



MLCC용 유전체 소재의 연구개발 동향

서인태, 강형원, 한승호 

한국전자기술연구원 융복합전자소재연구센터

Recent Progress in Dielectric Materials for MLCC Application

Intae Seo, Hyung-Won Kang, and Seung Ho Han

Electronic Convergence Materials and Devices Research Centers, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 13509, Korea

(Received January 14, 2022; Revised January 24, 2022; Accepted January 25, 2022)

Abstract: With the recent increase in demand for electronic devices, multi-layer ceramic capacitors (MLCCs) have become the most important core component. In particular, the next-generation MLCC with extremely high reliability is required for the 4th industrial revolution and electric vehicle applications. Therefore, it is necessary to develop dielectric ceramic materials with high dielectric properties and reliability. During the decades, electrical properties of BaTiO₃ based dielectric ceramics, which have been widely used in MLCC industrial field, have been improved by microstructure and defect chemistry control. However, electrical properties of BaTiO₃ have reached their limits, and new types of dielectric materials have been widely studied. Based on these backgrounds, this report presents the recent development trends of BaTiO₃-based dielectric materials for the next-generation MLCCs, and suggests promising candidates to replace BaTiO₃ ceramics.

Keywords: MLCC, Ferroelectric materials, BaTiO₃, Microstructure, Thermal stability

1. 서론

4차 산업혁명 및 Covid-19발 언택트 시대가 도래함에 따라, 가정용 및 산업용 전자기기 수요가 급증하고 있다 [1]. 이외에도, 전통적 기계 산업으로 분류되었던 자동차 산업마저 자율주행 및 친환경 전기차로 대표되는 전자기기 산업으로 재편됨으로써, 전장용 전자기기의 수요도 크게 증가할 전망이다 [1]. 이에 발맞추어, 전자기기를 구성하는 핵심 수동 부품의 제조 및 공급이 전세계적으로 큰 이슈가 되었다 [1]. 핵심 수동부품 중 하나인 세라믹 캐패시터는 회로 내에서 각 소자에 필요한 전력의 안정적인 공급

을 담당하며, 주로 적층형 캐패시터 (MLCC)의 형태로 제조된다. 일반적인 스마트폰에 약 1,000~2,000개, 신규 개발된 전기차 기준 약 8,000개의 MLCC가 탑재되며, 반도체 소자에 뒤를 이어 회로상에서 차지하는 역할이 매우 크기 때문에, 전자기기 시장에서 없어서는 안될 “전자기기 산업의 쌀”로 불리고 있다 [2].

이러한 MLCC는 교대로 적층된 금속 전극과 유전체 세라믹을 동시소성 함으로써 제조된다. 일반적으로 금속의 경우, Cu 및 Ni 등과 같이 값싼 소재를 사용하며, 동시 소성 시 금속의 산화를 방지하기 위하여 환원 분위기 소성을 적용한다. 따라서, MLCC의 주요 특성은 환원 분위기에서 전극과 동시 소성 된 유전체 세라믹의 특성에 크게 좌우된다. 업계에서 주로 요구하는 MLCC용 유전체 세라믹 특성으로는 크게 고유전율, 고신뢰성 및 온도 안정성이 있다. 기존에는 단순히 고유전율 소재 구현에 초점이 맞추어 개발이 이루어 졌지만, MLCC의 적용 분야가 다양해짐에 따

✉ Seung Ho Han; shhan@keti.re.kr

Copyright ©2022 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.

라, 최근에는, 고신뢰성 및 높은 온도 안정성을 구현할 수 있는 소재 개발이 주요 이슈가 되었다. 특히, 전장용 MLCC의 경우 차량의 전기적 결함이 사용자의 생명과 직결되므로, 기존대비 매우 높은 신뢰성이 요구되고 있다. 이러한 추세에 발맞추어, 유전체 성능을 높이기 위한 다양한 연구가 진행되어 왔다 [3-5].

MLCC용 유전체 세라믹은 대부분 높은 유전율을 가지는 강유전 물질이 사용되며, 대표적으로 BaTiO₃ (BT), Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), (Na,Bi)TiO₃ (NBT) 및 (K,Na)NbO₃ (KNN) 등이 있다 [6,7]. 이 중에서 BT 세라믹은 높은 유전율과 우수한 내환경성으로 MLCC 산업계에서 주로 쓰이고 있는 물질이다. 대부분의 MLCC용 유전체 세라믹은 이러한 BT 세라믹에 여러 종류의 산화물 첨가제를 일정량 추가함으로써 성능을 구현한다. BT를 기반으로 하는 유전체의 성능은, 입도 크기와 core-shell 비율로 대표되는 세라믹의 미세구조, 그리고 산소 결함으로 대표되는 내부 결함 거동을 변화시킴으로써 제어할 수 있다. 미세구조 제어의 경우, 세라믹의 입도 크기가 커짐에 따라 유전율이 증가하나, 입계 비율 감소와 shell 비율 증가로 인해 내전압 및 온도 특성의 저하를 가져온다. 이를 해결하기 위해 필연적으로 입도 크기를 감소하여야 하며, 이로 인해 발생하는 유전율 저하의 부작용을 해결하는 것이 큰 과제이다. 결함 거동 제어를 위해서는 적절한 비율의 donor 및 acceptor 도핑이 필요하며, BT 세라믹 기준으로 donor는 희토류 물질을 주로 사용한다. 희토류 도핑은 BT 세라믹 특성 변화에 매우 큰 영향을 미치며, 내전압 개선, DC 인가 시 유전율 개선 및 온도 안정성 개선 등의 다양한 효과를 가져온다. 따라서, 적절한 희토류 원소 선정 및 최적 도핑량 탐색이 BT계 MLCC 개발에 가장 중요한 이슈이다.

본 리뷰에서는, 미세구조 및 내부결함 거동 제어로 대표되는 MLCC용 유전체 세라믹의 최근 연구 동향을 살펴보고, 이를 통해 차세대 MLCC용 유전체 재료의 전망에 대하여 다루고자 한다.

2. 유전체 세라믹의 미세구조에 따른 특성 변화

2.1 Relaxor Ferroelectric 과 Core-shell 구조

일반적으로 BT 세라믹은 소결 시에 다양한 산화물 첨가제를 사용하여, 치밀화를 촉진하는 동시에 전기적 특성을 제어한다. 이러한 소결 과정에서 사용되는 산화물 첨가제 원소는, BT 격자 내로 고용되어 perovskite 구조 내 A (Ba²⁺) 및 B (Ti⁴⁺) site 원소를 일부 치환한다. 산업계에서

주로 사용되는 산화물 첨가제 원소는 크게 희토류와 금속 원소 (전이 금속, 알칼리 토금속 등)로 구성되며, 원자가과 이온 반경을 고려하였을 때, Dy³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Y³⁺, Tb⁴⁺ 등의 희토류는 주로 A site를 치환, Mn²⁺, V³⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ 등의 금속원소는 B site를 치환한다. 이와 같이 BT 내에 다른 원자가 및 이온 반경을 가지는 원소가 치환된 경우, 일반 강유전체는 disordering 현상에 의해 relaxor ferroelectric으로 변하게 된다.

수년간 Relaxor ferroelectric에 관한 다양한 연구가 진행되었으며, 이러한 relaxor ferroelectric은 헤링본 구조의 도메인을 가지는 일반적인 강유전체와 달리, 나노 도메인을 가짐이 확인되었다 [8,9]. K. Uchino와 T. Shrout 등의 연구 결과에 따르면, relaxor ferroelectric의 경우 그림 1과 같이, Curie 온도(T_c) 이하의 넓은 온도 범위에서 diffuse phase transition을 가지며, 매우 slim한 polarization-electric field (P-E) 이력 특성을 보임이 밝혀졌다 [10]. 그 결과 relaxor ferroelectric은 일반적인 강유전 물질 대비 높은 상온 유전율 및 낮은 손실을 가진다.

최근에는 다양한 산화물이 첨가된 BT를 소결할 경우, 첨가제 원소의 고용 한계로 인해, 단일 grain 내에 첨가제가 고용되지 않은 BT core 영역과, 다양한 첨가제가 고용된 shell영역으로 구성되어 있음이 밝혀졌다 [11-13]. 그림 2는 Y₂O₃와 MgO가 도핑된, BT 세라믹의 미세구조와 위치별 첨가제 원소 농도를 나타낸 그림이다 [11].

미세구조를 보면, 단일 grain 내에 일반적인 도메인 구조가 명확하게 보이는 core와 그렇지 않는 shell 영역이 확실하게 구분되는 것을 알 수 있다. Grain 내 위치별 원소 분포를 보면, 대부분의 첨가제가 shell 영역에 분포하고 있는 것을 알 수 있으며, 첨가제 원소 중 희토류 원소인 Y³⁺의 거동이 가장 명확한 것을 알 수 있다. S. C. Jeon 등의 연구에 따르면, Y₂O₃가 도핑된 BT 세라믹의 core-shell 구조를 상세 분석하고, 이로부터 shell이 형성되는 거동에 대하여 규명하였다 [14]. 그림 3은 Y₂O₃가 도핑된 BT 세라믹의 SEM 및 TEM 이미지와 위치별 원소 분포를 나타낸 그림이다. TEM 이미지로부터, core와 shell은 동일한 BT 격자구조를 가지며, 각자 서로 다른 도메인 구조를 보임이 확인되었다. 이러한 도메인 구조의 차이는 Y³⁺의 BT 격자 내 치환 때문이며, shell 내 Y³⁺의 농도가 높은 것으로부터 확인할 수 있다.

해당 연구에 따르면, 이러한 Y³⁺가 고용된 shell의 형성은 크게 두가지 거동으로 설명되며, 소결 과정에서 첨가제 원소의 BT 입자표면으로부터 내부로의 확산과 grain growth에 따른 첨가제 고용상의 BT 표면에서 외부로의 석

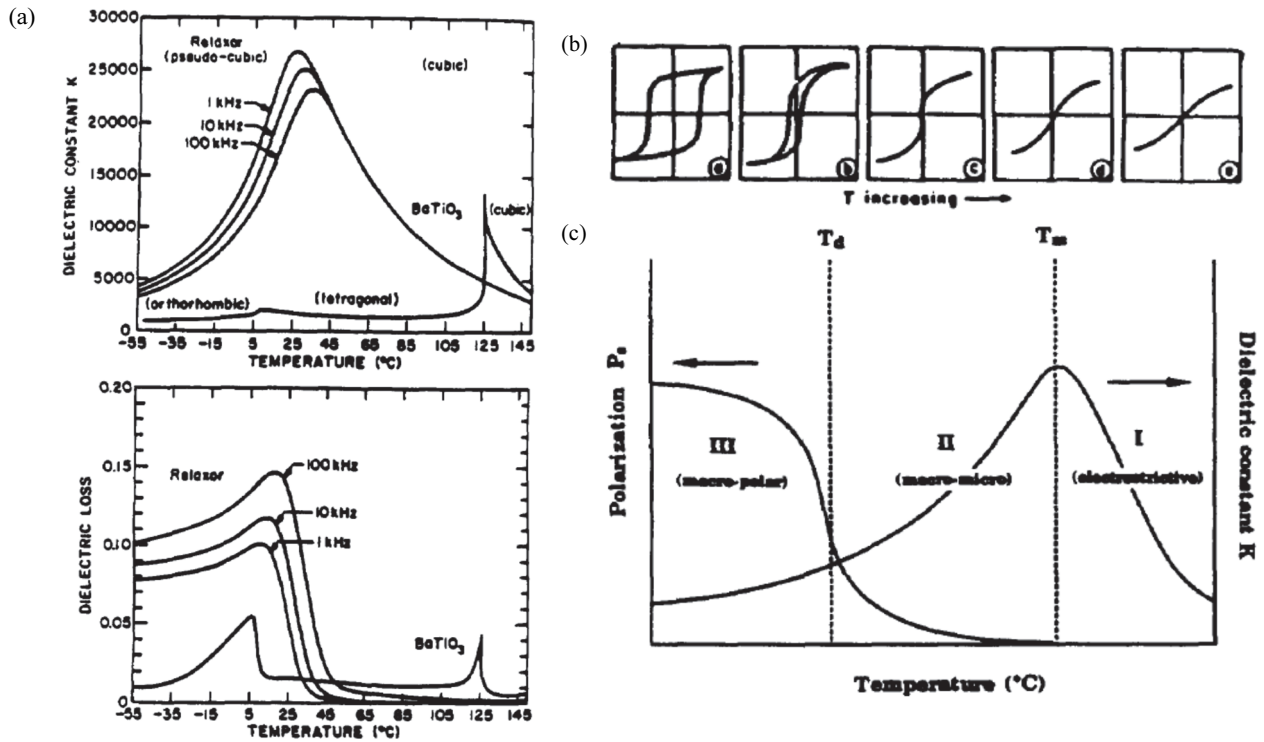


Fig. 1. (a) Typical Dielectric Behavior for a relaxor ferroelectric (0.93PMN:0.07PT) at 1 kHz, 10 kHz, and 100 kHz and a normal ferroelectric (BaTiO₃) at 1 kHz. (b) Dielectric hysteresis in PMN as a function of temperature. (c) Dielectric and polarization behavior for PMN as a function of temperature [10].

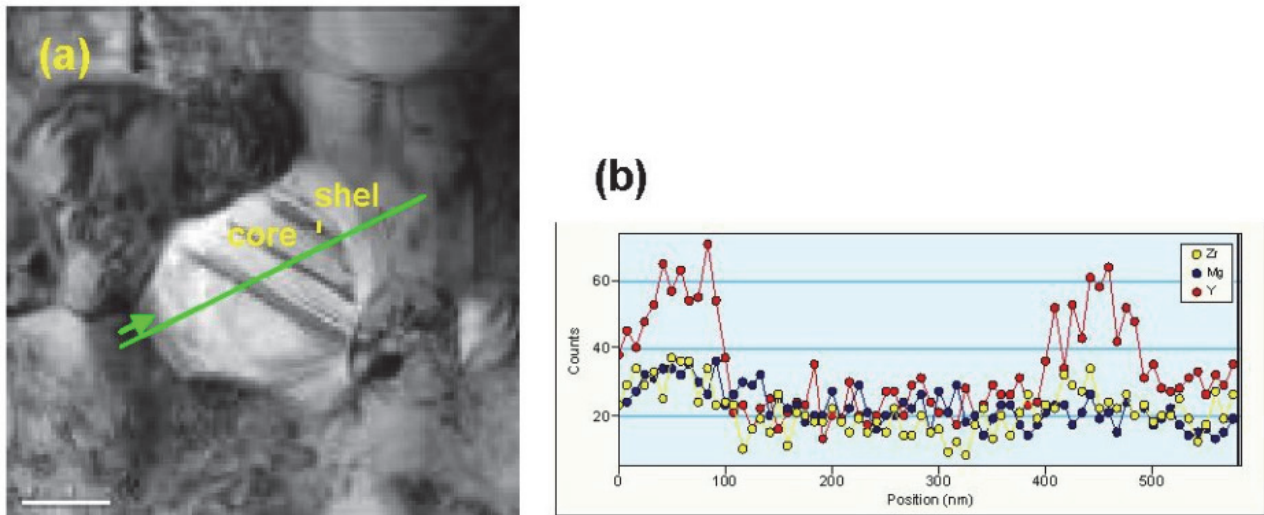


Fig. 2. (a) Transmission electron micrograph of a typical core-shell grain in '2Y4Mg' specimen, (b) EDS line profile on the grain in (a) indicating that Y is a dominant element in forming a shell [11].

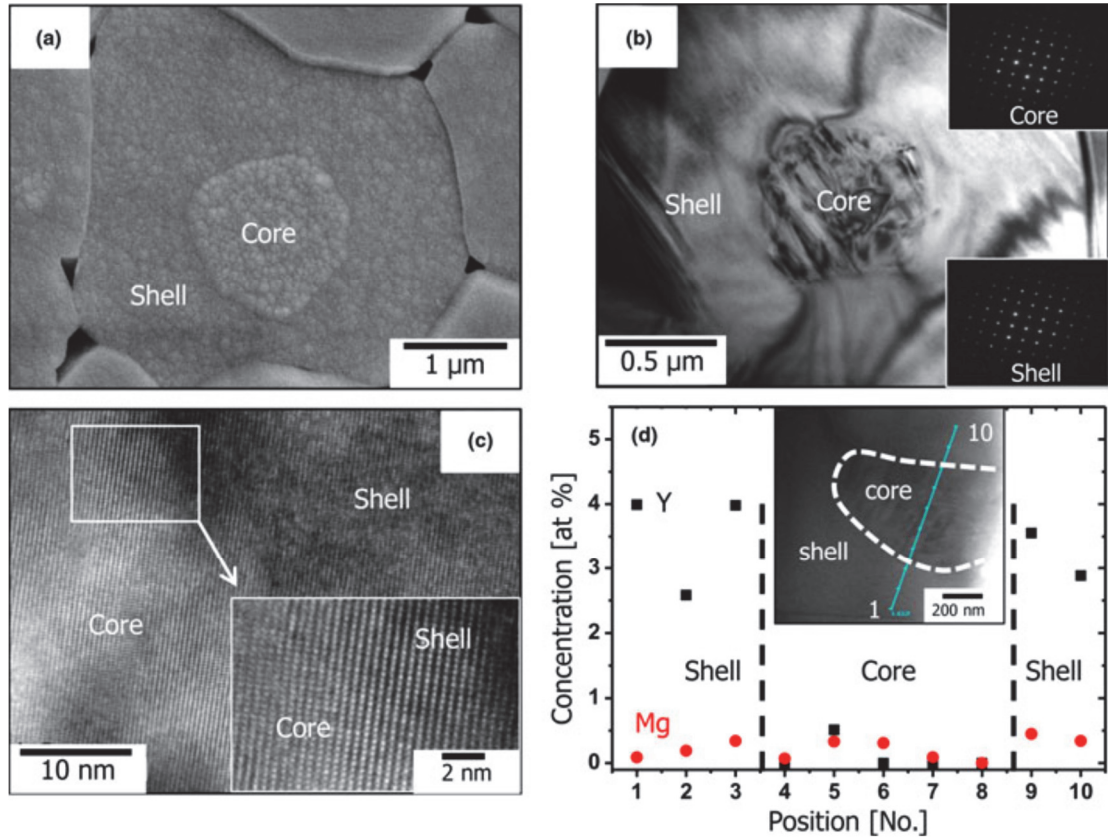


Fig. 3. (a) SEM, (b) TEM micrographs showing typical core-shell structures in a sample sintered at 1,350°C in wet H₂ for 2 h, (c) a HRTEM image at the interface between a core and a shell, and (d) STEM/EDS line profile showing the distribution of Y and Mg [14].

출이 주된 요인이다. 따라서, 적절한 core-shell 비율 구현을 위해서는 사용하는 BT의 입자의 초기 크기와 최종 grain 크기를 결정하는 grain growth rate를 제어하는 것이 매우 중요하다.

2.2 MLCC의 온도 안정성

MLCC의 온도 안정성은 사용되는 유전체 세라믹의 온도 안정성으로 결정된다. 일반적인 BT 세라믹의 경우, 120°C의 T_c 에서 매우 높고 sharp한 유전율 peak을 가진다. 따라서, BT 세라믹의 X5R, X7R 및 X9R을 비롯한 온도 안정성을 만족시키기 위해서는 이러한 T_c 에서의 유전율 peak을 억제하는 것이 매우 중요하였다. 이를 위해, 소결 후 grain size를 최소화하거나, BT에 cubic 결정구조를 가지는 다른 perovskite 물질을 고용함으로써 relaxor ferroelectric을 형성하고, diffuse phase transition을 유도하는 다양한 연구가 진행되었다 [15-17]. 대표적으로 X. Han 등의 연구 결과에 따르면, BT 세라믹에 cubic perovskite 구조

를 가지는 CaZrO₃ (CZ) 세라믹을 고용할 경우, diffuse phase transition에 의해 T_c peak의 크기가 감소하고, 그 결과 X8S를 만족할 수 있음이 보고되었다 [17]. 그림 4는 BT 세라믹에 도핑된 CZ 양에 따른 온도 안정 계수 (Temperature Coefficient of Capacitance: TCC)를 나타낸 것이다. CZ 함량이 증가함에 따라 T_c peak의 크기가 감소하여 온도 특성이 향상되는 것을 볼 수 있다.

상기 언급하였듯이, MLCC용 BT 세라믹은 첨가제 원소가 고용되는 정도에 따라 core-shell 구조를 가진다. 이러한 core-shell 구조 하에서는 온도에 따른 유전 특성에 변화가 생긴다. BT core의 상전이 peak인 T_c 와 첨가제가 고용되어 relaxor화 된 shell의 매우 broad한 diffuse phase transition peak이 동시에 중첩되어 나타나며, diffuse phase transition이 일어나는 온도 (T_m)는 T_c 이하 약 50~80°C 범위이다. J. S. Dean 등은, BT 세라믹에 NaNbO₃ (NN)을 고용하여 core shell 구조를 형성하고 그에 따른 TCC 거동을 모델링 하였다 [18]. 그림 5는 NN 세라믹이 고용된 BT 세라믹의 미세구조 모델링과 온도 특성

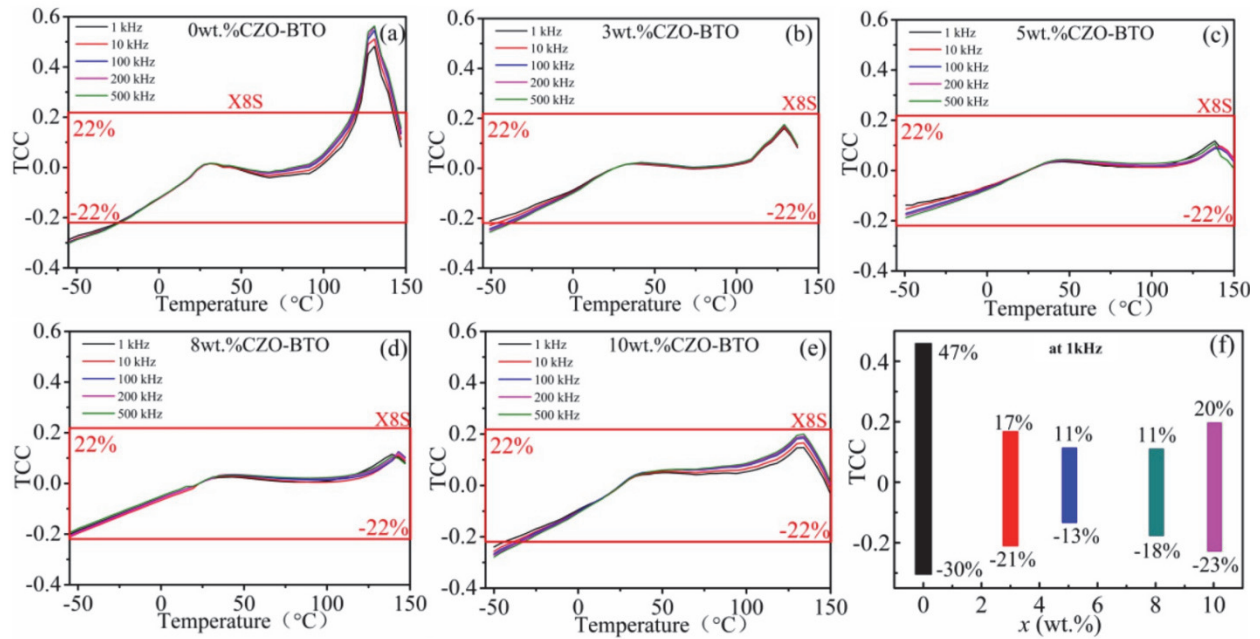


Fig. 4. TCC of CZO-BTO ceramics at different temperatures and frequencies (a) 0 wt% CZO-BTO, (b) 3 wt% CZO-BTO, (c) 5 wt% CZO-BTO, (d) 8 wt% CZO-BTO, (e) 10 wt% CZO-BTO, and (f) The range of TCC values at 1 kHz in -55 to 150°C [17].

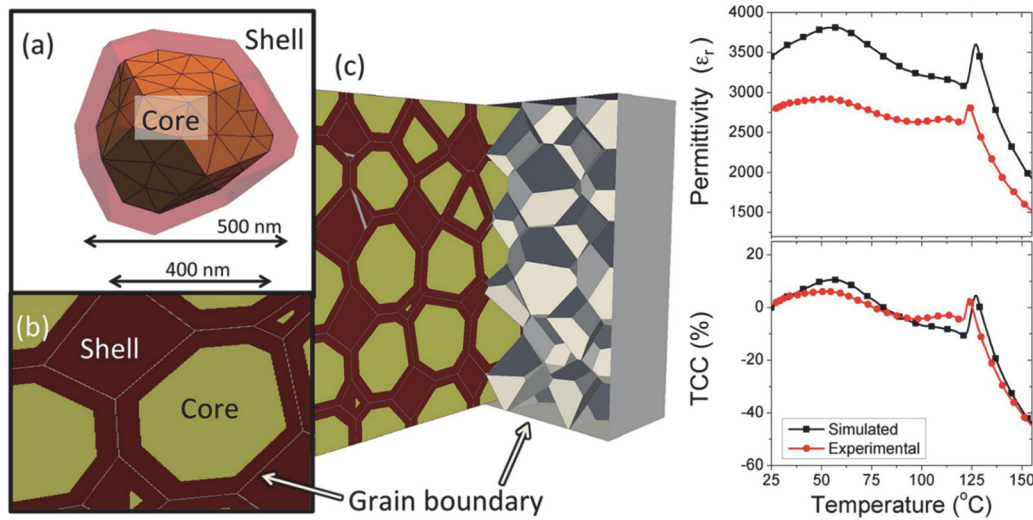


Fig. 5. The complete microstructure of the system incorporating a two-phase core shell granular structure with associated grain boundary. Here, we show equal volumes of core and shell. (a) Representation of an individual meshed grain highlighting the core and shell regions and diameters required to generate equal volume fractions whereas (b) and (c) show a slice plot through the full microstructure highlighting the 341 individual grains each with a core and shell defined by a user defined volume fraction [18].

거동을 나타낸 그림이다. 약 66 volume %의 core를 가지는 세라믹을 모델링한 결과, 125°C의 core T_c 와 55°C의 shell T_m 이 중첩되었고, 실제 실험으로도 모델링과 동일한 결과가 나타남을 확인하였다.

이러한 연구 결과를 토대로, MLCC 세라믹의 TCC 개선

을 위해서는 core와 shell의 비율이 매우 중요함을 알 수 있다. Shell의 비율이 커지게 될 경우 T_m peak의 크기가 커지므로, shell 비율을 최대한 억제하는 것이 필요하다. Shell의 형성이 소결 과정 중에 첨가제의 확산과 grain growth에 의한 석출이라는 것을 고려하였을 때, 소결이 이

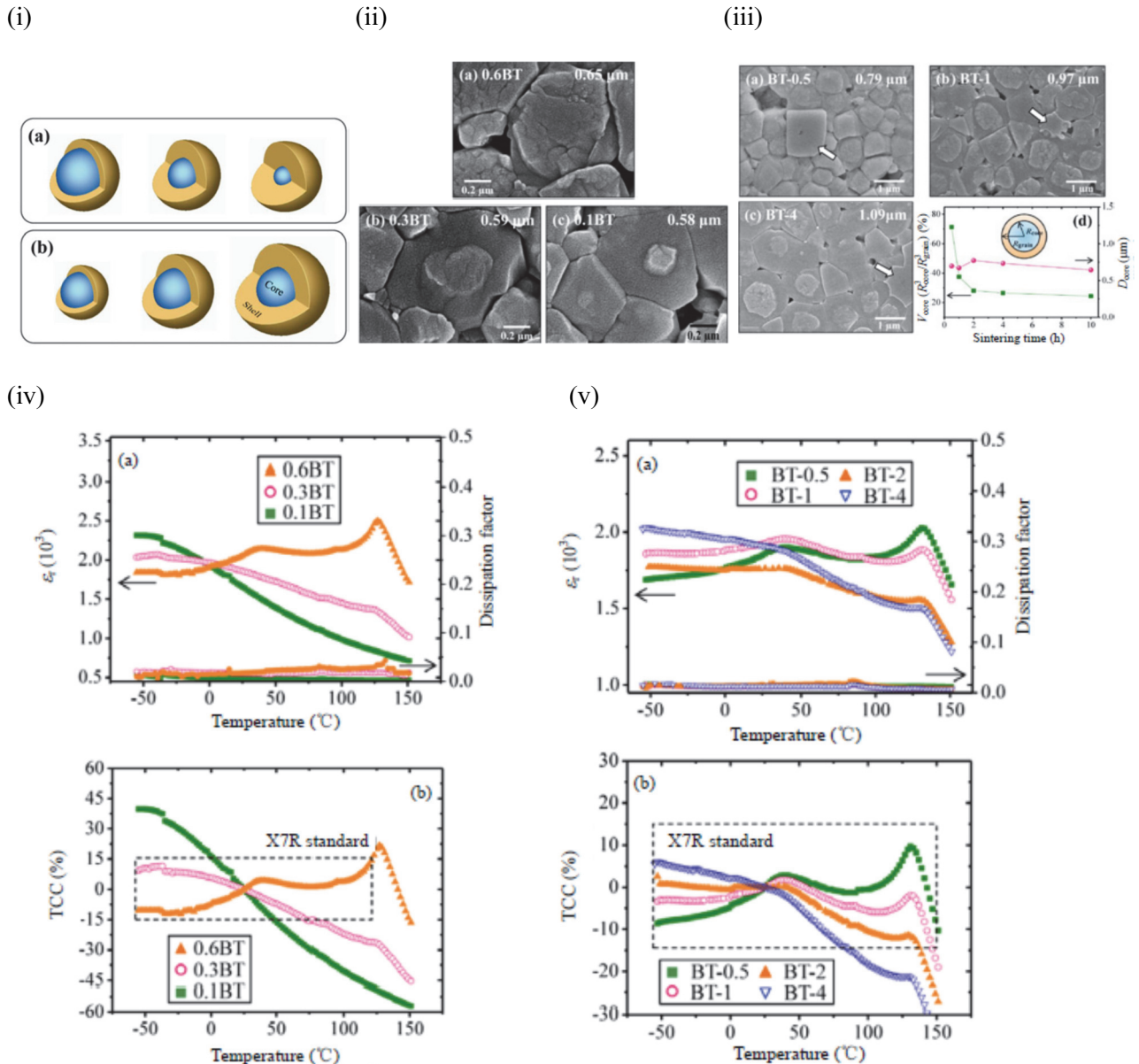


Fig. 6. (i) Schematic illustrations showing the core/shell structures (a) in the first set with different core sizes and a similar grain size and (b) in the second set with a similar core size but different shell thicknesses. (ii) SEM micrographs of (a) 0.6BT, (b) 0.3BT and (c) 0.1BT in the first set. The numbers in the micrographs are the measured average grain sizes. (iii) SEM micrographs of (a) BT-0.5, (b) BT-1 and (c) BT-4 in the second set. (d) Measured core volumetric percentage and core size with respect to sintering time. The numbers in micrographs are the measured average grain sizes. (iv) (a) Measured dielectric properties and (b) TCC curves of the first set for a temperature range of -55~150°C. (v) (a) Measured dielectric properties and (b) TCC curves of the second set for a temperature range of -55~150°C [19].

루어 지는 고온에서의 확산 제어는 어려우므로, 최대한 큰 BT로부터 grain growth를 최대한 억제하는 것이 TCC 개선의 핵심이 될 것임을 유추할 수 있다. 실제로 S. C. Jeon 등은 다양한 core-shell의 비율에 따른 TCC 거동을 분석하였다 [19]. 최종 grain size가 동일한 서로 다른 크기의 core를 가지는 경우와, 동일한 core 크기를 가지고 최종

grain size가 서로 다른 경우를 비교하였다. 그림 6은 각각의 경우에 해당하는 미세구조의 모식화도, 실제 SEM 이미지 및 TCC 거동을 나타낸다.

위 연구 결과에 따르면, 동일 grain size를 가질 경우 core의 비율이 높을수록, 동일 BT size를 가질 경우 grain growth가 억제되어 shell 비율이 작을수록 TCC가 개선되

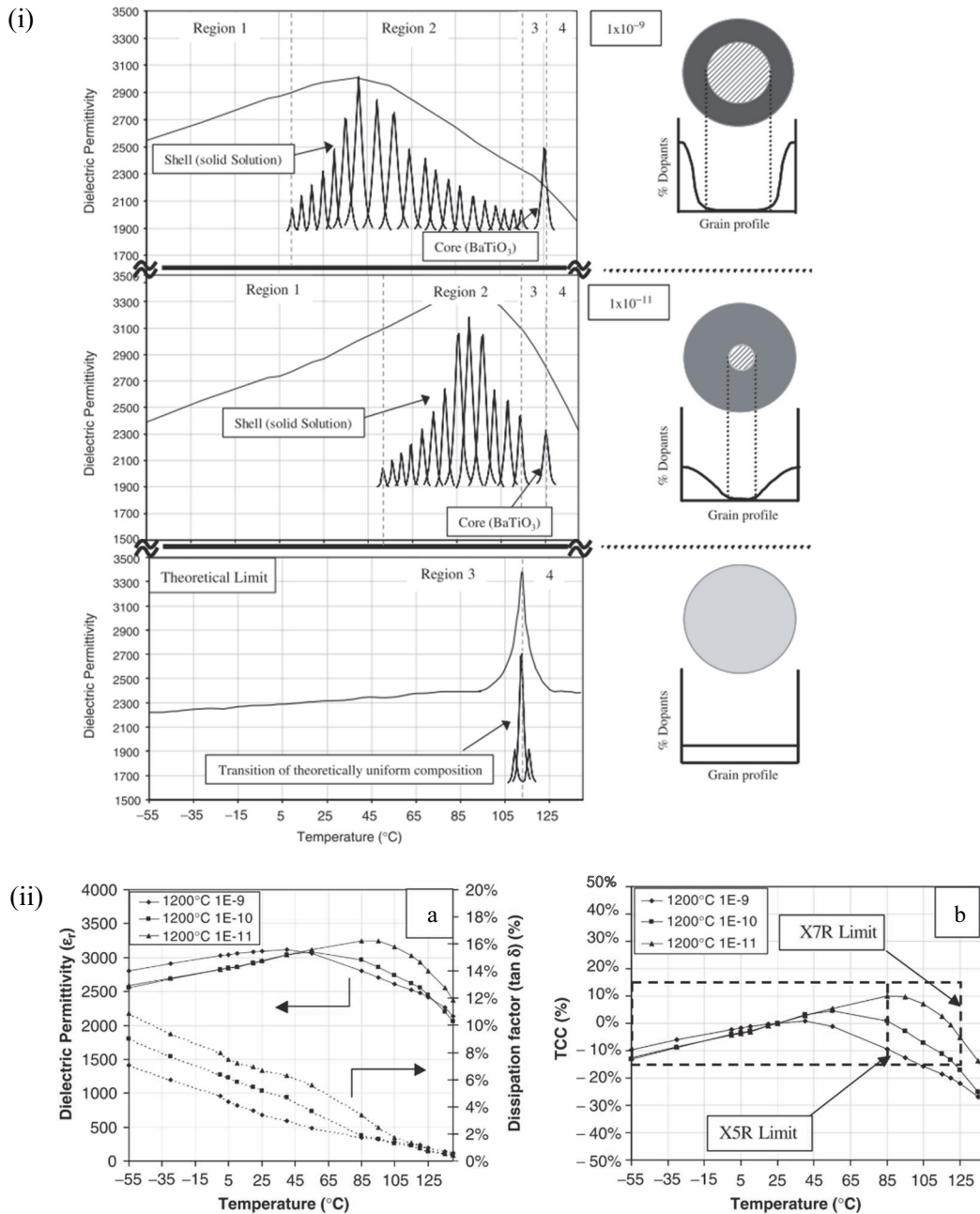


Fig. 7. (i) Schematic representation of de-convoluted temperature coefficient of capacitance (TCC) curves for high PO_2 , low PO_2 , and a proposed theory for a perfectly homogeneous microstructure. (ii) (a) Dielectric permittivity and $\tan d$ (DF) versus temperature for the solid-state- $BaTiO_3$ -based formulation sintered at $1,200^\circ C$: 1×10^{-9} , 1×10^{-10} , and 1×10^{-11} atm. (b) Temperature coefficient of capacitance (referenced to value at $25^\circ C$) for the solid-state- $BaTiO_3$ -based formulation sintered at $1,200^\circ C$: 1×10^{-9} , 1×10^{-10} , and 1×10^{-11} atm [20].

는 것을 확인할 수 있다. 한가지 주목할 만한 점은, 소결 시간 변화에 따라 grain growth를 제어할 수 있으며, 이를 통해, MLCC의 grain growth 억제를 위한 초단시간 소결 공정이 필요함을 알 수 있다.

이와는 별개로, 소결 시 산소 분압 조절을 통해 첨가제

확산 거동을 제어함으로써, TCC를 개선하는 연구가 진행되었다 [20]. 그림 7은 동일한 grain size를 가지는 경우에 첨가제 확산 정도에 따른 T_m 과 T_c 의 거동 변화 모식도와 실제 TCC 거동을 나타낸 그림이다.

소결 시에 산소 분압이 감소하여 BT 내로의 첨가제 확산

이 촉진됨에 따라, shell 분율이 증가되어 T_m peak이 커진다. 하지만 그에 따라 shell에 고용된 첨가제의 부피당 농도가 감소하여, shell의 재료 시스템이 순수 BT 세라믹에 근접하게 된다. 결과적으로 shell의 diffuse phase transition을 대표하는 T_m peak가 점차 125°C의 T_c peak에 근접하게 고온으로 이동하여 TCC가 개선되는 것을 확인할 수 있다.

미세구조 제어를 통한 MLCC의 온도 안정성은 결국, 큰 초기 BT 입자 사용, grain growth 억제 및 첨가제 고용 촉진을 통해 확보할 수 있다. 하지만, 실제 산업계에서 원하는 차세대 MLCC용 소재 개발을 위해서는 넘어야 할 장애가 많다. 한 예로, MLCC의 크기가 0603에서 0402로 점차 경박 단소화 됨에 따라, 유전체 세라믹 층의 두께는 약 400~600 nm 수준까지 얇아졌다. 이러한 상황에서 100 nm 이상의 초기 입자 크기를 가지는 BT 세라믹을 사용하기에는 공정상에 한계가 있다. 또한, grain growth는 세라믹의 치밀화와 동시에 일어나므로, 유전체 세라믹의 치밀도를 확보하면서 grain growth를 억제하는 것은 매우 어려운 일이다. 최근에는 MLCC의 abnormal grain growth 거동이 일부 밝혀 지면서, 이를 활용하여 치밀도가 확보된 BT 세라믹의 grain growth를 제어하려는 연구가 많이 진행되고 있다 [30].

3. 유전체 세라믹의 결함 화학에 따른 특성 변화

3.1 전이금속 원소를 이용한 산소 공공 제어

MLCC 세라믹은 Cu 및 Ni과 같은 금속과 동시 소결을

진행하므로, 금속 산화를 방지하기 위한 환원 분위기에서 소결이 필수이다. 환원 분위기에서는 아래와 같은 반응식으로 인해, 산소 공공(oxygen vacancy, $V_O^{\bullet\bullet}$) 및 charge carrier가 생기게 된다.



이러한 산소 공공은 도메인 움직임을 방해하고 외부 전계에 의해 이동하면서, 전자와 같은 charge carrier의 이동을 유발함으로써, 유전을 및 신뢰성의 저하의 원인이 된다. 따라서, 분위기 소결 중 산소 공공의 제어는 MLCC의 신뢰성 확보를 위한 가장 중요한 요소라고 할 수 있다.

산소 공공의 제어는 크게 산소 공공의 이동도 제어와 농도 제어로 구분할 수 있다. 산소 공공의 이동도 제어를 위해서 BT 세라믹에 원자가가 더 낮은 acceptor를 도핑하는 연구가 다양하게 진행되었다 [21–23]. BT 세라믹에 acceptor를 도핑할 경우, 세라믹 내 산소 공공의 농도는 외부 산소 분압에 관계없이 고용되는 acceptor의 농도에 의해 결정된다. 이때, 산소 공공은 치환된 acceptor 이온과 defect couple을 형성하게 되고, 그로 인해 산소 공공의 이동도가 감소하고, 전자의 생성을 억제할 수 있다. 그럼에도 불구하고 이러한 acceptor 도핑은 고온 및 고전계 조건에서 defect couple이 해리됨에 따라, 산소 공공에 의한 높은 bulk 이온 전도도를 유발하여 IR 저하의 원인이 될 수 있다. 이를 해결하기 위해 multi valence를 가지는 acceptor 도핑에 관한 연구가 진행되었다.

Randall 그룹의 연구 결과에 따르면, fixed valance acceptor인 Mg^{2+} 대신에 대표적인 전이 금속인 $Mn^{2+,3+,4+}$ 을 도핑한 경우 IR 열화가 크게 개선됨을 확인하였다 [24].

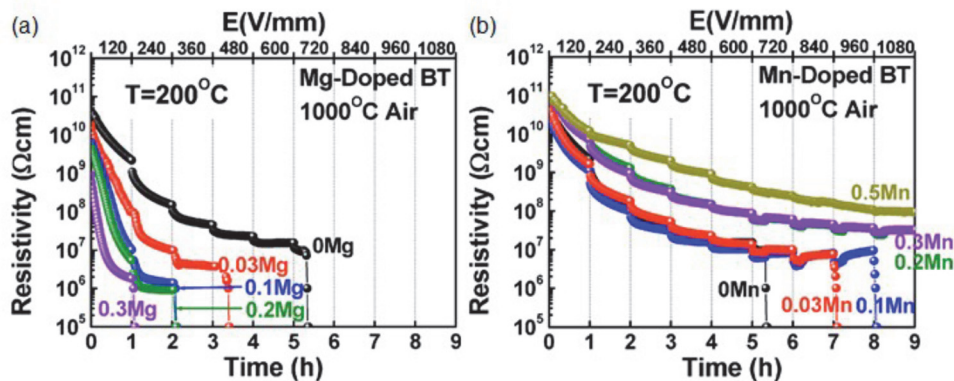


Fig. 8. Electrical resistivities under voltage steps at 200°C vs time for (a) Mg and (b) Mn-doped $BaTiO_3$ specimens, respectively, that were sintered at 1,360°C in a pO_2 of $\sim 10^{-6.8}$ atm ($H_2/N_2/H_2O$ atmosphere, 0.1% $H_2/99.9\% N_2$) followed by a reoxidation anneal at 1,000°C for 5 h in air ($pO_2 = \sim 0.2$ atm). These were measured by applying a voltage step of dc 120 V/mm up to 1,200 V/mm, with the time period for each step being 1 h [24].

그림 8은 Mg^{2+} 과 $Mn^{2+,3+,4+}$ 이 도핑된 BT 세라믹을 대기에 서 재산화 후 측정된 IR 열화를 나타낸다.

Mg^{2+} 도핑량이 증가함에 따라 IR 열화가 심화되는 것과는 대조적으로 $Mn^{2+,3+,4+}$ 을 도핑한 경우에는 도핑량 증가에 따라 IR 열화가 개선되는 것을 알 수 있다. 이는 산소 공공 이동도 차이에 따른 bulk 이온 전도도 차이에 의한 것으로서 각 샘플에 대한 그림 9의 complex impedance 분석을 통해 명확히 할 수 있다.

Mg^{2+} 이 도핑된 경우에는 이온 전도도의 척도인 ionic transference number (t_{ion})이 도핑량 증가에 따라 계속 증가하지만, $Mn^{2+,3+,4+}$ 도핑의 경우는 도핑량에 관계없이 거의 0에 수렴하는 것을 알 수 있다. H.S. Kwon 등은 고전계 하에서 산소 공공 이동을 정량화 함으로써 multi valance acceptor 도핑 효과에 대하여 규명하였다 [25]. 그림 10은 Al^{3+} 와 $Mn^{2+,3+,4+}$ 이 도핑된 경우에 DC 전압 인가 시간에 따른 시편의 위치 별 산소 공공 및 charge carrier의 농도와 전기전도도를 나타낸 것이다.

연구 결과에 따르면, MLCC의 절연 파괴는 시간에 따른 산소 공공의 이동 정도에 따른 것임이 밝혀졌다. 외부 전기장에 의해 산소 공공이 이동하면, 산소 공공의 농도 구배가

생겨, 전극 양 끝에서부터 각각 산소 공공 농도가 적은 p-type, 산소 공공 농도가 짙은 n-type 반도체 영역이 생기게 된다. 외부 전기장 인가 시간이 지남에 따라 각각의 반도체 영역은 재료의 중양을 향해 성장하게 되고, 최종적으로 두 영역이 p-n 접합을 형성함으로써, 절연 영역이 사라지고 절연 파괴가 일어나게 된다. 결국 MLCC의 수명은 산소 공공의 이동도로 대표되는 n-type 영역의 성장 속도에 지배를 받는다. Multi valance인 $Mn^{2+,3+,4+}$ 을 도핑할 경우, 주변 산소 공공 농도가 변함에 따라 $Mn^{2+,3+,4+}$ 이온의 원자가가 바뀌어 산소 공공 이동을 최대한 지연할 수 있으며, 이로 인해 p-n 접합 형성 억제 및 절연 저항 증가의 효과가 생긴다.

하지만, 이와 같이 acceptor 도핑에 의한 산소 공공 이동도 제어로 MLCC의 신뢰성을 향상시키는 경우, 여전히 일정 농도 이상의 산소 공공이 존재하기 때문에, defect couple이 해리될 정도의 큰 외부 에너지가 가해지면 IR 열화를 피할 수 없다. 따라서, 산소 공공 농도 자체의 감소를 위한 donor 도핑이 필요하다.

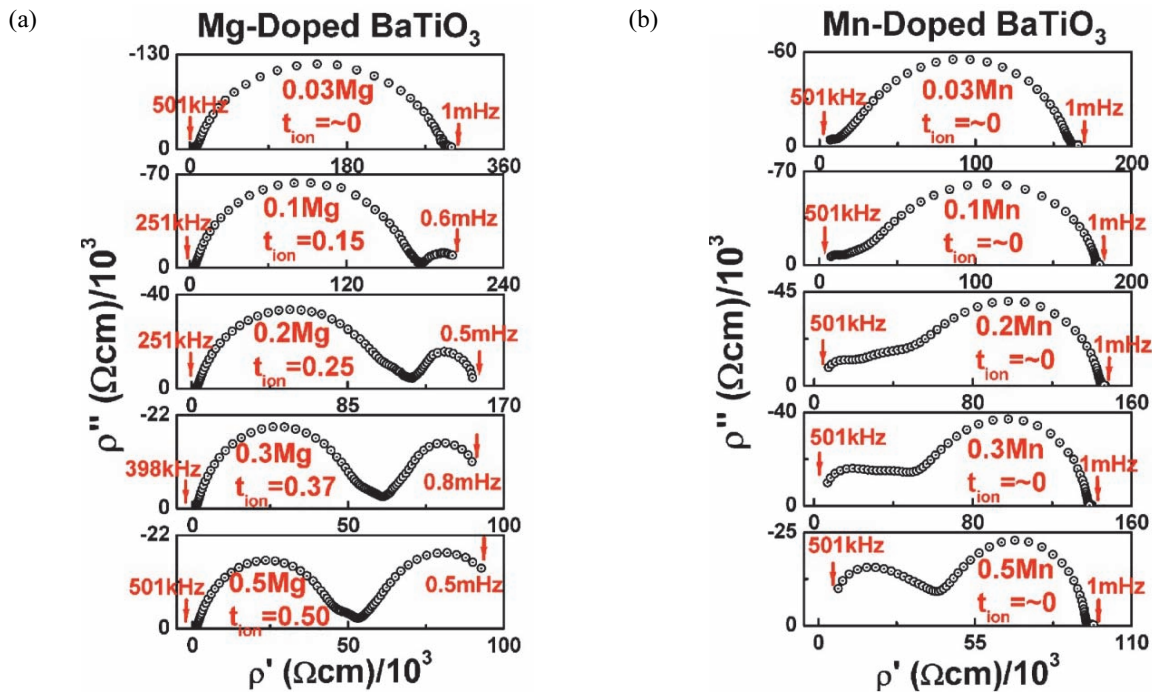


Fig. 9. A series of complex impedance plane plots, including a low frequency Warburg impedance that were measured at 480°C for (a) the 0.03 mol %, 0.1 mol %, 0.2 mol %, 0.3 mol %, and 0.5 mol % Mg-doped $BaTiO_3$ and for (b) the 0.03 mol %, 0.1 mol %, 0.2 mol %, 0.3 mol %, and 0.5 mol % Mndoped $BaTiO_3$, respectively, that were sintered at 1360°C in a pO_2 of ~10–6.8 atm ($H_2/N_2/H_2O$ atmosphere, 0.1% $H_2/99.9\% N_2$) followed by a reoxidation anneal at 1,000°C for 5 h in air ($pO_2 = \sim 0.2$ atm) [24].

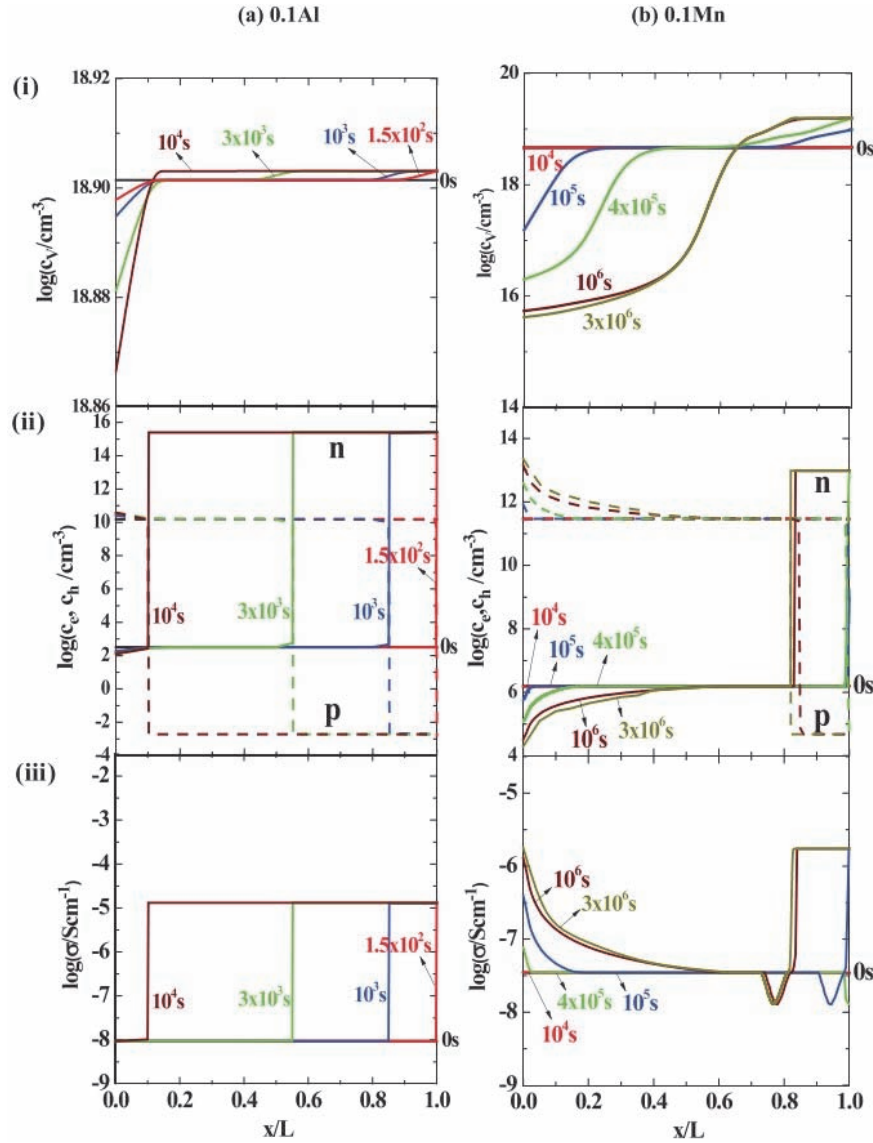


Fig. 10. Numerical solutions for the galvanostatic degradation ($i_0=0.94\mu\text{A}/\text{cm}^2$) of (a) $\text{BaTi}_{0.999}\text{Al}_{0.001}\text{O}_{3-\delta}$ (0.1Al) and (b) $\text{BaTi}_{0.999}\text{Mn}_{0.001}\text{O}_{3-\delta}$ (0.1Mn) both at 250°C : (i) $c_v(x,t)$, (ii) $c_e(x,t)$ (solid lines) & $c_h(x,t)$ (dotted lines), and (iii) $r(x,t)$ vs. x at serial times t (numbered upon each curve). Both are air-quenched from $1,000^\circ\text{C}$ [25].

3.2 희토류 원소를 이용한 산소 공공 제어

MLCC용 BT 세라믹의 donor 도핑을 위해, Ba^{2+} 대비 원자가가 큰 희토류 원소가 주로 사용되며, 이러한 희토류 원소 도핑 효과에 대한 다양한 연구가 진행되었다 [26-28]. 현재 산업계에서 가장 널리 쓰이는 희토류 물질은 Dy_2O_3 로서, Dy^{3+} 이온이 BT 격자 내로 치환되는 경우, Dy^{3+} 이온은 donor의 역할을 하게 되어 산소 공공의 농도가 감소하고 MLCC의 신뢰성이 향상된다. 하지만, donor가 일정 수준 이상으로 과량 도핑 되면 오히려 n-type 반도체화가 일어

나 전자의 생성이 활발해져 IR 열화가 나타난다. 따라서, 최적의 희토류 함량 탐색이 MLCC 신뢰성 향상의 열쇠이다.

최적의 희토류 함량 제어를 위한 한가지 방법으로 acceptor와 동시에 도핑 하는 방법을 주로 사용한다. 앞서 언급하였듯이, acceptor 도핑을 통해 산소 공공의 농도를 한정하고, 이를 기반으로 산소 공공 농도 억제를 위한 적정 희토류 함량을 정한다. S. H. Yoon 등의 최근 연구에서, MnO_2 가 첨가된 BT 세라믹에 Dy_2O_3 를 도핑 한 후 IR 열화 거동을 분석하였다 [28]. 그림 11은 희토류 첨가량에 따른 IR 열화 거동 및 aging 정도를 나타낸다.

희토류 첨가량이 증가함에 따라 IR 열화가 지연되는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 산소 공공 농도 감소에 의한 것으로, 주로 산소 공공에 의해 일어나는 capacitance time aging 현상이 줄어드는 것과 일맥 상통한다.

이와 같이, 희토류 도핑에 따른 신뢰성 향상에 대한 다양한 보고가 있었으나, BT 내 희토류의 정확한 역할에 대해서는 아직 정확하게 밝혀지지 않은 실정이다. 최근에는, TEM 분석 등을 통하여 희토류 치환에 따른 격자의 미세한 변화를 관찰함으로써 BT 내 희토류의 역할을 명확히 하려는 노력이 진행되고 있다 [29].

3.3 산소 공공 농도에 따른 미세구조 변화

일반적으로 첨가제가 고용된 BT 세라믹은 abnormal grain growth를 가지는 액상 소결 거동을 보인다. 최근 MLCC의 개발 트렌드가 grain growth 억제를 통한 신뢰성 및 TCC 개선으로 변화하고 있으므로, abnormal grain growth의 제어는 MLCC 특성 구현의 필수 요소라 할 수 있다. S. J. Kang group의 최근 연구 결과에 따르면, 산소 공공 농도의 제어를 통해 이러한 abnormal grain growth를 제어할 수 있음이 보고 되었다 [30]. 산소 공공의 농도

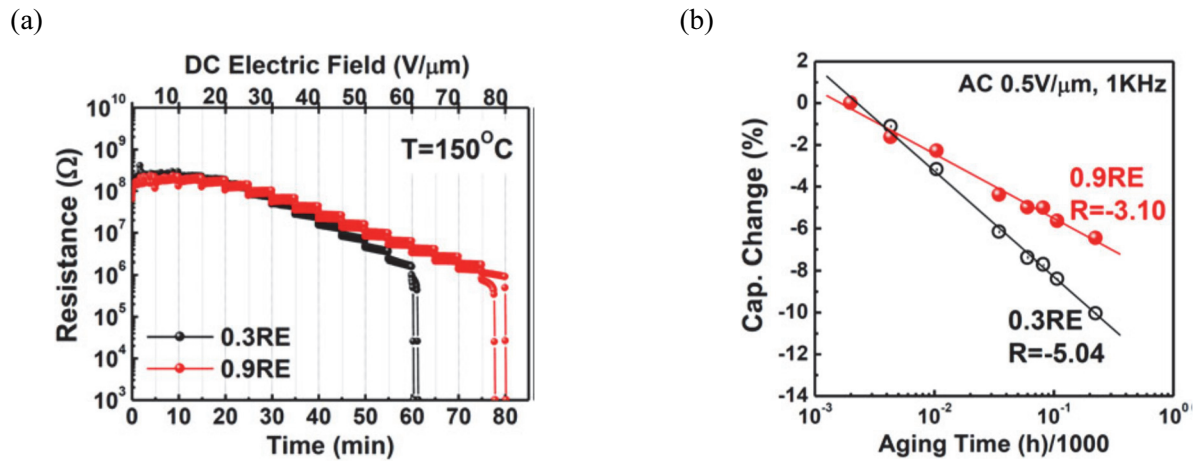


Fig. 11. (a) Electrical resistivities versus time at 150°C under dc field step for the 0.3 and 0.9RE MLCC samples, respectively. These were measured by applying a dc field step of field 5.0 up to 80 V/μm with the time period for each step being 5 min. (b) Dielectric aging behavior, that is, capacitance change by lapse of time of 0.3 and 0.9RE MLCC specimens, respectively, that were measured under the condition of AC field 0.5 V/μm at 1 kHz [28].

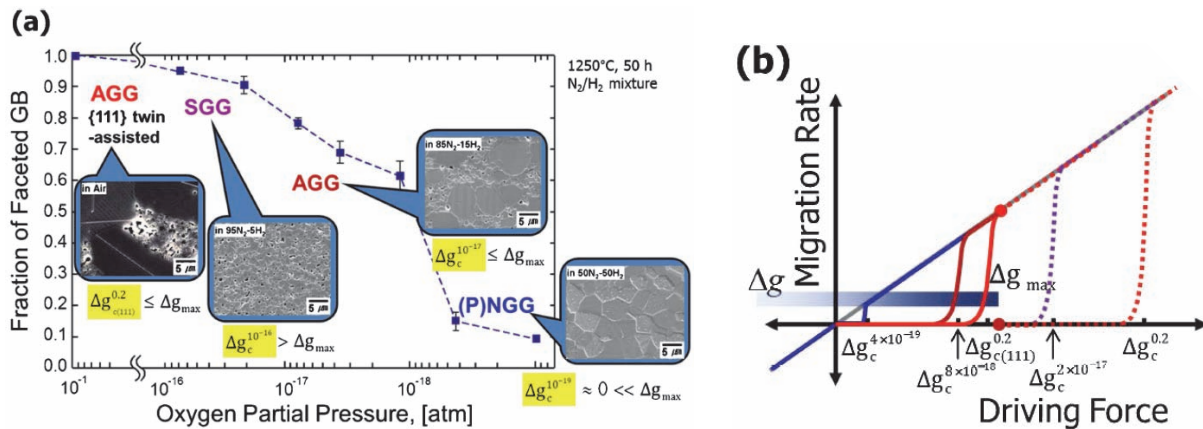


Fig. 12. (a) Measured fraction of faceted grain boundaries in 0.1 mol%TiO₂-excess BaTiO₃ as a function of oxygen partial pressure and the micrographs of samples sintered at 1,250°C for 50 h at the corresponding oxygen partial pressures. The micrographs show different types of grain growth behavior at different oxygen partial pressures. (b) Schematic showing the variation of Δg_c with respect to the oxygen partial pressure for a constant Δg_{max} together with the migration rates of the boundary with respect to the driving force. The critical driving force Δg_c in the presence of {111} twins in air is also shown in the figure [30].

가 높아짐에 따라 grain boundary에 결함이 증가하여 grain boundary 특성이 rough 하게 변하게 된다. 이러한 rough grain boundary는 faceted boundary에 비해 원자의 흡착 정도가 커지므로 더 적은 구동력 하에서 abnormal grain growth가 일어나게 된다. 그림 12는 산소 분압에 따른 faceted boundary 비율 및 실제 미세구조와 driving force-migration 모식도를 나타낸다.

위 그림에서 볼 수 있듯이, 산소 분압이 감소함에 따라 abnormal grain growth가 일어나기 위한 구동력이 감소하고 최종적으로는 normal grain growth가 일어나는 것을 볼 수 있다.

이러한 현상은 산소 공공 농도에 의한 것이기 때문에 산

소 공공 농도 감소가 가능한 donor 도핑량을 조절함으로써 역시 제어할 수 있다. 그림 13은 Nd_2O_3 가 donor로 도핑된 BT 세라믹의 산소 분압에 따른 grain boundary 구조와 실제 미세구조를 나타낸 것이다 [30].

이 경우에도 산소 공공 농도가 증가함에 따라 rough grain boundary가 형성되고 그에 따라 normal grain growth가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

결론적으로, 세라믹의 미세구조가 MLCC용 유전체 세라믹의 특성에 큰 영향을 미치고, 이러한 미세구조는 산소 공공 농도 조절을 통해 제어할 수 있다. 따라서 산소 공공의 제어는 MLCC용 유전체 세라믹의 전기적 특성 제어를 위한 가장 중요한 인자임을 알 수 있다.

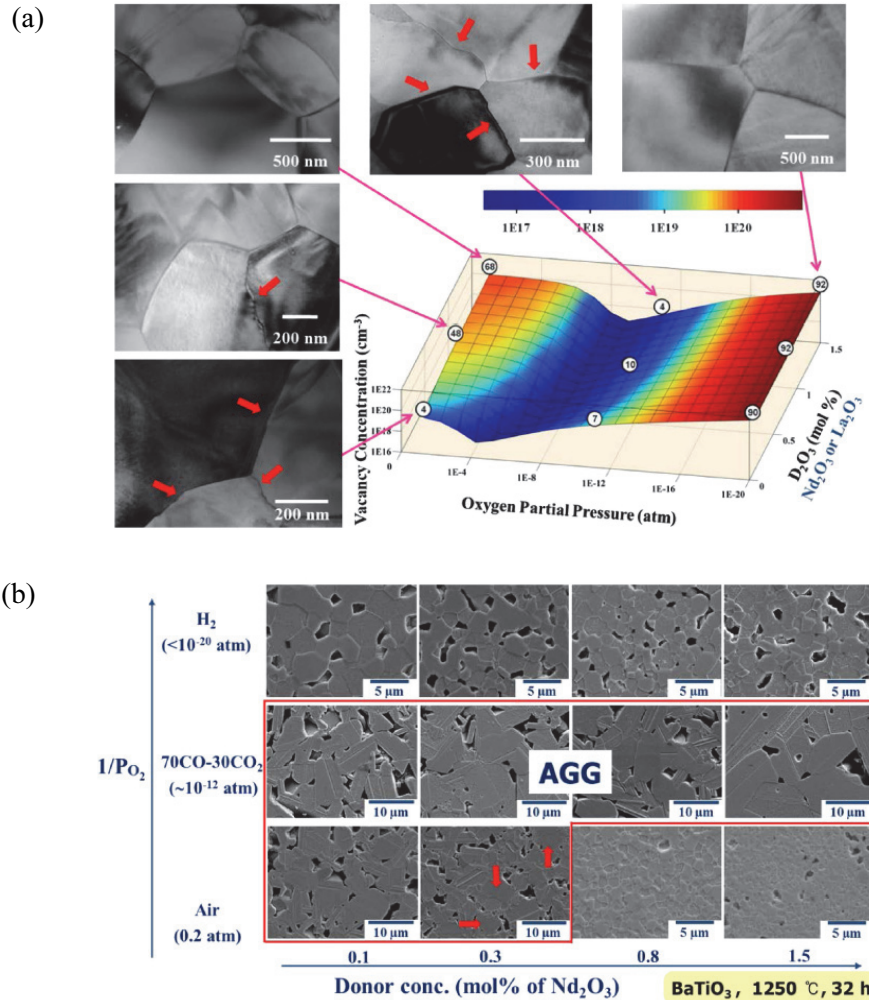


Fig. 13. (a) Estimated variation of the total vacancy concentration in $BaTiO_3$ as a function of donor concentration and oxygen partial pressure. The micrographs are from samples prepared under the corresponding conditions and the figures in circles are the measured fractions of rough boundaries of the samples. (b) Microstructures of the samples with different donor concentrations. Samples were sintered at 1,250°C for 32 h under different oxygen partial pressures [30].

4. MLCC용 유전체 세라믹의 미래 전망

수십 년간 MLCC용 유전체 재료는 BT를 기반으로 연구 개발이 진행되었다. 하지만 BT를 기반 유전체의 유전율 향상이 한계에 다다랐고, 120°C의 비교적 낮은 T_c 로 인해 TCC 개선에도 무리가 있는 실정이다. 최근의 전장 및 산업용 MLCC의 요구 TCC 스펙이 계속 상승하고 있음을 감안할 때, BT를 이용한 유전체 세라믹의 연구 개발은 포화 상태이다. 따라서, BT를 대체할 만한 post BT 유전체 세라믹에 관한 연구가 필요하다.

BT를 대체할 유전체 세라믹 후보 물질은 BT와 같은 perovskite 구조를 가지는 강유전 세라믹으로써, 주로 NBT 및 KNN이 거론된다. 특히 NBT 기반의 세라믹은 고온 안정성이 매우 높아 전장 및 산업용 MLCC에 적용하기 적합하다. 실제로 최근 T. Froemling 등은, NBT-BT 세라믹스에 CZ와 BiAlO₃ (BA)를 고용함으로써 -70~550°C의 매우 넓은 온도 범위의 온도 안정성을

구현하였다 [31]. 그림 14는 BA 고용량에 따른 NBT-BT-CZ-BA 세라믹스의 TCC 거동을 나타낸다. 이러한 장점에도 불구하고 NBT 기반 세라믹은 내환원성이 부족하여 실제 금속과 환원 분위기 동시 소성 공정에 적용하기에는 아직 무리가 있다.

X. Wang 등은 KNN 세라믹스에 SrZrO₃ (SZ)를 고용함으로써 높은 유전율(2072)과 -55~220°C의 넓은 온도 범위의 온도 안정성을 구현하였다 [32]. 그림 15는 SZ 고용량과 소결 온도에 따른 KNN 세라믹스의 TCC 거동을 나타낸다. KNN 기반 세라믹은 NBT 기반 세라믹 대비 고온 안정성이 떨어지고 NBT 기반 세라믹과 마찬가지로 내환원성이 부족하여 MLCC로 적용하기 위해 많은 추가 연구가 필요하다.

최근에는, BT의 비교적 높은 손실과 낮은 온도 안정성이 강유전(ferroelectric) 물질의 태생적인 문제임을 고려하여, 온도 안정성이 극도로 높은 상유전(paraelectric) 물질로 이를 대체하려는 시도가 있다 [33]. 일반적으로

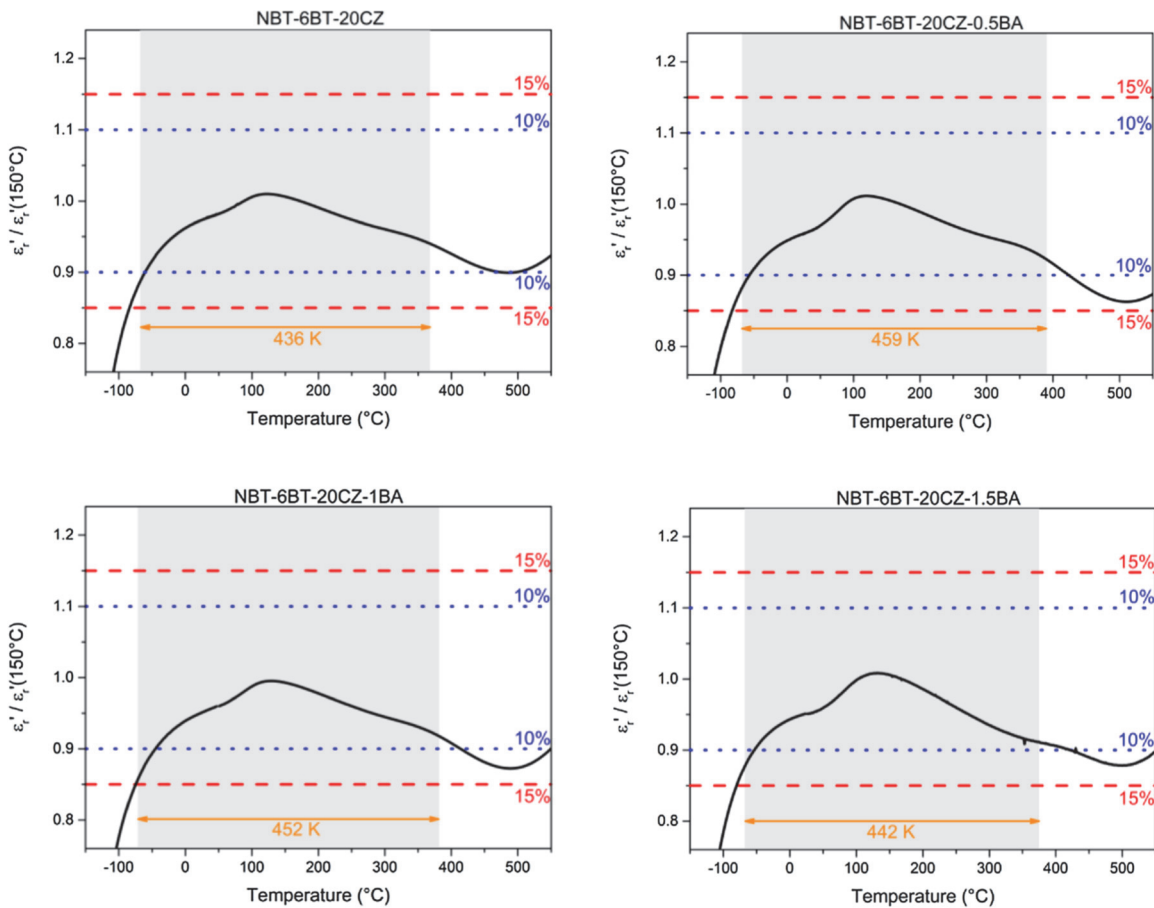


Fig. 14. Comparison of the normalized permittivity and dielectric loss for compositions with low BA content. The orange arrow depicts the overlapping temperature range of low loss ΔT ($\tan \delta \leq 0.02$) and stable permittivity $\Delta T(\epsilon' \pm 15\%)$ [31].

paraelectric 물질은 ferroelectric 및 relaxor ferroelectric에 비해 매우 slim한 이력 곡선을 가져 손실이 작지만, polarization으로 대표되는 유전율이 매우 낮다. 그러나 super paraelectric state에서는, slim한 이력 곡선을 유지하면서도 높은 유전율을 구현할 수 있다. 아직까지는 Ba(Zr,Ti)O₃ (BZT) 및 BiFeO₃ 기반 세라믹에서 한정적으로 나타나는 현상이지만, 이러한 super paraelectric state의 안정적인 구현이 가능하다면, 기존의 BT 기반 세라믹을 충분히 대체할 수 있을 것으로 생각된다. 그림 16

에 super paraelectric state에 관하여 대략적으로 나타내었다 [33].

Post BT를 달성하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있지만, 아직 BT 만큼 내환원성이 우수하고 MLCC 공정 안정성이 높은 물질은 개발되지 않은 실정이다. 하지만, BT 세라믹 역시 MLCC 공정에 적용하기 위한 연구가 최소 십 수 년 이어져 왔고, 그 과정에서 여러 난관을 극복한 후 실제 양산 적용되었음을 감안할 때, post BT 세라믹의 다양한 연구와 지속적인 MLCC 공정 적용 가능성 검토가 반드시

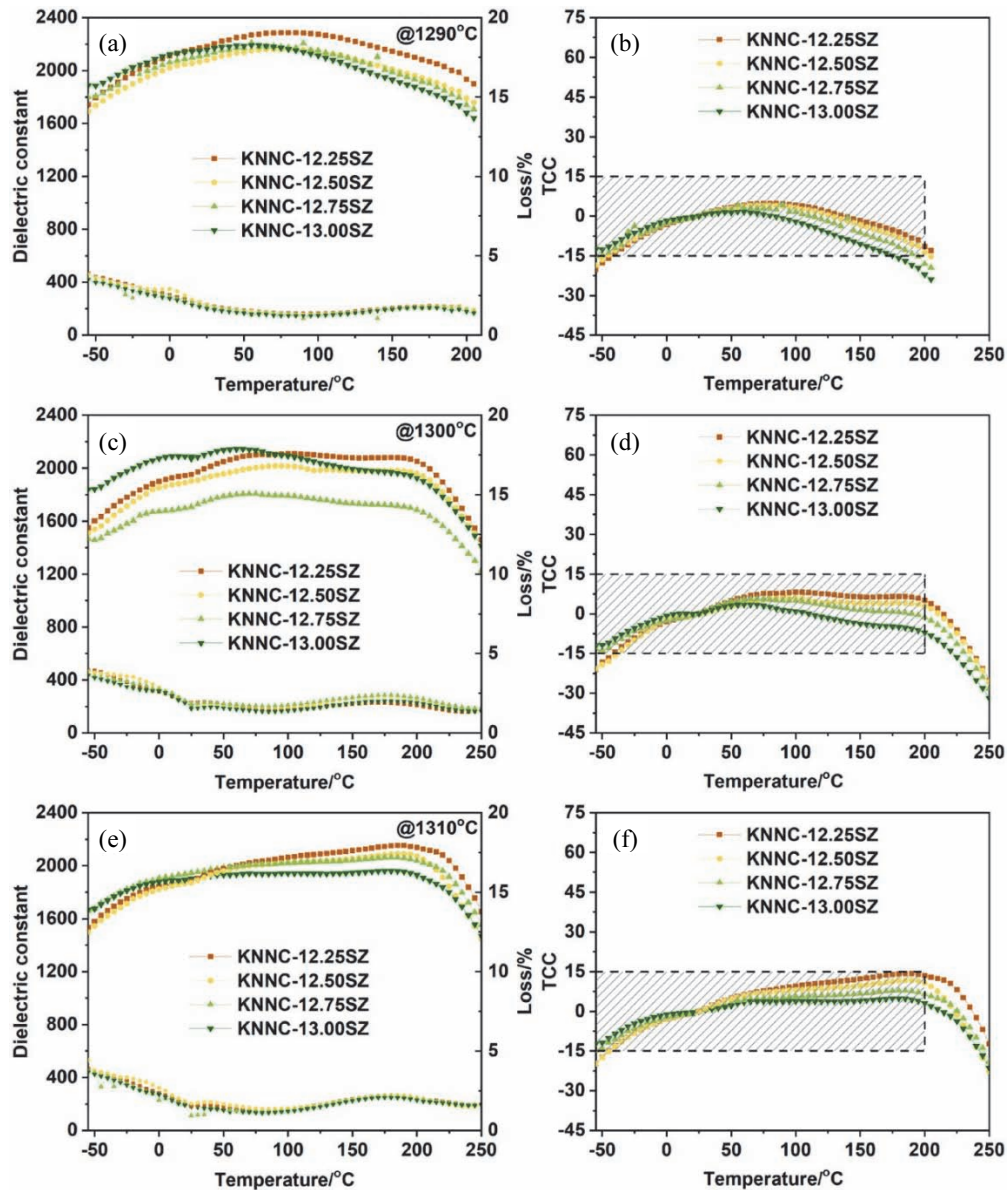


Fig. 15. Temperature dependence of dielectric constant, dielectric loss, and TCC for KNNC-100xSZ sintered at (a, b) 1,290°C, (c, d) 1,300°C, and (e, g) 1,310°C under 1 kHz [32].

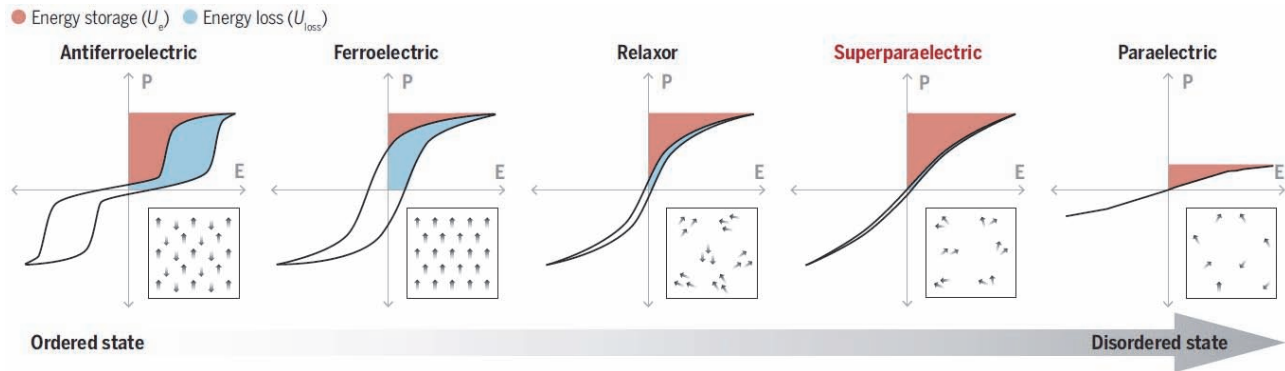


Fig. 16. The different kinds of polarization response to an electric field, ranging from being ordered to disordered, and their relationship with energy storage and efficiency, which is defined as $U_e/(U_e + U_{loss})$. The insets are schematics of the vector field showing the electric dipole moments. The superparaelectric state maximizes the energy storage while minimizing energy loss compared with other known states [33].

필요하며, 그래야만 기존의 특성을 뛰어 넘는 차세대 MLCC 개발이 가능할 것으로 예상된다.

5. 결론

본 리뷰에서는 MLCC용 유전체 세라믹에 대한 최신 연구 동향에 대하여 살펴보았다. 최근 MLCC의 적용 분야가 전장 및 산업계로 확대되면서, 유전체 세라믹의 높은 온도 안정성 과 신뢰성을 요구하고 있다. 이를 위해 유전체 세라믹의 미세구조와 산소 공공을 제어하려는 다양한 연구가 시도되었다. BT 기반 세라믹의 미세구조는 core-shell 이중 구조를 이루며 각각의 비율에 따라 온도 안정성이 급격하게 변화하였다. 특히, shell 비율이 증가함에 따라 50~70°C 에 분포하는 T_m peak이 급격하게 상승하여 온도 안정성을 저해함을 알 수 있었다. 환원 분위기 소성 시 발생하는 산소 공공의 거동은 acceptor와 donor를 도핑 함으로써 제어할 수 있고, multivalence acceptor와 희토류 donor를 동시에 도핑 할 경우에 IR 열화가 억제되어 MLCC의 신뢰성이 향상되었다. 추가로 이러한 산소 공공의 존재는 BT 세라믹의 미세구조에도 큰 영향을 줄 수 있음이 확인되었다. 최근에는 BT 세라믹의 한계를 극복하기 위한 다양한 post BT 세라믹에 관한 연구가 진행되고 있으며, 지속적인 연구 개발을 통해, 향후 다양한 환경에 적용 가능한 차세대 MLCC용 유전체 재료의 구현이 가능할 것으로 기대된다.

ORCID

Seung Ho Han

<https://orcid.org/0000-0003-4930-1376>

감사의 글

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단 - 나노 및 소재 기술개발사업 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2020M3H4A3105598).

REFERENCES

- [1] Research and markets, Global Passive Component Market 2020-2024 (2020).
- [2] Samsung Electro-Mechanics, <https://www.samsungsem.com>
- [3] T. Hoshina, S. Wada, Y. Kuroiwa, and T. Tsurumi, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 192914 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3027067>]
- [4] K. Ishikawa and T. Uemori, *Phys. Rev. B*, **60**, 11841 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.11841>]
- [5] D. Damjanovic, *Rep. Prog. Phys.*, **61**, 1267 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/61/9/002>]
- [6] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press, New York, 1971) p. 140. [DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-379550-2.X5001-7>]
- [7] L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **76**, 241 (1987). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198708016945>]
- [8] S. Anwar, P. R. Sagdeo, and N. P. Lalla, *Solid State Commun.*, **138**, 331 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.03.018>]
- [9] A. H. Pandey, N. P. Lalla, and S. M. Gupta, *Mater. Sci. Eng. B*, **260**, 114618 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114618>]
- [10] T. R. Shrout and J. Fielding, *Proc. IEEE Symp. Ultrason.* (IEEE, Honolulu, HI, USA, 1990) p. 711. [DOI: <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.1990.171456>]
- [11] C. H. Kim, K. J. Park, Y. J. Yoon, J. O. Hong, D. S. Sinn, and K. H. Hur, *Proc. 16th IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr.* (IEEE, Nara, Japan, 2007) p. 543. [DOI: <https://doi.org/10.1109/ISAF.2007.4393324>]

- [12] C. H. Kim, K. J. Park, Y. J. Yoon, M. H. Hong, J. O. Hong, and K. H. Hur, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 1213 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.042>]
- [13] C. H. Kim, K. J. Park, Y. J. Yoon, D. S. Sinn, T. Y. Kim, and K. H. Hur, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 2589 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.030>]
- [14] S. C. Jeon, C. S. Lee, and S.J.L. Kang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 2435 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05111.x>]
- [15] X. Wang, H. Wen, R. Chen, H. Zhou, and L. Ti, *Proc. 14th IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr.* (IEEE, Montreal, Que., Canada, 2004) p. 324. [DOI: <https://doi.org/10.1109/ISAF.2004.1418402>]
- [16] Y. Yuan, S. R. Zhang, X. H. Zhou, B. Tang, and B. Li, *J. Electron. Mater.*, **38**, 706 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-009-0729-z>]
- [17] X. Han, L. Zhao, Z. Zhang, J. Zhang, Q. Jin, R. Xu, B. Cui, and X. Lei, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **31**, 13088 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03859-w>]
- [18] 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>]
- [19] 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>]
- [20] 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>]
- [21] D.F.K. Hennings, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 1637 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00082-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00082-6)]
- [22] Y. Tsur, T. D. Dunbar, and C. A. Randall, *J. Electroceram.*, **7**, 25 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1012218826733>]
- [23] C. A. Randall, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109**, 1265 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.2109/jcersj.109.S2>]
- [24] S. H. Yoon, C. A. Randall, and K. H. Hur, *J. Appl. Phys.*, **108**, 064101 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3480992>]
- [25] H. S. Kwon, S. H. Yoon, and H. I. Yoo, *J. Appl. Phys.*, **120**, 044101 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4959204>]
- [26] M. C. Ferrarelli, C. C. Tan, and D. C. Sinclair, *J. Mater. Chem.*, **21**, 6292 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C0JM04429F>]
- [27] Y. Tsur, A. Hitomi, I. Scrymgeour, and C. A. Randall, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 255 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.255>]
- [28] 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>]
- [29] J. W. Kim, *Thesis*, p. 9-23, Seoul National University, Seoul (2019). [DOI: <https://hdl.handle.net/10371/150714>]
- [30] S.J.L. Kang, S. Y. Ko, and S.Y. Moon, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124**, 259 (2016). [DOI: <http://doi.org/10.2109/jcersj2.15262>]
- [31] A. P. Hoang, S. Steiner, F. Yang, L. Li, D. C. Sinclair, and T. Frömling, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **41**, 2587 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.005>]
- [32] K. Hui, L. Chen, Z. Cen, P. Zhao, Y. Yu, L. Guo, X. Wang, and L. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, **104**, 5815 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.17970>]
- [33] Y. H. Chu, *Science*, **374**, 33 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.abl9130>]