

## Ca<sup>++</sup>를 implant한 단결정 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 열처리에 의한 형태학적 변화

김배연

인천대학교 재료공학과, 인천, 402-749

(1999년 3월 17일 접수)

### Heat treatment induced morphological changes of Ca<sup>++</sup> implanted single crystal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Bae-Yeon Kim

Department Material Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

(Received March 17, 1999)

**요 약** Ion implantation, photo-lithography, Ar ion milling, hot press를 이용한 micro-fabrication 방법으로 고순도 단결정 알루미나 표면에 Ca를 제한된 양으로 첨가하고, 내부에 여러 가지 형태의 기공을 갖는 bi-crystal을 만들었다. 이 bi-crystal 고순도 알루미나에 미치는 Ca의 영향을 평가하기 위하여 내부 기공의 형태 변화와 결정의 성장을 열처리에 따라 광학현미경으로 관찰하였다. 열처리에 따라 inner crack-like pore의 내부 표면에 dot와 육각형의 형태를 갖는 결정 입자가 생성되는 것을 관찰 할 수 있었다. 1,500°C로 열처리한 경우에 CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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 limit 또는 diffusion rate가 변화하는 것으로 생각된다.

**Abstract** Controlled Ca impurity implanted inner crack-like pore in the high purity alumina bi-crystal had been created by micro-fabrication technique, which includes ion implantation, photo-lithography, Ar ion milling, and hot press. The morphological change and the growth of crystals formed by heat treatment in Ca doped high purity single crystal alumina, were observed using optical microscopy. The dot was developed and hexagon like crystal appeared on inner surface of crack-like pore after heat treatment. Bar type crystals, probably CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, were observed on the inner surface of 100 ppm Ca implanted specimen 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 little increase of Ca solubility limit to alumina and/or changes of diffusion coefficient of Ca in alumina around this temperature.

#### 1. 서 론

알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)는 강도가 크고 경도가 높으며, 고온에서 잘 견디는 등의 기계적 성질이 좋아서 대표적인 세라믹스 중의 하나라고 할 수 있다. 특히, 고순도일수록 여러 가지 물성이 뛰어나다. 하지만 98% 이상의 고순도 알루미나 세라믹스는 소결 온도가 1,650°C 부근의 고온에 필요하기 때문에 소결이 어려운 단점이 있다. 이런 고순도 알루미나의 소결을 위하여 여러 가지 소결 조제를 사용한다.

이런 소결 조제에 대한 연구로는 R. L. Coble[1]이 알루미나의 소결에 있어서 소량의 Mg를 첨가하는 것이 소결 알루미나의 미세구조 형성에 있어서 좋은 영향을 미치며, 알루미나 분말을 이룬 밀도에 이르도록 소결을 촉진시키는

역할을 하는 것으로 보고한 이후, 알루미나의 소결에 있어서 Mg의 역할이 많은 학자들에 의하여 깊이 있게 연구되어져 왔다. 그렇지만, 같은 2가의 알칼리 토류 금속이면서 주기율표 상에서 바로 아래에 위치하고 있는 Ca는 그 물리화학적 성질이 알루미나의 소결에 좋은 영향을 미치는 Mg와 대단히 유사함에도 불구하고, 알루미나의 소결에 abnormal grain growth를 불러일으키고, 치밀화를 방해하는 등의 나쁜 영향을 주는 것으로 알려져 왔다.

그런데, 이런 Ca은 고순도 알루미나 분말에 있어서 일반적인 불순물 중의 하나[2]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 일으키는데에 대한 적절한 이론적인 정보가 부족한 편이며, 알루미늄에 대한 Ca의 solubility limit에 대하여서도 정확하게 보고된 바도 없다.

그 중에서 J. J. Rasmussen과 W. D. Kingery[3]는 CaO를 첨가한  $Al_2O_3$  결정의 밀도 측정값이 CaO- $Al_2O_3$  solid solution의 밀도 계산 값보다 훨씬 작다는 것을 보고하면서 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 알루미늄에 대한 고상 용해도는 몇몇 학자들에 의하여 상세히 보고된 바 있다[4, 5].

또한, J. D. Powers와 A. M. Glaeser[6]는 Ca가 첨가된 고순도 알루미늄의 micro-fabricated alumina에서 triangular bridges를 관찰하였는데, bi-crystal의 내부에 형성시킨 inner crack-like pore가 triangular 형태의 ligaments로 연결됨으로써 crack-like pore의 전체 표면에너지를 감소시키는 방향으로 crack healing이 진행되는 것을 보고하였다. 그런데, 이후의 소결 과정을 보면, 오히려 Mg를 첨가한 경우보다 Ca를 첨가한 경우가 훨씬 crack healing rate가 빠른 것으로 나타나 있으며, 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.

본 연구에서는 ion implantation으로 알루미늄 단결정의 표면에 Ca를 50, 100 및 200 ppm 첨가하고, micro-fabrication technique을 이용하여 표면에 여러 가지 형태를 음각한 다음, 동일한 결정 배향과 동일한 농도로 Ca를 implantation시킨 알루미늄 단결정 판을 덮고, hot press로 두 장의 단결정을 접합시켜서 bi-crystal을 만듦으로써, 단결정 내부에 특정농도의 impurity level과 특정 형상을 갖는 inner crack-like pore들 형성시키고, 여러 가지 온도에서 열처리하여 그 변화를 관찰함으로써, 고순도 알루미늄의 열처리에 미치는 Ca의 효과를 보다 정확히 규명해 보고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발물질

본 실험에 사용한 알루미늄 단결정은 Adolf Meller Co.의 optical grade 제품으로서 (0001)면을 갖는 sapphire wafer( $\approx 51 \text{ mm} \times 51 \text{ mm} \times 0.38 \text{ mm}$ )를 선택하였다. 이 제품의 순도는 99.996%이며, 제조 업체에서 제공하는 불순물

Table 1

Impurities and its amounts of high purity optical sapphire wafer (ppma)

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

의 종류와 그 양은 Table 1과 같다.

이 wafer의 결정학적 방향은 X-ray Laue camera를 사용하여 측정하였으며, 이 결과로부터 본 실험에 사용된 sapphire plate가 (0001)면을 표면으로 갖고, 그 한 변의 방향이 각각  $\langle 1\bar{1}20 \rangle$ 와  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  direction이었다.

### 2.2. Ion implantation

단결정 알루미늄인 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 이온의 depth profile은 Pearson IV distribution function으로 계산하였다. Ion implantation은 Santa Clara(CA, U.S.A.) 소재의 IICO사에서 하였다. 이때 사용된 energy는 각각 90 kV( $Ca^+$ ) 및 260 kV( $Ca^{++}$ )였다.

이런 ion implantation technique에 의해서 고체의 내부에 강제로 침투시킨 Ca ion때문에 물리적으로는 sapphire의 결정 구조에서 많은 defect가 발생하고, 내부에서 화학적으로 stoichiometry가 맞지 않게 되리라고 생각되어, 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 알루미늄 도가니 안에 넣어 대기 중에서 1,000°C, 한 시간 annealing하였다. 또한 이 도가니로부터의 오염을 방지하기 위하여 새 도가니를 진공 중에서 1,800°C에서 한 시간 가열하여 혹시 존재할지 모르는 volatile 성분을 제거한 다음 사용하였다.

### 2.3. Ion-beam lithography

Sapphire의 표면에 여러 가지 형태의 기공을 만들기 위

### Preparation of Microdesigned Internal Defect Structures

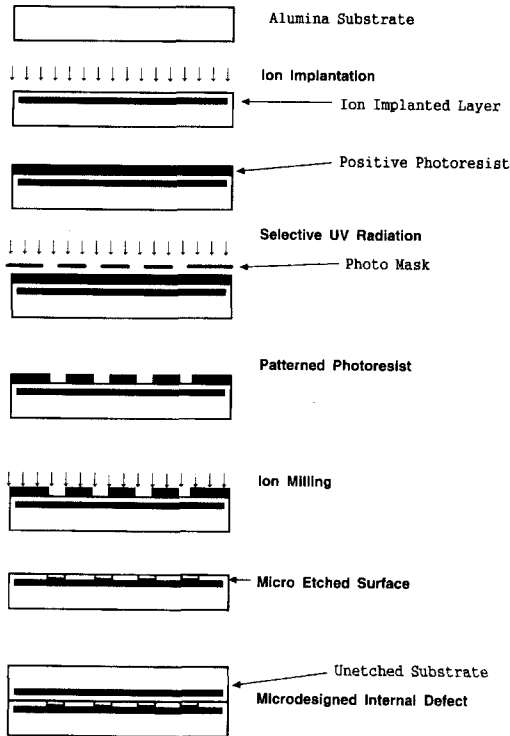


Fig. 1. Formation procedure of controlled Ca impurity implanted inner crack-like pore in the high purity alumina single crystal. The bi-crystal had been created by micro-fabrication technique, which includes ion implantation, photo-lithography, Ar ion milling, and hot press.

하여 사용한 lithography 과정은 Fig. 1과 같다. Sapphire 표면을 세척하고 Spin Coater를 이용하여 5,500 rpm의 회전수로 Shipley 1400:13 positive photoresist(Shipley Co., Inc., Santa Clara, CA, U.S.A.)를 coating하고, Canon projection printer(mask aligner, Canon, Santa Clara, CA, U. S. A.)를 이용하여 여러 가지 형태가 새겨진 mask로 Pattern을 입힌 다음, 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. Lithography와 ion beam etching은 전부 Class 100의 청정도를 갖는 clean room(Micro Fabrication Laboratory, at U. C. Berkeley) 내에서 진행하였다.

### 2.4. Hot press and heat treatment

Lithograph한 단결정의 면이 위로 오도록 놓고, 그 위에 Ca를 implantation시킨 wafer를 implantation된 면이

아래로 향하도록 하여 두 장의 wafer를 그대로 겹쳐서 hot press함으로써 bi-crystal을 형성시켰다. 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.

이렇게 bi-crystal을 만든 이유는 그렇게 함으로써 lithograph된 형태가 closed pore를 형성하게 되고, 이후의 실험진행에서 contamination을 배제할 수 있어 기공의 형태학적 변화를 관찰하는데 있어서 유리하다.

이때 hot press는 1,300°C의 온도에서 10 MPa의 압력으로 한시간 동안 하였다. 이때 내부는  $4 \times 10^{-4}$  Torr 이하의 진공으로 유지하였다. 이렇게 bonding한 시편은 표면의 거칠음을 제거하기 위하여 15  $\mu$ m, 6  $\mu$ m, 1  $\mu$ m diamond paste(South Bay Technology Inc., U.S.A.)를 차례로 이용하여 polishing을 하였다. Polishing이 끝난 시편은 세척한 다음, 고순도 알루미늄이나 도가니에 넣고, 진공로에서 1,300°C부터 100°C 간격에 따라 열처리를 하였다. 진공로 내의 진공도는 turbo molecular pump를 사용하여 최소한  $2 \times 10^{-4}$  Torr 이하로 유지하였으며, 대부분의 경우  $5 \times 10^{-5}$  Torr 부근 또는 그 이하의 진공도가 유지되었다.

### 2.5. 관찰

열처리를 한 bi-crystal 시편은 광학 현미경으로 100~1,000배의 배율 조건으로 관찰하였다. 이때 투과광 및 반사광을 배율 조건과 시료의 상황에 따라 각각 적절히 사용하였다. 시편 내부의 길이는 현미경에 부착된 micrometer로 직접 측정을 하였으며, 일부는 1/100 mm 눈금이 있는 micrometer를 동일 배율로 촬영한 사진을 비교하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 200 ppm의 Ca를 첨가하여 1,800°C에서 한시간 열처리한 bi-crystal 시편의 현미경 사진이다. Fig. 2의(A)는 단결정의 표면을 관찰한 것으로 표면에 물결 무늬가 발달되어 있음을 알 수 있다. Fig. 2의(B)는 앞서 기술한 실험 방법대로, mask와 ion milling으로 만든 crack-like pore를 갖는 알루미늄 단결정의 같은 부위에 있는 동일한 시편 내부 기공을 찍은 것이다. 이 결과를 보면 이런 물결 무늬가 시편의 내부와 외부에 동일한 방향으로 생성되어 있음을 알 수 있다. 이런 물결 무늬는 단결정을 자르고 연마하는 과정에서(0001) basal plane을 따라서 완벽하게 정확한 기공이 어렵기 때문에 표면에 존재하던 원자들이

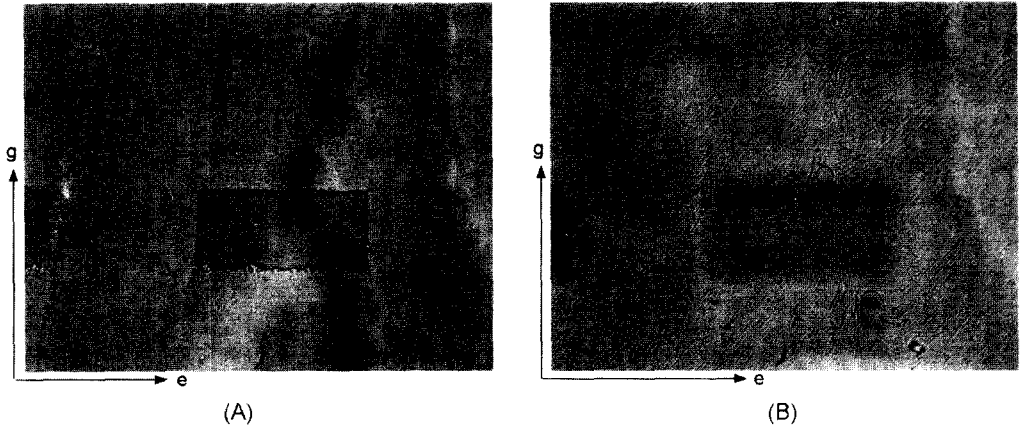


Fig. 2. River patterns on 200 ppm Ca doped alumina surfaces heat treated at 1,800°C for 1 hour. The river pattern marked along with one direction all over the specimen, in spite of (A) inner and (B) outer surface of single crystal alumina. The notations of direction e and g is  $\langle 1120 \rangle$  and  $\langle 1100 \rangle$ , respectively.

특정 방향과 면을 따라서 표면을 형성하지 못하게 될 것이다. 이런 표면은 이후의 열처리에 따라서 표면 에너지가 낮아 안정한 면으로 재배열이 일어나게 될 것이며, Fig. 3에 나와 있는 것처럼 계단 상의 배열을 최종적으로 하게 되기 때문에 일어나는 현상으로 해석할 수 있다.

그런데, 이런 물결 무늬는 시편의 전체 표면에서 일어났으며, 일정한 방향을 유지하고 있는 것을 알 수 있었다. 이 물결 무늬의 방향은 (0001)면 상에서 hexagonal axis의  $\langle 1120 \rangle$ 와 반시계 방향으로 7.5° 기울어져 있었으며, 30°의 3/4 정도의 값이다.

참고로 이 단결정의 제조사인 Adolf Meller Co.에서 밝히는 (0001)면과 [1120]와 [1100] direction에 대한 방향의 정확성에 대한 오차는 1% 이내이다.

Fig. 4는 앞서 기술한 실험 방법대로 만든 mask와 ion milling으로 만든 crack-like pore 중의 하나를 광학 현미경으로 관찰한 것이다. 이 직사각형 모양의 크기는 100 μm×200 μm이다. 이런 현미경 관찰로 원래의 mask 내에 있던 형상들이 그대로 etching이 되어 있음을 알 수 있다. Bonding이 끝난 시편을 광학 현미경의 투과광으로 관찰한 결과, lithography로 형성시킨 pore 부분이 그 외의 부분보다 다소 짙은 색으로 변해 있음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 crack like pore의 내부의 계면에서 빛의 굴절과 산란이 일어남으로써 상대적으로 투과되는 빛의 양이 적어짐으로써 일어나는 현상이다.

그런데 이 Fig. 4에서 보이는 것처럼 시편 내부에 있는 기공의 표면에 작고 검은 dot들이 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이런 현상은 거의 대부분의 기공에서 같은 현상을 관찰할 수 있었으며, 불순물로 첨가한 Ca가 알루미늄의 내부 기공 표면으로 segregation되면서 생기는 현상이

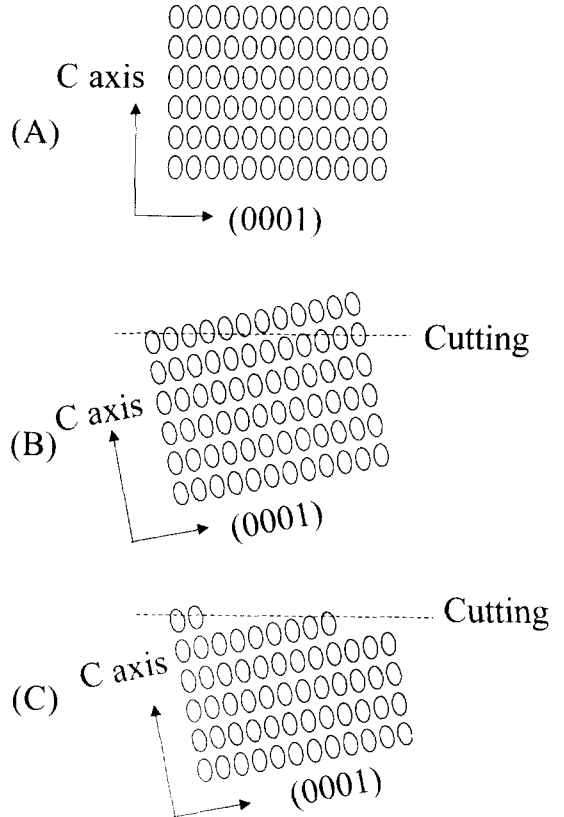


Fig. 3. Formation of river pattern.

다. 이런 dot들은 Ca의 첨가량에 따라서 같은 크기의 기공에 존재하는 숫자가 거의 일정한 경향을 보였으며, 이러한

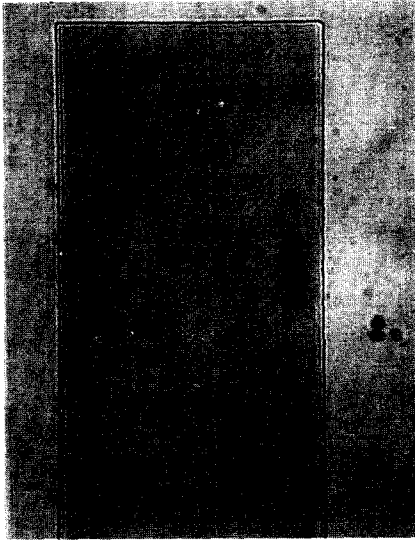


Fig. 4. Dots found at 100 ppm Ca doped single crystal alumina heat treated at 1,400°C for 1 hour. The actual size of this micro designed rectangular type inner crack-like pore is 200 μm×100 μm×0.165 μm. The notations of direction e and g is <1120> and <1100>, respectively.

현상은 1,800°C로 열처리한 시편에서까지도 유지되었다.

Fig. 5는 200 ppm의 Ca를 첨가한 시편을 1,400°C에서 한시간 열처리한 crack-like pore에서 관찰된 hexagon

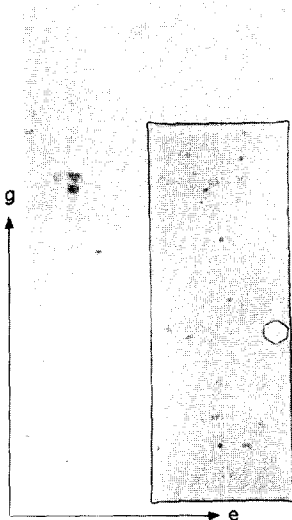


Fig. 5. Hexagonal crystal found at 100ppm Ca doped single crystal alumina heat treated at 1,400°C for 1 hour. Note that the length of longer side of the rectangle is 200μm. The notations of direction e and g is <1120> and <1100>, respectively.

like crystal이다. 이 hexagon like crystal은 각 면은 hexagonal axis에 수직인 <1100> direction과 평행하게 성장하고 있다. 따라서, 이 hexagon like crystal과 실험에 사용된 알루미늄 단결정 표면인 (0001) basal plane과 이루는 결정 성장 면은 {101x}일 것으로 추정된다. 이런 hexagon like crystal은 Ca의 첨가에 의한 영향이라기 보다는 hexagonal close packing 구조를 산소가 갖는 알루미늄 고유(intrinsic)의 현상으로도 생각할 수 있고, 다른 연구진들[7, 8]이 관찰한 hexagon like cavities와 비슷한 것이다.

또한, 이 현상은 S. Baik과 C. L. White[9]이 보고한 바와 같이 prism plane에서 anisotropic Ca segregation 현상에 의하여 prism plane이 안정화되어 일어나는 현상으로도 해석할 수 있다. 즉, prism plane이 Ca의 anisotropic Ca segregation 현상에 의하여 안정화되어 surface energy가 basal plane의 surface energy보다 낮아질 것으로 생각된다. 이것은 내부 기공이 열처리에 의하여 보다 안정한 표면을 갖는 Ca의 prism plane으로의 anisotropic segregation과 더불어 이런 새로운 결정과 그에 따르는 surface energy를 갖는 안정한 표면을 형성함으로써 내부 기공 전체의 표면 에너지를 낮추기 때문이다.

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 다음에 자세히 설명하고자 한다.

이런 hexagonal crystal은 열처리에 따라서 변이 이루는 모서리가 둥글어지면서 자체 소결 현상을 일으킴과 동시에 크기가 성장하였다. Fig. 6의(A)는 100 ppm의 Ca를 implantation하여 1,400°C에서 한시간 열처리한 시편의 내부 기공에서 관찰된 hexagonal crystal 들이다. 이 사진에서 보면 대부분의 hexagonal crystal은 거의 비슷한 크기를 갖고 있으며, 각 변의 방향이 일정하다. Fig. 6의(B)는 동일 시편을 1,800°C에서 열처리하여 Fig. 6(A)의 부분을 관찰한 것이다. 이 두 사진을 비교하여 보면 1,400°C의 상대적으로 낮은 온도에서 형성된 hexagonal crystal은 1,800°C의 고온에서 열처리됨에 따라 크기가 커지고, 120°로 각이 진 모서리가 자체 소결 현상과 비슷하게 둥글어졌다.

또한, 1,400°C 이상의 온도에서 열처리를 하여도 더 이상의 hexagonal crystal이 이 부근에서 형성이 되지 않았음을 알 수 있다. 이런 점은 이 hexagonal crystal이 단결정 알루미늄의 본성적인 성질(Intrinsic)이 아니라 환경적인 농도로 첨가한 Ca에 의한 영향일 수도 있음을 말해준다.

Fig. 7은 100 ppm의 Ca를 첨가한 시편을 1,500°C에서

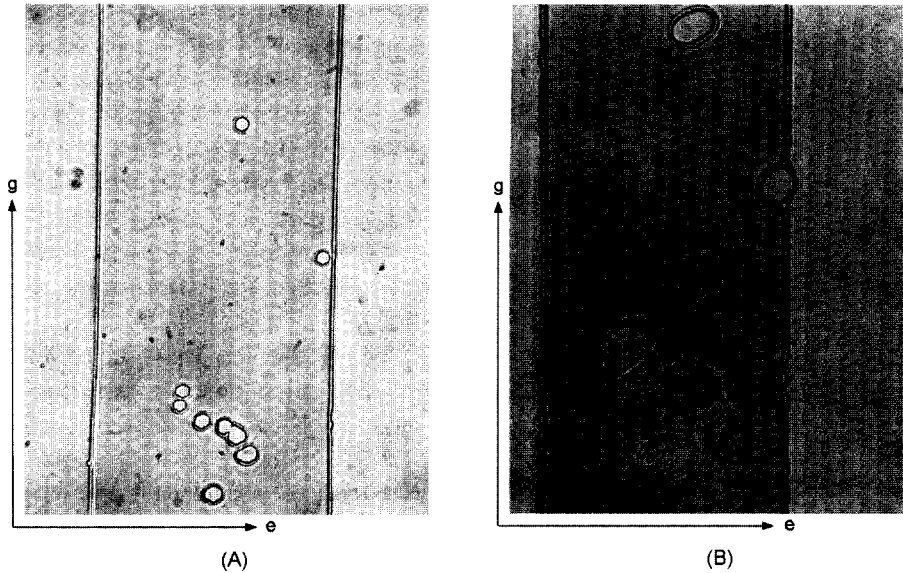


Fig. 6. Hexagonal crystals formed in the inner crack-like pore at 100 ppm Ca doped alumina. Note that in the photograph (A) the hexagonal crystals formed at 1,400°C had almost same size, and they had grown after heat treatment at 1,800°C for 1 hour, as shown in the photograph (B). The growth of the hexagonal crystals made its corner become round. The notations of direction e and g is  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  and  $\langle 1100 \rangle$ , respectively.

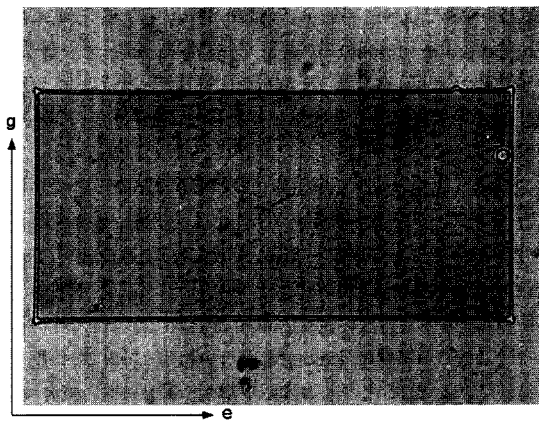


Fig. 7. Photomicrographs of bar type  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals appeared after 1 hour heat treatment at 1,500°C on the inner crack-like pore surface of 100ppm Ca doped alumina. The direction e is  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , and g,  $\langle 1100 \rangle$ . These bar type crystals disappeared after 1 hour heat treatment at 1,600°C. The notations of direction e and g is  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  and  $\langle 1100 \rangle$ , respectively.

한시간 열처리한 것의 crack-like pore에서 관찰된 bar type의 결정이다. 이 bar type 결정은  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  system에서 흔히 관찰되는 magnetoplumbite type의  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  결정으로 보여진다. 이 bar type 결정은 일부가

사진에서처럼 길게 성장한 것도 있었지만, 대부분은 짧은 것들이 internal crack surface에 분산되어 존재하였다.

이것은 앞의 결과와 마찬가지로 Ca가 알루미늄의 표면에 segregation되어서 일어나는 현상이며, 따라서, 알루미늄 결정 내에 존재하는 Ca가 S. Baik과 C. L. White[9]가 보고한 바와 같이 prism plane에 anisotropically segregation되기도 하였겠지만, internal pore surface에도 segregation이 잘 되는 것을 알 수 있다. 이런 surface segregation 현상은 Ca의 segregation이 grain boundary에 집중된다는 H. L. Marcus와 M. E. Fine의 보고 [10]와 유사하다. 이것은 1,500°C까지 (0001)면을 따라서는 Ca의 segregation 현상이 발견되지 않았다는 S. Baik과 C. L. White[9]에 의한 보고와는 다른 경향을 나타내는 것으로 보이지만, Ca의 segregation이 (100) prism plane 이나 (0001)면과 같이, 결정 내부의 어떤 특정한 표면 보다는 grain boundary 또는 그와 유사한 pore의 inner surface와 같은 계면에 우선 되기 때문에 일어나는 현상으로 생각된다.

그런데, 이 bar type의 결정은 1,600°C에서 한 시간 열처리한 경우에 전부 사라지는데, 이렇게 생성된 bar type결정  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 melting point( $>1,815^\circ\text{C}$ ) 이하의 온도인 1,600°C의 낮은 온도에서 열처리를 하면 사라지는 현상은, ion implantation으로 첨가된 Ca가 알루미늄 전체에 고르게 존재하는 것이 아니라 알루미늄 단결정

의 표면에서 고작 200 nm 정도의 깊이에만 존재하고 있었으며, 그 양도 비중이 3.36인 CaO의 형태로 표면에 전부 segregate된다고 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 limit 나 diffusion rate가 아주 조금이나마 차이가 있다면, 이 bar type 결정이 열처리에 의하여 사라질 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정의 (0001)면을 선택하여 X-ray Laue camera로 결정학적 방향을 확인하고, 표면에 ion implantation으로 Ca ion을 50, 100 및 200 ppm 첨가하였다. 여기에 photo lithography와 Ar ion milling을 이용하여 직사각형 등의 형태를 음각하고, 동일한 배향과 Ca implantation amount를 갖는 단결정을 hot press로 결합시켜 내부에 원하는 형태의 기공을 갖는 bi-crystal을 만들었다. 이 bi-crystal을 열처리하여 Ca ion이 알루미늄에 미치는 영향을 관찰하였다. 열처리에 의하여 표면에 물결 무늬가 발달하는 것을 관찰하였으며, inner crack-like pore의 내부 표면에 dot와 육각형의 형태를 갖는 결정 입자가 생성되었다. 1,500°C로 열처리한 경우에 CaO · 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 생각되는 bar형태의 결정이 표면에 석출되는 것이 관찰되었으며, 이 결정이 1,600°C에서 열처리하면 사라지는 것으로 보아 이 온도 부근에서 알루미늄에 대한 Ca의 solubility limit 또는 diffusion rate가 변화하는 것으로 판단된다. Implantation으로 첨가된 Ca는 알루미늄 내부 표면인 crack-like pore과 alumina의 prismatic plane에

segregation된다.

#### 감사의 글

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

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] R.L. Coble, J. Appl. Phys. 32 (1961) 793.
- [ 2 ] P.A. Morris, Ceram. Trans. Vol. 7. Sintering of Advanced Ceramics, C. A. Handwerker, J. E., Blendell, and W. A. Kaysser, Ed. (Amer. Ceram. Soc. Columbus, OH 1990) p. 50.
- [ 3 ] J.J. Rasmussen and W.D. Kingery, J. Amer. Ceram. Soc. 53 (1970) 436.
- [ 4 ] P.J. Jorgensen, J. Amer. Ceram. Soc. 48 (1965) 207.
- [ 5 ] S.K. Roy and R.L. Coble, J. Amer. Ceram. Soc. 51 (1968) 1.
- [ 6 ] J.D. Powers and A.M. Glaeser, J. Amer. Ceram. Soc. 75 (1992) 2547.
- [ 7 ] J. Choi, D. Kim, B.J. Hockey, S.M. Wiederhorn and A.R. Roosen, J. Amer. Ceram. Soc. 80 (1997) 62.
- [ 8 ] M. Kitayama and A.M. Glaeser, A New Method for Determining the Wulff Shape of Alumina, Sintering Technology, 1st. ed., Randall M. German, Gary L. Messing and Robert G. Cornell Ed., (Marcel Dekker, New York 1996) p. 285.
- [ 9 ] S. Baik and C.L. White, J. Amer. Ceram. Soc. 70 (1987) 682.
- [ 10 ] H.L. Marcus and M.E. Fine, J. Amer. Ceram. Soc. 55 (1972) 568.