

(Glycine+Urea) 혼합연료를 이용한 자발착화 연소반응법에 의한 우수한 소결성의 초미분체 LaAlO_3 분말 합성

남희동 · 최우성 · 이병하 · 박 성

명지대학교 무기재료공학과

(1998년 11월 10일 접수)

Synthesis of Ultrafine LaAlO_3 Powders with Good Sinterability by Self-Sustaining Combustion Method Using (Glycine+Urea) Fuel

H.D. Nam, W.S. Choi, B.H. Lee and S. Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Myongji University,

Yongin, 449-728, Korea

(Received November 10, 1998)

초 록

Si 기판위에 $\text{Ba}_2\text{YC}_3\text{O}_{7.8}$ 고온초전도체를 응용하기 위해 요구되는 buffer층으로 유망한 재료인 LaAlO_3 단일상 분말을 고상반응법과 자발착화 연소반응법으로 제조하였다. 제조된 LaAlO_3 분말의 입자형태와 결정상태는 scanning electron microscope(SEM)과 X-ray diffractometer(XRD)를 이용하여 분석하였다. 분말의 비표면적과 소결 특성은 각각 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 방법과 dilatometer로 측정하였다. 고상반응법으로 LaAlO_3 분말을 제조할 때에는 하소온도를 1500°C 까지 높게 하여도 단일상을 얻는 것이 어려웠으나 자발착화 연소반응법에 의한 분말제조는 650°C 의 저온에서 하소하여도 쉽게 얻을 수 있었다. Dilatometer 측정을 통하여 분석해 보면, 고상반응법에 의한 분말보다 자발착화 연소반응법에 의한 분말로 제조된 소결체가 고상반응법에 의한 소결체에 비해 1.4배나 큰 소결밀도(98.87%)를 가졌다. 이렇게 소결밀도에서 큰 차이가 나는 것은 자발착화 연소반응법에 의한 분말의 평균 입자크기가 nano crystal size이고 비표면적 값($56.54 \text{ m}^2/\text{g}$)이 매우 크기 때문이다. 두가지 방법으로 제조된 분말을 이용, LaAlO_3 layer를 스크린 프린팅과 소결법으로 Si 기판상에 제조하였으며 자발착화 연소합성법으로 제조된 분말은 1100°C 에서 우수한 소결특성을 나타내었다.

ABSTRACT

LaAlO_3 single phase powder used as the buffer layer on Si wafer for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ superconductor application were prepared by solid state reaction method and by self-sustaining combustion process. The microstructure and crystallinity of synthesized LaAlO_3 powder studied using scanning electron microscope(SEM) and X-ray diffractometer(XRD), specific surface area and sintering characteristics of powder were investigated by Brunauer-Emmett-Teller(BET) method and dilatometer respectively. In solid state reaction method, it is difficult to obtain LaAlO_3 single phase up to 1500°C period. However, in self-sustaining combustion process, it is to easy to do it only 650°C . Based on the results of analysis of dilatometer it is easier to obtain high sintering density(98.87%) in self-sustaining combustion process than in the solid state reaction method. This reason is that the average particle size prepared by self-sustaining combustion process is nano crystal size and has high specific surface area value($56.54 \text{ m}^2/\text{g}$) compared with that by solid state reaction method. Also, LaAlO_3 layer on the Si wafer has been achieved by screen printing and sintering method. Even though the sintering temperature is 1300°C , the phenomena of silicon out diffusion in LaAlO_3/Si interphase are not observed

Key words : Self-sustaining combustion process, Solid state reaction method, Superconductor, Buffer layer, LaAlO_3

1. 서 론

최근 초전도에 관한 연구중의 하나로서 $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ (YBCO)와 같은 고온 초전도체를 스쿼드, 조셉슨 소자와 같은 전자기기용 재료로 이용하기 위해서는 박막을 방향성 있는 결정막으로 성장시켜 고밀도의 전류를 흐르게 할 수 있는 재료로 개발해야 하므로 이를 응용하려는 에피택시얼(epitaxial) 박막연구에 관심이 집중되고 있다.^{1,2)} 따라서, 이 에피택시얼 고온초전도체 박막을 성장시키는데 필요한 기판은 YBCO 박막과 thermal matching 및 lattice matching이 잘 이루어져야 하며 YBCO 박막이 고온에서 성장되므로 고온 안정성과 화학적 안정성이 뛰어나야 할 뿐만 아니라 micro electronics device로 이용하기 위한 적절한 물성(고주파 영역에서의 낮은 유전율과 낮은 loss tangent 값)을 가져야 한다. 여러 가지 후보재료중 단결정 $SrTiO_3$ 기판을 사용했을 때 가장 높은 전류밀도와 가장 급격한 저항변화를 갖는 YBCO 박막을 얻을 수 있기 때문에 매우 좋은 기판인 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 그러나, 이 재료는 상온에서 300 이상, 액체질소 온도에서 1000 이상의 큰 유전상수를 갖기 때문에 전자기기 분야에서 매우 부적당하며 특히 microwave frequencies에서 $SrTiO_3$ 의 loss tangent 값이 매우 높기 때문에 microwave 부품으로서도 사용하는데 어려움이 많다. 한편, 고온 초전도체 박막을 제조하는데 저손실 특성을 갖는 기판으로 $LaGaO_3$, $NdGaO_3$, $LaAlO_3$ 단결정들^{5,6)}이 보고되었으며 이들 기판들은 YBCO 박막과의 격자상수의 차이가 $SrTiO_3$ 와 비교될 만큼 작기 때문에 높은 전류밀도를 갖는 에피택시얼 고온 초전도체를 제조하는데 사용할 수 있다.

그러나, $LaGaO_3$ 는 first order phase transition이 150°C에서 일어날 뿐만 아니라 고온에서는 기판과 YBCO 사이에서 화학반응과 상호확산이 증가하여 심각한 문제점을 일으킬 수 있으며,⁵⁾ $NdGaO_3$ 는 기판으로서 바람직한 성질을 가지고 있으나 고온에서 반응과 상호확산 때문에 고품질의 YBCO 박막을 성장시키는 데에는 만족스럽지 못한 것으로 밝혀졌다.⁶⁾

$LaAlO_3$ 는 YBCO와의 격자상수의 차이가 적고 (a-축 방향에서는 -0.43%, c-축 방향에서는 -2.1%), 900°C까지의 고온 열처리 온도에서 화학적인 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 1 MHz에서 23으로 낮은 유전상수, 상온과 10 MHz에서 낮은 loss tangent(7×10^{-5})값을 갖는다는 점에서 YBCO의 박막성장용 기판으로는 가장 우수한 재료로 알려져 있다.^{7,8)} 최근까지는 $LaAlO_3$ 에 대한 연구가 단결정에 국한되어 왔으나 실제적인 응용을 위해서는 실리콘 기판 위에 $LaAlO_3$ 버퍼층(buffer layer)을 증착하거나 스크린 프린팅과 소결법에 의한 후막형태로

제조한 후 YBCO 박막을 증착하는 것이 $LaAlO_3$ 단결정을 기판으로 사용하는 것보다 바람직할 것이다. 이를 위해서는 $LaAlO_3$ 단일상 분말을 먼저 합성하여 타겟용 소결체로 제조하거나 슬러리 형태로 사용되어야 한다.

전통적으로는 $LaAlO_3$ 분말은 고온에서 각각의 금속 산화물을 직접 혼합하는 방법으로 제조되어 왔으나^{9,11)} Al_2O_3 와 La_2O_3 를 직접 혼합하여 $LaAlO_3$ 를 얻기 위해서는 1500°C 정도의 높은 온도가 필요하였다. 이외에도 Ammonium carbonate 용액에 La와 Al의 금속 염들을 공침시켰을 때 900°C의 열처리를 통해서 부분적인 $LaAlO_3$ 가 형성되고, 1300°C정도는 되어야 주된 상으로 $LaAlO_3$ 가 형성된다는 보고도 있었다.¹²⁾ 이처럼 전통적인 세라믹 공정을 이용하여 $LaAlO_3$ 분말을 합성하는 방법은 고온 열처리가 필요하기 때문에 매우 비경제적이고 불순물 혼입과 중간상의 형성으로 인하여 homogeneous한 상을 얻기 어렵다는 단점을 가지고 있다. 한편, 최근에는 산화제로 금속염을, 연료로는 glycine 또는 urea를 이용하는 자발착화 연소반응법들이 개발되어 주목을 받기 시작하고 있다.¹³⁻¹⁵⁾ Sol-gel 공정을 포함하는 Pechini 또는 amorphous citrate process와 같은 습식 화학법들은 연속적으로 분해되고 반응하여 최종적으로 복잡한 산화물이 될 수 있는 비정질 중간상들을 생성하는가 하면, 이와는 달리 자발착화 연소반응법은 전구체 용액의 분자상태 혼합물로부터 빠르게 중간상의 형성없이 직접 최종상으로 변환시키면서도 매우 미세한 분말을 얻을 수 있는 방법이다.

따라서, 우리는 자발착화 연소반응법으로 미세하고 소결성이 우수한 $LaAlO_3$ 분말 합성에 큰 관심이 있다. 본 논문에서는 박막 및 후막형 버퍼층과 rf-magnetron sputtering target의 제조 분야에서 높은 성능을 갖는 $LaAlO_3$ 응용제품을 만들기 위하여 필수적인 금속염과 연료사이의 자발착화 연소반응을 이용하여 제조하고 그때의 분말 특성 및 소결특성을 조사하였다.

2. 실험방법

$LaAlO_3$ 분말을 제조하기 위해 자발착화 연소반응법의 일종인 GNP(Glycine-Nitrate Process)을 기초로 하였는데, La 금속원소의 공급원으로는 4N 순도인 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Junsei Co.) Al 금속원소의 공급원으로서는 4N 순도의 $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Junsei Co.)를 산화제로 사용하였고, 연료로는 Aldrich Co.의 glycine과 urea를 같이 사용하였다. 적당량의 증류수에 금속질산염과 glycine, urea를 차례로 녹인 후, 계속 교반하면서 가열하여 증류수를 증발시키고 자연발화가 되도록 하였다. 증류수가 80%이상 증발하고 용액이 점도성의 불투명 액체

로 변화한 뒤 금속질산염으로부터 분해된 nitrate ion이 연료인 glycine, urea와 자연발화하여 순간적으로 매우 높은 열을 제공하면서 금속 산화물을 형성하게 된다. 이때, 연료와 산화제의 첨가량은 S.R. Jain 등이 제안한 방법¹⁰⁾에 따라 전체반응물들, 즉 연료인 glycine urea가 산화제인 Lanthanum nitrate, Aluminium-nitrate와 완전 산화환원 반응을 한다고 가정하고 산화될 수 있는 원자가와 환원될 수 있는 원자가를 화학정량적으로 계산하여 첨가하였다. 반응이 끝난 후에 생성물에 남아 있는 탄소잔류물을 제거하기 위해 650°C에서 30분간 하소하였다. 고상반응법으로 LaAlO₃를 제거하기 위해서는 La₂O₃와 Al₂O₃를 정량비로 섞어 42시간동안 ethanol과 지르코니아 불을 이용하여 혼합하였다. 이 혼합된 분말을 완전 건조시키고 800~1500°C까지 하소온도를 변화시켜 가며 각각 5시간 동안 열처리한 다음, 분쇄하여 LaAlO₃ 분말을 제조하였다. 위의 두 방법으로 제조된 LaAlO₃를 후막형 버퍼층으로 사용하기 위해 Si(100) 기판위에 코팅하는 방법으로 스크린 프린팅과 소결법을 사용하였다. 프린팅용 슬러리는 LaAlO₃ 분말에 polyethylene glycol을 적당량 첨가하여 몰타르와 페슬을 이용하여 혼합, 분쇄하여 혼합물이 균질하고 알맞은 점도를 갖도록 하였다. Si(100) 기판위에 혼합된 슬러리를 125메쉬의 stainless steel 스크린을 이용하여 코팅한 후 코팅된 시편을 120°C의 오븐에서 2시간동안 건조하였다. 건조된 후막은 1000~1100°C에서 공기분위기로 각각 2시간동안 소결하였다.

제조된 LaAlO₃ 분말의 입자형태와 결정상태는 scanning electron microscope(SEM)과 X-ray diffractometer(XRD)를 이용하여 알아보았으며 합성된 분말의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller(BET)방법으로 측정하였고 성형체의 수축현상을 dilatometer(116al, ANTER Co.)를 사용하여 4°C/min의 가열속도로 1626°C까지 가열하면서 측정하였다

3. 결과 및 고찰

고상반응법으로 LaAlO₃ 분말을 합성할 때 단일상 형성을 위한 대강의 열처리를 알아보기 위하여 La₂O₃와 Al₂O₃를 정량비로 섞어 42시간 동안 혼합한 뒤, 건조된 분말에 대해 TGA 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 초기에 La₂O₃가 2La(OH)₃로 변하면서 무게증가가 다소 일어나고 그 이후의 중량감소는 초기에 생성된 La(OH)₃와 ball mixing 후 drying 과정에서 수화된 La(OH)₃가 분해되어 일어나는 것으로 사료되며 계속적으로 La₂O₃와 Al₂O₃의 상호반응에 의한 무게감소가 일어나다가 800°C 이상에서는 무게변화가 거의 관찰되지 않고 있다.

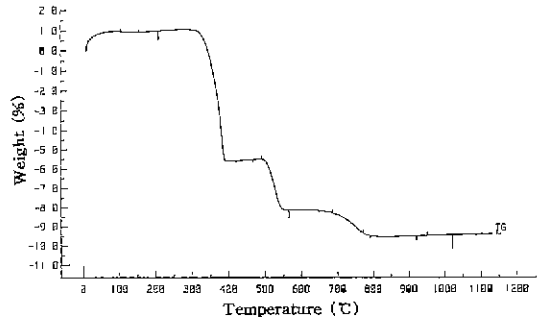


Fig. 1. TGA graph of LaAlO₃ powder prepared by solid state reaction method.

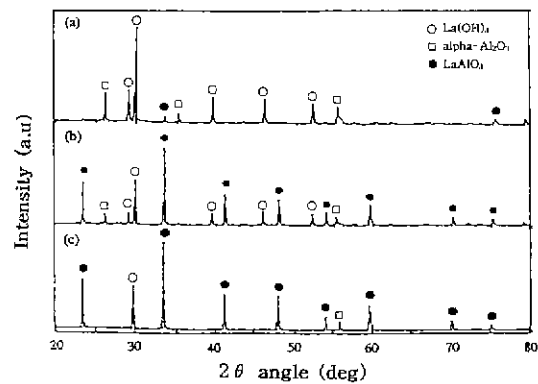


Fig. 2. XRD patterns of LaAlO₃ powders made by calcining a mixture of La₂O₃ and Al₂O₃ powders at (a) 800°C, (b) 1250°C and (c) 1500°C for 5 h in air.

따라서 800°C 이상에서 페로브스카이트 LaAlO₃ 단일상 형성을 위한 하소 공정이 가능할 것으로 생각된다. 정량비로 혼합된 (La₂O₃+Al₂O₃) 분말의 하소온도를 변화시켜 5시간씩 열처리한 뒤 얻은 분말에 대한 XRD 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 800°C에서는 LaAlO₃ 단일상이 거의 형성되지 않고 La(OH)₃, α-Al₂O₃, 그리고 약간 형성된 LaAlO₃ 상에 해당하는 X-ray peak 들이 관찰되고 있다. 열처리 온도가 증가함에 따라 LaAlO₃의 형성 양은 증가하지만, 1500°C의 고온에서는 La(OH)₃ 상이 아직도 남아 있다. 보고된 La₂O₃-Al₂O₃ 상태도¹⁷⁾를 살펴보면, LaAlO₃ 단일상 영역은 vertical line으로 표현되므로, La₂O₃와 Al₂O₃를 정량비로 혼합하여 제조하여도 열역학적으로 단일상보다는 vertical line 양쪽의 2상 영역으로 형성되는 것이 용이하게 된다. 이 사실만으로도 LaAlO₃ 단일상을 제조한다는 것이 매우 어렵다는 것을 알 수 있다. 한편, G. Y. Sung 등은 고상반응법으로 LaAlO₃ 단일상을 얻기 위해서는 1500°C이상의 높은 온도가 필요하다고 보고하였다.⁸⁾ 따라서, LaAlO₃ 단일상을 저온에서

쉽게, 저가격으로 제조하기 위해서는 비평형 상태에서 이루어지는 새로운 합성방법이 필요하다는 것을 알 수 있다.

최근에 다성분계 산화물 분말을 빠르고 쉽게 제조할 수 있다고 소개된 glycine-nitrate process에서는 분말 합성을 위한 자발착화 연소반응이 일어나기 전에 금속염의 석출을 억제할 수 있는 금속염과 glycine과의 안정한 복합체를 형성시키는 것이 중요한 것으로 보고되었다.^{15,18)} 아민그룹과 쉽게 복합체를 형성하는 Al-nitrate는 아민그룹을 가지고 있는 glycine과 결합된 후 계속 가열되어도 자발착화 연소반응은 일어나지 않고 불완전 연소에 의한 탄화물만이 형성한다. 그러나, La-nitrate를 glycine과 반응시켜 복합체를 만든 뒤 가열 시키면 쉽고 활발하게 자발착화 연소반응이 일어났다. 이때, Al-nitrate와 La-nitrate를 동시에 glycine과 반응시켜 복합체를 만든 뒤 연소반응을 시키면 반응온도가 낮고 자발착화 연소반응이 활발하게 일어나지 않는 것이 관찰되었다. 본 연구에서는 산화, 환원반응 조건에 따라 일어나는 활발한 자발착화 연소반응을 도와주기 위해 주로 아민기로 이루어진 urea를 Al-nitrate와 반응시키고 glycine은 La-nitrate와 반응시킨 후 이 두 개의 복합체를 다시 혼합시키고 계속 가열하면 glycine만을 사용하였을 경우보다 훨씬 활발한 자발착화 연소반응이 일어나는 것을 확인하였다.

Glycine과 결합된 La-nitrate가 녹아 있는 용액에 첨가 되는 urea와 결합된 Al-nitrate의 양을 변화시키고 자발착화 연소반응을 시켰을 때 얻은 분말에 대한 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 여기에서 연료로 사용되는 glycine과 urea의 양은 완전연소 되었을 경우를 가정하여 산화, 환원 반응식에 의해 정량을 첨가되었다. Al ion과 La ion의 양이 1:1이 되도록 정량비로 넣었을 때에는 $LaAlO_3$ 상 이외에도 약간의 $La(OH)_3$ 상이 형성되었으며 두 이온의 몰비가 1:0.95가 되도록 첨가되었을 경우에는 $LaAlO_3$ 의 상이외에 다른 결정상은 발견되지 않았고 결정성 또한 뛰어난 것을 알 수 있었다. 그리고 1:0.95의 몰비 이하로 조성이 맞춰진 경우 $LaAlO_3$ 의 전체적인 X-ray peak의 강도도 약할 뿐만 아니라 약간의 Al_2O_3 결정상도 관찰되고 있다. $LaAlO_3$ 단일상이 La를 0.95몰로 첨가하였을 때 형성된 것은 Clausius-Clapeyron 식¹⁹⁾을 이용한 열역학 계산에 의해, Table 1에 나타낸 것처럼, 자발착화 연소반응에서 얻어질 수 있는 반응온도조건에서의 Al의 gas formation enthalpy가 La의 경우 보다 훨씬 작기 때문인 것으로 사료된다. 즉, Al의 증기압이 La 보다 크기 때문에 자발착화 연소반응시 Al의 휘발량의 증가로 증기압이 작은 쪽의 조성으로 맞추어 지게 되므로 $LaAlO_3$ 단일상은 La의 양을 정량비보다 적게 첨가하였을 경우에

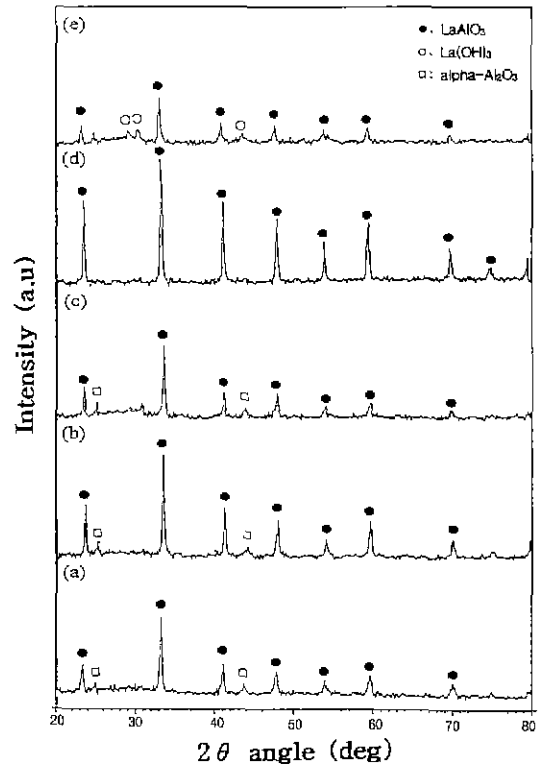


Fig. 3. XRD patterns of $LaAlO_3$ powders prepared with the compositions of (a) $La_{2.0}AlO_3$, (b) $La_{0.95}AlO_3$, (c) $La_{0.95}AlO_3$, (d) $La_{0.95}AlO_3$ and (e) $LaAlO_3$ by (glycine+urea)-nitrate process and then calcined at $650^\circ C$ for 30 min in air.

Table 1. Enthalpy Changes of Formation for Ideal Mono Atomic Gases

Temperature(k)	La(g) ΔH_f (Kcal/mol)	Al(g) ΔH_f (Kcal/mol)
500	102.864	78.587
750	102.693	78.145
1000	102.600	74.921
1250	100.111	74.268
1500	99.961	73.614

나타난 것으로 생각된다.

Fig. 4는 La 양을 0.95몰 첨가하여 자발착화 연소반응으로 얻은 $LaAlO_3$ 단일상 분말에 대해 TGA 분석을 한 결과를 나타낸 것이다. 연소반응의 결과로 분말 중에 남아 있는 연소되지 않은 카본이 $580^\circ C$ 이상에서는 완전히 제거 될 수 있으며 그 양 또한 3.8 weight %이하의 소량인 것을 알 수 있다. 즉, 자발착화 연소반응법을 이용하여 $LaAlO_3$ 단일상을 제조할 때 불완전 연소물을 완전히 제거하기 위한 하소온도를 $580^\circ C$ 이상에서만 시행

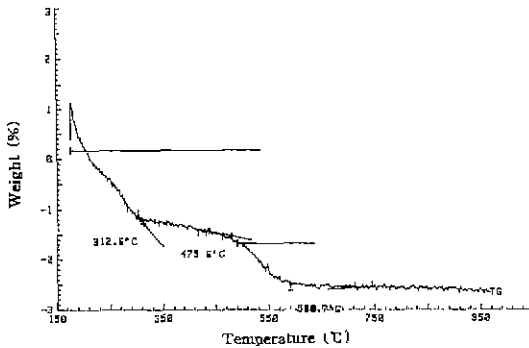


Fig. 4. TGA graph of LaAlO_3 powders synthesized with composition of $\text{La}_{0.95}\text{AlO}_3$ by (glycine+urea)-nitrate process.

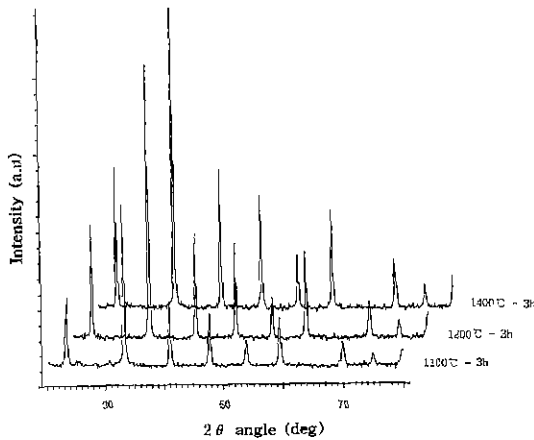


Fig. 5. XRD patterns of LaAlO_3 powders made by (glycine+urea)-nitrate process with various sintering temperature for 3 h.

하면 충분하다는 것을 알 수 있다. 한편, 자발착화 연소 반응법에 의한 분말로 하소공정을 거쳐 성형체를 제조한 후 1100°C에서 1400°C까지 각각 3시간씩 소결하였을 때 소결체들이 보이는 XRD 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 LaAlO_3 의 X-ray peak 들의 강도가 증가하고 있다. 자발착화 연소반응법에 의해 얻어진 분말은 1400°C의 고온까지도 LaAlO_3 단일상만 유일하게 존재하고 있다는 것을 보여주고 있다. 이것은 자발착화 연소반응법으로 얻어진 LaAlO_3 결정상이 카본의 제거를 위해 실시되었던 하소공정 단계에서 이미 매우 안정하게 형성하게 되었다는 것을 의미한다.

Fig. 6은 고상반응법과 자발착화 연소반응법으로 제조한 LaAlO_3 분말에 대한 SEM사진을 비교하여 나타낸 것이다. Fig. 6(a)는 1500°C에서 5시간동안 하소한 다음 24시간동안 ethanol 속에서 지르코니아 볼을 이용하여

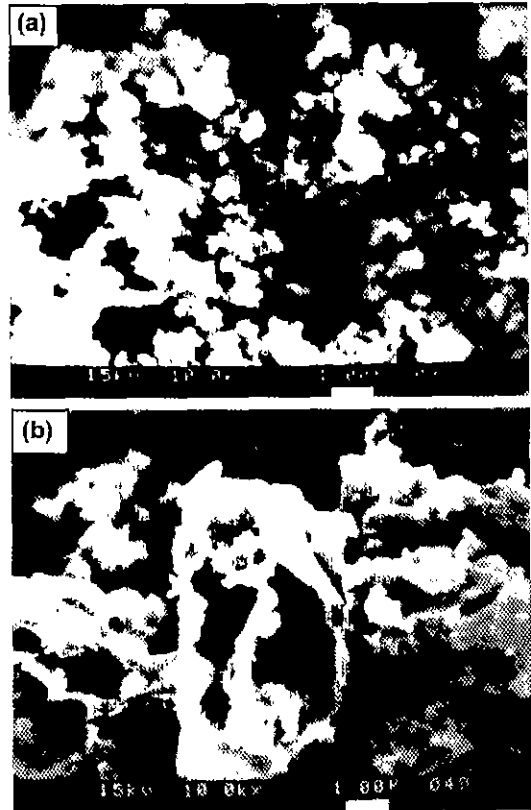


Fig. 6. SEM photographs of LaAlO_3 calcined powders by (a) solid state reaction method and (b) (glycine+urea)-nitrate process.

분쇄하고 완전 건조시켜 얻은 분말에 대한 것이고, Fig. 5(b)는 La의 첨가량을 0.95몰로 하여 자발착화 연소반응시킨 후 650°C에서 30분간 하소공정을 시행한 상태의 분말에 대한 SEM 사진이다. 고상반응법으로 만든 LaAlO_3 분말은 비표면적이 $1.75 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 평균입자 크기가 다소 큰 5 μm 이하의 응집체로 이루어져 있으나, 자발착화 연소반응법으로 만든 LaAlO_3 분말은 비표면적이 $56.54 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 1 μm 이하의 미세한 입자가 서로 약한 힘으로 엉겨 있음을 알 수 있었으며 같은 자발착화 연소반응법으로 제조된 분말중에서도 출발 용액의 La ion와 Al ion의 화학양론적 조성이 0.95:1인 분말이 가장 큰 비표면적을 나타내었다. 따라서, 자발착화 연소반응법으로 만든 LaAlO_3 단일상 분말은 입자가 미세하기 때문에 실제 벌크형 소결체로 제조될 때 소결성이 매우 우수 할 것으로 기대된다.

Fig. 7은 고상반응법과 자발착화 연소반응법으로 제조한 분말을 성형체로 만든 후 측정온도가 올라감에 따라서 변화하는 성형체의 길이에 대한 dilatometric 특성

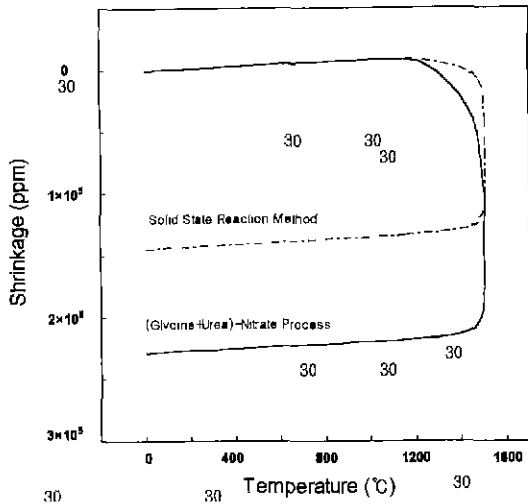


Fig. 7. Dilatometric graph for LaAlO_3 powders prepared by solid state reaction method and (glycine+urea)-nitrate process.

을 보인 것이다. 여기에서 dilatometric 측정을 위한 가열속도는 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 고정시키고 수행하였다. 두 종류의 분말을 이용하여 똑 같은 조건으로 소결을 촉진시킬 수 있는 소결조제를 첨가하지 않고 성형체를 만들었을 때 dilatometric 시험 전 각각의 성형밀도는 이론밀도의 28.89%와 45.45% 이었다. 측정온도가 올라감에 따라 자발착화 연소반응법으로 제조된 분말은 1100°C 부근에서부터 빠르게 수축이 되기 시작하여 최종적인 결보기 수축율은 약 23%까지 되었다. 이때, 고상반응법으로 만든 분말은 약 1300°C 정도에서 수축되기 시작하여 수축율이 약 14.5%로 자발착화 연소반응법에 비하여 거의 소결이 일어나지 않았음을 알 수 있었다. Dilatometric 측정후 아르키메데스 방법으로 소결밀도를 측정해 보면 자발착화 연소반응법에 의한 분말은 이론밀도의 98.87%이고 고상반응법으로 만든 분말은 이론밀도의 69.72% 이었다. 따라서, 자발착화 연소반응법으로 제조한 LaAlO_3 단일상 분말은 매우 안정한 페로브스카이트 구조를 가지면서, 고상반응법으로 제조된 분말보다 소결성이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8은 자발착화 연소반응법과 고상반응법으로 제조한 LaAlO_3 분말을 스크린 프린팅과 소결법으로 후막화하여 그 시편을 1100°C 에서 2시간 동안 소결한 시편의 표면 사진들을 비교하여 나타낸 것이다. 두 시편 모두 입성장이 이루어 졌으나 자발착화 연소반응법으로 제조한 LaAlO_3 분말은 그 입경이 고상반응법에 의한 분말보다 훨씬 크을 알 수 있고 dilatometric 측정시 1300°C 부근에서 급격한 수축을 나타내었으나 이보다

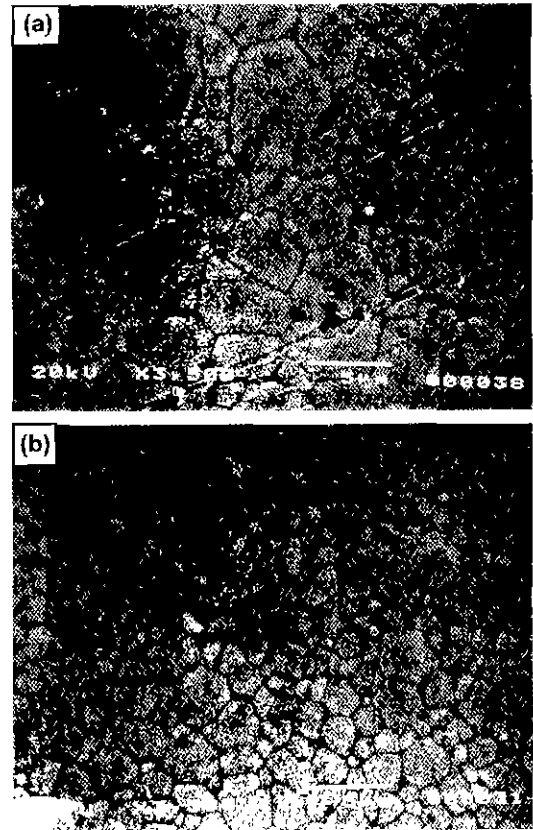


Fig. 8. Microstructure of LaAlO_3 thick films on the Si(100) substrate sintered at 1100°C for 2 h. using LaAlO_3 powders by (a) (glycine+urea)-nitrate process and (b) solid state reaction method.

낮은 1100°C 에서 의외로 좋은 소결특성을 보이고 있다. 이것은 아마도 자발착화 연소반응법으로 제조된 분말이 매우 미세하고 dilatometric 측정시처럼 bulk형태가 아닌 후막조건에서 소결되었기 때문에 bulk형 시편에 비해 소결온도의 감소가 일어나는 것으로 생각된다.

4. 결 론

소결성이 우수한 LaAlO_3 단일상 분말을 제조하기 위하여 고상반응법과 자발착화 연소반응법으로 제조하고 그 특성을 비교하였다. 고상반응법으로 LaAlO_3 분말을 제조할 때에는 하소온도를 1500°C 까지 높게 하여도 단일상을 얻는 것이 어려웠으나 자발착화 연소반응법에 의한 분말제조는 650°C 의 저온에서 하소하여도 쉽게 얻을 수 있었다. Dilatometric 측정을 통하여 분석해 보면, 자발착화 연소반응법으로 제조된 분말은 1100°C 부근에

서부터 빠르게 수축이 되기 시작하였고 고상반응법에 의한 분말은 약 1300°C 정도에서 수축되기 시작하여 최종 소결밀도는 자발착화 연소반응법의 경우 이론밀도의 98.87%, 고상반응법의 경우 이론밀도의 69.72%를 나타내었다. 이렇게 최종 소결밀도에서 큰 차이가 나는 것은 고상반응법에 의한 분말은 약 5 μm의 응집체로 이루어진 반면, 자발착화 연소반응법에 의한 분말은 입자크기가 1 μm이하이고 비표면적이 큰 것으로 미루어 분말이 매우 미세하게 형성되어 있기 때문인 것 같다. 또한, screen printing과 소결법으로 제조된 LaAlO₃ layer의 경우 고상반응법에 비하여 자발착화 연소반응법의 소결 특성이 매우 우수하였으며 따라서, 후자의 방법으로 제조된 LaAlO₃분말을 YBCO 고온초전도체의 bufer층으로 사용할 경우 뛰어난 박막의 특성을 얻을 수 있다고 사료된다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 과학재단 핵심전문연구비(과제번호 971-0801-008-2)의 지원하에 수행되었습니다.

REFERENCES

- G.D. Yao, S. Y. Hou, Michael and J.M. Philips, "Synchrotron x-ray Topography Studies of Twin Structures in Lanthanum Aluminate Single Crystals," *J. Mater. Res.*, **7**(7), 1847-1855 (1992).
- Y. Wang, P. Zhang, B. Qu and W. Zhong, "Oriented PbTiO₃ Films from Metalorganic Precursors," *J. Appl. Phys.*, **71**(12), 6121-6124 (1992).
- M. Bianconi, G. Bobbio, L. Corra, A. Lamagna, S. Nicoletti, M. Sanchez Balmaseda and V. Soncini, "Laser Deposition of Y-Ba-Cu-O Single-crystal Thin Films on Different Substrates," *Mater. Sci. Eng.*, **B13**, 21-24 (1992).
- R.W. Simon, C.E. Platt, A.E. Lee, G.S. Lee, K.P. Daly, M.S. Wire, J.A. Luine and M. Urbanik, "Low Loss Substrate for Epitaxial Growth of High-temperature Superconductor Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **53**(26), 2677-2680 (1988).
- R.L. Sandstorm, E.A. Giess, W.J. Gallagher, A. Segmuller, E.I. Copper, M.F. Chisholm and R.B. Laibowitz, "Lanthanum Allate Substrates for Epitaxial High-temperature Superconducting Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **53**(19), 1874-1876 (1988).
- G. Koren, A. Gupta, E.A. Giess, A. Segmuller, E.I. and R.B. Laibowitz, "Epitaxial Films of YBa₂Cu₃O_{7-x} on NdGaO₃ and SrTiO₃ Substrates Deposited by Laser Ablation," *Appl. Phys. Lett.*, **54**(11), 1054-1057 (1989).
- P.M. Mankiewich, 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.*, **51**(21), 1752-1755 (1987).
- G.Y. Sung, K.Y. Kang and S.C. Park, "Synthesis and Preparation of Lanthanum Aluminate Target for Radio-frequency Magnetron Sputtering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(2), 437-439 (1991).
- I.A. Bonder and N.V. Vinogradova, "Phase Equilibrium in the Lanthanum Oxide-alumina System," *Bull. Acad. Sci. USSR (Engl. Transl.)*, **5**(May), 785-790 (1964).
- M.L. Keith and R. Roy, "Structural Relations Among Double Oxides of Trivalent Elements," *Am. Mineral.*, **39**(1&2), 1-5 (1954).
- S.J. Schneider, R.S. Roth and J.L. Waring, "Solid State Reactions Involving Oxides of Trivalent Cations," *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*: **65**(A)(4), 345-351 (1961).
- A.M. Golob, t.N. Maidukova and T.F. Limar, "Preparation of Lanthanum Aluminate by Coprecipitation," *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **2**(9), 1608 (1966).
- L.A. Chick, G.D. Maupin, G.L. Graff, L.R. Pederson, "Redox Effects in Self-sustaining Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **249**, 159-164 (1992).
- S.B. Bhaduri, R. Radhakrishnan and D. Linch, "Synthesis of NanoCrystalline Alumina and Alumina-zirconia Composites by a Combustion Assisted Process," *Ceramic Eng. & Science Proc.*, 694-701 (1994).
- S.J. Kim and C.H. Jung, "Synthesis of Ultrafine NiO/SYSZ Composite Powders," *J. Mater. Synthesis and Processing*, **4**(6), 405-409 (1996).
- S.R. Jain, K.C. Adiga and V.R. Pai Verneker, "A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-oxidizer Mixtures," *Combustion and flame*, **40**, 71-76 (1981).
- M. Mizuno, R. Berjoan, J. Coutures and M. Foex, "Phase Diagram of the System Al₂O₃-La₂O₃ at Elevated Temperature," *Yogyo Kyokaiishi*, **82**(12), 631 (1974).
- H.C. Shin, K.L. Lee, S. Park, C.H. Jung and S.J. Kim, "Preparation of La_{0.84}Sr_{0.16}CrO₃ Powders by pH-controlled Glycine-nitrate Process," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**(8), L996-L998 (1996).
- J. Mackowlak, "Physical Chemistry for Metallurgists," pp.96 (1965).