

세라믹 커패시터용 유전체 재료 및 기술 동향

윤종락 연구소장 (삼화콘덴서공업(연구소) | 김민기 개발팀장 (삼화콘덴서공업(부품사업부)

1. 서 론

커패시터의 기본 기능으로는 전기를 축적하는 기능과 직류 전류를 차단하고 교류 전류를 통과시키려는 리액턴스 기능을 가지고 있다. 커패시터 기본구조는 그림 1과 같이 유전체와 두 장의 금속전극을 대향시킨 구조로 되어 있으며 유전체의 종류에 따라 세라믹 커패시터, 플라스틱 필름 커패시터, 탄탈 커패시터, 알루미늄 전해 커패시터, 마이카 커패시터, 종이 커패시터 등이 있다. 절연체 중에서 분극 현상이 일어나는 물체를 유전체라고 하며 전기를 저장하는 기본 원리는 유전체의 분극현상에 의한 것으로 무전계 상태에서는 유전체내부의 전기쌍극

자가 무질서하게 분포되어 절연체와 같은 성질을 갖고 있으나 전극에 전압을 가하여 전계가 발생하게 되면 전하의 배열이 규칙적이 되어 전기적 방향성을 띠게 되는데, 이를 유전 분극 현상이라 하며 유전체 분극 현상이 강할수록 (쌍극자의 수가 많을수록) 유전율이 높아진다. 분극 현상이 발생하게 되면 한쪽 전극에는 (+) 전하가, 반대쪽 전극에는 (-) 전하가 밀집하게 되어 전기를 저장할 수 있는 것이다. 커패시터의 정전용량 (Capacitance)은 아래의 식으로 표현되며 유전체의 유전율 (ϵ)이나 마주보는 전극 면의 면적 (S)에 비례하며 양전극의 극간거리 (d)에 반비례한다. 따라서 커패시터의 단위 체적당 정전용량을 크게 하기 위해서는 유전율이 높은 재료나 얇은 유전체가 사용되며 적층을 통해 전극면적을 늘리는 방법 등이 이용되기도 한다. 본고에서는 유전체 중에서 유전율이 높은 세라믹 유전체와 이를 적용한 초고용량 세라믹 적층 커패시터에 적합한 유전체 재료를 특성의 개발 방향에 대하여 설명하고자 한다.

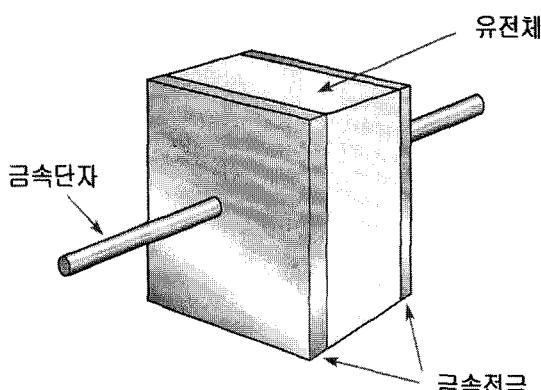


그림 1. 세라믹 커패시터 구조.

2. 초고용량 적층 세라믹 커패시터 (Mutilayer Ceramic Capacitor) 개요

적층 세라믹 커패시터 (MLCC)는 전기회로를 구성하는 RLC 수동부품 중 가장 많이 소요되는 C (Capacitor)로서 회로 구성의 필수 부품이며, Multi

Layer Ceramic Capacitor의 약자로서 전하를 일시적으로 저장하고 방출할 수 있는 기능을 하는 세라믹 적층형 구조의 전자 부품을 총칭한다. 세라믹스 강유전체 소재 기술과 이를 이용하여 후막을 형성하고 적층한 후 환원분위기에서 동시 소결하는 소재기술의 총화로서 그림 2에 적층세라믹 커패시터의 내부 구조를 나타내었다. 구성은 유전체 층, 내부전극 층, 외부전극 및 도금 층으로 구성되며 단위 커패시터를 적층한 수만큼 병렬 연결함으로써 주어진 부피에서 용량을 최대화한 구조로서 아래의 식으로 용량이 구현된다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{(n-1)A}{d}$$

여기서 ϵ_0 , ϵ_r 은 공기 및 유전체의 비유전율을, n은 내부 유전체 적층수, d는 내부전극간 거리 혹은 유전체 두께, A는 유효 전극 면적을 나타낸다. 동일 치수에서 보다 높은 용량을 얻기 위해서는 (Capacitance volume efficiency) 유전체 두께를 얇게 하고, 유전체 적층수를 많이 해야 한다. 재료의 특성에서의 유전율을 높임으로써 부피당 용량을 높일 수 있으나, 재료 설계의 제한으로 박층화, 다층화에 의한 고용량화를 중점으로 기술이 발전하고 있다.

특히 고용량 적층세라믹 커패시터는 통신기기 (휴대폰, 스마트폰), 디스플레이 (LCD TV, 3D TV),

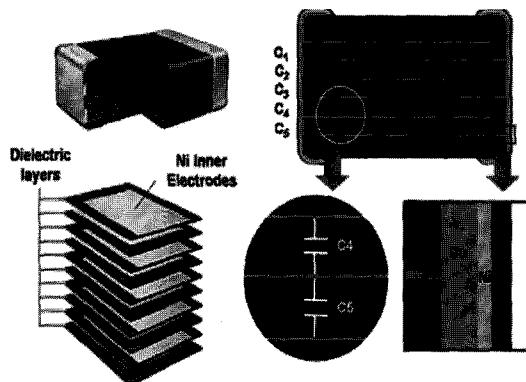


그림 2. 적층 세라믹 커패시터 원리 및 구조.

컴퓨터, 자동차, 게임기, 산업용 전자기기 등 모든 분야에 적용되고 있으며 휴대폰에는 120~150개, 스마트 폰에 250~300개, LCD TV 350~400개가 사용되며 스마트폰을 출발점으로 하여 MLCC가 적용되는 실물에 대한 사례, 내부 구조 및 나노 소재기술과의 관계를 그림 3에 나타내었다. 주요 요구기술로는 분말 입자 제어기술 (100 nm 이하) 확보가 우선이며, 초박형 Sheet 성형기술, 바인더 조성 기술, 전극 프린팅 기술, 분위기 소성기술 및 고도의 특성 분석 기술 개발이 있으며 성형기술은 테이프 캐스팅법이 사용되는데 현재 약 0.8 μm 수준에 있으나 더 박층의 성형을 위한 연구가 진행되고 있다. 이 과정은 테이프 캐스팅 공정뿐만 아니라 Carrier film의 이형제 코팅기술, 고강도 바인더 기술 및 초박층 Sheet의 자동 적층을 위한 장비기술 등이 요구된다. 분말 나노화에 따른 입성장 억제 및 금속/세라믹의 동시 소성 시 나타나는 이종 물질간의 조화를 통해 고신뢰성을 나타낼 수 있는 미세조직을 유지하는 고온 소성 기술과 유전체 층이 박층화 함에 따라 유전체 층의 내전압 특성은 고온 절연특성을 향상시키기 위한 고신뢰성 Mechanism의 연구가 활발히 진행되고 있다. 소재기술로는 BaTiO₃ 제조기술과 BaTiO₃에 여러 가지의 성분을 첨가하여 원하는 유전특성을 나타내는 조성기술이 소재 핵심기술이다. 조성기술은 온도안정성이 우수한 X7R 세라믹 커패시터의 주원료가 되는

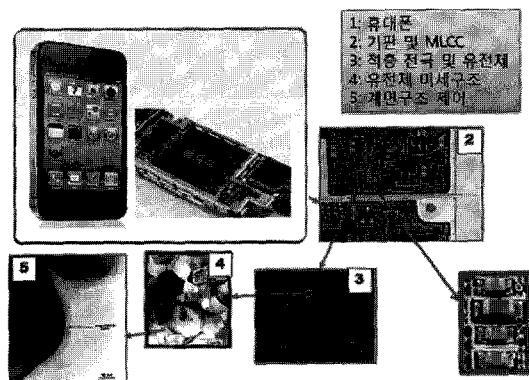


그림 3. 적층 세라믹 커패시터의 구성 및 완제품과의 연계성.

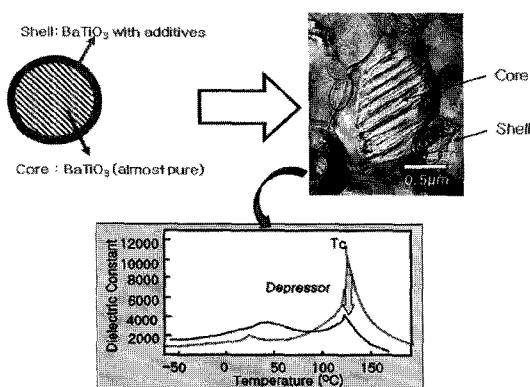


그림 4. Core-shell 구조 원리 및 유전특성에 미치는 영향.

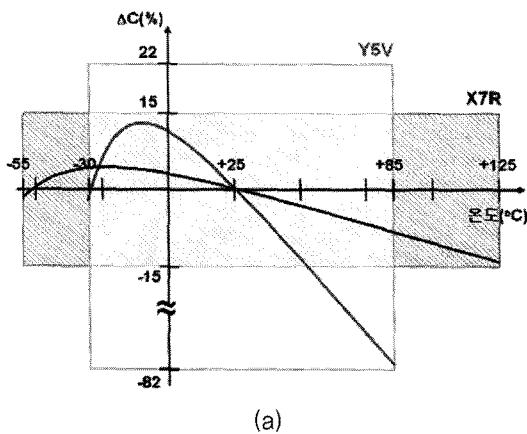


그림 5. 적층세라믹 커패시터 온도 특성.

BaTiO_3 의 유전체 조성물에 Y_2O_3 , SiO_2 , MgO , Mn_3O_4 등 첨가제를 첨가하여 온도특성 안정화를 이룬 것으로 아래 그림 4에 나타낸 바와 같이 균일한 Core-shell 구조의 형성할 수 있는 조성 및 공정을 개발하는 것이다. MLCC 제품의 구분은 크기에 따라 0402, 0603, 1005, 1608, 2012, 3216, 4532 및 5750으로 분류되며 유전율의 온도 변화 특성에 따라서 COG, X7R, Y5V로 국제적으로 표준화되어 있으며 대표적인 고유전율계 적층세라믹 커패시터의 규격은 온도특성에 따라 Y5V, X5R, X7R, X8R 구분된다. 각각의 명칭은 세자리 Code로 나타내는데 그림 5에 각 Code의 규격 및 온도 범위에 따른 용량 변화를 나타내었다.

MLCC의 세계시장 규모는 그림 6에 보듯이 2009년 7조 7천억, 2012년 8.5조로 예상되며 연평균 9.4%의 성장을 하고 있으며 PC, 통신, Display 관련 제품에 주로 사용되고 있다. 최근에는 자동차의 전장화 가속화에 따라 고압, 고신뢰성 제품의 수요가 증가되는 추세이며 세계 시장 점유율은 2008년 기준으로는 일본계 업체인 Murata, TDK, Taiyoyuden, Kyocera/AVA, Panasonic Electronic device(社)가 67%의 시장을 차지하고 있으며 한국 삼성전기 13.4%, 기타 19.6%이었으나 최근 삼성전기의 비약적인 성장에 따라 세계 시장의 20% 이상을 점유하고 있다.

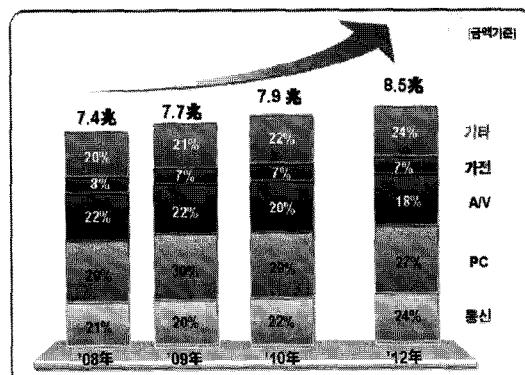


그림 6. 적층세라믹 커패시터의 세계시장.

3. 적층 커패시터용 유전체 재료

3.1 BaTiO₃ 기본 특성

페라이브스카이트 결정구조 (Perovskite structure)를 가지는 BaTiO₃는 온도에 따라 능면정계, 직방정계, 정방정계, 입방정계의 4종류의 결정구조를 가진다. 고온에서는 입방정계의 구조를 가지고 상온에서는 정방정계의 결정구조를 가지고, 입방정계와 정방정계 간의 상변화되는 변이온도를 큐리점 (Curie point, 강유전체와 상유전체의 상전이 온도)라 하는 데 일반적으로 120~130°C에 위치하고 있

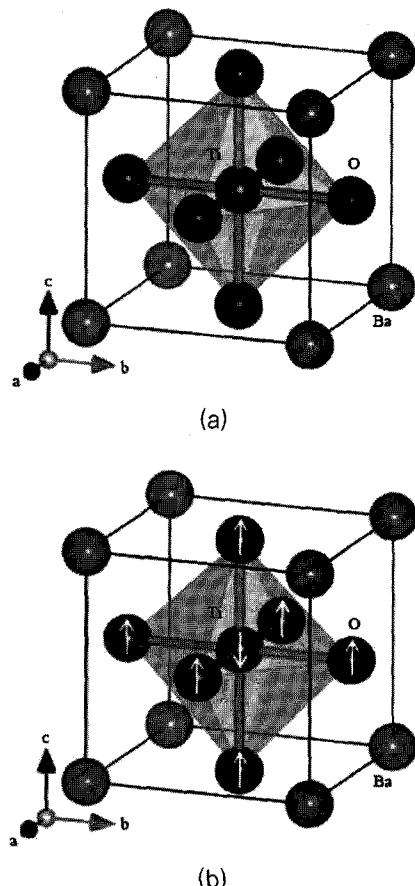


그림 7. (a) cubic, (b) tetragonal BaTiO₃ 결정구조.

다. 0~130°C의 온도 범위에서 BaTiO₃는 Ti⁴⁺와 O²⁻이온들이 원래의 위치로부터 서로 반대방향으로 이동하고 Ba²⁺이온은 상대적으로 거의 이동하지 않는 뒤틀린 구조를 가지고 이 직방정계에서 정방정계로의 상변이 동안에 Ba-O 결합길이의 작은 변화에 비해 Ti-O 결합길이의 큰 변화로 나타난다. 커패시터로 사용하기 위한 온도특성의 조절은 Shifter (큐리점을 이동시키는 첨가제)와 Depressor (유전율의 온도의존성을 작게 하는 첨가제)를 이용한다. Shifter로서는 대표적으로 BaZrO₃, SrTiO₃, BaSnO₃, CaSnO₃ 등이, Depressor로서는 MgO, MgTiO₃ 등을 적용한다. 그럼 7에 일반적으로 알려져 있는 BaTiO₃의 입방정계와 정방정계에 대한 결정구조를 나타내었다. 입방정계의 격자상수는 $a = 3.999$ 이고, 공간군은 Pm-3m이다 (ICSD No. 27971). 또한 정방정계의 격자상수는 $a = 3.9945$ 와 $c = 4.0335$ 이고, 공간군은 P4mm로 알려져 있으며, 정방정계의 BaTiO₃ 결정구조는 입방정계의 결정구조에서 c축의 격자 상수가 증가함에 따라 Ba 원자에 대해 Ti 원자와 O 원자가 c축 방향으로 변위가 발생하여 약간 뒤틀린 정팔면체 배위를 형성하고 있다.

3.2 조성 기술

조성 기술은 유리 프릿과 관련하여 유리 프릿에 V₂O₅, CoO, MoO₃와 SnO₂ 등의 여러 금속 산화물을 첨가하여 내환원성을 높여주는 것에 관련된 것과 이와 더불어 Er₂O₃, Dy₂O₃, Ho₂O₃ 등의 희토류 금속산화물을 첨가하여 신뢰성을 향상시키는 것을 목적으로 하는 개발이 중점적으로 이루어지고 있다. 소결 조제로 적용되는 유리 프릿 기술방향은 BaO-CaO-SiO₂계 유리프릿에 알칼리금속의 산화물 또는 불화물과 BPO₄, SnO₂ 등을 첨가하여 고온 영역에서의 온도 특성과 고온 신뢰성 향상을 위한 절연저항 특성을 개선하기 위해 제조한 유리프릿을 BaTiO₃를 주성분으로 하는 내환원성 유전체 조성물에 첨가제를 함께 첨가하여 X7R 온도특성을 만족시키고자 하는 목적과 관련된 특허들이 주를 이루고 있다. 신뢰성 향상을 위한 산화물 첨가제 조성 관련 기술로서는 Ni 내부전극을 적용하는 고용량 MLCC는 환원분위기에서 소결을 하기 때문에 주원

료인 BaTiO_3 의 산소결함에 의하여 MLCC의 열화 및 절연 저항 감소 현상이 발생한다. 이의 방지를 위해 Mn, Y, Ca, Zr, Ho, Mg 등의 산화물을 첨가제로 사용하고 있지만, 근본적인 BaTiO_3 의 산소결함은 완전히 제거되지 않는다. 이런 이유로 MLCC의 주 원료로 BaTiO_3 를 사용하는 대신에 $(\text{Ba}, \text{A})(\text{Ti}, \text{B})\text{O}_3$ 를 적용하는 방법이 시도되고 있으며, 이때, 금속 (A, B)은 Mn, Mg, Ca, V, Zr, Y, Ho, Dy, Er, Yb, Hf, Pb, Sr, Nb, Ta 등을 나타낸다. $(\text{Ba}, \text{A})(\text{Ti}, \text{B})\text{O}_3$ 를 적용한 특허와 문헌을 살펴보면, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{mTiO}_3$ 을 적용한 신뢰성이 높은 유전체 조성물이 있으며, $\text{Ba}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ 를 사용하여 MLCC의 유전수명을 향상시키는 방안을 제시하였다.

BaTiO_3 의 A-site와 B-site의 치환과 관련하여 이온 크기에 따라 3분류(표 1)로 나눌 수 있다. 이온 반경이 큰 경우는 Ba-site (A-site)로 치환되기 쉬운 반면 이온 반경이 작은 경우는 Ti-site(B-site)로 치환되기 쉽다. 중간 크기를 갖는 이온반경군은 Ba/Ti의 비에 따라 선택적으로 치환될 수 있다. 한편, 이온 반경이 감소함에 따라 희토류의 BaTiO_3 에의 용해도는 감소되며 선택된 희토류 원소에 따라 입자 표면에서 Core-Shell을 형성하기 쉬운 것이 있는 반면, 부분적으로 반응되거나, 반응에 참여하지 못하고 입자간의 삼중점에 분포하여 신뢰성 기여에 참여하지 못하는 경우도 있다. 대표적인 예로서는 Dy가 Shell 형성에 우수한 반응을 보여는 반면, Yb의 경우는 반대의 특성을 보여 누설전류가 낮은 경향을 보이기도 한다. Dy와 Ho의 경우는 두 Site에 모두 치환될 수 있으며, Shell 형성으로 인한 신뢰성 향상에 기여하는 원소로

표 1. 12-배위를 갖는 희토류 이온의 이온 반경.

큰 이온 반경을 갖는 경량 희토류 원소						
La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺			
0.123	0.115	0.114	0.112			
중간 크기를 갖는 희토류 원소						
Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺
0.106	0.106	0.104	0.100	0.099	0.098	0.096
작은 이온 반경을 갖는 중량 희토류 원소						
Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺				
0.094	0.093	0.092				

많이 알려져 있다. 이와 더불어 많이 사용되는 Mg의 경우는 Ti-site에 치환 가능한 원소로 입성장 억제에 주요 역할을 하며, Mg의 함유량이 적절하지 못할 경우에는 비정상 입성장을 일으키는 경우도 있다.

3.3 나노 BaTiO_3 원료 기술

앞서 언급한 바와 같이 고용량을 구현하기 위해서는 MLCC의 초박층화가 실현되어야 한다. 이에 대표적인 강유전재료인 정방정의 나노크기를 갖는 BaTiO_3 를 이용하여 유전재료의 두께가 1 μm 이하를 갖는 MLCC가 개발되었으며, 향후에는 0.5 μm 이하의 경우도 개발될 것으로 기대되고 있다. 이와 같은 초소형화 및 초박막화를 위하여 20~300 nm의 크기를 가지면서 유전상수는 높은 재료가 요구된다. 하지만, 일반적인 재료의 특성이 그러하듯 유전재료의 경우도 입자크기가 작아지면서 유전상수가 작아지는 경향을 나타낸다. 이것은 BaTiO_3 입자의 결정격자에 수산화기 (OH^-)와 탄산기 (CO_3^{2-})과 같은 불순물이 존재하기 때문인 것으로 알려져 있다. 페로프스카이트 구조를 갖는 BaTiO_3 는 상온 이상에서 상전이를 나타내며, 합성 시 수산화기 등의 불순물이 없도록 합성하는 것이 중요하다. 불순물을 없애기 위한 가장 쉬운 방법은 열처리를 하는 것이지만, 열처리 온도가 높게 되면, 입자의 크기가 성장하기 때문에 100 nm 이하이면서, 유전상수가 높은 BaTiO_3 를 제조하는 것은 매우 어려운 기술이다. 따라서 최근에는 고순도이면서 좁은 입도 분포, 높은 균일성을 갖는 미립의 BaTiO_3 를 합성하기 위해 졸겔법, 수열합성법, 공침법, BaTiO_3 알록사이드 가수분해법, Emulsion combustion, Micro Emulsion법 등의 다양한 방법이 개발되고 있으며 표 2에 최근 연구 결과를 나타내었다. 졸겔법과 수열합성법은 액상의 용매에서 고상의 전구체 (Precursor)를 이용하며, 공침법과 알록사이드법 등의 경우는 액상으로부터 합성물을 얻게 된다. 졸겔법에 의한 세라믹 분말 제조법은 생성된 분말의 우수한 기계적 물성과 높은 화학적 순도 때문에 점차 그 응용 영역이 확대되고 있는 추세이나, 고가의 원료를 사용하기 때문에 경제성이 떨어지는 단점이 있다. 전통적인 방법인 BaCO_3 와 TiO_2 의 고상법과 수열합성법이나 옥살레

이트를 이용한 방법은 산업화되어 교리스, 후지티탄, 일본화학, 사카이 등이 조성의 원천기술 및 분말 제조기술을 보유하고 있으며, 국내에서는 삼성정밀화학 등에서 생산하고 있다. 나노 분말은 액상법으로 분류되는 수열합성법과 공침법이 주된 합성법이나, 고에너지 밀링기를 이용한 저온 고상법도 개발되었다. 활성화된 BaCO_3 와 나노크기의 Anatase제 TiO_2 를 이용하여 작은 메디아(직경 0.05~0.8 mm)를 이용하여 기계화학적인 고에너지 밀링으로 결정성이 우수한 나노 BaTiO_3 의 합성이 가능하다. 또한, 수열합성법은 균질한 수용액이나 전구체 혼탁액을 승온, 승압하여 처리하는 방법으로서 수열합성법의 주요 장점은 하소 과정 없이 탈수된 결정성 분말을 직접 만들 수 있으며, 저렴한 출발 물질을 사용할 수 있다는 점이지만, 입자 형성 과정 중에 입자 내에 포획된 수산화기로 인해 최종 입자 내에 기공 결함이 발생된다는 단점을 가지고 있다.

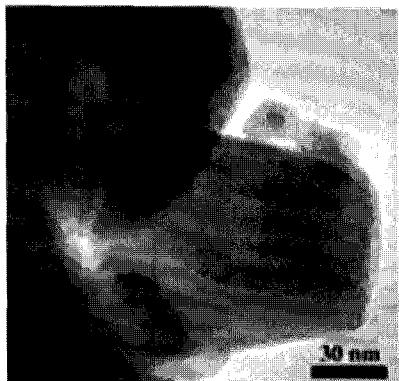
3.4 조성 균일화 기술 : 나노 콜 및 코팅 관련 기술 박층화가 급격하게 진행됨에 따라, 유전체층 중

표 2. BaTiO_3 최근 합성 연구 동향.

Researcher	열처리온도	입자 크기 (nm)	Tetragonality (c/a)	제조법
Uchino et al.		단결정	1.0095	단결정
		120	Cubic	수열합성
		200	1.006	공침
		300	1.009	고상
Sakabe et al.	1,000	290	1.008	가수분해
Maison et al.	950	230	1.0080	Catecholate
	1,000	240	1.0086	
	1,100	400	1.0098	
Kwon and Yoon	800	<170	Cubic	수열합성
	950	335	1.0105	
Tsurumi et al.		125	1.0067	고상
		130	1.0081	
		158	1.0084	
		194	1.0097	
Ryu and Yoon	900	54	Cubic	고상
	950	128	1.0097	
	1,000	212	1.0105	

의 부성분 첨가제 분산의 불균일성이나 편석 현상은, MLCC의 특성, 품질, 신뢰성 등에 중대한 결함을 초래하는 원인이 된다. 특히 X7R 조성을 갖는 MLCC 유전체는 소결 후, Core-Shell이라고 하는 특징적인 미세조직을 갖는다. Core 영역은 순수 BaTiO_3 영역으로 이루어진 강유전성을 갖는 정방정계 결정구조를 가지며, Shell 영역은 Grain boundary로부터 Grain 내부 방향으로 첨가제의 농도 구배가 존재하는 상자성을 갖는 Cubic 혹은 Pseudocubic 결정구조를 갖는 것으로 알려져 있다. 이러한 Core-shell 구조는 BaTiO_3 분말에 다양한 산화물 첨가제를 첨가한 후 소결함으로써 얻을 수 있는데 BaTiO_3 에 첨가제를 첨가하는 가장 일반적인 방법으로는 BaTiO_3 에 산화물 형태의 첨가제를 첨가한 후 균일한 분산을 위해 기계적인 방식으로 혼합하는 것이다. 이 경우 첨가제의 분산은 제한적일 수밖에 없는데 그 이유는 산화물 형태의 첨가제가 미량이며, 기계적인 혼합을 통해서는 균일화를 이루는데 한계가 있기 때문이다. 이로 인한 MLCC의 특성, 품질, 신뢰성을 유지하기 위해서는, 유전체층에 부성분 첨가제의 균일한 분산이 필수불가결해지고 있다. 이를 위해서, 원료 분체 단계에서 목적에 맞는 원료 분체 조직을 형성시키는 것이 필요하다. 종래부터, 부성분 첨가제의 불균일 분산이나 편석 현상을 억제하는 방법으로서 나노 크기의 미세한 부성분 첨가제를 사용하는 방법이나, 여러 종류의 부성분 첨가제를 미리 가열에 의해 화합물화한 후 미세하게 분쇄하여 첨가하는 방법이 제안되고 있지만 첨가제의 입경을 작게 하면 응집이 생기기 쉬워 근본적인 해결 방법이 되지 못했다. 미세 입자의 균일화를 위해서는, 개개의 세라믹 주성분 입자에 균일하게 부성분 원소를 분포시키는 것이 중요하다. 이를 위하여 세라믹 주성분 입자에 부성분 첨가제를 균일하게 코팅시킨 세라믹 원료 분체의 제조, 및 피복된 세라믹 원료 분체를 소결하는 것에 의한 고신뢰성을 가지는 MLCC의 제조가 가능해지고 있다. 이를 위한 방법으로 첨가제의 졸겔화, Precipitation, Hetero-coagulation coating 등이 있다. 콜을 이용하는 경우, 첨가하고자 하는 금속 원소를 포함할 수 있도록, 알록사이드화, 칵체화 또는 염화하여, 금속알록사이드, 금속착체 또는 금속

염의 상태의 화합물로 하는 경우와, 나노입자의 졸용액을 이용하는 경우가 있다. 알콕사이드란, 알코올의 수산기 (OH^-)의 수소를 금속 원소로 치환한 화합물을 말하는 것으로, 메톡사이드 (CH_3OM), 에톡사이드 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OM}$)라고도 하는데, 프로폭사이드, 부톡사이드, 펜틸옥사이드, 에톡시에톡사이드, 메톡시에톡사이드 등을 들 수 있다. 금속 알콕사이드로는 $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{V}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 등이 있어 이들을 산화물로 전환되는 화학양론적인 조성을 고려하여 첨가하게 된다. 또한, 알콕사이드화가 용이하지 않은 Cr , Y , Mn , W , Zr 등은, 아세트산염, 수산염 등의 착체로서



(a)



(b)

그림 8. 졸겔법으로 코팅된 BaTiO_3 분말 TEM 사진.

사용할 수도 있다. 용매로서는, 알코올, 벤젠이나 그 유도체 또는 클로로포름 등의 단체(單體) 외에, 벤젠 또는 벤젠 유도체와 알코올의 혼합 용매 등도 사용할 수 있다. 예로서, BaTiO_3 의 금속전구체용액과 유기용제를 포함하는 폴리머리 졸과, 유기용제에 용해되는 유기첨가제를 이용한 졸-겔법에 의해 저온소성이 가능하고 유전율과 소성밀도가 높은 초박막 유전체 세라믹을 얻을 수 있다. 이때 사용되는 부성분으로서 Si 유기첨가제는 Tetramethylorthosilicate, Tetraethylorthosilicate 등을 사용하고, Mg 유기첨가제는 Mg-ethoxide, Mg nitrate hexahydrate 등이 사용되고, Mn 유기첨가제는, Mn acetate dehydrate, MgII-acetate hydrate 등이며, Y 유기첨가제는 Yttrium acetate hydrate, yttrium butoxide 등과 Ca 유기첨가제는 Ca acetate hydrate, Ca acetate monohydrate 등이 사용된다. 이 경우는 기존의 테이프 캐스팅 방법이 아닌, 스판코팅이나 기타 다른 박막형성 공정을 이용하여 초박막화($<0.5 \mu\text{m}$)를 이루는데 유효할 것으로 보인다. 그림 8에 상기의 방법들로 제조된 대표적인 코팅 BaTiO_3 의 분말의 TEM 사진을 나타내었다.

4. 향후 전망

적층 세라믹 커패시터의 유전체층 두께 추이를 보면 1990년에 $10 \mu\text{m}$ 정도였지만 최근에는 $1 \mu\text{m}$ 정도가 실현되었다. 유전체 주원료인 BaTiO_3 의 입도를 더욱 줄이고자 하는 연구가 진행이 되어 100나노미터 수준의 BaTiO_3 를 이용한 제품의 개발이 진행 중에 있다. 업계에 알려진 바에 의하면, Murata는 100 nm급의 BaTiO_3 의 입도를 확보하고 있으며, 국내에서도 MLCC 업체인 삼성전기, 삼화콘덴서에서도 제품개발 목표는 현재 BaTiO_3 의 입도를 80 nm급으로 낮추는 것이다. 따라서 BaTiO_3 의 나노사이즈의 형성 기술이 핵심적인 사항이라 할 수 있으며 이를 위한 연구를 하고 있다. MLCC 제조에 있어 유전체 및 조성기술은 BaTiO_3 의 제조기술과 BaTiO_3 에 여러 가지의 성분을 첨가하여 원하는 유전특성을 나타내는 균일한 유전체를 만드는 조성기술이 핵심기술이다.

MLCC 산업의 발전을 위해서는 Set업계의 변화 속도에 상응하는 공정 개발을 통하여, 미래 산업의 주요 핵심 부품으로의 지속을 위한 노력이 필요할 것이다. 이를 위한 근간이 되는 재료기술, 공정기술, 장치기술의 발전과 인프라 구축을 위한 국내 산학연의 꾸준한 노력이 요구된다.

참고 문헌

- [1] Hiroshi Kishi et al., "Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives", Japanese Journal of Applied Physics Vol. 42 , pp. 1-15, January 2003
- [2] Tian Wang, Xiaohui Wang, Guofeng Yao, Yichi Zhang, Xunxun Liao, Gang Yang, Tae-Ho Song and Longtu Li, " Effects of processing on microstructure and dielectric properties of ultrafine-grained barium titanate based ceramics for BME-MLCC applications", Key Engineering Materials, v 368-372, pt.1, 43-6, 2008
- [3] Hiroshi KISHI, Youichi MIZUNO and Hirokazu CHAZONO, "Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 (2003) pp. 115 Part 1, No. 1, January 2003
- [4] Song K et al, "Structure Determination of BaTiO₃ using PED", Korea J. Microscopy, vlo.39,no.4, 2009
- [5] Aoyagi S, Kuroiwa Y, Sawada A, Kawaji H, Atake T: "Size effecton crystal structure and chemical bonding nature in BaTiO₃ nanopowder", J Therm Anal Calorim 81 : 627-630, 2005
- [6] Yukio SAKABE, Yukio HAMAJI, Harunobu SANO and Nobuyuki WADA, "Effects of Rare-Earth Oxides on the Reliability of X7R Dielectrics", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002) pp. 56685673 Part 1, No. 9, September 2002
- [7] Christian Pithan, Detlev Hennings, and Rainer Waserw, " Progress in the Synthesis of Nanocrystalline BaTiO₃ Powders for MLCC", Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2 [1] 114 (2005)
- [8] Sung-Soo Ryu and Dang-Hyok Yoon, "Solid-state synthesis of nano-sized BaTiO₃ powder with high tetragonality", J Mater Sci (2007) 42:70937099
- [9] Zhibin Tian et al., "Preparation of Nano BaTiO₃-

Based Ceramics for Multilayer Ceramic Capacitor Application by Chemical Coating Method", J. Am. Ceram. Soc., 92 [4] 830833 (2009),

- [10] Masatomo Yashima et al., "Size effect on the crystal structure of barium titanate nanoparticles", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 98, 014313 2005

- [11] Yukio Sakabe, Yasuhisa Yamashita, Hiroshi Yamamoto, "Dielectric properties of nanocrystalline BaTiO₃ synthesized by micro-emulsion method", Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 27392742

답|당|위|원|



성명 : 윤종락

◆ 학력

- 1991년 명지대학교 공과대학 전기공학과 공학사
- 1993년 명지대학교 대학원 전기공학과 공학석사
- 1999년 명지대학교 대학원 전기공학과 공학박사

◆ 경력

- 1994년 - 1996년 한국생산전기 선임연구원
- 1996년 - 현재 삼화콘덴서공업 연구소 연구소장



성명 : 김민기

◆ 학력

- 1994년 인하대학교 공과대학 무기재료 공학과 공학사
- 1996년 서울대학교 공과대학 무기재료공학과 공학석사
- 2007년 서울대학교 대학원 재료공학과 공학박사

◆ 경력

- 1998년 - 2003년 삼화콘덴서공업 연구소 선임연구원
- 2008년 - 현재 삼화콘덴서공업 부품사업부 개발팀장