

임베디드 커패시터용 세라믹(BaTiO₃)-고분자(에폭시) 필름의 세라믹 분말 형상 및 함량에 따른 전기적 특성

Effect of Ceramic Powder Content and Shape on the Electrical Properties of Ceramic(BaTiO₃)-polymer(Epoxy) Composite for Embedded Capacitors

한정우¹, 윤중락^{1,a}, 제해준², 이동호², 이경민¹

(Jeong Woo Han¹, Jung Rag Yoon^{1,a}, Hae June Je², Dong Ho Lee², and Kyung Min Lee¹)

Abstract

The ceramic(BaTiO₃)-polymer(epoxy) composites have been widely investigated as dielectric materials for embedded capacitors in printed circuit boards (PCBs). The dielectric properties of BaTiO₃/epoxy composites prepared using the agglomerated BaTiO₃ particles were investigated in the present study. The dielectric constants of the composites prepared using the agglomerated BaTiO₃ particles were about 2 times higher than those of the composites with the dispersed BaTiO₃ particles. The insulation resistance of the composites prepared using the agglomerated BaTiO₃ particles were lower than those of the composites with dispersed BaTiO₃ particles. As a result, there is tradeoff between high dielectric constant and insulation resistance in the BaTiO₃/epoxy composites. So it is important to select proper agglomerated or dispersed BaTiO₃ particles in accordance with needs.

Key Words : Embedded capacitor, BaTiO₃, Dielectric constant, Insulation resistance

1. 서론

최근 정보의 고속화, 정보 감지 및 반응의 실시간화, 이동형 및 맞춤형 서비스의 요구화에 따라 시스템의 주파수 대역 증가 및 다기능화가 강조되고 있다. 소재 및 부품 분야에서는 초소형화, 고기능화, 복합 기능화가 요구되고 있으며 이를 해결하고자 IT/BT/NT의 융합 개념, 금속/세라믹/폴리머 등 관련소재의 하이브리드화 기술을 도입하고 있다[1]. 특히, 세라믹 분말과 고분자와의 복합체 후막 기술을 활용한 수동소자 내장화에 대한 연구는 PCB 및 패키징 관련 업체와 연구 기관을 중심으로 진행되고 있으며 PCB 보드 면적의 40 %를 차

지하는 R,L,C 수동소자 중에서 커패시터가 차지하는 비중이 60 % 이상이다. 초고속 컴퓨터나 고주파용 PCB 보드에서는 주파수 특성 및 power distribution을 위해 임베디드 커패시터의 활용이 증가되고 있으며 Sanmina와 Mitsui(사)가 합작한 Oak-Mitsui의 organic laminate만이 제품화 되어 적용되고 있다[2,3]. 세라믹-고분자 복합체 제품에서 Hitachi(사)의 HD-45 특성을 보면 유전율이 45 (1 MHz), 유전손실 0.021 (1 MHz), 내전압 20 kv/mm, 비저항 $8.2 \times 10^{13} \Omega\text{-cm}$, peel strength 0.6 kN/m의 값을 가진다. 세라믹-고분자 복합체가 임베디드 커패시터로 사용되기 위해서는 유전율이 높아야 하며 전극으로 사용하는 Cu와의 접착력인 peel strength가 높아야 한다. 유전율을 높이는 방법으로는 세라믹 분말 함량을 높이면 가능하지만 접착력이 저하된다는 문제점을 가지고 있다. 이를 해결하기 위하여 분산제 양의 조절을 통하여 나노 크기 BaTiO₃ 세라믹 함량을 증가시키거나 Ni과 같은 금속 분말을 첨가하기도 한다. 최근에는

1. 삼화콘덴서공업 연구소

(경기 용인시 남사면 복리 124)

2. 한국과학기술연구원 에너지재료연구단

a. Corresponding Author : yoonjungrag@yahoo.co.kr

접수일자 : 2009. 4. 29

1차 심사 : 2009. 5. 18

심사완료 : 2009. 5. 22

Phthalocyanine-coated BaTiO₃ 세라믹 분말을 70 vol% 포함된 조성에서 유전율도 82로 높고 접착력도 우수한 특성을 나타낸 연구보고도 있으나 공정의 복잡성 및 제조 단가가 높아 경제성이 떨어질 것으로 예상된다[4-6].

본 논문에서는 고 유전율을 얻으면서도 접착성이 우수한 특성을 얻기 위하여 200 nm 크기의 BaTiO₃ 분말을 열처리하여 인위적으로 응집체를 형성하여 세라믹-고분자 복합체의 세라믹 함량에 따른 유전 및 전기적 특성을 연구하고자 한다.

2. 실험 방법

본 논문에서는 세라믹으로 200 nm 크기의 BaTiO₃ (BT-8, Cabot, USA)을 사용하였으며 고분자로서는 bisphenol-A type(DGEBA)에폭시 (YD128, Kukdo Cemical Inc., Korea)와 novolack type 에폭시 (YDPN638, Kukdo Cemical Inc., Korea)를 사용하였다. 경화제와 경화촉진제로 HN2200 (MTPHA: Methyl Tetra Hydrophthalic Anhydride, Hitachi Chem.)과 Me-THPA (Kukdo Cemical Inc., Korea)을 사용하였다. 세라믹 분산제 및 안정화제로 Phosphate ether (DisperBYK-110, BYK Cemie, USA)와 leveling agent (BYK-310, BYK Cemie, USA)를 적용하였으며 용매는 Methyl ethyl ketone (MEK: CH₃COC₂H₅)과 톨루엔 (C₆H₅CH₃)을 사용하였다. 응집체 세라믹 분말은 에탄올과 세라믹 분말, 자르코니아 불을 이용하여 혼합 후 건조하여 1000 °C에서 1시간 하소하여 제작하였으며 세라믹-고분자 필름 제작 공정은 그림 1과 같다. 에폭시, 분산제, 경화제를 ball milling을 이용하여 혼합한 후 세라믹 원료를 넣고 초음파 처리하여 슬러리를 제작한다. 제작된 슬러리를 Cu foil위에 닥터블레이드를 이용하여 일정한 두께로 도포한 후 80 °C에서 건조한다. 건조된 필름의 압착한 후 180 °C에서 50 psi의 압력으로 10분 동안 유지시키면서 완전 경화가 이루어지도록 하였다. 또한, 접착력 측정을 위하여 B-stage 상태의 필름을 제작하였고, FR-4 기판에 150 °C에 10분간 압착하였다, 유전 및 전기적 특성을 측정하기 위하여 상부전극은 Cu를 스퍼터링하여 증착하였으며 크기는 0.126 cm²으로 하였다. 유전율 및 손실은 LCR 측정기(HP 4284A, HP, USA), Insulation Resistance은 고저항측정기 (4339B, HP, USA)를 이용하여 측정하였다. 접착력은 Benchtop Materials

Testing Machine (HIK-S UTM, Tinius Olesn)로 측정하였으며 미세구조는 FE-SEM (S-4100, HITACHI)으로 분석하였다.

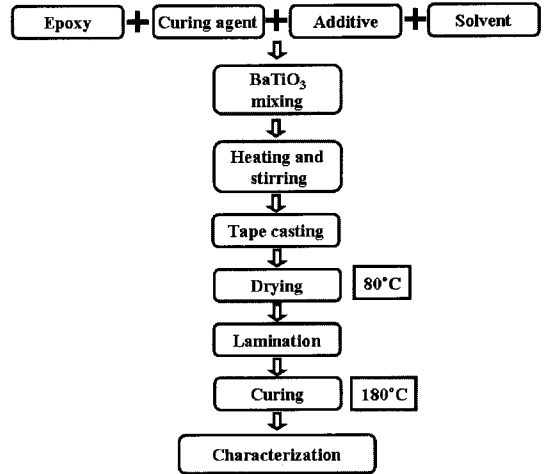


그림 1. 세라믹-고분자 필름 제작 공정.

Fig. 1. Flow chart for the experimental procedure.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 본 실험에 적용된 BaTiO₃ (BT-8, Cabot, USA)의 분말 형상을 나타낸 그림으로서 그림(a) 원분말로서 150 nm의 크기를 보이고 있으며 그림(b)는 1000 °C에서 하소한 응집체 분말로서 크기 분포는 1 ~ 20 μm이고 평균입자 크기(D₅₀)은 4 μm이다. 그림 (c)는 응집체를 불 밀로 해쇄한 분말로서 크기 분포는 0.1 ~ 1.5 μm이고 평균입자 크기 (D₅₀)는 0.3 μm을 보이고 있다. 그림 (d)는 그림 (b)의 응집체 분말을 확대한 사진으로 0.1 ~ 1.5 μm의 분말들이 응집되어 있는 것을 볼 수 있다.

그림 3은 세라믹-고분자에서 응집체 분말과 해쇄 분말의 세라믹 함량에 따른 유전율의 변화를 나타낸 그림이다. 세라믹의 함량이 증가 할수록 응집체 분말이나 해쇄 분말이나 모두 유전율이 증가함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 응집 분말의 경우 응집체 분말들이 서로 3차원적으로 연결되어 회로적으로 병렬 연결보여 유전율이 증가하는 것으로 판단되며 기존의 연구 결과와 유사함을 볼 수 있다[1]. 분말의 형태에 따른 유전율은 해쇄 분말의 경우에는 분말의 함량이 30 vol%에서 15의

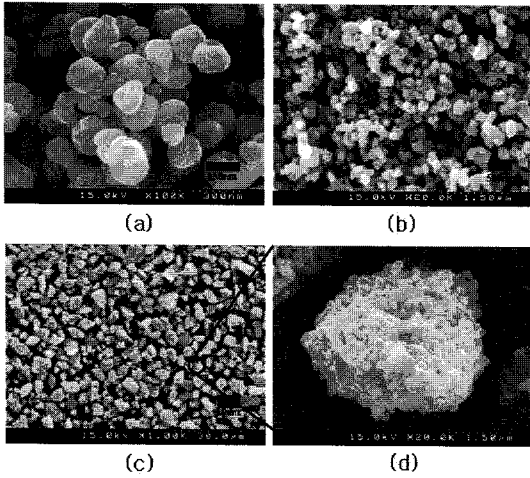


그림 2. BaTiO₃ 분말의 SEM 사진.
(a) 원 분말 (b) 응집체 분말 (c) 해쇄 분말 (d) 확대된 응집체 분말

Fig. 2. SEM micrographs of BaTiO₃ powders.
(a) raw powder and (b) agglomerated powder (c) dispersed powder (d) magnification of agglomerated powder

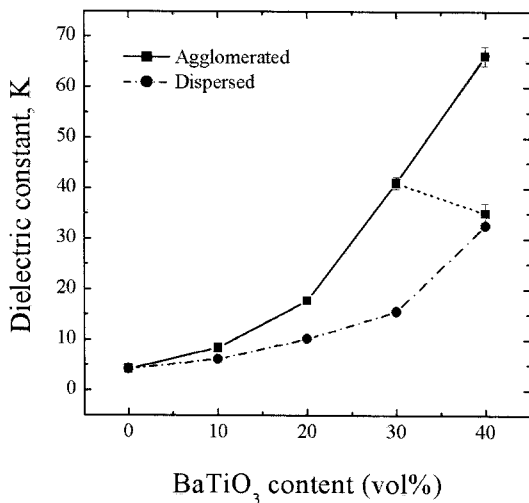


그림 3. 해쇄 및 응집체 BaTiO₃ 분말 함량에 따른 유전율.

Fig. 3. Effect of BaTiO₃ powder content on dielectric constant of ceramic-polymer composites prepared using dispersed and agglomerated BaTiO₃ powders.

유전율을 보이고 있으며 응집체 분말에서는 40으로 높은 유전율을 나타내고 있다. 분말의 함량이 40 vol% 경우에는 해쇄 분말에서는 세라믹 함량이 증가 할수록 유전율이 선형적으로 증가하지만 응집체 분말 경우에는 감소되는 경향을 보이고 있다. 응집체 분말에서 세라믹 함량이 40 vol%에서 유전율이 감소하는 것은 분말사이에 폴리머가 부족하여 이로 인한 기공이 발생되어 나타난 결과로 예상되며 압착을 통하여 기공을 줄이면 유전율이 38에서 65로 증가하는 현상을 볼 수 있다. 그림 4에 응집체 분말 함량이 40 vol%인 세라믹 - 고분자 필름의 압착 전, 후의 미세 구조를 나타내었으며 압착 후에 기공이 줄고 분말과 분말간의 연결성이 증가됨을 볼 수 있다.

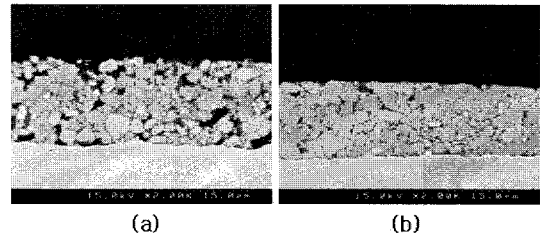


그림 4. 해쇄 및 응집 BaTiO₃ 분말 40 vol% 포함된 세라믹-고분자 필름의 단면 사진.
(a) 압착 전 (b) 압착 후

Fig. 4. SEM micrographs of fractured surfaces of ceramic-polymer film prepared using agglomerated powders with powder content of 40 vol%
(a) before laminating (b) after laminating.

그림 5는 무질서하게 혼합되어 있는 2상 복합체의 유전율에 대하여 이론과 실험결과를 바탕으로 만들어진 일반화된 관계 그래프에 해쇄 분말과 응집체 분말의 세라믹 함량에 따른 유전율과의 관계를 나타낸 그림이다[7]. 유전체가 직렬 또는 병렬로 연결되어 있는 경우에는 유전율의 계산이 쉽지만 복합체인 경우에는 무질서하거나 통계적인 혼합물로서 식(1)에서 n=1(병렬 연결)일 때와 n=-1(직렬 연결)일 때의 값들 사이에 나타나게 된다. 식 (1)에서 ε₁, ε₂, v₁, v₂는 매트릭스와 충전제의 유전상수 및 부피비이다.

$$\begin{aligned} \epsilon^n &= v_1 \epsilon_1^n + v_2 \epsilon_2^n \\ \epsilon^n &= \sum_{i=1}^m (v_i \epsilon_i^n) \end{aligned} \quad (1)$$

세라믹 함량에 따른 유전율 거동은 식 (2)와 같이 변형된 Lichtenecker의 대수 혼합법칙 (logarithmic rule) 따름을 확인 할 수 있다. 분말에 따른 유전율의 변화를 보면 응집체 분말의 경우 그림 4에 나타나듯이 분말들이 서로 연결 되어 있을 뿐 만 아니라 응집체 분말들이 서로 3차원적으로 연결되어 회로적으로 병렬 연결에 가까운 경향을 보이고 있다. 식 2에서 ϵ_p , ϵ_c , v_p , v_c 는 폴리머와 유전체의 유전상수 및 부피비이다.

$$\log \epsilon_{eff} = v_p \log \epsilon_p + v_c \log \epsilon_c = \log \epsilon_p + v_p \log \left(\frac{\epsilon_c}{\epsilon_p} \right) \quad (2)$$

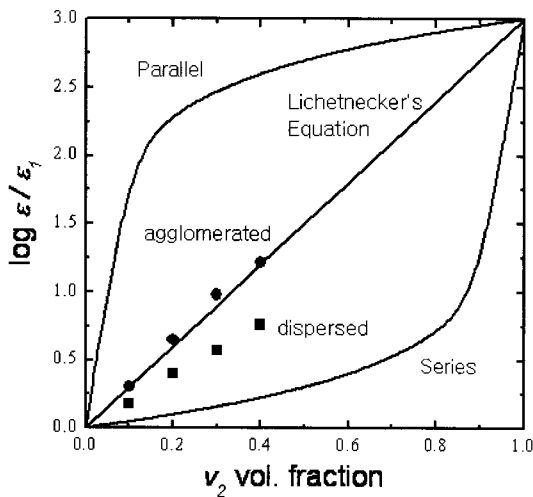


그림 5. 해쇄 및 응집체 BaTiO₃ 분말 함량에 따른 이론과 실험 유전율.

Fig. 5. The experimental data to theoretical estimation graph of BaTiO₃ powder content on dielectric constant of ceramic - polymer composites prepared using dispersed and agglomerated BaTiO₃ powders.

그림 6은 세라믹-고분자에서 응집체 분말과 해쇄 분말의 세라믹 함량에 따른 유전손실 (측정주파

수 1 MHz)의 변화를 나타낸 그림이다. 세라믹의 함량이 증가 할수록 응집체 분말이나 해쇄 분말이나 모두 유전손실이 감소함을 볼 수 있으며 응집체 분말에 비하여 해쇄 분말의 유전 손실 특성이 우수함을 볼 수 있다. 일반적으로 유전손실은 재료의 특성, 미세구조, 전극과의 유전체와의 계면에 의한 영향이 있으며 응집체에서 유전 손실이 크게 나타나는 것은 미세구조에 의한 영향으로 판단되거나 유전 손실이 0.02이하로서 임베디드 커패시터로 이용 가능한 우수한 특성을 보이고 있다.

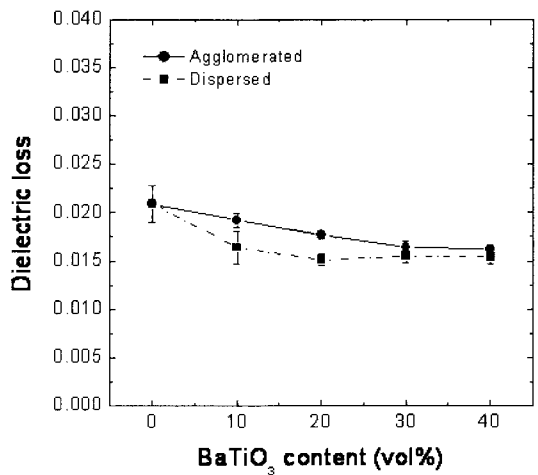


그림 6. 해쇄 및 응집체 BaTiO₃ 분말 함량에 따른 유전 손실.

Fig. 6. Effect of BaTiO₃ powder content on dielectric loss of ceramic-polymer composites prepared using dispersed and agglomerated BaTiO₃ powders.

그림 7은 세라믹-고분자에서 응집체 분말과 해쇄 분말의 세라믹 함량에 따른 절연저항의 변화를 나타낸 그림이다. 세라믹의 함량이 증가 할수록 응집체 분말이나 해쇄 분말이나 모두 절연저항이 감소함을 볼 수 있으며 응집체 분말에 비하여 해쇄 분말에서 높은 절연저항을 나타내고 있다. 응집체 분말에서 절연저항이 감소하는 원인은 절연체내에 금속 도전입자들이 분포되어 있는 금속-고분자 복합체에서 일어나는 percolation 현상으로 판단된다. 응집체 분말의 경우 전도전류를 방해하는 고분자에 비하여 응집체 분말간 접촉이 증가하면서 전도전류의 흐름을 방해하는 세라믹/고분자/세라믹 분

말의 계면이 감소하여 나타난 결과로서 세라믹 함량 증가에 따라 절연저항이 감소하는 것도 유사한 원인으로 판단된다. 순수 에폭시의 경우 비저항이 1×10^{13} Ω 의 값을 보이는 데 비하여 응집체 분말 함량이 40 vol%에서 1×10^{11} Ω 으로 낮은 값을 보이고 있으며 임베디드 커패시터로 사용되기 위해서는 좀 더 높은 절연저항을 가지는 에폭시 선정 및 절연저항을 향상시킬 수 있는 연구를 진행하여야 한다.

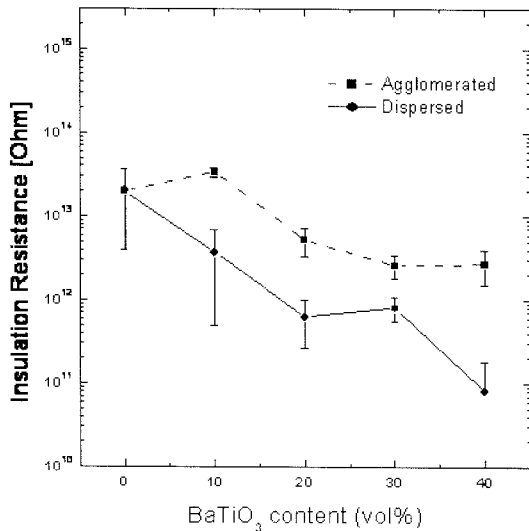


그림 7. 해쇄 및 응집체 BaTiO₃ 분말 함량에 따른 비저항.

Fig. 7. Effect of BaTiO₃ powder content on specific resistivity of ceramic-polymer composites prepared using dispersed and agglomerated BaTiO₃ powders.

세라믹-고분자에서 응집체 분말과 해쇄 분말 함량을 40 vol% 한 세라믹-고분자 필름의 peel strength를 측정된 결과 순수 에폭시에서의 peel strength는 1.5 kgf/cm이고 응집 분말 0.75 kgf/cm, 해쇄 분말 0.68 kgf/cm의 특성을 얻었다. 실험 결과에서 해쇄 분말에 비해 응집체 분말에서 peel strength가 높게 나타난 결과는 cu foil과의 치밀한 접착성에 의해 나타난 결과로 판단된다. 향후, 임베디드 커패시터로 사용하기 위해서는 peel strength를 1 kgf/cm 이상이 되어야 하며 세라믹 함량을 낮추거나 에폭시 및 분산 특성이 개선되어야 함을 확인하였다.

4. 결론

임베디드 커패시터로의 응용을 위하여 세라믹-고분자 필름에서 응집체 분말과 해쇄 분말 함량에 따른 유전 특성을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 응집체 분말의 경우 해쇄 분말에 비하여 높은 유전 상수를 얻을 수 있었으며 세라믹 함량이 40 vol%에서 65의 높은 유전율을 얻을 수 있었다.
- 2) 세라믹-에폭시 필름에서의 세라믹 함량에 따른 유전율의 변화는 Lichtenecker의 대수 혼합법칙에 따름을 확인 할 수 있었다.
- 3) 특히, 응집체 분말에서 높은 유전율을 보이는 것은 응집체 분말들이 해쇄분말에 비하여 서로 3차원적으로 연결되고 등가회로적으로 병렬 연결에 가까워 나타나는 결과이다.
- 4) 응집체 분말에서 세라믹 함량이 40 vol%에서 임베디드 커패시터로 적용시 절연저항 및 peel strength를 개선하여야 함을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] J. Xu, S. Bhattacharya, P. Pramanik, and C. P. Wong, "High dielectric constant polymer-ceramic (Epoxy Varnish-Barium Titanate) nanocomposites at moderate filler loadings for embedded capacitors", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 35, No. 11, p. 253, 2006.
- [2] S. K. Bhattacharya and Rao R. Tummala, "Next generation integral passives: materials, processes, and integration of resistors and capacitors on PWB substrates", *Journal of materials science: materials in electronics*, Vol. 11, p. 253, 2000.
- [3] Y. Rao, J. Qu, T. Marinis, and C. P. Wong, "A precise numerical prediction of effective dielectric constant for polymer-ceramic composite based on effective-medium theory", *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, Vol. 23, No. 4, p. 680, 2000.
- [4] W.-Y. Kim, "Effects of the Characteristics of BaTiO₃ Particles on the Dielectric Properties of BaTiO₃-Epoxy Nanocomposites", M.S. thesis of Korea Univ., 2005.
- [5] S.-D. Cho, S.-Y. Lee, J.-G. Hyun, and K.-W. Paik, "Epoxy/BaTiO₃ composite films and

pastes of high dielectric constant and low-tolerane embedded capacitor fabrication in organic substrates", IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, Vol. 28, No. 4, p. 297, 2005.

- [6] K.-C. Aan, H.-W. kim, J.-K. Ahn, and S.-G. Yoon, "Characteristics of BMM thin films

deposited on various substrates for embedded capacitor applications", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 20, No. 4, p. 342, 2007.

- [7] T. Yamamoto, K. Urabe, and H. Banno, "BaTiO₃ particle size dependence of ferroelectricity in BaTiO₃/polymer composites", Jpn. J. Phys., Vol. 32, p. 4272, 1993.