Effect of High Energy Ball Milling on Sintering Behavior and Thermal Conductivity of Direct Nitrided AlN Powder

Hae-Ryong Park^{***}, Hyung Tae Kim^{*}, Sung-Min Lee^{*}, Young Do Kim^{**}, and Sung-Soo Ryu^{*,†}

^{*}Engineering Ceramics Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Gyeonggi 467-843, Korea

^{**}Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received August 20, 2011; Revised September 9, 2011; Accepted September 19, 2011)

직접질화법 AlN 분말의 소결거동 및 열전도도에 미치는 고에너지 볼밀링 효과

박해룡^{***} · 김형태^{*} · 이성민^{*} · 김영도^{**} · 류성수^{*,†}

^{*}한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터

^{**}한양대학교 신소재공학부

(2011년 8월 20일 접수 ; 2011년 9월 9일 수정 ; 2011년 9월 19일 승인)

ABSTRACT

In this study, a high energy ball milling process was introduced in order to improve the densification of direct nitrided AlN powder. The sintering behavior and thermal conductivity of the AlN milled powder was investigated. The mixture of AlN powder and 5 wt% Y_2O_3 as a sintering additive was pulverized and dispersed by a bead mill with very small ZrO_2 bead media. The milled powders were sintered at 1700°C-1800°C for 4 h under N_2 atmosphere. The results showed that the sintered density was enhanced with increasing milling time due to the particle refinement as well as the increase in oxygen contents. Appropriate milling time was effective for the improvement of thermal conductivity, but the extensive milled powder formed more fractions of secondary phase during sintering, resulted in the decrease in thermal conductivity. The AlN powder milled for 10min after sintering at 1800°C revealed the highest thermal conductivity, of 164 W/m·K in the densified AlN sintered at 1800°C.

Key words : AlN, Direct nitridation, A high energy ball milling, Liquid phase sintering, Thermal conductivity

1. 서 론

질화알루미늄(AlN)은 우수한 열전도특성 및 낮은 열팽창특성으로 인해 LED 패키지용 방열기판, 정전적, 고집적 반도체 기판 등으로 널리 사용되고 있다.¹⁻⁷⁾ 최근 전자회로가 고집적화와 고출력화 됨에 따라 회로 단위면적당 방출되는 열량의 증가로 chip의 온도를 상승시켜 회로의 신뢰도 및 수명을 감소시키는 결과를 가져오게 된다.^{8,9)} 따라서 내부의 열을 효과적으로 방출시켜 회로를 보호하기 위해 높은 열전도도를 갖는 AlN 소재의 기판 및 패키지가 각광 받고 있다. 특히, 최근 고출력 LED 조명 모듈에는 AlN 소재가 열전도특성 이외에도 낮은 열팽창계수 및 유전손실 등의 물성으로 방열 패키지 및 기판으로 사용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{10,11)}

그러나, AlN의 강한 공유 결합의 특성으로 소결성이 떨어져 완전히 치밀화된 소결체를 얻기 위해서는 1900°C 이

상의 고온이 요구된다. AlN의 치밀화를 위해서 희토류(rare-earth) 나 알칼리토류(alkaline earth) 산화물을 첨가제로 사용하게 된다.¹¹⁻¹³⁾ 이러한 첨가제는 yttrium aluminate 이차상 형태의 액상을 형성하여 소결성을 향상시킬 뿐만 아니라, AlN 입자 내에 산소를 제거하여 열전도도를 높이는 역할을 한다. 따라서, AlN 분말의 순도나 입도가 매우 중요하며, 제조방법에 따라 소결성 및 열물성에 차이가 난다.

AlN 분말 제조방법에는 직접질화법,^{14,15)} 열탄소환원질화법,¹⁶⁾ 기상합성법¹⁷⁾ 등이 알려져 있다. 그 중 직접질화법은 제조방법이 간단하고 제조비용이 낮다는 장점이 있으나, 분말 내에 산소함유량이 많고, 입도 분포도 불균일하여 다른 분말에 비해 상대적으로 소결성 및 열전도도가 낮다고 알려져 있다.¹⁸⁾

한편, AlN의 소결성은 출발분말의 입자크기에 크게 의존한다.¹⁹⁾ Hashimoto 등²⁰⁾과 Panchula 등²¹⁾에 따르면, 나노크기의 분말을 사용하여 1700°C에서 무가압소결에 의해 이론밀도에 가까운 소결밀도를 얻을 수 있었다. 이러한 나노분말의 사용이외에도 Qiu 등¹⁹⁾은 기계적 밀링방법에 의해 조대 분말의 입자미립화를 통한 소결성을 향상시킬 수 있다

[†]Corresponding author : Sung-Soo Ryu

E-mail : ssryu@kicet.re.kr

Tel : +82-31-645-1447 Fax : +82-31-645-1491

는 결과를 보고하였다. 그러나, 대부분 기상법이나 열탄소환원법 분말과 관련된 연구에 국한되어 있고, 직접질화법 분말에 대한 나노화 연구나 고에너지 볼밀링 적용에 관한 연구는 거의 이루어지고 있지 않다.

따라서, 본 연구에서는 생산 단가적인 면에서 큰 장점이 있는 직접질화법 AlN 분말에 대해 고에너지볼밀링 공정을 적용하였다. 제조된 AlN 밀링분말에 대해 소결거동 및 열물성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 직접질화법 AlN 분말(B grade, Fujian Huaqing Electronic Materials Technology Co., 중국)은 평균 입도 $3.2\ \mu\text{m}$ 를 가지는 제품을 사용하였고, AlN 분말의 물성은 Table 1에 나타내었다. 소결 조제로는 평균입도 $200\ \text{nm}$ 를 가지는 Y_2O_3 분말(99.99%, 고순도화학, 일본)을 사용하였다. AlN 분말에 5 wt%의 Y_2O_3 분말을 칭량한 후, 250°C 의 날젠 병에 혼합물 200 g과 이소프로필알콜(Isopropyl alcohol) 용매 600 g을 섞고, phosphate ester 분산제를 분말대비 0.5 wt%로 첨가하였다. 터블러믹서(Turbular mixer)를 사용하여 50 rpm으로 2시간 동안 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리는 수직타입의 비즈밀(beads mill, UAM-015, KOTOBUKI, 일본)을 사용하여 고에너지 볼밀링을 진행하였다. 이를 직경 0.2 mm의 ZrO_2 비드(bead) 400 g을 사용하여 수직타입의 고에너지 밀링을 통해 4550 rpm의 회전수와 120 ml/min의 토출량으로 밀링 공정동안 10분마다 슬러리를 채취하였으며, 최대 50분까지 진행하였다. 비즈밀은 기존의 볼밀(ball mill), 유성밀(planetary mill), 어트리션밀(attrition mill) 등과 같은 기계적 밀링장비에 비해 작은 크기의 밀링미디어를 사용하기 때문에 미세하고 분산된 최종분말을 얻을 수 있다고 알려져 있다.¹⁸⁾ 밀링된 슬러리는 AlN 분말표면의 산화를 막기 위해 80°C 의 진공오븐에서 10시간 동안 건조시켜, 17 mm 몰드로 22 MPa의 압력으로 예비 성형 후, 다시 200 MPa의 냉간등압성형을 하여 최종 성형체를 제조하였다. 성형체는 BN 도가니에 넣고 1700°C , 1750°C , 1800°C 의 온도에서 4시간동안 질소가스(1000 ml/min)를 흘려주며 소결하였다.

밀링분말의 특성은 전계방사-주사전자현미경(FE-SEM, JSM-9701, JEOL, 일본)을 통해 미세조직을 관찰하였고, 레이저회절방식의 입도 분포 분석기(LA950-V2, HORIBA, 일본)를 사용하여 입자크기 및 입자크기 분포를 측정하였고, BET 비표면적 분석기(TriStar3000, MICROMERITICS, 미국)

를 사용하여 비표면적을 측정하였으며, X-선 회절분석기(D/max-2500, RIGAKU, 일본)를 사용하여 밀링에 따른 상변화를 관찰하였다. 또한 N/O 분석기(TC600, LECO, 미국)를 사용하여 KS D 1778:2008의 시험방법으로 산소함유량을 측정하였다. 소결체의 특성은 버니어캘리퍼스를 사용하여 시편의 크기를 측정하고, 아르키메데스법으로 밀도를 측정하였다. X-선 회절분석기(D/max-2500, RIGAKU, 일본)을 통해 결정상을 분석하였고, 전계방사-주사전자현미경(FE-SEM, JSM-9701, JEOL, 일본)을 사용하여 미세조직을 관찰하였으며, 레이저 플레시법으로 비열측정기(LFA457, DSC404, DIL402, NETZSCH, 독일)를 사용하여 열전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 밀링시간에 따른 AlN-5 wt% Y_2O_3 혼합분말의 특성

Fig. 1은 원료분말로 사용된 AlN 분말과 첨가제로 사용된 Y_2O_3 분말을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 그림에서 보여주는 바와 같이, Fig. 1(a)의 AlN 분말은 $1\ \mu\text{m}$ 부터 $6\ \mu\text{m}$ 까

Fig. 1. FE-SEM morphologies of (a) AlN powder and (b) Y_2O_3 powder.

Table 1. Properties of AlN Powder Used in This Study

Mean particle size (μm)	Carbon content (wt%)	Oxygen content (wt%)	Specific surface area (m^2/g)
3.24	0.01	1.36	1.54

지의 균일하지 못한 입도분포를 보이며, 불규칙한 다각형태로 전형적인 직접절화법으로 제조된 AlN 분말의 특징을 나타내었다. Fig. 1(b)의 Y_2O_3 분말은 구형으로 200 nm의 미세한 입자크기를 가지는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 밀링시간에 따른 AlN-5 wt% Y_2O_3 혼합분말을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 10분 동안 밀링한 분말은 출발분말의 큰 입자들이 관찰되었지만, 밀링시간이 증가함에 따라 분말의 크기가 점점 작아지고, 50분 밀링 후에는 $1\mu m$ 이하 크기로 미립화되면서 균일한 입도분포를 보이는 것을 알 수 있다. 또한 습식 밀링을 통해 첨가제인 Y_2O_3 분말이 AlN 분말에 균일하게 분포되어 있는 것을 확인하였다.

Fig. 3은 레이저회절방식으로 분석한 AlN-5 wt% Y_2O_3 밀링분말의 입도 및 입도분포 결과를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)의 밀링시간에 따른 입도변화를 살펴보면 평균입도(D_{50}) 값은 밀링시간이 증가함에 따라 20분의 밀링시간까지는 평균입도가 상대적으로 급격히 감소하다가, 30분에서 50분 밀링시간 범위에서는 서서히 감소하는 것을 알 수 있으며, 최종 50분 밀링 후에는 $0.6\mu m$ 값을 보였다. Fig. 3(b)는 밀링시간에 따른 입도분포의 변화를 나타낸 것으로 밀링 전에는 입자크기가 $0.1\mu m$ 이하에서부터 $10\mu m$ 까지 넓은 분포를 보였던 반면, 30분 이상의 밀링분말은 대부분의 입자가 $1.0\mu m$ 이하를 갖는 비교적 좁은 입도분포를 가지는 것을 알 수 있다.

Fig. 2. FE-SEM images of AlN-5 wt% Y_2O_3 powders with different milling times; (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 30 min, (d) 40 min, and (e) 50 min.

Fig. 4는 밀링시간에 따른 BET 비표면적과 산소함량변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 밀링시

Fig. 3. Change of (a) mean particle size and (b) particle size distribution of AlN-5 wt% Y_2O_3 powder with milling times.

Fig. 4. Change of specific surface area and oxygen contents for AlN-5 wt% Y_2O_3 powders as a function of milling time.

간이 증가함에 따라 입자미세화로 인해 비표면적이 증가하는 것을 알 수 있다. 출발분말의 비표면적은 $1.54 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었으며, 50분 밀링 후엔 입자의 감소로 인해 $9.54 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 크게 증가함을 알 수 있다. 측정된 비표면적 값을 이용하여 입자가 구형이라 가정하고, 다음 식(1)을 사용하여 입도를 계산하였다.²²⁾

$$S = \frac{6}{\rho d} \quad (1)$$

여기서, S 는 비표면적, ρ 는 AlN의 이론밀도, d 는 입자의 입도이다.

이렇게 계산된 입도는 50분 밀링 후에 $0.19 \mu\text{m}$ 로 레이저회절방식으로 측정한 입도에 비해 작게 나오는데 이는 입자가 미세화 되면서 미분이 많이 발생하였거나, 분말의 형상이 불규칙하여 구형에서 많이 벗어난다는 것을 의미하는 것이다.

또한 밀링시간이 증가함에 따라 산소함량은 증가하는데, 이는 습식에서 진행되는 밀링 공정 시 용매(IPA)내에 용해되어 있는 수분 및 유기물성분의 분산제에 포함되어 있는 산소가 분말에 흡착되도록 기인한 것으로 판단된다.^{23,24)} 이외에도 밀링미디어와 밀링용기 성분인 ZrO_2 가 마모되면서 오염될 수도 있다.¹³⁾ 밀링에 따른 산소함량의 변화 값은 10분 밀링 후에는 출발분말에 비해 0.08%로 크지 않았으나, 비표면적이 크게 증가한 50분 밀링 후에는 4.40%로 크게 증가하였다. AlN은 습기(humidity)와 쉽게 반응하여 AlN 입자표면에 주로 AlOOH 나 Al_2O_3 형태의 비정질 산화물층을 형성하는데,²¹⁾ 밀링시간이 증가함에 따라 입자가 미세화 될수록 노출되는 비표면적도 그 만큼 증가하고, 그와 비례하여 표면에 형성되는 알루미늄 산화물층의 양도 많아져, 결과적으로 산소함량의 큰 증가로 이어진다. 이와 더불어 밀링용기와 볼에서 마모되어 혼입되는 ZrO_2 도 증가할 것으로 예상된다.

Fig. 5는 밀링시간에 따른 AlN-5 wt% Y_2O_3 혼합분말의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 밀링시간이 증가함에 따라 AlN 피크의 세기(intensity)는 점점 낮아지며, 미세화의 결과로 XRD 피크의 반가폭(FWHM, full width at half maximum)은 밀링에 따라 증가하며, 50분 밀링 후에는 출발분말의 0.194에서 0.383으로 증가하였다. 하지만, AlN 피크와는 달리 200nm의 초미립의 원료분말을 사용한 Y_2O_3 경우에는 피크의 변화가 크게 나타나지 않았다. 한편, 밀링에 따른 AlN 분말입자 표면에 형성될 것으로 예상했던 산화층이나 밀링시 유입된 ZrO_2 불순물과 관련된 피크는 XRD 분해능 범위에서는 관찰되지 않았다.

3.2. AlN-5 wt% Y_2O_3 밀링분말의 소결거동

직접질화법 AlN 밀링분말의 소결거동을 조사하기에 앞서

Fig. 5. XRD patterns of AlN-5 wt% Y_2O_3 powder mixture at different milling times.

Fig. 6. Relative density of as-received, sintered AlN powder compacts at each temperature.

단순혼합한 동일조성의 AlN-5 wt% Y_2O_3 혼합체에 대해 소결온도에 따른 소결거동을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보여주는 바와 같이 AlN-5 wt% Y_2O_3 분말의 성형체를 1800°C에서 4시간 소결 후 이론밀도의 88%의 소결밀도를 나타내었으며, 1850°C에서는 96%, 1900°C에서는 98%로 완전치밀화된 소결체를 얻을 수 없었다. 이와 같이 직접질화법 AlN 분말은 높은 온도에서 소결을 하여도 분말 특성상 낮은 소결성으로 인해 완전치밀화가 어려웠다.

Fig. 7은 밀링시간을 달리하여 제조된 AlN-5 wt% Y_2O_3 분말의 성형체 밀도와 소결온도에 따른 소결밀도를 이론밀도의 상대밀도로 나타낸 것이다. 이 때, 승온속도는 $5^\circ\text{C}/\text{min}$

Fig. 7. Relative density of AlN powder compacts and sintered specimens with milling time.

로 하고, 각 온도에서 4시간동안 유지하였다. 그림에서 보여주는 바와 같이 동일한 성형압에도 불구하고 성형체 밀도는 밀링시간이 증가함에 따라 감소하였다. 이는 밀링 전 분말은 상대적으로 큰 입자, 즉 $1\mu\text{m}$ 이상의 분율이 높은 bimodal 형태를 보이다가, 밀링 시간이 증가함에 따라 $1\mu\text{m}$ 이하의 미분 입자의 분율이 증가하면서 충전밀도가 떨어지는 것으로 판단된다. 밀링분말의 소결밀도는 소결온도와 관계없이 밀링 전에 비해 증가하였으며, 밀링시간에 따른 소결밀도는 소결온도에 따라 다른 경향을 보였다. 1700°C 와 1750°C 의 소결온도에서는 밀링시간이 증가함에 따라 소결밀도도 증가하는 거동을 보이는 반면, 1800°C 의 소결온도에서는 밀링시간에 관계없이 완전 치밀화된 소결체를 얻을 수 있었다.

AlN 분말은 잘 알려진 바와 같이 AlN 분말 표면산화층인 알루미늄과 첨가제인 Y_2O_3 가 반응하여 1760°C 부근의 고온에서 이차상인 Y-Al-O 화합물의 액상형성을 통한 액상소결에 의해 치밀화가 일어난다.⁴⁾ 본 연구에서의 AlN 밀링분말의 소결성 증가는 밀링공정에 따른 입자미세화를 통한 표면에너지의 증가로 소결의 구동력을 향상시키는 입자미세화 효과²⁵⁾와 산소함량의 증가에 기인된다. AlN 분말에서 산소함량이 많을수록 소결성은 증가하게 되는데,²³⁾ Fig. 4에서와 같이 밀링 시간에 따라 산소함량이 증가하는 결과에서도 예상했듯이 입자미세화에 따른 비표면의 증가로 AlN 입자표면에 AlOOH 나 Al_2O_3 형태 알루미늄 화합물 양이 증가하게 되면 형성되는 액상양이 많아지는 동시에 액상형성온도도 낮아져 AlN 입자의 소결성을 향상시킬 수 있다. 입자미세화와 산소함량증가 영향 외에도 첨가제의 크기와 혼합효과에 따라서도 소결성이 다르게 나타날 수 있다.^{7,21)} Panchula 등은²¹⁾ 나노결정의 AlN에 응집된 나노

결정의 Y_2O_3 를 사용함으로써 1550°C 에서 95% 이상의 높은 소결밀도를 얻을 수 있었고, 응집된 입자를 잘 분산시킬 수 있다면 소결성은 더욱더 향상될 것으로 보고하였다. 또한, Kim 등은⁷⁾ 첨가제를 AlN 표면에 코팅하는 방법을 통하여 혼합성을 극대화함으로써 소결성이 향상되었다는 보고를 하였다. 본 연구에서는 200 nm의 초미립 분말을 사용과 동시에 고에너지밀링을 통하여 첨가제의 균질성을 높임으로써 소결성을 향상 시키는 것이 가능하였다. 한편, 50분 밀링한 분말의 경우에는 짧은 밀링시간에 비해 상대적으로 낮은 성형밀도에도 불구하고 1700°C 의 낮은 소결온도에서도 완전 치밀화가 이루어졌다. 이는 기존에 보고된 소결온도에 비해 200°C 낮은 온도이다. 밀링분말의 소결성 향상은 다음의 소결체의 XRD 분석 및 미세조직분석 결과 고찰을 통해 좀 더 설명하도록 하겠다.

Fig. 8은 AlN-5 wt% Y_2O_3 밀링분말의 밀링시간에 관계없이 완전 치밀화가 일어난 1800°C 온도에서 소결한 시편에 대한 X-선 회절패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 AlN에 해당하는 피크 이외에 Al_2O_3 와 Y_2O_3 가 서로 반응하여 형성되는 Y-Al-O 화합물(yttrium aluminate)인 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM), YAlO_3 (YAP) 상의 세 종류의 이차상이 관찰되는데, 이는 Al_2O_3 와 Y_2O_3 의 함량 비율에 따라 식 (2)~식 (4)에서와 같은 반응에 의해 결정된다. 10분 밀링한 경우, YAP상과 YAM상이 이차상으로 대부분 검출되는 반면, 밀링시간이 증가함에 따라 20분 이상의 밀링분말 소결체에서는 YAP상과 YAM상은 줄어들고 YAG상이 상대적으로 많이 관찰되는 것을 알 수 있다.

Fig. 8. XRD patterns of AlN sintered specimens with milling time. Sintering was carried out at 1800°C for 4 h.

동일한 소결조제와 소결온도로 진행하였지만 이차상이 변화한 이유는 밀링시간이 증가함에 따라 입자가 미립화 되고 산소함량이 증가하기 때문으로 판단된다. YAM상이 YAG 상보다 액상으로 변화하기 위해서는 보다 높은 온도가 요구되기 때문에²⁶⁾ 밀링을 하지 않은 AlN-5 wt% Y₂O₃ 혼합 분말의 소결체는 완전 액상소결이 진행되지 못하여 밀도가 떨어지고 10분 밀링분말 소결체는 YAM 상을 나타냄에도 불구하고 입자미세화효과로 인해 용점이 낮아져서 완전 치밀화를 이룬 것으로 판단된다.²⁵⁾ 또한 Y₂O₃ 분말이 AlN 내부의 산소를 포획하여 이차상을 생성한다고 알려져 있는데,⁷⁾ 위 반응식에서 알 수 있듯이 밀링시간이 증가함에 따라 고정된 양의 Y₂O₃ 분말에서 AlN 분말의 산소함유량이 증가한다면, 상대적으로 2:1 비율의 YAM상에서 산소함유량이 많은 3:5 비율의 YAG상으로 변하는 것으로 판단된다. 한편, 밀링분말의 소결체에서 ZrN이 이차상으로 관찰이 되는데 밀링시간이 증가함에 따라 피크 세기가 증가함을 알 수 있다. 이는 밀링과정 중 밀링 비드로부터 오염된 ZrO₂가 아래 반응식(5)에서와 같이 AlN과 반응하여 고온에서 ZrN으로 바뀌었기 때문이다.²⁷⁾

Fig. 9는 밀링시간을 달리하여 제조된 AlN-5 wt% Y₂O₃ 밀링분말의 1800°C에서 4시간 소결한 소결체 파단면에 대한 FE-SEM 관찰결과이다. Fig. 9(a)의 단순 혼합분말의

Fig. 9. FE-SEM microstructure for fracture surfaces of AlN sintered specimens with different milling times; (a) 0 min., (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min, (e) 40 min, and (f) 50 min. Sintering was carried out at 1800°C for 4 h.

소결체는 88%의 낮은 소결밀도로 인해 기공이 관찰되는 반면, 밀링분말에서는 밀링시간에 관계없이 완전 치밀화된 소결조직을 나타내었다. 밀링분말 소결체의 미세구조는 이차상이 액상으로 입계를 따라 움직이는 전형적인 AlN 소결체 구조로 모두 비슷하지만, 밀링 전 분말 소결체의 미세구조는 이차상이 국부적으로 응집되어 있는 구조를 보인다.

3.3. AlN-5 wt% Y₂O₃ 밀링분말 소결체의 열전도도

잘 알려진 바와 같이 AlN의 열전도도는 분말 내에 존재하는 불순물, 특히, 산소의 양으로 인해 큰 영향을 받는다.²⁸⁾ 이로 인해 소결체에서 AlN 입자 내에 산소량도 변화하고, 첨가제의 크기와 분포 그리고 첨가제에 의해 형성되는 이차상의 종류와 양에도 영향을 미치며, 소결조건도 중요한 요인 중 하나이다.

Fig. 10은 밀링시간에 관계없이 AlN-5 wt% Y₂O₃ 밀링분말이 모두 완전 치밀화가 일어난 소결온도인 1800°C에서 밀링 시간에 따른 열전도도 측정결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 열전도도 값은 밀링 전 100 W/m·K에서 10분 밀링 후 164 W/m·K로 크게 증가하다가 밀링시간의 계속적인 증가에 따라 점점 감소하는 경향을 보이며, 40 분 이상의 밀링의 경우, 밀링하지 않은 분말 소결체 보다 오히려 낮은 값을 보였다. 밀링 전 분말 소결체에 비해 10 분 밀링 후 분말 소결체의 열전도도가 급격히 증가한 원인은 치밀화 향상이 가장 큰 영향으로,²⁹⁾ 완전 치밀화를 이루지 못한 밀링 전 분말 소결체는 미세구조에서 입계의 결함과 같은 요인으로 인해 기공이 생성되어 포논 전도가 제한되기 때문이다.³⁰⁾ 또한 10분 밀링의 경우, 밀링을 통해 전체의 산소량은 밀링 전에 비해 약간 증가하였지만, AlN 분말 내부에 포함되어 있던 산소가 표면 밖으로

Fig. 10. Change of thermal conductivity of AlN sintered specimens as a function of milling time.

나와서²³⁾ 상대적으로 밀링 전 분말 소결체 보다 AlN 입자 내부에 산소 함유량이 적기 때문에 열전도도에 향상에 영향을 미친 것으로 판단된다. Slack 등³¹⁾에 따르면, 산소 함유량이 증가하면 이차상의 분율이 증가하는데 Y-Al-O 화합물 이차상들은 열전도도가 약 10 W/m·K 정도³²⁾로 매우 낮아 분율이 증가하게 되면 열전도도 저하의 원인이 된다. 본 연구결과에서 동일한 밀도 값을 보임에도 불구하고 20분 이상 밀링분말 소결체에서의 열전도도가 감소하는 이유는 밀링시간이 길어짐에 따라 AlN 밀링분말에 포함된 산소량의 증가가 이차상 함량증가에 기인하는 것이다. 미세구조 관찰을 통한 이차상 분율을 확인한 결과, 10분 밀링한 경우의 10 vol%에서 50분 밀링 후에는 15 vol%로 크게 증가하였으며, 특히, 소결체 XRD 분석결과에서도 알 수 있었듯이 밀링 비드에서 오염된 ZrO₂의 반응으로 형성된 또 다른 이차상인 ZrN은 상온에서 열전도도 값이 약 20 W/m·K로 낮기 때문에³³⁾ 열물성 저하에 영향을 미치게 된 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 소결성이 다른 제조방법에 비해 상대적으로 떨어지는 직접질화법 AlN 분말의 소결성을 향상시키기 위해 비드밀에서의 습식 고에너지 볼밀링 공정을 적용하였다. 밀링분말에 대해 소결거동과 소결체의 열전도도를 조사하였다. 그 결과, 밀링시간이 증가함에 따라 분말의 입자크기는 감소하며, 산소함량은 증가하였다. 밀링분말의 소결 결과 입자미세화효과, 증가된 산소함량, 첨가제의 분산성 증진 등으로 인해 1750°C 이하의 소결온도에서는 밀링시간이 증가할수록 소결밀도는 증가하였고, 1800°C에서는 밀링시간에 관계없이 모든 소결체가 완전 치밀화에 도달하였다. 완전 치밀화된 1800°C 소결체들의 열전도도 측정 결과, 밀링 전에 비해 10분 밀링 후 164 W/m·K로 크게 증가하다가, 그 이후 밀링시간이 증가함에 따라 이차상 분율의 증가로 인해 감소하는 경향을 나타내었다. 결론적으로, 직접질화법 AlN 분말은 적절한 시간의 밀링 공정을 통해 소결밀도와 열전도도를 크게 증가시킬 수 있었다. 또한, 과도한 시간의 밀링은 치밀화 온도의 감소효과가 있으나, 불순물의 증가로 인해 열전도도를 감소시킨다는 것을 확인하였다.

Acknowledgment

본 연구는 2009년 중소기업기술개발지원사업 및 2011년 지식경제부 산학연공동연구기반구축사업의 결과입니다.

REFERENCES

1. W. Werdecker and F. Aldinger, "Aluminum Nitride-An Alternative

- Ceramic Substrate for High Power Applications in Microcircuits," *IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol.*, **CHMT-7** [4] 399-404 (1984).
2. Y. Kurokawa, Z. Utsumi, H. Takamizawa, T. Kamata, and S. Noguchi, "AlN Substrates with High Thermal Conductivity," *IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol.*, **CHMT-8** [2] 247-52 (1985).
3. F. Miyashiro, N. Iwase, A. Tsuge, F. Ueno, M. Nakahashi, and T. Takahashi, "High Thermal Conductivity Aluminum Nitride Ceramic Substrates and Packages," *IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol.*, **13** [2] 313-19 (1990).
4. T. B. Jackson, A. V. Virkar K. L. More, R. B. Dinwiddie, Jr, and R. A. Cultler, "High-Thermal-Conductivity Aluminum Nitride Ceramics: The Effect of Thermodynamic, Kinetic, and Microstructural Factors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [6] 1421-35 (1997).
5. A. F. Belyanin, L. L. Bouilov, V. V. Zhirmov, A. I. Kamenev, K. A. Kovalskij, and B. V. Spitsyn, "Application of Aluminum Nitride Films for Electronic Devices," *Diam. Relat. Mater.*, **8** [2-5] 369-72 (1999).
6. S. Kume, M. Yasuoka, N. Omura, and K. Watari, "Annealing Effect on Dielectric Property of AlN Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26** [10-11] 1831-34 (2006).
7. W. J. Kim, "Effect of Dopant Distribution on the Densification and Thermal Conductivity of Aluminum Nitride(in Korean)," pp.1-63, Ph. D. Dissertation, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon, 1994.
8. C. Zweben, "Advances in Composite Materials for Thermal Management in Electronic Packaging," *JOM*, **50** [6] 47-51 (1998).
9. H. Y. Zhang, D. Pinjala, and P. S. Teo, "Thermal Management of High Power Dissipation Electronic Packages: from Air Cooling to Liquid Cooling," *Proc. Electron. Packag. Technol. Conf.*, 620-25 (2003).
10. W. J. Lee, H. T. Kim, K. B. Shim, and S. M. Lee, "Effect of Sintering Conditions on the Electrical Conductivity of 1 wt% Y₂O₃-Doped AlN Ceramics(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [2] 116-23 (2007).
11. J. H. Chae, J. S. Park, J. P. Ahn, K. H. Kim, and B. H. Lee, "Effects of Y₂O₃ Addition on Densification and Thermal Conductivity of AlN Ceramics During Spark Plasma Sintering (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [12] 827-31 (2008).
12. L. Qiao, H. Zhou, H. Xue, and S. Wang, "Effect of Y₂O₃ on Low Temperature Sintering and Thermal Conductivity of AlN Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** [1] 61-7 (2003).
13. J. Y. Qiu, Y. Hotta, and K. Watari, "Enhancement of Densification and Thermal Conductivity in AlN Ceramics by Addition of Nano-Sized Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [1] 377-80 (2006).
14. Y. Kameshima, M. Irie, A. Yasumori, and K. Okada, "Mechanochemical Effect on Low Temperature Synthesis of AlN by Direct Nitridation Method," *Solid State Ionics*, **172** [1-4] 185-90 (2004).
15. M. Radwan, M. Bahgat, and A. A. El-Geassy, "Formation of Aluminum Nitride Whiskers by Direct Nitridation," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26** [13] 2485-88 (2006).
16. R. Fu, H. Zhou, L. Chen, and Y. Wu, "Morphologies and Growth Mechanisms of Aluminum Nitride Whiskers Synthesized

- by Carbothermal Reduction,” *Mater. Sci. Eng.*, **A266** [1-2] 44-51 (1999).
17. I. Kimura, N. Hotta, H. Nukui, N. Saito, and S. Yasukawa, “Synthesis of Fine AlN Powder by Vapour-phase Reaction,” *J. Mater. Sci. Letts.*, **7** [1] 66-8 (1988).
 18. M. Tajika, W. Rafaniello, and K. Niihara, “Sintering Behavior of Direct Nitrided AlN Powder,” *Mater. Lett.*, **46** [2-3] 98-104 (2000).
 19. J. Y. Qiu, Y. Hotta, K. Sato, and K. Watari, “Fabrication of Fine AlN Particles by Pulverizing with Very Small ZrO₂ Beads,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [6] 1676-79 (2005).
 20. N. Hashimoto, H. Yoden, and S. Deki, “Sintering Behavior of Fine Aluminum Nitride Powder Synthesized from Aluminum Polynuclear Complex,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [8] 2098-106 (1992).
 21. M. L. Panchula and J. Y. Ying, “Nanocrystalline Aluminum Nitride: II, Sintering and Properties,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [7] 1121-27 (2003).
 22. C. Papelis, W. Um, C. E. Russell, and J. B. Chapman, “Measuring the Specific Surface Area of Natural and Manmade Glasses: Effects of Formation Process, Morphology, and Particle Size,” *Colloids Surf. A*, **215** [1-3] 221-39 (2003).
 23. T. Sakai and M. Iwata, “Effect of Oxygen on Sintering of AlN,” *J. Mater. Sci.*, **12** [8] 1659-65 (1977).
 24. X. J. Luo, X. R. Xu, B. L. Zhang, W. L. Li, and H. R. Zhuang, “Characteristic and Dispersion of a treated AlN Powder in Aqueous Solvent,” *Mater. Sci. Eng.*, **A368** [1-2] 126-30 (2004).
 25. R. M. German, “Powder Metallurgy and Particulate Materials Procseeing,” pp. 72-75, Metal Powder Industries Federation, New Jersey, 2005.
 26. M. Medraj, Y. Baik, W. T. Thompson, and R. A. L. Drew, “Understanding AlN Sintering through Computational Thermodynamics Combined with Experimental Investigation,” *J. Mater. Process. Tech.*, **161** [3] 415-22 (2005).
 27. J. Y. Qiu, Y. Hotta, K. Watari, K. Mitsuishi, and M. Yamazaki, “Low-Temperature Sintering Behavior of the Nano-sized AlN Powder Achieved by Super-fine Grinding Mill with Y₂O₃ and CaO Additives,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26** [4-5] 385-90 (2006).
 28. W. J. Kim, “Effect of Dopant Distribution on the Densification and Thermal Conductivity of Aluminum Nitride(in Korean),” pp.101, Ph. D. Dissertation, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon, 1994.
 29. K. Ishizaki and K. Watari, “Oxygen Behavior of Normal and HIP Sintered AlN,” *J. Phys. Chem. Solids*, **50** [10] 1009-12 (1989).
 30. K. A. Khor, K. H. Cheng, L. G. Yu, and F. Boey, “Thermal Conductivity and Dielectric Constant of Spark Plasma Sintered Aluminum Nitride,” *Mater. Sci. Eng.*, **A347** [1-2] 300-5 (2003).
 31. G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl, and J. W. Vanderande, “The Intrinsic Thermal Conductivity of AlN,” *J. Phys. Chem. Solids*, **48** [7] 641-47 (1987).
 32. F. Boey, A. I. Y. Tok, Y. C. Lam, and S. Y. Chew, “On the Effects of Secondary Phase on Thermal Conductivity of AlN Ceramic Substrates Using a Microstructural Modeling Approach,” *Mater. Sci. Eng.*, **A335** [1-2] 281-89 (2002).
 33. J. Adachi, K. Kurosaki, M. Uno, and S. Yamanaka, “Thermal and Electrical Properties of Zirconium Nitride,” *J. Alloys Compd.*, **399** [1-2] 242-44 (2005).