(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0031478
(43) 공개일자 2022년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/64 (2006.01) *C04B 35/584* (2006.01)
C04B 35/593 (2006.01) *C04B 35/645* (2006.01)
H05B 3/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/64 (2013.01)
C04B 35/584 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0142236
(22) 출원일자 2020년10월29일
심사청구일자 2020년10월29일
(30) 우선권주장
1020200113302 2020년09월04일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
박영조
경상남도 창원시 진해구 자은로64번길 39 (자은동, 삼성아파트)
김하늘
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9 (가음동, 창원가음한화꿈에그린)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **질화규소 소결체 기판 및 이의 제조방법**

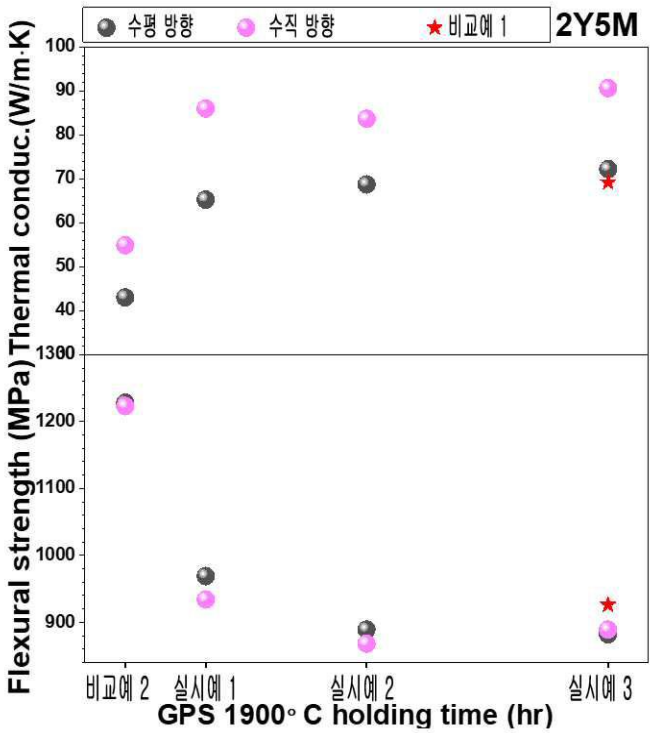
(57) 요 약

본 발명은 질화규소 소결체 기판 및 이의 제조방법에 관한 것으로,

본 발명은 최소한 부분적으로 면 방향 결정 배향성을 갖고, 900 MPa 이상의 꺾임강도를 갖는 것을 특징으로 하는, 질화규소 소결체 기판을 제공한다. 또한, 질화규소 분말 성형체를 제조하는 단계; 상기 제조된 성형체를

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도7



질소 분위기 하에서, 열간 가압하여 1차 소결하는 단계; 및 상기 1차 소결된 성형체를 질소 분위기 하에서, 가스 압력으로 2차 소결하는 단계;를 포함하는 질화규소 소결체 기판의 제조방법을 제공한다.

본 발명은 일축 방향으로 열간 가압하여 1차 소결한 후 가스 압력으로 2차 소결함으로써 소결 온도 및 시간을 감소시켜, 에너지가 절약되고, 입자 성장 억제 및 기공 구조 감소로 강도가 향상되는 효과가 있다. 질화규소 소결체 기판의 강도 및 내열충격성이 우수하여 제품의 내구성, 신뢰성 및 생산성이 개선되고, 또한, 면 방향 열전도도가 높아, 반도체 공정 세라믹 히터에 적용시 면 전체 균일한 열 분포를 얻을 수 있어, 반도체 불량률 감소의 이점이 있다.

(52) CPC특허분류
C04B 35/593 (2013.01)
C04B 35/5935 (2013.01)
C04B 35/645 (2013.01)
H05B 3/14 (2018.08)
C04B 2235/661 (2013.01)
C04B 2235/9607 (2013.01)

(72) 발명자
고재웅
경상남도 창원시 성산구 대암로 8 (남양동, 한림엘리시온아파트)

김미주
경상남도 김해시 전하로123번길 7 (흥동, 청호그랜드빌라)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415167987
과제번호 20000343
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업핵심기술개발사업
연구과제명 열충격 저항성이 우수하고 수명이 향상된 465mm급 MOCVD용 질화규소 웨이퍼 캐리어 소재 가공 및 상용화 기술 개발(3/4)
기 여 율 50/100
과제수행기관명 (주)원익큐엔씨 세라믹스사업부
연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711120167
과제번호 PNK6830
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 국가과학기술연구회
연구사업명 재료연구소연구운영비지원(R&D)(주요사업비)
연구과제명 반도체 고진공 펌프 베어링용 세라믹 롤링베어링 소재 개발(1/4)
기 여 율 50/100
과제수행기관명 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

질화규소 소결체 기판이며, 최소한 부분적으로 면 방향 결정 배향성을 갖고, 900 MPa 이상의 꺾임강도를 갖는 것을 특징으로 하는, 질화규소 소결체 기판.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 질화규소 소결체 기판은 1000 MPa 이상의 꺾임강도를 갖는 것을 특징으로 하는, 질화규소 소결체 기판.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 질화규소 소결체 기판은 소결조제를 더 포함하고, 상기 소결조제는 소결체 전체 몰 기준으로 0.5 몰% 내지 10 몰%로 포함되는 것을 특징으로 하는, 질화규소 소결체 기판.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 질화규소 소결체 기판은 55 W/m·K 이상의 열전도도를 갖는 것을 특징으로 하는, 질화규소 소결체 기판.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 질화규소 소결체 기판의 두께는 2 ㎜ 내지 8 ㎜ 인 것을 특징으로 하는, 질화규소 소결체 기판.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 질화규소 소결체 기판의 일면에 발열 코팅을 포함하는, 질화규소 소결체 기판.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 질화규소 소결체 기판은 세라믹 히터 용도로 사용되는 것을 특징으로 하는, 질화규소 소결체 기판.

청구항 8

제1항의 질화규소 소결체 기판 및 상기 기판의 일면에 발열 코팅을 포함하는, 세라믹 히터.

청구항 9

상기 세라믹 히터는 열압착접합(Thermal Compression Bonding, TCB) 공정용 세라믹 히터인 것을 특징으로 하는, 세라믹 히터.

청구항 10

질화규소 분말 성형체를 제조하는 단계;

상기 제조된 성형체를 질소 분위기 하에서, 열간 가압하여 1차 소결하는 단계; 및

상기 1차 소결된 성형체를 질소 분위기 하에서, 가스 압력으로 2차 소결하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 질화규소 소결체 기판의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 질화규소 분말 성형체를 제조하는 단계는,

질화규소 분말, 소결조제 분말을 혼합하여 혼합 분말을 준비하는 단계;및

상기 혼합 분말에 바인더를 첨가하고 기판 형태로 성형하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 질화규소 소결체 기판의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 방법은 질화규소 분말 성형체를 제조한 후 소결 전에, 상기 성형체의 바인더를 제거하기 위해 탈지하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 질화규소 소결체 기판의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 1차 소결 단계는 1600℃ 이상의 온도로 수행되는 것을 특징으로 하는, 질화규소 소결체 기판의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 1차 소결 단계는 10 MPa 내지 50 MPa의 압력으로 수행되는 것을 특징으로 하는, 세 질화규소 소결체 기판의 제조방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 2차 소결 단계는 1800℃ 이상의 온도로 수행되는 것을 특징으로 하는, 질화규소 소결체 기판의 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 2차 소결 단계는 0.5 내지 5 MPa의 질소 가스 압력으로 수행되는 것을 특징으로 하는, 질화규소 소결체 기판의 제조방법.

청구항 17

제10항에 있어서,

상기 2차 소결 단계는 30분 내지 5시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 질화규소 소결체 기판의 제조방법.

청구항 18

제10항에 있어서,

상기 질화규소 소결체 기판은 세라믹 히터 용도로 사용되는 것을 특징으로 하는, 질화규소 소결체 기판의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 질화규소 소결체 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반도체 장비에 널리 사용되고 있는 세라믹 히터는 열전도도와 절연특성이 뛰어난 세라믹 소재를 사용하여 제작되고 있고, 현재까지 SiC, AlN 기판 소재들이 높은 열전도율 및 절연특성을 가져 가장 폭넓게 사용되고 있다. 다만, 장비에서 요구하는 히터의 성능이 높아짐에 따라, 사용되는 온도 영역이 증가하고, 승온 속도 및 냉각 속도가 빨라짐에 따라, 기존 재료의 기계적 파괴 및 절연 특성 파괴와 같은 재료적 한계가 나타나고 있다.

[0003] 질화규소(Si_3N_4) 소재는, 소결체 미세구조의 입자가 일반적인 등방형상이 아닌 유니크한 침상형상을 나타냄으로써 다양한 세라믹스 중 높은 강도와 인성 특성을 나타내며, 포논 열전달 기구에 의해 질화알루미늄(AlN) 과 더불어 최상급 열전도도를 달성할 수 있다.

[0004] 특히, 반도체 증착 설비에서 높은 열전도도에 의한 웨이퍼 전면 균일한 온도 전달이 가능한 소재로서 히터의 구조물로 질화알루미늄이 주로 사용되고 있다. 일 예로, 선행 특허문헌 1은 반도체용 세라믹 히터의 소재로서 질화알루미늄을 이용한 기술을 개시하고 있다. 다만, 질화알루미늄은 400 ℃ 이상의 고온에서 절연저항이 60 MΩ/mm 에서 거의 0으로 저하되어 전기저항성을 상실하는 문제점이 있어 이를 극복하기 위한 기술이 요구된다. 또한, 급속 승온 및 급속 냉각에 의한 수백도 온도 차로 인한 변형, 파손이 발생하여 주기적으로 교체가 필요한 소모성 부품의 측면에서도 개선이 필요하다.

[0005] 질화규소 소재는 다른 세라믹 소재와 비교하여 고온에서 전기 저항이 저하되지 않고 안정적으로 절연 상태를 유지할 수 있고, 기계적 강도 및 열전도도가 우수하여 반도체 증착 설비의 질화알루미늄을 대체하기 적합한 소재이다.

[0006] 본 발명자들은 이러한 질화규소 소재를 이용하여, 반도체 산업 신공정 TSV(through silicon via)에 사용되는 TCB(thermal compression bonding) 공정 장치의 세라믹 히터 소재로서 적합한 성능을 갖고, 나아가 다른 증착 장비 등 반도체용 핵심 제조 설비에 이용될 수 있는, 우수한 내열충격성, 열전도도 및 특히 고강도의 질화규소

소결체 기판을 제조하고자 연구한 결과 본 발명에 이르게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공개공보 제10-2006-0043159호(2006.05.15)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 질화규소 소결체 기판 및 이의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0010] 본 발명의 일 측면에서는,

[0011] 질화규소 소결체 기판이며, 최소한 부분적으로 면 방향 결정 배향성을 갖고, 900 MPa 이상의 꺾임강도를 갖는 것을 특징으로 하는, 질화규소 소결체 기판을 제공한다.

[0013] 본 발명의 다른 일 측면에서는,

[0014] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 질화규소 소결체 기판 및 상기 기판의 일면에 발열 코팅을 포함하는, 세라믹 히터를 제공한다.

[0016] 본 발명의 다른 일 측면에서는,

[0017] 질화규소 분말 성형체를 제조하는 단계;

[0018] 상기 제조된 성형체를 질소 분위기 하에서, 열간 가압하여 1차 소결하는 단계; 및

[0019] 상기 1차 소결된 성형체를 질소 분위기 하에서, 가스 압력으로 2차 소결하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 질화규소 소결체 기판의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 질화규소 소결체 기판은 900 MPa 이상의 꺾임강도를 가져 반도체 장비에 적용 시 부품의 내구성 향상으로 교체 주기 연장 및 비용 절감하는 경제적 이점이 있고, 최소한 부분적으로 면 방향 결정 배향성을 가짐에 따라 면 방향 열전도도가 높아 이를 적용한 세라믹 히터의 발열 면 전체 균일한 온도 분포를 얻을 수 있는 장점이 있다.

[0022] 또한, 본 발명에 따른 질화규소 소결체 기판의 제조는 일축 방향으로 열간 가압하여 1차 소결한 후 가스 압력으로 2차 소결하는 공정을 포함함으로써 소결 온도 및 시간을 감소시켜, 에너지가 절약되고, 입자 성장 억제 및 열간 가압 소결로 인한 기공 구조 감소로 강도가 향상되는 효과가 있다. 제조되는 질화규소 소결체 기판의 기계적 강도 및 내열충격성이 우수하여 제품의 내구성, 신뢰성 및 생산성이 개선되고, 또한, 면 방향 열전도도가 높아, 반도체 TSV 기술에 이용되는 TCB 공정용 세라믹 히터에 적용시 면 전체 균일한 열 분포를 얻을 수 있어, 반도체 패키징의 불량률 감소의 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 비교예 1 및 2에 따라 제조된 질화규소 소결체 기판을 촬영한 이미지이다.

도 2는 본 발명의 비교예 1 및 2에 따라 제조된 질화규소 소결체 기판의 X선 회절 패턴(XRD) 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 비교예 1 및 2에 따라 제조된 질화규소 소결체 기판을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 이미지이다.

도 4는 본 발명의 비교예 2 및 4, 실시예 1 내지 3 및 실시예 4 내지 6에 따라 제조된 질화규소 소결체 기판을 촬영한 이미지이다.

도 5는 본 발명의 비교예 2 및 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 질화규소 소결체 기판을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 이미지이다.

도 6은 본 발명의 비교예 4 및 실시예 4 내지 6에 따라 제조된 질화규소 소결체 기판을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 이미지이다.

도 7은 본 발명의 비교예 2 및 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 질화규소 소결체 기판의 열전도도 및 강도를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 비교예 4 및 실시예 4 내지 6에 따라 제조된 질화규소 소결체 기판의 열전도도 및 강도를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실험예에 따른 세라믹 히터의 400 ℃ 에서 발열 면 온도 분포 상태를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0027] 본 발명의 일 측면에서는,

[0028] 질화규소 소결체 기판이며, 최소한 부분적으로 면 방향 결정 배향성을 갖고, 900 MPa 이상의 꺾임강도를 갖는 것을 특징으로 하는, 질화규소 소결체 기판을 제공한다.

[0030] 이하, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 질화규소 소결체 기판을 각 구성 별로 상세히 설명한다.

[0032] 본 발명의 질화규소 소결체 기판은 최소한 면 방향 결정 배향성을 갖는다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 질화규소 소결체 기판은 0.2 내지 0.6 범위의 f_L (Lotgering Orientation Factor) 값을 가질 수 있다.

[0034] 본 명세서에서 다른 특별한 설명이 없는 한, 상기 면 방향은 HP 압력의 방향과 수직인, HP 압력을 받는 면의 방향을 의미한다.

[0035] 본 발명의 질화규소 소결체 기판은 900 MPa 이상의 꺾임강도를 갖는다. 상기 질화규소 소결체 기판은 바람직하게는 950 MPa 이상의 꺾임강도를 가질 수 있고, 더욱 바람직하게는 1000 MPa 이상의 꺾임강도를 가질 수 있다.

[0037] 상기 질화규소 소결체 기판은 소결조제를 더 포함하고, 상기 소결조제는 소결체 전체 몰 기준으로 0.5 몰% 내지 10 몰%로 포함될 수 있다.

[0038] 상기 소결조제는 질화규소 입자의 결정 성장을 촉진하고, 질화규소 소결체의 상대 밀도를 높게 하기 위해 이용된다. 소결조제로 알칼리 토금속, 희토류, 전이 금속 및 전형 금속 군에 속하는 금속 및 이들의 산화물을 사용할 수 있다.

[0039] 구체적 예로, 상기 소결조제는 산화이트륨, 산화마그네슘, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 이산화티타늄, 질화알루미늄, 산화칼슘, 구리, 질화붕소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수

있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 일 예로, 상기 소결조제는 산화이트륨 및 산화마그네슘의 혼합물일 수 있고, 소결체 전체 몰 기준으로, 산화이트륨과 산화마그네슘은 산화이트륨 1 몰% 내지 3 몰%, 산화마그네슘 5 몰%로 포함될 수 있다.

[0042] 또한, 일 예로, 상기 소결조제는 산화이트륨 및 산화마그네슘의 혼합물일 수 있고, 소결체 전체 몰 기준으로, 산화이트륨과 산화마그네슘은 산화이트륨 0.2 몰% 내지 1 몰%, 산화마그네슘 5 몰%로 포함될 수 있다.

[0044] 상기 질화규소 소결체 기판은 55 W/m·K 이상의 열전도도를 가질 수 있다. 상기 질화규소 소결체 기판은 바람직하게는 60 W/m·K 이상의 열전도도, 더욱 바람직하게는 65 W/m·K 이상의 열전도도, 더욱 바람직하게는 70 W/m·K 이상의 열전도도, 더욱 바람직하게는 75 W/m·K 이상의 열전도도, 더욱 바람직하게는 80 W/m·K 이상의 열전도도, 더욱 바람직하게는 85 W/m·K 이상의 열전도도를 가질 수 있다. 열전도도(평균값)는 측정한 샘플의 열확산도, 샘플의 비열 및 밀도로부터 계산할 수 있다.

[0045] 상기 질화규소 소결체 기판의 두께는 2 mm 내지 8 mm 일 수 있다. 구체적 예로, 두께는 3 내지 5 mm 일 수 있다.

[0047] 상기 질화규소 소결체 기판의 일면에 발열 코팅을 포함할 수 있다.

[0048] 상기 질화규소 소결체 기판은 세라믹 히터 용도로 사용될 수 있다.

[0049] 다층/입체 구조 반도체 제조의 신 공법으로 채용되고 있는 TSV(Through Silicon Via) 기술이 있다. TSV 반도체는 적층된 웨이퍼 간 접합용 필름 삽입 및 관통 홀(via hall)에 일반적으로 구리 분말을 삽입 후 가열된 히터로 압착함으로써 용융 구리에 의해 웨이퍼를 접합하면서 동시에 전극을 형성하는 열압착접합(TCB, thermal compression bonding) 기술에 의해 구현된다. TCB용 세라믹 히터는 히터 면의 균일한 열 분포를 위해 높은 열전도도, 압착작업을 위한 기계적 강도, 생산성 향상을 위한 급속 승온 및 급속 냉각에 견디는 내열충격성이 요구되며, 본 발명에 따른 고강도 질화규소 소결체 기판은 세라믹 히터, 특히 TCB용 세라믹 히터 용도로 사용할 수 있다.

[0051] 본 발명에 따른 질화규소 소결체 기판은 900 MPa 이상의 꺾임강도를 나타내어, 반도체 장비에 적용시 부품의 내구성 향상으로 교체 주기 연장 및 비용 절감하는 경제적 이점이 있고, 최소한 부분적으로 면 방향 결정 배향성을 가짐에 따라 면 방향 열전도도가 높아 이를 적용한 세라믹 히터의 경우, 발열 면 전체 균일한 온도 분포를 얻을 수 있는 장점이 있다.

[0053] 본 발명의 다른 일 측면에서는,

[0054] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 질화규소 소결체 기판 및 상기 기판의 일면에 발열 코팅을 포함하는, 세라믹 히터를 제공한다.

[0056] 상기 세라믹 히터는 열압착접합(Thermal Compression Bonding, TCB) 공정용 세라믹 히터일 수 있다.

[0057] TCB용 세라믹 히터는 히터 면의 균일한 열 분포를 위해 높은 열전도도, 압착작업을 위한 기계적 강도, 생산성 향상을 위한 급속 승온 및 급속 냉각에 견디는 내열충격성이 요구되며, 본 발명에 따른 고강도 질화규소 소결체 기판은 세라믹 히터로 사용될 수 있고, 세라믹 히터는 바람직하게는 TCB용 세라믹 히터일 수 있다.

[0059] 본 발명의 또 다른 일 측면에서는,

[0060] 질화규소 분말 성형체를 제조하는 단계;

[0061] 상기 제조된 성형체를 질소 분위기 하에서, 열간 가압하여 1차 소결하는 단계; 및

[0062] 상기 1차 소결된 성형체를 질소 분위기 하에서, 가스 압력으로 2차 소결하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 질화규소 소결체 기판의 제조방법을 제공한다.

[0064] 이하, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 질화규소 소결체 기판의 제조방법을 각 단계 별로 상세히 설명한다.

[0066] 본 발명의 방법은 질화규소 분말 성형체를 제조하는 단계를 포함한다. 질화규소 분말 성형체에는 질화규소 분말, 소결조제 분말이 포함될 수 있다.

[0067] 상기 질화규소 분말 성형체를 제조하는 단계는,

[0068] 질화규소 분말, 소결조제 분말을 혼합하여 혼합 분말을 준비하는 단계;및

[0069] 상기 혼합 분말에 바인더를 첨가하고 기판 형태로 성형하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0070] 상기 방법은 질화규소 분말 성형체를 제조한 후 소결 전에, 상기 성형체의 바인더를 제거하기 위한 탈지 단계를 더 포함할 수 있다.

[0072] 본 발명의 방법은 상기 제조된 성형체를 질소 분위기 하에서, 열간 가압하여 1차 소결하는 단계를 포함한다.

[0073] 상기 열간 가압 소결은 열간 가압 소결 장치에서 수행되고, 열간 가압 소결 장치는 성형체에 대하여 일축 방향으로 가압하는 가압 수단 및 몰드를 포함할 수 있다. 상기 열간 가압 소결 장치는 이 기술 분야 당업자에 의해 용이하게 설계될 수 있으므로 상세한 설명을 생략한다.

[0074] 상기 소결은 질소(N_2) 분위기 하에서 수행된다. 산소가 바람직하게는 함유되지 않음으로써, 질화규소가 산소 원자(분자) 의한 영향을 받지 않고, 높은 열전도율을 달성하는 것이 가능해진다.

[0075] 상기 1차 소결은 상압의 질소 분위기 하에서 수행될 수 있다.

[0076] 상기 1차 소결은 10 MPa 내지 50 MPa의 압력으로 수행될 수 있다.

[0078] 상기 1차 소결 단계는 1600 ℃ 이상의 온도로 수행될 수 있고, 바람직하게는 1600 ℃ 내지 1800 ℃ 의 온도로 수행될 수 있고, 더욱 바람직하게는 1650 ℃ 내지 1750 ℃의 온도로 수행될 수 있다. 상기 소결 온도가 1600 ℃ 미만인 경우에는 소결체 기공이 완전히 제거되지 못하고, 출발 알파상 질화규소의 베타상 질화규소로의 상변태가 불완전하여 강도 및 열전도도가 저하되는 문제점이 있다.

[0080] 상기 1차 소결 단계는 30분 이상의 시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 30분 이상 내지 3시간 이하의 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 1차 소결 시간이 30분 미만인 경우에는 소결체 기공이 완전히 제거되지 못하고, 출발 알파상 질화규소의 베타상 질화규소로의 상변태가 불완전하여 강도 및 열전도도가 저하되는 문제점이 있다.

[0082] 본 발명의 방법은 상기 1차 소결된 성형체를 질소 분위기 하에서, 가스 압력으로 2차 소결하는 단계를 포함한다.

[0083] 상기 소결은 질소(N_2) 분위기 하에서 수행된다. 산소가 바람직하게는 함유되지 않음으로써, 질화규소가 산소 원자(분자) 의한 영향을 받지 않고, 높은 열전도율을 달성하는 것이 가능해진다.

[0084] 상기 2차 소결 단계는 0.5 내지 5 MPa의 질소 가스 압력으로 수행될 수 있고, 바람직하게는 0.5 내지 2 MPa의 질소 가스 압력으로 수행될 수 있다.

[0085] 상기 2차 소결 단계는 1800 ℃ 이상의 온도로 수행될 수 있고, 바람직하게는 1850 ℃ 내지 1950 ℃ 의 온도로 수행될 수 있다. 상기 소결 온도가 1800 ℃ 미만인 경우에는 입자성장이 부족하여 열전도도가 낮은 문제점이 있

다.

[0086] 상기 2차 소결 단계는 30분 내지 5시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 30분 내지 3시간 동안 수행될 수 있다. 상기 2차 소결 시간이 5시간을 초과하는 경우, 과도한 입자 성장으로 소결체 기판의 강도가 저하되고, 에너지 소모가 큰 문제점이 있고, 상기 2차 소결 시간이 30분 미만인 경우, 입자성장이 부족하여 열전도도가 낮은 문제점이 있다.

[0087] 상기 질화규소 소결체 기판은 세라믹 히터 용도로 사용될 수 있다.

[0089] 본 발명에 따른 질화규소 소결체 기판의 제조방법은 먼저 열간 가압하여 1차 소결한 후 가스 압력으로 2차 소결하는 공정을 포함함으로써 소결 온도 및 시간을 감소시켜, 에너지를 절약할 수 있으며, 상대적으로 적은 입자 성장에도 불구하고 배향성에 의한 높은 열전도도 및 열간 가압 소결로 인한 기공 구조 감소로 강도가 향상되는 효과가 있다. 또한, 면 방향 열전도도가 개선되어, 세라믹 히터 적용시 면 전체 균일한 열 분포를 얻을 수 있어, 반도체 불량률 감소에 기여하는 이점이 있다.

[0091] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 본 발명의 범위는 특정 실시예, 실험예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해해야 할 것이다.

[0092] 도 4는 후술하는 본 발명의 비교예 2 및 실시예 1 내지 3, 비교예 4 및 실시예 4 내지 6에 따라 제조된 질화규소 소결체 기판을 촬영한 이미지이다.

[0094] **<실시예 1>**

[0095] 일축 방향 열간 가압하여 1차 소결(HP, Hot Press)한 후 가스 압력으로 2차 소결(GPS, Gas Pressure Sintering)하여 질화규소 소결체 기판을 제조하였다.

[0096] 먼저, 원료 분말로 질화규소(Si_3N_4), 산화이트륨(Y_2O_3) 및 산화마그네슘(MgO)을 사용하였고, 2Y5M, 2 몰% 산화이트륨 - 5 몰% 산화마그네슘 조성을 준비하였다. 하기 표 1은 원료 분말의 조성을 정리한 표이다.

표 1

[0098]

원료 분말 조성	질화규소(Si_3N_4)(몰%)	산화이트륨(Y_2O_3)(몰%)	산화마그네슘(MgO)(몰%)
2Y5M	93	2	5
0.5Y5M	94.5	0.5	5

[0100] 혼합 분말을 HP용 몰드에 넣고, 장비 챔버에 진공 상태에서 질소 가스를 흘려주어 0.1 MPa의 질소 가스분위기를 형성하였다. 20MPa의 압력으로 혼합 분말을 가압하면서 1700 ℃의 온도로 2 시간 동안 소결하였다.

[0101] 이후, 1차 소결체를 Graphite 도가니 내에서 2차 소결하였다. 도가니 바닥에 Si3N4와 BN의 중량비 50:50의 분위기 분말 200g을 사용하였다. 1900 ℃의 온도 및 2 MPa의 질소 가스압 하에서 1 시간 동안 2차 소결하여, 질화규소 소결체 기판을 제조하였다.

[0103] **<실시예 2>**

[0104] 상기 실시예 1에서 2차 소결을 3시간 동안 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 질화규소 소결체 기판을 제조하였다.

[0106] **<실시예 3>**

[0107] 상기 실시예 1에서 2차 소결을 6시간 동안 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 질화규소 소결체 기판을 제조하였다.

[0109] **<실시예 4>**

[0110] 상기 실시예 1에서 원료 분말의 조성을 0.5Y5M(표1 참조)으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 질화규소 소결체 기판을 제조하였다.

[0112] **<실시예 5>**

[0113] 상기 실시예 1에서 원료 분말의 조성을 0.5Y5M으로 하고, 2차 소결을 3시간 동안 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 질화규소 소결체 기판을 제조하였다.

[0115] **<실시예 6>**

[0116] 상기 실시예 1에서 원료 분말의 조성을 0.5Y5M으로 하고, 2차 소결을 6시간 동안 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 질화규소 소결체 기판을 제조하였다.

[0118] **<비교예 1>**

[0119] 가스 압력 소결(Gas Pressure Sintering)로 질화규소 소결체 기판을 제조하였다. 2Y5M 원료 분말을 볼밀로 혼합한 후 분무건조 공법으로 과립 형태의 분말을 제조하였다. 바인더를 첨가하고 금형 몰드를 이용해 일축 성형한 후, 냉간정수압성형(CIP) 장비로 2차 성형하여 성형체를 제조하였다. 이후, 탈지공정을 수행하여 제조된 성형체에서 바인더를 제거하였다.

[0120] Graphite 도가니 내에서 BN 플레이트를 제조된 성형체의 양쪽에 위치시키고, 도가니 바닥에 Si3N4와 BN의 중량비 50:50의 분위기 분말 200g을 사용하였다. 1900 ℃의 온도 및 2 MPa의 질소 가스압 하에서 6 시간 동안 소결하여, 질화규소 소결체 기판을 제조하였다.

[0122] **<비교예 2>**

[0123] 일축 방향으로 열간 가압 소결(HP, Hot Press)하여, 질화규소 소결체 기판을 제조하였다. 먼저, 원료 분말로 질화규소(Si_3N_4), 산화이트륨(Y_2O_3) 및 산화마그네슘(MgO)을 사용하였고, 2Y5M 조성을 준비하였다.

[0124] 혼합 분말을 HP용 몰드에 넣고, 장비 챔버에 진공 상태에서 질소 가스를 흘려주어 0.1 MPa의 질소 가스분위기를 형성하였다. 20MPa의 압력으로 혼합 분말을 가압하면서 1700 ℃의 온도로 2 시간 동안 소결하여, 질화규소 소결체 기판을 제조하였다.

[0126] **<비교예 3>**

[0127] 상기 비교예 1에서 원료 분말의 조성을 0.5Y5M으로 한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 질화규소 소결체 기판을 제조하였다.

[0129] **<비교예 4>**

[0130] 상기 비교예 2에서 원료 분말의 조성을 0.5Y5M으로 한 것을 제외하고는 비교예 2와 동일한 방법으로 질화규소 소결체 기판을 제조하였다.

[0132] **<실험예 1> 질화규소 소결체 기판의 면 방향 결정 배향성**

[0133] 상기 비교예 1 내지 2 에서 제조된 질화규소 소결체 기판의 면 방향 결정 배향성을 확인하기 위해, 다음과 같은 실험을 진행하였다.

[0134] 먼저, GPS 소결하여 제조된 비교예 1 및 HP 소결하여 제조된 비교예 2의 X선 회절 패턴 분석(XRD)을 진행하였다. 그 결과를 도 2에 도시하였다.

[0135] 도 1은 비교예 1 및 2에 따라 제조된 질화규소 소결체 기판을 촬영한 이미지이다. 도 2a는 비교예 1의 결과, 도 2b는 비교예 2의 HP 압력이 가해진 면의 XRD 결과, 도 2c는 비교예 2의 HP 압력이 가해진 면에 수직인 면의 XRD 결과이다.

[0136] 비교예 1 및 비교예 2의 미세구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 그 결과를 도 3에 도시하였다. 도 3a는 비교예 1의 결과, 도 3b는 비교예 2의 HP 압력이 가해진 면 방향 단면의 SEM 이미지, 도 3c는 비교예 2의 HP 압력 방향과 수평 방향 단면의 SEM 이미지이다.

[0137]

[0138] 도 1 내지 도 3에 따르면, 도 1에 도시된 바와 같이, GPS 소결한 비교예 1의 기판은 완전 치밀체를 얻지 못한 반면, HP 소결한 비교예 2의 기판은 짧은 소결 시간에도 일축 방향 높은 압력이 가해짐으로써 100% 완전한 치밀체로 제조되는 것을 확인하였다.

[0139] 또한, 도 2를 살펴보면, 도 2a에서 비교예 1은 (101), (210) peak 차이가 크게 나지 않는 반면, 도 2b 및 도 2c에서 비교예 2는 (101), (210) peak의 차이가 크게 나타나는 것을 확인하였다. 일축방향 가압 소결을 통해 질화규소의 침상형 입자 성장이 면 방향으로 배향되는 것을 알 수 있다.

[0140] 도 3을 살펴보면, 도 3b 및 도 3c에서 비교예 2는 HP 힘이 가해진 면에서 질화규소 침상형 입자가 면 방향으로 주로 배향된 경향을 확인하였다. 또한, 도 3a에서 1900℃에서 장시간 6시간 동안 소결한 비교예 1의 입자크기가 도 3b 및 도 3c의 입자크기보다 크게 나타났으며, 비교예 1의 경우 방향에 따른 배향성은 나타나지 않았다.

[0141] 따라서, HP 소결하여 제조한 비교예 2는 GPS 소결 제조한 비교예 1보다 낮은 온도와 짧은 시간에도 외부 힘에 대한 소결 구동력 상승으로 소결 밀도가 개선되고, 일축 방향 가압으로 질화규소 침상형 입자성장이 면 방향 배향되는 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0143] **<실험예 2> 질화규소 소결체 기판의 미세구조 관찰**

[0144] 상기 실시예 1 내지 6, 비교예 2 및 4의 미세구조를 주사전자현미경(SEM) 관찰하여 2차 GPS 소결에 따른 입자성장을 확인하였다. 그 결과를 도 5 및 도 6에 도시하였다.

[0145] HP 1차 소결 후 GPS 2차 소결 시간에 따른 입자 성장을 확인한 결과, 도 5에 따르면, 2Y5M 조성의 비교예 2 및 실시예 1 내지 3은, 2차 소결을 1시간 수행한 경우에 2차 소결을 하지 않은 경우 보다 입자 성장이 상당히 진행된 점이 확인되나, 이후 3시간, 6시간 수행한 경우에는 입자 크기 차이가 뚜렷하게 나타나지 않았다.

[0146] 또한, 도 6에 따르면, 0.5Y5M 조성의 비교예 4 및 실시예 4 내지 6은, 2차 소결 시간이 1시간, 3시간, 6시간으로 길어짐에 따라 입자 크기가 커지는 것을 확인하였다.

[0148] **<실험예 3> 질화규소 소결체 기판의 열전도도 측정**

[0149] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4 에서 제조된 질화규소 소결체 기판의 열전도도를 알아보기 위해, 하기와 같은 실험을 진행하였다.

[0150] 열전도도를 측정하기 위해, Laser Flash Analysis (LFA) 장치를 사용하였다. 그 결과를 도 7, 도 8 및 표 2에

도시하였다. 표 2의 수평 방향은 HP 압력의 방향과 수평 방향을 의미하고, 수직 방향은 HP 압력의 방향과 수직 방향을 의미한다. 즉, 수직 방향은 HP 압력에 의해 침상형 입자가 눌려지는 현상에 의해 입자가 장축으로 배향되는 방향에 해당한다.

표 2

[0151]

	열전도도(W/m·K)		강도(MPa)	
	수평 방향	수직 방향	수평 방향	수직 방향
비교예 1	69		926	
비교예 2	42	55	>1200	>1200
실시예 1	65	86	980	930
실시예 2	68	83	<900	<900
실시예 3	72	90	<900	<900
비교예 3	68		897	
비교예 4	37	41	1180	1090
실시예 4	60	66	>1000	920
실시예 5	67	74	<950,>900	<950,>900
실시예 6	93	90	<900	<900

[0153] 상기 도 7 및 표 2에 따르면, 2Y5M 조성의 경우, 비교예 1과 비교하여, 비교예 2 및 실시예 1 내지 3은 HP 소결 공정을 포함하여, 열전도도의 이방성을 나타내었다. 비교예 2와 비교하여 실시예 1 내지 3은 GPS 2차 소결을 더 수행하나, 열전도도의 이방성이 유지되는 것이 확인되었다. 특히, 수평 방향 보다 면 방향 (수직 방향) 열전도도가 높게 나타났다.

[0154] 또한, HP 1차 소결 후, GPS 2차 소결 시간이 늘어날수록 열전도도가 전반적으로 증가하는 경향을 보였다. 실시예 1 내지 3의 열전도도 값을 보면, GPS 2차 소결 시간이 1시간일 때 수직 방향 및 수평 방향 모두 열전도도가 급격하게 증가하였고, 이후에는 2차 소결 시간을 3시간, 6시간으로 증가하여도 열전도도의 큰 변화는 나타나지 않았다.

[0155] 상기 도 8 및 표 2에 따르면, 0.5Y5M 조성의 경우 또한, HP 소결 공정을 포함한 경우 열전도도의 이방성이 나타났고, 수직 방향 및 수평 방향 모두 GPS 2차 소결 시간이 증가함에 따라 계속 열전도도가 증가하는 경향을 보였다.

[0156] 비교예 2 및 4의 열전도도는 낮은 반면, 모든 실시예에서 수직, 수평 방향 열전도도가 55 W/m·K 이상의 값을 갖는 것으로 측정되었다. 즉, 본 발명의 실시예에 따른 질화규소 소결체 기판은 세라믹 히터의 용도로서 열전도도 적합성을 갖는 것으로 확인된다.

[0158] **<실험예 4> 질화규소 소결체 기판의 기계적 강도 측정**

[0159] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4 에서 제조된 질화규소 소결체 기판의 기계적 강도를 측정하기 위해, 경화 강(Hardened steel) 소재의 직경 2 mm 원통형 베어링을 3점 또는 4점에 배치시킨 후 상단에서 압력을 가하여 파단력을 측정하였다. 최소 10회 이상 측정한 후 평균적인 꺾임강도를 계산하였다. 그 결과를 도 7, 도 8 및

표 2에 도시하였다.

[0161] 상기 도 7,8 및 표 2에 따르면, 2차 소결 시간이 증가할수록 입자성장에 따라 강도가 점차적 감소하는 경향을 보였다.

[0162] 2Y5M 조성의 실시예 1 내지 3 및 비교예 2의 경우, HP 1차 소결만 진행한 경우 수평 방향 및 수직 방향 모두 1200 MPa를 넘는 높은 값을 나타냈고, 1시간 GPS 2차 소결 후 1000 MPa에 근사한 값으로 낮아졌고, 3시간 2차 소결 후에는 900 MPa에 약간 낮은 값으로 나타났다.

[0163] 0.5Y5M 조성의 실시예 4 내지 6 및 비교예 4의 경우도 GPS 2차 소결 시간이 증가할수록, 강도가 점차적 감소하였다. 이 경우, 2차 소결을 3시간 수행한 실시예 4 및 5는 900MPa 이상의 강도를 보였다.

[0165] 상술한 실험예 3 내지 5에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예에 따른 질화규소 소결체 기판은 HP 1차 소결한 뒤 GPS 2차 소결하여 제조함으로써, 높은 기계적 강도를 갖는 동시에 소결 온도 및 시간이 감소하여 에너지를 절약할 수 있는 효과를 갖는 것을 알 수 있다. 구체적으로 비교예 1 및 실시예 1을 비교하면, 상대적 저온의 1700℃의 HP 1차 소결을 추가하여 1900 ℃의 GPS 소결을 1시간만 진행하여도(실시예 1), 1900 ℃에서 GPS 소결을 6시간 진행한 경우(비교예1) 보다 열전도도 86 W/m·K, 강도 980 MPa로 높은 물성을 갖는 것을 확인하였다.

[0167] **<실험예 5> 질화규소 소결체 기판을 적용한 세라믹 히터의 내열충격성 평가**

[0168] 상기 실시예 1의 질화규소 소결체 기판을 적용한 세라믹 히터 모듈을 대상으로 다음과 같은 내열충격성 실험을 진행하였다.

[0169] 상기 실시예 1의 질화규소 소결체 기판에 발열코팅을 하고 전극을 연결하여 히터 모듈을 제작하였다. 총 5개의 히터 모듈을 제작하여, 이를 대상으로 급속 승온/ 급속 냉각 실험을 진행하였다. 50 ℃ 에서 400 ℃구간을 급속 승온 200 ℃/s, 급속 냉각 100 ℃/s을 반복하였다. 반복 회수를 1만회까지 수행하며, 구동 횟수에 따른 단자 저항을 측정하였다.

표 3

[0171]

구동횟수 (cycle)	측정 결과(Ω)				
	모듈1	모듈2	모듈3	모듈4	모듈5
0(구동 전)	5.5	5.4	5.9	5.7	5.5
5,000	5.5	5.4	5.9	5.7	5.5
10,000	5.5	5.5	5.9	5.7	5.4

[0172] 상기 표 3에 따르면, 본 발명의 실시예에 따른 질화규소 소결체 기판을 적용한 세라믹 히터 모듈은 급속 승온/냉각을 10,000회 반복하여 구동하여도 단자 저항이 최대 0.1Ω 차이로 거의 동일하게 유지되었다. 구동 횟수에 따른 단자 저항 수치 급격히 증가하는 경우 히터 소재의 손상으로 인한 열 및 전기 전달의 방해가 발생한 것으로 판단하는 바, 본 발명에 따른 세라믹 히터는 50 ℃ 에서 400 ℃ 까지 급속 승온/급속 냉각을 10,000회 반복하여도 손상 없이 성능을 유지하는 우수한 내열충격성 및 신뢰성을 갖는 것을 확인하였다.

[0174] **<실험예 6> 질화규소 소결체 기판을 적용한 세라믹 히터의 발열 면 온도 분포 균일성 평가**

[0175] 상기 실시예 1의 질화규소 소결체 기판을 적용한 세라믹 히터 모듈을 대상으로 발열 면 온도 분포 균일성 평가

실험을 진행하였다.

[0176] 상기 실시예 1의 질화규소 소결체 기판에 발열코팅을 하고 전극을 연결하여 히터 모듈을 제작하였다. 400 ℃의 온도에서 발열 면의 온도 분포를 측정하였다. 그 결과를 도 9에 도시하였다.

[0177] 상기 도 9에 따르면, 전면 온도 균일 분포를 확인한 결과, 최대 1 ℃의 편차를 보여, 상용 제품에 적용 가능한 수준으로 판단되었다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 질화규소 소결체 기판의 면 방향 열전도도가 높아 이를 적용한 세라믹 히터의 전체 발열 면 열 분포가 균일해지는 효과 있음을 알 수 있다.

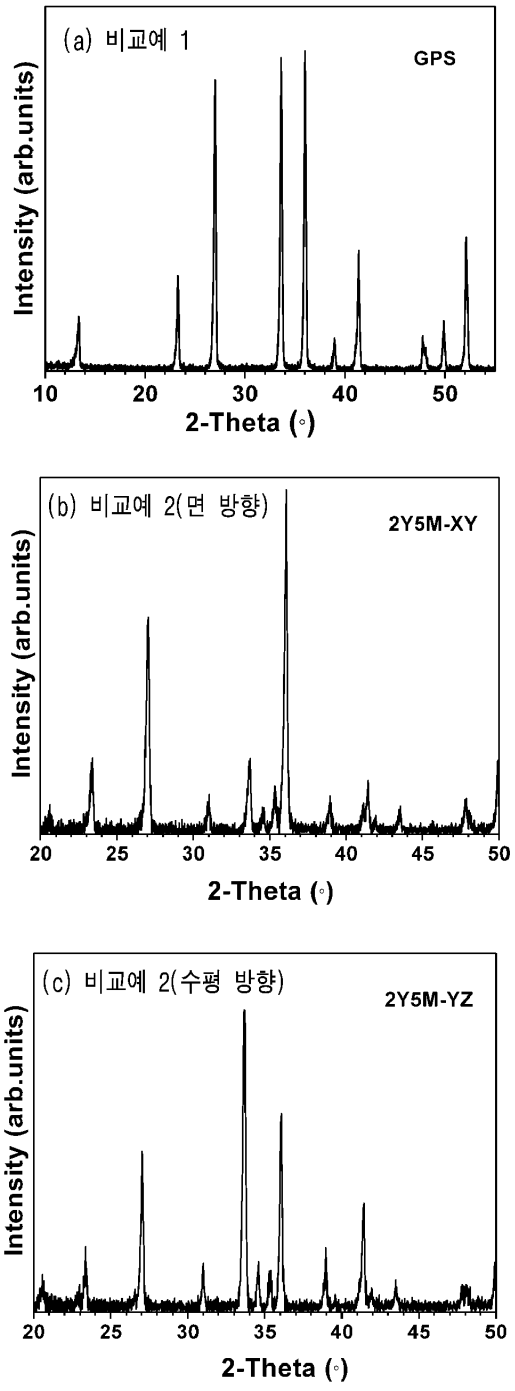
도면

도면1

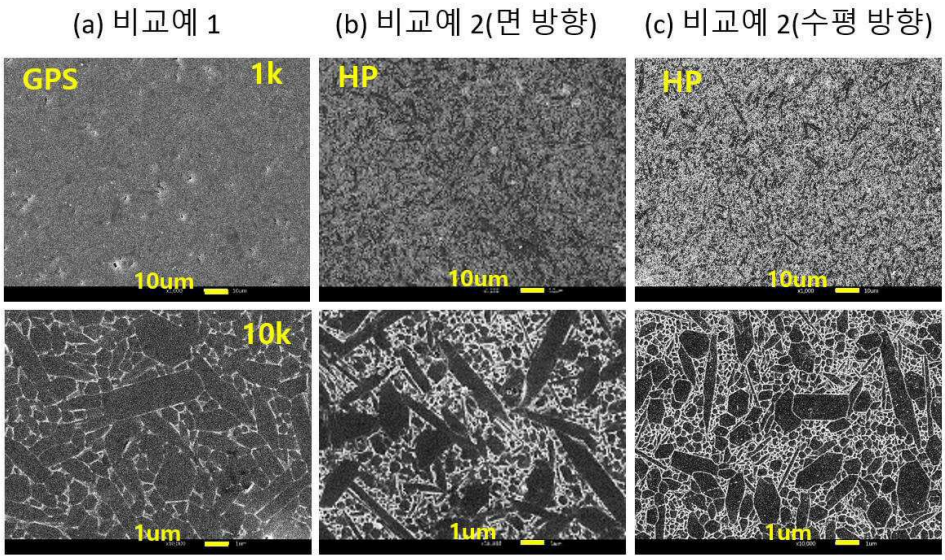


비교예 1 비교예 2

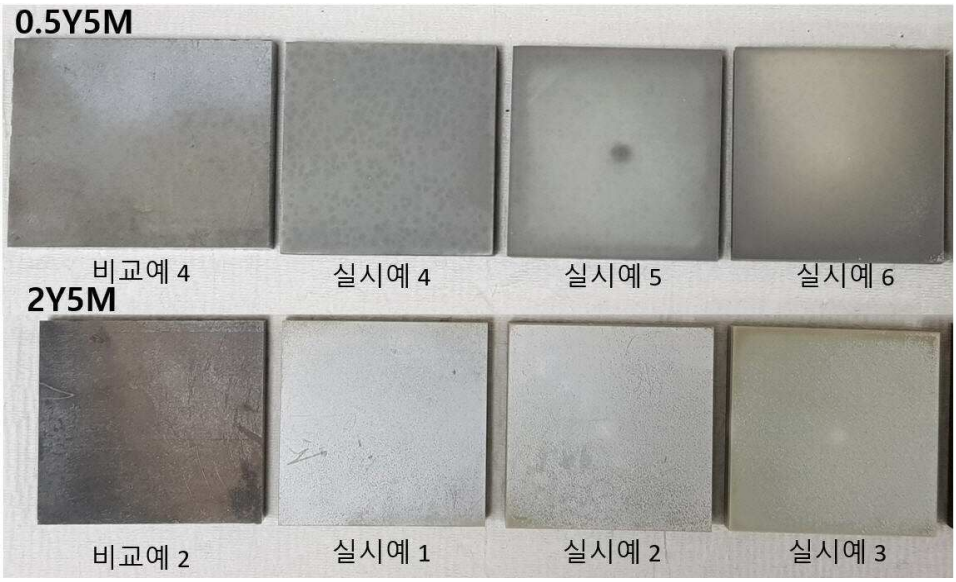
도면2


(a) 비교예 1
GPS
Intensity (arb.units)
10
20
30
40
50
2-Theta (◦)
(b) 비교예 2(면 방향)
2Y5M-XY
Intensity (arb.units)
20
25
30
35
40
45
50
2-Theta (◦)
(c) 비교예 2(수평 방향)
2Y5M-YZ
Intensity (arb.units)
20
25
30
35
40
45
50
2-Theta (◦)

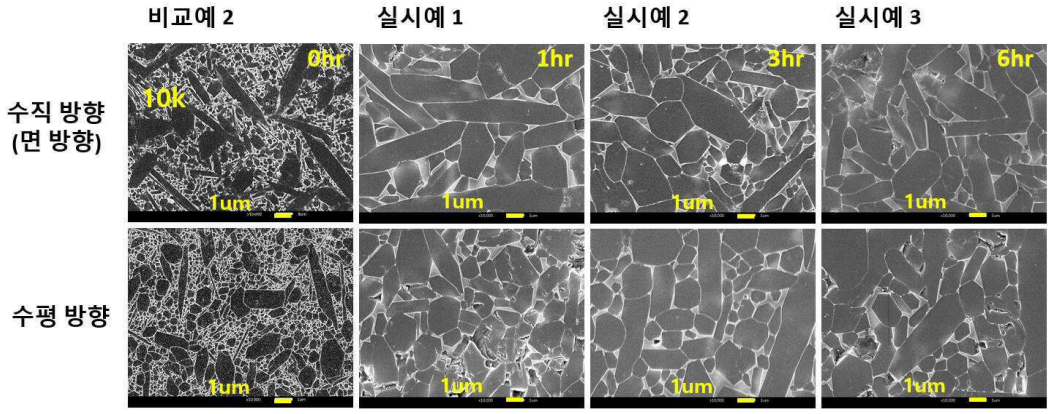
도면3


(a) 비교예 1
(b) 비교예 2(면 방향)
(c) 비교예 2(수평 방향)
GPS
1k
HP
HP
10um
10um
10um
10k
1um
1um
1um

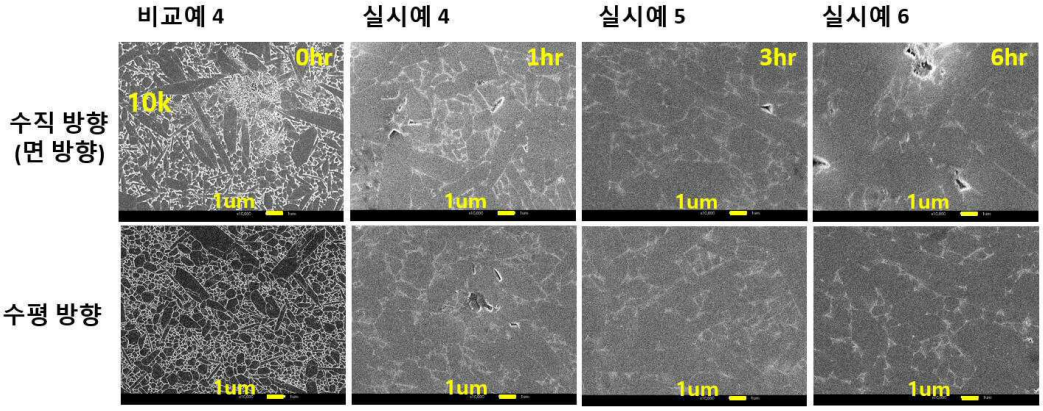
도면4


0.5Y5M
비교예 4
실시예 4
실시예 5
실시예 6
2Y5M
비교예 2
실시예 1
실시예 2
실시예 3

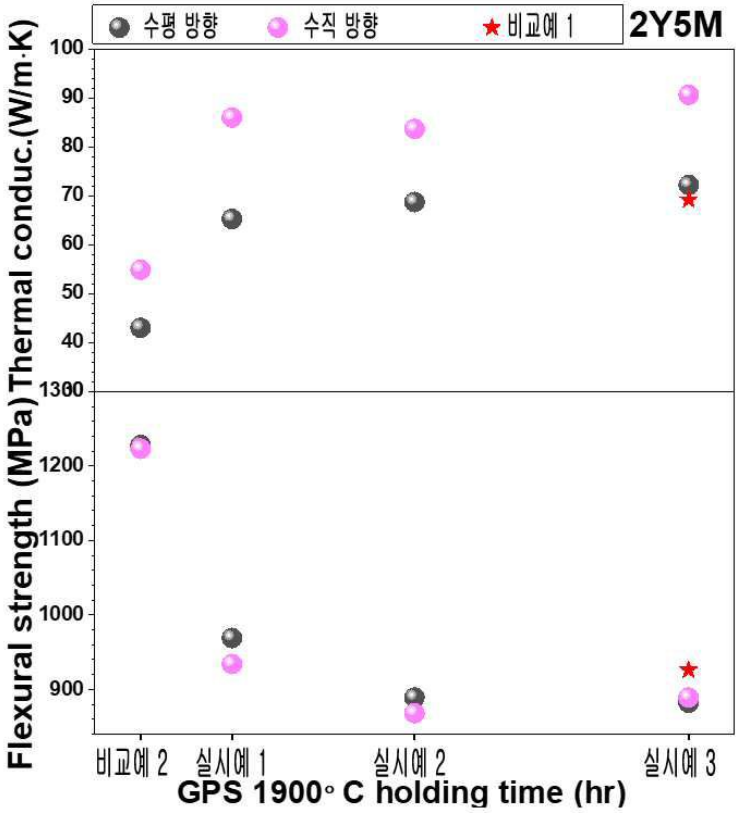
도면5


비교예 2
실시예 1
실시예 2
실시예 3
수직 방향
(면 방향)
수평 방향
0hr
1hr
3hr
6hr
10k
1um
1um
1um
1um
1um
1um
1um
1um

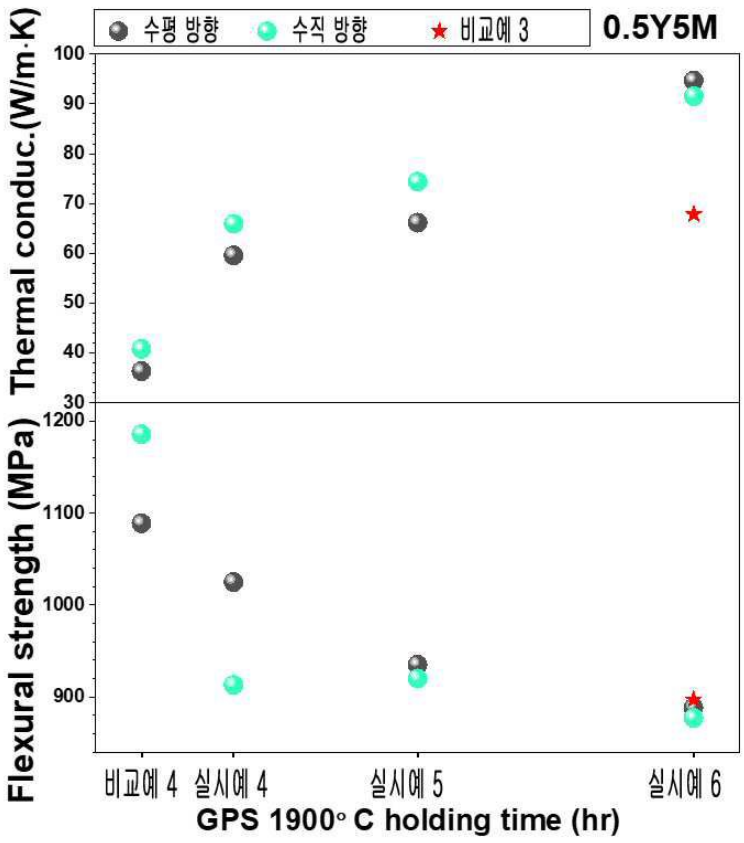
도면6


비교예 4
실시예 4
실시예 5
실시예 6
수직 방향
(면 방향)
수평 방향
0hr
1hr
3hr
6hr
10k
1um

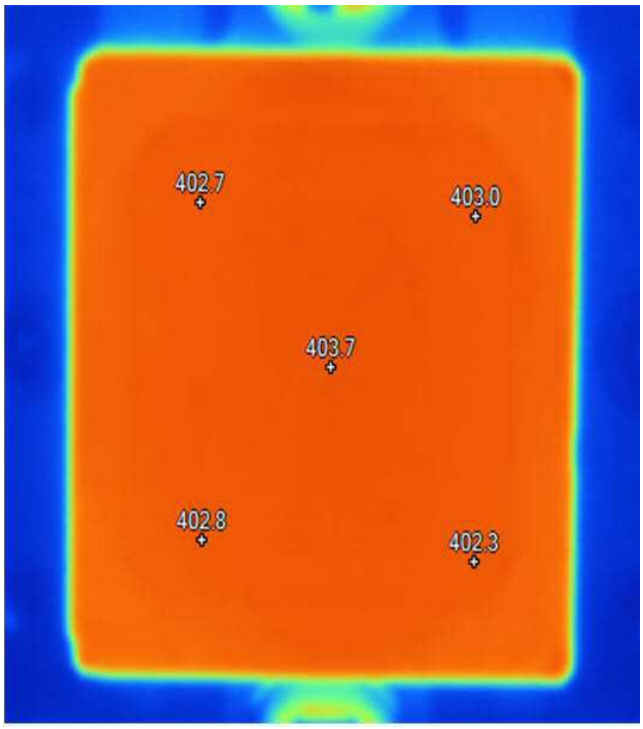
도면7


수평 방향
수직 방향
비교예 1
2Y5M
Flexural strength (MPa) Thermal conduc.(W/m·K)
100
90
80
70
60
50
40
1300
1200
1100
1000
900
비교예 2
실시예 1
실시예 2
실시예 3
GPS 1900◦ C holding time (hr)

도면8


수평 방향
수직 방향
비교예 3
0.5Y5M
Thermal conduc.(W/m·K)
Flexural strength (MPa)
100
90
80
70
60
50
40
30
1200
1100
1000
900
비교예 4
실시예 4
실시예 5
실시예 6
GPS 1900° C holding time (hr)

도면9


402.7
403.0
403.7
402.8
402.3