

Ion Implantation으로 Ca를 첨가한 단결정 Al_2O_3 의 Crack-Like Pore의 Healing 거동-II. Hexagonal Ligaments and Type of Healing

김 배 연
인천대학교 재료공학과
(1999년 3월 16일 접수)

Effect of Ca Implantation on the Sintering and Crack Healing Behavior of High Purity Al_2O_3 Using Micro-Lithographic Technique -II. Hexagonal Ligaments and Type of Healing

Bae Yeon Kim

Department Material Eng., University of Incheon, Incheon 402-749, Korea
(Received March 16, 1999)

초 록

Ion implantation, photo-lithography, Ar ion milling과 hot press 법을 이용한 micro-fabrication technique을 사용하여 고순도 알루미나 단결정인 사파이어의 내부에, 조절된 Ca의 첨가량을 갖고 있는, crack과 비슷한 형태의 기공들을 형성시켰다. 이 bi-crystal을 각각의 온도에서 열처리하여 Ca 이온이 고온에서 알루미나의 morphology와 healing에 미치는 영향을 관찰하였다. 열처리 온도가 올라감에 따라서 crack-like pore의 내부에 hexagonal bridging ligaments가 생성되었는데, 열처리 온도와 Ca의 첨가량이 증가할수록 크기가 커지는 것을 관찰할 수 있었고, 생성된 hexagonal bridging ligaments는 열처리가 진행됨에 따라 서서히 커지면서 모서리가 둥글어지는 현상을 관찰할 수 있었다. Bicrystal 내부에 형성된 crack-like pore는 열처리가 진행되면서 edge regression, ligament growth 및 flow의 3가지의 특징적인 형태로 진행되었다. 이때 edge regression은 상대적으로 저온에서부터 전체 crack-like pore에서 서서히 일어나기 시작하였으며, ligament growth는 일부 crack-like pore에서 진행되었으며, 대단히 빠른 속도로 crack healing이 진행됨을 추정할 수 있었다. Flow는 1,800°C 이상의 고온에서 모든 crack-like pore에 걸쳐서 느리게 일어남을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Inner crack-like pores with controlled amount of Ca impurity level 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 crack-like pore in the Ca doped high purity single crystal alumina, during high temperature heat treatment in vacuum were observed using optical microscopy. The hexagonal bridging ligaments were developed and the size of hexagonal bridging ligaments had been increased with temperature and Ca amount and had grown to their corner rounded. It appeared that the hexagonal bridging ligaments would have an equilibrium size with temperature and the amount of Ca addition. Three kinds of crack-like pore healing type were observed. Edge regression and ligament growth were observed from relatively low temperature in the crack-like pore. Edge regression were found in almost all of the crack-like pore, but the ligament growth were found only in the several crack-like pores, accelerating healing very fast. Flow type healing was observed above 1,800°C and it healed the crack-like pore very slowly.

Key words : Alumina, Ca, Ion Implantation, Crack Healing, Micro Lithography, Morphology, Ligaments

1. 서 론

알루미나의 소결에 있어서 Mg는 표면에너지를 억제하여 균일한 미세구조를 갖도록 해준다고 알려져 있지만,¹⁾ 물리화학적 성질이 비슷한 같은 2가의 양이온이며, 원소 주기율 표에서 바로 아래에 위치하고 있는 Ca는 오히려

비정상입성장을 일으키고, 치밀화를 방해하는 나쁜 영향을 주는 것으로 알려져 왔다.^{2,4)}

이런 현상은 rhombohedral 구조를 갖는 알루미나의 이방성 때문에 일어나는 현상으로 일차적으로 해석할 수 있지만, 최근의 반도체 제조공정에 사용되는 99.99% 이상의 순도를 갖는 polycrystalline 알루미나의 소결이 별

다른 비정상입성장이 이루어지는 것을 고려 해 본다면, 고순도 알루미늄의 소결에 있어서 비정상입성장은 알루미늄의 이방성 때문만은 아닌 것으로 보여진다. 따라서 이런 비정상입성장은 알루미늄 내부에 포함되어 있는 불순물에 의하여 특정한 결정학적 면의 표면에너지가 다른 면들에 비하여 상대적으로 낮아져서 안정화되는 경우에 결정의 한 축 방향이나 표면에너지가 다른 면보다 낮은 특정한 면의 선택적인 성장이 일어나기 때문에 집중적으로 발생하는 것으로 해석하는 것이 훨씬 타당할 것으로 생각된다.

그런데, 고순도 알루미늄 분말에 있어서 Ca가 일반적으로 포함되어 있는 불순물들 중의 하나³⁾임을 생각할 때 Mg나 Ca가 불순물로 포함된 알루미늄의 소결이 진행되는 과정에서 이런 불순물의 영향으로 소결 온도보다 낮거나, 소결 온도부근에서 비정상입성장이 일어나면 더 이상의 치밀화가 진행되지 못하고, 열처리가 끝나더라도 기계적 성질에 나쁜 영향을 미치게 될 것이다.

본 연구에서는 앞의 논문⁶⁾에서 밝힌 바와 같이 ion implantation technique을 이용하여 고순도 알루미늄 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 알루미늄 단결정 판을 덮고, 가압소결로 두 장의 단결정을 접합시켜서 bi-crystal을 만듦으로써 단결정 내부에 일정한 농도의 불순물 함량을 갖는 inner crack-like pore를 형성시켰다. 이렇게 Ca의 첨가량에 따라 만든 bi-crystal을 여러 가지 온도에 따라 열처리를 하면서 crack-like pore의 내부에서 일어나는 형태학적인 변화(morphological change)와 crack like pore의 healing behavior와 속도를 관찰함으로써, 고온에서 고순도 알루미늄의 계면에 미치는 Ca의 불순물로서의 영향을 파악하고, Ca의 이런 영향을 파악함으로써 고순도 알루미늄 소결에 미치는 Ca의 효과에 대하여 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

본 실험에 사용한 알루미늄 단결정은 앞선 논문의 것과 동일한 것으로, Adolf Meller Co. 제품의(0001) 면을 갖는 high purity optical grade sapphire wafer로, Al₂O₃의 순도는 99.996%이며, 특히 본 연구에서 영향을 관찰하고자 하는 불순물인 Ca의 양이 0.7 ppma로 대단히 적고, Ca의 anisotropic한 편석 효과를 감소시킨다고 보고된 Mg의 양도 0.3 ppma로 작기 때문에 시편에 원래 포함된 Ca의 불순물로서의 영향을 거의 무시할 수 있을

요업학회지

것으로 생각된다.

2.2. 실험방법

본 실험의 방법은 앞선 논문⁶⁾과 같다. 시편의 제조 과정과 실험방법을 요약하면, 단결정 알루미늄 wafer에 Ca ion을 90 및 260 kV로 가속하여 50, 100, 200 ppm만큼 표면에 ion implantation하였고, positive photoresister (Shipley 1400:13, Shipley Co. Inc., U.S.A.)와 Argon Ion Mill(Veeco Instrument, Mountain View, CA, U.S.A.)을 이용하여 200 μm 정도 크기의 여러 가지 도형을 알루미늄 표면에 lithograph하였다. 이후, 동일한 Ca implantation amount를 갖고 lithograph를 하지 않은 알루미늄 단결정을 결정학적으로 배향이 연속되도록 겹친 다음 가압 소결하여 bicrystal을 만들었다. 이렇게 만들어진 bicrystal은, 그 내부에 우리가 원하는 형태와 결정학적 배향을 갖는 crack like pore를 형성시킬 수 있었으며, 이후, 이 결정을 열처리함으로써 각각의 열처리 온도에 있어서 Ca가 고순도 알루미늄의 계면 현상에 미치는 영향을 관찰하였다. 관찰은 광학 현미경과 stage micrometer를 이용하여 bicrystal 내부 기공의 내부 형태와 길이의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 노출된 표면의 관찰

본 실험에 사용된 가압 소결 조건은 두 가지였다. 하나는 Ar ion milling으로 표면에 mask pattern을 lithograph한 알루미늄 단결정 위에, 동일한 배향과 Ca implantation amount를 갖는 알루미늄 단결정을 덮은 다음 1,300°C에서 10 MPa의 압력으로 2시간 가압 소결하여(normal crack-like pore) bicrystal을 형성시켰고, 다른 하나는 mask pattern을 lithograph한 알루미늄 단결정을 다른 알루미늄 단결정으로 덮지 않은 상태에서 1,300°C에서 한시간 열처리를 하고, 이후 동일한 배향을 갖는 알루미늄 단결정을 덮은 다음 1,300°C에서 10 MPa의 압력으로 한시간 가압 소결하였다(exposed crack-like pore). 이때 나중에 덮은 알루미늄 단결정은 1,300°C에서 한시간 열처리를 받지 않았다. 이렇게 한 것은 이 온도 부근에서 Ca가 알루미늄의 표면에너지에 영향을 미쳐 어떤 안정한 표면을 형성시킨다면 표면 형상의 변화를 관찰할 수 있을 것으로 기대되었기 때문이었다. 그러나, normal crack-like pore와 exposed crack-like pore는 광학현미경 상으로 별다른 차이점이나 변화가 관찰되지 않았다. 이후 각 온도에서 열처리를 하면서 etching된 시편 내부의 normal and exposed crack-like pore의 열처리 조건에 따른 healing rate와 그에 수반되

는 morphological evolution을 광학 현미경으로 관찰하였다.

3.2. Hexagonal ligaments의 생성과 growth

Fig. 1은 100 ppm의 Ca를 알루미나의 표면에 implantation시켜 bicrystal로 만든 시편을 1,400°C에서 한시간 열처리한 시편의 crack-like pore 내부에 생성된 hexagonal bridging ligaments를 보여준다. 동일한 모양의 ligaments가 거의 비슷한 크기로 형성되었음을 관찰할 수 있다. 또한 이 결정들의 각 면은 hexagonal axis에 수직인 <110> 방향과 평행하게 성장되고 있음을 알 수 있었다. 따라서, 이 hexagonal ligaments의 성장 면은 {10 $\bar{1}$ x} 일 것으로 추정된다. 이런 hexagonal bridging ligaments는 S. Bak과 C. L. White³⁾이 보고한 바와 같이 prism plane에서 anisotropic Ca 편석 현상에 의하여 prism plane이 안정화되어 일어나는 현상으로 해석할 수 있다. 그러나, 이것은 산소가 육방조밀충진 구조를 갖는 알루미나에서 고유(intrinsic)한 현상으로도 생각할 수 있고, 다른 연구진들^{7,8)}이 알루미나에서 관찰한 것과 동일한 현상으로 해석될 수 있기 때문에 여기서 그 생성 원인을 단정짓기는 어렵다고 생각된다.

Fig. 2는 Fig. 1의 crack-like pore를 1,800°C에서 35시간 열처리한 이후의 모습이다. 열처리를 함에 따라서 hexagonal bridging ligaments가 성장했음을 알 수 있고, 성장함에 따라서 hexagonal bridging ligaments의 모서리가 둥글어져 가는 것을 알 수 있다. 또, 삼각형의 crack-like pore가 열처리로 인하여 healing이 진행되면서 수축되고 있다. 또한, 앞서의 Fig. 1에서와 비슷하게

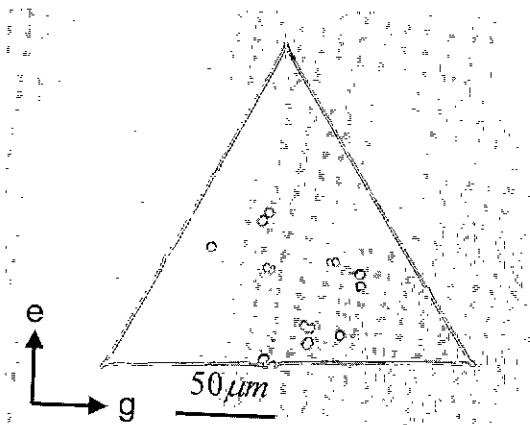


Fig. 1. Hexagonal bridging ligaments formed after 1 hour heat treatment at 1,400°C on the inner surface of 100 ppm Ca implanted crack-like pore. Note that the shape and size of the hexagonal bridging ligaments are regular

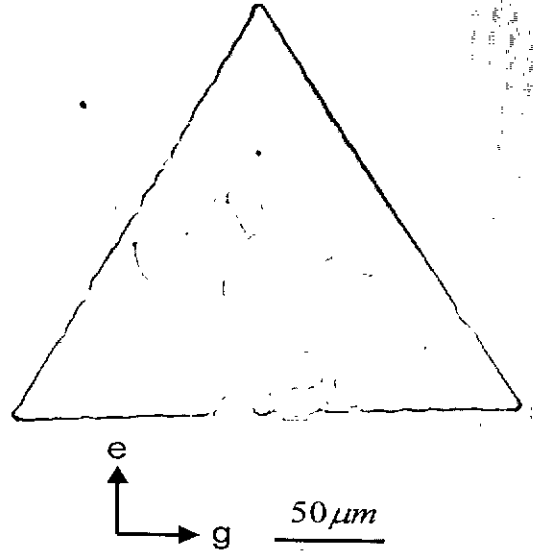


Fig. 2. Hexagonal bridging ligaments had grown after 35 hours heat treatment at 1,800°C on the same crack-like pore of Fig. 1. Note that the size after growth is regular, too, in spite of merging two small crystals formed at 1,400°C together.

hexagonal bridging ligaments의 크기가 거의 동일한 것을 알 수 있다. 특히, 2개의 hexagonal bridging ligaments가 1,400°C에서 근접하여 생성된 경우에 있어서 1,800°C에서의 열처리로 하나의 보다 큰 hexagonal bridging ligaments로 합쳐졌을 경우의 크기와, 하나의 hexagonal bridging ligaments가 1,800°C의 열처리로 성장한 경우의 크기와 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

Table 1은 1,400°C와 1,800°C에서 열처리한 시편의 crack-like pore에서 발견된 hexagonal bridging ligaments의 크기를 나타낸 것으로, 광학 현미경 사진에 나타난 것들의 크기를 측정 한 것이다. 이때, 서로 근접하여 열처리 이후에 하나로 합쳐지는 hexagonal bridging

Table 1. Size of Hexagonal Bridging Ligaments after 1 hour at 1,400°C and after 35 hours at 1,800°C*. The Size is the Largest Diagonal Distance in μm and Multiplied by No. of Feature

Temperature	Size (μm)	$\bar{m}(n)$
1,400°C	4.7×15, 5.9, 7.1, 8.3	5.1 (18)
1,800°C	13.6, 14.2, 15.4×2, 16.6×5, 17.8×2, 18.2, 18.9, 20×3, 24×2	17.9 (18)

*Measurements were made on the photographs.

ligaments는 계산에서 제외하였다. 각 온도에서의 hexagonal bridging ligaments의 크기는 거의 비슷함을 알 수 있고, 가장 작은 것과 큰 것의 차이가 2배를 넘지 않음을 알 수 있다. 이 결과에서 알 수 있듯이 1,400°C에서 생성된 hexagonal bridging ligaments는 1,800°C에서 35시간의 열처리를 거친 끝에 약 3배 정도로 성장하였음을 알 수 있다. 이러한 성장 속도는 일반적으로 판단하여 볼 때 그다지 빠르지 않는 것을 알 수 있고, 이것은 원래 알루미늄의 prism plane이 안정하기 때문이거나, S. Baik과 C. L. White⁷⁾이 보고한 바와 같이 Ca의 첨가가 알루미늄의 prism plane을 더욱 안정화시키기 때문에 일어나는 것으로 생각할 수 있겠다.

Fig. 3은 200 ppm의 Ca를 implantation시킨 알루미늄 bicrystal을 1,700°C에서 40분 동안 열처리한 다음에 생

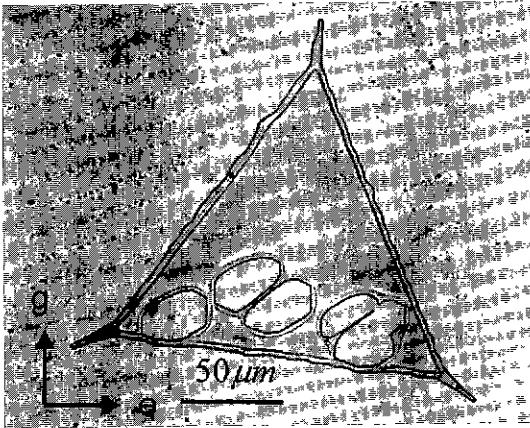


Fig. 3. Hexagonal bridging ligaments formed after 40 min. heat treatment at 1,700°C on the inner surface of 200 ppm Ca implanted crack-like pore. Note that, as well as Fig. 1 and 2, the shape and size of the hexagonal bridging ligaments are regular. And the shape of hexagonal bridging ligaments were somewhat elongated along a direction.

겨난 hexagonal bridging ligaments이다. 앞의 Fig. 1과 비교하여 볼 때, 생성된 hexagonal bridging ligaments의 크기가 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 또한, 앞서의 경우와 마찬가지로, 대부분의 hexagonal bridging ligaments가 비슷한 크기를 갖고 있다. 참고로 이 실험에 사용된 mask pattern의 모든 삼각형은 한 변의 길이가 200 μm 인 정삼각형이다.

또, 이렇게 생성된 hexagonal bridging ligaments의 모서리는 둥근 부분도 있지만, 아직까지 육각형의 모습을 어느 정도 알아볼 수 있는데, Fig. 1의 경우처럼 상대적으로 낮은 온도에서 생성된 hexagonal bridging ligaments는 정육각형의 모습을 하고 있지만, 보다 높은 온도에서 생성되는 hexagonal bridging ligaments의 경우에는 일부 모서리가 둥글어지고 있음을 알 수 있다. 반면에 Fig. 2에서처럼 낮은 온도에서 생성된 hexagonal bridging ligaments가 성장한 경우에는 모든 모서리가 둥글어져 감을 알 수 있다.

뿐만 아니라, 이 사진에서는 hexagonal bridging ligaments가 한쪽 방향으로 elongation되어 있으며, 모서리의 각도 한쪽 방향으로만 정육각형의 120도에서 벗어나 둥글어지는 것을 알 수 있다. 이렇게 한쪽 방향으로 길이가 길어지고, 한 쪽 방향으로 모서리가 둥글어지는 것은 (0001) basal plane에서 3 fold symmetry를 갖는 알루미늄에서 고유한 성질이 아니다. 이런 현상은 Ca의 첨가가 알루미늄의 표면에너지를 변화시킴으로서 발생하는 현상이거나, 단결정 알루미늄 기판을 제조하는데 있어서 basal plane의 연마 시에 약간의 오차가 생겨서 정확한 (0001) basal plane을 유지하지 못하였기 때문이 아닌가 생각된다.

Table 2는 Table 1에서의 마찬가지로 각 열처리 온도에서 새롭게 생성된 hexagonal bridging ligaments의 가장 큰 대각선 길이를 관찰한 것이다. 여기서 \bar{m} 는 평균 크기이며, n은 관찰한 갯수이다. 이것도 역시 광학현미경 사진에 나타난 것으로 측정하였으며, Fig. 2의 경우에서

Table 2. Size of Hexagon at Each Temperature and Each Ca Concentration*

Temperature	50 ppm Ca	$\bar{m}(n)$	100 ppm Ca	$\bar{m}(n)$	200 ppm Ca	$\bar{m}(n)$	$\bar{m}(n)$
1400°C			3.8, 4.7×7, 7.1, 8.3×2	5.5(11)	5.8, 7. 11	7.9(3)	6.0(14)
1500°C			4.7×8, 5.9	4.8(9)			4.8(9)
1600°C	6.5, 8.4, 9.3, 12, 14, 15, 16.8	11.7(7)	8.4, 9.3×4, 12	9.6(6)	18.7×3	18.7(3)	12.23(16)
1700°C			22×2, 26	23.3(3)	33, 38×3	36.8(4)	31(7)
1800°C			14.8×12	14.8(12)	17	17(1)	15.0(13)
$\bar{m}(n)$		11.7(7)		10.0(41)		22.2(11)	12.5(59)

*Measurements were made on the photographs. The size is diagonal (μm)

처럼 낮은 온도에서 생성되어 성장한 것들은 측정에서 제외하였다. 이 결과를 보면, Ca의 첨가량이 증가할수록, 또, 열처리 온도가 증가할수록 새롭게 생성되는 hexagonal bridging ligaments의 크기는 커지는 경향을 가짐을 알 수 있다.

뿐만 아니라, 200 ppm의 Ca가 implantation된 시편을 1,600°C에서 열처리한 경우와 100 ppm의 Ca를 implantation한 시편을 1,700°C에서 열처리한 경우를 경계로 하여 hexagonal bridging ligaments의 크기가 그렇지 않은 경우에 비하여 2배 이상 급격히 커지는 현상을 관찰 할 수 있다. 그런데, 1,800°C에서 생성되는 hexagonal bridging ligaments의 경우에는 오히려 그 크기가 작아지는 거동을 보이고 있다. 따라서 1,800°C에서 생성되었던 hexagonal bridging ligaments는 아마도 1,800°C에서 생성되었다기 보다는 열처리 이후의 냉각 도중에 생성되었던 것이 아닌가 생각된다.

왜냐하면, 경계 영역을 중심으로 하여 hexagonal bridging ligaments의 생성빈도 수는 오히려 약간 감소하는 경향을 보이고 있으며, 열처리 온도에 따라서 점점 커지는 hexagonal bridging ligaments의 크기 경향으로 미루어 보아, 보다 낮은 온도영역에서 생성된 것으로 보는 것이 타당하기 때문이다. 이 hexagonal bridging ligaments의 크기만을 기준으로 하여 생성 온도를 추정하여 본다면 100 ppm의 Ca가 첨가된 시편을 1,800°C에서 열처리 한 경우의 것은 열처리 이후 냉각 과정의 1,600°C~1,700°C의 온도 영역에서 생성된 것으로, 200 ppm의 Ca가 첨가된 시편의 경우 1,800°C에서 열처리 한 것은 역시 열처리 이후 냉각 과정의 1,600°C 부근의 온도 영역에서 생성된 것으로 추정된다.

이렇게 냉각 과정에서 hexagonal bridging ligaments가 생성되었다고 추정되는 것은 크기로부터 유추되기도 하거니와, 그 모서리의 모양이 둥글어지지 않고 120도의 정육각형 모양에 가깝게 유지되고 있고, 1,700°C에서 생성된 ligament들은 Fig. 3에서 보는 것처럼 한쪽 방향으로 길이가 늘어나는 현상이 발생하는데 반하여 1,800°C에서는 관찰이 되지 않기 때문이다. 만약, 이 hexagonal bridging ligaments가 열처리 최고 온도인 1,800°C에서나 승온 과정에서 생성되었다면 열처리 과정에서 모서리가 둥글어지는 현상이 발생하였을 것이나, 1,800°C의 열처리가 끝난 시편에서 발견된, 새롭게 생성된 hexagonal bridging ligaments의 모습은 그렇지 않았다. 또, 실험에 사용된 tungsten mesh를 발열체로 하는 진공로의 승온 속도가 30°C/min으로 빠르게 비하여, 수돗물에 의하여 이루어지는 로의 냉각 속도는 이것보다 다소 떨어지는 점으로 미루어 보아 냉각 도중에 생성된 것으로 파악하는 것이 타당하리라 본다.

3.3. Type of Crack-like Pore Healing

본 실험에서 형성시킨 crack-like pore는 열처리에 따라서 서서히 healing이 진행되는 것을 알 수 있었다. 그런데 이 healing은 전부 같은 형태로 일어나지 않고, 동일한 시편에서 크게 다음의 edge regression, ligament growth 및 flow의 3가지의 특징적인 형태로 진행되었다.

Fig 4는 200 ppm의 Ca를 알루미늄의 표면에 implantation시켜 bicrystal로 만든 시편을 1,700°C에서 160분 열처리한 시편의 crack-like pore의 모습이다. 이 crack-like pore는 직사각형의 모서리가 점점 내부로 밀려들어와(edge regression) crack healing이 진행되는 것이다. 이 사진에서 알 수 있듯이 동일한 Ca implantation 양을 갖는 시편에서 인접한 crack-like pore일지라도 healing rate는 서로 다를 수 있다

Fig. 5는 Fig. 4와 동일한 시편에서 관찰된 것으로

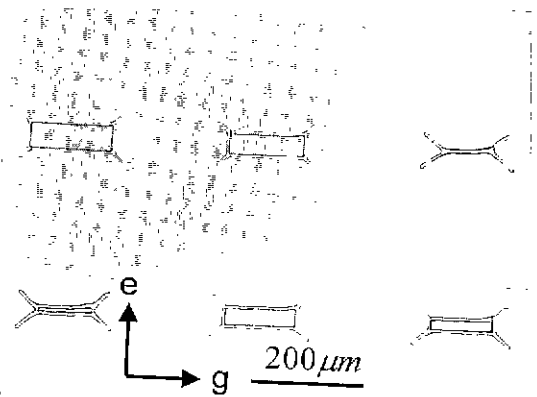


Fig. 4. Morphological evolution of crack-like pores after 160 min. heat treatment at 1,700°C on 200 ppm Ca doped specimen Edge regression is observed at all of the rectangular crack-like pores

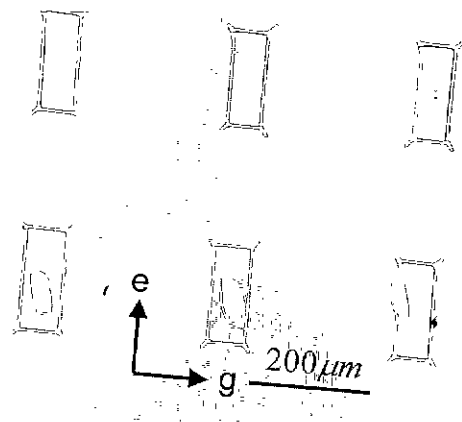


Fig. 5. Ligament growth on the same specimen of Fig. 4.

crack-like pore의 내부에 아래 위의 basal plane을 연결하는 부위(ligament)가 생성된 것과 그렇지 않은 것이 함께 나타나 있다. 이런 ligament가 생성된 것도 앞서 설명한 Edge regression은 역시 일어나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6에는 ligament가 생성되어 crack healing이 완전히 끝난 직사각형 모양의 crack-like pore 3개와 단지 edge regression만이 일어나고 있는 crack-like pore 하나가 나타나 있다. 이 경우를 보면 단지 edge regression이 일어나는 것보다 ligament가 생성되는 것이 crack healing이 빠르게 진행되는 것을 알 수 있다.

그렇지만 앞서 설명한 hexagonal bridging ligaments는 crack-like pore의 healing에 거의 영향을 미치지 않았고, Fig. 5에서 나타난 것과 같은 비대칭적이고 불규칙한 형태의 ligaments가 crack healing에 큰 영향을 미쳤으며, 실험의 진행 과정에서 Fig. 5에서 나타난 것과 같은 ligaments는 찾아보기가 어려웠으며, 대신에 Fig. 6에서와 같은 ligament의 성장이 끝나서 crack healing이 마무리된 crack-like pore는 상대적으로 관찰이 많이 되었다. 이런 점등으로 미루어 추측하여 볼 때, Fig. 5에서와 같은 불규칙한 형태의 ligament는 생성 및 성장 속도가 edge regression에 비하여 월등히 빠르다. 그렇기 때문에 상대적으로 생성이나 성장 과정에 있는 ligament가 관찰 확률이 낮았던 것으로 생각된다.

Fig. 7에는 1,800°C 이상의 고온에서 일어나는 crack-like pore의 healing의 또 다른 형태인 flow이다. 이 시편은 1800°C에서 35시간 열처리한 시편에서 관찰된 것으로서 이 형태는 마치 점성을 지닌 액체가 한쪽 방향으로 서서히 점성유동을 일으키면서 흘러가는 듯한 형태로 crack healing이 진행되어 가는 현상을 볼 수 있다. 이때, flow의 정도는 Ca의 첨가량과 비례하여 그 정도가 커짐

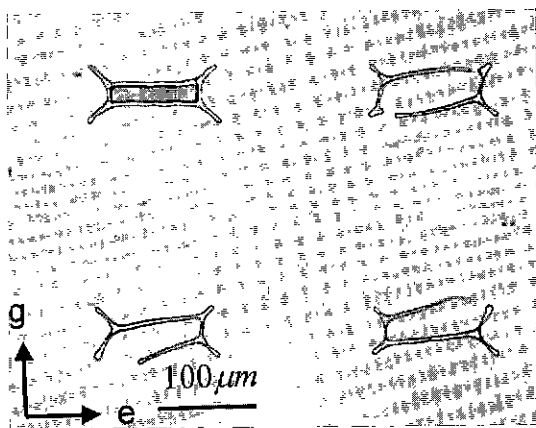


Fig. 6. Healed crack-like pore by ligament growth and healing of crack-like pore by edge regression is being in progress

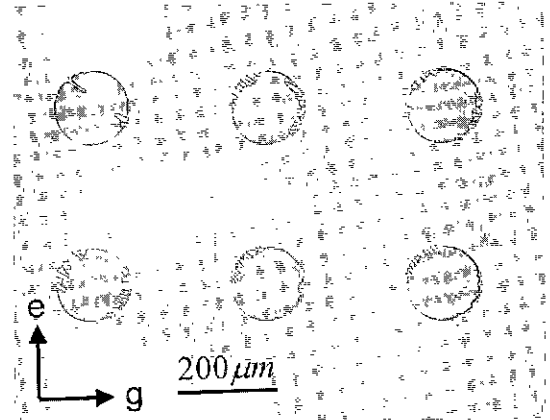


Fig. 7. Healing process of crack-like pore by flow type.

을 알 수 있었으며, 한 방향으로의 선택적인 흐름이 일어나고 있음이 관찰되었다. 이렇게 한쪽 방향으로의 흐름이 생기는 것에 대하여서는 다른 보고를 통하여 논하기로 한다.

그런데, CaO-Al₂O₃ system의 상평형도에서 살펴본다면 본 실험에서 첨가한 것과 비슷한 양의 Ca가 알루미늄에 첨가되었을 때는 액상이 생성되지 않는다. 그렇지만 이렇게 실험 사진에서 액상의 흐름과 비슷한 것을 볼 수 있는 점과, 앞선 연구의 결과에서 발견된 CaO·6Al₂O₃와 같은 물질로 미루어 볼 때, ion implantation에 의하여 첨가된 Ca가 알루미늄에 matrix에 고용되거나 내부로 확산되지 못하고 crack-like pore의 표면에 편석되어서 국부적으로 액상이 생성되었기 때문으로 판단된다. 이때 액상은 1,775°C의 eutectic point를 갖는 CaO·2Al₂O₃와 CaO·6Al₂O₃ 사이의 조성을 갖는 것으로 생각된다 (Phase Diagrams for Ceramists Fig. 2296).

이런 flow는 진행 속도가 edge regression에 비하여 느리다. 따라서 본 실험에서 관찰된 Edge Regression, Ligament Growth 및 Flow의 3가지 crack healing 과정은 그 속도 면에 있어서 Ligament Growth가 제일 빠르고, Edge Regression은 서서히 진행되며, Flow는 가장 느리다고 요약할 수 있다. 또, Ligament growth는 crack-like pore 중에서 선택적으로 일어나는데 비하여 edge regression과 flow는 거의 모든 crack-like pore에서 일어나지만, edge regression은 상대적으로 저온에서부터 진행이 되는데 비하여 flow는 1,800°C 이상의 고온에서야 진행된다고 하겠다.

4. 결 론

단결정(0001) sapphire의 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 알루미늄 bicrystal 내부의 crack-like pore morphology와 healing에 미치는 영향을 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 열처리 도중, 알루미늄 bicrystal 내부의 crack-like pore에 hexagonal bridging ligaments가 각이 진 모서리를 가지면서 형성되는 것을 관찰하였다. 이 hexagonal bridging ligaments는 생성 온도와 Ca의 첨가량이 같은 경우 비슷한 크기로 생성이 되는 것을 관찰할 수 있었으며, 생성온도와 Ca의 첨가량이 증가함에 따라 크기가 커지는 것을 알 수 있었다. 따라서 이런 hexagonal bridging ligaments는 알루미늄의 고유(intrinsic)한 성질로도 생각할 수 있지만, Ca의 첨가가 hexagonal bridging ligaments의 equilibrium size를 변화시키는 것을 알 수 있으며, 따라서, Ca가 이런 hexagonal bridging ligaments의 생성에 기여하고 있음을 알 수 있다.

2. 이렇게 형성된 hexagonal bridging ligaments는 고온에서 열처리가 진행됨에 따라 크기가 커지는 것을 알 수 있었으며, 동시에 각이진 모서리가 둥글게 변화되는 것을 관찰 할 수 있었다. 그러나 이 성장 속도는 대단히 느리고, 이렇게 생성된 hexagonal bridging ligaments가 crack-like pore의 healing rate에 거의 아무런 영향도 미치지 않았다. 이것은 Ca의 첨가에 의하여 생성된 hexagonal bridging ligaments가 안정하다는 것을 보여주고 있으며, 즉, Ca의 첨가가 hexagonal bridging ligaments의 특정 면(i. e., $\{10\bar{1}x\}$)을 안정화시키는 것으로 해석할 수 있다.

3. 본 실험에서 형성시킨 crack-like pore는 열처리에 따라서 서서히 healing이 진행되는 것을 알 수 있었다. 그런데 이 healing은 전부 같은 형태로 일어나지 않고, 동일한 시편에서 크게 Edge Regression, Ligament Growth 및 Flow의 3가지의 특징적인 형태로 진행되었다.

4. 관찰된 Edge Regression, Ligament Growth 및 Flow의 3가지 crack healing 과정은 그 속도 면에서 Ligament Growth가 제일 빠르고, Edge Regression은 서서히 진행되며, Flow는 가장 느리다고 요약할 수

있다. 또, Ligament growth는 crack-like pore 중에서 선택적으로 일어나는데 비하여 edge regression과 flow는 거의 모든 crack-like pore에서 일어나지만, edge regression은 상대적으로 저온에서부터 진행이 되는데 비하여 flow는 1.800°C 이상의 고온에서 진행된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 Post Doc. 지원에 의하여 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R. L. Coble, "Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts," *J. Appl. Phys.*, **32**(5), 793-799 (1961).
2. H. L. Marcus and M. E. Fine, "Grain Boundary Segregation in MgO-Doped Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(11), 568-570 (1972).
3. S. Baik and C. L. White, "Anisotropic Ca Segregation to the Surface of Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(9), 682-688 (1987).
4. C. A. Handwerker, P. A. Morris and R. L. Coble, "Effects of Chemical Inhomogeneities on Grain Growth and Microstructure in Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 130-136 (1989).
5. P. A. Morris, "Impurities in Ceramics. Processing and Effects on Properties." pp 50-85, in *Ceram. Trans. Vol. 7. "Sintering of Advanced Ceramics,"* Edited by C. A. Handwerker, J. E. Blendell and W. A. Kaysser, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1990.
6. 김배연, "Ion Implantation으로 Ca를 첨가한 단결정 Al_2O_3 의 Crack-like Pore의 Healing 거동-I. Crack-like Pore의 형성과 Morphological Evolution." *요업학회지*, **34**(8), 834-842 (1997).
7. J. Choi, D. Kim, B. J. Hockey, S. M. Wiederhorn, A. R. Roosen, C. A. Handwerker, J. E. Bendell, W. C. Carter and A. R. Roosen "Equilibrium Shape of Internal Cavities in Sapphire," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(1), 62-68 (1997)
8. M. Kitayama and A. M. Glaeser, "A New Method for Determining The Wulff Shape of Alumina." pp. 285-292 in *"Sintering Technology,"* Edited by R. M. German, G. L. Messing and R. G. Cornwall, Mercel Dekker, Inc. 1996.