

Ion Implantation으로 Ca를 첨가한 단결정 Al_2O_3 의 Crack-like Pore의 Healing 거동

- I. Crack-like Pore의 형성과 Morphological Evolution

김 배연

인천대학교 재료공학과

(1997년 5월 9일 접수)

Effect of Ca Implantation on the Sintering and Crack Healing Behavior of High Purity Al_2O_3 Using Micro-lithographic Technique

- I. Formation of Crack-like Pore and Its Morphological Evolution

Bae-Yeon Kim

Dept. Material Eng., University of Inchon

(Received May 9, 1997)

요약

Micro Fabrication법을 이용하여 알루미나 소결 조제의 평가에 대하여 연구하였다. 단결정 Al_2O_3 (=sapphire)의 (0001)면을 선택하여 X-ray Laue camera로 결정학적 방향을 확인한 다음, 그 표면에 ion implantation으로 Ca ion을 50, 100 및 200 ppm 첨가하였다. 이 단결정의 표면에 photo lithography와 Ar ion milling을 이용하여 여러 가지 형태의 crack-like pore를 만들었다. 이렇게 crack을 형성시킨 알루미나 표면에 동일한 배향과 Ca implantation amount를 갖는 un-etched sapphire를 덮고, hot press로 두 장의 sapphire를 결합시켜 내부에 원하는 형태의 defect structure를 갖는 bi-crystal을 만들었다. 이 bi-crystal을 각각의 온도에서 열처리하여 Ca ion이 고온에서 알루미나의 morphology와 healing에 미치는 영향을 관찰하였다. 열처리 온도가 올라감에 따라서 inner crack-like pore의 내부 표면에 절과 비슷한 형태의 surface roughening이 발생하였고, 육각형의 형태를 갖는 결정 입자가 생성되는 것을 관찰할 수 있었다. 1,500°C로 열처리한 경우에 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 생각되는 bar 형태의 결정이 표면에 석출되는 것이 관찰되었으며, 이 결정이 1,600°C에서 열처리하면 사라지는 것으로 보아 이 온도 부근에서 알루미나에 대한 Ca의 solubility limit가 증가하는 것으로 생각된다.

ABSTRACT

Controlled Ca impurity implanted inner crack-like pore in the high purity alumina single crystal, sapphire, had been created by micro-fabrication technique, which includes ion implantation, photo-lithography, Ar ion milling, and hot press technique. The morphological change and the healing of cracklike pore in Ca doped high purity single crystal alumina, sapphire, during high temperature heat treatment in vacuum were observed using optical microscopy. The dot-like surface roughening was developed and hexagon like crystal appeared on inner surface of crack-like pore after heat treatment. Bar type crystals, probably $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, were observed on the inner surface after 1 hour heat treatment at 1,500°C, but this bar type crystal disappeared after 1 hour heat treatment at 1,600°C. This disappearance means that there should be a little increase of Ca solubility limit to alumina at this temperature.

Key words : Alumina, Ca, Solubility limit, Crack healing, Microfabrication, Lithography

1. 서 론

1.1. 알루미나의 소결과 첨가제

1961년도에 R. L. Coble¹⁾이 알루미나의 소결에 있어서 소량의 Mg를 첨가하는 것이 소결 알루미나의 미세구조 형성에 있어서 좋은 영향을 미치며, 알루미나 분말을 이론 밀도에 이르도록 소결을 촉진시키는 역할을 하는 것으로 보고하였으며, 이후 알루미나의 소결에 있어서 Mg의 역할이 많은 학자들에 의하여 깊이 있게 연구되어져 왔다. 그렇지만, 같은 2가의 알칼리 토큐 금속이면서 주기율표 상에서 바로 아래에 위치하고 있는 Ca는 그 물리화학적인 성질이 알루미나의 소결에 좋은 영향을 미치는 Mg와 대단히 유사함에도 불구하고, 알루미나의 소결에 abnormal grain growth를 불러 일으키고, 치밀화를 방해하는 등의 나쁜 영향을 주는 것으로 알려져 왔다.

이러한 점은 Ca가 고순도 알루미나 분말에 있어서 일반적인 불순물 중의 하나²⁾임에도 불구하고 단지 소수의 학자들에 의하여 고순도 알루미나 분말에 미치는 소결 첨가제로서의 혹은 불순물로서의 Ca의 영향이 관찰되었으며, 어떠한 mechanism에 의하여 소결시 치밀화를 방해하고, abnormal grain growth를 일으키는지에 대한 적절한 이론적인 정보가 부족한 편이며, 알루미나에 대한 Ca의 solubility limit에 대하여서도 정확하게 보고된 바도 없다. 그 중에서 현재까지 연구된 Ca의 첨가 효과에 의한 연구 결과들을 살펴보면 대략 다음의 연구 결과들로서 요약할 수 있을 것이다.

1970년대에 J. J. Rasmussen과 W. D. Kingery³⁾는 CaO 를 첨가한 Al_2O_3 결정의 밀도 측정 값이 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ solid solution의 밀도 계산 값보다 훨씬 작다는 것을 보고하였다. 실제로 그들은 Ca의 interstitial과 oxygen vacancy의 solid solution mechanism에 의하여 밀도가 증가할 것으로 예측하였는데, 실제 측정 결과로는 Ca가 첨가된 single crystal alumina의 밀도가 이론 밀도 값보다 적은 것으로 나타났다. 이 Ca가 첨가된 알루미나 단결정은 광학적으로는 아무런 2차상의 존재를 보여주지 않았지만, 둑은 염산에서 10분간 etching한 시편에서는 pits가 관찰되는 것으로 보아 2차상의 존재를 간접적으로 확인할 수 있었고, TEM으로는 2차상이 존재하는 것을 알 수 있었으나, electron diffraction에 의하여 관찰된 격자상수의 변화가 거의 없는 것으로 보고하였다. 따라서 그들은 Ca의 solid solubility는 대단히 낮으며(i. e. lower than 340 ppm), Ca가 첨가된 single crystal alumina에서는 2차상이 존재한다고 보고하였다.

반면에 같은 2가의 양이온 금속인 Mg의 알루미나에 대한 고상 용해도는 몇몇 학자들에 의하여 상세히 보고된 바 있다.¹⁵⁾ S. K. Roy와 R. L. Coble⁵⁾이 보고한 알루

미나에 대한 MgO 의 용해도는 $1,530^\circ\text{C}$, $1,630^\circ\text{C}$, $1,730^\circ\text{C}$, 및 $1,830^\circ\text{C}$ 진공($0.3 \mu\text{m}$)에서 각각 원자 비로 1.10×10^{-4} , 3.00×10^{-4} , 6.80×10^{-4} , 및 1.40×10^{-3} 이다.

알루미나 소결에 미치는 Ca의 영향 중에서 가장 잘 알려져 있는 것이 segregation behavior일 것이다. H. L. Marcus와 M. E. Fine⁶⁾은 Ca가 알루미나의 grain boundary에 segregation 되는 현상을 관찰하였다. 그들은 출발물질의 분말의 Ca 농도가 단지 5에서 15 ppm 정도의 미량인 경우에도 Ca를 intergranular fracture surface에서 관찰하였다고 보고하였다. 이러한 현상과 더불어 S. Baik과 C. L. White⁷⁾는 알루미나의 결정 면에 따라서 segregation 현상이 일어나는 것을 보고하였으며, 특히 prism plane에서 anisotropic Ca segregation 현상을 관찰하였는데, $1,300^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 $(10\bar{1}0)$ prism plane에 Ca이 많이 존재하는 것을 관찰하였으며, (0001) basal plane을 따라서는 $1,500^\circ\text{C}$ 까지도 Ca가 segregation 현상이 발견되지 않았다고 보고하였다. 또한 최근 C. A. Handwerker 등⁸⁾은 Si와 Ca 불순물의 local concentration이 증가하면 abnormal grain growth를 일으킨다고 보고하였으며, MgO 를 첨가하면 불순물의 bulk solubility를 증가시키며, 불순물들의 interfacial segregation 현상을 감소시킨다고 하였다. S. Baik과 J. H. Moon⁹⁾은 상용 알루미나 분말에 MgO 를 첨가하는 것이 chemical homogeneity, 특히 Ca의 chemical homogeneity를 증가시킨다고 하였다. S. I. Bae와 S. Baik¹⁰⁾은 주어진 CaO 의 첨가량보다 최소한 같거나 더 많은 양의 MgO 를 첨가하여야 알루미나의 grain boundary에 segregate되는 Ca에 의하여 일어나는 abnormal grain growth를 방지할 수 있다고 보고한 바 있다.

또한, 1992년에 보고된 J. D. Powers와 A. M. Glaeser의 연구¹¹⁾에서는 Ca가 첨가된 고순도 알루미나의 micro-fabricated alumina에서 triangular bridges를 관찰하였는데, 이런 현상도 S. Baik group이 밝힌 바와 같은 상관관계를 지니고 있다고 할 수 있다. 즉, Ca가 첨가됨으로써 고순도 알루미나의 prism plane이 Ca의 segregation이든 아니면 다른 어떠한 방식으로든 안정화가 일어나고, 이로 인하여 bi-crystal의 내부에 형성시킨 inner crack-like pore의 healing이 안정한 면을 갖는 triangular 형태의 ligaments로 연결됨으로써 crack-like pore의 전체 표면 에너지를 감소시키는 방향으로 crack healing이 진행되는 것으로 생각할 수 있다. 그런데, 이후의 소결 과정을 보면, 오히려 Mg를 첨가한 경우보다 Ca를 첨가한 경우가 훨씬 crack healing rate가 빠른 것을 알 수가 있다. 이런 현상은 물론 치밀화에 있어서 크게 기여하지 않는 surface diffusion만에 의한 영향이거나 고순도의 단결정의 inner crack에서만 일어나는 제한적인

현상으로 해석할 수도 있지만, 기존의 일반적인 Ca의 첨가 효과에 대한 연구 결과나 일반적인 경향으로는 이해하기 힘든 부분이 있다.

따라서 본 연구 및 이어지는 연구에서는 ion implantation technique을 이용하여 고순도 알루미나 단결정의 표면에 Ca를 50, 100 및 200 ppm 첨가하고, 이 표면에 micro-fabrication technique을 이용하여 여러 가지 형상을 갖는 crack을 형성시킨 다음, 동일한 결정 배향과 동일한 농도로 Ca를 implantation시킨 알루미나 단결정판을 덮고, hot press로 두 장의 단결정을 접합시켜서 bicrystal을 만들었으나 단결정 내부에 일정한 농도의 impurity level을 갖는 inner crack-like pore를 형성시켰다. 이렇게 Ca의 첨가량에 따라 만든 bi-crystal을 여러 가지 온도에 따라 열처리를 하여 그 영향을 관찰함으로써, 고순도 알루미나의 interfacial phenomena에 미치는 Ca의 첨가 효과를 보다 정확히 규명하고자 하였고, Ca가 첨가된 알루미나 단결정에서의 Wulff Plot을 그려내는 기초적인 연구를 하고자 하였으며, 혹시 존재할지 모르는 Ca의 solubility limit을 조사해 보고자 하였다.

1.2. Micro-Fabrication Technique과 Crack Healing

세라믹스 내에 존재하는 기공이나 crack등의 macro defect는 온도가 올라가면 크기가 점차 작아지게 되며, 이런 과정은 파괴로 인하여 새로운 표면이 생성되는 과정과 반대의 과정으로 이해할 수 있다. 이런 morphological change는 실제로 재료의 강도를 부분적으로 회복시키기도 하지만, 고온에서 재료의 표면에너지와 물질전달 현상에 대한 여러 가지 정보를 제공해 주기도 한다. 따라서 이런 Crack healing은 여러 가지 세라믹스에서 연구¹²⁻¹⁵⁾가 되었으며, 그 실험 방법으로는 diamond scriber나 Vickers hardness tester의 indenter를 이용하여 인위적인 형태의 crack을 만든 다음 열처리하면서 crack이 healing되는 과정을 관찰하는 것이 대부분이었다.

그 중에서도 Gupta¹⁶⁾는 이런 과정을 4가지의 분리된 단계로 요약할 수 있다고 하였다. 이 요약에 의하면 초기 상태의 crack healing은 크랙의 끝 부분에서 길이 방향을 따라 continuous regression이 일어나거나, discontinuous pinching이 일어나게 되어(Stage 1), 실린더 형태의 기공으로 변화된다(Stage 2). 이후 이 실린더 형태의 기공이 cylinder의 길이와 지름의 비가 크고 작은에 따라 둘로 나누어지거나 구형으로 변화가 일어나며(Stage 3), 최종적으로 소멸되거나 커지게 된다(Stage 4). 그러나 이런 접근은 기본적으로 isotropic한 물질인 경우에 적용되는 것으로서, 알루미나와 같이 anisotropic한 물질인 경우에 그대로 적용되기는 어렵다.

또, 이런 앞선 연구의 대부분은 크랙이나 기공의 형상

을 정밀하게 제어하지 않고 앞서 밀한 대로 Vickers hardness tester의 diamond indenter나 diamond scratch에 의하여 크랙을 형성시켰는데, 크랙이나 기공의 형상을 일정하게 유지하기 어렵거나, 부분적인 defect를 과다하게 형성시킬 가능성이 있을 수 있기 때문에, 표면에너지에 대한 보다 정확한 정보나, 물질전달 mechanism에 대하여 정확한 결과를 얻기가 힘들었을 뿐 아니라, 고순도의 단결정을 단순히 이용하여 실험함으로써, 소결에 있어서 hot issue가 되는 소결 조제 또는 impurity가 미치는 영향 등에 대한 정확한 정보도 얻기가 힘들었다.

그런데 최근의 반도체 기술 발달을 응용하면 어떤 물질의 표면에 원하는 크기와 형상을 갖는 선택적인 펴막을 photoresist를 이용하여 입힐 수 있고, 이것과 ion milling에 의한 lithography technique를 이용하여 원하는 깊이의 크랙이나 기공의 형성을 물론, ion implantation technique를 이용하여 impurity의 첨가도 대단히 정밀하게 제어할 수 있다. 특히 원하는 형태의 결합이나 기공을 원하는 재료의 crystallographic direction에 따라서, 혹은 임의의 각도로 재료의 표면에 새길 수 있음으로 해서, 물질의 표면에너지에 대한 정보를 얻거나, 표면에서의 물질 전달에 관한 정보 또는 Wulff plot을 작성하는데 많은 도움을 줄 수 있을 것을 예측할 수 있다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

본 실험에 사용한 알루미나 단결정은 Adolf Meller Co. 제품으로서 (0001)면을 갖는 high purity optical grade sapphire wafer(51 mm × 51 mm × 0.38 mm)를 선택하였다. 이 제품의 순도는 99.996%이며, 제조업체에서 제공하는 불순물의 종류와 그 양은 Table 1과 같다. 특히 Ca의 존재량이 0.7 ppma로 대단히 적기 때문에 각각 50, 100, 200 ppma의 Ca를 ion implantation으로 첨가하는 본 실험에 있어서 시편에 원래 존재하는 불순물의 영향을 거의 무시할 수 있을 것으로 생각된다. 또한 Ca의 anisotropic한 segregation 효과를 감소시킨다고 보고된 Mg의 양도 그 존재량이 0.3 ppma로 무시할 만큼 작다.

이 wafer의 결정학적 방향은 X-ray Laue camera를 사용하여 측정하였으며, 방향을 확인한 다음 diamond scriber로 marking을 하였다. 이때 사용된 X-ray는 Cu K α radiation으로 40 kV, 20 mA이었으며, Polaroid Film No. 57을 이용하여 7분-8분간 노출하였다. 이 결과로부터 본 실험에 사용된 sapphire plate가 (0001)면을 표면으로 갖고, 그 한 변의 방향이 각각 [11\bar{2}0]와

Table. 1. Impurities and Its Amounts of High Purity Optical Sapphire Wafer. (ppma)

Impurity	Fe	Ce	Y	Sc	Na	Ks	N	Cu	Mo	Ca
Concentration	8	6	4	4	3	3	3	2	1	0.7
Impurity	Mn	Zn	Cr	Mg	F	Ti	Ni	P	V	B
Concentration	0.7	0.6	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.05	0.04	0.02

[1100] direction임을 알 수 있었으며, 이후 실험에 이 방향성을 구분하기 위하여 한쪽 모서리에 diamond scriber로 marking하여 sapphire wafer의 방향과 면을 구분하였다. 이 wafer를 low speed diamond saw로 9조각(1.7 mm × 1.7 mm)으로 나누어서 사용했다. 참고로 이 단결정 제조 업체 제공하는 (0001)면과 [1120]와 [1100] direction에 대한 방향의 정확성에 대한 오차는 1% 이내다.

2.2. Ion Implantation

단결정 알루미나인 sapphire의 wafer 표면에 균일하고 재현성 있게 불순물을 첨가하기 위하여 ion implantation technique을 선택하였다. 이때 sapphire의 표면에서 깊이 방향으로 가급적 균일하게 Ca가 분포될 수 있도록 가속에너지(acceleration energy)와 조사량(dose)을 달리하여 두 번 implantation 하는 방법을 선택하였으며, ion implantation에 의한 ion의 depth profile은 Pearson IV distribution function으로 계산하였다. Ion implantation은 Santa Clara(CA, U. S. A.) 소재의 IIICO사에서 하였다. 이때 사용된 energy는 각각 90 kV (Ca⁺) 및 260 kV (Ca⁺⁺)였다. 보다 자세히 설명하면, 가속에너지(acceleration energy)가 90 kV인 경우에는 Ca⁺를 Ca의 공급원으로 사용하였으며, 260 kV의 가속에너지(acceleration energy)를 사용하는 경우에는 Ca⁺⁺를 Ca ion의 공급원으로 하여 130 kV로 가속함으로써 260 kV의 효과적인 가속에너지(effective acceleration energy)를 얻었다. 이때 ion beam의 입사각(angle of incidence)은 sapphire wafer 표면 (0001) basal plane에 대하여 수직으로 하였다. 이 조건에 의해 implant된 Ca ion의 distribution은 sapphire 표면에서 50-55 nm (90 kV), 150-170 nm (260 kV) 깊이 부근에서 원하는 첨가량 부근의 최대 값을 갖도록 하였다. 첨가량은 200 ppm, 100 ppm 및 50 ppm 세 종류를 선택하였으며, 100 ppm의 경우에 그 분포도는 Fig. 1과 같으며, 나머지 200 ppm 및 50 ppm의 경우의 깊이 방향 distribution pattern은 동일하다.

이런 ion implantation technique에 의해서 고체의 내부에 강제로 침투시킨 Ca ion 때문에 물리적으로는 sapphire의 결정 구조에서 많은 defect가 발생하고, 내부에

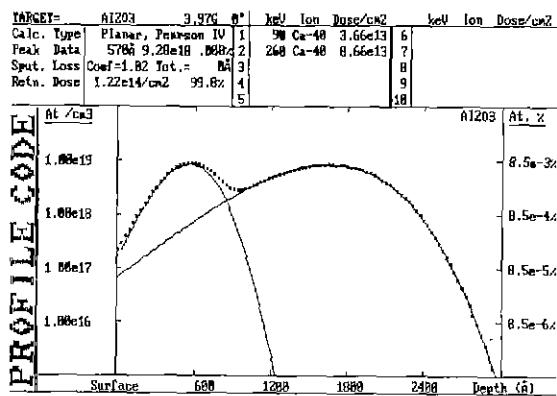


Fig. 1. Depth profile of Ca concentration in 200 ppm Ca ion implanted specimen, calculated by Pearson IV equation.

서 화학적으로 stoichiometry가 맞지 않게 되리라고 생각되는데, 이런 구조 결함과 Oxygen non-stoichiometry를 없애주기 위하여 이후의 실험과정인 Ar ion milling에 의한 lithography가 끝난 다음, Coores(U. S. A.) 사 제품의 뚜껑이 달린 고순도 알루미나 도가니 안에 넣어 대기 중에서 1,000°C, 한 시간 annealing하였다. 또한 이 도가니로부터의 오염을 방지하기 위하여 새 도가니를 선택하였으며, 진공 중에서 1,800°C에서 한 시간 가열하여 혹시 존재할지 모르는 volatile 성분을 제거하고자 하였다.

2.3. Mask Pattern

본 실험에서 sapphire wafer의 표면에 ion beam lithography를 사용하여 micro crack을 형성시키는데 사용한 mask는 Fig. 2와 같다. GCA Corporation사의 pattern generator를 이용하여 만든 이 mask는, 100 μm × 200 μm 크기의 직사각형과 같은 면적을 갖는 삼각형 및 원형으로 구성되어 있으며, 결정학적인 방향에 따른 영향을 관찰하기 위하여 삼각형의 경우에 120°씩 돌아가도록 배열하였으며, 직사각형은 90°방향으로 두 종류를 배치를 하였다. Channel은 2 μm를 기본으로 하여 5 μm, 10 μm의 폭을 갖도록 구성하였으며, 2 μm channel은 90°방향으로 배치하여 [1120]와 [1100] direction에 대하여 각각 관찰 할 수 있도록 mask pat-

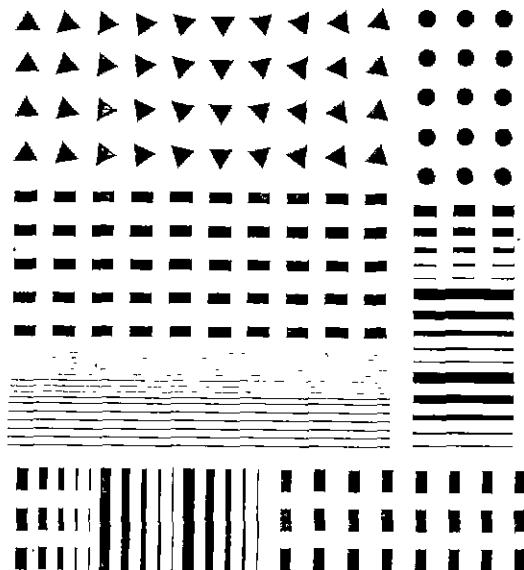


Fig. 2. Mask pattern in this experiment.

tern을 만들었다.

2.4. Ion-beam Lithography

Sapphire의 표면에 여러 가지 형태의 기공을 만들기 위하여 사용한 lithography 과정은 Fig. 3과 같다. 이때 사용된 standard cleaning procedure는 다음과 같다. 우선 표면에 존재할지 모르는 유기물을 제거하기 위하여 5:1:1 비율의 $H_2O:NH_4OH:H_2O_2$ 용액에 sapphire를 담근 다음 초음파 세척기로 10분간 처리하였다. 이 sapphire를 증류수로 세척한 다음 표면에 존재할지 모르는 금속 성분을 제거하기 위하여 6:1:1 비율의 $H_2O:HCl:H_2O_2$ 용액에 sapphire를 담근 다음 다시 초음파 세척기로 10분간 처리하였다. 처리가 끝난 시편은 증류수로 세척한 다음 N_2 gun으로 건조하고 다시 150°C에서 20분 동안 건조시켜 표면에 존재할 수 있는 회발 성분을 날려보냈다. 이 standard cleaning procedure는 각 실험 과정에서 세척이 필요한 경우에 계속 반복하였다.

세척이 끝난 sapphire는 5,500 rpm의 회전수로 Shipley 1400:13 positive photoresist (Shipley Co., Inc., Santa Clara, CA, U. S. A.)를 spin-on coating하였다. 이때 입혀진 photoresist의 두께는 약 1.6 μm 정도였다. 이것을 90°C에서 20분간 soft bake하였으며, soft bake 가 끝난 시편은 Canon projection printer (mask aligner, Canon, Santa Clara, CA, U. S. A.)를 이용하여 2.3에서 설명한 mask를 UV light로 photoresist에 노출시켰다. 노출이 끝난 시편은 Shipley Microposit Developer (Shipley Co., Inc., Santa Clara, CA, U. S. A.)

Preparation of Microdesigned Internal Defect Structures

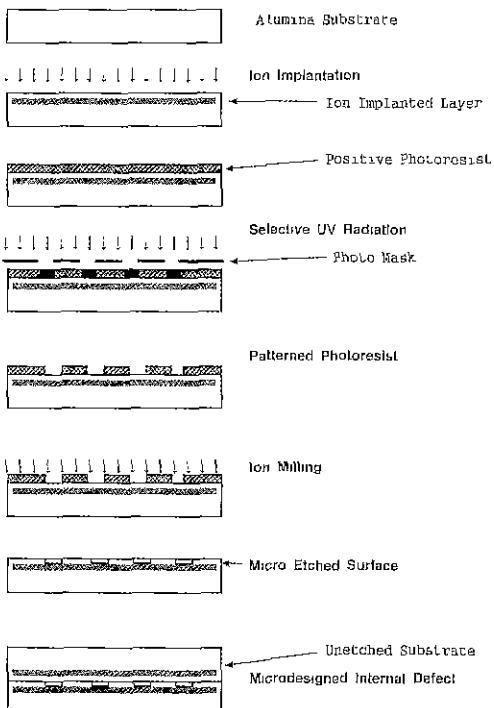


Fig. 3. Flow chart of pore generation procedures.

에 1분간 헌상한 다음, N_2 gun으로 건조하고 다시 120°C에서 20분 동안 hard bake하였다.

Pattern을 입힌 시편은 Veeco Instruments 사 (Mountain View, CA, U. S. A.)의 Veeco Microetch System Ion Mill로 Argon ion을 1.000 V, 20 mA의 조건으로 12분 30초 동안 ion milling하였다.

이 lithography와 ion beam etching은 전부 Class 100의 청정도를 갖는 clean room (Micro Fabrication Laboratory at U. C. Berkeley) 내에서 진행하였다.

2.5. Hot Press and Heat Treatment

Bi-crystal을 만들기 위하여 sapphire wafer를 low speed diamond saw로 17 mm × 17 mm의 크기로 9등분 한 다음, 원래의 면과 방향을 표시하기 위하여 diamond scriber로 marking하고, 두 개의 17 mm × 17 mm 조각을 택하여 한 쪽 면과 그 반대 쪽 면에 각각 Ca를 implantation시켰으며, 하나의 wafer 조각에만 ion-beam lithography를 Ca를 implantation시킨 부분에 하였다. 이렇게 lithograph한 면이 위로 오도록 놓고, 반대쪽 면에 Ca를 implantation시킨 wafer를 implantation된 면이 아래로 향하도록 두 장의 wafer를 그대로 겹쳐서 hot press함으로써 bi-crystal을 형성시켰다.

다. 이렇게 함으로써 bi-crystal에서 두 장의 wafer가 맞붙은 부분에서 Ca가 implantation된 부분이 오도록 하였고, 두 결정을 붙이는 과정에 있어서 동일한 결정학적 배향이 연속적으로 유지되도록 하였다.

Hot Press는 1,300°C의 온도에서 10 MPa의 압력으로 한시간 동안 하였다. 이때 내부는 diffusion pump를 이용하여 4×10^{-4} Torr 이하의 진공으로 유지하였으며, graphite die와 sapphire가 맞닿는 것을 방지하기 위하여 고순도 BN을 spacer로 사용하였다. 이렇게 bonding한 시편은 표면에 roughening이 생기는데, 이 표면의 거칠음을 제거하기 위하여 15 μm, 6 μm, 1 μm diamond paste(South Bay Technology Inc., U.S.A.)를 차례로 이용하여 polishing을 하였다. 이후, 앞서 2.4에서 설명한 방법대로 다시 세척한 다음, 고순도 알루미나 도가니에 시편을 넣고, Tungsten mesh를 발열체로 하는 진공로에서 각 온도에 따라 열처리를 하였다. 진공로 내의 진공도는 turbo molecular pump를 사용하여 최소한 2×10^{-4} Torr 이하로 유지하였으며, 대부분의 경우 5×10^{-5} Torr 부근 또는 그 이하의 진공도가 유지되었다. 각 시편의 실험 조건에 따른 편차를 줄이기 위하여 Ca를 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm 첨가한 알루미나 시편을 동시에 열처리하였다.

2.6. 관찰

열처리가 끝난 시편은 광학 현미경으로 100-1,000배의 배율 조건으로 관찰하였다. 이때 사용한 광은 투과광 및 반사광을 배율 조건과 시료의 상황에 따라 각각 적절히 사용하였다. 시편 내부의 일부 ligaments의 크기나 pore spacings는 현미경에 부착된 micrometer로 직접 측정을 하였으며, 일부 2 μm channel에서 perturbation wave length는 channel을 400배의 배율로 측정한 사진과 1/100 mm 눈금이 있는 micrometer를 동일 배율로 촬영한 사진으로부터 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ion-milling에 의한 Crack의 형성

Fig. 4는 pattern을 입힌 200 ppm Ca ion implanted sapphire의 표면을 Ion milling으로 etching한 것을 Alphastep 200 (Tencor Instruments, Mountain View, CA, U. S. A.) surface profiler로 측정한 결과이다. Ion milling 조건은 가속 전압 1,000 kV, target current 20 mA였으며 이 조건으로 12분 30초 동안 etching하였다. 이 조건에 따라 ion milling에 의하여 sapphire의 표면이 깨여나가는 속도는 평균 0.0132 μm/min 정도였다. 참고로 이 장비업체에서 제공하는 etch-

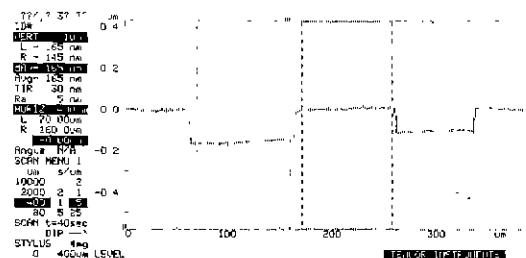


Fig. 4. Surface profile of 12.5 min. ion milled sapphire(50 ppm Ca ion implanted). The average ion milled depth is 0.165 μm.

ing 속도는 같은 조건에서 0.0133 μm/min이다. 본 실험에 사용된 Ca implantation 양인 200 ppm, 100 ppm, 50 ppm에 따라서 ion milling된 etching의 depth는 별 차이점을 관찰할 수 없었으나 시편의 각 부위에 따라 약간씩 etching depth의 차이가 약간 있음을 알 수 있었다. 이렇게 ion milling으로 etching한 crack-like pore의 깊이는 그 최소 값과 최대 값이 0.157-0.175 μm였으며, 대부분이 0.160-0.167 μm의 깊이를 갖고 있으며, 평균값은 0.165 μm임을 알 수 있었다. 이 깊이는 ion implantation에 의해서 sapphire의 표면 내부로 침투시킨 Ca ion이 최고의 농도를 갖는 150-170 nm 깊이의 부위와 일치하도록 하였다.

3.2. Crack-like Pore의 열처리에 따른 morphological evolution

본 실험에 사용된 hot press 조건은 두 가지였다. 하나는 1,300°C에서 10 MPa의 압력으로 각각 1시간씩 2시간 hot press하였고(normal inner crack-like pore), 다른 하나는 동일한 조건을 유지하기 위하여 1,300°C에서 한시간 열처리를 한 다음, 1,300°C에서 10 MPa의 압력으로 한시간 hot press하였다(이하, once opened crack-like pore). 이후 각 온도에서 열처리를 하면서 etching된 시편 내부의 crack-like pore의 열처리에 따른 healing rate를 광학 현미경으로 관찰하였다.

Fig. 5는 앞서 기술한 실험 방법대로 만든 mask와 ion milling으로 만든 crack-like pore를 광학 현미경으로 관찰한 결과이다. 원래의 mask내에 있던 형상들이 그대로 etching이 되어 있음을 알 수 있다. Bonding이 끝난 시편을 광학 현미경의 투과광으로 관찰한 결과, lithography로 형성시킨 pore부분이 그 외의 부분보다 다소 짙은 색으로 변해 있음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 cracklike pore의 내부의 계면에서 빛의 굴절과 산란이 일어남으로써 상대적으로 투과되는 빛의 양이 적어짐으로써 일어나는 현상이다.

Fig. 6은 bi-crystal을 형성시킨 시편을 1,400°C에서

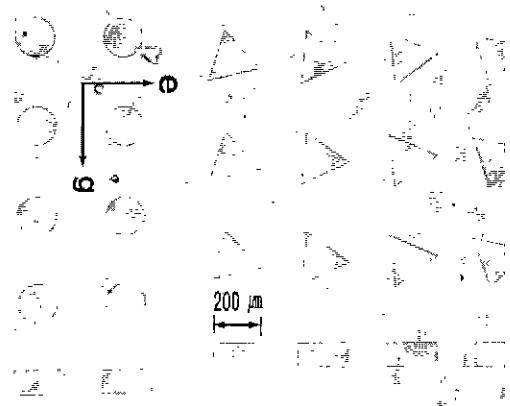


Fig. 5. Photograph of etched by ion milling, and hot press bonded sapphire. The direction e is [11̄20], and g, [11̄100].

한시간 열처리한 다음에 관찰한 시편의 inner crack-like pore의 현미경 사진이다. 이렇게 1,400°C에서 한시간 열처리한 시편의 crack-like pore의 일부분에서 사진에 보이는 것과 같이 surface roughening이 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 Ca의 implantation에 의하여 첨가된 Ca ion이 알루미나 내부의 pore 표면에 segregation되는 현상이거나, 이로 인하여 알루미나의 (0001) 면이 이 온도에서 더 이상 안정하지 않게 되었기 때문에 해석할 수 있다. 이러한 해석이 맞다면, 이런 surface roughening 현상은 Ca의 segregation⁶⁾이 grain boundary에 집중된다는 H. L. Marcus와 M. E. Fine의 보고⁶⁾와 비슷한 경향이라고 생각된다. 이것은 1,500°C 까지 (0001)면을 따라서는 Ca의 segregation 현상이 발견되지 않았다는 S. Baik과 C. L. White⁷⁾에 의한 보고와는 다른 경향을 나타내는 것으로 보이지만, Ca의

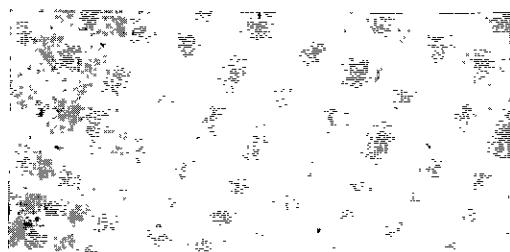


Fig. 6. Photographs of surface roughening appeared after 1 hour heat treatment at 1,400°C. Surface roughening mostly disappeared after consecutive heat treatment at higher temperature. The actual size of this micro designed rectangular type inner crack-like pore is 200 μm × 100 μm × 0.165 μm.

segregation⁶⁾ (10̄10) prism plane이나 (0001) 면과 같이, 결정 내부의 어떤 특정한 표면보다는, 앞서 관찰된 segregation 현상인 grain boundary 또는 그와 유사한 pore의 inner surface와 같은 계면에 우선 되기 때문에 일어나는 현상으로 생각된다. 또한 이런 surface roughening 현상은 Ca를 200 ppm 첨가한 시편의 crack-like pore에서 그 현상이 많이 발생하였으며, 50 ppm 첨가한 시편의 경우에는 거의 관찰되지 않았으나, 대신 crack-like pore의 내부 표면에 작은 점(dot)들이 생성되는 것을 관찰할 수 있었다. 이 surface roughening 현상과 dot의 생성은 알루미나의 intrinsic behavior라기 보다는 Ca의 segregation에 의한 것으로 생각하는 것이 타당하다. 따라서, 이것으로 미루어 보아, 1, 400°C의 온도 영역에서 알루미나에 대한 Ca의 solubility limit는 최소한 50 ppm 이하일 것으로 추정된다. 그런데, 200 ppm의 Ca를 첨가한 경우에 발생한 surface roughening 현상은 1,500°C에서 한 시간 열처리를 하면 대부분 사라지는 것을 관찰할 수 있었다. 그렇지만, 작은 점들은 1,800°C 이상의 열처리에서도 계속 남아 있었으며, Ca의 첨가량이 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm으로 많아질수록 평균적으로 많이 남아있는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7은 1,400°C에서 한시간 열처리한 시편의 crack-like pore 일부분에서 관찰된 hexagon-like crystal이다. 이 hexagon like crystal은 각 면은 hexagonal axis에 수직인 <1100> direction을 따라서 이 방향과 평행하게 성장되고 있음을 알 수 있다. 따라서, 이 hexagon like crystal의 성장 면은 {10̄1x}일 것으로 추정된다. 이런 hexagon like crystal은 산소가 hexagonal close pack-

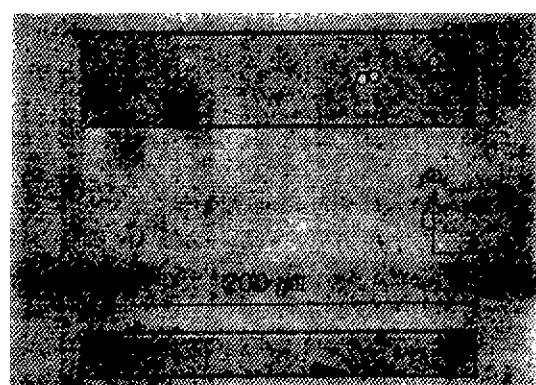


Fig. 7. Photographs of hexagon like crystals appeared after 1 hour heat treatment at 1,400°C. The side of the hexagons is normal to the crystallographical axis. The notation of direction e and g is [11̄20] and [11̄100], respectively.

ing 구조를 갖는 알루미나에서 고유한(intrinsic) 현상으로도 생각할 수 있고, 다른 연구진들^{17,18)}이 관찰한 것과 비슷한 것으로 생각된다. 다만, 이들이 관찰한 것은 hexagon like cavities였다. 또한, 이 현상은 S. Baik과 C. L. White⁷⁾이 보고한 바와 같이 prism plane에서 anisotropic Ca segregation 현상에 의하여 prism plane이 안정화되어 일어나는 현상으로도 해석할 수 있다. 이런 현상을 보다 정확히 밝히기 위하여 bi-crystal을 다시 분리하여 hexagon like crystal을 직접 관찰하려고 하였으나 결합된 부분의 강도가 높고, Ar ion milling에 의하여 형성된 crack-like pore의 depth가 0.16 μm 로 얕아서 이 hexagon like crystal을 직접 관찰하기는 불가능하였다. 그런데, 이 결정은 온도와 Ca의 첨가량에 따라서 대부분 일정한 크기를 지니고 있었으며, 열처리 온도와 Ca의 implantation amount가 높은 시편에서 보다 큰 결정이 생성되는 것을 관찰할 수 있었다. 이 결정의 온도와 Ca의 첨가량에 따른 크기와 변화는 이어지는 논문에서 자세히 설명하고자 한다.

Fig. 8은 1,500°C에서 한시간 열처리한 시편의 crack-like pore에서 성장한 bar type의 결정이다. 이 결정은 $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ system에서 잘 알려진 $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 결정으로 보여진다. 이것은 앞서에서의 결과와 마찬가지로 Ca가 알루미나의 표면에 segregation되어서 일어나는 현상이며, 따라서, 알루미나 결정 내에 존재하는 Ca는 S. Baik과 C. L. White¹⁵⁾가 보고한 바와 같이 prism plane에 anisotropically segregation되기도 하겠지만, internal pore surface에도 segregation이 잘 되는 것을 알 수 있다. 이 bar type 결정은 일부가 사진에서처럼 길게 성장

한 것도 있었지만, 대부분은 점과 구분이 어려운 아주 짧은 것들이 internal crack surface에 분산되어 존재하였다. 그런데, 이 bar type의 결정은 1,600°C에서 한 시간 열처리한 경우에 전부 사라지는 것을 관찰할 수 있었다. 이렇게 생성된 bar type 결정이 이 물질의 melting point ($>1,815^\circ\text{C}$)이하의 온도인 1,600°C의 비교적 낮은 온도에서 열처리를 하면 사라지는 현상은 명확하지 않다. 그렇지만, ion implantation으로 첨가된 Ca가 알루미나 전체에 고르게 존재하는 것이 아니라 알루미나 표면에서 고작 200 nm 정도의 깊이에 존재하고 있었으며, 그 양도 비중이 3.36인 CaO 의 형태로 표면에 전부 segregate된다면 가정하였을 때, 200 ppm 첨가한 경우에 원자 하나의 크기 정도에 불과한 0.33 Å 정도의 두께로 표면을 덮을 정도로 대단히 적은 점으로 미루어 볼 때 1,500°C와 1,600°C 사이에 있어서 Ca의 solubility limit가 아주 조금이나마 차이가 있다면, 이 bar type 결정이 열처리에 의하여 사라질 수 있을 것이다. 즉, 이 bar type $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 결정은 1,600°C 부근에서 Ca의 solubility limit가 증가함에 의하여 사라진 것으로 설명된다.

4. 결 론

단결정 (0001) sapphire의 결정학적 방향을 X-ray Laue camera로 확인한 다음, 그 표면에 ion implantation으로 Ca ion을 50, 100 및 200 ppm 첨가하고, photo lithography와 Ar ion milling을 이용하여 여러 가지 형태의 crack-like pore를 만든 다음에 동일한 배향과 Ca implantation amount를 갖는 un-etched sapphire를 덮고, hot press로 두 장의 sapphire를 결합시킨 다음 열처리하여 Ca ion이 고온에서 알루미나의 morphology에 미치는 영향을 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Ion implantation, photo-lithography, ion milling 및 hot press 등의 방법을 통해서 bi-crystal을 형성하고, 그 내부에 특정 불순물의 농도를 갖는 여러 가지 형태의 기공을 만들 수 있었다.

2. 1,400°C에서 한 시간 열처리한 시편의 inner crack-like pore에서 surface roughening 현상과 작은 점(dot)들이 생성되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, hexagon 형태의 결정이 성장하는 것을 관찰할 수 있었다.

3. 1,500°C에서 한시간 열처리한 시편의 crack-like pore의 internal surface에 $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 단결정으로 보이는 bar type의 결정이 성장하는 것을 관찰할 수 있었다.

4. 이 $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 단결정들은 1,600°C에서 한시간 열처리하면 전부 사라지는데, 이것은 알루미나에 대한 Ca의 solubility limit가 이 온도에서 증가하는 것으로 해석할 수 있다.



Fig. 8. Photomicrographs of bar type $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ crystals appeared after 1 hour heat treatment at 1,500°C. The direction e is [1120] and [1100]. These bar type crystals disappeared after 1 hour heat treatment at 1,600°C.

감사의 글

이 연구는 한구과학재단의 지원에 의하여 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- R. L. Coble, "Sintering Crystalline Solids II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts," *J. Appl. Phys.*, **32**(5), 793-799 (1961).
- P. A. Morris, "Impurities in Ceramics: Processing and Effects on Properties", pp 50-85, in *Ceram. Trans.* Vol. 7., "Sintering of Advanced Ceramics," Ed. C. A. Handwerker, J. E. Blendell and W. A. Kaysser, *Ame. Ceram. Soc.*, Columbus, OH, 1990
- J. J. Rasmussen and W. D. Kingery, "Effect of Dopants on the Defect Structure of Single-Crystal Aluminum oxide," *J. Ame. Ceram. Soc.*, **53**(8). pp 436-440 (1970).
- P. J. Jorgensen, "Modification of Sintering Kinetics by Solute Segregation in Al_2O_3 ," *J. Ame. Ceram. Soc.*, **48**(4), 207-210 (1965).
- S. K. Roy and R. L. Coble, "Solubilities of Magnesia, Titania, and Magnesium Titanate in Aluminum Oxide," *J. Ame. Ceram. Soc.*, **51**(1), 1-6 (1968).
- H. L. Marcus and M. E. Fine, "Grain Boundary Segregation in MgO -Doped Al_2O_3 ," *J. Ame. Ceram. Soc.*, **55**(11), 568-570 (1972).
- S. Baik and C. L. White, "Anisotropic Ca Segregation to the Surface of Al_2O_3 ," *J. Ame. Ceram. Soc.*, **70**(9), 682-688 (1987).
- A. A. Handwerker, P. A. Morris, and R. L. Coble, "Effects of Chemical Inhomogeneities on Grain Growth and Microstructure in Al_2O_3 ," *J. Ame. Ceram.* *Soc.*, **72**(1), 130-136 (1989).
- S. Baik and J. H. Moon, "Effects of Magnesium Oxide on Grain-Boundary Segregation of Calcium During Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(4), 819-822 (1991).
- S. I. Bae and S. Baik, "Critical Concentration of MgO for the Prevention of Abnormal Grain Growth in Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(10) 2499-504 (1994).
- J. D. Poulers and A. M. Glaeser, "High-Temperature Healing of Cracklike Flows in Mg- and Ca-Ion-Implanted Sapphire," *J. Ame. Ceram. Soc.*, **75**(9), 2547-58 (1992).
- A. J. Forty and C. T. Forwood, "The Healing of Cleavage Cracks in Alkali Halide Crystals," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **62**(a), 715-25 (1965).
- S. M. Park and D. R. O'Boyle, "Observation of Crack Healing in Sodium Chloride Single Crystals at Low Temperatures," *J. Mater. Sci.*, **12**, 840-41 (1977).
- T. K. Gupta, "Alteration of Cylindrical Voids During Crack Healing in Alumina," in *Microstructures '76*, R. M. Fulrath and J. A. Pask, Eds., Westview Press, Boulder Co., 354-65 (1977).
- T. K. Gupta, "Instability of Cylindrical Voids in Alumina," *J. Ame. Ceram. Soc.*, **61**(5-6), 191-95 (1978)
- T. K. Gupta, "Crack Healing in Al_2O_3 , MgO , and Related Materials," in *Advances in Ceramics*, Vol 10, W. D. Kingery, ed., The American Ceramic Society, Columbus, OH, 750-66 (1984).
- J. Choi, D. Kim, B. J. Hockey, S. M. Wiederhorn, and A. R. Roosen, "The Equilibrium Shape of Internal Cavities in Sapphire," *J. Ame. Ceram. Soc.*, **80**(1), 62-68 (1997).
- A. M. Glaeser, private communication.