

에폭시/BaTiO₃ 복합 내장형 커패시터 필름의 유전상수에 관한 실험값과 이론적 예측값과의 비교

조성동* · 이상용 · 현진걸 · 백경욱

한국과학기술원 재료공학과

Comparison of Experimental Values and Theoretical Predictions of the Dielectric Constant of Epoxy/BaTiO₃ Composite Embedded Capacitor Films

Sung-Dong Cho*, Sang-Yong Lee, Jin-Gul Hyun and Kyung-Wook Paik

Dept. of Materials Science and Engineering Korea Advanced Institute of Science and Technology
373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

초 록: 폴리머/세라믹 복합체는 유기기관용 내장형 커패시터의 가장 유망한 재료다. 폴리머/세라믹 복합체의 유효유전상수를 예측하는 것은 복합재료의 설계에 있어 매우 중요하다. 본 논문에서는 크기가 다른 5가지 BaTiO₃ 분말을 이용하여 분말함량에 따른 에폭시/BaTiO₃ 복합 내장형 커패시터 필름의 유전상수를 측정하였다. 그 측정 결과를 여러 가지 이론식들에 최소자승법을 이용해 fitting하여 폴리머/세라믹 복합체의 유효유전상수를 예측하는데 가장 유용한 식을 찾고 BaTiO₃ 분말의 유전상수를 추정하고자 하였다. Lichtenecker 식과 Jayasundere-Smith 식이 에폭시/BaTiO₃ 복합 내장형 커패시터 필름의 유전상수 예측에 유용한 것으로 나타났다. 피팅을 통해 계산된 BaTiO₃ 분말의 유전상수는 분말의 크기에 따라 100에서 600 사이였는데 이는 다결정 세라믹 BaTiO₃의 유전상수보다 작은 값이다.

Abstract: Polymer/ceramic composites are the most promising embedded capacitor material for organic substrates application. Predicting the effective dielectric constant of polymer/ceramic composites is very important for design of composite materials. In this paper, we measured the dielectric constant of epoxy/BaTiO₃ composite embedded capacitor films with various BaTiO₃ particles loading for 5 different sizes BaTiO₃ powders. Experimental data were fitted to several theoretical equations to find the equation useful for the prediction of the effective dielectric constant of polymer/ceramic composites and also to estimate the dielectric constant of BaTiO₃ powders. The Lichtenecker equation and the Jayasundere-Smith equation were useful for the prediction of the effective dielectric constant of epoxy/BaTiO₃ composites. And calculated dielectric constants of the BaTiO₃ powders were in the range of 100 to 600, which were lower than those of BaTiO₃ bulk ceramics.

Keywords: polymer/ceramic composite, embedded capacitor, barium titanate, epoxy

1. 서 론

내장형 수동소자 (embedded passives) 기술이란

커패시터 (capacitor), 레지스터 (resistor), 인덕터 (inductor)와 같은 수동소자를 다층구조 기판의 내부에 형성하는 기술을 의미한다. 수동소자 면적의 절약, 전기적 성능의 향상, 기계적 신뢰성의 향상 등의 장점 때문에 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁾. 여러 수동소자 중에서도 내장형 커패

*Corresponding author
Tel: 042-869-3375,
E-mail: star0424@kaist.ac.kr

Fax: 042-869-3310

시터에 대한 관심이 큰데 이는 수적으로 많이 쓰일 뿐만 아니라 여러 가지 중요한 기능을 수행하기 때문이다. 특히 여러 IC들이 동시에 작동할 때 발생하게 되는 동시 스위칭 잡음 (simultaneous switching noise)을 줄여주는데 사용되는 감결합 커패시터 (decoupling capacitor)는 내장형 커패시터의 가장 중요한 응용분야로 생각되고 있다^{2,3)}.

내장형 커패시터의 가장 유망한 재료로서 폴리머/세라믹 복합체를 들 수 있다. 폴리머 매트릭스 (matrix)에 세라믹 분말이 분산되어 있는 형태로서 세라믹 분말의 높은 유전상수와 폴리머의 우수한 가공성을 결합한 혼성 (hybrid) 재료다. 공정온도가 낮고 비용이 적게 들면서도 비교적 우수한 성능의 커패시터를 구현할 수 있는 장점이 있으며, 특히 에폭시/세라믹 복합체의 경우 현재 널리 사용되고 있는 인쇄회로기판과의 상호적합성 (compatibility) 때문에 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다^{4,7)}. 하지만 아직까지 내장형 커패시터 재료가 갖추어야 할 두 가지 중요한 조건 즉 높은 유전상수와 낮은 커패시턴스 공차 (capacitance tolerance)를 만족하는 재료의 개발은 미흡한 실정이다.

그런데 최근 높은 유전상수와 낮은 커패시턴스 공차를 갖는 내장형 커패시터를 형성할 수 있는 에폭시/BaTiO₃ 복합 내장형 커패시터 필름 (embedded capacitor films: ECFs)이 본 논문의 저자에 의해 개발되었다⁸⁾. 이 에폭시/BaTiO₃ 복합 내장형 커패시터 필름은 우수한 접착력을 가진 B-stage 상태의 필름으로서, 필름 제작 공정이 쉽고, 이 필름을 이용하여 기판의 전면적 및 선택적 영역에 커패시터를 형성할 수 있는 특징을 가지고 있다.

폴리머/세라믹 복합체의 유효유전상수 (effective dielectric constant)를 정확하게 예측하는 것은 복합 재료의 설계에 있어 매우 중요하다. 이종의 두 가지 성분으로 구성된 시스템의 유전상수를 각 성분의 유전 특성으로부터 예측하기 위하여 많은 정량적인 식들이 제안되었었다⁹⁻¹²⁾. 하지만 유도된 식들을 지지해 줄 수 있는 실험적인 증거들은 거의 제공되지 못했다. 따라서 아직까지 어떠한 식이 폴리머/세라믹 복합체의 유효유전상수를 예측하는 것에 더 유용한 지에 대해서는 논란이 많다.

이론식들을 이용하여 폴리머/세라믹 복합체의 유전상수를 예측하는데 있어 또 다른 문제는 이용 가능한 세라믹 분말의 유전상수가 없다는 사실이

다. 에폭시/BaTiO₃ 복합체의 경우 에폭시의 유전상수는 에폭시를 필름의 형태로 제작하고 필름의 두께와 필름의 양쪽에 전극을 형성하여 커패시턴스를 측정하면 쉽게 계산할 수 있다. 하지만 BaTiO₃ 분말의 유전상수는 아직까지 직접적으로 측정할 수 있는 방법이 없다. 이러한 문제 때문에 많은 경우 BaTiO₃ 분말의 유전상수 대신에 BaTiO₃ bulk 세라믹의 유전상수가 이용되어 왔었다. 하지만 이것은 적절한 방법이 아니다. 왜냐하면 BaTiO₃ 분말의 유전상수가 BaTiO₃ bulk 세라믹의 유전상수와 같은지 확실하지 않을 뿐더러 강유전체 다결정 BaTiO₃의 유전상수는 결정립 (grain)의 크기에 따라 달라지기 때문이다^{13,14)}. 우리의 이전 논문에 따르면 BaTiO₃ 분말의 유전상수 또한 다결정 BaTiO₃ 세라믹의 유전상수가 결정립의 크기에 따라 변하는 것과 비슷한 경향으로 분말의 크기에 따라 달라진다¹⁵⁾.

본 논문에서는 0.1-1.0 μm의 크기가 다른 5가지 종류의 BaTiO₃ 분말을 이용하여 각 분말 별로 입자 함량에 따른 에폭시/BaTiO₃ 복합 내장형 커패시터 필름의 유전상수를 측정하고, 이 결과를 폴리머/세라믹 복합체의 유효유전상수에 관한 여러 이론식들에 피팅 (fitting)하였다. 이를 통하여 실험 결과와 가장 잘 일치 할 수 있는 이론식을 찾고 이를 역으로 이용해 BaTiO₃ 분말의 유전상수를 추정하고자 하였다.

2. 폴리머/세라믹 복합체의 유효유전상수에 대한 이론식

가장 간단한 경우, 다시 말해 병렬 또는 직렬로 연결되어 있는 두 개의 다른 균일한 유전물질로 구성되어있는 유전체 시스템의 유전상수를 계산하는 것은 쉽다. 이 경우 유전상수가 ϵ_1 과 ϵ_2 인 두 개의 상으로 구성되어 있는 복합체의 유전상수 ϵ 는 식 (1)로 표현되며, m 가지의 다양한 유전체로 된 보다 일반적인 경우에는 식(2)와 같이 쓸 수 있다⁹⁾.

$$\epsilon^n = v_1 \epsilon_1^n + v_2 \epsilon_2^n \quad (1)$$

$$\epsilon^n = \sum_{i=1}^m (v_i \epsilon_i^n) \quad (2)$$

여기에서 v_i 는 i 성분의 부피비 (volume fraction) 를 의미한다.

식(1)과 식(2)는 많은 경우에 유용하다. 그러나 일반적으로 복합 유전체는 여러 성분의 무질서하거나 통계적인 (statistical) 혼합물이다. 통계적 유전체의 유전상수의 참값은 식(2)에서 $n=1$ (병렬 연결) 일 때와 $n=-1$ (직렬 연결)일 때의 값들 사이에 놓이게 된다.

수많은 수식들이 통계적 복합체의 유전상수를 계산하기 위해서 제안되었고 이 식들은 다양한 이론적 가정과 실험적 결과에 근거하여 유도되었다. 하지만 본 논문에서는 여러 문헌에서 가장 많이 언급되고 있는 아래의 4가지 식에 대해서만 고찰하였다.

널리 인정을 받고 있는 Lichtenecker의 대수 법칙 (logarithmic rule)은 두 성분의 복합체에 대해서 식(3)과 같이 표현되며 m 개의 성분에 대한 일반적인 형태는 식 (4)와 같다. Lichtenecker 혼합 법칙은 ϵ_1 과 ϵ_2 가 차이가 많이 나지 않을 때에만 적용할 수 있다는 한계가 있다고 한다⁹⁾.

$$\log \epsilon = v_1 \log \epsilon_1 + v_2 \log \epsilon_2 \quad (3)$$

$$\log \epsilon = \sum_{i=1}^m v_i \log \epsilon_i \quad (4)$$

유전상수 ϵ_p 인 폴리머 유전체에 구형의 유전상수 ϵ_c 의 세라믹 입자가 균일하게 분포되어 있을 때의 유효유전상수 ϵ_{eff} 는 다음의 식으로 계산할 수 있으며 이 식은 Maxwell-Wagner의 혼합 법칙으로 알려져 있다⁹⁾.

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_p \frac{2\epsilon_p + \epsilon_c + 2v_c(\epsilon_c - \epsilon_p)}{2\epsilon_p + \epsilon_c - v_c(\epsilon_c - \epsilon_p)} \quad (5)$$

Yamada와 그의 동료들은 Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) 매트릭스에 묻혀있는 lead zirconate titanate (PZT) 분말로 구성되어있는 이성분계의 유전특성, 압전특성, 탄성특성에 대해서 연구하였다. 이 연구에서 각 구성 재료의 특성을 이용하여 복합체의 특성거동을 설명할 수 있는 모델이 제시되었다. 타원형의 입자가 연속적인 매질 내에 분산되어있는 2성분계의 경우 유효유전상수는 다음의 식으로 주어진다^{10,11)}.

$$\begin{aligned} \epsilon_{eff} &= \epsilon_p \left[1 + \frac{\eta v_c (\epsilon_c - \epsilon_p)}{\eta \epsilon_p + (\epsilon_c - \epsilon_p)(1 - v_c)} \right] \\ &= \epsilon_p \left[1 + \frac{v_c (\epsilon_c - \epsilon_p)}{\epsilon_p + n(\epsilon_c - \epsilon_p)(1 - v_c)} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

여기에서 $n (= 1/\eta)$ 은 타원형 입자의 형상과 복합체 필름의 표면에 대한 배향에 따라 달라지는 상수이고, v_c 는 세라믹의 부피비이며, ϵ_{eff} , ϵ_c , ϵ_p 는 각각 복합체, 세라믹, 폴리머의 유전상수를 나타낸다.

Jayasundere-Smith는 이웃하는 구사이의 상호작용을 도입하여 잘 알려진 Kerner equation을 변형함으로써 두 가지 성분의 0-3 복합체의 유전상수에 대한 다음의 식을 유도하였다¹²⁾.

$$\epsilon_{eff} = \frac{v_p \epsilon_p + v_c \epsilon_c \left[\frac{3\epsilon_p}{\epsilon_c + 2\epsilon_p} \right] \left[1 + \frac{3v_c(\epsilon_c - \epsilon_p)}{\epsilon_c + 2\epsilon_p} \right]}{v_p + v_c \left[\frac{3\epsilon_p}{\epsilon_c + 2\epsilon_p} \right] \left[1 + \frac{3v_c(\epsilon_c - \epsilon_p)}{\epsilon_c + 2\epsilon_p} \right]} \quad (7)$$

이식에서 v_p 는 폴리머의 부피비이다.

3. 실험 방법

에폭시/BaTiO₃ 복합 내장형 커패시터 필름의 제작을 위한 사용 재료 및 공정 방법에 대해서는 이미 다른 논문⁸⁾에 자세히 소개했으므로 여기에서는 간략하게 언급하기로 한다.

3.1 사용재료들

폴리머/세라믹 복합 내장형 커패시터 필름의 제작에 사용되는 재료에는 세라믹 분말, 에폭시, 분산제, 경화제, 솔벤트가 있다. 내장형 커패시터 필름의 matrix가 되는 에폭시 레진은 열경화성인 고상의 bisphenol-A와 액상의 bisphenol-F 타입의 에폭시로 구성되어있다. 에폭시의 경화제로는 경화시작 온도가 높아 상온에서는 경화가 진행되지 않는 대표적 잠재성 경화제 (latent curing agent) dic-yandiamide (NH₂NHCNHCN; DICY)를 이용하였다. 고유전을 세라믹 분말로는 수열합성법으로 제조된 0.1-1.0 μm 크기의 5가지 종류의 BaTiO₃ (barium titanate)를 이용하였다. Fig. 1에 이 입자들의

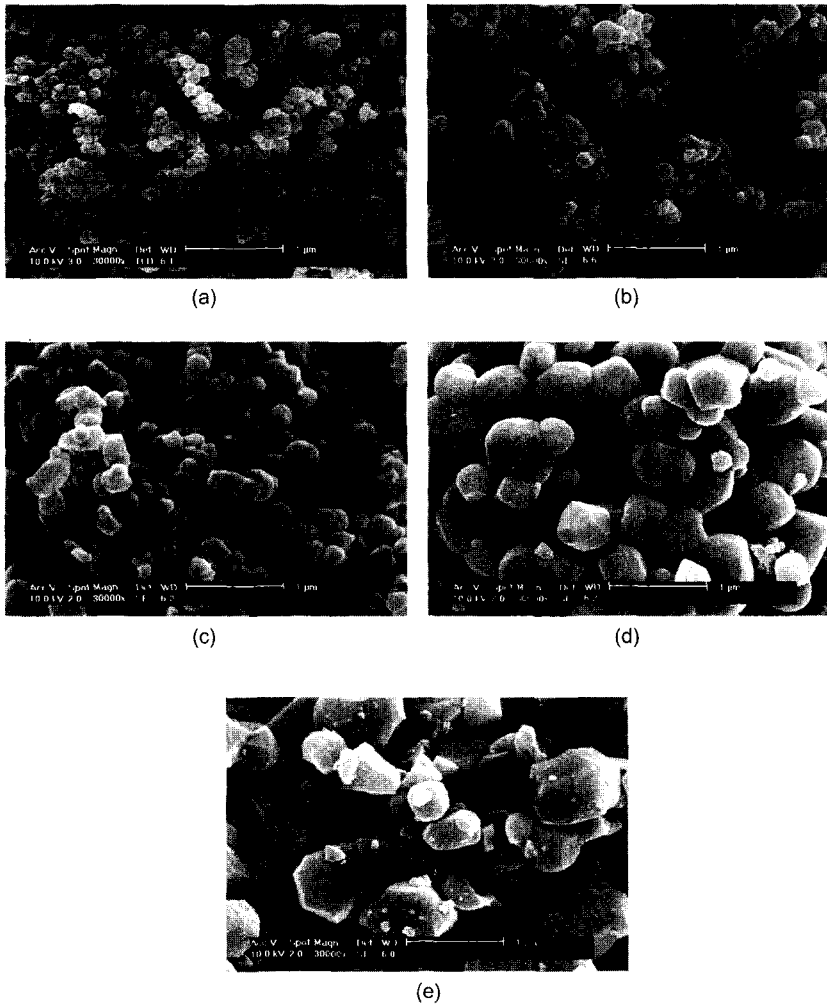


Fig. 1. SEM images of five different BaTiO_3 powders used in this study: (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, and (e) S5.

SEM 사진과 평균입자크기를 나타내었으며 그 5 가지 분말의 몇 가지 특징을 Table 1에 정리하였다. BaTiO_3 분말의 분산제로는 가장 널리 알려진 phosphate ester를 이용하였으며, 유기용매로는 methyl-ethyl-ketone (MEK; $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$)과 toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)를 혼합하여 이용하였다.

3.2 에폭시/ BaTiO_3 복합 내장형 커패시터 필름 제작 및 커패시터 형성

균일한 두께의 필름을 형성하기 위하여 본 연구에서는 Fig. 2와 같은 comma roll-coater를 이용하였다. 에폭시/ BaTiO_3 복합 내장형 커패시터 필름의 제작 공정 순서는 다음과 같다. 먼저 BaTiO_3 분

말을 분산제, 유기용매와 함께 유기용매를 플라스틱 병 안에 넣고, 초음파를 이용해 BaTiO_3 분말의 agglomerate들을 깨어준 후 볼밀 (ball mill)을 이용하여 분산시킨다. 이틀 후 에폭시들과 경화제를 넣은 후 계속 볼밀을 이용해 이들을 혼합한다. 이렇게 준비된 슬러리를 가지고 roll coater를 이용하여 이형 필름에 일정한 두께로 도포한다. Comma roll을 통과하여 형성된 필름은 바로 100°C 의 건조로를 통과하여 유기용매를 건조시킨 후 반대편 롤에 연속적으로 감기게 된다.

이렇게 준비된 내장형 커패시터 필름을 사용하여 커패시터를 형성하는 방법은 다음과 같다. 우선 이형 필름 위에 도포되어 있는 ECF를 진공으로

Table 1. Characteristics of the 5 BaTiO₃ powders used in this study.

Powder	Specific surface area (m ² /g)	Particle size mm			Ba/Ti ratio by XRF
		Volume mean size (a _v)	Geometric mean size (a _{GN})	D _{SSA} (μm)	
S1	13 ± 3	0.173±0.067	0.151	0.078	0.999±0.003
S2	7.1	0.304±0.160	0.254	0.143	0.999±0.003
S3	4.0 ± 0.4	0.411±0.269	0.319	0.254	0.999±0.003
S4	2.4	0.893±0.402	0.832	0.424	0.999±0.003
S5	2.3	0.975±0.436	0.916	0.442	0.999±0.003

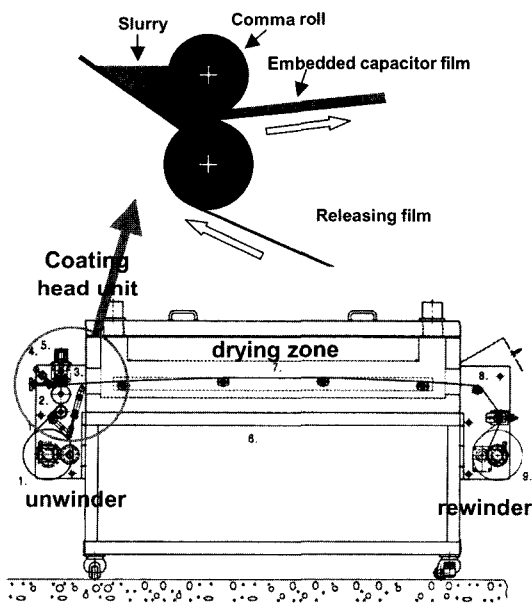


Fig. 2. ECFs fabrication using a roll coating method.

본에 넣고 100°C에서 30분 동안 건조하여 잔류 솔벤트를 최소화하였다. 하부 금속 전극이 입혀진 copper clad laminate (CCL)를 준비하고 그 위에 커패시터 필름을 뒤집어 놓고 라미네이션 (lamination)을 수행하였다. 180°C, 345 kPa (50 psi)에서 20분 동안 유지시켜 줌으로 에폭시의 완전한 경화가 이루어지도록 한다. 커패시터 필름이 기판에 완전히 접착되면 이형 필름을 제거하고 그 위에 구리를 스퍼터링 (sputtering) 방법으로 증착하여 커패시터의 상부전극을 형성한다. 이때 금속 전극 하나의 크기는 0.126 cm² 이었다.

3.3 측정 및 BaTiO₃ 분말의 유전상수 계산

에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF의 두께는 surface profiler (Alpha-step 500)을 이용하여 측정하였다. 커패시턴스와 유전손실 (dielectric loss)은 HP 4284A LCR meter를 이용하여 100 kHz에서 측정하였으며 측정된 전극의 수는 40개였다. 에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF의 유전상수는 측정된 두께와 커패시턴스 값으로부터 계산되었다.

에폭시/BaTiO₃ 복합 내장형 커패시터 필름의 BaTiO₃ 분말의 함량은 5가지 분말 각각에 대해서 0, 10, 20, 30, 40, 50, 55, 60, 65 vol%로 하였다. 각 분말 별로 분말의 함량에 따른 에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF의 유전상수의 변화를 측정하고, 이를 최소자승법 (least square method)을 이용해 앞에서 소개한 4가지 이론식에 fitting을 하여 실험결과와 가장 잘 맞는 이론식을 찾고 이를 통해 분말의 유전상수를 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 BaTiO₃ 분말함량과 에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF의 유전상수

Fig. 3은 각각의 BaTiO₃ 분말에 대해 BaTiO₃ 분말의 함량에 따른 에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF의 유전상수의 변화를 나타내고 있다. 분말을 넣지 않은 에폭시 필름의 유전상수는 4.5 정도로 측정되었다. 예상했던 것처럼 BaTiO₃ 분말의 함량이 늘어남에 따라 에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF의 유전상수도 증가한다. 하지만 에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF의 유전상수는 50-60 vol%에서 최대값을 보이고 그 이상의 분말의 첨가는 오히려 유전상수를 감소시켰다. 이와 같은 유전상수의 감소는 최대 충전율

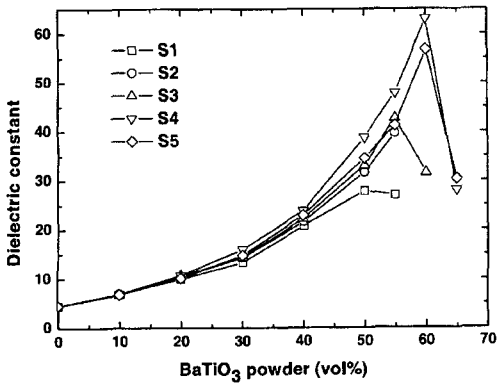


Fig. 3. Dielectric constant changes with BT particle loading.

이상의 과잉 분말에 의해 pore 또는 void가 유입되었기 때문에 추측된다^{16,17)}. Fitting을 통한 BaTiO₃ 분말의 유전상수 추정에는 에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF의 유전상수가 최대가 되는 BaTiO₃ 분말 함량까지의 data만 이용하였다.

Fig. 3을 보면 S4 분말을 이용한 에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF의 유전상수가 다른 분말을 이용한 ECF의 유전상수보다 높음을 알 수 있다. 이는 5가지 분말 중에서 0.83 μm 크기의 S4 분말의 유전상수가 가장 높다는 것을 간접적으로 보여주는 것이다. 이와 같은 입자 크기에 따른 BaTiO₃ 분말의 유전상수의 변화는 결정립의 크기에 따른 BaTiO₃ bulk 세라믹의 유전상수의 변화와 유사하며, 이는 결정구조 및 미세구조의 변화에 기인하는 것으로 이에 대해서는 다른 논문에서 이미 다루었다¹⁵⁾.

4.2 Lichtenecker의 대수법칙에의 fitting

Lichtenecker 식은 다음과 같이 변형할 수 있다.

$$\log \epsilon_{eff} = v_p \log \epsilon_p + v_c \log \epsilon_c = \log \epsilon_p + v_p \log \left(\frac{\epsilon_c}{\epsilon_p} \right) \tag{8}$$

이 식을 보면 세라믹 분말의 부피비 (v_c)에 대해 폴리머/세라믹 복합체의 유효유전상수 값(ϵ_{eff})에 log를 취해 그래프를 그리면 직선이 되며 이 때 y 축 절편은 $\log \epsilon_p$, 기울기 값은 $\log(\epsilon_p/\epsilon_c)$ 가 된다. y 절편 값을 통해 에폭시의 유전상수 ϵ_p 를 구할 수 있고 이 값과 기울기 값을 알면 세라믹 분말의 유전상수 ϵ_p 를 알 수 있다.

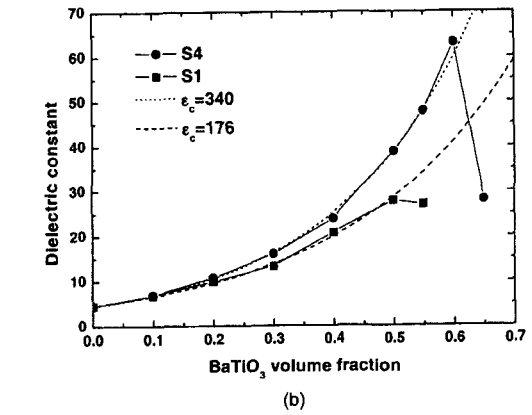
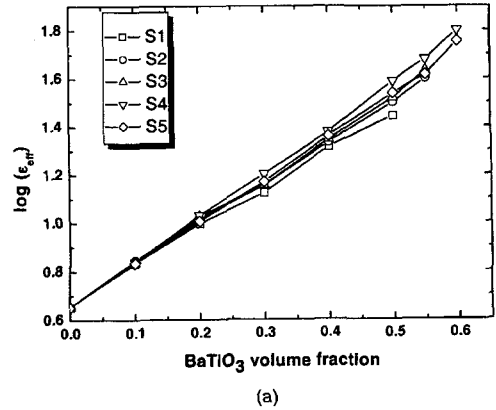


Fig. 4. (a) Logarithm of the dielectric constant of epoxy/BaTiO₃ composite ECFs, (b) Comparison of the predictions by Lichtenecker equation with the experimental data.

Fig. 4(a)는 추정을 통해 얻어진 에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF의 유전상수 값에 log를 취해 이를 BaTiO₃ 부피비에 따라 그린 그래프이다. 그림에서 보듯이 $\log \epsilon_{eff}$ 값은 BaTiO₃ 부피비 (v_p)에 대해 일차함수가 됨을 알 수 있다. Linear fitting을 통해 기울기와 y 절편 값을 구하고 이를 통해 구한 에폭시와 BaTiO₃ 분말의 유전상수를 Table 2에 정리하였다. 유전상수가 가장 큰 S4 분말의 유전상수는 340으로 계산이 되었으며, 가장 작은 분말인 S1 분말의 경우 그 값은 176으로 계산이 되었다. S2, S3, S5 분말의 유전상수 값은 각각 222, 250, 275였다. 이 값들은 BaTiO₃ bulk 세라믹의 유전상수에 비해 입자 크기의 영향을 고려하더라도 다소 작은 값이다.

S1 분말과 S4 분말에 대해 실험을 통해 얻은 에

Table 2. Dielectric constants of BaTiO₃ powders calculated from the Lichtenecker equation.

Powder	Calculated dielectric constant	
	Epoxy	BT powder
S1	4.64	176
S2	4.62	222
S3	4.53	250
S4	4.44	340
S5	4.44	275

폭시/BaTiO₃ 복합 ECF의 유전상수와 피팅을 통해 구한 분말의 유전상수를 Lichtenecker 식에 대입하여 계산한 에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF의 유전상수를 Fig. 4(b)에 함께 나타내었다. 그림에서 보듯이 Lichtenecker 식에 의한 예측값과 실험값이 상당히 잘 일치함을 알 수 있다. 이 그림에 함께 나타내지는 않았지만 나머지 분말에 대해서도 예측값과 실험값이 상당히 잘 일치하였다. 따라서 Lichtenecker 식은 근본적으로 폴리머의 유전상수와 세라믹 분말의 유전상수의 차이가 적을 때에만 적용된다는 한계를 가지고 있긴 하지만, 폴리머/세라믹 복합체의 유전상수 예측에 유용한 것으로 판단된다.

4.3 Maxwell-Wagner 식에의 fitting

Fig. 5는 Maxwell-Wagner 혼합 법칙에 의한 에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF의 유전상수 예측 값과 S4, S1 분말에 대한 실험결과를 보여주는 그래프이다. 그림에서 보듯이 BaTiO₃ 분말의 유전상수를 무한대로 잡더라도 이론식에 의한 예측값과 실험값 사

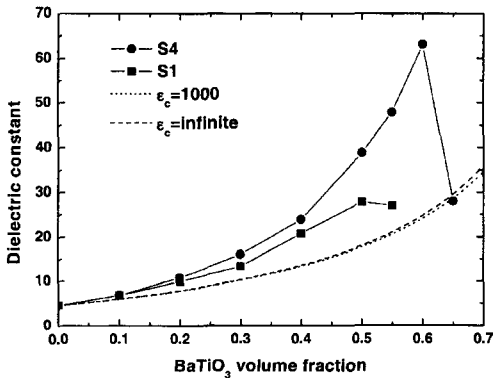


Fig. 5. Comparison of the prediction by Maxwell-Wagner equation with the experimental data.

이에는 상당한 차이가 존재하였다. 식(5)에 의한 예측값이 실험적으로 측정된 값에 비해 훨씬 작았고, 결과적으로 실험결과를 식(5)에 피팅할 수 없었다. 따라서 Maxwell-Wagner 식은 에폭시/BaTiO₃ 복합 내장형 커패시터 필름의 유전상수 예측에는 부적절한 것으로 생각된다.

4.4 Yamada 식에의 fitting

Yamada 식에는 두 개의 미지수가 있다. 하나는 BaTiO₃ 분말의 유전상수 (ϵ_c)이며 또 다른 하나는 morphology factor (n)이다. 최소자승법을 이용한 피팅을 통해 이 두 변수를 함께 결정하고자 하였으며 그 결과를 Table 3에 정리하였다. 이 표에 나타난 바와 같이 S4 분말과 S5 분말의 경우에는 BaTiO₃의 유전상수 (ϵ_c)를 크게 잡으면 잡을수록 실험값과 예측값의 차이는 감소하여 피팅이 불가능하였다. S1, S2, S3 분말의 유전상수는 계산이 되긴 했지만 그 결과를 보면 일관성이 없는 값이 얻어졌다. 이는 식(6)에서 또 하나의 미지수 morphology factor 값 n 때문인 것으로 생각된다. 왜냐하면 에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF의 유효유전상수는 이 n 의 값에 따라 크게 영향을 받아 이 값이 조금만 변하더라도 많은 차이를 주기 때문이다.

Fig. 6에는 S1 분말과 S4 분말에 대해 실험적으로 구한 에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF의 유전상수와 앞에서 구한 morphology factor와 세라믹 입자의 유전상수 (ϵ_c)를 이용해 계산한 이론값을 함께 비교하였다. S1 분말의 경우 BaTiO₃ 분말의 유전상수와 morphology factor를 각각 2457과 0.19로 잡았을 때 Yamada 식에 의한 예측값들이 실험값들과 잘 일치함을 볼 수 있다. S4 분말의 경우에는 40vol% 이하에서는 측정값과 예측값이 잘 일치하였다. 하지만 40vol% 이상에서는 실험값과 예측값

Table 3. Morphology factors and dielectric constants of BaTiO₃ powders calculated from the Yamada equation.

Powder	Morphology factor (n)	ϵ_c
S1	0.19	2457
S2	0.17	6802
S3	0.16	2062
S4	0.14	Not determined
S5	0.16	Not determined

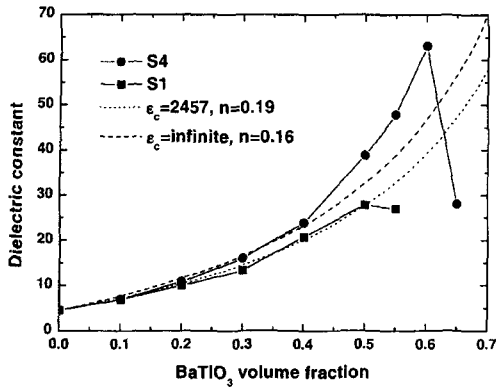


Fig. 6. Comparison of the predictions by Yamada equation with the experimental data.

이 많은 차이를 보였다. BaTiO₃의 유전상수를 무한대라고 가정하더라도 Yamada 식에 의한 예측값이 실험값에 비해 훨씬 작았다. K. Nagata¹⁶⁾도 분말의 함량이 많을 때 실험결과와 Yamada 식에 의한 예측값과의 차이가 크음을 보고한 바가 있다.

결론적으로 Yamada 식은 morphology factor를 정해야 하며 분말의 유전상수가 크고 함량이 많을 때에는 실험결과와 이론값 사이에 많은 차이가 있으므로 폴리머-세라믹 복합체의 유전상수 예측에 있어서는 부적절한 것으로 판단된다.

4.5 Jayasundere-Smith 식에의 fitting

Fig. 7(a)는 5가지 BaTiO₃ 분말에 대해 BaTiO₃ 분말의 유전상수에 따른 에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF 유효유전상수의 Jayasundere-Smith 식에 의한 계산값들과 실험값들 사이의 편차 (deviation)의 제곱의 총합을 나타내고 있다. 편차의 제곱의 총합이 최소가 될 때의 BaTiO₃ 분말의 유전상수가 Jayasundere-Smith 식에 의한 예측값과 실험결과가 가장 잘 일치하도록 하는 BaTiO₃ 분말의 유전상수다. 이 그림을 보면 S4 분말을 제외하고 각 분말 별로 편차의 제곱의 총합이 최소가 되는 BaTiO₃ 분말의 유전상수가 존재함을 알 수 있는데, 이와 같은 방법으로 S1, S2, S3, S5 분말의 유전상수를 정할 수 있었으며 그 결과를 Table 4에 정리하였다. 그러나 S4 분말의 경우에는 그림에 나타난 것처럼 BaTiO₃ 분말의 유전상수를 크게 잡으면 잡을수록 편차의 제곱의 총합이 감소하여 최적의 BaTiO₃ 분말의 유전상수를 정할 수 없었다.

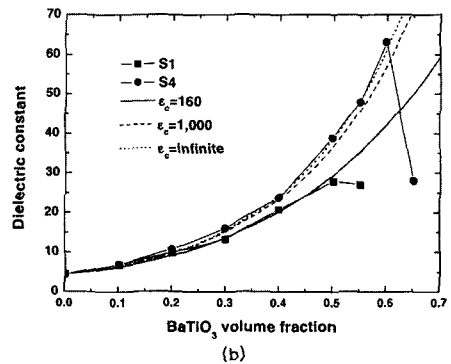
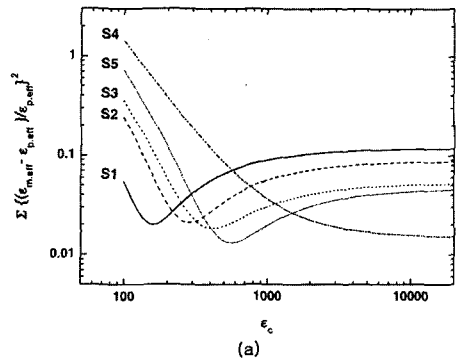


Fig. 7. (a) Total deviations between measured data and predicted data, (b) Comparison of the predictions by the Jayasundere - Smith equation with the experimental data.

Table 4. Dielectric constants of the BaTiO₃ powders calculated from the Jayasundere-Smith equation.

Powder	Particle size (a _{GN} , μm)	Calculated dielectric constant of BT powder	Minimum of Σ(deviation) ²
S1	0.151	160	0.0200
S2	0.254	282	0.0210
S3	0.319	415	0.0184
S4	0.832	∞	0.0152*
S5	0.916	562	0.0132

*This value corresponds to the ε_c = 20,000.

Fig. 7(b)에는 5가지 분말 중에서 가장 낮은 유전상수의 S1 분말과 가장 높은 유전상수의 S4 분말 두 가지에 대해 실험을 통해 얻은 에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF의 유전상수들을 식 (7)에 의해 계산된 값과 비교하였다. S1 분말의 경우 분말의 유전상수를 160으로 잡았을 때 에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF

의 유전상수에 대한 식(7)에 의한 계산값과 실험값이 잘 일치함을 볼 수 있다. S2, S3, S5 분말의 경우에 있어서도 그림에는 표시하지 않았지만 앞에서 구한 분말의 유전상수를 대입해주면 실험값과 계산값이 잘 일치하였다. S4 분말의 경우 근사적으로는 실험값과 계산값이 비슷해 보였다. 그러나 BaTiO₃ 분말의 유전상수를 크게 잡으면 잡을수록 계산값이 실험값에 더 가까워짐에도 불구하고, 분말의 유전상수가 무한대일 때도 계산값이 실험값보다는 약간 작았다. 따라서 식 (7)은 폴리머-세라믹 복합 필름의 유전상수를 예측하는데 있어서 상당히 유용하지만 분말의 유전상수가 천 이상의 아주 높은 경우에는 잘 맞지 않는 것으로 생각된다.

4.6 분말의 유전상수에 대한 고찰

Lichtenecker 식과 Jayasundere-Smith 식을 이용해 구한 BaTiO₃ 분말의 유전상수는 분말의 크기에 따라 다르지만 대략 100에서 600 사이로 나타났다. 이 값은 bulk 세라믹 BaTiO₃의 유전상수(1000-6000)에 비해서 다소 작은 값이다. 그러나 식을 통해서 구한 이 BaTiO₃ 분말의 유전상수 값들이 맞는 것인지 틀린 것인지, 또 BaTiO₃ 분말의 유전상수는 bulk 세라믹의 유전상수에 비해 작은 것인지에 대해서는 알 수 있는 방법이 없다.

Bulk 세라믹 BaTiO₃의 유전상수에 비해 BaTiO₃ 분말의 유전상수가 작게 계산된 원인으로 필름 내에 존재하는 pore나 void의 영향을 고려해볼 수 있다. Fig. 8은 S5 40vol% 에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF

의 단면을 SEM을 이용해 관찰한 것으로 필름 내에 약간의 void나 pore가 있음을 볼 수 있다. 이 void나 pore는 유기용매의 휘발이나 분말의 응집 등에 의해 생성된 것으로 그 양이 적다 하더라도 에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF의 유전상수를 크게 낮출 수 있다. 그러나 앞에서의 BaTiO₃ 분말의 유전상수 계산에는 이러한 void나 pore의 영향이 고려되지 않았다. 따라서 계산된 BaTiO₃ 분말의 유전상수는 void나 pore의 영향이 포함된 것으로 따라서 실제 BaTiO₃ 분말의 유전상수보다 작게 계산되었을 가능성이 있다.

5. 결 론

5가지 다른 크기의 BaTiO₃ 분말에 대해 BaTiO₃ 분말의 함량에 따른 에폭시/BaTiO₃ 복합 ECF의 유전상수 측정 결과를 폴리머/세라믹 복합체의 유전상수에 대한 여러 가지 이론식에 의한 계산값과 비교하였으며 이를 통해 BaTiO₃ 분말의 유전상수를 추정하였다. Lichtenecker 식은 폴리머 매트릭스와 입자의 유전상수 차이가 적어야 한다는 근본적인 한계가 있지만 fitting을 통해 분말의 유전상수를 적당히 잡아주면 실험결과와 식에 의한 값이 잘 일치 하였다. Maxwell-Wagner 식과 Yamada 식은 분말의 유전상수를 아무리 크게 잡더라도 실험결과와 일치하지 않는 부분이 발생하였다. Jayasundere-Smith 식에 의한 계산 값은 가장 높은 유전상수의 S4 분말을 제외하면 실험결과와 잘 일치하였다. 실험결과를 이 식에 fitting한 결과 계산된 분말의 유전상수 값은 S1 (0.15 μm), S2 (0.25 μm), S3 (0.32 μm), S5 (0.92 μm)의 경우 각각 160, 282, 415, 562 이었다. 이 값은 bulk 세라믹 BaTiO₃의 유전상수에 비해 다소 작은 값이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 전자패키지재료연구센터의 지원으로 수행하였습니다.

참고문헌

1. J. Prymark, S. Bhattacharya, and K. Paik, "Fundamentals of Passives: Discrete, Integrated, and Embedded", in

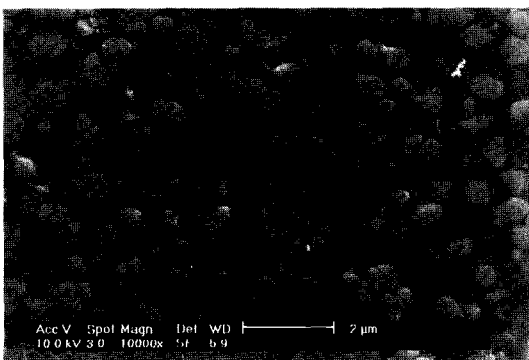


Fig. 8. Cross section image of the epoxy/BaTiO₃ composite ECF (S5 40vol%).

- Fundamentals of Microsystems Packaging, edited by R. R. Tummala, pp. 454-463, McGraw-Hill Book Company, New York (2001).
2. D. C. Dube and S.-J. Jang, Proc. Symp. Ceram. Dielectr., 8, 315(1989).
 3. D. Pozar, Microwave Engineering, Addison-Wesley, Massachusetts (1990).
 4. 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. Mater. Electron., 11(3), 253 (2000).
 5. 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, 23(2), 313(2000).
 6. B. A. Schutzberg, C. Huang, S. Ramesh, and E. P. Gianelis, "Integral Thin Film Capacitors: Materials, Performance and Modeling", Proc. of the 50th Electronic Components and Technology Conf., Las Vegas, 1564 (2000).
 7. Y. Rao, S. Ogitani, P. Kohl, and C. P. Wong, "Novel High Dielectric Constant Nano-structure Polymer-ceramic Composite for Embedded Capacitor Application", Proc. of the 50th Electronic Components and Technology Conference, Las Vegas, 183(2000).
 8. S.-D. Cho, J.-Y. Lee, J.-G. Hyun, and K.-W. Paik, "Study on Epoxy/BaTiO₃ Composite Embedded Capacitor Films (ECFs) for Organic Substrate Applications", Mat. Sci. Eng. B, in press (2004)
 9. K. Mazur, "Polymer-Ferroelectric Ceramic Composites", Plast. Eng., 28, 539(1995).
 10. C. J. Dias and D. K. Das-Gupta, "Inorganic Ceramic/Polymer Ferroelectric Composite Electrets", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., 3(5), 706(1996).
 11. T. Yamada, T. Ueda, and T. Kitayama, "Piezoelectricity of a High-content Lead Zirconate Titanate/polymer Composite", J. Appl. Phys., 53(6), 4328(1982).
 12. N. Jayasundere and B. V. Smith, "Dielectric Constant for Binary Piezoelectric 0-3 Composites", J. Appl. Phys., 73(5), 2462(1993).
 13. G. Arlt, D. Henning, and G. de With, "Dielectric Properties of Fine-grained Barium Titanate Ceramics", J. Appl. Phys., 58(4), 1619(1985).
 14. R. Waser, "Dielectric Analysis of Integrated Ceramic Thin Film Capacitors", Integrated Ferroelectrics, 15 (1/4), 39(1997).
 15. Sungdong Cho, Jin-Gul Hyun, and Kyung-Wook Paik, "Study on the Properties of Epoxy/BaTiO₃ Composite Embedded Capacitor Films (ECFs) for Organic Substrate Applications", Proc. the 5th International Symposium on Electronic Materials and Packaging, Singapore, 20(2003).
 16. Y. Bai, Z.-Y. Cheng, V. Bharti, H. S. Xu, and Q. M. Zhang, "High-dielectric-constant Ceramic-powder Polymer Composites", App. Phys. Lett., 76(25), 3804(2000).
 17. H. Windlass, P. M. Raj, D. Balaraman, S. K. Bhattacharya, and R. R. Tummala, "Colloidal Processing of Polymer Ceramic Nanocomposite Integral Capacitors", IEEE Trans. Electronics Packaging Manufacturing, 26(2), 100(2003).
 18. K. Nagata, S. Kodama, H. Kawasaki, S. Deki, and M. Mizuhata, "Influence of Polarity of Polymer on Inorganic Particle Dispersion in Dielectric Particle/Polymer Composite systems", J. Appl. Poly. Sci., 56(10), 1313 (1995).