

고에너지 볼밀로 만든 LaAlO_3 분말의 합성과 소결 특성

최상수, 서병준*, 정수태*

동명정보공업고등학교 정보전자과 부경대학교 공과대학 전자공학과*

Synthesized and sinteristics of LaAlO_3 ceramics from high energy ball milling powders

Sang-Soo Chae, Byung-jun Seo*, and Su-Tae Chung*
Bukyong National Univ.*

Abstract

Fine LaAlO_3 powders were successfully synthesized from La_2O_3 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders milling for 10 ~50hrs via the high energy milling technique (mechanochemical methode) in room temperature and air. The particle size of LaAlO_3 powder were estimated from XRD patterns and SEM images to be 160~180nm. The LaAlO_3 ceramics are derived for the synthesized powders (milling for 10, 30 and 50hrs) by sintering at 1400°C. The micrographs of grains showed a agglomeration and the degree of agglomeration increased with the milling time. The LaAlO_3 made from synthesized powders milling for 30hrs can be sintered to 98% of theoretical density at 1,400°C for 4hrs.

Key Words : LaAlO_3 , Mechanochemical methode

1. 서 론

LaAlO_3 물질은 페롭스카이트 결정구조를 갖고 있으므로 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 와 같은 강유전성 박막의 기판용 물질로 사용되기도 하고[1], 고주파 영역에서 적은 유전손실을 갖는 상유전체이므로 마이크로파 영역의 세라믹 유전체공진자로 사용되고있다[2]. LaAlO_3 분말을 얻기 위한 가장 보편적인 방법은 La_2O_3 와 Al_2O_3 의 조합으로 만들어지며, 단일상을 나타내는 화합물을 얻기 위해서는 반응(열처리)온도가 비교적 높았다(1,300~1,500°C)[3]. 그러므로 Al_2O_3 대신에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 대체하므로써 LaAlO_3 의 반응온도를 1,000°C로 낮추고[4], 또한 La와 Al의 질화물을 가지고 화학적으로 합성한 경우에는 그보다 낮은 온도(750-850°C)에서 단일상을 갖는 LaAlO_3 가 생성되었다[5]. 최근 고에너지 볼밀을 이용한 메카노케미컬 방법이 LaAlO_3 분말의 합성에 사용되고 있으나, 소결 특성에 대한 보고는 없었다[6]. 본 실험에서는 La_2O_3 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 혼합한 후에 600°C에서 열처리한 분말을 강력한 위성밀로 혼합 분쇄하여 시간에 따른 분말의 반응상태를 관

찰하였다. 그 후 혼합분말이 LaAlO_3 의 단일상임을 확인하였다.

2. 실험

LaAlO_3 의 합성에 사용된 출발원료는 La_2O_3 (99.99%, Yakuri Pure Chemical, Japan)와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (99.9%, High Purity Chemical, Japan)이다. 혼합 분말량이 50g 되도록 La_2O_3 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 각각 화학 양론적으로 칭량하였다. 이 분말과 3mm 지름의 ZrO_2 Ball과 증류수를 250cc 용량의 폴리에틸렌 용기 속에 넣고 20시간 동안 혼합하고, 건조하였다. 건조된 분말을 약 600°C에서 4시간 열처리하였다. 열처리된 분말을 칭량하여 250ml 용량의 Al_2O_3 용기에 ZrO_2 재질의 볼과 함께 넣고 50시간 동안 분쇄하였다. planetary ball mill (Fritsch Pulverisette5)의 회전속도는 400rpm 이며, 분쇄 시 장비 보호와 용기내부의 과도한 온도 상승 방지를 위해 50분 분쇄 후 10분씩 쉬었다. 이때 분쇄시작 후 30분, 1시간, 3시간, 5시간, 10시간, 30시간 그리고 분쇄완료가 되는 50시간에서 각각 1g 정도의

혼합물을 채취하여 혼합물의 반응상태를 XRD로 조사하였다. 그리고 LaAlO_3 의 단일상을 나타내는 10시간, 30시간 및 50시간 동안 분쇄한 분말에 PVA(4wt%)를 혼합하여 과립으로 만들고, 이것을 직경 10mm의 성형 틀에 넣어서 약 $1,000\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력을 가하여 시편을 만들었다. 이 성형된 시편을 $1,400^\circ\text{C}$ 의 온도에서 각각 4시간 동안 공기 중에서 소결 한 후, 밀도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 La_2O_3 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 20시간 동안 습식 혼합한 후 건조시킨 분말의 X선 회절곡선을 나타낸 것이다. 혼합 분말에서 La_2O_3 를 사용하였음에도 불구하고 La_2O_3 의 피크는 보이지 않고 $\text{La}(\text{OH})_3$ 의 피크가 나타났다. 이것은 La_2O_3 분말이 습식 혼합 과정에서 용매인 수분과 반응하여 $\text{La}(\text{OH})_3$ 로 변화되었기 때문이다.

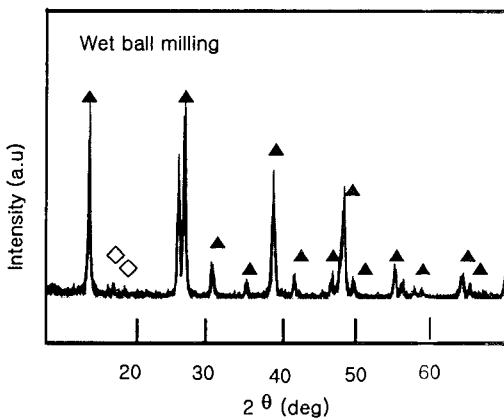


Fig. 1. XRD patterns of La_2O_3 - $\text{Al}(\text{OH})_3$ in a wet ball milling for 20 hours powders. (▲: $\text{La}(\text{OH})_3$, ◇: $\text{Al}(\text{OH})_3$)

그리고 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 피크는 매우 작게 나타난 반면에 $\text{La}(\text{OH})_3$ 피크는 크게 나타났다. 이것은 Al 물질의 원자량이 La보다 적기 때문이라 생각된다.

본 실험에서 $\text{La}(\text{OH})_3$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 혼합분말을 위성밀로 혼합 분쇄하였음에도 불구하고 아무런 반응도 일어나지 않았다. 혼합분말의 열처리 온도를 조사하기 위하여 열 시차 분석(DTA)을 한 것이 그림 2이다. 그 결과 3개의 흡열 피크가 관찰되었는데, 이것은 전형적인 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 열분해 반응곡선과 같다. 즉 269°C 부근의 피크는 수분의 증발에 의한 것이고, 381°C 부근의 피크는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 나

$\text{La}(\text{OH})_3$ 에 존재하는 (OH)기의 분해에 의한 것이다.

그리고 513°C 부근의 피커는 γ - Al_2O_3 의 생성에 의한 boehmite($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)의 탈수에 기인한다.

그림 3는 La_2O_3 -(γ - Al_2O_3)의 분쇄시간에 따른 분말의 반응상태를 X선 회절곡선으로 나타낸 것이다. 그림에서 $\text{La}(\text{OH})_3$ 의 피크가 나타난 것은 분쇄한 분말을 X선 회절곡선을 얻으려고 하였으나, 측정 시간 등이 다소 소요되므로 La_2O_3 가 공기중의 수분과 반응이 일어났기 때문이다. 그림에서 초기의 혼합분말에서는 La_2O_3 와 γ - Al_2O_3 의 피크가 뚜렷하였으나, 위성밀의 혼합 분쇄시간이 증가함에 따라서 그들의 피크는 낮아짐을 보였다. 이것은 강력한 분쇄에너지에 의해서 입자의 크기가 작아지기 때문으로 추정된다. 그리고 분쇄시간이 30시간 및 50시간에서는 거의 LaAlO_3 의 피크만 관찰되었고, 분말의 입자크기는 $160\sim 180\text{nm}$ 로 추정된다.

그림 4는 $1,400^\circ\text{C}$ 에서 4시간 열처리한 시료를 분쇄시간에 따른 LaAlO_3 세라믹스를 시료를 소결한 후 각 시료의 SEM 사진을 나타낸 것이다. $1,400^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 (a)시료에서는 입자의 크기는 약 400nm 로 작고 입자상호간의 융합(영킴)에 의한 입자성장이 적으며, 기공(pore)이 큼을 보였다. 그리고 분쇄시간이 (b)30시간, (c)50시간으로 증가함에 따라 입자상호간의 융합에 의한 입자성장이 증가하였으며, 기공이 적어짐을 보였다.

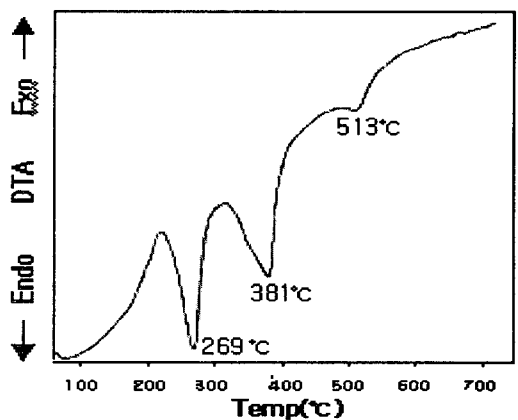


Fig. 2. DTA curve of $\text{La}(\text{OH})_3$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$ powders.

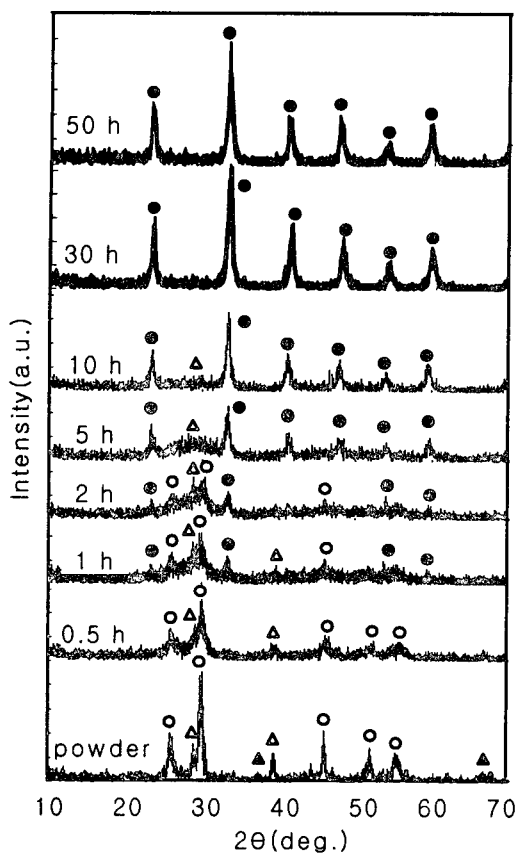


Fig. 3. XRD patterns of the LaAlO₃ composition mechanically treated for various times ranging from 0 to 50h.

(●:LaAlO₃, ○:La₂O₃, ▲La(OH)₃, △Al(OH)₃)



Fig. 4. SEM micrographics of the LaAlO₃ ceramics in (a)10, (b)30, (c)50 hours at 1,400°C

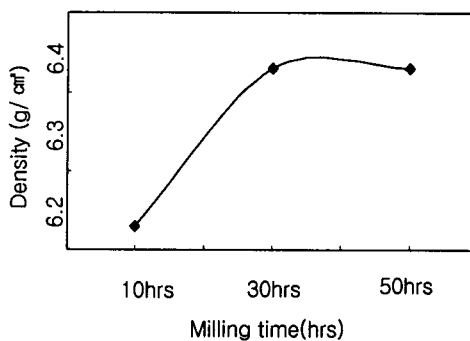


Fig. 5. Densities of ceramics as a function of milling times.

그림 5는 1,400℃에서 4시간 열처리한 시료의 분쇄시간에 따른 LaAlO₃세라믹스의 밀도를 나타낸 것이다. 1,400℃에서 4시간 동안 열처리하였을 때 10시간 분쇄한 시료에서는 6.18 g/cm³을 나타낸 반면에 30시간과 50시간에서는 약 6.38g/cm³로 거의 비슷하게 나타났다. 이것은 LaAlO₃세라믹스의 이론밀도인 6.525g/cm³의 98%정도가 되었다.

4. 결 론

10~50시간동안 강력한 볼밀을 사용하여 La₂O₃- γ Al₂O₃ 혼합분말을 실온에서(메카노케미컬 방법) 매우 미세한 LaAlO₃ 분말을 합성하였으며, X선 회절곡선과 SEM의 분석결과 입자크기는 160~180 nm로 추정된다. 분쇄시간을 10시간, 30시간 및 50시간으로 달리한 분말을 각각 성형하여 1,400℃에서 소결하여 LaAlO₃ 세라믹스를 만들었다. 분쇄시간이 증가함에 따라서 소결체의 입자는 응집현상이 증가하였다. 30시간 동안 분쇄한 분말로 만든 시료는 약 6.38g/cm³(이론밀도의 98% 이상)의 매우 치밀한 세라믹스를 얻을 수 있었다.

참고 문헌

- [1] K. S. HWANG and B. KANG, "Chemical solution derived epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ films on textured LaNiO₃ electrode", J. of Mater. Sci. Letters, Vol. 18, p. 2013, 1999.
- [2] 김현재, 송준태, 여동훈 "CaTiO₃-LaAlO₃계 세라믹스의 마이크로파 유전특성" 한국전기전자재료학회지, Vol. 9, No. 4, p. 379, 1996.
- [3] Gun Yong Sung, Kwang Yong Kang, and In-Chong Park, "Synthesis and Preparation of Lanthanum Aluminate Target for Radio-Frequency Magnetron Sputtering", J. of Am. Ceram. Soc., Vol. 74, No. 2, p. 437, 1991.
- [4] 최상수, 조정호, 김강언, 정수태, 조상희, "La₂O₃-Al₂O₃와 La₂O₃-Al(OH)₃를 메카노케미칼로 처리한 LaAlO₃ 세라믹의 소결 및 유전특성", 한국요업학회지, 39권, 1호, p. 68, 2002.
- [5] Ercan Taspinar and A. Cuneyt Tas, "Low-Temperature Chemical Synthesis of Lanthanum Momoaluminate" J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 1, p. 1333, 1997.
- [6] Qiwu Zhang and Fumio Saito, "Mechano chemical Synthesis of Lanthanum

Aluminate by Grinding Lanthanum Oxide with Transition Alumina", J. of Am. Ceram. Soc, Vol. 83, No. 2, p. 439, 2000.