

Study on the properties of aluminum nitride sintered using an induction furnace without sintering additives

Hyo Min Choi, Kyung-Pil Yin* and Jong-Won Yoon†

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 31116, Korea

*Ceracomb Co. Ltd., Asan 31532, Korea

(Received June 11, 2024)

(Revised June 17, 2024)

(Accepted June 18, 2024)

Abstract In this study, the crystal characteristics of commercial AlN powders with sizes of “ μm ” and “ nm ” were selected through XRD analysis and then sintered at different temperatures through an induction heating furnace to investigate the optimized sintering temperature and physical properties. The sintering temperature was 1,500, 1,700, and 1,900°C in the N_2 atmosphere, and the optimized sintering temperature conditions were established for the sintered AlN pellets using SEM, XRD, and Raman analysis. Additionally, impedance analysis was performed to confirm the electrical properties of the optimized AlN pellet without sintering additives.

Key words AlN, Induction heating furnace, Raman, AC impedance

소결조제 없이 유도가열로를 이용해 소결된 질화알루미늄의 특성 연구

최효민, 인경필*, 윤종원†

단국대학교 신소재공학과, 천안, 31116

*(주)세라콤, 아산, 31532

(2024년 6월 11일 접수)

(2024년 6월 17일 심사완료)

(2024년 6월 18일 게재확정)

요약 본 연구에서는 μm 및 nm 크기를 갖는 상용 AlN 분말을 XRD 분석을 통해 선별 후, 유도가열로를 활용하여 상이한 온도에서 소결하여 최적화된 소결 온도 및 물성 특성을 조사하였다. 소결 온도는 1,500, 1,700 그리고 1,900°C N_2 분위기에서 진행되었으며, 소결된 AlN 펠렛은 SEM, XRD, Raman 분석을 이용하여 최적화된 소결 온도 조건을 확립하였다. 또한 Impedance 분석을 진행하여 소결 조제 없이 제작된 AlN 펠렛의 전기적 특성을 확인하였다.

1. 서론

AlN 세라믹스는 6.2 eV의 넓은 에너지 밴드 갭으로 인한 우수한 절연성, Si와 유사한 열팽창 계수($4.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 그리고 높은 이론 열전도도 값($320 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)을 가지는 소재로 반도체 증착 공정에 들어가는 세라믹 히터 (ceramic heater), 식각 공정에 들어가는 정전척 (electrostatic chuck, ESC) 및 방열 기관에 적용에 주목받고 있는 소재이다[1-4]. AlN은 공기 중 수분과 반응하여 수산화알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$)으로 가수분해 되기 쉽고, 공유결합

성의 물질로 강한 방향성 때문에 원자들의 이동도가 매우 낮아 소결 조제 없이 상압 소결을 시키는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 일반적으로 AlN 소결에는 소결 조제로 Y_2O_3 나 CaO 등을 첨가하고 가압소결(hot press sintering)을 통해 수행되고 있다[5-7]. 하지만 이러한 소결 조제의 첨가는 이차상의 발현과 또한 산소의 질소자리로의 치환 고용으로 인한 산소 결함과 알루미늄 공공이 전기전도도 및 열전도에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 한편 유도가열방식은 코일 등에 의해 자기장을 발생시키고 이 자기장 내에 위치한 저항체에 전류가 유도되어 이를 이용하여 발열 시키는 방식으로 집중 가열이 용이하며 고 에너지를 빠르게 소결체에 전달할 수 있는 장점이 있는 소결 방식으로 알려져 있다.

†Corresponding author

E-mail: jwoon@dankook.ac.kr

본 연구에서는 소결조제없이 AlN 소결체 제작을 위하여 기존 가압 소결 방법이 아닌 유도가열방식으로 소결을 진행하여 최적화 소결 조건을 탐색하였다. 또한 소결 조제에 의한 이차상의 발현을 억제하며 산소의 결정립내 유입을 최소화하여 전기적 저항 특성 평가를 수행하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 nm 크기를 갖는 AlN 상용 분말(< 100 nm particle size, Sigma Aldrich)와 μm 크기를 갖는 AlN 상용 분말(1 μm Sigma Aldrich)을 사용하였다. 소결체 제작에 앞서 μm 및 nm 크기를 갖는 AlN 상용 분말을 에탄올에 분산 후 지르코니아 볼을 이용하여 2시간 동안 볼밀을 진행한 후 균질 하게 분산된 슬러리를 건조기에서 80°C 24시간 건조하여 분말을 제작하였다. 준비된 상용 분말을 X-선 회절 장치(Ultima IV, Rigaku, Japan)를 이용하여 이차상 및 불순물의 유무를 확인하여 소결 공정에 사용할 분말을 선정하였다.

펠렛 제작은 AlN 상용 분말을 10 ϕ 몰드에 0.5 g 투입 후 2 ton의 압력으로 3분 동안 일축가압성형으로 진행하였다. 소결은 (주)세라컴에서 자체 제작한 유도가열로를 이용하여 2 step으로 수행되었다. 상온에서 1,000°C까지는 승온 속도는 50~150°C/min, 1,000°C부터는 10°C/min의 승온 속도를 가지고 진행하였으며, 1,500, 1,700 그리고 1,900°C에서 3시간 동안 유지 소결 후 자연 냉각을 진행하였다. 사용 가스는 압력을 유지하기 위해 N₂ 6N급을 사용하였으며, 0.2 sccm으로 투입하면서 APC valve를 이용하여 압력을 조절하였다.

제조된 소결체는 X-선 회절 장치(Ultima IV, Rigaku Japan)를 이용하여 각 소결체의 상분석을 수행하였으며, FE-SEM(MIRA II LHM, TESCAN, Czech Republic)을 이용해 미세구조 분석을 수행하였다. Raman 분석(Nanobase, Korea)을 통해 AlN 펠렛의 구조 및 원료로부터의 미세 불순물의 유입 유무를 검증하였다.

시편의 화학적 결합 상태 및 표면 원소 분석을 하기 위해 X-선 광전자 분광법(XPS, AXIS-NOVA, Kratos Inc.)을 단색 Al K α 소스를 1,486.6 eV 수행하였으며, 샘플의 결합 에너지는 C 1s의 측정된 결합 에너지를 284.5 eV로 설정하여 보정하였다.

AlN 펠렛의 전기적 저항 분석을 위해 2-Probe AC Impedance(MFIA, Zurich Instruments, Swiss) 분석을 1~5 MHz 범위에서 수행하였다. 전극 제작은 소결된 시편양 면에 Ag paste를 도포 후 70°C 오븐에서 건조 후, 7 cm의 Ag wire를 Ag paste를 이용해 양 면에 연결 후, 210°C에서 2시간 건조하였다. 측정 온도는 500~700°C 범위 내에서 수행하였으며, 700°C에서 50°C 간격으로

하강하며 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 소결 공정에 사용할 AlN 분말 선정을 위해 Sigma Aldrich사의 μm 및 nm의 크기를 갖는 AlN 분말의 XRD 분석 결과를 나타내고 있다. 분석 결과 μm 크기를 갖는 AlN 상용파우더는 이차상이 존재하지 않는 단일상을 나타냈지만 nm 크기를 갖는 AlN 상용파우더는 Al(OH)₃와 N₂O₂와 같은 이차상이 검출되었다. 이와 같은 이차상 검출은 분말을 nm 크기로 제작하기 위한 제조 공정 시 형성된 것으로 판단 된다. 따라서 본 실험에서는 Sigma Aldrich사의 μm 크기를 갖는 상용 AlN 분말을 사용하였다. Figure 2는 μm 크기를 갖는 AlN 분말을 사용하여 유도가열로에서 1,500, 1,700 그

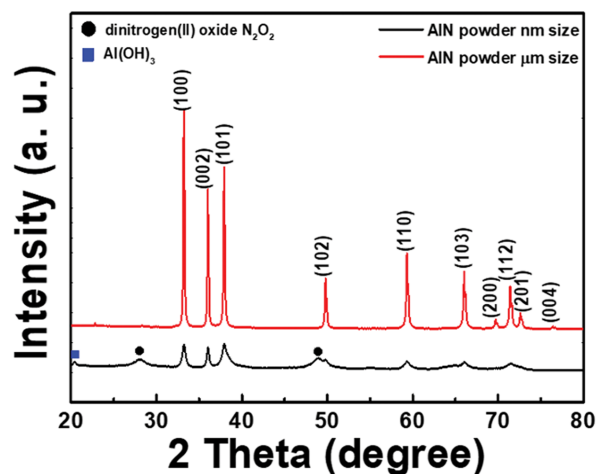


Fig. 1. XRD pattern of commercial AlN powder with μm and nm size.

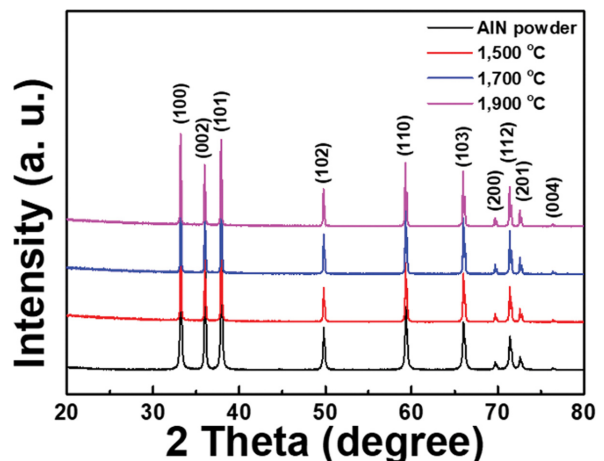


Fig. 2. XRD results of AlN powder and AlN pellets sintered at 1,500, 1,700 and 1,900°C.

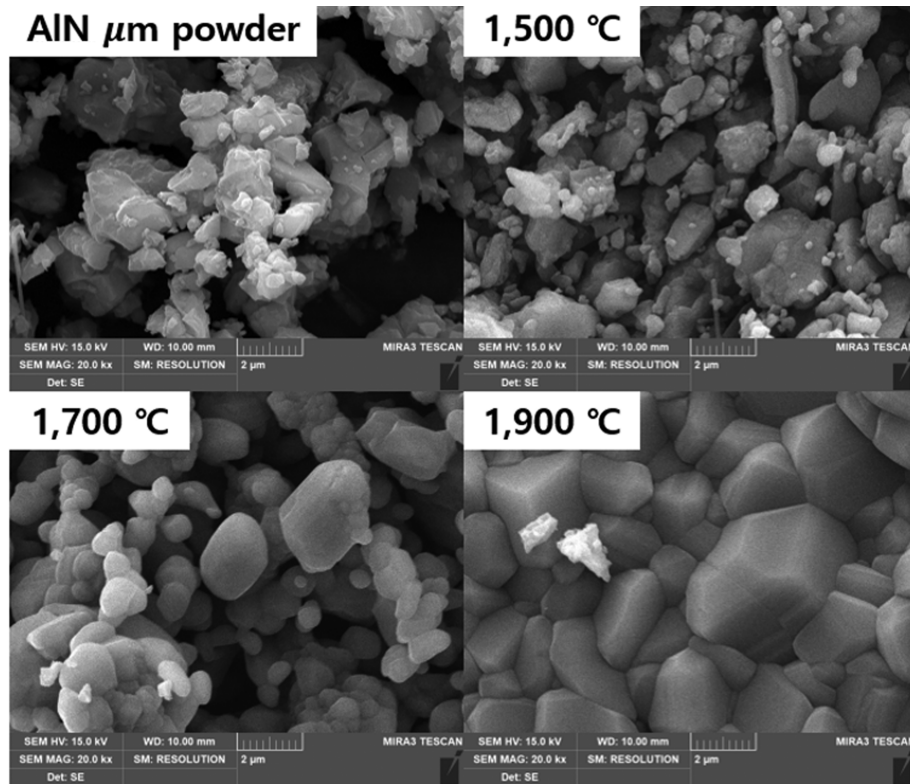


Fig. 3. SEM micrographs of AlN powder and AlN pellets sintered at 1,500, 1,700 and 1,900°C.

리고 1,900°C에서 3시간 동안 N_2 분위기에서 소결된 소결체의 XRD 분석 결과를 나타내고 있다. 소결체 제작 시 AlN 분말 외 소결 조제는 첨가되지 않아 이차상이 없는 단일상의 AlN 다결정체를 얻을 수 있었다.

Figure 3은 μm 크기를 갖는 AlN 상용파우더와 1,500, 1,700 그리고 1,900°C에서 소결된 AlN 소결체의 FE-SEM 이미지이다. 소결 온도가 1,500°C에서는 상용 파우더의 형상과 크게 다르지 않았고 미세한 소결이 일어난 결과를 나타냈다. 1,700°C에서 소결한 경우 확산에 의한 소결이 진행 되었으나 일부 구형의 결정립 형상이 존재하며 치밀하지 못한 기공이 존재하는 미세구조를 나타내고 있다. 1,900°C에서 소결한 경우 대부분이 육각형의 입자 모양을 나타내고 있으며 결정립계에 액상석출이 없는 것으로 나타났다. 따라서 소결 조제 없이 유도가열로에 의한 소결의 경우 1,900°C에서 3시간 동안 N_2 분위기에서 소결된 경우가 최적의 소결 조건으로 확인되었다. Figure 4는 SEM 결과로부터 측정된 소결 온도에 따른 AlN 입자 사이즈 분석을 한 결과이다. AlN 파우더의 입자사이즈는 0.98 μm 이며 1,900°C에서 소결한 경우 3.2 μm 의 입자사이즈를 나타내고 있다. 온도 증가와 함께 입자 사이는 증가하는 경향을 나타내고 있으며 이는 XRD 분석에서와 같이 온도 증가와 함께 Intensity의 증가 및 반치폭이 감소하는 것과 일치하는 경향을 나타내고 있다.

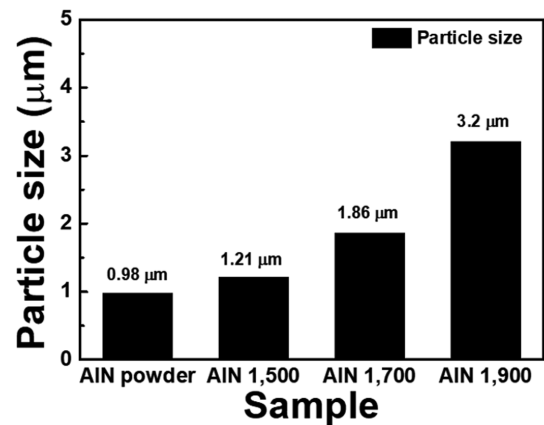


Fig. 4. Particle size distribution of AlN powder and AlN pellets sintered at 1,500, 1,700 and 1,900°C.

Raman 분석은 단결정 및 다결정체의 구조해석 및 결합과 분순물의 영향을 해석하는데 유용한 방법으로 알려져 있다. Figure 5는 AlN 분말과 1,500, 1,700 그리고 1,900°C에서 소결된 AlN 소결체의 Raman 스펙트럼이다. 252, 614, 658, 670, 894, 및 912 cm^{-1} 에서 검출된 피크는 $E_2(low)$, $A_1(TO)$, $E_2(high)$, $E_1(TO)$, $A_1(LO)$ 그리고 $E_1(LO)$ 의 광학 포논 모드에 해당된다[8]. 여기서 Al 부격자와 N 원자의 진동에 해당하는 라만 활성 모드는 스펙트럼에서 비극성 $E_2(low)$ 및 $E_2(high)$ 모드를 유발하는 것으로 알려져 있으며 모든 모드 중에서 가장 강한

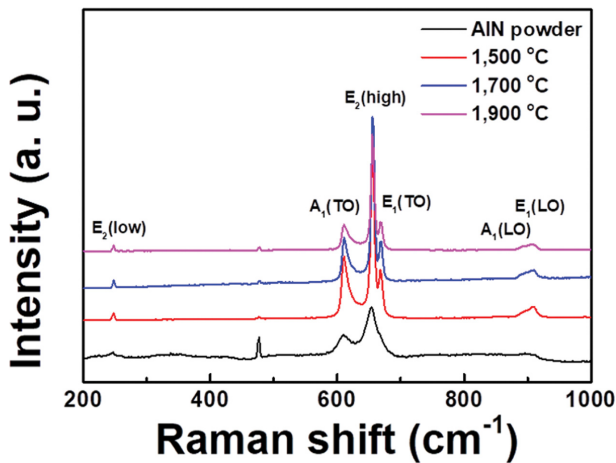


Fig. 5. Raman spectrum of AlN powder and AlN pellets sintered at 1,500, 1,700 and 1,900°C.

모드는 다결정 AlN Hexagonal Wurzite 구조의 E₂(high) 모드이며 이 피크의 폭으로 결합 또는 불순물과의 관련성을 해석하는데 사용하고 있다. E₂(high) 피크의 반치폭이 넓을수록 산소와 관련된 결합 및 불순물이 많은 것으로 보고 되고 있다. 상용 파우더의 E₂(high) 피크의 반치폭이 가장 넓은 것은 불순물인 탄소의 양이 많아서 나타난 결과로 추정된다. 또한 1500°C에서 1,900°C로 소결온도를 높임에 따라 E₂(high) 피크의 강도는 낮아지고 반치폭은 넓어지는 것으로 나타났다. 이결과는 Sigma Aldrich사의 상용 파우더는 약 0.8 wt%의 산소를 함유하고 있어 높은 온도에서 소결할 경우 Al-O 결합이 형성될 가능성이 높아 반치폭이 넓어진 것으로 추정된다.

Figure 6는 제작한 AlN 소결체의 표면 화학적 조성 상태를 확인하기 위해 XPS 분석을 실시하였다. XPS는 C 1s 피크 중 C-C 피크의 결합 에너지를 284.5 eV를 기준으로 피크 보정을 하였다. Figure 6(a)는 AlN 상용 분말 및 1,500, 1,700 그리고 1,900°C에서 소결된 AlN 소결체의 XPS survey 스펙트럼을 나타내며 Al, N 이외에 O, C의 존재를 확인하였다. 상용 파우더의 C 1s 피

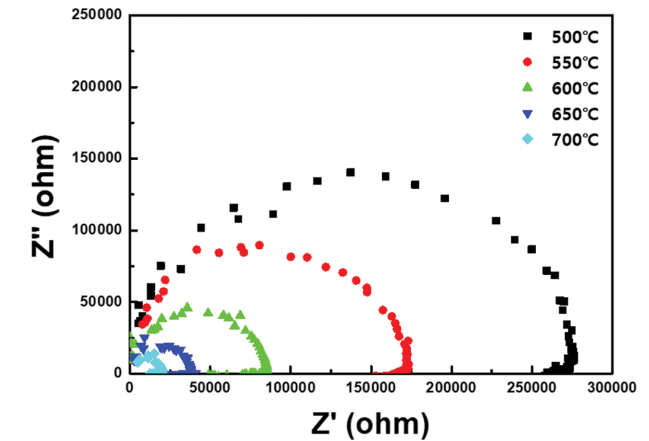
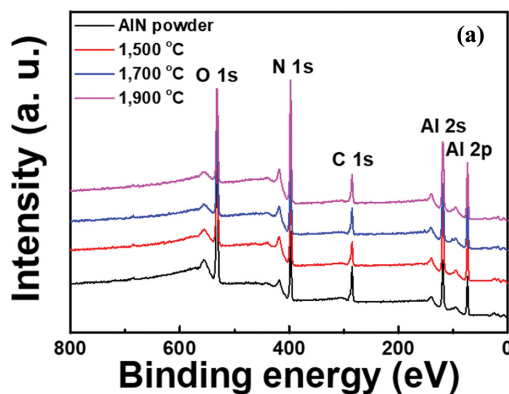


Fig. 7. AC impedance spectra of AlN sintered at 1,900°C.

크 강도가 가장 높은 것으로 나타났다. 이는 1,500°C 이상의 고온에서 소결할 경우 상용 파우더 내의 탄소는 탈리 되어 탄소 피크 강도가 낮게 나타난 것으로 판단된다. Raman 분석에서 상용 파우더의 E₂(high) 피크의 반치폭이 가장 넓은 것은 탄소의 양과 관련되는 것과 일치하는 경향을 나타냈다. Figure 6(b)의 Al 2P 레도 분석 결과 curve fitting을 통해 Al-O와 Al-N 결합의 존재를 확인하였다[9]. 소결 온도를 1500°C에서 1,900°C로 높임에 따라 Al-O의 피크 강도가 높게 나타나고 있다. 이는 소결 온도가 증가함에 따라 상용 파우더 내에 미량으로 존재하는 산소가 표면 화학 반응을 더욱 촉진시켜 Al과 반응하여 Al-O의 결합 비율이 증가하는 것으로 추정되며 Raman 분석의 결과와 일치하는 경향을 나타내고 있다.

Figure 7은 1,900°C에서 소결된 AlN 소결체의 AC Impedance 측정 후 플로팅 한 결과이다. 측정 온도는 500~700°C 범위에서 50°C 간격으로 하강하며 측정하였다. 측정 온도 증가와 함께 저항 값은 감소하는 세라믹 특성을 나타내고 있다. 일반적으로 다결정 샘플은 등가 회로를 사용하여 나타낼 수 있으며 등가 회로의 저항-커패시터(RC)의 구성 요소는 AlN 결정립, 결정립계, 기공,

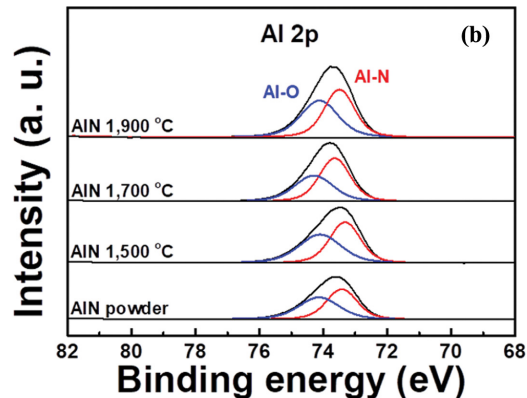


Fig. 6. (a) XPS survey spectra of AlN powder and AlN sintered at 1,500, 1,700 and 1,900°C and (b) curve fitting of Al 2p.

전극 및 석출물과 같은 재료의 다양한 미세 구조 구성 요소를 나타내고 있다. 따라서 임피던스 플롯팅 결과에 석출물이나 전극 분극 효과가 없으면 등가 회로에는 결정립과 결정립계를 나타내는 RC만 나타나게 된다. 이미 보고된 소결 조제를 첨가하여 소성한 시편의 임피던스 스펙트럼에서는 고주파에서 나타나는 결정립 특성 저주파에서 나타나는 결정립계 및 최저 주파수에서 나타나는 전극에 기인한 특성이 반영된 3개의 반원을 나타내고 있다[10]. 본 실험에서는 소결 조제 없이 유도가열로 인해 소결한 AlN 시편을 측정하여 결정립과 결정립계의 특성만 반영된 결과를 얻은 것으로 판단된다. 본 실험의 비저항 값은 500°C에서 측정 한 경우 634,070 Ω·cm로 소결 조제로 Al₂O₃ 및 CaF₂를 첨가한 시편의 결정립계에서의 비저항 값과 유사한 결과를 나타내고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 상용 AlN 분말을 활용하여 소결조제 없이 유도가열로에서 1,500, 1,700 그리고 1,900°C에서 3시간 동안 N₂ 분위기에서 소결하여 AlN 소결체 제작에 성공하였다. XRD 분석 결과 이차상이 없는 단일상의 AlN임을 확인하였다. SEM 분석결과 1,900°C에서 소성한 경우 육각형의 결정립과 기공이 없는 가장 치밀한 구조를 나타내는 것으로 확인되었다. Raman 분석 결과 AlN Hexagonal Wurzite 구조의 E₂(high) 모드가 관측되었다. AC Impedance 측정 결과 결정립과 결정립계 특성만 나타내는 임피던스 분석 결과를 나타냈다.

감사의 글

이 연구는 2024년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(과제번호: 20018017).

References

- [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] J.F. Daviet, I. Peccoud and F. Mondon, "Electrostatic clamping applied to semiconductor plasma processing I. theoretical modeling", J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 3245.
- [4] Y. Baik and R.A. Drew, "Aluminum nitride: processing and applications", Key Eng. Mater. 122-124 (1996) 553.
- [5] K. Watari, H. J. Hwang, M. Toriyama and S. Kanzaki, "Effective sintering aids for low-temperature sintering of AlN ceramics", J. Mater. Res. 14 (1999) 1409.
- [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 (1989) 2031.
- [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] H.M. Lee, K. Bharathi and D.K. Kim, "Processing and characterization of aluminum nitride ceramics for high thermal conductivity", Adv. Eng. Mater. 16 (2014) 655.
- [9] P. Motamedi and K. Cadien, "XPS analysis of AlN thin films deposited by plasma enhanced atomic layer deposition", Appl. Surf. Sci. 315 (2014) 104.
- [10] J.W. Lee, W.J. Lee and S.M. Lee, "Electrical behavior of aluminum nitride ceramics sintered with yttrium oxide and titanium oxide", J. Korean. Ceram. Soc. 53 (2016) 635.