

## 스크린 프린팅을 이용한 초전형 BSCT 후막의 제작

노현지<sup>1</sup>, 이성갑<sup>1,\*</sup>, 남성필<sup>2</sup>, 이영희<sup>2</sup>

<sup>1</sup>경상대학교, <sup>2</sup>광운대학교

### Preparation of pyroelectric BSCT thick films by screen-printing

Hyun-Ji Noh<sup>1</sup>, Sung-Gap Lee<sup>1\*</sup>, Sung-Pill Nam<sup>2</sup>, Young-Hie Lee<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Gyeongsang National Univ., <sup>2</sup>Kwangwoon Univ.

**Abstract :** (Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.1</sub>)TiO<sub>3</sub> powders, which were prepared by sol-gel method using a solution of Ba-acetate, Sr-acetate and Ca-acetate and Ti iso-propoxide, were mixed with organic vehicle and the BSCT thick films were fabricated by the screen-printing techniques on high purity alumina substrates. The structural and dielectric properties were investigated for various Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>doping contents. As a result of thermal analysis of (Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.1</sub>)TiO<sub>3</sub> powders, the exothermic peak was observed at around 670°C due to the formation of the polycrystalline perovskite phase. All BSCT thick films, sintered at 1420°C for 2h, showed the typical XRD patterns of perovskite polycrystalline structure. The average grain size of the specimens decreased with amount of Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents.

**Key Words :** BSCT, thick films, screen printing, pyroelectric.

### 1. 서론

ABO<sub>3</sub> 페로브스카이트 구조의 강유전체는 전자재료용 세라믹스로서 가장 일반적으로 알려져 널리 응용되고 있다. 페로브스카이트 구조의 강유전체 재료는 다양하고 뛰어난 전기적 특성을 가지고 있으며, BaTiO<sub>3</sub>는 120°C 부근에서 결정구조가 강유전상의 정방정계에서 상유전상의 입방정계로 변화하는 큐리 온도를 가지고 있다. (Ba,Sr,Ca)TiO<sub>3</sub> (BSCT)는 BaTiO<sub>3</sub>에서 Ba<sup>2+</sup> 자리에 Sr<sup>2+</sup>이온과 Ca<sup>2+</sup>이온을 치환시켜 비냉각 적외선 시스템의 중요한 재료 역할을 한다.<sup>[1-2]</sup> BSCT는 미약한 열 신호를 감지하여 전기적 신호를 보내게 되는데 이 현상은 강유전체의 온도 변화에 따른 자발분극의 변화에 의해 나타나는 초전효과(pyroelectric effect)이다. 초전 효과를 이용한 초전형 적외선 센서로서, 특히 상온에서 사용 가능한 비냉각 적외선 센서는 자동문 시스템, 전자레인지, 인체 센서, 침입 경보기, 화재경보기와 같은 전자장치와 비접촉 온도 센서, 물체검지 등의 생산 공정의 제어나 자동화에 쓰이고 있다. 기술 연구가 계속적으로 진행 된다면 앞으로 로봇의 시각이나 근접각 센서로서 또는 인공위성에서의 사진촬영, 이미지 센서에 널리 사용될 수 있다.

본 연구에서는 sol-gel 방법으로 BSCT 분말을 합성하고 스크린 프린팅으로 후막을 제작하여 초전 특성을 관찰하였다.

### 2. 실험

본 연구에서 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹의 상전이 온도를 실온 부근으로 낮추기 위해 Ba 이온에 대해 Sr과 Ca 이온을 고용시킨 (Ba,Sr,Ca)TiO<sub>3</sub> 분말을 sol-gel 법으로 제작하였다. Ba,Sr,Ca의 조성비는 몰비로써 60/30/10의 비율로 합성하였다.

Ba acetate, Sr acetate, Ca acetate 와 acetic acid (CH<sub>3</sub>COOH)를 115°C에서 교반하여 수분을 제거하고 완전 용해시켰다. 그 후, 반응조의 온도를 60°C까지 냉각하고, 2-methoxyethanol 에 Ti iso-propoxide를 용해시킨 용액을 처음의 용액에 첨가하여 60°C에서 2시간동안 교반하였다. 안정화와 가수 분해를 위해 미리 교반된 H<sub>2</sub>O와 2-methoxyethanol 혼합액을 상기 용액에 첨가하였다. Gel화 된 상태의 BSCT 분말을 건조시키고 분쇄하여 알루미늄 도가니에 담고 800°C에서 2시간 30분 하소하였다. 하소한 분말에 억셉터로 MnCO<sub>3</sub>를 첨가하고 도너 불순물로 Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 각각 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 mol% 첨가하여 organic vehicle 과 함께 혼합탈포기로 혼합하여 페이스트를 준비하였다. 알루미늄 기판에 준비된 페이스트를 screen-printing 한 후, 1420°C에서 2시간동안 소결하여 후막을 제작하였다. 소결된 BSCT 후막의 결정상을 확인하기 위하여 X-ray diffraction (XRD) 패턴을 관찰하였다. 온도에 따른 초전류를 측정하여 유전상수와 초전계수를 계산하였다.

### 3. 결과 및 검토

그림 1은 하소 후의 (Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.1</sub>)TiO<sub>3</sub> 분말의 TG-DTA 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 400~420°C에서 나타나는 발열피크는 유기물의 분해로 인한 것으로 판단된다. 654°C에서 나타나는 발열피크는 산화물질인 (Ba,Sr,Ca)TiO<sub>3</sub>가 페로브스카이트상을 형성하면서 잔존 유기물의 분해와 연소에 의해 무게가 감량되었으며, 각각의 이온들은 활성화 에너지 최소가 되는 안정한 상태를 갖기 위해 에너지를 열로 방출한 것으로 사료된다. 열처리가 진행되는 동안 (Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.1</sub>)TiO<sub>3</sub> 분말의 총 중량손실은 44%로 나타났다.

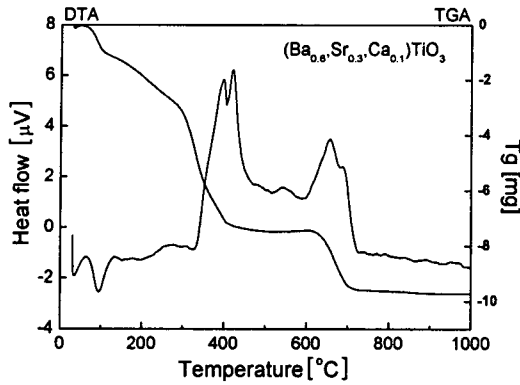


그림 1.  $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.1})\text{TiO}_3$  분말의 TG-DTA 분석 곡선

그림 2는 불순물 첨가에 따른  $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.1})\text{TiO}_3$  후막의 X-ray 회절 패턴을 나타낸 것이다. 제작된 모든 시편에서 이차상이 없는 입방정계의 페로브스카이트 구조를 나타내었다. 불순물의 첨가량 변화에 따른 회절 패턴의 변화는 관찰되지 않았으며 이는 불순물의 소량의 첨가가 결정상형성에 영향을 미치지 않은 것으로 사료된다.

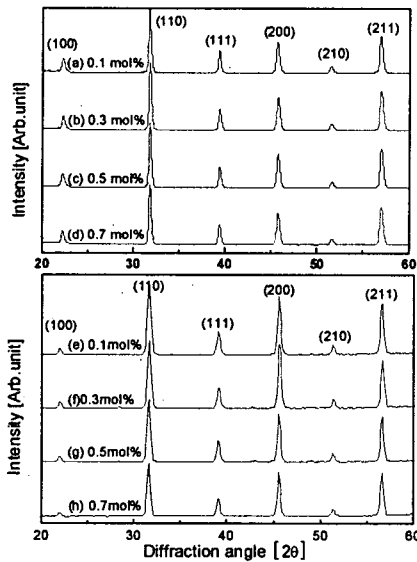


그림 2.  $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.1})\text{TiO}_3$  후막의 불순물 첨가에 따른 X-ray 회절 분석.

(a)~(d)  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  첨가한 후막, (e)~(h)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  첨가한 후막.

그림 3은 불순물 첨가량 변화에 따른 온도변화-초전계수 값을 그래프로 나타낸 것이다. 초전계수의 최대 피크가 나타나는 온도분포를 살펴보면  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 시편은  $20^\circ\text{C}$  이하이고,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 시편은  $20\sim 40^\circ\text{C}$  사이에서 피크가 나타난다. 상온용 초전형 센서를 위해서는  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 첨가한  $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.1})\text{TiO}_3$  후막이 더욱 적합할 것으로 판단된다.

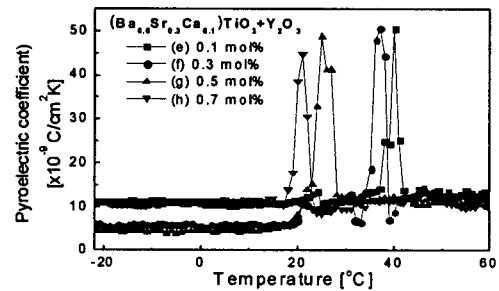
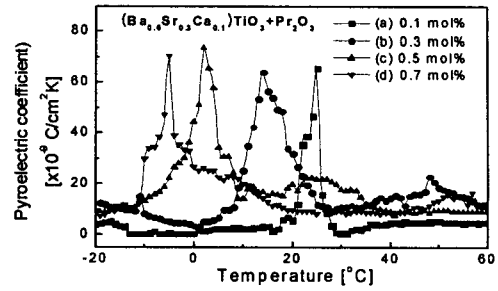


그림 3. 불순물 첨가량에 따른  $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.1})\text{TiO}_3$  후막의 온도-초전계수 변화

(a)~(d)  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  첨가한 후막, (e)~(h)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  첨가한 후막.

#### 4. 결론

본 연구에서는 sol-gel 법으로  $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.1})\text{TiO}_3$  분말을 제작하고 도너 불순물로  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 첨가하여 첨가량에 따른 구조적 특성과 초전 특성을 관찰하였다.

모든 시편들에서 후막은 이차상이 없는 페로브스카이트 구조를 나타내었다. 불순물의 첨가량이 증가 할수록 초전계수의 최대 피크가 나타나는 온도는 저온으로 이동하였다.

#### 감사의 글

This work has been supported by KESRI (R-2005-7-094) which is funded by MOCIE (Ministry of commerce, industry and energy). Ms. Noh is grateful to the second stage of BK 21 program for supporting a fellowship.

#### 참고 문헌

- [1] M. W. Cole, P. C. Joshi, M. H. Ervin, M. C. Wood, R. L. Pfeffer, "The influence of Mg doping on the materials properties of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  thin films for tunable device applications", Thin Solid Films Vol. 374, p.34, 2000.
- [2] P. C. Joshi, M. W. Cole, "Mg-doped  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  thin films for tunable microwave applications", Appl. Phys. Lett. Vol. 77, p.289, 2000.