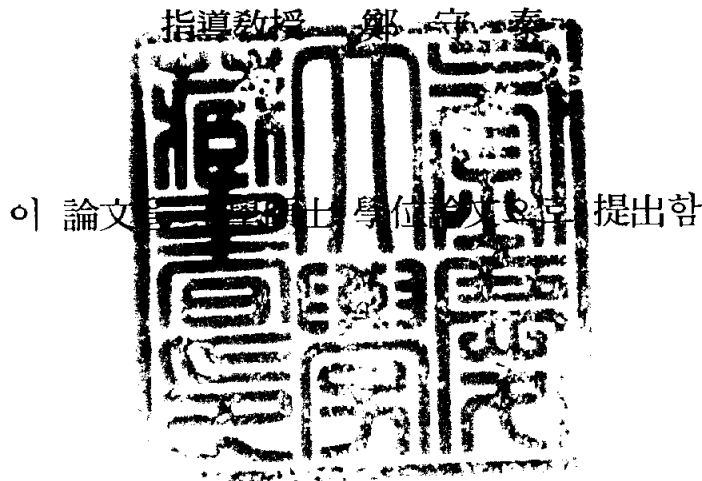


工學碩士 學位論文

전도성 LaNiO_3 세라믹과 박막의
제조 및 도전 특성



2004年 2月

釜慶大學校 大學院

電子工學科

金 大 永

金大永의 工學碩士 學位論文을 認准함

2003年 12月 日

主 審 工學博士 李 明 敎



委 員 工學博士 柳 志 久



委 員 工學博士 鄭 守 泰



목 차

Abstract

I. 서 론	1
II. LaNiO_3 산화물의 물성	3
III. Bulk형 LaNiO_3	7
3.1 서 론	7
3.2 실험	9
3.3 결과 및 고찰	17
3.3.1 분말의 합성	17
3.3.2 소결 특성	21
3.3.3 도전 특성	24
3.4 요약	26
IV. Thin film형 LaNiO_3	27
4.1 서 론	27
4.2 실험	28
4.3 결과 및 고찰	32
4.3.1 열처리 공정에 따른 배향성	32
4.3.2 기판에 따른 배향성	40
4.3.3 농도에 따른 배향성	46
4.3.4 도전 특성	49
4.4 요약	50
V. 결 론	51
참고 문헌	52

Preparation and electrical properties of conductive LaNiO_3 ceramics and thin films

Dae-Young Kim

*Department of Electronic Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

LaNiO_3 is a good conductive oxide material and has perovskite crystal structure. It is used to be a electrode of fuel cell and ferroelectric material. We have investigated preparation and electrical properties of conductive LaNiO_3 ceramics and thin films. LaNiO_3 powder were synthesized by mixtures of La_2O_3 and NiO via a mechanochemical process (used planetary mill). A single and stable LaNiO_3 perovskite crystalline phase was successfully prepared by using a heat-free mechanochemical process which produced a fine amorphous powder. It was shown that the LaNiO_3 ceramics possessed a good metallic characteristic.

LaNiO_3 thin films were prepared with lanthanum nitrate and nickel acetate as the start sources by sol-gel method. Highly (100)-oriented

LaNiO₃ films with smooth and crack-free surfaces were prepared by heated from the bottom of the substrate using rapid thermal annealing method. The highly oriented films((100) orientation factor : about 97%) were obtained for 3 minutes heating process on Si(100) substrate at 700°C. The orientations and the conductivities became lower with increasing and thin film thickness. The conductivity was $11.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ on Si(100) sbustrate.

I. 서 론

LaNiO_3 는 ABO_3 의 perovskite 결정구조를 가지는 희토류 복합산화물이다. 보통 희토류 복합산화물은 A위치에 La 계열(대표적으로 La) 물질, B위치에 전이금속이 차지한다. 3d 궤도를 갖는 전이금속(Ni, Co 등)은 가전자가 +2가에서 +3가로 변화함에 따라서 전기적 또는 자기적 성질이 변화하는 금속적 전기전도성 산화물이다. 이 물질은 고전도성, 내열성, 내산화성 및 화학적으로 매우 안정하기 때문에 그 응용 범위가 매우 광범위하다. 산화-환원의 변환특성이 우수하므로 가스센서용 재료나 메탄과 휘발성 유기 성분의 산화촉매로 연구되고 있다.[1] 또한 촉매로써의 활성도가 좋고, 비 표면적이 크므로 direct methanol fuel cell과 proton exchange membrane fuel cell용 전극물질에 사용되는 백금촉매의 대체물로 그 가능성이 제기되고 있다.[2] 그리고 이 물질은 금속적 전도성을 갖는 perovskite 물질이므로 강유전성 비휘발 메모리 소자의 전극이나, PbTiO_3 나 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 초전소자의 전극으로 사용되기도 한다.[3] 또한 단결정 LaNiO_3 의 격자상수가 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 과 같은 초전도물질[4]과 비슷하므로 초전도물질의 기판으로써 사용된다. 이러한 LaNiO_3 는 사용목적에 따라서 크게 벌크(bulk)형과 박막(thin film)형으로 구분된다.

Bulk형 LaNiO_3 는 일반적인 세라믹스 공정에 따라서 산화물분말을 사용하여 만든 세라믹이다. 종래의 분말 혼합법은 반응온도가 높은 것으로 보고되었다.[3,5] 최근 산화물 합성방법 중에 비교적 낮은 온도에서 화학적 반응이 일어나고 단일상의 LaNiO_3 를 얻을 수 있는 메카노케미컬(mechanochemical) 방법이 있다.[6]

Thin film형 LaNiO_3 는 보통 Si 기판위에 LaNiO_3 를 증착한 것이다. 증착방법은 물리적 방법보다는 용통성이 있고 장치가 간단한 sol-gel 방법

이 널리 이용된다. $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 와 같은 강유전성 물질은 c 축으로 배향시키면 유전특성이 우수하므로 기판용 전극물질인 LaNiO_3 를 (100)방향으로 배향시키는 것이 중요하다.[7,8] 그러므로 LaNiO_3 박막의 배향성은 열처리 조건이 매우 중요할 것으로 생각된다.

본 연구에서는 연료전지용 촉매 물질인 전도성 LaNiO_3 분말을 mechanochemical로 합성하였고, perovskite 단일상의 생성과정, 분말의 열적 안정성 및 세라믹스의 전기적 특성을 검토하였다. 그리고 강유전성 물질의 기판용 전극 물질인 LaNiO_3 박막을 제조하여 열처리 공정과 기판 및 용액농도 따른 배향성과 박막의 도전특성을 검토하였다.

II. LaNiO_3 산화물의 물성

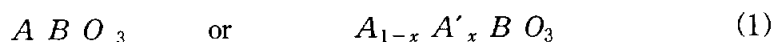
Perovskite형 전극은 결정 구조가 안정하고 구성하는 원소의 종류와 조성의 범위가 넓어 고온에서 높은 전도성과 안정성 그리고 높은 강도를 가진다. 그러므로 고체 전해질형 연료전지 및 강유전성 메모리 소자 등의 전극용으로 주목받고 널리 연구되어 왔다. 이러한 perovskite 복합 산화물을 이루는 원소에는 희토류 원소가 포함되며 많이 사용되고 있다. 희토류 원소(rare earth elements)는 주기율표의 제3족에 속하는 원소로써 일반적으로 +3가의 원자가를 가지고 있으며, 이온 반지름도 서로 근사한 값을 가지고 있어서 화학적 성질이 대단히 흡사하다.

희토류는 금속, 화합물 및 산화물의 형태로 구분되어 사용되며 금속은 특수합금의 분야, 화합물과 산화물은 촉매, 무기재료의 분야에서 주로 이용된다.[9,10] 예를 들어 Meadowcraft나 Libby등이 연료전지의 전극재료에 쓰이는 electrocatalyst 및 자동차 배기가스의 촉매로 연구한 perovskite 촉매가 있으며, Tedmon등이 LaCoO_3 의 고전도성과 내열성, 내산화성, 안정성에 착안하여 perovskite 복합 산화물을 연료전지의 산소 전극으로 응용한 연구 등 여러 가지가 있다.[11,12]

그러므로 perovskite형 희토류 복합 산화물을 응용하기 위해서는 그것의 일반적인 물성과 결정구조, 안정성 등을 구체적인 mechanism으로 이해할 필요가 있다. 먼저 일반적인 물성은 다음과 같은 특성들을 가지며 이러한 장점으로 인해 응용범위가 넓음을 알 수 있다.

- a. 비저항이 낮다. (전기전도도가 높다.)
- b. 산소이온의 확산 계수가 월등히 크다.
- c. 고온에서 높은 강도를 유지한다.
- d. 부식에 강하다. (전해질에 용해도가 낮다.)

결정구조를 일반식으로부터 생각하면 perovskite형 희토류 복합 산화물의 일반식은 (1)로 표시된다. A 위치에는 희토류 이외에도 많은 원소가 들어갈 수 있으나 연료전지의 전극을 목적으로 할 경우 위의 구조인 perovskite형 희토류 복합 산화물이 유리하다. B 위치에는 주로 Sr, Mn, Co 및 Ti 등이 들어간다. 그림 1은 이상적인 perovskite형 희토류 복합 산화물의 결정 구조를 나타낸다.



A : Lanthanoid element

A' : Alkaline earth element

B : Transition metal element

O : Oxygen

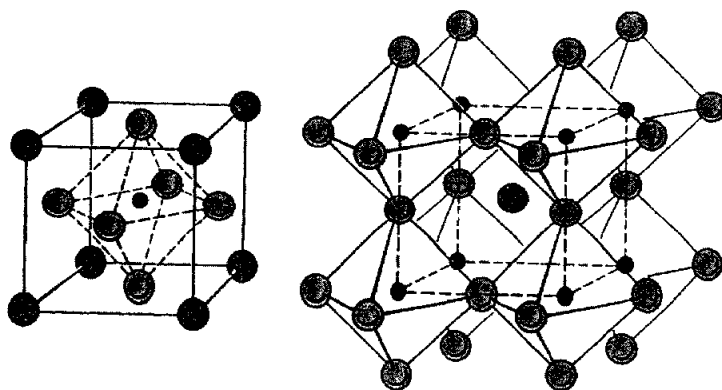


Fig. 1. Two methods of representation of an ideal perovskite structure.

결정구조의 안정성은 주로 정전기 에너지에 의존하므로, A와 B의 상대적인 크기가 매우 중요하게 된다. 따라서 perovskite형 결정구조에서 이온이 안정한 최적 조건은 식(2)일 때와 같다.[9,13]

$$(R_A + R_0) = \sqrt{2} (R_B + R_0) \quad (2)$$

Goldschmidt는 실제 결정이 이상적인 구조에서 벗어날 때의 안정성 한계를 정하기 위하여 tolerance factor(t)를 식(3)과 같이 정의하였고, Obayashi는 이들 산화물이 perovskite형 결정구조를 이루게 되는 중요한 인자는, 구성하는 성분이온들의 이온반경에 의해 결정되는 tolerance factor로 B위치 이온의 안정된 6배위 조건이 식(3)과 같을 경우에 안정한 구조가 된다고 하였다.[14]

$$t = \frac{(R_A + R_0)}{\sqrt{2} (R_B + R_0)} \quad (3)$$

$$0.75 < t < 1.00, \quad \frac{R_B}{R_0} > 0.39$$

R_A : A위치 이온의 반경, R_B : B위치 이온의 반경

R_0 : 산소 이온의 반경

이에 따라 희토류 원소의 모든 경우가 perovskite형 결정구조를 이루는 것은 아니다. La에서 Er까지의 여러 가지 희토류 원소가 A위치를 차지할 경우 Goldschmidt 이온반경 변화는 1.22 Å에서 0.96 Å까지 변한다. 본 연구의 La-perovskite의 경우 식(3)의 조적을 만족시키므로 안정한 perovskite 구조를 형성하게 되고 이상적인 perovskite형 결정구조는 정육면체를 이루지만 tolerance factor값과 치환되는 금속에 따라 입방정(cubic)의 일부가 찌그러져 마름모정(rhombohedral)이 되며 전기전도성을 증가시키게 된다.[9]

이러한 perovskite형 희토류 복합 산화물 중에 La와 Ni를 사용한 것이

있다. La-Ni-O계의 화합물은 조성비 및 소성조건에 따라 homologous series인 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \dots, \infty$)로 나타낼 수 있는 다양한 상을 가지게 된다.[15,16] 또한 이때의 결정구조는 $n=\infty$ 일 때 LaNiO_3 의 rhombohedrally distorted perovskite로부터 $n=1(\text{La}_2\text{NiO}_4)$ 의 tetragonal K_2NiF_4 등 [17,18] 상에 따라 그 모양을 달리하고 있으며 이때의 상안정 온도 및 전기전도특성은 서로 상이한 현상을 나타내는 것으로 알려져 있다. Perovskite 구조를 가지는 LaNiO_3 상은 Ni^{3+} 이온이 낮은 spin 상태 ($n=1/2$)에 있기 때문에 상자성을 띠고 상안정 온도까지 전도특성의 변화 없이 금속성만을 보여준다.[15,17] 그러나 La_2NiO_4 는 600K 이상에서는 금속성 전기전도도를 보이나 500K 미만에서는 반도체의 특성을 나타낸다.[19,20] 이것은(100)면을 따라 형성되는 강한 Ni-O-Ni 상호관계로 인하여 σ bond를 하는 Ni이온의 3d 전자의 $\sigma^*x^2-y^2$ band 폭이 d_z^2 band의 간격보다 상대적으로 작기 때문이다. 한편, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 상의 경우는 이와는 달리 30K의 저온에서부터 상안정 온도에 이르기까지의 전 온도 영역에서 금속성 전기전도도 특성을 가지고 있다.[5,15,21] 이와 같이 La-Ni-O계 화합물에서 상에 따라 나타나는 물리적 현상들이 서로 다른 모습을 보이고 있다. 이것은 결정구조와 Ni이온의 3d전자의 스핀상태에 기인하기 때문으로 보여지며 이러한 이유로 La-Ni-O계 화합물이 일반적인 ABO계의 결정구조에 따른 전기전도 mechanism의 규명과 실용 가능성을 위하여 많은 관심의 대상이 되고 있다. 그러나, 상안정 온도가 상에 따라 다르게 나타나기 때문에 온도의 변화에 따라서 한 homologous series로부터 다른 homologous series로 상전이가 비교적 쉽게 일어나서 안정된 단일 상을 얻기 힘든 문제점이 있다.

III. Bulk형 LaNiO_3

3.1 서 론

Bulk형의 LaNiO_3 는 La와 Ni의 질산염이나 염화물 등에 의한 연소법[3], 침전법[9], 용융염법[10] 그리고 Pechini 법[11] 등이 알려져 있다. 이러한 방법들은 600-800℃의 비교적 낮은 반응온도를 가지고 있으나, 용액의 취급이 매우 조심스럽고 또한 열처리 공정에서 질소나 염소가스가 발생하므로 친환경적으로 부적합하다. 그러므로 산업적으로 가장 많이 사용하는 산화물 분말 합성법이 바람직하다. 그러나 Norman[4]에 의하면 La와 Ni 금속산화물의 고상반응은 1500℃ 이상의 높은 온도에서 일어남을 기술하고 있으나 그것이 LaNiO_3 를 말하는 지는 분명하지 않다. 일부 연구자들의 결과[3,9]에 의하면 LaNiO_3 의 결정상을 가진 시료가 약 1000℃ 이상에서 La_2NiO_4 의 물질로 관측되는 것으로 보아서 1500℃의 높은 반응온도에서는 LaNiO_3 의 단일상 물질을 얻기는 어렵다. 이러한 이유 때문에 La_2O_3 와 NiO를 출발원료로 하는 LaNiO_3 의 합성방법이 보편화되지 못한 것으로 생각된다.

일반적으로 산화물 사이의 고상반응은 반응물질의 입자가 미세하면 그 반응온도가 낮아지는 것으로 알려져 있다. 따라서 La_2O_3 와 NiO 분말의 입자를 아주 미세하게 한다면 비교적 낮은 온도에서 고상반응이 일어날 것이다. 최근 2종류 이상의 원소를 갖는 분말을 분쇄하면 분쇄기의 강력한 기계적 에너지로 인하여 입자의 크기가 미세하여지고 결합이 발생하므로, 두 물질 사이의 이온 교환이 보다 쉽게되어 입자 상호간의 화학적 반응이 일어나는 것을 이용한 mechanochemical방법이 있다.[12-14] 이 방법은 물이나 알코올 등의 용매가 필요하지 않으므로 공정을 보다 단순화시킬 수 있고, 실온에서도 쉽게 목적에 적합한 조성을 갖는 산화물을

합성할 수 있는 이점이 있다. 따라서 이 방법을 본 실험에 적용시키면 LaNiO_3 결정상의 분말을 합성할 수 있을 것으로 예상된다.

본 실험에서는 La_2O_3 와 NiO 의 산화물을 출발원료로 하여 일반적으로 잘 알려진 볼밀 혼합방법과 mechanochemical 방법에 의한 LaNiO_3 결정상의 생성과정을 비교하고, mechanochemical로 합성된 분말의 열적 안정성을 검토하였다.

3.2 실험

LaNiO₃의 세라믹스를 만드는 공정은 산화물 합성법이 대표적으로 사용되고 있으나 앞선 설명과 같이 단일상 형성에 어려움이 있다.[22] 그러므로 본 연구에서는 mechanochemical 공정을 도입하여 LaNiO₃ 세라믹스를 제작하였다. 표 1은 본 실험에 사용된 약품의 순도 및 제조회사를 나타낸 것이고 구체적인 제조공정을 그림 2에 나타내었다.

가) 출발원료

재료의 조성에 의해 기본조성의 구성요소 첨가물의 종류 및 양이 달라진다. 조성원소의 몰량과 첨가량을 중량 비로 환산하여 칭량하였다.

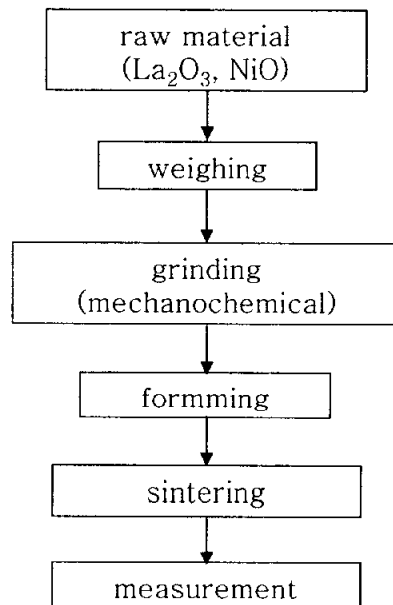


Fig. 2. Procedure of sample preparation.

Table 1. Raw materials of LaNiO_3 ceramics.

Materials	Purity	Maker
La_2O_3	above 99.9%	Yakuri Pure Chemical, Japan
NiO	above 99.9%	Junsei Chemical

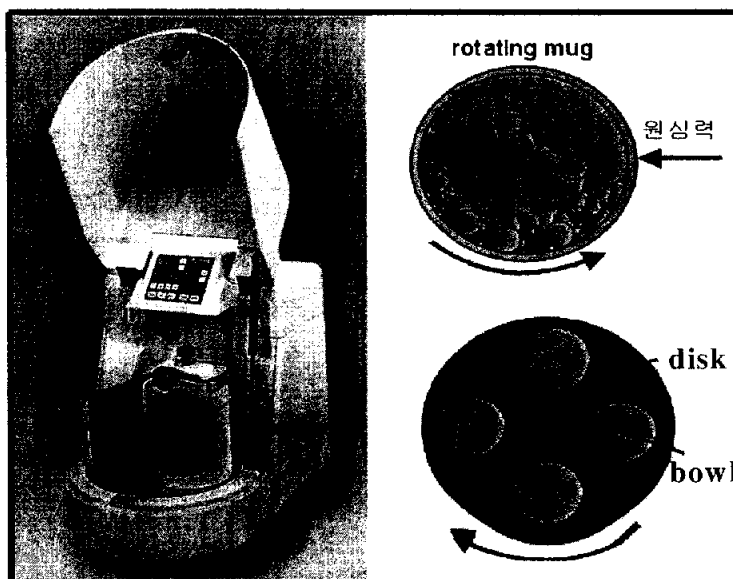


Fig. 3. Planetary ball mill.

나) 분쇄

혼합 방식에는 일반적으로는 습식 혼합방식이 많이 이용되어져 왔는데 습식법은 주로 용매로써 알코올, 아세톤, 탈 이온수 등을 사용하며 혼합 효과뿐만 아니라 어느 정도의 분쇄효과도 기대할 수 있다.

그에 반해 건식 볼밀은 용매를 사용하지 않고 원료 물질만을 사용하는 것으로 본 연구에서는 고속 볼밀인 planetary ball mill을 사용하여 메카노케미컬 방식으로 분쇄하였다. 그림 3은 planetary ball mill의 구조를 나타낸 것이다.

이 공정은 기계적 에너지에 기인하는 반응의 일종으로 여겨진다. 좀더 좁은 분야인 마찰화학은 고체반응물의 분쇄 과정 동안 마찰에 의해 생성되어지는 반응이다. 기계적 분쇄시에 일어나는 현상은 다음과 같다.

- a. 입자크기가 변화.
- b. 크고 새로운 표면의 발생.
- c. 결정구조에서 변위와 결함의 발생.
- d. 다결정물질에서의 상 변화.
- e. 화학반응: 분해, 이온교환, 산화-환원.

이들 반응은 분쇄과정에서 물질들 사이에 넓은 면적의 접촉이 일어나게 되어 생성된 열에 의해서 발생하게 된다. 이러한 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.

본 연구에서 분쇄 시 이용한 planetary ball mill은 pulverisett 6(FRITCH) mono mill을 사용했다. 본 실험에서 사용한 볼의 재질은 ZrO_2 이고 10 mm 5개, 5 mm 20개를 사용하였다. 금속(SUS 390)제 80 ml의 용기에 시료와 볼을 넣고 350, 450 그리고 550 rpm의 회전속도로써 분쇄하였다. 2시간 동안 분쇄하여 회전속도에 대한 분말의 반응상태를 X선 회절분석으로 확인하였다. 그림 4는 회전속도에 따른 La_2O_3 와 NiO의 분말을 XRD분석한 것이다. 350 rpm에서는 La_2O_3 와 NiO의 피이커만 보였다. 450 rpm에서는 La_2O_3 와 NiO의 입자들의 피이커가 감소하고, 새로운 물질인 $LaNiO_3$ 가 생성됨을 보였다. 그리고 550 rpm에서는 $LaNiO_3$ 의 피이커가 매우 뚜렷함을 보였다. 이상의 예비실험에서 위성밀의 회전수를 너무 높게 하면 안전상의 문제가 있고, 또한 용기나 볼의 마모가 심하므로 본 실험에서는 450 rpm이 적당하다고 생각된다. 그리고 분쇄 시 용기내부의 과다한 온도 상승을 막기 위해 50분 분쇄 후 10분씩 쉬었으며, 이러한 과정은 시료에 따라 각각 1시간, 2시간, 6시간, 15시간을 하였다.

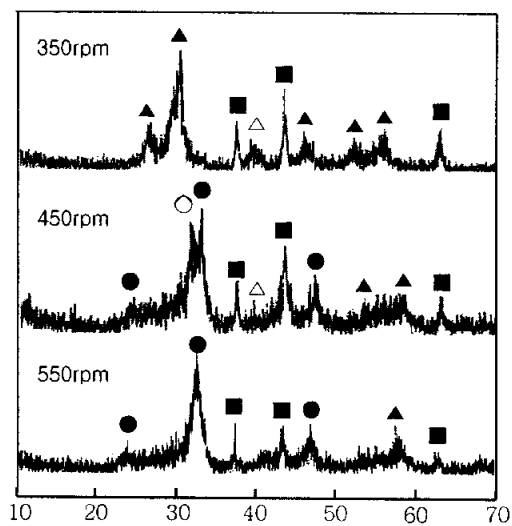


Fig. 4. XRD patterns of mixed La_2O_3 - NiO powder via mechanically activated for various rpm in 2hrs.

다) 성형

성형은 요구되는 세라믹스의 형과 크기에 따라 형태를 갖추게 하는 것이다. 성형방법에는 분말압축법, 주입법, 롤압연법, 닥터브레이드법(doctor blade method) 등이 있다. 분말압축법은 가장 일반적인 성형 방법으로 널리 이용되고 있으므로 본 실험에서도 분말압축법을 이용하였다.

세라믹스를 성형할 때 기계적 강도를 유지시키고 취급이 용이하도록 하기 위하여 결합제를 가하는데 결합제는 결합력이 강하고 저온에서 분산되기 쉽고 조립 후 입자가 성형압력으로 쉽게 변형되어야하는 성질을 가져야한다.

본 실험에서는 분말에 결합제(4wt%, PVA)를 100g당 4cc의 비율로 섞었다. PVA 용액의 분산을 좋게 하기 위하여 300kg/cm²의 압력으로 인가하고, 이것을 직경 약 0.2mm의 스테인레스 망에 통과시켜 과립으로 만들었다. 이 과립 상태의 분말을 직경 10mm의 성형틀에 넣어서 약 1000kg/cm²의 압력을 가하여 성형하였다.

라) 소결

성형을 한 시료를 alumina 기판 위에 놓고 PVA의 휘발을 위해 500℃에서 4시간동안 유지시킨 후 소결 온도는 800℃, 1000℃, 1500℃의 소결 온도에서 2시간 동안 소결하였으며, 온도 하강은 500℃까지 3[℃/min]로 하고 그 이하의 온도에서는 로냉하였다.

마) 측정

시료의 결정구조는 X-ray diffractometer(Philips, X'Pert MPD)를 이용하였다. 타겟은 1.54Å의 CuK α , 전압35[KV], 전류35[mA]의 조건으로 하였으며 2 θ 범위는 10° 에서 70° 사이에서 행하였다. 시편은 테이프로 고정하여 홀더의 면과 평행이 되도록 한 다음 측정하였다. 그리고 XRD 곡선을 이용하여 결정의 크기를 계산하였다. 이는 Scherrer의 식[23]을 사용하여 결정된다.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

식 (4)에서 보면 β 는 피크의 반치폭, θ 는 피크의 위치, λ 는 X-선 고유파장이다. 예를 들어 계산할 때 λ 는 XRD 타겟의 고유파장이므로 고정되어 있는 상수와 같다. β 는 물질의 제 1 피크에 대한 반치폭 값으로 θ 에 해당하는 값을 라디안 값으로 바꾸어 계산하였다. 그리고 θ 는 β 에 해당하는 피크의 위치 값이 된다.

분말의 열적 안정성은 DTA(DTA 7, Perkin Elmer LTD)로써 확인하였다. 그리고 시료의 미세구조는 전자 주사 현미경(S-2700, HITACHI)을 이용하였고 시편은 소결 온도보다 50℃ 낮은 온도에서 열적으로 에칭하여 준비하였다. 시료의 표면적을 조사하였으며 배율은 8,000배로 하였다.

소결한 시료의 전기적 특성의 측정을 위해 시료를 일정한 두께로 연마하고 은 paste를 칠하고, 800℃에서 15분간 열처리하여 시료를 준비하였다. multimeter(2000, KEITHLEY)을 사용하여 시료의 고유저항을 측정하고 또한 그들의 도전도를 식(4)와 같이 구하였다.

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A} \text{ (S/cm)} \quad (5)$$

여기서 R은 저항, l 은 시료의 두께, A는 시료의 면적이다. 그리고 3℃/min으로 25~250℃의 온도 범위에서 도전성의 온도 의존성을 측정하였

으며 그 장치는 그림 5와 같다. 예를 들어 시료의 두께가 1mm이고 지름이 10mm인 원통형 세라믹스가 양 극의 저항이 10 Ω 이라면 도전도(σ)는 $0.01/\pi$ 즉, 3.2×10^{-3} S/cm가 된다.

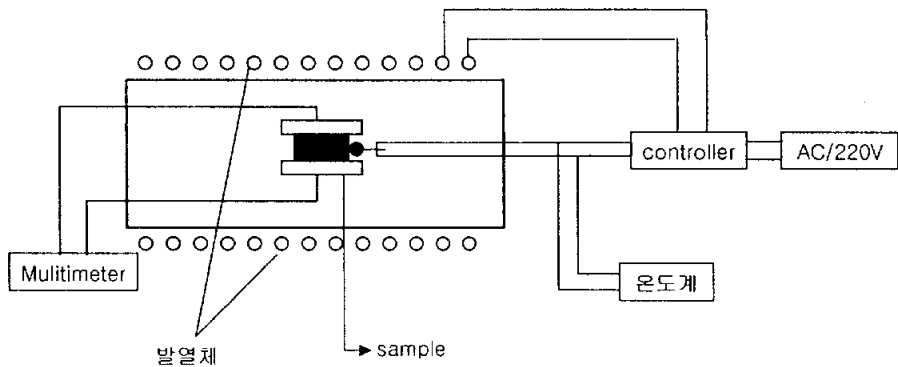


Fig. 5. A conductivity measurement apparatus.

3.3 결과 및 고찰

3.3.1 분말의 합성

그림 6은 La_2O_3 와 NiO 의 산화물을 몰타르로 10분 동안 혼합하고, 이 분말을 mechanochemical 방법으로 혼합 분쇄하였을 때 분쇄시간에 대한 분말의 X선 회절분석한 결과를 나타낸 것이다. 이때 분말 색깔은 옅은 회색에서 짙은 검은색으로 변화하였고, 이것은 혼합물을 하소하였을 때 일어나는 현상과 비슷하므로 혼합분말에서 다른 물질이 생성됨을 의미한다. 그림 6(a)는 혼합분말 그대로의 X선 회절곡선이다. 그림 6(b)는 1시간 분쇄한 것으로 La_2O_3 와 NiO 의 결정성을 나타내는 피커의 높이는 둔하고 낮으며 쭈뼛 쭈뼛한 형태의 피커로 변화였다. X선 회절곡선에서 피커의 반치폭이 넓어지는 것은 입자의 크기가 미세함을 의미하고, 다수의 피커가 나타나는 것은 결정성이 결여된 비정질임을 알 수 있다.[20] 이와 같이 혼합분말이 기계적으로 강한 충격에너지를 받아서 La_2O_3 와 NiO 입자의 크기가 더욱 미세하여 지고 비정질화되었기 때문이다. 이것을 확인하기 위하여 초기분말과 1시간 동안 기계적 에너지를 가한 분말의 입자크기를 XRD 피커의 반치폭을 이용하여 Scherrer의 식 [23]으로 계산한 결과는 표4와 같다.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

식(4)는 scherrer 식으로써 β 는 피크의 반치폭, θ 는 피크의 위치, λ 는 X-선 고유파장이다.

기계적 에너지를 가함에 따라서 La_2O_3 의 입자는 457 nm에서 137 nm로 감소하였고, NiO 의 입자는 475 nm에서 171 nm로 감소함을 확인할 수 있었다. 그림 6(c)에서는 2시간 동안 분쇄함으로 인하여 La_2O_3 와 NiO 입자들의 미세화와 결정결함 등이 더욱 가속화되므로 입자상호간의 활성화에너지가 증가되어 새로운 물질인 LaNiO_3 (JCPDS 34-1077)가 생성됨

을 보였다. 그리고 LaNiO_3 이외에 La_2NiO_4 (JCPDS 33-0712, 34-0314)와 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (JCPDS 83-1164)로 생각되는 물질들이 $2\theta = 32$ 부근에서 관찰되었다. 6시간 분쇄한 그림 6(d)에서는 La_2O_3 와 NiO 의 피이커는 거의 사라지고 LaNiO_3 의 피이커는 더욱 뚜렷해짐을 보였다. 그러나 여기에서도 미반응한 NiO 의 피이커가 쉽게 관찰되었다. 이러한 것으로 보아서 전술한 바와 같이 NiO 의 반응성 결핍이 매우 큼을 알 수 있다. 그리고 15시간 동안 반응시킨 그림 6(e)에서는 피이커의 형태가 6시간동안 반응시킨 것과 비슷하였다. 이것은 두 물질의 반응이 완료한 이후에는 더 이상의 에너지를 가하여도 반응이 일어나지 않음을 알 수 있다. 그러나 기계적 에너지를 가하는 시간이 증가함에 따라서 LaNiO_3 의 입자크기는 표 3과 같이 6시간에서는 91 nm, 15시간에서는 69 nm로 시간이 증가함에 따라서 미세함을 보였다.

이상의 결과로부터 mechanochemical 방식에서는 쉽게 단일상 perovskite 구조의 LaNiO_3 를 얻을 수 있는 반면에 볼밀 혼합 방식에서는 단일상을 얻지 못하는 이유는 다음과 같다. 즉 표 2에서 La_2O_3 와 NiO 의 입자크기는 각각 457 nm와 475 nm이다. 그런데 A. Martinez-Judrez 등 [3]은 La와 Ni의 질화물로부터 얻은 분말의 입자가 매우 작아서 약 30 nm이고, 하소 후 분말의 입자는 약 50 nm 임을 TEM으로 조사하였다. 이와 같이 질화물 등에 의한 물질의 입자는 매우 작아서 입자간의 반응 에너지가 적으므로 비교적 낮은 온도에서도 쉽게 LaNiO_3 를 얻을 수 있다. 그러나 입자가 큰 La_2O_3 와 NiO 의 분말은 열처리를 하여도 입자상호간의 활성화에너지가 높기 때문에 낮은 온도에서는 고상반응이 잘 일어나지 않는다.[24] 따라서 mechanochemical 방법은 분말의 입자를 매우 미세하게 만들고 입자 상호간의 반응성을 증가시키므로, 별도의 열처리

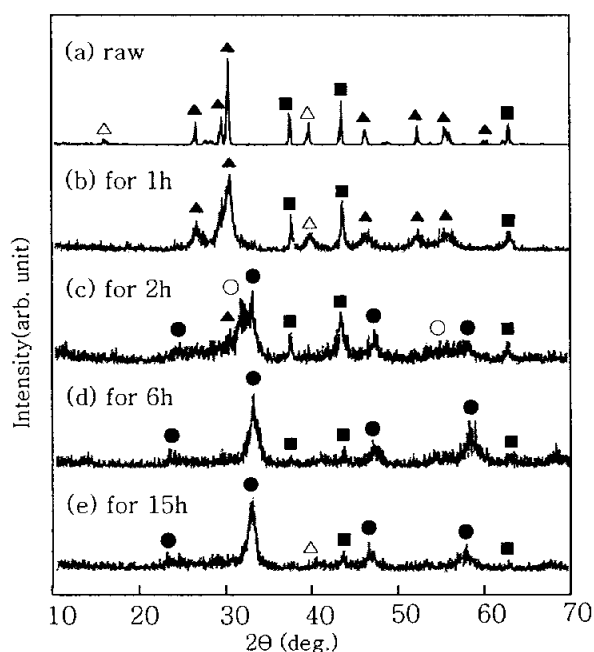


Fig. 6. XRD patterns of mixed powders mechanochemically treated for various times.

(●: LaNiO_3 , ■: NiO , ○: La_2NiO_4 , ▲: La_2O_3 , △: $\text{La}(\text{OH})_3$)

Table 2. Particle size of mixed powders mechanochemically treated for various time.(nm).

	La_2O_3	NiO	LaNiO_3
raw	456.937	474.75	.
1hour	137.102	171.051	.
2hour	.	122.15	103.51
6hour	.	.	91.98
15hour	.	.	68.91

를 하지 않아도 (분쇄시 발생하는 용기의 온도는 약 50 °C임) 화합물의 반응이 쉽게 일어남을 알 수 있다.

그리고 메카노케미컬로 반응시킨 LaNiO_3 분말의 열적 안정도를 연구하기 위하여, 불밀로 24시간 습식혼합한 분말과 6시간 메카노케미컬로 처리한 분말을 각각 DTA 분석을 하였다. 그림 7은 두 물질에 대한 DTA 곡선을 나타낸 것이다.

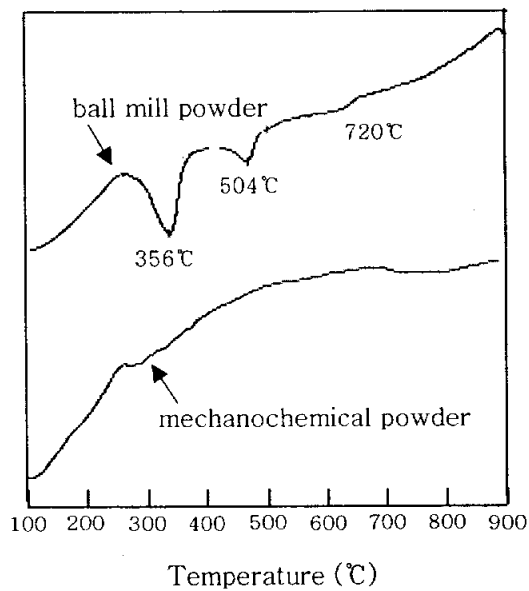


Fig. 7. DTA curves of mixed powder(ball mill 24hrs) and mechanochemical powder.

3.3.2 소결 특성

그림 8은 mechanochemical로 합성한 분말로 만든 성형체의 열처리 온도에 대한 X선 회절곡선이다. 그림 8(a)는 참고로 mechanochemical 방법으로 혼합 분쇄한 분말을 나타낸 것이다. 그림 8(b)는 800℃에서 열처리한 것으로, 6시간 동안 mechanochemical로 처리한 분말의 피이커(그림 8(a)) 위치와 잘 일치하였다. 다만 열처리한 시료는 분말의 피이커보다 매우 예리함을 보였다. 미세한 입자를 가진 분말은 열처리로 인하여 입자가 성장하므로 이로 인하여 X선 회절 피이커는 매우 예리하고 그 피이커 값이 증가하기 때문이다.[23] 열처리 온도가 1000℃인 그림 8(c)에서는 LaNiO_3 외에 La_2NiO_4 가 새로이 생성되었으며, La_2O_3 와 NiO 도 관찰되었다. 더욱더 열처리 온도가 높아진 그림 8(d)의 1500℃인 시료에서는 La_2NiO_4 (JCPDS 33-0712, 34-0314)가 주로 생성되었고, 역시 LaNiO_3 의 분해과정에서 생성된 미확인 피이커도 관찰되었다. 또한 그 밀도는 이론밀도(7.033 g/cm^3)의 93%인 6.53 g/cm^3 으로 나타났으므로 비로소 반응이 완료되었다고 생각한다. 이러한 결과는 볼밀 혼합방법에 의한 것과 매우 유사하다. 그러므로 본 조성에 있어서 최종으로 생성되는 화합물은 LaNiO_3 가 아니라 La_2NiO_4 임을 알 수 있다.

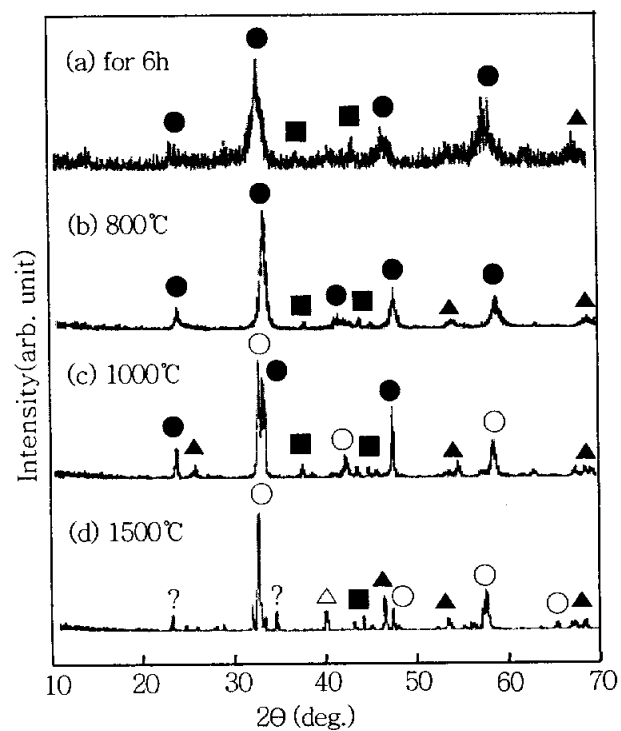


Fig. 8. XRD patterns of La_2O_3 - NiO ceramics made of the mechano-chemically synthesized powder for firing temperature.

(●: LaNiO_3 , ○: La_2NiO_4 , ▲: La_2O_3 , △: $\text{La}(\text{OH})_3$, ■: NiO)

800℃에서 열처리한 시료(그림 8(b))의 입자크기를 알기 위하여 SEM으로 조사한 것이 그림 9이다. 그림 9에서 입자의 입경을 보면 약 0.4 μm 를 나타내었다. 6시간 분쇄한 분말의 입경은 표 3에서 92 nm임에 비하여 이것을 열처리한 분말의 입경은 400 nm로 증가하였음을 알 수 있다. 또한 이 시료의 밀도는 이론밀도 7.086 g/cm^3 (JCPDS 33-0710) 보다도 낮은 3.85 g/cm^3 를 나타내었고, 이 mechanochemical로 처리한 분말을 700℃에서 소결한 것을 다시 800℃에서 4시간 열처리하였음에도 불구하고 이론밀도의 67%인 4.75 g/cm^3 를 나타내었다.[18] 이것은 La 및 Ni의 금속질화물로부터 증발 탈수법, 침전법 및 sol-gel법으로 각각 만든 시료를 800℃에서 12시간 열처리하여도 그 밀도는 각각 4.377, 4.625 및 3.492 g/cm^3 을 나타낸 결과와 비슷하였다.[5]



Fig. 9. SEM of LaNiO_3 ceramic sintered at 800℃.

3.3.3 도전 특성

그림 10은 LaNiO_3 (800°C 소결)와 La_2NiO_4 (1500°C 소결)가 주로 존재하는 세라믹스의 저항 온도 곡선을 나타낸 것이다. LaNiO_3 시료의 저항은 온도의 상승과 더불어 증가하는 금속적 전도현상을 나타내었고, 30~150°C에서 계산한 저항온도계수는 약 0.0229 /°C이다. 그리고 고유저항은 실온부근에서 약 10^{-3} Ωm를 나타내었으며, 이 시료의 저항값은 Liu 등 [24]이 보고한 박막의 저항값 $2-3 \times 10^{-5}$ Ωm보다는 약 100배나 높은 값을 보였다. 박막 시료에 있어서 저항이 낮은 이유는 bulk형태의 시료에 비하여 기공의 수가 적기 때문이라 생각된다.

그리고 La_2NiO_4 세라믹스의 고유저항은 약 5×10^{-3} Ωm로 KaO and Jeng[22]의 결과와 비슷한 수치(2.8×10^{-3} Ωm)를 보였다. 또한 La_2NiO_4 시료의 온도에 대한 저항특성은 LaNiO_3 (정저항특성) 시료와는 반대로 온도의 상승에 따라서 감소하는 반도체적 전도현상(부저항특성)을 나타내었으며, 이와 비슷한 전도현상으로 LaNiO_3 를 환원시켜 산소가 결핍된 $\text{LaNiO}_{2.5+x}$ 물질을 만든 Moriga 등[26]의 보고가 있다. 즉 perovskite 구조($\text{LaNiO}_{2.92}$ 와 $\text{LaNiO}_{2.75}$)에서는 금속적인 전도를 orthorhombic 구조($\text{LaNiO}_{2.65}$, $\text{LaNiO}_{2.60}$, $\text{LaNiO}_{2.50}$)에서는 반도체적 전도를 나타내었다. 이것은 La_2O_3 와 NiO의 반응에서 산소의 결합정도에 따라서 그 전도특성이 다를 것을 의미한다. 그러나 La_2NiO_4 는 K_2NiF_4 [I4/mmm, tetragonal]구조로서 2개의 perovskite가 연결된 결정형이다[27]. Ganguly and Rao의 논문 [28]에 의하면 K_2NiF_4 구조를 갖는 화합물에서도 구성하는 물질의 종류에 따라서 금속적 및 반도체적 전도현상이 나타남을 보고하였다. 이러한 전도현상은 천이원소의 d궤도 전자구조에 의한 것으로 설명하고 있으며, 본 실험에서 La_2NiO_4 의 전도특성은 그의 결과와 잘 일치하였다. 여기서 전극물질의 전도현상은 매우 중요하다. 즉 반도체나 소자 등의 접촉면에

서 전극물질이 반도체적 전도현상(n형 또는 p형)이면 정류특성(nonohmic)을 나타내고, 금속적 전도현상이면 저항특성(ohmic)을 나타낸다. 그러므로 전극물질은 저항특성을 갖는 금속적인 전도현상이 바람직하다. 따라서 저항특성을 갖는 전극물질로 사용하기 위해서는 단일상의 LaNiO_3 가 존재하도록 열처리 온도가 900°C 이하이어야 한다.

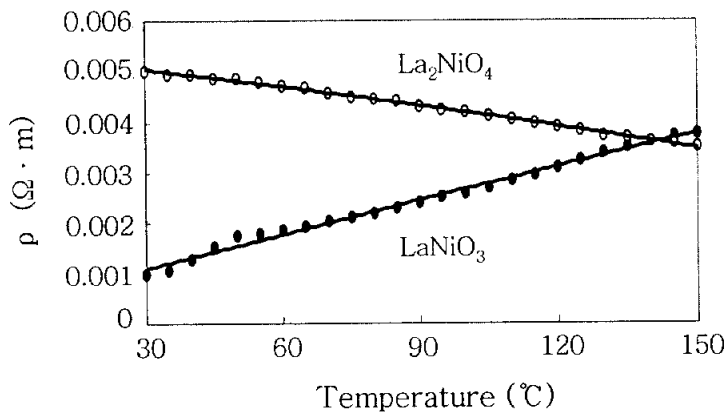


Fig. 10. Temperature dependence of specific resistance of LaNiO_3 and La_2NiO_4 ceramics. (●: LaNiO_3 , ○: La_2NiO_4)

3.4 요약

연료전지용 촉매 물질인 전도성 LaNiO_3 분말은 La_2O_3 와 NiO 를 혼합하여 mechanochemical로 합성하였고, LaNiO_3 분말에 대한 perovskite 단일상의 생성과정과 분말의 열적 안정성 및 세라믹스의 전기적 특성을 검토하였다.

1. 실온에서 mechanochemical로 합성한 분말은 분쇄시간이 증가함에 따라서 분말의 입자가 미세하여지고 비정질화 되어 더 이상의 열처리 공정이 없어도 perovskite 단일상의 LaNiO_3 분말을 쉽게 얻을 수 있었다.(450rpm, 6시간분쇄)
2. 합성된 LaNiO_3 분말은 DTA 및 XRD분석에 의해 열적으로 매우 안정된 분말임을 확인하였다.
3. 900°C 이하의 열처리온도에서는 저항성 전도 특성을 가지며 그때 실온에서의 고유저항은 $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 이었으며 저항온도 계수는 약 $0.023 / ^\circ\text{C}$ 였다. 그리고 열처리 온도가 900°C 이상이면 La_2NiO_4 가 생성되어 반도체적 전도특성을 나타내었다.
4. 저항특성을 갖는 전도성 LaNiO_3 를 분말을 제조하기 위해서는 900°C 이하의 열처리가 바람직하다.

IV. Thin film형 LaNiO_3

4.1 서 론

LaNiO_3 박막전극은 낮은 금속적 저항을 갖으면서 perovskite 결정구조를 나타내는 산화물 전극이므로 강유전성 메모리 소자의 전극으로 많은 관심이 집중되고 있다.[29-31] 더구나 강유전성 물질의 c 축 배향성을 제어하기 위해서는 (100) 방향으로 배향된 전극 물질이 요구되므로 이에 대한 연구도 진행된다.[7,8] 한편 반도체 공정 중에 액피탁시얼(epitaxial) 성장이 있는데, 이것은 기판의 결정구조나 방향에 따라서 성장되는 물질의 성질이 크게 좌우된다. (100) 방향으로 배향된 LaNiO_3 박막은 이러한 성질을 이용하여 Si(100) 기판에 pulse laser 방법[30]이나 sol-gel 방법으로 만들어 진다. pulse laser 방법은 기판에 열을 주면서 증착을 시키므로 액피탁시얼적인 박막을 쉽게 얻을 수 있다. 그러나 sol-gel 방법은 용액을 코팅한 후에 유기물을 분해시키는 1차 열처리와 결정을 생성시키는 2차 열처리 과정이 있으므로, LaNiO_3 박막은 열처리 조건에 따라서 다소 차이가 있을 수 있다.

본 실험에서는 LaNiO_3 의 졸 겔 용액을 만들고, 이 용액을 Si(100)에 코팅하여 1차 열처리 공정을 4회 반복하고 2차 열처리를 하는 경우(공정 1)와 1차 열처리에 이어서 2차 열처리 공정을 4회 반복하는 경우(공정 2)에 대하여 LaNiO_3 박막의 배향성과 전기적 특성을 비교 검토하였다. 그리고 이러한 열처리를 바탕으로 기판의 종류와 용액의 농도에 대해서도 배향률과 저항특성을 조사하였다.

4.2 실험

LaNiO₃를 합성하는 방법은 MOD 방식[30]을 사용하였으며 그림 11에 간략도를 나타내었다.

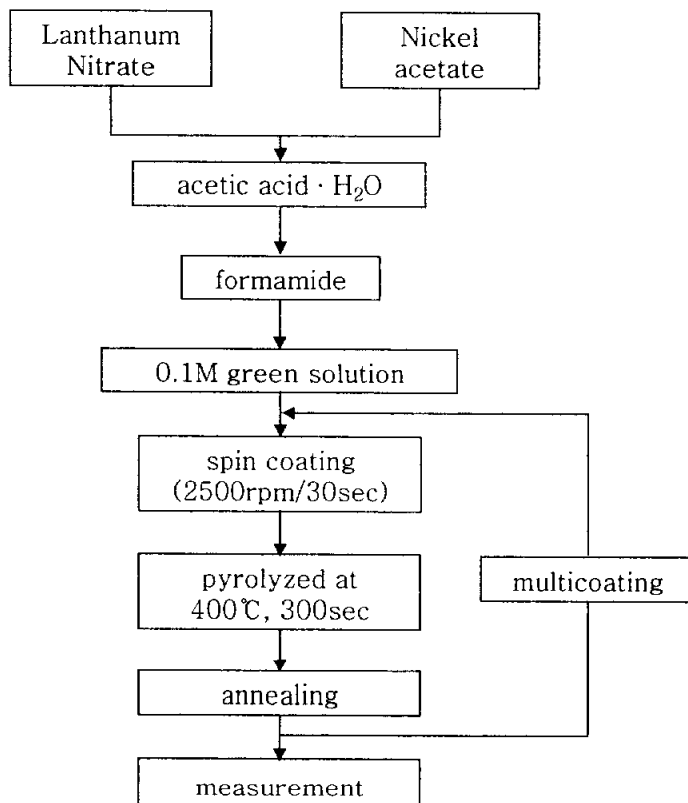


Fig. 11. Depositing process of LaNiO₃ thin films.

가) 용액 합성

LaNiO₃ 합성을 위해 출발 물질은 La(NO₃)₃ (99.99%, Aldrich Chemical)와 Ni(CH₃CO₂)₂ · 4H₂O (98%, Aldrich Chemical)를 사용하였고, 용매는 acetic acid (99.7%, Junsei Chemical)와 증류수(H₂O)를 사용하였다. 먼저 Nickel acetate (Ni(CH₃CO₂)₂ · 4H₂O)를 acetic acid 용매로 사용하여 실온에서 녹인 후 등물(mol)의 Lathanum nitrate를 서서히 투입하였다. 이러한 불투명한 용액에 H₂O를 첨가하여 0.1M의 투명하고 Green 색을 띤 용액을 만들었다. 그리고 열처리동안의 crack을 막기 위해 Formamide (99.9% Aldrich Chemical)를 일정량 첨가하였다. 표 3은 0.1M일 때 사용된 물질과 양을 나타낸다.

Table 3. A stock solution recipe for LaNiO₃ films. (0.1M).

Material		amount
Lathanum nitrate	La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	0.005mol
Nickel acetate	Ni(CH ₃ CO ₂) ₂ · 4H ₂ O	0.005mol
acetic acid	CH ₃ COOH	30ml
distilled water	H ₂ O	5.0ml
formamide	HCONH ₂	1.0ml

나) 코팅

안정된 0.1M의 LaNiO₃ 용액을 기판 표면에 떨어뜨려 도포시키고, Spin을 4000rpm에서 회전시키면 원심력에 의해 방사형 형태로 퍼져나간다. 이 코팅 공정을 30초 동안 행하였다.

다) 열처리

그림 12는 LaNiO_3 sol-gel 용액을 건조하여 DTA 분석한 것을 나타낸 것이다. 이는 시차 열분석(DAT)을 통해 열처리 온도를 결정하기 위함이다. 약 300°C 에서 강한 발열 반응을 보이며 이것은 용매와 각종 불순물이 휘발 되는 온도로 생각된다. 그러므로 본 연구에서는 300°C 보다 약간 높은 400°C 에서 행해졌다. 하지만 LaNiO_3 결정상이 만들어지는 흡열 반응은 나타나있지 않았다. 그래서 최종 열처리를 달리하여 박막을 제작하였다. 1차 열처리는 400°C 에서 300초 동안 행하였고, 2차 열처리는 LaNiO_3 결정상을 만들기 위해 각 온도에서 180초 동안 행해졌다. 열처리 공정은 RTA(rapid thermal annealing) 방법을 적용하였다. 그리고 박막의 두께를 늘리기 위해 4, 6, 8, 10회 반복하여 코팅하였다.

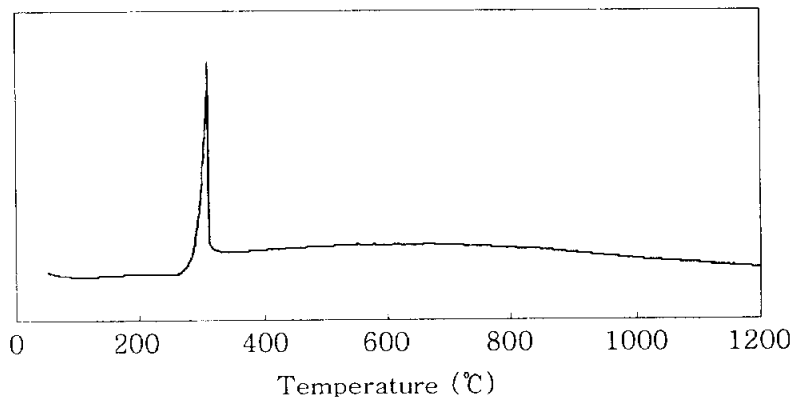


Fig. 12. DTA curves of LaNiO_3 powder (0.1M).

라) LaNiO_3 단일상의 형성 조건

합성된 LaNiO_3 용액을 사용하여 결정상 형성 조건을 찾기 위해 열처리 공정과 기판 및 농도를 변화시켰다. 먼저 열처리 공정에 대한 결정상을 조사하기 위하여 열의 전달 방향, 열처리의 순서, 열처리 온도 및 열처리 시간으로 나누어 각각 조사하였다. 그리고 이렇게 정해진 열처리 공정을 가지고 기판과 농도를 바꾸어 LaNiO_3 의 결정상을 비교하였다.

마) 측정

결정상의 생성과 구조를 알기 위해 XRD 분석과 SEM분석을 행하였다. 먼저 XRD 분석을 통해서 박막의 성장이 어떤 규칙성을 갖는 정도를 나타내는 값으로 배향률을 계산하였다. 본 실험에서는 (100) 및 (200)면과 같이 결정의 c 축 방향으로 배열되는 정도(배향률 F)를 조사하였으며 식(6)에 나타내었다.[31]

$$F = \frac{[(001)+(002)]}{[(001)+(110)+(002)]} \quad (6)$$

그리고 도전 특성을 측정하기 위해 four-point probe 법(Chang min, SR-1000)을 사용하여 비저항(ρ) 및 도전도(σ)를 계산하였다. 예를 들어 SEM을 이용하여 단면을 촬영하고 그 두께가 $0.5\mu\text{m}$ 이고, four-point probe 법으로 측정된 면저항($\Omega/\square$) 값이 $150\Omega/\square$ 였다면 비저항은 식(4)에 의해 $7.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 이다.

4.3 결과 및 고찰

4.3.1 열처리 공정에 따른 배향성

LaNiO₃ 박막의 열처리 방향에 따른 결정의 배향성을 조사하기 위하여 그림 13과 같이 기판에 열이 전달되는 방향을 달리하였다. 그림 13(a)는 열이 기판으로부터 전달되는 구조이고, 그림 13(b)는 열이 사방에서 균일하게 전달되는 구조이다. 그림 14는 열처리 방향에 따른 LaNiO₃의 XRD를 나타낸 것이다. (a)의 경우에는 (110) 보다는 (100) 및 (200)의 피이크가 큰 반면에 (b)의 경우에는 상대적으로 적음을 보였다. 이때의 배향률 F는 그림 14(a)에서 F= 0.97이고, 그림 14(b)에서 F=0.6을 나타내었다. 이와 같이 열처리 방향에 따른 박막의 배향성이 다른 이유는 다음과 같다. 그림 14(a)와 같이 기판으로부터 전달된 열을 가한 경우에는 에피택시얼 성장과 같은 원리로 이해된다. 즉 기판으로부터 전달된 열에 의해서 LaNiO₃ 결정의 성장은 기판의 결정 방향인 (100)면과 일치하려는 경향이 있기 때문이다. 그러나 모든 방향에서 열이 전달되면 LaNiO₃ 박막은 기판쪽보다는 박막이 먼저 열 에너지를 흡수하여 bulk형의 LaNiO₃ 결정((110)면이 주피이크를 가짐)으로 성장하므로 c축 방향으로 배향성을 갖는 LaNiO₃ 박막은 어렵다. 이러한 결과는 Miyake 등[33]의 보고와 일치함을 보였다. 따라서 LaNiO₃ 박막의 배향성을 크게 갖기 위해서는 기판으로부터 열을 가하는 것이 좋다.

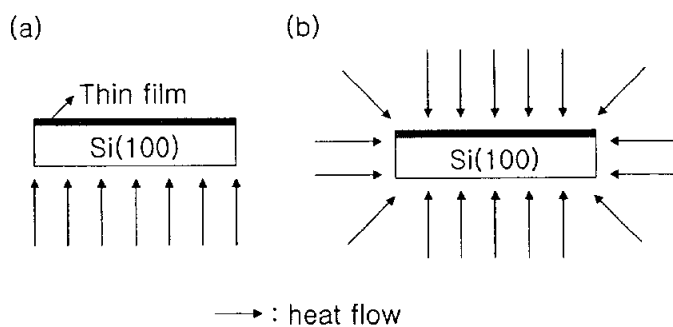


Fig. 13. Direction of heat flow on substrate.

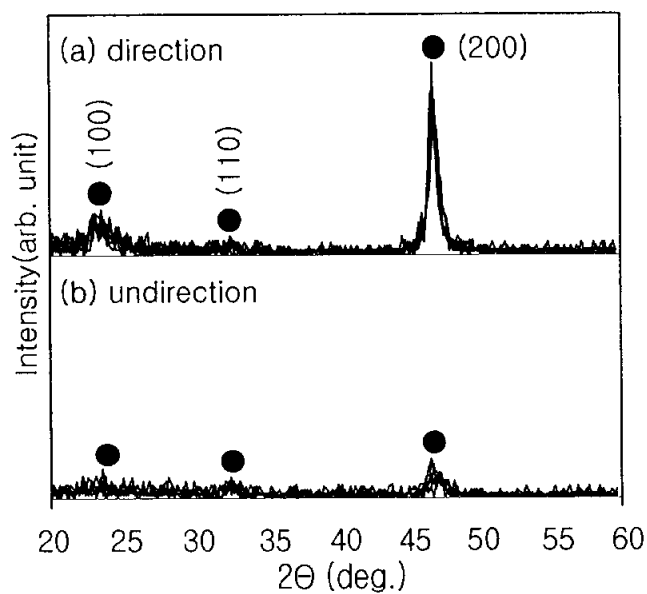


Fig. 14. XRD patterns of LaNiO_3 thin films heated at 700°C on $\text{Si}(100)$ substrate.

- (a) heated first from the bottom of the substrate,
 (b) put on a pre-heated plate. (●: LaNiO_3).

배향성을 갖는 LaNiO_3 박막은 액피탁시얼적인 결정성장에 좌우되므로 열처리 과정이 매우 중요하다. 그림 15는 박막을 여러번 코팅할 경우에 (본 그림은 4회) 열처리 순서에 따른 LaNiO_3 의 XRD를 나타낸 것이다. Process 1(그림 15(a))은 400°C 에서 1차 열처리를 하고 LaNiO_3 용액을 코팅한 후에 이러한 과정을 4회 반복하고 나서 700°C 에서 2차 열처리를 하는 공정이다. Process 2(그림 15(b))는 LaNiO_3 sol-gel의 열분해온도인 400°C 에서 1차 열처리를 하고 난 후에 700°C 에서 2차 열처리를 하며, 다시 LaNiO_3 용액을 코팅하여 열처리를 4회 반복하는 공정이다. 그림 15(a)는 배향률 $F=0.4$ 임에 비하여 그림 15(b)는 $F=0.97$ 를 나타내었다. Meng 등[30]에 의하면 그림 15(a)의 공정에서도 높은 배향성을 나타내었으나 본 실험에서는 그러한 결과를 얻을 수 없었다. 이러한 이유는 다음과 같다. 그림 15(b)의 공정은 400°C 에서 열분해 시키고 700°C 에서 결정생성을 할 때부터 LaNiO_3 의 배향성을 유지할 수가 있었다. 그러나 그림 15(a)의 공정은 400°C 의 열분해 온도에서 박막은 LaNiO_3 의 결정이 아닌 La_2O_3 와 NiO 의 혼합물 형태로 존재할 뿐만 아니라 이러한 과정을 4회 반복함으로써 박막은 porous한 구조를 갖게 된다. 따라서 기판에서 전달되는 열에너지로 인한 LaNiO_3 의 액피탁시얼적인 성장보다는 LaNiO_3 결정 자체의 성장이 우선되기 때문이다.[32] 이와 같은 이유로 그림 15(b)의 공정으로 열처리를 하는 것이 좋은 배향성을 갖는 LaNiO_3 박막을 얻을 수 있으며, 다수의 연구자들이 이러한 공정으로 열처리를 하고 있다.[30,32,33]

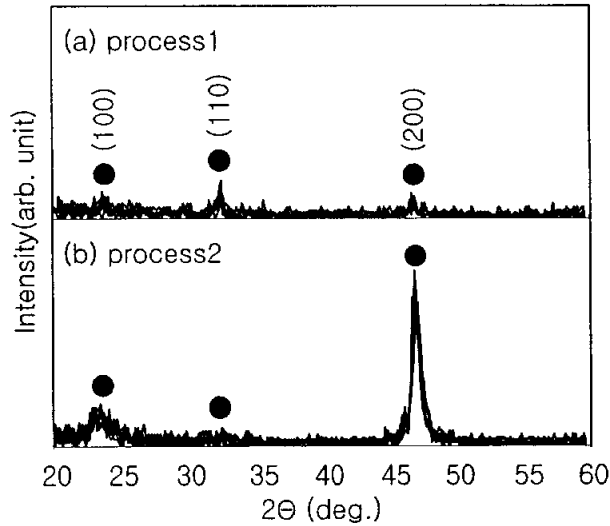


Fig. 15. XRD patterns of LaNiO_3 thin films by
(a) process 1, (b) process 2. (●: LaNiO_3).

2차 열처리는 박막의 결정을 생성시키기 위한 것으로 매우 중요하다. 그림 16은 2차 열처리 온도에 따른 LaNiO_3 박막의 XRD를 나타낸 것이다. (100) 및 (200)의 배향성을 나타내는 열처리 온도는 700°C 이상을 나타내었다. Meng 등은 배향성을 나타내는 온도가 550°C 임을 보고하였으나, 본 실험에서는 600°C 에서도 나타나지 않았다. 이러한 차이는 제조방법이나 온도측정의 위치에 따라서 다소 차이가 있을 것으로 생각된다. 한편 Yang 등[8]은 RF sputtering의 경우에 기판의 온도가 200°C 에서도 (100) 및 (200)의 배향성이 뚜렷이 나타남을 보고하였다. 이와 같이 물리적인 증착방법은 배향성을 갖는 LaNiO_3 박막을 비교적 낮은 온도에서 얻을 수 있으나, sol-gel 방법으로 만든 PZT 등의 전극으로 사용할 경우에는 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 의 범위에서 LaNiO_3 의 배향성을 유지하므로 최종열처리 온도가 700°C 인 점은 큰 문제가 되지 않는다. 그림 17은 최종열처리에 따른 LaNiO_3 박막의 면저항을 나타낸 것이다. 온도가 증가할수록 면

저항이 약 $630\Omega/\square$ 에서 $430\Omega/\square$ 로 낮아짐을 알 수 있다.

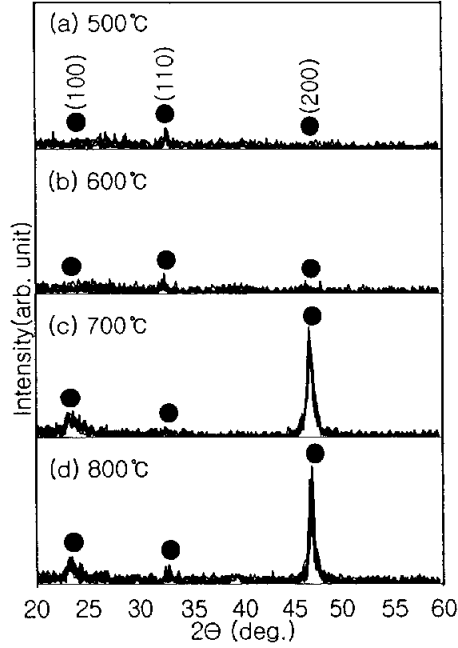


Fig. 16. XRD patterns of LaNiO₃ thin films heated at (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C. (●: LaNiO₃).

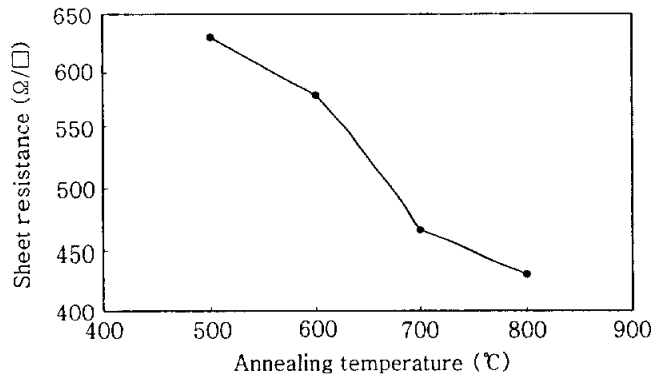


Fig. 17. Sheet resistance vs. annealing temperature plot for LaNiO₃ films on Si(100) substrates.

그림 18은 최종 열처리 시간에 대한 박막의 XRD 곡선을 나타낸 것이다. 열처리 시간이 3분에서 60분으로 길어짐에 따라서 (200)면의 피아커는 조금 감소한 반면에 (110)면의 피아크는 조금 증가함을 보였으며, 배향률은 97%에서 87%로 감소하였다. XRD 곡선에서 (100)과 (200) 피아커의 존재는 LaNiO_3 박막의 결정상이 pseudocubic 상임을 의미하고, 이러한 피아커와 더불어 (110)면의 존재는 LaNiO_3 박막이 rhombohedral 상임을 뜻한다. 이 때 pseudocubic 상은 결정사이의 응력이 적으나, rhombohedral 상은 약 60° 의 기울기임이 있으므로 결정사이의 응력이 비교적 클 것으로 생각된다. 그러므로 박막의 결정상에 대한 응력을 조사해 볼 필요가 있다. 결정상의 응력과 입자크기에 관한 정보는 XRD 곡선의 반치폭(FWHM)으로부터 구할 수 있으며 다음 식을 이용한다.[34]

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{\eta \sin \theta}{\lambda} \quad (7)$$

여기서 β 는 radian으로 나타낸 FWHM, θ 는 회절피아커의 Bragg 각, λ 는 X선 파장, ϵ 은 평균입자크기 및 η 는 입자의 평균응력을 나타낸다. 그림 19는 열처리 시간에 따른 XRD곡선으로부터 $\beta \cos \theta / \lambda$ 에 대한 $\sin \theta / \lambda$ 를 나타낸 것이다. 여기서 기울기는 응력 η 를 나타내고, Y축과의 절편의 역수는 입자의 크기 ϵ 을 알 수 있다.

3분에서는 응력이 0.005, 입자크기는 17 nm이고, 30분에서는 응력이 0.009, 입자크기는 37nm, 60분에서는 응력이 0.02, 입자크기는 약 60 nm였다. 따라서 열처리 시간이 짧은 경우에는 열에너지가 기판에서 LaNiO_3 박막으로 전달되므로 LaNiO_3 박막이 (100)면을 가진 Si기판과 동일한 방향으로 에피택시얼적인 결정성장이 가능하다. 그러나 열처리 시간이 길어지면 시료에 가해지는 온도가 거의 일정하게 되므로 에피택시얼적인 결정성장보다는 입자 자체의 성장이 크기 때문에 본질적으로 bulk LaNiO_3 의 결정구조에서 나타나는 rhombohedral상에서의 응력(계산

결과 $\eta=0.025$)과 비슷하게 증가하였다고 생각한다. 또한 입자의 크기는 결정성장의 일반적인 이론과 같이 열처리 시간이 증가함에 따라서 입자가 증가하기 때문이다. 그림 20은 이러한 열처리 시간에 따른 박막의 면저항을 나타낸 것이다.

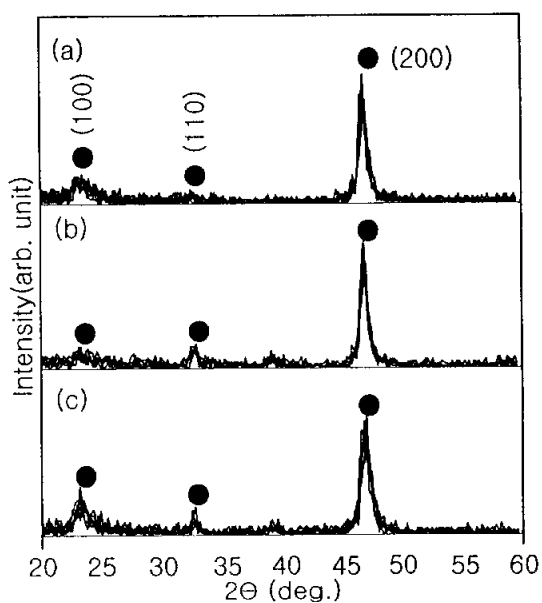


Fig. 18. XRD patterns of LaNiO₃ thin films heated for
(a) 3min, (b) 30min, (c) 60min (●: LaNiO₃)

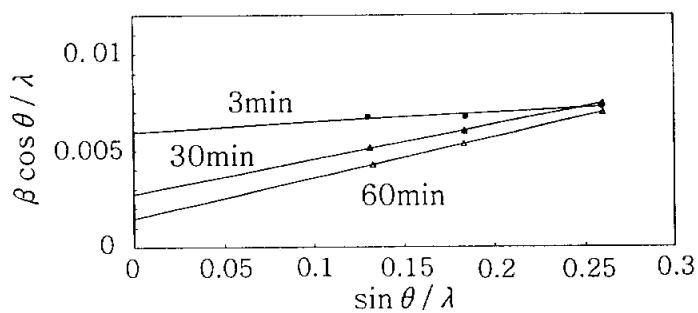


Fig. 19. $\beta \cos \theta / \lambda$ versus $\sin \theta / \lambda$ for the three samples whose $\theta/2\theta$ scan are shown in Fig. 18.

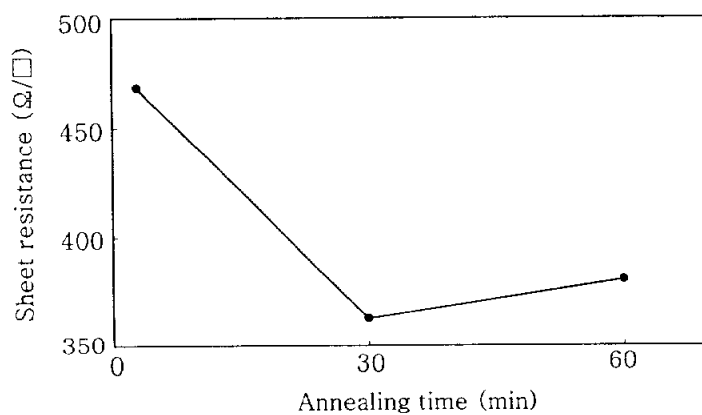


Fig. 20. Sheet resistance vs. annealing time plot for LaNiO_3 films on Si(100) substrates annealed at 700°C

4.3.2 기판에 따른 배향성

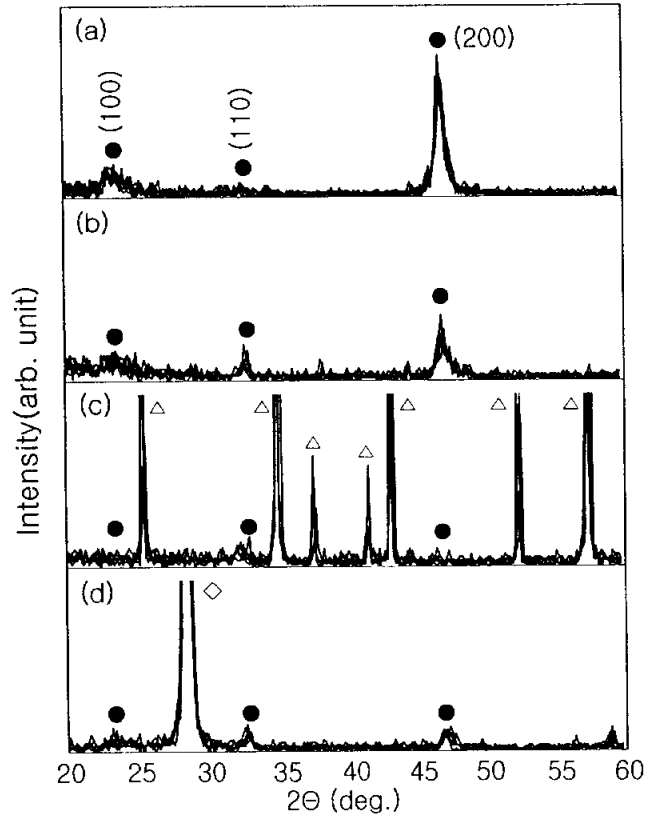


Fig. 21. XRD patterns of LaNiO_3 thin films as substrates.

(a) $\text{Si}(100)$, (b) $\text{Si}(100)/\text{SiO}_2$, (c) Al_2O_3 , (d) $\text{Si}(111)$,
 (●: LaNiO_3 , Δ : Al_2O_3 , $\Diamond$: $\text{Si}(111)$)

그림 21은 기판의 종류에 대한 XRD 곡선을 나타낸 것이다. 코팅횟수를 4회로 하여 400°C 에서 300초 동안 열분해 시킨 후 최종열처리를 700°C 에서 180초 동안 하였다. 그림20(a)의 $\text{Si}(100)$ 에 대한 LaNiO_3 의 배향성이 다른 기판에 대해서 크게 나타남을 볼 수 있으며 이때의 배향성은 97%였다. 각각의 기판에 대한 배향성과 고유저항을 표 4에 나타내었다.

배향성이 가장 큰 Si(100)의 경우는 Si의 결정 크기가 3.84Å으로 LaNiO₃ 결정의 크기와 비슷하기 때문에 배향성이 높다고 생각된다.

XRD 곡선에서 (100) 과 (200) 피커의 존재는 LaNiO₃ 박막에서 pseudocubic 상임을 의미하고, 이러한 피커와 더불어 (110)면의 존재는 rhombohedral 상이다. 이때 pseudocubic 상은 결정의 응력이 적으나, rhombohedral 상은 약 60°의 기울임이 있으므로 결정의 응력이 비교적 클 것으로 생각된다. 그림 22는 기판에 따른 XRD곡선으로부터 $\beta \cos \theta / \lambda$ 에 대한 $\sin \theta / \lambda$ 를 나타낸 것이다. Si(100)의 경우 η 는 0.005, 입자의 크기는 약 17nm이고 Si(111)의 경우는 η 는 0.012, 입자의 크기는 약 32nm로써 배향성이 클수록 응력과 입자의 크기가 작아짐을 알 수 있다. 한편 Al₂O₃ 기판의 경우는 η 가 0.006, 입자의 크기가 약 55nm로써 응력은 작지만 입자의 크기가 매우 큼을 알 수 있다.

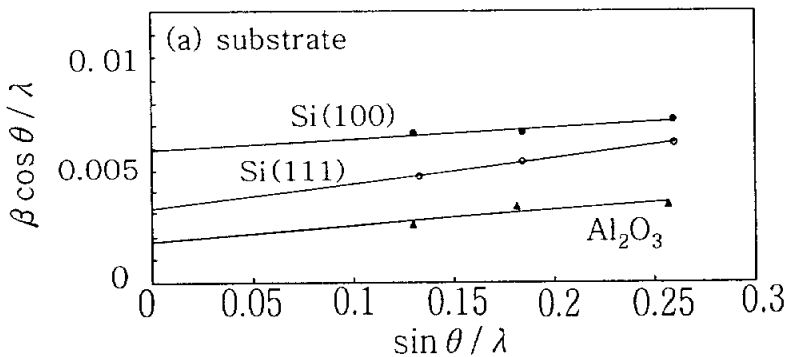


Fig. 22. $\beta \cos \theta / \lambda$ versus $\sin \theta / \lambda$ for the three samples whose $\theta / 2\theta$ scan are shown in Fig. 21.

Table 4. The orientations and resistivities as substrates.

substrate	orientation(%)	resistivity($\Omega \cdot \text{cm}$)
Si(100)	97	11.7×10^{-3}
SiO ₂ /Si(100)	72.9	11.2×10^{-3}
Al ₂ O ₃	45	130.5×10^{-3}
Si(111)	63	13.44×10^{-3}

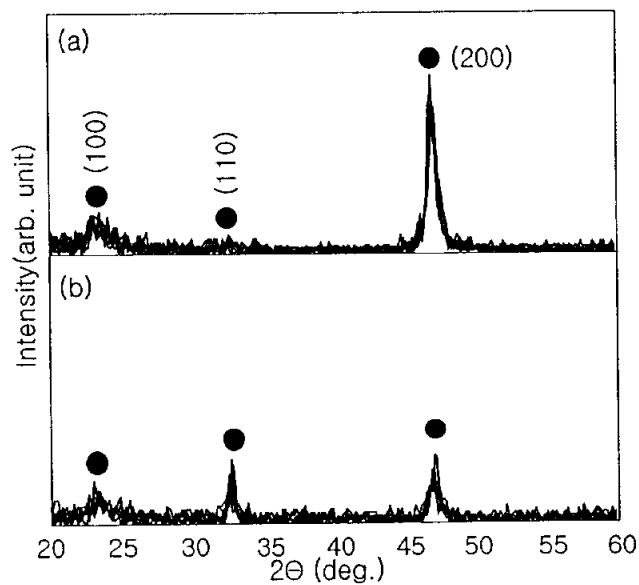


Fig. 23. XRD patterns of LaNiO₃ thin films on coating times at Si(100) substrate. (a) 4 times, (b) 8times. (●: LaNiO₃).

그림 23은 코팅횟수에 대한 박막의 XRD 곡선을 나타낸 것이다. 코팅 회수가 4회인 시료는 (200)의 피이커가 매우 뚜렷하고, 배향성은 97%를 나타내었다. 그리고 8회에서는 (200)의 피이커는 감소하고 LaNiO_3 의 주 피이커인 (110)이 크게 증가하였으며, 배향성은 63%로 감소하였다. 코팅 회수가 4회에서는 응력 η 는 약 0.005임에 비하여 6회 및 8회에서는 응력 η 가 0.023, 0.013으로 크게 증가하였다. 그리고 이 응력의 크기는 벌크상의 LaNiO_3 와 비슷함을 보였다. 그러므로 코팅회수가 4회 이상에서는 LaNiO_3 박막의 배향성이 감소하고 결정상은 pseudocubic에서 rhombohedral로 변화됨을 알 수 있다. 그림 24에 이러한 곡선을 나타내었다.

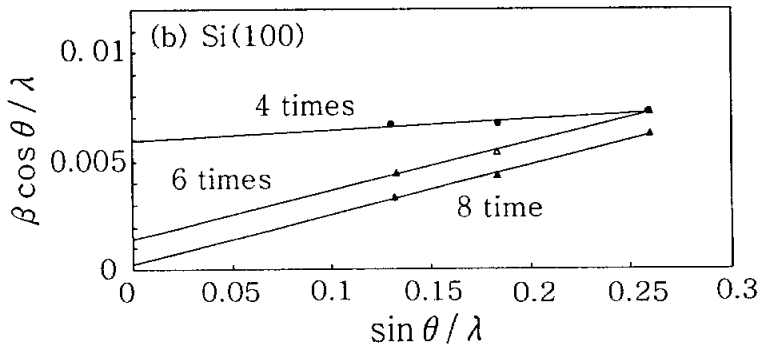


Fig. 24. $\beta \cos \theta / \lambda$ versus $\sin \theta / \lambda$ for the three samples whose $\theta/2\theta$ scan are shown in Fig. 22.

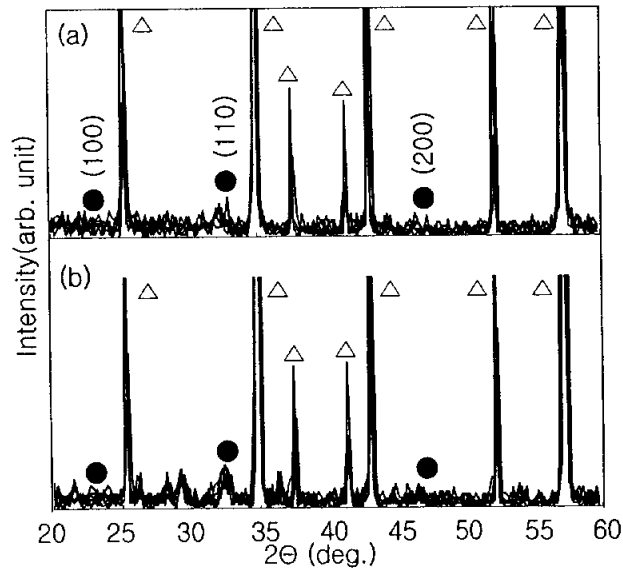


그림 25. XRD patterns of LaNiO_3 thin films on coating times at Al_2O_3 substrate. (a) 4 times, (b) 8 times.
(●: LaNiO_3 , △: Al_2O_3).

그림 25는 Al_2O_3 기판에 코팅횟수를 각각 4회, 8회로 했을때의 XRD 회절곡선이다. 배성률이 45%(4회)에서 51%(8회)로 증가하였지만 저항률이 Si 기판의 경우보다 상대적으로 매우 크게 나타났다.

표 5는 코팅횟수에 따른 배향성과 저항률을 나타내고 있으며, 그림 26에 이에 대한 그림을 표현하였다.

Table 5. The orientations and resistivities on coating times.

	Si(100)	SiO ₂ /Si(100)	Si(111)	Al ₂ O ₃
4회	11.7(97%)	11.2(72.9%)	13.44(63%)	130.5(45%)
6회	9.1(63%)	8.4(-)	10.74(-)	48.17(-)
8회	7.757(-)	7.49(-)	7.925(-)	38.1(51%)
10회	7.6(59%)	7.2(-)	7.8(-)	30.6(-)

단위: [$\times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$].

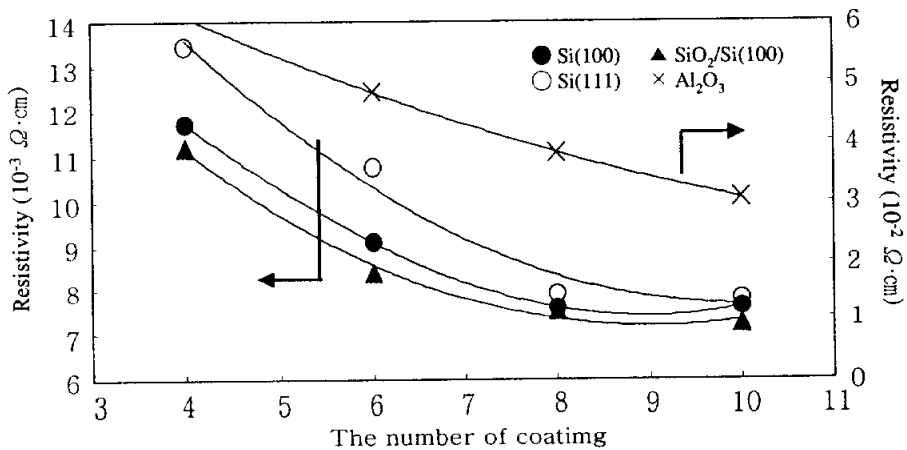


Fig. 26. The chart of table 5.

4.3.3 농도에 따른 배향성

그림 27은 농도에 따른 XRD 곡선을 보여주는데 0.1M의 경우는 배향성이 97%였고, 0.3M의 경우 81%로 낮아졌다. 이때의 저항률은 각각 $11.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 와 $2.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로써 나타났다. 농도가 높을수록 1회의 코팅에 따른 증착 두께가 달라지므로 열처리시 열의 전달이 달라짐을 알 수 있다. 하지만 증착 두께가 두터워질수록 저항률은 낮아진다. 이것은 그림 28에 나타나있는 $\beta \cos \theta / \lambda$ 에 대한 $\sin \theta / \lambda$ 의 그래프에서 보았을 때, 입자의 크기와 응력의 크기가 큰 0.3M의 그래프에서도 확인할 수 있다.

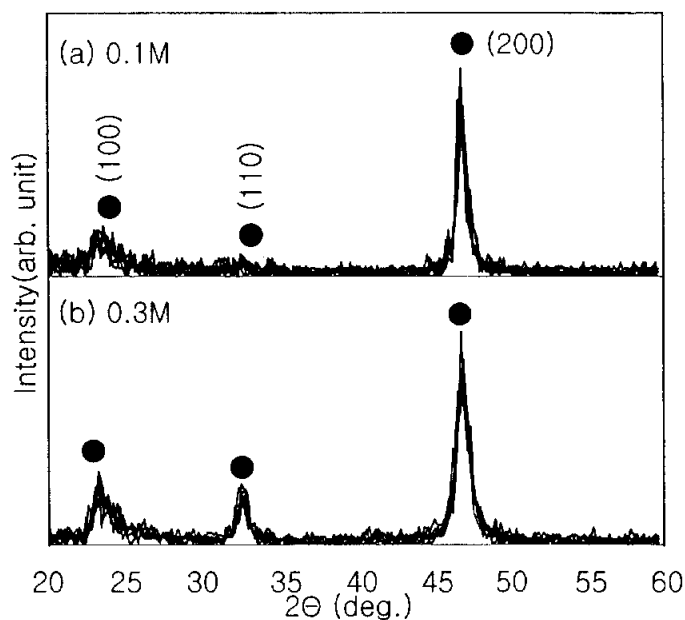


Fig. 27. XRD patterns of LaNiO_3 thin films as concentrations on Si(100) substrate. (a) 0.1M, (b) 0.3M

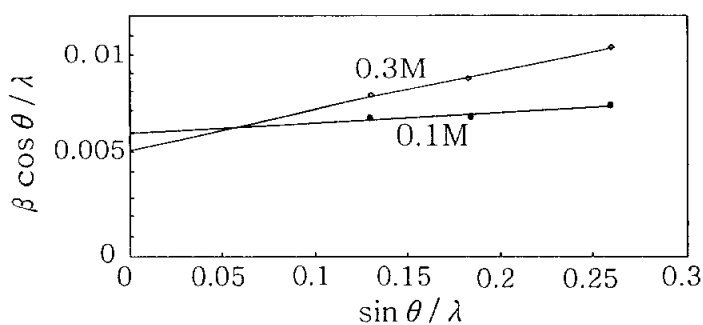


Fig. 28. $\beta \cos \theta / \lambda$ versus $\sin \theta / \lambda$ for the two samples whose $\theta/2\theta$ scan are shown in Fig. 27.

그림 29는 LaNiO_3 박막의 파단면을 나타낸 것이다. Si기판 위에 스퍼터 코팅한 LaNiO_3 의 박막은 층층이 매우 균일하게 코팅되어 있고, 1회의 코팅시 약 63nm의 두께로 코팅됨은 알 수 있다. 한편 LaNiO_3 박막의 표면은 그림 29과 같이 매우 균일하게 때문에 SEM으로서는 입자의 형태를 확인하기가 어려웠다. 그래서 FESEM으로 LaNiO_3 박막의 표면을 조사하였다. 그림 30은 4회 코팅한 LaNiO_3 박막의 표면을 나타낸 것으로 매우 치밀하고 균일함을 보였다. LaNiO_3 입자의 크기는 약 20nm였으며, 이 크기는 XRD 피이크의 반치폭으로 계산한 값과 거의 일치하였다.

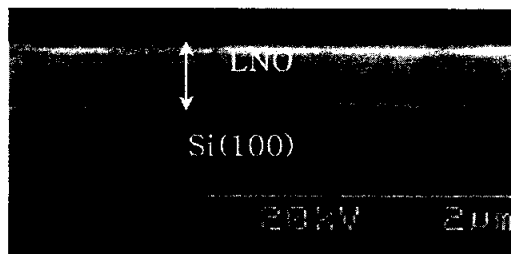


Fig. 29. Cross-sectional SEM micrograph of LaNiO_3 thin film deposited 8 times. (700°C, 0.1M).



Fig. 30. Surfaces SEM micrograph of LaNiO_3 thin film deposited 8 times at Si(100) substrate.(700°C, 0.1M).

4.3.3 도전 특성

그림 31은 온도에 따른 LaNiO_3 의 면저항을 측정한 그래프이다. 시료는 700°C 에서 process2 공정으로 8회 코팅하여 3분간 열처리한 시료이며 이때의 용액 농도는 0.1M이고 기판은 Si(100)을 사용하였다. 온도가 올라갈수록 면저항은 증가하는 금속적 특성을 가지고 있으며 저항특성(ohmic)을 나타낸다. 또한 그림에서 저항 온도 계수는 0.0007로 나타났고 이것은 앞서 언급한 bulk형 LaNiO_3 의 저항 온도 계수 0.023 보다 낮음을 알 수 있다.

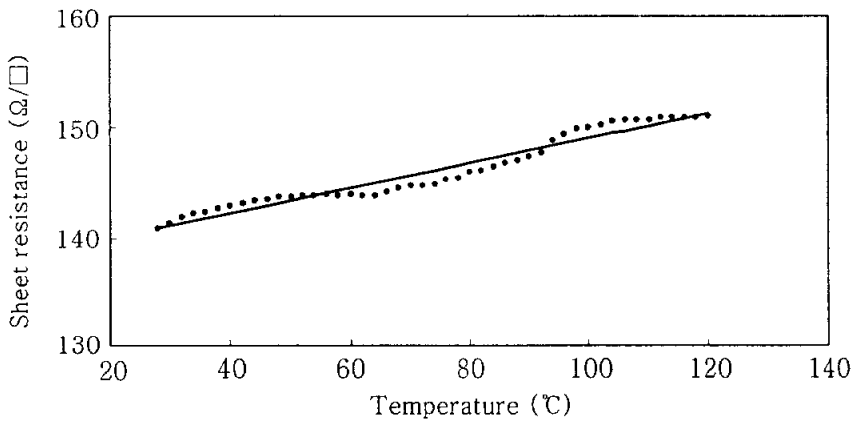


Fig. 31. Temperature dependence of sheet resistance of LaNiO_3 film on Si(100) substrate

4.4 요 약

강유전성 물질의 기판용 전극인 LaNiO_3 박막은 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 와 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 혼합하여 sol-gel 방법으로 제조하였고, LaNiO_3 박막에 대한 열처리 공정과 기판 및 용액 농도에 따른 배향성과 도전 특성을 검토하였다.

1. 열을 기판($\text{Si}(100)$)으로부터 가한 에피택시얼 성장과정을 통해 97%의 배향률을 가지고 $11.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 고유저항을 갖는 평탄하고 양호한 박막을 제조하였다.
2. 열처리 온도가 700°C , 열처리 시간은 3분이었을 때 LaNiO_3 박막의 배향률은 97%를 나타내었다.
3. $\text{Si}(100)$, $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, $\text{Si}(111)$ 기판에서 배향률은 각각 97%, 73%, 63%였고, 다결정질인 Al_2O_3 기판에서는 45%를 나타내었다.
4. 용액의 농도가 0.1M일 때 배향률이 97%이었으나 0.3M일 때는 81%로 감소하였다.
5. 박막의 코팅 횟수가 증가할수록 전도도는 향상되었으나 배향성은 감소하였다.

V. 결 론

본 논문에서는 연료전지용 촉매 물질과 강유전성 물질의 기판 전극용으로 사용하는 전도성 LaNiO_3 세라믹과 박막의 제조 및 도전 특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

LaNiO_3 분말은 mechanochemical 방법으로 열적으로 매우 안정된 perovskite 단일상을 쉽게 얻을 수 있었다. 저항특성을 갖는 전도성 LaNiO_3 세라믹을 제조하기 위해서는 900°C 이하의 열처리 온도가 바람직하며, 이 때의 세라믹 고유저항은 $10^{-1}\Omega \cdot \text{cm}$ 를 나타내었다.

Si(100)기판 위에 용액의 농도가 0.1M로 코팅한 LaNiO_3 박막은 에피탁시얼 성장과정으로 700°C 에서 3분동안 열처리하여 제작되었다. 이 박막은 미세하고 균일한 양질의 결정상을 가지며, 97%의 (100)배향률과 $11.7 \times 10^{-3}\Omega \cdot \text{cm}$ 의 고유저항을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] Tzong-Rong Ling, Zu-Bon Chen and Min-Dar Lee, "Studies on catalytic and conductive properties of LaNiO_3 for oxidation of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3CHO , and CH_4 ", *Catalysis Today*, Vol. 26, p. 79, 1995.
- [2] A. Martinez-Juarez, L. Sanchez and E. Chinarro, "Electrical characterisation of ceramic conductors for fuel cell applications" *Solid State Ionics*, Vol. 135, p. 525, 2000.
- [3] Y. Zhang, Q. F. Zhou, H. L. W. Chan and C. L. Choy, "Conducting lanthanum nickel oxide as electrodes for lead zirconate titanate films", *Thin Solid Films*, Vol. 375, p. 87, 2000.
- [4] J. Lee, L. Johnson, A. Safari, R. Ramesh and V. G. Keramidas, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 63, No. 27, 1993.
- [5] A. K. Norman and M. A. Morris, "The preparation of the single-phase perovskite LaNiO_3 ", *J. Materials Processing Tech.*, p. 91, 1999.
- [6] Jose F. Fernandez-Bertran, "Mechanochemistry: an overview", *Pure Appl. Chem.*, Vol. 71, No. 4, p. 581, 1999.
- [7] T. Yu, Y. F. Chen, Z. G. Lin, X. Y. Chen, L. Sun, N. B. Ming and L. J. Shi, *Mater. Lett.*, Vol. 26, p. 73, 1996.
- [8] C. C. Yang, M. S. Chen, T. J. Hong, C. M. Wu and T. B. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66, p. 2643, 1995.
- [9] C. P. Khattak and F. Y. Wang, "Handbook on the physics and chemistry of rare earths", Edit K. A. Gschneidner, Jr. and L.

- Eyring, North-Holland Pub. Co., new york, 1976.
- [10] 이종근, "무기재료 원료공학", 반도출판사, 서울, 1985.
- [11] T. Kudo, H. Obayshi and M. Yoshida, "Rare earth cobaltites as oxygen electrde materials for alkaline solution", H. of Electrochemical Soc., Vol. 124, No. 3, p.321, 1977.
- [12] D. B. Meadowcroft, "Low-cost oxygen electrode material", Nature, Vol. 226, p. 847, 1970.
- [13] J. B. Goodenough, "Magnetism and chemical bond", J. Wiley & Sons, 1966.
- [14] H. Obayashi, T. Kudo and T. Gejo, "Crystallographic, electric and thermochemical properties of the perovskite-type $\text{Ln}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ", Japanese J. of Applied Physics, Vol. 13, No. 1, p. 1, 1974.
- [15] R. A. Moham Ram and C. N. R. Rao, "Evolution of three-dimensional character across the $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ homologous series with inorese in $n^{1/3}$ ", J. Sol. Stat. Chem., Vol. 63, p. 139, 1986.
- [16] J. Drennen, C. P. Tavares and B. C. H. Steele, "An electron microscope investigation of phases in the system La-Ni-O", Mat. Res. Bull., Vol. 17, p. 621, 1982.
- [17] O. M. Parkash, "Electrical and magnetic properties of the system $\text{LaNi}_{1-x}\text{F}_x\text{O}_3$ ", Proc. Indion Acad. Sci., Vol. 87, p. 331, 1978.
- [18] P. Ganguly and C. N. R. Rao, "Electron tranport properties of transition metal oxide systems with the K_2NiF_4 structure", Mat. Res. Bull., Vol. 8, p. 405, 1973.
- [19] Y. Nigara, P. Odier and A. M. Anthony, Science of Ceramics 11,

- 551, Ed. the Swedish Society of Ceramics Stockholm 1981.
- [20] M. Seppanen, "Crystal structure of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ", Scand. J. Metal., Vol. 8, p. 191, 1979.
- [21] M. Seppanen and M. H. Tikkanen, "On the compound $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ ", Acta Chem. Scand., Vol. 30, p. 389, 1976.
- [22] Chen-Feng Kao and Charng-lih Jeng, "Preparation and characterisation of lanthanum nickel strontium oxides by combined coprecipitation and molten salt reactions", Ceramics International, Vol. 26, p. 237, 2000.
- [23] 理學電機株式會社, "X線回折の手引", 東京, p. 75, 1981.
- [24] R. C. Mehrotra, "Chemistry of alkoxid precursors", J. Non-cyst, Solids, Vol. 121, p. 1, 1990.
- [25] B. Matthes, E. Broszeit and K. H. Kloos, "Fatigue performance and tribological properties of R.F. sputtered TIN coatings", Surface and Coatings Tech., Vol. 57, p. 43, 1993.
- [26] T. Moriga, O. Usaka, I. Nakabayashi, T. kinouchi, S. Kikkawa and F. Kanamaru, "Characterization of oxygen-deficient phase appearing in reduction of the perovskite-type LaNiO_3 to $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ ", Solid State Ionics, Vol. 79, p. 252, 1995.
- [27] Francis S. Galasso, "Structure and properties of inorganic solids", Pergamon Press, Oxford, p. 188, 1970.
- [28] P. Ganguly and C. N. R. Rao, "Electron transport properties of transition metal oxide systems with the K_2NiF_4 structure", Mat. Res. Bull. Vol. 8, p. 405, 1973.
- [29] R. Ramesh, H. Gilchrist, T. Sands, V. G. Keramidas, R.

- Haakenaasen and D. K. Fork, Appl. Phys. Lett., Vol. 63, p. 3592, 1993.
- [30] X. J. Meng, J. G. Cheng, J. L. Sun, H. J. Ye, S. L. Guo and J. H. Chu, "Growth of (100)-oriented LaNiO_3 thin films directly on Si substrates by a simple metalorganic decomposition technique for the highly oriented PZT thin films", J. Crystal Growth, Vol. 220, p. 100-104, 2000.
- [31] Ami, T. and Suzuki M., "MOCVD growth of (100)-oriented CeO_2 thin films on hydrogen-terminated Si(100) substrates", Mater. Sci. Eng. B, Vol 54, p. 84, 1998
- [32] S. S. Kim, T. S. Kang and J. H. Je, "Microstructures of LaNiO_3 films grown on Si(100) by pulsed laser deposition", Thin Solid Films, Vol. 405, p. 117-121, 2002.
- [33] S. Miyake, S. Fujihara and T. Kimura, "Characteristics of oriented LaNiO_3 thin films fabricated by the sol-gel method", J. European Ceramic Soc., Vol. 21, p. 1525, 2001.
- [34] S. B. Qadri, E. F. Skelton and B. R. Ratna, "Size-induced transition-temperature reduction in nanoparticles of ZnS ", Physical Review B, Vol. 60, No. 13, p. 9191, 1999.

감사의 글

본 논문이 이루어지도록 가르쳐 주시고 돌보아 주신 모든 분들께 감사의 뜻을 전합니다. 우선 항상 자상한 가르치심으로 지도하여 주시고 따뜻이 이끌어 주신 정수태 교수님께 진심으로 감사 드립니다. 그리고 바쁘신 와중에도 따뜻한 관심과 신경을 써 주신 이명교 교수님, 본 논문의 상세한 검토와 자상한 지도를 해주신 류지구 교수님께도 깊은 감사를 드립니다. 또한 김강언 교수님과 화상정보공학부 손세모 교수님과 물리학과 문병기 교수님께도 감사의 인사드리며 건강하시길 기원합니다.

2년 석사과정동안 동고동락했던 전자재료연구실 선·후배 그리고 동기들에게도 고마움을 전합니다. 항상 따뜻한 관심과 도움을 주신 최상수 선생님과 실험의 어려움을 상의할 수 있었던 종래형에게 감사 드립니다. 그리고 학부생부터 같이 지내 서로 생각하는 것도 비슷한 우리 동기들 병준이, 기호와 그의 짝지 혜윤이에게 감사의 마음을 전하며 우리 방장 민석아 형, 그의 짝지 희정이와 새로 석사과정을 시작하는 영배씨에게 감사 드립니다. 이 전자재료실을 거쳐가신 모든 선배님들께도 감사 드립니다. 창근 선배와 부근 선배, 재운선배, 정호 형과 정훈이 형, 준호형, 종호형, 지홍이형 그리고 재훈이 형에게도 감사 드리며 항상 건강하시길 바랍니다. 재료실의 동학, 성학, 혜정, 현수, 문수, 시현, 성국, 혜경, 효정 후배들에게도 감사 드립니다. 용당에서 지금도 수고하고 있는 태훈이와 정이에게도 고마움을 표합니다.

지금의 제가 있을 수 있도록 해준 가족에게도 고마움을 보냅니다. 누나 정현, 경주형, 우리막내 영식 그리고 우리 은하에게 감사의 마음 전합니다. 마지막으로 제가 하는 일에 항상 믿어주시고, 격려해주시며 지켜 봐주신 부모님께 감사 드리며 건강하시길 바랍니다.

2004년 1월 김 대 영 올림