

MgO doping and annealing effect on high temperature electrical resistivity of AlN-Y₂O₃ ceramics

Dongsu Yu, Sung-Min Lee, Kwang-Taek Hwang, Jong-Young Kim[†] and Wooyoung Shim^{*}

Icheon Branch, Korea Institution of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea

^{*}Department of Advanced Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, Korea

(Received October 1, 2018)

(Revised November 6, 2018)

(Accepted November 26, 2018)

Abstract High temperature electrical conductivity of Aluminum Nitride (AlN) ceramics sintered with Y₂O₃ as a sintering aid has been investigated with respect to various sintering conditions and MgO-dopant. When magnesium oxide is added as a dopant, liquid glass-film and crystalline phases such as spinel, perovskite are formed as second phases, which affects their electrical properties. According to high temperature impedance analysis, MgO doping leads to reduction of activation energy and electrical resistivity due to AlN grains. On the other hand, the activation energy and electrical resistivity due to grain boundary were increased by MgO doping. This is a result of the formation of liquid glass film in the grain boundary, which contains Mg ions, or the elevation of schottky barrier due to the precipitation of Mg in the grain boundary. For the annealed sample of MgO doped AlN, the electrical resistivity and activation energy were increased further compared to MgO doped AlN, which results from diffusion of Mg in the grains from grain boundary as shown in the microstructure.

Key words Alumina nitride, Electrical conductivity, Impedance spectroscopy, Electrostatic chuck, Microstructure

MgO doping 및 annealing이 AlN-Y₂O₃ 세라믹스의 고온전기저항에 미치는 영향

유동수, 이성민, 황광택, 김종영[†], 심우영^{*}

한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 17303

^{*}연세대학교 신소재공학과, 서울, 03722

(2018년 10월 1일 접수)

(2018년 11월 6일 심사완료)

(2018년 11월 26일 게재확정)

요약 Y₂O₃를 소결조제로 사용한 질화알루미늄(AlN)에 다양한 소결조건과 MgO의 도핑이 고온전기전도도의 특성에 대해 미치는 영향에 대해 연구하였다. MgO를 도핑 하였을 때, 2차상으로 스피넬과 페로브스카이트 상이 생성되었고, 이는 전기적 특성에 영향을 끼쳤다. 고온 임피던스를 분석한 결과 MgO의 도핑은 AlN 입내의 활성화 에너지와 전기전도도의 감소를 보이는 반면에, 입계의 경우에는 활성화 에너지와 전기전도도의 증가를 보였다. 이는 저항이 높은 비정질의 액상이 입계에 형성되거나, Mg의 석출에 의하여 쇼트키 장벽이 높아졌기 때문으로 예상된다. MgO가 도핑된 AlN을 어닐링 한 경우에는 어닐링 하지 않은 경우에 비하여, 활성화 에너지와 전기전도도가 더욱 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 1500°C에서 어닐링을 통하여 미세구조분석에서 보이는 바와 같이 Mg 이온이 입계에서 입내로 확산된 때문으로 예상된다.

1. 서 론

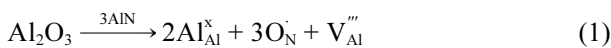
질화알루미늄은 이론 열전도도가 320 W/m·K를 가지며, 웨이퍼의 균일한 온도 분포를 필요로 하는 반도체 제조 공정에서 나플라즈마 세라믹 소재로서 많이 사용되

고 있다. 특히, 최근에는 정전기적인 인력으로 웨이퍼를 고정시키는 부품인 정전척의 소재로 널리 사용되고 있다. 정전척의 기능을 하기 위해서는 열적 특성도 중요하지만 기관표면에 정전기력을 발생시켜 웨이퍼를 끌어당기려면 소재의 고저항과 고유전상수 값을 갖는 전기적 특성 또한 매우 중요하다[1-8]. 웨이퍼를 정전기력을 이용하여 고정시키는 기구에는 크게 쿨롱법과 존슨-라벡법 두가지로 나누어져 알려져 있다[3, 6, 7]. 쿨롱법은 웨이퍼와

[†]Corresponding author
E-mail: jykim@kicet.re.kr

전극 사이의 고저항의 유전체가 1000~3000 V 정도의 고전압을 전극에 인가할때 발생시키는 정전기력으로 웨이퍼를 고정한다. 반면 존슨-라벡형은 $10^9 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 저항을 갖는 유전체에 전극에 수백 V의 전압을 가하면 전하운반자가 유전체의 표면으로 이동하여 발생시키는 웨이퍼와의 정전기력을 이용한다. 기존의 존슨-라벡형 정전척의 메커니즘은 유전체의 전하운반자가 전자 혹은 정공인 경우에 생기는 고정시키는 힘에 기인하는 것으로 설명되고 있다[1-5]. 최근에는 고온에서 고정밀도의 리소그래피(Lithography)가 요구되는 반도체공정이 증가하고 있어 고온에서의 정전기적인력을 유지할 수 있는 세라믹소재가 요구되고 있다. 따라서, 고온에서도 전기적 저항이 유지되고($> 1E8 \text{ ohm cm @500도}$) 유전율이 높은 소재가 요구되고 있다[7, 8]. 그러나 실제 사용되는 AlN 같은 유전체의 경우 전자 혹은 정공 이외에도 이온이 전하 운반자가 되는데, 세라믹스에서 입자와 입계에서의 이온전도에 대한 체계적인 임피던스 분석은 매우 미진한 실정이다.

최근 정전척 소재로 널리 사용되는 AlN 소재의 경우, 침탄법(carbothermal)으로 제조된 AlN 분말을 사용하여 제조된다[9-11]. 침탄 공정으로 생산되는 AlN 상용분말에는 일반적으로 1 wt% 전후의 산소가 포함되어 있다. 따라서, 소결조제로 Y_2O_3 를 사용하는 경우 AlN 원료 중의 상당량 Al_2O_3 성분과 Y_2O_3 가 반응하여 YAG($Y_3Al_5O_{12}$)와 같은 Yttrium-Aluminate를 형성하고[12-14], 나머지의 약 0.5 wt%의 산소는 다음 식(1)과 같은 이온 보상(ionic compensation) 반응을 통하여 AlN 입자 내에 고용된다 고 알려져 있다[15].



이렇게 질소자리에 치환된 산소 이온이 AlN 세라믹스의 전기전도도에 미치는 영향에 대하여 여러 연구들이 진행되었다[16-19]. 하지만, 전이금속 또는 금속산화물을 도핑 한 경우, 입자(grain)와 입계(grain boundary)의 전기전도도에 미치는 영향에 대한 연구는 아직 충분히 진행된 바 없다[20, 21]. 최근의 연구에서 TiO_2 가 낮은 농도로 도핑 된 경우, Ti로 인하여 생성된 결함들이 Al 공극(vacancy)과 이온쌍을 이루며 전하 운반자(Charge carrier)의 이동도(mobility)를 감소시키게 되며 입자(grain)와 입계(grain boundary)의 전도도가 감소하는 것으로 보고된 바 있다[22]. 하지만, 다양한 금속 산화물(M_xO_y , $M=M^{III}$, M^{IV} , M^{IV})가 첨가된 경우, M_xO_y 의 결정립 내 고용 또는 2차상($M_xAl_yO_z$)의 생성이 전기저항에 미치는 영향이 체계적으로 연구되어 있지 못하다. AlN 소결체에 첨가하였을 때 고온에서의 저항이 증가하는 것으로 알려진 MgO 첨가의 경우[23], 치환되었을 때 전자가(산화수)가

다르고 따라서 생성되는 결함이 다르기 때문에 저항 증가 메커니즘이 다를 것으로 예상되나, 이에 대해서는 연구된 바가 없다. 게다가 소결온도나 소결시간 등 공정조건에 따른 Mg의 분포와 전기적 특성에 대한 연구는 체계적으로 진행된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 AlN에 MgO를 첨가하고 소결 조건을 변화시켜 이에 따라 변화되는 입내와 입계에서의 전기전도도를 임피던스 분광법을 이용하여 관찰하고자 하였다. 이를 TEM 분석결과와 연관하여 미세구조와 전기전도도기구의 상관관계를 밝히고자 하였다. 이러한 결과를 바탕으로 AlN의 전기전도도기구가 AlN 소재의 고온 정전척 소재로의 기능에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 하였다.

2. 실험

원료물질로는 AlN 분말(Grade H, Tokuyama Soda Co. Ltd., 일본, $1.1 \mu\text{m}$)를 사용하였고, 소결 조제로는 Y_2O_3 (99.99%, H.C STARCK, 미국), MgO(99.99%, 고순도화학, 일본)를 사용하였다. Y_2O_3 는 원료분말 대비 1.0 wt%로 첨가하고 MgO는 원료분말 대비 0~2.0 wt%를 첨가하여 250 ml의 용기에 용매로써 무수 알코올(anhydrous alcohol, Sigma Aldrich, 미국)을 사용하여 20시간 ball milling을 통해 slurry를 제조하였다. 제조된 slurry를 rotary evaporator를 이용하여 50°C 에서 3시간 유지하여 건조하였다. 얻어진 분말은 지름 40 mm graphite mold에 7~8 g을 넣고 15 MPa의 압력을 가압하였다. 그리고 1600°C 까지 분당 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하여 5시간 유지한 뒤 로냉하였다. Annealing 시편은 1600°C 까지 승온 및 유지한 뒤, 1500°C 까지 분당 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 냉각하여 10시간 유지한 뒤 로냉하여 얻었다.

소결한 시편의 밀도는 아르키메데스법으로 측정하였다. X-선 회절분석기(D/max-2500, RIGAKU, 일본)를 사용하여 결정상의 변화를 관찰하였다. 체적저항을 측정하기 위하여, sputtering법을 이용하여 백금 전극을 증착시켰다. 저항측정은 high resistance meter(Keysight B2985A, 미국)를 이용하여 $25 \sim 550^\circ\text{C}$ 구간에서 100 V/mm의 전압을 인가한 뒤 60초 후의 저항값을 측정하였다. 임피던스 분석을 위해서 $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ 규격으로 시편을 가공하였다. 각 시편은 임피던스 분석기(Solatron impedance analyser SI1260, 영국)를 이용하여 $25 \sim 550^\circ\text{C}$ 온도구간에서 측정하였다(OSC: 1.0 V, 0.1 Hz~3.0 MHz). 측정된 임피던스값은 ZVIEW software(Version 2.9c, Scribner Associates, Inc)를 이용하여 분석하였다. Cs-TEM(JEM-ARM200F, JEOL, 일본)을 이용하여 소결체의 미세구조를 관찰하였다(200 kV).

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정구조

소결조제로 Y₂O₃를 1.0 wt% 첨가한 시편(1Y), Y₂O₃

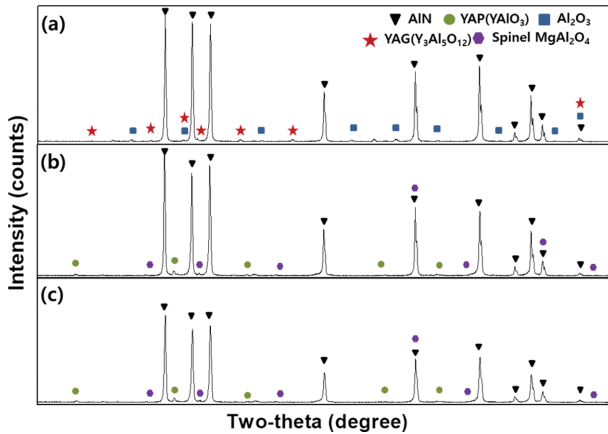


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for the sintered specimens of 1Y (a), 1Y2M (b), and 1Y2M-A (c). For (a), YAG is found beside the AlN main phase. For (b) and (c), YAP and MSP are observed along with AlN.

1.0 wt%, MgO 2.0 wt% 첨가한 시편(1Y2M), 그리고 Y₂O₃ 1.0 wt%, MgO 2.0 wt% 첨가하고 Annealing 한 시편(1Y2M-A)의 분말 X-ray diffraction(XRD) 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 분석 결과 세 시편 모두 주 결정상이 AlN 상이었다. 이전 연구에서는 주로 Yttrium Aluminum Garnet(YAG, Y₃Al₅O₁₂) 상이 2차상으로 관찰되었으나[22], 본 연구에서는 Al₂O₃ 상 또한 2차상으로 관찰되었다. 1Y2M, 1Y2M-A 소결체에서는 YAlO₃ (YAP)와 MgAl₂O₃(MSP)의 2차상을 볼 수 있었다. 본 연구에 사용한 AlN 원료는 침탄법으로 제조된 것으로 약 0.8 wt%의 산소를 함유하고 있는데, 이 산소가 oxide 형태로 있다고 가정하면 Y₂O₃와 MgO의 첨가로 YAG, YAP, MSP의 결정상의 석출된다고 생각된다.

3.2. 미세구조분석

Fig. 2와 3에 각 시편의 미세구조와 EDX mapping 이미지를 제시하였다. Fig. 2(a)~(c)에서 보이는 바와 같이 1Y에서는 YAG 2차상이 AlN 주상과 독립적으로 관찰된다. 반면 MgO가 도핑된 1Y2M과 1Y2M-A는 Y, Al, Mg, O, N으로 구성된 액상의 film이 입계(grain boundary)에

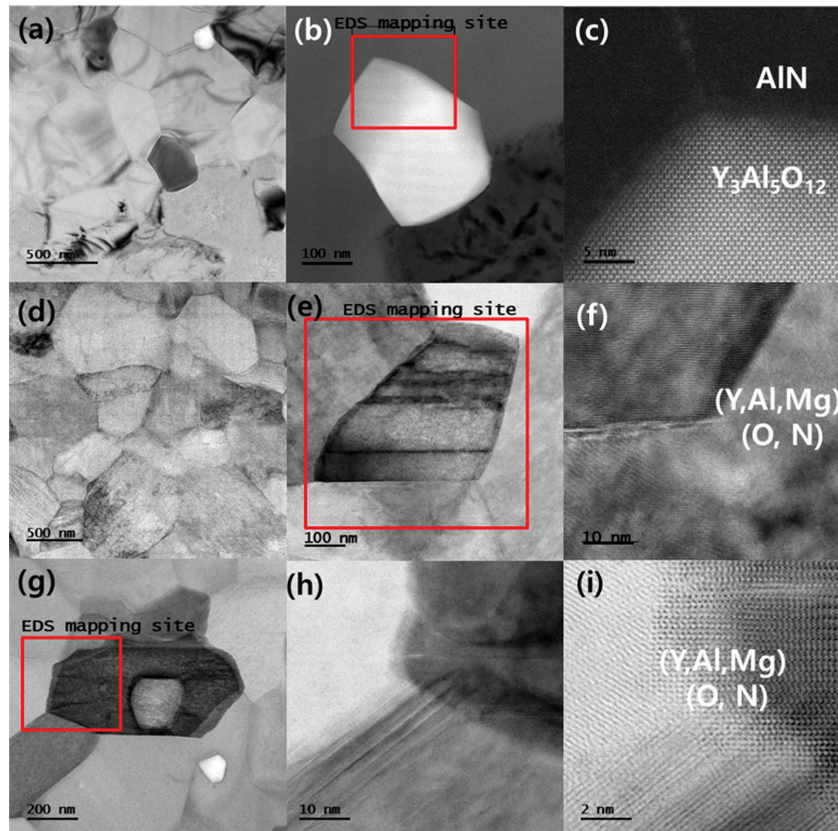


Fig. 2. TEM images for (a) 1Y, (b) the enlarged image of (a), and (c) grain boundary of (a). TEM images for (d) 1Y2M, (e) the enlarged image of (d), and (f) grain boundary of (d). TEM images for (g) 1Y2M-A, (h) the enlarged image of (g), and (i) grain boundary of (g).

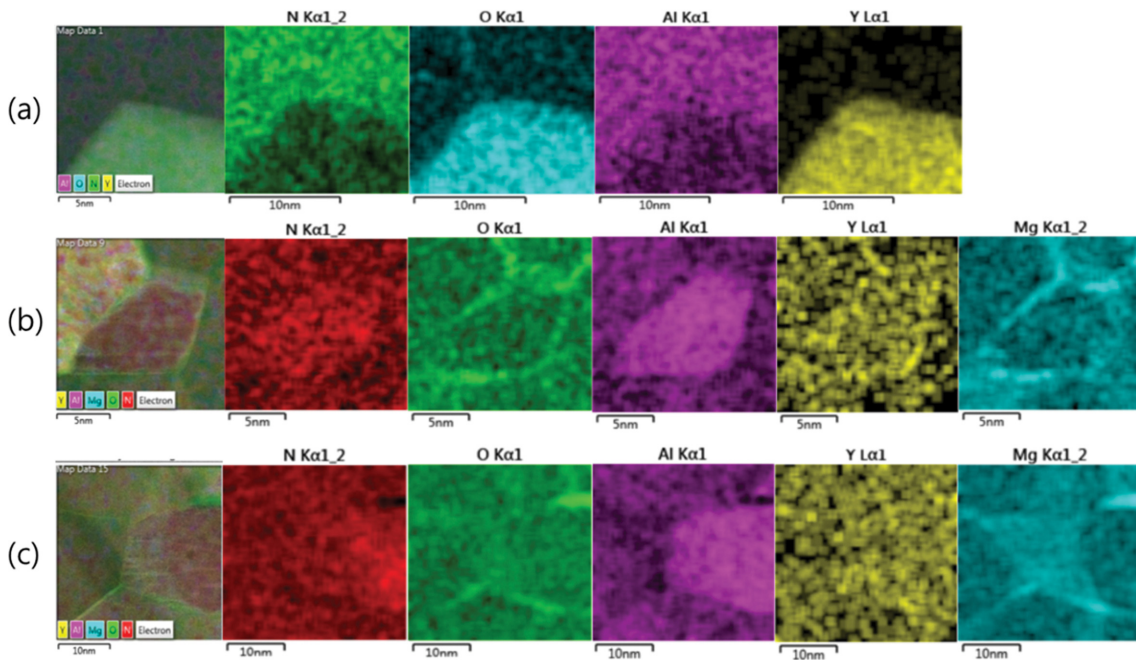
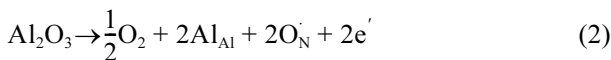


Fig. 3. EDX mapping images of (a) 1Y (refer to Fig. 2(b)), (b) 1Y2M (refer to Fig. 2(e)) and (c) 1Y2M-A (refer to Fig. 2(g)).

서 관찰되며 독립적인 2차상은 관찰되지 않는다(Fig. 2(d)~(i)). 1Y의 EDX mapping 이미지인 Fig. 3(a)에서도(Y, Al, O)로 구성된 YAG 산화물이 2차상으로 존재함을 확인할 수 있다. Fig. 3(b)에서 보이는 바와 같이 1Y2M에서는 Mg이 주로 입계에 존재함을 알 수 있으며, 1Y2M-A에서는 Fig. 3(c)에 보이는 바와 같이 입계에 있던 Mg이 Annealing 후에 입내(grain)로 확산해 들어가는 것을 알 수 있다.

3.3. 전자전도도

AlN 세라믹스는 전자에 의한 전도도가 고유한(intrinsic) 성질보다는 전하 주게(donor)에 의한 외인성 운반체(extrinsic carrier)에 크게 의존한다고 알려져 있다. 산소 이온이 AlN 결정립 내에 용해될 때 식(1)과 같이 이온보상 이외에도 식(2)과 같은 전자보상(electronic compensation) 기구 또한 가능하다.



AlN 세라믹스에 대한 기존 연구결과를 보면, 이온보상 기구가 전자보상 기구보다 월등히 우세한 것을 알 수 있으며 이온보상과 전자보상의 비는 최종적인 열처리 조건 및 도핑원소에 의하여 결정된다고 추정할 수 있다[20, 21]. 일반적으로 열처리 온도가 낮을수록 이온보상이 전자보상에 비하여 우세하게 일어나는 것으로 알려져 있다.

Fig. 4에는 100 V/mm의 전계하에서 온도에 따른 DC

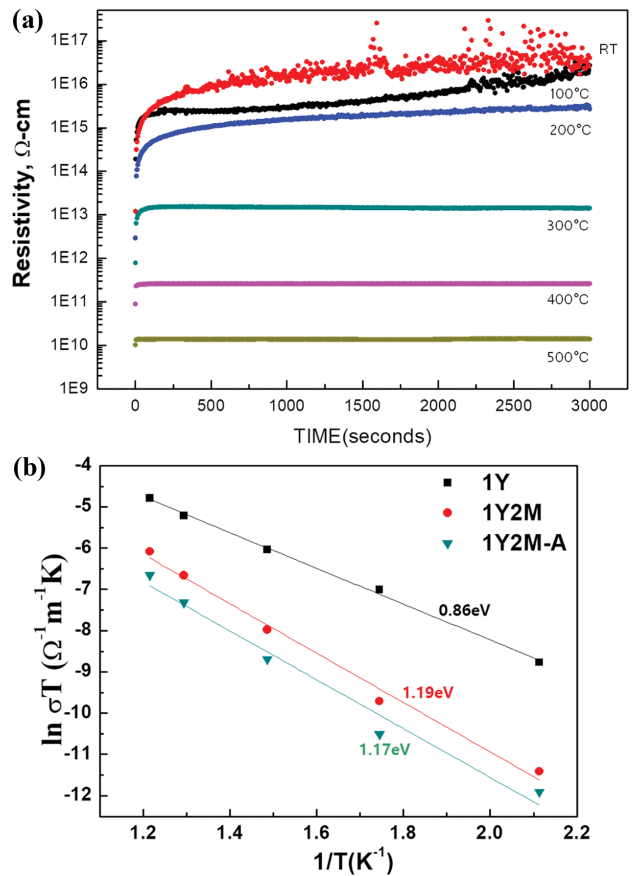
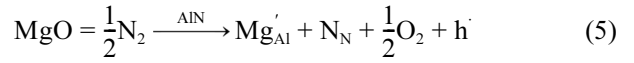
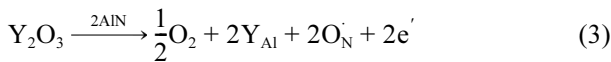


Fig. 4. (a) Temperature and time dependences of the electronic resistivity for 1Y2M-A at 100 V/mm (red: RT, black: 100°C, blue: 200°C, Cyan: 300°C, pink: 400°C, green: 500°C). (b) Electronic conductivity with respect to temperature for 1Y, 1Y2M and 1Y2M-A at 100 V/mm.

전기전도도와 활성화 에너지를 나타내었다. 체적저항은 시간에 따라 급격히 증가하다가 일정 시간이 흐른 뒤에 포화되었다. 이는 전하 운반자(charge carrier)가 전극에서 blocking되어 전류흐름이 점차로 차단되는 전극에 의한 분극효과로 판단된다. 시간에 따른 전류의 흐름의 변화를 보면 1Y와 1Y2M, 1Y2M-A 시편의 경우 비슷한 형태를 보이지만 400°C 이상에서 측정된 경우, 비교적 짧은 시간 안에 전류의 흐름이 포화되는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 백금 전극을 사용하였으므로 전자의 흐름은 전극과 시편의 계면에서 방해 받지 않는데 비하여 이온의 흐름전극에 의해서 제한될 수 있다. Jang과 Choi의 연구처럼 AlN의 주요 전하 운반자가 Al 자리의 공극(vacancy)인 이온결함인 경우 나타날 것으로 예상되는 결과이다[19]. 따라서 직류 저항측정의 초기에는 이온과 전하이동이 전체 전류 흐름에 기여하나 이온의 흐름이 점차로 전극에 의하여 제한되다가 최종적으로 전자에 의한 이동만이 전류 흐름에 기여하는 것으로 볼 수 있다. Fig. 4(b)의 결과는 측정기기의 측정 한계치로 인하여 비교적 고온인 200°C 이상에서만 측정되었다. 주로 200°C 이상의 고온 데이터를 위주로 살펴보면 1Y 시편보다 1Y2M 시편과 1Y2M-A 시편들이 1 order 이상 높은 전기저항과 더 높은 활성화 에너지를 보이고 있는 것을 알 수 있다. 이는 전자 전도도를 지배하는 운반자(carrier)의 농도가 줄어들었거나, 이동도가 Mg의 첨가에 따라 달라졌음을 의미한다. MgO가 AlN 매트릭스에 첨가될 경우, 다음과 같은 반응이 일어날 수 있다.



Eq. (3)에 따라서 AlN의 matrix에 Y₂O₃를 첨가함에 따른 전자보상 기구를 알 수 있었으며, 이것은 Eq. (2)와 유사하다[23]. 이는 Al³⁺(0.54 Å)에 비해 Y³⁺(0.9 Å)의 ionic radius가 다소 크더라도 Y₂O₃를 첨가에 의해 전자 운반자들이 생성되기 때문인 것으로 생각된다. Eq. (4)는 양과 음의 운반자가 각각 증가하여 총 운반자 전하(net carrier charge)는 변함이 없음을 나타낸다. Eq. (5)의 경우에는, N₂ 분위기에서 공극 운반자(hole carrier)가 생성되지만 MgO의 첨가에 의해 Eq. (3)의 반응으로부터 생긴 electronic contribution는 감소될 수 있다. 결과적으로 Fig. 4(b)에서 보여지듯이 1Y와 MgO가 도핑된 1Y2M, 1Y2M-A를 비교했을 때 MgO의 첨가에 의해서 전자에 의한 전도도가 수 order 이상 감소함을 알 수 있다. 이것은 MgO doping에 의해서 전자 운반자가 감소한 때문이라고 해석할 수 있다(Eq. 5). 또한 온도에 따른 활성화 에너지를 구하였을 때, 1Y2M 시편과 1Y2M-A의 경우 전기전도도의 활성화 에너지는 각각 1.19 eV와 1.17 eV이었고, 1Y의 경우는 활성화 에너지가 0.86 eV로 MgO의 첨가에 따라 증가한 것을 알 수 있다. 따라서, MgO doping에 의해서 이동도를 감소시키는 결과가 또한 얻어진 것으로 보인다. AlN 세라믹스의 경우, 이온 전도에 의한 전도도가 무시할 수 없는 정도라고 알려져 있으며, 입자 또는 입계의 영향을 정확히 분석하기 위하여 임피던스 분광 분석 및 미세구조 분석을 실시하였다.

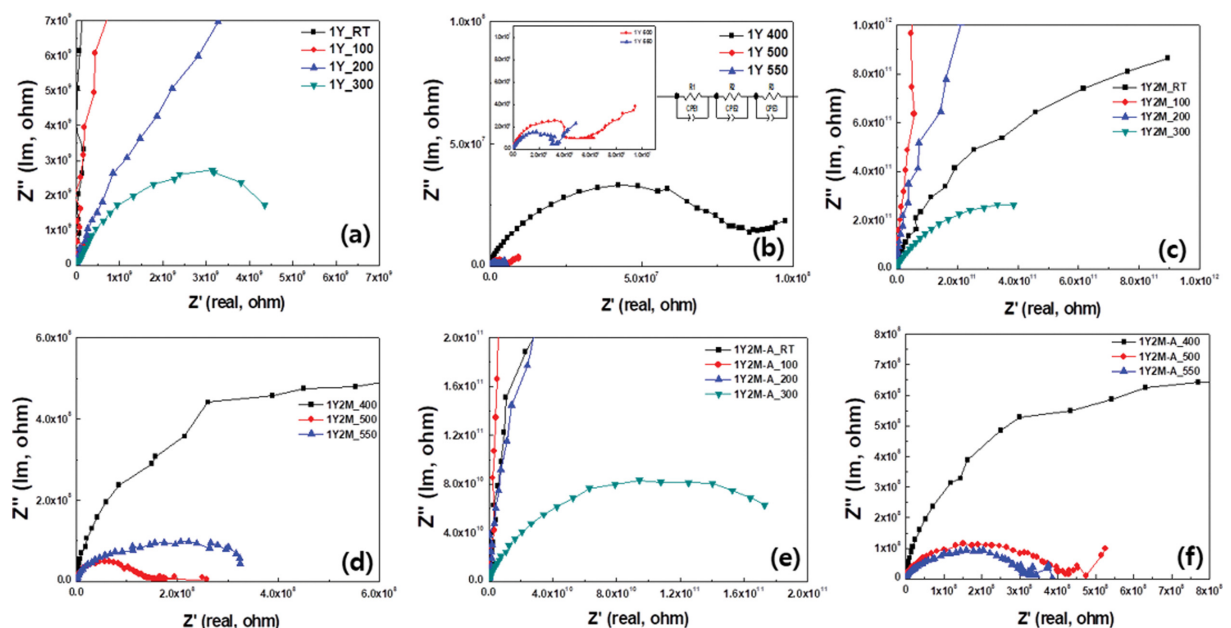


Fig. 5. Complex impedance spectrum spectra of 1Y ((a), (b)), 1Y2M ((c), (d)), and 1Y2M-A ((e), (f)).

3.4. 임피던스 분석

1Y, 1Y2M, 1Y2M-A에 대하여 온도(RT-550도)에 따른 복소임피던스 스펙트럼을 측정하였다. 우선, Fig. 5와 같이 측정주파수 f 에 따른 커패시턴스 C_p 와 그에 따른 유전율 ϵ 을 저항과 커패시터의 병렬연결을 가정하고 복소 임피던스(Z_{real} , Z_{imag})로부터 다음의 식을 사용하여 계산하였다.

$$C_p = \frac{-Z_{imag}}{2\pi f(Z_{real}^2 + Z_{imag}^2)} \quad (6)$$

세라믹스의 유전율은 크게 주파수 범위에 따라 3가지 영역으로 구분되어 주파수에 따라 서로 다른 세 가지의 분극 기구가 존재한다고 알려져 있다. 고주파 영역대는 입자에 기인한 것으로 판단되며 10^4 Hz 범위에서는 입계, 10^2 Hz 이하에서는 이온 분극에 의한 효과로 추정할 수 있다.

Fig. 5은 온도에 따른 AlN 소결시편의 도핑원소에 따른 임피던스 스펙트럼의 변화를 보여주고 있다. 임피던스 스펙트럼을 ZVIEW 프로그램을 이용하여 입자, 입계, 전극에 의한 분극현상을 고려하여 equivalent circuit을 구성하고 numerical fitting을 통하여 각각의 분극에 대응하는 저항과 정전용량(capacitance) 값을 Table 1과 같이 구하였다. 모든 온도 범위에서 입내저항(입자에 의한

저항, grain term)에 비하여 입계저항(입계에 의한 저항, grain boundary term)이 1~2 order 이상 크게 나타나고 도핑에 의하여 입내저항과 입계저항이 크게 변화하는 것을 보여주고 있다. 1Y2M의 경우, MgO 도핑에 따라 1Y에 비하여 입내저항이 감소하나, 1Y2M-A의 경우, 300도 이상 고온부에서는 1Y에 비하여 입내저항이 1 order 이상 증가함을 알 수 있었다. 이것은 Annealing에 의한 저항증가효과가 MgO 도핑에 의한 저항감소효과보다 고온부에서는 더 크기 때문이라고 생각된다.

Table 1에서 볼 수 있는 것과 같이, 입계에 의한 저항은 입내저항보다 높으며 고온부에서 저항을 지배함을 알 수 있다. 즉, AlN 소결체의 고온 저항을 높이는데 있어서 입계의 저항을 조절하는 것이 주요한 인자임을 의미한다. MgO를 도핑한 1Y2M 경우, 300도 이상 고온에서의 저항이 1Y 보다 1 order 정도 증가하며, 1Y2M-A의 경우, 모든 온도에서 >1 order 증가함을 알 수 있다. 이것은 입계에 절연성이 높은 액상 필름이 생기거나, Mg가 입계에 많이 석출되어 쇼트키 장벽(Schottky barrier)을 높이기 때문으로 해석할 수 있다. 2가의 양전하를 갖는 Mg 이온이 Al 이온을 치환하게 되면, 음전하를 갖는 결합(Mg_{Al}')이 생성되고(Eq. 4) 주된 운반자인 Al 공극(V_{Al}'')의 농도가 입계에서 지수적으로(exponentially) 감소하면서 공핍(depletion) 현상이 일어나게 된다. Al 공극은 입계에서 보다 높은 쇼트키 장벽을 느끼게 되고 따

Table 1

Subscript (m = g, gb) corresponds to high frequency (grain) and low frequency (grain boundary) contributions in R_m , Q_m , C_m , ϵ_m , respectively. R : resistance, Q : pseudo-capacitance, n : empirical CPE (constant phase element) parameter. Capacitance (C) and permittivity (ϵ) values were calculated by equation, $C = (Q \cdot R)^{1/n} / R$

	Temp. (°C)	RT	100	200	300	400	500	550
1Y	R_g (ohm)	1.07E11	7.30E10	4.21E9	1.15E8	9.39E7	5.36E6	3.40E6
	Q_g (S)	4.89E-12	1.36E-11	1.95E-11	1.79E-11	3.05E-11	1.97E-11	3.19E-11
	n_g	0.998	0.986	0.998	0.903	0.871	0.912	0.907
	R_{gb} (ohm)		2.28E12	5.92E10	5.18E9	3.09E8	1.34E7	8.47E6
	Q_{gb} (S)		9.13E-12	2.24E-11	2.70E-11	2.74E-8	3.66E-8	3.99E-8
	n_{gb}		0.996	0.953	0.944	1	1	1
		Temp. (°C)	RT	100	200	300	400	500
1Y2M	R_g (ohm)	1.74E10	7.65E8	6.68E8	6.93E7	1.76E6	1.64E6	9.06E6
	Q_g (S)	1.89E-11	1.13E-10	4.10E-11	2.52E-11	3.43E-11	2.30E-11	1.26E-11
	n_g	0.974	0.979	1	1	1	1	1
	R_{gb} (ohm)	1.15E11	4.51E10	6.14E10	4.26E10	4.63E8	8.96E7	1.19E8
	Q_{gb} (S)	1.85E-11	5.29E-11	2.93E-11	9.46E-12	7.75E-12	6.83E-12	1.02E-11
	n_{gb}	1.003	0.996	1	1	1	1	1
		Temp. (°C)	RT	100	200	300	400	500
1Y2M-A	R_g (ohm)	5.22E+09	3.38E+09	2.75E+09	8.03E+08	5.80E+08	3.78E+07	1.41E+07
	Q_g (S)	2.41E-11	5.84E-11	2.57E-11	1.55E-11	1.01E-11	1.37E-11	8.77E-12
	n_g	1	1.00E+00	1	1	0.9715	0.96921	1
	R_{gb} (ohm)	3.64E+13	1.69E+13	2.41E+12	1.71E+11	1.02E+09	1.81E+08	1.96E+08
	Q_{gb} (S)	5.36E-12	5.79E-12	5.60E-12	1.59E-11	2.44E-11	1.99E-10	8.06E-11
	n_{gb}	1	1	1	1	0.96628	0.80407	1

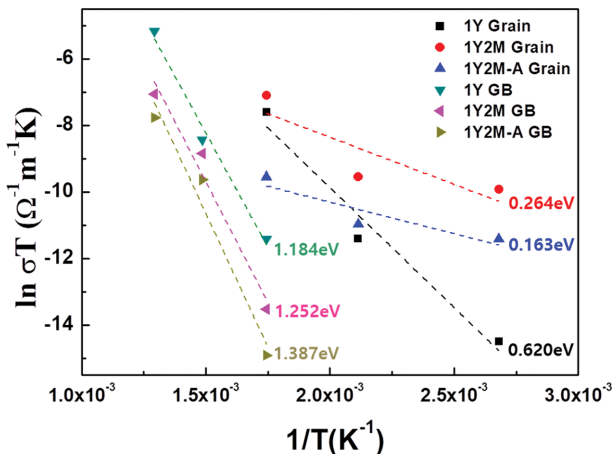


Fig. 6. Grain and grain boundary conductivities with respect to temperature for 1Y, 1Y2M, and 1Y2M-A.

라서 입계에서의 저항은 증가한다. 특히 1Y2M-A의 경우 Fig. 3(c)에서 볼 수 있는 것과 같이 Annealing 후 Mg가 입내로 확산되었으며, 이것이 입계저항을 한층 더 증가시킨 것으로 생각된다.

Fig. 6에서는 입내와 입계의 저항을 분리하여 온도에 따른 전기전도도를 표시하고 활성화 에너지를 구하였다. 1Y2M 시편과 1Y2M-A 시편의 경우 입내의 전기전도도의 활성화 에너지는 0.264 eV과 0.163 eV이었고, 1Y의 활성화 에너지가 각각 0.62 eV의 값을 가지고 있었다. 활성화 에너지가 1Y2M과 1Y2M-A에서 증가한 것은 MgO 도핑에 의한 영향으로 생각된다. 1Y 시편의 경우는 입계의 활성화 에너지가 1.184 eV이고 1Y2M, 1Y2M-A의 경우는 1.252, 1.387 eV이었다. 1Y2M의 입계에 대한 활성화 에너지가 증가한 것은 것은 전술한대로 Mg가 입계에 석출되어 Al 공극의 이동에 대한 쇼트키 장벽을 증가시키는 현상이 일어났거나 미세구조 분석에서 전술한대로 입계에 절연성이 높은 액상 필름이 생겼음을 의미한다. 그리고 1Y2M-A에서 입계저항이 더 증가하고, 활성화 에너지가 더 증가한 것은 Annealing에 의해서 Mg가 입계로 더 확산되었기 때문이거나, 저항이 높은 상(e.g. Spinel 상, MgAl₂O₆)이 더 넓은 범위에서 생성되어, 이 때문에 입계저항을 더 증가시킨 것으로 생각할 수 있다. 그러나, 분말 XRD 분석결과를 보면, Annealing 후에도 Spinel 상의 증가 등 결정상의 변화는 관찰되지 않는다. 따라서, Mg의 확산에 의한 쇼트키 장벽의 증가로 이동도가 감소한 때문으로 추정된다.

존슨-라벡형 정전척에서 AlN 유전체를 고온에서 사용하려면 10⁹~10¹³ ohm cm의 저항을 가져야 하며, 실제로 제품에서 낮은 저항으로 인한 누설전류의 증가가 주된 불량 원인이 된다. 본 연구에서 합성한 1Y, 1Y2M, 1Y2M-A 시편의 경우, 고저항 미터(high resistance meter)를 이용하여 500°C에서 100 V/mm의 전압을 인가한 뒤 60

초 후의 저항값을 측정된 결과, 각각 ~1.0E8, ~3.0E8, ~1.0E9 ohm cm의 체적저항을 보인다. 본 연구에서 MgO doping과 Annealing의 효과에 따라 고온에서의 저항을 증가시킬 수 있었고, 이러한 AlN 소재는 500도 이상 고온에서 작동하는 정전척 개발에 핵심소재가 될 것으로 사료된다.

4. 결 론

복소 임피던스 분광 분석 및 미세구조분석을 통하여 MgO가 도핑된 AlN 세라믹스의 입내과 입계의 온도에 따른 이온전도도와 전자전도도를 분석하였다. 전자 전도가 대부분 기여하리라고 믿어지는 DC 전도도는 MgO의 첨가에 의하여 1 order 이상 크게 낮아지고 활성화 에너지 또한 증가하였다. 임피던스 분석결과, MgO를 첨가한 경우, 입자에 의한 저항은 감소함에 반하여 입계에 의한 저항과 활성화 에너지는 증가하며 이는 Mg가 입계에 석출되어 쇼트키 장벽을 높히거나, 입계에 고저항을 갖는 액상 필름이 이온 전도를 감소시키기 때문으로 생각된다. 이는 결정립 사이 입계에 고르게 잘 분포된 Mg를 포함한 비정질 액상의 존재를 보여주는 미세구조 분석결과와 잘 일치한다. 반면 MgO 첨가 후 Annealing을 한 경우, 입계의 저항이 더욱 증가하는데 이는 도핑된 Mg 이온이 입내로 어 입계의 저항을 한층 더 증가시키기 때문이라고 생각된다.

감사의 글

본 과제는 산업통상자원부 산업기술혁신사업(10053585)의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] R. Atkinson, "A simple theory of the Johnson-Rahbek effect", Brit. J. Appl. Phys. 2 (1969) 325.
- [2] T. Watnabe, T. Kitabayashi and C. Nakayama, "Electrostatic force and absorption current of alumina electrostatic chuck", Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 2145.
- [3] T. Watnabe, T. Kitabayashi and C. Nakayama, "Relationship between electrical resistivity and electrostatic force of alumina electrostatic chuck", Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 864.
- [4] J. Elp, P.T.M. Giesen and A.M.M. de Groof, "Low-thermal expansion electrostatic chuck materials and clamp mechanisms in vacuum and air", Microelectronic Eng. 73 (2004) 941.
- [5] G. Kalkowski, S. Risse, G. Harnisch and V. Guyenot,

- “Electrostatic chucks for lithography applications”, *Microelectronic Eng.* 57 (2001) 219; G. Kalkowski, S. Risse and V. Guyenot, “Electrostatic chuck behavior at ambient conditions”, *Microelectronic Eng.* 61 (2002) 357; G. Kalkowski, S. Risse, S. Muller and G. Harnisch, “Electrostatic chucks for EUV masks”, *Microelectronic Eng.* 83 (2006) 714.
- [6] J.C. Bang, “Fabrication of borosilicate glass-coated electrostatic chucks”, *J. Microelectronics & Packaging Soc.* 9 (2002) 49.
- [7] K. Aikawa, M. Watanabe, A. Jindo, Y. Katsuda, Y. Sato and Y. Isoda, “Electrostatic chuck”, US Patent US 13/869,285 (April 24, 2013).
- [8] J.-U. Lee, W.-J. Lee and S.-M. Lee, “Electrical behavior of aluminum nitride ceramics sintered with yttrium oxide and titanium oxide”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 53 (2016) 635.
- [9] C.M. Whang, W.J. Jeong and S.W. Choi, “Synthesis of aluminum nitride powder from aluminum hydroxide by carbothermal reduction-nitridation”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 31 (1994) 893.
- [10] W.S. Jung, “Synthesis of aluminum nitride powders and whiskers from a $(\text{NH}_4)[\text{Al}(\text{edta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex under a flow of nitrogen”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 39 (2002) 272.
- [11] S.K. Yang and J.B. Kang, “Synthesis of aluminum nitride whisker by carbothermal reaction I. Effect of fluoride addition”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 41 (2004) 118.
- [12] Y. Imanaka, Y. Suzuki, T. Suzuki, K. Hirao, T. Tsuchiya and H. Nagata, “Advanced Ceramic Technologies and Products”, (The Ceramic Society of Japan, 2012).
- [13] A.V. Virkar, T.B. Jackson and R.A. Cutler, “Thermodynamic and kinetic effects of oxygen removal on the thermal conductivity of aluminum nitride”, *J. Amer. Ceram. Soc.* 72 (1989) 2031.
- [14] K. Watari, H.J. Hwang, M. Toriyama and S. Kanzaki, “Effective sintering aids for low-temperature sintering of AlN ceramics”, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 1409.
- [15] G.A. Slack, “Nonmetallic crystals with high thermal conductivity”, *J. Phy. Chem. Solids* 34 (1973) 321.
- [16] R.W. Francis and W.L. Worrell, “High temperature electrical conductivity of aluminum nitride”, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 430.
- [17] M. Yahagi and K.S. Goto, “Ionic conductivity of AlN containing Y_2O_3 or Al_2O_3 at 1173-1773 K”, *J. Jpn. Inst. Metal* 47 (1983) 419.
- [18] M. Zulfeqar and A. Kumar, “Electrical conductivity and dielectric behavior of hot-pressed AlN”, *Adv. Ceram. Mater.* 3 (1988) 332.
- [19] S.A. Jang and G.M. Choi, “Electrical conduction in aluminum nitride”, *J. Amer. Ceram. Soc.* 76 (1993) 957.
- [20] H.-S. Kim, J.-M. Chae, Y.-S. Oh, H.-T. Kim, K.-B. Shim and S.-M. Lee, “Effects of carbothermal reduction on the thermal and electrical conductivities of aluminum nitride ceramics”, *Ceram. Inter.* 36 (2010) 2039.
- [21] J.-W. Lee, W.-J. Lee, K.-B. Shim and H.-T. Kim, “Effects of sintering conditions on the electrical conductivity of 1 wt% Y_2O_3 -doped AlN ceramics”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 44 (2007) 116.
- [22] S.O. Kasap, “Principles of Electronic materials Materials and Devices”, (McGrawMcGraw-Hill, New York, 2006) Ch. 7.3.
- [23] D. Yu, E. Lee, S.-M. Lee and J.-Y. Kim, “High temperature ionic and electronic resistivity of MgO and Ta_2O_5 doped aluminum nitride”, *J. Kor. Phys. Soc.* 72 (2018) 129.