

알루미나 시트의 Packing Density가 소결 거동에 미치는 영향

한희현¹, 최진식^{1,2}, 박지훈¹, 신호순¹, 여동훈¹ 

¹ 한국세라믹기술원 세라믹종합솔루션센터

² 고려대학교 신소재공학부

Effect of Packing Density of Alumina Sheet on Sintering Behavior

Hee Hyun Han¹, Jin Sik Choe^{1,2}, Zee-Hoon Park¹, Hyo-Soon Shin¹, and Dong-Hun Yeo¹

¹ Ceramic Total Solution Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon 17303, Korea

² Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

(Received September 27, 2024; Revised September 30, 2024; Accepted October 2, 2024)

Abstract: As the operating environment in semiconductor processes becomes demanding, research is being conducted to manufacture dense alumina substrates without defects after sintering to ensure high durability of electrostatic chucks, which are critical components in semiconductor equipment. Therefore, in this study, in order to manufacture green sheets with a high filling ratio for implementing a high-density substrate, alumina powders with average particle sizes of 2.07 μm (L) and 0.37 μm (S) were mixed in ratios of 9:1, 8:2, 7:3, and 6:4, respectively, and green sheets were manufactured and the filling ratio and sintering behavior were observed. Green sheets were fabricated by preparing a slurry using organic materials in Al_2O_3 powders of different particle sizes. The packing density of the green sheet mixed with L and S alumina powders with different average particle sizes in a ratio of 7:3 before and after binder burn-out showed the highest values of 3.19 g/cm^3 and 2.87 g/cm^3 , respectively. As a result of observing the sintered density based on the mixing ratio of alumina powders revealed that the alumina sheet mixed at a 6:4 ratio of L and S powders, sintered at 1,700 $^\circ\text{C}$, exhibited the best sintering characteristics with a density of 3.96 g/cm^3 .

Keywords: Alumina, Green sheet, Packing density, Particle size

1. 서론

높아지는 반도체 사양 및 적층단수 증가에 따라 반도체 제조 공정 기술 또한 높은 수준을 필요로 하고 있어, 장비 및 부품 역시 높은 공정 퍼포먼스를 목표로 사양 업그레이드 및 내구성 강화가 진행되고 있다. 특히 반도체 장비에서의 정전척(electrostatic chuck)은 반도체 제조 공정인 건식과 식각 공정에서 정전기력으로 웨이퍼를 고정하고, 웨

✉ Dong-Hun Yeo; ydh7@kicet.re.kr

Copyright ©2024 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이퍼의 온도 제어 기능을 수행하는 핵심 부품이다. 정전척용 세라믹 기판은 온도 변화에 따른 열 안정성과 내화학적, 내플라즈마성이 우수한 특징을 이용하여, 반도체 공정의 대구경화 및 열악한 환경하에서 균일하게 웨이퍼를 고정하기 위하여 반도체 공정 장비에 폭넓게 적용되고 있다 [1-4]. 최근 들어 반도체 공정 온도와 사용 전력이 점점 높아지고 있으며 사용 환경이 가혹해짐에 따라 내구성이 뛰어난 정전척 소재가 요구되고 있다. 이에 따라 정전척 제품의 소재 자체가 치밀화되어야 하며 내부 기공이 거의 없어야 한다.

정전척은 세라믹을 유전층으로 하여 세라믹 내부에 전극을 내장하는 구조로, 그린시트를 이용한 적층 세라믹 공

정으로 제작된다. 소재는 알루미늄이 가장 많이 사용되고 있으며, 그동안 96% 알루미늄을 주로 사용하였으나 최근에는 99.99% 알루미늄을 적용하고 있어 소결 온도가 약 1,700°C 이상으로 높아짐에 따라 이를 낮추기 위하여 나노급의 고순도 알루미늄을 적용하여 고사양 정전적 제품 개발을 위한 다양한 시도들이 진행되고 있다 [5-7]. 소결 기판의 결함을 없애기 위하여 고온고압에서 소결을 진행하는 HIP 공정 [8,9] 또는 가스압력 소결 공정 [10] 등의 적용 필요성이 제기되고 있으나, 이러한 소결 공정에는 고가의 장비가 필요하고 위험한 공정이 수반되며 세라믹의 입자 크기에 의해 제한된다. 따라서 고가의 장비들을 사용하지 않고 최대한 치밀도를 높인 알루미늄 소결 기판을 제작하기 위하여 고순도 알루미늄의 작은 입자와 큰 입자의 혼합 분말을 사용하여 형성 밀도를 높여 소결 밀도를 개선할 필요성이 있다 [11-15]. 따라서 본 연구에서는 평균 입자 크기가 2.07 μm 와 0.37 μm 인 고순도 알루미늄을 혼합한 후 그린시트를 제조하여 충전율을 높이고자 하였으며, 알루미늄 분말 혼합 비율에 따른 그린시트의 충전율 및 물성과 소결 온도에 따른 소결 거동을 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 소성 후 알루미늄의 치밀도를 증진시키기 위하여 서로 다른 입자 크기의 고순도 알루미늄인 L 분말(AA-1.5, SUMITOMO CHEMICAL Co., Ltd., Japan, 99.99%)과 S 분말(AKP-50, SUMITOMO CHEMICAL Co., Ltd., Japan, 99.99%)을 사용하였다. 그림 1은 고순도 알루미늄 L 분말과 S 분말의 주사전자 현미경 이미지를 나타내었으며, 각 알루미늄 원료 분말의 순도, 입자 크기, BET 특성은 표 1에 나타내었다.

고순도 알루미늄 시트를 제작하기 위하여 입자 크기가 2.07 μm 인 고순도 알루미늄 L 분말과 0.37 μm 크기의 S 분말을 각각 9:1, 8:2, 7:3, 6:4로 혼합한 후, 6:4의 비율로 혼합된 톨루엔과 에탄올을 용매로 사용하였으며, 분산성을 확보하기 위해 분산 최적화 실험을 통해 최적화된 0.9 wt%의 분산제(BYK-111, BYK-Chemie, Germany)를 첨가하였다. 바인더는 PVB (Polyvinyl Butyral, Sekisui, Japan)를 사용하였으며, 가소제는 DBP (Dibutyl phthalate, Dajung, Korea)를 사용하여 바인더 27 vol%와 P/B ratio 0.4로 배치한 후, $\Phi 10$ mm인 알루미늄 볼을 사용하여 24시간 동안 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리는 탈포 과정을 거쳐 슬러리 내부의 기포를 제거한 후, 35 rpm의 속도로 24시간 동안 에이징 과정을 진

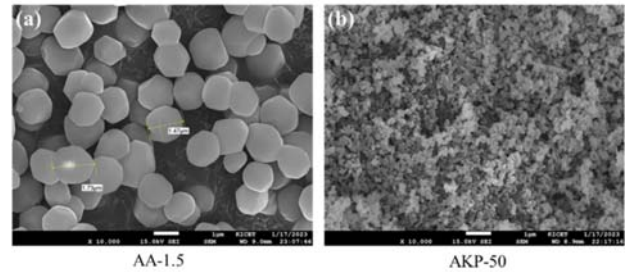


Fig. 1. SEM images of the raw materials high purity (a) L and (b) S alumina powder.

Table 1. Typical properties of the raw materials high purity L and S alumina powder.

Properties	Alumina	L powder	S powder
Purity (%)		99.99	99.99
D ₅₀ (μm , PSA)		2.07	0.37
BET (m^2/g)		0.8399	11.1705

행하여 안정화하였다. 제조된 슬러리를 콤마 블레이드 방식의 코터(INC-4200Z6, INOSYM, Korea)를 이용하여 0.5 m/min의 속도로 85~90 μm 두께의 그린시트를 제작하였다. 제조된 알루미늄 그린시트는 적층기를 사용하여 5 MPa, 60°C에서 10층을 적층한 후, WIP를 사용하여 20 MPa, 70°C에서 15분간 압착공정을 진행하였다. 이렇게 제작된 그린바를 블레이드 커터를 사용하여 20×20 mm 크기로 절단한 후, 적층체 내의 바인더와 유기물들을 제거하기 위하여 1.5°C/min의 승온 속도로 600°C에서 2시간 유지하여 바인더 burn-out을 진행하였으며, 3°C/min의 승온 속도로 각각 1,600°C, 1,650°C, 1,700°C, 1,750°C에서 각각 2시간 동안 소결을 진행하여 고순도 알루미늄 시편을 제작하였다.

그린시트의 물성을 관찰하기 위하여 만능시험기(UTM, ZwickRoell, Germany)를 이용하여 인장강도와 연신율을 측정하였다. 충전밀도(packing density)는 앞에서 10층으로 적층한 그린시트를 직경 30 mm로 절단한 후, 3°C/min의 승온 속도로 600°C에서 5시간 바인더 burn-out 후의 무게와 부피를 계산하여 측정하였으며, 알루미늄 시편의 소결 밀도는 아르키메데스법으로 측정하였다. 소결된 알루미늄 시편들의 미세구조를 관찰하기 위하여 각 시편들의 단면을 sand paper를 사용하여 평탄화한 후, 다이아몬드 페이스트로 최종 연마하여 열 에칭한 다음, 전계방출형 주사 전자현미경(FE-SEM, JSM-6701F, JEOL, Japan)을 이용하여 단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 L과 S의 알루미나 분말을 9:1, 8:2, 7:3, 6:4의 비율로 각각 혼합한 후 85~90 μm의 두께로 제작한 그린시트의 물성인 인장강도와 연신율을 나타내었다. 알루미나 S 분말 함량이 9:1에서 8:2로 증가함에 따라 인장강도가 2.3 MPa에서 10.6 MPa로 급격하게 증가한 후, 7:3, 6:4로 증가하는 경우 약 12 MPa로 큰 변화가 없었다. 이와 반대로 연신율은 알루미나 S 분말 함량이 9:1에서 6:4로 증가함에 따라 6%에서 약 3%로 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 그린시트의 물성은 바인더를 포함한 유기물에 의존한다. 입도가 작은 알루미나 S 분말의 함량이 증가할수록 비표면적이 증가하고 이들 파우더 표면에 바인더가 골고루 분포해야 하므로 알루미나 파우더의 입도가 적을수록 바인더가 많이 필요하게 된다. 따라서 동일한 바인더 함량일 경우 상대적으로 바인더 함량이 부족하게 되어 연신율이 낮아지는 경향을 나타내는 것으로 사료된다. 인장강도는 L과 S의 알루미나 분말을 9:1, 8:2, 7:3, 6:4의 비율로 변화함에 따라 그림 3의 packing density와 유사하게 증가하는 경향을 나타내었다. 인장강도가 높을수록 시트의 변형율은 적으며, 일반적으로 연신율과는 반비례하는 경향을 나타낸다.

그림 3에서 알루미나 L과 S 분말의 혼합비율 변화에 따른 바인더 burn-out 전과 후 packing density 차이는 약 0.3 g/cm³로 일정하였으며 바인더 burn-out 전 그린시트의 packing density가 더 높은 값을 나타내었다. 이것은 유기물이 분말 입자 사이에 존재하는 만큼 바인더 burn-out 후 유기물이 휘발된 공간이 밀도 감소에 영향을 미친 것으로 사료된다. 미세한 알루미나 분말인 S 파우더 함량이 증가할수록 packing density는 증가하는 경향을

나타내었으며, 알루미나 L과 S 분말을 7:3으로 혼합한 그린시트의 바인더 burn-out 전과 후의 packing density가 각각 3.19 g/cm³, 2.87 g/cm³로 가장 높은 값을 나타내었으며, 이후 6:4에서는 감소하였다. 이러한 현상은 큰 입자들과 작은 입자들의 분말을 혼합하였을 때 큰 입자들의 틈새 안에 작은 입자들이 유입되어 기공률과 기공의 크기를 감소시킨다. McGeary 실험에 의하면 큰 입자들과 작은 입자들 사이의 비가 4.77~11.25일 때 큰 입자들이 약 75%에서 가장 높은 packing density를 나타내었다 [16]. 본 실험에서는 큰 입자들과 작은 입자들의 비가 5.59이며, 큰 입자들이 70%인 7:3의 혼합 비율에서 최대 packing density를 나타내었다.

그림 4는 알루미나 L 분말과 S 분말의 혼합비율에 따른 그린시트 표면의 미세구조로 9:1, 8:2로 혼합한 그린시트의 표면 미세구조에서는 입도가 큰 L 분말 입자들을 볼 수 있다. L과 S 분말을 7:3으로 혼합한 그린시트의 표면은 S 분말의 함량이 증가함에 따라 미세구조 변화가 관찰되었으며, 6:4로 혼합한 그린시트 표면에서는 분말 입자들의 정확한 모양을 볼 수 없었다. 즉 알루미나 분말 혼합비가 9:1, 8:2에서는 입도가 큰 L 분말의 입자들이 주를 이루었으며, 6:4의 경우에는 입도가 작은 S 분말 입자들이 주를 이루고 큰 입자들 사이에 존재하였다. 7:3의 경우는 이의 중간단계로, L과 S 분말의 입자들이 혼합되어 있는 것으로 관찰되었다.

알루미나 L과 S 분말을 각 혼합비에 따라 혼합한 후 제작한 그린시트를 1,600~1,750°C에서 2시간 동안 소결한 후 시편들의 소결 밀도 변화를 그림 5에 나타내었다. 전체적으로 소결 온도가 높아질수록 소결 밀도는 증가하는 경향을 나타내었으며 알루미나 분말 L과 S의 비율이 10:0에서 6:4까지는 소결 밀도가 증가한 후 5:5에서 0:10까지는

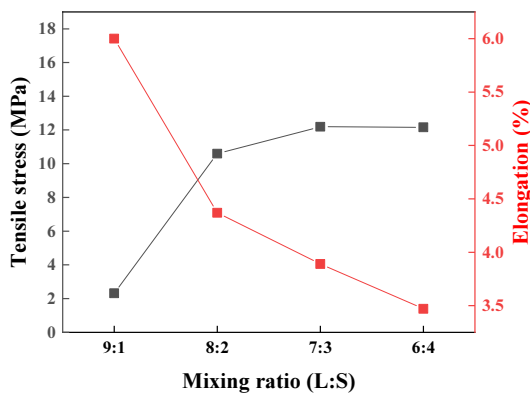


Fig. 2. Green sheet physical properties according to the mixing ratio of L and S powder (L:S = 9:1, 8:2, 7:3, 6:4).

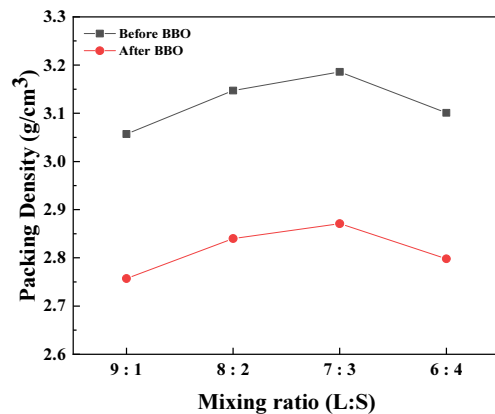


Fig. 3. Packing density of alumina sheet before binder burn-out and after binder burn-out at 600°C for 2 hours (L:S = 9:1, 8:2, 7:3, 6:4).

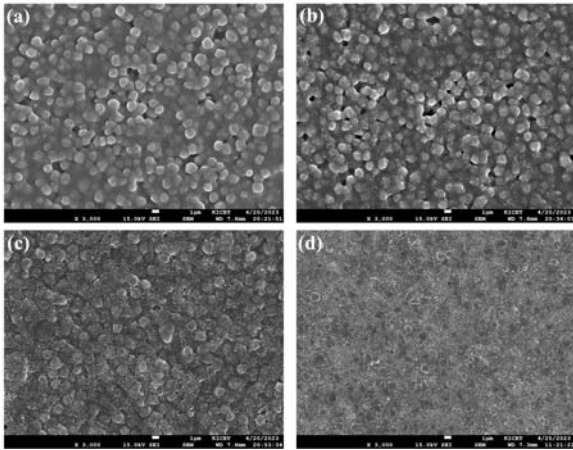


Fig. 4. Microstructures of green sheet surface according to the mixing ratio of L and S powders: (a) 9:1, (b) 8:2, (c) 7:3, and (d) 6:4.

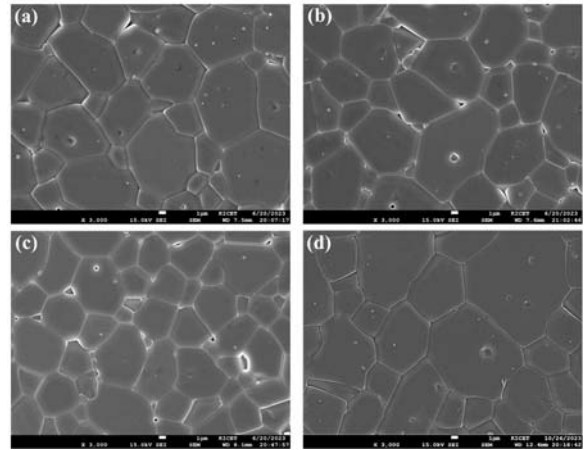


Fig. 6. Polished cross-sectional microstructures of the surface of sintered Al_2O_3 sheet according to the mixing ratio of L and S powders: (a) 9:1, (b) 8:2, (c) 7:3, and (d) 6:4.

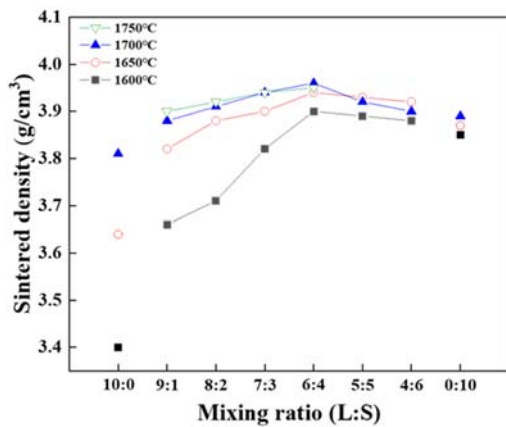


Fig. 5. Densities of manufactured sheets according to the mixing ratio of L and S powders sintered at 1,600~1,750°C for 2 hours.

감소하는 경향을 나타내었다. 소결 온도가 1,600°C에서 1,650°C로 높아지는 경우 소결 밀도가 가장 크게 증가하였으며, 입도가 적은 S 알루미늄 분말 함량이 증가할수록 소결 밀도 증가 폭은 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 입도가 작은 알루미늄 분말 함량이 증가할수록 낮은 온도에서 소결이 이루어지므로 1,600°C에서도 상대적으로 높은 소결 밀도를 나타낸 것에 기인한 것으로 사료된다. 소결 온도가 1,700°C에서 1,750°C로 높아지는 경우에는 소결 밀도 값이 큰 차이를 나타내지 않았으며, 이는 1,700°C에서도 치밀화가 충분히 이루어진 것으로 사료된다. 동일한 소결 온도에서는 S 알루미늄 분말이 증가함에 따라 소결 밀도가 증가하는 경향을 나타내었으며, 알루미늄 분말 L과 S를 6:4로 혼합하여 1,700°C에서 소결한 시편

의 상대밀도가 99%인 3.96 g/cm³로 가장 높은 값을 나타내었다. 상대밀도 90% 이상인 알루미늄 시편에서는 소결 밀도의 미세한 차이에도 미세구조상 치밀화 정도에는 차이가 발생하므로 3.96 g/cm³의 소결 밀도 값은 매우 우수한 소결성을 나타낸 것으로 사료된다.

알루미늄 L과 S 분말을 9:1부터 6:4까지의 혼합비로 혼합한 경우와 혼합하지 않은 알루미늄 L 분말과 S 분말의 시편을 1,700°C에서 소결한 후 소결 밀도를 측정하여 나타낸 결과, 혼합하지 않은 L 알루미늄 분말을 1,700°C에서 소결한 시편의 소결 밀도는 3.81 g/cm³로 혼합 분말 시편에 비해 현저히 낮은 값을 나타내었으며, S 알루미늄 분말의 소결 밀도는 3.89 g/cm³로 입자 크기가 큰 L 분말에 비해 높은 값을 나타내었지만 혼합 분말과 비교하였을 때 9:1의 혼합비와 비슷한 수준을 보이고 있으며, 소결 밀도가 가장 높은 6:4의 혼합비와는 0.7 g/cm³의 차이를 보였다. 이러한 현상은 그림 3의 L과 S 파우더 혼합비율에 따른 packing density 변화에서 확인한 바와 같이, 큰 입자와 작은 입자들을 혼합한 경우에는 큰 입자들의 틈새에 분포되어 있는 기공률과 기공 크기를 감소시키게 되어 성형 밀도를 높일 수 있어, 소결 밀도가 향상된 결과가 나타난 것으로 사료된다.

알루미늄 L과 S 분말을 9:1, 8:2, 7:3, 6:4의 비율로 혼합한 분말을 이용하여 제작한 그린시트를 1,700°C에서 소결한 시편 단면의 미세구조는 그림 6에 나타내었다. 소결 온도 1,700°C에서는 전체적으로 시편들의 치밀화 정도가 우수하였으며, 알루미늄 L과 S 분말 혼합비율이 9:1, 8:2, 6:4는 유사한 크기의 그레인들이 관찰되었으나, 7:3인 시편에서는 가장 작은 크기의 그레인들이 관찰되었다. 알루

미나 분말 혼합비가 9:1, 8:2, 7:3, 6:4인 소성시편들의 그레인 평균 크기는 5.61 μm , 5.48 μm , 4.28 μm , 6.19 μm 를 각각 나타내었다. 알루미늄 소결은 입자 크기에 영향을 받으므로 입자가 큰 L 파우더에 입자 크기가 작은 S 파우더 함량이 9:1, 8:2, 7:3으로 증가함에 따라 그레인 사이즈는 적어지는 경향을 나타내었으며, 입자가 작은 S 파우더의 함량이 40%로 증가한 L과 S의 함량이 6:4인 경우에는 소결구동력을 촉진시켜 입성장 과정에서 큰 그레인들이 작은 그레인을 흡수하면서 성장하는 과정이 급속히 진행되어 그레인 크기가 커진 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 정전적용 기판 소재로 적용하고 있는 알루미늄 기판의 치밀도를 최대한 높이기 위하여 평균 입도가 2.07 μm (L)와 0.37 μm (S)인 고순도 알루미늄 분말을 9:1, 8:2, 7:3, 6:4의 비율로 각각 혼합했을 때의 치밀화 및 소결거동을 관찰하였다. 각각의 비율로 혼합한 후 그린시트를 제작하여 바인더 burn-out 전과 후의 충전 밀도를 측정된 결과, 미세한 S 알루미늄 분말 함량이 증가할수록 충전 밀도는 증가하는 경향을 나타내었으며, 알루미늄 분말 L과 S를 7:3으로 혼합한 그린시트에서 3.19 g/cm^3 , 2.87 g/cm^3 로 가장 높은 값을 나타내었다. 제작된 그린시트들을 1,600~1,750°C에서 소결한 후 소결 밀도를 측정된 결과, 소결 온도가 증가하고 미세한 S 알루미늄 분말의 함량이 증가할수록 소결 밀도는 증가하는 경향을 나타내었으며, 소결 온도 1700°C에서 알루미늄 L과 S 혼합비가 6:4인 시편의 소결 밀도가 3.96 g/cm^3 로 우수한 소결 특성을 나타내었다.

ORCID

Dong-Hun Yeo

<https://orcid.org/0000-0002-6303-0368>

감사의 글

본 연구는 2023년도 중소벤처기업부의 [중소기업기술 혁신개발사업(강소기업100)]의 지원에 의한 연구임 [과제 번호: RS-2021-TI019674].

REFERENCES

- [1] D. R. Wright, L. Chen, P. Federlin, and K. Forbes, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 1910 (1995).
doi: <https://doi.org/10.1116/1.588108>
- [2] K. Yatsuzuka, J. Toukairin, K. Asano, and S. Aonuma, *Proc. Conference Record of the 2001 IEEE Industry Applications Conference. 36th IAS Annual Meeting (Cat. No.01CH37248)* (IEEE, Chicago, USA, 2001) p. 399.
doi: <https://doi.org/10.1109/IAS.2001.955451>
- [3] K. Yatsuzuka, F. Hatakeyama, K. Asano, and S. Aonuma, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **36**, 510 (2000).
doi: <https://doi.org/10.1109/28.833768>
- [4] L. Yang and J. Lee, *Robot. Cim.-Int. Manuf.*, **28**, 66 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.rcim.2011.06.007>
- [5] A. Krell and P. Black, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, 1189 (1996).
doi: [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(96\)00044-1](https://doi.org/10.1016/0955-2219(96)00044-1)
- [6] A. M. Abyzov, *Glass Ceram.*, **75**, 352 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00084-8>
- [7] G. R. Karagedov and A. L. Myz, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 219 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.012>
- [8] M. P. Harmer and R. J. Brook, *J. Mater. Sci.*, **15**, 3017 (1980).
doi: <https://doi.org/10.1007/BF00550370>
- [9] D. Galusek, J. Sedláček, J. Chovanec, and M. Micháľková, *Ceram. Int.*, **41**, 9692 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.038>
- [10] R. L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 123 (1962).
doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11099.x>
- [11] T. S. Yeh and M. D. Sacks, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C-484 (1988).
doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05812.x>
- [12] A. R. Olszyna, P. Marchlewski, and K. J. Kurzydłowski, *Ceram. Int.*, **23**, 323 (1997).
doi: [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(96\)00031-4](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(96)00031-4)
- [13] P. A. Marchlewski, A. R. Olszyna, K. J. Kurzydłowski, and B. Ralph, *Ceram. Int.*, **25**, 157 (1999).
doi: [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(98\)00018-2](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(98)00018-2)
- [14] J. M. Ting and R. Y. Lin, *J. Mater. Sci.*, **30**, 2382 (1995).
doi: <https://doi.org/10.1007/BF01184590>
- [15] J. A. Lee and J. J. Kim, *J. Korean Ceram. Soc.*, **36**, 718 (1999).
doi: <https://koreascience.kr/article/JAKO199911920043520.page>
- [16] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering 2nd Edition* (CRC Press, Boca Raton, 2003) p. 875.
doi: <https://doi.org/10.1201/9781315274126>