

Observation of Thermal Conductivity of Pressureless Sintered AlN Ceramics under Control of Y₂O₃ Content and Sintering Condition

Sang-Moon Na, Shin-Il Go, and Sang-Jin Lee*[†]

YJC Co., LTD, Hampyung 525-813, Korea

*Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

(Received August 10, 2011; Revised August 18, 2011; Accepted August 19, 2011)

Y₂O₃ 함량과 소결조건에 따른 상압소결 AlN 세라믹스의 열전도도 고찰

나상문 · 고신일 · 이상진*[†]

(주)와이제이씨

*국립목포대학교 신소재공학과

(2011년 8월 10일 접수 ; 2011년 8월 18일 수정 ; 2011년 8월 19일 승인)

ABSTRACT

Aluminum nitride (AlN) has excellent thermal conductivity, whereas it has some disadvantage such as low sinterability. In this study, the effects of sintering additive content and sintering condition on thermal conductivity of pressureless sintered AlN ceramics were examined on the variables of 1~3 wt% sintering additive (Y₂O₃) content at 1900°C in N₂ atmosphere with holding time of 2~10 h. All AlN specimens showed higher thermal conductivity as the Y₂O₃ content and holding time increase. The formation of secondary phases (yttrium aluminates) by reaction of Y₂O₃ and Al₂O₃ from AlN surface promoted the thermal conductivity of AlN specimens, because the secondary phases could reduce the oxygen contents in AlN lattice. Also, thermal conductivity was increased by long sintering time because of the uniform distribution and the elimination of the secondary phases at the grain boundary by the evaporation effect during long holding time. A carbothermal reduction reaction was also affected on the thermal conductivity. The thermal conductivity of AlN specimens sintered at 1900°C for 10 h showed 130~200 W/mK according to the content of sintering additive.

Key words : AlN, Thermal conductivity, Sintering, Y₂O₃, Microstructure

1. 서 론

질화알루미늄 (AlN)은 320 W/mK에 달하는 우수한 열적 특성을 가지는 비산화물 재료이며, 전기절연성과 내화학성이 우수하기 때문에 고집적 전자회로용 기판재료, 레이저 발진부 등의 방열부재, 반도체 제조 장치의 반응 용기 부재, 정밀 기계 부재 등의 분야에서 각광 받고 있다. 특히, AlN은 알루미늄의 5배에 이르는 열적 특성과 Si와 유사한 열팽창계수 ($4.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)를 가지며 내플라스마성이 우수하여 반도체 공정용 부재로 주목 받고 있다.¹⁻³⁾ 그러나 질화알루미늄은 상온에서 공기 중의 수분과 반응하여 Al(OH)₃로 가수분해 되기 쉽고, 강한 공유결합과 낮은 자기 확산계수로 인하여 소결이 어려운 재료로 알려져 있다.²⁾ 이러한 점을 극복하기 위하여 일정량의 소결조제를 첨가하여 소결함으로써 치밀한 소결체를 얻을 수 있으며, 소결조제로는

희토류 금속 산화물이나 알칼리토류 금속 산화물을 사용한 연구가 진행되어 왔다.⁴⁾ 보다 체계적인 연구는 Komeya 등⁵⁾에 의하여 진행되었으며, 질화알루미늄 분말을 1800°C에서 30분 동안 상압소결 할 때 가장 적절한 소결조제로 CaCO₃와 Y₂O₃ 등을 사용하였다. 이러한 소결첨가제는 AlN 분말 표면에 존재하는 산화층과 반응하여 aluminate상을 형성하여 치밀화를 촉진시키고, 포논 산란을 일으켜 열전도도를 방해하는 산소원자가 격자내부로의 용해되는 것을 억제함으로써 열전도도 향상에 기여하는 것으로 알려져 있다.⁶⁻⁹⁾ 특히 Y₂O₃는 AlN 표면의 Al₂O₃와 반응하여 yttrium aluminate 액상을 형성하여 소결온도를 낮추고, 소결 중 YAG (Y₃Al₅O₁₂), YAP (YAlO₃), YAM (Y₄Al₂O₉) 등과 같은 중간상을 생성하여 열전도도를 향상시키는 것으로 보고되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 복잡한 AlN 소결거동 중, 약 1500°C 전후에서 일어나는 열탄소환원 (carbothermal reduction) 반응은 성형체에 존재하는 잔류카본과 산소와의 반응을 통하여 산소를 CO나 CO₂의 형태로 제거하여 주며 이로 인하여 열전도도에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

[†]Corresponding author : Sang-Jin Lee

E-mail : lee@mokpo.ac.kr

Tel : +82-61-450-2493 Fax : +82-61-450-2498

본 연구에서는 흑연발열체로 이루어진 고온 진공로에서 행하여지는 AlN의 상압소결에 있어, Y₂O₃를 소결조제로 하여 첨가제의 양과 소결시간의 변화에 따른 열전도도 특성을 평가하였다. 또한 주어진 소결 조건하에서 열탄소환원 반응이 열전도도에 미치는 영향도 고찰하였다. 특히 본 연구에서는 이러한 공정변수에 따른 AlN의 미세구조 변화를 중심으로 이에 따른 열전도도의 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

출발원료로는 AlN 분말 (Tokuyama Soda, 평균입경 : ~1.13 μm, grade H)과 소결조제로 Y₂O₃ 분말(H. C. Strack, 평균입경 : ~0.8 μm, grade C)을 사용하였다. AlN 분말에 소결조제를 각각 1, 2, 3 wt% (이하에서는 각각 1YC, 2YC, 3YC라 표기)를 첨가하고, PVB 바인더 (Butvar, B-98) 2wt%에 이소프로필 알코올을 용제로 첨가하여 24시간 동안 불밀링하여 혼합 슬러리를 제조하였다. 준비된 슬러리는 건조기에서 입구가 넓은 용기에 담어 90°C의 온도에서 장시간 건조시켜 알코올 용매를 완전히 제거시켰다. 건조된 분말은 100 mesh의 체로 체질을 하여 응집체를 제거한 후, 25 × 30 mm 사각금형에서 30 MPa의 압력으로 일축가압 후, 200 MPa의 압력으로 냉간정수압 성형을 실시하였다. 성형된 시편은 공기분위기에서 600°C에서 5시간의 탈바인더 공정을 거친 후, 흑연 발열체를 사용하는 고온 진공 소결로에서 N₂ 가스를 흘려주며 1900°C의 온도에서 2시간, 5시간 그리고 10시간 동안 소결하였다. 소결 시, 모든시편은 외부로부터의 오염을 방지하기 위하여 AlN 도가니를 사용하여 외부로부터 차단하였다. 승온과정 중, 열탄소환원 반응을 위하여 1500°C에서 5시간 동안 유지시켜 주었다. 이때 분위기에 따른 소결성 및 열탄소환원 반응 영향을 비교하기 위하여, 일부의 시편은 1500°C에서 유지시간 없이 승온하거나 (이후 3Y로 표기) 혹은 AlN 도가니에 시편을 넣고 주변을 AlN 분말로 덮어서 (이후 3YP로 표기) 소결을 진행하였다. 각 시편별 배치표와 표기를 Table 1에 요약하여 나타내었다.

치밀화된 시편의 소결밀도는 아르키메데스법 (Archimedes

Table 1. Sample Designation and Batch Composition of AlN Specimens

Sample	Sintering aid	Carbothermal reduction	Sintering atmosphere
1YC	1 wt% Y ₂ O ₃	0	N ₂ , AlN crucible
2YC	2 wt% Y ₂ O ₃	0	N ₂ , AlN crucible
3YC	3 wt% Y ₂ O ₃	0	N ₂ , AlN crucible
3Y	3 wt% Y ₂ O ₃	x	N ₂ , AlN crucible
3YP	3 wt% Y ₂ O ₃	x	N ₂ , AlN powder bed, AlN crucible

method)을 이용하여 측정하였고, 소결된 시편의 파단면을 통한 각각의 미세구조는 FE-SEM (Hitachi, S-4800)을 사용하여 관찰하였다. 소결 후 시편의 상분석을 위하여 상온에서 X-선 회절분석기 (Rigaku, DMAX 2200)를 사용하여 CuKα 특성파장을 이용, 40 kV, 30 mA의 조건으로 관찰하였다. 각 시편의 열전도도 측정은 laser flash법에 의하여, 열전도도 측정장치 (LFA-447)를 이용하여 KS L 1604:2007 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결시간에 따른 미세구조 변화

소결조제를 3 wt% 첨가하여 1900°C에서 2시간, 5시간, 10시간 열처리 한 소결체의 미세구조를 Fig. 1에 나타내었다. 모두 입내, 입계 파괴가 동시에 일어났고, 시간의 증가에 따른 입성장이 관찰되었다. 소결시간이 증가할수록 AlN 입자 주위에 형성된 이차상이 얇고 균일하게 분포되는 것을 확인 할 수 있었으며, 이는 고온에서 액상의 점성이 낮아짐으로 유동성이 증가하며 이로 인해 분포가 균질하게 재배열 됨을 알 수 있다. 소결시간이 길어질수록 AlN 입자 주위에 위치한 입계상의 양이 감소함을 볼 수 있는데, 이것은 AlN 소결에 있어서 Y₂O₃의 첨가는 Y-aluminate 등의 액상을 형성하게 하고 이러한 액상은 고온에서 휘발성이 있는 것으로 알려져 있으며,¹³⁾ 이러한 휘발현상에 의하여 입계상이 감소되었다고 판단된다. 이러한 입계상의 휘발은 입계의 결함을 감소시켜 열전도도의 증가를 초래한다고 판단된다. 또한 AlN 세라믹의 소결 과정에서 생성된 Al-Y₂O₃-Al₂O₃계 액상은 1900°C의 고온에서도 안정하게 존재하여 결정립의 계면에 비정질의 얇은 계면상을 구성한다고 보고되고 있다.¹⁴⁾ AlN 소재의 높은 열전도도를 얻기 위해서는 이와 같이 소결시간 또는 열처리를 통한 이차상의 미세

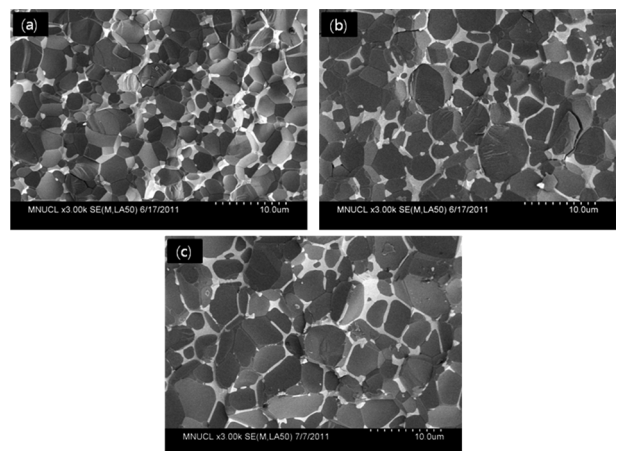


Fig. 1. SEM micrographs of AlN ceramics sintered at 1900°C in N₂ through a carbothermal reduction with different sintering time : (a) 3YC-2 h, (b) 3YC-5 h, and (c) 3YC-10 h.

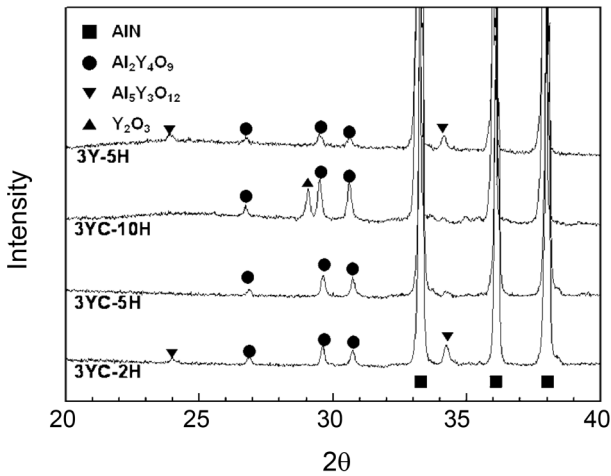
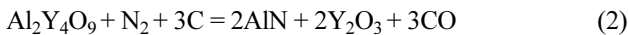


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of AlN samples sintered with different holding time with/without a carbonthermal reduction.

구조를 제어함으로 도달할 수 있으며, 2차상의 종류에 따라 소결 중 반응을 예측할 수 있다. Fig. 2는 소결시간에 따른 AlN 시편의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 모든 소결 시편에서 이차상이 존재하였으며, 소결 시간이 증가함에 따라 Y_2O_3/Al_2O_3 비율에 변화가 일어남을 관찰할 수 있었다. AlN 표면의 Al_2O_3 는 승온 시와 치밀화가 시작되기 전에 $Al_5Y_3O_{12}$ 또는 $Al_2Y_4O_9$ 의 액상을 형성하며, 고온에서 다음 (1), (2) 반응에 따라 AlN과 Y_2O_3 로 변하게 된다.¹⁷⁾



위와 같은 반응으로 인하여 열전도율이 낮은 Al_2O_3 보다 상대적으로 열전도율이 높은 Y_2O_3 의 비율이 높아짐으로 인해 열처리 시간의 증가에 따라 열전도도가 향상된다고 판단된다. 또한 1500°C에서 열탄소환원 공정을 거친 시편과 그렇지 못한 시편 (3Y-5H)을 비교한 결과, 열탄소환원을 거치지 않은 시편의 경우 Al_2O_3 성분이 많은 액상이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과를 볼 때 열탄소환원을 통하여 AlN의 표면에 존재하는 Al_2O_3 이 제거되는 것으로 생각된다.

3.2. 소결조제 첨가량 및 열탄소환원 공정에 따른 미세구조 변화

AlN에 산소가 고용되면 식(3)과 같이 Al 위치에 Al 공공 (V_{Al})이 만들어지고 이것은 포논 (phonon)을 산란시키는 점 결함으로 되며, 그 양에 따라 AlN의 열전도도가 크게 저하된다고 보고되고 있다.¹⁴⁾



본 연구에서는 소결조제인 Y_2O_3 첨가량을 1, 2, 3 wt%로 변화시켜가며 AlN 소결체의 열전도도 변화를 관찰하였다. 첨가된 소결조제는 AlN의 입자 표면에 존재하는 Al_2O_3 와 반응하여 액상을 형성하며 액상 소결 기구에 의해 소결성을 향상시켰다. 모든 소결된 시편에서 99% 이상의 상대 밀도를 보였으며, 소결조제 첨가량에 따른 미세구조 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 모두 치밀한 미세구조를 보였으며, 소결조제 첨가량이 늘어날수록 입계상의 양이 많아짐을 볼 수 있었다. Y_2O_3 소결조제 첨가는 AlN 내의 산소와 반응하여 입계상을 만들고, 이로 인해 열전도도 향상에 기여하는 것으로 생각되므로 적정량의 소결조제 첨가량은 AlN의 열전도도에 매우 큰 영향을 미친다고 볼 수 있다. 이와 같이 생성되는 입계상은 치밀화가 이루어진 후에는 그 또한 결함으로 존재할 수 있으므로, 제거되어야 할 산소량을 어느 정도 계산하여 입계상의 양을 조절할 필요가 있다고 생각된다. 첨가된 소결조제는 반응식 (4)와 같이 산소가 환원된다.



이러한 반응은 완전히 고려되지는 않지만, Watari 등¹⁵⁾은 일정량의 C를 첨가하여 반응식 (2)에서와 같이 $Al_2Y_4O_9$ 을 사라지게 하였다. 또한 C의 양이 많아질수록 소결 후 모든 $Al_2Y_4O_9$ 상은 Y_2O_3 의 질화로 인해 YN 피크가 나타나게 된다.¹⁶⁾ 소결조제의 양이 많아 질수록 AlN 격자내의 산소와 표면의 Al_2O_3 와 반응으로 입계상을 형성하며 (2)의 반응식으로 인해 $Al_2Y_4O_9$ 상이 완전히 제거되면 높은 열전도도를 얻을 수 있다. 질소분위기에서 후 열처리를 함으로써 열전도도를 높이는 연구가 보고된 바 있다.¹⁷⁾ 질소분위기에서의 소결 조건, 그리고 AlN 분말에 포함되어 있는 미량의 카본과 탈바인더 공정에서 남은 잔류카본 등¹⁸⁾

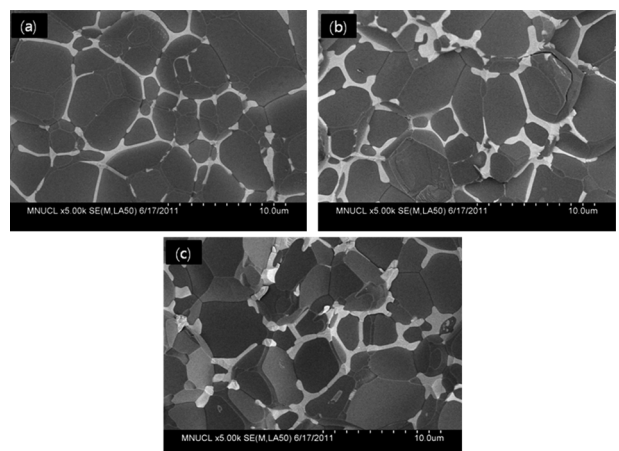


Fig. 3. SEM micrographs of AlN ceramics sintered at 1900°C for 5 h in N_2 through a carbonthermal reduction with different Y_2O_3 content : (a) 1YC-5 h, (b) 2YC-5 h, and (c) 3YC-5 h.

이 고려되어야 하는 부분이며, 본 연구에서는 이러한 카본의 환원으로 산소를 제거함으로써 열전도도에 미치는 영향을 살펴보았다. Fig. 4는 열탄소환원 공정을 충분히 거치지 않은 소결체의 미세구조를 보여 주고 있다. (a)와 (b) 모두 치밀화가 진행된 미세구조를 관찰 할 수 있다. 하지만 (a)의 경우, AlN 분말을 사용하여 성형체를 덮은 상태로 소결을 진행하여, 흑연 발열체로부터의 C와 N₂ 가스와의 반응이 상대적으로 적고, 또한 시편에서 생성되는 가스가 외부로 원활히 빠져나가지 못하고 소결체 내부에 남아 생기는 결함으로 말미암아, 열전도도를 저해하는 요인으로 작용된다고 생각된다. 이와 같이 열탄소환원 공정을 충분히 거치지 않은 AlN 소결체의 경우, 상대적으로 낮은 열전도도 값을 나타내었다. 이러한 결과는 열탄소환원 공정을 거치지 않고 1800°C에서 Y₂O₃를 3 wt% 첨가하였을 때, 70 W/mK 정도의 열전도도가 얻어진 이전의 논문⁴⁾ 연구 결과에서도 유사한 결과를 확인할 수 있다. Fig. 5에는 각 시편의 열전도도 측정값을 나타내었다. 소결시간이 길어질수록, 그리고 소결조제 첨가량이 3 wt%로 접근할수록 열전도도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 열탄소환원을 실행한 경우와 그렇지 못한 경우에도 열전도도에서 차이를 보임을 알 수 있다.

4. 결 론

AlN 소결에 있어서 가장 효과적인 소결조제인 Y₂O₃를 사용하여 첨가량과 소결시간에 따른 열전도도를 평가하였다. 1900°C에서 열처리 유지시간이 짧은 경우보다 유지시간이 상대적으로 긴 시편에서 증가된 열전도도 특성을 보였다. 이는 소결시간이 늘어남으로써 소결조제와의 반응으로 인하여 생성된 입계상의 휘발을 유도하여 제거함으로써 열전도도 향상에 기여한 것으로 생각된다. 소결조제의 첨가량을 1, 2, 3 wt%로 변화하여 소결한 결과, 첨가량이 증가하여 질수록 액상량이 많아지고 이는 AlN 격자와 표면에 존재하는 산소와 충분히 반응 할 수 있는 환경을 만들어 주었다고 보여진다. 이와 같은 결과로 보아 우수한 열전도도를 얻는 AlN 소결체를 얻기 위해서는 AlN에 포함된 산소량을 감안하여 적당한 소결조제의 첨가와 충분한 반응시간을 유지하여 주는 것이 필요하다고 볼 수 있다. 또한 흑연 발열체를 사용하는 진공로의 환경에서, 적절한 소결 분위기 조절에 의한 질소가스와 로내의 C와의 반응인 열탄소환원 반응을 통하여, AlN의 열전도도를 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

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** 1801-12 (1990).
3. Y. Baik and R. A. Drew, "Aluminum Nitride : Processing and Applications," *Key Eng. Mater.*, **122-124** 553-60 (1996).
4. J. H. Chae, J. S. Park, J. P. Ahn, and K. H. Kim, "Microstructure and Thermal Conductivity of AlN Ceramics with Y₂O₃ Fabricated by Pressureless Sintering," *J. Kor. Crystal Growth and Crystal Tech.*, **19** 33-8 (2009).
5. K. Komeya, H. Hiroshi, and A. Tsuge, "Effect of Various Additives on Sintering of Aluminum Nitride," *J. Ceram. Soc. Japan*, **89** 330-6 (1981).
6. M. Kasori and F. Ueno, "Thermal Conductivity Improvement of YAG Added AlN Ceramics in Grain Boundary Elimination Process," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **15** 435-43(1995).
7. K. Watari, K. Ishizaki, and T. Fujikawa, "Thermal Conductivity Mechanism of Aluminum Nitride," *J. Mater. Sci.*, **27** 2627-30 (1992).
8. K. Komeya, H. Inoue, and A. Tsuge, "Effect of Various Additives on Sintering of Aluminum Nitride," *J. Jpn. Ceram. Soc.*, **108** S93-S100 (2000).
9. K. Komeya, H. Inoue, and A. Tsuge, "Role of Y₂O₃ and SiO₂ Additions in Sintering of AlN," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** 411 (1974).
10. A. V. Vickar, 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).
11. T. B. Jackson, A. V. Virkar, K. L. More, R. B. Dinwiddie,

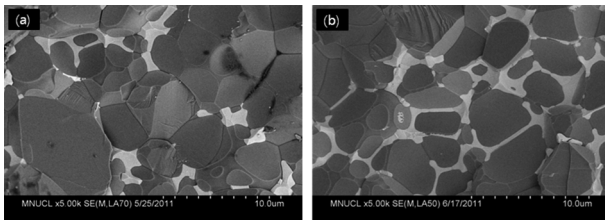


Fig. 4. SEM micrographs of AlN ceramics sintered at 1900°C for 5 h in N₂ without a carbothermal reduction : (a) 3YP and (b) 3Y.

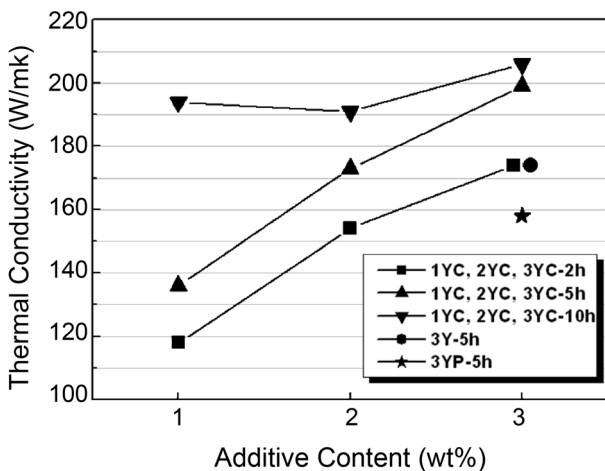


Fig. 5. Thermal conductivities of AlN specimens sintered at 1900°C in N₂ atmosphere.

- and R. A. Culter, "High Thermal Conductivity of Aluminum Nitride Ceramics : the Effect of Thermodynamic, Kinetic and Microstructural Factors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** 1421-35 (1997).
12. G. Pezzotti, A. Nakahira, and M. Tahjika, "Effect of Extended Annealing Cycles on the Thermal Conductivity of AlN/Y₂O₃ Ceramics," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20** 1319-25 (2000).
 13. S. Mitra, G. Dutta, and I. Dutta, "Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Properties of Dense AlN Sintered with Y₂O₃ Additions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** 2335-44 (1995).
 14. K. Watari and H. Nankato, "Microstructure and Thermal Conductivity Mechanism of High-Thermal-Conductivity AlN Ceramics," *J. Jpn. Ceram. Soc.*, **39** 678-83 (2004).
 15. K. Watari, M. Kawamoto, and K. Ishizaki, "Sintering Chemical Reactions to Increase Thermal Conductivity of Aluminum Nitride," *J. Mater. Sci.*, **26** 4727-32 (1991).
 16. T. Nakamatsu, F. Pomar, and K. Ishizaki, "The Effect of Carbon Coating of AlN Powder on Sintering Behavior and Thermal Conductivity," *J. Mater. Sci.*, **34** 1553-56 (1999).
 17. S. M. Lee and D. G. Kim, "Development of AlN Ceramics for Semiconductor Industry," *Ceramist*, **12** [1] 18-25 (2009).
 18. S. G. Ko, "Property and Application of AlN Ceramic," *Ceramist*, **14** [1] 29-34 (2011).