

Al₂O₃를 함유하는 AlN세라믹스의 반응소결 및 열전도도

김영우* · 이윤복 · 박상희** · 오기동 · 박홍채

부산대학교 무기재료공학과

*포항산업과학연구원

**가야대학교 세라믹공학과

Reaction Sintering and Thermal Conductivity of AlN Ceramics with Al₂O₃ Additions

Yeong-Woo Kim*, Yoon-Bok Lee, Sang-Hee Park**, Ki-Dong Oh and Hong-Chae Park

Dept. of Inorganic Materials Eng., Pusan National University, Pusan, 609-735

*Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang, 790-330

**Dept. of Ceramic Eng., Ka Ya University, Goryung, 717-800

(1997년 10월 8일 받음, 1997년 11월 24일 최종수정본 받음)

초 록 5-64.3mol% Al₂O₃를 함유하는 AlN(1wt% Y₂O₃)의 1650-1900℃ 상압소결에 따른 치밀화 거동, 미세구조, 열전도도가 검토되었다. XRD분석결과, AION(5AlN·9Al₂O₃), 27R AlN다형, AlN이 소결체의 주상으로서 동정되었다. Al₂O₃의 함량이 증가할수록 소결체의 부피밀도는 증가하였다. AION을 기지상으로 하는 물질(≥30mol% Al₂O₃)인 경우는 1750℃ 소결에서 최대의 부피밀도를 나타내었으며, AlN을 기지상으로 하는 경우(5mol% Al₂O₃)는 소결온도가 증가할수록 밀도가 감소하였다. Y₂O₃의 존재하에서 주로 1850℃ 이상에서 Al₂O₃와 AlN의 반응에 의해서 액상이 생성되었다. AION을 기지로 하는 물질의 치밀화는 주로 액상의 생성 및 AION의 입성장에 의해서 지배되었으나, AlN을 기지로 하는 물질에 있어서는 1650℃에서 액상이 생성되었고, 소결온도가 1900℃까지 상승할 동안 AlN의 입성장은 크게 일어나지 않았다. Al₂O₃함량이 증가할수록 낮은 열전도도를 갖는 다량의 AION 및 액상의 생성으로 인하여 소결체의 열전도도는 감소하였다. 5mol% Al₂O₃를 함유한 1900℃ 소결체가 최대의 열전도도(77.9W/(m·K))를 나타내었다.

Abstract Sintering behavior, microstructure and thermal conductivity in AlN(1wt% Y₂O₃) containing 5-64.3mol% Al₂O₃ according to pressureless sintering in the range 1650 to 1900℃ were discussed. AION(5AlN·9Al₂O₃), 27R AlN pseudopolytype, and AlN were identified by XRD as the main phases in the sintered materials. With increasing Al₂O₃ content, the sintered bulk density increased. The sintered bulk density of AION matrix materials(≥30mol% Al₂O₃) showed a maximum at 1750℃, while that of the AlN matrix(5mol% Al₂O₃) decreased with increasing sintering temperature. The liquid phase was mainly formed by the reaction of AlN with Al₂O₃, aided by the presence of Y₂O₃, above 1850℃. Densification of the AION matrix materials was mainly governed by the formation of the liquid phase and grain growth of AION. In the AlN matrix materials, liquid was formed at 1650℃ and AlN grain growth did not greatly occur with increasing sintering temperature up to 1900℃. Thermal conductivity of the sintered materials decreased with increasing Al₂O₃ content due to the formation of the large amount of AION and liquid with low thermal conductivity. The material sintered at 1900℃ with 5mol% Al₂O₃ had a maximum(77.9W/(m·K)) thermal conductivity.

1. 서 론

질화알루미늄(AlN)은 높은 열전도도, 우수한 전기적 및 기계적 특성으로 인하여 여러 산업분야에 광범위하게 이용되고 있다. 그러나, AlN 단독으로는 충분한 강도를 보유하는 치밀한 소결체를 만들기 어려우므로, 치밀화를 위한 유효한 소결제와 AlN의 제반 물성에 미치는 이들의 첨가 영향에 관한 연구가 행하여지고 있다¹⁻³⁾.

열전도도는 AlN을 구조용재료로 사용시 내열충격성에 영향을 줄 뿐만 아니라 특히 전자기관재료로 사용할 때는 기관의 주요 기능 중의 하나가 구성부품의 적절한 작동을 위해 요구되어지는 온도를 유지하기 위하여 electron package로부터 열을 제거하는 것이기 때문에 컴퓨터 설계

에 있어서 매우 주요한 관건이 된다. Slack 등⁴⁾에 의하여 계산된 AlN의 이론 열전도도는 319W/(m·K)이지만, 다결정 AlN 조성의 경우는 이 보다 낮은 200W/(m·K)인 것으로 보고⁵⁻⁸⁾되어 있다.

소결할 동안 AlN의 치밀화 및 기계적 특성을 향상시키기 위하여 사용되는 가장 효과적인 첨가제 중의 하나는 알루미늄(Al₂O₃)이다. AlN의 소결시 산소의 영향은 현저하며, 1.4mol% 이하의 Al₂O₃를 함유하는 AlN분말은 2000℃에서 가압소결에 의해서도 거의 치밀화 되지 않는 반면에 2.5mol% 이상의 Al₂O₃의 첨가는 가압소결에 의해서 이론밀도의 98% 이상으로 AlN을 치밀화 시킨다⁹⁾.

Al₂O₃는 AlN과 반응하여 1650℃에서 스피넬 구조를 갖는 알루미늄산질화물(AION)을 생성시키고, 이는 1850℃

이상에서 AlN과 반응하여 AlN의 pseudopolytypes (2H δ , 27R, 16H, 21R, 12H)를 만든다¹⁰⁻¹². AION은 2050°C에서 비조화용융 (incongruently melting)하며, 약 35.7mol% AlN 부근에서 안정하고, $5AlN \cdot 9Al_2O_3$ 의 화학양론조성으로 나타낼 수 있다¹³. AION의 격자정수는 30mol% AlN을 첨가하여 1950°C에서 소결하면 7.938 Å이고 37.5mol% AlN을 첨가하면 7.591 Å로 변화한다¹². 입방정 AION은 알루미늄과 유사한 성질을 가지나, 알루미늄과는 달리 광학적으로 투명한 단결정체로의 제조를 가능케 하고 또한 이방적 성질과 결부된 문제점들을 제거할 수 있기 때문에 다방면으로 그 응용이 기대된다¹⁴.

본 연구에서는 AlN- Al_2O_3 계에서 복합소결체의 제조를 시도하고, 이들의 소결 거동을 조사하였으며 아울러 반응생성물이 소결체의 미세구조와 열전도도에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 출발물질로 사용한 AlN분말 (F-grade, Tokuyama Soda)은 응집입자의 크기가 2.1 μ m, 비표면적이 4.11m²/g이었으며, 알루미늄분말 (AES-11C, Sumitomo)은 평균입경이 0.6 μ m, 비표면적이 8.23m²/g 정도였다.

Al_2O_3 -AlN상태¹⁵를 근거로 하여 AlN에 Al_2O_3 를 각각 5, 14, 30, 50 및 64.3mol% 첨가함으로써 소결체의 결정상이 AION, AlN이 존재하는 AION, 그리고 AlN이 되도록 유도하였다. AlN함량을 기준으로 하여 1wt% Y_2O_3 가 첨가되도록 $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 를 소결조제로, 0.3wt% DARVAN-C를 분산제로, 0.5wt% PVB를 결합제로 사용하였다. 조합물을 ethyl alcohol 및 알루미늄 불과 함께 폴리에틸렌 용기에 넣고 48시간 ball milling한 후, 건조하였다. 건조물을 50 mesh sieve를 통과시켜 과립화한 후, 폭 및 두께 5mm, 길이 15mm 크기의 dilatometer용 시편과 지름 10mm pellet형의 소결용 시편을 steel die내에서 70MPa로 일축가압한 후, 200MPa로 냉간정수압함으로써 제조하였다. 성형체를 500°C에서 2시간 탈지한 후, 분위기가압소결로를 이용하여 1기압의 질소가스분위기에서 1000°C까지는 5°C/min, 그 이후 1900°C까지는 10°C/min의 승온속도로 가열하였다.

연속가열에 따른 성형체의 수축거동을 분위기가압소결로에 부착되어 있는 고온dilatometer를 사용하여 조사하였다. 소결체의 부피밀도를 증류수를 매체로하여 Archimedes법으로 측정하였다. X-선회절분석기 (XRD, D-MAX 1400, Rigaku)를 사용하여 결정상을 동정하였다. 주사전자현미경 (SEM, JSM-840A, Jeol)을 사용하여, 30, 15, 1 μ m의 순서로 diamond paste를 사용하여 연마한 후 1400°C에서 30분간 열에칭한 소결체의 표면을 관찰하였다.

열확산율의 측정은 열정수측정장치 (TC-7000, Sinku-Riko)를 이용하여 양면 연마한 직경 약 9.9mm, 두께 2.9mm 시편에 대하여 laser flash법으로 행하여졌으며, 측정전에 시편의 양면에 Au coating 및 carbon spraying

하였다. 측정된 열확산율, 비열 및 시편의 밀도로부터 열전도도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

5mol% Al_2O_3 를 첨가한 AlN성형체의 연속가열에 따른 수축율과 수축속도를 그림 1에 나타내었다. 온도의 상승과 더불어 수축율은 거의 직선적으로 증가하였으며, 16.2% 정도의 최종 수축율(1800°C)을 나타내었다. 1550°C부근에서의 큰 수축속도 (~0.56%/min)는 Y_2O_3 의 존재하에서 Al_2O_3 와 AlN의 반응에 따른 액상의 생성에 기인하며, 1680°C부근에서의 수축속도 (~0.60%/min)의 상승은 AlN의 용해-석출기구¹⁴에 의해서 치밀화가 진행되기 때문으로 생각된다. Al_2O_3 의 첨가량에 관계없이 거의 유사한 수축거동을 나타내었으나, 첨가량이 증가할수록 수축곡선의 기울기는 다소 증가하였고, 아울러 최대 수축속도에 해당하는 온도 (64.3mol% Al_2O_3 의 경우 1450°C)는 감소하였다.

반응생성물에 미치는 Al_2O_3 의 첨가량과 소결온도의 영향을 파악하기 위하여 X-선회절분석을 행하고, 1750°C 및 1900°C에서 2시간 소결후의 XRD패턴을 그림 2, 그림 3에 각각 나타내었다. 1750°C 소결의 경우 Al_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라서 AlN의 회절강도는 점차적으로 감소하여 64.3mol% 첨가시에는 거의 소실하였고, 반면에 AlN의 회절강도는 50mol%까지는 지속적으로 증가하다가 그 이후 거의 일정값을 유지하였다. 이러한 결과는 Al_2O_3 -AlN계의 상태도에 관한 McCauley와 Corbin¹⁵ 및 Gauckler와 Petzow¹⁶의 연구결과와도 일치한다. 소결온도가 1900°C로 증가하면서 AION 및 AlN의 회절강도의 감소 이외에는 뚜렷한 변화가 없었으나, 14mol% Al_2O_3 첨가의 경우에는 1750°C에서의 주된 결정상인 AlN이 대부분 AlN의 다형인 27R상으로 변화하였다. Lejus¹⁷가 Al_2O_3 -AlN계에서 언급한 X상은 그 후 X_6 및 X_7 의 혼합상으로 수정되었다¹⁶. 또한 이 계에서 1기압 질소분위기 하에서 12H, 21R 및 27R상 등의 다형이 존재하며, 27R상은 1920°C부근부터 생성된다고 보고¹⁵되어 있다. 본 연구에서는 이보다 다소 낮은 1850°C에서 27R상이 생성되었다.

Al_2O_3 의 첨가량을 달리한 소결체의 부피밀도를 소결온도

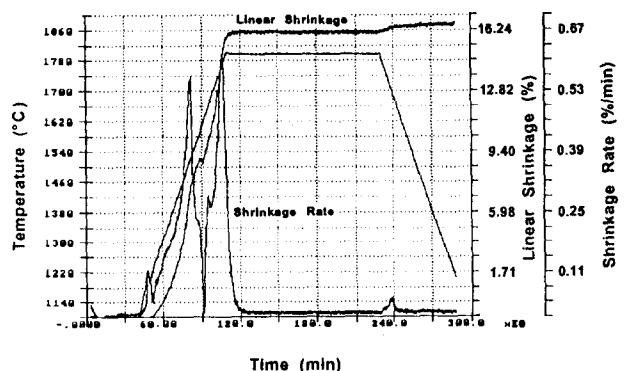


Fig. 1. Shrinkage curves of AlN with addition of 5mol% Al_2O_3 during nonisothermal sintering at nitrogen atmosphere.

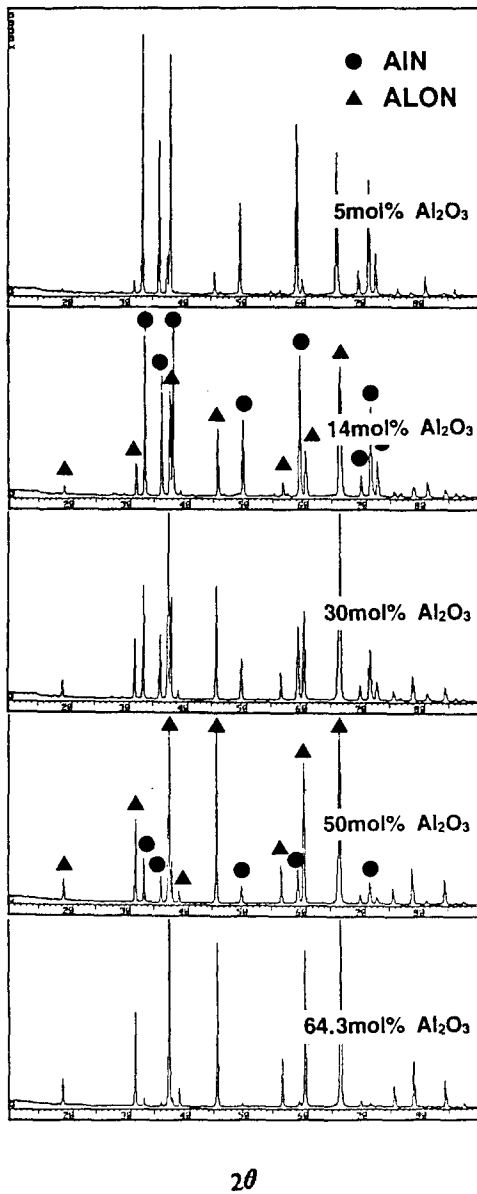


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of AlN with various Al_2O_3 contents after sintering at 1750°C for 2h.

의 함수로써 그림 4에 나타내었다. Al_2O_3 의 첨가량이 증가할수록 소결밀도는 감소하였다. 64.3mol% Al_2O_3 를 첨가한 소결체의 부피밀도는 AION 이론밀도 (이론밀도 : $3.71\text{g}/\text{cm}^3$)¹³⁾의 95.2% (1650°C)와 97.6% (1750°C)를 나타내었다. 소결온도를 1750°C 이상으로 증가하면 액상의 부분적인 휘발로 인하여 밀도는 조금 감소하였다. 30 및 50 mol% Al_2O_3 를 첨가한 소결체의 부피밀도는 64.3mol% Al_2O_3 를 첨가한 소결체의 경우와 유사한 온도의존성을 나타내었다. 5mol% Al_2O_3 를 첨가한 소결체를 제외하고는 1750°C 에서 최대의 소결밀도를 나타내었으며, 소결온도가 그 이상으로 증가함에 따라 밀도는 감소하였다. 5mol% Al_2O_3 를 첨가한 1650°C 소결체의 밀도는 AIN의 이론밀도 ($3.26\text{g}/\text{cm}^3$)보다 높았으며, 이는 AIN보다 밀도가 높은 상이 존재하기 때문이라 생각된다.

소결체의 표면을 연마, 열에칭한 후 미세구조를 관찰하

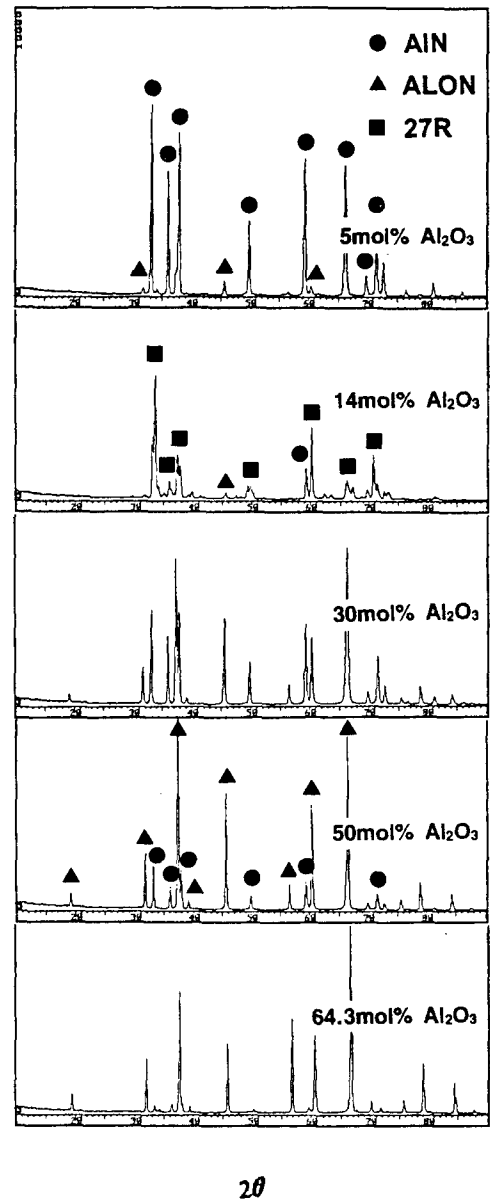


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of AlN with various Al_2O_3 contents after sintering at 1900°C for 2h.

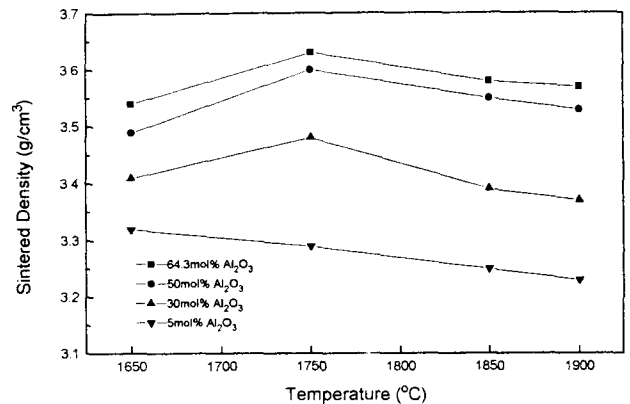


Fig. 4. Sintered density of AlN with various Al_2O_3 contents.

였다. 30mol% Al_2O_3 를 첨가한 소결체의 SEM사진을 그림 5에 나타내었다. 1650°C 에서 AION상의 치밀화가 진행

중임을 알 수 있으며, AlN 입자가 상당량 존재하였다. 그러나, 소결온도가 1750°C (그림 5(b))로 증가하면서 상당량의 액상이 형성되어, 입계의 구분이 거의 불가능하였다. 1850°C 소결체에서는 다시 유리상으로 둘러 싸여진 AlON 의 입계가 확인되었다. 1900°C 소결체에서는 AlON 입계에서 액상이 생성되었음을 알 수 있다. 한편, $14\text{mol}\%$ Al_2O_3 를 첨가한 소결체에서는, 1650°C 에서 Al_2O_3 와 AlN 이 Y_2O_3 의 존재하에서 반응하여 생성된 상당량의 액상으로 인하여 AlN 입자가 불분명 하였으며, AlON 입자가 일부 관찰되었다(그림 6(a)). 소결온도가 1750°C 로 증가하면서 AlN 의 과다한 입성장과 이로 인한 조대 기공이 존재하였으나, 입계는 불분명 하였다(그림 6(b)). 1850°C 소결체의 미세구

조(그림 6(c))는 1750°C 소결체의 그것과는 상이하였으며, 다소간의 기공과 입자표면에 얇은 액상의 피가 형성되어 있음을 알 수 있다. 미세구조의 이러한 차이는 1750°C 의 주상이 AlN 인데 반하여 1850°C 에서는 주상이 AlN 의 다형인 27R 로 변화했기 때문으로 생각된다. 1900°C 소결체의 미세구조(그림 6(d))는 1850°C 의 그것과 유사하였다. $5\text{mol}\%$ Al_2O_3 를 첨가한 소결체는 $14\text{mol}\%$ Al_2O_3 를 첨가한 소결체와 유사한 양상의 미세구조를 나타내었다.

이상의 XRD분석과 SEM 관찰로부터 다음을 알 수 있다 : i) Al_2O_3 를 첨가한 AlN 소결체는 최소한 두가지 이상의 결정상을 구성하고 있으며, 많은 경우에 있어서 상당량의 유리상을 입계에 함유하고 있다. ii) $\geq 30\text{mol}\%$ Al_2O_3

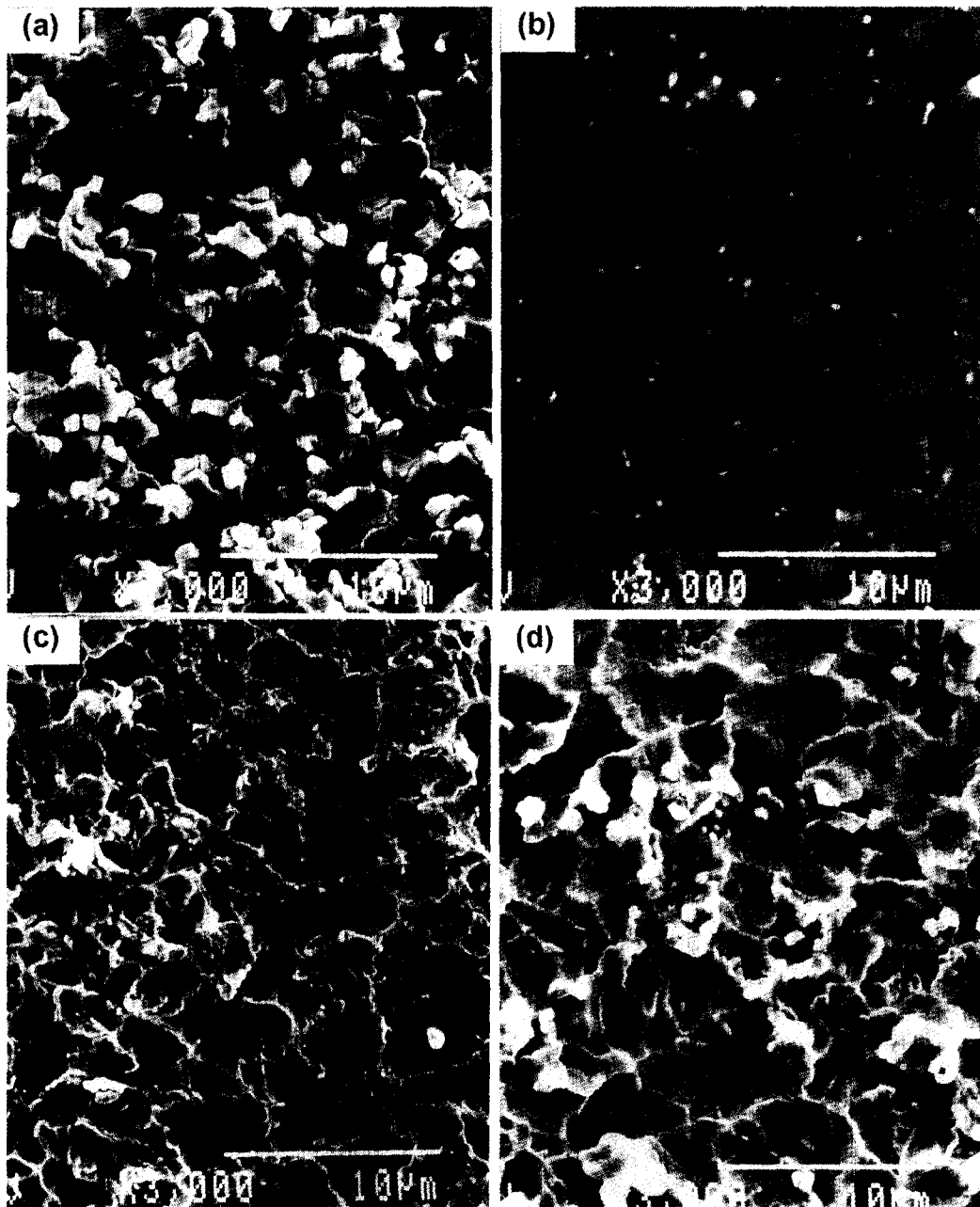


Fig. 5. SEM micrographs of polished and thermally etched surfaces of the AlN with addition of $30\text{mol}\%$ Al_2O_3 , sintered at (a) 1650°C , (b) 1750°C , (c) 1850°C , and (d) 1900°C for 2h.

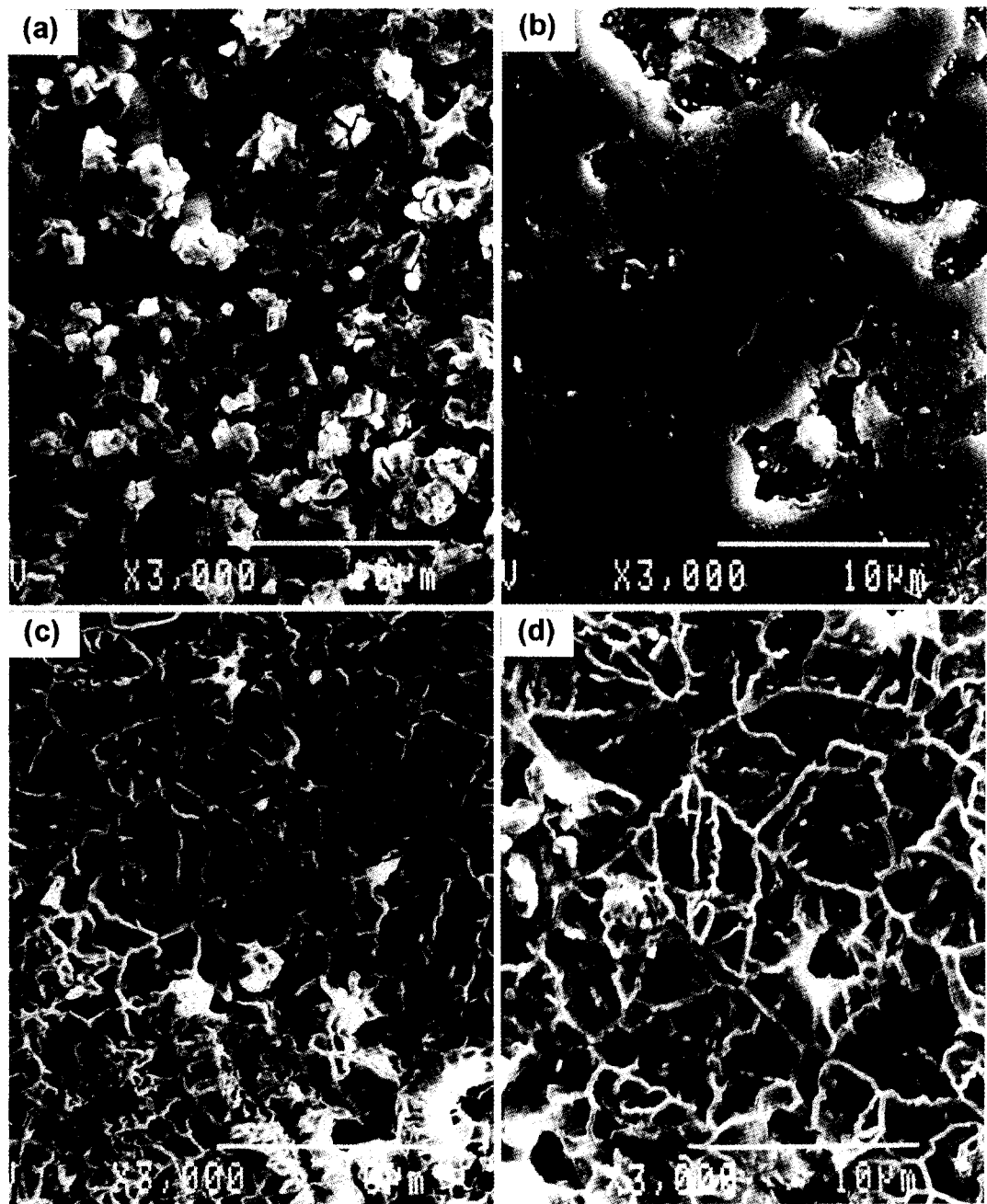


Fig. 6. SEM micrographs of polished and thermally etched surfaces of the AlN with addition of 14mol% Al₂O₃, sintered at (a) 1650, (b) 1750, (c) 1850, and (d) 1900°C for 2h.

를 첨가한 소결체의 미세구조는 AlN 입자가 분산된 다결정 AION 기지로 구성되어 있으며, 5 및 14mol% Al₂O₃ 첨가의 경우는 분산된 AION 혹은 27R 다형 입자를 갖는 AlN 기지로 구성되어 있다.

소결체의 열전도도에 미치는 Al₂O₃ 첨가량의 영향을 파악하기 위하여, AlN에 Al₂O₃를 5, 30, 50, 64.3mol% 첨가하여 1650, 1750 및 1900°C에서 각각 소결한 시편의 열전도도를 그림 7에 나타내었다. 열확산율(α) 및 비열(C_p)을 열정수 측정장치로 측정하고, 측정된 밀도(ρ)를 이용하여 열전도도(k)를 $k = \alpha C_p \rho$ 의 식을 이용하여 계산하였다. 동일한 소결 온도에서는 대체적으로 Al₂O₃ 첨가량이 증가할수록 열전도도는 감소하였다. 조성에 따른 열전도도의 변화는

조성에 따른 소결밀도의 변화(그림 4)와 유사한 경향을 나타내었다. AlN 입자가 분산된 AION 기지상($\geq 30\text{mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$, 12.2-24.1W/(m·K))을 갖는 경우가 AION 입자가 분산된 AlN 기지상(5mol% Al₂O₃, 52.7-77.8W/(m·K))에 비하여 열전도도가 현저히 낮았다.

포논이동(격자진동)에 의한 열전도도(k)는 $1/3 C_p \nu l$ 에 의해서 표현된다. 여기서 C_p 는 열용량, ν 는 포논평균속도, l 은 포논의 평균자유행로이다. 상온에서는 C_p 와 ν 가 비교적 작기 때문에 k 의 차이는 포논-포논산란과 포논-계재물의 상호작용에 의해서 감소되는 l 의 변화에 의해서 주로 영향을 받는다. 따라서, 2차상 및 기공의 존재는 복합체의 열전도도에 영향을 주게 될 것이다. 즉, 복합체의 열전도도는 기

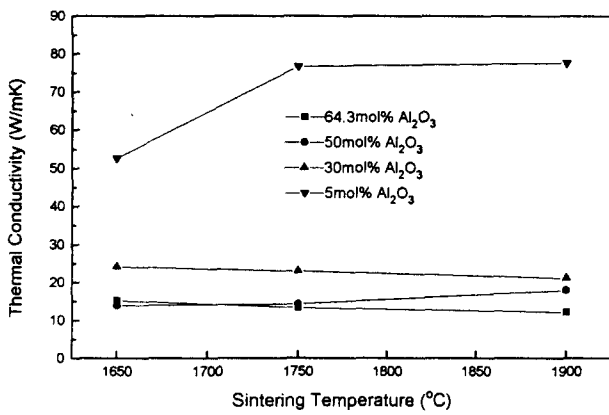


Fig. 7. Thermal conductivity of AlN with various Al₂O₃ contents as a function of sintering temperature.

지상 및 계재물의 열전도도에 관계한다. 30mol% Al₂O₃를 첨가한 1750°C 소결체는 1650°C 소결체에 비하여 밀도가 높은데도 불구하고 낮은 열전도도를 보여주는 것은 열전도도가 낮은 AION 상의 생성이외에 상당량의 유리상의 존재에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 5mol% Al₂O₃를 첨가한 1900°C 소결체의 높은 열전도도는 소결과정중 낮은 열전도도를 갖는 액상의 부분적인 증발로 인하여 2차상이 감소하였기 때문인 것 같다.

4. 결 론

Al₂O₃-AlN계 (1wt% Y₂O₃)의 1650-1900°C 반응소결에 의해서 이론밀도 >97%를 갖는 AlN-AION입자복합체를 제조할 수 있었다. ≥30 mol% Al₂O₃를 함유한 경우에는 AlN입자가 분산된 AION이, 그 이하에서는 AION 혹은 27R입자가 분산된 AlN기지상을 갖는 미세구조가 얻어졌으며, AION입계에서 액상의 존재가 확인되었다. 1900°C 소결에서 액체의 증발로 인하여 가장 낮은 밀도를 나타내었다. 열전도도는 Al₂O₃의 첨가량이 증가할수록 생성된 AION 및 유리상의 증가로 인하여 감소하였다. 열전도도의 변화에 대한 온도의 영향은 미미하였으나, 1900°C 소결은 1650°C 소결에 비하여 열전도도를 상당히 증가(47%)시켰다. 가장 높은 열전도도(77.9 W/(m·K))는 5 mol% Al₂O₃를 함유한 경우의 1900°C 소결에서 얻어졌다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Lomeya, H. Inoue and A. Tsuge, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89**, 330 (1981).
2. P.S. de Baranda, A. K. Knudsen and E. Ruh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1846 (1994).
3. T. Sakai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 460 (1978).
4. G.A. Slack, R.A. Tanzilli, R.O. Pohl and J.W. Vandersande, *J. Phys. Chem. Solids*, **48**, 641 (1987).
5. N. Kuramoto and H. Taniguchi, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**, 883 (1989).
6. N. Ichinose, *Mater. Sci. Forum*, **34-36**, 663-67 (1988).
7. L. Weisenbace and J.A. Ikeda, *Advanced in Ceramics*, Vol. 26, pp. 133-134, Edited by N. F. Yan, K. Niwa, H.M. O'Bryan, Jr., and W. S. Young, American Ceramic Society, Columbus, OH (1987).
8. Miyashiro, N. Iwase and A. Tsuge, Presented at the Engineering Foundation Conference, *Advanced Materials and Processes for High Density Packing*, Santa Barbara, CA (1988).
9. T. Sakai and M. Iwata, *J. Mater. Sci.*, **12**, 1659 (1977).
10. I. Adams, T. R. Aucoin and G. A. Wolff, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1050 (1962).
11. R. Collongues, J. C. Gilles, *Mater. Res. Bull.*, **2**, 837 (1967).
12. T. Saksi, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**, 125 (1978).
13. J.W. McCauley and N.D. Corbin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 476 (1979).
14. J.B. Mac Chesney, *Proc. IEEE*, **68**, 1181 (1980).
15. J.W. McCauley and N.D. Corbin, *Progress in Nitrogen Ceramics*, pp. 111-118, Edited by F. L. Riley, Martinus, Nijhoff, Boston (1983).
16. L.J. Gauckler and G. Petzow, *Nitrogen Ceramics*, pp. 41-60, Edited by F.L. Riley, Noordhoff, Leyden (1977).
17. A. Lejus, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **1**, 53 (1964).