

질산망간의 건식-복사열분해 온도에 따른 탄탈륨 콘덴서 특성 연구

김재근[†] · 유지영* · 민혜경 · 고희찬**

파츠닉(주) 연구소

435-030 경기도 군포시 당정동 543

*중앙대학교 화학공학과

156-756 서울시 동작구 흑석동 221

**한화그룹 종합연구소

305-345 대전시 유성구 신성동 6

(2002년 3월 21일 접수, 2003년 3월 20일 채택)

A Study on the Characteristics of Tantalum Condenser over the Pyrolysis Temperature of Manganese nitrate by using a Dry-Radiational Furnace

Jae Kun Kim[†], Jee Young Yoo*, Hye Kyong Min and Hee Chan Ko**

Partsnic R&D Center, 543 Dangjeong-dong, Kunpo, Kyonggi 435-030, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, 221 Huksuk-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-756, Korea

**Hanwha Group R&D Center, 6 Shinsung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-345, Korea

(Received 21 March 2002; accepted 20 March 2003)

요 약

질산망간에 대한 기존의 습식-대류열분해 대신 건식-복사열분해 방식을 사용하여 그 열분해 온도에 따른 탄탈륨 콘덴서의 고체전해질인 이산화망간(MnO_2) 층의 특성을 연구하였다. 원재료인 질산망간의 TG/DSC 분석결과 탈수(dehydration)공정을 거쳐 180-230 °C 온도에서 MnO_2 생성반응이 일어나며 230-250 °C 온도에서 MnO_2 단일상이 얻어지는 것으로 확인되었다. 이를 토대로 200-300 °C 온도범위에서 20 °C 간격으로 복사 열분해 후 재양극산화를 실시한 경우 별다른 유전체 피막의 손상은 발견되지 않았으며, 240-260 °C 온도범위에서 열분해된 콘덴서의 내전압 및 누설전류 특성이 우수하였다. 30 wt%로 희석된 질산망간 수용액 상에서 3회 열분해공정을 반복하여 탄탈륨 콘덴서에 대하여 임피던스 및 SEM 분석을 실시한 결과 건식-복사 열분해에 의해 균일하고 안정된 이산화망간 층이 생성되며 그 열분해온도가 높을수록 정전용량, 유전손실, 내부저항, 주파수 성능 등의 특성이 향상되는 것이 확인되었다.

Abstract – The characteristics of manganese dioxide(MnO_2) layer for the solid electrolyte of tantalum condenser formed in accordance with its pyrolysis temperature by a dry-radiational pyrolysis instead of a traditional wet-convective pyrolysis of manganese nitrate was studied. As a result of TG/DSC analysis, manganese nitrate was started to be pyrolyzed at the temperature range from 180 to 230 °C through dehydration process and was transformed into MnO_2 single phase at the temperature range from 230 to 250 °C. Tantalum pellets were pyrolyzed at intervals of 20 °C from 200 to 300 °C in a radiational furnace on the basis of TG/DSC results and then re-anodized. There were nothing particular physical problems on the dielectric layer after pyrolysis. The condensers pyrolyzed between 240 and 260 °C recorded better properties like as a higher withstanding voltage and a lower leakage current. According to the impedance and SEM analysis results on the tantalum condenser pyrolytically decomposed 3 times with 30 wt% manganese nitrate aqueous solution, it was verified that uniform and stable manganese dioxide layers were formed by a dry-radiational pyrolysis and its properties like as capacitance, dissipation factor, internal resistance and frequency dependency were improved with the increase of the pyrolysis temperature.

Key words: Manganese Dioxide, Tantalum Condenser, Dry-Radiational Furnace, Pyrolysis, Manganese Nitrate

1. 서 론

이산화망간은 그 전기화학적 및 반도체적 특성으로 인해 콘덴서 분야에서 오래전부터 활발한 연구가 이루어져 왔으며, 특히 음극물질로 액

체 전해질을 주로 사용하는 전해콘덴서 분야에 적용되면서 액체전해질

의 본질적인 문제인 누액문제, 전도도 향상문제, 신뢰성 문제를 근본적으로 해결한 고체전해질 분야를 새로이 개척하였다. 이산화망간을 전해콘덴서의 고체전해질로 적용하는 방법은 과망간산

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kjs8787@hanmail.net

들이 연구, 검토되어왔으나, 열분해방식이 특성면에서나, 양산성 측면에서 가장 우수한 방식으로 받아들여지고 있다[7-9].

이산화망간을 고체전해질로 사용하는 대표적인 전해콘덴서는 탄탈륨 콘덴서를 들 수 있으며, 탄탈륨 콘덴서에 있어서 이산화망간은 유전체인 탄탈륨 양극산화피막(Ta_2O_5)에 대한 실질적인 음극역할을 수행하는 동시에 유전체 피막 상의 미세결합 부위에 산소이온을 공급하여 이를 수복하는 이른바 자기수복(self-healing) 기능을 수행하는 것으로 알려져 있다[7]. 이산화망간의 열분해방식에는 크게 건식 대류방식과 습식 대류방식으로 구분되어 각 생산업체 사정에 맞게 사용되고 있으나, 최근에는 콘덴서 특성이 유리한 습식 대류방식이 열분해공정의 주류를 이루고 있다[10].

그러나 이러한 습식 대류방식은 공정구조가 복잡하고, 평균 15-20회 정도의 열분해 공정을 반복하는 연속공정인 관계로 생산성 향상에 한계가 있기 때문에 전기, 전자기기의 급속한 발달에 따른 수요증가에 적절히 대응하지 못하고 있으며, 특히 최근의 디지털화에 따른 저지향 구현문제, 제품 소형화를 위한 고비표면적 탄탈륨 파우더(high CV powder) 사용 제품에 대한 적용문제 등과 같은 새로운 기술요구에 적절히 대응하지 못하고 있다. 따라서 복사열분해 방식과 같은 새로운 공정기술 개발에 대한 관심이 더욱 높아지고 있다[7, 11-13].

하지만 이러한 절박한 상황에도 불구하고, 기존의 이산화망간 열분해 기술은 단지 생산현장에서 생산기술 위주로 개발되어졌기 때문에 체계적인 기초연구가 부족하고, 특히 열분해에 대한 기본 메커니즘이나, 콘덴서 특성에 미치는 영향 등에 대한 상세한 연구가 이루어지지 못한 상황이라서 최근의 이러한 진보된 콘덴서 개발에 큰 장애요인으로 작용하고 있다. 따라서 최근 새롭게 부각되고 있는 건식-복사열분해 기술 등에 대한 체계적인 기초연구가 절실하다. 이러한 관점에서 본 연구는 탄탈륨 콘덴서 제조공정에 있어서 건식-복사 열분해방식의 적용 가능성을 평가하기 위하여 질산망간의 복사열분해 온도에 따른 이산화망간의 기조특성 및 탄탈륨 콘덴서의 적용특성을 연구하였다.

2. 실험

탄탈륨 콘덴서용 고체전해질을 제조하기 위하여 기존의 습식-대류열분해와는 다른 복사방식의 건식 열분해로를 자체 제작하였다[7, 9]. 열분해로의 내부는 $270 \times 160 \times 85$ mm 크기로 제작하였으며, 내부와 외부는 10 mm 두께의 뚜껑으로 분리되도록 하였다. 뚜껑은 다수의 M5 크기의 태핑-홀(tapping hole)을 뚫고 볼트처리(bolting)하여 내부 압력을 조절할 수 있도록 하였다. 열분해시 복사방식의 열전달을 위해 히터는 열분해로 외부 몸체에 삽입하여 설치하였다.

열분해용 원액으로는 75 wt% 질산망간(hitachi)을 사용하였으며, 초기 열분해 온도구간을 설정하기 위하여 열분석을 실시하였다. 복사방식에 의해 콘덴서에 적용된 이산화망간의 전해질 특성을 평가하기 위하여 30,000 CV/g 탄탈륨 파우더(H.C.Starck)를 사용하였다. 콘덴서 소자는 $4 \times 3 \times 2$ mm(width×length×height) 직육면체 크기로 성형하였으며 직경 0.3 mm 탄탈륨 와이어를 소자 상단부에 삽입하여 양극으로 사용하였다. 성형이 끝난 소자는 10^{-5} torr의 고진공 하에서 약 1,700 °C 온도에서 소결(sintering)하였다. 소결 후 50 °C로 유지되는 1 wt% 인산수용액 상에서 30 V까지 정전류법에 의해 전기화학적 양극산화(anodizing)를 실시하여 유전체 산화피막(Ta_2O_5)을 생성하였다[11].

열분해 공정은 먼저 유전체 피막이 생성된 탄탈륨 소자를 30 wt%로 희석된 질산망간 수용액에 20분간 dipping하여 탄탈륨 소자의 3차원 미세 pore 내부로 충분히 질산망간 수용액을 함침시킨 뒤 20분간 열분해하여 이산화망간 층을 형성하였다. 열분해중에 생성된 NO_x 가스나 기타 불순물을 제거하기 위하여 열분해가 끝난 소자는 약 100 °C 정도의 증류수를 사용하여 세척하였다. 이후 열분해과정 중에 제공되는 열충격(thermal stress)나 분해가스에 의한 유전체 피막의 손상여부를 파악하고,

손상시 이를 수복해주기 위해서 1 wt% 황산수소암모늄 수용액 상에서 28 V까지 정전류법에 의해 재양극산화(re-anodizing)를 실시하였다. 질산망간 농도를 30 wt%로 희석하여 사용한 이유는 고농도일 경우 점도가 높아 pore 내부로의 충분한 용액함침이 어려워지고 결국 소자 표면에서 열분해가 집중되어 기공(pore) 내부에 대한 이산화망간 층의 특성 평가가 어렵기 때문이다. 또한 열분해온도에 따른 기공 내외부의 유전체 상에 생성된 이산화망간 구조(morphology)의 원활한 비교를 위해 전체 열분해 공정을 동일하게 3회 반복하였다. 이후 이산화망간 층 위에 카본 및 은 전도체 층을 추가하였다. 임피던스 분석을 위하여 양극/음극의 리드단자 인출이나, 에폭시 몰딩 등의 외장처리는 기존 습식-대류방식과 동일한 방법으로 실시하였다[14].

복사열분해로에 의해 생성된 이산화망간의 열적특성은 TG(thermogravimetry: Sinku-Riko, TGD-9S)와 DSC(differential scanning calorimetry: Sinku-Riko, DSC-9S)를 사용하여 분석하였으며, 복사열분해 온도에 따른 망간산화물(manganese oxide)의 결정구조는 XRD(x-ray powder diffraction: Scintag Co., SDS2000)을 통해 확인하였다. 유전체 상의 이산화망간 생성상태는 SEM(scanning electron microscopy: Philips, XL-30)측정을 통해 확인하였다. 완성된 소자의 콘덴서 특성은 LCR 측정기(HP, 4284A)를 사용하여 정전용량(capacitance)과 유전손실(dissipation factor)을 측정하였으며, 0.6 A의 정전류를 인가하여 내전압을 측정하고, 측정된 내전압 하에서 다시 0.6 A의 정전류를 인가하여 1분 뒤의 잔류전류를 기준으로 누설전류를 측정하였다. 또한 IM6-임피던스 분석기(Zahner)를 사용하여 완성된 콘덴서의 임피던스 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 이산화망간 기조특성

본 실험에 사용된 질산망간의 복사열분해 온도를 선정하고, 복사열분해 온도에 따른 이산화망간의 기조특성을 평가하기 위하여 TG 및 DSC 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 1, 2에 각각 비교 도시하였다.

TG 그래프상의 질량감소를 통해 질산망간의 열분해 과정은 100 °C를 전후해서 질산망간($Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$)의 결합수가 제거되는 탈수반응을 거쳐 180-230 °C 부근에서 $MnONO_3$ 및 MnO_2 의 본격적인 생성반응, 230-250 °C 영역에서 $MnONO_3$ 에서 MnO_2 로의 완전한 전이를 통해 MnO_2 단일상의 완성으로 이어지는 일련의 다단계 반응을 거치는 것을 알 수 있다. 이때 $MnONO_3$ 및 MnO_2 의 생성은 식 (1)과 식 (2)의 분해 반응으로 요약할 수 있다[7, 8, 10]. DSC 그래프 상에서는 117 °C에서 탈수 반응에 해당하는 흡열 peak가 나타났으며, 197 °C와 207 °C 부근에서 본격적인 열분해 반응에 해당하는 2개의 강한 흡열 peak가 나타

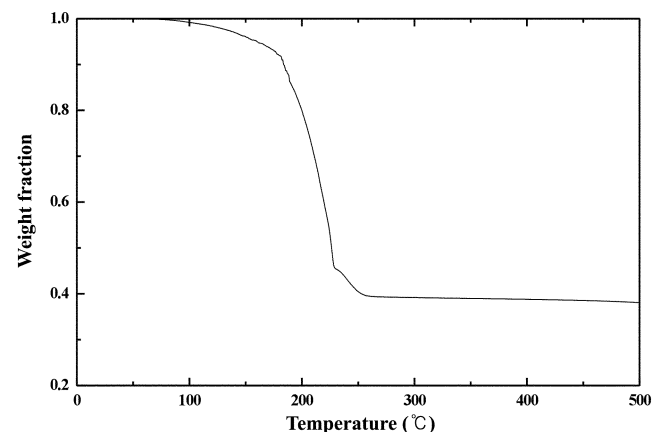


Fig. 1. Thermogravimetry curve of an aqueous solution of manganese nitrate.

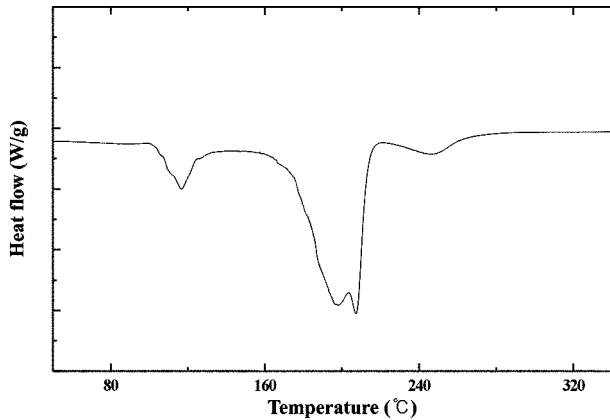
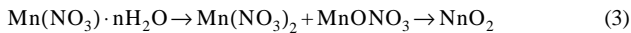


Fig. 2. Differential scanning calorimetry of an aqueous solution of manganese nitrate.

났다. 또한 245 °C에서 분해반응의 완료에 해당하는 매우 완만한 흡열 peak가 나타남으로써 TG 그래프상의 중량감소 대역과 일치하는 에너지 변화를 나타냈다. 이는 Yoshida와 Nishino[7]나 Gotoh 등[8]에 의해 사용된 질산망간의 분석결과와 비교적 잘 일치하는 결과이다.



건식-복사열분해에 의한 질산망간의 TG 및 DSC 분석을 통해 이산화망간을 탄탈륨 콘덴서의 고체전해질로 적용하기 위해서는 열분해 온도가 200-300 °C 범위에서 수행되어야 함을 알 수 있으며, 이때 열분해 온도에 따른 이산화망간의 기초특성 및 콘덴서 적용특성을 평가하기 위하여 200 °C에서 300 °C 온도구간을 20 °C 간격으로 세분화하여 열분해 온도구간을 설정하였다. 우선 복사 열분해 온도에 따른 망간산화물의 결정구조를 확인하기 위하여 각각의 온도에서 1시간 동안 질산망간 원액을 열분해하고 이를 증류수로 세척한 뒤 XRD 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 3에 요약하였다. XRD 분석결과 모든 열분해 온도조건에서 $\beta\text{-MnO}_2$ 의 생성이 확인되었으며[7] 열분해 온도가 높아질수록 그 intensity는 증가하였다. 따라서 TG/DSC 결과에서 확인되었듯이 200 °C 온도에서 이미 고체전해질로서의 이산화망간의 생성은 이루어지며 온도가 높아질수록 $\beta\text{-MnO}_2$ 단일상의 완성도는 높아지는 것이 확인되었다.

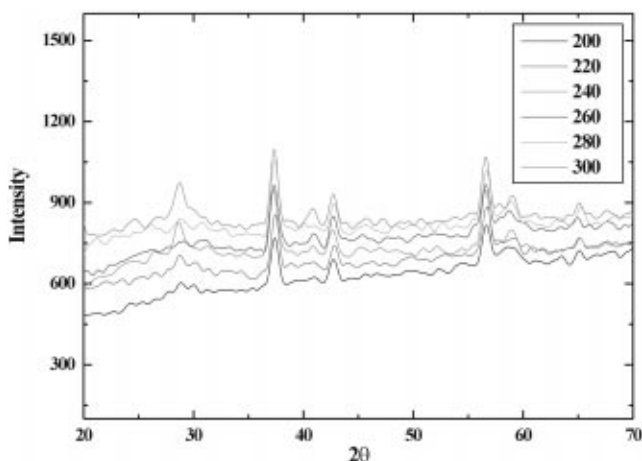


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the manganese oxide over the pyrolysis temperature in the dry-radiational furnace.

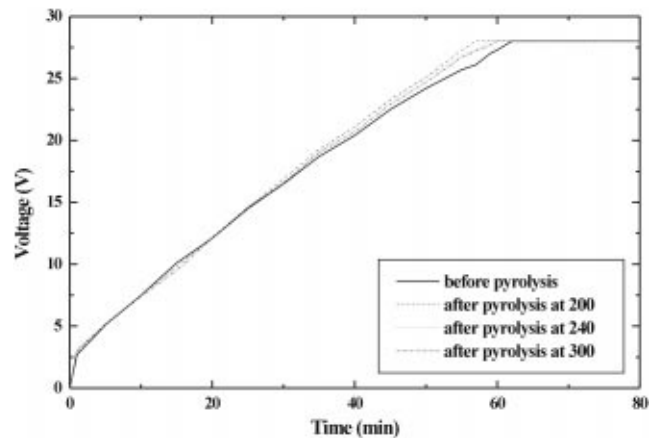


Fig. 4. Voltage versus re-anodized time curves of the pyrolyzed tantalum pellets in the dry-radiational furnace.

3-2. 열분해 반응의 유전체 산화피막에 대한 영향

열분해 과정 중에서 발생하는 복사열, 분해가스, 분해생성물 등에 의한 유전체 피막의 손상 여부를 파악하고, 손상시 이를 수복하기 위하여 각각 온도에서 열분해 공정이 끝난 뒤 재양극산화를 실시하였으며, 평가방법은 정전류법에 의하여 28 V 설정전압까지의 전압 도달시간을 측정하고, 28 V 정전압 도달후 3 μA 도달시간을 측정하는 방법을 사용하였다. 측정대상은 최저 온도인 200 °C, 용량 및 손실특성 평가시 안정된 특성을 나타낸 240 °C, 가장 큰 유전체 피막 손상을 야기할 것으로 예상되는 최고 온도인 300 °C를 선택하였으며, 열분해 전의 1차 재양극산화 결과와 비교하여 Fig. 4에 도시하였다. 측정결과 열분해 전의 3가지 소자 모두 거의 동일한 시간 대비 전압상승 경향을 나타냄으로써 동일한 유전체 피막특성을 나타냈다. 전류인가 후 62-63초 만에 28 V에 도달하였고, 28 V 정전압 도달 이후 평균 61-63초에 3 μA 에 도달하는 고른 절연특성을 나타냈다. 그러나 각각의 설정온도에서 열분해 공정 이후 다시 2차 재양극산화시에는 28 V 정전압 도달시간이 57-60초로 단축되었으며, 이후 3 μA 도달시간도 18-25초로 크게 단축되었다. 이는 1차 재양극산화 공정 및 열분해 공정을 거치면서 오히려 유전체 피막의 절연특성이 강화된 것을 의미한다. 즉, 1차 재양극산화를 거치면서 기존 유전체 피막 상의 미세 결함부위가 상당부분 수복되었음은 물론 열분해로의 고온 분위기 하에서 추가적인 산화피막 생성이 진행된 것으로 판단되며, 또한 복사열분해 과정을 거치면서 우려했던 심각한 유전체 피막의 손상이 발생하지 않은 것으로 판단된다. 그러나 열분해 온도가 증가할수록 28 V 도달시간 및 3 μA 도달시간 감소정도가 줄어드는 것으로 보아 온도가 높아짐에 따라 열분해 과정 중에서 발생하는 열이나 분해생성물의 영향은 상대적으로 점차 증가하는 것으로 판단된다.

1차 재양극산화에 의한 유전체 피막의 수복특성을 확인하기 위하여 유전체 피막이 생성된 새로운 소자에 대하여 1차 양극산화를 실시하고 이후 열분해공정을 거치지 않고 120 °C에서 20분간 충분한 건조만을 실시한 후 2차 재양극산화를 실시한 결과, 1차 재양극산화시에는 이전의 결과와 동일한 전압 상승 특성을 나타냈지만, 2차 재양극산화 시에는 60초로 28 V 도달시간이 단축되었고 30초 만에 3 μA 에 도달함으로써 1차 재양극산화에 의해 유전체 피막상의 결함부위가 상당부분 수복됨을 알 수 있다.

3-3. 콘덴서 특성

유전체 생성이 완료된 탄탈륨 소자를 사용하여 200-300 °C 온도범위에서 20 °C 간격으로 질산망간 수용액의 열분해 온도를 세분화하여 이산화망간 전해질 층을 생성하고 콘덴서를 완성하여 그 특성을 평가하였다. 먼저 30 V로 양극산화가 끝난 소자의 이론적 정전용량을 파악하

Table 1. Characteristics of tantalum-condenser over the temperature of pyrolysis after three times of pyrolysis with 30 wt% manganese-nitrate solution

| Pyrolysis temperature (°C) | Capacitance (μF) | | Dissipation factor (%) | |
|-------------------------------|------------------|-------|------------------------|-------|
| | 120 Hz | 1 kHz | 120 Hz | 1 kHz |
| 200 | 49.9 | 26.9 | 27.8 | 54.1 |
| 220 | 53.0 | 34.8 | 21.5 | 52.3 |
| 240 | 49.3 | 36.1 | 18.0 | 39.3 |
| 260 | 52.4 | 38.1 | 17.2 | 40.2 |
| 280 | 50.0 | 37.2 | 16.0 | 42.2 |
| 300 | 51.3 | 39.3 | 14.5 | 40.9 |

기 위하여 25 °C, 2.5 wt% 질산용액을 사용하여 wet capacitance를 측정 한 결과 평균 100 μF를 기록하였다.

콘덴서의 제조공정은 우선 Ta₂O₅ 유전체 산화피막이 생성된 탄탈륨 소자에 30 wt% 회석된 질산망간 수용액을 함침시킨 뒤 이를 건식-복사 열분해하는 공정을 3회 반복하여 탄탈륨 소자 기공 내부에 이산화망간 층을 균일하게 생성하였다. 온도별로 제작된 콘덴서의 정전용량 및 유전손실 특성은 120 Hz 및 1 kHz에서 각각 측정하고, 이를 Table 1에 요약하였다. 정전용량의 경우 120 Hz에서는 220 °C에서 최고 53.0 μF, 240 °C에서 최저 49.3 μF를 기록함으로써 거의 동일한 수준을 나타냈다. 1 kHz의 고주파수에서는 200 °C에서 26.9 μF를 기록한 것을 제외하고는 34.8-39.3 μF으로 비교적 동일한 수준을 나타냈으며, 전체적으로 온도가 높아질수록 정전용량이 약간씩 증가하는 경향을 나타냈다. 200 °C의 경우 모든 주파수 대역에서 가장 열등한 특성을 기록하였다. 따라서 정전용량 측면에서는 220 °C 이상의 온도에서 열분해가 이루어져야 할 것으로 판단된다. 유전손실 특성의 경우 120 Hz를 기준으로 200 °C 및 220 °C에서 27.8%, 21.5%의 높은 값을 기록하였으며 온도가 증가할수록 18.0%, 17.2%, 16.0%, 14.5% 순으로 열분해 온도가 증가할수록 손실값이 감소하는 특성을 나타냈다. 또한 1 kHz에서는 240 °C에서 39.3%로 가장 안정한 값을 나타냈으며, 200 °C, 220 °C에서 각각 50% 이상의 높은 값을 기록한 것을 제외하고는 약 40%의 비교적 안정된 특성을 기록하였다. 따라서 손실 측면에서는 240 °C 이상의 온도에서 질산망간의 복사 열분해가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

각 온도별로 5개의 콘덴서 소자를 제작하고 0.6 A의 정전류를 1 V부터 0.5 V씩 전압을 높여가면서 각 전압에 대하여 1분간 인가한 후 단락(short circuit)여부를 확인하고, 1분 경과후의 잔류전류를 측정하였다. 이때 단락이 일어나기 전까지의 전압을 내전압으로, 각 소자들의 설정된 내전압 하에서 0.6 A 정전류를 1분간 인가 후의 잔류전류를 누설전류로 정의하였다. 각 온도마다 5개의 콘덴서에 대하여 측정된 내전압과 누설전류를 평균하여 Table 2에 정리하였다. 내전압의 경우 220-260 °C 온도범위에서 최대 4 V의 상대적으로 높은 값을 기록하였으며 300 °C에서 가장 낮은 값을 나타냈다. 누설전류의 경우 온도가 증가할수록 점

Table 2. Characteristics of tantalum-condenser over the temperature of pyrolysis after three times of pyrolysis with 30 wt% manganese-nitrate solution

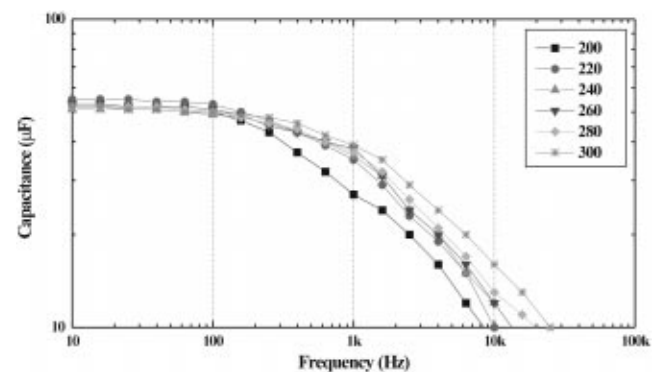
| Pyrolysis temperature (°C) | Withstanding voltage (V) | Leakage current (μA) |
|----------------------------|--------------------------|----------------------|
| 200 | 3.5 | 250 |
| 220 | 3.5 | 407 |
| 240 | 3.5-4.0 | 300 |
| 260 | 3.5-4.0 | 833 |
| 280 | 3.5 | 1,433 |
| 300 | 3.0 | 2,440 |

차 증가하는 경향을 나타냈으며, 300 °C에서는 3.0 V, 0.6 A 인가조건 하에서 2,440 μA의 높은 값을 기록하였다. 이는 2차 재양극산화 실험의 시간대비 전압 상승 경향과도 일치하는 결과로서, 열분해 온도가 증가함에 따라 유전체 피막에 대한 열충격, 분해가스 및 분해생성물의 영향이 상대적으로 증가하고 있음을 의미한다.

전체적으로 정전용량, 유전손실, 내전압, 누설전류의 4특성을 고려할 때 질산망간에 대한 건식-복사열분해 온도는 240 °C가 가장 적합한 것으로 나타났다. 또한 본 실험에 사용된 소자를 기존의 습식-대류방식에 의해 10-70 wt%의 다양한 질산망간 수용액의 농도로 15회 정도 열분해 공정을 반복한 경우 120 Hz 기준으로 90-100 μF의 정전용량과 10%대의 유전손실 특성을 기록하는 사실과 비교해보면, 30 wt%의 단일농도로 3회 복사 열분해를 반복하여 50% 이상의 용량달성을 및 14% 대의 유전손실을 기록함으로써 건식-복사방식에 의한 질산망간 열분해 반응이 더욱 균일하고, 치밀한 이산화망간 조직의 생성을 가능하게 하며 이를 통해 열분해반응의 횡수도 감소시킬 수 있는 가능성이 확인되었다.

3-4. 분석

200-300 °C 사이의 복사열분해 온도별로 제작된 각 탄탈륨 콘덴서 소자에 대하여 양극/음극의 lead 단자를 인출하고, 에폭시 몰딩처리를 실시하여 완전한 콘덴서 소자를 구성한 후 10¹-10⁵ Hz 주파수 범위에서 임피던스 분석을 실시하였다. 먼저 열분해 온도에 따른 정전용량의 주파수의존성 결과를 Fig. 5에 비교, 도시하였다. 100 Hz 이하의 저주파수 영역에서는 모든 열분해 온도에서 50 μF 정도의 비슷한 정전용량을 보인 반면 1 kHz 이상의 고주파수 대역에서는 열분해 온도가 증가할수록 정전용량이 상대적으로 높아지는 결과를 나타냈다. 특히 200 °C의 경우 120 Hz 이상에서부터 급격히 정전용량이 감소하는 가장 열등한 주파수 특성을 나타냈다. 300 °C의 경우는 120 Hz 이상의 모든 주파수 대역에서 용량감소 기울기도 상대적으로 완만하며 다른 온도조건들에 비해 상대적으로 높은 정전용량 수치를 기록함으로써 가장 우수한 주파수 특성을 발휘하였다. 이것은 고온에서 열분해된 경우 생성된 이산화망간 단일상의 완성도가 높아짐으로써 그 균일도와 치밀도가 증가한 데서 기인된 결과로 판단된다. 240-280 °C 온도에서 열분해된 경우 수치의 차이는 있지만 거의 유사한 그래프 형상을 나타냄으로써 동일한 주파수 특성을 나타냈다. 이는 TG 및 DSC 분석에서 확인한 것처럼 230-250 °C 온도에서 MnO₂ 생성반응이 마무리 단계에 접어들었기 때문인 것으로 판단된다. 동일한 주파수 영역에서 위상의 변화는 Fig. 6에 비교하였다. 200 °C와 220 °C의 경우는 10³-10⁵ Hz 범위에서 위상이 거의 변하지 않는 경향을 나타낸 반면 온도가 높아질수록 이 구간에서도 위상이 서서히 지속적으로 증가하였으며, 특히 10³-10⁴ Hz 대역에서 그 기울기가 선형으로 바뀌는 양상을 나타냈다. 300 °C의 경우 10³-10⁵ Hz 대역에서 가장 선형에 가까운 위상 변화를 나타냄으로써 이산화망간 층이 상대

**Fig. 5. Frequency dependence of capacitance over the pyrolysis temperature in the dry-radiational furnace.**

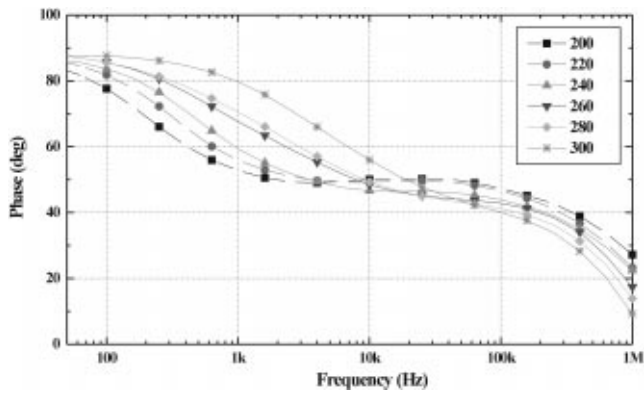


Fig. 6. Phase characteristics of tantalum-condensers over the pyrolysis temperature in the dry-radiational furnace.

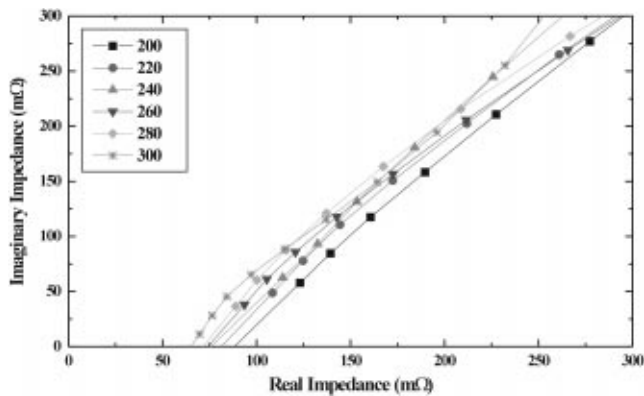


Fig. 7. Complex plane impedance diagram for tantalum-condensers over the pyrolysis temperature in the dry-radiational furnace.

적으로 가장 균일하고 치밀하게 생성되었으며, 따라서 우수한 전도체 층으로 작용하고 있음을 알 수 있다. 동일한 주파수 범위 내에서 실수부와 허수부의 임피던스를 비교한 nyquist plot은 Fig. 7에 도시하였다. 모든 열분해 온도에서 콘덴서들이 거의 선형의 특성을 나타내는 것으

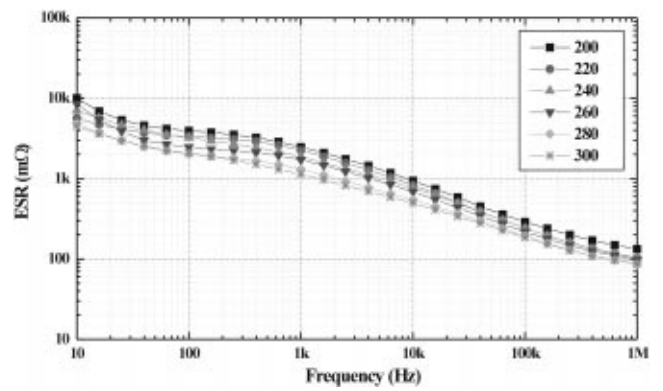


Fig. 8. Frequency dependence of equivalent series resistance over the pyrolysis temperature in the dry-radiational furnace.

로 보아 질산망간 수용액에 대한 복사 열분해가 원활하게 이루어졌으며, 특히 탄탈륨 소자 내부의 3차원 구조의 미세 기공 상에도 전해질 및 음극의 역할을 수행하는 MnO_2 가 생성되어 있음을 알 수 있다. 또한 콘덴서의 내부저항을 판단할 수 있는 1 MHz의 고주파수 대역에서의 실수부 저항값이 모든 온도의 콘덴서에서 100 mΩ 이하의 낮은 수치를 기록함으로써 아래의 SEM 측정 결과에서도 확인되었듯이 복사 열분해에 의해 생성된 MnO_2 층이 비록 30 wt%의 질산망간 농도로, 열분해 공정을 단지 3회 반복하였지만 기공 내부에 비교적 균일하고 치밀하게 생성되었음을 알 수 있다. 열분해 온도별로 비교해 보면 온도가 증가할수록 내부저항이 작아지고, 직선의 기울기도 증가하는 안정된 경향을 나타냈다. 200 °C의 경우 가장 높은 내부저항과 완만한 허수부 저항의 증가경향을 나타내는 열등한 특성을 나타낸 반면 300 °C의 경우 이와 반대로 가장 우수한 특성을 나타냈다. 이는 정전용량의 주파수의존성 분석 내용과도 일치하는 결과이다. 임피던스 결과 중 탄탈륨 콘덴서에 있어서는 인덕턴스(inductance)와 리액턴스(reactance)의 영향이 실질적으로 작기 때문에 이를 배제하고 실제 저항으로 작용하는 등가직렬저항을 측정하고 이를 Fig. 8에 도시하였다. 마찬가지로 300 °C에서 가장 우수한 등가직렬저항 특성을 나타냈다.

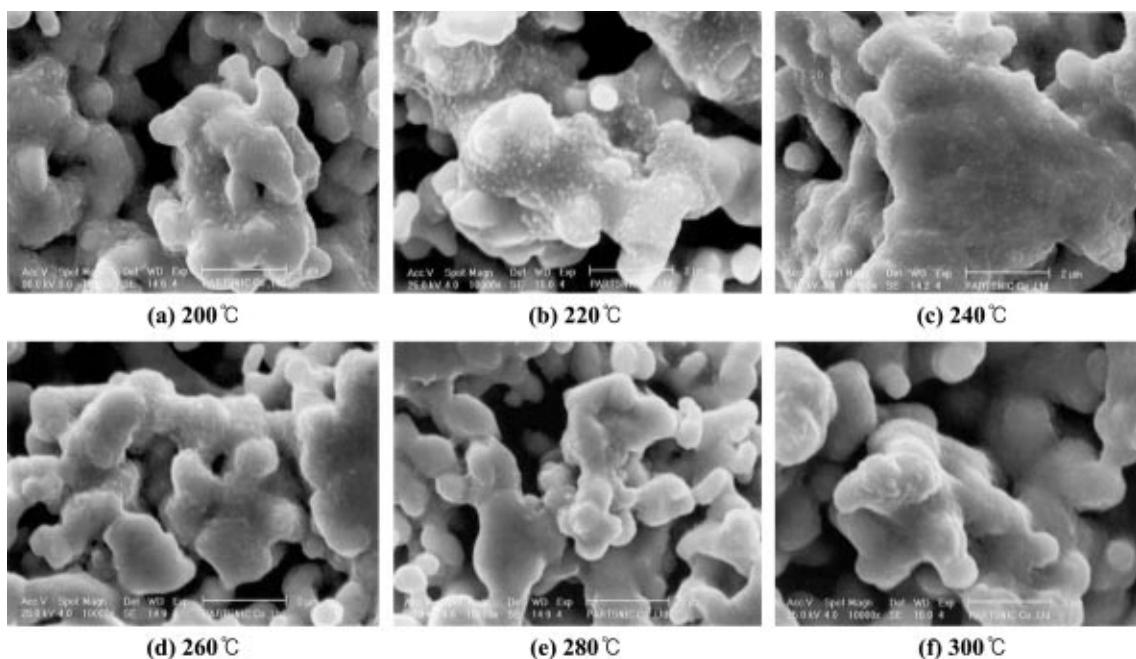


Fig. 9. SEM photos of the surface of tantalum-condenser after pyrolysis process in the dry-radiational furnace.

복사열분해 온도에 따른 이산화망간의 구조 및 유전체 피막상의 코팅 상태를 비교하기 위하여 임피던스 분석에 사용된 동일한 조건으로 유전체 피막 상에 이산화망간 층을 형성하고 그 표면을 SEM 측정하였으며 그 결과를 Fig. 9에 비교, 도시하였다. 모든 온도에서 열분해 생성물인 MnO_2 층이 기공 내외부에 뚜렷하게 생성되어 있는 것이 확인되었으며 기공의 막힘현상도 발견되지 않았다. 온도별로는 200, 220 °C에서 비교적 MnO_2 입자들이 다소 불균일한 상태의 큰 입자로 형성된 반면 열분해 온도가 높아질수록 입자크기가 작아지며 그 층도 균일해지는 것으로 나타났다. 정전용량의 주파수의존성 평가 결과에서 100 Hz 이하의 저주파 대역에서 200, 220 °C 열분해 콘덴서들의 정전용량이 고주파수 대역과는 달리 고온에서 열분해된 경우와 별다른 차이를 보이지 않는 것은 비록 MnO_2 입자가 균일하지는 못하지만 상대적으로 큰 입자 상태로 기공 내부 유전체 피막상에 층을 이루어 형성되어 있기 때문에 전도체 경로(path)가 상대적으로 불균일하여 내부저항이 크고 고주파수에 대한 응답특성이 떨어지지만 충분한 저주파수 영역에서는 이러한 불균일한 이산화망간 층을 통해서도 전기 전달경로가 형성되어 있기 때문에 전달되어 오는 전기신호에 대한 전극역할을 충분히 수행한데서 기인된 결과로 판단된다. 이러한 판단은 $CH_3COO-Ag$ 를 첨가를 통해 이산화망간 입자들의 크기를 조절함으로써 이산화망간 입자의 크기와 콘덴서의 정전용량 및 유전손실의 상관관계를 연구한 Gotoh 등[8]의 결과를 통해서도 뒷받침된다.

4. 결 론

질산망간 수용액을 전식-복사열분해 방식에 의하여 열분해 온도별로 이산화망간을 제조하고 이를 탄탈륨 고체전해질 콘덴서에 적용하여 콘덴서 특성을 평가하였다. 원재료인 질산망간의 TG/DSC 및 XRD 분석 결과 100 °C를 전후해서 탈수 반응이 진행되고 180-230 °C 부근에서 $MnONO_3$ 및 MnO_2 의 생성 반응이 일어나며 230-250 °C의 온도에서 MnO_2 단일상이 이루어지는 것으로 확인되었다. 또한 생성된 이산화망간은 β - MnO_2 의 결정구조를 갖으며 열분해 온도가 높을수록 그 세기(intensity)가 증가하였다. 복사 열분해 온도를 200, 220, 240, 260, 280, 300 °C로 세분화하고 각각의 온도에서 30 wt%의 질산망간 수용액을 사용하여 콘덴서를 제작하고 그 특성을 평가한 결과 열분해 과정 중 물리적, 화학적인 환경변화에 따른 심각한 유전체 피막상의 손상은 일어나지 않았다. 콘덴서 특성에 대한 열분해 온도의 영향을 평가한 결과 열분해 온도가 높아질수록 정전용량 및 손실특성이 향상되는 동시에 내부저항이 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 열분해 온도가 높아짐에 따라 $MnONO_3$ 의 MnO_2 로의 전이가 활발해지고, 결국 MnO_2 의 단일상에 대한 완성도가 높아져 상대적으로 균일한 전해질층을 형성한 데서 기인한 것으로 판단된다. 전체적으로 정전용량, 유전손실, 내전압, 누설전류 등의 4특성을 모두 고려한 경우 240 °C의 열분해 온도가 콘덴서 특성에 가장 유리한 것으로 나타났다. 또한 30 wt%의 질산망간 수용액을 3회 전식-복사 열분해 한 콘덴서의 경우 기존의 습식-대류 열분해에 의해 10-70 wt%의 다양한 농도로 15회 이상 열분해를 반복한 콘덴서 대

비 50%의 용량달성률 및 10%대의 유전손실을 기록함으로써 공정 단순화의 가능성을 확인하였다.

따라서 향후 전식-복사열분해 방식을 적용한 탄탈륨 콘덴서에 있어서 질산망간 수용액의 농도 및 열분해 횟수가 콘덴서 특성에 미치는 영향에 대한 추가적인 연구 검토가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Sharp, D. S., "Thin Film Capacitor Employing Semiconductive Oxide Electrolytes," U.S.Patent No. 3,397,446(1965).
2. Yoshida, A. and Nishino, A., "Method of Manufacturing Solid Electrolytic Capacitor," U.S.Patent No. 4,046,645(1977).
3. Mindt, W., "Electroless Deposition of Certain Metal Oxide," *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 615-618(1970).
4. Randorf, R. W. and Licht, S. J., "Sputtered Manganese Dioxide as Counterelectrodes in Thin Film Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 430(1972).
5. Yoshida, A. and Nishino, A., "Decomposable Slurry to Form Dense Manganese Oxide Layer for Tantalum Solid Electrolytic Capacitors," *Denki Kagaku*, **57**(9), 902-909(1989).
6. Nishino, A., Yoshida, A. and Hayakawa, H., in Proceedings of the 2nd International Symposium on MnO_2 , Tokyo, Japan, 305(1980).
7. Yoshida, A. and Nishino, A., "Pyrolytic Decomposition of $Mn(NO_3)_2$ in a Radiation Furnace to Form a Dense Manganese Oxide Layer for Tantalum Solid Electrolytic Capacitors," *Denki Kagaku*, **57**(5), 408-415(1989).
8. Gotoh, T., Abe, F., Ishizu, T. and Yoshio, M., "Effect of the Addition of Silver Compounds during the Pyrolysis of Manganese Nitrate on Tantalum Anodic Oxide Film," *J. Power Sources*, **60**, 193-196(1996).
9. Nishino, A., Yoshida, A. and Hayakawa, H., "Method of Producing Manganese Oxide Solid Electrolyte Capacitor," U.S.Patent No. 4,042,420 (1977).
10. Albella, J. M., Fernandez-Navarrete, N. and Martinez-Duart, J. M., "Pyrolytic Deposition of MnO_2 Layers in Saturated Water Vapor Atmospheres," *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2180-2181(1980).
11. Hori, Y., "Recent Technological Trend of Capacitor," NEC Technical Report, **49**(10), 68-71(1996).
12. Nishino, A., "Capacitors: Operating Principles, Current Market and Technical Trends," *J. Power Sources*, **60**, 137-147(1996).
13. Kono, T., Kida, F., Kayamori, T., Takata, H., Sneda, H. and Date, T., "Development of Worldwide Smallest 1608 Type Tantalum Capacitor," NEC Technical Report, **52**(10), 53-57(1999).
14. Tanaka, M., Hara, E., Ohi, M., Date, T., Sato, H. and Ogaku, T., "Development of 2012-Type 10 μF /6.3 V Tantalum Capacitor," NEC Technical Report, **50**(10), 56-59(1997).