

고주파용 유전체 세라믹 공진기의 표면처리

박 해 덕[†] · 강 성 군*

[†]해송 P&C

*한양대학교 재료공학부

Surface Treatment of Dielectric Ceramic Resonator for High Frequency Devices

Hae Duck Park[†] and Sung Goon Kang*

[†]Hae Song P&C Corp.

*Han Yang university

(2001년 9월 17일 받음, 2001년 10월 12일 최종수정본 받음)

Abstract An electrolytic silver plating process has been successfully developed for terminated electrode parts of dielectric ceramic resonator. High adhesion strength and high Q_u is obtained and blister occurrence is minimized under plating condition with HNO₃ 750 ml/l and HF 250 ml/l solution at 25°C for 20 minutes. Adhesion strength has the highest value, 3.2 kg/mm² at etching temperature of 25°C. Adhesion strength, Q_u and blister occurrence are monotonically increased with the thickness of electrodeposition layer. In case of electrodeposition of Ag, Q_u value of 380 has obtained higher than in case of electrolytic Cu plating with Q_u value of 325. Therefore, terminated electrode parts of dielectric ceramic resonator reducing dielectric loss can be obtained using present process.

Key words: Dielectric ceramic resonator(유전체 세라믹 공진기), Electroless copper(무전해 구리), Electrolytic silver plating(전기 은도금), Adhesion strength(밀착강도), Etching(에칭)

1. 서 론

최근 통신 정보량의 증가와 더불어 위성방송, 위성통신 및 무선전화기 등 이동통신의 마이크로파(300MHz~30GHz)를 이용한 통신시스템이 매우 발전하고 있으며 여기에는 유전체 세라믹 공진기가 고주파용 요소부품으로 사용되고 있다. 유전체 세라믹 공진기의 구비 요건으로는 소형화 및 저 가격 외에 다음과 같이 유전특성 및 온도특성이 우수하여야 한다.

첫째, 유전체의 유전율이 크면 소형화가 가능하므로 유전율을 높여야 한다. 둘째, 공진 주파수가 안정화되기 위해서는 작은 유전손실, 즉 유전체의 품질계수 Q_u ^{1,2)} 값이 커야 한다. 셋째, 유전체 공진기의 특성을 고정도로 제어하기 위해서는 공진 주파수의 온도계수 (τ_f)^{1,2)}가 0ppm/°C에 가까워야 한다. 넷째, 세라믹 공진기의 유전특성은 전계 강도의 의존성 및 경시변화가 없어야 하고 화학적으로 안정해야 한다. 또한, 유전율과 공진 주파수의 온도계수는 재료의 조성에 의해서 결정되고 품질계수 Q_u 값은 기공율, 결정립의 크기, 불순물과 입계면 등 제조과정에 크게 영향을 받으므로 우수한 유전체 특성을 얻기 위해서는 제조공정의 정밀제어가 필요하다.

세라믹 공진기의 통전에 필수 불가결한 세라믹 상의 도전

성 단자의 제작에 있어서 일본, 미국 등에서 사용하는 기존의 방법들은 대부분 Ag paste에 제품을 dipping한 후 hole 부위를 spray하거나 무전해 구리도금 후 전기 구리도금^{3~5)}을 하는 방식을 채택하고 있다. 그러나 Ag paste법에서는 두께의 불균일성과 두꺼운 Ag층의 형성으로 단가가 높고, 또한 소형화에 대한 대안이 없다. 또한 무전해 구리도금 상의 전기 구리도금 방식은 도금층에 의한 응력 발생으로 불량률이 매우 높을 뿐만 아니라, 높은 Q_u 값을 얻지 못하고 있다.

본 연구에서는 유전체 세라믹 공진기의 전극(terminal) 형성을 위한 습식도금 방법에서 에칭조건의 변화에 따른 전극의 밀착강도 변화와 전극코팅재질에 따른 Q_u 값의 변화에 대하여 조사되었다.

2. 실험 방법

2.1 시편

유전체 세라믹 공진기의 제조에 사용된 세라믹과 glass의 조성은 유전율 약 40 정도인 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄로 그 조성은 Table 1과 같다.

2.2 전처리

세라믹 유전체 공진기는 소재 중에 Sn, Zr, Ti, Zn 산화물의 복합소재이므로 소재와 도금층과의 밀착성 향상을 위

[†] E-mail: HSPNCHG@netsgo.com

Table 1. Composition of raw material for resonator.

성분	SnO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	첨가물(ZnO)
mol %	10	40	50	미량

Table 2. Bath composition and operating condition for etching process.

구분	조성	온도(°C)	시간(분)
A	HNO ₃ 300ml/l	15, 25, 35, 45	10, 20, 30, 40, 50
	HF 300ml/l		
B	HNO ₃ 300ml/l		
	HF 100ml/l		
C	HNO ₃ 750ml/l		
	HF 250ml/l		
D	HNO ₃ 250ml/l		
	HF 750ml/l		

한 전처리 공정 중 에칭공정이 매우 중요하며, 전체적인 공정은 다음과 같다.

유전체 세라믹 공진기 표면의 전처리 방법은 알칼리 초음파 탈지, 질산과 불산의 혼합물에서의 에칭처리⁶⁾, 이물질 제거공정, 파라디움 촉매처리⁷⁾로 이루어졌다. 세라믹 유전체의 알칼리 초음파 탈지는 pH 13.5 이상의 강알칼리성 물질을 사용하여 20~40 MHz의 초음파 장치로 온도 60°C에서 5~10분 동안 처리하였다. 에칭처리는 Table 2에 나타낸 바와 같이 시약급의 63% 질산과 55% 불산의 조성을 달린 A, B, C, D의 네 가지 혼합 산성용액에서 온도와 에칭시간을 변화시키면서 처리하였다. 이물질 제거공정은 에칭 시에 발생하는 세라믹 유전체의 산화물질이 표면에 부착되면 밀착강도를 저하시키므로 이를 제거하기 위하여 환원제인 차아인산나트륨을 35 g/l로 사용하여 상온에서 5분간 처리하였다. 파라디움 촉매처리는 먼저 염화 제1주석 5 g/l 와 염산 25 ml/l 의 용액으로 실온에서 2~10분간 센시타이징(sensitizing) 한 후에 염화파라디움 0.5g/l 와 36% 염산 5ml/l 의 산성용액을 사용하여 35~45°C에서 3~10분간 침적하여 처리하였다.

2.3 도금처리

에칭 및 촉매처리를 끝낸 세라믹 시료에 통전성을 부여하기 위하여 무전해도금을 실시하였다. 무전해도금은 Table 3과 같은 조성의 용액으로 동도금^{8,9)}과 니켈도금^{10~12)}을 실시하였다. 납땀성과 가공성을 향상시키고 세라믹 유전체의 Q_u 값을 높이기 위하여 3~15μm의 도금두께를 필요로 하는데, 이를 위하여 전기도금을 Table 4과 같은 조성으로 동도금 및 은도금³⁾을 실시하였다.

2.4 밀착강도 측정

에칭조건에 따른 밀착강도는 Fig. 1과 같은 모양으로 세라믹 도금층의 표면적을 4mm²(2mm×2mm)로 마스킹 후에 에칭하여 만든 후 인장시험기(Shimadzu AG-10TD)를 사용하여 잡아당겼을 때 얻어진 파괴강도로 결정하였다.

2.5 Q_u 값의 측정

에칭조건에 따른 유전체의 품질계수인 Q_u 값의 측정은 Hakki-Coleman의 평행도체판법(Postresonator meth-

Table 3. Bath composition and operation condition for electroless plating.

Electroless Cu plating		Electroless Ni plating	
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.04mol/l	NiCl ₂ · 6H ₂ O	0.05mol/l
HCHO	0.05mol/l	C ₄ H ₉ Na ₂ O ₆ · 2H ₂ O	0.2mol/l
EDTA · 4Na	0.08mol/l	DMAB([CH ₃] ₃ NH ₃ BH ₃)	0.05mol/l
pH	12.5	Temperature	65°C
Temperature	60°C	pH	5.5

Table 4. Bath composition and operation condition for electrodeposition.

Electrodeposition for Cu		Electrodeposition for Ag	
CuSO ₄ · 5H ₂ O	250 g/l	AgCN	35 g/l
H ₂ SO ₄	30 g/l	KCN	30 g/l
D _k	0.5 A/dm ²	K ₂ CO ₃	10 g/l
Temperature	25°C	D _k	0.4 A/dm ²
		Temperature	25°C

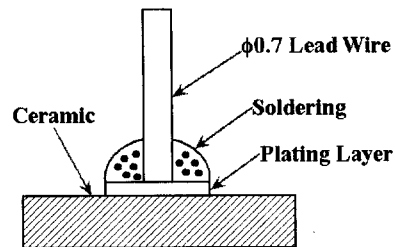


Fig. 1. Specimen for adhesion test of coatings.

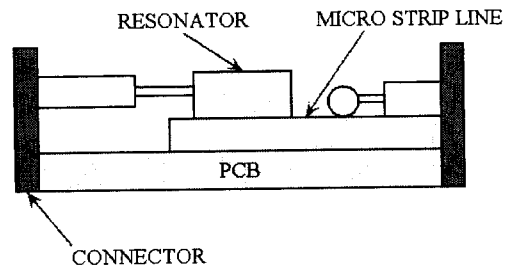


Fig. 2. Schematic diagram of Q_u test for resonator.

od)에 의해 Network analyzer(HP 877D)를 사용하였으며, Fig. 2에 Q_u 측정방법에 대한 모식도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 밀착강도에 미치는 에칭조건의 영향

3.1.1 에칭액 조성의 영향

Fig. 3은 Table 2에 나타난 4가지의 조성을 가진 에칭용액으로 25 °C에서 20 분간 처리하여 도금한 후 도금층의 밀착강도를 측정된 결과이다. HNO₃ 750ml/l 와 HF 250ml/l 의 조성을 갖는 C 용액으로 에칭처리 하였을 때 밀착강도가 3.2 kg/mm²로 가장 큰 값을 나타내었으며 HF의 농

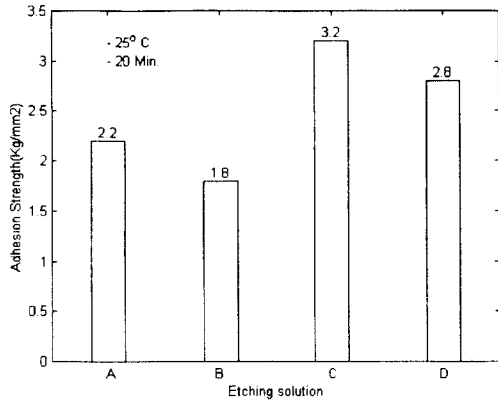


Fig. 3. Adhesion strength of plating layer treated with various etching solutions.

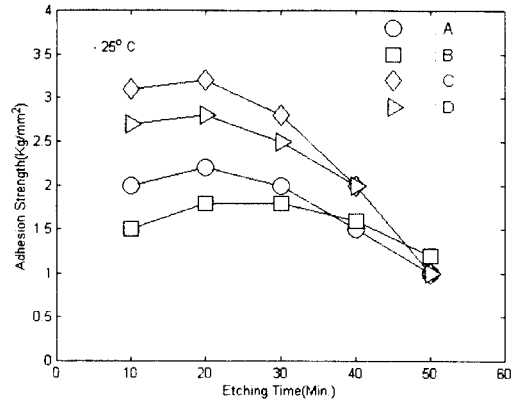


Fig. 5. Effect of etching time on the adhesion strength of plating layer treated with various etching solutions.

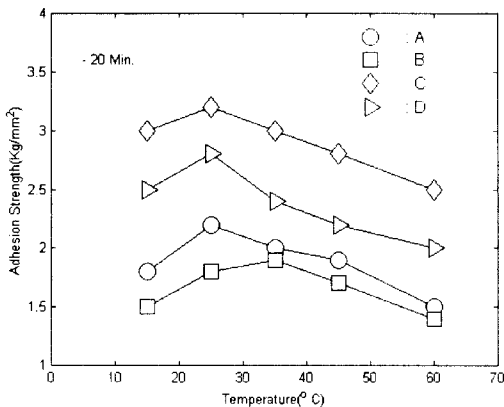


Fig. 4. Effect of etching temperature on the adhesion strength of plating layer treated with various etching solutions.

도가 가장 낮은 B 용액에서 밀착 강도가 가장 낮은 것으로 나타났다. 이것은 유전체 세라믹공진기의 조성이 glass 재질과 세라믹 재질로 되어 있어 고농도의 HF가 glass 성분인 ZrO₂의 적절한 용해에 기인한 것으로 생각된다.

3.1.2 에칭액 온도의 영향

Fig. 4는 앞서와 같이 조성이 다른 각각의 에칭용액에서 15°C에서 60°C 범위의 각 온도별로 20 분간 에칭한 후 도금하였을 때 도금층의 밀착강도를 측정된 결과를 나타낸다.

B용액을 제외한 A, C, D 용액에서는 25°C에서 가장 양호한 밀착강도를 나타내었으며 C 용액에서는 천 온도 범위에서 타 용액과 비교하여 가장 높은 밀착강도를 나타내었다. 그러나 에칭력이 약한 B 용액에서는 35°C에서 최대 밀착강도를 나타내었으며 그 값은 약 1.8 kg/mm²로 작은 값이었다. 전체적으로 15°C의 저온에서는 반응속도가 느려 밀착강도를 저하시키는 요인으로 작용하였고, 25°C보다 높은 온도에서는 전체 용액종류에서 밀착강도가 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 소재의 표면이 over etching이 되어 밀착성이 저하되는 것으로 생각된다.

3.1.3 에칭시간의 영향

Fig. 5는 25 °C의 조성이 다른 각각의 에칭용액에서 10 분에서 50분 범위의 에칭시간별로 에칭한 후 도금하였을

때 도금층의 밀착강도를 측정된 결과를 나타낸다.

앞에서 온도의 영향에 대한 결과에서와 마찬가지로 4종류의 에칭용액 중 C 용액으로 처리한 시편의 밀착강도가 가장 높게 나타났으며 시간이 경과함에 따라 밀착강도는 상온에서 높은 강도를 가진 것일수록 급속히 감소하여 50 분 정도 경과하면 용액의 종류에 관계없이 1 kg/mm² 내외의 일정한 값을 나타내었다. 이는 에칭온도가 변화함에 따라 밀착강도가 용액 종류별로 일정 비율로 증가하였다 감소하는 것과 비교해 다른 양상을 보여주고 있다. 이는 이들 에칭용액에서 온도보다는 에칭시간에 주의가 필요함을 알 수 있다.

3.1.3 에칭된 표면형상

Fig. 6은 시편의 에칭된 상태별 표면형상을 SEM으로 관찰한 사진을 나타낸다. (a)는 에칭되지 않은 원재료의 표면을 나타내는데 원재료 분말입자가 선명하게 살아있으며 균일한 표면기공을 나타내고 있다. (b)는 최대의 밀착강도를 나타내는 (처리조건) 조건으로 에칭된 시편의 표면형상을 나타낸다. 이 시편의 표면은 작은 분말입자의 형상이 잘 살아있으면서 국부적으로 골을 이루는 높은 밀착강도를 가질 수 있는 큰 비표면적을 갖는 형상을 하고 있음을 알 수 있다. 그러나 (c)에서 보는바와 같이 과도하게 에칭된 시편의 표면은 작은 분말입자의 형상이 사라져서 작은 기공 외에는 anchoring효과를 일으킬 수 있는 요소가 없어진 모양을 나타내고 있다.

3.2 Q_u 값의 변화에 미치는 에칭조건

3.2.1 에칭액 조성의 영향

Fig. 7은 Table 2에 나타난 4가지의 조성을 가진 용액으로 25 °C에서 20 분간 에칭처리한 후 도금한 공진기의 Q_u 값을 측정된 결과를 나타낸다.

앞의 실험결과에서와 같이 최대 밀착강도를 갖는 C 용액으로 에칭처리하였을 때 가장 높은 380 정도의 Q_u 값을 나타내었는데 이는 전기 구리도금에서 얻어진 평균 325 정도의 값보다 약 17% 높은 값이었다. 대체적으로 Q_u 값은 밀착강도와 거의 비슷한 양상으로 비례관계를 가짐을 알 수 있다.

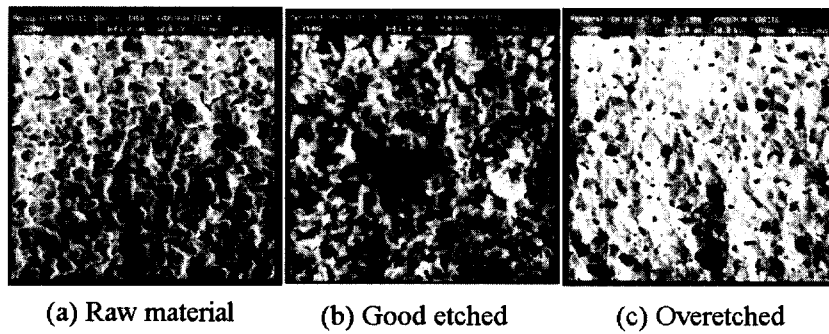


Fig. 6. Surface morphology of etched substrates at various conditions.

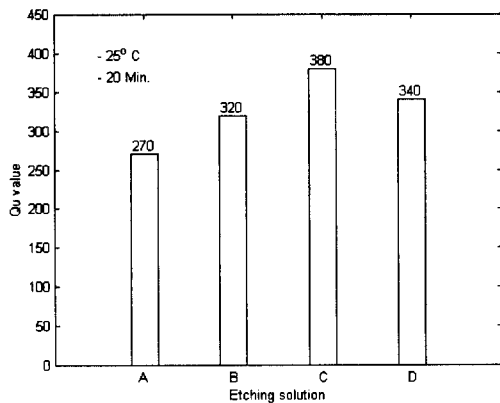


Fig. 7. Q_u values of resonators obtained from various etching solutions.

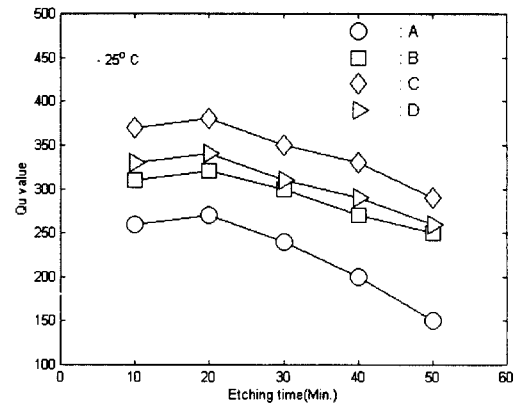


Fig. 9. Q_u values of resonators treated at various etching time.

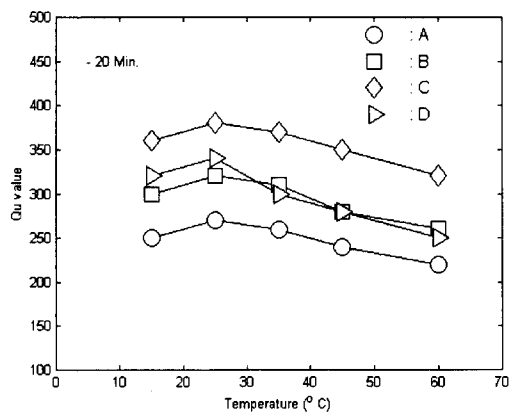


Fig. 8. Q_u values of resonators treated at various etching temperatures.

3.2.2 에칭액 온도의 영향

Fig. 8은 각 조성별로 만들어진 에칭용액에서 에칭용액의 온도변화에 따라 20분간 에칭처리한 시편으로 만들어진 공진기의 Q_u 값을 측정된 결과를 나타낸다. Fig. 4의 에칭 온도에 따른 밀착강도변화의 결과를 나타내는 그림에서와 유사한 양상을 보이는데, 모든 종류의 용액에서 25°C에서 가장 높은 Q_u 값을 가졌으며 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 나타내었다.

3.2.3 에칭시간의 영향

Fig. 9에서와 같이 각 조성에서의 Q_u 값은 처리시간 20

분 정도에서 가장 양호하였다.

이상의 결과를 종합해 보면 Fig. 8에서 보는바와 같이 각 조성에서의 밀착강도는 처리온도가 25°C이고 처리시간이 20분 정도에서 가장 양호하였다. 이는 소재면의 에칭상태가 도금층의 밀착강도와 Q_u 값이 서로 비례하며 좋아짐을 알 수 있었다.

3.3 도금층 Blister발생에 미치는 에칭조건

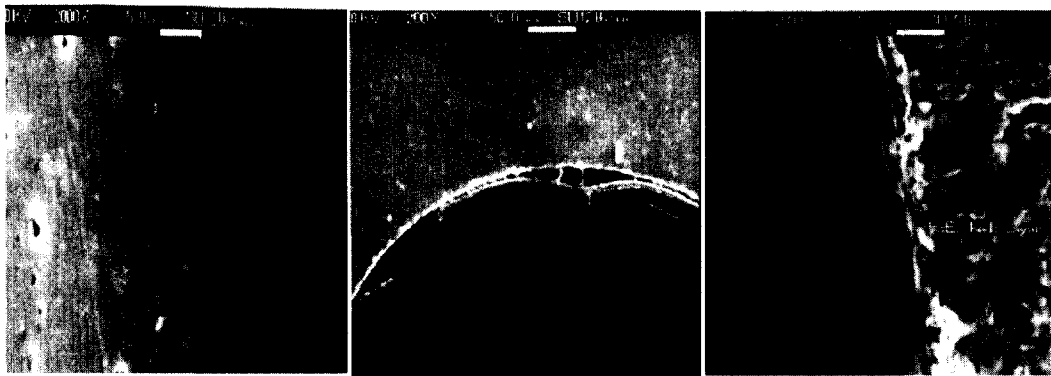
각각의 조성으로 에칭 후에 도금할 경우 에칭 시간이 짧을 수록 세라믹 소재층과 도금층간의 밀착강도 저하와 더불어 도금 후 200°C×30분 가열 시에 부풀음(Blister)이 발생하였다. 그리고 Fig. 10 (a)의 조직사진에서 보는 바와 같이 극부적으로 Pin Hole의 생성이 현저하게 나타났다. 또한 Fig. 10 (b) 조직사진에서 보듯이 Hole 부위에서 밀착불량을 야기하였고 적절한 에칭조건에서는 Fig. 10 (c)과 같이 Blister가 없는 좋은 상태가 되었다.

3.4 도금종류와 두께의 영향

Fig. 11에서 보듯이 도금두께에 따른 밀착강도의 영향은 현저하지 않으며, Fig. 12와 같이 도금두께에 따른 Q_u 값의 영향은 도금두께가 두꺼워질수록 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

전반적으로 도금두께가 두꺼울수록 용력 증가로 인하여 Blister 발생빈도가 Fig. 13과 같이 증가하는 경향을 나타내었다.

현재의 일본의 TDK, SUMITOMO, KYOCERA, MURATA 등에서는 Ag paste dipping법과 전기 동도금



(a) Photograph of pin hole (b) Poor adhesion of hole area (c) Good adhesion of hole area

Fig. 10. Photographs of plating layer.

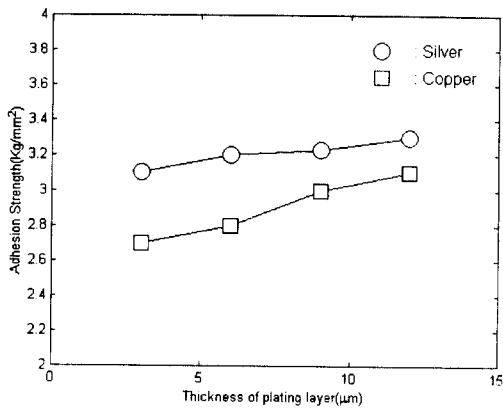


Fig. 11. Effect of plating thickness of copper and silver on the adhesion strength.

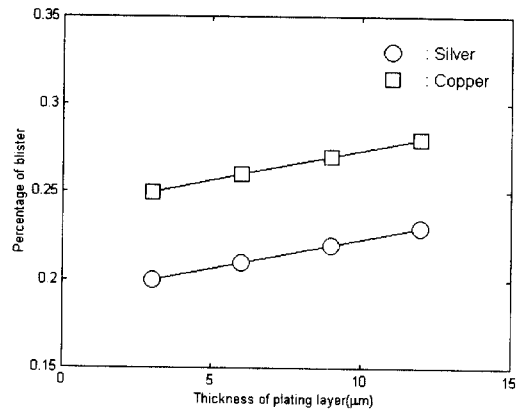


Fig. 13. Effect of plating thickness of copper and silver on the blistering.

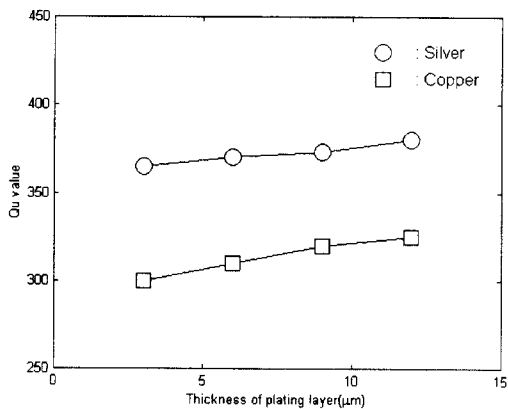


Fig. 12. Effect of plating thickness of copper and silver on the Qu value.

법을 적용하여 공진기를 생산하고 있으나, 본 연구에서는 상기의 두 가지 방법이 갖는 장점만을 갖춘 독자적인 표면층 형성 방법을 통해 고품질의 부품 제조가 가능하게 되었다. 동일한 작업조건에서 전기동도금층과 전기 은도금층이 고주파 유전특성에 미치는 영향을 시험한 결과, 동도금의 경우 Q_u 값은 325이었고, 은도금의 경우는 380으로 약 17% 이상 특성이 향상되었다. 또한, 세라믹 유전체 공진기

소재상에 도전성 부여를 위하여 동일한 조건 하에서 무전해 구리도금을 한 후 전기도금법으로 각각 동도금과 은도금을 한 시편을 200℃에서 30분 가열한 후 도금층의 표면을 관찰한 결과, 구리도금이 은도금에 비하여 blister 발생률이 높게 나타났다. 이것은 세라믹 유전체 공진기는 내부 공진을 위해 직경 0.4~0.1 mm의 hole 내부까지 균일한 도금을 해야 하는데 동도금의 경우 throwing power 향상과 도금층의 입자 치밀화를 위해서 도금액에 첨가하는 brighter와 leveller의 영향으로 도금층의 내부응력이 증가하는데서 기인한 것으로 추정된다. 그러나 은도금의 경우, throwing power와 밀착성이 우수하여, blister 발생이 없는 도금층을 얻을 수 있었다. Fig. 14는 동도금층과 은도금층의 표면상태를 보여준다.

4. 결 론

유전체 세라믹 공진기의 유전특성 향상을 위한 표면처리 조건에 대한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) HNO_3 750 ml/l / HF 250 ml/l 의 농도를 갖는 에칭용액으로 25℃에서 20분간 에칭하였을 때 소재와 도금층간의 밀착강도와 Q_u 값이 가장 컸고, blister 발생량도 가장 적었다.

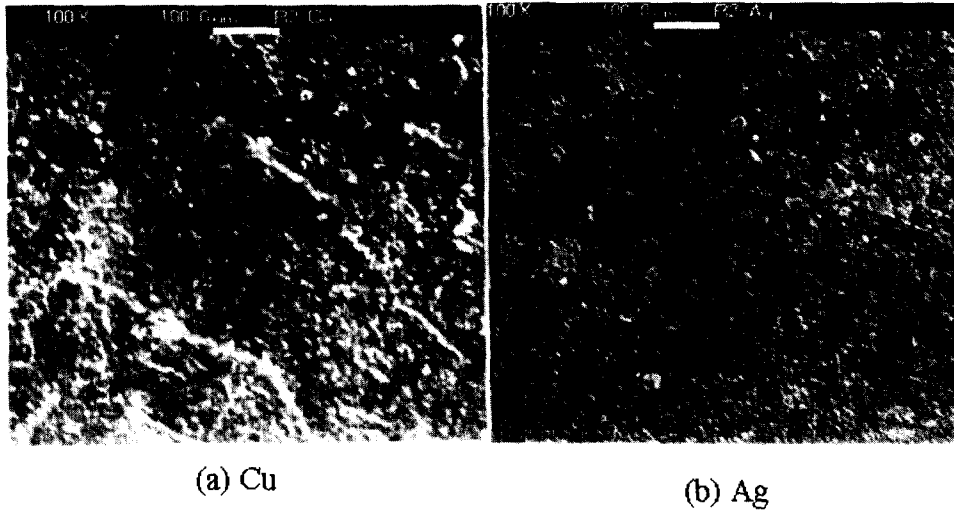


Fig. 14. Surface appearance of Cu and Ag electrodeposits.

2) 에칭 온도가 25 °C에서 밀착강도가 3.2 kg/mm²로 가장 높았으며 에칭온도가 증가하면 과에칭으로 밀착강도가 감소 되었다.

3) 전기 도금층의 두께가 증가함에 따라 밀착강도와 Q_u 값, blistering 발생률 등이 모두 약간씩 증가하는 경향을 나타내었으며 온도금층이 동도금에 비하여 전 조건에 걸쳐 우수한 경향을 보였다.

4) 전기 온도금층의 Q_u 값은 380으로 동도금층의 평균 Q_u 값인 325에 비해 약 17% 정도 향상되며, 세라믹 소재의 유전율의 손실이 적은 전극 형성이 가능하였다.

5) 도금두께가 밀착강도에 미치는 영향은 별로 없었으며, Q_u 값은 고주파 표피효과 (Skin depth effect)로 도금 두께가 두꺼울수록 높아졌다.

고주파용 유전체 세라믹 공진기의 전극형성을 위한 기존의 무전해도금/전기 2중 동도금하는 방식이나 silver-paste에 dipping하는 방식을 대체하는 무전해도금/전기 2중 온도금 공정에 대한 연구를 수행하였다.

참 고 문 헌

1. T.S. Chung, The Effect of Crystallographic Structure on High Frequency Dielectric Properties in (Pb_{1-x}Ca_x)(Zr_{1-x}Sn_x)O₃ Ceramics, Ph.D Thesis, pp. 17-39, 1995.
2. K.D. Koo, Effects of glass frits on sintering and dielectric characteristics of dielectric ceramics, Ph.D Thesis, pp. 110-135, 1998.
3. 丸山清, 毛利秀明, 機能めつき, 日刊工業新聞社, pp. 114.
4. Metal Finishing Guide Book & Directory, p. 110, 1986.
5. J. Horkans, J. Electrochem. Soc. **126**, p.1861, 1979.
6. J.L. Adock, AES Illustrated Lecture, No.44, "Electroplating Plastics", 1980.
7. R. L. Meek, R.L. Cohen and A.G. Cullis, Proceedings AES Fifth Plat. in the Elec. Ind. Symp., East Orange, NJ, p.146, 1975.
8. Electroless Copper Film for Additive Printed Boards, Standard Specification, IPC-372, IPC Pub., 1717 Howard St., Evanton ILC, 1978.
9. R. Weil, Plat. and Surf. Fin., 69.46, 1982.
10. A. Brenner and G. Riddle, J. Res. Nat. Bur. Stds 37, 1946.
11. T. Hatsukawa, T. Osaka and K. Chiba, J. Met. Finish. Soc. Jpn., **45** (5), 1994.
12. I. Ohno S. Haruyama, Surface Technology, **13**, 1981.