

## 고에너지 볼 밀에 의한 $\text{LaAlO}_3$ 세라믹스의 제조와 특성

### Preparation and Characterization of $\text{LaAlO}_3$ Ceramics from High Energy Ball Milling Powders

최상수<sup>2</sup>, 서병준<sup>1</sup>, 여기호<sup>1</sup>, 정수태<sup>1,a</sup>

(Sang-Soo Chae<sup>2</sup>, Byung-Jun Seo<sup>1</sup>, Ki-Ho Yeo<sup>1</sup>, and Su-Tae Chung<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

Fine  $\text{LaAlO}_3$  powders were successfully synthesized from  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  powders milling for 10~50 hours via the high energy milling technique (mechanochemical method) in room temperature and air. The particle size of  $\text{LaAlO}_3$  powder were estimated from XRD patterns and SEM images to be 160~180 nm. The  $\text{LaAlO}_3$  ceramics are derived for the synthesized powders (milling for 10, 30 and 50 hours) by sintering at 1400°C and 1500°C. The micrographs of grains showed an agglomeration and the degree of agglomeration increased with the milling time. The  $\text{LaAlO}_3$  made from synthesized powders milling for 50 hours can be sintered to 99.5% of theoretical density at 1500°C for 1 hour. These ceramics exhibits a dielectric constant of 20, a dielectric loss of 0.0003 and a temperature coefficient of capacitance of 15 ppm/°C at 1 MHz.

**Key Words** :  $\text{LaAlO}_3$ , High energy ball milling, Mechanochemical

#### 1. 서 론

$\text{LaAlO}_3$  물질은 페롭스카이트 결정구조를 갖고 있으므로  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 와 같은 강유전성 박막이나  $\text{YBaCuO}_3$ 와 같은 초전도 박막의 기판용 물질로 사용된다[1]. 또한 이 물질로 만든 세라믹스는 마이크로파 영역에서 적은 유전손실을 갖는 상유전체이므로 공진자로 사용된다[2,3]. 이러한 세라믹스 재료의 성질은 분말 제조방법에 크게 의존하므로, 미세화면서 단일상을 갖는 분말을 얻기 위한 연구가 진행되어 왔다.  $\text{LaAlO}_3$  분말을 얻기 위한 가장 보편적인 방법은  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 조합으로 만들어지며, 단일상을 나타내는 화합물을 얻기 위해서

는 반응(열처리)온도가 비교적 높았다(1300~1500°C)[4,5]. 이러한 이유는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 매우 안정한  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  형을 갖기 때문이라 생각된다[5]. 그래서  $\text{Al}_2\text{O}_3$  대신에  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 대체하므로써  $\text{LaAlO}_3$ 의 반응온도를 1000°C로 낮추고[6], 또한 La와 Al의 질화물을 가지고 화학적으로 합성한 경우에는 그보다 낮은 온도(750~850°C)에서 단일상을 갖는  $\text{LaAlO}_3$ 가 생성되었다[7]. 그러나 화학적인 합성 방법은 조성의 비율을 정확하게 정량하기가 어려울 뿐만 아니라 취급하기도 번잡스러운 문제점들이 있다. 최근 고에너지 볼 밀(Planetary ball mill)을 이용한 메카노케미컬 방법이 여러 분야에서 재료의 합성에 적극적으로 사용되고 있다[8]. Zhang와 Saito는 이 방법을 사용하여  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 혼합물로부터  $\text{LaAlO}_3$ 를 합성하였다[9]. 이 방법의 가장 큰 장점은 실온에서 나노미터 단위의 입자를 갖는 화합물의 합성이다. Kong등은 메카노케미컬로 반응시킨 나노분말을 소결하였을 때, 분쇄시간이 증가함에 따라서 PZT 세라믹스의 입자는 작아지고

1 : 부경대학교 전자공학과

(부산시 남구 대연 3동 599-1번지,

Fax : 051-620-6450,

a : Corresponding Author : chungst@pknu.ac.kr)

2 : 동명정보공업고등학교 정보전자과

2003년 7월 14일 접수, 2003년 8월 13일 1차 심사완료,

2003년 9월 1일 최종 심사완료

균일함을 보고하였다[10]. 그러나 나노입자를 갖는 분말의 가장 큰 문제점은 소결과정 중에 분말 입자간의 응집 및 과대한 입자 성장으로 지적되고 있으므로 메카노케미컬 방법으로 합성한  $\text{LaAlO}_3$  세라믹스의 소결특성에 대한 연구가 필요하다.

본 실험에서는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 혼합한 후에  $600^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 얻어진  $\text{La}_2\text{O}_3-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  혼합 분말을 강력한 고에너지 볼 밀로 혼합 분쇄하여 분쇄시간에 따른 분말의 반응상태를 관찰하였다. 그리고 반응분말이  $\text{LaAlO}_3$ 의 단일상을 확인하고, 이 분말을 소결하여 분쇄시간에 따른 세라믹스의 밀도 및 표면상태 그리고 유전특성을 조사하였다.

## 2. 실험

$\text{LaAlO}_3$ 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. 혼합 분말의 양이 50 g 되도록  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 각각 화학 양론적으로 계량하였다. 이 분말과  $\text{ZrO}_2$  ball, 그리고 증류수를 250 cc 용량의 폴리에틸렌 용기 속에 넣고 20시간 동안 혼합하였다. 이것을  $120^\circ\text{C}$ 에서 48시간 이상 건조하였다. 건조된 분말의 DTA분석(DTA 7, Perkin Elmer LTD)을 해본 결과 약  $580^\circ\text{C}$ 에서 (OH)기가 없어짐을 확인하였다. 그래서 건조분말을 약  $600^\circ\text{C}$ 에서 4시간 열처리하였다. 열처리가 된 분말을 공기중에 오랫동안 보관하면 공기중의 수분과 반응하여  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가  $\text{La}(\text{OH})_3$ 로 변환될 가능성이 크므로, 열처리 직후의 분말을 30 g으로 계량하여 250 ml 용량의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  용기에 안정화  $\text{ZrO}_2$  ball (10 mm, 50개와 20 mm, 2개)과 함께 넣고 50시간 동안 분쇄하였다. 고 에너지 볼 밀(Planetary ball mill: Fritsch Pulverisette 5)의 회전속도는 400 rpm 이며, 분쇄시 장비 보호 및 용기내부의 과대한 온도 상승 방지를 위해 50분 분쇄 후 10분씩 쉬었다. 이때 분쇄 시작 후 30분, 1시간, 3시간, 5시간, 10시간, 30시간 그리고 분쇄완료가 되는 50시간에서 각각 1 g 정도의 분말을 채취하여 분쇄시간에 따른 반응상태를 XRD( $\text{CuK}\alpha$ , Model D/Max-2400, Rigaku)로 조사하였다. 또한 분쇄분말 입자의 크기는 XRD 주 피이크 반치폭  $\beta$ 와  $\theta$ 를 구하고 x-ray 파장의  $\lambda$ 로부터 Sherrer 식( $D=0.9\lambda/\beta\cos\theta$  (nm))으로 구하였다. 그리고  $\text{LaAlO}_3$ 의 단일상을 나타내는 10시

간, 30시간 및 50시간 동안 각각 분쇄한 30 g 분말에 결합제(4 wt% PVA)를 혼합하여 과립으로 만들고, 이것을 직경 10 mm의 스테인레스 성형틀에 넣어서 약  $1000\text{ kg/cm}^2$ 의 압력을 가하여 원판상의 시편을 만들었다. 이 성형된 시편을  $1400\sim 1500^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 각각 1~4시간 동안 공기중에서 소결하였다. 소결체의 밀도를 계산하였고, 소결체의 파단면을 SEM (S-2000, HITACHI)으로 관찰하여 입자형태를 조사하였다. 유전특성을 측정하기 위하여 두께 1 mm로 연마한 후에 은 전극을 도포 하였다. 시료의 정전용량은 LF Impedance Analyzer (HP 4192A)로 1 MHz에서 측정하여 비유전율을 계산하였으며,  $30\sim 100^\circ\text{C}$ 의 범위에서 정전용량의 온도 의존성을 조사하여 정전용량의 온도 계수를 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 20시간 동안 습식 혼합한 후 건조시킨 분말(a)과 이 분말을 고에너지 볼 밀로 10시간 동안 분쇄한 분말(b)의 X선 회절곡선을 나타낸 것이다. 혼합 분말에서  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 사용하였음에도 불구하고  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 피이크는 보이지 않고  $\text{La}(\text{OH})_3$ 의 피이크가 나타났다.

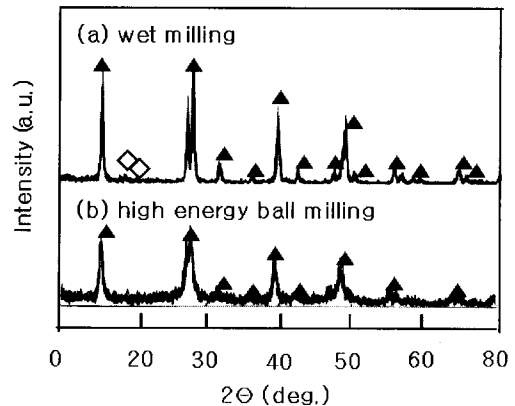


그림 1. 습식볼밀(a)과 고에너지 볼밀(b)에 따른 X-선 회절곡선.

Fig. 1. XRD patterns of  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}(\text{OH})_3$  powder for wet ball milling(a) and high energy ball milling(b). ( $\blacktriangle$ : $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\diamond$ : $\text{Al}(\text{OH})_3$ )

이것은  $\text{La}_2\text{O}_3$  분말이 습식 혼합 과정에서 용매인 수분과 반응하여  $\text{La}(\text{OH})_3$ 로 변화되었기 때문이다 [11]. 그리고  $\text{Al}(\text{OH})_3$  피이크는 매우 작게 나타난 반면에  $\text{La}(\text{OH})_3$  피이크는 크게 나타났다. 이것은 Al 물질의 원자량이 La 보다 적기 때문이라 생각된다. 그림 1(b)에서 혼합분말을 고에너지 볼 밀로 10시간 동안 혼합 분쇄를 하였음에도 혼합물의 결정상은 어떠한 변화도 일어나지 않았다. 다만 X선 회절 피이크의 크기는 감소하였으나, 그 위치는 그림 1(a)와 같았다. 그리고 고에너지 볼 밀로 분쇄한 경우(그림 1(b))에는  $\text{La}(\text{OH})_3$  물질의 분말 입자 크기(Scherer의 식)는 약 500 nm에서 70 nm로 감소하였다. 이러한 분말 입자크기의 변화는 강력한 에너지로 인하여 미세한 입자로 분쇄되었기 때문이다. 한편 Avvakumov 등[12]에 의하면 열역학적으로 수화물이나 물을 가진 산화물의 메카노케미컬 반응은 산화물과 산화물 사이의 반응보다는 훨씬 유리함을 보고하였다. 그러나  $\text{La}(\text{OH})_3$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 혼합분말을 고에너지 볼 밀로 혼합 분쇄하였음에도 불구하고 아무런 반응도 일어나지 않았으며,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{TiO}_2$ [13]에서도 본 실험과 같이 각각 물질의 결정상들이 그대로 존재하였다. Avvakumov 등이 연구한 결과와 차이가 있는 것은 혼합 분쇄기의 발생에너지 크기에 의해서도 일어날 수 있다. 그러나 본 실험에서 두 물질 사이에 아무런 반응이 일어나지 않는 이유는 그림 2의 DTA 분석에서와 같이 300-400 °C에서의 OH기 분해 또는 물분자의 휘발에 의한 에너지가 매우 크므로 메카노케미컬적인 반응이 일어나기 어렵다고 생각한다. 그러므로 물분자를 제거하기 위해서는 열처리 공정이 필요하다.  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  혼합분말의 열처리 온도를 조사하기 위하여 열시차분석(DTA)을 한 것이 그림 2이다. 그림 2에서 3개의 흡열 피이크가 관찰되었는데, 이것은 전형적인  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 열분해 반응곡선과 같다[14]. 즉 260 °C 부근의 피이크는 수분의 증발에 의한 것이고, 380 °C 부근의 피이크는  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 나  $\text{La}(\text{OH})_3$ 에 존재하는 (OH)기의 분해에 의한 것이다. 그리고 513 °C 부근의 피이크는  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 생성에 의한 boehmite( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )의 탈수에 기인한다. 여기서 혼합물에서 수산화기가 분해되는 온도는 약 400 °C 부근이지만 boehmite가 물분자를 갖고 있으므로, 이 물분자를 제거하기 위해서는 혼합물의 열처리 온도를 600 °C로 선택함이 바람직하다. 따라서  $\text{La}_2\text{O}_3$ (또는 $\text{La}(\text{OH})_3$ )- $\text{Al}(\text{OH})_3$  혼합 분말을 600 °C 에서 열처리하면  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 혼합 분말이 얻어짐을 X선

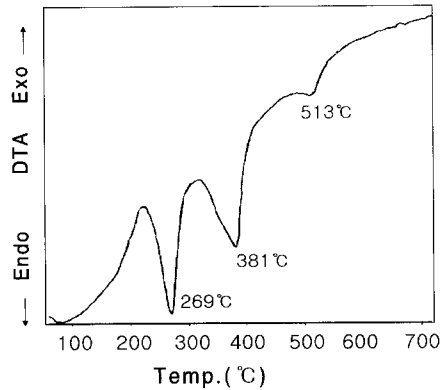


그림 2.  $\text{La}(\text{OH})_3$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  혼합분말의 DTA 곡선.  
Fig. 2. DTA curve of the  $\text{La}(\text{OH})_3$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  powders.

회절분석으로 확인하였다.

그림 3은  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 분쇄시간에 따른 분말의 반응상태를 X선 회절곡선으로 나타낸 것이다. 이 그림에서  $\text{La}(\text{OH})_3$ 의 피이크가 나타난 이유는 본 실험에서 사용한  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 물분자가 완전히 제거되지 않았기 때문이다.(다른메이커(Junsci Co)는 쉽게 탈수가 되었음) 그림에서 초기의 혼합분말에서는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 피이크가 뚜렷하였으나, 고에너지 볼 밀의 혼합 분쇄시간이 증가함에 따라서 그들의 피이크는 낮아지면서 넓어짐을 보였다. 이것은 강력한 분쇄에너지에 의해서 분말입자의 크기가 작아지기 때문이다.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 경우 Scherrer의 식으로부터 구한 분말입자의 크기는 초기분말에서는 약 190 nm이었으나, 1시간 분쇄한 경우에는 약 60 nm, 2시간에는 30 nm로 작아졌다. 이와 같이 혼합 분말의 입자가 작아짐과 동시에 결정자체의 결합이 발생하여 입자 상호간의 전자 이동이 쉬워지므로, 열을 별도로 가하지 않아도 분쇄시간이 1시간인 경우에  $\text{LaAlO}_3$ 가 생성되기 시작하였다. 그리고 분쇄시간이 5시간에서는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{La}(\text{OH})_3$ 로 짐작되는 피이크만 28~31 ° 부근에서 조금 넓게 관찰되었다. 그리고 분쇄시간이 10시간 일때는  $\text{LaAlO}_3$ 의 피이크는 매우 예리하고 크게 증가하였으며 단일상을 나타내었다. 다만 28 ° 에서 나타나는  $\text{La}(\text{OH})_3$ 의 조그만 피이크가 관찰되었다. 그러나 분쇄시간이 30시간 및 50시간에서는 거의  $\text{LaAlO}_3$ 의 피이크만 관찰되었고, 분말의 입자 크기는 160~180 nm로 추정된다.

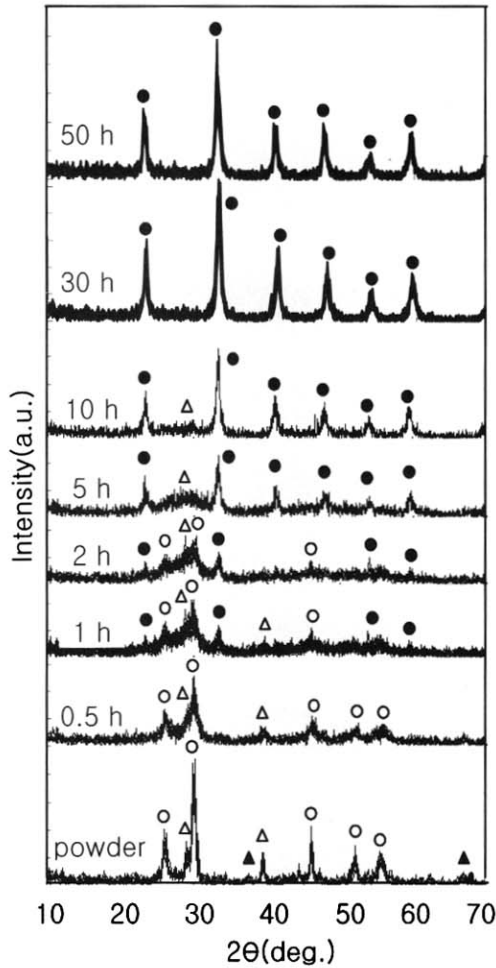


그림 3. 0에서 50시간까지 고에너지 볼밀로 처리한 LaAlO<sub>3</sub> 조성물의 X선 회절곡선.

Fig. 3. XRD patterns of the LaAlO<sub>3</sub> composition treated high energy ball milling for various times ranging from 0 to 50 h.

(●:LaAlO<sub>3</sub>, ○:La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, △:La(OH)<sub>3</sub>, ▲:γ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

그림 4는 분쇄분말의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 입자가 매우 미세하지만 나노분말이 갖는 입자간의 융집현상이 매우 크게 보였으며, 미소 분말입자의 크기를 추정해본 결과 150~200 nm로 X선 회절곡선에서 계산한 값(Sherrer의 식)과 거의 일치함을 보였다. 이상과 같이 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-γ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합물을 고에너지 볼 밀로 분쇄한 결과 메카노케미컬적인 반응이 일어남을 알 수 있다.

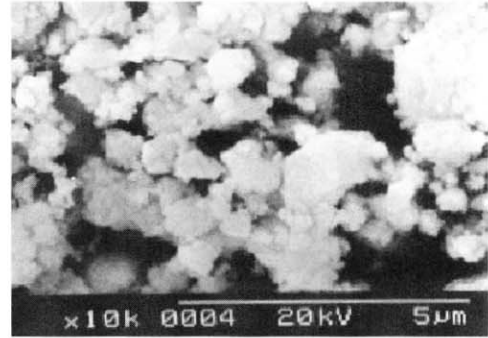


그림 4. LaAlO<sub>3</sub> 분말의 전자 현미경 사진.

Fig. 4. SEM micrograph of LaAlO<sub>3</sub> powders.

여기서 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 메카노케미컬적인 반응이 일어나지 않는 이유를 생각해보자. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조는 γ, δ, θ 및 α가 있다[15]. 보통 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 α형으로 corundum이라 하며, 가장 안정한 물질의 하나이다. 그러나 γ, δ 및 θ형은 Al(OH)<sub>3</sub>를 열분해할 때 생성된다. 350-700 °C에서는 γ, 800-1000 °C에서는 δ, 1000-1200 °C에서는 θ 그리고 그 이상의 온도에서는 α형으로 변한다. 여기서 γ형을 가지는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 boehmite라 하며, 준안정상태를 가지므로 반응 시에 엔트로피가 가장 최소이다. Avvakumov 등은 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 메카노케미컬 반응에서 α Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 반응율이 매우 낮고, γ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 매우 높음을 보고하였다[12]. 따라서 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 반응을 요하는 에너지가 매우 크기 때문에 메카노케미컬적인 에너지로서는 LaAlO<sub>3</sub>를 생성시키는 것이 어렵다.

그림 5는 1400 °C에서 4시간 소결한 시료(a,c,e)와 1500 °C에서 1시간 소결한 시료(b,d,f)의 분쇄시간에 따른 LaAlO<sub>3</sub> 세라믹스의 파단면을 나타낸 것이다. 1400 °C에서 소결한 시료(a,c,e)에서는 소결체 입자의 크기는 약 400 nm로 작고 소결체 입자 상호간의 융합(영킴)에 의한 입자성장이 적으며, 기공(pore)이 큼을 보였다. 그러나 1500 °C에서 소결한 시료(b,d,f)는 입자의 크기가 700~800 nm로 약 2배나 증가하였다. 또한 소결체 입자 상호간의 융합(영킴)에 의한 입자성장이 증가하였으며, 기공이 적음을 보였다. 이러한 현상은 분쇄시간이 10시간인 시료에서는 적었으나 분쇄시간이 30시간과 50시간에서는 증가하였다. Kong 등은[10] PZT 세라믹스의 입자는 분쇄시간이 증가함에 따라서 감소함을 보고하였는데 본 실험에서는 소결체 입자 크기의 변화를 뚜렷이 구분할 수가 없었고 입자의

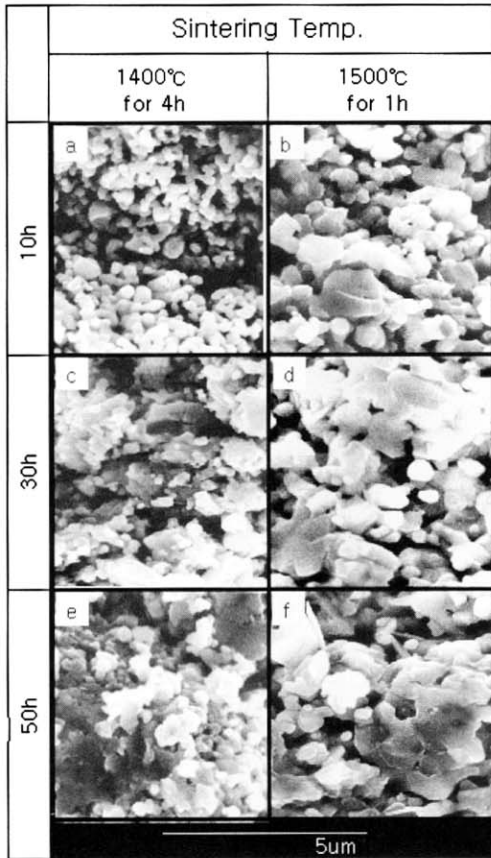


그림 5. LaAlO<sub>3</sub> 세라믹스의 SEM 사진.  
Fig. 5. SEM micrograph of LaAlO<sub>3</sub> ceramics.

융합(엡킹)에 의한 불규칙적인 성장만을 확인할 수 있었다. 분쇄시간이 길어지면 강력한 분쇄에너지로 인하여 입자의 크기가 처음에는 지수적으로 작아 지지만 어느 정도 이상의 분쇄시간에서는 그 크기의 감소는 매우 적어서 거의 일정하다[16]. 이러한 결과는 그림 3에서 10시간과 30시간 그리고 50시간의 분쇄시간에서 계산된 소결체 입자의 크기가 160~180 nm인 것으로부터 알 수 있다. 다만 분쇄 시간이 증가하면 분말에 스트레스와 결정결함이 증가하기 때문에 동일한 열역학적인 에너지에서도 쉽게 입자의 융합(엡킹)현상이 일어나기 때문이다.

그림 6은 1400 °C에서 4시간 소결한 시료와 1500 °C에서 1시간 소결한 시료의 분쇄시간에 따른 LaAlO<sub>3</sub> 세라믹스의 밀도를 나타낸 것이다. 1400°C에서 4시간 동안 소결 하였을 때 10시간

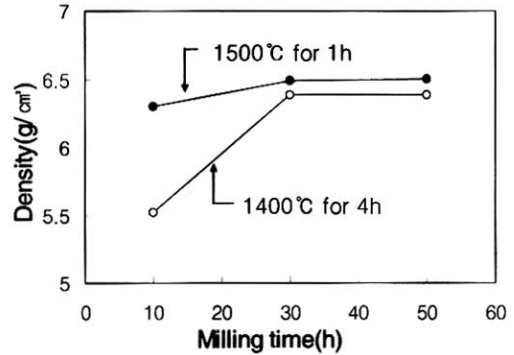


그림 6. 분쇄 시간에 따른 세라믹스의 밀도.  
Fig. 6. Densities of the LaAlO<sub>3</sub> ceramics as a function of milling time.

분쇄한 시료에서는 5.52 g/cm<sup>3</sup>을 나타낸 반면에 30 시간과 50시간에서는 약 6.38 g/cm<sup>3</sup>을 각각 나타내었다. 이 값은 LaAlO<sub>3</sub> 세라믹스의 이론밀도인 6.525 g/cm<sup>3</sup>[2]의 98 %로써 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al(OH)<sub>3</sub>의 혼합 분말을 고에너지 볼 밀로 10시간 분쇄한 후에 1000 °C에서 4시간 열처리한 분말을 성형하여 1400 °C에서 4시간 소결한 시료의 밀도(6.4 g/cm<sup>3</sup>)와 비슷함을 보였다[17]. 그러나 소결온도가 1500 °C에서 1시간 소결한 경우에 분쇄시간이 10시간 시료에서는 이론밀도의 94 %인 6.18 g/cm<sup>3</sup>을 나타내었고, 30시간에서는 6.49 g/cm<sup>3</sup> 및 50시간에서는 6.50 g/cm<sup>3</sup>으로 이론 밀도의 99.5 % 이상을 각각 나타내었다. 이 값은 화학적으로 합성한 전구체를 1500 °C에서 6시간 동안 열처리한 시료[7](약99 %)보다도 높으며, 거의 이론 밀도에 버금가는 완전한 세라믹스임을 나타낸다. 그러나 분쇄시간이 10시간인 경우에 소결온도에 따른 시료의 밀도가 낮은 이유는 그림 5에서 보이는 SEM 사진과 같이 1400 °C에서는 소결체 입자의 크기가 작고 입자간의 기공(pore)이 많은 반면에 1500 °C에서는 소결체 입자의 크기가 크고 또한 기공이 감소하였기 때문이다. 이상의 결과로부터 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-γ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합 분말을 메카노케미컬인 방법으로 나노 크기의 분말을 합성하고, 이 분말을 소결하면 이론밀도에 매우 근접하는 LaAlO<sub>3</sub> 세라믹스를 얻을 수 있다.

그림 7은 분쇄시간에 따른 세라믹스의 비유전율과 정전용량의 온도계수를 나타낸 것이다. 비유전율은 분쇄시간이 증가함에 따라서 조금 증가함을 보였으나, 그 크기(19~20)는 일반적으로 보고된

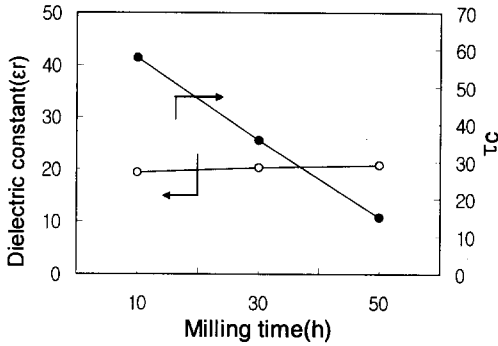


그림 7. 분쇄시간에 따른 유전상수와 정전용량의 온도계수( $\tau_c$ ).

Fig. 7. Dielectric constant and temperature coefficient of capacitance( $\tau_c$ ) as function of milling times.

값(20~23)과 비슷함을 보였다[2]. 그리고 정전용량의 온도계수는 분쇄시간이 증가함에 따라서 +60 ppm/°C에서 +15 ppm/°C으로 감소함을 보였다. 분쇄시간의 증가에 따라서 시료의 비유전율이 약간 증가하고, 정전용량의 온도계수가 감소하는 것은 시료의 밀도가 증가하였기 때문이라 생각된다[18].

한편 30시간과 50시간에서 분쇄한 시료의 정전용량 온도계수로부터 공진주파수의 온도계수  $\tau_f = -0.5\tau_c - \alpha$  ( $\alpha$ 는 열팽창계수로 보통 8-10 ppm/°C)를 계산해 보면 -15~-27 ppm/°C로 일반적으로 알려진 값(-40~-50 ppm/°C)들[2] 보다는 작음을 나타내었다. 이러한 차이는 본 시료가 매우 치밀하게 소결 되었기 때문이라 생각된다. 또한 1MHz에 있어서 시료의 유전손실은 약 0.0003으로 매우 적은 값을 나타내었다.

#### 4. 결론

$\text{La}_2\text{O}_3 - \gamma \text{Al}_2\text{O}_3$  혼합분말을 10~50시간동안 고에너지 볼 밀을 사용하여 실온에서(메카노케미컬 방법) 매우 미세한  $\text{LaAlO}_3$  분말을 합성하였다. X선 회절곡선과 SEM의 분석결과 분말입자크기는 160~180 nm로 추정된다. 분쇄시간을 10시간, 30시간 및 50시간으로 달리한 분말을 각각 성형하여 1400°C와 1500°C에서 소결하여  $\text{LaAlO}_3$  세라믹스를 만들었다. 분쇄시간이 증가함에 따라서 소결체의 입자는 응집현상이 증가하였다. 50시간 동안 분쇄한

분말로 만든 시료를 1500 °C에서 1시간 소결한 결과 밀도가 약 6.50 g/cm<sup>3</sup>(이론밀도의 99.5 %이상)의 매우 치밀한 세라믹스를 얻을 수 있었다. 이 세라믹스의 비유전율은 20, 유전손실은 0.0003정도이고, 정전용량의 온도계수는 +15 ppm/°C를 나타내었다.

#### 참고 문헌

- [1] K. S. Hwang and B. Kang, "Chemical solution derived epitaxial Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> films on textured LaNiO<sub>3</sub> electrode", J of Mater. Sci. Letters, Vol. 18, p. 2013, 1999.
- [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, Jan., 1999.
- [3] 김현재, 송준태, 여동훈 "CaTiO<sub>3</sub>-LaAlO<sub>3</sub>계 세라믹스의 마이크로파 유전특성", 한국전기전자재료학회지, 9권, 4호, p. 379, 1996.
- [4] Gun Yong Sung, Kwang Yong Kang, and in-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.
- [5] Bernard Beguin, Edouard Garbowski, and Michel Primet, "Stabilization of alumina by addition of lanthanum", Applied Catalysis, Vol. 75, p. 119, 1991.
- [6] 최상수, 조정호, 김강언, 정수태, 조상희, "La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al(OH)<sub>3</sub>를 메카노케미칼로 처리한 LaAlO<sub>3</sub> 세라믹의 소결 및 유전특성", 한국요업학회지, 39권, 1호, p. 68, 2002.
- [7] Ercan Taspinar and A. Cuneyt Tas, "Low-temperature chemical synthesis of lanthanum momoaluminate", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 1, p. 1333, 1997.
- [8] Jose F. Fernandez-Bertran, "Mechanochemistry an overview", Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 4, p. 581, 1999.
- [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] L. B. Kong, W. Zhu, and O. K. Tan, "Preparation and characterization of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> ceramics from high energy ball milling powders", *Mater. Lett.*, Vol. 42, p. 232, 2000.
- [11] Yang Jiang, Yue Wu, Yi Xie, and Yi-Tai Qian, "Synthesis and characterization of nanocrystalline lanthanide oxysulfide via a La(OH)<sub>3</sub> gel solvothermal route", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, No. 10, p. 2628, 2000.
- [12] E. G. Avvakumov, E. T. Devyatkina, and N. V. Kosova, "Mechanochemical reaction of hydrated oxides", *J. of solid state chemistry*, Vol. 113, p. 379, 1994.
- [13] G. Mi, F. Saito, S. Suzuki, and Y. Waseda, "Formation of CaTiO<sub>3</sub> by grinding from mixtures of CaO or Ca(OH)<sub>2</sub> with anatase or rutile at room temperature", *Powder technology* Vol. 97, p. 178, 1998.
- [14] Hiroaki Yanagida, Kunihiko Koumoto, and Masaru Miyayama, "The Chemistry of Ceramics", Originally published by Maruzen Co., Ltd., Tokyo, p. 138, 1996.
- [15] Yuan Go Wang, Paul M. Bronsveld, and M. DeHosson, "Ordering of octahedral vacancies in transition aluminas", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, No. 6, p. 1655, 1999.
- [16] J. Z. Jiang, Y. X. Zhou, S. Morup, and C. Bender Koch, "Microstructural evaluation during high energy ball milling of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> powders", *NanoStructured Materials*, Vol. 7, No. 4, p. 410, 1996.
- [17] 조정호, 최상수, 김강연, 정수태, 조상희, "분쇄방식에 따른 LaAlO<sub>3</sub> 세라믹의 합성과 유전특성", *한국전기전자재료학회지*, 15권, 3호, p. 238, 2002.
- [18] 김재윤, 김부근, 김강연, 정수태, 조상희, "Ba[Mg<sub>1/3</sub>(Nb<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.8</sub>)<sub>2/3</sub>]O<sub>3</sub> 세라믹스의 밀도가 유전특성에 미치는 영향", *전기전자재료학회 논문지*, 13권, 6호, p. 485, 2000.