

15-3-7

## 분쇄방식에 따른 LaAlO<sub>3</sub> 세라믹의 합성과 유전특성

### Synthesis and Dielectric Properties of LaAlO<sub>3</sub> Ceramics with Grinding Methods

조정호\*, 최상수\*, 김감언\*, 정수태\*, 조상희\*\*

(Jung-Ho Cho\*, Sang-Soo Chae\*, Kang-Eun Kim\*, Su-Tae Chung\*, and Sang-Hee Cho\*\*)

#### Abstract

The dielectric properties and synthesis of LaAlO<sub>3</sub> ceramics from mixtures of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al(OH)<sub>3</sub> via ground(planetary ball mill) and unground(wet ball mill) were investigated. The single phase LaAlO<sub>3</sub> of ground powder was formed at 1000°C, while that of unground powder was formed at 1300°C. Density and grains of ground sample showed 98% of theory density and a uniform size of 0.75 μm, respectively. However those of unground sample showed 93% and non-uniform sizes of 4-5 μm. Dielectric constant and temperature coefficient of capacitance (τ<sub>c</sub>) of both ground and unground samples were 21~22 and +70~+74 ppm/°C, respectively. Dielectric loss of ground sample(0.0004) was 10 times as low as that of unground sample(0.003) due to a uniform and small grain size.

**Key Words:** LaAlO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Dielectric constant, Planetary ball mill

#### 1. 서 론

Lanthanum aluminate(LaAlO<sub>3</sub>)계 세라믹스는 perovskite 결정구조를 갖는 상유전체이며, 고주파 영역에서 낮은 유전손실을 가지므로 마이크로파 영역의 공진기로 사용된다.[1-3] 일반적으로 이 물질은 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조합으로 1500 ~ 1700°C의 온도범위에서 고상 반응으로 만들어진다.[1-5]. 그러나, 이러한 높은 온도의 반응에도 불구하고, 단일상으로 양호한 밀도를 가진 소결체를 얻기가 쉽지 않았다. 좋은 세라믹스의 소결체를 얻기 위해서는 본 소결을 하기 이전의 단계에서 단일상을 가

진 분말을 준비함이 좋다. 따라서, 비교적 낮은 열처리 온도로 단일상을 얻기 위한 연구가 수행되었다.[6] 최근에는 분말의 합성에 있어서 화학적 반응의 일종으로 메카노케미컬(mechanochemical) 방법에 대한 연구가 활발하다.[7,8] 메카노케미컬이란 2 종류 이상의 원소를 갖는 분말을 강력한 기계적 에너지로 분쇄하면 분말의 입자가 매우 미세해지고, 또한 결정구조의 결합이 발생한다. 이와 같이 되면 이온의 교환이 보다 쉬워지기 때문에 입자 상호간의 물성의 변화가 쉽게 일어난다. 이러한 방법을 이용하여 Zhang과 Saito[9]는 실온에서 단일상의 LaAlO<sub>3</sub>를 합성하였으나, 단일상의 분말을 사용하여 소결체의 물성에 대한 보고는 없었다. 그러나, 기계적 분쇄효과는 분말의 물성을 매우 크게 변화시킨다는 것을 알 수 있다.[10]

본 연구에서는 LaAlO<sub>3</sub> 합성에 있어서 기계적으로 혼합 분쇄하는 방법과 일반적으로 알려진 습식 혼합 방법에 의한 차이점을 비교 검토하였다. 그리

\* :부경대학교 전자공학과  
(부산시 남구 대연동 부경대학교)  
Fax : 051-620-6460

E-mail : chungst@pknu.ac.kr

\*\* : 경북대학교 무기재료공학과  
2001년 10월9일 접수, 2001년 12월 20일 심사완료

고, 두 방법에 따라 만든 단일상의  $\text{LaAlO}_3$  분말을 성형하여 소결 온도에 대한 밀도와 소결체의 미세 구조 및 물리적 특성을 논의하였다.

## 2. 실험 방법

$\text{LaAlO}_3$ 의 합성에 사용된 출발원료는  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99%, Yakuri Pure Chemical, Japan)와  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (99.9%, High Purity Chemical, Japan)이다.  $\text{LaAlO}_3$ 을 얻기 위하여  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 을 정량적인 조성으로 하였다. 그림 1과 같은 공정에 따라 2 가지로 나누어서 실험을 하였다. 먼저, 일반적으로 알려진 습식 혼합방법은 분쇄에 대한 효과가 적으므로 미분쇄(unground)로 표기한다. 미분쇄 시료의 제조공정은 다음과 같다.  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 50 g 분말과 3 mm 지름의  $\text{ZrO}_2$  볼, 그리고 200 cc의 증류수를 250 cc의 폴리에틸렌 용기 속에 넣고, 24시간 동안 혼합하였다. 이것을 건조조에 넣고, 180°C에서 건조하였다. 건조온도가 높은 이유는 본 혼합물에서 수산화기(OH)가 존재하기 때문이다. 건조 후, 1100-1300°C에서 4시간 동안 열처리하였다. 분말을 다시 위와 같은 조건으로 습식 혼합하였다. 다음에 planetary ball mill (Pulverisett 6, FRITSCH)을 사용하여 기계적으로 분쇄를 하였다. 이러한 방법은 분말의 분쇄효과가 아주 크므로 분쇄(ground)로 표기한다. 분쇄시료의 공정은 다음과 같다. 15 g로 계량된  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  분말을  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰타르

로 10분 동안 혼합하였다. 그리고, 80 ml 용량의 강화 플라스틱 용기 속에 혼합 분말과  $\text{ZrO}_2$  재질의 볼(10 mm-25개와 5 mm-20개)을 각각 넣고, 10시간 동안 분쇄하였다. planetary mill의 회전속도는 400 rpm 이며, 분쇄할 때 장비 보호 및 용기 내부의 과도한 온도 상승 방지를 위해 50분씩 분쇄 한 후 10분씩 쉬었다. 분쇄된 분말은 900-1000°C의 온도에서 4시간 동안 열처리하였다. 열처리된 분말을 다시 앞서와 같이 3시간 동안 분쇄 과정을 거쳤다. 소결체 제작을 위해 4 wt%의 결합제(PVA)를 첨가하여 그레놀로 만들고, 1500 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 성형체를 1300-1600°C의 다양한 온도에서 4시간 동안 소결하였다. 결정상의 변화에 대한 관찰을 위해 XRD(CuK $\alpha$ , D/Max-2400, RIGAKU)를 사용했으며, SEM(S-2700, HITACHI)을 통해 소결체의 표면 미세구조를 관찰하였다. 유전특성을 측정하기 위하여 두께를 1 mm로 연마한 후, 은 전극을 도포하여 LCZ 메터(HP4192A)로써 시료의 정전용량을 측정하고, 비유전율을 계산하였다. 또한, 1 MHz의 주파수에서 정전용량의 온도의존성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 10시간 동안 미분쇄 분말과 분쇄한 분말의 DTG(시차열중량)분석 결과이다. 여기서, DTG 분석을 한 것은 수산화기를 갖는 물질의 열분해특성을 해석하는 데 매우 유용하기 때문이다. 그림에서 약 400°C에서의 중량감소는  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 나  $\text{La}(\text{OH})_3$ 에 존재하는 (OH)기의 분해에 의한 것이고, 540°C와 512°C에서 각각 나타나는 중량감소는  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 생성에 의한 boehmite의 탈수에 기인한다[11]. 여기서, 분쇄 분말이 미분쇄 분말과 비교하여 중량감소가 적은 이유는 다음과 같다. 즉, Yanagida[11]는  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 분해반응에서 입자가 미세하면 약 550°C에서 일어나는 탈수온도가 존재하지 않음을 보고하였다. 그래서, 미분쇄 분말과 분쇄 분말의 입자크기를 조사해야 한다. 그림 3의 XRD 결과에서 분쇄 분말의 경우, 미분쇄 분말에 비하여 피크의 폭이 넓고 뚜렷하지 않음을 보였다. 이와 같은 이유는 입자의 크기에 좌우되는 것으로 분말의 입자를 Debey-Sherrer식[12]을 사용해서 구한 결과, 미분쇄 분말은 500 nm로 비교적 큰 입자를 나타내었고, 분쇄 분말은 70 nm의

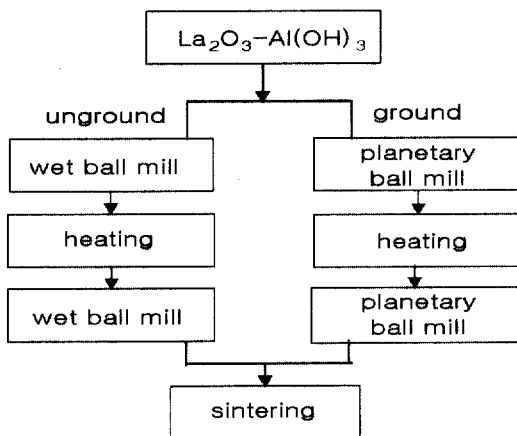


그림 1.  $\text{LaAlO}_3$  세라믹스의 제조공정.  
Fig. 1. Processing of  $\text{LaAlO}_3$  ceramics.

미세한 입자를 나타내었다. 그러므로, 이러한 입자의 차이 때문에  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  생성시의 중량감소는 극히 적어지고, 분해되는 온도도 감소하였다고 생각된다.

한편, 그림 3은 열처리 전의 미분쇄 시료와 분쇄 시료간의 X-선 회절 피크를 나타내고 있다. 미분쇄 시료는  $\text{La}_2\text{O}_3$  피크는 보이지 않고  $\text{La}(\text{OH})_3$  피크만 크게 나타나며,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  피크는 매우 작게 나타났다.  $\text{La}(\text{OH})_3$  피크가 나타난 이유는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 수분과 반응하여  $\text{La}(\text{OH})_3$ 가 되었기 때문이다.[13]

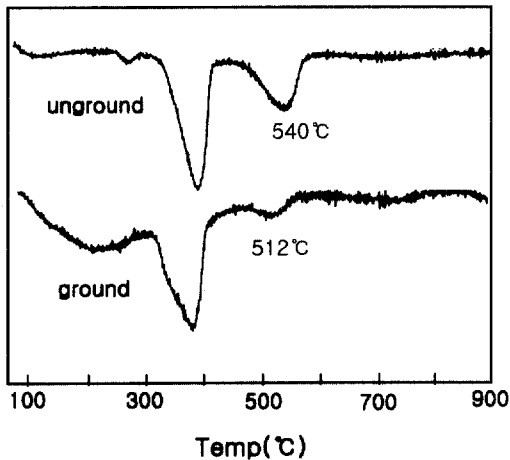


그림 2. 미분쇄 분말과 분쇄 분말의 DTG곡선.  
 Fig. 2. DTG trace of the unground and ground powders.

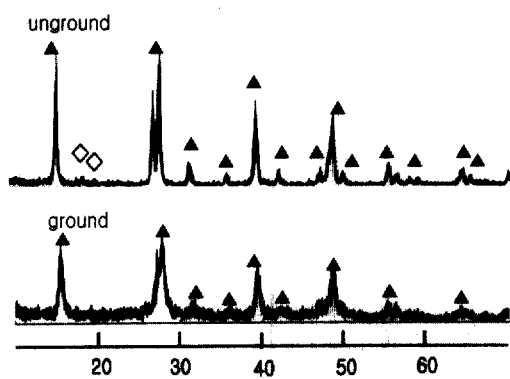


그림 3. 열처리 전의 미분쇄 및 분쇄 분말의 X-선 회절 피크.  
 Fig. 3. XRD patterns of unground and ground powders before heating process.  
 (▲:  $\text{La}(\text{OH})_3$ , ◇:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ )

그림 4는 미분쇄한 분말의 열처리 온도에 대한 X-선 회절 곡선이다. 1100°C에서 열처리 한 시료는  $\text{LaAlO}_3$ 와  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 존재하였고, 1200°C에서는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 피크의 강도가 감소하였다. 그리고, 1300°C의 열처리 온도에서는  $\text{LaAlO}_3$ 의 단일상 만이 나타났다.

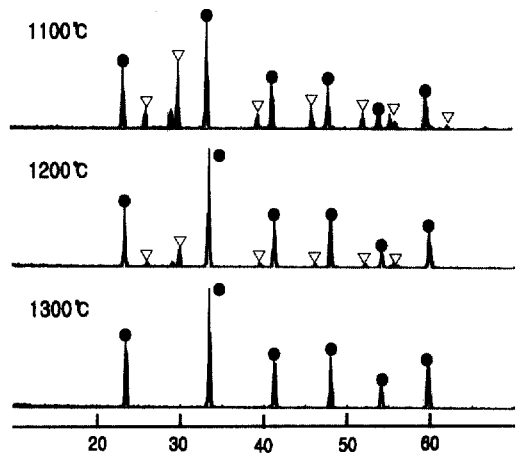


그림 4. 다양한 온도에서 열처리된 미분쇄 분말의 X-선 회절 피크.

Fig. 4. XRD patterns of unground powders treated at various temperatures.  
 (●:  $\text{LaAlO}_3$ , ▽:  $\text{La}_2\text{O}_3$ )

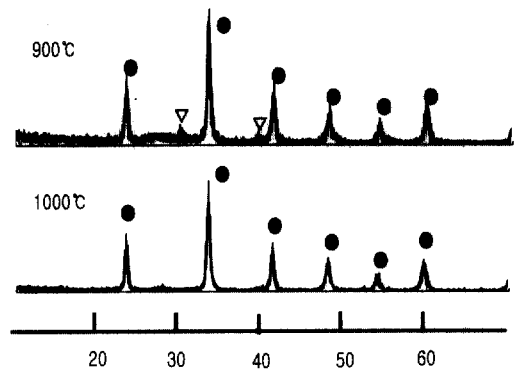


그림 5. 다양한 온도에서 열처리된 분쇄 분말의 X-선 회절 피크.

Fig. 5. XRD patterns of ground powders treated at various temperatures.  
 (●:  $\text{LaAlO}_3$ , ▽:  $\text{La}_2\text{O}_3$ )

그림 5는 분쇄 분말의 열처리 온도에 대한 X-선 회절 곡선을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 900°C에서는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 존재하였으나, 1000°C에서는  $\text{LaAlO}_3$ 의 단일상이 나타났다. 이러한 결과는 미분쇄 분말에 비해 약 300°C 낮은 온도에서 반응함을 알 수 있는데, 이것은 기계적 분쇄를 통해 얻어진 미세한 입자가 그들의 반응성을 증가시킨 것으로 생각된다.

그림 6은  $\text{LaAlO}_3$  세라믹스의 소결 온도에 대한 밀도를 나타낸 것이다. 좋은 세라믹스를 만들기 위해서는 단일상을 갖는 분말을 사용함이 좋다. 그래서, 미분쇄 시료는 1300°C에서 열처리한 분말을 사용한 것이고, 분쇄 시료는 1000°C에서 열처리한 분말을 사용한 것이다. 미분쇄 시료는 1500°C의 소결 온도에서 6.07 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 나타내었다. 이것은  $\text{LaAlO}_3$ 의 이론밀도가 6.525 g/cm<sup>3</sup>에 비해서 약 93% 밖에 되지 않는다. 그러나, 분쇄 시료에서는 미분쇄 시료에 비하여 소결 온도가 낮은 1400°C에서 6.41 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 나타내었고, 이것은 이론 밀도의 98% 이상을 보였다.

그림 7은 1500°C에서 소결한 시료의 표면을 SEM으로써 관찰한 것이다. 미분쇄 시료의 경우에는 평균입자의 크기가 4-5 μm를 나타낸 반면에, 분쇄 시료는 0.75 μm 정도를 나타내었다. 분쇄 시료에서 입자의 크기가 작은 이유는 열처리 전의 분말에 있어서도 입자가 작았고, 열처리 후에 있어서도 열처리 온도가 미분쇄 시료보다 약 300°C 낮았기 때문이다.

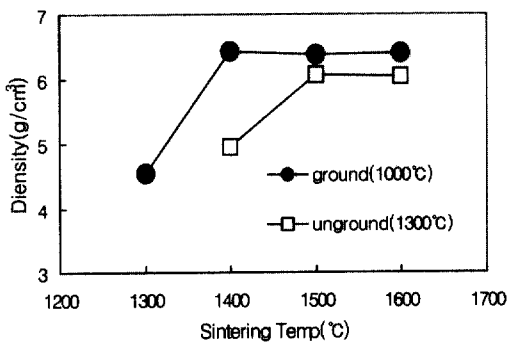


그림 6. 미분쇄와 분쇄 공정에 의한  $\text{LaAlO}_3$  세라믹스의 소결 밀도.

Fig. 6. Sintered density of  $\text{LaAlO}_3$  ceramics with unground and ground process.

그림 8은 소결 온도에 대한 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이다. (측정주파수 1 MHz) 소결 온도가 증가함에 따라 분쇄한 시료의 유전상수는 20에서 22로 변화가 작았으나, 미분쇄 시료에서는 15에서 20으로 크게 증가하였다. 또한, 분쇄 시료는 미분쇄 시료에 비하여 전반적으로 유전상수가 고, 유전손실이 작음을 보였다. 이러한 이유는 시료의 밀도와 깊은 관련이 있는 것으로 밀도가 증가하면 시료의 유전상수가 증가하고, 유전손실은 감소한다.[14] 따라서, 그림 6에서 나타난 바와 같이 분쇄 시료의 밀도가 미분쇄 시료보다 높기 때문에 유전상수가 높고, 유전손실이 작음을 알 수 있다. 그리고, 1500°C에서 소결한 미분쇄 시료와 분쇄 시료의 유전상수는 약 21~22로서 비슷하였으나, 미분쇄 시료의 유전손실이 0.003인 반면에, 분쇄 시료는 0.0004로 매우 우수함을 나타내었다. 또한, 정전용량의 온도계수는 분쇄조건에 관계없이 거의 비슷하였고, 그 값은 +70~+74 ppm/°C를 나타내었다.



그림 7. 미분쇄와 분쇄 공정에 의한  $\text{LaAlO}_3$  세라믹스의 표면 미세구조.

Fig. 7. SEM micrographs of  $\text{LaAlO}_3$  ceramics with unground and ground process.

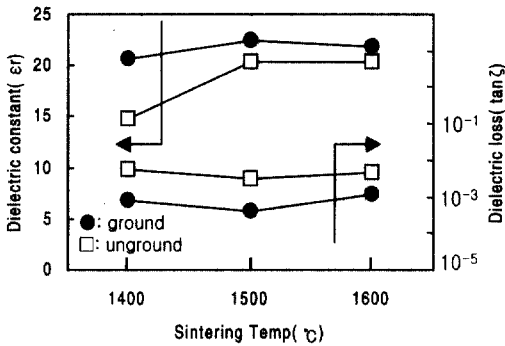


그림 8. 미분쇄 시료와 분쇄 시료의 유전상수 및 유전손실 (1 MHz).

Fig. 8. Dielectric constant and loss of ground (●) and unground(□) samples (1 MHz).

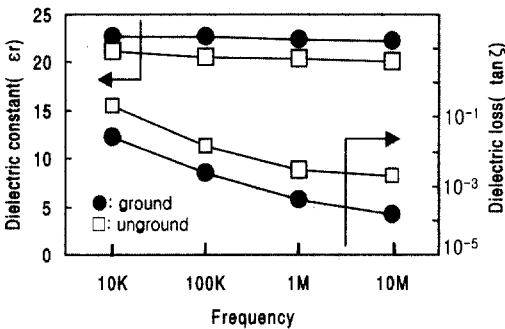


그림 9. 주파수에 따른 미분쇄 시료와 분쇄 시료의 유전상수 및 유전손실.

Fig. 9. Dielectric constant and loss of ground (●) and unground(□) samples as a function of frequency.

그림 9는 1500°C의 소결 온도에서 유전특성의 주파수 의존성을 나타낸 것이다. 두 시료 모두 주파수의 증가에 대해서 유전상수의 변화는 작으나, 유전손실이 크게 감소함을 보였다. 주파수에 대하여 이러한 경향을 나타내는 것은 본 시료가 이상적인 유전체에서 보이는 등가회로를 가지기 때문이다.[15] 그리고, 미분쇄 시료의 유전손실이 분쇄 시료의 유전손실보다 큰 값을 나타내었다. 유전체의 등가회로에서 유전손실  $\tan \delta = 1/\omega RC$ 이다. 유전체의 저항 R이 감소하면, 유전손실이 증가한다.

여기서, 저항은 입자의 크기 및 그 입계의 저항 성분으로 생각됨으로 입자의 크기가 클수록 저항이 감소한다. 그러므로, 미분쇄 시료의 유전손실이 큰 이유는 그림 6에서 나타난 바와 같이 소결체의 입자가 매우 증가하였기 때문이다.

#### 4. 결론

분쇄(planetary ball mill로써 혼합 분쇄하는 방법)와 미분쇄(일반적인 습식 혼합 방법)에 의한 LaAlO<sub>3</sub> 세라믹스의 합성과 유전특성을 비교 검토하였다.

1. LaAlO<sub>3</sub> 단일상을 얻을 수 있는 미분쇄 분말의 온도는 1300°C이고, 분쇄 분말은 1000°C이다.
2. 미분쇄 시료의 밀도는 이론밀도의 93%, 입경의 크기는 4~5 μm로 불균일하였으나, 분쇄 시료의 밀도는 98%, 입경의 크기는 0.75 μm이고 균일하였다.
3. 미분쇄 시료의 유전상수는 21, 유전손실은 0.003이고, 분쇄 시료는 각각 22와 0.0004이며, 정전용량의 온도계수는 약 +70 ~ +74 ppm/°C으로 비슷하였다.

#### 참고 문헌

- [1] Claudio Zuccaro, Michael Winter, Norbert Klein, and Knut Urban, "Microwave absorption in single crystals of lanthanum aluminate", J. Appl. Phys., Vol. 82, No. 11, p. 5695, 1998.
- [2] Seo-Yong Cho, In-Tae Kim, and Kug Sun Hong, "Microwave dielectric properties and applications of rare-earth aluminates", J. Mater. Res., Vol. 14, No. 1, 1999.
- [3] 김현재, 송준태, 여동훈 "CaTiO<sub>3</sub> - LaAlO<sub>3</sub>계 세라믹스의 마이크로파 유전특성", 전기전자재료학회지, 9권, 4호, p. 379, 1996.
- [4] Jong Ha Moon, Hyun M. Jang, Hyun S. Park, Jong Y. Shin, and Ho S. Kim, "Sintering behavior and microwave dielectric properties of (Ca,La)(Ti,Al)O<sub>3</sub> ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, p. 6821, 1999.
- [5] Gun Yong Sung, Kwang Yong Kang, and Sin-Chong Park, "Synthesis and preparation of lanthanum aluminate target for radio-

- frequency magnetron sputtering", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74, No. 2, p.437, 1991.
- [6] Ercan Taspinar, and A. Cuneyt Tas, "Low-temperature chemical synthesis of lanthanum momeoaluminate", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 1, p. 1333, 1997.
- [7] Jose F. Fernandez-Bertran, "Mechano-chemistry: an overview", Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 4, p. 581, 1999.
- [8] 조정호, 조종래, 김강언, 정수태, 조상희, "메카노케미컬 방식에 의한 BMN 세라믹 합성", 한국전기전자재료학회 2000추계학술대회논문집 23권 1호, p. 208, 2000.
- [9] Qiwu Zhang, and Fumio Saito, "Mechanochemical synthesis of lanthanum aluminate by grinding lanthanum oxide with transition alumina", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83, No. 2, p. 439, 2000.
- [10] Jong-Gab Baek, Tetsuhiko Isobe, and Mamoru Senna, "Mechanochemical effects on the precursor formation and microwave dielectric characteristics of  $MgTiO_3$ ", Solid State Ionics., 90, p. 269, 1996.
- [11] Hiroaki Yanagida, Kunihiko Koumoto, and Masaru Miyayama, "The Chemistry of Ceramics", Originally published by Maruzen Co., Ltd, Tokyo, p. 138, 1996.
- [12] 理學電機株式會社, "X線回折の手引", 株式會社 R·A·P, 東京, p. 75, 1983.
- [13] Yang Jiang, Yue Wu, Yi Xie, and Yi-Tai Qian, "Synthesis and characterization of nanocrystalline lanthanide oxysulfide via a  $La(OH)_3$  gel solvothermal route", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83, No. 10, p. 2628, 2000.
- [14] 김재윤, 김부근, 김강언, 정수태, 조상희, " $Ba[Mg_{1/3}(Nb_{0.2}Ta_{0.8})_{2/3}]O_3$  세라믹스의 밀도가 유전특성에 미치는 영향" 전기전자재료학회지, 13권. 6호, p. 485, 2000.
- [15] Hippel, "Dielectrics and Waves", Wiley, New York, p. 86, 1954.