工學碩士 學位論文

메카노케미컬 공정이 $LaAlO_3$ 세라믹의 합성과 유전특성에 미치는 영향

2002年 2月

釜慶大學校 大學院

電子工學科

曺 廷 昊

工學碩士 學位論文

메카노케미컬 공정이 $LaAlO_3$ 세라믹의 합성과 유전특성에 미치는 영향

指導敎授 鄭 守 泰

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2002年 2月

釜慶大學校 大學院

電子工學科

曺 廷 昊

曺廷昊의 工學碩士 學位論文을

認准함

2001年 12月 26 日

主審 工學博士 權 泰 夏 印

委員 工學博士 柳 志 久 印

委員 工學博士 鄭 守 泰 印

목 차

Effect of Mechanochemical Process on the Synthesis and Dielectric Properties of $LaAlO_3$ Ceramics

Jung-Ho Cho

Department of Electronic Engineering, Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Synthesis and dielectric properties of $LaAlO_3$ ceramics from mixtures of La_2O_3-Al_2O_3(here after LAO) and La_2O_3-$Al(OH)_3$(here after LAH) via ground(planetary ball mill) and unground(wet ball mill) process were investigated.

In case of LAO mixtures, the single phase $LaAlO_3$ of ground powder was formed at 1300℃, while that of unground powder was formed at above 1400℃. If non-reacted La_2O_3 exists in calcining powder, it would be changed to $La(OH)_3$ by moisture in the air, and the densities of sintered samples would be worse. The densities of ground and unground samples were 97.3% of theory density at 1500℃, and 95.7% at 1600℃, respectively. Grains of ground sample showed uniformity, and their sizes were 2 3μm (unground;

non-uniformity, 4 5 μm). Dielectric constant of ground and unground samples was the same value of 22. Dielectric loss of ground(0.001) sample was lower than that of unground(0.005).

In case of LAH mixtures, the single phase $LaAlO_3$ of ground powder was formed at 1000℃, while that of unground powder was formed at 1300℃. Density and grains of ground sample showed 98% of theory density and a uniform size of 0.75 μm, respectively, however those of unground sample showed 93% and non-uniform sizes of 4 5 μm. Dielectric constant and temperature coefficient of capacitance (τ_c) of both ground and unground samples were 21 22 and +70 +74 ppm/℃, respectively. Dielectric loss of ground sample(0.0003) was 10 times as low as that of unground sample(0.003) due to a uniform and small grain size.

Ⅰ.서론

Lanthanum aluminate($LaAlO_3$) 세라믹스는 페롭스카이트 결정구조를 갖는 상 유전체이며, 고주파 영역에서 낮은 유전손실을 가지므로 마이크로파 영역의 공진기로 사용된다.[1,2] 또한 초전도체 물질인 YBCO와 격자상수의 차이가 작고 고온 열처리에도 화학적인 안정성이 우수하여 YBCO의 박막 증착 기판으로 널리 사용되는 재료이다. 전통적으로는 $LaAlO_3$ 세라믹은 고온에서 Al_2O_3와 La_2O_3를 직접 혼합하는 방법으로 제조되어 왔으나, $LaAlO_3$를 얻기 위해서는 1500℃-1700℃의 높은 온도가 필요하였다.[1,3,4] 이 공정을 통해 $LaAlO_3$ 세라믹을 제작했을 경우 높은 반응온도로 인하여 입자가 매우 커지고, 화학적 균질성과 소결 특성 등에 있어 몇 가지의 문제점들이 드러나고 있다. 이와 같은 이유로 sol-gel[5]및 수용성 고분자물질(PAA)을 사용하는 방법[6] 그리고, 분무 열분해법,[7] 고분자 화학반응[8] 등과 같은 화학공정들을 사용하여 낮은 온도에서 보다 미세하고 균일한 $LaAlO_3$분말을 얻기 위한 많은 연구가 행해졌다. 결과적으로 이러한 화학공정을 통해 낮은 온도에서의 $LaAlO_3$의 합성에 관한 많은 연구결과들이 보고되었는데, Mankicwich등[9]도 Ammonium carbonate 용액에 La와 Al의 금속염들을 공침 시켰을 때 1300℃의 열처리를 통해서 단일상의 $LaAlO_3$가 형성된다는 보고도 있었다.

한편, 최근에는 화학적 반응의 일종으로 분말의 합성에 있어서 mechanochemical 방법에 대한 연구가 활발하다.[10,11] 메카노케미컬이란 2종류 이상의 원소를 갖는 분말을 강력한 기계적 에너지로 분쇄하면 분말의 입자가 매우 미세하여지고, 또한 결정구조의 결함이 발생하여, 이온의 교환이 보다 쉽게되므로 입자 상호간의 물성의 변화가 쉽게 일어난다.[12] 이러한 메카노케미컬 방법을 이용하여 Zhang 과 Saito[13]는 실온

에서 단일상의 $LaAlO_3$를 합성하였다고 보고했다. 또한 이 방법을 사용하여 $MgTiO_3$의 생성과정을 관찰한 결과 낮은 온도에서 쉽게 단일상을 얻을 수 있었으며 산화물이나 수화물 그리고 졸 등의 출발물질의 상태에 따라서 분말의 열적 특성과 반응성이 각각 다르다고 보고하였다.[14] 그리고, $CaAl_4O_7$의 생성도 수화물 및 탄화물 등에 따라서 그 반응상태가 각각 다름이 보고되었다.[15] 이러한 논문들을 검토해 볼 때, $LaAlO_3$ 세라믹을 메카노케미컬 공정으로 기계적 분쇄를 하게되면, 입자가 매우 미세하여지고 이로 인해 단일상을 얻기 위한 반응온도를 낮출 수 있다고 예측된다.

본 연구에서는 $LaAlO_3$ 세라믹스[16]를 제작함에 있어서 La_2O_3-Al_2O_3 및 La_2O_3-$Al(OH)_3$의 조성에 대하여 메카노케미컬 공정을 통해 분쇄한 분말과 습식 볼밀 공정으로 만들어진 분말의 열처리 온도에 따른 단일상 형성과정을 관찰하였다. 그리고 분쇄효과와 출발물질의 차이가 $LaAlO_3$세라믹스의 소결 및 유전특성에 미치는 영향을 비교 검토하기 위해서, 시료의 소결 밀도 및 표면미세구조와 유전율, 유전손실 그리고 정전용량의 온도의존성을 조사하였다.

Ⅱ. 메카노케미컬 합성

가. 개론

 금세기 초에 W. nernst는 물질에 인가되는 에너지의 종류에 따라 화학의 서로 다른 분야를 열 화학, 전기화학, 광 화학으로 분류했다. mechanochemistry라는 것은 기계적 에너지에 의해 발생되는 반응의 일종으로 여겨진다. 좀더 세부적인 분야인 마찰화학은 고체반응물의 분쇄과정 동안 마찰에 의해 생성되어지는 반응들과 관계한다. 다음은 분쇄시 발생하는 현상을 나열한 것이다.

a. 입자크기가 변화.[17]

b. 크고 새로운 표면의 발생.

c. 결정구조에서 변위와 결함의 발생.

d. 다결정물질에서의 상 변화.

e. 화학반응: 분해, 이온교환, oxidation-reduction.

이들 반응은 분쇄과정에서 물질들 사이에 넓은 면적의 접촉이 일어나게 되어 생성된 열에 의해서 발생하게 된다. 그러나, Carey Lee는 메카노케미컬 공정이 열적 공정과는 다르다 라는 것을 주창했다.[18] 예를 들어, AgCl과 HgCl에 강한 열을 가하게되면 이러한 고체물질은 녹게 된다. 반면에 이 물질들을 분쇄했을 때는 물질에 결함이 발생하여 Cl_2 가스와 금속으로 분해되게 만든다. 분쇄를 통해 발생된 기계적 결함은 열적 공정에서 필요한 높은 에너지만큼이나 고체물질의 물성변화에 있어 중요하다는 것이 인식되었다.

두 가지 고체물질의 분쇄는 물리적으로 복잡한 변화를 일으키게 되고 결정구조의 규칙성을 깨는 기계적인 에너지에 의해서 크랙, 그리고 새로운 결정면을 만들어낸다.

고체물질들 상호간에 충돌하는 지점에서 물질들은 변형되고, 심지어 녹기도 한다. 이렇게 높은 열에너지의 발생에 의해 분자들은 심한 진동을 하게 되고 결국 원료 물질은 그들의 결합에너지를 잃게 된다. 결과적으로 결정구조의 결합에 축적되어지는 에너지는 화학적 물성변화의 공정을 단축시킬 수 있다.

분쇄는 다양한 방법으로 행해질 수 있다. 가장 간단한 것은 실험실 모터와 막자를 사용한 경우이다. 이러한 수동적인 분쇄 공정은 높은 에너지 장벽을 넘지 않아도 되는 경우에 사용될 수 있다. 또한 실험실에서 사용되어지는 Wiggle -Bug타입의 진동밀은 아주 작은 샘플들을 분쇄하는데 유용하다.

일반적인 습식 ball-mill(볼밀)은 혼합효과가 뛰어나고 또한 어느 정도의 분쇄효과도 기대할 수 있으나 수 시간 내지 심지어 몇 일이 걸리는 경우도 있다. 또한 용매를 사용했을 때 용매와 물질과의 반응에 의해 좋지 않은 영향을 미칠 수 있으며 건식에 비해 분쇄 효과 또한 낮다.

높은 충격을 가지는 스텐레스 볼밀 (Spex type) 이나 planetary ball mill(위성밀)은 단단한 고체물질의 비정질 또는 기계적 합금에서와 같이 높은 에너지가 요구되어지는 분쇄에 사용된다. 초음파 역시 메카노케미컬 공정에 사용되어질 수 있다.[19,20]

나. 상의 전이

두 가지 또는 그 이상의 상을 가지는 다결정 물질은 어떤 특정 온도 및 압력에서 안정되어진다.[21]

표 1에 그 예를 들고 있다. 이러한 상의 변화는 마찰 화학에서 연구되어질 수 있는 가장 간단한 변위이다. 그들은 또한 지질학적 연구에 있어 중요한 의미를 가진다. 분쇄공정 동안 물질이 받게 되는 압력이 측정가

능하며, 이것은 1500bars 이상까지 측정할 수 있다. 만약 분쇄 시의 기계적 에너지가 물질의 활성화에너지 장벽을 초과한다면, 이것은 분쇄에 의해서 안정된 낮은 압력의 형태에서 높은 압력의 형태로 변위가 가능하다는 것을 말한다.

Table 1. Mechanochemical phase transformation

Substance	Low pressure form	High pressure form	Pressure(bars)
$CaCO_3$	Calcite	Aragonite	3000
PbO_2	Ⅰ	Ⅱ orthorhombic	10000
Sb_2O_3	Senarmonite	Valentinite	10000
SiO_2	Quartz	Coesite	13500

다. 측정

메카노케미컬 공정에 의한 물성의 변화를 측정하기 위한 최고의 방법은 분쇄된 물질을 분광기를 통해 분석하는 것이다. 왜냐하면 화학적인 물성의 변화는 원료물질의 특성을 불분명하게 하기 때문에 물질이 흡수하고 방출하는 빛의 스펙트럼을 관찰하는 것이 좋다. 또한 가장 보편적인 장치는 IR과 물질들의 결정상을 확인하는데 일반적인 XRD이다. 유기물의 반응에서는 Mossbauer 분광기가 가장 적당하다.
HREM, EXFAX 그리고 X-ray 이온가속기와 같은 장비들은 분쇄로 인한 새로운 표면의 형성을 고찰하는데 사용되어지고 있다.

라. 산업에서의 응용

1.**기계적 합성**(mechanical synthesis)

기계적 합성의 공정상의 간략화 및 경제적 향상을 비롯해 일반 화학 공정에서의 문제점인 생태학적인 문제에서 많은 이점을 가지고 있다.

2.**실온에서의 합금**(cold alloying)[22]

두 금속으로 실온에서 분쇄를 통해 합금이 가능하다. **분쇄를 통한 입자의 왜곡이 발생하고 또한 입자들 간에 확산이 일어나 균질의 합금물질을 얻을 수 있다**.

3.**도성합금**(cermets)

하드(hard) **세라믹 물질과 함께 연성의 금속을 분쇄했을 때 새로운 특성을 나타내는 도성합금이 형성된다**.

4.**광물**(minerals)**에의 응용**

다양한 광물을 분쇄함에 의해 특정 물질을 얻을 수 있다. **즉 알루미늄 원석을** $Na(OH)$**용액과 함께 분쇄하면** $Al(OH)_3$**을 얻을 수 있다**.

Ⅲ. 실험 및 측정

3.1 시료의 제작

본 실험에서 사용한 원료 물질의 순도 및 제조회사를 표 3에서 나타내었다.

Table 2. Raw material of $LaAlO_3$ ceramics.

Materials	Purity(%)	Maker
La_2O_3	99.99	Yakuri Pure Chemical, Japan
Al_2O_3	99.8	Junsei Chemical, Japan
$Al(OH)_3$	99.9	High Purity Chemical, Japan

Table 3. Material weight of $LaAlO_3$ ceramics.

Materials	Formula weight	mole	weight
La_2O_3	325.81	1/2	162.901
Al_2O_3	101.96	1/2	50.98
$Al(OH)_3$	78.08	1	78.08

표 4는 각 원료 물질의 조성비에 대한 무게를 나타낸 것이다.
$LaAlO_3$을 얻기 위하여 La_2O_3-$Al(OH)_3$(LAH) 및 La_2O_3-Al_2O_3(LAO) 을 정량적인 조성으로 하였다.
그 다음으로 그림 3과 같은 공정과 같이 크게 2가지 공정으로 나누어 실험하였다. 먼저 일반적으로 알려진 습식 혼합방법은 분쇄에 대한 효과가 적으므로 미분쇄(unground)로 표기한다. 미분쇄 시료의 제조공정은 다음

과 같다.

4-1-1. 미 분쇄 시료의 제작

(1) 습식 혼합(wet ball mill)

혼합기는 볼밀(ball mill)을 사용하였고 50g분말과 3mm 지름의 ZrO_2 볼, 그리고 200 cc의 증류수를 용매로 사용하여 250cc의 폴리에찌렌 용기 속에 넣고 24시간 동안 혼합하였다.

(2) 건조 (drying)

탈수 후의 혼합물을 건조로에 넣고, 180℃에서 20시간 이상 건조하였다. 건조온도가 높은 이유는 본 혼합물에서 수산화기(OH)가 존재하기 때문이다.

(3) 하소(calcining)

이 열처리 공정은 일반적으로 알려진 하소공정에 해당한다. 이 공정은 원료에 함유된 수산화물이 휘발 등의 형태로 없어지고 산화물로써 원료의 입자상호간에 화학적 반응이 일어난다. 그러므로 이러한 열처리공정을 거쳐서 합성된 분말은 조성이 비교적 균일하게 된다. 본 실험에서는 건조 후의 분말을 알루미나 도가니에 넣어 전기로에서 1100 1400℃의 온도로 4시간 동안 열처리하였다.

(4) 2차 혼합 및 건조

1차 혼합된 분말을 다시 전과 동일한 조건으로 습식 혼합하였다.

(5) 성형(forming)

2차 건조된 분말에 결합제 (4 wt% PVA)를 분말 100 g 당 4 cc 의 비율로 섞고 직경 약 0.2 mm의 스테인레스 망을 통과시켜 과립으로 만들었다. 이 과립상의 분말을 직경 10 mm의 스테인레스 성형틀에 넣어서 약 1500 kg/cm^{2}의 압력을 가하여 원통상의 시편을 만들었다.

(6) 소결(sintering)

이 성형된 시편을 1300-1600℃의 온도범위에서 각각 4시간동안 공기중에서 소결하였다.
소결 시 PVA의 휘발을 위해 500℃에서 4시간 동안 유지하였고 이후 소결 목적온도까지 승온 온도를 2℃/min로 하였고 하강온도는 1000℃까지는 1 ℃/min로 하고 그 이하의 온도에서는 로냉하였다.

다음으로 planetary ball mill (Pulverisett 6, FRITSCH)을 사용하여 기계적으로 분쇄를 하였다. 이 방법은 분말의 분쇄효과가 아주 크므로 분쇄(ground)로 표기한다. 분쇄시료의 공정은 다음과 같다.

3-1-2. 분쇄시료의 제작

(1) 분쇄 (grinding)

15 g으로 칭량된 분말을 Al_2O_3의 몰타르로 10분 동안 혼합하였다. 분말의 양을 15 g으로 한 이유는 분말 양이 많으면 분쇄 시에 용기 내부에 분말이 단단하게 엉겨 붙어 분쇄효과가 떨어진다. 그리고 80 ml 용량의 강화 플라스틱 용기 속에 이 혼합 분말과 ZrO_2 재질의 볼(10 mm-25개와 5 mm-20개)을 각각 넣고 10시간 동안 분쇄하였다. planetary ball

mill의 회전속도는 400 rpm 이며, 분쇄 시 장비 보호 및 용기내부의 과다한 온도 상승 방지를 위해 50분 분쇄 후 10분씩 쉬었다.

(2) 하소(calcining)

분쇄된 분말은 900-1300℃의 온도에서 4시간동안 열처리하였다.

(3) 2차 분쇄

열처리되어진 분말을 다시 앞서와 같은 방법으로 3시간 동안 분쇄 과정을 거쳤다.

(4) 성형 및 소결

소결체 제작을 위해 4wt%의 결합제(PVA)를 첨가하여 과립상으로 만들고 1500kg/cm^2의 압력으로 성형하였다. 이 성형체를 1300-1600℃의 다양한 온도에서 4시간동안 소결하였다.

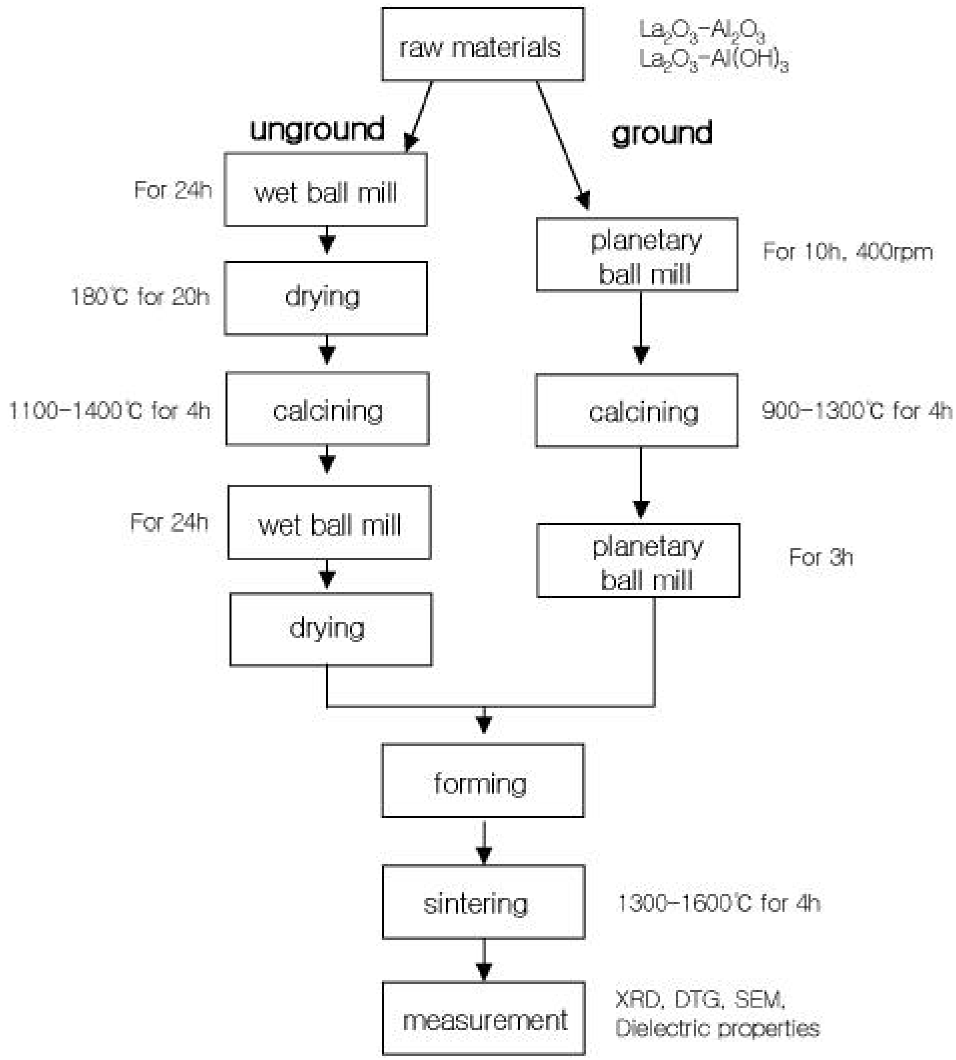

Fig. 1. Fabrication process of $LaAlO_3$ ceramics.

3.2 측정

가. 소결 특성

세라믹스의 소결의 상태를 파악하기 위해서는 소결 밀도, 결정성 및 미세구조가 중요하다. 소결 온도에 따른 시료의 소결 상태를 알기 위하여 밀도를 측정하였다. 밀도는 소결 처리된 시료의 표면을 고르게 연마하여 디지털 버어니어 켈리퍼스를 이용하여 측정하였으며, 원통형 세라믹스의 경우는 직경(D), 두께(t) 등을 측정하여 부피를 구하고 질량M을 측정하여 밀도를 구하였다.

$$density = \frac{4M}{\pi D^2 t} \quad [g/cm^3]$$

각각의 공정절차에 따른 시료의 결정상태의 변화를 관찰하기 위해 XRD(D/Max-2400, RIGAKU)를 사용했다. 파장이 1.54 Å인 CuKα를 사용했으며 30 KV와 30 mA의 조건으로 2θ범위는 10℃에서 70℃의 사이에서 행하였다.

수산화기를 갖는 물질의 열분해특성을 해석하는 데 매우 유용한 TGA를 측정하고 그 값을 미분한 DTG를 통해 시료의 열분해 특성을 관찰하였다.

SEM(S-2700, HITACHI)을 통해 소결체의 표면미세구조를 관찰하였고 배율은 8,000배로 하였으며, 표면을 고르게 연마 한 후 소결 온도보다 약 50℃ 낮은 온도에서 열 적으로 에칭하여 시료를 준비하였다.

나. 유전 특성

유전특성을 측정하기 위하여 두께를 1 mm로 연마한 후 은 전극을 도포하여 LCZ메터(HP4192A)로써 시료의 정전용량을 측정하고 비유전율을 계산하였다.

$$\varepsilon r = \frac{Ct}{\varepsilon o A} \qquad (\varepsilon_0 : 8.854 \times 10^{-14}\ \mathrm{F/cm}])$$

여기서 C는 정전용량, t는 시료의 두께, A는 시료의 단면적이다.
또한 1 MHz의 주파수에서 정전용량의 온도의존성을 30℃ 100℃ 사이의 온도에서 측정하였다.

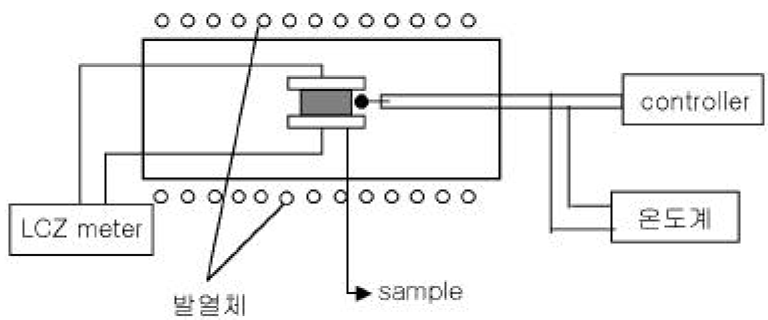

Fig. 2. Schematic diagram

Ⅳ.결과 및 고찰

4-1 La_2O_3-Al_2O_3 혼합물의 분쇄와 미분쇄

4-1-1 단일상 형성 과정

그림 3은 분쇄분말과 미분쇄 분말의 XRD회절을 나타낸 것이다. 미분쇄 한 분말에서는 원료물질인 La_2O_3과 Al_2O_3의 상들이 나타나고 있으며 또한 $La(OH)_3$의 상도 관찰되고 있다. 이것은 습식 혼합 과정에서 La_2O_3가 수분과 반응하여 $La(OH)_3$가 된 것으로 보인다. 반면 분쇄 분말에서는 건식으로 분쇄만을 행했기 때문에 분쇄 직후에 관찰한 시료에서는 La_2O_3와 Al_2O_3의 피크만을 관찰할 수 있었다. 그러나 이 분쇄 분말을 공기 중에 장시간 방치하면 $La(OH)_3$로 변하고, Al_2O_3의 피크는 매우 약해졌다. 역시 $La(OH)_3$의 존재는 La_2O_3 성분이 공기중의 수분과 반응하여 바뀌게 되었다[9]. 본 연구 과정에서 이와 같이 La_2O_3 산화물은 공기 중에서 쉽게 수산화물로 바뀜을 관찰할 수 있었다.

이때 장시간 공기 중에 방치한 분쇄 분말에서 Al_2O_3의 피크가 많이 약해지고 있다. 이 이유는 Al_2O_3 피크는 La_2O_3에서 $La(OH)_3$로 변화함에 따라 감소하기 때문이다.

그림 4는 미분쇄 분말 및 분쇄 분말의 열적 특성을 DTG을 사용하여 분석한 것이다. 여기서 DTG(derivative thermogravimetry)분석을 한 것은 본 실험에서 수산화기(OH)를 가지는 물질을 사용하였기 때문에 OH기의 휘발에 의한 영향을 조사하기 위한 것이다. 그림에서 300-400℃사이에서 무게감소가 일어났다. 이것은 OH기 분해에 의한 것으로 생각된다. 미분쇄 분말의 경우 습식 혼합으로 인해 쉽게 OH기가 생성된 것으로 보인다. 그러나 분쇄 분말에서도 비슷한 감소가 관찰되었다. 분쇄 분말에서는 La_2O_3와 Al_2O_3 만을 사용하였음에도 불구하고 (OH)기의 휘발

감량이 나타난다. 그 이유는 그림 3에서와 같이 분쇄 직후에는 La_2O_3가 존재하였으나, 이 분말을 공기 중에 방치하여 두면 $La(OH)_3$로 변화하였기 때문이다. 그리고 780℃에서 보이는 미분쇄 분말과 755℃에서 보이는 분쇄 분말의 피크들은 $LaAlO_3$의 생성에 따른 수분의 감소를 나타낸다. 그런데, 미분쇄 분말에 비하여 분쇄 분말의 중량감소의 피크가 훨씬 낮은 온도 쪽에서 형성됨을 관찰하였다.

여기서 그 이유는 다음과 같다. 단일상이 생성되는 열처리 온도의 저하는 입자가 미세한 것에 기인하는 경우가 많다. 그래서 10시간 분쇄한 분말의 XRD결과에서 주 피크인 $2\theta=30$의 반치폭 β를 구하고 Scherrer의 식을 이용해서 미세한 결정립의 크기를 구하였다. 계산 결과 미분쇄 분말은 520nm, 분쇄 분말은 90nm을 나타내었다. 분쇄를 통해 분말의 입자가 매우 미세하여졌음을 관찰할 수 있다. 즉, 분쇄를 통해 입자가 미세해지고 그 반응온도가 낮은 것으로 생각된다. 그러므로 분쇄 분말이 미분쇄 분말에 비하여 낮은 온도에서 $LaAlO_3$로 생성될 수 있음을 나타낸다.

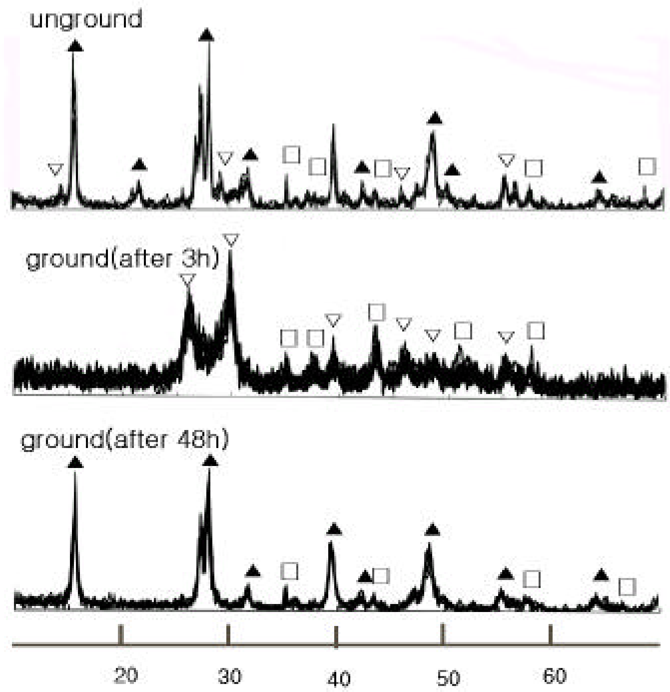

Fig. 3. XRD patterns of unground and ground powders.
(●: $LaAlO_3$, ▽: La_2O_3, ▲:$La(OH)_3$, □:Al_2O_3)

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot COS\ \theta} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdot \text{식 } 1$$

β는 피크의 반치폭, θ는 피크의 위치, λ는X-선의파장

Table 4. Particle size of unground and ground powder

	particle size(nm)
unground	520
ground	90

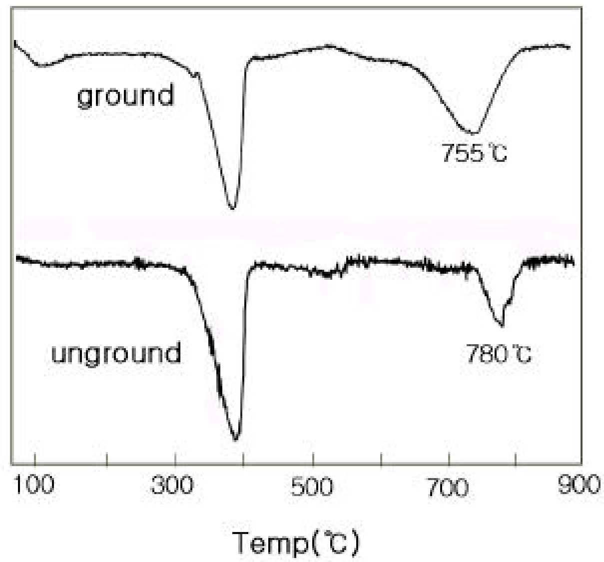

Fig. 4. DTG trace of the unground and ground powders

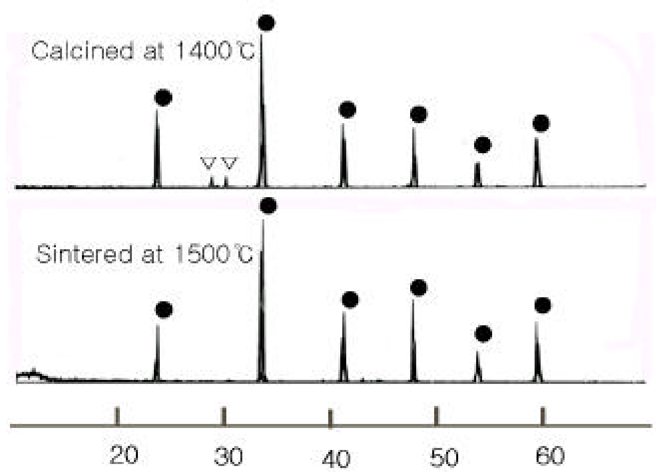

Fig. 5. XRD patterns of unground powder treated at various temperatures. (●: $LaAlO_3$, ▽: La_2O_3)

그림 5는 미분쇄 분말을 1400℃에서 하소한 것과 1500℃에서 소결한 분말의 XRD 결과이다. 1400℃에서 하소한 분말의 경우 여전히 원료 물질인 La_2O_3가 2θ=30에서 존재함을 관찰할 수 있다. 1500℃에서 소결한 시료의 경우 비로소 단일상의 $LaAlO_3$상을 얻을 수 있었다.

그림 6은 10시간 분쇄한 후 열처리에 온도에 따른 분쇄 분말의 결정상 형성을 XRD로써 관찰한 것이다. 1100℃에서 열처리한 분말에서는 $LaAlO_3$의 결정상이 관찰되고 있다. 또한 그 이외에 미 반응한 Al_2O_3와 La_2O_3의 피크들이 나타났으며, 1200℃에서 열처리한 분말은 $LaAlO_3$의 피크가 강도가 증가함을 보이고 원료물질의 피크는 상대적으로 약해지고 있다. 1300℃에서 열처리한 분말은 $LaAlO_3$의 단일 상만이 존재하였다.
이것은 분쇄 분말이 미분쇄 분말에 비하여 약 100℃이상 낮은 온도에서 반응이 완료됨을 알 수 있다. 그림 4와 그림 5의 결과로부터 분쇄 분말의 단일상이 미분쇄 분말보다 열처리 온도가 낮은 이유는 앞에 기술한 DTG의 결과와 잘 일치한다.

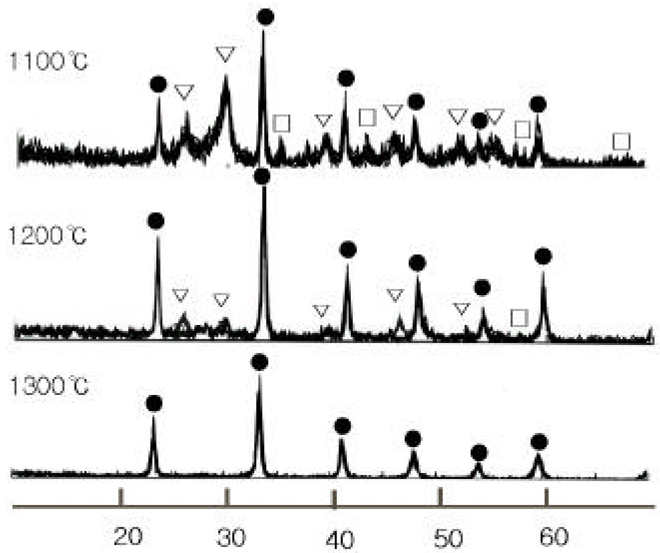

Fig. 6. XRD patterns of ground powder treated at various temperatures(●: $LaAlO_3$, ▲: $La(OH)_3$, ▽: La_2O_3, □: Al_2O_3).

4-1-2 소결 및 유전특성

그림 7은 미분쇄 시료와 분쇄 시료의 소결 온도에 대한 밀도를 나타낸 것이다. 1300℃에서 열처리한 분쇄 시료는 소결 온도가 증가함에 따라 밀도가 증가하였으며, 1500℃의 소결 온도에서 밀도가 약 6.35 g/cm^3이었다. 1600℃의 소결 온도에서는 오히려 밀도가 약간 떨어지고 있다.

그러나 습식 혼합 후 1400℃에서 하소한 시료의 경우 1500℃에서 소결시 6.23 g/cm^3 이었고 1600℃로 소결 온도가 상승함에 따라 밀도도 증가하였다.

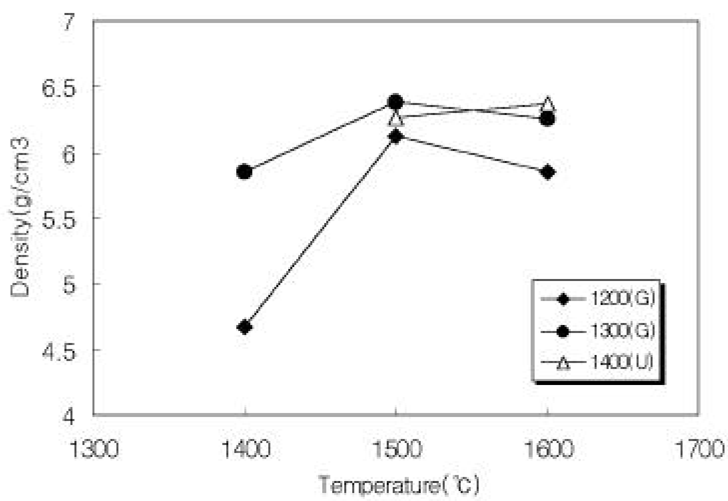

Fig. 7. Sintered density of $LaAlO_3$ ceramics with unground and ground samples

이러한 결과는 $LaAlO_3$ 단일상의 생성온도가 낮은 분말에서 소결 온도 역시 낮음을 알 수 있다. 그리고 $LaAlO_3$의 세라믹스가 1500-1700℃의 소결 온도[4]에서 얻을 수 있었던 기존의 방식에 비하여 위성밀의 강력한 혼합 분쇄를 통한 미세한 입자의 영향으로 소결 온도를 낮출 수 있었다.

한편 분쇄 시료의 경우에 1200℃에서 열처리한 분말을 성형하여 소결하였을 때 1300℃에서 열처리한 분말의 소결체 보다 밀도가 낮음을 보였는데 이것은 그림 6의 X선 회절결과와 같이 미 반응한 La_2O_3에 기인한다. 그러므로 미 반응한 La_2O_3를 없애기 위해서는 $LaAlO_3$-$CaTiO_3$[3] 또는 $LaAlO_3$-$SrTiO_3$[23] 계에서 하소 온도가 비교적 높은 1350-1450℃를 택하고 있다. 그런데 왜 분말에 La_2O_3가 존재하면 밀도가 저하될까. 1200℃에서 열처리한 분말을 성형한 후에 공기 중에 방치하였더니 성형체가 팽창되었음을 발견하였다.

그림 8은 1200℃와 1300℃에서 하소된 분말을 성형한 후 공기 중에 방치했을 때의 방치 시간에 따른 팽창률을 관찰한 것이다. 열처리 시에 $LaAlO_3$의 단일상이 나타난 1300℃에서 하소된 분말의 성형체에서는 팽창이 없었다. 반면에 La_2O_3가 존재하는 1200℃에서 하소된 분말의 성형체에서는 그 팽창정도가 매우 컸는데, 80시간 이상 방치할 경우 6 %이상성형체가 팽창하고 있다. 그래서 이 팽창된 이유를 알고자 팽창한 시료를 X선회절로 분석하였다.

그림 9는 1200℃에서 열처리한 분말에 있어서 팽창 전후의 시료에 대한 X선 분석결과이다. 그림에서와 같이 팽창체에는 La_2O_3가 사라지고 $La(OH)_3$의 피크가 관찰되었으며, 시간이 지날수록 그 피크의 강도는 증가함을 보였다. 이와 같이 $La(OH)_3$의 존재는 La_2O_3가 수분과 반응한 것으로 생각되어지고, 표 5와 같이 La_2O_3의 결정크기 보다 $La(OH)_3$의 결정크기가 a축으로 훨씬 큼을 알 수 있고 또한 La_2O_3 와 $La(OH)_3$는 그들의 결정구조가 다르고 밀도도 6.57과 4.42 g/cm^3로써 많은 차이가 있다. 이러한 이유로 인해 성형체가 팽창하였다고 생각된다. 이 팽창된 시료를 가지고 성형을 하면 소결체의 밀도는 결코 높아지지 않는다. 그러므로 $LaAlO_3$의 밀도를 향상시키기 위해서는 열처리 과정 중에서 단일상의 생

성이 필연적이다.

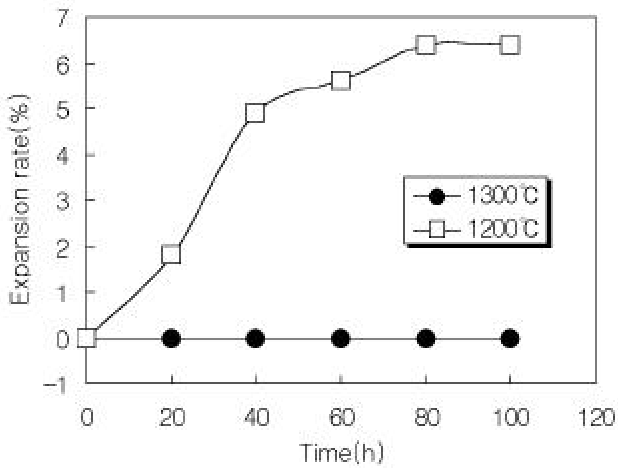

Fig. 8. Expansion rate of ground samples as a function of time.

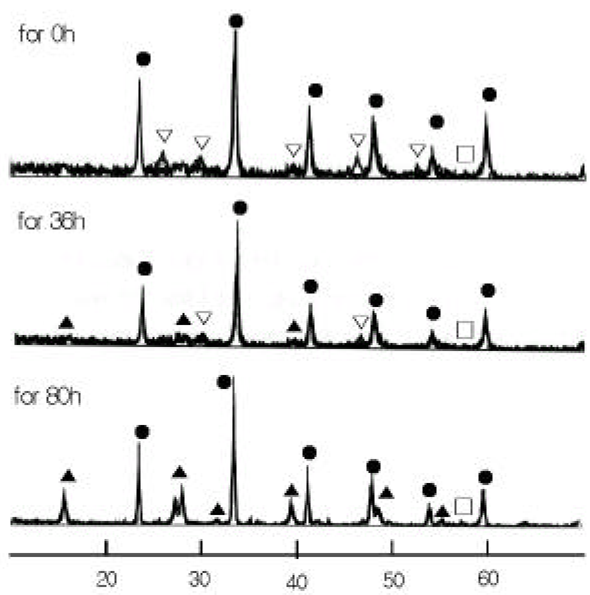

Fig. 9. XRD patterns of LAO green samples kept in air (calcined at 1200℃) (●: $LaAlO_3$, ▲: $La(OH)_3$, ▽: La_2O_3, □: Al_2O_3).

Table 5. Lattice parameters, Structures and Theorical density $LaAlO_3$, La_2O_3 and $La(OH)_3$ powders.

	lattice parameters		structures	theorical density
	a(Å)	c(Å)		
$LaAlO_3$	5.364	13.11	rhombohed-ral	6.525
La_2O_3	3.937	6.129	hexagonal	6.57
$La(OH)_3$	6.528	3.858	hexagonal	4.428

그림 10은 소결 시료의 표면미세구조를 나타낸 것이다. 여기서 미분쇄 시료와 분쇄 시료는 1500℃에서 4시간 동안 소결한 것이다. 미분쇄 시료는 입자크기가 균일하지 못하며 그 크기는 4 5μm을 나타내었으며, 분쇄 시료의 입자는 비교적 균일하고 크기가 2 3μm로 미분쇄 시료 보다 작았다. 소결체의 입자가 균일하기 위해서는 하소분말의 결정구조가 단일상으로 미 반응한 물질이 없어야 한다. 또 입자의 크기가 작기 위해서는 하소분말의 입자가 작아야 한다. 하소분말의 입자는 하소 온도가 증가함에 따라서 그 크기가 지수 적으로 증가한다.

이러한 결과로 미루어 볼 때 분쇄 시료의 입자크기가 균일하고 작은 이유는 열처리 온도가 미분쇄 시료보다도 낮아서 하소분말의 입자가 작았기 때문이라 생각된다.

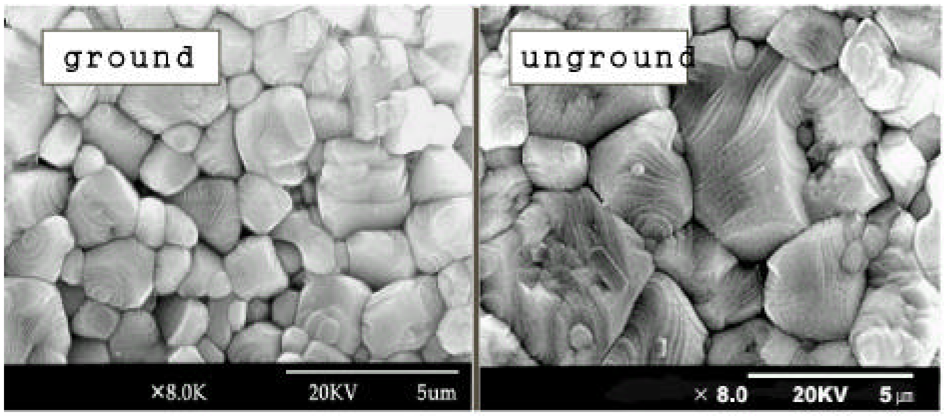

Fig. 10. SEM micrographs of $LaAlO_3$ ceramics by unground and ground sintered at 1500℃.

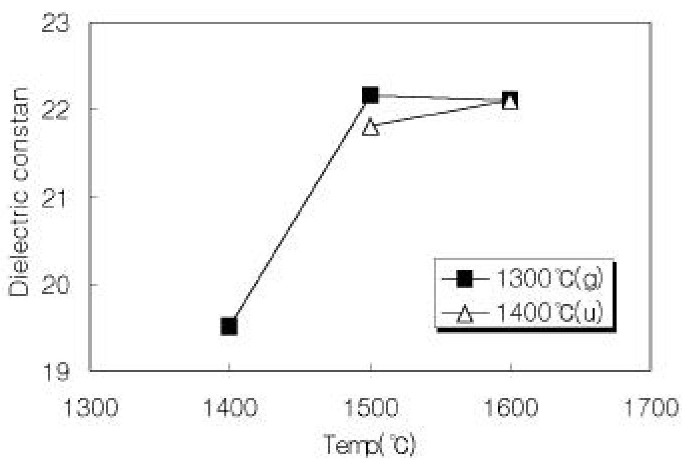

Fig. 11. Dielectric constant of $LaAlO_3$ ceramics made of unground and ground samples (at 1MHz).

그림 11**은 분쇄 시료와 미분쇄 시료의 소결 온도에 대한 유전상수 값을 보여주고 있다**. 1300℃**에서 하소한 분쇄 시료의 경우** 1400℃**에서 소결 시** 19.5**의 낮은 유전상수 값을 나타냈으나** 1500℃**소결 시 그 값은**

22.16으로 상승하였다. 미분쇄 시료의 경우 1500℃와 1600℃의 소결 온도에서 분쇄 시료와 비슷한 값을 보이고 있으며 소결 온도 증가에 따라 유전상수는 약간 증가하였다.

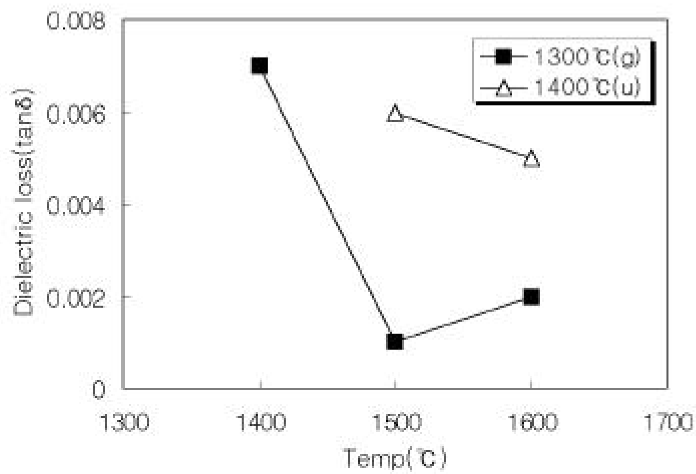

Fig. 12. Dielectric loss of $LaAlO_3$ ceramics made of unground and ground samples at 1MHz.

그림 12는 분쇄 시료와 미분쇄 시료의 소결 온도에 대한 유전손실 값을 보여주고 있다. 분쇄 시료의 경우 1500℃소결 시 0.001로 가장 낮은 값을 나타냈다. 미분쇄 시료의 분쇄 시료보다는 다소 높은 유전 손실 을 보이고 있으며 1600℃ 소결 시 손실이 작아졌다.

그림 13는 30-100℃의 온도범위에서 측정한 정전용량은 두 시료 모두 온도에 따라 증가함을 보였다. 정전용량의 온도의존성(τ_c)은 미분쇄 시료의 경우 +120 ppm/℃를 보였고, 분쇄 시료는 그보다 작은 +85ppm/℃를 나타내었다. 그런데 공진 주파수의 온도의존성의 값 $\tau_f = -0.5\tau_c - \alpha$ (여기서 α는 열팽창계수이며, 보통 10 ppm/℃ 이하이다)로 계산해보면

미분쇄 시료는 -70 ppm/℃이고, 분쇄 시료는 -55 ppm/℃이다. 그러므로 본 실험의 $LaAlO_3$의 τ_f 값은 일반적으로 알려진 -40   -50 ppm/℃와 비슷한 결과를 나타내었다.

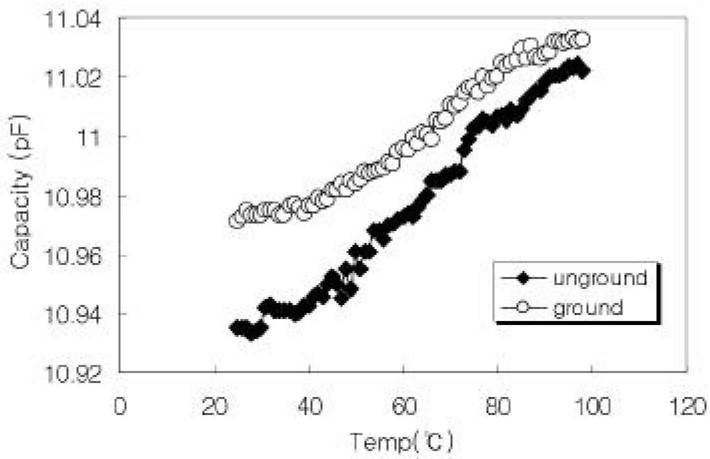

Fig. 13. Temperature dependence of capacity of $LaAlO_3$ ceramics made of unground and ground samples.

표 6은 그림 9에서 논의한 시료의 비유전율(εr) 및 손실계수($\tan\delta$)와 그들의 정전용량에 대한 온도 의존성을 정리하여 나타낸 것이다. 이때 측정주파수는 1 MHz이다. 미분쇄 시료와 분쇄 시료는 일반적으로 알려진 $LaAlO_3$의 비유전율인 23 [16]과 거의 일치하였다.

미분쇄 시료의 유전손실은 0.005인 반면에 분쇄 시료는 0.001을 나타내었다. 이러한 결과는 미세구조에서 분쇄 시료의 입자가 미분쇄 시료보다 균일하고 크기가 작기 때문이라고 생각된다. 일반적으로 유전체는 유전손실이 작을수록 좋다. 그러므로 분쇄한 시료의 경우가 유전특성이 우수한 $LaAlO_3$ 세라믹스를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Table 6. Dielectric constant, Dielectric loss and temperature coefficient of $LaAlO_3$ ceramics made of unground at 1600℃ and ground samples at 1500℃(1MHz).

Sample	Dielectric constant(εr)	Dielectric loss(tanδ)	Temperature coefficient	remarks
Unground	22.10	0.005	+120ppm/℃	Sintered at 1600℃
Ground	22.16	0.001	+85ppm/℃	Sintered at 1500℃

4-1-3 요약

La_2O_3-Al_2O_3(LAO)을 출발물질로 사용하여 분쇄와 미분쇄(습식혼합)공정으로 $LaAlO_3$ 세라믹스를 합성하고 그들의 소결 및 유전특성을 조사하였다. 단일상을 얻기 위한 열처리온도는 미분쇄 분말에서 1400℃이상이 요구되어졌고, 분쇄 분말은 1300℃에서 형성되었다. 또한, 하소분말 중에 미 반응한 La_2O_3가 존재하면, 공기 중의 습기로 인하여 La_2O_3에서 $La(OH)_3$로 변하고, 소결체의 밀도는 나빠진다. 미분쇄 시료는 1600℃에서 6.29g/cm^3이고, 분쇄 시료는 1500℃에서 6.35g/cm^3으로 이론밀도의 97.3%이었다. 미분쇄 시료는 입자의 크기가 불 균일하고 평균 입경은 4-5㎛이며, 분쇄 시료는 입자 크기가 2-3㎛이었다. 유전상수 값은 미분쇄 와 분쇄 시료가 비슷하였고, 그 값은 약 22를 나타내었다. 그리고 분쇄 시료의 유전손실은 0.001로 미분쇄 시료의 0.005 보다 작았다. 그리고 정전용량의 온도계수는 분쇄 시료가 +85ppm/℃로써 미분쇄 시료의 +120 ppm/℃보다 낮았다.

4-2 La_2O_3-$Al(OH)_3$ 혼합물의 분쇄와 미분쇄

4-2-1 단일상 형성과정

그림 14는 미분쇄 분말과 10시간동안 분쇄한 분말의 DTG(시차열중량)분석 결과이다. 그림에서 약 400℃에서의 중량감소는 $Al(OH)_3$나 $La(OH)_3$에 존재하는 (OH)기의 분해에 의한 것이고, 540℃와 512℃에서 각각 나타나는 중량감소는 γ-Al_2O_3의 생성에 의한 boehmite의 탈수에 기인한다[24]. 여기서 분쇄 분말이 미분쇄 분말과 비교하여 중량감소가 적은 이유는 다음과 같다. 즉 Yanagida는 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$의 분해반응에서 입자가 미세하면 약 550℃에서 일어나는 탈수온도가 존재하지 않음을 보고하였다. 그래서 미분쇄 분말과 분쇄 분말의 입자크기를 조사해야 한다. 그림 15의 XRD 결과에서 분쇄 분말의 경우 미분쇄 분말에 비하여 피크의 폭이 넓고 뚜렷하지 않음을 보였다. 이와 같은 이유는 입자의 크기에 좌우되는 것으로 분말의 입자를 Debey-Sherrer식[25]을 사용해서 구한 결과 표 8과 같이 미분쇄 분말은 500 nm로 비교적 큰 입자를 나타내었고, 분쇄 분말은 70nm의 미세한 입자를 나타내었다. 그러므로 이러한 입자의 차이 때문에 γ-Al_2O_3 생성시의 중량감소는 극히 적어지고 그 분해되는 온도도 감소하였다고 생각된다.

한편 그림 15는 열처리 전의 미분쇄 시료와 분쇄 시료간의 X-선 회절 피크를 나타내고 있다. 미 분쇄 시료는 La_2O_3 피크는 보이지 않고, $La(OH)_3$ 피크만 크게 나타나고 $Al(OH)_3$ 피크는 매우 작게 나타났다. $La(OH)_3$ 피크가 나타난 이유는 La_2O_3가 습식 혼합 중에 수분과 반응하여 $La(OH)_3$가 되었기 때문이다. [16]

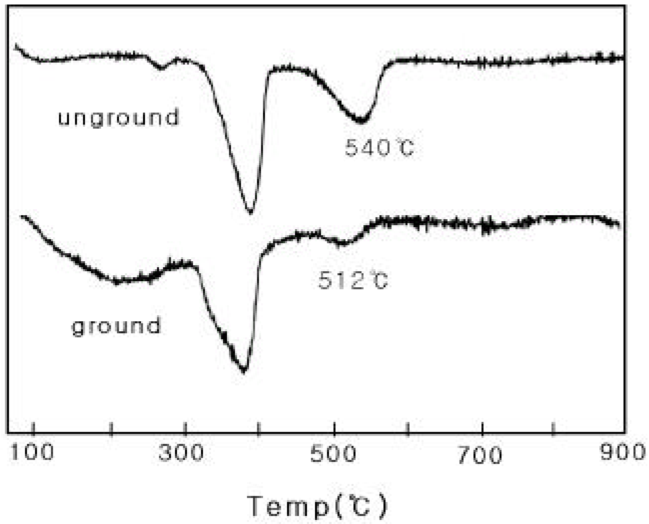

Fig. 14. DTG trace of the unground and ground powders.

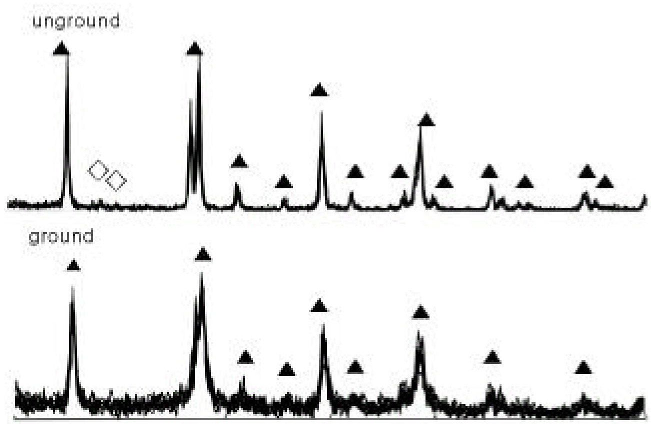

Fig. 15. XRD patterns of unground and ground powders before heating process (▲: $La(OH)_3$, ◇: $Al(OH)_3$).

Table 7. Particle size of unground and ground samples

	particle size(nm)
unground	500
ground	70

그림 16은 미분쇄한 분말의 열처리 온도에 대한 X선회절 곡선이다. 1100℃에서 열처리 한 시료는 $LaAlO_3$와 La_2O_3가 존재하였고, 1200℃에서는 La_2O_3의 피크의 강도가 감소하였다. 그리고 1300℃의 열처리 온도에서는 $LaAlO_3$의 단일상 만이 나타났다.

그림 17는 분쇄 분말의 열처리온도에 대한 X선회절 곡선을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 900℃에서는 La_2O_3가 존재하였으나, 1000℃에서는 $LaAlO_3$의 단일상이 나타났다. 이러한 결과는 미분쇄 분말에 비해 약 300℃가 낮은 온도에서 반응함을 알 수 있는데, 이것은 기계적 분쇄를 통해 얻어진 미세한 입자가 그들의 반응성을 증가시킨 것으로 생각된다. 여기서 또 한가지는 앞서 관찰한 La_2O_3-Al_2O_3(LAO)를 출발물질로 사용해서 분쇄한 경우 단일상을 얻을 수 있는 온도는 1300℃이었다. 같은 분쇄공정을 통해 La_2O_3-$Al(OH)_3$(LAH)을 원료로 사용한 분말은 상대적으로 낮은 온도인 1000℃에서 그 단일상이 형성되었다. 이것은 원료물질의 차이로 인한 것인데 그 이유는 다음과 같다.

Al_2O_3의 결정구조는 γ, δ, θ 및 α가 있다[26]. 이러한 차이는 다음과 같다. 일반적으로 존재하는 Al_2O_3는 α형으로 corundum이라 한다. 그러나 γ,δ 및 θ형은 $Al(OH)_3$를 열 분해할 때 생성되는 것으로 350-700℃에서는 γ, 800-1000℃에서는 δ, 1000-1200℃에서는 θ 그리고 그 이상의 온도에서는 α형으로 변한다. 여기서 γ형을 가지는 Al_2O_3를

boehmite라 하고 반응 시에 엔트로피가 가장 최소이다. 그러므로 LAO 분말은 La_2O_3 와 α-Al_2O_3임으로 그 반응온도가 높으며[13], LAH 분말은 열처리 중에 $Al(OH)_3$가 분해하여 γ-Al_2O_3로 변화하였기 때문에 La_2O_3 와 γ-Al_2O_3로 그 반응온도가 낮은 것으로 생각된다. 그러므로 LAH 분말이 LAO 분말에 비하여 낮은 온도에서 $LaAlO_3$로 생성될 수 있음을 나타낸다.

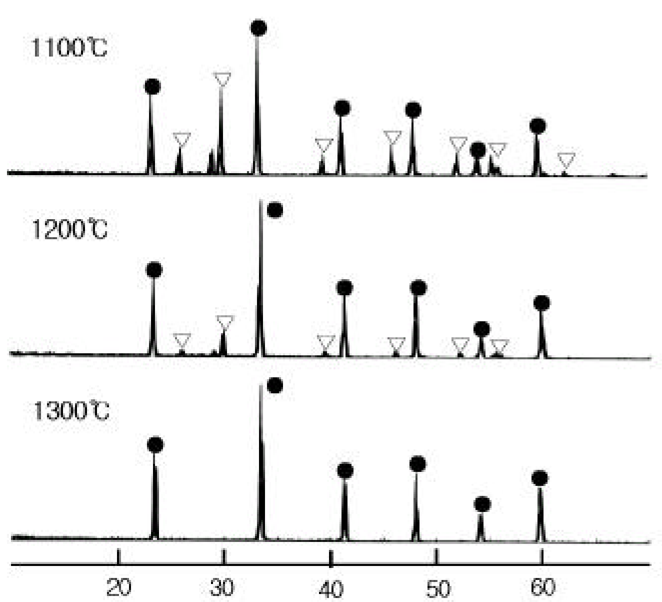

Fig. 16. XRD patterns of unground powders treated at various temperatures (●: $LaAlO_3$, ▽: La_2O_3).

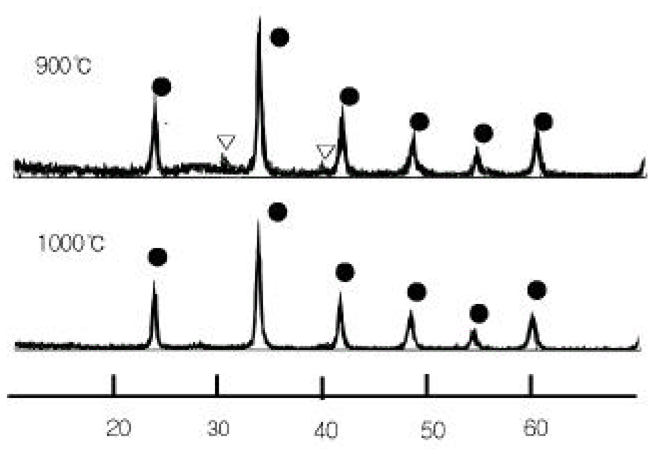

Fig. 17. XRD patterns of ground powders treated at various temperatures (●: $LaAlO_3$, ▽: La_2O_3).

4-2-2 소결 및 유전특성

그림 18은 $LaAlO_3$ 세라믹스의 소결 온도에 대한 밀도를 나타낸 것이다. 좋은 세라믹스를 만들기 위해서는 단일상을 갖는 분말을 사용함이 좋다. 그래서 미분쇄 시료는 1300℃에서 열처리한 분말을 사용한 것이고, 분쇄 시료는 1000℃에서 열처리한 분말을 사용한 것이다. 미분쇄 시료는 1500℃의 소결 온도에서 6.07 g/cm^3의 밀도를 나타내었다. 이것은 $LaAlO_3$의 이론밀도가 6.525 g/cm^3에 비해서 약 93 % 밖에 되지 않는다. 그러나 분쇄 시료에서는 미분쇄 시료에 비하여 소결 온도가 낮은 1400℃에서 6.41 g/cm^3의 밀도를 나타내었고, 이것은 이론밀도의 98 % 이상을 보였다.

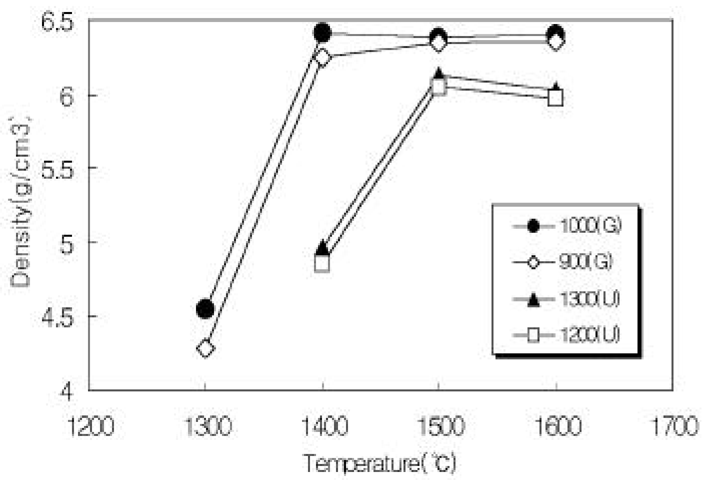

Fig. 18. Sintered density of $LaAlO_3$ ceramics with unground and ground process.

그림 19는 1500℃에서 소결한 시료의 표면을 SEM으로써 관찰한 것이다. 미분쇄 시료의 경우에는 평균입자의 크기가 4-5 μm를 나타낸 반면에 분쇄 시료는 0.75 μm 정도를 나타내었다. 분쇄 시료에서 입자의 크

기가 작은 이유는 열처리 전의 분말에 있어서도 입자가 작았고, 열처리 후에 있어서도 열처리 온도가 미분쇄 시료보다 약 300℃ 낮았기 때문이다.

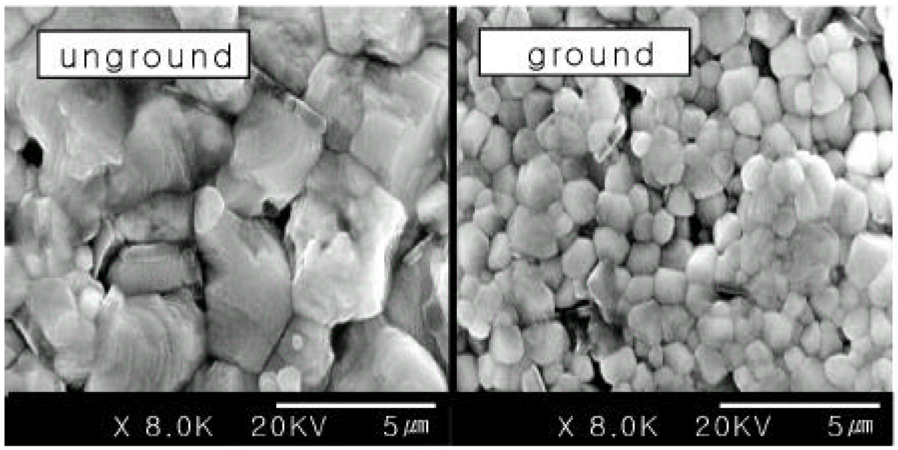

Fig. 19. SEM micrographs of $LaAlO_3$ ceramics with unground and ground process.

그림 20은 1500℃의 소결 온도에서 유전특성의 주파수 의존성을 나타낸 것이다. 두 시료 모두 주파수의 증가에 대해서 유전상수의 변화는 작으나, 유전손실이 크게 감소함을 보였다. 주파수에 대하여 이러한 경향을 나타내는 것은 본 시료가 이상적인 유전체에서 보이는 등가회로를 가지기 때문이다[27]. 예를 들면 손실이 적은 이상적인 유전체의 등가회로는 저항성분(R)과 정전용량성분(C)이 병렬로 연결된 것과 같다. 그러므로 유전상수는 주파수와는 관계없이 일정하고, 유전손실($1/\omega RC$)은 주파수의 역수에 비례한다. 그리고 미분쇄 시료의 유전손실이 분쇄시료의 유전손실보다 큰 값을 나타내었다. 유전체의 등가회로에서 유전손실 $\tan\delta = 1/\omega RC$이다. 유전체의 저항 R이 감소하면 유전손실이 증가한다.

여기서 저항은 입자의 크기 및 그 입계의 저항 성분으로 생각됨으로 입자의 크기가 클수록 저항이 감소한다. 그러므로 미분쇄 시료의 유전손실이 큰 이유는 그림 21에서 나타낸바와 같이 소결체의 입자가 매우 증가하였기 때문이다.

그림 21은 소결 온도에 대한 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이다. 소결 온도가 증가함에 따라서 분쇄한 시료의 유전상수는 20에서 22로 그 변화가 작았으나, 미분쇄 시료에서는 15에서 20으로 크게 증가하였다. 또한 분쇄 시료는 미분쇄 시료에 비하여 전반적으로 유전상수가 높고, 유전손실이 작음을 보였다. 이러한 이유는 시료의 밀도와 깊은 관련이 있는 것으로 밀도가 증가하면 시료의 유전상수가 증가하고 유전손실은 감소한다[28]. 따라서 그림 19에서 나타난 바와 같이 분쇄시료의 밀도가 미분쇄 시료보다 높기 때문에 유전상수가 높고, 유전손실이 작음을 알 수 있다.

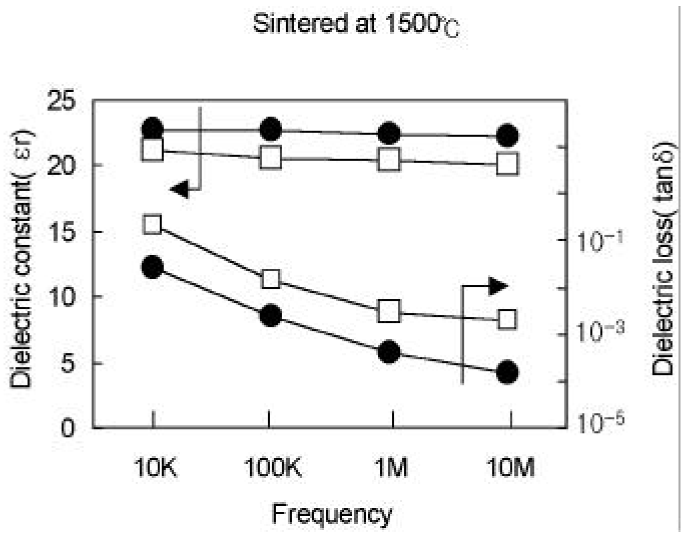

Fig. 20. Dielectric constant and loss of $LaAlO_3$ ceramics of ground (●) and unground(□) samples as a function of frequency.

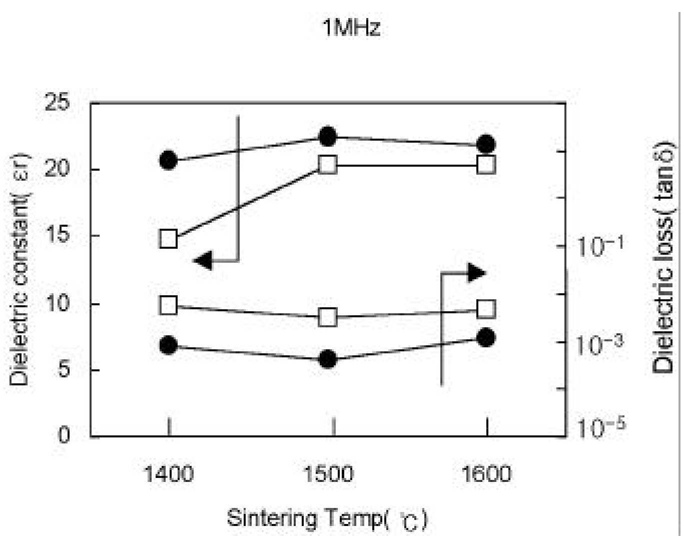

Fig. 21. Dielectric constant and loss of $LaAlO_3$ ceramics of ground (●) and unground(□) samples (1MHz).

그림 22는 30-100℃의 온도 범위에서 측정된 분쇄 및 미분쇄 시료의 정전용량에 대한 온도 의존성을 보여주고 있다. 두 시료 모두 온도가 증가함에 따라 정전용량도 서서히 증가하고 있다. 분쇄 시료는 약 +70ppm/℃이고, 미분쇄 시료는 +74ppm/℃로써 비슷하였다.

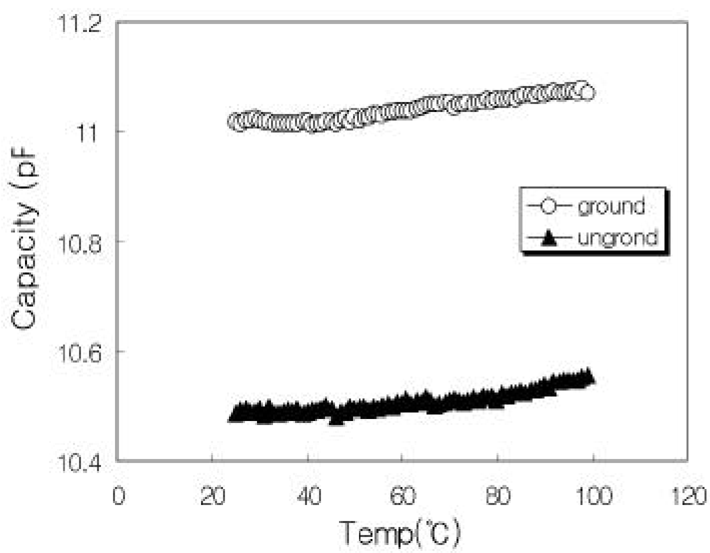

Fig. 22. Temperature dependence of capacity of $LaAlO_3$ ceramics.

표 8은 1500℃에서 소결한 미분쇄 시료와 분쇄 시료의 1 MHz에서 유전특성을 측정한 것이다. 미분쇄 시료와 분쇄 시료의 유전상수는 약 20-22로써 비슷하였으나, 유전손실은 미분쇄 시료의 0.003에 비하여 분쇄 시료는 0.0004로 매우 우수함을 나타내었다. 그리고 정전용량의 온도계수는 분쇄조건에 관계가 없이 거의 비슷하였고, 그 값은 온도의 증가에 따라서 증가함을 보였다. 표 8에 나타난 물리적 값들은 $LaAlO_3$ 세라믹스에서 보고된 값[9]들과 잘 일치하였다.

Table 8. Dielectric constant and dielectric loss of $LaAlO_3$ ceramics of unground and ground samples.

sample	dielectric constant(ε_r)	dielectric loss(tan δ)	temperature coefficient
unground	20.56	0.003	+74ppm/℃
ground	22.40	0.0003	+70ppm/℃

4-2-3 요약

La_2O_3-$Al(OH)_3$ (LAH)을 출발물질로 사용하여 분쇄와 미분쇄(습식혼합)공정으로 $LaAlO_3$ 세라믹스를 합성하고 그들의 소결 및 유전특성을 조사하였다. 미분쇄 분말은 1300℃로 열처리했을 때 단일상을 얻을 수 있었으나 분쇄시료의 경우 분쇄 후 1000℃에서 단일상이 형성되었다. 이것은 앞서 관찰한 분쇄한 LAO시료보다 낮은 온도로써 그 이유는 $Al(OH)_3$가 낮은 온도에서 α-Al_2O_3로 변하기 때문이다.

미분쇄 시료의 밀도는 1500℃에서 4시간 소결 했을 때 6.13 g/cm^3으로 이론밀도의 93 %였고, 입경의 크기는 4-5 ㎛로 불 균일하였으나, 분쇄시료의 밀도는 1400℃에서 4시간 소결 시 6.41 g/cm^3으로 이론밀도의 98%이상이었고, 입경의 크기는 0.75 ㎛이고 균일하였다. 미분쇄 시료의 유전상수는 21, 유전손실은 0.003이고, 분쇄 시료는 22와 0.0003이고, 정전용량의 온도계수는 약 +70 +74 ppm/℃으로 비슷하였다. 결과적으로 분쇄를 통해 입자가 매우 미세하여 졌고, 이러한 이유로 그들의 단일상 형성에 필요한 열처리 온도를 낮출 수 있었다. 그리고 소결 밀도 및 시료의 입경 그리고 유전특성 전반에 좋은 영향을 미쳤다.

Ⅴ. 결론

두 가지 종류의 원료물질인 La_2O_3-Al_2O_3와 La_2O_3-$Al(OH)_3$을 각각 사용하여 메카노케미컬 방법(분쇄)과 일반적인 습식 볼밀 방법(미분쇄)에 의한 $LaAlO_3$ 세라믹의 합성과 소결 및 유전특성에 미치는 영향을 비교 검토해서 얻은 결과는 아래의 표와 같다.

원료물질	La_2O_3-Al_2O_3		La_2O_3-$Al(OH)_3$	
분쇄방법	습식 볼밀	메카노케미컬	습식 볼밀	메카노케미컬
단일상 생성 온도	1400℃ 이상	1300℃	1300℃	1000℃
분말입경	540nm	90nm	500nm	70nm
소결 밀도	6.29g/cm^3 (1600℃)	6.35g/cm^3 (1500℃)	6.13g/cm^3 (1500℃)	6.41g/cm^3 (1400℃)
Grain size	4-5μm	2-3μm	4-5μm	0.75μm
유전율	21.8	22.16	20.32	22.4
유전손실	0.002	0.001	0.003	0.0003

결론적으로, 하소 분말 중에 미 반응한 La_2O_3가 존재하면 공기 중의 습기와 쉽게 반응하여 $La(OH)_3$로 변하므로 이것이 소결체의 밀도를 저하시키는 원인으로 생각된다. 그러므로 $LaAlO_3$의 하소분말에서 단일상의 생성 온도를 낮추는 것이 중요하다. 그리고, La_2O_3-$Al(OH)_3$을 출발물질로 하여 분쇄한 시료는 1400℃의 낮은 소결 온도에서 이론밀도의 98% 이상을 보였으며, 시료의 표면을 관찰한 결과 입경이 아주 작고 균일하였다. 또한, 유전율은 22.4로 이론적인 값에 가장 근접했고, 유전손실은 0.0003으로 가장 낮았다.

국문 요약

메카노케미컬 공정이 $LaAlO_3$ 세라믹의 합성과 유전특성에 미치는 영향

전자공학과

지도교수 : 정수태 교수님

두 가지 종류의 원료물질인 La_2O_3-Al_2O_3(LAO)와 La_2O_3-$Al(OH)_3$(LAH)을 사용하여 분쇄(위성밀로써 혼합 분쇄하는 방법)와 미분쇄(일반적인 습식 혼합 방법)공정에 의한 $LaAlO_3$ 세라믹의 합성과 소결 및 유전특성에 미치는 영향을 비교 검토하였다.

첫째, La_2O_3-Al_2O_3(LAO)을 출발물질로 사용한 경우 $LaAlO_3$ 단일상을 얻기 위한 열처리온도는 미분쇄 분말에서 1400℃이상, 분쇄 분말은 1300℃였다. 미분쇄 시료는 1600℃에서 6.29g/cm^{3}이고, 분쇄 시료는 1500℃에서 6.35g/cm^{3}으로 이론밀도의 97.3%였다. 미분쇄 시료는 입자의 크기가 불 균일하고 평균 입경은 4-5μm이며, 분쇄 시료는 입자 크기가 2-3μm였다. 유전상수 값은 미분쇄 와 분쇄 시료가 비슷하였고, 그 값은 약 22를 나타내었다. 그리고 분쇄 시료의 유전손실은 0.001로 미분쇄 시료의 0.005 보다 작았다. 그리고 정전용량의 온도계수는 분쇄 시료가 +85ppm/℃로써 미분쇄 시료의 +120 ppm/℃보다 낮았다.

둘째, La_2O_3-$Al(OH)_3$ (LAH)을 출발물질로 사용한 경우 $LaAlO_3$ 단일상을 얻을 수 있는 미분쇄 분말의 온도는 1300℃이고, 분쇄 분말은 1000℃이다. 미분쇄 시료의 밀도는 이론밀도의 93%, 입경의 크기는 4-5㎛로 불 균일하였으나, 분쇄 시료의 밀도는 98%이상이고, 입경의 크기는 0.75

㎛이고 균일하였다. 미분쇄 시료의 유전상수는 21, 유전손실은 0.003이고, 분쇄 시료는 22와 0.0004이며, 정전용량의 온도계수는 약 +70 +74 ppm/℃으로 비슷하였다.

결과적으로, La_2O_3-$Al(OH)_3$(LAH)을 출발물질로 사용하여 메카노케미컬 공정에 의해 분쇄한 시료가 가장 낮은 온도에서 $LaAlO_3$ 단일상을 얻을 수 있었고, 또한 소결 및 유전특성 전반에 우수한 특성을 보였다.

표제어 : 메카노케미컬 공정, 분쇄, $LaAlO_3$, 유전율, 유전손실

영문 요약

Effect of Mechanochemical Process on the Synthesis and Dielectric Properties of $LaAlO_3$ Ceramics

Department of Electronic Engineering
Dirrected by Professor Su-Tae-Chung

Synthesis and dielectric properties of $LaAlO_3$ ceramics from mixtures of La_2O_3-Al_2O_3(here after LAO) and La_2O_3-$Al(OH)_3$(here after LAH) via ground(planetary ball mill) and unground(wet ball mill) process were investigated.

In case of LAO mixtures, the single phase $LaAlO_3$ of ground powder was formed at 1300℃, while that of unground powder was formed at above 1400℃. If non-reacted La_2O_3 exists in calcining powder, it would be changed to $La(OH)_3$ by moisture in the air, and the densities of sintered samples would be worse. The densities of ground and unground samples were 97.3% of theory density at 1500℃, and 95.7% at 1600℃, respectively. Grains of ground sample showed uniformity, and their sizes were 2 3μm (unground; non-uniformity, 4 5μm). Dielectric constant of ground and unground samples was the same value of 22. Dielectric loss of ground(0.001) sample was lower than that of unground(0.005).

In case of LAH mixtures, the single phase $LaAlO_3$ of ground powder was formed at 1000℃, while that of unground powder was formed at 1300℃. Density and grains of ground sample showed 98% of theory density and a uniform size of 0.75 μm, respectively, however those of unground sample showed 93% and non-uniform sizes of 4 5 μm. Dielectric constant and temperature coefficient of capacitance (τ_c) of both ground and unground samples were 21 22 and +70 +74 ppm/℃, respectively. Dielectric loss of ground sample(0.0003) was 10 times as low as that of unground sample(0.003) due to a uniform and small grain size.

Keyword: planetary ball mill, $LaAlO_3$, Dielectric constant, Dielectric loss

참고 문헌

[1] Claudio. Zuccaro, Michael Winter, Norbert Klein, and Knut Urban, "Microwave absorption in single crystals of lanthanum aluminate" J. Appl. Phys. Vol. 82, No. 11, pp. 5695-5704, 1998.

[2] Seo-Yong Cho, In-Tae Kim, Kug Sun Hong, "Microwave dielectric properties and applications of rare-earth aluminates" J. Mater. Res., Vol. 14, No. 1, 1999.

[3] Jong Ha Moon, Hyun M. Jang, Hyun S. Park, Jong Y. Shin and

Ho S.Kim, "Sintering Behavior and Microwane Dielectric Properties of $(Ca,La)(Ti,Al)O_3$ Ceramics" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38, pp. 6821-6826, 1999.

[4] Gun Yong Sung, Kwang Yong Kang, and Sin-Chong Park, "Synthesis and Preparation of Lanthanum Aluminate Target for Radio-Frequency Magnetron Sputtering" J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74, No. 2, pp. 437-439, 1991.

[5] Eshev and V. Slavova, " Preparation of Lanthanum Aluminate Thin Films by a Sol- Gel Procedure Using Alkoxide Precursors," Mater. Res. Bull., Vol. 29, pp. 255-261, 1994.

[6] Douy and P. Odier, "The Polyacrylamide Gel: A Novel Route to Ceramic and Glassy Oxide Powder," Mater. Res. Bull., Vol. 24, pp. 1119-1126, 1989.

[7] C. Lux, R. D. Clark, A. Salazar, L. K. Sveum, and M. A. Krebs, "Aerosol Generation of Lanthanum Aluminate," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 1, pp. 133-141, 1997.

[8] Kakihara and T. Okubo, "Low Temperature Powder Synthesis of $LaAlO_3$ Through in situ Polymerization Route Utilizing Citric Acide and Ethylene Glycol," J. Alloys Compd., Vol. 266, pp. 117-124, 1998.

[9] P. M. Mankicwich, J. H. Scofield, W. J. Skocpol, R. E. Howard, A.H. Dayem and E. Good, "Reproducible Technique for Fabrication of Thin Films of High Temperature Superconductors," Appl. Phys. Lett., Vol 51. No. 21, pp. 1752-1755, 1987.

[10] Jose F. Fernandez-Bertran, "Mechanochemistry: an overview"

Pure Appl. Chem., Vol. 71, No, 4, pp. 581-586, 1999.

[11] J. P. Eymery, F. Ylli "Study of a mechanochemical transformation in iron pyrite" J. Alloys and Compounds 298, pp. 306-309, 2000.

[12] Junmin Xue, Dongmei Wan, See-Ee Lee, etal "mechanochemical Synthesis of Lead Zirconate Titanate from Mixed Oxides" J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82, No. 7, pp. 1687-92, 1999.

[13] Qiwu Zhang and Fumio Saito, "Mechanochemical Synthesis of Lanthanum Aluminate by Grinding Lanthanum Oxide with Transition Alumina" J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83, No. 2, pp. 439-441, 2000.

[14] K. HAMADA, T. ISOBE. M. SENNA, "Comparative studies of the mechanochemical synthesis of $MgTiO_3$ precursors by milling various mixtures containing oxides and hydroxides" J. Mater. Sci. letter, Vol. 15, pp. 603-605, 1996.

[15] Jadambaa Temuujin, Kenneth J. D. Mackenzie, Tsedev Jadambaa, Banzar Namjildorj, Budjav Olziiburen, Mark E. Smith and Paul Angerer, "Effect of mechanochemical treatment on the synthesis of calcium dialuminate" J. Mater Chem, Vol. 10, pp. 1019-1023, 2000.

[16] Yang Jiang, Yue Wu, Yi Xie, and Yi-Tai Qian, "Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Lanthanide Oxysulfide via a $La(OH)_3$ Gel Solvothermal Route" J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83, No. 10, pp. 2628-30, 2000.

[17] Aaron C. Dodd and Paul G. McCormick, "Synthesis of

nanoparticulate zirconia by mechanochemical processing" Scripta mater, Vol. 44, pp. 1725-1729, 2001.

[18] N. tevulova, A. Buchal, P. Petrovi, K. Tkaova and V. epelak "Structural investigation of the high-energy milled Fe-Si system" J. Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 203, pp.190-192, 1999.

[19] F. Kh. Urakaev and V. V. Boldyrev "Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices" Powder Technology, Vol. 107, pp. 93-107, 2000.

[20] P. N. Kuznetsov, L. I. Kuznetsova, A. M. Zhyzhaev, G. L. Pashkov and V. V. Boldyrev, "Ultra synthesis of metastable tetragonal zirconia by means of mechanochemical activation" Applied Catalysis A: General 5904, 1-9, 2001.

[21] K. B. Gerasimov and V. V. Boldyrev, "On mechanism of new phases formation during mechanical alloying of Ag-Cu, Al-Ge and Fe-Sn systems" Materials Research Bulletin, Vol. 31, pp. 1297-1305 1996.

[22] C. Suryanarayana, E. Ivanov and V. V. Boldyrev, "The science and technology of mechanical alloying" Materials Science and Engineering A, Vol. 304-306, pp. 151-158, 2001.

[23] Pai-hsuan Sun, Tetsuro Nakamura, Yue Jin Shan, Yoshiyuki Inaguma, Mitsuru Itoh and Toshiki Kitamura, "Dielectric Behavior of (1-x)$LaAlO_3$-x$SrTiO_3$ Solid Solution System at Microwave Frequencies" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37, pp. 5625-5629, 1998.

[24] Hiroaki Yanagida, Kunihiko Koumoto, Masaru Miyayama, "The

chemistry of ceramics" Originally published by Maruzen Co., Ltd, Tokyo, pp. 138-141.

[25] H. P. klug and L. E. Alexander, “X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials”; p491. Wily, New York, 1962.

[26] Yuan Go Wang, Paul M. Bronsveld, and jeff. Th. M. DeHosson, "Ordering of Octahedral Vacancies in Transition Aluminas" J. Am. Ceram. Soc., Vol. 81, No. 6, pp. 1655-1660, 1999.

[27] Hippel, “Dielectrics and Waves"; pp. 86-91, 1983.

[28] **김재윤**, **김부근**, **김강언**, **정수태**, **조상희**, “$Ba[Mg_{1/3}(Nb_{0.2}Ta_{0.8})_{2/3}]O_3$ **세라믹스의 밀도가 유전특성에 미치는 영향**” **한국전기전자재료학회지** Vol. 13. No. 6, pp.485-492, 2000.

감사의 글

이 논문이 이루어지기까지 가르쳐 주시고 돌보아 주신 모든 분들께 감사의 뜻을 전하고자 합니다. 때론 엄한 아버지처럼 꾸지람 하시면서도 항상 자상한 모습으로 가르침을 주셨던 정수태 지도교수님과 바쁘신 와중에서도 본 논문의 상세한 검토와 지도를 해 주셨던 류지구 교수님과 권태하 교수님에게 감사의 말씀 전하고 항상 건강하시기를 기원합니다.
실험실의 맏형이자 항상 인생의 새로운 맛을 보여주셨던 최상수 선생님, 그리고 지금은 졸업해서 훌륭한 사회인이 되어 있는 부근이형, 재윤이

형, 정훈이, 모두에게 감사드립니다.
같이 동거동락하며 2년을 보냈고 또, 예비박사로써 열심히 해야되는 종래, 새롭게 방장이 되어 든든한 모습을 보여주는 재훈이, 올 겨울 더디어 결실을 맺어 미국으로 유학 가는 준호에게 고맙다는 말과 함께 앞날에 무궁한 발전과 행운이 있기를 빕니다. 그리고 부족함이 많았던 선배에게 아낌없는 성원을 보내주었던 후배들, 카리스마가 넘치는 병준, 실험실의 등불인 기호, 부지런하고 성실한 대영이, 범기, 현삼이, 정미, 혜정이, 종호, 영호, 모두에게 고맙고 열심히 하길 바랍니다.
옆방에 있으면서 많은 도움을 준 주영이, 그리고 항상 동기회 큰 형님으로 힘이 되어준 동진이형, 일본에서 또 다른 꿈을 펼치게 되는 원제에게도 감사의 말을 전합니다.
끝으로 항상 아들이 하는 일에 믿음을 가지고 속 깊은 애정으로 지켜보시는 부모님과 동생들, 그리고 나의 그리움의 대상이자 항상 깊은 이해심으로 나를 지켜봐 주는 미숙이에게 이 지면을 빌어 사랑을 전합니다.

2002년 1월 조정호 올림