

열분해 방식에 따른 고체 커패시터의 특성연구

김재근[†] · 유형진 · 홍웅희

에너솔(주) 연구소
462-722 성남시 중원구 상대원동 중앙인더스피아 2 806호
(2005년 11월 24일 접수, 2006년 7월 24일 채택)

A Study on the Characteristics of Solid Capacitor According to the Pyrolysis Methods

Jaekun Kim[†], Hyungjin Yu and Woonghee Hong

R&D Center, Enesol Co. Ltd., #806 Chung-Ang Induspia 2, Sangdaewon-dong, Chungwon-gu, Sungnam-si, Kyonggi-do 462-722, Korea
(Received 24 November 2005; accepted 24 July 2006)

요 약

질산망간수용액의 열분해에 의한 이산화망간 적용 Ta/Ta₂O₅/MnO₂ 커패시터의 특성 연구를 수행하였다. 질산망간 수용액의 TG/DSC 분석을 통해 약 230~250 °C 범위에서 단일상의 이산화망간이 생성되었다. 열분해 온도, 질산망간 수용액의 농도, 열분해 회수를 이산화망간 고체 전해질 생성의 기초 변수로 선정하고 이에 따른 커패시터 특성을 평가하였다. 최적 조성을 기준으로 복사열분해 방식이 대류열분해 방식에 비하여 우수한 특성을 발휘하였다. 이는 복사열 분해에 의해 상대적으로 구형의 작은 입자 상태의 이산화망간 입자들이 생성되고 이를 통해 미세 다공성 구조의 커패시터 소결체 내부에 균일하고 치밀한 이산화망간 고체전해질 층이 생성되는 것에서 기인하는 결과임을 확인하였다.

Abstract – A Study on the characteristics of Ta/Ta₂O₅/MnO₂ capacitor applied MnO₂ by means of pyrolysis of manganese nitrate solution was carried out. Single phase of MnO₂ was obtained in the pyrolysis temperature range of 230 to 250 °C by TG/DSC analysis on manganese nitrate solution. Temperature of pyrolysis, concentration of manganese nitrate solution and the number of pyrolysis were selected for the basic parameters of embodying MnO₂ solid electrolyte and then the effects of these parameters on the characteristics of capacitor were estimated. The characteristics of capacitor pyrolyzed radiationally was superior to that of capacitor pyrolyzed convectionally on the basis of these optimized parameter conditions. It was verified that radiational pyrolysis formed smaller spherical MnO₂ particles than those of convectional one relatively and these facts resulted in forming uniform and dense solid electrolyte layer into the microporous sintered body of capacitor.

Key words: Radiational Pyrolysis, Convectional Pyrolysis, Tantalum Solid Capacitor, Manganese Dioxide, Complex Concentration of Manganese Nitrate Solution

1. 서 론

다양한 융복합 디지털 전자기기의 급속한 기술발달로 이들 기기의 필수 수동부품인 커패시터 분야에 있어서도 저저항 구현에 대한 요구가 점차 높아지고 있다. 커패시터의 저저항에 대한 연구개발 방향은 크게 기존 이산화망간 전해질 자체 특성에 대한 개선 측면과 이산화망간을 대체하는 신규 전해질 개발 측면으로 전개되고 있다. 전자의 경우는 기존의 생산 방식에 기초를 두고 이산화망간 전해질 층 생성 메커니즘 분석을 토대로 하는 공정을 중심으로 진행되는[1-3] 반면 후자의 경우는 이산화망간 보다 전기전도도가 높은 전도성 고분자를 고체 전해질로 적용하는 차세대 제품개발 방향[4-6]으로

진행되고 있다. 따라서 본 연구는 기존 대규모 생산 현장에서 현실적으로 더 절실하게 필요로 하는 이산화망간 전해질 층 특성개선 중심으로 수행되었다.

이산화망간 전해질 층의 특성 연구는 탄탈륨 파우더 사용 경향이 제품 외장 크기를 기준으로 7.3×4.3 mm(가로×세로)의 'D' 사이즈 고용량 제품에서 23,000 CV/g 이상으로 미세화 함에 따라 이들 파우더의 소결체 구조내의 미세 pore가 더욱 다양하고 복잡해지면서 작아지기 때문에 이들 다공 내부에 균일하고 치밀한 이산화망간 층을 생성하는 것에 연구의 초점이 맞추어져 있다[3, 7]. 이러한 이산화망간 층의 생성은 (1)식에서처럼 유전체 활용면적을 좌우하여 용량당성율, (2)식에서처럼 커패시터 시스템 전체의 등가직렬저항(equivalent series resistance : ESR), (3)식에서처럼 유전손실 등의 커패시터의 기본특성을 좌우하게 된다[3, 8-10]. 특히 최근의 디지

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kjg8787@hanmail.net

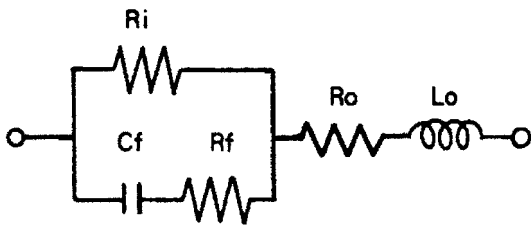


Fig. 1. Equivalent series resistance of capacitor ; R_i : insulation resistance, R_f : dielectric resistance, C_f : capacitance of dielectric, R_o : resistance in electrolyte and L_o : inductance of lead.

탈기에서 중요한 변수로 작용하는 ESR은 (2)식와 Fig. 1에 정리된 것처럼 양극, 음극, 유전체, 외부 전도체 층, 리드 단자 등 각각의 구성요소들의 고유저항 값과 이들 구성요소들 간 접촉, 계면저항 등의 총합으로 표시되는데, 이들 요소 중 도체 성분인 양극, 리드단자, 외부 전도체 층의 ESR에 대한 기여도는 매우 미미하고, 절연특성을 가지는 유전체의 영향은 내전압, 정전용량 등의 커패시터 특성과 연결된 고정 상수에 해당한다. 따라서 ESR의 실질적인 변수는 음극 역할을 수행하는 이산화망간 층이 좌우하게 되고 결과적으로 초미세화 하는 탄탈륨 소결체 pore 내부로 저 ESR의 이산화망간 전해질 층을 생성하기 위해서는 원천적인 기초기술에 해당하는 질산망간수용액의 조성 및 이의 열분해기술 등에 대한 기초연구가 필수적이다.

$$C = \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (1)$$

ϵ_r is relative dielectric constance

A is the surface area of the used dielectric material

d is the thickness of the used dielectric material

$$R_{ESR} = R_{DR} + R_{ER} + R_{EXR} \quad (2)$$

R_{DR} is a sum of a resistance of the dielectric film

R_{ER} is a sum of an intrinsic of the electrolyte

R_{EXR} is a sum of intrinsic resistance of the constructed parts

$$\tan \delta = 2\pi fCR \quad (3)$$

f is the applied frequency

C is the capacitance at the applied frequency

R is the ESR at the applied frequency

2. 실험

30,000 CV/g 탄탈륨 파우더(H.C. Starck)를 성형밀도 6 g/cm³, 소자 외장 크기 4.1×3.3×1.7 mm(가로×세로×높이) 직육면체 형태로 성형하고, 직경 0.3 mm 탄탈륨 와이어를 소자 상단부에 삽입하여 양극 인출단자를 형성한 후 10⁻⁵ torr의 고진공 하에서 약 1,700 °C 온도 소결(sintering)하여 미세 다공구조의 유효 표면적 및 탄탈륨 입자간 견고한 결합력을 확보하여 커패시터용 소자를 제작하였다[8, 11]. 50 °C, 1 wt% 인산수용액 상에서 5 mA의 정전류에 의하여 30 V까지 소자에 대한 전기화학적 양극산화(anodizing)를 실시하여 Ta₂O₅ 유전체 산화피막을 형성하였다[8].

이산화망간의 전구체로는 75 wt% 질산망간 수화물(Mn(NO₃)₂·xH₂O : Hitach)을 사용하였으며 질산망간의 열분해방식에 따른 이산화망간 및 커패시터의 특성을 비교하기 위하여 대류방식과 복사방식을 비교하여 실험하였다. 대류방식은 일반 대류오븐(convection oven)을 사용하였으며, 복사방식은 A. Nishino에 의하여 제안된 방식[9, 12, 13]으로 자체 제작하여 사용하였다. 복사 열분해로의 내부는 270×160×85 mm 크기로 제작하고 10 mm 두께의 뚜껑을 별도 제작하여 밀폐하였으며, 히터를 열분해로 몸체에 일체형으로 삽입하여 열분해로 몸체가 직접 가열되어 열을 복사방출하도록 설계하였다.

열분해는 소자를 10, 20, 30, 40, 50, 60 wt%의 다양한 농도의 질산망간 수용액에 10분간 침적한 뒤 20분간 열분해를 실시하고, 반응 중에 발생하는 그을음 NO_x 가스 등의 불순물을 제거하기 위하여 증류수로 20분간 세척을 실시하였다. 열분해반응 중에 발생하는 열충격(thermal stress) 및 NO_x 가스 등에 의한 유전체 피막 손상을 수복(healing)하기 위하여 1 wt% 황산수소암모늄 수용액 상에서 정전류법에 의해 재양극산화(re-anodizing)를 실시하였다.

열분해가 완료된 소자는 colloidal carbon(Hitachi) 및 silver paste (Metech)를 사용하여 견고한 전도체 층을 형성하였으며 여기에 양극/음극 리드단자를 인출 한 후 에폭시 수지물당하여 커패시터를 완성하였다[8, 11].

생성된 이산화망간은 thermogravimetry(Sinku-Riko, TGD-9S)와 differential scanning calorimetry(Sinku-Riko, DSC-9S)를 통해 열적 특성, x-ray powder diffraction(Scintag Co., SDS2000)을 통해 결정 구조, BET(Gemini2370)를 통해 단위면적당 표면적, scanning electron microscopy(Philips, XL-30)를 통해 모폴로지 등의 기초 물성을 분석하였다. 제조된 커패시터의 특성은 1,500 mA의 정전류를 인가하여 파괴전압(breakdown voltage)을 측정하고, 이를 기준으로 0.6 A의 정전류 인가 1분 뒤의 잔류 전류값을 측정하여 누설전류(leakage current)를 평가하였다. 정전용량, 유전손실, ESR 등의 기초특성은 LCR 측정기(HP-4284A)를 사용하여 평가하였고, IM6-impedance analyzer(Zahner)를 사용하여 10¹~10⁶ 주파수 대역에서의 임피던스 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 이산화망간의 열적 특성

질산망간에 대한 TG/DSC 분석 결과는 Fig. 2에 도시하였다. TG 그래프상의 질량감소를 통해 질산망간의 열분해 과정은 100 °C를 전후해서 질산망간(Mn(NO₃)₂·xH₂O)의 결합수가 제거되는 dehydration 반응을 거쳐 180~230 °C 부근에서 MnONO₃ 및 MnO₂의 본격적인 생성반응, 230~250 °C 영역에서 MnONO₃에서 MnO₂로의 완전한 전이를 통해 MnO₂ 단일상의 완성으로 이어지는 일련의 다단계 반응을 거치는 것을 알 수 있다. 이때 MnONO₃ 및 MnO₂의 생성은 (4~6)식의 분해반응으로 요약할 수 있다[13, 14]. DSC 그래프 상에서는 117 °C에서 dehydration 반응에 해당하는 흡열 peak가 나타났으며, 197 °C와 207 °C 부근에서 본격적인 열분해에 반응에 해당하는 2개의 강한 흡열 peak가 나타났다. 또한 245 °C에서 분해반응의 완료에 해당하는 매우 완만한 흡열 peak가 나타남으로써 TG 그래프상의 중량감소 대역과 일치하는 에너지 변화를 나타냈다.

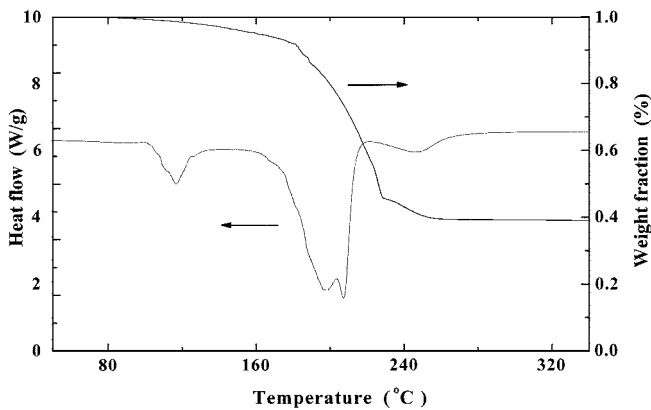
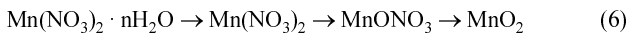


Fig. 2. TG and DSC curve of manganese nitrate.



3-2. 열분해 온도에 따른 이산화망간 및 커패시터의 특성

열분해결과를 토대로 200~300 °C 온도구간을 20 °C 간격으로 세 분화하여 온도별로 60분간 질산망간을 복사 열분해 한 후 XRD 분석을 실시하였다. 그 결과는 Fig. 3에 요약하였다. 모든 열분해 온도조건에서 $\beta\text{-MnO}_2$ 의 생성이 확인되었으며[1, 13], 열분해 온도가 높아질수록 그 세기(intensity)는 증가하였다. 따라서 TG/DSC 결과에서 확인되었듯이 200 °C 온도에서 이미 고체전해질로서의 이산화망간의 생성은 이루어지기 시작하며 열분해 온도가 높아질수록 $\beta\text{-MnO}_2$ 단일상의 완성도는 높아지는 것이 확인되었다. 또한 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 에 해당하는 peak가 나타나지 않음으로써 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 의 생성 온도가 420 °C로 보고된 Kozawa의 연구결과[15]와도 일치하는 결과를 얻었다. 그러나 습식 대류방식에 의해 300 °C에서 열분해한 연구결과[14]에서는 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 의 peak가 나타나는 것으로 보고됨으로써 습식과 건식 방식의 열분해 차이에 따라 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 의 생성온도가 달라지는 것이 새롭게 확인되었다.

200, 240, 300 °C에서 열분해한 이산화망간의 단위 무게당 표면적을 측정된 결과 각각의 온도에서 1.6231, 1.6884, 1.9724 m²/g로

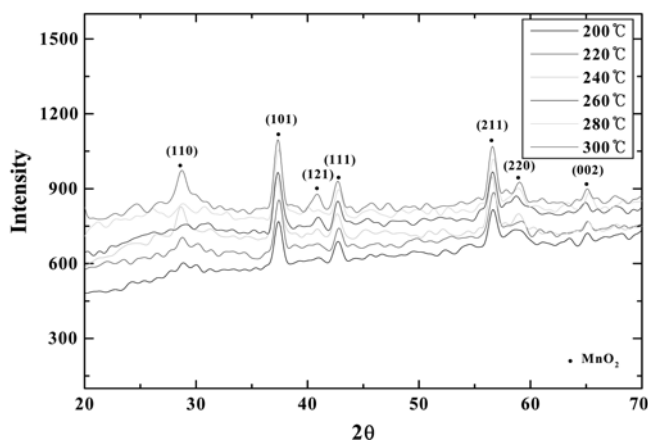


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of manganese oxide pyrolyzed in the closed dry radiational furnace.

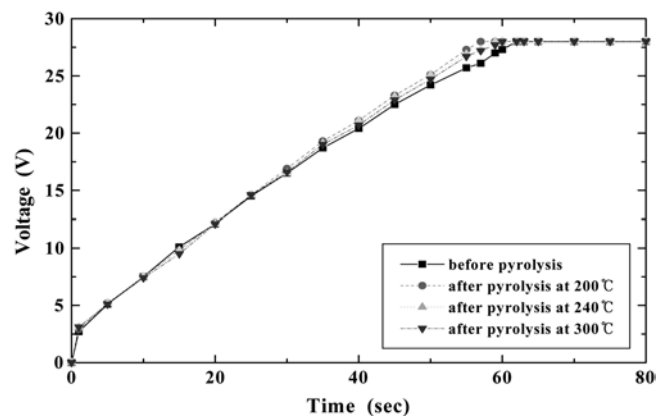


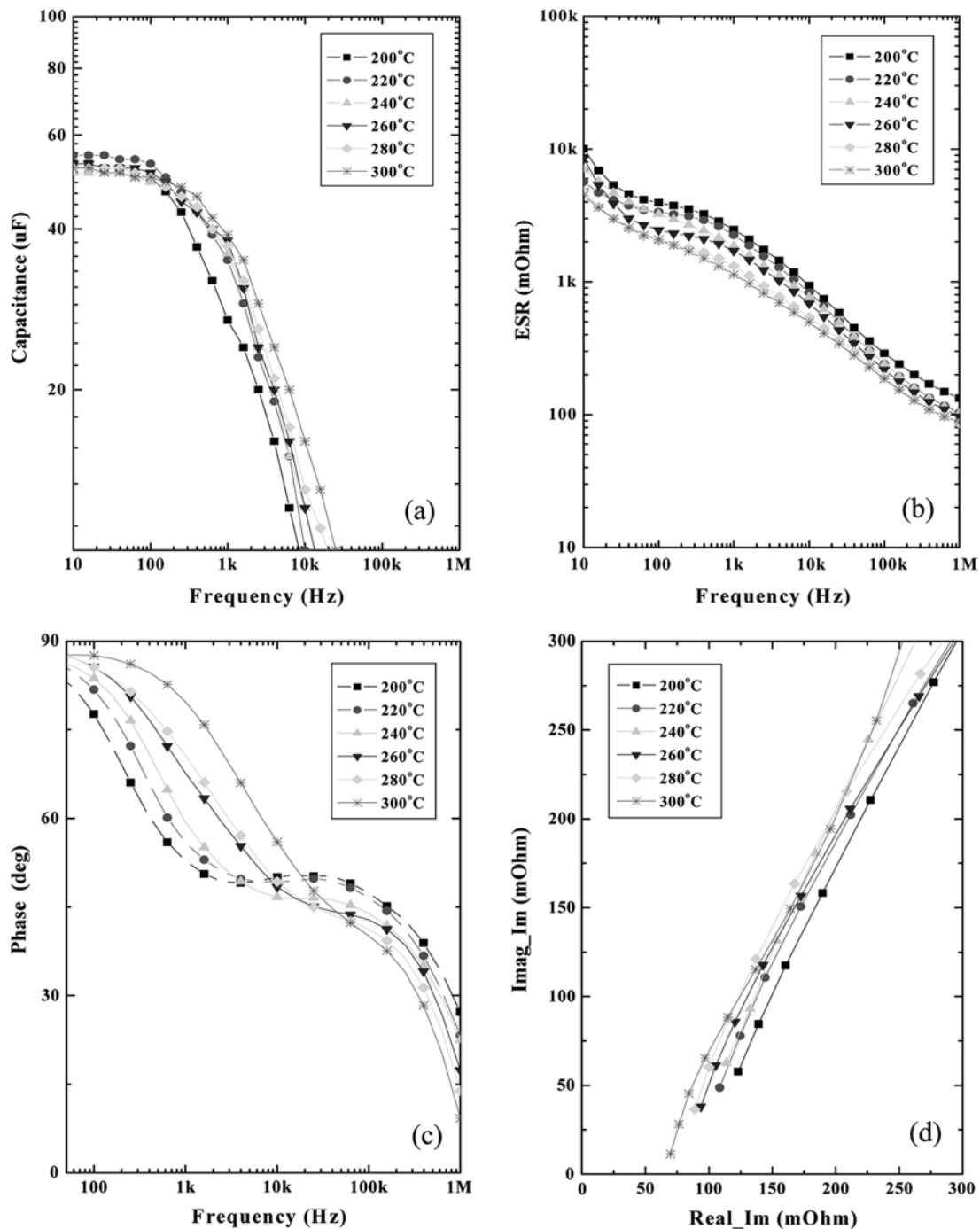
Fig. 4. Voltage versus re-anodized time curves of the pyrolyzed tantalum pellets in the closed dry radiational furnace.

복사열분해 온도가 증가할수록 표면적이 증가하는 경향을 나타냈으며 이는 열분해온도가 높을수록 $\beta\text{-MnO}_2$ 단일상의 완성도가 높아지고 생성된 이산화망간의 입자가 균일한 결정구조를 이루고 있기 때문인 것으로 판단된다. 또한 기존 대류열분해 방식에 비해 표면적이 작은 것이 확인되었으며[13], 이는 이산화망간 생성이 끝난 탄탈륨 소자 표면에 대한 SEM 측정결과를 통해서 알 수 있듯이 대류방식은 강제송풍식이기 때문에 열분해 중에 소자 표면에 상당한 외란이 일어나게 되고 그 결과 생성된 이산화망간 입자들의 모폴로지가 거칠고 불균일하게 되어 상대적으로 큰 덩어리를 형성하여 표면적이 증가하게 되는 것이다.

열분해 과정 중에서 발생하는 복사열, 분해가스, 분해생성물 등에 의한 유전체 산화피막의 손상 여부를 파악하기 위하여 200 °C, 240 °C, 300 °C에서 각각 복사열분해한 소자에 대한 재양극산화를 실시하였으며 그 결과는 Fig. 4에 도시하였다. 측정결과 열분해전의 세 가지 소자 모두 거의 동일한 시간 대비 전압상승 경향을 나타냄으로써 동일한 유전체 피막특성을 나타냈으며, 열분해 이후 재양극산화 시에는 정전압 도달시간이 3~5초 단축되고 정전압 도달 후 잔류전류 기준치(3 μA) 도달시간도 열분해 전 61~63초 대비 18~35초로 현저히 단축되는 공통적인 특징을 나타냈다. 이는 열분해 전에 재양극산화 및 고온의 열분해 과정을 거치면서 오히려 유전체 피막의 절연특성이 향상되었음을 의미한다. 따라서 열분해 공정 이전에 실시되었던 재양극산화 공정을 통해 기존 유전체 피막 상의 미세 결함부위가 상당부분 수복되었고, 열분해 과정 중에 우려했던 심각한 유전체 피막의 손상이 발생하지 않는 것이 확인되었다. 단축된 정전압 도달시간 및 3 μA 도달시간 중 열분해공정 이전에 실시했던 재양극산화의 기여도를 분석하기 위하여 열분해를 거치지 않은 소자의 재차 재양극산화 결과 정전압 도달시간은 약 2초 정도 단축되었으며 이후 30초 경과 시 3 μA 에 도달하였다. 이는 열분해 전에 실시한 재양극산화에 의해 유전체 피막상의 결함부위가 상당부분 수복되었지만 열분해공정을 거친 경우에 비하여 3 μA 도달시간이 다소 길게 측정됨으로써 열분해에 의해 다른 절연특성 향상 요인이 작용하고 있음을 알 수 있다. 이는 열분해 공정 중에 유지되는 고온의 산화분위기를 통해 유전체 산화피막 상에 지극히 미세한 산화피막이 추가되어진 것에서 기인된 결과로 판단된다. 그러나 3 μA 도달시간이 200 °C의 경우 18초인데 비해 300 °C의 경우 25초인 점을

Table 1. Characteristics of the tantalum solid capacitors after 3 times of pyrolysis with 30 wt % manganese nitrate solution over the temperature of closed radiational pyrolysis

Characteristics		Pyrolysis temperature (°C)					
		200	220	240	260	280	300
Capacitance (μF)	120 Hz	49.9	53.0	49.3	52.4	50.0	51.3
	1 kHz	26.9	34.8	36.1	38.1	37.2	39.3
Dissipation factor (%)	120 Hz	27.8	21.5	18.0	17.2	16.0	14.5
	1 kHz	54.1	52.3	39.3	40.2	42.2	40.9
Withstanding voltage (V)		3.5	3.5	3.5~4.0	3.5~4.0	3.5	3.0
Leakage current (μA)		250	407	300	833	1433	2440

**Fig. 5. Frequency characteristics of tantalum capacitor after 3 times of pyrolysis with 30 wt% manganese nitrate solution over the temperature of closed dry radiational pyrolysis ; (a) Capacitance, (b) ESR, (c) Phase and (d) Nyquist.**

고려하면 열분해온도가 높아짐에 따라 열분해 과정 중에서 발생하는 열이나 분해생성물의 영향이 전체 절연특성에 큰 악영향을 주지는 않지만 점차 증가하여 열분해 시 향상된 절연특성을 상쇄하는 것으로 판단된다.

각각의 세분화된 열분해온도에서 30 wt%의 질산망간 농도를 기준으로 3회 열분해를 반복하여 커패시터를 제작하고 열분해 온도에 따른 기초 및 주파수 특성을 평가한 결과는 Table 1과 Fig. 5에 정리하였다. 전체적으로 정전용량, 유전손실, 내전압, 누설전류의 4특성을 고려할 때 질산망간에 대한 복사열분해 온도는 240 °C가 가장 적합한 것으로 나타났다[1]. 240 °C에서 열분해된 이산화망간의 BET 분석 결과 비표면적은 1.6884 m²/g, 비부피는 0.000487 m²/g, pore size는 9.8809 Å를 기록하였다.

소자 표면에 대한 SEM 촬영 결과를 통해 열분해 온도가 높아질수록 이산화망간의 입자크기가 작아지며 그 적층 상태도 균일해지는 것으로 확인된 선행연구 결과[1]을 바탕으로 이러한 이산화망간의 생성상태가 열분해 온도상승에 따른 정전용량 및 유전손실 특성 향상에 기여하는 요소로 작용하는 것으로 판단된다.

3-3. 질산망간 용액 농도 및 열분해 횟수의 영향

질산망간 수용액의 농도를 10~60% 범위 내에서 10% 간격으로 세분화하고 240 °C에서 복사열분해하는 공정을 각 농도별로 1~10 회까지 반복하여 커패시터 특성을 평가하여 Table 2, 3과 Fig. 6에

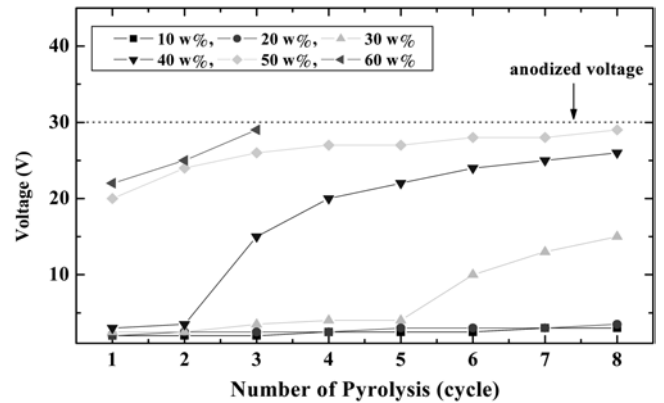


Fig. 6. Withstanding voltage changes of tantalum condenser over the number of pyrolysis times in accordance with the concentration of manganese-nitrate solution in a dry-radiational furnace.

비교 정리하였다. 열분해 횟수가 적을 경우에는 고농도 적용 시 용량달성율이 높아진 반면 열분해 횟수가 증가할 경우에는 오히려 저농도에서 용량달성율이 증가하고 이에 따른 손실이 작아지는 경향을 나타냈다. 특히 고농도에서는 열분해 횟수가 증가할수록 소자 표면에 생성되는 이산화망간이 과대하게 부풀고 거칠어져 커패시터 제작이 불가능하였다. 이러한 현상은 저농도에서 열분해를 반복함

Table 2. Characteristics of the tantalum capacitors pyrolyzed in a radiational furnace over the number of pyrolysis cycle

Pyrolysis cycle (cycle)	Capacitance(μF) / Dissipation factor(%) at 120 Hz					
	10 wt(%)	20 wt(%)	30 wt(%)	40 wt(%)	50 wt(%)	60 wt(%)
1	0.2/9.7	0.6/19.8	2.1/21.3	4.4/24.7	9.7/27.2	7.2/14.0
2	0.6/38.3	8.8/34.1	15.7/32.0	18.1/18.1	24.5/9.6	14.6/28.5
3	4.7/52.9	28.9/22.1	49.3/18.2	34.1/15.8	29.9/8.1	15.6/33.7
5	19.3/40.0	49.1/15.0	64.0/13.3	49.8/10.0	33.5/6.7	-/-
7	46.9/22.9	76.6/7.4	73.1/6.8	50.3/6.0	34.0/3.7	-/-
9	63.5/17.4	87.8/6.1	81.3/5.7	52.4/5.6	33.5/3.9	-/-
11	81.9/13.4	90.5/5.8	83.6/5.5	50.9/5.7	-/-	-/-
12	92.4/9.9	91.3/5.1	84.8/5.5	50.6/7.2	-/-	-/-
13	84.3/9.4	90.1/6.3	80.4/9.8	-/-	-/-	-/-

Table 3. Leakage-current over the number of pyrolysis cycle in accordance with the concentration of manganese-nitrate solution at 0.6 A for 1 min

Concentration (wt%)		Number of Pyrolysis cycles (cycle)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
10	Applied voltage (V)	2	2	2	2.5	2.5	2.5	3	3
	Leakage current (μA)	1,762	738	511	5,050	4,106	1,911	7,142	3,848
20	Applied voltage (V)	2	2.5	2.5	2.5	3	3	3	3.5
	Leakage current (μA)	1,380	3,307	1,083	707	4,400	3,620	1,738	614
30	Applied voltage (V)	2.5	2.5	3.5	4.0	4.0	10	13	15
	Leakage current (μA)	1,236	1,032	300	250	1,584	1,185	649	45
40	Applied voltage (V)	3	3.5	15	20	22	24	25	26
	Leakage current (μA)	2,538	5,471	339	87	10	15	29	44
50	Applied voltage (V)	20	24	26	27	27	28	28	29
	Leakage current (μA)	86	47	5	52	37	45	35	53
60	Applied voltage (V)	22	25	29	-	-	-	-	-
	Leakage current (μA)	3	2	6	-	-	-	-	-

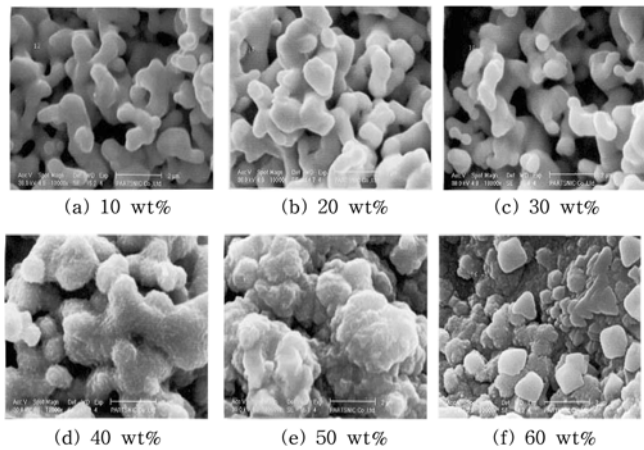


Fig. 7. SEM photos over the concentration of manganese nitrate of the surface of tantalum capacitor pyrolyzed at 240 °C in a closed dry radiational furnace($\times 10,000$).

에 따라 서서히 유전체에 대한 이산화망간 전해질 층의 대극면적이 증가하는 데서 기인된 것으로 이는 Fig. 7의 각 농도에서 1회 열분해를 실시한 소자 표면에 대한 SEM 사진을 통해 알 수 있다. 그러나 이러한 저농도 하에서 열분해를 반복하더라도 내전압이 3 V에 불과한 반면 고농도에서는 열분해 횟수가 증가할수록 내전압이 높아지고 누설전류가 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 정전용량 및 유전손실은 소결체 미세 다공 내부에 형성되는 이산화망간 전해질 층의 함침성과 균일성에 의존하지만 내전압과 누설전류는 두께에 의존하는 것을 의미한다.

3-4. 질산망간 수용액 복합농도의 영향

용량달성율, 유전손실, ESR, 내전압, 누설전류 등을 모두 만족시키기 위해서 저농도에서 고농도까지 다양한 농도를 복합적으로 적용하여 커패시터의 특성을 평가하였다. 각 조성의 선정은 용량달성율, 유전손실 및 ESR 특성을 고려하여 10 wt% 4회, 20 wt% 3회, 30 wt% 3회 총 10회를 기준조성으로 선정하고 여기에 내전압 및 누설전류 특성을 고려하여 40, 50 wt%의 농도를 회수별로

추가하여 총 6가지 조성을 선정하였으며 실험 결과는 Table 4에 정리하였다.

측정 결과 모든 조성에서 120 Hz 기준으로 90 μF 이상의 높은 용량달성율을 기록하였으며 유전손실은 10% 미만의 안정된 특성을 나타냈다. 기준조성 위에 40 wt% 질산망간수용액을 사용하여 3회 복사열분해를 추가하여 총 13회 열분해한 경우 120 Hz/1 kHz 기준 98.0/96.2 μF 의 가장 높은 용량달성율을 기록하였으며 양주파수간 용량감소율도 1.8%에 불과하였다. 또한 유전손실 역시 가장 낮은 3.8%를 기록함으로써 저농도 질산망간에 의해 소결체 pore 입구의 막힘현상 없이 중심부까지 이산화망간 층이 고르게 생성되어졌으며, 이 위에 고농도 질산망간에 의해 소자 표면까지 비교적 균일한 이산화망간 층이 연속적으로 형성되어졌음을 알 수 있다. 이러한 이산화망간의 생성상태는 그대로 내전압 및 누설전류에 반영되어짐으로써 기준조성을 기점으로 고농도 이산화망간 층이 생성되어질수록 내전압이 점차 증가하는 경향을 나타냈다. 특히 40 wt% 농도에서 열분해를 2회 이상 진행할 시에 내전압이 급격히 상승하였으며 40 wt% 농도에서 3회 열분해를 실시한 경우와 50 wt% 농도를 적용한 경우의 내전압 특성이 14~16 V로 유사하게 나타남으로써 내전압 상승을 위해서는 적정 이산화망간 층의 두께가 필요하며 이는 최소한 40 wt% 질산망간 농도에서 3회 이상 열분해가 반복되어야 확보되는 것으로 확인되었다. 평균 14 V 이상의 내전압이 확보된 소자들의 경우는 400~800 μA 대의 낮은 누설전류를 기록하였다.

3-5. 열분해방식의 영향

대류 및 복사 열분해 방식에 따른 이산화망간의 모폴로지, 소결체 pore에 대한 충전도 등을 평가하고 커패시터 특성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 복합조성 평가에서 전반적으로 우수한 특성을 발휘한 F조성을 기준으로 대류 및 복사열분해를 실시하고 그 특성을 평가하였다. 대류열분해는 일반적으로 많이 사용되는 강제송풍식오븐(forced convectional oven)을 사용하였고, 복사열분해는 기체작된 밀폐형 건식 복사열분해로를 사용하였다. 커패시터의 주파수분석 결과는 Fig. 8, SEM 분석 결과는 Fig. 9에 비교하였다.

정전용량의 주파수 의존성을 살펴보면 두 방식 모두 10 kHz 대역까지 90 μF 이상의 높은 정전용량 값을 유지하는 매우 안정된 특성을 발휘하였지만 복사열분해의 경우가 더 높은 용량달성율 및 용

Table 4. Characteristics of the tantalum solid capacitor pyrolyzed with the complex concentration of manganese nitrate solution in a radiational furnace at 240 °C

Condition of Pyrolysis	Capacitance (μF)		Dissipation factor (%)		Withstanding voltage (V)	Leakage current (μA)
	120 Hz	1 kHz	120 Hz	1 kHz	0.6 A	0.6 A
A	91.6	87.3	6.7	40.8	3.0	121
B	95.0	92.5	5.3	29.0	4.0	159
C	97.5	95.3	4.5	24.5	9.0	482
D	98.0	96.2	3.8	21.6	14.5	453
E	97.8	95.7	3.9	20.8	14.0	823
F	97.0	95.0	4.0	22.7	16.5	663

A : 10 wt% (4 times) + 20 wt% (3 times) + 30 wt% (3 times)

B : 10 wt% (4 times) + 20 wt% (3 times) + 30 wt% (3 times) + 40 wt% (1 time)

C : 10 wt% (4 times) + 20 wt% (3 times) + 30 wt% (3 times) + 40 wt% (2 times)

D : 10 wt% (4 times) + 20 wt% (3 times) + 30 wt% (3 times) + 40 wt% (3 times)

E : 10 wt% (4 times) + 20 wt% (3 times) + 30 wt% (3 times) + 40 wt% (2 times) + 50 wt% (1 time)

F : 10 wt% (4 times) + 20 wt% (3 times) + 30 wt% (3 times) + 40 wt% (2 times) + 50 wt% (2 times)

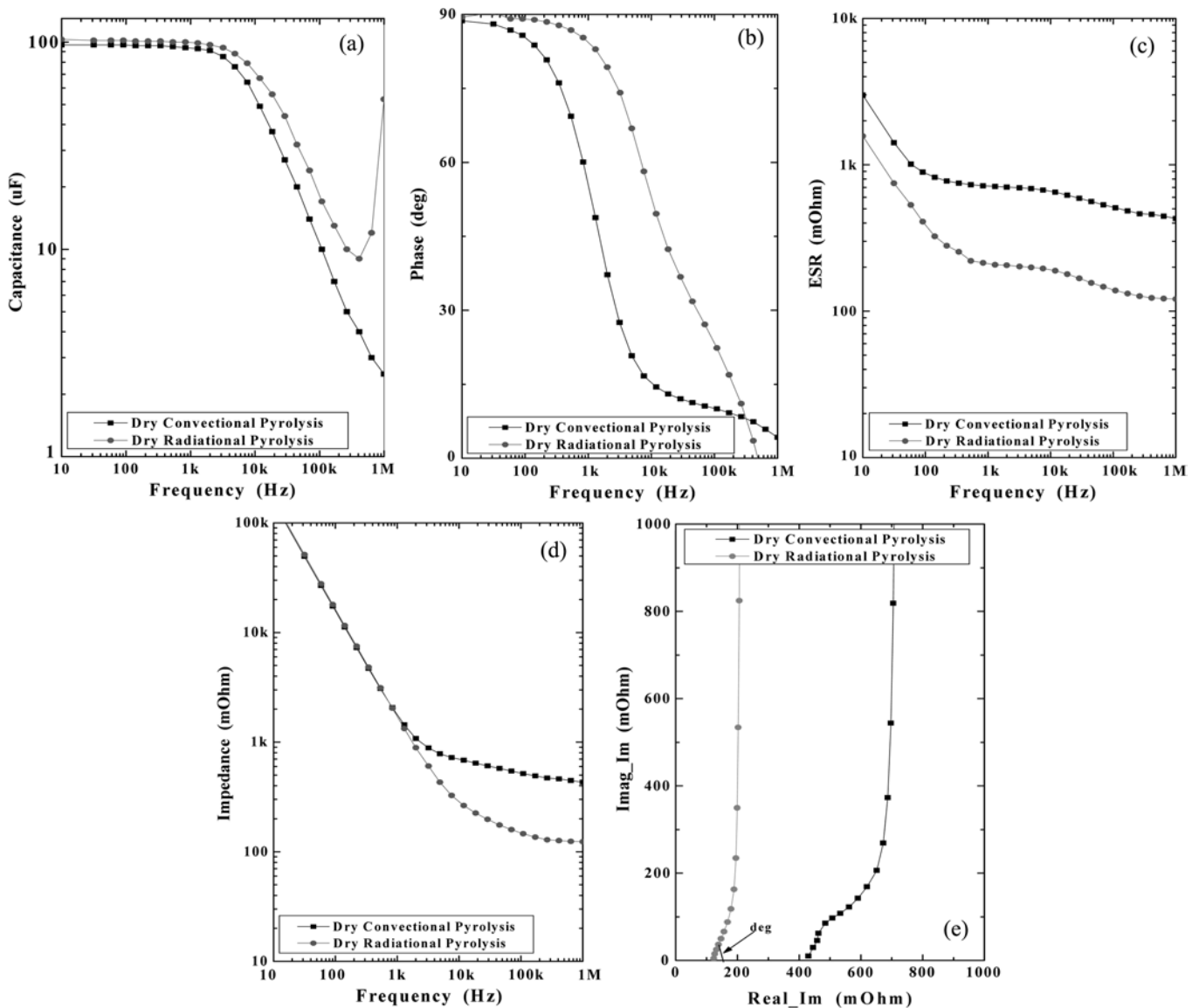


Fig. 8. Frequency characteristics of tantalum solid capacitor over the pyrolysis method ; (a) capacitance, (b) phase, (c) ESR, (d) impedance and (e) nyquist plot.

량감소율을 나타냈다. 특히 대류방식의 경우는 10 kHz 이상에서 용량감소 기울기가 상대적으로 급하고 공진주파수 부근이 명확하지 않음으로써 상대적으로 인덕턴스 증가에 의한 유도리액턴스가 큰 것으로 나타났다. 이는 10 kHz 대역에서 phase가 현저한 변곡점을 형성함으로써 명확하게 확인되었다. 즉 10 kHz 이상의 고주파수에서 용량감소율이 매우 작기 때문에 capacitance보다 inductance 성분이 주류를 이루게 되고 결과적으로 유도리액턴스 성분이 급격하게 증가함을 의미한다. 결국 이는 이산화망간 층의 생성상태가 상대적으로 불균일하여 전도체 path의 불연속적인 부분이 많아 저항요소가 높아짐에서 기인하는 것이다. 이러한 현상은 대류방식이 강한 송풍에 의해 열분해가 일어나기 때문에 생성된 이산화망간 층의 모폴로지가 거칠고 불균일도도 높은 것에서 기인된 결과로 판단되며 Fig. 9의 SEM 사진이 이를 증명한다. 양 방식간의 ESR 특성비교는 전체 주파수 대역에서 큰 차이가 확인되었다. 대류방식의 경우 100 kHz 기준 주파수에서 복사방식에 비해 약 5배가 높은

500 mΩ 대의 높은 값을 기록하였다. 이는 복사방식이 반응기 내부에 열분해 시 발생하는 분해가스 외에는 특별한 교란 요인이 없으며 동시에 발생하는 분해가스가 소자에 대하여 압력을 가하기 때문에 오히려 이산화망간 층의 함침도, 층간 결합력, 밀착도, 치밀도가 향상되어 전체 전도체 path의 균일도 등이 향상됨을 입증하는 것이다. 임피던스의 경우 용량리액턴스의 영향이 증가하는 1~10 kHz 이하의 주파수에서 정전용량 결과에서 나타난 것처럼 두 방식 모두 큰 차이가 없는 반면, 유도리액턴스의 영향이 증가하는 1~10 kHz 이상의 고주파수 대역에서는 현격한 임피던스 차이가 나타났다. 이는 앞서 정전용량이나 위상변화, ESR 결과에서 고찰되었던 내용들과 일치하는 것으로 열분해 방식에 따른 이산화망간 층의 특성차이는 약 1 kHz 이상의 주파수에서 현저하며 이는 고농도 질산망간 적용에 따른 이산화망간의 모폴로지 차이가 급증하는데서 기인하는 것으로 판단된다. Nyquist plot을 살펴보면 복사방식이 대류방식 대비 캐패시터의 내부저항을 나타내는 1 kHz 부근의 실수부 저항 값

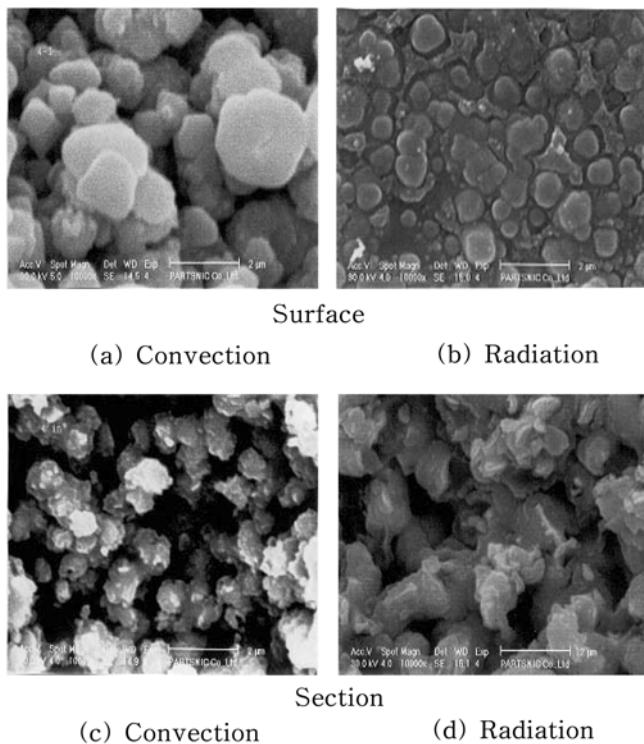


Fig. 9. SEM photos of tantalum capacitor over the pyrolysis method ($\times 10,000$).

에서 약 1/3 수준, 허수부 저항이 수직으로 증가하는 구간의 실수부 저항 폭이 1/4~1/3 수준으로 작게 나타났으며 x축과 실수부 증가 구간에서에서의 허수부 증가 변화량을 나타내는 기울기가 이루는 각도(θ)가 훨씬 크게 나타났다. 이는 복사방식에 의해 형성되는 이산화망간 층을 포함하는 카본, 은 층 등의 전체 전도체 path의 구성상태가 현저히 짧고, 단순한 상태임을 의미하며 따라서 상대적으로 유전손실이 작고 유전체에서의 전력손실도 작으며 누설전류 특성이 우수하게 작용하는 것이다.

SEM 분석을 살펴보면 소자표면에서 대류방식은 이산화망간 입자들이 상당히 거친 형상으로 큰 덩어리들을 형성하여 결과적으로 이 위에 형성되는 카본 및 은 층과의 계면저항, 접촉저항 등의 저항성분이 증가하는 구조를 나타낸 반면 복사방식은 이산화망간 입자들이 구형 모양의 훨씬 작은 알갱이 모양으로 균일하고 치밀한 이산화망간 층을 이루고 있는 것으로 나타났다. 단면의 경우에도 복사방식이 경우 생성된 이산화망간 층의 두께가 훨씬 두껍고, pore에 대한 충전도도 월등히 우수한 상태임을 알 수 있다. 따라서 복사방식에 의한 열분해는 반응기 안에서 급격하고 격렬한 공기순환이 일어나는 대류방식과는 달리 직접 열원이 전달되어 특별한 외란 요인이 없이 분해가스의 압력을 활용하면서 양질의 이산화망간 층을 형성하는 것으로 확인되었다.

4. 결 론

질산망간의 열분해에 의한 이산화망간 적용 탄탈륨 고체 전해질 커패시터에 대한 기초특성을 평가 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 원재료인 질산망간의 TG/DSC 및 XRD 분석 결과 100 °C를 전후해서 dehydration 반응이 진행되고 180~230 °C 부근에서 $MnONO_3$ 및 MnO_2 의 생성반응이 일어나며, 230~250 °C의 온도에서 MnO_2 단일상이 이루어지는 것으로 확인되었다.

(2) 생성된 이산화망간은 β - MnO_2 의 결정구조를 갖으며 열분해 온도가 높을수록 그 intensity가 증가하였다.

(3) 열분해에 의해 질산망간을 열분해한 경우 α - Mn_2O_3 는 생성되지 않으며 높은 전기전도도의 β - MnO_2 가 주로 생성된다.

(4) 200~300 °C의 온도에서 밀폐형 복사열분해를 실시할 경우 열충격 및 $MnONO_3$ 및 MnO_2 , NO_x 등의 반응생성물 등에 의한 물리적 화학적인 환경변화에 따른 심각한 유전체 피막상의 손상은 일어나지 않는다.

(5) 복사열분해 온도가 높아질수록 정전용량 및 손실특성이 향상되는 동시에 내부저항이 감소하였다. 이는 열분해 온도가 높아짐에 따라 $MnONO_3$ 의 MnO_2 로의 전이가 활발해지고, 결국 MnO_2 의 단일상에 대한 완성도가 높아져 상대적으로 균일한 전해질 층을 형성한 데서 기인한 것으로 판단된다.

(6) 정전용량, 유전손실, 내전압, 누설전류 등의 4가지 특성을 모두 고려한 경우 240 °C의 열분해 온도가 커패시터 특성에 가장 유리하였다.

(7) 10~60 wt% 범위의 질산망간의 농도에 따른 커패시터 특성평가 결과 60 wt% 이상은 열분해에 적합하지 않으며, 동일한 농도 범위에서 열분해를 반복한 결과 10 wt%를 제외하고는 대부분 6~7회 정도가 상한치임이 확인되었다.

(8) 240 °C 열분해 온도에서 10~60 wt%의 질산망간 수용액 농도로 열분해 반응을 반복한 결과 생성된 이산화망간 전해질 층이 정전용량, 유전손실, 등가직렬저항, 내전압 및 누설전류 등의 5가지 특성에 작용하는 역할이 각각 다름이 확인되었다. 10~30 wt%의 농도에 의해 생성된 이산화망간 층은 정전용량, 유전손실 및 등가직렬저항 특성 구현에 기여하며 40~60 wt%의 농도에 의한 이산화망간 층은 내전압 및 누설전류 특성에 기여하는 것으로 밝혀졌다. 또한 이들 특성의 조절은 농도와 열분해 횟수에 의존하는 것이 또한 확인되었다.

(9) 복사방식에 의한 열분해는 반응기 안에서 급격하고 격렬한 공기순환이 일어나는 대류방식과는 달리 직접 열원이 전달되어 특별한 외란 요인이 없이 분해가스의 압력을 활용하면서 치밀하고 균일한 양질의 이산화망간 층이 형성되는 것으로 확인되었다.

참고문헌

- Kim, J. K., Yoo, J. Y., Min, H. K. and Ko, H. C., "A study on the Characteristics of Tantalum Condenser over the Pyrolysis Temperature of Manganese nitrate by using a Dry-Radiational Furnace," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(3), 337-342(2003).
- Kim, J. K., Yoo, H. J., Hwang, K. Y. and Kim, K. H., "A study on the Characteristics of Tantalum Condenser Applying the Manganese dioxide Pyrolyzed in a Dry-radiational furnace," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(6), 698-706(2003).
- Oka, H., Ohi, M., Fujiwara, M. and Funaya, O., "Development of Tantalum Capacitor for Multimedia Use," *NEC Technical Report*, **49**(10), 72-76(1996).
- Kim, J. K., Min, H. K., Yoo, H. J. and Kang, K. H., "A study on the Characteristics of Polypyrrole Applied Tantalum Condensers

- by Chemical Polymerization Processes," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(6), 671-678(2001).
5. Min, H. K., Kim, J. K., Jang, K. S. and Oh, E. J., "Effect of Surfactant on the Properties of Tantalum Capacitor Using Soluble Polyaniline Electrolyte," *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**(3), 343-348(2003).
6. Shin, M. S., Kim, J. K. and Yeu, T. W., "Effects of the Acid Concentration for Electrochemical Polymerization on the Characteristics of Ta/Ppy Capacitor," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**(7), 743-748(2004).
7. Yamuchi, Y., "Advanced in Tantalum Sintered Anode for Solid Electrolytic Capacitors," Proceedings, Sym., on Electrochemistry, Japan, Oct. 23, 43(1998).
8. General Technology, *The latest Technologies of Capacitors and Materials*, General Technology Press, Japan, 84-100(1985).
9. Nishino, A., in Munshi, M. Z. A.(Ed.), *Handbook of Solid State Batteries & Capacitors*, World Scientific, Singapore, 627-644(1995).
10. Franklin, R. W., "Equivalent Series Resistance of Tantalum Capacitors," AVX Limited, Paignton, England.
11. Gill, J., "Basic Tantalum Capacitor Technology," AVX Limited, Paignton, England.
12. Nishino, A., Yoshida, A. and Hayakawa, H., "Method of Producing Manganese Oxide Solid Electrolyte Capacitor," U.S. Patent, No. 4,042,420(1977).
13. Yoshida, A. and Nishino, A., "Pyrolytic Decomposition of $Mn(NO_3)_2$ in a Radiational furnace to a Dense Manganese Oxide layer for Tantalum Solid Capacitor," *Denki Kagaku*, **57**(5), 408-414(1989).
14. 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 Source*, **60**, 193-196(1996).
15. Kozawa, A., "Proc. Symp. MnO_2 Electrode Vol. 85-4," The Electrochemical Society Proc. Ser., Pennington, NJ, U.S. 384(1985).