

Microstructure and thermal conductivity of AlN ceramics with Y₂O₃ fabricated by pressureless sintering

Jae Hong Chae, Joo Seok Park, Jong Pil Ahn and Kyoung Hun Kim[†]

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received November 8, 2008)

(Accepted December 24, 2008)

Abstract The effect of Y₂O₃ as a sintering additive on thermal conductivity and microstructure of pressureless sintered AlN ceramics was investigated at sintering temperature range from 1,700 to 1,900°C. Y₂O₃ added AlN specimens showed higher densification rate than pure AlN because of the formation of the yttrium aluminates secondary phase by reaction of Y₂O₃ and Al₂O₃ of AlN surface. The thermal conductivity of AlN specimens was promoted by the addition of Y₂O₃ in spite of the formation of secondary phase in AlN grain boundaries and grain boundary triple junction, because Y₂O₃ addition could reduced the oxygen contents in AlN lattice which is primary factor of thermal conductivity. The thermal conductivity of AlN specimens was promoted by increasing sintering time because the increases of average grain size and the elimination of secondary phases from the grain boundary due to the evaporation. Particularly, the thermal conductivity of AlN specimen sintered at 1,900°C for 5 hours improved over 20 %, 141 Wm⁻¹K⁻¹, compared with the specimen sintered at 1,900°C for 1 hour.

Key words Aluminum nitride, Ytria, Thermal conductivity, Pressureless Sintering

상압 소결법으로 제조된 이트리아 첨가 질화 알루미늄 세라믹스의 미세 구조 및 열전도도

채재홍, 박주석, 안종필, 김경훈[†]

요업기술원, 서울, 153-801

(2008년 11월 18일 접수)

(2008년 12월 24일 심사완료)

요약 AlN 소결에 있어서 Y₂O₃를 소결 조제로하여 1,700~1,900°C의 온도에서 상압소결하였을 때 Y₂O₃ 첨가와 소결 유지 시간이 소결 특성, 미세 구조 및 열전도도에 미치는 영향에 관하여 평가하였다. Y₂O₃의 첨가에 따라 AlN 시편은 치밀화가 증진되고 열전도도가 증가됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 AlN 분말 표면의 Al₂O₃와 Y₂O₃의 반응으로 형성된 이차상에 기인한 것으로, 첨가된 Y₂O₃는 Al₂O₃와의 반응으로 치밀화에 기여를 하여 고온에서 액상의 형성으로 급속히 치밀화를 증진시키며, AlN 결정격자 내부로 유입될 수 있는 산소의 양을 감소시킴으로써 AlN 시편의 열전도도를 증가시키는 것을 알 수 있었다. 또한 소결시간의 증가에 따라 열전도도는 급격히 증가하였는데 이는 결정립계의 이차상이 고온에서 휘발되어 그 양이 감소함에 기인하는 것으로 파악되었다. 1,900°C 5시간 소결한 시편의 열전도도는 약 141 Wm⁻¹K⁻¹ 값을 나타내었고 이는 1시간 소결한 시편과 비교하여 20% 이상 증가된 값이었다.

1. 서론

AlN 세라믹스는 Al₂O₃ 세라믹스 보다 5배가 넘는 우수한 열전도성(이론값: 320 Wm⁻¹K⁻¹)과 전기 절연성 및 내화학성이 우수하기 때문에 고집적 전자회로용 기판 및

packaging 재료, 방열부재(heat sink), 반도체 제조 장치의 반응용기 부재, 정밀기계 부재, 지그 부재 등의 적용에 주목 받고 있으며, Si와 유사한 열팽창계수를 가지며 투광성이 높아 전자제품 및 광학재료로도 응용되고 있다 [1-3]. 하지만 이러한 특성에도 불구하고 강한 공유 결합과 낮은 자기 확산계수로 인하여 소결이 어려운 재료로 알려져 있다. 따라서 AlN 세라믹스의 치밀한 소결을 위하여 희토류 금속 산화물이나 알칼리토류 금속 산화물 등을 소결첨가제로 하는 연구가 진행되어 왔고 이러한

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-3282-7870

Fax: +82-2-3282-2490

E-mail: khkim@kicet.re.kr

소결첨가제는 AlN 분말 표면에 존재하는 산화층과 반응하여 aluminates상을 형성하여 치밀화를 촉진시킬 뿐만 아니라 포논 산란을 일으켜 열전도도를 급격히 감소시키는 산소원자가 AlN 격자내부로 용해되는 것을 억제함으로써 열전도도를 향상시키는 것으로 알려져 있다[4-7]. AlN의 소결 시 주로 사용되는 소결조제는 CaO와 Y₂O₃가 있는데 이중 Y₂O₃ 첨가는 AlN 표면에 형성되어 있는 Al₂O₃와 반응하여 yttrium aluminates 액상을 형성하여 소결 온도를 낮춤으로써 치밀한 소결체를 얻을 수 있으며, AlN 결정 격자 내로 산소 원자가 용해되는 것을 억제하고 소결 중 YAG(Y₃Al₅O₁₂), YAP(YAlO₃)와 YAM(Y₄Al₂O₉) 등과 같은 중간상의 생성으로 AlN 내의 산소 원자가 제거되기 때문에 열전도도를 향상시키는 것으로 보고되었다[8-10].

본 연구에서는 AlN 분말에 Y₂O₃를 소결 첨가제로 하

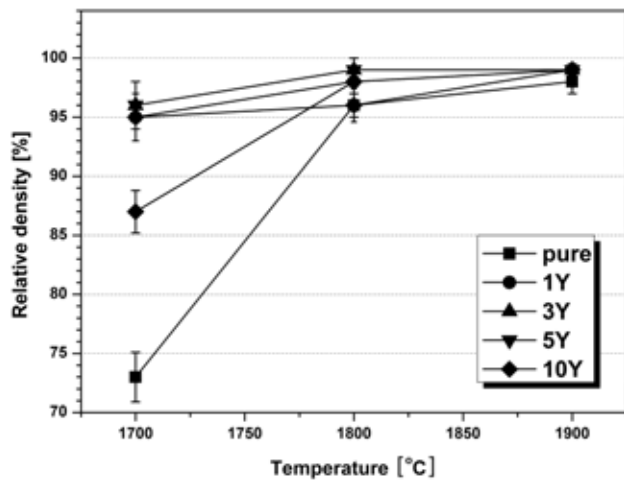


Fig. 1. Relative density of AlN specimens with sintering temperatures and sintering additive for 1 hour sintering.

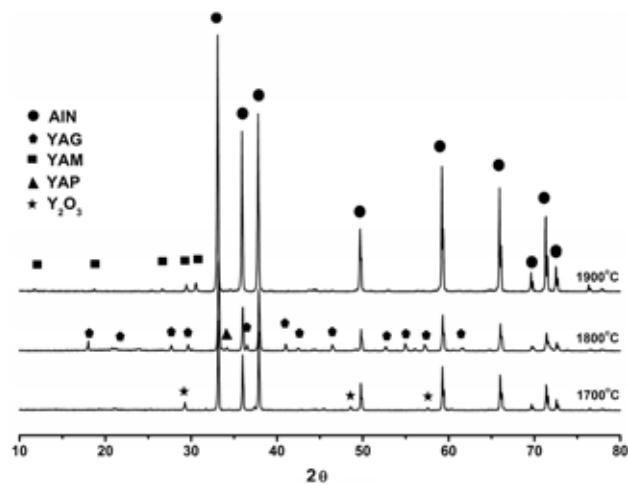


Fig. 2. XRD patterns of 10 wt% Y₂O₃ added AlN specimens sintered at 1,700~1,900°C for 1 hour sintering.

여 1,700~1,900°C 온도에서 1~5시간 동안 상압 소결하여 첨가량의 변화와 소결 조건에 따른 소결 특성, 미세 구조 및 열전도도 특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

출발 원료로 시약급 AlN 분말(99.9%, H. C. Stark, Germany)과 Y₂O₃ 분말(99.9%, Cerac, USA)을 사용하였다. AlN 분말에 소결 조제로 Y₂O₃ 분말을 1, 3, 5, 10 wt%를 (이하 Y₂O₃의 첨가량에 따라 각각 1Y, 3Y, 5Y, 10Y로 표기) 첨가하여 에탄올에 분산 후 24시간 동안 불밀을 진행한 후 혼합이 완료된 슬러리를 침전이 되지 않도록 교반시키며 에탄올을 제거하고 건조기에서 90°C 온도에서 24시간 동안 완전 건조하여 혼합 분말을 준비하였다.

준비된 혼합 분말을 ϕ 20 mm 초경 mold를 사용하여 30 MPa의 압력으로 일축가압성형 하고 200 MP의 압력으로 CIP(Cold Isotatic Press)하여 시편을 준비하였다. 소결조건은 질소 분위기하에서 승온 속도는 10°C/min로

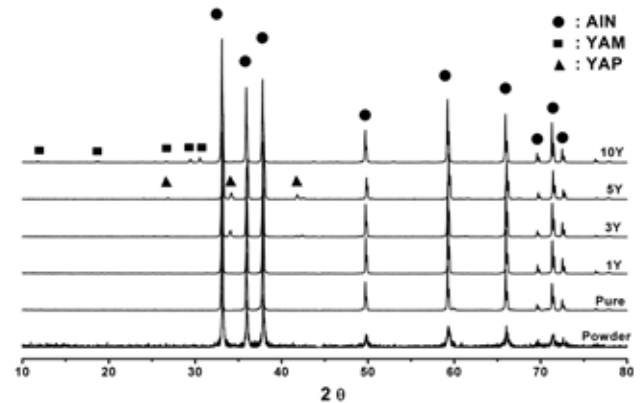


Fig. 3. XRD patterns of AlN powder and Y₂O₃ added AlN specimens sintered at 1,900°C for 1 hour sintering.

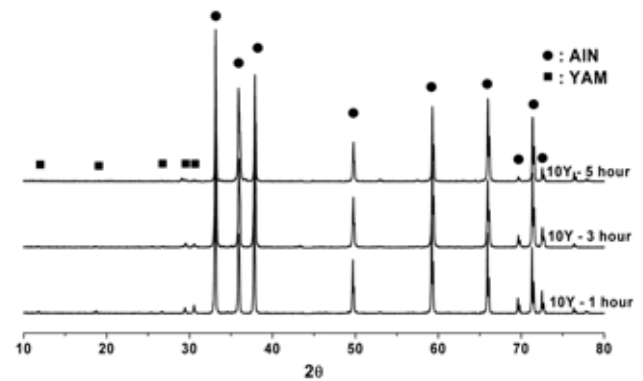


Fig. 4. XRD patterns of 10 wt% Y₂O₃ added AlN specimens sintered at 1,900°C for 1, 3 and 5 hours sintering.

1,700~1,900°C에서 1시간 동안 소결 후 로냉하였다. 또한 소결 시간의 변화에 따른 미세 구조 특성 및 열전도도를 분석하기 위하여 열전도도가 가장 우수하게 측정된 10Y(10 wt% Y₂O₃) 시편을 1,900°C에서 1~5시간 동안 소결하여 열전도도의 변화를 분석하였다.

AlN 소결체의 밀도는 Archimedes법을 이용하여 측정하였으며, X-선 회절장치(M03XHF22, MAC Science. Co. Ltd., Japan)를 이용하여 각 소결체의 상분석을 시행하였으며, DSC 장치(404C, NETZSCH. Germany)와 laser flash장치(LFA 427, NETZSCH. Germany)를 이용하여 상온에서 비열과 열확산계수를 측정하여 시편의 열전도도를 구하였다. 주사현미경(JSM-6700F, JEOL, Japan)을 이용하여 소결체의 미세구조 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1,700~1,900°C 1시간 동안 소결하여 제조된 소결시편의 상대 밀도를 나타내는 그래프로 Y₂O₃를 첨가한 경우 1,800°C 이상의 온도에서 고밀도의 시편을 제조할 수 있었다. 소결조제로 첨가된 Y₂O₃에 의하여 급격히 소결 밀도가 증대되며, 첨가량이 증가함에 따라 소결 밀도가 증진되는 것으로 보아 첨가된 Y₂O₃에 의해 소결이 촉진되고 있음을 알 수 있었다. 하지만 Y₂O₃를 10 wt% 를 첨가한 경우 1,700°C에서 87% 정도의 상대밀도를 나타내어 1~5 wt%를 첨가한 경우보다 오히려 낮은 소결밀도를 나타내고 있다. AlN 소결에 있어서 첨가된 Y₂O₃가 AlN 분말 표면의 Al₂O₃와 고상반

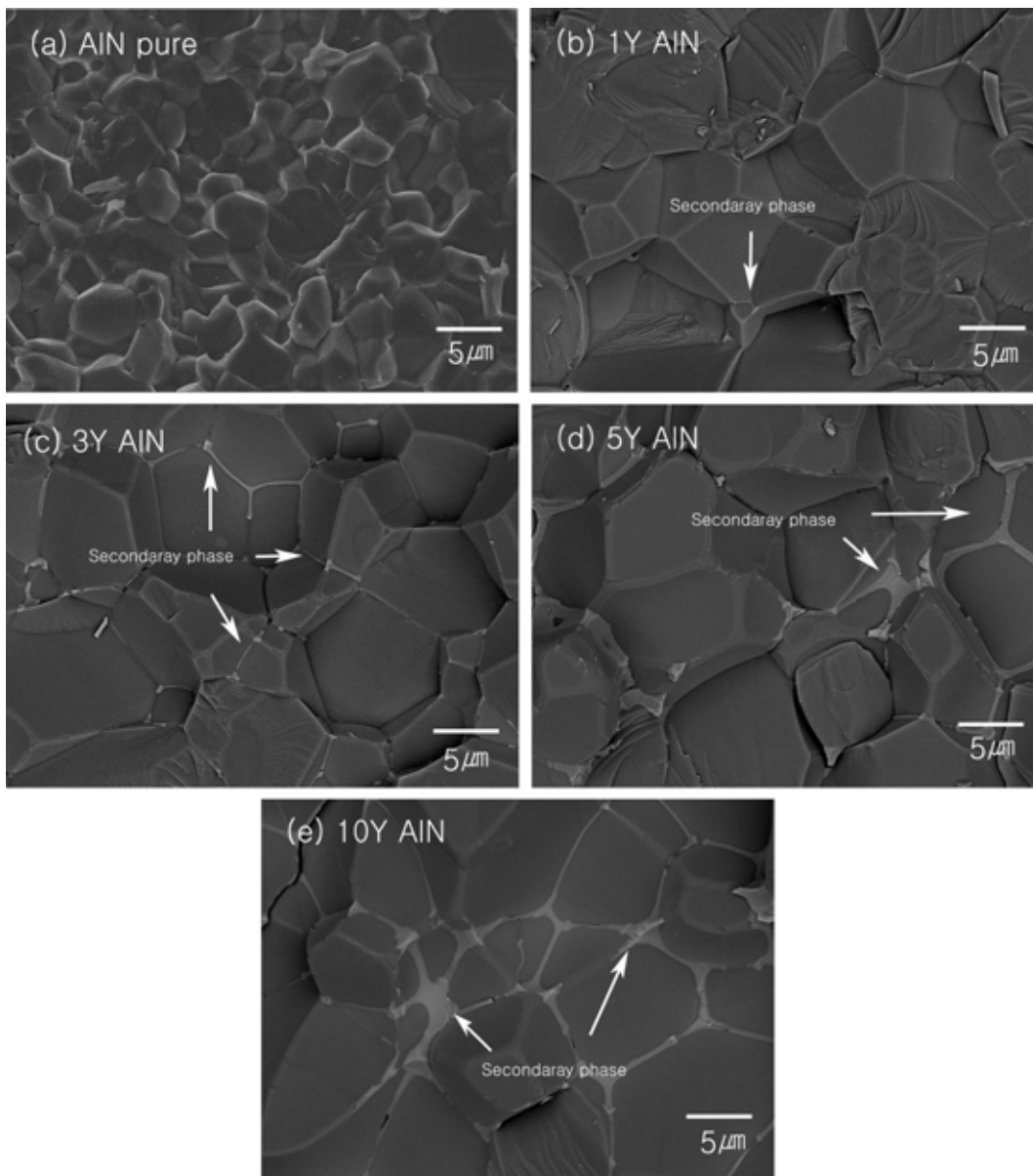


Fig. 5. Back-scattered electron images of AlN specimens sintered at 1,900°C for 1 hour sintering.

응이 진행될 경우 일정 정도 소결지연 효과가 나타나며 온도가 상승하여 액상이 형성되는 1,800°C 부근에서 소결이 급속히 촉진된다고 알려져 있다[11]. 또한 Fig. 2는 Y₂O₃를 10 wt% 첨가한 경우 소결 온도에 따른 상 분석 결과를 나타내는데 1,700°C에서 미 반응의 Y₂O₃가 검출된 것을 고려하면 이와 같은 밀도 결과는 과량의 Y₂O₃의 첨가는 액상이 형성되기 전의 온도에서는 상대적으로 치밀화를 지연시킬 수 있음을 보여주는 것이라 사료된다.

Fig. 3은 AlN 분말과 1,900°C 온도에서 1시간 동안 소결된 시편의 결정상 변화를 나타낸 것으로 1Y의 경우에는 이차상이 검출되고 있지 않지만 3Y, 5Y 시편의 경우 이차상으로 YAP상이 형성되었고 10Y 시편의 경우 YAP이 감소하고 YAM 상이 생성됨을 확인 할 수 있었다. AlN 소결에 있어서 Y₂O₃의 첨가에 의해서 생성이 가능한 상으로는 YAG, YAM, YAP 등이 있으며 첨가된 Y₂O₃와 AlN 입자의 표면에 존재하는 Al₂O₃와의 반응을 통해서 형성되며, 출발 원료인 AlN 분말 내의 산소 함량과 Y₂O₃의 첨가량에 의해 형성되는 이차상의 종류가 결정된다고 알려져 있다[6, 7, 11].

Fig. 4는 1,900°C에서 각각 1~5시간 소결된 소결체의 결정상 분석 결과를 나타낸 것으로 소결 시간이 증가함에 따라 YAM 상이 점차 감소 하고있으며 5시간 소결한 경우에는 YAM상이 현저히 감소되었음을 알 수 있었

다. AlN의 소결에 있어서 CaO와 Y₂O₃ 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 YAM 상의 감소는 이러한 상의 휘발에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 5는 1,900°C에서 1시간 동안 소결된 시편들의 BSE(back scattered electron) 사진으로, 대부분 뚜렷한 입계 파괴가 나타났고 일부 결정립에서는 입내 파괴 현상이 나타남을 확인 할 수 있었다. Y₂O₃를 첨가한 시편의 경우 첨가하지 않은 시편과 비교하여 결정립의 성장이 뚜렷하게 나타났으며 생성된 이차상은 결정립계 및 결정립계 삼중점에 위치하고 있고 Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 그 양이 증가함을 알 수 있었다. Fig. 3의 결정상 분석결과에서 나타나지는 않았지만 1Y 시편의 경우에도 소량의 이차상을 확인할 수 있다.

소결 시간에 따른 미세구조 변화를 살펴보기 위하여 10Y 조성을 1,900°C에서 1~5시간 동안 소결한 시편의 BSE(back-scattered electron) 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 1시간 소결한 경우(Fig. 6a) 비교적 이차상이 결정립계 및 결정립계 삼중점에 고르게 분포되어 있지만 소결 시간의 증가에 따라 그 양이 점차 줄어들어 5시간 소결의 경우(Fig. 6c) 고온에서 이차상의 휘발에 의하여 현저히 감소한 것을 확인 할 수 있었다.

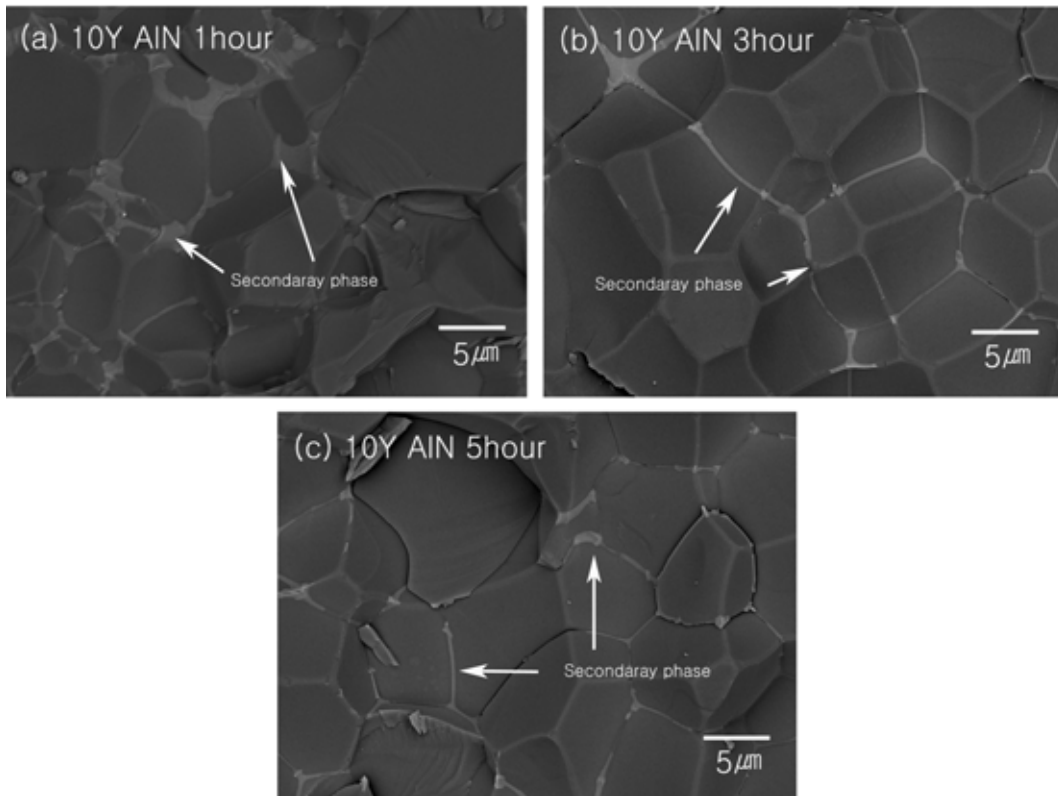


Fig. 6. Back-scattered electron images of 10 wt% Y₂O₃ added AlN specimens sintered at 1,900°C for 1, 3 and 5 hours sintering.

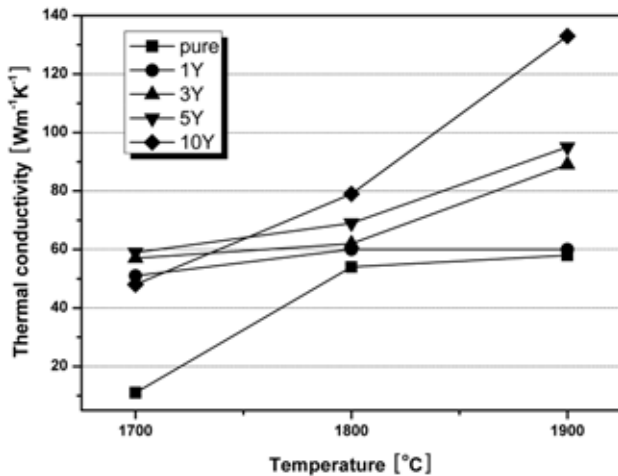


Fig. 7. Variation of thermal conductivity of AlN specimens with sintering temperature.

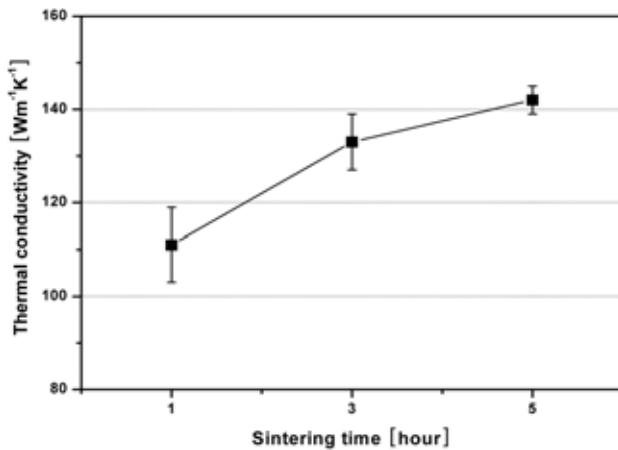


Fig. 8. Improvement of thermal conductivity of 10 wt% Y₂O₃ added AlN specimen with sintering time.

Fig. 7은 소결온도의 변화에 따른 열전도도 측정 결과를 나타낸 그래프로 모든 조성의 열전도도는 소결 온도가 높아짐에 따라 증가되고 있는데 이는 소결 온도가 높아짐에 따른 소결 밀도의 증가와 결정립 성장에 기인한 것으로 사료된다. 또한 Y₂O₃의 첨가량에 따른 열전도도는 첨가량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었고 이는 소결조제로 첨가된 Y₂O₃가 AlN 표면의 Al₂O₃와 반응하여 이차상을 형성함으로써 AlN 격자 내부의 산소 함량을 낮추어 열전도도를 향상시키는 것으로 사료된다[8-10].

소결 시간에 따른 열전도도의 변화를 살펴보기 위하여 상대적으로 높은 열전도도를 나타낸 10Y 시편을 1,900°C에서 소결 시간을 5시간까지 증가시켜 측정된 열전도도 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 소결 시간이 증가함에 따라 뚜렷한 열전도도의 향상을 보여주고 있으며 5시간 소결된 경우 1시간 소결의 경우보다 20% 이상 열전도

도가 향상되었다. 이러한 결과는 Fig. 4와 6의 결과에서 밝혀졌듯이 장시간 소결을 진행함에 따라 결정립계에서 포논 산란에 영향을 미치는 이차상의 휘발에 의한 것으로 판단된다.

4. 결 론

AlN 소결에 있어 Y₂O₃를 소결조제로 1,700~1,900°C의 온도에서 소결하여 Y₂O₃ 첨가량과 소결조건에 따른 미세구조, 결정상, 열전도 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

소결첨가제로 첨가된 Y₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 고밀도 소결체를 제조할 수 있었고 AlN 표면에 형성되어 있는 Al₂O₃와 반응하여 YAP, YAM, YAG 이차상을 형성하였다. 이러한 이차상은 결정립계와 결정립 삼중점에 형성되며 AlN 격자 내부로 산소가 용해되는 것을 방해함으로써 열전도도를 향상시키는 것을 알 수 있었고 또한 소결 시간의 증가는 결정립 크기를 증가시킬 뿐만 아니라, 상대적으로 낮은 열전도도를 갖는 이차상의 휘발을 유발함으로써 열전도도를 향상시키는 것을 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 Y₂O₃ and SiO₂ 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/Y₂O₃ ceramics,” *J. Euro. Ceram. Soc.* 20 (2000) 1319.
- [11] L. Qiao, H. Zhou, H. Xue and S. Wang, “Effect of Y₂O₃ 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 Y₂O₃ additions,” *J. Am. Ceram. Soc.* 78[9] (1995) 2335.