

## 소결온도에 따른 BSCT 후막의 구조적 특성

박상만, 이성갑, 윤상은, 이영희\*  
경상대학교, 광운대학교\*

### Structural Properties of BSCT Thick Films with variation of Sintering Temperature

Sang-Man Park, Sung-Gap Lee, Sang-Eun Yun, Young-Hie Lee\*  
Gyeongsang Nat'l Univ., Kwangwoon Univ.\*

**Abstract :** BSCT(60/30/10) powder specimens were fabricated by sol-gel method and BSCT thick films were fabricated by screen-printing method. The coating and drying procedure was repeated 6 times. Then the structural properties as a function of the sintering temperature. As a result of the TG-DTA, exothermic peak was observed at around 670°C due to the crystalline phase. The BSCT sintered at 1430°C showed the cubic perovskite structure. The porosity and thickness of the BSCT thick films was decreased with sintering temperature. The thickness of BSCT thick films at 1420°C was approximately 40µm.

**Key Words :** thick films, BSCT, sol-gel, screen-printing

#### 1. 서론

페로브스카이트형 결정구조를 갖는 강유전성 BaTiO<sub>3</sub>은 적축 세라믹 캐패시터, PTC 서미스터, 압전변환재료 등의 다양한 응용분야를 가진 재료로서 현재까지 널리 연구되어 오고 있는 전자세라믹 재료중의 하나이다. 또한 BaTiO<sub>3</sub>은 소량의 불순물 첨가와 소결조건을 변화시킴에 따라 강유전 특성에서부터 반도체 특성에 이르기까지 다양한 전기적 특성을 나타내며, 최근에는 우수한 전기적 특성을 이용하여 반도체 DRAM 소자의 유전체재료로서, 고주파 대역의 유전체 공진기로서도 널리 응용되고 있다[1,2]. 그러나 BaTiO<sub>3</sub>은 120°C의 온도 부근에서 결정구조가 강유전상의 정방정계에서 상유전상의 입방정계로 변화하는 상전이 온도를 가지고 있으며, 0°C 부근에서는 정방정계에서 사방정계로 결정구조가 변화하는 전이온도를 가지고 있어 온도에 따른 전기적 특성의 변화가 큰 단점을 가지고 있다[3]. 최근에는 BaTiO<sub>3</sub>의 다양하고 우수한 전기적 특성을 응용하고자 하는 목적에 적합하도록 불순물의 첨가와 제조방법 및 제조조건을 변화시키는 등 여러 가지 방법을 이용하여 전기·전자소자로의 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 상전이 온도에서 우수한 유전상수와 잔류분극이 급격히 변화하는 특성을 이용하여 고감도의 적외선 검출기로서의 응용을 위한 연구가 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 BaTiO<sub>3</sub>의 적외선 검출소자로의 응용을 위해 Ba<sup>2+</sup>이온 자리에 Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 이온을 치환시킨 (Ba,Sr,Ca)TiO (BSCT)를 제작하였으며, 소결온도에 따른 구조적 특성을 측정하였다.

#### 2. 실험

본 실험에서는 조성식 (Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.1</sub>)TiO<sub>3</sub> 분말을 솔-젤법으로 제작하였다. Ba-acetate 및 Sr-acetate, 와 Ca-acetate는 수분을 함유한 용매에 용해되기 때문에 아세테이트계의 용매로 초산물, Ti iso-propoxide의 용매로는 에틸렌글리콜의 인종인 2-Methoxyethanol [2-MOE]를

선택하여 용액을 제조하였다.

먼저 Ba-acetate와 Sr-acetate, Ca-acetate를 초산을 용매로 하여 Three neck flask에서 90°C의 온도에서 용해시킨 후 시료에 포함된 소량의 수분을 제거하기 위해 온도를 약 120°C로 증가시킨다. 이후 60°C로 냉각을 시키고, 미리 준비한 2-MOE에 용해시킨 Ti-isopropoxide 용액과 혼합하여 60°C에서 40분간 교반하였다. 이 혼합용액에 안정화와 가수분해를 위해 교반된 2MOE와 H<sub>2</sub>O를 첨가하였다. 젤화된 시료를 완전건조를 시켰으며, 건조된 시료를 유발로 분쇄한 후 800°C 2.5시간 동안 하소하였다. 하소된 시료는 다시 유발을 이용하여 분쇄하였다. 그리고 초전소자의 잡음 특성을 개선하기 위하여 MnCO<sub>3</sub>를 0.1mol% 첨가하여 분말을 제작하였다. 이상의 방법으로 제작한 BSCT 분말을 organic vehicle (Ferro B75001)와 혼합하여 paste상으로 만든 후, Pt 하부 전극을 형성시킨 고순도 알루미늄 기판 위에 screen printing법으로 6회 코팅한 후막은 1390~1430 °C에서 각각 2시간씩 소결하여 BSCT 후막 시편을 제작하였다.

솔-젤법으로 제작한 파우더는 열처리에 따른 변화를 관찰하기 위하여 TG-DTA를 관찰하였으며, 소결온도에 따른 BSCT 후막의 결정상의 변화를 관찰하기 위하여 X-ray회절 분석을 하였다. 그리고 SEM을 이용하여 소결온도에 따른 미세구조의 변화를 관찰하였다.

#### 3. 결과 및 검토

그림 1은 BSCT분말의 TG-DTA곡선을 타나낸 것이다. 약 100°C 부근에서 물 분자가 흡열반응으로 증발되어 1차 무게 감소가 나타났으며, 350~450°C 부근에서는 발열반응과 질량 감소는 분말 내에 잔존해 있는 유기물이 분해되는 것으로 사료된다. 그리고 약 670°C 부근에서의 발열반응과 질량 감소는 결정상의 형성으로 인한 것으로 판단된다. 이 분석결과로서 결정상의 형성이 충분히 이루어질 수 있는 800°C를 하소온도로 설정을 하였다.

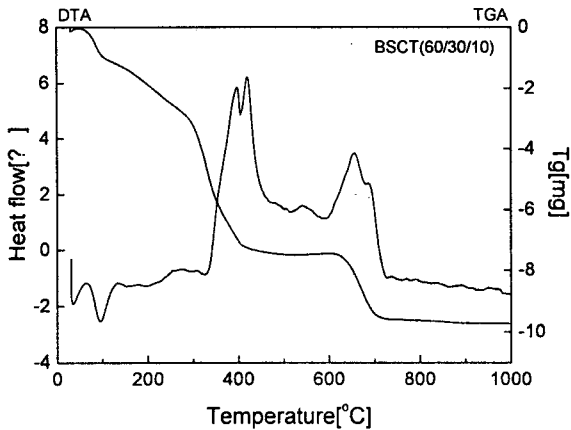


그림 1. BSCT(60/30/10)분말의 TG-DTA곡선

그림 2는 소결온도에 따른 BSCT 후막의 X-선 회절 패턴을 나타낸 그림이다. 1390°C에서 소결한 시편의 경우 입방정계의 페로프스카이트상 이외의 2차상이 존재하는 것을 관찰할 수 있다. 하지만 소결온도가 높아짐에 따라서 점차 이차상이 감소하고 1430°C에서 소결한 시편의 경우 2차상이 없는 입방정계 페로브스카이트 구조의 BSCT상이 형성됨을 관찰할 수 있다.

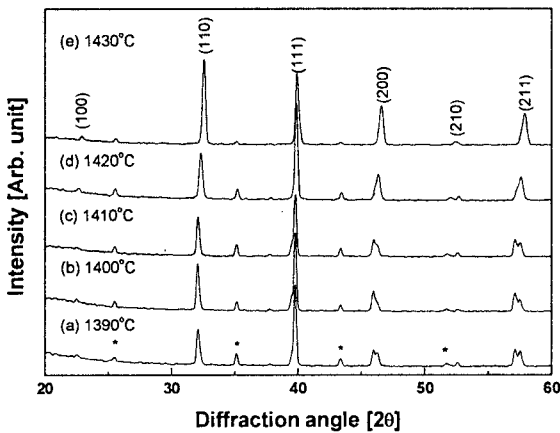


그림 2. 소결온도에 따른 BSCT 후막의 X-선 회절 패턴

그림 3은 소결온도에 따른 BSCT 후막의 표면과 단면의 미세구조를 나타낸 그림이다. 표면을 살펴보면 소결온도에 관계없이 작은 결정립과 큰 결정립이 혼재하여 분포하고 있으며, 또한 거대 기공이 많이 분포하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 소결온도가 높아짐에 따라 차츰 치밀해 지는 것을 관찰할 수 있으며, 1420°C에서 가장 치밀한 구조를 보이고 있다. 단면을 살펴보면 1390°C의 시편은 표면과 마찬가지로 거대 기공을 관찰할 수 있으며, 두께는 약 60μm임을 관찰할 수 있다. 하지만 차츰 소결온도가 높아짐에 따라 거대기공은 감소하고 두께는 감소하는 것을 관찰할 수 있으며, 1420°C에서 소결한 시편이 치밀하고 두께가 약 40μm인 것을 관찰할 수 있다. 이는 소결온도가 높아짐에 따라 입자간 결합력으로 인하여 기공이 작아져 치밀화되어 두께 또한 감소하는 것으로 사료된다.

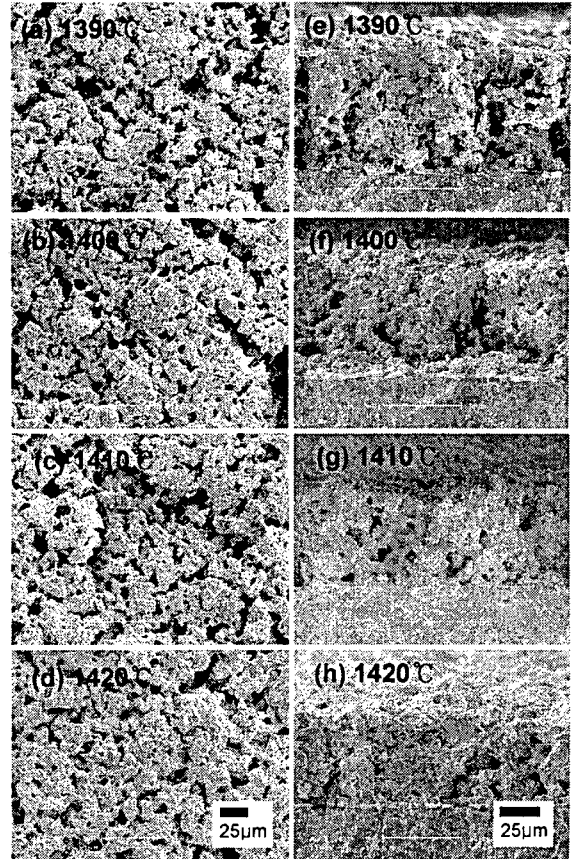


그림 3. 소결온도에 따른 BSCT 후막의 표면과 단면의 미세구조

#### 4. 결론

본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 BSCT(60/30/10) 분말을 제조한 후, 스크린 프린팅법으로 BSCT 후막 시편을 제작하였다. TG-DTA 분석결과 약 670°C에서 결정상상이 형성되는 것을 관찰할 수 있다. X-선 회절패턴을 살펴보면 소결온도가 높아짐에 따라 이차상이 감소하며, 1430°C에서 소결한 시편에서는 이차상이 없는 입방정계의 BSCT상을 관찰할 수 있다. 미세구조를 살펴보면 소결온도가 높아짐에 따라 치밀해지고 두께는 감소하는 것을 관찰할 수 있다.

#### 감사의 글

This work has been supported by KESRI (R-2004-B-124), which is funded by MCIE(Misistry of commerce, industry and energy). Mr. Park is grateful to the second stage of BK21 program for supporting a Fellowship.

#### 참고 문헌

- [1] R. C. Buchanan, Ceramic Materials for Electronic, Dekker, 1986.
- [2]이영희 등, "BSST계 세라믹스의 마이크로파 유전특성에 미치는 Nd2O3 첨가효과" 전기전자재료학회지, Vol.9, No.5, pp.4126-4130, 1993.
- [3]B. Jaffe, W. R.Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, 1971.