분쇄효과가 $LaAlO_3$ 세라믹스에 미치는 영향

Effect of grinding on Lanthanum Aluminate Ceramics

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

Abstract

The effect of grinding on the synthesis of $LaAlO_3$ ceramics was investigated. The mixture ground by plantary ball mill showed 70nm particle size (wet ball mill or unground=0.5μm). Monophase $LaAlO_3$ powders were formed when ground samples were heated at 1000℃, however unground samples required temperatures above 1300℃. Density of the ground samples sintered at 1400℃ showed 98.3% of theoretical density (unground=93.5% at 1500℃). Dielectric constant of the ground samples(εr=22.4) showed higher values than that of the unground samples(εr=20.32). Temperature coefficient of capacitance(τ_c) and dielectric loss ($tan\delta$) of the ground samples were similar to those of unground samples.

Key Words: $LaAlO_3$, Grinding, Dielectric constant, Plantary ball mill.

1. 서론

mechanochemical[1]은 화학적 반응이 에너지의 종류에 따라서 분류되는 thermochemistry, electro chemistry 및 photochemistry 등과 같이 하나의 독립된 반응 계이다. 즉 2종류 이상의 원소를 갖는 분말을 분쇄하면 분쇄기의 강력한 기계적 에너지로 인하여 분말의 입자가 매우 미세하여지고, 또한 결정구조의 결함이 발생한다.[2)3)] 입자의 크기가 미세하고 결함이 발생하면 이온의 교환이 보다 쉽게 되므로 입자 상호간의 화학적 반응이 일어나는 것으로 최근에는 이에 대한 연구가 활발하다. 한편 $LaAlO_3$물질은 고온 초전도체의 박막증착 기판으로 널리 응용되어지고 있고, 고주파 영역에서의 저 유전손실로 인해 microwave frequency에도 응용되어지고 있다.[4)]

본 연구에서 $LaAlO_3$의 제작을 위해 원료 물질을 La_2O_3 와 $Al(OH)_3$를 사용하였으며 기계적 분쇄효과가 $LaAlO_3$ 상의 형성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 또한 그들의 소결특성 및 유전특성 전반에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

2. 실험방법

$LaAlO_3$ 의 합성에 사용된 출발원료는 La_2O_3 (99.99%, Yakuri pure chemical)와 $Al(OH)_3$(99.9%, High Purity Chemicals) 를 사용하였다. 먼저 분쇄 시료는 La_2O_3-$Al(OH)_3$ 를 화학 양론적으로 칭량하여 혼합하였다. 혼합된 시료는 Planetary ball mill (Pulverisett6, FRITSCH)을 이용해 10시간 동안 분쇄하였다. 분쇄에 사용된 볼은 ZrO_2 재질의 볼(10mm-25개 , 5mm-20개)을 사용했으며 80ml 용량의 강화 플라스틱 용기에 시료와 볼을

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

넣고 400rpm의 회전 속도로 분쇄하였다. 분쇄시 장비 보호 및 용기내부의 과다한 온도 상승 방지를 위해 50분 분쇄 후 10분 쉬었다. 분쇄된 시료는 900-1300℃의 온도에서 4시간 동안 열처리하였다. 열처리되어진 시료는 다시 3시간의 분쇄 과정을 거쳤다. 그리고 미 분쇄 시료는 La_2O_3-$Al(OH)_3$을 칭량한후 ZrO_2 볼과 함께 물을 용매로 사용하여 습식볼밀 하였다. 습식혼합된 시료는 180℃에서 건조하였으며 건조후 1100℃-1300℃에서 4시간 동안 열처리하였다. 그림1은 분쇄 시료 및 미 분쇄의 공정을 비교한 개략도이다. 소결체 제작을 위해 4wt%의 결합제(PVA)를 사용하였고 이 분말은 1000kg/cm^{2}의 압력으로 성형하였다. 이 시료는 1300℃~1600℃의 다양한 온도에서 4시간동안 소결하였다. 결정상의 변화에 대한 관찰을 위해 XRD(CuKα, Model D/Max-2400, Rigaku)를 사용했으며, SEM(S-2700, HITACHI)을 통해 소결체의 표면미세구조를 관찰하였다. 또한 Scherrer의 방정식을 통해 혼합물의 미세 입자크기를 구할 수 있었다. 유전특성을 측정하기 위하여 두께를 1mm로 연마한 후 은 전극을 도포 하여 LCZ 메터(HP4192A)로써 시료의 정전용량을 측정하고 비유전율을 계산하였다. 또한 1MHz의 주파수에서 온도 의존성을 측정하였다.

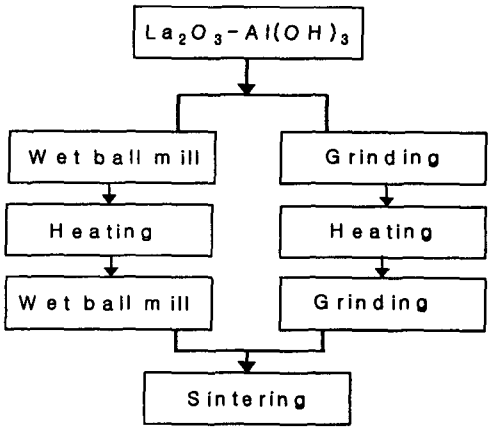

Fig.1. Processing of $LaAlO_3$ Ceramics.

3. 결과 및 고찰

그림2는 10시간 동안 분쇄한 시료와 미 분쇄 시료간의 DTG(시차열중량)분석 결과를 보여주고 있다. 383℃의 미 분쇄 시료와 377℃의 분쇄 시료의 흡열 피커들은 모두 초기 물질인 $Al(OH)_3$로 인한 (OH)기의 분해로 생성된 것이다. 분쇄 시료의 512℃의 피커는 미 분쇄 시료의 540℃에 비해 낮은 온도 쪽으로 이동하였고 피커의 강도가 많이 약해졌음을 알 수 있다. 이 피커들은 모두 $LaAlO_3$로 물성의 변화를 가져오는 지점으로 생각되며 이것은 곧 입자가 미세해짐으로 써 상대적으로 그 반응상의 에너지가 감소했음을 의미한다. 이것은 곧 분쇄함으로써 얻어진 입자의 미세함으로 인해 $LaAlO_3$의 생성을 위한 반응에너지를 줄일 수 있다.

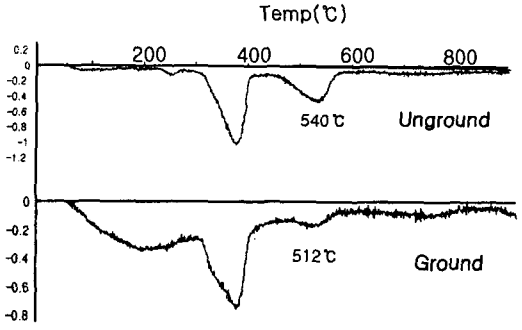

Fig.2. DTG trace of the Ground samples (for 10h) and Unground samples.

이러한 결과를 알기 위하여 분말 입자의 크기를 Debey-Sherrer식[5]을 사용해서 구할 수 있었다.

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

여기서 β는 피커의 반치폭, θ는 피커의 위치, 그리고 λ는 X-선의 파장이다. 분쇄 시료의 경우 70nm 정도의 아주 작은 입자를 나타낸 반면에 미 분쇄 시료에서는 0.5μm의 큰 입자를 나타내었다. 그러므로 분쇄효과가 입자의 크기에 큰 영향이 있음을 알 수 있다.

그림3은 습식 볼밀 공정을 거치고 다양한 온도에서 열처리 한 시료의 상을 XRD를 통해 관찰한 것이다. 열처리 전의 시료에서 La_2O_3는 없어지고 $La(OH)_3$와 $Al(OH)_3$만이 관찰되었다. 이것은 La_2O_3가 H_2O와 반응하여 수화물로 바뀐 것을 의미한다. 그러나 1100℃에서 열처리한 시료는 $LaAlO_3$와 원료 물질인 La_2O_3가 존재하였다. 1200℃의 열처리로 원료 물질의 피커의 강도가 많이 약해졌으나 여전히 존재하고 있음을 보인다. 1300℃의 열처리로써 $LaAlO_3$의 단일상 만을 관찰할 수 있었다.

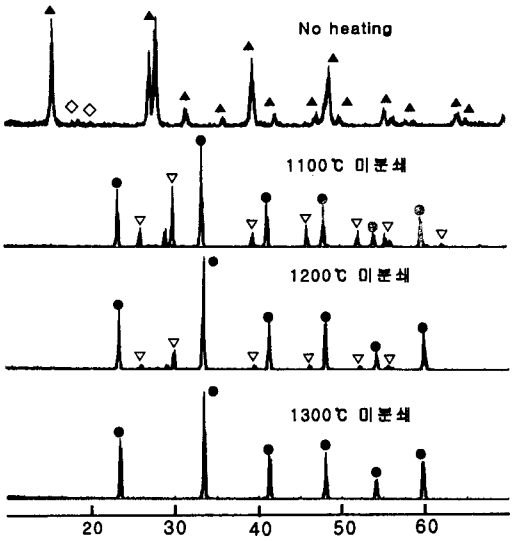

Fig.3. XRD patterns of no grinding sample treated for various temperatures (●:$LaAlO_3$, ▽:La_2O_3, ◇: $Al(OH)_3$, ▲:$La(OH)_3$).

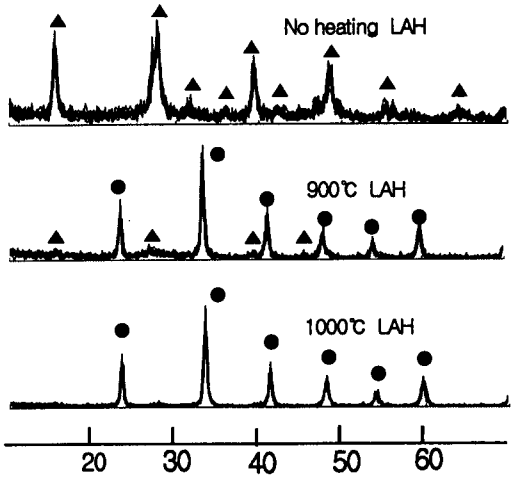

Fig.4. XRD patterns of ground sample treated for various temperatures(●:$LaAlO_3$, ▲:$La(OH)_3$).

그림4는 10시간 동안 분쇄 한 시료를 다양한 온도에서 열처리 한 후 그 상의 변화를 XRD로써 관찰한 것이다. 열을 가하지 않은 시료의 경우 미 반응한 La의 잔존으로 인해 공기 중에 보관함으로써 $La(OH)_3$로 전이함을 관찰할 수 있었다. 900℃에서 열처리 한 시료의 경우 일부 $La(OH)_3$ 물질의 상을 보이고 있으나 $LaAlO_3$의 상이 나타났다. 그러나 1000℃이상의 열처리 시료들은 모두 $LaAlO_3$ 단일 상만을 나타내고 있다. 이 결과는 앞서 언급한 미 분쇄 시료에 비해 훨씬 낮은 온도에서 반응함을 알 수 있는데 이것은 기계적 분쇄를 통해 얻어진 미세한 입자가 그들의 반응 성을 증가시킨 것으로 생각된다.

그림5는 분쇄 시료와 미 분쇄 시료의 다양한 온도에서의 소결에 의한 밀도를 비교 분석한 것이다. 분쇄 시료의 경우 1300℃에서 4.5g/cm^{3}의 낮은 밀도를 나타내다가 1400℃의 소결온도에서 급상승했고 그 이후의 소결온도에서 그 값을 유지하고 있다. 1000℃에서 열처리 한 분쇄 시료의 경우 1400℃의 소결온도에서 6.41g/cm^{3}의 밀도를 나타냈으며 이것은 이론밀도의 98%이상이었다. 반면 분쇄하지 않고 습식 볼밀에 의해 행해진 시료들의 경우 1400℃까지 저조한 밀도를 나타냈으며 1500℃에서 6.1g/cm^3 의 밀도를 나타냈다.

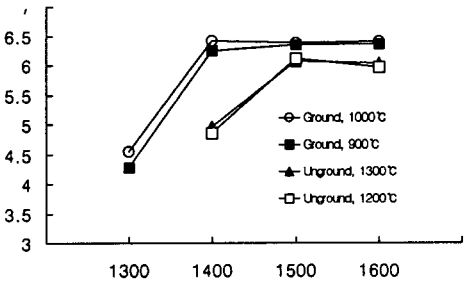

Fig.5. Sintered density of $LaAlO_3$ made of ground and unground

그림6은 분쇄 후 1000℃열처리한 시료와 습식볼밀에 의해 1300℃에서 열처리된 시료를 1500℃에서 소결한 소결체의 표면을 SEM으로써 관찰한 것이다. 분쇄 한 시료의 경우 그들의 평균 입자 크기가 0.5-1μm 인 반면 미 분쇄 시료의 경우 4-5μm 이었다. 이것은 앞서 언급한 Scherrer의 식을 통한 결과와 일치한다. 즉 열처리를 거친 소결체에서도 그들의 입자가 훨씬 적게 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 미세한 입자는 그들의 소결특성에 전반적으로 영향을 미쳤다.

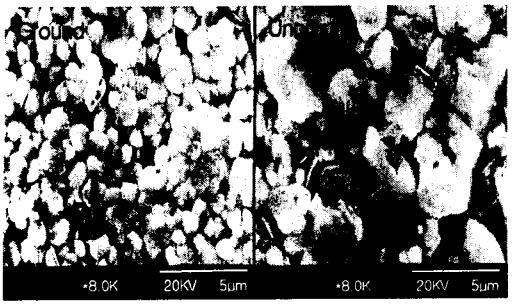

Fig.6 . SEM micrographs of $LaAlO_3$ ceramics made of Ground and Unground sample sintered at 1500℃.

표1은 분쇄 후 1000℃에서 열처리한 시료와 습식 볼밀 후 1300℃에서 열처리 한 시료를 1500℃에서 소결 후 그들의 유전특성을 관찰한 것이다.

Table I . Dielectric constant and Dielectric loss of $LaAlO_3$ made of ground samples and unground samples.

Sample	Dielectric Constant(ε_r)	Dielectric loss($\tan\delta$)	Temperature Coefficient
Unground	20.32	0.003	+74ppm/℃
Ground	22.40	0.003	+70ppm/℃

1MHz의 주파수에서 측정된 분쇄 시료의 비유전율은 22.40이었고 미 분쇄 시료의 경우 그보다 낮은 20.32를 보였다. 손실계수($\tan\delta$)는 분쇄시료와 미 분쇄 시료 모두 0.003의 값을 나타냈다. 또한 그들의 온도에 대한 의존성을 관찰한 결과 분쇄 시료의 온도계수는 +70ppm/℃이었고 미 분쇄 시료의 경우 그보다 약간 높은 +74ppm/℃를 나타냈다.

4. 결론

$LaAlO_3$ 세라믹스의 합성에 있어 분쇄 효과가 미치는 영향에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 10시간 분쇄후 1000℃열처리로써 $LaAlO_3$ 단일상을 얻을 수 있었다. 반면 미 분쇄 시료의 경우 1300℃ 에서 단일상만을 얻을 수 있었다

2. 시차열 분석결과 분쇄 시료(70nm)가 미 분쇄 시료(0.5μm)에 비해 미세해진 입자의 영향으로 흡열피커의 강도가 상대적으로 약했으며 낮은 온도 쪽으로 이동됨을 관찰하였다.

3. SEM을 통해 시료의 표면미세구조를 관찰한 결과 분쇄시료의 입자는 0.5-1μm로써 상당히 균일하고 적은 입자 크기를 가진 반면 미 분쇄 시료의 경우 4-5μm의 큰 입자를 보였다.

4. 분쇄 시료의 밀도는 1400℃에서 소결시 6.41g/cm^3 있었으며 이것은 이론밀도의 98.3%이었다. 반면 미 분쇄 시료의 경우 1500℃에서 소결해도 6.1g/cm^{3}이었다.

5. 비 유전율(εr) 은 분쇄 시료의 경우 22.4이었으나 미 분쇄 시료의 경우 20.3이었고 그들의 온도계수 또한 분쇄 시료가 +70ppm/℃로써 약간 낮았다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 2000년도 중등교원협동연구 지원사업비에 의해 지원 되었음.

참고문헌

[1] Jose. F. Fernandez-Bertran , Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 4, pp. 581-586, 1999.

[2] Junmin Xue, Dongmei Wan, See-Ee Lee, etal J. Am. Ceram. Soc., 82[7] 1687-92 (1999).

[3]Qiwu Zhang and Fumio Satio J. Am. Ceram. Soc 83[2] 439~41(2000).

[4] G. Y. Sung, K. Y. Kang, and S.-C. Park, J. Am. Ceram. Soc., 74[2] 437-39 (1991).

[5] H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials"; p491. Wily, New York, 1962.