



# MLCC용 나노시트박막 동향



임해나 연구원, 류소연 연구원, 최지원 책임연구원 (KIST 전자재료연구센터)

## 1. 서론

최근 전자기기의 고기능화, 고효율화, 소형화 및 경량화 추세가 급격하게 진행됨에 따라 전자부품의 소형화 및 고성능화가 빠른 속도로 진행되고 있으며 고신뢰성을 요구하는 전자부품의 채용도 크게 증가하고 있다. 따라서 수동소자의 60%를 차지하고 있는 필수 부품인 적층 세라믹 커패시터 (Multilayer Ceramic Capacitor, 이하 MLCC)의 수요 또한 증가하고 있다 [1]. 그림 1은 소형화 및 경량화 시장 동향에 대응하기 위한 수동부품의 기술 개발이 가속화 되고 있으며 다양한 전자기기에 들어가는 범용 수동 제품인 MLCC의 소형화가 요구되는 것을 보여준다.

MLCC의 고효율 구동을 위해서는 유전체층과 내부전극 층 (그림 2)의 박층화를 통하여 고용량 및 소형화된 MLCC 제품 개발이 필수적이다. 이를 통해 시장을 선점하기 위한 많은 연구가 진행되고 있는데 MLCC의 고용량화를 위해서는 유전체 층의 두께를 0.5  $\mu\text{m}$  이하로 감소시켜야 한다고 알려져 있다. 그러나 기존의 상용화 유전체 물질인 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>의 경우 유전체 막 두께를 200 nm 이하로 줄이게 되면 유전율의 급격한 감소 (그림 3)와 함께 안정성이 저하된다 [3]. 따라서 200 nm 이하의 박막화에 적합함 고유전율 유전체 박막 재료 개발

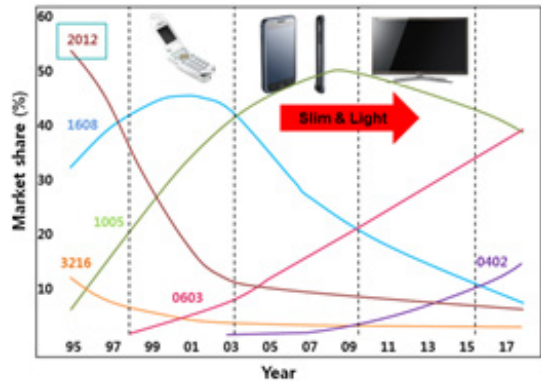


그림 1. 다양한 사이즈의 MLCC 요구량 [2].

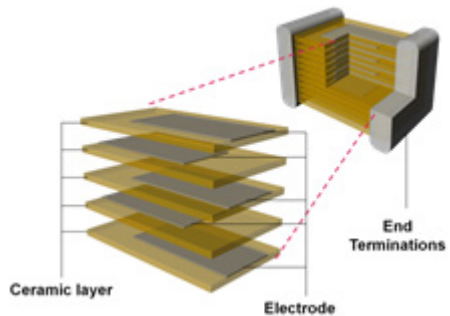


그림 2. MLCC의 구조.

및 제조 기술 개발이 시급하게 요구된다.

이러한 문제를 극복하기 위한 방법으로 나노시트를 기반으로 하는 고유전체 박막 제조 및 이를 이용하여 MLCC를 제조하는 차세대 연구

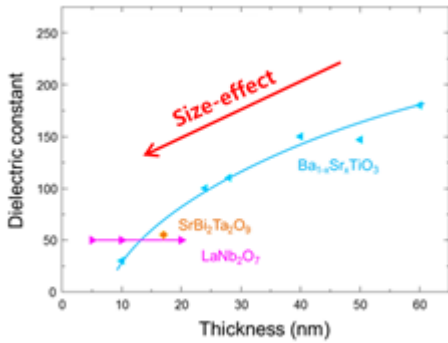


그림 3. 막 두께에 따른 유전체 막의 유전율 [4].

방법이 제시되고 있다. 박리화된 2차원의 나노 시트를 이용할 경우 이들은 수 나노의 매우 작은 층 두께를 가짐에도 불구하고 각 나노시트가 단결정이기 때문에 효과적으로 적층하여 고용량 및 고안정성을 보이는 MLCC 박막 구현이 가능하다. 따라서 차세대 제품 개발에 핵심이 될 나노시트 유전체 박막의 최근 개발 및 연구 동향을 살펴보고자 한다.

## 2. MLCC의 기본 원리 및 제작 공정

MLCC가 전기를 저장하는 기본 원리는 유전체의 분극현상을 통해서 이다. 외부 전기장이 없는 상태에서는 유전체 내부의 electrical dipole이 무질서하게 분포되어 절연체의 특징을 보이거나 양단의 전극에 전압을 가하여 유전체 필름에 전기장이 발생하게 되면 그림 4에 나타난 바와 같이 Dipole들이 자기장의 방향으로 정렬이 되어 양 전극에 양전하와 음전하가 각각 밀집하게 되어 전기를 저장할 수 있게 되는 것이다.

MLCC는 이렇게 축전된 전기를 일시적으로 충전하는 기능을 가진 수동소자의 핵심 부품으로 교류전류를 통과시키며 직류전류는 차단하여 전류를 항상 일정하게 방전하는 특성을 지닌다. 차세대 소형화 및 고용량의 전

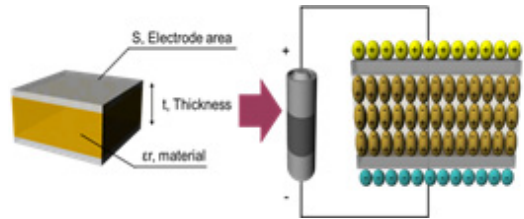


그림 4. Dipole의 정렬 모식도.

자기기에 사용되기 위한 수동소자는 더욱 높은 정전용량을 갖고 있는 MLCC가 요구된다. MLCC의 용량은 식 1에 나타난 대로 유전체 박막 재료의 유전율, 유효전극면적, 유전체 두께 및 적층 수에 의하여 결정된다. 즉, 고용량 구현을 위해 MLCC의 정전용량을 높이기 위해서는 소자 전극의 표면적이 최대화되어야 하고 유전체 박막과 전극의 두께는 최소화되어야 한다 (그림 5). 그러나 소자의 초소형화 요구에 따라 면적을 증가시키는 것은 불가능하므로 유전체 박막을 적층시켜 높은 정전용량을 얻어야 한다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r (n-1) A / d \quad (1)$$

- $\epsilon_0$  : 진공 중의 유전상수
- $\epsilon_r$  : 유전체의 유전상수
- $n$  : 콘덴서의 적층수
- $A$  : 내부전극의 면적
- $d$  : 유전체의 두께
- \*커패시턴스를 나타낸 식

기존의 MLCC 제작 공정은 그림 6과 같은 단위 공정들을 포함하는 후막 기술로 이루어져 있다. 간단하게 요약하면 세라믹 분말을 슬러리화하여 테이프캐스팅 방법으로 후막을 형성하고 그 위에 전기회로를 인쇄한 후 제품의 종류에 따라 몇 개의 후막시트를 적층하여 압착을 통해 하나의 적층체로 일체화시킨다. 일체화된 세라믹 적층체를 적당한 크기로 절단한 후 열처리를 통하여 결정화한 뒤 모양에 맞게 연마하고 전극의 양 끝단에 전극을 설치한다. 그러나 이러한 후막방법을 통하여 수 나노 두께의 박막을 제조하기에

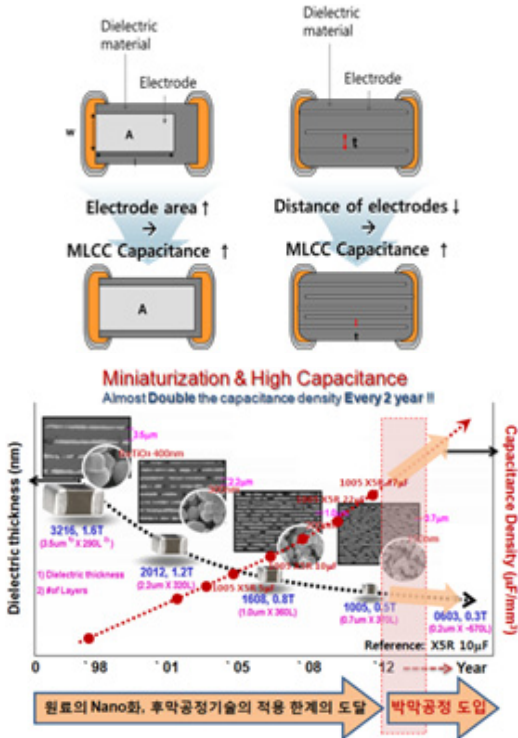


그림 5. 고용량화를 위한 연구 방향.

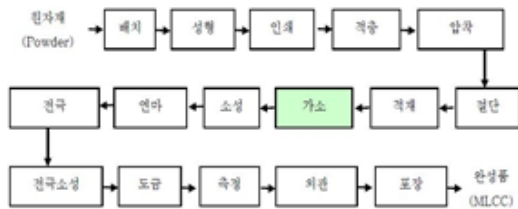


그림 6. 일반적인 MLCC의 제조공정.

는 나노 입자 합성 원가 문제, 수 나노 두께의 균일한 박막을 얻기 힘들다는 문제로 현재 새로운 연구 방법이 검토되고 있다.

이러한 한계를 뛰어 넘을 수 있는 방법으로 일본의 NIMS에서는 유전체 박막의 나노화를 위하여 나노시트를 제작하여 박막을 구현하는 새로운 접근법으로 고유전율의 특성을 지닌 박막 나노시트를 제시하였다. 그림 7에 나타나 있는  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  등의 다양한 조성들은 기존의 물질  $\text{BaTiO}_3$ 의 결정

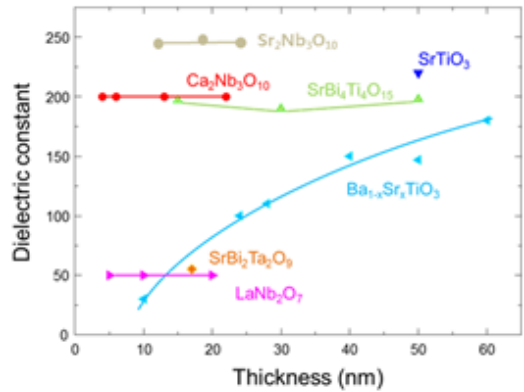


그림 7. 다양한 두께에서의 유전특성 [5].

구조 단위셀과 유사한 층상 페로브스카이트 구조를 하고 있으며 10 nm의 두께에서 200 이상의 유전율을 나타낸다. 이는 기존의 상용화 박막과 비교했을 때 박막의 두께를 20 배 감소시키며 동시에 고용량화를 실현시키는 결과를 보여주었다.

새롭게 제시된 나노시트 제작 방법은 그림 8과 같은 양이온 치환 공정으로 이루어진다. 이러한 양이온 치환 공정은 흑연의 박리화 기술과 유사하다. 층상형 구조체는 a, b축보다 c축이 상대적으로 매우 약한 결합으로 이루어져 있다. 흑연의 경우에는 각 격자층이 반데르발스 힘에 의하여 결합되어 있는데 흑연을 산화시켜서 층간 결합을 약화시킨 다음 초음파반응을 통하여 쉽게 박리화된 그래핀을 얻을 수 있다. 이와 비슷하게 층상형 금속 산화물은 2차원 층의 금속이온 결합으로 인한 부족한 전하를 보상하기 위해 층 사이에 양이온이 존재한다. 삼투압 현상을 이용한 양성자선, 유기양 이온의 순차적 이온교환과 층간삽입반응을 통하여 층상형 금속 산화물을 나노시트로 박리화시킬 수 있다. 박리화된 나노시트는 단결정의 나노시트로 용매 상에 안정하게 분산되어 콜로이드 형태로 존재하며 이 콜로이드 용액은 농도를 자유롭게 조절할 수 있다는 장점을 지닌다. 이렇게 얻은 콜로이드는 그림 9에 나타나 있는 Self-

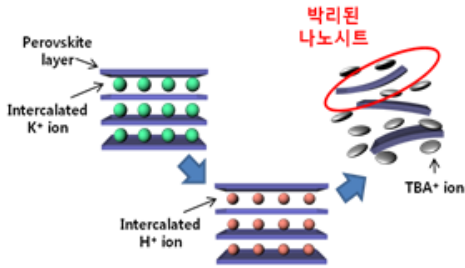


그림 8. 양이온 치환을 통한 유전체 나노시트 합성 공정.

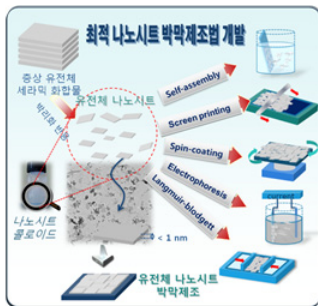


그림 9. 다양한 방법의 박막 제조 공정.

assembly법, Screen printing법, Spin-coating법, Electrodeposition법, Langmuir-blodgett법 (LB법) 등 다양한 박막 제조 방법으로 박막화될 수 있다. 연구 초기 단계에서는 Self-assembly법을 통한 Layer-by-Layer (이하 LBL)방법이 주로 이용되었으나 최근에는 박막의 균일한 두께와 치밀한 적층 구조를 찾는 유전체 나노시트 박막의 제조를 위하여 나노시트를 단분자층으로 전이시킬 수 있는 LB법을 통한 박막화 공정이 연구되고 있다.

### 3. MLCC 나노시트 재료의 개발 현황

지금까지 설명한 양이온 치환공정과 나노시트 콜로이드를 이용한 박막의 증착 공정을 이용하여 다양한 재료의 유전체 나노 박막이

연구 되고 있다. 초기 유전체 나노시트 박막을 제안한 Sasaki 그룹에서는 연구 초기에 Titania 나노시트를 LBL방법으로 증착하여 커패시터를 만드는데 성공하였다 [6].

Titania 나노시트는 고상합성법을 통하여 합성되고 HCl 등의 산 용액을 이용하여 Protonation 반응이 진행되어 각 시트 사이의  $K^+$  이온이  $H^+$  이온으로 교환되고 다음 과정으로 Tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH) 용액에서  $TBA^+$  이온이 각 나노시트 사이를 침입하여 안정화시켜 박막화되어 얻어졌다. 형성된 나노시트는 그림 10에 나타나 있는 방법인 LBL방법을 통하여 박막화되었다. LBL 공정을 간단히 설명하면 원하는 기판의 표면을 UV 및 오존 처리로 깨끗하게 전 처리하여 Poly(diallyldimethylammonium)(이하 PDDA) 혹은  $NH^+$  이온이 존재하는 용액에 넣어 표면이 양전하를 띄게 해준다. 그 뒤에는 음전하를 띄고 있는 나노시트 용액에 기판을 담구면 양전하를 띄고 있는 박막의 표면과 나노시트 사이의 인력을 통하여 박막이 증착되게 된다. 이러한 방법을 수 회 통하여 적층된 나노시트 박막을 얻을 수 있다. 박막이 얻어지면 24시간의 UV처리를 가하여 박막에 남아있는  $TBA^+$  이온을 제거한다. 이러한 방법으로 얻어진 나노시트 박막의 TEM 사진과 유전특성이 그림 11에 나타나 있다. 박막은 기판위에 깨끗하게 전이되어 있으며 각 나노시트는 결정성이 우수하기 때문에 우수한 유전 특성을 기대할 수 있다. 하지만 1 nm 이하의 단위셀 박막에서는 나노시트 사이의 공간을 통한 전류의 흐름으로 누설전류가 발생되기 때문에 박막의 최소두께를 정립하는 것이 필요하다. 박막을 3층 이상 증착하면 나노시트 사이의 틈을 여러 층의 박막이 메워주게 되고 5 nm 이상의 두께를 갖는 박막을 제조하여 120 이상의 우수한 유전 특성을 가지는 박막을 확인하였다.

Titania 나노시트 박막에 이어 연구된 재

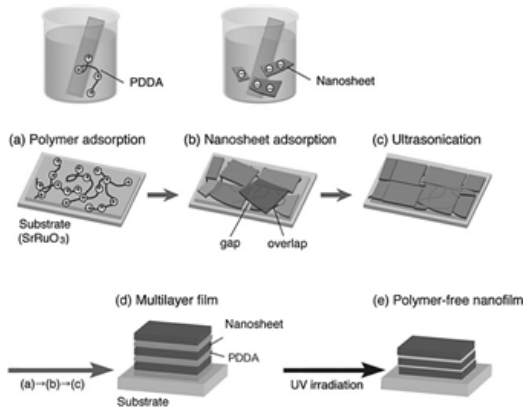


그림 10. LBL 방법을 통한 박막 제조 공정.

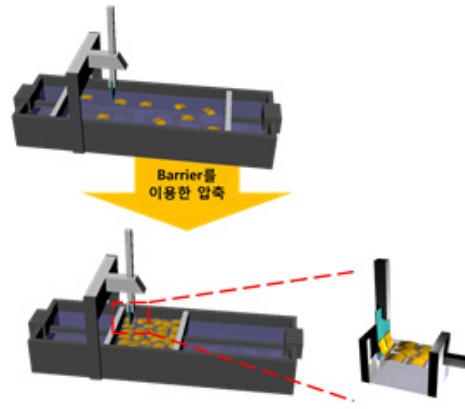


그림 12. Langmuir-Blodgett법의 모식도.

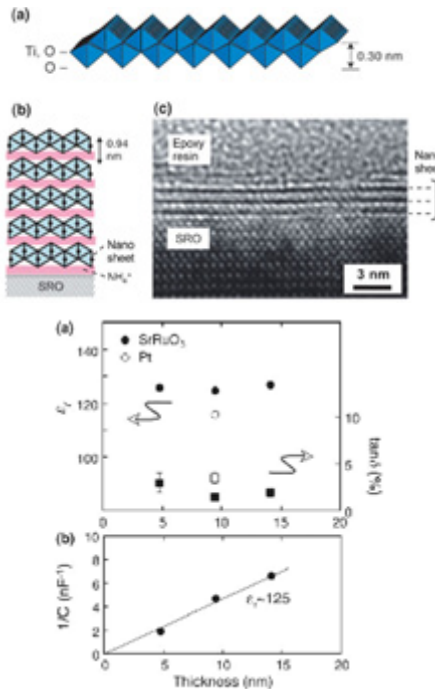


그림 11. 고유전율  $Ti_{0.87}O_2$  나노시트박막 및 유전 특성.

료는 Dion-Jacobson(DJ) phase의 Niobate 계 물질이다. 이러한 DJ phase는  $A'[Am-1BmO_{3m+1}]$ 의 화학식을 만족하는 형태로 구성되어 있으며 페로브스카이트와 유사 층상 구조를 가지고 있다. 이 구조의 A' 위치에는

1가 양이온이 삽입되어 있어 화학적인 방법으로 쉽게 양이온 치환이 가능하여 박리화 공정을 진행할 수 있다. Fang 그룹에서 m이 3 또는 4일 때 DJ phases가 안정한 고유전율 특성 ( $\epsilon_r=150$ )을 가질 수 있다고 제시하였다 [5]. 이러한 연구가 이어져 최근 Osada 그룹에서  $LaNb_2O_7$ ,  $Ca_2Nb_3O_{10}$ , and  $Sr_2Nb_3O_{10}$  등의 나노시트를 개발하였다. 양이온 치환 공정을 통하여 개발된 나노시트는 기존의 증착 방법과 달리 Langmuir-Blodgett (이하 LB)법을 통하여 박막화되었다. 나노시트의 한 층 단위로 제어가 가능한 LB 방식으로 유전체 박막을 제조하면 기존의 LBL 방법보다 두께 균일도가 우수한 박막을 얻을 수 있다. LB법은 양친매성 분자나 수면 상에 분산되는 분자를 고순도 증류수에 분산한 후, 물리적인 방법으로 압축하여 충분한 표면압을 지니는 단분자 막을 형성하고 형성된 단분자 막을 고체 기판 위에 한 층씩 전이시켜 단층 혹은 다층의 박막을 제조하는 방법 (그림 12)으로 다른 박막 제작 기술과 비교하여 분자의 배향 및 배열 제어가 용이한 장점을 가진다. LB법을 통하여 제작된  $LaNb_2O_7$  및  $Ca_2Nb_3O_{10}$ 의 균일하고 빈틈이 거의 없는 단층 박막의 AFM 이미지가[6] 그림 13에 나타나 있다. 이렇게 얻어진 박막은 물질의 특성에 따라 다양한 값을 갖지만 최대 250의 유

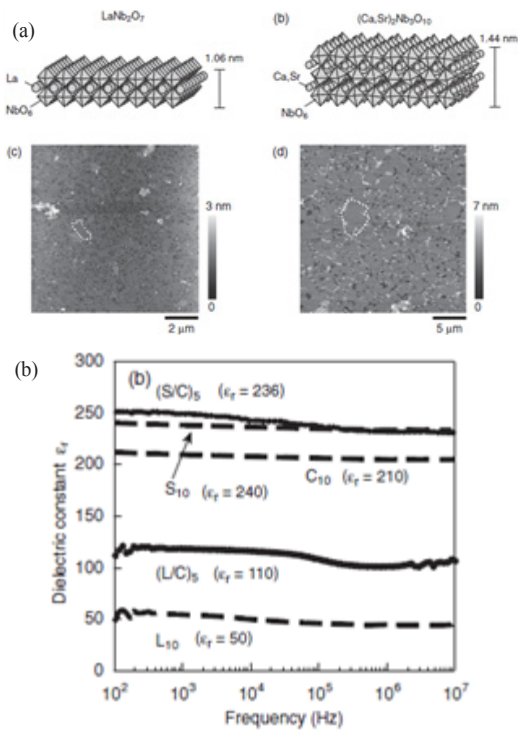


그림 13.  $\text{LaNb}_2\text{O}_7$  및  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  박막의 AFM 사진과 유전특성 (L= $\text{LaNb}_2\text{O}_7$ , C= $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , S= $\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ).

전율을 나타내며 넓은 주파수 영역에서 일정한 값을 갖기 때문에 저주파유전체 및 고주파유전체에도 적용이 가능할 것으로 생각된다. 이러한 결과는 페로브스카이트 나노시트가 차세대 전자부품 소자인 고용량 커패시터로의 무한한 적용 가능성을 보여준다.

#### 4. MLCC 연구 기술 개발 현황 및 시장전망

국내에서는 삼성전기, 삼화콘덴서, 전자부품연구원 등에서 초소형화, 고용량화 구현을 위한 연구가 진행 중이다. 삼성전기의 1  $\mu\text{F}$ 의 0603 제품과 10  $\mu\text{F}$ 의 1005 제품이 시장의 주도권을 잡고 있으며 최근에는 삼성정밀화학이 고순도의 균일한 입도 분포와 높은

표 1. 나노시트 제조 및 응용에 관한 국외 기술 동향.

국가명	기술명	개발 단계	개발 내용	개발 주체
일본	$\text{TiO}_2$ , $\text{NbO}_x$ , $\text{TaO}_x$ , LDH, $\text{Co(OH)}_2$ , $\text{EuNbO}_x$ 등	개발 중	강유전체, 압전체, 초전도체, 전도체, 광촉매 등의 응용에 관한 나노시트 재료 개발	일본 NIMS
	$\text{BiO}_x$ , $\text{WO}_x$ , $\text{MnO}_x$ /Graphene		강유전체, 연료전지, 슈퍼커패시터 전극재료	동경대
	$\text{RuO}_x$ , $\text{TiO}_x$ 등		전도체, 나노시트 특성분석	신주대
	$\text{MnO}_x$ 등		나노시트 합성, 초전도체	교토대
미국	layered rutile & perovskite tungstates	개발 중	나노시트 합성 및 특성분석	미국 펜실베이니아대
	$\text{NbO}_x$		광촉매	UC Davis
	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , $\text{Bi}_2\text{Se}_3$		열전 디바이스	로스앨라모스 국립연구소
브라질	$\text{NbO}_x$ 계 나노시트 제조 및 복합체 제조		$\text{NbO}_x$ 계 나노시트 제조 및 복합체 제조 기술 개발	브라질 Universidade de Sa.o Paulo

결정화도를 갖는 미립의  $\text{BaTiO}_3$ 를 합성하기 위한 연구를 진행 중이다. 또한 수백 층 이상의 고적 층 유전체를 쌓을 수 있는 초정밀 적층기술을 자체 개발하였고 고상합성법과 Oxalate를 이용한 파우더 제조에 대한 기술을 확보하였다.

MLCC 최대생산업체인 무라타는 MLCC 재료를 자체개발하여 저전압에서 고전압 영역까지 폭넓은 MLCC Line으로 각종 어플리케이션에 대응하고 있다. 초소형 제품으로 0402 모델까지 개발 및 양산하였다.

일본 물질 재료연구 기구 (NIMS)에서는 전략적 창조 연구 추진 사업 (CREST)으로 2002년부터 나노 구조 재료 시스템에 관한 연구로서 다양한 나노시트를 이미 개발하였으며, 강유전체, 강자성체, 형광체, 광촉매 등 다양한 특성을 갖는 나노시트 재료개발을 통해 기초연구에서 응용연구로 발돋움하고 있다. 또한, 일본의 쿠마모토 대학, 미국의 펜실베이니아 대학, 브라질의 Univ. de Sa.o Paulo 등에서도 다양한 나노시트 재료



표 2. MLCC 적용 시장 규모 및 전망 [8].

구분		2011	2013	2015	2017	2019	CAGR
국내 (억원)	MLCC 소재	8,445.9	9,221.4	10,070.0	10,996.7	12,008.7	4.50%
	(소계)	8,445.9	9,221.4	10,070.0	10,996.7	12,008.7	4.50%
국내·외 (억달러)	MLCC 소재	78.1	85.2	93.1	101.6	111.0	4.50%
	(소계)	78.1	85.2	93.1	101.6	111.0	4.50%

를 연구하고 있다 (표 1).

MLCC 시장규모는 2012년 약 6,207억 엔을 나타내며 그 중에서도 특히, 스마트 폰용 MLCC 시장규모는 전 세계의 MLCC 시장 중 6% 이상을 차지하고 있다. 또한, 시장조사전문기관의 최종제품 (MLCC)으로 부터 나노시트의 비중을 감안하여 산출한 나노시트의 시장규모 및 전망 (표 2)에서 보여주듯 2019년에 12,008억 규모에 달할 것으로 전망된다.

이용한 전극과의 적층 구조는 MLCC 개발에 필수적인 소형화, 박층화 기술의 발전방향을 결정하게 될 것으로 보인다. 다양한 유전 특성을 가지는 소재 개발, 공정의 단순화 및 신뢰성 확보, 제작된 박막의 안정성 확보 등의 종합적인 연구를 통하여 MLCC 시장이 지속적으로 확대 발전되어야 할 것이다.

## 5. 결론

지금까지 일반적인 MLCC 제조공정의 한계점을 뛰어넘을 새로운 유전체 재료와 제조공정에 관한 기술개발현황을 살펴보았다. 아직까지 국내에서는 MLCC 원천기술의 보유 미흡과 소재의 신뢰성 미확보로 수입 의존도가 높다는 점이 약점이므로 국내 MLCC 산업의 장기적 경쟁력 확보를 위하여 새로운 접근법의 나노시트 박막공정의 원천 기술 확보를 위한 R&D투자 및 연구소, 학교 등의 공동개발을 이용하여 IT 분야를 중심으로 급증하고 있는 전자부품수요에 대응하기 위한 경쟁력 확보가 필요하다.

이전에 제시된 단결정 나노 박막 콜로이드 제작 방법의 신뢰성 확보 및 제작한 박막을

## 참고 문헌

- [1] 위성권, 세라미스트, 14 (2011) pp.412.
- [2] Japan Electronics and Information Technology Industries
- [3] M. Osada, and T. Sasaki, J. Mater. Chem., 19 (2009) pp.2503
- [4] M. Osada, K. Akatsuka, Y. Ebina, H. Funakubo, K. Ono, K. Takada, and T. Sasaki, ACS Nano, 4 (2010) pp.5225
- [5] M. Osada, and T. Sasaki, Advanced Materials, 24 (2012) pp.210
- [6] M. Osada, Y. Ebina, H. Funakubo, S. Yokoyama, T. Kiguchi, K. Takada and T. Sasaki, Advanced Materials, 18 (2006) pp.1023
- [7] B.-W. Li, M. Osada, K. Akatsuka, Y. Ebina, T.C. Ozawa, and T. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) pp.09NA10
- [8] IT 부품 Monitoring report 09-19 정보통신 연구진흥원

저자약력



성 명 : 임해나  
 ◆ 학 력  
 • 2012년  
 경희대학교 공과대학  
 화학공학과 공학사  
 • 현재  
 서울대학교 대학원  
 화학생물공학부 석사과정

◆ 경 력  
 • 2010년 - 현재

KIST 전자재료연구센터  
 학생연구원



성 명 : 류소연  
 ◆ 학 력  
 • 1991년  
 수원대학교 공과대학  
 전자재료공학과 공학사  
 • 1994년  
 고려대학교 대학원  
 세라믹공학과 공학석사

◆ 경 력  
 • 1990년 - 1994년  
 • 2011년 - 현재

KIST 전자재료연구센터 연구원  
 KIST 전자재료연구센터  
 위촉연구원



성 명 : 최지원  
 ◆ 학 력  
 • 1989년  
 연세대학교 공과대학  
 요업공학과 공학사  
 • 1994년  
 연세대학교 대학원  
 세라믹공학과 공학석사  
 • 2002년  
 연세대학교 대학원  
 세라믹공학과 공학박사

◆ 경 력  
 • 2004년 - 2005년  
 • 1994년 - 현재

코넬대학교 재료공학과 연구원  
 KIST 전자재료 연구센터  
 책임연구원

