Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 45, No. 12, pp. 827~831, 2008.

Effects of Y_2O_3 Addition on Densification and Thermal Conductivity of AlN Ceramics During Spark Plasma Sintering

Jae Hong Chae*, Joo Seok Park*,†, Jong Pil Ahn*, Kyoung Hun Kim*, and Byung Ha Lee*,****

*Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea
**Department of Materials Science and Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received September 29, 2008; Revised November 25, 2008; Accepted November 26, 2008)

Y_2O_3 첨가가 AlN 세라믹스의 방전 플라즈마 소결 거동 및 열전도도에 미치는 영향

채재홍* · 박주석*,† · 안종필* · 김경훈* · 이병하*,****

*요업기술원
**명지대학교 신소재공학부
(2008년 9월 29일 접수 ; 2008년 11월 25일 수정 ; 2008년 11월 26일 승인)

ABSTRACT

Spark plasma sintering (SPS) of AlN ceramics were carried out with Y_2O_3 as sintering additive at a sintering temperature 1,550~1,700°C. The effect of Y_2O_3 addition on sintering behavior and thermal conductivity of AlN ceramics was studied. Y_2O_3 added AlN showed higher densification rate than pure AlN noticeably, but the formation of yttrium aluminates phases by the solid-state reaction of Y_2O_3 and Al_2O_3 existed on AlN surface could delay the densification during the sintering process. The thermal conductivity of AlN specimens was promoted by the addition of Y_2O_3 up to 3 wt% in spite of the formation of YAG secondary phase in AlN grain boundaries because Y_2O_3 addition could reduced the oxygen contents in AlN lattice which is primary factor of thermal conductivity. However, the thermal conductivity rather decreased over 3 wt% addition because an immoderate formation of YAG phases in grain boundary could decrease thermal conductivity by a phonon scattering surpassing the contribution of Y_2O_3 addition.

Key words **: *Aluminum nitride, Ytrria, Thermal conductivity, Sintering***

1. 서 론

AlN은 우수한 열전도도(이론적으로 320 $Wm^{-1}K^{-1}$), 전기 절연성 및 내화학성이 매우 우수한 재료로써 실리콘과 열팽창율이 유사하여 고집적 전자회로용 기판 및 packaging 재료, 방열부재(heat sink), 반도체 공정 장비용 치구 소재 등의 적용에 주목 받고 있는 재료이다.[1-3] 하지만 AlN은 강한 공유결합성과 자기 확산 계수가 낮아 소결이 매우 어려운 재료이기 때문에 일반적으로 희토류나 알칼리 토금속 산화물 등을 소결 조제로 첨가하여 소결을 행하고 있다.[4,5] 이러한 소결 조제는 소결 중 액상을 형성하여 치밀화를 촉진시킬 뿐만 아니라 AlN 격자 내부에 존재하여 포논 산란을 일으켜 열전도도를 급격히 감소시킨다고 알려진 불순물 산소 원자를 제거함으로써 열전도도를 향상시키는 것으로 알려져 있다. AlN의 소결에 이용되는 소결 조제 중 Y_2O_3의 첨가는 Al_2O_3와 Y_2O_3의 반응으로 yttrium aluminates 액상을 형성하여 고밀도의 소결체를 얻을 수 있으며, 소결 온도를 낮춤으로써 AlN 결정 격자 내로 산소 원자의 용해를 줄이고 소결 중 YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), YAP ($YAlO_3$)와 YAM($Y_4Al_2O_9$) 등과 같은 중간상의 생성으로 AlN 내의 산소 원자가 제거되기 때문에 열전도도를 향상시키는 것으로 보고되었다.[6,7]

방전 플라즈마소결법(Spark Plasma Sintering)은 pulse 직류 전류를 소결하고자 하는 분말에 통전시킴으로써 이때 입자들 사이에 발생하는 고온의 방전 플라즈마 및 분말을 담고 있는 graphite 몰드에 흐르는 전류에 의한 joule 열에 의하여 소결을 행하는 방법이다.[8] 방전플라즈마 소결의 특징은 저온에서 2000°C 이상의 고온영역까지 빠른 시간 내에 온도 제어가 가능하고 방전 플라즈마의 발생에 따른 분말 입자간 neck 형성의 촉진, 결정립 표면정화 작용, 열확산 효과, 전계 확산 효과 등으로 기존의 소결법에 비해 저온에서 매우 짧은 시간 내에 완전 소결을 이룰 수 있어 산화물, 비산화물, 금속 및 복합체 등 매우 다양한 재료에 응용될 수 있다.[8,9]

본 연구에서는 Y_2O_3를 소결 첨가제로 하여 방전플라즈

†Corresponding author : Joo Seok Park
E-mail : pjuju@kicet.re.kr
Tel : +82-2-3282-2487 Fax : +82-2-3282-2490

마 소결법을 적용하여 AlN 소결체를 제조하여 그 소결 특성과 열전도도 특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 절차

출발 원료로 시약급 AlN 분말(99.9%, Kojundo Chem., Japan)과 Y_2O_3 분말(99.9%, Cerac, USA)을 사용하였다. AlN 분말에 소결 조제로 Y_2O_3 분말을 1, 3, 5 wt%를 첨가하였고, 에탄올에 분산 후 24시간 동안 볼밀을 진행한 후 혼합이 완료된 슬러리를 침전이 되지 않도록 교반시키며 에탄올을 제거하고 건조기에서 90°C 24시간 동안 완전 건조하여 혼합 분말을 준비하였다.

준비된 혼합 분말을 graphite mold에 충진시켜 방전플라즈마 소결장치(S-515S Sumitomo Coal mining Co., Japan)를 이용하여 질소 분위기하에서 40 MPa의 압력, 승온 속도는 100°C/min로 1550~1700°C에서 5분 동안 소결 후 로냉을 하였다.

제조된 소결체의 밀도는 Archimedes법을 이용하여 측정하였으며, X-선 회절장치(M03XHF22, MAC Science. Co. Ltd., Japan)를 이용하여 각 소결체의 상분석을 시행하였으며, laser flash장치(LFA 427, NETZSCH. Germany)를 이용하여 상온에서 열확산 계수와 비열을 측정하여 시편의 열전도도를 구하였다. 주사전자현미경 (JSM-5900LV, JEOL, Japan)을 이용하여 소결체의 미세구조 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 방전 플라즈마 소결법으로 제조된 소결체의 상대 밀도를 나타내는 그래프로 소결 조제인 Y_2O_3를 첨가한 경우(이하 그림에서 Y_2O_3의 첨가량에 따라 1Y, 3Y, 5Y로 표기) 모든 소결 온도에서 97% 이상의 고밀도를 나타내고 있지만 첨가하지 않은 경우 (이하 그림에서 pure로 표기)에는 1,650°C에서 97%에 도달함을 보여주고 있다. 일반적으로 AlN의 소결에 있어서 상압 소결이나 Hot-press 소결의 경우 소결 조제를 첨가하여 1,700°C 이상의 온도에서 고밀도의 소결체를 얻을 수 있다.[10-12] 하지만 본 실험에서는 방전 플라즈마 소결법을 이용하여 전통적인 소결법보다 낮은 온도에서 소결 첨가제 없이도 고밀도의 소결체를 제조할 수 있었다. 이러한 결과는 방전 플라즈마 소결법의 우수한 소결능을 매우 잘 보여주는 것이라 사료된다.

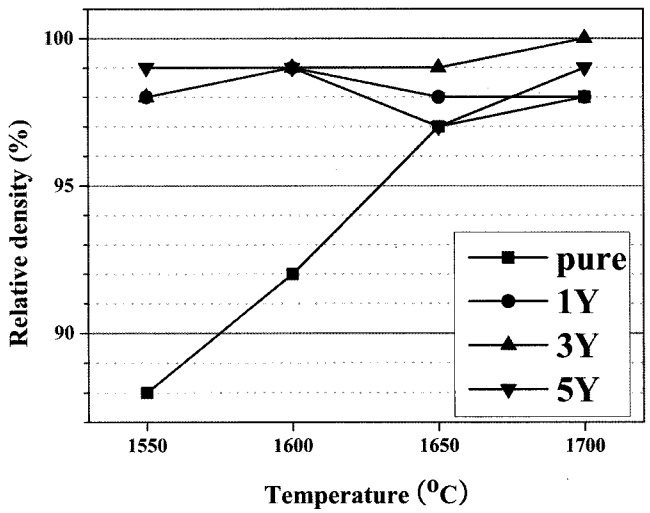

Fig. 1. Relative density of AlN specimens with sintering temperature and sintering additives.

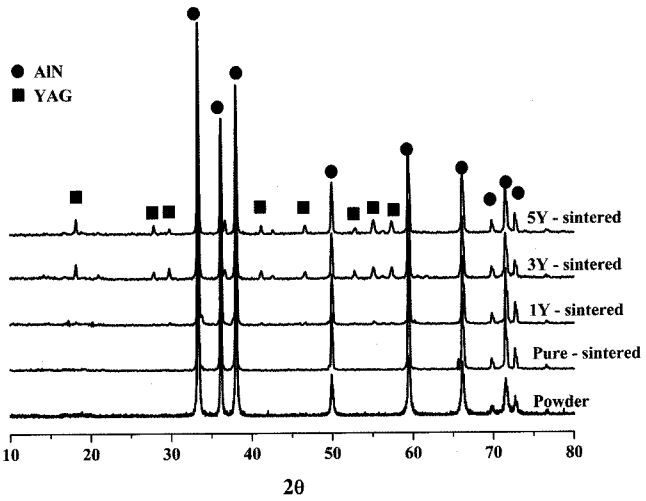

Fig. 2. XRD patterns of AlN powder, pure and 5 wt% Y_2O_3 added AlN sintered bodies at 1,700°C.

Fig. 2는 AlN 분말과 소결체의 XRD 분석 결과를 나타내고 있다. Y_2O_3를 3과 5 wt%를 첨가한 시편의 경우 소결 후 2차상으로 YAG상이 형성되어 있음을 알 수 있는데, Y_2O_3의 첨가에 의해서 생성되는 YAG, YAM, YAP 등과 같은 이차상의 생성은 출발 원료인 AlN 분말 내의 산소 함량과 Y_2O_3의 첨가량에 의해 결정된다. 즉 첨가된 Y_2O_3와 AlN 입자의 표면에 존재하는 Al_2O_3와의 반응을 통해서 형성된다고 알려져 있으며 소결 중 AlN 격자 내부 산소 원자의 용해를 막아주기 때문에 열전도의 향상에 기여를 하는 것으로 밝혀 졌다.[6,7,13,14]

Fig. 3은 방전 플라즈마 소결 중 가압축의 변위를 측정하여 나타낸 결과로 이를 통하여 소결되는 분말의 치밀화 거동에 분석할 수 있다. Y_2O_3를 첨가한 경우와 하지 않은 경우 양자 모두 약 1,300°C 근처에서 소결 수축을 시작하고 있다. Y_2O_3를 첨가하지 않은 경우에는 소결 수축을 시작한 후 소결이 종료될 때까지 전형적인 방전 플라즈마 소결법의 소결 수축 곡선을 나타내고 있지만, Y_2O_3를 첨가한 경우에는 첨가하지 않은 경우보다 빠른 치밀화 거동을 보여주고 있으며 소결 온도에 도달하면 소결 수축이 중지되는 것으로 보아 치밀화가 완료됨 알 수 있

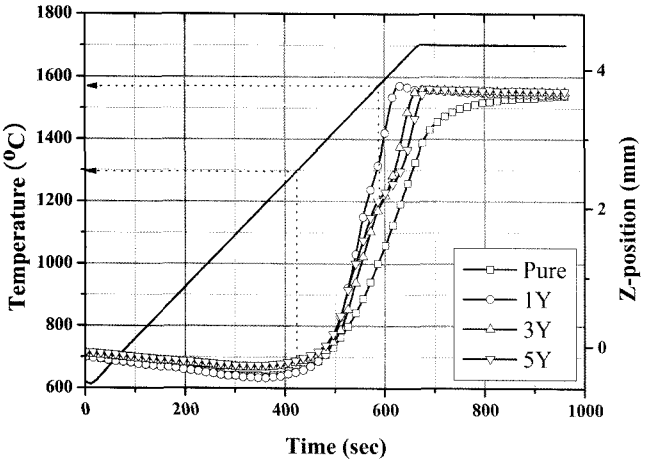

Fig. 3. Densification behaviors of AlN powders during spark plasma sintering process.

다. 이는 AlN의 소결 시 첨가된 Y_2O_3가 AlN 표면의 Al_2O_3와의 반응으로 액상이 형성되기 때문에 치밀화가 급속히 진행되는 것으로 잘 알려져 있다.[4,5] 특히 방전플라즈마 소결의 경우 국부적으로 고온 영역이 형성된다고 알려져 있는데,[8,9] 이는 국부적인 영역에서 이러한 액상의 형성을 더욱 촉진하여 소결 조제를 첨가하지 않은 경우보다 빠른 치밀화 거동을 나타내는 것이라 사료된다.

소결 조제의 첨가량에 따른 치밀화 거동을 살펴보면 Y_2O_3의 첨가량이 증가할수록 오히려 치밀화 완료 시점이 늦어지고 있으며 3과 5 wt%를 첨가한 경우에는 580초 부근인 약 1,580°C 근처에서 소결 수축이 느려지기 시작하며 첨가량이 증가하면 더욱 뚜렷이 이러한 경향을 나타내고 있다. Qiao 등의 보고에 따르면 AlN의 소결에 있어서 Y_2O_3의 첨가 시 Y_2O_3와 Al_2O_3의 고상 반응에 의해 소결 수축이 느려질 수 있으며 온도가 더 상승하여 액상이 형성되면 액상 소결에 의해 치밀화가 급속히 진행된다.[15] 본 연구에서도 Fig. 2에서 XRD 분석 결과와 Y_2O_3의 첨가량이 증가하면 소결 수축 지연이 더욱 뚜렷이 나타남을 고려하면 첨가된 Y_2O_3와 Al_2O_3의 고상 반응에 의한 YAG 상의 형성으로 소결 수축의 지연 현상이 나타난 것으로 사료된다.

Fig. 4는 1,700°C에서 소결된 시편들의 미세구조를 보여주는 SEM 사진으로, Fig. 2의 XRD 분석 결과에는 나타나지 않지만 Y_2O_3 1 wt%가 첨가된 경우에도 이차상이 존재하고 있음을 보여주고 있다. 상압 소결이나 hot-press 소결인 경우 Y_2O_3가 첨가된 AlN 소결체의 경우 매우 뚜렷한 입계 파괴를 일반적으로 나타내고 있지만,[10,12,14,15] 이와는 달리 본 연구에서의 경우에는 입내 파괴와 입계 파괴가 혼재하여 나타나고 있으는데 pure한 시편의 경우 주로 입내 파괴 양상을 보이고 있으며, Y_2O_3가 첨가된 시

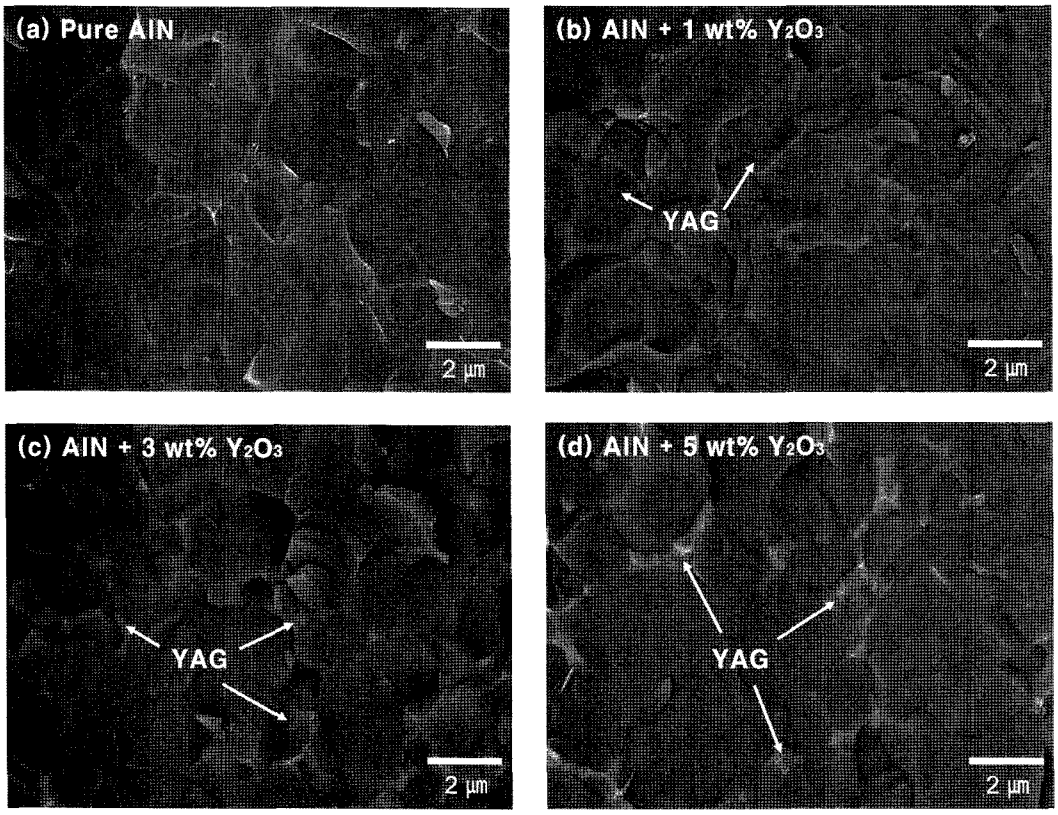

Fig. 4. Back-scattered electron SEM fractured surface images of AlN specimens sintered at 1,700°C.

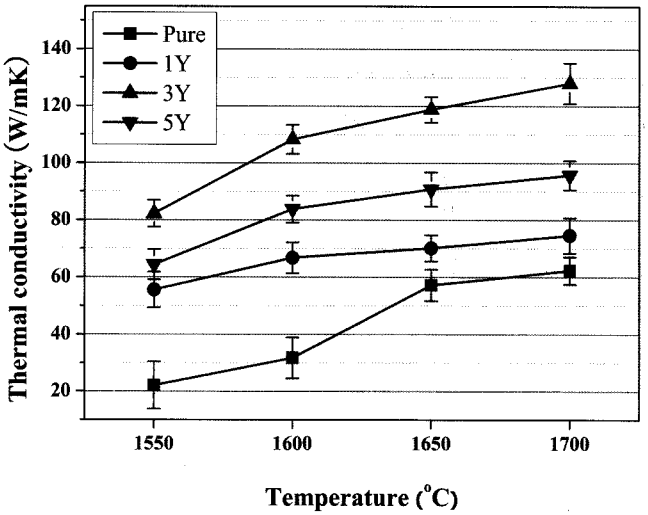

Fig. 5. Variation of thermal conductivity of AlN specimens with sintering temperature.

편의 경우 YAG 이차상이 존재하는 부분에서는 일부 입계파괴가 일어나고 있는 것을 확인할 수 있다. 방전 플라즈마 소결의 경우 표면 정화 작용 등으로 인하여 타 소결법에 비해 결정립 사이에 불순물, 유리상과 이차상 등이 존재하지 않는 깨끗한 결정립계를 갖는 경향이 있으며 따라서 강한 결합을 갖는 결정립계를 생성할 수 있다.[8,9] 따라서 본 실험의 경우에서도 결정립 사이에 이차상이 존재하지 않고 결정립들이 직접적으로 결합을 이루고 있는 경우에는 결정립 자체와 비교하여 결정립계의 결합이 강하기 때문에 입내 파괴 양상을 나타내며, 이차상이 존재하는 부분에서는 결정립계의 결합력이 상대적으로 약하기 때문에 입계 파괴를 나타내고 있는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 소결된 AlN 시편들의 열전도도 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 모든 시편의 열전도도는 소결 온도가 높아짐에 따라 증가되고 있다. 이는 소결 온도가 높아짐에 따른 결정립 성장에 기인한 것으로 사료된다. Y_2O_3의 첨가량에 따른 열전도도의 변화를 살펴보면 3 wt%의 첨가까지는 열전도도가 증가되고 있으나 5 wt%의 첨가 시에는 오히려 열전도도가 감소되고 있다. AlN의 열전도도에 가장 크게 영향을 미치는 인자는 AlN 격자 내의 산소 함량으로[1,2] Y_2O_3의 첨가로 AlN 격자 내부의 산소 함량을 낮추어 첨가량이 증가할수록 열전도도가 향상되고 있지만, yttrium aluminates 계의 이차상의 형성을 필연적으로 동반하게 된다. 결정립계에 형성되는 이러한 이차상은 AlN에 비해 열전도도가 매우 낮을 뿐만 아니라(YAG의 경우 13 $Wm^{-1}K^{-1}$) 결정립계에서 포논을 산란시키기 때문에 열전도를 방해하는 인자로 작용한다. 본 연구에서 Y_2O_3 첨가에 의한 열전도도의 변화는 3 wt%를 첨가 시까지는 비록 열전도도의 방해 요인으로 작용하는 YAG 이차상이 형성되지만 AlN 격자 내의 산소 함량을 낮추는 효과로 열전도도가 향상되었지만, 5 wt% 첨가의 경우에는 YAG 이차상의 생성의 증가로 오히려 열전도도 방해 효과가 증대되어 열전도도가 3 wt% 첨가의 경우보다 낮아졌다고 사료된다.

4. 결 론

방전 플라즈마 소결법을 이용하여 Y_2O_3를 소결 조제로 첨가하여 AlN을 소결한 결과 전통적인 소결법 보다 낮은 온도에서 고밀도의 소결체를 제조할 수 있었다. AlN 소결에 있어서 Y_2O_3의 첨가는 첨가하지 않은 경우 보다 빠른 치밀화 거동을 보여 주었지만 AlN 표면에 형성되어 있는 Al_2O_3와의 고상 반응으로 인하여 치밀화 도중 일정 정도 치밀화를 지연시키는 효과를 나타내었으며 소결 후에는 YAG 이차상을 결정립계에 형성하였다. AlN의 소결에 있어서 Y_2O_3의 첨가는 AlN 격자 내의 산소 함량을 줄여 열전도도가 향상됨을 알 수 있었지만 과량의 첨가 시에는 결정립계에 형성되는 이차상의 영향으로 인하여 오히려 열전도도가 감소됨을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. G. A. Slack, "Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity," *J. Phys. Chem. Solids*, **34** 321-35 (1973).
2. L. M. Sheppard, "Aluminum nitride: a versatile but challenging material," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69** 1801-03 (1990).
3. Y. Baik and R. A. Drew, "Aluminum Nitride: Processing and Applications," *Key Eng. Mater.*, **122-124** 553-70 (1996).
4. K. Komeya, H. Inoue, and A. Tsuge, "Effect of Various Additives on Sintering of Aluminum Nitride," *Yogyo-Kyokaishi*, **93** 41-6 (1985).
5. K. Komeya, H. Inoue, and A. Tsuge, "Role of Y_2O_3 and SiO_2 Additions in Sintering of AlN," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** 411-12 (1974).
6. A. V. Virkar, T. B. Jackson, and R. A. Cutler, "Thermodynamic and Kinetic Effects of Oxygen Removal on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** 2031-42 (1989).
7. T. B. Jackson, A. V. Virkar, K. L. More, R. B. Dinwideie, and R. A. Cutler, "High Thermal Conductivity Aluminum Nitride Ceramics: the Effect of Thermodynamic, Kinetic and Microstructural Factors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** 1421-35 (1997).
8. M. Tokita, "Trends in Advanced SPS(Spark Plasma Sintering) Systems and Technology," *J. Soc. Powder & Tech. Jpn.*, **30** 790-804 (1993).
9. M. Omori, "Sintering, Consolidation, Reaction and Crystal Growth by the Spark Plasma System (SPS)," *Mater. Sci & Eng.*, **A 287** 183-88 (2000).
10. G. Pezzotti, A. Nakahira, and M. Tajika, "Effect of Extended Annealing Cycles on the Thermal Conductivity of AlN/

Y_2O_3 Ceramics," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20** 1319-25 (2000).
11. S. W. Choi, H. C. Lee, J. Rhee, and I. C. Lee, "Sintering of Aluminum Nitride (I); Pressureless Sintering," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28** 457-64 (1991).
12. J. Y. Qiu, Y. Hotta, K. Watari, K. Mitsuishi, and M. Yamazaki, "Low-temperature Sintering Behavior of the Nano-sized AlN Powder Achived by Super-fine Grinding Mill with Y_2O_3 and CaO Additives," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **26** 385-90 (2006).
13. M. Medraj, Y. Baik, W. T. Thompson, and R. A. L. Drew, "Understanding AlN Sintering Through Computational Thermodynamics Combined with Experimental Investigation," *J. Mater. Proc. Tech.*, **161** 415-22 (2005).
14. M. Kasori and F. Ueno, "Thermal Conductivity Improvement of YAG Added AlN Ceramics in the Grain Boundary Elimination Process," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **15** 435-43 (1995).
15. L. Qiao, H. Zhou, H. Xue, and S. Wang, "Effect of Y_2O_3 on Low Temperature Sintering and Thermal Conductivity of AlN Ceramics," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **23** 61-7 (2003).