화는 대부분 분말의 결정구조의 변화에서 기인하는 것으로 생각된다.

그림4는 0.1MV/cm의 bias를 인가하였을 때 에폭시/BaTiO₃ 복합체 캐패시터(67vol% 분말 함유)의 분말의 크기에 따른 누설전류의 변화를 보여주고 있다. 전체적으로 입자의 크기가 커짐에 따라

composite capacitor의 유전상수는 입자크기가 커짐에 따라 증가하는 경향을 보였으며 S-05B (0.81 μ m) 이상에서는 거의 비슷하거나 약간 감소하는 것으로 보인다.

그림2는 6가지 분말의 XRD pattern들이다. BaTiO₃의 결정구조의 구별은 45° 근처의 (200) peak을 가지고 할 수 있다. 정방정 구조에서는 (200)과 (002)의 두 peak으로 구별이 가지만 cubic 구조에서는 하나의 peak으로 나타난다. 그림4에서 45° 근처의 peak을 살펴보면 가장 작은 분말인 S-01에서는 이러한 peak의 분리현상을 발견하기 힘들었다. S-02의 경우 확실한 peak의 분리는 나타나지 않았지만 peak의 모양이 비대칭적인 것으로 볼 때 두 peak

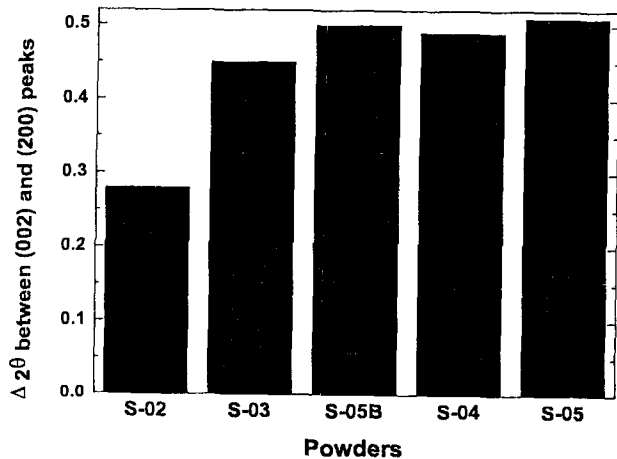


Fig.3 Difference between (002) and (200) peak positions

(200) peak과 (002) peak의 위치차이를 구하였는데 그 결과가 그림3이다. 여기에서 S-01 분말은 두 peak의 구별이 사실상 불가능하여 포함되지 않았다. 두 peak의 위치 차이는 tetragonality와 비례하므로 그림3을 토대로 볼 때 분말의 크기가 커짐에 따라 tetragonality가 증가하는 것을 알 수 있으며, 이 경향은 분말의 크기에 따른 유전상수의 거동과 일치

누설전류가 급격히 증가함을 알 수 있으며 2000rpm 보다는 4000rpm으로 스펀코팅을 한 필름의 누설전류가 더 컸다. 특히 S-05B 이상의 분말에서는 누설전류가 지나치게 커 두께를 늘리지 않는 이상 내장형 캐패시터로 사용하는데 있어서 문제가 있을 것으로 생각된다. 이러한 입자의 크기가 증가함에 따라 누설전류가 증가하는 현상의 원인은 분말의 크기가 증가함에 따라 단위 길이 당 입자의 수가 줄어 들고 이에 따라 전류의 흐름을 방해하는 BaTiO₃분말/에폭시/BaTiO₃ 계면의 수가 감소하기 때문으로 생각된다.

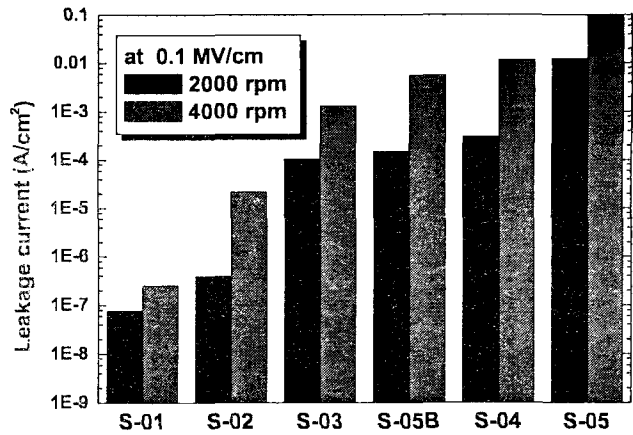


Fig. 4 Leakage current of the epoxy/BaTiO₃ composite capacitors with particle size

3.2. 분말의 함량에 따른 영향

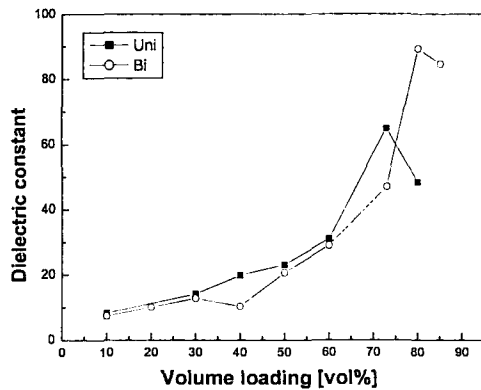


Fig. 5 Dielectric constant as a function of powder volume loading

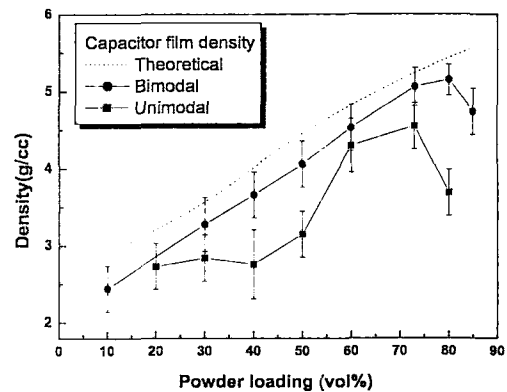


Fig. 6 Density of the epoxy/BaTiO₃ composite film with the powder loading

그림5는 BaTiO₃ 분말의 함량에 따른 유전상수의 변화를 보여주고 있다. Unimodal의 경우 73vol%까지는 분말의 함량이 증가함에 따라 유전상수가 증가하다가, 80%에서는 감소하는 현상을 보였다. 이론적으로 단일 크기의 단일 입자를 가지고 조밀 충전(closed packing)을 한다고 했을 때 최대 충전을(packing density)은 74vol%로 이 이상의 입자가 들어가면 오히려 조밀 충전을 깨고 충전을 낮추게 된다. 위의 결과도 이와 같은 원인에 의해 80vol%에서 73vol%에 비해 세라믹 분말의 양이 늘어났음에도 불구하고 유전상수가 감소한 것은 이 때문이라 생각되며 실제 밀도를 측정 한 결과 밀도의 감소가 나타나는 것을 통해 확인할 수 있었다.(그림6)

Bimodal의 경우 유전상수의 증가가 80vol%에서 약 90정도로 최대가 되었으며 85vol%에서 감소하는 것을 관찰 할 수 있었다. 이것은 unimodal에 비해 유전상수가 최대가 되는 분말의 함량이 늘어났는데 이는 작은 입자들이 큰 입자들 사이의 빈자리들을 메움으로 충전율이 증가하였기 때문으로 생각된다.⁹⁾ 역시 85vol%에서 유전상수의 감소는 과량의 분말에 의해 조밀 충전이 깨어져 밀도가 감소했기 생각할 수 있다.

그림6은 분말의 함량에 따른 누설전류의 변화를 보여주고 있다. 10~60 vol%에서는 분말의 양이 증가함에 따라 누설전류가 약간 증가하거나 거의 비슷했다. 하지만 73 vol%에서 누설전류의 급격한 증가를 관찰할 수 있었다. 분말의 함량이 적을 때에는 각각의 분말들이 개별적으로 떨어져서 흩어져 있지만 분말의 양이 늘어날수록 이들 사이의 거리가 가까워지고 어느 순간에는 분말과 분말들이 접촉을 하여 필름 전체에서 network이 형성되는 percolation 현상이 발생한다. 누설전류의 급격한 증가는 바로 이 percolation 현상으로 설명할 수 있는데 73 vol% 부터 분말들의 percolation 현상이 일어나 에폭시에 비해 도전성이 큰 BaTiO₃를 따라 많은 전류가 흐를 수 있기 때문으로 생각된다.

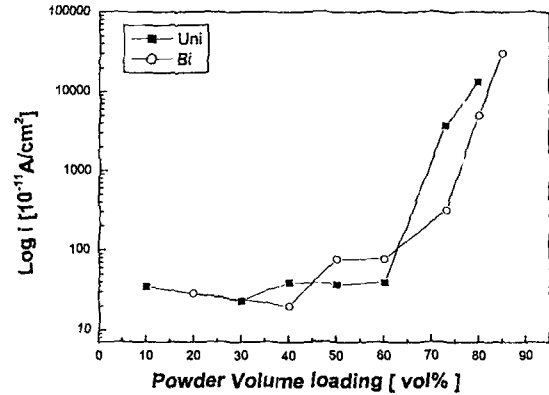


Fig. 7 Leakage current with the BaTiO₃ powder loading

4. 결론

BaTiO₃ 분말의 크기와 함량이 에폭시/BaTiO₃ 복합체 캐패시터의 유전특성에 주는 영향에 대해 살펴보았다. 복합체 캐패시터의 유전상수는 입자가 클수록 더 큰 값을 보이다가 0.8 μ m 근처에서 일정해짐을 알 수 있었다. 이는 BaTiO₃ 분말의 tetragonality 때문으로 유전상수의 변화거동과 거의 일치하였다. 분말 함량의 증가에 따라 복합체 캐패시터의 유전상수는 증가하였으나 unimodal과 bimodal에 대해 각각 80vol% 와 85vol%에서는 오히려 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 이는 과량의 분말에 의해 조밀충전이 망가져 void의 형성에 의한 밀도의 감소 때문임이 밝혀졌다.

5. References

- [1] J. Prymark, et al., "Fundamentals of Passives: Discrete, Integrated, and Embedded", Chap. 11 in Fundamentals of Microsystems Packaging, ed. by R. R. Tummala, McGraw-Hill, (New York, 2001), pp. 420
- [2] J. Rector, "Economic and Technical Viability of Integral Passives", in Proc. of 48th Electronic Components and Technology Conf., Seattle, WA, May, 1998, pp. 218-224
- [3] S. K. Bhattacharya and R. R. Tummala, "Next Generation Integral Passives: Materials, Processes, and Integration of Resistors and Capacitors on PWB substrates," J. Mater. Sci: Materials in Electronics, Vol. 11, No. 3 (2000), pp. 253-268
- [4] S. Ogitani, S. A. Bidstrup-Allen, and P.A. Khol, "Factors Influencing the Permittivity of Polymer/Ceramic Composite for Embedded Capacitors", IEEE Trans. on Advanced Packaging, Vol. 23, No.2 (2000), pp.313-322
- [5] B. A. Schutzberg, et al., "Integral Thin Film Capacitors: Materials, Performance and Modeling", in Proc. of 50th Electronic Components and Technology Conf., Las Vegas, NV, May, 2000, pp. 1564-1567
- [6] Y. Rao, et al., "Novel high Dielectric Constant Nano-structure Polymer-ceramic Composite for Embedded Capacitor Application", in Proc. of 50th Electronic Components and Technology

Conf., Las Vegas, NV, May, 2000, pp. 183-187

[7] G. Arlt, D. Henning, and G. de With, "Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics," *J. Appl. Phys.* Vol. 58, No. 4 (1985), pp. 1619-1625

[8] K. Uchino, E. Sadanaga, and T. Hirose, "Dependence of Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 72, pp. 1555-1558

[9] V. Agarwal, et al, "Improvements and Recent Advances in Nanocomposite Capacitors Using a Colloidal Technique" , in *Proc. of 48th Electronic Components and Technology Conf.*, Seattle, WA, May, 1998, pp. 165-170