

메카노케미컬 공정에 의한 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al(OH)}_3$ 의 비교연구

Comparative studies of the mechanochemically treatment of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al(OH)}_3$

조정호*, 최상수*, 김강언*, 정수태*
(Jung-Ho Cho*, Sang-Soo Chae*, Kang-Eun Kim*, Su-Tae Chung*)

Abstract

The dielectric and sintering properties of LaAlO_3 ceramics synthesised with $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LAO) and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al(OH)}_3$ (LAH) were investigated. In case of LAH samples, a single phase of LaAlO_3 powders was formed at 1000°C , density of the ceramics sintered at 1400°C was 6.41g/cm^3 , and the dielectric constant and loss were 22.4 and 0.003, respectively. In case of LAO samples, a single phase of LaAlO_3 powders was formed at 1300°C , density of the ceramics sintered at 1500°C was 6.35g/cm^3 , and the dielectric constant and loss were 22.16 and 0.009, respectively.

Key Words : LaAlO_3 , Dielectric constant, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al(OH)}_3$.

1. 서론

페로스카이트 구조의 LaAlO_3 는 유전손실이 작은 상유전체로 마이크로파 공진자나 전자세라믹 부품으로 이용이 가능하다. LaAlO_3 물질은 지금까지 $1500\text{-}1700^\circ\text{C}$ 의 높은 온도에서 고상반응에 의해 형성되었다.¹⁾²⁾ 그러나 근래에는 LaAlO_3 의 합성은 보다 낮은 온도에서 합성되고 있으나, 세라믹으로의 산업적 생산에서는 고상반응이 일반적이다. 고상반응을 쉽게 얻기 위해서는 분말의 입자가 작고 조성이 균일함이 바람직하다. 최근에 고상반응에 의한 합성기술의 하나로 수산화물이나 산화물의 분쇄에 의한 고체 상태 혼합에 대한 많은 연구가 되

어지고 있다.

본 연구에서는 Al_2O_3 와 Al(OH)_3 의 두 가지의 원료물질을 각각 La_2O_3 와 반응시켜서 LaAlO_3 세라믹스의 합성에 대한 결정상의 생성과정을 비교검토하고, 그들의 소결특성과 유전특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

LaAlO_3 의 합성에 사용된 출발원료는 La_2O_3 (99.99%, Yakuri pure chemical)와 Al_2O_3 (99.8%, Junsei chemical) 그리고 Al(OH)_3 (99.9%, High Purity Chemicals) 를 사용하였다.

먼저 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (이후LAO) 와 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al(OH)}_3$ (이후LAH)를 화학 양론적으로 칭량하여 유발로써 30분 동안 혼합하였다. 혼합된 시료는 Planetary ball mill (Pulverisett6, FRITSCH)을 이용해 10시간 동안 분쇄 하였다. 80ml 용량의 Engineering Plastic

* : 부경대학교 공과대학 전자공학과
(608-737 부산광역시 남구 대연 3동 599-1,
051-620-6451
E-mail : imcho08@hanmail.net)

용기에 시료와 볼(ZrO₂ 10mm-25개, 5mm-20개)을 담아서 400rpm의 회전 속도로 분쇄하였다. 분쇄시 용기내부의 과도한 온도 상승 방지를 위해 50분 분쇄 후 10분씩 쉬었다. 분쇄된 LAO 및 LAH시료는 900-1300℃의 온도에서 각각 4시간 동안 열처리하였다. 열처리한 시료는 다시 위의 분쇄과정으로 3시간 동안 분쇄하였다. 분말에 4wt%의 결합제(PVA)를 혼합하여 그레놀을 만들고, 이것을 직경 10mm의 성형 틀에 넣고 1000kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 소결은 1300~1600℃의 다양한 온도에서 4시간 동안 행하였다. 결정 상은 X-선 회절기(XRD)로 분석하였고, SEM(S-2700, HITACHI)을 통해 소결체의 표면미세구조를 관찰하였다. 이때 소결온도보다 약 50℃ 낮은 온도에서 열적으로 예칭하였다. 유전특성을 측정하기 위하여 두께를 1mm로 연마한 후 은 전극을 도포하였다. LCZ 메타(HP4192A)로써 시료의 정전용량을 측정하여 비유전율을 계산하였으며, 정전용량의 온도 의존성도 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림1은 LAO시료를 10시간 분쇄한 후 열처리에 의한 결정상의 형성을 XRD로써 관찰한 것이다. 열처리를 하지 않은 시료는 La₂O₃와 Al₂O₃의 피이커만 존재할 것으로 예상하였으나, La(OH)₃의 피이커가 주로 나타났다. 이것은 La성분이 La(OH)₃로써 바뀌게 된 것으로 생각되었으나 자세한 이유는 깊은 검토가 요구되어 진다. 그리고 1100℃에서 열처리한 시료에서는 LaAlO₃의 결정 이외에 미 반응한 Al₂O₃와 La₂O₃의 피이커들이 나타났다. La₂O₃의 피이커는 La(OH)₃의 분해에 의한 것으로 생각된다. 1200℃에서는 원료물질의 피이커는 상당히 약해졌고, 1300℃에서는 LaAlO₃의 단일 상만이 존재하였다.

그림2는 LAH 시료를 10시간 분쇄한 후 열처리에 의한 결정상의 형성을 XRD로써 관찰한 것이다. 열처리하지 않은 시료는 LAO와는 달리 La(OH)₃만의 결정상을 나타내었다. Al(OH)₃와 La₂O₃의 분쇄과정에서 OH의 수산화기가 La와 반응하여 La(OH)₃로 변화된 것으로 생각되었으나 그 자세한 메커니즘은 더 연구해 보아야겠다. 그리고 900℃에서 열처리한 분말에서는 주로 LaAlO₃의 결정상이 관찰되었으나, 소량의 La(OH)₃의 피이커가 나타났다. 이것은 비교적 높은 온도에서도 OH기의 분해가 완전히 일어나지 않고 있는 것으로 보아

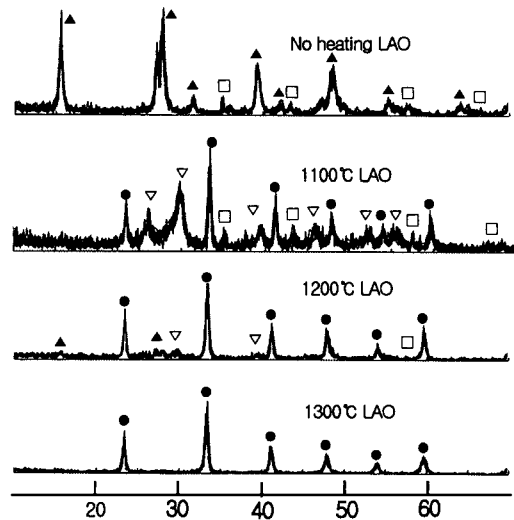


Fig.1. XRD patterns of LAO sample treated for various temperatures

(●:LaAlO₃, ▲:La(OH)₃, ▽:La₂O₃, □:Al₂O₃).

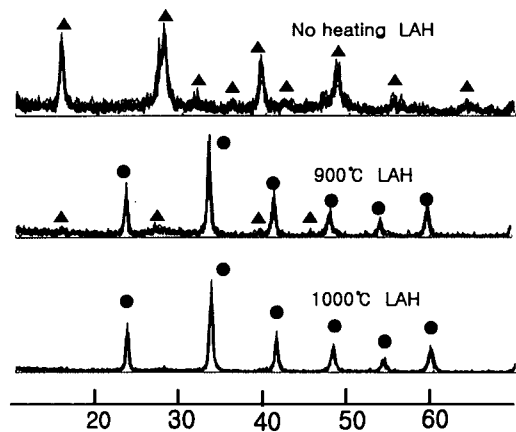


Fig.2. XRD patterns of LAH sample treated for various temperatures(●:LaAlO₃, ▲:La(OH)₃).

La(OH)₃는 매우 결합력이 강한 물질임을 예상할 수 있다. 그러나 1000℃에서 열처리한 분말은 LaAlO₃의 단일상만이 존재하였다. 이러한 결과는 앞서 관찰한 LAO시료의 1300℃에서의 단일상 출현과 비교하여 LAH시료는 상대적으로 약 300℃나

낮은 온도에서 반응함을 알 수 있다. 단일 상이 나타나는 열처리 온도의 저하는 입자가 미세한 것에 기인하는 경우가 많다. 그래서 10시간 분쇄한 분말의 XRD결과에서 $2\theta=28$ 의 반치폭 β 를 구하고 Scherrer의 식⁴⁾을 이용해서 미세한 결정립의 크기를 구하였다. LAH시료는 76nm였으며 LAO시료는 95nm로써 두 시료 모두 미세한 입자를 가졌다. 그러므로 단 일상을 얻는 열처리 온도의 저하는 혼합물의 입자크기 보다는 오히려 원료 물질에서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 Al_2O_3 보다도 입자가 미세하여 La_2O_3 와의 반응성이 큰 것으로 생각된다.

그림 3은 LAO시료와 LAH시료의 소결온도에 대한 밀도를 나타낸 것이다. 1300°C에서 열처리한 LAO시료는 소결온도가 증가함에 따라서 밀도가 증가하였으며, 1500°C의 소결온도에서 밀도가 약 $6.35\text{g}/\text{cm}^3$ 였다. 그러나 1000°C에서 열처리한 LAH시료는 1300°C에서는 $4.55\text{g}/\text{cm}^3$, 1400°C에서는 $6.41\text{g}/\text{cm}^3$ 로써 밀도가 최대를 나타내었고, 이론밀도($6.525\text{g}/\text{cm}^3$)의 98.3%였다. 이러한 결과는 단일 상의 생성이 낮은 분말에서 소결온도가 낮음을 알 수 있다. 그리고 LaAlO_3 의 세라믹스가 1500~1700°C의 소결온도에서 얻을 수 있었던 기존의 방식에 비해 기계적 분쇄 에너지를 통한 미세한 입자로 인해 상대적으로 소결온도를 낮출 수 있었다. 한편 1200°C에서 열처리한 LAO시료의 경우는 1500°C의 높은 소결온도에서도 밀도가 $6.15\text{g}/\text{cm}^3$ 를 보였으며, 이것은 이론밀도의 약 94% 밖에 되지 않았다. 1300°C에서 열처리한 LAO시료에 비하여 소결밀도가 낮은 이유는 그림1에서 나타난 박와 같이 피 반응한 La에 기인함을 알 수 있다. 그러나 더욱 흥미로운 것은 소결을 하기 위한 성형체의 시료에서 팽창이 관찰되었다. 그러므로 소결시료의 밀도 저하는 이러한 문제점으로 지적된다. 팽창된 이유를 조사하고자 1200°C에서 열처리한 시료를 XRD한 것이 그림4이다. 팽창이 안된 시료에서는 La_2O_3 가 관측되었으나, 공기 중에서 24시간 이상 노출된 시료에서는 La_2O_3 가 사라지고 $\text{La}(\text{OH})_3$ 만이 나타났고, 그 피이크도 증가함을 보였다. 이러한 결과로 보아서 시료의 팽창은 잔존하는 La_2O_3 의 영향임을 알 수 있다.⁵⁾ 그러므로 LaAlO_3 의 소결 밀도 향상을 위해서는 열처리 과정 중에서 단일상의 생성이 필연적이다.

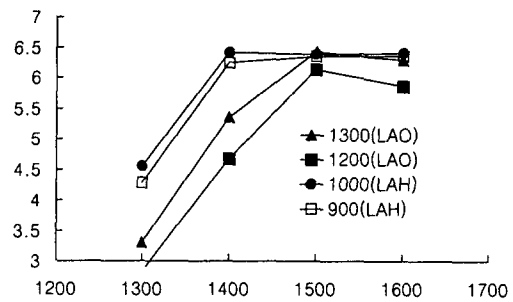


Fig.3. Sintered density of LaAlO_3 made of LAO sample and LAH sample.

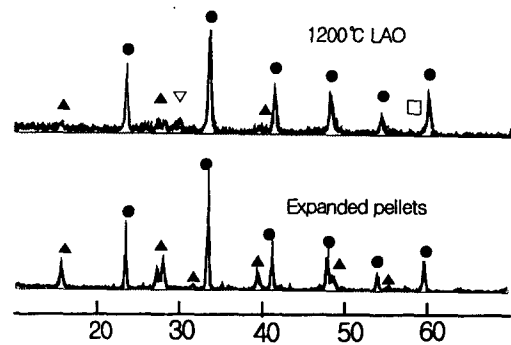


Fig.4. XRD patterns of LAO sample treated for 1200°C and expanded pellets

(●: LaAlO_3 , ▲: $\text{La}(\text{OH})_3$, ▽: La_2O_3 , □: Al_2O_3).

그림5는 1000°C에서 열처리한 LAH시료(A)와 1300°C에서 열처리한 LAO시료(B)를 각각 1500°C에서 소결한 시료의 표면미세구조를 관찰한 결과이다. A의 경우 입자크기가 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 임을 관찰할 수 있다. 반면 B의 경우 그들의 입자크기가 $4\sim 5\mu\text{m}$ 를 나타냈다. 이 결과는 앞서 언급했듯이 LAH시료의 경우 작은 입자로 인해 1000°C의 상대적으로 낮은 온도에서 쉽게 LaAlO_3 로 반응한 결과와 일치한다.

표1은 1300°C에서 열처리한 LAO시료와 1000°C에서 열처리한 LAH시료를 1500°C에서 소결한 시료의 비유전율(ϵ_r) 및 손실계수($\tan\delta$)와 그들의 온도 의존성을 나타낸 것이다. LAO시료와 LAH시료는 비유전율이 약 22로 큰 차이가 없었으며, 다른 논문에서의 비유전율값과 거의 일치한다. 그러나 유전손실은 LAO시료가 증가함을 보였다. 이러한 결과는 미세구조에서 LAO 시료의 입자가 증가

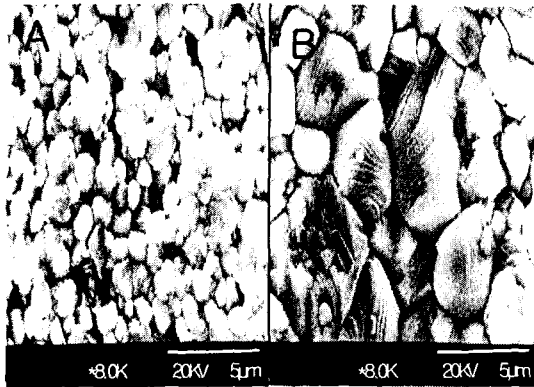


Fig.5 . SEM micrographs of LaAlO₃ ceramics by LAH(A) and LAO(B) sintered at 1500°C.

되었기 때문이라고 생각된다. LAH시료의 경우 1MHz에서 $\tan \delta$ 가 0.003을 나타냈다. 그리고 1MHz에의 주파수에서 측정된 정전용량의 온도의존성은 두 시료 모두 온도에 따라 커패시터의 값이 증가함을 보였다. 정전용량의 온도의존성은 LAH의 경우 약 +70ppm/°C였으며, LAO의 경우 그 보다 약간 높은 +85ppm/°C를 보였다.

Table I . Dielectric constant and Dielectric loss of LaAlO₃ made of LAO and LAH sintered at 1500°C.

Sample	Dielectric Constant (ϵ_r)	Dielectric loss ($\tan \delta$)	Temperature Coefficient
LAO	22.16	0.009	+85ppm/°C
LAH	22.40	0.003	+70ppm/°C

4. 결론

La₂O₃-Al₂O₃(LAO)와 La₂O₃-Al(OH)₃(LAH)를 출발물질로 하여 LaAlO₃ 세라믹스의 합성에 미치는 영향에 대해 비교 조사한 결과는 다음과 같다.

- 1) LAH시료는 1000°C의 열처리로써 LaAlO₃ 단일상을 얻을 수 있었지만 LAO시료는 1300°C에서 단일 상이 나타났다.
- 2) SEM 관찰을 통해 LAH시료는 입자크기가

0.5-1µm정도로 아주 작았고, LAO는 4-5µm로 입자가 컸다.

3) 열처리 분말중에 미 반응한 La₂O₃가 존재하면 공기 중에서 La(OH)₃로 변하여 성형체가 팽창하였다.

4) LAH시료의 밀도는 1400°C에서 6.41g/cm³으로 이론밀도의 98.2%이었으나, LAO시료는 1500°C에서 6.35g/cm³으로 이론밀도의 97.3%였다.

5) 비유전율은 LAO나 LAH가 비슷하였고, 그 값은 약 22를 나타내었다. 그러나 LAH의 유전손실은 0.003으로 LAO의 0.009보다 작았다. 그리고 정전용량의 온도계수는 LAH시료가 +70ppm/°C로써 LAO시료의 +85ppm/°C보다 약간 낮았다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 2000년도 중등교원협동연구 지원사업비에 의해 지원되었음.

참고 문헌

- [1] M. L. Keith and R. Roy, Am. Mineral., 39, 1~23(1954).
- [2] S. J. Schneider, R. S. Roth, and J. L. Waring, J. Res. Natl. Bur. Stand., A., 65A, 345~54(1961).
- [3] Qiwu Zhang and Fumio Satio J. Am. Ceram. Soc 83[2] 439~41(2000).
- [4] H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials" ; p491. Wiley, New York, 1962.
- [5] Jong H. MOON, Hyun S. PARK, Kyung T. LEE, etal J. Appl. Phys. Vol. 36(1997) pp. 6814-6817.