



적층 세라믹 콘덴서 응용을 위한 유전체 소재의 연구 개발 동향

서인태¹ , 김호연¹, 강형원¹, 오철민¹, 한승호¹, 김형석²

¹ 한국전자기술연구원 융복합전자소재연구센터

² 현대자동차 전동화구동소재연구팀

The Research Trends of Dielectric Materials for MLCC Applications

Intae Seo¹, Ho-Yeon Kim¹, Hyoung-Won Kang¹, Cheol-Min Oh¹, Seung-Ho Han¹, and Hyungsuk Kim²

¹ Electronic Convergence Material and Device Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 13509, Korea

² Electromagnetic Energy Materials Research Team, Hyundai, Uiwang 16082, Korea

(Received January 7, 2025; Revised January 24, 2025; Accepted February 3, 2025)

Abstract: This review addresses the development trends of dielectric ceramics, the key material for Multilayer Ceramic Capacitors (MLCCs), which are essential components in high-performance electronic devices. Traditional MLCCs have employed BaTiO₃ (BT)-based dielectrics to achieve high dielectric constant and low resistance. By minimizing oxygen vacancies and suppressing grain growth in BT materials, the temperature and voltage stability of MLCCs have been improved, leading to the development of MLCCs with diverse properties. However, the maximum dielectric constant of approximately 3000 in BT materials poses a limitation in overcoming the trade-off between rated voltage and capacitance density. Therefore, ultra-high permittivity dielectric materials have gained attention to meet the requirements of ultra-high-performance MLCCs, and ongoing research focuses on enhancing the temperature and frequency stability of these materials. This review analyzes the characteristics and limitations of conventional BT materials and explores recent research trends and future potential in developing new MLCCs based on ultra-high dielectric constant materials.

Keywords: Dielectric ceramics, MLCC, BaTiO₃, Colossal dielectric constant, Relaxor ferroelectric

1. 서론

인공지능과 빅데이터 등으로 대표되는 정보화 혁명이 가속화됨에 따라, 주요 산업 내 전자기기의 고도화가 필요하게 되었으며, 이를 위해 전자 기기 구동의 핵심인 반도체의 고성능화가 절실하게 요구되고 있다 [1,2]. 특히, 자율주행차의 상용화가 다가오면서, 다수의 사물 동시 인식 및 순간

상황 판단을 위해, 자율주행차용 반도체 또한 높은 성능을 구현하는 것이 필요하게 되었다 [1,2]. 이러한 고성능의 반도체 칩은 대량의 연산을 빠르게 처리하는데 있어, 높은 순간 전력 소모를 요구하므로, 배터리에서 발생하는 전력을 저장하고 짧은 시간 내에 각 칩으로 전송할 수 있는 콘덴서(capacitor)의 존재가 반드시 요구된다. Capacitor는 크게 전해, 탄탈, 필름 및 세라믹으로 그 종류가 나뉘는데, 이 중에서 높은 신뢰성을 가지고 소형화가 유리한 세라믹 capacitor가 고성능 전자기기에 주로 적용되고 있다 [3,4]. 세라믹 capacitor는 세라믹 유전체의 분극 현상을 이용하여 전하를 축적하는 방식으로써, 유전율, 내전압 및 온도 안정성 등으로 대표되는 세라믹 유전체 소재의 특성

✉ Intae Seo; itseo@keti.re.kr

Copyright ©2025 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이 가장 중요하게 작용한다. 최근에는 이러한 세라믹 유전체를 금속 전극과 적층 하여 동시에 소결함으로써, capacitor의 용량을 극대화할 수 있는 적층 세라믹 콘덴서(multilayer ceramic capacitor, MLCC)가 산업 전반에 널리 쓰이고 있다 [4].

일반적인 MLCC는 세라믹과 전극이 교대로 적층 되어 동시에 소결된 구조로써, 유전체 세라믹의 두께 및 적층 수로 대표되는 구조 인자와 유전율 및 결합농도로 대표되는 소재 인자를 제어하여 원하는 특성을 구현한다. 소재 인자가 동일한 경우, 세라믹 두께가 감소하고 그에 따른 적층 수가 늘어남에 따라, capacitor의 용량밀도는 증가하게 되나, 정격전압으로 대표되는 내전압 및 전압 안정성 등은 현저하게 감소하게 된다. 아래 그림 1은 현재까지 개발된 MLCC의 용량 밀도 대비 정격 전압 분포를 대략적으로 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 높은 정격전압을 구현하는 MLCC는 낮은 용량밀도를 가지며, 높은 용량밀도를 가지는 MLCC의 정격전압은 상대적으로 낮아, 정격전압과 용량밀도가 서로 상반 특성을 나타낸다. 높은 정격전압의 MLCC는 대전력이 필요한 전기차 충전 모듈이나 인버터, 또는 배터리 관리 모듈 등에 주로 쓰이는 반면, 높은 용량밀도의 MLCC는 모바일용 고성능 칩셋과 통신 서버 모듈 등에 널리 사용된다. 최근에는 이러한 기존 적용 분야 외에, 인공지능과 자율주행에 적용할 수 있는 초고성능의 MLCC가 절실히 요구되며, 이를 위한 MLCC는 상반특성의 한계를 뛰어넘어, 높은 정격전압과 용량밀도를 동시에 만족할 수 있어야 한다. MLCC의 용량밀도-정격전압간 상반 특성을 극복하기 위해서는 세라믹 유전체 소재의 특성

개선이 선행되어야 하나, 아직까지 기존 MLCC 산업에서 널리 사용되고 있는 BaTiO₃ (BT)와 새로운 유전체 소재의 개발은 더딘 상황이다.

BT는 대표적인 강유전(ferroelectric) 세라믹으로써, 약 2,000~3,000의 높은 유전 상수와 내환원성을 가져 MLCC에 널리 적용되고 있다. 특히, 희토류를 포함한 각종 세라믹 산화물을 첨가함으로써, 전이금속과 동시에 소결되는 환원 분위기에서도 높은 온도 안정성과 신뢰성을 동시에 만족할 수 있어, MLCC 산업에서 없어서는 안될 핵심 소재이다. 최근에는, 이러한 BT 소재 내의 환원 소결에 따르는 산소 공공 결함을 최소화하여, 높은 용량밀도를 가지는 MLCC의 정격전압을 향상하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다 [5-10]. 그럼에도 불구하고, 약 3,000 정도인 BT의 유전 상수 한계를 넘을 수 없어, 기존의 MLCC 상반 특성을 극복하기에는 어려움이 있는 실정이다. 이를 해결하기 위해서는 BT 소재를 뛰어넘어 매우 높은 유전 상수를 가지는 초고유전을 세라믹 유전체의 개발이 반드시 필요하다. 일반적으로 널리 알려진 CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO)등의 초고유전을 유전체 소재는 온도 및 주파수 안정성이 취약하여 MLCC 적용에 한계가 있었다. 하지만 최근, 이러한 초고유전을 유전체의 온도 및 주파수 안정성을 획기적으로 향상하여, MLCC에 적용하고자 하는 연구 결과가 다수 보고되고 있다 [11-20]. 초고유전을 유전체 소재가 실제 MLCC에 적용이 가능하게 되면, 기존의 MLCC가 가지는 한계를 극복함으로써, MLCC가 필수로 쓰이는 기간 산업 전반에 매우 큰 파급 효과가 나타날 것으로 예상된다.

따라서, 본 리뷰에서는 기존의 BT로 대표되는 MLCC용 유전체 세라믹 소재의 연구 동향을 간략하게 살펴보고, 이러한 MLCC이 한계를 극복하기 위한 초고유전을 유전체의 연구 현황과 향후 발전 방향에 대해 다루고자 한다.

2. MLCC용 유전체 소재 개요

MLCC용 세라믹 유전체는 일반적으로 높은 유전율이 구현될 수 있도록 perovskite 구조의 강유전(ferroelectric) 물질을 사용한다. 강유전 물질은 그 자체로 자발 분극(spontaneous polarization)을 가지고 있고, 이러한 자발 분극의 방향이 외부 전기장에 의해 가역적으로 변할 수 있다 [21]. MLCC에 사용되는 강유전 물질은 주로 BaTiO₃ (BT)가 사용되며, 소결 후 결정립 크기(grain size)에 따라 유전 상수의 차이가 있지만, 대략 2,000~3,000의 유전 상수 분포를 보인다. 이러한 BT 세라믹은 oxygen octahedra로 구성된 ABO₃ perovskite 구조 내, A-site에 Ba²⁺이온

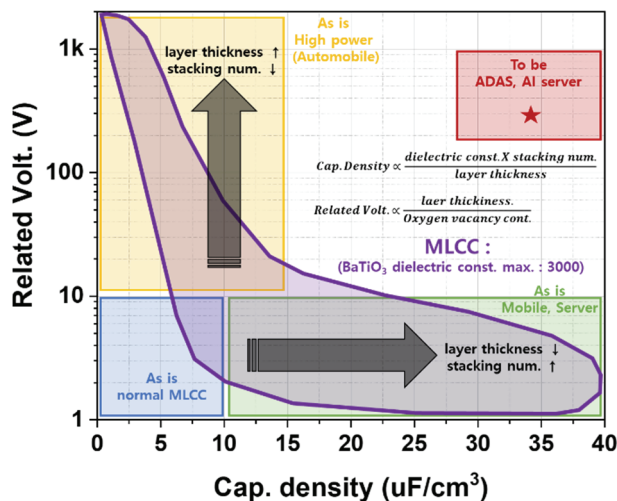


Fig. 1. Schematic diagram for trade-off properties between capacitance density and related voltage of MLCC.

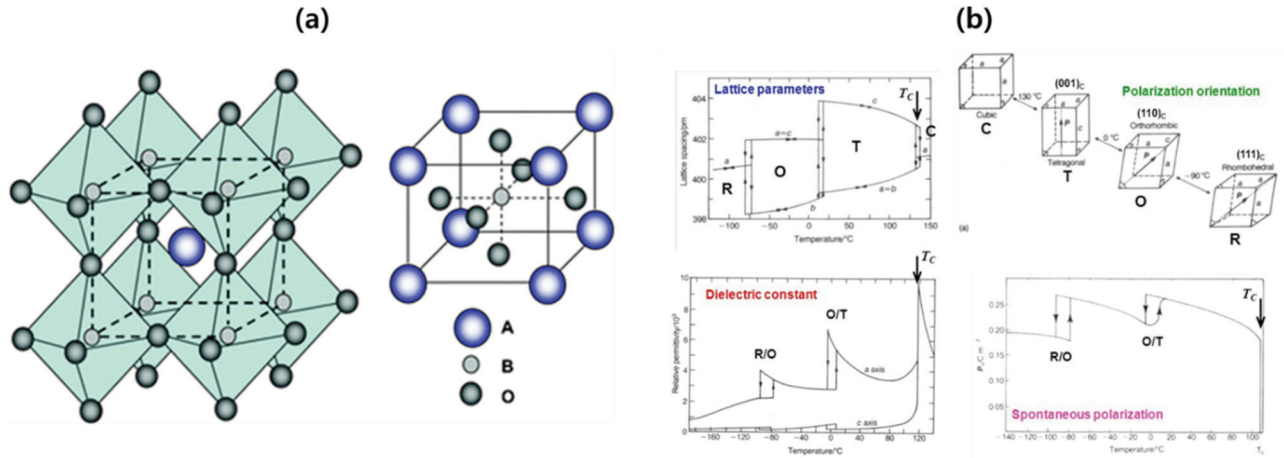


Fig. 2. (a) perovskite structure and (b) lattice parameter, crystal structure, dielectric constant and spontaneous polarization changes of BaTiO₃ with respect to the temperature [21,22(author reconfigurations)].

이 위치하고 B-site에 Ti^{4+} 이온이 위치하고 있으며, 온도에 따른 oxygen octahedra tilting 정도의 변화에 의해 전체적인 구조의 변화를 보인다(그림 2(a) 참조) [21,22]. 그림 2(b)에 나타난 것과 같이, 온도가 상승함에 따라 Rhombohedral에서 orthorhombic, tetragonal, cubic 순으로 구조가 변하며, 약 120°C 이상에서 cubic이 되면 자발 분극이 사라짐과 동시에 강유전 특성을 잃고, 유전 상수가 급격하게 감소하는 상유전체(paraelectric) 특성을 가지게 된다 [21]. 이러한 BT의 온도에 따른 구조 변화는 필연적으로 유전 상수의 변화를 가져오며, 이는 MLCC의 온도 안정성을 저해하는 가장 중요한 요소이다. 실제로, 최근 개발되는 MLCC의 온도 안정성이 기존 -55°C~85°C 범위에서 유전 상수 변화 15% 이내를 보증하는 X5R에서 -55°C~125°C 보증의 X7R 이상으로 요구되고 있어, 120°C에서 유전율의 급격한 변화가 일어나는 BT 세라믹 자체를 MLCC에 직접 이용하기에는 무리가 있다. 따라서, 최근에는 BT 세라믹 격자 내에 다른 종류의 양이온을 치환하여 완화형 유전체(Relaxor ferroelectric)를 형성한 후 MLCC에 적용하고 있다.

2.1 Relaxor ferroelectric

1960년 러시아의 diffuse phase transition을 가지는 relaxor ferroelectric에 대하여 최초 보고한 후, 1980~90 년대에 미국 펜실베이니아 주립대학의 L. E. Cross와 T. R. Shrout 등에 의해 다양한 복합 perovskite 구조를 가지는 물질에서의 relaxor ferroelectric 현상이 보고되었다 [23-28]. 그들의 연구 결과에 따르면 Pb 기반의 ABO₃

perovskite 구조 내 B-site 이온을 원자가와 크기가 서로 다른 2종 이상으로 치환하여 $A(\text{B}', \text{B}'')\text{O}_3$ 형태의 복합 perovskite 구조를 형성하는 경우, ordered structure가 disorder structure로 변하면서 diffuse phase transition을 수반하는 relaxor 거동을 보일 수 있음을 확인 하였다. 이러한 relaxor 강유전 물질은 기존과 달리, 상온에서 매우 높은 유전율을 가지고 온도에 따른 유전을 변화가 완만 하여, MLCC용 유전체 소재로 사용하기에 매우 적합하다. Relaxor ferroelectric의 높은 유전율과 완만한 온도 변화 특성은 disorder structure 형성에 따른 강유전 도메인 구조의 나노 도메인(polar nano region, PNR)화 때문임이 밝혀졌다(그림 3(a), (b) 참조) [22,26-29]. 이후, 다양한 형태의 perovskite 구조를 가지는 강유전 물질의 relaxor 현상에 대한 규명과 이를 이용한 특성 향상에 대한 많은 연구가 진행되었다.

J. Rödel 그룹은 대표적인 강유전 물질인 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3$ (NBT) 세라믹스에서, BT를 비롯한 다양한 물질이 첨가될 때의 relaxor 거동에 대해 보고하였다 [28-31]. 이를 이용하여 NBT 세라믹스의 온도안정성을 비약적으로 향상시키고, 강유전 특성으로부터 발현되는 우수한 압전(piezoelectric) 특성을 가지는 소재를 개발하였다. 특히, NBT 세라믹스 내의 나노 도메인이 일반적인 강유전 도메인 구조로 전압에 비가역적, 온도에 가역적으로 변화함을 관찰하여, NBT 세라믹스가 non-ergodic relaxor임을 규명하고, non-ergodic relaxor와 ergodic relaxor 간의 전환이 NBT에 고용되는 이종 물질의 종류와 양에 따르는 것임을 확인하였다 [32-37].

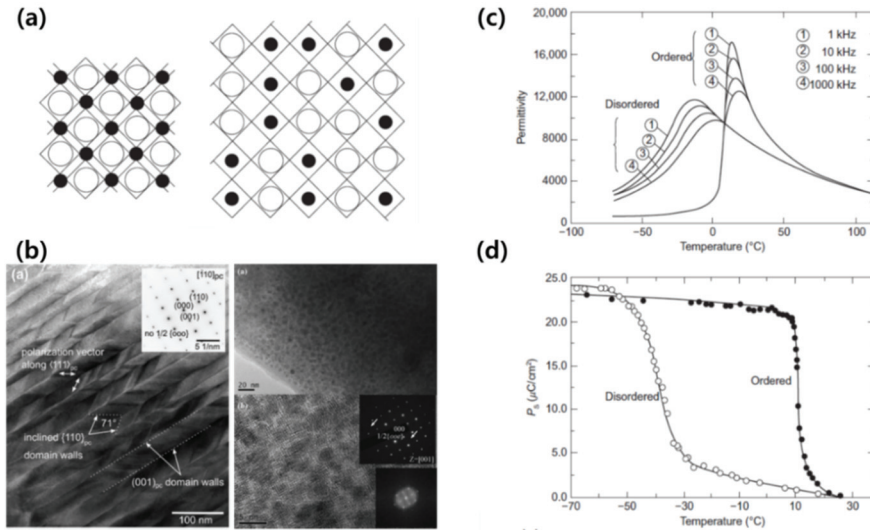


Fig. 3. PNR formation and diffuse phase transition mechanism in Pb based relaxor ferroelectrics (a) schematics of lattice structures and (b) domain images of ordered ceramic (left) and disordered ceramic (right). (c) permittivity and (d) spontaneous polarization changes of ordered and disordered ceramics with respect to the temperature [29(author reconfigurations)].

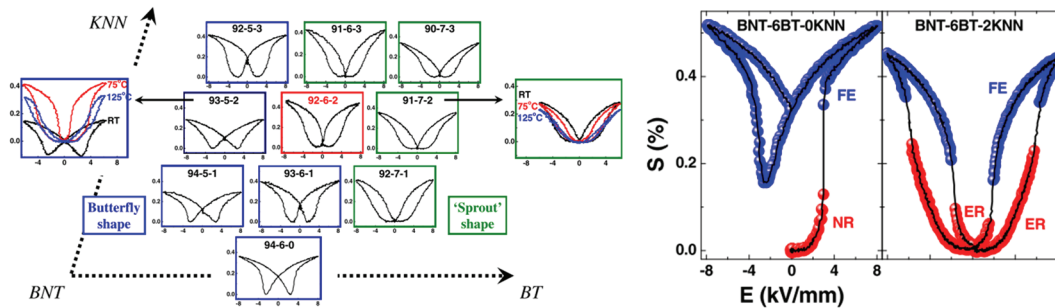


Fig. 4. Relaxor ferroelectric behavior of NBT ceramics. (Left) strain-electric field curves of BNT-BT-KNN ceramics with respect to compositional change. (Right) strain-electric field curves of non-ergodic relaxor(NR) and ergodic relaxor(ER) composition [37(author reconfigurations)].

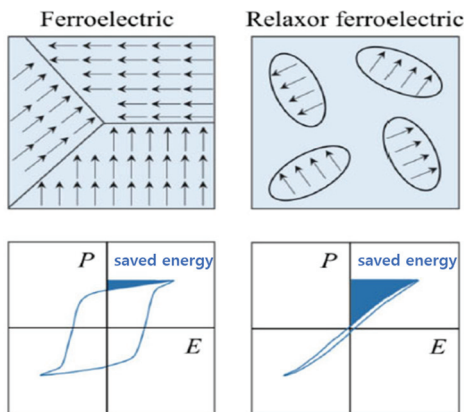


Fig. 5. Schematic for domain structures and polarization versus Electric field curves of Normal ferroelectrics and relaxor ferroelectrics [39(author reconfigurations)].

나노 도메인 구조를 가지는 relaxor 강유전 소재는, 일반 강유전 소재 대비 도메인의 이동이 자유롭기 때문에 높은 유전율을 구현하기 용이하며, 도메인 wall 이동에 따른 열적 손실이 없어 유전 손실이 매우 낮다. 따라서, 그림 5에서 볼 수 있듯이 매우 슬림한 전기 이력 곡선(hysteresis curve)과 그에 따른 높은 에너지 변환 효율을 얻을 수 있다 [38,39].

3. BaTiO₃ 소재

BaTiO₃는 MLCC에 사용되는 대표적인 강유전 물질로서, 내환원성 부여 및 유전특성 향상 등을 이유로 희토류를

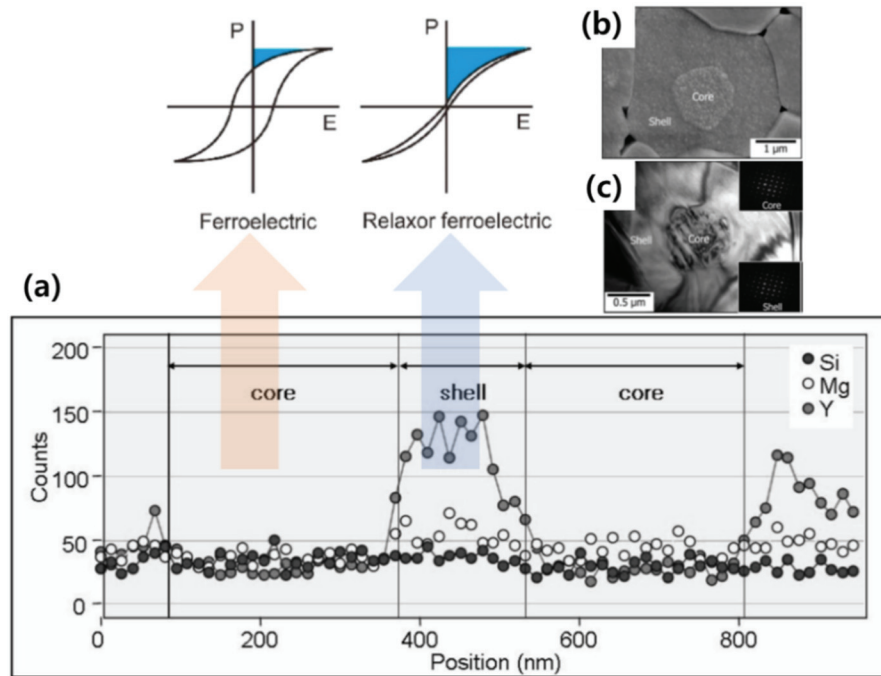


Fig. 6. Core-shell structure of Y and Mg doped BT ceramics with additives. (a) atomic count number of doped BT ceramics with respect to position. (b) SEM and (c) TEM images of doped BT ceramic single grain [41(author reconfigurations)].

비롯한 다양한 형태의 산화물을 첨가하여 이용된다 [4]. 산화물 첨가제는 donor 역할을 하는 Dy_2O_3 , Tb_4O_7 , Y_2O_3 등의 희토류와 acceptor 역할을 하는 Mn_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , V_2O_3 등이 일반적으로 사용된다. 이러한 donor와 acceptor를 구성하는 원자는 각각 BT 격자 내 A-site Ba^{2+} 와 B-site Ti^{4+} 를 치환함으로써, 강유전 BT 소재의 relaxor화를 유도하고 환원 소결에 따르는 산소 공공의 발생을 억제한다. 최근에는 이러한 산화물 첨가제의 BT 격자내 확산 정도 차이에 의해, BT grain 내부에 강유전 core와 relaxor shell이 동시에 존재하는 core-shell 구조가 형성됨이 확인되었다. 실제로 S. C. Jeon 등의 기존 연구에 따르면, Y과 Mg이 doping된 BT 세라믹스에서 core-shell 구조가 관찰되었으며, shell 부에 Y 및 Mg의 농도가 core부 대비 현저히 높은 것을 확인하였다 [40]. 이를 바탕으로, 이러한 core-shell 구조의 제어를 통한 온도 및 전압 안정성 향상에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다 [4,40,42].

3.1 온도 안정성

MLCC용 BT 세라믹스의 온도 안정성은 relaxor화 된 shell의 분율에 가장 큰 영향을 받는다. D. C. Sinclair 그

룹의 J. S. Dean 등은, MLCC에 사용되는 BT 기반 소재의 온도에 따른 유전율 변화 모델링으로부터, 약 60°C 와 125°C 에서 2종의 dielectric anomaly가 존재하고, 이러한 anomaly가 각각 relaxor의 유전율이 최대가 되는 $T_{\max}$ 와 강유전 특성이 상유전 특성으로 변화하는 Curie temperature (T_c)에 대응됨을 확인하였다 [43]. 이로부터 S. C. Jeon 등은 MgO 와 Y_2O_3 가 고용된 BT 세라믹의 core-shell 비율에 따라 온도에 따른 유전율 변화 거동이 달라짐을 보고하였다 [44]. 그들의 보고에 따르면, BT 입자 성장이 동반됨에 따라 shell의 분율이 커지고, 높은 shell 분율의 미세구조를 가질 경우 유전체의 온도 안정성이 저하되게 된다. 해당 연구에서, core와 shell의 비율은 초기 BT 분말의 크기와 소결 조건에 의해 제어가 가능함을 주장하였다. 즉, 초기 BT 분말의 크기가 크고, 소결 시간이 짧아, 입자 성장이 일어나지 않을수록, shell의 비율을 최소화할 수 있었다. D. E. McCauley 등은, shell 내 첨가제 농도 분포에 따라 T_m 의 위치가 달라짐을 보고하였고, 이를 통해 첨가제가 최대한 희석된 shell을 형성할 경우 높은 온도에서도 안정적인 강유전 특성을 보일 수 있음을 확인하였다 [45]. 이러한 연구 결과를 바탕으로, 최근 고온 안정성을 요구하는 MLCC 개발은 유전체 소결 시 입도 성장을 억제하여 shell 분율을 최소화하는 방향으로 이루어지고 있다.

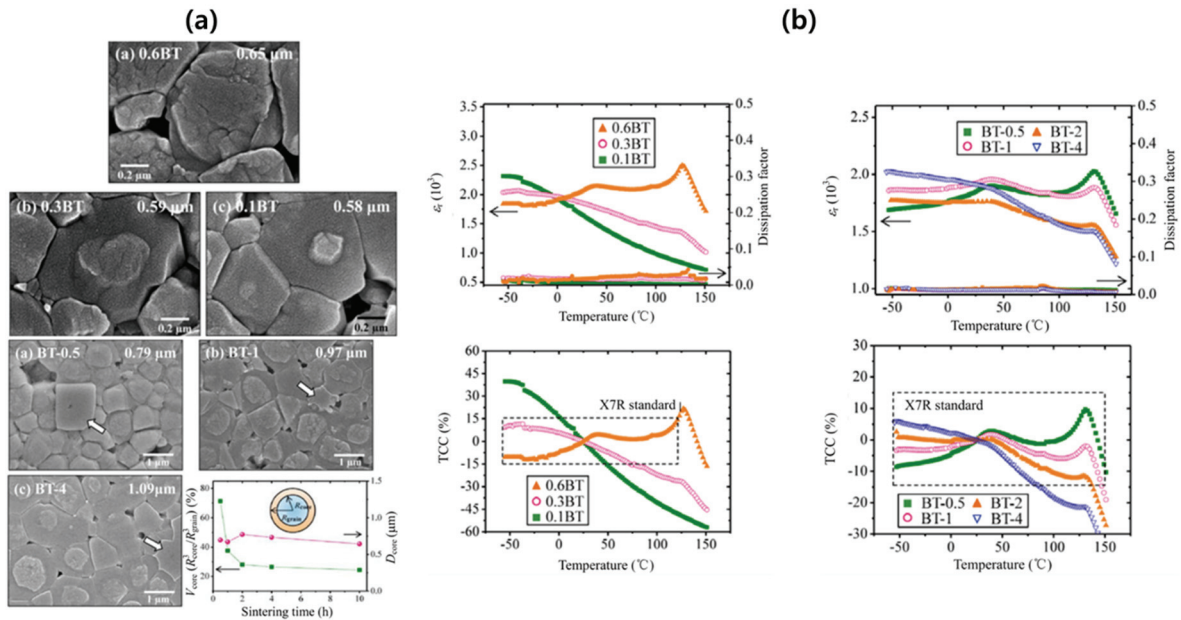


Fig. 7. Temperature stability of BT ceramics with respect to the ratio of core and shell. (a) microstructure and core shell ratio of Y, Mg doped BT ceramics with various BT powder size and sintering time. (b) dielectric constant changes of Y, Mg doped BT ceramics with various core-shell ratio as function of the temperature [44(author reconfigurations)].

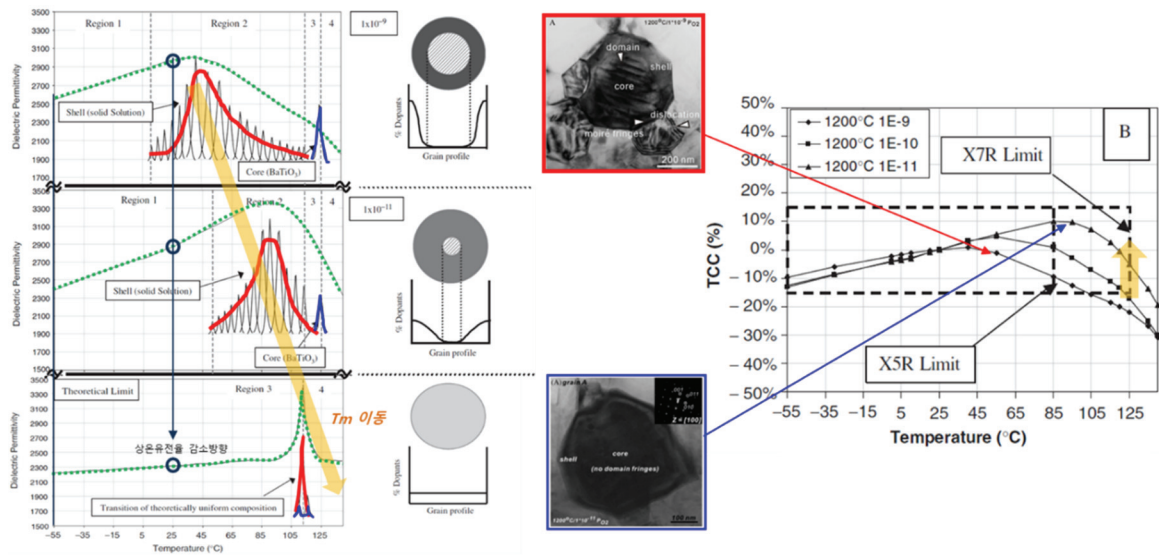


Fig. 8. Temperature stability of BT ceramics with respect to the additive concentration within the shell [45(author reconfigurations)].

3.2 전압 안정성

BT의 전압안정성 확보를 위해서는 환원 소결로 생기는 산소 공공 결함의 생성과 이동도를 최소화하는 것이 필요하다. 일반적으로 BT 내 산소 공공의 제어는 산화물 첨가

제를 이용한 acceptor 및 donor 도핑을 이용하여 구현한다. 이러한 도핑 기술은 결함화학양론(defect chemistry)의 원리에 입각하여, 산소 공공과 도핑 원소 간의 defect cluster 형성을 통한 산소 공공 이동도 감소 및 전하 중성 유지를 통한 산소 공공 농도 감소에 활용될 수 있다. S. H.

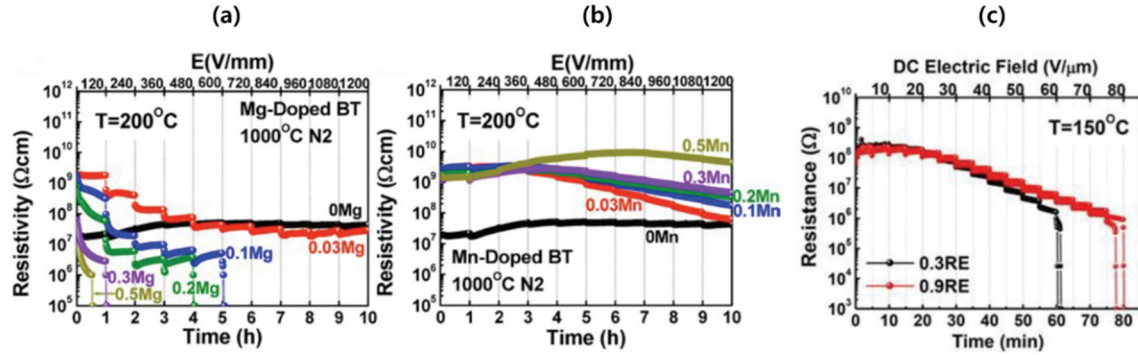


Fig. 9. Step IR degradation properties of (a) MgO, (b) Mn_2O_3 , and (c) rare earth doped BT ceramics as function of doping level [7,8].

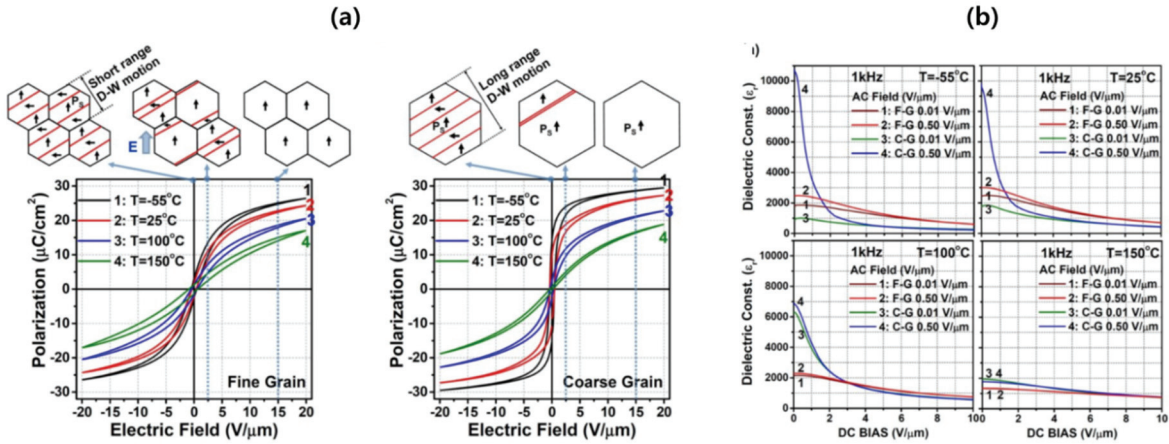


Fig. 10. Dielectric degradation with respect to DC bias of BT ceramics with various grain size. (a) P-E hysteresis curves and (b) dielectric constants with respect to the DC bias of BT ceramic with fine and coarse grain size at various temperature [10(author reconfigurations)].

Yoon 등은 BT 세라믹에 다중원자가를 가지는 Mn을 acceptor로 도핑한 경우, 단일원자가를 가지는 Mg를 도핑 하였을 때 보다 DC 전압에 따른 IR 열화가 감소하는 것을 확인하였다 [7]. H. S. Kwon 등은, 다중원자가를 가지는 Mn acceptor 도핑이 산소 공공의 이동을 효과적으로 억제하고, 산소공공의 이동으로 발생하는 세라믹 소재 내 P-N 접합과 이를 통한 절연저항 파괴를 최소화 할 수 있음을 결함화학양론에 입각하여 정량적으로 규명하였다 [9]. Acceptor 도핑 외에 희토류로 대표되는 donor 도핑에 관한 연구도 활발하게 진행되었으며, S. H. Yoon 등의 보고에 따르면, Dy가 donor 도핑된 BT 세라믹은 도핑량 증가에 따라, DC 저항 열화가 감소하였으며, 이러한 현상이 산소 공공의 생성과 관련이 있음이 thermally stimulated depolarization current (TSDC) 측정을 통해 간접적으로 규명되었다 [8].

최근에는, 이와 같은 IR 열화 외에도 DC 전압 증가에 따른 유전을 저하에 관한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 실

제로 전장용 MLCC의 경우 고전압의 DC가 지속적으로 인가되는 환경이므로, 유전체 세라믹의 DC 유전을 저하를 최소화하여 MLCC의 용량 저하를 억제하는 것이 필요하다. H. Gong 등은 BT 세라믹의 grain size가 감소함에 따라 DC 전압 인가에 따른 유전을 저하가 억제되고, 절연 저항이 증가함을 보고하였으며, 임피던스 분광법을 통해 이러한 현상이 grain size 감소에 따른 입계(grain boundary) 밀도 증가와 연관이 있음을 규명하였다 [42]. H. S. Yoon 등은 grain size 분포에 따른 DC 유전율 열화를 AC 전압과 측정주파수 및 측정 온도 별 체계적으로 분석함으로써, DC 유전을 저하를 최소화하기 위해서는 grain size를 최소화 하는 것이 필요함을 보고하였다 [10].

이러한 연구 결과들을 바탕으로, 최근 MLCC 개발은 유전체의 입자 성장을 최소화하는 방향으로 진행되고 있으며, 이를 구현하기 위해 급속 승온 등과 같은 다양한 공정 기술의 개발도 함께 이루어지고 있다.

4. Colossal permittivity 소재

Colossal permittivity (CP) 소재는 세라믹 내의 space charge 분극 효과를 이용하여 $10^4 \sim 10^5$ 대역의 거대 유전율을 구현할 수 있는 유전체 소재를 의미한다. 기존 BT의 유전 상수 보다 현저히 높은 유전 상수 구현이 가능하며, 차세대 MLCC를 위한 BT 대체 소재로 각광을 받고 있다. Colossal permittivity가 구현되는 대표적인 소재로는 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)로써, 반도체 성질을 가지는 grain과 절연체 성질을 가지는 grain boundary가 공존하고, 반도체의 grain 내 charge carrier가 외부 전기장 등의 자극을 통해 고 절연의 grain boundary에 trap 되어 internal barrier layer capacitor (IBLC)를 형성함으로써 거대 유전상수를 구현한다 [46-48]. 이를 바탕으로 수년간 다양한 형태의 IBLC 기반 CP 소재에 대한 보고가 이루어 졌으며 성공적으로 거대 유전상수를 구현하였다. 하지만, CP 소재는 charge carrier를 이용하여 유전상수가 구현되는 한계가 있어, dielectric relaxation에 의한 주파수 의존성 및 온도 안정성 심화와 내전압 저하 라는 태생적인 문제가 있다 [47-50]. 따라서, 최근 이러한 CP 소재의 MLCC 적용을 위한 주파수 및 온도 안정성 확보와 내전압 강화에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

4.1 주파수 및 온도 안정성

CP 소재의 주파수 및 온도 안정성 향상을 위하여 기존의 IBLC 모델에서 벗어나 defect complex를 이용하는 연구가 최근 W. Hu 등에 의하여 보고되었다 [11]. 그들의 보고에 따르면, TiO_2 세라믹에 Nb과 In을 동시에 도핑한 경우, Triangular 타입의 $\text{In}_2^{3+}\text{V}_6^{3+}\text{Ti}^{3+}$ 및 diamond 타입의 $\text{Nb}_2^{5+}\text{Ti}^{3+}\text{A}_{\text{Ti}}$ ($\text{A}=\text{Ti}^{3+}/\text{In}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$) defect complex가 형성되며, 이러한 defect complex에 charge carrier가 손쉽게 trap 되어 CP 소재의 주파수 및 온도 안정성이 비약적으로 향상되었다. 이러한 연구 결과를 바탕으로 다양한 형태의 defect complex 모델을 가지는 CP 소재에 대한 보고가 잇따르고 있다 [12-15,17]. 특히, 단순 TiO_2 에서 벗어나, perovskite 구조를 가지는 SrTiO_3 (ST)나 BT 등을 활용함으로써, MLCC에 실제로 적용하고자 하는 다양한 시도가 이루어 지고 있다. 그럼에도 불구하고, 이러한 CP 소재의 낮은 절연저항은 여전히 MLCC 적용을 위해 반드시 극복해야 할 한계로 남아 있는 실정이다.

4.2 전압 안정성

이론적으로 CP 소재는 charge carrier를 포함하고 있으므로, DC 절연 저항이 매우 낮은 단점이 있다. IBLC과 defect complex 모델 모두, charge carrier를 trap하는 방식의 차이가 있을 뿐 원천적으로 charge carrier가 다수 포함되어 있는 것은 달라지지 않아, 고전압 DC에서 IR 열화가 필연적으로 발생한다. 특히, 유전체 세라믹을 MLCC에 적용하기 위해서는 산소 공공 결함(defect)이 발생하는 환원 소결 공정이 적용되어야 하는데, 이때, 두 모델 모두 새로운 defect 형성에 따른 charge trap 거동이 변화할 수 있으므로, 이 역시 고전압 DC IR 열화의 한 원인이 될 수 있다. 이를 해결하기 위한 다양한 연구가 진행 중에 있으며, 대표적으로 H. Xie 등은, La이 도핑 된 ST 세라믹스의 grain boundary에 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CuO}$ 혼합 glass를 형성하여 CP 소재의 절연저항을 획기적으로 향상시킬 수 있음을 보고하였다 [18]. 이후 유사하게, Q. Pan 등은 Ce이 도핑 된 ST 세라믹스에 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 로 구성된 glass를 함침함으로써 높은 절연저항을 가지는 CP 소재를 얻을 수 있었다 [20]. 하지만, 이러한 방법은 소결 후 세라믹 표면에 glass물질을 코팅하고 산화 분위기에서 재열처리를 해야 한다는 점에서, 아직까지 MLCC 제조 공정에 직접적으로 적용하기에는 무리가 있다. 하지만 MLCC에 사용되는 BT 유전체도 소결 assistant로 glass가 활용된다는 점을 고려할 때, 앞으로 많은 연구가 뒷받침

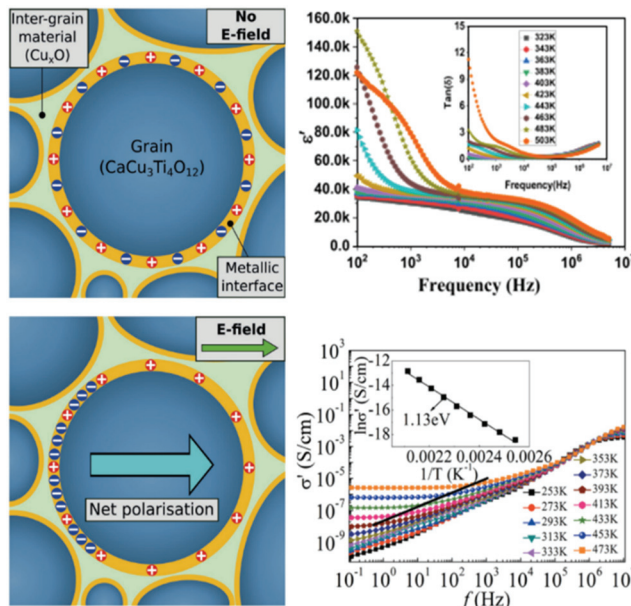


Fig. 11. (left) Schematic of IBLC model and (right) frequency stability of colossal permittivity CCTO ceramics [46,50(author reconfigurations)].

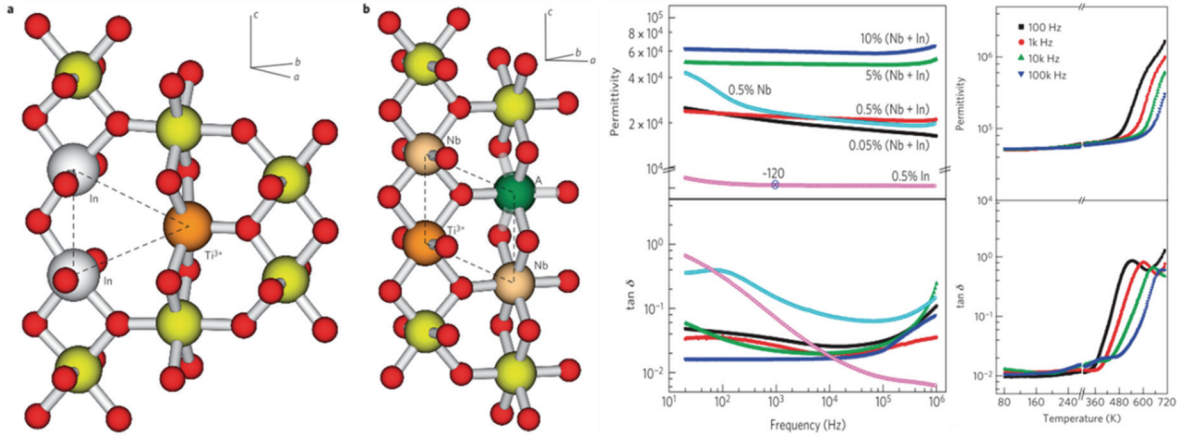


Fig. 12. (left) Schematics of defect complex and (right) electric characteristics of Nb-In co-doped TiO_2 ceramics [11(author reconfigurations)].

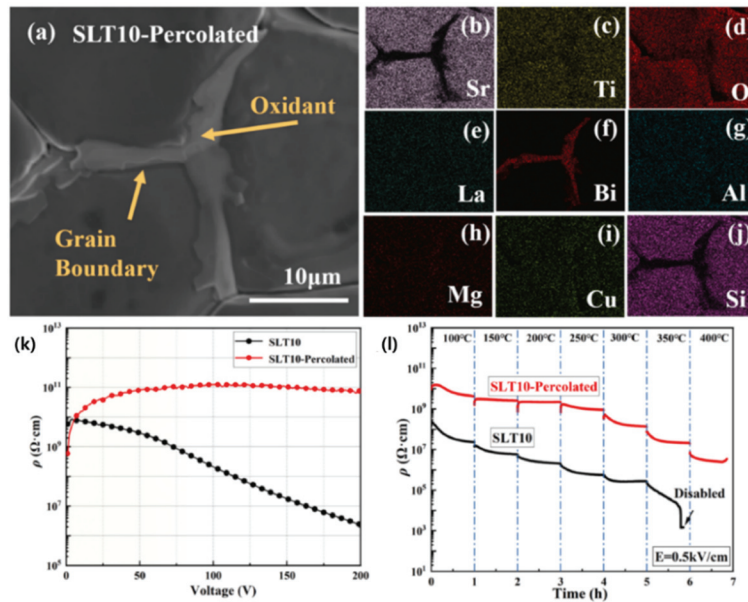


Fig. 13. IR degradation of colossal permittivity materials contained glass oxidant in grain boundary. (a) SEM image, (b-j) EDX mapping images, (k) resistivity properties with respect to the voltage, and (l) step IR degradation of SLT10-Percolated ceramics [18(author reconfigurations)].

된다면, CP 소재 역시 MLCC 제조 공정에 적극 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

5. 결론

본 리뷰에서는 기존의 BaTiO_3 (BT)로 대표되는 MLCC 용 유전체 세라믹에 대한 연구 흐름과 MLCC의 한계 극복을 위한 colossal permittivity (CP) 소재에 대한 최신 연

구 동향에 대하여 살펴보았다. MLCC의 온도 및 전압 안정성에 대한 개선이 꾸준히 요구되면서, BT 세라믹 유전체의 온도 및 전압 안정성을 향상시키기 위한 다양한 연구가 진행중에 있다. 온도 안정성에 있어, relaxor화된 shell의 비율을 줄임으로써 BT의 온도에 따른 유전율 변화를 최소화하려는 연구가 다수 보고되었으며, 이를 바탕으로 shell 형성에 직접적인 영향을 미치는 입자 성장(grain growth)을 억제하는 방향으로 MLCC의 개발이 이루어지고 있다. 전압 안정성에 있어, 기존에는, 첨가제 확산 및 치환을 통한

결합 화학론에 입각한 산소공공 제어를 통해 MLCC의 내전압을 향상시키는 연구가 주로 진행되었다. 이후, 소결된 BT의 grain size가 DC 유전을 저하에 미치는 영향이 추가로 규명됨으로써, MLCC의 입자성장 억제 기술이 더욱 중요하게 되었다.

최근에는 기존의 MLCC가 가지는 용량밀도-정격전압 사이의 상반 특성을 극복하기 위해, 거대 유전율을 가지는 colossal permittivity (CP) 소재에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. internal barrier layer capacitor (IBLC) 모델에 기반하는 CP소재의 주파수 및 온도 의존성을 개선하기 위해 defect complex 모델에 입각한 새로운 CP소재들이 보고되었다. CP소재의 MLCC 적용을 위해서는 절연저항의 개선이 충분히 이루어져야 하며, grain boundary 내 glass oxide 함침 등의 다양한 방법이 시도되고 있으나, 아직 MLCC 제조 공정에 직접적으로 적용하기에는 무리가 있는 실정이다. 그럼에도 불구하고, CP 소재에 대한 다각적인 연구가 이루어지고 있으므로, 십 수년 내에 MLCC 공정에 적용 가능한 CP 소재가 개발되어, 기존의 한계를 극복한 MLCC의 구현이 가능해질 것으로 기대된다.

ORCID

Intae Seo

<https://orcid.org/0000-0002-6447-8113>

감사의 글

This work was supported by the Ministry of Trade, Industry & Energy of the Republic of Korea (Grant number RS-2024-00431199).

REFERENCES

- [1] S. Valasa, V. R. Kotha, and N. Vadthiya, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **173**, 108116 (2024).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108116>
- [2] K. Zhang, *Proc. 2024 IEEE Int. Solid-State Circuits Conf. (ISSCC)* (IEEE, San Francisco, CA, USA, 2024) p. 10.
doi: <https://doi.org/10.1109/ISSCC49657.2024.10454358>
- [3] W. Liu, X. Sun, X. Yan, Y. Gao, X. Zhang, K. Wang, and Y. Ma, *Batteries*, **10**, 80271 (2024).
doi: <https://doi.org/10.3390/batteries10080271>
- [4] I. T. Seo, H. W. Kang, and S. H. Han, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **35**, 103 (2022).
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2022.35.2.1>
- [5] S. H. Yoon, C. A. Randall, and K. H. Hur, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 1766 (2009).
doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03121.x>
- [6] S. H. Yoon, C. A. Randall, and K. H. Hur, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 2944 (2009).
doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03305.x>
- [7] S. H. Yoon, C. A. Randall, and K. H. Hur, *J. Appl. Phys.*, **108**, 064101 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.3480992>
- [8] S. H. Yoon, J. B. Lim, S. H. Kim, and D. Y. Kim, *J. Mater. Res.*, **28**, 3252 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1557/jmr.2013.347>
- [9] H. S. Kwon, S. H. Yoon, and H. I. Yoo, *J. Appl. Phys.*, **120**, 044101 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.4959204>
- [10] S. H. Yoon, M. Y. Kim, and D. Kim, *J. Mater. Chem. C*, **8**, 9373 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1039/D0TC02067B>
- [11] W. Hu, Y. Liu, R. L. Withers, T. J. Frankcombe, L. Noren, A. Snashall, M. Kitchin, P. Smith, B. Gong, H. Chen, J. Schiemer, F. Brink, and J. Wong-Leung, *Nat. Mater.*, **12**, 821 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1038/nmat3691>
- [12] X. Guo, Y. Pu, J. Ji, W. Wang, J. Li, R. Shi, and M. Yang, *Ceram. Int.*, **46**, 10075 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.275>
- [13] B. Zhong, Z. Long, C. Yang, Y. Li, and X. Wei, *Ceram. Int.*, **46**, 20565 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.174>
- [14] Y. Yu, Y. Zhao, Y. L. Qiao, Y. Feng, and W. L. Li, *J. Mater. Sci. Technol.*, **84**, 10 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.12.046>
- [15] L. Li, J. Xie, M. Wang, and K. Zhang, *Ceram. Int.*, **47**, 10072 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.154>
- [16] B. Wang, Y. Pu, L. Zhang, Y. Shang, J. Ji, T. Wei, T. Ouyang, and S. Zhou, *Ceram. Int.*, **48**, 25484 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.227>
- [17] Y. Chen, Y. Zeng, W. Cao, N. Chen, and G. Du, *Ceram. Int.*, **48**, 36393 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.199>
- [18] H. Xie, Y. Pu, Y. Shang, L. Zhang, B. Wang, and Y. Hao, *Ceram. Int.*, **49**, 31218 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.067>
- [19] K. Xue, L. Li, M. Du, and M. Wang, *Ceram. Int.*, **50**, 8091 (2024).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.139>
- [20] Q. Pan, Y. Pu, B. Wang, H. Xie, L. Zhang, J. Zhang, Y. Hao, Y. Yang, and J. Qian, *Ceram. Int.*, **51**, 187 (2025).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.406>
- [21] G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 797 (1999).
doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>

- [22] A. A. Bokov, *J. Exp. Theor. Phys.*, **84**, 994 (1997).
doi: <https://doi.org/10.1134/1.558191>
- [23] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, and S. N. Popov, *Sov. Phys. Solid State*, **2**, 2584 (1961).
- [24] L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **74**, 241 (1987).
doi: <https://doi.org/10.1080/00150198708016945>
- [25] T. R. Shrout, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 704 (1987).
- [26] A. A. Bokov, *Ferroelectrics*, **190**, 197 (1997).
doi: <https://doi.org/10.1080/00150199708014116>
- [27] A. A. Bokov and Z. G. Ye, *J. Mater. Sci.*, **41**, 31 (2006).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5915-7>
- [28] P. N. Timonin and R. Griffiths, *Ferroelectrics*, **199**, 69 (1997).
doi: <https://doi.org/10.1080/00150199708213429>
- [29] K. Uchino, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **69**, 3013 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2022.3165002>
- [30] J. E. Daniels, W. Jo, J. Rödel, D. Rytz, and W. Donner, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 252904 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.3602316>
- [31] Z. Luo, T. Granzow, J. Glaum, W. Jo, J. Rödel, and M. Hoffman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 3927 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04101.x>
- [32] R. Dittmer, W. Jo, J. Rödel, S. Kalinin, and N. Balke, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 4208 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201200592>
- [33] P. B. Groszewicz, H. Breitzke, R. Dittmer, E. Sapper, W. Jo, G. Buntkowsky, and J. Rödel, *Phys. Rev. B*, **90**, 220104 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.220104>
- [34] J. Kling, X. Tan, W. Jo, H. J. Kleebe, H. Fuess, and J. Rödel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 2452 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03778.x>
- [35] H. Simons, J. Daniels, W. Jo, R. Dittmer, A. Studer, M. Avdeev, J. Rödel, and M. Hoffman, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 082901 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.3557049>
- [36] W. Jo and J. Rödel, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 042901 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.3615675>
- [37] W. Jo, R. Dittmer, M. Acosta, J. Zang, C. Groh, E. Sapper, K. Wang, and J. Rödel, *J. Electroceram.*, **29**, 71 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10832-012-9742-3>
- [38] X. Jian, X. Chen, and Q. M. Zhang, *Joule*, **3**, 2296 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.008>
- [39] J. Wang and Z. H. Shen, *Microstructures*, **2021**, 1.
doi: <https://doi.org/10.20517/microstructures.2021.05>
- [40] C. H. Kim, K. J. Park, Y. J. Yoon, J. O. Hong, D. S. Sinn, and K. H. Hur, *J. Korean Ceram. Soc.*, **46**, 543 (2009).
doi: <https://doi.org/10.4191/kcers.2009.46.2.123>
- [41] S. C. Jeon, C. S. Lee, and S. J. L. Kang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 1 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05111.x>
- [42] H. Gong, X. Wang, S. Zhang, H. Wen, and L. Li, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **34**, 1733 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.12.028>
- [43] J. S. Dean, P. Y. Foeller, I. M. Reaney, and D. C. Sinclair, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 6896 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1039/c5ta09573e>
- [44] S. C. Jeon, B. K. Yoon, K. H. Kim, and S. J. L. Kang, *J. Adv. Ceram.*, **3**, 76 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1007/s40145-014-0096-y>
- [45] D. E. McCauley, M. S. H. Chu, and M. H. Megherhi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 193 (2006).
doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00661.x>
- [46] N. T. Taylor, F. H. Davies, S. G. Davies, C. J. Price, and S. P. Hepplestone, *Adv. Mater.*, **31**, 1904746 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201904746>
- [47] T. B. Adams, D. C. Sinclair, and A. R. West, *Adv. Mater.*, **14**, 1321 (2002).
doi: [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020916\)14:18<1321::AID-ADMA1321>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020916)14:18<1321::AID-ADMA1321>3.0.CO;2-P)
- [48] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, and A. R. West, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2153 (2002).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.1463211>
- [49] J. Li, X. Zhao, F. Gu, and S. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 4720151 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.4720151>
- [50] K. Rani, N. Ahlawat, Pooja, R. S. Kundu, D. Saini, and Deepa, *Appl. Phys. A*, **130**, 290 (2024).
doi: <https://doi.org/10.1007/s00339-024-07430-w>