[논 문] 한국재료학회지
Kor. J. Mater. Res.
Vol. 17, No. 4 (2007)

Hybrid Sol을 이용한 박막 유전체 제작

김용석† · 유원희 · 장병규 · 오용수
삼성전기, eMD LAB

Fabrication of Thin Film Dielectric by Hybrid Sol

Yong-Suk Kim†, Won-Hee Yoo, Byeung-Gyu Chang and Yong-Soo Oh
Electro Material & Device LAB, Samsung Electro-Mechanics Co., LTD.

(2006년 8월 23일 받음, 2007년 4월 4일 최종수정본 받음)

Abstract The purpose of this study is to evaluate the thin film dielectric made of hybrid sol, which consist of barium titanate powder, polymeric sol and other polymers. This sol will be used dielectric applied to small, thin electric passive components such as MLCC(Multi Layer Ceramic Condenser), resister, inductor. This sol is composed of mixed fine barium titanate powder and polymeric sol including Ba, Ti-precursor, solvent, chelating agent, chemical reaction catalyst, the additive sols to improve fired densification and temperature reliability. First at all, we mixed hybrid sol to be dispersed and be stabilized by ball milling for 24hrs. By spin coating method, we makes thin film dielectric on the convectional green sheet for MLCC. After heat treatments, we analyzes the structure morphology, physical, electrical properties and X5R Temperature properties.

Key words Hybrid sol, spin coating, The additive sols, X5R Temperature properties.

1. 서 론

전자부품의 고집적화를 위해 소형화, 박형화, 고기능화가 요구되고 있다. 이에 대해서 수동부품의 일종인 MLCC (Multi Layer Ceramic Condenser, 다층 세라믹 콘덴서) 또한 고정밀도 실장 및 IC 칩의 고성능 향상 구현을 위해서 박형화 및 고용량, 온도에 대한 신뢰성을 필요로 한다.[1~2)]

기존의 MLCC 제작을 위해서 유전체 slurry을 이용하여 die casting과 같은 성형공정을 통하여 Green sheet를 제작한후 여기에 인쇄공정을 통한 전극형성, 적층, 열처리 공정을 거쳐 최종 제품을 제작하게 되었다. 그러나 1 μm 이하의 균일한 유전체막 형성 어려움, 물리적 강도 취약, 성형공정시 Carrier film 사용에 따른 가격 상승 및 박리, 적층 어려움, 다층 형성에 따른 단차 극복 문제 등으로 인하여 초박막, 다층 고용량 MLCC를 제작하기가 어려운 단점이 있다. 이를 해결하기 위한 방법으로 성형공정에 사용되는 slurry 대신 Ba Ti와 같은 금속 착화합물이 포함된 polymeric sol 에 평균 입경 0.2 μm Barium titanate 을 넣고 저온 소성 공정과 소성밀도, 신뢰성, 전기적 특성 향상을 위한 기타 금속 착화합물이 포함된 additive polymeric sol을 첨가하였다. 기존의 산화물 첨가에 따른 분산 불균일 및 용해도 저하를 해결함으로서 고신뢰성과 전기적 특성이 우수한 유전체 막을 연구하였다.[1-2,6-7)]

기존 산화물 첨가제와 sol 첨가제에 따른 유전체 막 평가를 Table 1를 통하여 확인할 수 있으며 Sol 첨가제에 대한 특성들이 상대적으로 우수함을 확인할 수 있다.

본 연구에서는 상기의 유전체 막을 스핀코팅 공정을 통하여 열처리후 SEM을 통한 표면 구조분석, Pellet 시료를 통한 상대 소성밀도, LCR Meter를 이용한 유전율, 유전손실값 (Df), EPMA Mapping을 통한 저온소성 및 특성향상 첨가제의 분산 정도를 확인하였으며 고신뢰성 기초 특성을 확인하기 위해 X5R 온도특성을 마지막으로 분석 하였다.[4-7)]

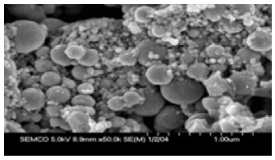
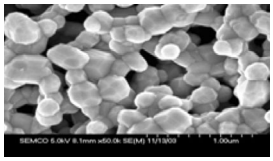
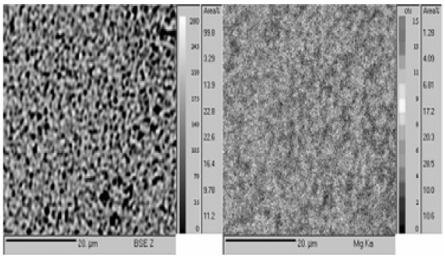
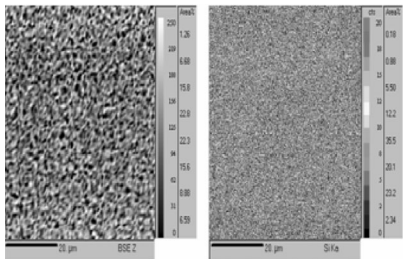
2. 실험 방법

Hybrid sol은 크게 particulate sol과 polymeric sol로 구성된다.

먼저 particulate sol 구성으로 30 wt% 함량의 평균 입자크기 0.2 μm~0.7 μm인 Barium titanate 파우더와 70 wt% 함량의 2-Methoxyethanol, (이하 2-MOE)로 이루어져 있다. Polymeric sol의 조성은 barium의 precursor로 20 wt%의 barium acetate를 titanium precursor로서 20 wt% titanium isoproxide를 1 : 1 등몰비로 제조하며 30 wt%의 2-MOE와 30 wt% acetic acid에 각각 첨가하여 20~30분간 혼합한다. 이때 Ba-acetate는 acetic acid에 용이하게

†Corresponding author
E-Mail : Yongsuk88.kim@samsung.com (Y. - S. Kim)

Table 1. The Properties of Thin Film Dielectric Composed of Oxidized Substance Additives and Sol Substance Additives Respectively.

	기존산화물 첨가제	Sol 첨가제
미세구조		
분산성 (BT에 분산된Si 분산정도)		
상대소결 밀도(%)	86%	96%
유전율	1210	1490
Df (삽입손실)	0.009	0.006

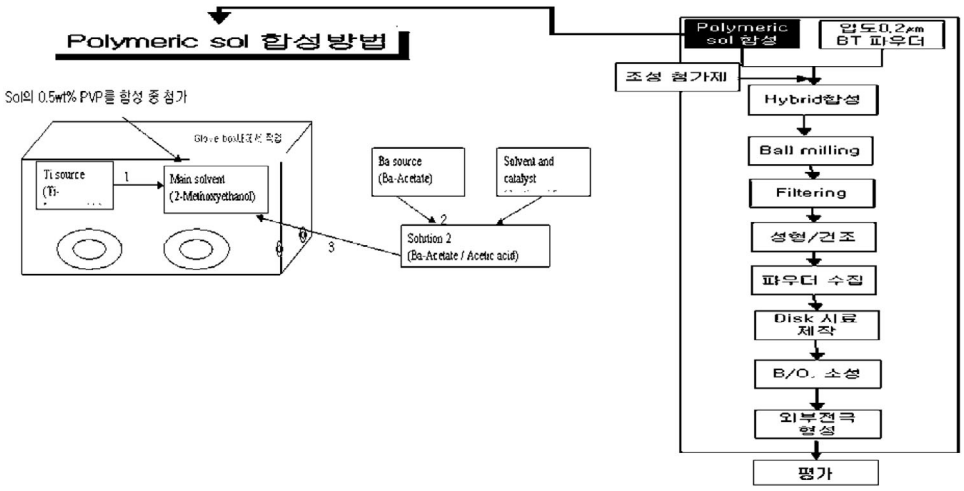


Fig. 1. Schematic flow chart for experimentation.

녹게 하기 위하여 온도 80°C, 시간 1 hr에서 가열하여 준다. 생성된 두 혼합액을 titanium isoproxide 용액에 barium acetate 용액을 한방울씩 떨어 뜨리는 방법으로 혼합한 후 1시간 가량을 혼합하고 안전성을 확보하기 위하여 반응 안정제로 10 wt%의 acetylacetone을 사용하여 합성한다. 여기에 분산성을 향상시키고 막강도를 강화하기 위해 5 wt%의 Polyvinylpyrrolidone(이하 PVP, MW 5000~55000)의 고분자를 첨가하여 1 hr 정도 혼합한다. 상기에 합성된 sol을 가지고 70 wt%의 polymeric sol, 30 wt% particulate sol에 저온소결 첨가제인 Si-acetate 1.5~2.5 mol%, 소결시 입성장 억제 첨가제인 Mg-acetate 1.23~1.43 mol%, 내환원성을 통하여 소성시 산소공공과 전자의 생성을 억제하는 Mn-acetate 0.4~0.6 mol%, 전기적 특성 향상을 위하여 Y-acetate 0.4~1.8 mol%, 마지막으로 온도 특성 향상을 위해 Ca-acetate을 0.1~0.3 mol%를 ball jar에 넣고 hybrid sol을 합성한 후 200 rpm에서 10시간 ball milling을 실시 하였다.

상기의 합성된 sol을 mesh을 통하여 filtering한 후 PET film위에 성형한후 24 hrs 동안 건조를 하여 Powder를 얻는다. Powder를 이용하여 지름 2 mm disk 에 압력 105 Kgf/cm^{2}을 1분정도 가한 후 성형 pellet 시료를 제작하였다. 이를 탈지/소성 공정을 거친 후 외부에 저온

Table 2. The additives for improving electrical, physical properties and temperature reliability.

첨가제 종류	Role	The addition amount
수분양		0.5 g
촉매양	Polymeric sol안정성 조건	4, 5, 5.5 g
반응안정제 양		0, 0.2, 0.5 g
Si유기첨가제 양	저온 소결 조제역활, 1150~1250°C의 낮은 온도에서 애강을 형성하여 소성을 용이하게 함	1.5, 2, 2.5 mol%
Mg유기첨가제 양	입성장 억제 및 형성	1.23, 1.33, 1.43 mol%
Mn유기첨가제 양	내환원성을주는 역활, 전자의 생성 없이 산소 공공을 형성하여 소성과정에서 산소 공공과 전자의 생성을 억제	0.4, 0.5, 0.6 mol%
Y유기첨가제 양	전기적 특성 향상 첨가제	0.4, 1.2, 1.8 mol%
Ca유기첨가제 양	온도 특성향상 첨가제	0.1, 0.2, 0.3 mol%

· BaTiO3 100mol%기준
· 유기첨가제 종류 : Acetate 계열 Precursor

건조용 Ag paste을 형성하여 특성을 평가하였다.

소성된 시편의 morphology, 결정립 크기, 소성 pore 등을 관찰하기 위해 전자 방출형 주사전자 현미경 (Field Emission Scanning Microscope, FE-SEM: Philips FE-SEM XL30S), 첨가제의 분산 정도를 평가하기 위해 EPMA(JEOL, JXA-8900R, Japan), 상대 소성밀도 측정을 위해 Micormeter(Mitutoyo, CD-15C, Japan), 비중계 (Sartorius AG, LC1200S, Deutsch)를 이용하여 평가하였다. 또한 상기의 hybrid sol을 이용하여 PET 필름위에 spin coating을 실시하여 약2 μm정도 유전체 박막을 형성한 후 상하부에 Ag Target을 가지고 Sputter 방법을 이용하여 전극을 형성하였다. 이 시료를 가지고 LCR Meter (Agilient 4285A, USA)을 사용하여 유전율, 손실계수과 같은 전기적 특성을 평가 하였으며, 온도에 따른 유전율 평가 변화를 파악하기 위해 TCC 측정기 (SNA S&A INC, 2255 Controller, USA)를 이용하여 상온대비 저온 고온에서의 정전용량값의 변화 정도를 평가 하였다.

3. 결과 및 고찰

저온 소성 첨가제로 Si-acetate를 각각 2, 2.5 mol% 첨가하여, 탈지 340°C, 4 hrs, 소성온도 1200°C, 2 hrs 조건에서의 소성 거동에 대해서 관찰하였다.

상기의 Si 2.5 mol%에서는 소성후 이차상 형성으로 인한 defect가 다량 발생함으로 Si 첨가제의 과량으로 인한 요인으로 분석되는 바, 일반적인 조성량인 Si 2 mol%로 이후 일정량을 첨가하여 기타 첨가제 투입과 함께 실험을 진행 하였다. Si 성분은 저온소성 첨가제로서 가장 중요한 성분으로 이차상 형성으로 인하여 defect가 발생하면 IR(Insulation Resistance, 절연저항) 및 BDV(Break Down Voltage, 파괴전압) 저하 같은 전기적 특성 등을 저하 시키는 가장 중요한 인자이다.[5,9]

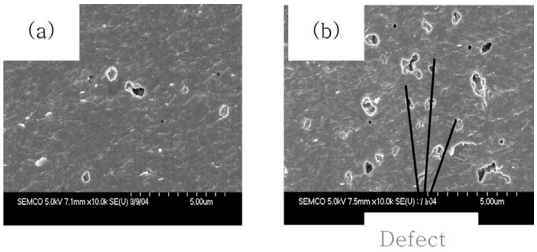


Fig. 2. The SEM image of the cross section; (a) additional 2 mol% Si-acetate (b) additional 2.5 mol% Si-acetate.

소성온도 변화에 따른 소성 거동, 결정 입자 배열 및 기타 pore 정도를 관찰하기 위하여 1170°C, 1200°C에서 각각 2 hrs 소성후 소성치밀화 정도와 입자 크기를 분석하였다.

Fig. 3에서 볼수 있듯이 1170°C 소성온도에서는 평균 입경이 5~7 μm로 거대 입자 사이즈를 보이며 또한 입자 불균일에 의하여 pore가 불균일하게 발생하고 있음을 확인 할 수 있다. 반면에 1200°C 소성온도에서는 평균 입경이 2~3 μm로 작고 입자간의 응집소결 정도를 보이고 있으며 또한 소결 치밀화가 이루어짐으로서 pore없이 소결밀도가 증대됨을 알 수 있다. 이는 모재인 barium titanate에 코팅된 Si가 입성장을 방해하는 역할을 하는데 이에 대한 개시 온도가 1190°C 이상이다. sol-gel이 barium titanate 표면에 고르게 분산됨으로서 1200°C에서 입성장을 억제하는 효과를 Fig..3를 통해서 보여 주고 있다.[5] 이는 Si 가 모재 barium titanate 표면에 shell 형태를 이루어 모재가 더 이상 입자 성장을 억제하는 효과로 판단된다. 또한 1900~1200°C 저온 소성 온도 영역에서도 barium titanate 모재의 입자 성장 억제에 도움을 주고 있은 것으로 판단된다. 한편, 입자 형상도 사각형, 다각형 구조에서 원형 형태로 입자 형상 변화가 이루어져 평균 입경이 작아 지는 효과도 동시에 발생하고 있다.

입성장 억제 및 내환원성을 주어 산소 공공과 전자 생

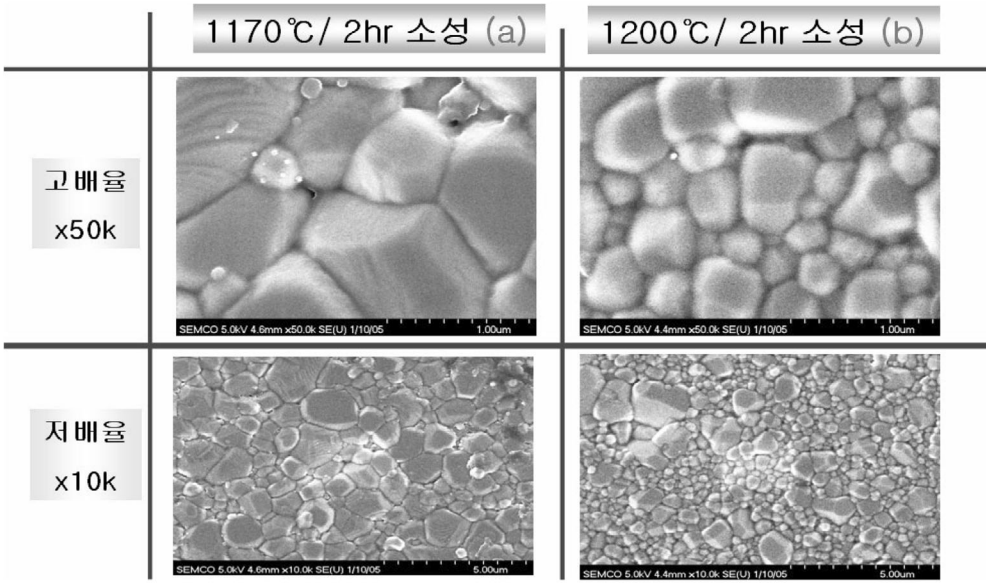


Fig. 3. The SEM image of the surface morphology; (a) Firing temperature 1170°C (b) Firing temperature 1200°C at 2 mol% additives of Si.

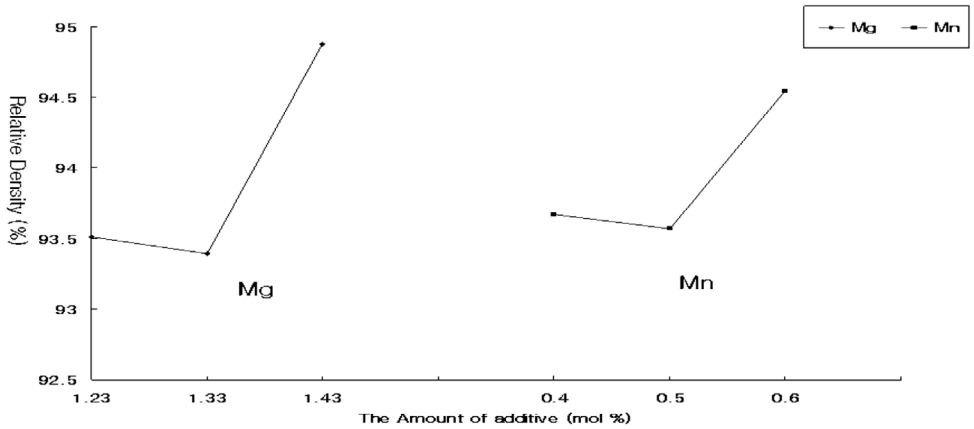


Fig. 4. The relative fired density with relation to the amount of additives by Mg, Mn.

성 억제 역할을 하는 Mg, Mn에 대해서 각각 1.43 mol%, 0.4 mol%에서 최대의 상대밀도를 보여 주고 있다.[4,10~11)]

Mn 첨가제의 과도한 첨가를 한 경우 소성 진행시 전자 생성과 동시에 산소 결핍에 의해 오히려 전기적 특성을 저하시키는 효과를 발생한다. 산화물 형태의 첨가제 경우 0.4 mol% 첨가를 통해서도 입성장 억제를 통한 소성 치밀화가 이루어짐을 문헌을 통해 보고된 바 있다.[11)] 실제로 Mg 1.43 mol%, Mn 0.6 mol% 첨가 조건에서 절연저항이 $10^{-9}\,\Omega$, 삽입손실 0.02인 반면 Mg 1.43 mol%, Mn 0.4 mol% 첨가 조건에서는 절연저항이 $10^{-11}\,\Omega$, 삽입손실 0.0015 정도의 전기적 특성 향상 효과를 확인 할 수 있었다. 따라서 Mn의 경우 최소량의 첨가를 통하여 소밀 치밀화를 유지할 수 있도록 이후 전기적 특성 향상을 위한 부가 실험에서는 0.4 mol%를 첨가하여 유전체 막 평가를 실시 하였다.

이후 전기적 특성 및 온도특성 향상을 위하여 Y, Ca 첨가제에 대한 유전체 평가가 이루어 졌다.

저온소성 첨가제인 Si 2 mol%, Mg 1.43 mol%, Mn 0.4 mol%로 고정을 한 후 유전율, 삽입손실 향상을 위한 전기적 특성 향상 첨가제인 Y 첨가제를 0.4, 1.2, 1.8 mol% 투입하여 소성 상대 밀도를 관찰하였다. 분석결과 1.2 mol% 에서 95.45%의 최고 상대밀도를 보여 주었으며 나머지 조건에서는 미 소성상태인 90%이하 값을 보여 주었다. Y 첨가제는 산소의 mobility 감소로 인하여 소성시 환원에 의해 산소 공공 ($V_o^{\cdot\cdot}$)와 전자가 생성된다. 반대로 첨가제가 없으면 barium titanate는 자유전자에 의해 반도성을 띤다. 환원에 산소 공공이 생기면 전자가 생성되지만, acceptor에 의해 산소공공이 생기면 전

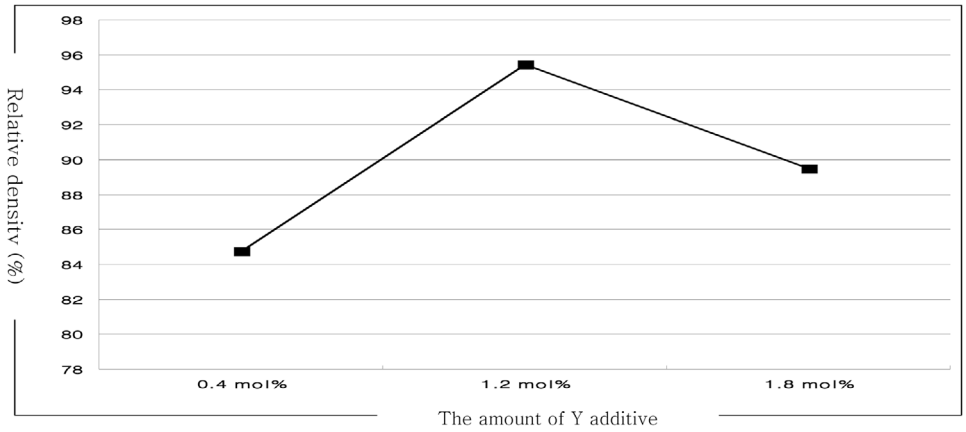


Fig. 5. The relative fired density with relation to the amount of additive by Y.

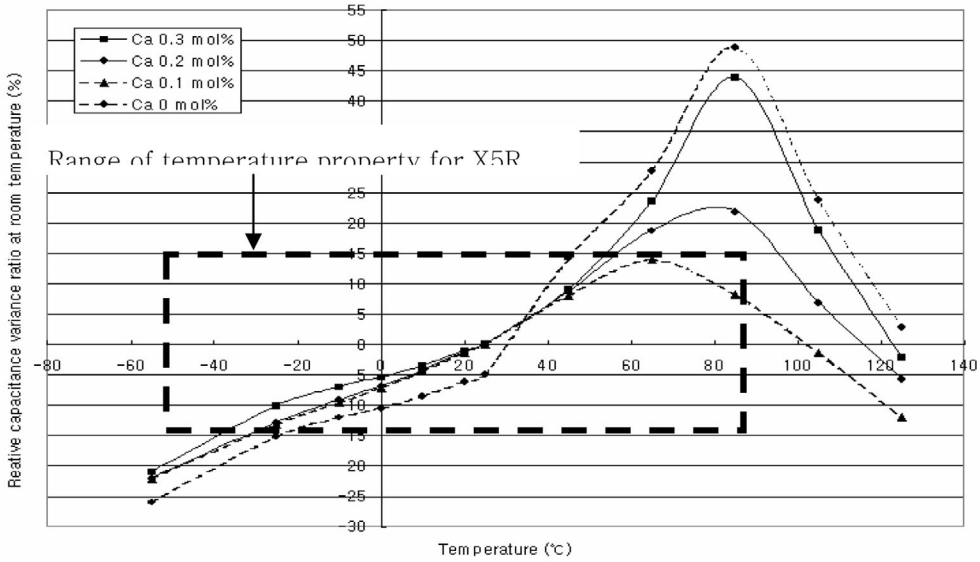


Fig. 6. The variation of capacitance for dielectric with relation to temperature by additives, Ca.

자를 생성 시키지 않는다. Acceptor 불순물의 양이 증가하면 외부적 요인에 의한 산소 공공이 증가하므로, 환원이 어렵기 때문에 p형 영역은 보다 낮은 산소 분압 쪽으로 확장하게 된다. 이때 생성된 산소 공공은 소성 과정에서 자유전자의 생성을 억제하며 상온에서 절연 저항 감소를 막지만, 고온 온도에서는 mobility 증가로 절연저항 drop 원인이 될 수 있다. 이를 방지하기 위해 ba에 치환되는 donor를 첨가하는데 이에 대표적인 첨가제가 Y 이며 아래식과 같이 첨가제로 형성된 V_{ba}"이 V_o ¨과 쌍을 이루어 V_o ..의 mobility을 억제하는 역할을 하게 된다. 이로 인하여 전기적 특성 향상 효과를 꾀할 수 있다.[8)]

$$Y_2O_3 \rightarrow 2\,Y_{Ba}\,. + 3\,O_o + V_{Ba}" \quad (1)$$

$$O_o \rightarrow 1/2\,O_2 + V_o\,¨ + 2e' \quad (2)$$

Y 첨가제를 1.2 mol%로 일정하게 첨가한후 온도특성 향상 첨가제인 Ca의 첨가량에 따른 특성값을 계속하여 관찰하였다.[3)]

첨가량을 과량 투입시 Y와 Ca의 상반응에 의한 상전이가 발생하여 온도특성 저하가 발생하며 또한 소량의 첨가만으로 X5R 온도 범위내에서 정전용량, 삽입손실 등과 같은 전기적 특성 및 온도특성 향상을 가져온다는 연구가 발표 된 바 0.1~0.3 mol%을 투입하여 전기적 특성 및 온도 특성의 변화들을 분석 하였다.[3,8)] Ca 첨가제를 미첨가시 정전용량값 변화는 상온 기준 대비 –55°C~+85°C 온도 영역 내에서 최대 ±25~30%값이 차이 발생하고 있다.

Fig. 6과 같이 –55°C~+85°C 온도 영역 내에서 상온을 기준으로 한 정전용량 대비 변화 정도를 관찰한 결과 소성밀도, 유전율 등의 전기적 특성과 비례하여 소량 첨가만으로도 온도특성이 우수함을 확인 할 수 있었다. 이는 소성밀도 유전율과 같은 우수한 특성값을 보이는 첨가량

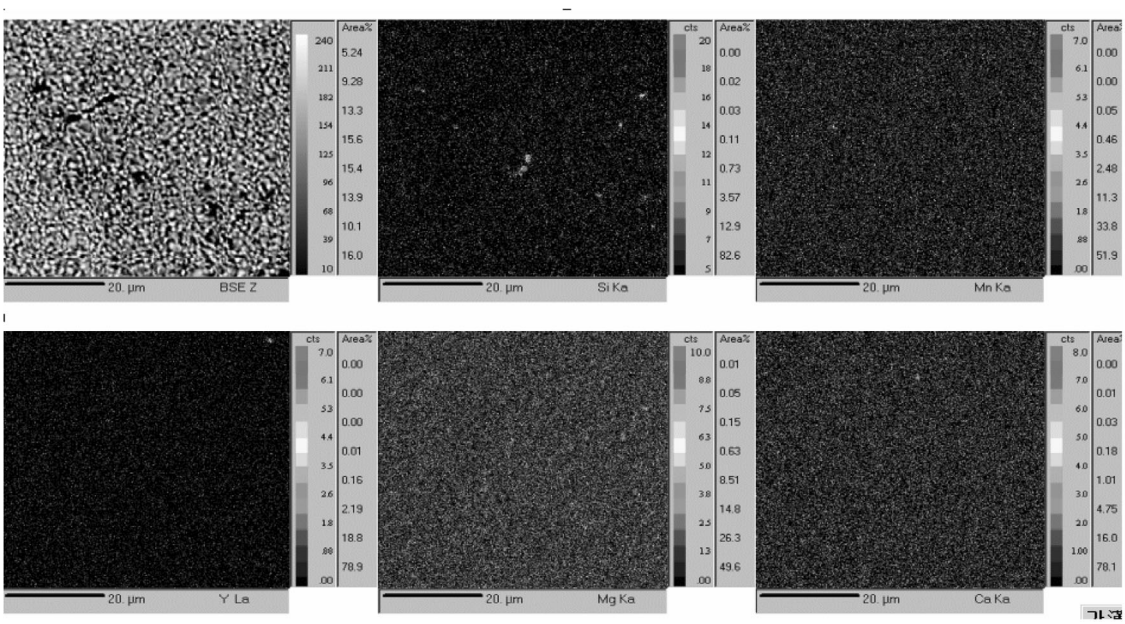


Fig. 7. The dispersion of additives by mapping of atoms, respectively.

범위내에서 온도변화에 따른 정전용량값도 큰변화 없이 일정하게 유지됨을 확인할 수 있었다.

모재인 barium titanate에 5가지 첨가제를 첨가함으로서 이에 대한 다른상의 형성 및 분산의 불균일도를 관찰하기 위해 EPMA 각 조성에 따른 mapping 분석이 이루어졌으며 전체 영역에서 고르게 첨가제가 분산되어 있음을 확인 할 수 있었다. 이는 상기의 특성값 향상을 뒷받침 하여 주는 결과라 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서 Hybrid sol을 이용한 MLCC, Inductor, Resistor등과 같은 초 박막 수동 소자로 활용도가 높은 hybrid sol의 평가를 먼저 실시한 후 박막 유전층을 제작하여 소성 밀도가 우수하고 전기적 특성 및 저,고온에서의 온도 특성이 우수한 유전체 재료의 조성을 확보하였으며 이를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 박층 유전체 형성에 용이한 재료 합성법으로 기존 산화물 형태의 조성 첨가제 보다는 액상 상태의 유기 첨가제 적용으로 coating 공정이 용이하고 첨가제 제어가 용이한 Hybrid sol을 합성하였다.

2. 표면 morphology과 소성밀도 측정 평가를 위해서는 박막 형태의 평가 어려움으로 인해 disk type의 시료를 제작하여 평가 하였으며, 이외 전기적 특성 및 온도 특성에 대한 평가는 Spin coating법을 이용한 박막 유전체 제작을 통하여 평가 분석이 이루어졌다.

3. Si, Mg가 도입된 저온 소성첨가제를 이용하였으며, 특성향상용 첨가제로 Mn, Y, Ca를 선정하여 시료 제작을 평가함으로서 소성밀도, 전기적 특성, 온도 특성 등이 우수함을 확인할 수 있었다.

4. 시료 제작 실험에서는 Si 2 mol%, Mg 1.43 mol%, Mn 0.4 mol%, Y 1.2 mol% 조건에서 Ca 0.1~0.3 mol% 조건에서 진행되었으며 전반적으로 Ca양이 작아짐에 따라 소성밀도가 증가하는 경향을 보여 주고 있다.

5. Ca 양 증가에 따라 입성장 증가에 따른 상대 밀도 감소로 인해 전기적 특성인 유전율, Df 감소 효과를 초래하였으며 또한 온도특성의 불안정성을 가져다 주었다. 따라서 본 연구에서는 0.1 mol% Ca 첨가에 따라 온도특성이 우수한 경향을 보여 주고 있음을 확인 하였다.

6. 초미립 나노 파우더 (평균 입경 0.2 µm)가 첨가된 분산성이 용이한 hybrid sol의 합성이 가능함을 EPMA의 각 첨가제 원소의 mapping을 통해서 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. H. Matsuda, N. Kobayashi and T. Kobayashi, K. Miyazawa and M. Kuwabara, J. Non-Cryst. Solids, **271**, 162 (2000).
2. H. B. Sharma, H. N. K. Sharma Thin Solid Films, **330**, 178 (1998).
3. Y. Hwang, Y. H. Kim and S. J. Park, J. Kor. Ceram. Soc., Vol. **27**, 6, 741 (1990).
4. S.H. Yoon, J. H. Lee and D. Y. Kim, J, Am. Ceram. Soc., **85** (12), 3111-3112 (2002).
5. R. Chen, A. Cui and X. Wang, Z. Gui, Li, Mater. Lett., **54**, 314 (2002).
6. J.D. Mackenzie, E. Bescher, J. Sol-Gel Sci. Tech., **27**, 7 (2003).
7. N.V. Golubko, M. I. Yanovskaya and L. A. Golubko, E. P. Kovsman, J. Sol-Gel Sci. Tech., **20**, 135 (2001).

8. J. Yamamatsu, N. Kawano and T. Arashi, A. Sato and Y. Nakano, T. Nomura, J, Power Sources, **60**, 199 (1996).
9. H. Kumazawa, K. Masuda, Thin Solid Films, **353**, 144 (1999).
10. H. Kishi, N. Kohzu and J. Sugino, H. Ohsato and Y. Iguchi, T. Okuda, J. Eu. Ceram. Soc., **19**, 1043 (1999).
11. Y. H. Han, D. J. Shin, J. Kor. Ceram. Soc., **4**, (2), 68 (1998).