금속 전극 알루미나 박막 캐패시터의 전기적 특성에 미치는 미세구조의 영향

정명선*** · 주병권* · 오영제** · 이전국**†

*고려대학교 전기전자전파공학과, **한국과학기술연구원 미래융합기술연구본부

Effect of Microstructure on Electrical Properties of Thin Film Alumina Capacitor with Metal Electrode

Myung-Sun Jeong***, Byeong-Kwon Ju*, Young-Jei Oh** and Jeon-Kook Lee**†

*Display and Nanosystem Laboratory, College of Engineering, Korea University, Anam-dong, Seongbuk, Seoul 136-713, Korea

**Future Convergence Technology Research Division, Korea Institute of Science and Technology, 14 Hwarang-ro Seongbuk, Seoul 136-791, Korea

(2011년 5월 6일 접수 : 2011년 5월 16일 최종수정 : 2011년 5월 16일 채택)

Abstract The power capacitors used as vehicle inverters must have a small size, high capacitance, high voltage, fast response and wide operating temperature. Our thin film capacitor was fabricated by alumina layers as a dielectric material and a metal electrode instead of a liquid electrolyte in an aluminum electrolytic capacitor. We analyzed the micro structures and the electrical properties of the thin film capacitors fabricated by nano-channel alumina and metal electrodes. The metal electrode was filled into the alumina nano-channel by electroless nickel plating with polyethylene glycol and a palladium catalyst. The spherical metals were formed inside the alumina nano pores. The breakdown voltage and leakage current increased by the chemical reaction of the alumina layer and PdCl_2 solution. The thickness of the electroless plated nickel layer was 300 nm. We observed the nano pores in the interface between the alumina layer and the metal electrode. The alumina capacitors with nickel electrodes had a capacitance density of 100 nF/cm^2 , dielectric loss of 0.01, breakdown voltage of 0.7 MV/cm and leakage current of $10^{-4} \mu\text{A}$.

Key words alumina film capacitor, electroless Ni plating, alumina nano structure, palladium, polyethylene glycol.

1. 서 론

전해액을 전극으로 사용하는 알루미늄 전해 캐패시터에서 구현하기 힘들었던 고 전압화 및 대용량화, 저 등가 직렬저항(equivalent series resistance, ESR), 우수한 주파수 특성 및 초 저·고온($-70^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$) 사용온도 특성을 구현할 수 있는 새로운 금속전극 알루미나 캐패시터에 대한 관심이 높아지고 있다.^{1,2)} 전해 콘덴서의 경우, 채널 내부에 전해액을 주입하여 전극을 형성하여 콘덴서를 구성하므로 콘덴서의 극성이 있고, 전해액이 얼지 않는 온도까지 사용 가능하다. 채널 내부에 금속 전극을 채워서 상대 전극으로 사용하면, 사용온도를 낮출 수 있고, 전극의 극성이 필요 없게 된다.

나노 채널 구조를 갖는 알루미나 박막 캐패시터 유전체 내부에 금속 전극을 형성하여 캐패시터를 구성하면 무극

성이며, 온도 안정성이 향상된 박막 캐패시터가 된다. 금속 전극 알루미나 박막 캐패시터는 기존 알루미늄 전해 캐패시터의 화성박을 사용할 수 있기 때문에 가격적인 이점이 있고 전해액 및 크라프트지를 사용하지 않아 소형화, 고성능화 및 칩화가 가능하다.

직경 $3 \mu\text{m}$ 와 깊이 $20 \mu\text{m}$ 크기 나노 채널을 가진 알루미나 박막 캐패시터의 경우 니켈 무전해 도금 형성 후 46 nF/cm^2 의 캐패시터 특성 구현이 가능하다.¹⁾ 300 nm 직경과 $20 \mu\text{m}$ 깊이의 나노 채널의 경우, 기존 무전해 도금 방법으로는 12 nF/cm^2 특성 구현이 가능하다.²⁾ 알루미나 나노 채널의 직경이 클수록 금속 내부 전극 충전이 가능하여 상대적으로 높은 정전용량 밀도를 나타내고 있다. 그러나, 알루미나 나노 채널의 직경이 300 nm 정도 되는 상업적 알루미나 화성박의 경우, 금속 전극 충전의 어려움으로 적은 정전용량 값을 나타낸다.

수백 nm 직경에 수십 μm 깊이의 알루미나 나노 채널을 금속으로 채우는 방법으로는 금속 seed 형성 후 전해 도금하는 법^{3,4)}과 니켈 무전해 도금법^{5,6)}이 있다. 금

†Corresponding author

E-Mail : jkleemc@kist.re.kr (J. -K. Lee)

속 전해 도금을 위해, 금속 씨앗층(seed layer)를 형성해야 하며, 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD)이 사용된다. 무전해 도금법을 이용할 경우, 촉매제인 Pd 층 형성 및 입자 크기 제어를 위해 다양한 첨가제를 사용하며, Polyethylene Glycol (PEG)를 넣어 특성을 개선한다.⁷⁾ PdCl₂와 섞는 PEG의 양이 증가하면, 형성되는 Pd 입자의 크기가 작아진다.

따라서, 본 연구에서는 알루미늄 화성박 내부 나노 채널에 형성된 금속 전극의 미세 구조와 전기적 특성과의 관계에 대해 고찰하였다. Pd 촉매의 크기 조절에 의한 무전해 니켈 도금 전극의 미세구조의 변화에 따른 전기적 특성의 향상에 관해 관찰하였다.

2. 실험 방법

금속 전극 형성은 전극 면적 1 cm²의 크기로 Fig. 4과 같이 5 종류로 실험하였다. Fig. 1(a)의 시편은 나노채널을 가진 Aluminum 표면에 화성박 처리된 시편 위에 RF magnetron Sputter를 이용하여 Ni를 증착시켰다. 증착조건은 아르곤 분위기에서 3.3 m torr, DC 200W이다. Fig. 1(b)는 화성박 처리된 알루미늄 위에 Palladium 촉매를 코팅한 후에 무전해 도금을 수행하였다. Fig. 1(c)는 atomic layer deposition (ALD)으로 암모니아 분위기에서 0.5 torr, 400°C, 350cycle을 진행한 후 니켈 무전해 도금을 수행하였다. Fig. 1(d)는 알루미늄 박판 표면에 화성박 처리를 한

후 Palladium촉매로 Seed layer 형성 후 니켈 무전해 도금을 수행하였다. 마지막으로 Fig. 1(e)는 Aluminum 표면에 화성박 처리가 된 시편위에 RF magnetron Sputter를 이용하여 아르곤 분위기에서 5 m torr, DC 100W에서 Pt 300 nm를 증착시켰다.

나노 채널을 가진 알루미늄 표면에 화성박 처리를 한 시편의 나노채널의 길이는 30~40 μm이고 직경은 500 nm ~ 1 μm로 제조 되었으며, 나노 채널 밀도는 약 20 × 10⁶ 개/cm²을 가진다.

무전해 니켈 도금은 증류수에 황산니켈(NiSO₄)과 차아인산나트륨(2NaH₂PO₂)을 혼합한 용액을 사용하였다. 염화팔라듐(PdCl₂)용액을 사용하여 팔라듐 촉매를 코팅하였고, 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 PdCl₂와 1:1의 질량비로 혼합하여 코팅하였다.

무전해 도금액은 증류수 : 황산니켈 : 차아인산나트륨을 17 : 1 : 2의 부피비율로 혼합하여 pH 4.6~5.0을 유지하여, 온도 88~93°C에서 도금하였다.

제조된 시편의 표면 및 단면 미세구조를 분석하기 위해 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM, XL-30 FEG, FEI, USA)와 Focussed Ion Beam(FIB)-SEM (Nova 600 Nanolab, FEI, USA)를 이용하였다. Impedance Analyzer (Agilent 4294A, USA)를 이용하여 1MHz에서 capacitance density, 유전손실을 측정하였다. Semiconducting Parameter Analyzer (Keithley-4200, USA) 장비를 이용하여 전류-전압 특성을 관찰하였다.

Fig. 1. Schematic diagrams of various metal/Al₂O₃/Al structures to characterize the electrical properties; (a) Nano_Sputter_Ni, (b) Nano_Ru_ENP, (c) Nano_Pd_ENP, (d) Nfree_Pd_ENP and (e) Nfree_Sputter_Pt.

Fig. 2. SEM images for inner part of (a) the alumina nano-channel and (b) the metal coated alumina layer.

3. 결과 및 고찰

알루미늄 박막 전해 콘덴서는 다음과 같은 고압 화성 박으로 구성되어 있다. 100 μm 두께 알루미늄 박 양면에 나노 크기 에칭 채널을 형성하고, 표면에 화성처리하면 비표면적이 넓은 300 nm 두께의 알루미나 층이 형성된다. 실험에 사용한 삼영전자(주)에서 제조한 알루미나 고압 화성박은 내부 직경 500 nm~1 μm 에 길이 40 μm 의 긴 나노 채널로서, 알루미늄박 양쪽에 형성되어있다.

고압 화성박 알루미나 나노 채널 내부의 종단면의 모습은 Fig. 2(a)와 같다. 화성박 처리에 의해 형성된 알루미나 층은 50 nm크기 그레인으로 구성된 형태이고, 채널 내면이 편평하지 않고 굴곡이 심한 형태를 나타내고 있다. 종단면의 경우 Aluminum자체가 연성을 가지고 있기 때문에 일반 물리적인 힘에 의해서 시편을 자르게 되면 종단면을 자세히 관찰 할 수 없기 때문에 액체 질소에 담근 후 시편을 파괴함으로써 표면을 더 매끄럽게 관찰

Fig. 3. SEM images of spherical metal layers coated inside the alumina channels.

가능하다. 또, 표면에서 그레인의 형태를 가지고 있음으로써 그레인을 가지지 않는 매끄러운 형태보다 비표면적이 더 넓어지게 됨으로써 정전용량(C)는 면적에 비례하기 때문에 더욱 이점으로서 작용 할 수 있다.

나노 채널 내부에 Pd를 촉매로 하여 무전해 니켈 도금을 하면 Fig. 2(b)와 같이 구형의 금속 입자가 형성된다. 촉매로 작용하는 Pd 입자의 크기는 함께 첨가한 PEG에 의해 입자 크기가 작아진다.⁸⁾ 형성된 작은 크기의 Pd 주위에 촉매환원 반응으로 형성된 니켈은 구형으로 자란다. 형성된 구형 니켈 입자를 자세히 관찰하면 Fig. 3와 같다. 구형 입자 사이에 선형 알루미나 형태가 보이며, 구형의 니켈 입자가 내면을 전체적으로 덮고 있다. 알루미나 내측에 형성된 니켈 층의 횡단면 모습은 Fig. 4과 같다. Fig. 4(a)와 같은 알루미나 나노 채널 부

Fig. 4. SEM images of (a) the cross section of the metal coating on the alumina nano-channel and (b), (c) the surface by focused ion beam(FIB) cutting.

Fig. 5. Current-voltage characteristics for the various type of metal coating processes and the alumina nano structures; (a) Nano_Sputter_Ni, (b) Nano_Pd_ENP, (c) Nano_Ru_ENP, (d) Nfree_Sputter_Pt and (e) Nfree_Pd_ENP.

분의 종단면을 focussed ion beam(FIB)를 사용하여 중간 부분을 깎아내어 횡단면을 보면 Fig. 4(b)와 같다. 알루미늄 나노 채널 내부에 고르게 분포된 구형 니켈 금속층이 형성되어 있다. 'D' 표시 부분은 FIB 공정 중 형태 유지를 위해 FIB-SEM 에 있는 Sputter를 이용하여 Platinum(Pt)

로 코팅한 부분이다. 상세한 미세 구조인 Fig. 4(c)처럼 알루미늄 층과 접촉된 구형 니켈 입자 부분은 무전해 도금 공정 중 형성된 가스 버블에 의한 기공의 모습이 관찰된다. 이러한 접촉 면적의 저하로 정전 용량이 감소한다. 그레이니가 관찰되었던 알루미늄 부분은 'E' 표시처럼 FIB 공정에 의해 경면을 나타낸다.

상대 비교를 위해 Fig. 1처럼 두 종류의 고압 화성막으로, 세 종류의 금속 전극을 형성하여 Fig. 5처럼 전류-전압 특성을 평가하여 상호 비교하였다. 그 외의 전기적 특성은 Table 1에 나타내었다.

나노 에칭 터널에 화성 처리한 두께 300 nm인 나노 기공 알루미늄 화성막의 경우(그림에 Nano로 표시), RF sputtering법으로 니켈 상부 전극을 형성하면(그림에서 Nano_sputter_Ni로 표시) Fig. 1(a)처럼 알루미늄 나노 기공을 채우지 못하고 상부에만 전극이 형성된다. 그러나 하부 나노 기공 알루미늄 층의 화학적인 반응에 의한 물성 저하가 적어, 화성막 고유의 특성을 나타내게 된다. RF sputtering으로 형성된 니켈 금속은 나노 채널 내부에는 코팅되지 못하여, 면적에 비례하는 capacitance density는 24 nF/cm²로서 전해 콘덴서의 700 nF/cm²보다 작은 값을

Table 1. Electrical properties of nano-pore and pore-free alumina capacitors with various metalization processes.

	Nano-pore Substrate			Nfree Substrate		Samyoung Electronics (electrolyte capacitor)
	(a) Sputter Ni / Al ₂ O ₃ /Al	(b) ENP/Pd/ Al ₂ O ₃ /Al	(c) ENP/Ru/ Al ₂ O ₃ /Al	(d) Sputter Pt/ Al ₂ O ₃ /Al	(e) ENP/Pd/ Al ₂ O ₃ /Al	
Capacitance Density [nF/cm ²]	24	60~100	4	2	8	700
tan δ	0.06	0.01	0.3	0.08	0.6	-
BDV [MV/cm]	2.7	0.7	1.2	1.7	2.0	-

Intrinsic BDV of Al₂O₃ 8 MV/cm, ENP; electroless nickel plating, Pd; PdCl₂ solution, Ru; ALD

나타내고 있지만 알루미늄 층의 안정성으로 유전 손실은 0.06으로 우수한 값을 보인다. 화학적 반응에 알루미늄 층의 열화는 방지되나, 나노 채널 내부로의 침입이 필요하다.

ALD법으로 형성된 Ru 금속을 촉매로 니켈 무전해 도금한 경우(그림에 Nano_ENP_Ru로 표시), Fig. 1(b)처럼 용액법으로 Pd 층을 형성한 것과 유사한 형태로 코팅된다. Ru 코팅 공정에서는 화학적 반응을 줄였으나, 무전해 도금 중 화학적 반응에 의해 전기적 특성의 열화가 관찰된다. 내전압은 30 V이고, 누설전류가 1000 μ A이지만, Ru 층의 형성이 불완전하여 capacitance density가 4 nF/cm²이고, 유전손실이 0.3으로 유전 특성이 열화가 심하다. Pd 용액 법에 비한 화학적 반응이 줄어 전기적 특성 향상이 예상된다.

용액 법으로 Pd촉매를 형성하고 니켈 무전해도금한 경우(그림에서 Nano_ENP_Pd로 표시), Fig. 1(c)처럼 공정 중 화학적 반응에 의해 내전압은 20 V, 누설 전류 10⁴ μ A이지만 유전특성은 우수하다. Pd 촉매 니켈 무전해 도금으로 알루미늄 나노채널 내부를 충분히 채워서 capacitance density 100 nF/cm², 유전손실 0.01의 우수한 유전 특성을 나타낸다.

상대 비교를 위해 알루미늄 박판을 화성 처리한 알루미늄 소재(그림에 NFree로 표시)의 경우, Fig. 1(d)처럼 Pd 촉매로 니켈 무전해 도금 공정을 수행하여도(그림에 Nfree_ENP_Pd로 표시), 내전압 60 V, 누설 전류 1 μ A의 우수한 전류-전압 특성을 보인다. 나노 기공 알루미늄과 동일한 Pd/Ni 화학 처리 공정을 수행하여도 우수한 내전압 및 누설 전류 특성을 나타내는 나노기공 내부 미세구조의 영향을 예측할 수 있다. 또한 Fig. 1(e)처럼 RF sputtering법으로 Pt 상부전극을 형성한 경우도 내전압 50 V, 누설 전류 10 μ A로 우수한 전류-전압 특성을 보인다.

4. 결 론

금속 전극 나노 기공 박막 알루미늄 캐패시터의 전기적 특성에 미치는 미세구조의 영향을 관찰하였다. 나노 기공

알루미늄의 경우, 알루미늄 나노 채널을 Pd 촉매 니켈 무전해 도금 법으로 채운 경우, 우수한 capacitance density를 나타내지만, 알루미늄 층과의 화학적 반응에 의해 내전압 및 누설 전류 값이 크게 감소한다. 나노 기공 없는 알루미늄 캐패시터 특성과 비교하면, 나노 채널 내부의 알루미늄 미세구조를 제어하여 내전압 및 누설 전류 특성을 개선할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2010년 지식경제부의 재원으로 부품소재기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임. 고압 화성박을 제공한 삼성전자와 삼성 S&C에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. -H. Jang, W. -S. Choi, C. -H. Lee, G. -H. Jeong, N. -J. Kim, C. -L. Yu, C. Park and S. -J. Suh, Scripta Mater., **63**, 269 (2010).
2. J. -H. Jang, C. -H. Lee, W. -S. Choi, N. -J. Kim, T. -Y. Kim, T. -Y. Kim, J. -H. Kim, C. Park and S. -J. Suh, J. Vac. Sci. Technol. B, **28**(6), 1231 (2010).
3. Y. Song, J. -H. Seo, Y. -S. Lee and S. -K. Rha, Kor. J. Mater. Res., **19**(6), 344 (2009) (in Korean).
4. T. -G. Woo, I. -S. Park, H. -W. Lee and K. -W. Seol, Kor. J. Mater. Res., **16**(11), 710 (2006) (in Korean).
5. T. Ya. Safonova, D. R. Khairullin, G. A. Tsirlina, O. A. Petrii and S. U. Vassiliev, Electrochimica Acta, **50**, 4752 (2005).
6. S. -C. Park, K. -J. Min, K. H. Lee, Y. Jeong and Y. -B. Park, Kor. J. Mater. Res., **18**(9), 486 (2008) (in Korean).
7. Z. Wang, O. Yaegashi, H. Sakaue, T. Takahagi and S. Shingubara, Jpn. J. Appl. Phys., **43**, 7000 (2004).
8. S. Sawoo, D. Srimani, P. Dutta, R. Lahiri and A. Sarkar, Tetrahedron, **65**, 4367 (2009).