



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0073307
(43) 공개일자 2020년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 35/581 (2006.01) C04B 35/626 (2006.01)

C04B 35/64 (2006.01) C04B 41/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C04B 35/581 (2013.01)

C04B 35/62625 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0160560

(22) 출원일자 2018년12월13일

심사청구일자 2018년12월13일

(71) 출원인

한국세라믹기술원

경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물 세라믹소재종합지원센터)

(72) 발명자

김중영

서울특별시 송파구 올림픽로 135, 236동 2201 (잠실동, 리센츠아파트)

황광택

서울특별시 송파구 양재대로 1218, 107동 1402호 (방이동, 올림픽선수촌아파트)

유동수

경기도 남양주시 도농로 49, 216동 1501호 (다산동)

(74) 대리인

고길수

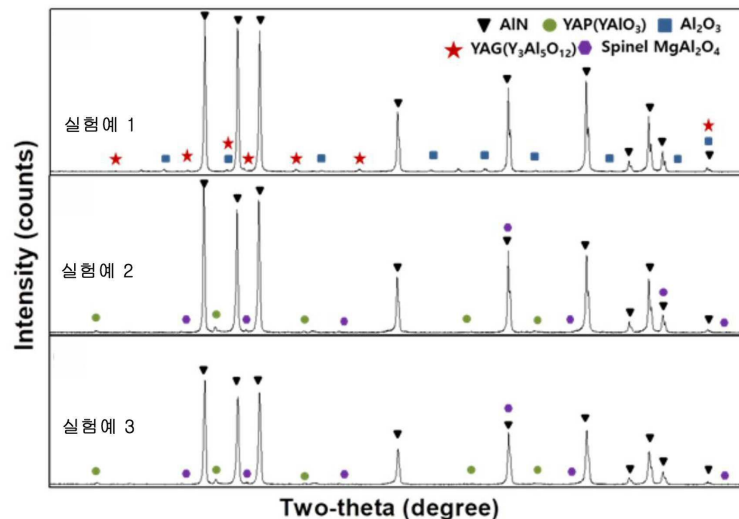
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, AlN 분말, Y₂O₃ 분말 및 MgO 분말을 용매에 혼합하여 슬러리를 형성하는 단계와, 상기 슬러리를 건조하여 복합분말을 형성하는 단계와, 상기 복합분말을 성형하는 단계 및 성형된 결과물을 소결하는 단계를 포함하는 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, MgO 분말을 첨가함으로써 입계(grain boundary)에 의한 저항을 증가시켜 전체적으로 전기저항이 높은 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C04B 35/64 (2013.01)

C04B 41/0072 (2013.01)

C04B 2235/3206 (2013.01)

C04B 2235/3213 (2013.01)

C04B 2235/3225 (2013.01)

C04B 2235/3232 (2013.01)

C04B 2235/3244 (2018.01)

C04B 2235/3251 (2018.01)

C04B 2235/3258 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10053585

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술혁신사업(전략적핵심소재기술개발사업)

연구과제명 3D-1xnm급 반도체 공정용 내플라즈마성 1016,1010,103 ohm-cm급 세라믹 복합소재 및 온도 제어 기능성 부품 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주) 미코

연구기간 2015.06.01 ~ 2020.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) AlN 분말, Y_2O_3 분말 및 MgO 분말을 용매에 혼합하여 슬러리를 형성하는 단계;
- (b) 상기 슬러리를 건조하여 복합분말을 형성하는 단계;
- (c) 상기 복합분말을 성형하는 단계; 및
- (d) 성형된 결과물을 소결하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 Ta_2O_5 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성하는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 WO_3 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성하는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 TiO_2 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성하는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 HfO_2 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성하는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 SrO 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성하는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 Y_2O_3 분말은 상기 AlN 분말 100중량부에 대하여 0.1~7중량부 혼합하는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 MgO 분말은 상기 AlN 분말 100중량부에 대하여 0.1~10중량부 혼합하는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 소결은 1500~1800℃의 소결온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 소결 후에 상기 소결온도보다 낮은 온도에서 어닐링(Annealing)하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 어닐링은 1300~1550℃의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 MgO 분말을 첨가하여 입계(grain boundary)에 의한 저항을 증가시켜 전체적으로 전기저항이 높은 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스를 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 질화알루미늄(AlN)은 이론 열전도도가 320 W/m·K를 가지며, 웨이퍼의 균일한 온도 분포를 필요로 하는 반도체 제조 공정에서 내플라즈마 세라믹 소재로서 많이 사용되고 있다.

[0004] 특히, 최근에는 정전기적인 인력으로 웨이퍼를 고정시키는 부품인 정전척의 소재로 널리 사용되고 있다. 정전척의 기능을 하기 위해서는 열적 특성도 중요하지만 기판표면에 정전기력을 발생시켜 웨이퍼를 끌어당기려면 소재의 고저항과 고유전상수 값을 갖는 전기적 특성 또한 매우 중요하다.

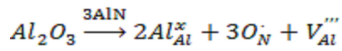
[0005] 웨이퍼를 정전기력을 이용하여 고정시키는 기구에는 크게 쿨롱법과 존슨-라벨법 두가지가 알려져 있다. 쿨롱법은 웨이퍼와 전극 사이의 고저항의 유전체가 1000~3000 V 정도의 고전압을 전극에 인가할 때 발생시키는 정전기력으로 웨이퍼를 고정한다. 반면 존슨-라벨형은 $10^9 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 저항을 갖는 유전체에 전극에 수백 V의 전압을 가하면 전하운반자가 유전체의 표면으로 이동하여 발생시키는 웨이퍼와의 정전기력을 이용한다. 기존의 존슨-라벨형 정전척의 메커니즘은 유전체의 전하운반자가 전자 혹은 정공인 경우에 생기는 고정시키는 힘에 기인하는 것으로 설명되고 있다.

[0006] 최근에는 고온에서 고정밀도의 리소그래피(Lithography)가 요구되는 반도체공정이 증가하고 있어 고온에서의 정전기적인력을 유지할 수 있는 세라믹 소재가 요구되고 있다. 따라서, 고온에서도 전기적 저항이 유지되고(>1E8 ohm cm @500도) 유전율이 높은 소재가 요구되고 있다. 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.

[0007] 정전척 소재로 널리 사용되는 AlN 소재의 경우, 침탄법(carbothermal)으로 제조된 AlN 분말을 사용하여 제조된다. 침탄 공정으로 생산되는 AlN 상용분말에는 일반적으로 1 wt% 전후의 산소가 포함되어 있다. 따라서, 소결조

제로 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, 나머지 약 0.5 wt%의 산소는 다음 반응식 1과 같은 ionic compensation 반응을 통하여 AlN 입자 내에 고용된다고 알려져 있다.

[반응식 1]



선행기술문헌

특허문헌

(특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1402501호

발명의 내용

해결하려는 과제

본 발명이 해결하고자 하는 과제는 MgO 분말을 첨가하여 입계(grain boundary)에 의한 저항을 증가시켜 전체적으로 전기저항이 높은 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스를 제조할 수 있는 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

본 발명은, (a) AlN 분말, Y_2O_3 분말 및 MgO 분말을 용매에 혼합하여 슬러리를 형성하는 단계와, (b) 상기 슬러리를 건조하여 복합분말을 형성하는 단계와, (c) 상기 복합분말을 성형하는 단계 및 (d) 성형된 결과물을 소결하는 단계를 포함하는 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 제조방법을 제공한다.

상기 (a) 단계에서 Ta_2O_5 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성할 수 있다.

상기 (a) 단계에서 WO_3 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성할 수 있다.

상기 (a) 단계에서 TiO_2 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성할 수 있다.

상기 (a) 단계에서 HfO_2 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성할 수 있다.

상기 (a) 단계에서 SrO 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성할 수 있다.

상기 Y_2O_3 분말은 상기 AlN 분말 100중량부에 대하여 0.1~7중량부 혼합하는 것이 바람직하다.

상기 MgO 분말은 상기 AlN 분말 100중량부에 대하여 0.1~10중량부 혼합하는 것이 바람직하다.

상기 소결은 1500~1800℃의 소결온도에서 수행하는 것이 바람직하다.

상기 소결 후에 상기 소결온도보다 낮은 온도에서 어닐링(Annealing)하는 단계를 더 포함할 수 있다.

상기 어닐링은 1300~1550℃의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, MgO 분말을 첨가함으로써 입계(grain boundary)에 의한 저항을 증가시켜 전체적으로 전기저항이 높은 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 실험예 1에 따라 Y_2O_3 를 1.0 wt% 첨가하여 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스, 실험예 2에 따라 Y_2O_3 1.0 wt%, MgO 2.0 wt%를 첨가하여 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스, 그리고 실험예 3에 따라 Y_2O_3 1.0 wt%, MgO 2.0 wt%를 첨가하고 어닐링(Annealing) 하여 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 X-선회절(X-ray diffraction; XRD) 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 실험예 1 내지 실험예 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 미세구조를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 실험예 1 내지 실험예 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) mapping 이미지를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 실험예 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스에 대하여 100V/mm의 전계하에서 온도에 따른 DC 전기전도도와 활성화 에너지를 나타낸 도면이다.
- 도 5는 실험예 1 내지 실험예 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스에 대하여 100V/mm의 전계하에서 온도에 따른 전기전도도(electronic conductivity)를 나타낸 도면이다.
- 도 6a 및 도 6b는 실험예 1에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 임피던스 스펙트럼의 변화를 보여주는 도면이다.
- 도 7a 및 도 7b는 실험예 2에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 임피던스 스펙트럼의 변화를 보여주는 도면이다.
- 도 8a 및 도 8b는 실험예 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 임피던스 스펙트럼의 변화를 보여준다.
- 도 9는 임피던스 스펙트럼을 ZVIEW 프로그램을 이용하여 입자, 입계, 전극에 의한 분극현상을 고려하여 등가회로(equivalent circuit)를 구성하고 수치조정(numerical fitting)을 통하여 각각의 분극에 대응하는 저항과 정전용량(capacitance)값을 나타낸 도면이다.
- 도 10은 입내와 입계의 저항을 분리하여 온도에 따른 전기전도도를 표시하고 활성화 에너지를 구하여 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 이 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자에게 본 발명이 충분히 이해되도록 제공되는 것으로서 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 기술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에서 어느 하나의 구성요소가 다른 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 당해 구성요소만으로 이루어지는 것으로 한정되어 해석되지 아니하며, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것으로 이해되어야 한다.
- [0031] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 제조방법은, (a) AlN 분말, Y_2O_3 분말 및 MgO 분말을 용매에 혼합하여 슬러리를 형성하는 단계와, (b) 상기 슬러리를 건조하여 복합분말을 형성하는 단계와, (c) 상기 복합분말을 성형하는 단계 및 (d) 성형된 결과물을 소결하는 단계를 포함한다.
- [0032] 상기 (a) 단계에서 Ta_2O_5 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성할 수 있다.
- [0033] 상기 (a) 단계에서 WO_3 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성할 수 있다.
- [0034] 상기 (a) 단계에서 TiO_2 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성할 수 있다.
- [0035] 상기 (a) 단계에서 HfO_2 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성할 수 있다.
- [0036] 상기 (a) 단계에서 SrO 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성할 수 있다.

- [0037] 상기 Y_2O_3 분말은 상기 AlN 분말 100중량부에 대하여 0.1~7중량부 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 MgO 분말은 상기 AlN 분말 100중량부에 대하여 0.1~10중량부 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0039] 상기 소결은 1500~1800℃의 소결온도에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0040] 상기 소결 후에 상기 소결온도보다 낮은 온도에서 어닐링(Annealing)하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0041] 상기 어닐링은 1300~1550℃의 소결온도에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0042] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0043] 출발원료로 AlN 분말, Y_2O_3 분말 및 MgO 분말을 준비한다.
- [0044] AlN 분말, Y_2O_3 분말 및 MgO 분말을 용매에 혼합하여 슬러리를 형성한다. 상기 Y_2O_3 분말은 상기 AlN 분말 100중량부에 대하여 0.1~7중량부 혼합하는 것이 바람직하다. 상기 MgO 분말은 상기 AlN 분말 100중량부에 대하여 0.1~10중량부 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0045] 상기 용매는 물(H_2O), 에탄올, 메탄올 등과 같은 알코올류 등일 수 있다.
- [0046] Ta_2O_5 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성할 수도 있다. 상기 Ta_2O_5 분말은 상기 AlN 분말 100중량부에 대하여 0.1~5중량부 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0047] WO_3 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성할 수도 있다. 상기 WO_3 분말은 상기 AlN 분말 100중량부에 대하여 0.1~5중량부 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0048] TiO_2 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성할 수도 있다. 상기 TiO_2 분말은 상기 AlN 분말 100중량부에 대하여 0.1~5중량부 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0049] HfO_2 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성할 수도 있다. 상기 HfO_2 분말은 상기 AlN 분말 100중량부에 대하여 0.1~5중량부 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0050] SrO 분말을 더 혼합하여 상기 슬러리를 형성할 수도 있다. 상기 SrO 분말은 상기 AlN 분말 100중량부에 대하여 0.1~5중량부 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0051] 상기 혼합은 볼 밀링 공정 등을 이용할 수 있다. 상기 볼 밀링 공정에 대하여 설명하면, 출발원료를 용매와 함께 볼 밀링기(ball milling machine)에 장입한다. 볼 밀링기를 이용하여 일정 속도로 회전시켜 기계적으로 혼합한다. 상기 볼 밀링에 사용되는 볼은 알루미늄, 지르코니아와 같은 세라믹 재료의 볼을 사용하는 것이 바람직하며, 볼은 모두 같은 크기의 것일 수도 있고 2가지 이상의 크기를 갖는 볼을 함께 사용할 수도 있다. 볼의 크기, 밀링 시간, 볼 밀링기의 분당 회전속도 등을 조절한다. 예를 들면, 볼의 크기는 1mm~50mm 정도의 범위로 설정하고, 볼 밀링기의 회전속도는 50~500rpm 정도의 범위로 설정할 수 있다. 볼 밀링은 균일한 혼합 등을 위해 10분~48시간 동안 실시하는 것이 바람직하다. 상기와 같이 습식 혼합 공정을 거친 혼합물은 미분화되어 슬러리(slurry) 상태를 이루고 있다.
- [0052] 상기 슬러리를 건조하여 복합분말을 형성한다. 상기 건조는 40~90℃ 정도의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0053] 상기 복합분말을 성형한다. 상기 성형은 일반적으로 알려져 있는 가압 성형, 주입성형 등의 다양한 방법을 이용할 수 있다.
- [0054] 성형된 결과물을 소결한다. 상기 소결은 1500~1800℃의 소결온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 소결하는 동안에 로(furnace) 내부의 압력은 일정하게 유지하는 것이 바람직하다. 상기 소결은 산화 분위기(예컨대, 산소(O_2) 또는 공기(air) 분위기)에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0055] 상기 소결 후에 상기 소결온도보다 낮은 온도에서 어닐링(Annealing)하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 어닐링은 1300~1550℃의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 상기 어닐링은 산화 분위기(예컨대, 산소(O_2) 또는 공기(air) 분위기)에서 실시하는 것이 바람직하다.

- [0056] 이하에서, 본 발명에 따른 실험예들을 구체적으로 제시하며, 다음에 제시하는 실험예들에 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 정전적 소재로 널리 사용되는 AlN 소재의 경우, 침탄법(carbothermal)으로 제조된 AlN 분말을 사용하여 제조된다. 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, 나머지 약 0.5 wt%의 산소는 ionic compensation 반응을 통하여 AlN 입자 내에 고용된다고 알려져 있다.
- [0058] 이렇게 질소 자리에 치환된 산소 이온이 AlN 세라믹스의 전기전도도에 미치는 영향에 대하여 여러 연구들이 진행되었다. 하지만, 전이금속 또는 금속산화물을 도핑한 경우, 입자(grain)와 입계(grain boundary)의 전기전도도에 미치는 영향에 대한 연구는 아직 충분히 진행된 바 없다. TiO_2 가 낮은 농도로 도핑된 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 감소한다. 하지만, 다양한 금속 산화물(M_xO_y , $M=M^{+III}, M^{+IV}, M^{+IV}$)이 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, 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.
- [0059] 본 실험에서는 AlN에 MgO를 첨가하고 소결조건을 변화시켜 이에 따라 변화되는 입내와 입계에서의 전기전도도를 임피던스 분광법을 이용하여 관찰하고자 하였다. 이를 투과전자현미경(Transmission electron microscope; TEM) 분석 결과와 연관하여 미세구조와 전기전도 기구의 상관관계를 밝히하고자 하였다. 이러한 결과를 바탕으로 AlN의 전기전도 기구가 AlN 소재의 고온 정전적 소재로의 기능에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 하였다.
- [0060] <실험예 1>
- [0061] 원료분말로 AlN 분말(Grade H, Tokuyama Soda Co. Ltd., 일본, 1.1 μm)을 사용하였고, Y_2O_3 분말(99.99%, H.C STARCK, 미국)을 사용하였다.
- [0062] 250ml의 용기에 원료분말인 AlN 분말, Y_2O_3 분말, 용매인 무수 알코올(anhydrous alcohol, Sigma Aldrich, 미국)을 혼합하고 20시간 동안 볼밀링(ball milling)을 통해 슬러리(slurry)를 제조하였다. 상기 Y_2O_3 분말은 원료분말인 AlN 분말 대비 1.0 wt%를 혼합하였다.
- [0063] 제조된 슬러리를 회전증발기(rotary evaporator)를 이용하여 50에서 3시간 동안 유지하여 건조하였다.
- [0064] 얻어진 분말은 지름 40 mm 흑연몰드(graphite mold)에 7 ~ 8 g을 넣고, 15 MPa의 압력을 가압하였다.
- [0065] 그리고, 1600 $^{\circ}C$ 까지 분당 5 $^{\circ}C/min$ 으로 승온하고 5시간 동안 유지하여 소결한 뒤 로냉하여 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스를 수득하였다.
- [0066] <실험예 2>
- [0067] 원료분말로 AlN 분말(Grade H, Tokuyama Soda Co. Ltd., 일본, 1.1 μm)을 사용하였고, Y_2O_3 분말(99.99%, H.C STARCK, 미국)을 사용하였다.
- [0068] 250ml의 용기에 원료분말인 AlN 분말, Y_2O_3 분말, MgO 분말(99.99%, 고순도화학, 일본), 용매인 무수 알코올(anhydrous alcohol, Sigma Aldrich, 미국)을 혼합하고 20시간 동안 볼밀링(ball milling)을 통해 슬러리(slurry)를 제조하였다. 상기 Y_2O_3 분말은 원료분말인 AlN 분말 대비 1.0 wt%를 혼합하였다. 상기 MgO 분말은 원료분말인 AlN 분말 대비 2.0 wt%를 혼합하였다.
- [0069] 제조된 슬러리를 회전증발기(rotary evaporator)를 이용하여 50에서 3시간 동안 유지하여 건조하였다.
- [0070] 얻어진 분말은 지름 40 mm 흑연몰드(graphite mold)에 7 ~ 8 g을 넣고, 15 MPa의 압력을 가압하였다.
- [0071] 그리고, 1600 $^{\circ}C$ 까지 분당 5 $^{\circ}C/min$ 으로 승온하고 5시간 동안 유지하여 소결한 뒤 로냉하여 질화알루미늄-이트

리아 복합 세라믹스를 수득하였다.

[0072] <실험예 3>

[0073] 원료분말로 AlN 분말(Grade H, Tokuyama Soda Co. Ltd., 일본, 1.1 μm)을 사용하였고, Y_2O_3 분말(99.99%, H.C STARCK, 미국)을 사용하였다.

[0074] 250ml의 용기에 원료분말인 AlN 분말, Y_2O_3 분말, MgO 분말(99.99%, 고순도화학, 일본), 용매인 무수 알코올(anhydrous alcohol, Sigma Aldrich, 미국)을 혼합하고 20시간 동안 볼밀링(ball milling)을 통해 슬러리(slurry)를 제조하였다. 상기 Y_2O_3 분말은 원료분말인 AlN 분말 대비 1.0 wt%를 혼합하였다. 상기 MgO 분말은 원료분말인 AlN 분말 대비 2.0 wt%를 혼합하였다.

[0075] 제조된 슬러리를 회전증발기(rotary evaporator)를 이용하여 50 에서 3시간 동안 유지하여 건조하였다.

[0076] 얻어진 분말은 지름 40 mm 흑연몰드(graphite mold)에 7 ~ 8 g을 넣고, 15 MPa의 압력을 가압하였다.

[0077] 그리고, 1600 $^{\circ}\text{C}$ 까지 분당 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하고 5시간 동안 유지하여 소결한 뒤, 1500 $^{\circ}\text{C}$ 까지 분당 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 냉각하고 10시간 유지하여 어닐링(Annealing) 한 뒤 로냉하여 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스를 수득하였다.

[0078] 소결하여 얻은 시편의 밀도는 아르키메데스법으로 측정하였다. X-선회절 분석기(D/max-2500, RIGAKU, 일본)를 사용하여 결정상의 변화를 관찰하였다. 체적저항을 측정하기 위하여, 스퍼터링(sputtering)법을 이용하여 백금 전극을 증착시켰다. 저항측정은 고저항측정기(high resistance meter)(Keysight B2985A, 미국)를 이용하여 25 ~ 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 25~550 $^{\circ}\text{C}$ 온도구간에서 측정하였다. (OSC : 1.0V, 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).

[0079] 실험예 1에 따라 Y_2O_3 를 1.0 wt% 첨가하여 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스, 실험예 2에 따라 Y_2O_3 1.0 wt%, MgO 2.0 wt%를 첨가하여 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스, 그리고 실험예 3에 따라 Y_2O_3 1.0 wt%, MgO 2.0 wt%를 첨가하고 어닐링(Annealing) 하여 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 분석 결과를 도 1에 나타내었다.

[0080] 도 1을 참조하면, 분석 결과 세 시편 모두 주 결정상이 AlN상 이었다. Yttrium Aluminum Garnet(YAG, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 상 뿐만 아니라 Al_2O_3 상도 2차상으로 관찰되었다. 실험예 2에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스 및 실험예 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스에서는 YAlO_3 (YAP)와 MgAl_2O_3 (MSP)의 2차상을 볼 수 있었다. 본 실험예들에서 사용한 AlN 원료는 침탄법으로 제조된 것으로 약 0.8 wt%의 산소를 함유하고 있는데, 이 산소가 산화물(oxide) 형태로 있다고 가정하면 Y_2O_3 와 MgO의 첨가로 YAG, YAP, MSP의 결정상의 석출된다고 생각된다.

[0081] 도 2에 실험예 1 내지 실험예 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 미세구조를 나타내었고, 도 3에 실험예 1 내지 실험예 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) mapping 이미지를 나타내었다. 도 2에서 (a)는 실험예 1에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 투과전자현미경(transmission electron microscope; TEM) 사진이고, (b)는 (a)를 확대하여 나타낸 투과전자현미경(TEM) 사진이며, (c)는 실험예 1에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 입계(grain boundary)를 보여주는 투과전자현미경(TEM) 사진이고, (d)는 실험예 2에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 투과전자현미경(TEM) 사진이며, (e)는 (d)를 확대하여 나타낸 투과전자현미경(TEM) 사진이고, (f)는 실험예 2에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 입계(grain boundary)를 보여주는 투과전자현미경(TEM) 사진이며, (g)는 실험예 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 투과전자현미경(TEM) 사진이고, (h)는 (g)를 확대하여 나타낸 투과전자현미경(TEM) 사진이며, (i)는 실험예 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 입계(grain boundary)를 보여주는 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 도 3에서 (a)는 실험예 1에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 EDX mapping 이미지이고, (b)는 실험예 2에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 EDX mapping 이미지이며,

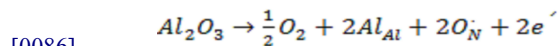
(c)는 실험에 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 EDX mapping 이미지이다.

[0082] 도 2 및 도 3을 참조하면, 도 2의 (a) 내지 (c)에서 보이는 바와 같이 실험에 1에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스에서는 YAG 2차상이 AlN 주상과 독립적으로 관찰된다. 반면 실험에 2 및 실험에 3에 따라 MgO가 도핑되어 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스에서는 Y, Al, Mg, O, N으로 구성된 액상의 필름(film)이 입계(grain boundary)에서 관찰되며 독립적인 2차상은 관찰되지 않는다(도 2에서 (d) 내지 (i) 참조).

[0083] 실험에 1에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 EDX mapping 이미지인 도 3의 (a)에서도 (Y, Al, O)로 구성된 YAG 산화물이 2차상으로 존재함을 확인할 수 있다. 도 3의 (b)에서 보이는 바와 같이 실험에 2에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스에서는 Mg이 주로 입계에 존재함을 알 수 있으며, 실험에 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스에서는 도 3의 (c)에 보이는 바와 같이 입계에 있던 Mg이 어닐링(Annealing) 후에 입내(inside grain)로 확산해 들어가는 것을 확인할 수 있었다.

[0084] AlN 세라믹스는 전자에 의한 전도도가 고유한(intrinsic) 성질보다는 전하 주게(donor)에 의한 외적인(extrinsic) 부분에 크게 의존한다고 알려져 있다. 산소 이온이 AlN 결정립 내에 용해될 때 반응식 1과 같이 ionic compensation 이외에도 반응식 2와 같은 electronic compensation 기구 또한 가능하다.

[0085] [반응식 2]



[0087] AlN 세라믹스에서 ionic compensation 기구가 electronic compensation 기구보다 월등히 우세하며, ionic compensation과 electronic compensation의 비는 최종적인 열처리 조건 및 도핑원소에 의하여 결정된다고 추정할 수 있다. 일반적으로 열처리 온도가 낮을수록 ionic compensation이 electronic compensation에 비하여 우세하게 일어나는 것으로 알려져 있다.

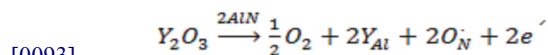
[0088] 도 4에 실험에 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스에 대하여 100V/mm의 전계하에서 온도에 따른 DC 전기전도도와 활성화 에너지를 나타내었다. 도 4에서 red: RT, black: 100 °C, blue: 200 °C, Cyan: 300 °C, pink: 400 °C, green: 500°C를 각각 나타낸다.

[0089] 도 5는 실험에 1 내지 실험에 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스에 대하여 100V/mm의 전계하에서 온도에 따른 전기전도도(electronic conductivity)를 나타낸 도면이다.

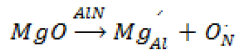
[0090] 도 4 및 도 5를 참조하면, 체적저항은 시간에 따라 급격히 증가하다가 일정 시간이 흐른 뒤에 포화되었다. 이는 전하 운반자(charge carrier)가 전극에서 blocking되어 전류흐름이 점차로 차단되는 전극에 의한 분극효과로 판단된다. 시간에 따른 전류의 흐름의 변화를 보면, 실험에 1 내지 실험에 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 경우 비슷한 형태를 보이지만 400°C 이상에서 측정한 경우, 비교적 짧은 시간 안에 전류의 흐름이 포화되는 것을 알 수 있다. 본 실험에서는 백금 전극을 사용하였으므로 전자의 흐름은 전극과 시편의 계면에서 방해받지 않는데 비하여 이온의 흐름전극에 의해서 제한될 수 있다. AlN의 주요 전하 운반자가 Al 자리의 공극(vacancy)인 이온결함인 경우 나타날 것으로 예상되는 결과이다. 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.

[0091] 도 5의 결과는 측정기기의 측정 한계치로 인하여 비교적 고온인 200°C 이상에서만 측정되었다. 주로 200°C 이상의 고온 데이터를 위주로 살펴보면, 실험에 1에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스보다 실험에 2 및 실험에 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스가 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.

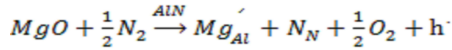
[0092] [반응식 3]



[0094] [반응식 4]



[반응식 5]



반응식 3에 따라서 AlN의 매트릭스(matrix)에 Y_2O_3 를 첨가함에 따른 electronic compensation 기구를 알 수 있었으며, 이것은 반응식 2와 유사하다. 이는 Al^{3+} (0.54Å)에 비해 Y^{3+} (0.9Å)의 이온반경(ionic radius)가 다소 크더라도 Y_2O_3 를 첨가에 의해 전자 운반자들이 생성되기 때문인 것으로 생각된다. 반응식 4는 양과 음의 운반자가 각각 증가하여 총 운반자 전하(net carrier charge)는 변함이 없음을 나타낸다. 반응식 5의 경우에는, N_2 분위기에서 공극 운반자(hole carrier)가 생성되지만 MgO의 첨가에 의해 반응식 3의 반응으로부터 생긴 electronic contribution는 감소될 수 있다. 결과적으로 반응식 4에서 보여지듯이 실험에 1에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스와, 실험에 2 및 실험에 3에 따라 MgO가 도핑되어 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스를 비교했을 때 MgO의 첨가에 의해서 전자에 의한 전도도가 수 order 이상 감소함을 알 수 있다. 이것은 MgO 도핑에 의해서 전자 운반자가 감소한 때문이라고 해석할 수 있다(반응식 5 참조). 또한 온도에 따른 활성화 에너지를 구하였을 때, 실험에 2 및 실험에 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 경우 전기전도도의 활성화 에너지는 각각 1.19 eV와 1.17 eV 이었고, 실험에 1에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 경우는 활성화 에너지가 0.86 eV 이었다. 따라서, MgO 도핑에 의해서 이동도를 감소시키는 결과가 또한 얻어진 것으로 보인다. AlN 세라믹스의 경우, 이온전도에 의한 전도도가 무시할 수 없는 정도라고 알려져 있으며, 입자 또는 입계의 영향을 정확히 분석하기 위하여 임피던스 분광 분석 및 미세구조 분석을 실시하였다.

실험에 1 내지 실험에 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스에 대하여 온도(RT-550도)에 따른 복소임피던스 스펙트럼을 측정하였다. 우선, 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 수학적 식 1을 사용하여 계산하였다.

[수학적 식 1]

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

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.

도 6a 및 도 6b는 실험에 1에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 임피던스 스펙트럼의 변화를 보여주고, 도 7a 및 도 7b는 실험에 2에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 임피던스 스펙트럼의 변화를 보여주며, 도 8a 및 도 8b는 실험에 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스의 임피던스 스펙트럼의 변화를 보여준다.

임피던스 스펙트럼을 ZVIEW 프로그램을 이용하여 입자, 입계, 전극에 의한 분극현상을 고려하여 등가회로(equivalent circuit)를 구성하고 수치조정(numerical fitting)을 통하여 각각의 분극에 대응하는 저항과 정전용량(capacitance)값을 도 9에 나타난 바와 같이 구하였다. 도 9에서 '1Y'는 실험에 1에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스를 나타내고, '1Y2M'은 실험에 2에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스를 나타내며, '1Y2M-A'는 실험에 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스를 나타낸다.

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. 실험에 2에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스(1Y2M)의 경우, MgO 도핑에 따라 실험에 1에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스(1Y)에 비하여 입내저항이 감소하나, 실험에 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스(1Y2M-A)의 경우, 300도 이상 고온부에서는 실험에 1에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스(1Y)에 비하여 입내저항이 1 order 이상 증가함을 알 수 있었다. 이

것은 어닐링에 의한 저항증가 효과가 MgO 도핑에 의한 저항감소 효과보다 고온부에서는 더 크기 때문이라고 생각된다.

[0106] 도 9에서 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. 실험예 2에 따라 MgO를 도핑하여 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스(1Y2M)의 경우, 300℃ 이상 고온에서의 저항이 실험예 1에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스(1Y) 보다 1 order 정도 증가하며, 실험예 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스(1Y2M-A)의 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 결함($Mg_{Al}^{\bullet}$)이 생성되고(반응식 4 참조) 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 따라서 입계에서의 저항은 증가한다. 특히 실험예 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스(1Y2M-A)의 경우 도 3의 (c)에서 볼 수 있는 것과 같이 어닐링 후 Mg가 입내로 확산되었으며, 이것이 입계저항을 한층 더 증가시킨 것으로 생각된다.

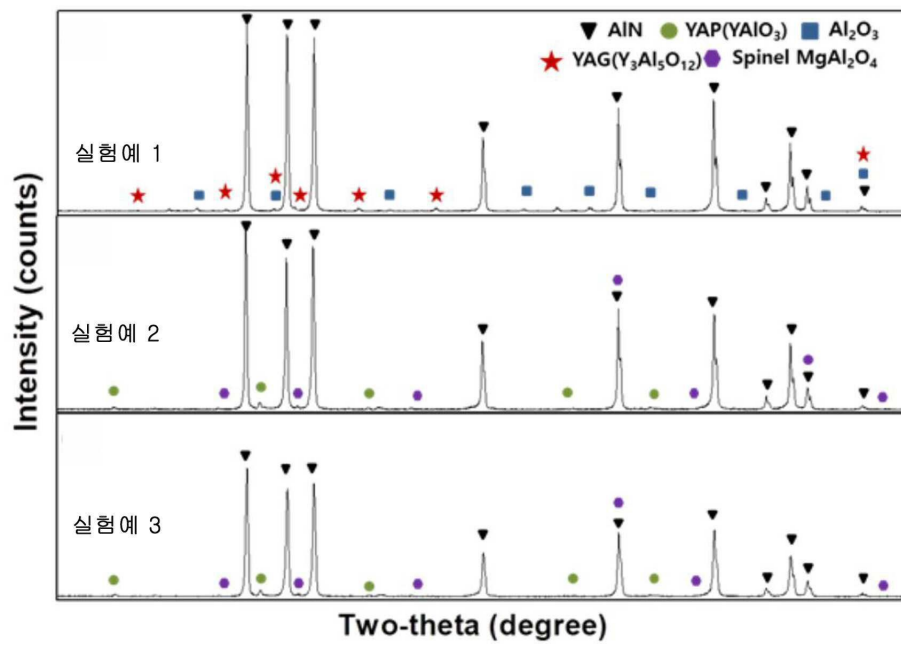
[0107] 도 10에서는 입내와 입계의 저항을 분리하여 온도에 따른 전기전도도를 표시하고 활성화 에너지를 구하였다. 실험예 2에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스(1Y2M)와 실험예 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스(1Y2M-A)의 경우 입내의 전기전도도의 활성화 에너지는 0.264 eV과 0.163 eV이었고, 실험예 1에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스(1Y)의 활성화 에너지가 각각 0.62 eV의 값을 가지고 있었다. 활성화 에너지가 실험예 2에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스(1Y2M)와 실험예 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스(1Y2M-A)에서 증가한 것은 MgO 도핑에 의한 영향으로 생각된다. 실험예 1에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스(1Y)의 경우는 입계의 활성화 에너지가 1.184 eV 이고, 실험예 2에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스(1Y2M)와 실험예 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스(1Y2M-A)의 경우는 1.252, 1.387 eV이었다. 실험예 2에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스(1Y2M)의 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 실험예 3에 따라 제조된 질화알루미늄-이트리아 복합 세라믹스(1Y2M-A)에서 입계저항이 더 증가하고, 활성화 에너지가 더 증가한 것은 어닐링에 의해서 Mg가 입계로 더 확산되었기 때문이거나, 저항이 높은 상(e.g. Spinel상, $MgAl_2O_4$)이 더 넓은 범위에서 생성되어, 이 때문에 입계저항을 더 증가시킨 것으로 생각할 수 있다. 그러나, XRD 분석결과를 보면, 어닐링 후에도 스피넬(Spinel)상의 증가 등 결정상의 변화는 관찰되지 않는다. 따라서, Mg의 확산에 의한 쇼트키 장벽의 증가로 이동도가 감소한 때문으로 추정된다.

[0108] 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 order이상 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 높이거나, 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 어닐링을 한 경우, 입계의 저항이 더욱 증가하는데 이는 도핑된 Mg 이온이 입계의 저항을 한층 더 증가시키기 때문이라고 생각된다.

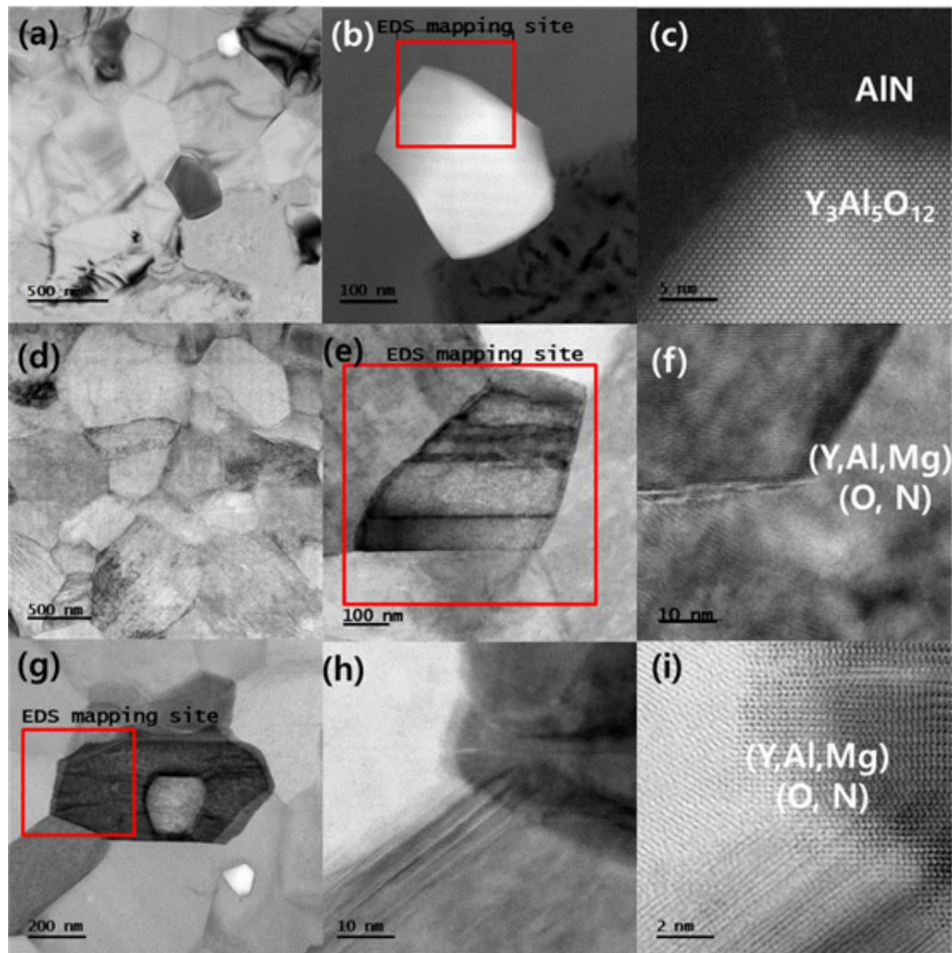
[0109] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것은 아니며, 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

도면

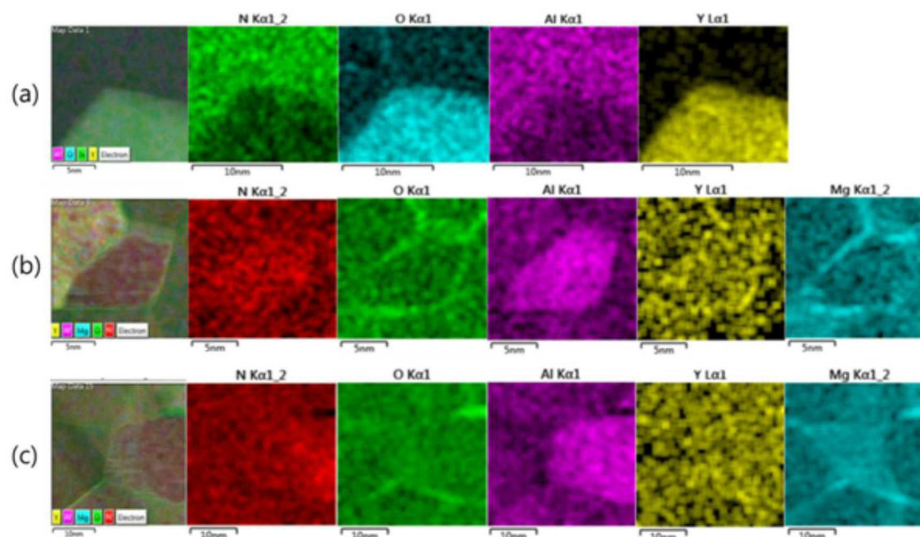
도면1



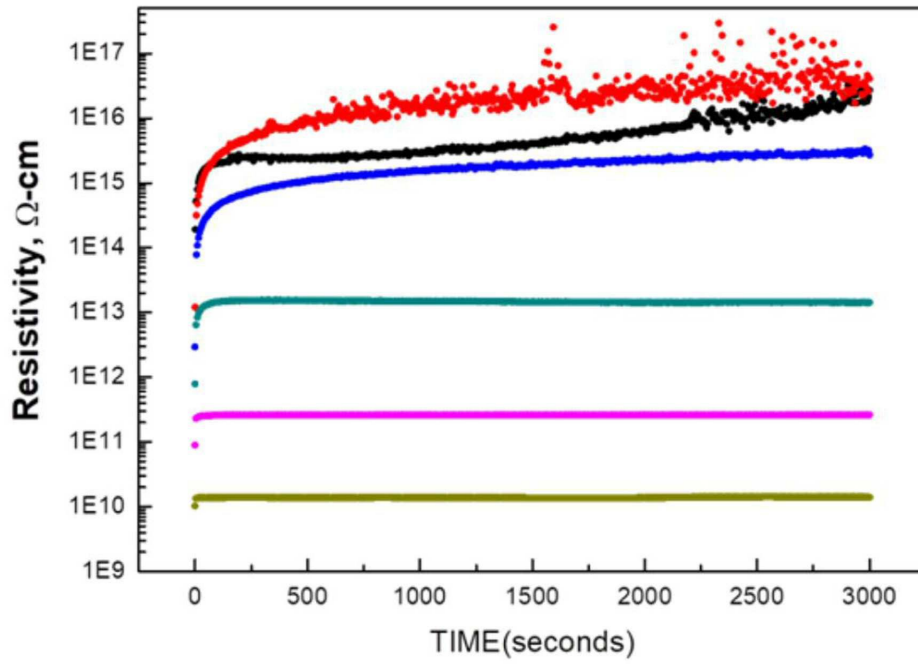
도면2



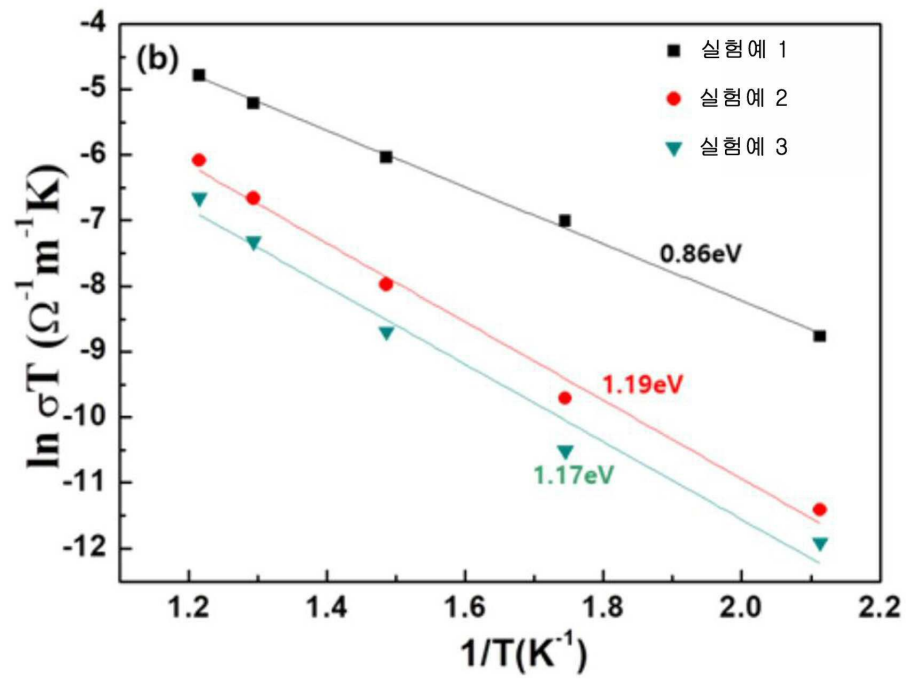
도면3



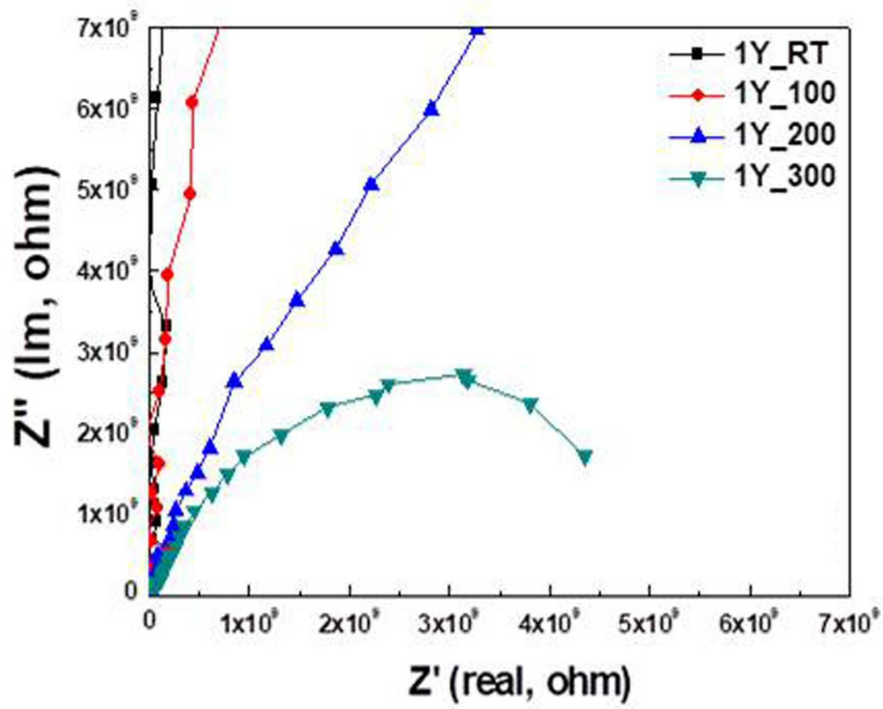
도면4



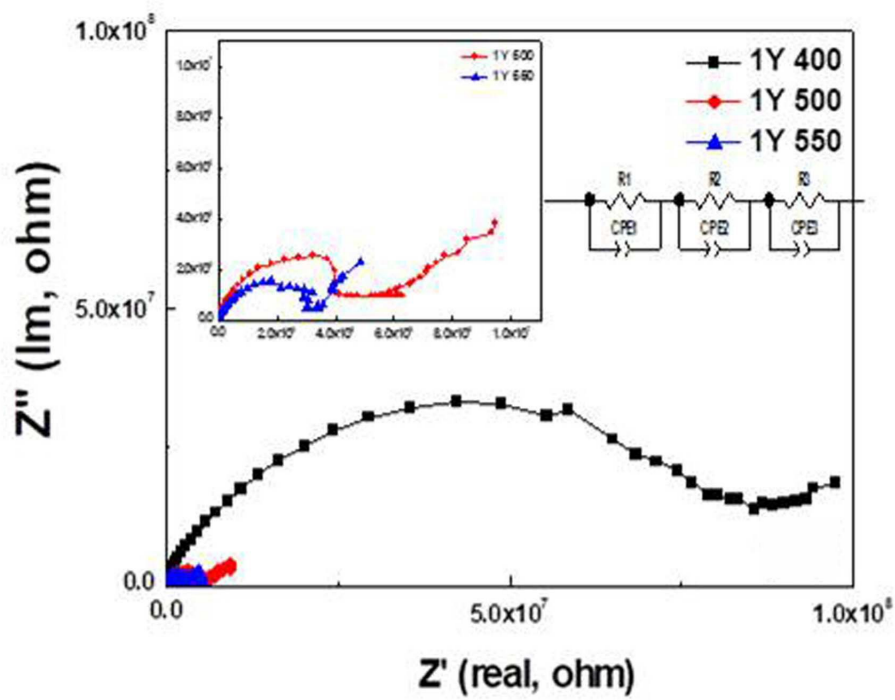
도면5



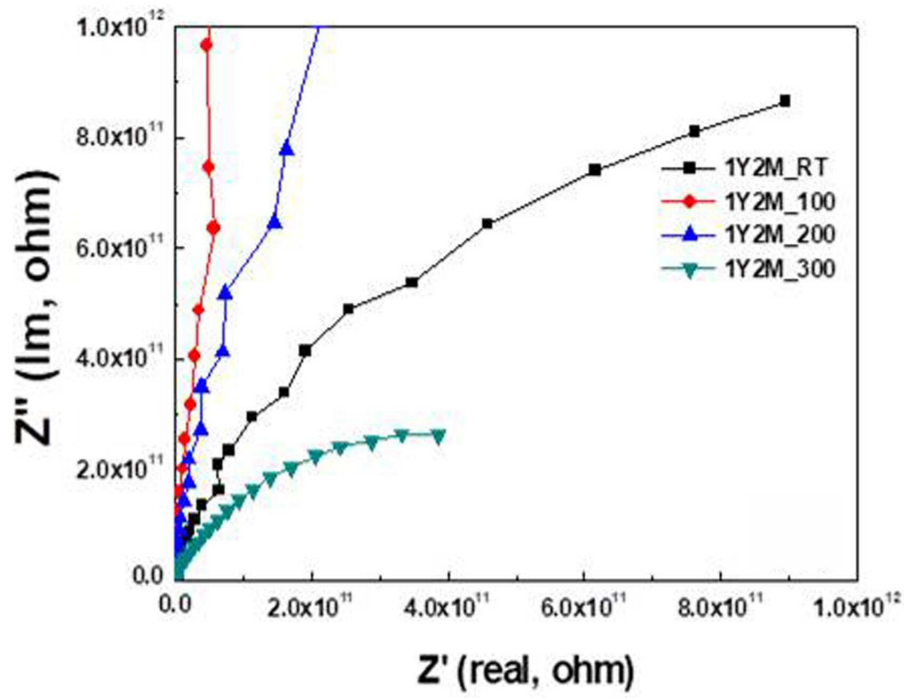
도면6a



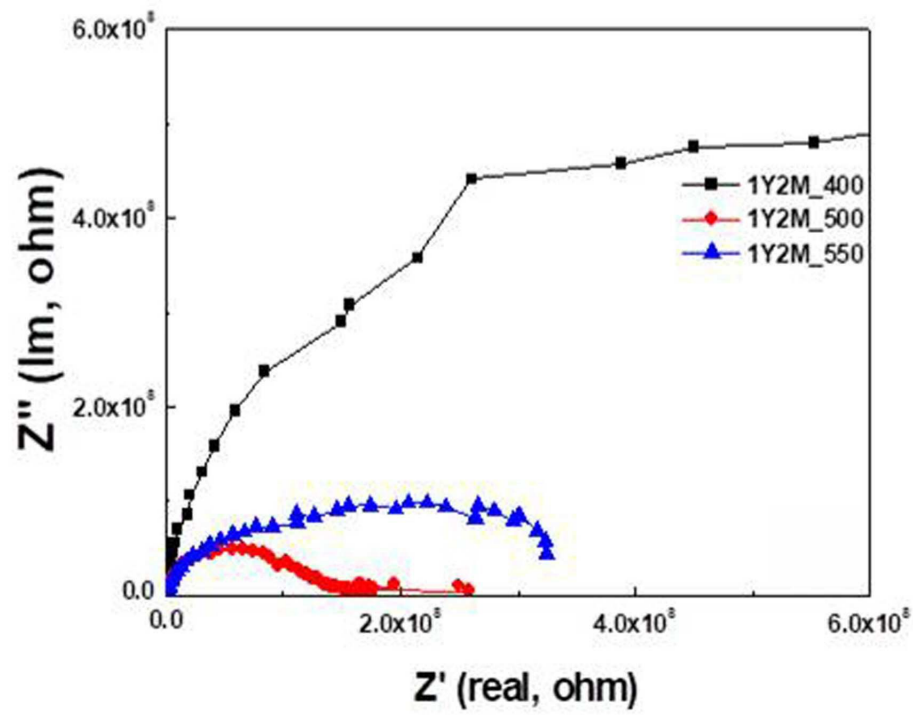
도면6b



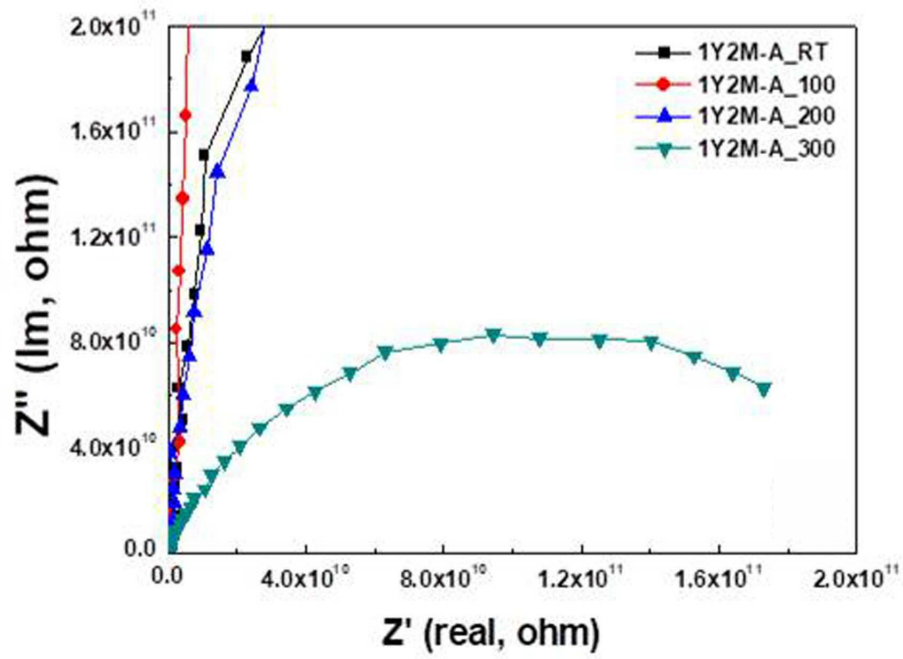
도면7a



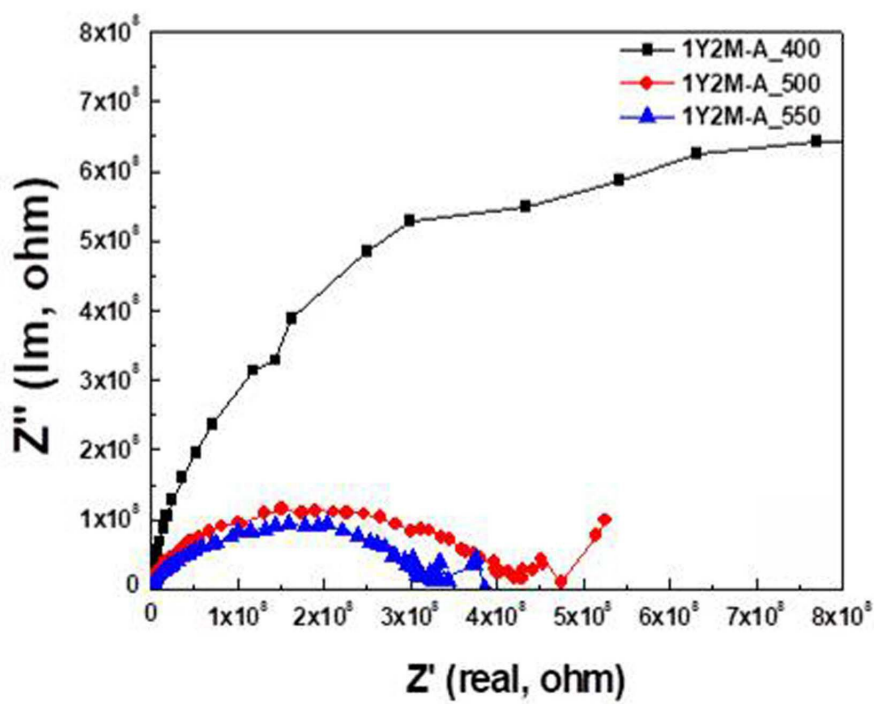
도면7b



도면8a



도면8b



도면9

	Temp.(°C)	RT	100	200	300	400	500	550
1Y	$R_g(\text{ohm})$	1.07E11	7.30E10	4.21E9	1.15E8	9.39E7	5.36E6	3.40E6
	$Q_g(\text{S})$	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
	$R_{gb}(\text{ohm})$		2.28E12	5.92E10	5.18E9	3.09E8	1.34E7	8.47E6
	$Q_{gb}(\text{S})$		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	550
1Y2M	$R_g(\text{ohm})$	1.74E10	7.65E8	6.68E8	6.93E7	1.76E6	1.64E6	9.06E6
	$Q_g(\text{S})$	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
	$R_{gb}(\text{ohm})$	1.15E11	4.51E10	6.14E10	4.26E10	4.63E8	8.96E7	1.19E8
	$Q_{gb}(\text{S})$	1.82E-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	550
1Y2M-A	$R_g(\text{ohm})$	5.22E+09	3.38E+09	2.75E+09	8.03E+08	5.80E+08	3.78E+07	1.41E+07
	$Q_g(\text{S})$	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
	$R_{gb}(\text{ohm})$	3.64E+13	1.69E+13	2.41E+12	1.71E+11	1.02E+09	1.81E+08	1.96E+08
	$Q_{gb}(\text{S})$	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	0.90407	1

도면10

