

Effects of Y_2O_3 addition and sintering time on densification and thermal conductivity of AlN ceramics during hot-press 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 October 28, 2008)

(Accepted November 7, 2008)

Abstract Hot-press sintering of AlN ceramics were carried out with Y_2O_3 as sintering additive at a sintering temperature 1,750~1,850°C. The effect of Y_2O_3 addition and sintering time on sintering behavior and thermal conductivity of AlN ceramics was investigated. Y_2O_3 added AlN showed noticeably higher densification rate than pure AlN. The thermal conductivity of AlN specimens was promoted by the addition of Y_2O_3 in spite of the formation of YAG secondary phase in AlN grain boundaries and grain boundary triple junction because Y_2O_3 addition could reduced the oxygen contents in AlN lattice which is primary factor of thermal conductivity. Typically, the thermal conductivity of 5 wt% Y_2O_3 added specimen was dramatically improved by the increase of sintering time because the elimination of YAG secondary phases from the grain boundary due to the evaporation, as well as the grain-growth of AlN grains.

Key words Aluminum nitride, Yttria, Thermal conductivity, Sintering

Y_2O_3 첨가와 소결 시간이 AlN 세라믹스의 일축 가압 소결 거동 및 열전도도에 미치는 영향

채재홍*, 박주석***†, 안종필*, 김경훈*, 이병하**

*요업기술원, 서울, 153-801

**명지대학교 신소재공학부, 용인, 449-728

(2008년 10월 28일 접수)

(2008년 11월 7일 심사완료)

요약 AlN 소결체를 제조함에 있어서 Y_2O_3 를 소결 첨가제로 하여 일축 가압 소결법을 적용하여 소결 조제 첨가량의 변화와 소결 시간의 변화에 따른 소결 특성, 미세구조 및 열전도도 특성에 대하여 조사하였다. Y_2O_3 의 첨가로 인하여 AlN의 치밀화가 첨가하지 않은 경우보다 증진됨을 확인할 수 있었으며, 결정립계 및 결정립계 삼중점에서 YAG 이차상을 형성함으로써 AlN 결정 격자 내의 산소 결함 농도를 낮춰 열전도도를 향상시킴을 알 수 있었다. 특히, 소결 시간을 증대함에 따라 결정립 성장 및 열전도도의 방해 요소인 YAG 이차상이 고온에서 휘발됨에 따라 열전도도가 크게 향상됨을 확인할 수 있었다.

1. 서론

AlN 세라믹스는 전기 절연성 및 내화학성이 우수하고 특히 열전도도(이론값: $320 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)가 매우 높기 때문에 고집적 전자회로용 기관 및 packaging 재료, 방열부재(heat sink), 반도체 제조 장치의 반응용기 부재, 정밀 기계부재, 지그 부재 등의 적용에 주목 받고 있는 재료

이다[1-3]. AlN 세라믹스의 열전도는 포논 전도에 의해 이뤄지며, 일반적으로 포논에 의한 열전도는 불순물, 격자 결함, 전위, 고용체 및 결정립계 등과 같은 결함에 의해 영향을 받는다. 특히 AlN의 경우에는 소결 과정에서 AlN 입자의 표면에 존재하는 알루미늄계 산화막으로부터 산소 원자가 AlN 내부로 용해되어 질소 자리를 차지 함으로써 Al 공공의 형성을 유도하게 되기 때문에 열전도도를 저해하는 주 원인으로 알려져 있다[4, 5].

AlN은 강한 공유 결합성으로 인하여 자기 확산 계수가 매우 낮기 때문에 소결이 매우 어려운 재료이다. 따라서 AlN 세라믹스의 소결은 일반적으로 히토류나 알칼

†Corresponding author

Tel: +82-2-3282-2487

Fax: +82-2-3282-2490

E-mail: pjuju@kicet.re.kr

리 토금속 산화물 등을 소결 조제로 첨가하여 행하고 있다[6, 7]. 이러한 소결 조제는 소결 중 액상을 형성하여 치밀화를 촉진시킬 뿐만 아니라 AlN 격자 내부에 존재하여 포논 산란을 일으켜 열전도도를 급격히 감소시키는 불순물 산소 원자를 제거함으로써 열전도도를 향상시키는 것으로 알려져 있다. AlN의 소결에 대표적으로 이용되는 소결 조제로는 Y_2O_3 와 CaO를 들 수 있는데, 이 중 Y_2O_3 의 첨가는 AlN 표면에 형성되어 있는 Al_2O_3 와 Y_2O_3 의 반응으로 yttrium aluminates 액상을 형성하여 소결 온도를 낮춤으로써 고밀도의 소결체를 얻을 수 있으며, 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[8-10].

본 연구에서는 AlN 소결체를 제조함에 있어서 Y_2O_3 를 소결 첨가제로 하여 가압 소결법을 적용하여 소결 조제 첨가량의 변화와 소결 시간의 변화에 따른 소결 특성, 미세구조 및 열전도도 특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 절차

출발 원료로 시약급 AlN 분말(99.9%, H. C. Stark, Germany)과 Y_2O_3 분말(99.9%, Cerac, USA)을 사용하였다. AlN 분말에 소결 조제로 Y_2O_3 분말을 1, 3, 5 wt%를(이하 Y_2O_3 의 첨가량에 따라 각각 1Y, 3Y, 5Y로 표기) 첨가하여 에탄올에 분산 후 24시간 동안 불밀을 진행한 후 혼합이 완료된 슬러리를 침전이 되지 않도록 교반시키며 에탄올을 제거하고 건조기에서 90°C 24시간 동안 완전 건조하여 혼합 분말을 준비하였다.

준비된 혼합 분말을 일축 가압 소결 장치(KHP-200, Mono Cerapia, Korea)를 이용하여 질소 분위기하에서 20 MPa의 압력, 승온 속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 $1,700\sim 1,850^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 소결 후 로냉을 하였다. 또한 소결 시간의 변화에 따른 미세 구조 특성 및 열전도도를 분석하기 위하여 열전도도가 가장 우수하게 측정된 5 wt% Y_2O_3 를 첨가한 분말을 $1,850^\circ\text{C}$ 에서 1~5시간 동안 소결을 진행하였다.

제조된 소결체의 밀도는 Archimedes법을 이용하여 측정하였으며, X선 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. 주사현미경(JSM-5900LV, JEOL, Japan)을 이용하여 소결체의 미세구조 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 일축 가압 소결법으로 각각의 온도에서 1시간 동안 소결하여 제조된 소결체의 상대 밀도를 나타내는 그래프로 Y_2O_3 를 3 wt% 이상 첨가한 경우 $1,750^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 98% 이상의 고밀도 소결체를 제조할 수 있었다. 특히 소결 조제인 Y_2O_3 의 첨가에 의해 급격히 소결 밀도가 증대되며, 첨가량이 증가함에 따라 소결 밀도가 증진되는 것으로 보아 첨가된 Y_2O_3 에 의해 소결이 촉진되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 AlN 분말과 $1,850^\circ\text{C}$ 온도에서 1시간 동안 소결된 소결체의 XRD 분석 결과를 나타내고 있다. Y_2O_3 를 3과 5wt%를 첨가한 시편의 경우 소결 후 이차상으로 YAG상이 형성되어 있음을 나타내고 있다. AlN

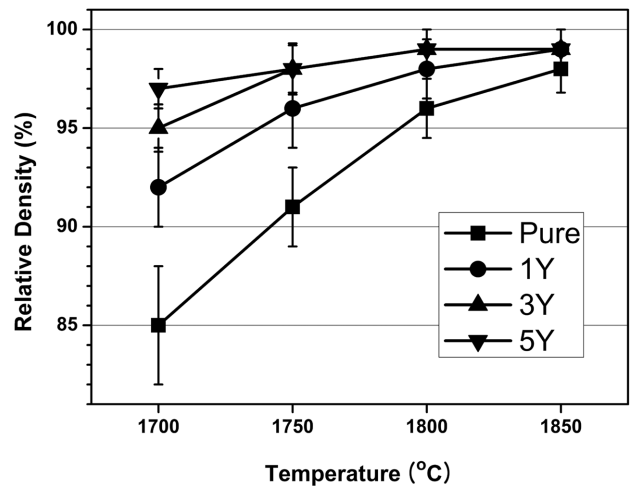


Fig. 1. Relative density of AlN specimens with sintering temperature and sintering additives for 1 hour sintering.

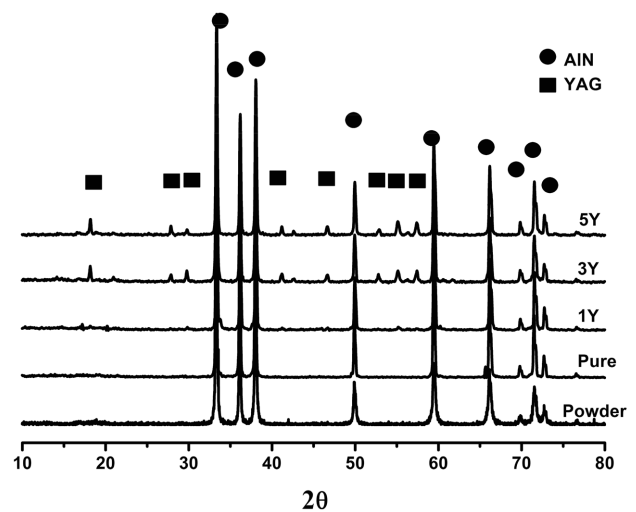


Fig. 2. XRD patterns of AlN powder and Y_2O_3 added AlN specimens sintered at $1,850^\circ\text{C}$ for 1 hour sintering time.

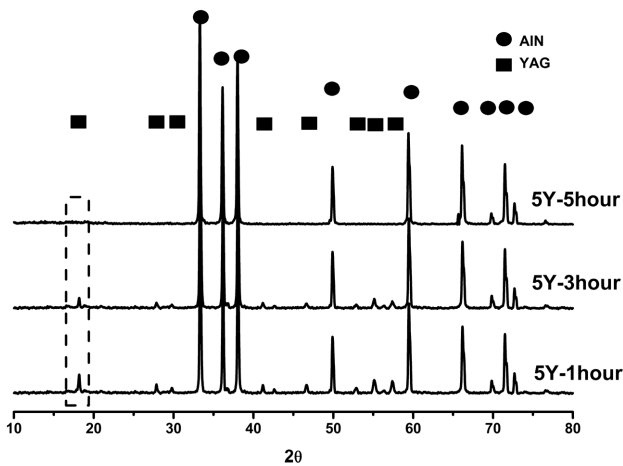


Fig. 3. XRD patterns of 5 wt% Y_2O_3 added AlN specimens sintered at 1,850°C for 1, 3 and 5 hours sintering time.

소결에 있어서 Y_2O_3 의 첨가에 의해서 생성이 가능한 상으로는 YAG, YAM, YAP 등이 있으며 첨가된 Y_2O_3 와 AlN 입자의 표면에 존재하는 Al_2O_3 와의 반응을 통해서 형성되며, 출발 원료인 AlN 분말 내의 산소 함량과 Y_2O_3 의 첨가량에 의해 형성되는 이차상의 종류가 결정된다고 알려져 있다[6, 7, 11].

Fig. 3은 1,850°C에서 각각 1, 3, 5시간 소결된 소결체의 XRD 분석 결과를 나타내고 있는 그래프로, 소결 시

간이 증가함에 따라 YAG 상이 점차 줄어들고 있으며 5시간 소결한 경우에는 YAG 상의 peak이 거의 사라졌음을 보여주고 있다. AlN의 소결에 있어서 CaO와 Y_2O_3 등의 첨가는 Ca-aluminates 또는 Y-aluminates 등의 액상을 형성하게 되고 이러한 액상은 고온에서 휘발성이 있는 것으로 알려져 있다[12]. 따라서 소결 시간의 증가에 따른 YAG 상의 감소는 이러한 상의 휘발에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 4는 1,850°C에서 1시간 동안 소결된 시편들의 미세구조를 보여주는 SEM 사진으로, Y_2O_3 의 첨가 유무에 상관없이 매우 뚜렷한 입계 파괴를 나타내고 있으며 Y_2O_3 의 첨가량이 증가할수록 큰 결정립 크기를 나타내고 있다. Y_2O_3 를 첨가한 시편의 경우 이차상으로 형성된 YAG 상이 결정립계 및 결정립계 삼중점에 존재하고 있음을 보여주고 있으며, Y_2O_3 1 wt%를 첨가한 경우에도 비록 Fig. 2의 XRD 분석 결과에는 YAG 상이 검출되지 않았지만 소량의 YAG 상이 존재함을 알 수 있다.

Fig. 5는 Y_2O_3 를 5 wt%를 첨가하여 1,850°C에서 1~5시간 동안 소결한 시편의 BSE(back-scattered electron) 사진으로 소결 시간이 증대됨에 따라 결정립의 크기가 증대됨을 보여주고 있다. 1시간 소결의 경우(Fig. 5a) 비교적 YAG 상이 결정립계 및 결정립계 삼중점에 고르게 분포되어 있지만 소결 시간의 증가에 따라 그 양이 점차

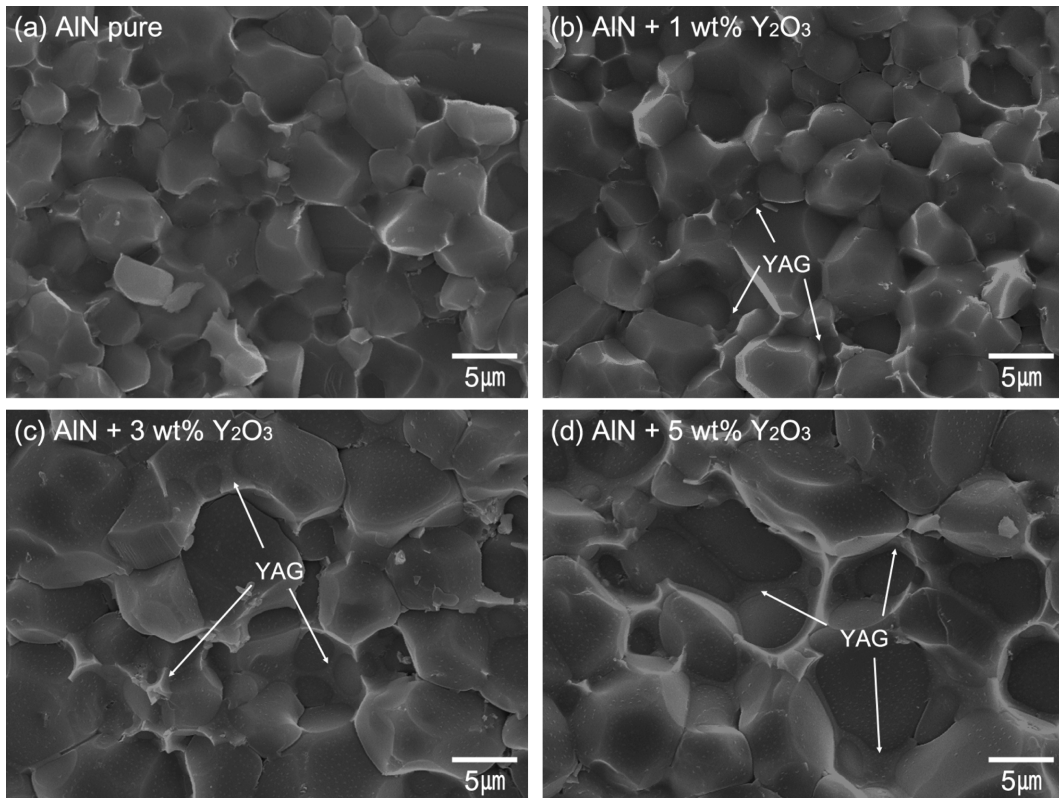


Fig. 4. SEM fractured surface images of AlN specimens sintered at 1,850°C for 1 hour sintering time.

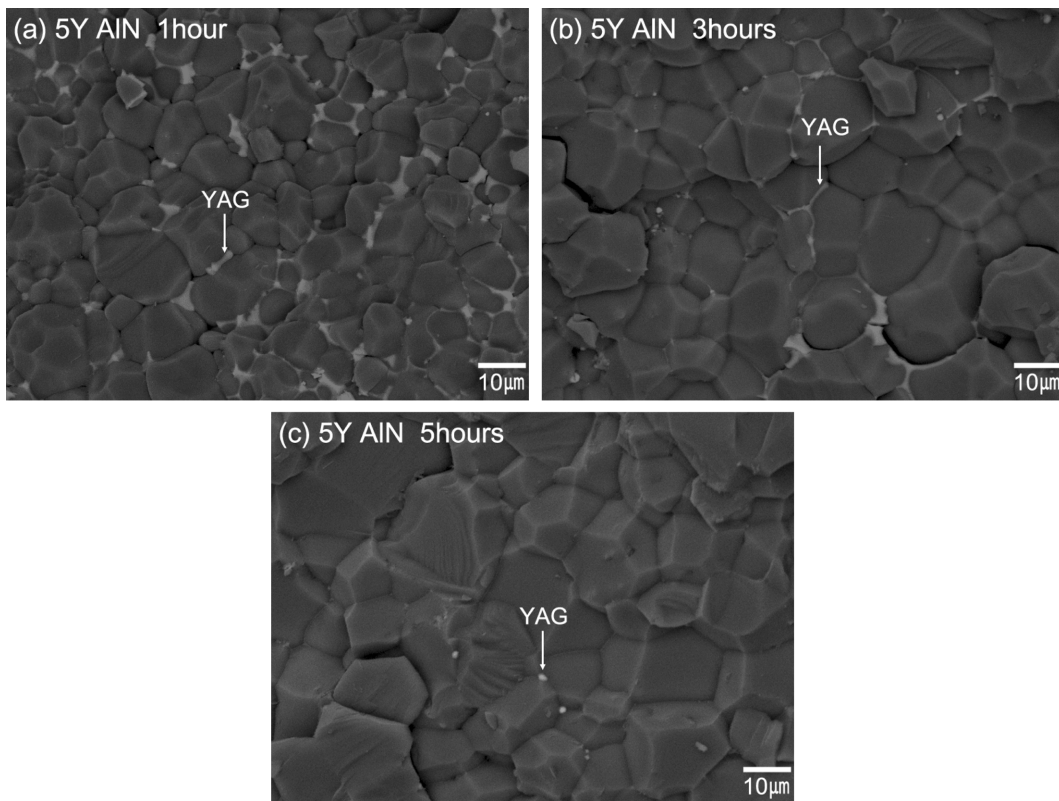


Fig. 5. Back-scattered electron images of 5 wt% Y_2O_3 added AlN specimens sintered at $1,850^\circ C$ for 1, 3 and 5 hours sintering time.

줄어들어 5시간 소결의 경우(Fig. 5c) 고온에서 YAG 상의 휘발에 따라 결정립계 삼중점에만 소량이 존재하고 있음을 보여주고 있다. YAG 상의 경우 열전도도가 약 $11 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 로 AlN에 비해 매우 낮기 때문에 결정립계에 이러한 상의 존재는 AlN의 열전도도를 감소시키는 것으로 알려져 있다[13, 14].

Fig. 6는 각 온도에서 1시간 동안 소결된 AlN 시편들의 열전도도 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 모든 조성

의 열전도도는 소결 온도가 높아짐에 따라 증가되고 있는데 이는 소결 온도가 높아짐에 따른 소결 밀도의 증가와 결정립 성장에 기인한 것으로 사료된다. 소결체 시편의 Y_2O_3 의 첨가량에 따른 열전도도의 변화를 살펴보면 첨가량이 증가함에 따라 열전도도가 증가함을 알 수 있다. 이는 첨가된 Y_2O_3 가 AlN 표면의 Al_2O_3 와 반응하여 YAG 상을 형성함으로써 AlN 격자 내부의 산소 함량을 낮추어 열전도도가 향상시키는 것으로 사료된다[8-10].

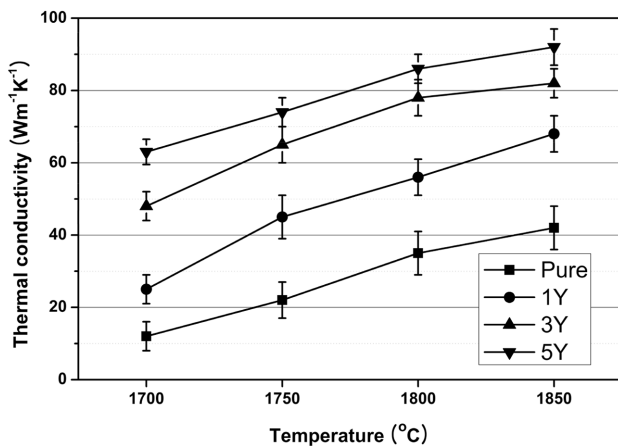


Fig. 6. Variation of thermal conductivity of AlN specimens with sintering temperature.

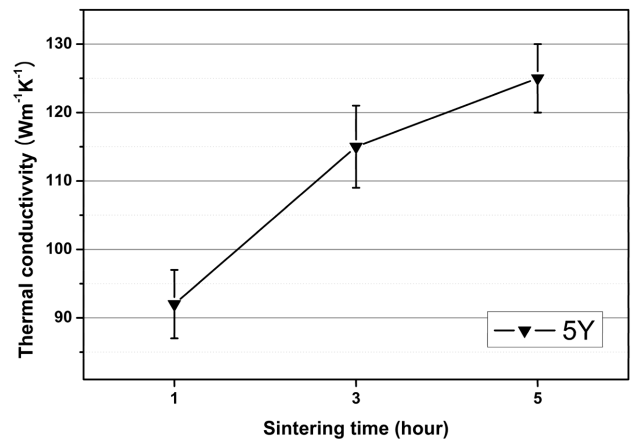


Fig. 7. Improvement of thermal conductivity of 5 wt% Y_2O_3 added AlN specimen with sintering time.

소결된 AlN 시편 중 열전도도가 가장 높게 나타난 Y_2O_3 가 5 wt% 첨가된 시편을 1,850°C에서 소결 시간을 5시간까지 증가시켜 소결체를 제작하여 측정된 열전도도를 Fig. 7에 나타내었다. 소결 시간이 증가함에 따라 뚜렷한 열전도도의 향상을 보여주고 있으며 5시간 소결된 경우 1시간 소결의 경우보다 약 35% 정도 열전도도가 향상되었음을 나타내고 있다. 이러한 결과는 Fig. 3과 5에서 밝혀졌듯이 소결 시간의 증대에 따라 결정립 크기의 증대와 더불어 고온에서 장시간 소결을 진행함에 따라 AlN에 비해 열전도도가 매우 낮은 뿐만 아니라 결정립계에서 포논을 산란시키기 때문에 열전도를 방해하는 인자로 작용하는 YAG 상을 제거할 수 있기 때문이라 사료된다.

4. 결 론

일축 가압 소결법을 이용한 AlN 소결에 있어서 Y_2O_3 의 첨가는 소결을 촉진하여 첨가하지 않을 경우보다 낮은 온도에서 고밀도의 소결체를 제조할 수 있었다. 첨가된 Y_2O_3 는 AlN 표면에 형성되어 있는 Al_2O_3 와의 반응으로 소결 후에는 결정립계 및 결정립계 삼중점에 YAG 이차상을 형성하였다. 이러한 이차상의 형성으로 소결 중 AlN 격자 내로의 산소 용해를 줄일 수 있어 격자 결합에 의한 포논 산란을 줄일 수 있기 때문에 열전도도가 향상됨을 알 수 있었다. 또한 소결 시간의 증가는 결정립 크기를 증가시킬 뿐만 아니라, 열전도도가 매우 낮고 결정립계에서 포논 산란을 유발하는 YAG 상의 휘발을 유발하여 열전도도를 크게 향상시킴을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] G.A. Slack, "Nonmetallic crystals with high thermal conductivity", *J. Phys. Chem. Solids* 34 (1973) 321.
- [2] L.M. Sheppard, "Aluminum nitride: a versatile but challenging material", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 69 (1990) 1801.
- [3] Y. Baik and R.A. Drew, "Aluminum nitride: processing and applications", *Key Eng. Mater.* 122-124 (1996) 553.
- [4] M. Kasori and F. Ueno, "Thermal conductivity improvement of YAG added AlN ceramics in the grain boundary elimination process", *J. Euro. Ceram. Soc.* 15 (1995) 435.
- [5] K. Watari, K. Ishizaki and T. Fujikawa, "Thermal conduction mechanism of aluminium nitride ceramics", *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 2627.
- [6] K. Komeya, H. Inoue and A. Tsuge, "Effect of various additives on sintering of aluminum nitride", *Yogyo-Kyokaiishi* 93 (1985) 41.
- [7] 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 (1974) 411.
- [8] 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 (1989) 2031.
- [9] T.B. Jackson, A.V. Virkar, K.L. More, R.B. Dinwiddie and R.A. Cutler, "High thermal conductivity aluminum nitride ceramics: the effect of thermodynamic, kinetic and microstructural factors", *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1421.
- [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 (2000) 1319.
- [11] 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 (2003) 61.
- [12] S. Mitra, G. Dutta and I. Dutta, "Effect of heat treatment on the microstructure and properties of dense AlN sintered with Y_2O_3 additions", *J. Am. Ceram. Soc.* 78[9] (1995) 2335.
- [13] P.H. Klein and W.J. Croft, "Thermal conductivity, diffusivity, and expansion of Y_2O_3 , $Y_3Al_5O_{12}$ and LaF_3 in the range of 77-300 K", *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 1603.
- [14] Y.D. Yu, A.M. Hundere, R. Hoier, R.E. Dunin-Borkowski and M.A. Einarsrud, "Microstructural characterization and microstructural effects on the thermal conductivity of AlN(Y_2O_3) ceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.* 22 (2002) 247.