

Y(NO₃)₃·6H₂O 첨가된 AlN 소결체의 기계적 및 열전도도 특성

정준기¹ · 이정훈² · 하태권^{1,#}

Mechanical and Thermal Conductivity Properties of Yttrium Nitrate Added AlN Sintering Body

J. K. Chung, J. H. Lee, T. K. Ha

(Received November 27, 2017 / Revised December 13, 2017 / Accepted December 27, 2017)

Abstract

Aluminum nitride (AlN) is used by the semiconductor industry that has requirements for high thermal conductivity. The theoretical thermal conductivity of single crystal AlN is 320W/mK. Whereas, the values measured for polycrystalline AlN ceramics range from 20 W/mK to 280 W/mK. The variability is strongly dependent upon the purity of the starting materials and non-uniform dispersibility of the sintering additive. The conventional AlN sintering additive used yttria (Y₂O₃), but the dispersibility of the powder in the mixing process was important. In this study, we investigated the mechanical and thermal conductivity of yttrium nitrate (Y(NO₃)₃·6H₂O), as a sintering additive in order to improve the dispersibility of Y₂O₃. The sintering additives content was in the range of 2 to 4.5wt.%. The density of AlN gradually increased with increasing contents of sintering additive and the flexural strength gradually increased as well. The flexural strength of the sintered body containing 4 wt% of Y₂O₃ and Y(NO₃)₃·6H₂O was 334.1 MPa and 378.2 MPa, respectively. The thermal conductivities were 189.7W/mK and 209.4W/mK, respectively. In the case of hardness, there was only a slight difference and the average value was about 10 GPa. Therefore, densification, density and strength values were found to be proportional to its content. It was confirmed that AlN using Y(NO₃)₃·6H₂O displayed relatively higher thermal conductivity and mechanical properties than the Y₂O₃.

Key Words: AlN, Y₂O₃, Y(NO₃)₃·6H₂O, Sintering Additives, Hot Press, Thermal Conductivity

1. 서 론

질화알루미늄(AlN)은 열전도도, 전기 절연성 및 내산화성이 매우 우수한 재료로써 실리콘과 열팽창율이 유사하여 히터, 고집적 전자회로용 기판 및 패키징 재료, 방열판, 반도체 공정 장비용 소재·부품 등의 적용에 주목 받고 있는 재료이다[1~3]. AlN은 공유결합성이 강하여 희토류나 알칼리토류의 소결

조제를 첨가하여 액상소결에 의해 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 및 제거하는 역할도 하는 것으로 알려져 있다[4, 5]. 산소불순물은 AlN의 표면과 격자내에 존재하고

1. 강릉원주대학교 비철산업기술연구센터

2. 강릉과학산업진흥원 강원과학기술진흥센터

Co-corresponding Author : Center for Industrial Technologies of Non-Ferrous Metals, Gangnung-wonju National University, E-mail: tkha@gwnu.ac.kr

있기 때문에 표면산화물에 포함된 산소는 이차상으로 포집이 가능하지만 격자내 산소불순물은 질소원자를 치환할 때 전기적으로 중성조건을 만족하기 위하여 Al 빈자리(vacancy)를 형성하여 열전도도를 저하시키는 원인이 된다[6~8].

AlN 세라믹스의 소결 공정에서 열전도도 향상은 초기단계에서 치밀화에 따른 기공소멸에 의하여 열도도도가 증가되고, AlN의 입성장과 이차상 분포에 따라 더욱 증가하게 되며, 환원분위기에서 열처리하여 이차상을 제거함으로써 극대화되는 것으로 보고되고 있다. AlN의 소결에 이용되는 소결조제 중 이트리아(Y₂O₃)의 첨가는 알루미늄과 이트리아의 반응으로 yttrium aluminates 액상을 형성하여 고밀도의 소결체를 얻을 수 있으며, 소결 온도를 낮춤으로써 AlN 결정격자내로 산소 원자의 용해를 줄이고 Y₃Al₅O₁₂ (Yttrium Aluminum Garnet, YAG), YAlO₃ (Yttrium Aluminum Perovskite, YAP)와 Y₄Al₂O₉ (Yttrium Aluminum Monoclinic, YAM)등과 같은 중간상의 생성으로 AlN 내의 산소 원자가 제거되기 때문에 열전도도를 향상시키는 것으로 보고되었다[9].

본 연구에서는 기존에 AlN 소결체 첨가제로 널리 이용되었던 분말상태의 Y₂O₃를 대체하여 분산성을 향상시킬 수 있는 목적으로 액체상태의 질산이트륨(Y(NO₃)₃·6H₂O)을 소결조제로 이용하여 기계적 및 열전도도 특성을 비교 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

출발원료로 사용된 AlN 분말(Grade H, Tokuyama Soda Co. Ltd., Japan)은 산소함유량 0.8 wt%, 평균입경 약 2μm였다. 소결조제인 Y₂O₃ (99.99%, High Purity Chemicals, Japan)와 Y(NO₃)₃·6H₂O (99.9%, High Purity Chemicals, Japan)의 함유량은 2~4.5wt% 범위에서 첨가하였다. 소결조제 함유량에 따른 시편명 정리는 Table 1에 나타내었다. AlN분말과 소결조제가 혼합된 것은 아세톤에 넣고 2시간 동안 혼합하여 제조하였다. 혼합이 완료된 슬러리를 마그네틱 바를 이용하여 침전되지 않도록 교반하면서 건조하였고 이후 80°C 오븐에서 12시간 동안 건조시킨 후 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄하여 혼합 분말을 제조하였다. 제조된 분말은 핫프레스를 이용하여 질소분위기 하에서 1900°C까지 승온시킨 후 3시간 동안 5ton의 압력으로 가압 소결한 후 상온까지 로냉하였다(Fig. 1).

Table 1 Chemical composition of AlN used in this work (wt.%)

Specimen	2YO	3YO	4YO	25YN	3YN	3.5YN	4YN	4.5YN
Y ₂ O ₃	2	3	4	-	-	-	-	-
Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	-	-	-	2.5	3	3.5	4	4.5

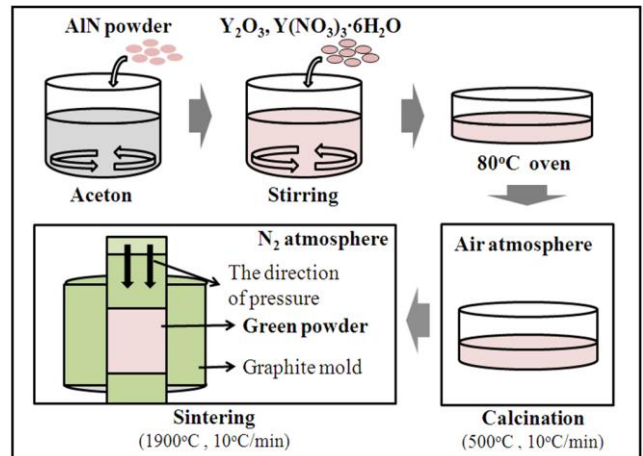


Fig. 1 Schematic diagram of experimental procedure for the fabrication of AlN composites with additives

소결 공정조건에서 얻어진 시편들은 분말의 결정상의 형성 여부 및 상변화를 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(Rigaku, Dmax-2500, Japan, 40kV, 250mA)를 사용하였으며, XRD 측정에는 Cu target을 사용하여 20~40°까지 측정하였다. AlN은 화학적으로 매우 안정해서 에칭(etching)이 상당히 어렵기 때문에 소결된 시편의 미세구조를 관찰하기 위해서 핫프레스를 이용한 질소분위기 하에서 열간 에칭을 하였다. 이차상의 분포 및 정확한 형상을 확인하기 위해 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, S-4700, HITACHI, Japan)을 이용하여 BSE(Back Scattered Electron)모드로 미세구조를 관찰하였으며, 소결밀도는 Archimedes 원리를 이용하여 부피비중을 측정하였다. 각 시편의 강도는 재료만능시험기(5882, Instron, USA) 이용하여 각각 소결된 시편들의 4점 굽힘강도를 측정하였다. 굽힘강도 시편의 규격은 3×4×40mm (높이×너비×길이)로 제조하였으며, 크로스헤드 속도는 0.5mm/min로 하중을 가하여 시험편이 파괴될 때까지의 최대 하중을 측정하여 4점 굽힘강도를 계산하였고, 안쪽과 바깥쪽의 스패의 길이는 10mm과

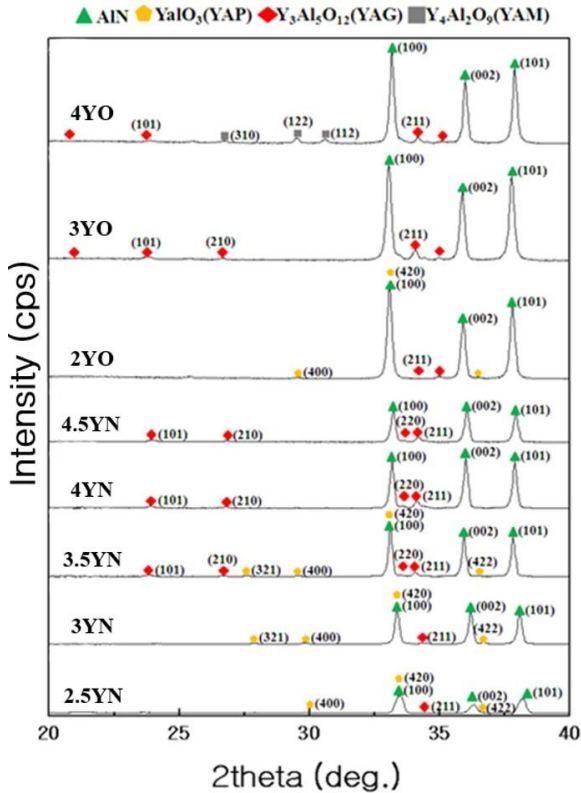


Fig. 2 X-ray diffraction analysis AlN were sintered with Y_2O_3 or $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ additives

30mm로 하여 측정하였다. 각 시편의 경도는 미세경도측정기(HM-124, Akashi, Japan)를 이용하여 각각 소결된 시편을 1.96N의 중량으로 10초간 하중을 가하여 측정하였다. 열전도도는 레이저 섬광법(laser flash method)을 이용하는 Laser Flash Analysis(LFA, NETZSCH, LFA457 Microflash)에 의해 분석하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 결정상 및 미세구조 분석

Fig. 2는 이트리아와 질산이트륨이 첨가된 AlN 소결체의 X-회절분석 결과이다. 이트리아의 첨가는 이트리아와 AlN 표면의 알루미늄의 반응을 통하여 이차상이 형성되는 것으로 알려져 있으며, YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), YAP ($YAlO_3$), YAM ($Y_4Al_2O_9$) 등과 같은 이차상의 생성은 출발원료인 AlN 분말 내의 산소함량과 소결조제에 의해 결정이 되며, 소결조제 함량의 증가에 따라 모든 소결 시편에서 이차상이 존재하였다. Fig 2의 XRD를 이용한 결정상분석 결과와 같이 2YO에서 YAP상이 형성되지만 3YO, 4YO 시편에서

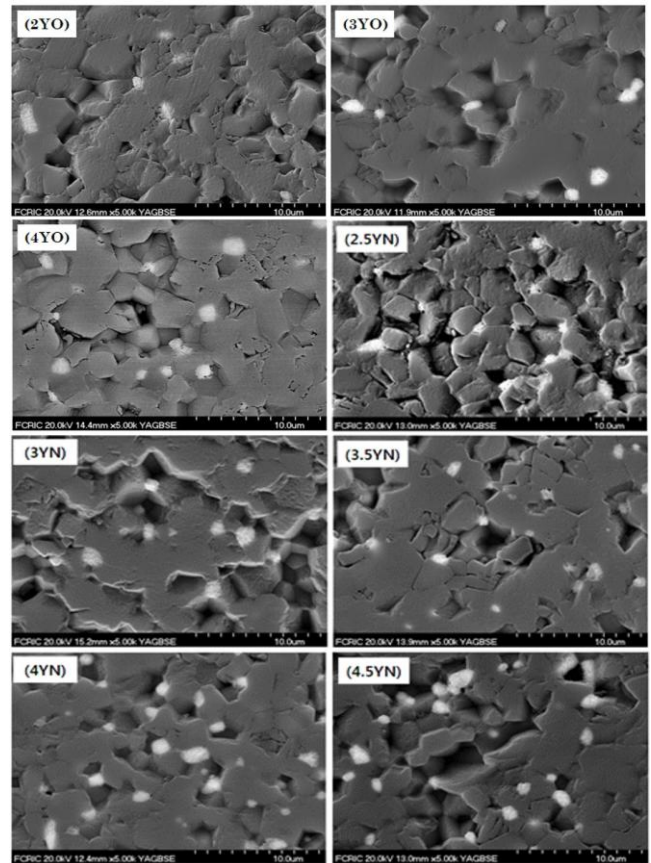


Fig. 3 SEM micrographs of AlN were sintered with Y_2O_3 or $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ additives

YAP상은 완전히 없어지고, YAG, YAM상이 생성이 되는 것으로 보아 이트리아 함량의 변화에 따라 생성되는 이차상이 다른 것을 확인하였다. 질산이트륨을 첨가한 2.5YN, 3YN, 3.5YN에서는 YAG상과 YAP상이 생성이 되었는데, 이트리아를 첨가했을 경우처럼 함량이 증가함에 따라 4YN에서 YAG상은 존재하나 YAP은 완전히 없어졌으며 함량 변화에 따른 이차상 생성의 차이를 확인 할 수 있다.

Fig. 3은 AlN 소결체의 소결조제 종류 및 함량 변화에 따른 미세구조를 보여주고 있으며, SEM모드에서는 미세구조와 이차상의 구분이 명확하지 않아 BSE모드로 관찰하였다. 소결조제의 함유량이 증가함에 따라 이차상 생성도 증가함을 확인할 수 있었다. 소결체의 파단면을 관찰한 결과 이트리아와 질산이트륨을 첨가한 소결시편의 입자의 크기는 비슷한 것으로 나타났으며, 이차상은 결정입체들이 만나는 삼중점에 위치하여 결정입체끼리 긴밀한 접촉을 하고 있어 치밀화가 이루어진 것을 확인 할 수

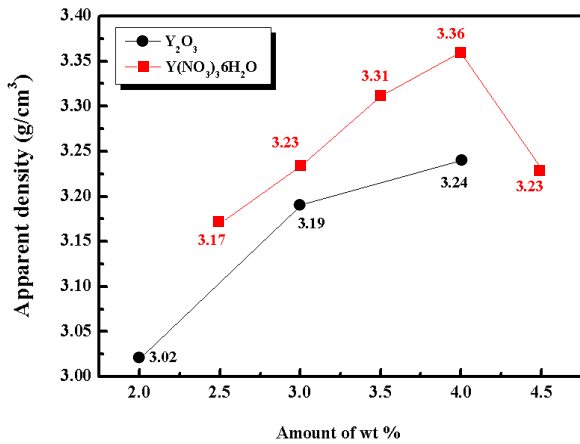


Fig. 4 Apparent density of AlN with additives

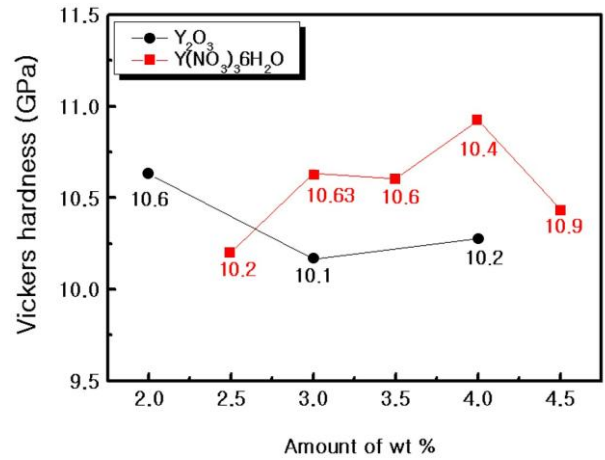


Fig. 6 Vickers Hardness of AlN with Additives

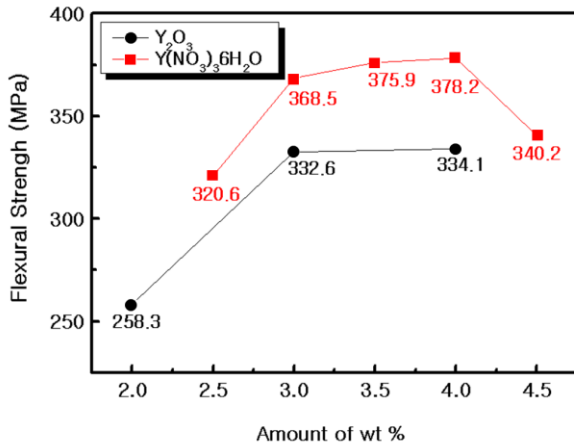


Fig. 5 Flexural Strength of AlN with Y₂O₃ or Y(NO₃)₃·6H₂O

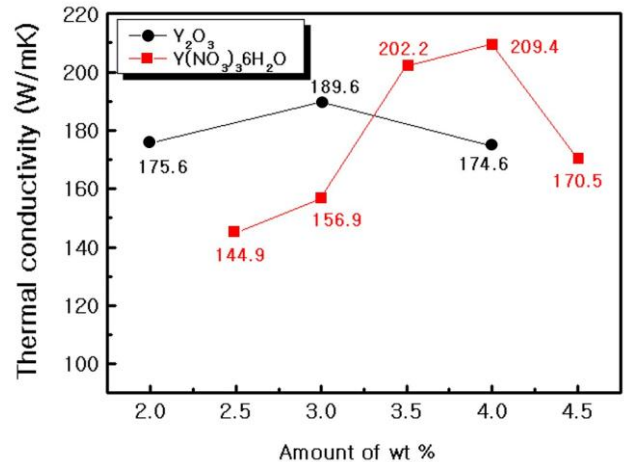


Fig. 7 Thermal conductivity of AlN with sintered with Y₂O₃ or Y(NO₃)₃·6H₂O additives

있었다. 소결조제 첨가시 함량이 증가함에 따라 AlN 입자 주위에 형성된 이차상이 균일하게 분포되며, 이는 고온에서 액상의 점성이 낮아짐으로 유동성이 증가하며 이로 인해 분포가 균일하게 재배열 되며, 이차상의 생성이 많아지는 것을 알 수 있었다.

3.2 기계적 및 열전도도 특성

AlN 소결체의 밀도를 분석한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 질산이트륨의 첨가는 알루미늄과의 반응으로 이차상 액상을 형성하여 치밀화 된 소결체를 얻을 수 있었고 소결조제 함량증가는 밀도값을 증가시켰으며, 4wt.% 첨가시에 이트리아가 3.24g/cm³, 질산이트륨은 3.36.g/cm³ 의 밀도값을 나타내었다.

그러나 4wt.% 이상 첨가시 질산이트륨의 밀도 값이

감소하였으며 이는 Fig. 3의 미세구조관찰에서도 치밀화가 이루어지 않았음을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 AlN 소결체의 4점 굽힘 강도 결과이다. 이트리아를 첨가한 소결체의 경우 함량이 증가함에 따라 굽힘강도 값이 증가하였는데 이는 함량이 증가함에 따라 밀도값이 증가하였으며, 4wt.%일때 가장 큰 334.1MPa의 굽힘 강도 값을 나타내었다.

질산이트륨을 첨가한 소결체의 경우, 4wt.%에서 378.2MPa의 굽힘강도를 나타내었으며, 이는 질산이트륨의 첨가가 분산성을 향상시켜 소결체의 치밀화를 유도하면서 굽힘강도가 증가하였고, 이트리아를 첨가한 소결체보다 상대적으로 높은 강도 값을 나타나는 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 6은 AlN 소결체의 비커스 경도를 나타내었다. 소결조제의 함량에 따라 측정된 결과 이들 값에서는 주목할 만한 변화는 관찰되지 않았고, 이트리아와 질산이트륨의 서로 다른 소결조제를 사용하였으나 소결체의 경도는 큰 차이 없이 유사한 값을 보였다.

Fig. 7은 AlN 소결체의 소결조제 종류 및 함량 변화에 따른 열전도도를 측정 결과이다. 이트리아의 첨가는 이트리아와 질화알루미늄 표면의 알루미늄의 반응을 통하여 이차상이 형성되는 것으로 알려져 있으며, Al_2O_3 와의 반응을 통해서 형성되며, 이는 소결중 AlN 격자 내부 산소 원자의 용해를 막아주기 때문에 열전도도의 향상에 기여를 하는 것으로 알려져 있다. 이트리아의 첨가는 알루미늄과 반응하여 만들어지는 YAG, YAP, YAM 등의 이차상들이 생성이 되어 열전도도가 증가하는 것을 볼 수 있으며, 상분석 결과에서와 같이 3YO에서 YAP상이 제거되었을 때 189.7W/mK를 얻었으며, 이는 소결조제의 사용으로 표면에 존재하는 산소가 충분히 반응하여 YAP상을 제거한 것으로 사료된다.

질산이트륨을 사용한 소결체 역시 마찬가지로 함량이 증가함에 따라 열전도도가 계속 증가하였고, 4YN에서 YAP상이 완전히 제거되어 209.4W/mK를 얻었다. 이보다 함량을 더 증가시킨 4.5YN에서는 Fig. 3의 미세구조 분석에서 보았듯이 더 많은 이차상들이 생성이 되고 이때 반응하지 못하고 남은 낮은 열전도도를 갖는 이차상으로 인해 열전도도가 감소하는 것으로 판단된다. 따라서 YAP상은 열전도도를 저하시키는 원인인 것으로 예측 할 수 있으며, 소결조제는 일정한 첨가량까지 열전도도를 낮추는 YAP상을 제거하여 열전도도가 증가하지만 그 이상 함량을 증가시켰을 시에는 반응하지 못한 이차상들이 더 많이 생성됨에 따라 열전도도가 감소함을 확인하였다.

4. 결론

AlN 소결체를 제조하는데 있어 기존에 많이 이용되었던 분말상태의 이트리아를 대체하여 소결조제의 분산성을 향상을 목적으로 액체상태의 질산이트륨을 사용하였다. AlN 소결체의 치밀화 및 열적특성을 높이기 위해 함량증가에 따른 밀도, 굽힘강도, 경도, 열전도도를 측정하여 얻어진 결과는 다음과

같다.

(1) 소결조제 종류에 따라서 AlN 소결체는 소결조제로 분산성이 좋은 질산이트륨을 사용한 소결체가 산화이트리아를 사용하여 제조된 AlN 소결체보다 상대적으로 높은 열전도도 특성 및 기계적 특성을 보이는 것을 확인하였다.

(2) 소결조제 함량증가에 의한 소결체의 치밀화를 미세구조관찰을 통해 확인하였으며, 각 소결체의 밀도는 소결조제의 함량증가에 따라 점차 증가하였고, 곡강도 역시 밀도와 마찬가지로 점차 증가하여 이트리아와 질산이트륨을 첨가한 소결체가 4wt.%일때 각각 가장 높은 334.1MPa, 378.2MPa 값을 얻었다. 경도의 경우 미미한 차이만 있었으며 평균 10GPa의 값을 보였다. 따라서 치밀화 및 밀도, 강도 값이 함량에 비례함을 알 수 있었다.

(3) 결정상분석 결과 이차상 YAP($YAlO_3$), YAG($Y_3Al_5O_{12}$)상의 생성을 통해 AlN의 열전도도에 미치는 영향을 확인하였고, 이트리아를 사용한 3YO에서 YAP상이 제거되었을 때 189.7W/mK를 얻었으며, 질산이트륨을 소결조제로 첨가한 4YN에서 YAP상이 완전히 제거되어 209.4W/mK를 얻었다. 결과적으로 소결첨가제 함량의 증가에 의해 소결체의 치밀화 및 열적특성을 향상시킬 수 있으나 함유량의 제한성을 보여주었다.

후 기

본 연구는 2017 년 산학연협력 클러스터 지원사업 (핵심융합기술개발) 연구비로 수행하였음.

REFERENCES

- [1] G. A. Slack, 1973, Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 34, No. 2, pp. 321~335.
- [2] L. M. Sheppard, 1990, Aluminum Nitride: a Versatile but Challenging Material, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 69, No. 11, pp. 1801~1812.
- [3] Y. Baik, R. A. Drew, 1996, Aluminum Nitride: Processing and Applications, Vol. 122-124, Key Eng. Mater., p. 553
- [4] T. B. Troczynski, P. S. Nicholson, 1989, Effect of Additives on the Pressureless Sintering of Aluminum

- Nitride between 1500°C and 1800°C, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 8, pp. 1488~1491.
- [5] K. Komeya, H. Inoue, A. Tsuge, 1974, Role of Y₂O₃ and SiO₂ Additions in Sintering of AlN, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 57, No. 9, p. 411
- [6] A. V. Virkar, T. B. Jackson, R. A. Cutler, 1989, Thermodynamic and Kinetic Effects of Oxygen Removal on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 11, pp. 2031~2042.
- [7] T. B. Jackson, A. V. Virkar, K. L. More, R. B. Dinwiddie, R. A. Cutler, 1997, High Thermal Conductivity Aluminum Nitride Ceramics: the Effect of Thermodynamic, Kinetic and Microstructural Factors, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 6, pp. 1421~1435.
- [8] G. A. Slack, R. A. Tanzill, P. O. Pohl J. W. Vandersande, 1987, The intrinsic thermal conductivity of AlN, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 48, No. 7, pp. 641~647.
- [9] A. V. Virkar, T. B. Jackson, R. A. Cutler, 1989, Thermodynamic and Kinetic Effects of Oxygen Removal on the Thermal Conductivity of Aluminum nitride, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 11, pp. 2031~2042.