Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 29, No. 12, pp. 791-795 December 2016
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.12.791
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

Y_2O_3가 1 wt% 첨가된 AlN 세라믹의 전기절연성에 미치는 TiO_2 첨가의 효과

이진욱, 이원진, 이성민[a]
한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터

The Effects of TiO_2 Addition on the Electrical Insulation of AlN Ceramics with 1 wt% Y_2O_3

Jin-Uk Lee, Won-Jin Lee, and Sung-Min Lee[a]
Engineering Ceramics Center, Korea Institute of Ceramic Technology and Engineering, Icheon 17303, Korea

(Received Agust 16, 2016; Revised October 21, 2016; Accepted October 26, 2016)

Abstract: The effects of TiO_2 addition on the electrical insulation of AlN ceramics with 1 wt% Y_2O_3 as a sintering aid have been investigated. Some of TiO_2 has reacted with AlN powders and transformed to fine TiN particles during sintering, which was uniformly dispersed along grain boundaries of AlN. At a high electrical field (500 V/mm), the resistivity of AlN ceramics with TiO_2 addition of 0.2 wt% increased about 1000 times from $3x10^{10}$ Ω cm to 3.1×10^{13} Ωcm. Based on the impedance spectroscopy measurement, it was found that TiO_2 addition increased dramatically electrical resistivity of AlN grains much more than that of grain boundaries. Thus, TiO_2 was believed to dissolve inside AlN grains to suppress ionic conduction of Al vacancies. This suppressed ionic conduction by Ti incorporation into AlN grains seems to contribute to more electrically insulating AlN ceramics.

Keywords: AlN, Electrical insulation, TiO_2

1. 서 론

AlN 세라믹스는 높은 열전도도를 가지는 소재로 많은 주목을 받아왔다. 높은 열전도를 활용하여 파워디바이스의 방열기판, 반도체 공정장비용 히터 등으로 응용되고 있다 [1-5]. 따라서 열전도도를 향상시키기 위한 다양한 연구가 진행되었고 실제 제품으로도 널리 사용되고 있다. 그러나 최근 히터 등의 응용처에서 높은 열전도 이외에 높은 절연성을 추가로 요구하고 있는 상황이다. 그러나 AlN의 열전도도를 향상시키기 위한 연구와는 달리 전기전도도에 관한 연구는 미진한 상황이다 [6-9].

AlN 분말은 분말제조공정에서 기인한 약 0.8~1.0 wt% 수준의 산소를 포함하고 있다. 산소는 AlN 격자 내 아래와 같이 질소자리에 치환되면서 Al 자리에 공공(vacancy)을 형성하게 된다 [10].

$$Al_2O_3 + 3AlN \rightarrow 2Al_{Al}^{\times} + 3O_N^{\bullet} + V_{Al}^{'''} \quad (1)$$

Jang과 Choi의 연구에 따르면 이렇게 형성된 Al 공공이 가장 주요한 전하전달자로 작용하며 [6,7] 최근의 다른 연구에서도 이온전전도도가 전자전도도 보다 훨씬 중요한 역할을 한다는 것이 확인되었다 [8,9]. 또

a. Corresponding author; smlee@kicet.re.kr

Copyright ©2016 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

한 소결조제로 사용되는 Y_2O_3의 함량이 증가할수록 소결체의 비저항이 증가하는 것이 관찰되었는데 이 또한 Y_2O_3의 함량이 증가할수록 AlN에 포함된 산소를 Al_2O_3-Y_2O_3의 화합물 형태로 제거하여 AlN 입자내의 산소함량을 줄이고 결과적으로 Al 공공을 줄여 비저항을 증가시키는 것으로 생각되었다 [9].

본 연구에서는 AlN에 통상적으로 사용되는 Y_2O_3 소결조제 이외에 새로운 첨가제인 TiO_2를 첨가함에 따른 전기적 특성의 변화를 관찰하고자 하였다. 모델계로 1 wt% Y_2O_3가 첨가된 AlN에 TiO_2의 함량을 달리하여 첨가함으로써 결정상, 미세구조의 변화와 비저항의 변화를 관찰하였다. 또한 비저항의 변화를 해석하기 위하여 임피던스분석을 실시하여 비저항변화의 원인을 추정하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 AlN (grade F, Tokuyama Soda, Japan), Y_2O_3 (grade C, H. C. Starck, Germany)와 TiO_2 (99.9%, Showa, Japan)를 원료분말로 사용하였다. 기본 소결조제로서 1 wt%의 Y_2O_3를 첨가하고 추가 첨가물로서 TiO_2를 0.2, 0.5, 1.0 wt% 분말 형태로 첨가하였다. 칭량된 분말을 500 mL 플라스틱 통에 넣고 무수에탄올(ethanol anhydrous, 99.5%, 대정화금(주))을 용매로 하여 20시간동안 혼합, 밀링하여 슬러리를 제조하였다. 혼합이 완료된 슬러리를 80℃ 건조기에서 완전 건조시킨 후 분쇄하고, 체가름하여 혼합분말을 준비하였다. 체가름을 마친 분말을 직경 40 mm 인 흑연 몰드에 장입하고 이를 고온가압소결로(HP20 -3560, Astro Industries, USA)를 사용하여 소결온도인 1,700℃까지 승온시킨 후 3시간동안 유지하고 상온까지 로냉하였다. 가압은 1,400℃에서 분당 15 kgf/cm^{2}의 속도로 하였고 최종 소결온도에서 150 kgf/cm^{2}의 압력으로 가압상태를 유지하였다. 소결된 시편의 결정상을 분석하기 위하여 X-ray 회절분석기 (M03XHF, MAC Sci., Japan)를 사용하였다. 소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여 시편의 파단면을 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6700F, Jeol, Tokyo, Japan)을 이용하여 반사전자이미지를 구하고 미소영역의 성분을 분석하기 위하여 X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS, Oxford Instruments, UK)를 사용하였다.

소결된 시편을 두께 1 mm로 연마한 후, 초음파 세척기로 세척하고 양면에 은 전극을 스크린 프린팅하고 건조 및 열처리하여 전극을 형성하였다. 고저항메터(4339B, Agilent Technology, USA)와 이용하여 체적저항을 측정하였다. 일반적인 절연체 측정기준인 인가전계(applied field)가 500 V/mm 되도록 인가전압을 설정하였으며 전압인가시간으로 60초를 유지한 후 체적저항 값을 측정하고 비저항을 구하였다. 또한 시험편을 150℃의 로에 유지시킨 후 임피던스 분석기(SI 1260, solartron, UK)를 이용하여 1~10 MHz 범위에서 임피던스 분석을 실시하였다. TiO_2를 첨가한 시험편의 경우 저항이 매우 높음으로 전류증폭기(428, Keithley, USA)를 임피던스분석기와 연결하여 0.01~1000 Hz 범위에서 임피던스 분석을 실시하였다. 측정된 결과를 소프트웨어(Zview ver. 3.1, Scribner Asso., USA)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

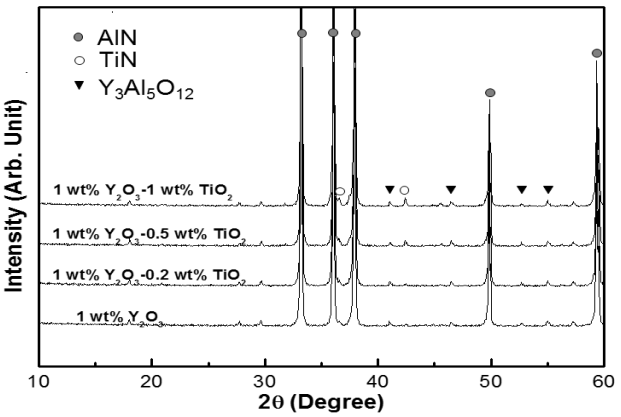

Fig. 1. XRD diffraction patterns of 1 wt% Y_2O_3-doped AlN specimens with additional TiO_2 contents.

그림 1은 1 wt% Y_2O_3를 첨가한 AlN 조성에 TiO_2를 0.2, 0.5, 1 wt% 추가로 첨가하여 소결한 시험편의 결정상분석 결과를 보여주고 있다. 소결조제로 첨가한 Y_2O_3와 산소를 포함하는 AlN이 반응하여 생성된 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) 상이 생성된 것을 볼 수 있다. YAG상에 기인한 회절피크는 TiO_2의 첨가에 큰 영향을 받지 않은 것을 볼 수 있다. TiO_2가 0.5 wt% 이상 첨가됨에 따라 반응생성물인 TiN의 회절피크가 생성되는 것을 확인할 수 있었다. Ti가 Al보다 질소친화도가 더 높아 TiO_2가 TiN으로 질화가 일어난 것으로 추정된다.

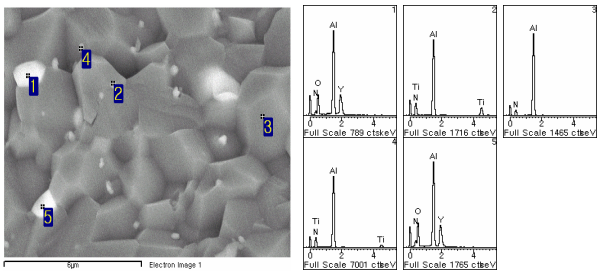

Fig. 2. Microsturcture of fractured 1 wt% Y_2O_3-doped AlN specimen with additional TiO_2 content of 1 wt% and its EDS analysis.

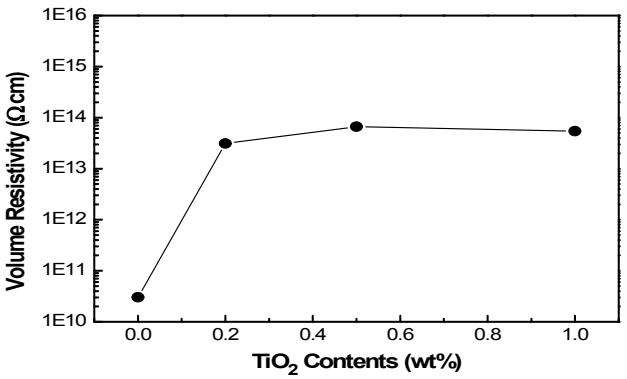

Fig. 3. Volume resistivities of 1 wt% Y_2O_3-doped specimens with additional TiO_2 contents.

소결체의 파단면을 분석하고 결정상들을 확인하였다. 그림 2의 반사전자이미지를 보면 원자량이 높은 원소를 포함한 결정상이 밝게 나타난다. AlN 입자는 약 4~5 μm크기를 나타내며 EDS분석을 통하여 YAG 상으로 추정되는 입자는 1~2 μm의 크기를 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한 매우 미세한 1 μm이하의 크기를 가지는 다수의 입자가 입계면을 따라 분산되어 있는 것이 관찰되었는데 Ti을 포함한 것을 보아 X설회절분석에서 나타난 TiN으로 판단되었다.

일반적으로 TiN은 전도성을 가지는 소재로 알려져 있다. 그러나 그림 2에서와 같이 미세한 입자형태로 percolation 한계 이하의 소량이 AlN 기지상에 분산되어 있는 경우 TiN입자를 통한 전기전도성이 시험편의 전체 전도성에 미치는 영향은 미미하다고 추정할 수 있다.

시험편의 비저항을 500 V/mm의 고전계에서 60초 유지 후 측정하였다 (그림 3). TiO_2를 첨가하지 않은 경우

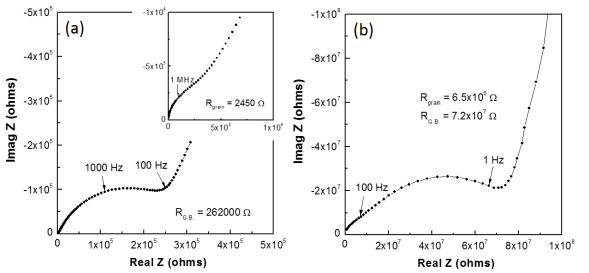

Fig. 4. Complex impedance spectrum: (a) specimen with 1 wt% Y_2O_3 and (b) with 1 wt% Y_2O_3 and 1 wt% TiO_2.

3×10^{10} Ωcm의 비저항을 보였으나 0.2 wt%의 TiO_2를 첨가한 경우 비저항이 3.1×10^{13} Ωcm로 약 10^3배 급격히 증가하였다. 0.5, 1.0 wt%를 첨가한 경우에도 6.6×10^{13}, 5.5×10^{13} Ωcm로 비저항이 매우 높았다. 이러한 결과는 미세구조와 결정상 분석에서 관찰된 TiO_2의 질화에 의한 전도성 TiN의 생성보다는 Ti 첨가가 AlN 기지상의 전기전도성을 크게 감소시킨 것이라고 판단되었다.

TiO_2이 첨가가 AlN의 전도성에 미친 영향을 분석하기 위하여 임피던스 분석을 실시하였다. 그림 4(a)는 150℃에서 측정된 TiO_2가 첨가되지 않고 1 wt%의 Y_2O_3만 첨가된 시험편의 임피던스 측정 결과이다. 두 개의 반원으로 구성되어 있으며 100 Hz 이하에서는 전극효과로 추정되는 임피던스 증가가 관찰되었다. 일반적으로 Y_2O_3를 첨가한 시험편의 임피던스 분석에서 나타나는 두 개의 반원은 입자와 입계에 기인한 것으로 알려져 있다 [8,9]. 이전의 연구결과와 동일하게 입계의 저항이 입자의 저항보다 약 100 배 정도 높은 것으로 측정되었다. TiO_2를 1 wt% 첨가한 시험편의 경우에도 그 절대값은 TiO_2를 첨가하지 않은 경우와 크게 차이가 나지만 마찬가지로 두 개의 반원으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

TiO_2를 첨가한 경우에 나타나는 2개 반원이 각각 입자, 입계에 기인한 것을 확인하고자 R-C 병렬의 등가회로를 가정하고 주파수별로 커패시턴스를 계산하여 그림 5에 나타내었다. 그림 4의 TiO_2를 첨가한 경우 100 Hz 이상의 주파수에서 보이는 반원은 그림 5에 보인 것과 같이 TiO_2를 첨가하지 않은 경우의 커패시턴스와 거의 동일한 값을 보이는 것으로 보아 AlN 입자로 추정되고, 5 Hz 부근의 저주파에서 관찰되는 반원은 유사한 이유로 입계의 저항에 기인한 것으로 추정되었다. 이 결과를 바탕으로 그림 4의 결과를 다시 살펴보면 TiO_2의 첨가가 AlN 입자의 저항을 약 2,600

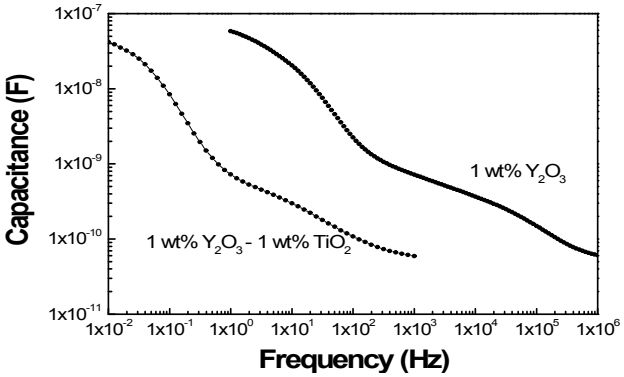

Fig. 5. Calculated capacitance for the specimens with 1 wt% Y_2O_3 or with 1 wt% Y_2O_3 and 1 wt% TiO_2.

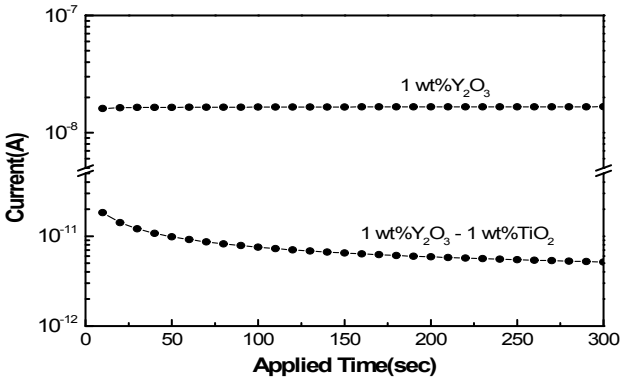

Fig. 6. Variation of current measured at 500 V/mm for the specimens with 1 wt% Y_2O_3 or with 1 wt% Y_2O_3 and 1 wt% TiO_2.

배 증가시키는데 비하여 입계의 저항 증가는 상대적으로 적은 270배 정도의 증가를 보인 것을 알 수 있다. 이러한 AlN 입자의 저항 증가는 첨가된 TiO_2가 소결과정중에 TiN으로 질화되어 입계면에 입자로 남을 뿐 아니라 일부분은 AlN 입자내에도 고용되어 AlN 입자의 전기전도도에 큰 영향을 끼친 것임을 의미한다.

AlN의 전기전도도의 이전 연구결과에 따르면 전기전도도의 대부분이 Al자리에 생성된 공공인 V_{Al}'''에 의하여 이루어지며 따라서 전기전도도의 대부분이 이온전도에 의하여 이루어지는 것으로 알려져 있다 [6-9]. 따라서 이는 이온 blocking 특징을 가지는 금속성 은 전극을 사용한 임피던스 분석에서 그림 4처럼 저주파 영역에서 전극효과가 나타나는 원인이기도 하다. TiO_2가 첨가된 경우 미세구조에서 보듯이 일부분의 TiO_2는 질화되어 TiN으로 변화하지만 일부 Ti는 AlN 입자내로 고용되는 것으로 보인다. 이때 Ti 이온은 다양한 전자가를 가질 가능성이 있는데 전자가에 따른 이온반경을 문헌으로부터 보면 Ti^{4+}의 이온반경은 0.61 Å, Ti^{3+}의 이온반경은 0.67 Å으로 Al^{3+}의 이온반경인 0.54 Å 보다 각각 13%, 24% 크다 [11]. 따라서 Ti 이온이 AlN 입자내로 고용된다면 Ti^{3+}보다는 Ti^{4+}의 형태로 고용될 가능성이 높음을 알 수 있다. 만약 Ti^{4+}이 Al^{3+}의 자리에 치환되면 (+)의 유효 전하를 띄게 될 것이다. 따라서 Ti의 고용은 (+)의 유효전하를 가진 Ti 이온이 (-)의 유효전하를 가진 Al 공공과 결합(association)을 하여 Al 공공의 이동을 억제할 가능성을 생각해 볼 수 있다. 아직까지 Ti의 AlN 입자 내 고용도는 알려진 바 없고 일반적인 성분분석인 EDS를 통하여 측정하기에 충분한 양이 고용된 것도 아니라 정량적인 고용도를 구하기는 어려운 상황이다. 따라서 Ti^{4+}이온의 Al 공공의 결합에 의한 입자저항 증가 모델은 향후 더 연구가 필요한 상황이다.

그림 6은 고전계(500 V/mm)에서 TiO_2 첨가유무에 따른 전류의 변화를 10초 단위로 시간에 따라 측정한 것이다. TiO_2를 첨가하지 않은 경우 전류는 거의 일정한 값을 나타내는 데 비하여 TiO_2가 1 wt% 첨가된 시험편은 시간에 따라 전류가 천천히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 또한 Ti 첨가에 따른 이온전도도의 변화와 연관지어 생각할 수 있다. 이온전도도가 높은 경우에는 전극효과가 측정의 초기에 이미 나타나는데 비하여 Ti 첨가에 따라 이온전도도가 급격히 낮아진 경우에는 이온이 분극되어 전극효과가 나타나는데 상대적으로 장시간이 소요되는 것으로 생각할 수 있다. 이는 임피던스 분석에서 전극효과가 나타나는 주파수가 TiO_2가 첨가된 않은 경우 100 Hz이하부터 급격히 나타나는데 비하여 TiO_2가 첨가된 경우에는 1 Hz 이하에서 전극효과가 급격히 나타나는 것과도 일치하는 결과이다.

4. 결 론

Y_2O_3를 1 wt% 소결조제로 첨가한 AlN 소결체의 전기절연성에 미치는 TiO_2의 첨가효과를 연구하였다. 첨가된 TiO_2의 일부는 소결과정중 AlN과 반응하여 TiN을 형성하는 것이 관찰되었다. 고전계(500 V/mm)에서 시험편의 비저항은 TiO_2가 0.2 wt% 첨가됨에 따라 3×10^{10} Ωcm에서 3.1×10^{13} Ωcm 으로 약 1,000배 급격히 증가하였다. 임피던스 분석을 실시한 결과 TiO_2 의

첨가는 AlN 입자의 전기전도도를 크게 감소시키는데 기여한 것으로 확인되었다. 입계 또한 TiO_2의 첨가에 따라 전기전도도가 감소하였지만 입자의 전기전도도 감소보다는 감소정도가 적었다. 따라서 첨가한 TiO_2 중 일부는 AlN 입자내로 고용되어 Al의 공공(vacancy) 에 의한 이온전도도를 억제한 것으로 추정되었다. 이는 일정한 전압에서 시간에 따른 전류의 변화가 나타내는 경향과 일치하였다. 이러한 실험결과를 바탕으로 TiO_2의 첨가가 전기절연성이 우수한 AlN 세라믹스를 개발하는 데 기여할 것으로 기대되었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 핵심소재원천기술개발 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

[1] A. V. Virkar, T. B. Jackson, and R. A. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 2031 (1989). [DOI: https:/doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06027.x]

[2] F. Miyashiro, N. Iwase, A. Tsuge, F. Ueno, M. Nakahashi, and T. Takahashi, *IEEE Trans. Comp.*, **13**, 313 (1990).

[3] K. Watari, H. J. Hwang, M. Toriyama, and S. Kanzaki, *J. Mater. Res.*, **14,** 1409 (1999). [DOI: https:/doi.org/10.1557/JMR.1999.0191]

[4] Y. Imanaka, Y. Suzuki, T. Suzuki, K. Hirao, T. Tsuchiya, H. Nagata, and J. S. Cross, *Advanced Ceramic Technologies and Products* (Springer, Japan, 2012). [DOI: 10.1007/978-4-431-54108-0]

[5] H. Nakanto, K. Watari, H. Hayashi, and K. Urabe, *J. Am. Ceram. Soc.,* **85**, 3093 (2002). [DOI: https:/doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00587.x]

[6] S. A. Jang and G. M. Choi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 3145 (1992). [DOI: https:/doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04402.x]

[7] S. A. Jang and G. M. Choi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 957 (1993). [DOI: https:/doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb05319.x]

[8] W. J. Lee, S. M. Lee, K. B. Shim, and H. T. Kim, *J. Korean. Ceram. Soc.,* **44**, 116 (2007). [DOI: https:/doi.org/10.4191/KCERS.2007.44.2.116]

[9] H. S. Kim, J. M. Chae, Y. S. Oh, H. T. Kim, K. B. Shim, and S. M. Lee, *Ceram. Inter.,* **36**, 2039 (2010). [DOI: https:/doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.04.001]

[10] G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl, and J. W. Vandersande, *J. Phys.Chem Solids.*, **48**, 641 (1987). [DOI: https:/doi.org/10.1016/0022-3697(87)90153-3]

[11] R. D. Shannon, *Acta Crystal.*, **A32**, 751 (1976). [DOI: https:/doi.org/10.1107/S0567739476001551]