

## Ca 첨가에 의한 BaTiO<sub>3</sub>의 환원억제기구

황 연·김윤호·박순자\*  
한국과학기술연구원 정밀요업실  
\*서울대학교 무기재료공학과  
(1990년 6월 4일 접수)

### The Role of Calcium as a Reduction Inhibitor in BaTiO<sub>3</sub>

Y. Hwang, Y.H. Kim and S.J. Park\*

Fine Ceramic Lab., Korea Institute of Science & Technology

\*Dept. of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

(Received June 4, 1990)

#### 요 약

세라믹 적층캐패시터(MLC)에 있어서 내부전극으로 값이 싼 니켈을 사용하기 위해서는 환원분위기에서 절연저항을 잃지않는 유전체가 필요하다. 본고에서는 BaTiO<sub>3</sub>에 Ca를 과량으로(A/B-site>1) 첨가하여 절연저항, 결정격자상수, 큐리온도 등을 측정하여 Ca 이온이 치환되는 위치를 알아보고자 하였다. Ca 이 과량으로 첨가된 시편을 공기중 소결하였을 때 큐리온도는 순수한 BaTiO<sub>3</sub>의 큐리온도보다 낮아지며 낮은 산소분압에서 소결하면 큐리온도는 더욱 낮아진다. 또한 c 축 격자상수는 작아지고 a 축 격자상수는 커져 c/a 비율은 1에 가까워진다 이는 Ca 이 Ti-site 에 위치하기 때문이고 Ca<sub>Ti</sub>''가 acceptor 로서 작용하여 높은 절연저항을 잃지 않게한다.

#### ABSTRACT

Dielectrics which do not lose their high insulation resistance in reducing atmosphere are necessary for multilayer ceramic capacitors with Ni internal electrode. In this study we investigated the Ca ion site occupancy in A-site excess Ca-doped BaTiO<sub>3</sub> by measuring the insulation resistance, lattice constant and Curie temperature. Its Curie temperature, which was lower than that of the pure BaTiO<sub>3</sub>, was more lowered by sintering in reducing atmosphere. Lattice constant of c-axis decreased and that of a-axis increased, suggesting substitution of Ca ions for Ti ions. Hence Ca<sub>Ti</sub>'' acts as an acceptor to maintain high insulation resistance.

#### 1. 서 론

세라믹 칩 캐패시터는 대용량화, 소형화, 고집적화를 추구하는 현대전자기술에 있어서 중요한 소자이다. 칩 캐패시터 제조시 내부전극과 유전체를 동시 소성하기 때문에 Ag, Pd, Au 등 귀금속 전극의 사용이 불가피하며 이

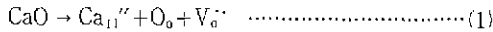
로 인한 제조원가 상승을 억제하는 데 연구가 집중되고 있다. 그중에서 비금속(base metal)을 사용, 환원분위기에서 소결하는 방법이 주목받고 있는데 특히 니켈(Ni)은 고전체에서 migration 이 적고 impedance 가 작으며 내일성이 좋기 때문에<sup>1)</sup> BaTiO<sub>3</sub>계 유전체에서 내부전극으로 적합하다. 이때 전극의 산화방지를 위하여 환원분위기에서

소결하여야 하므로 소결시 절연저항을 잃지않는 유전체 특성이 요구되는데 Mn, Co, Cr, Fe, Al 등의 acceptor 를 첨가하여 절연저항을 유지하려는 시도가 있었다<sup>2-4)</sup>.

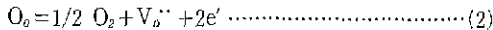
한편 Y. Sakabe<sup>5)</sup>는 2가 이온인 Ca를 A/B-site 비율을 1보다 크게하여 첨가하면 절연저항이 높은 소결체 제조가 가능하다고 보고하였는데 BaTiO<sub>3</sub>가 환원되지 않는 이유를 Ca 이온이 Ti 이온을 치환하여 acceptor로 작용하기 때문이라고 보았다. 그 조성에 대하여 Y.H. Han<sup>6)</sup>등과 Z.Q. Zhuang<sup>7)</sup>등은 고온전기전도도를 측정하여 Ca 이온이 Ti 이온을 치환한다고 보고하였으며, ALCHEMI (Atom Location by Channeling Enhanced Microanalysis)법을 사용하여 분석한 결과도 이와 일치하고 있다<sup>8)</sup>.

그 반면에 H. Kondo<sup>9)</sup>등은 산소확산계수를 측정하여 Ca이 Ba-site에 자리한다고 보고하여 Ca 이온이 들어가는 위치는 이직 확실하지 않다.

만일 Ca 이온이 Ti 이온을 치환한다면 다음과 같이 표시할 수 있으며 이때 산소 vacancy가 발생한다.



또한 낮은 산소분압에서 소결하면 환원이 일어난다



위 식으로부터 알 수 있는 것처럼 Ca 치환반응으로 산소 vacancy가 발생하며 이로 인하여 격자상수와 큐리온도가 Ca이 A-site에 위치하는 BaTiO<sub>3</sub>와 다른 값을 가지리라 예상된다. 따라서 본 연구에서는 Ca을 과량으로 (A/B-site ratio > 1) 첨가한 BaTiO<sub>3</sub>시편에 대하여 격자상수와 큐리온도를 구하여 Ca 이온이 위치하는 자리를 밝히고 이로 부터 BaTiO<sub>3</sub>의 환원이 억제되는 기구를 설명하고자 한다.

2. 실험방법

실험공정도를 Fig.1에 표시하였다. 시약급 원료를 사용, 지르코니아 분말로 12시간 혼합한 후 전기로에서 건조하였다. 1050°C 또는 1100°C에서 2시간 하소환 후 24시간 분쇄하였다. PVA 바인더를 혼합하고 1500kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 1축가압성형하여 직경 10mm인 디스크를 얻었으며, 1400°C에서 2시간 소결하였다. 전기로안의 산소분압은 CO와 CO<sub>2</sub>가스를 혼합하여 조절하였으며 ZrO<sub>2</sub> 산소센서로 산소분압을 측정하였다 소결후 시편의 양면을 연

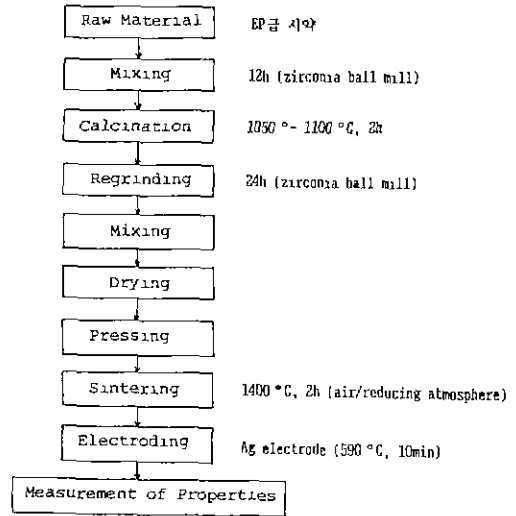


Fig 1. Flow diagram of experimental procedure.

마하여 Ag전극을 도포한 후 590°C에서 10분간 유지시켜 외부전극을 완성시켰다. 시편의 절연저항은 high resistance meter[HP 4329A, Hewlett Packard Co.]로, 유전율은 LCR meter[HP 4262A, Hewlett Packard Co]로 측정하였으며 시편의 온도는 temperature test chamber[VMT 04/16, Heraeus Co.]로 조절하였다. 결정 격자상수는 소결시편을 분쇄한 후 Si를 reference로 하여 X-ray diffraction pattern으로 부터 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 절연저항

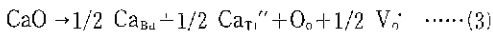
소결을 5×10<sup>-10</sup> MPa의 산소분압에서 하였을 때 시편의 절연저항을 Table 1에 표시하였다. 순수한 BaTiO<sub>3</sub>에 비하여 Ca이 과량 첨가된 시편은 높은 절연저항을 유지하고 있으며 큐리온도의 shifter인 Sr과 Zr이 함께 첨가되어도 역시 높은 절연저항을 갖고 있음을 확인할 수 있다.

3.2. 격자상수

페로프스카이트 구조에서 interstitial defect는 발생하기 어렵다고 알려져 있다<sup>10,11)</sup> 따라서 Ca은 A 또는 B-site에 위치하게 되는데 Y.H Han<sup>6)</sup>등은 BaCa<sub>x</sub>TiO<sub>3+1-x</sub>인 조성에서 Ca이 A, B-site를 각기 같은 비율로 치환하여 다음과 같은 식으로 표시된다고 하였다.

**Table 1.** Insulation Resistance of Doped and Undoped BaTiO<sub>3</sub>.  
(Sintered at 1400°C, P(O<sub>2</sub>)=5×10<sup>-10</sup>MPa)

	100V	250V	500V
BaTiO <sub>3</sub>	5×10 <sup>8</sup> Ω	6×10 <sup>7</sup> Ω	—
[(Ba <sub>0.90</sub> Ca <sub>0.1</sub> )O] <sub>1.01</sub> TiO <sub>2</sub>	1.1×10 <sup>12</sup> Ω	7×10 <sup>11</sup> Ω	3×10 <sup>11</sup> Ω
[Ba <sub>0.82</sub> St <sub>0.68</sub> Ca <sub>0.16</sub> ]O] <sub>1.01</sub> (Ti <sub>0.82</sub> Zr <sub>0.18</sub> )O <sub>2</sub>	2.5×10 <sup>12</sup> Ω	2×10 <sup>12</sup> Ω	1×10 <sup>12</sup> Ω



또한 Y. Sakabe<sup>3)</sup>도 과량으로 첨가된 Ca 이 자 site 의 비율을 1로 유지하도록 분배된다고 보고하고 있다 따라서 본 연구에서 실험상 조성을 위와 같은 방식대로 표기 하면 Table 2의 같다.

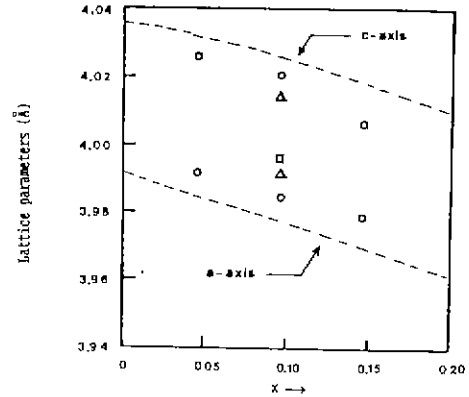
A/B-site 비율을 1.01로 고정하여 Ca 량을 변화시키면, 즉 x 값을 변화시키면 Ti 을 치환하는 Ca 량은 일정할 반면에 Ba 을 치환하는 Ca 량만 변한다. 그 반면에 A/B-site 비율을 변화시키면 -y 값 변화 -Ti 을 치환하는 Ca 량이 변하게 된다.

**Table 2** Compositions of the A-Site Excess Ca-Doped Barium Titanate.

[(Ba <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> )O] <sub>1.01</sub> TiO <sub>2</sub>	
x=0.05	(Ba <sub>0.9595</sub> Ca <sub>0.0405</sub> )(Ti <sub>1.000</sub> Ca <sub>0.005</sub> )O <sub>3.01</sub>
x=0.10	(Ba <sub>0.9090</sub> Ca <sub>0.0910</sub> )(Ti <sub>1.000</sub> Ca <sub>0.005</sub> )O <sub>3.01</sub>
x=0.15	(Ba <sub>0.8585</sub> Ca <sub>0.1415</sub> )(Ti <sub>1.000</sub> Ca <sub>0.005</sub> )O <sub>3.01</sub>
[(Ba <sub>0.999</sub> Ca <sub>0.010</sub> )O] <sub>y</sub> TiO <sub>2</sub>	
y=1.01	(Ba <sub>0.9990</sub> Ca <sub>0.0010</sub> )(Ti <sub>1.000</sub> Ca <sub>0.005</sub> )O <sub>3.01</sub>
y=1.015	(Ba <sub>0.9135</sub> Ca <sub>0.0865</sub> )(Ti <sub>1.000</sub> Ca <sub>0.0075</sub> )O <sub>3.015</sub>
y=1.02	(Ba <sub>0.918</sub> Ca <sub>0.082</sub> )(Ti <sub>1.000</sub> Ca <sub>0.010</sub> )O <sub>3.02</sub>

**Table 3** Lattice Parameters of Doped and Undoped BaTiO<sub>3</sub> Ceramics at Room Temperature.

	Undoped	[(Ba <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> )O] <sub>1.01</sub> TiO <sub>2</sub> [(Ba <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> )O] <sub>y</sub> TiO <sub>2</sub>					
		x = 0.05	0.10	0.15	y = 1.01	1.015	1.02
c(Å)	4.038	4.023	4.021	4.006	4.021	4.014	-
a(Å)	3.993	3.986	3.985	3.979	3.985	3.991	3.998
c/a	1.0113	1.0093	1.0090	1.0068	1.0090	1.0058	-



**Fig 2** Lattice parameters of CaO-doped BaTiO<sub>3</sub> at room temperature.

··· : Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (T. Mitsui and W.B. Westphal<sup>12)</sup>

○ : (Ba<sub>0.905-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>1.000</sub>Ca<sub>0.005</sub>)O<sub>3.01</sub>

△ : (Ba<sub>0.9135</sub>Ca<sub>0.0865</sub>)(Ti<sub>1.000</sub>Ca<sub>0.0075</sub>)O<sub>3.015</sub>

□ : (Ba<sub>0.918</sub>Ca<sub>0.082</sub>Ca<sub>0.010</sub>)O<sub>3.02</sub>

Table 3에 본 실험에서 구한 격자상수를 표시하였고 이를 Fig.2에 그림으로 표시하였다. (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>2</sub> 조성의 격자상수는 Ca 이 치환됨에 따라 a 와 c 축 모두 감소하고 c/a 비율은 일정하게 유지된다고 알려져 있다<sup>12,13)</sup>

그러나 본 실험의 조성에서 x 를 변화시킨 경우 T Mitsui<sup>13)</sup> 등의 결과와 비교하면 c 축은 작고 a 축은 큼을 알 수 있다. 즉 c/a 비율이 작아졌으며 이는 Ca 이온이 Ba-site 에만 존재하는 것이 아니라 Ti-site 에도 존재함을 의미한다. 한편 x 가 증가함에 따라 c/a 비율이 감소하는데 이는 Table 2에 보인 것처럼 Ti 을 치환하는 Ca 량이 고정되는 것이 아니라 A-site 에 많은 Ca 이 들어갈수록 Ti 이온을 치환하는 Ca 량이 많아지기 때문이라고 생각 된다.

A/B-site 비율, 즉 y 값이 증가하면 c/a 비율은 감소하여 1에 가까워지는데 이는 Ti 을 치환하는 Ca 량이 증가하기 때문이다. 이성과 같이 A/B-site 비율을 1보다 크게 하여 Ca 을 치환하면 종래의 (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 조성에 대한 격자상수와는 다른 결과가 얻어지며 이는 Ca 이 Ti-site 에 위치한다는 증거가 될 수 있다.

### 3.3. 큐리온도

각 조성의 유전율의 온도특성을 Fig.3과 4에 나타내었는데 x 및 y 값이 커짐에 따라 큐리온도가 낮아지고 있다

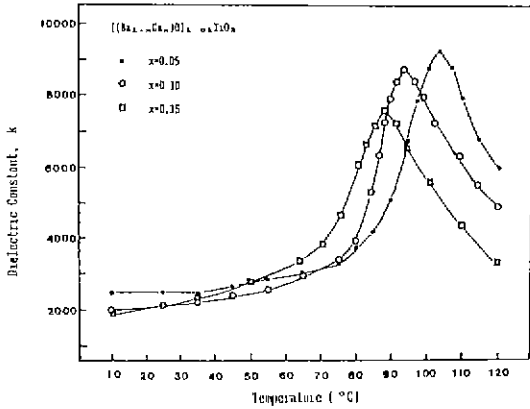


Fig.3. The temperature dependence of dielectric constant (sintered at 1400°C for 2h).

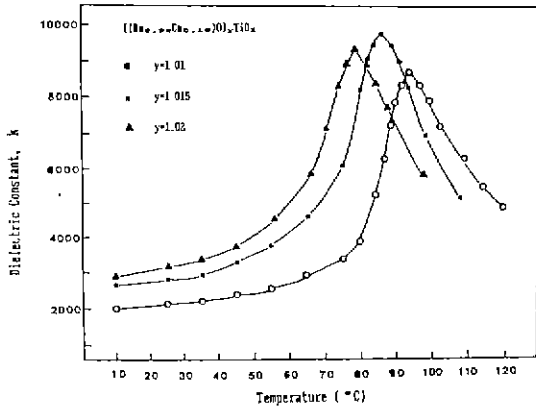


Fig.4. The temperature dependence of dielectric constant(sintered at 1400°C for 2h).

K.H. Härdtl<sup>14)</sup>등은 환원시킨 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹의 큐리온도를 측정하여 단위부피당 10<sup>20</sup>개의 산소 vacancy에 대하여 큐리온도가 41°C-50°C 낮아진다고 보고한 바 있다. 본 실험에서 x=0.10(또는 y=1.01) 조성에 대하여 Ti-site에 들어가는 Ca 원자의 농도를 구하면 8×10<sup>19</sup> atoms/cm<sup>3</sup>이 되고 낮아진 큐리온도는 약 31°C이므로 K. Härdtl 등의 결과의 일치한다. 따라서 큐리온도의 저하로 부터 산소 vacancy의 발생이 확인되고 이로 부터 Ca이 Ti을 치환하였음을 알 수 있다. x 값이 증가하면 큐리온도가 낮아지는데(Fig.3) 이는 격자상수 측정결과와 마찬가지로 Ti-site의 Ca 농도가 증가하기 때문이다.

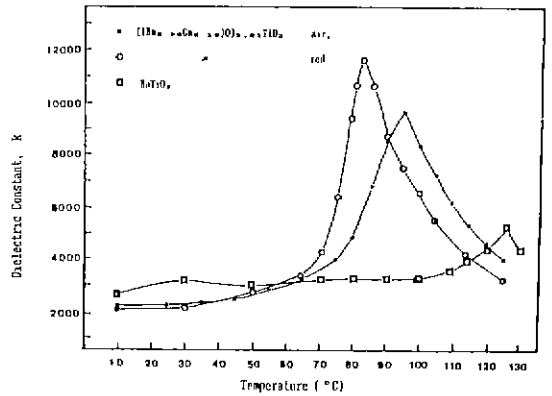


Fig.5. The effect of Ca addition and sintering atmosphere on the Curie temperature(red: P(O<sub>2</sub>)=5×10<sup>-10</sup>MPa).

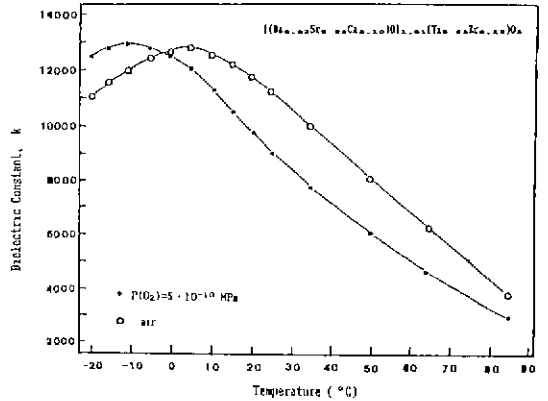


Fig.6. The effect of sintering atmosphere on the Curie temperature(sintered at 1400°C for 2h).

한편 Z Q. Zhuang<sup>7)</sup>등도 비슷한 조성에서 큐리온도가 낮아지는 현상을 발견하였는데 그 이유로 Ti보다 이온반경이 큰 Ca 원자가 치환됨으로써 그 주위에 hydrostatic stress를 발생시키기 때문이라고 설명하고있다. 그러나 약 20°C 정도 큐리온도를 낮추려면 350 MPa의 압력이 필요하다<sup>15)</sup>. Ca 원자가 그와 같은 크기의 compressive stress를 넘어서 작은 Ti-site로 들어가리라고는 생각되지 않으며 산소 vacancy에 의한 큐리온도 저하로 설명하는 것이 타당하다. 이러한 현상은 환원분위기에서 소성한 시편의 큐리온도를 구해보면 더욱 명확해진다. Fig.5에 x=0.10 조성을 산소분압 5×10<sup>-10</sup> MPa에서 소결하여 유전

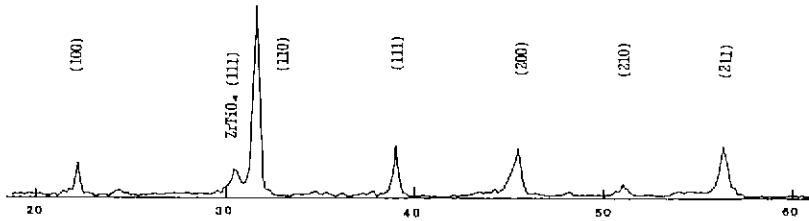


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of [Ba<sub>0.82</sub>Sr<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.10</sub>]O<sub>1.01</sub>(Ti<sub>0.82</sub>Zr<sub>0.18</sub>)O<sub>2</sub> which show ZrTiO<sub>4</sub> phase.

특성을 나타내었는데 공기중 소결한 시편보다 큐리온도가 약 10°C 낮다. 즉 Ti-site 의 Ca 농도가 일정함에도 불구하고 큐리온도가 낮아진 것은 식(2)와 같은 환원반응에 의해 산소 vacancy 가 생성되었기 때문이며, 이로 부터 큐리온도 변화는 compressive stress 와는 상관없이 산소 vacancy 에 의한 것이라고 설명될 수 있다.

Fig. 6은 shifter 를 첨가한 조성의 유전특성을 나타낸 그림으로 Fig. 5와 마찬가지로 환원분위기에서 소성하면 큐리온도가 10°C 낮아진다. 그러나 공기중 소결한 시편은 Jaffe<sup>16)</sup> 등의 결과로부터 예상되는 큐리온도보다 약 15°C 낮을 뿐이다. 이는 Fig. 7에서 보듯이 shifter 로 첨가한 Zr 이 Ti 격자로 모두 치환되지 못하고 일부가 2차상으로 남기 때문이다. 한편 A/B-site 비율이 1보다 크면 barium orthotitanate 가 2차상으로 존재하는데<sup>17)</sup>, 10%의 orthotitanate 가 큐리온도를 몇 도 정도밖에 저하시키지 못한다고 알려져 있으므로<sup>18)</sup>, 2차상이 큐리온도에 미치는 영향은 무시할만 하다.

이상과 같이 격자상수 및 큐리온도 측정결과로부터 과량 첨가된 Ca 이 Ti 을 치환함을 알 수 있고 이는 (1) 식으로 표시된다 (2) 식의 Mass action 은 다음과 같이 표현되고

$$[V_o^{..}] \cdot n^2 = K \cdot P^{-1/2}(O_2) \cdot \exp(-\Delta H/RT) \dots\dots(4)$$

전기적 중성을 만족시키기 위한 조건은 다음과 같다.

$$2[V_o^{..}] = n + 2[Ca_{Ti}'] \dots\dots\dots(5)$$

Ca 의 doping 으로 생성된 산소 vacancy 의 농도가 산소 분해에 의하여 생긴 양보다 훨씬 많다면

$$[V_o^{..}] = [Ca_{Ti}'] \dots\dots\dots(6)$$

따라서 전자의 농도 n 은

$$n = (K/[Ca_{Ti}'])^{1/2} \cdot P^{-1/4}(O_2) \cdot \exp(-\Delta H/2RT) \quad (7)$$

와 같이 표시된다. 즉 Ti-site 에 치환된 Ca 의 농도가 증가할 수록 전자의 농도는 감소하는데, 이는 치환된 Ca 이 acceptor 로 작용하여 환원시 발생하는 전자를 trap 하기 때문이다.

#### 4. 결 론

BaTiO<sub>3</sub> 세라믹에서 A/B-site 비율을 1보다 크게하여 Ca 을 치환하였을 때 다음과 같은 결론을 얻었다.

Ca 의 치환량이 증가할 수록 c 축의 격자상수는 감소하고 a 축은 증가하여 c/a 비율이 1에 가까워진다. 이러한 경향은 Ca 이온이 Ba-site 에 위치하는 BaTiO<sub>3</sub>와 다르므로 Ca 이온이 Ti 이온을 치환하였다고 생각된다.

Ca 량이 많을 수록 큐리온도가 저하되고 환원분위기에서 소결하면 공기중 소결한 시편보다 큐리온도가 낮아지는데, 이는 Ca 의 Ti 치환 및 환원반응에 의해서 산소 vacancy 가 생성되기 때문이다

이상과 같이 A/B-site 비율을 1보다 크게하면 Ca 이 Ti 이온을 치환하며, Ca<sub>Ti</sub>' 이 acceptor 로 작용하여 환원 분위기에서도 절연저항을 잃지 않게 한다

#### [감사의 글]

본 연구는 1989년도 과학기술처 특정연구개발사업비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. 角田 修一, 山岡 信立, 積層, セラミックス 콘텐ション p.66 (1988)
2. I. Burn and G.H. Maher, "High Resistivity BaTiO<sub>3</sub> Ceramics Sintered in CO-CO<sub>2</sub> Atmospheres," *J. Mater. Sci.*, **10**, 633-640 (1975).

3. I. Burn, "Mn-doped Polycrystalline BaTiO<sub>3</sub>," *J. Mater Sci.*, **14**, 2453-58 (1979)
4. R.T. Dirstine, "Method of Making Ceramic Dielectric for Base-Metal Electrode Capacitor," US Pat No. 4,386,985 (1983)
5. Y. Sakabe, "Dielectric Materials for Base Metal Multilayer Ceramics Capacitors"; pp 103-115 in *Advances in Ceramics*, Vol. 19, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio (1986).
6. Y.H Han, J.B. Appleby and D.M. Smyth, "Calcium as an Acceptor Impurity in BaTiO<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (2) 96-100 (1987)
7. Z.Q. Zhuang, M.P. Harmer, D.M. Smyth and R E. Newnham, "The Effect of Octahedrally-Coordinated Calcium on The Ferroelectric Transition of BaTiO<sub>3</sub>," Proc. 6th IEEE Int Symp. on Applications of Ferroelectrics (1986).
8. M.H. Chan, M P. Harmer, M. Lal and D.M. Smyth, "Calcium Site Occupancy in BaTiO<sub>3</sub>," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, **31**, 345-350 (1984)
9. 近藤 秀信 白岐 信一, 羽田 肇, 藤本 正之, "非化學量論組成ペロブスカイトの結陥構造," 第27回 日本セラミックス 基礎討論會 (1987)
10. G.V. Lewis and C R A Catlow, "Computer Modeling of Barium Titanate," *Radiat. Eff.*, **73** (1-4) 307-14 (1983)
11. G.V. Lewis and C.R.A Catlow, "Defect Studies of Doped and Undoped Barium Titanate Using Computer Simulation Techniques," *J Phys. Chem. Solids*, **47** (1) 89-97 (1986).
12. T. Mitsui and W B. Westphal, "Dielectric and X-Ray Studies of Ca<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> and Ca<sub>x</sub>Str<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>," *Phys. Rev*, **124** (5) 1354-59 (1961).
13. M. McQuarrie and F.W Behnke, "Structural and Dielectric Studies in the System (Ba, Ca)(Ti, Zr)O<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **37** (11) 539-543 (1954).
14. K.H. Hårdtl and R. Wernicke, "Lowering the Curie Temperature in Reduced BaTiO<sub>3</sub>," *Solid State Comm.*, **10** (1) 153-157 (1972).
15. W J Merz, "The Effect of Hydrostatic Pressure on the Curie Point of Barium Titanate Single Crystals," *Phys. Rev*, **77** (7) 52-54 (1950)
16. B Jaffe, W R Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* p 94 Academic Press, New York (1971).
17. Y.H Hu, M.P. Harmer and D.M. Smyth, "Solubility of BaO in BaTiO<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (7) 372-76 (1985).
18. A. Beauger, J.C. Mutin and J.C. Niepce, "Role and Behaviour of Orthotitanate Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> during the Processing of BaTiO<sub>3</sub> Based Ferroelectric