

성형미세구조가 질화알루미늄의 소결 및 물성에 미치는 영향

이해원 · 전형우 · 송휴섭

한국과학기술연구원 세라믹스연구부

(1994년 11월 16일 접수)

Effect of Green Microstructure on the Sintering and Properties of Aluminum Nitride

Hae-Weon Lee, Hyung-Woo Jun and Hue-Sup Song

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

(Received November 16, 1994)

요 약

성형체의 미세구조가 AlN 세라믹스의 소결거동 및 물성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 이장성형과 일축가압성형에 의하여 시편을 준비하였다. 높은 성형밀도와 작은 기공경 및 좁은 기공크기분포를 가진 이장성형체는 일축가압성형체에 비하여 원통히 우수한 소결성과 균일한 소결미세구조를 보였다. 일축가압성형체에 비하여 이장성형체의 소결체가 우수한 열전도도와 굽힘강도를 가지는 것은 고르게 분포된 고립 이차상을 기지는 균일한 미세구조에 기인하는 것으로 보인다.

ABSTRACT

In order to investigate the effect of green microstructure on the sintering behavior and properties of AlN ceramics, samples were prepared by slip casting and dry pressing. The slip cast samples had high green density, fine pore size and narrow pore size distribution. They showed much higher sinterability and more homogeneous sintered microstructure compared to the dry pressed samples. Both increased thermal conductivity and flexural strength for samples prepared by slip casting could be attributed to the improved microstructural homogeneity with isolated second phase(s).

Key words: Green microstructure, AlN, Second phase, Flexural strength, Thermal conductivity

1. 서 론

AlN계 세라믹스는 전자재료로서 뿐만 아니라 구조재료로서도 높은 관심을 끌고 있다. 높은 열전도도, Si와 비슷한 열팽창계수, 그리고 Al₂O₃에 필적하는 유전율과 기계적 강도를 가지기 때문에 차세대 고열전 기판재료로 각광을 받고 있는 것은 이미 잘 알려진 사실이다¹⁾ 또한, AlN은 약 11,000 m/s에 이르는 음향전파속도를 이용한 초음파 변환기 및 경방탄재료에의 응용이 추진되고 있으며²⁾, 우수한 내침식성과 금속용융물에 대한 안정성은 도가니, 절삭공구, 증발보트 등에 응용이 기대되고 있다³⁾. 이외에도 Al₂O₃와의 인방징 고용체는 가시광선 영역에서 투명하기 때문에 특수광학재료로 사용되고 있다^{4,5)}.

AlN은 공유결합성이 강하여 희토류나 알칼리토류의 소결조제를 첨가하여야 액상소결에 의하여 이론밀도까지 치밀화가 가능한 것으로 알려져 있다. 희토류나 알칼리토류 화합물의 소결조제는 소결과정에서 AlN 표면의 산화물과 반응하여 액상을 형성하여 소결성을 향상시킬 뿐만 아니라, AlN 미세구조의 발달과 함께 이차상의 형태로 입계에 분포하여 산소불순물을 포획·제거하는 역할도 하는 것으로 알려져 있다. 산소불순물은 표면과 격자내에 존재하고 있기 때문에 표면산화물에 포함된 산소는 이차상으로 포집이 가능하지만 격자내 산소불순물은 질소원자를 치환할 때 전기적 중성조건을 만족하기 위하여 Al 공공을 형성하여 열전도도를 저하시키는 원인이 된다⁶⁾. 상압소결 AlN의 열전도도는 첫째 단계에서 치밀화에 따른 기공소멸에 의하여 증가되고^{7,10)}, 둘째 단

계로 AlN의 입성장과 이차상 분포에 따라 더욱 증가하게 되며³⁾, 마지막으로 환원분위기에서 열처리하여 이차상을 제거함으로써 극대화되는 것으로 보고되어 있다¹¹⁾. 그러나, 환원분위기하에서의 열처리는 입성장을 동반하여 평균 결정립 크기가 거의 10 μm 이상에 달하여 가공이나 연마와 같은 후속공정에 악영향을 미칠 가능성이 높다. 대부분의 상용 기판의 경우 결정립크기가 약 4~5 μm 이하이며 첫번째와 두번째의 접근방법으로 열전도도를 향상시키는 것이 보통이다.

AlN 세라믹스에 대한 소결조건, 소결조건, 물성에 대한 연구는 상당히 많은 편이지만, 출발분말, 분말충진, 기공구조 등으로 이루어진 성형미세구조의 영향에 대한 연구는 매우 부진한 편이다. 비록 소결 및 물성에 미치는 출발분말에 대한 몇몇 보고는 있지만^{12,13)}, 분말충진 및 기공구조가 미치는 영향에 대한 연구는 거의 찾아볼 수 없는 실정이다. AlN-Y₂O₃ 계와 같이 액상량이 모든 기공을 채우기에 충분하지 않는 경우 소결과정에서 결정립 및 기공구조의 발달은 액상의 재분포와 결과적으로 이차상의 분포에 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다^{14,15)}. 따라서, 본 연구에서는 성형체의 기공구조가 판이하게 다른 이장성형체와 가압성형체를 제조하여 4 wt%의 Y₂O₃를 포함하는 AlN의 소결거동과 소결체의 물성을 측정·비교하였다. 이때 AlN은 대기중이나 수용액에서 매우 불안정하여 AlOOH나 Al(OH)₃를 형성하면서 분해되기 때문에¹⁶⁾, AlN 분말을 비수용액에서 분산하여 이장성형하였으며, 가압성형용 파립도 비수용액 분산제를 열분무하여 얻었다.

2. 실험방법

2.1. 성형체 제조 및 평가

본 연구에서 사용한 AlN 분말은 직접질화법(direct nitridation)에 의하여 합성한 분말(Toyoaluminum사, Toyoalnite UF)이었으며, 소결조제로서는 4 wt%의 Y₂O₃(Rhone-Poulenc사, F grade)를 첨가하였다.

이장성형용 슬러리는 중발속도가 느린 핵산과 부틸알코올의 혼합용매를 사용하여 슬러리 표면의 조기건조에 따른 균열발생을 억제하였다. 분말의 분산안정성을 향상시키기 위하여 분산제(American Cyanamid Chemical사, Aerosol OT)를 첨가하였으며, 슬러리의 점도측정으로부터 결정된 최적 첨가량은 0.4 wt%였다. 성형체의 핸들링 강도를 얻기 위하여 0.5 wt%의 결합제(Monsanto사, PVB B-79)를 첨가하였다. 이장성형용 슬러리에서 AlN 및 Y₂O₃ 분말이 차지하는 부피분율은 약 57%였으며,

이 슬러리를 여과지를 올려 놓은 석고몰드에서 이장성형하여 직경 1.5 cm, 높이 0.4 cm의 성형체를 얻었다.

아세톤을 용매로 하고 1.5 wt%의 아크릴계 결합제(Union Carbide사, Elvacite)를 첨가하여 준비한 슬러리를 열분무건조(Yamato사, Pulvis GB-22)하여 일축가압성형용 파립을 제조하였다. 이때 열풍구구 및 출구온도는 각각 72°C 및 38°C였다. 파립의 평균크기는 약 120 μm였으며 기하상대오차는 약 2.1이었다. 일축가압성형체는 직경 1.5 μm의 몰드에서 140 MPa의 압력을 가하여 행하였으며, 성형체의 높이는 약 0.4 cm로 이장성형체와 거의 비슷하게 제조하였다. 성형체는 수은기공분석기(Micromeritics사)를 사용하여 기공율과 기공크기분포를 분석하였다. 기공채널의 반경(R)은 실린더형의 모세관으로 침투하는 액체에 대한 Washburn 식을 이용하여 계산하였다.

$$P = \frac{2\gamma_{LV} \cos\theta}{R} \quad (1)$$

여기서, P는 수은의 침투압(intrusion pressure), γ_{LV} 는 수은의 표면에너지, θ 는 적실각, 그리고 R은 기공채널의 반경을 나타낸다. 위 식에서 $\gamma_{LV} = 0.484 \text{ J/m}^2$ 와 $\theta = 140^\circ$ 를 사용하여 기공채널의 반경을 구하였다.

2.2. 소결 및 소결체 분석

소결은 흑연저항발열로(Astro사)를 사용하여 질소 분위기에서 소성온도 1175~1800°C, 소성시간 10~600분의 다양한 조건으로 행하였다. 소결체의 밀도는 이소프로필 알코올에서 약 3시간 끓인 후 상온으로 냉각하여 아르키메데스법에 의하여 측정하였다. 특히, 부분 소결체의 경우 산화반응에 의한 무게변화가 일어나므로 반드시 이소프로필 알코올과 같은 용매를 사용하여야 한다. 부분소결체의 경우 수은기공분석기로 기공율을 측정하여 상기한 아르키메데스법에 의한 값과 비교하여 이중으로 검증하였다. 개기공이 대부분을 차지하는 상대밀도 85%까지는 거의 일치하는 값을 얻었다¹⁷⁾. 두 방법으로 얻은 성형체의 현격한 밀도차를 상쇄하기 위하여 소결성은 sintering parameter(SP)를 아래 식으로 구하여 비교하였다.

$$SP = \frac{SD - GD}{TD - GD} \quad (2)$$

여기서 SD, GD 및 TD는 각각 소결밀도, 성형밀도 및 이론밀도를 나타낸다. 이론밀도는 rule of mixture에 의하여 계산한 3.31 g/cm³를 사용하였다.

소결체의 기공크기는 연마면의 SEM 사진에서 linear intercept 법에 의하여 pore intercept size를 측정하였다. 기공구조분석에 사용된 시편은 1780°C에서 0~600분간 소결하여 얻었다. 소결체에 존재하는 산소 및 탄소불순물은 가스추출법(Leco사, TC 436)으로 측정하였으며, Y 등의 금속불순물은 ICP(induction coupled plasma spectroscopy)를 이용하여 측정하였다. 열전도도는 레이저 플래쉬법(laser flash method)에 의하여 열확산도(thermal diffusivity)를 측정하여 계산하였다¹⁹⁾. 4점 굽힘강도 시편은 3×4×50 mm의 크기였으며 inner 및 outer span 길이는 각각 10 및 30 mm였다. 이 때 크로스헤드의 속도는 0.5 mm/min이었으며, SEM에 의한 파단면 관찰에 의하여 파괴원인분석을 시도하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성형체의 분석

Fig. 1은 이장성형체와 일축가압성형체의 기공크기분포를 수은기공분석기에 의하여 얻은 결과이다. 이장성형체와 일축가압성형체의 기공율은 각각 26.4%와 37.8%였으며 MPR(median pore channel radius)은 각각 0.10 및 0.17 μm 이었다. 이장성형체가 기공율이 낮고, MPR이 미세하며 기공크기분포가 좁은 사실로부터 이장성형체가 균일한 성형미세구조를 가짐을 짐작할 수 있다. 특히, 이장성형체의 성형밀도가 73.6%에 이르는 매우 높은 값을 가지는 것은 AlN 원료분말의 넓은 입도분포에 기인한다고 여겨진다¹⁹⁻²¹⁾. 대부분의 상용분말은 로그정규분포를 따르기 때문에, 분말의 입도분포의 폭을 평가할 때 기하표준편차(geometric standard deviation)를 비교하는 것이 보통이다. Yeh는 응집체를 제거한 분말의 입도분포를 조정하여 기하표준편차가 1.3, 1.6, 1.9이고 평균입경이 같은 세 종류의 Al_2O_3 분말을 이장성형하여 성형밀도 65, 70, 73%를 얻었다²¹⁾. 본 연구에서 사용한 AlN 분말도 로그정규분포를 따르며 기하표준편차값은 약 2.15였으므로 이장성형에 의하여 얻은 성형밀도 73.6%는 Yeh의 결과와 잘 일치함을 보인다. 입도분포가 넓은 분말의 이장성형에서 주의해야 할 점은 크기차가 큰 분말입자들의 분리현상을 방지하는 것이다. 예상되는 입자분리현상을 방지하기 위하여 슬러리의 고형분율을 약 57 vol%까지 증가시켜 이장성형을 행하였다. 즉, 크기차나 밀도차가 큰 분말입자는 침강속도의 차 때문에 고형분율이 낮은 슬러리에서는 분리가 일어날 수 있지만, 고형분율이 높아지면 입자간의 상호작용이 매우 심해져서 입자분리를 억제하는 효과를 얻을 수 있다^{22,23)}.

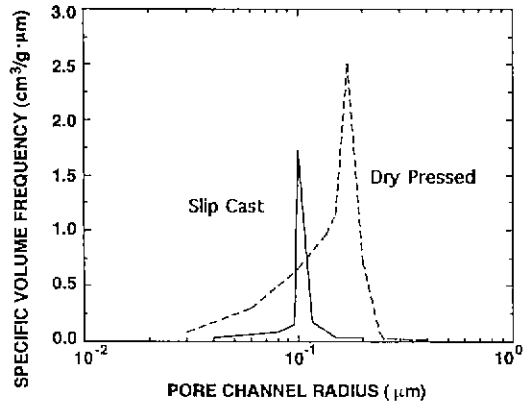


Fig. 1. Pore size distributions obtained by mercury porosimetry for both slip-cast and dry-pressed AlN compacts.

그러나, 일축가압성형체의 기공미세구조와 성형밀도는 이장성형에서 얻을 수 있는 입도분포의 이점을 전직성형에서 이용하는 것이 매우 어렵다는 사실을 보여준다. 즉, 입도분포가 넓기 때문에 열분무과립내의 분말입자 충전성을 향상시켜 다이채움능은 향상되지만, 가압에 의한 과립의 변형이나 파괴에는 큰 영향을 미치지 않음을 짐작할 수 있다. 즉, 입도분포가 넓은 분말에 의한 일축가압성형체의 성형밀도증가는 주로 과립내의 분말입자 충전성의 향상에 의한 다이채움능의 향상에 기인한다고 볼 수 있다. 일축가압성형체의 높은 기공율과 큰 MPR은 전체적으로 불균일한 분말입자충진, 즉 분말입자의 충전배위수가 이장성형체에 비하여 낮다는 것을 의미한다. 특히 주목하여야 할 점은 성형체의 충전구조가 소결조제로 첨가한 Y_2O_3 와 표면 산화물과의 반응에도 큰 영향을 미친다는 것이다. 조밀한 입자충진을 한 이장성형체에서는 대부분의 Y_2O_3 가 $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 를 형성하면서 거의 소진된 반면, 일축가압성형체에서는 Y_2O_3 가 그대로 존재함을 1175°C 1차 소결체의 XRD 분석으로 확인하였다. 즉, 최종 소결체의 열전도도에 미치는 산소함량의 영향이 매우 크다는 것을 고려하면, 표면의 산화불순물을 소결 초기단계에서 포획하는데도 균일한 성형미세구조가 훨씬 효과적임을 보여준다.

3.2. 소결거동에 미치는 영향

Fig. 1에 나타난 것과 같이 높은 성형밀도와 기공크기가 작은 균일한 성형체를 이용하여 치밀화를 크게 향상시킬 수 있다. Fig. 2는 이장성형 및 일축가압성형체의 sintering parameter를 소결온도의 함수로 비교하였다.

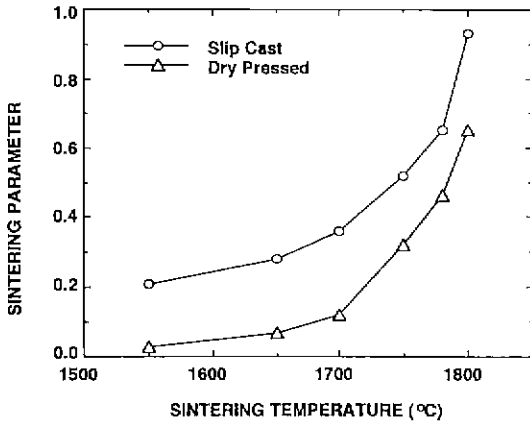


Fig. 2. Sintering parameter vs. sintering temperature for samples prepared by slip casting and dry pressing.

여기서 소결시편은 1000°C/hr로 승온하고 각 소결온도에서 6분간 유지하여 얻었다. 예상한대로 낮은 성형밀도를 가지는 일축가압성형체는 전 소결온도 구간에서 이장성형체에 비하여 훨씬 낮은 sintering parameter를

나타내었다. 두 성형체 모두 1700°C 까지 매우 완만하게 치밀화가 진행되지만, 1700~1750°C 이상에서 급격한 치밀화 경향을 보였다. 특히 Y_2O_3 와 표면산화물의 공융점인 약 1750°C 이상에서 액상소결에 의하여 소결밀도가 급격히 증가하는 경향을 보였다.

성형미세구조는 소결거동에도 영향을 미치지만, 소결미세구조의 발달과정에도 큰 영향을 미침을 Fig. 3의 SEM 사진에 보였다. Fig. 3은 이장성형체와 일축가압성형체를 1780°C 에서 0~60분간 소결하여 동일한 소결밀도를 가지는 시편을 비교한 것이다. (A)와 (B)는 소결밀도가 이론밀도의 약 86%, (C)와 (D)는 이론밀도의 약 98%인 시편의 연마면을 비교한 것이다. 소결밀도가 약 86%인 경우, 이장성형체의 소결시편 (A)는 기공크기가 매우 미세하고 대체로 좁은 기공크기분포를 보이며 공간적으로도 기공이 매우 균일하게 분포하고 있음을 관찰할 수 있다. 반면, 일축가압성형체의 소결시편 (B)는 훨씬 큰 기공크기와 넓은 크기분포를 보이며 이장성형체에 비하여 불균일하게 분포되어 있다. 특히, 일축가압성형체의 소결시편 (B)에서는 기공연결도가 높고 소밀한 부분과 미세하고 고립된 미세기공을 가진 치밀한 부

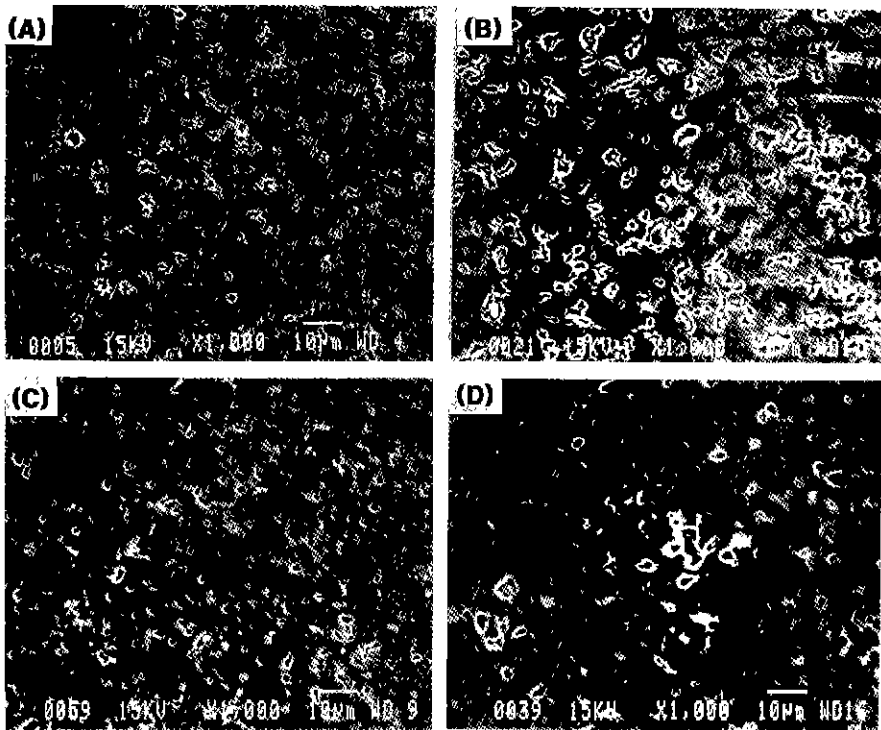


Fig. 3. SEM micrographs showing the effect of green microstructure on sintering behavior for both slip cast ((A) $\rho_{th}=86.5$ and (C) $\rho_{th}=98.4$) and dry pressed samples ((B) $\rho_{th}=86.0$ and (D) $\rho_{th}=97.8$).

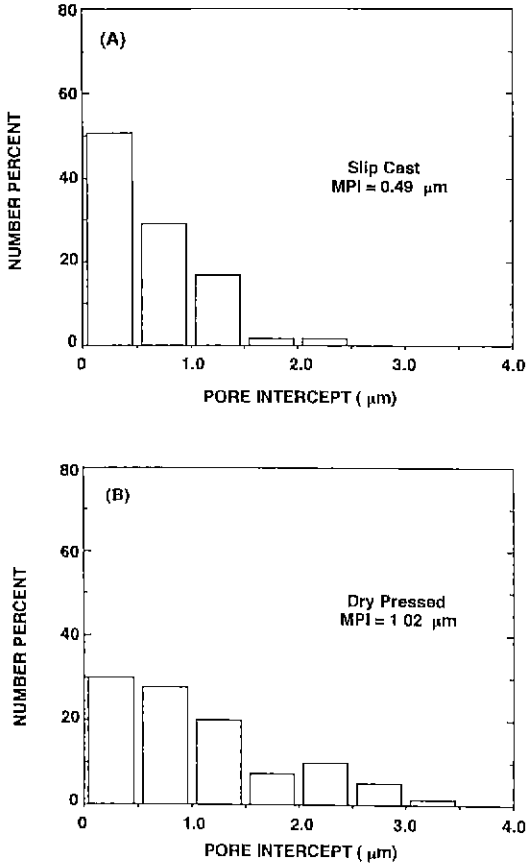


Fig. 4. Histogram of pore intercept for samples prepared by (A) slip casting and (B) dry pressing.

분을 확연히 구별할 수 있다. 불균일 기공분포는 소결 밀도 98%인 시편 (C)와 (D)를 비교해 보면 더욱 확연히 나타난다. 일축가압성형체의 소결시편에서 더욱 뚜렷한 불균일 기공분포는 성형과정에서 불완전한 파립의 변형과 파괴에 의한 파립간 기공이 잔류하고 있기 때문이다²⁰. 치밀화가 진행되면서 기공분포에 큰 차이가 나는 것은 성형체 기공구조와 이에 따른 액상분포의 영향이라 여겨진다. 가압성형체의 소결시편에서 이원적 기공분포가 뚜렷한 것은 소결밀도가 94%인 시편에 대한 pore intercept를 비교한 Fig.4에서 잘 나타나 있다. 이장성형체의 소결시편에서는 평균 pore intercept이 0.49 μm에 불과한 반면 일축가압성형체의 소결시편에서는 1.02 μm에 이른다. 더욱 주목할 점은 일축가압성형체의 소결시편은 앞서 살펴 본 바와 같이 이원적 기공크기분포를 하고 있음을 알 수 있다. Fig.4는 number-basis로 얻은 히스토그램이지만 이를 volume-basis로 환산하면 pore intercept이

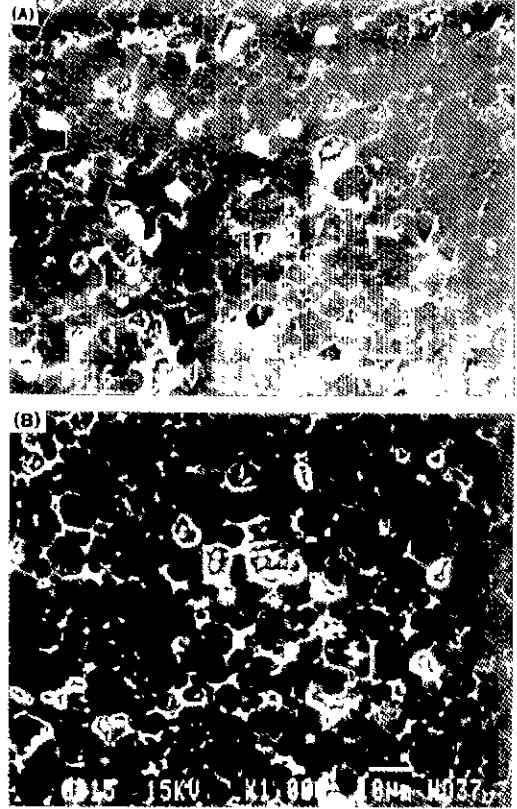


Fig. 5. SEM micrographs of sintered AlN samples prepared by (A) slip casting and (B) dry pressing. Samples were sintered at 1780°C for 600 min.

큰 기공의 부피가 훨씬 크기 때문에 일축가압성형체의 소결시편은 더욱 완전한 이중분포를 띠는 것은 자명한 사실이다.

이상에서 살펴 본 성형미세구조에 따른 기공구조 발달은 최종소결체의 이차상분포에 직접적인 영향을 미친다는 것을 Fig.5의 SEM 사진이 잘 보여준다. Fig.5는 1780°C에서 600분간 소결한 시편으로 거의 완전하게 치밀화된 상태이다. 두 소결시편의 미세구조에서 발견할 수 있는 큰 차이점은 AlN 결정립의 형상과 입계 이차상의 형상 및 분포상태에서 찾을 수 있다. 이장성형체의 소결시편에서는 잘 발달된 AlN 결정립과 고립된 상태의 입계 이차상을 보여주는 반면, 일축가압성형체의 소결시편에서는 이차상에 둘러 싸인 둥근 모양의 결정립이 존재하고 이차상이 결정립계를 따라 분포하는 빈도가 높다. 일축가압성형체의 소결시편에서 볼 수 있는 이차상의 분포는 불균일한 성형체의 미세구조에 기인한다고 볼 수도 있지만, 액상의 조성차를 간과할 수 없다. Table

Table 1. Chemical Analysis of Samples Sintered at 1780°C for 600 min.

Element	Slip Cast	Dry Pressed
N	32.9	33.0
O	1.56	1.44
Y	2.68	2.98
Fe	0.002	<0.001
Si	0.009	0.009

Table 2. Final Properties of Samples Sintered at 1780°C for 600 min.

	Slip Cast	Dry Pressed
Flexural Strength (MPa)	286.2 ± 25.2	238.5 ± 48.6
Thermal Conductivity (W/mK)	182	160

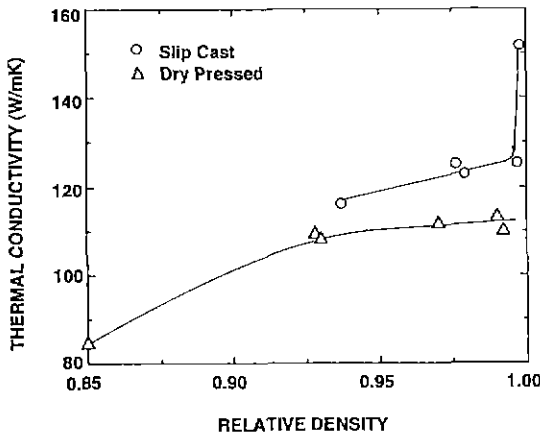


Fig. 6. Thermal conductivity vs. relative density for sintered AIN ceramics prepared by both slip casting and dry pressing.

1에 비교한 두 성형체의 1780°C 600분 소결시편에 대한 화학분석에 의하면, AIN 분말이 포함하고 있는 산소불순물이 모두 액상(즉, 이차상) 형성에 포함된다고 가정하면 이장성형체 및 일축가압성형체의 소결시편에 형성되는 액상의 조성은 각각 47 mol%와 56 mol% Y₂O₃를 포함하게 된다. 그러나, 이차상이 YA(Y₂O₃·Al₂O₃)와 Y₂A(2Y₂O₃·Al₂O₃)를 가진다는 XRD 분석결과로부터 상당량의 산소불순물이 AIN 결정립내에 존재함을 짐작할 수 있다. 따라서, Y₂O₃ 분포와 성형미세구조에 따른 액상 재분포의 영향을 고려하려면 입내산소에 대한 보다 정밀한 추정이 이루어져야 액상조성이 소결거동에 미치는 영향을 평가할 수 있다.

3.3. 소결체의 물성비교

Fig. 6은 일축가압성형 및 이장성형체의 소결시편에 대한 열전도도를 상대밀도의 함수로 나타낸 것이다. 전구간에 걸쳐 이장성형체의 소결시편이 일축가압성형체의 소결시편 보다 높은 열전도도를 가지고 있음을 보여

준다. AIN의 열전도도는 기공율, 이차상의 양 및 분포, AIN 결정립내의 산소 및 양이온 불순물 등에 의하여 좌우된다^{2,3,10}. 본 연구와 같이 서로 열전도도가 상이한 두 상으로 구성된 복합구조에서는 이차상의 양과 분포가 열전도도에 미치는 영향이 클 것은 자명한 사실이다²⁵. 즉, 열전도도가 낮은 이차상(≈ 10 W/mK)이 고립된 형태로 분산되어 있는 이장성형체의 소결시편이 열전도도가 높은 것은 당연한 결과로 볼 수 있다. 이장성형체와 일축가압성형체를 1780°C에서 600분간 소결한 시편의 열전도도는 각각 182와 160 W/mK로 나타났다. 고립된 이차상 분포를 가지는 이장성형체의 소결체에서 소결시간이 증가함에 따라 결정립 크기가 증가하며 이에 따라 이차상의 크기도 증가하게 된다. 이러한 이차상의 크기 증가는 고립된 이차상의 단위부피에 대한 AIN-이차상 계면의 면적감소를 가져와 열전도도의 증가로 나타나게 된다. 반면에, 일축가압성형체의 소결시편은 이장성형체의 소결시편과 거의 비슷한 AIN 결정립 크기를 가지는데도 불구하고 입체를 따라 분포하는 이차상의 분율이 높기 때문에 열전도도가 낮게 나타나는 것으로 보인다. 더욱 재미있는 사실은 Table 1에 비교한 것처럼 이장성형체의 소결시편에서 산소함량이 0.12% 정도 높고 이트륨 함량은 0.3% 정도 낮게 나타난 것이다. Y₂O₃를 형성하고 남은 산소의 양은 이장성형체와 일축가압성형체의 소결체에 대하여 각각 0.83과 0.63으로 이장성형체의 소결시편에서 약 0.2%가 높다. 산소의 함량이 이장성형체의 소결시편에서 높지만 열전도도가 높은 것은 결국 산소의 함량 및 분포도 중요하지만 입체의 산소 불순물을 포획한 이차상의 분포상태도 열전도도에 결정적으로 작용하고 있음을 보여준다. 일축가압성형체의 소결시편이 더 낮은 산소함량을 가지는 것은 소결과정에서 개기공 상태를 유지하는 시간이 이장성형체의 소결시편에 비하여 길어서 고온에서 액상의 증발이 많이 일어나기 때문이다. 1780°C에서 10시간 소결한 시편의

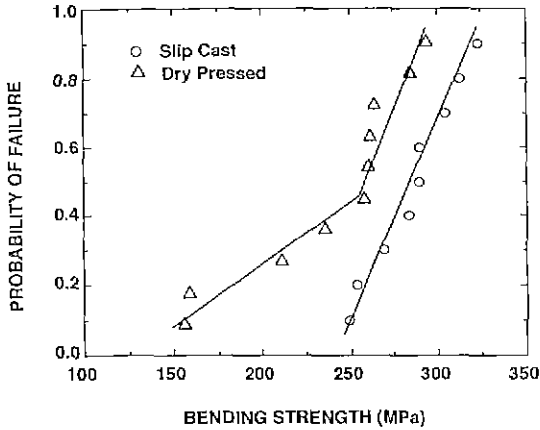


Fig. 7. Weibull plots for AlN ceramics prepared by slip casting and dry pressing. Samples were sintered at 1780°C for 600 min.

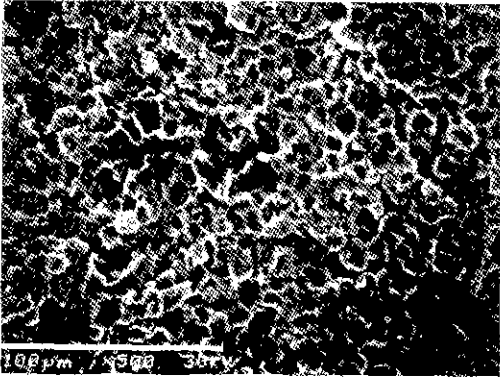


Fig. 8. Pore clusters observed in AlN ceramics prepared by dry pressing.

무게감소를 보면 이장성형체의 소결시편은 약 0.24 wt% 인 반면, 일축가압성형체의 소결시편은 약 0.57 wt%로 약 2배 이상의 무게감소를 보였다.

Fig. 7은 이장성형과 가압성형체를 1780°C에서 10시간 소결한 시편의 4점 굽힘강도를 비교한 와이블 플롯을 보여준다. 약 10개의 시편으로 시험한 결과이지만 이장성형체의 소결시편은 평균강도가 약 286 MPa인 반면, 가압성형체의 소결시편은 약 239 MPa에 불과하였다. 또한, 이장성형체의 소결시편은 강도값이 거의 일직선을 이루는 단일결함분포를 보이지만, 일축가압성형체의 소결시편은 기울기가 서로 다른 두 부분으로 나눌 수 있는 이중결함분포를 보이고 있다. 파단면 관찰로부터 파괴의 원인을 규명하는 것은 매우 어렵지만, 유일한 장이점은 강도가 약 150~160 MPa인 일축가압성형체의 소결시편

에서 Fig. 8에 보인 것과 같은 형태의 기공 클러스터를 확인한 것이다. 화살표로 표시한 기공들은 가압성형중 열분무과립의 변형이나 파괴가 불완전하여 잔류한 과립 간 기공으로 보이며²⁴⁾, 이들 기공의 크기와 기공간 거리에 의하여 응력집중에 의한 강도저하가 발생할 것으로 사료된다²⁰⁾. 따라서, 일축가압성형체로부터 얻은 소결시편의 강도는 세라믹스에서 일반적으로 발견되는 표면기공 결함 외에 잔류기공 및 기공 클러스터에 의하여 영향을 받는 것으로 추정된다.

4. 결 론

비수용액 이장성형과 일축가압성형에 의하여 성형밀도가 각각 73.6%와 62.2%인 성형체를 얻었다. 이장성형체는 일축가압성형체에 비하여 기공의 평균크기가 미세하고 기공크기분포가 좁은 균일한 미세구조를 가짐을 관찰하였다. 균일한 이장성형체는 소결과정에서 일축가압성형체 보다 기공크기가 미세하고 기공과 이차상이 시편전체에 고루 분포하는 균일한 미세구조를 유지하였다. 1780°C에서 600분간 소결한 이장성형체는 열전도도가 182 W/mK로 일축가압성형체에 비하여 약 14% 높았으며, 이것은 잘 발달된 입계 이차상이 고립된 상태로 분포되어 있기 때문으로 보인다. 이장성형체의 소결시편은 평균굽힘강도 또한 286 MPa로 일축가압성형체에 비하여 약 20% 향상된 값을 보였으며, 일축가압성형체의 소결시편은 서로 다른 종류의 공정결함이 존재함을 암시하는 와이블 분포를 보였다.

REFERENCES

1. N. Iwase, T. Yanazawa, M. Nakahashi, K. Shnozaki, A. Tsuge, and K. Anzai, "Aluminum Nitride Multi-Layer Pin Grid Array Packages"; pp. 384-91 in Proceedings of 37th Electronic Components Conference, Boston, MA, 1987.
2. Y. Kurokawa, K. Utsumi, and H. Takamizawa, "Development and Microstructural Characterization of High Thermal Conductivity Aluminum Nitride Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(7), 599-94 (1988)
3. A. Virkar, T. Jackson, and A. Cutler, "Thermodynamic and Kinetic Effects of Oxygen Removal on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(11), 2031-42 (1989).
4. A. Westwood and M. Notis, "Analytical Electron Microscopy Study of AlN Substrates and Metallization Interfaces"; pp. 171-86 in Ceramic Substrates and Packages for Electronic Applications, Advances in Cera-

- mics, Vol. 26. Edited by M. Yan, K. Niwa, H. O'Bryan, Jr., W. Young. The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1989.
5. N. Patel and P. Nicholson, "High Frequency, High Temperature Ultrasonic Transducers," *NDT International*, **23**(5), 262-66 (1990)
 6. Fister, "AlN and BN Powders for Advanced Applications," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **6**(9-10), 1305-12 (1985).
 7. J.W. McCauley and N.D. Corbin, "Phase Relations and Reaction Sintering of Transparent Cubic Aluminum Oxynitride Spinel(ALON)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(9-10), 476-79 (1979).
 8. N.D. Corbin, "Aluminum Oxynitride Spinel: A Review," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5**, 143-154 (1989).
 9. G. Slack, "Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity," *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 321-25 (1973).
 10. J.H. Enloe, R.W. Rice, J.W. Lau, R. Kumar, and S.Y. Lee, "Microstructural Effects on the Thermal Conductivity of Polycrystalline Aluminum Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(9), 2214-19 (1991).
 11. T. Yagi, K. Shinozaki, N. Mizutani, M. Kato, and Y. Sawada, "Migration of Grain Boundary Phases in AlN Ceramics by Heating in Reduced Atmosphere," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **97**(11), 1372 (1989).
 12. K. Watari, K. Ishizaki, T. Hamasaki, and T. Fuyuki, "Production of Ultrafine Yttria Powder and Its Application of Low Temperature Sintering Aluminum Nitride," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **96**(11), 1066-72 (1988).
 13. Y. Iwamoto, A. Kuibira, I. Sugiura, and J. Tsubaki, "Effect of Powder Properties on Thermal Conductivity of Aluminum Nitride," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**(5), 652-656 (1992).
 14. T.M. Shaw, "Liquid Redistribution during Liquid Phase Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(1), 27-34 (1986).
 15. H.H. Park, S.J. Cho, and D.N. Yoon, "Pore Filling Process in Liquid Phase Sintering," *Metall. Trans.*, **15A**, 1075-80 (1984).
 16. P. Bowen, J.G. Highfield, A. Mocellin, and T.A. Ring, "Degradation of Aluminum Nitride Powder in an Aqueous Environment," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(3), 724-28 (1990).
 17. H.W. Lee, B.G. Yoon, and K.S. Hong, "AlN Microstructure Evaluation through Hg-Porosimetry," *J. Kor. Soc. Anal. Sci.*, **5**(2), 217-22 (1992).
 18. R.C. Enck, R.D. Harris, R.A. Youngman, "Measurement of Thermal Diffusivity of Translucent Aluminum Nitride," Presented at Am. Ceram. Soc. Meeting at San Francisco, October, 1988.
 19. T.S. Yeh and M.D. Sacks, "Effect of Green Microstructure on Sintering of Alumina"; pp. 309-31 in *Sintering of Advanced Ceramics*. Edited by C.A. Handwerker, J.E. Blendell, and W.A. Kaysser, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
 20. H.W. Lee and M.D. Sacks, "Pressureless Sintering of SiC-Whisker-Reinforced Al₂O₃ Composites: I. Effect of Matrix Powder Surface Area," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 1884-93 (1990).
 21. T.S. Yeh, Ph.D. Dissertation, University of Florida, 1989.
 22. M.D. Sacks, H.W. Lee, and O.E. Rojas, "Suspension Processing of Al₂O₃/SiC Whisker Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(5), 370-79 (1988).
 23. H.W. Lee, B.G. Yoon, and H. Song, "Fabrication of Porous Ceramics and Multi-Layered Ceramics Containing Porous Layers: I. Pore Structure," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(9), 1044-52 (1994).
 24. J. Zheng and J.S. Reed, "The Different Role of Forming and Sintering on Densification of Powder Compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(9), 1410-16 (1992).
 25. W. Kingery, K. Bowen, and D. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, A Wiley-Interscience Publication, New York, 1976.
 26. R.W. Davage, *Mechanical Behavior of Ceramics*, Cambridge University Press, London, 1979.