

## 저온 열처리 과정에서 일어나는 (0001) $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판 표면의 형상 변화

이근형<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 동의대학교 융합부품공학과

### Surface Morphological Evolution of (0001) $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrate During Low Temperature Annealing

Geun-Hyoung Lee<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials & Components Engineering, Dong-eui University, Busan 614-714, Korea

(Received May 10, 2010; Revised October 15, 2010; Accepted October 25, 2010)

**Abstract:** Evolution of surface morphology of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate was investigated as a function of annealing temperature and time. Commercial (0001)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal substrates were annealed in the range of 600-1000°C in air. At 600°C, step-terrace structure started to be formed on the substrate. However, the surface roughness on the terrace was still considerable and a number of islands were observed on the step edges as well as the terraces. As the annealing temperature increased, the islands were absorbed into the step edges. Thus the terraces were smoother and the step edges were more straightened. Well-defined surface with a step height of 0.2 nm was formed above 900°C. On the other hand, when the substrate was annealed at a fixed temperature of 1000°C, the change of surface morphology was observed for the substrate annealed for 10 min. After the annealing for 30 min, the surface on which any islands could not survive was observed.

**Keywords:**  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate, Low temperature annealing, Step-terrace structure.

#### 1. 서 론

기판의 표면 스텝구조는 박막의 성장양식을 제어하여 박막의 결정성을 향상시킬 수 있기 때문에 원자수준의 표면 스텝들을 갖는 기판들의 제작이 큰 관심을 받아왔다. 최근에는 기판의 표면 스텝구조를 이용하여 나노선과 나노점과 같은 나노구조들을 제작할 수 있게 됨으로써 기판의 표면 스텝 구조의 거동에 관한 연구가 다시 주목을 받게 되었다 [1]. 특히, 나노구조의 두께와 폭이 점차 작아짐에 따라 기판의 표면구조는 나노구조의 물성에 큰 영향을 미치는 중요한 인자

가 되었다.

한편,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정 기판은 GaN, ZnO 박막으로 구성된 청색 또는 자외발광 소자를 제작하기 위한 기판으로 널리 사용되기 때문에 표면의 스텝-테라스 구조를 이용한 박막 성장의 제어를 통하여 고품질의 발광 소자 개발이 기대되며 [2], 또한 표면 스텝구조를 이용하여 ZnO 나노선을 비롯한 다양한 산화물 나노구조의 제작이 기대된다 [3]. 따라서  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정 기판의 표면 스텝구조에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다 [4-7].

시판되고 있는 단결정 기판들은 단결정 잉곳을 슬라이싱 한 후, 기계·화학적 연마 과정을 거친다. 연마된 기판의 표면은 요철 등을 포함한 결정학적 결함들

a. Corresponding author; ghl@deu.ac.kr

이 잔재하고 있다. 이러한 요철들은 평형상태의 결정 형상에서 발견되는 표면과는 다른 결정학적 방위를 갖는 표면들로 구성되어 있기 때문에 고온에서 수 시간 열처리를 하면 요철부위의 불안정한 표면에 있는 원자들이 낮은 표면에너지에 갖는 안정한 결정학적 방위를 갖는 표면으로 재배열한다. 이러한 열처리 과정 중에 기판 표면에 스텝구조가 형성된다. 이는 기판을 슬라인싱하고 연마하는 과정에서 가공기의 각도 편차 (허용각도  $\leq 0.5^\circ$ )로 인해, 요구되는 면으로부터 약간 어긋난 각도를 가진 비스듬한 면 (vicinal surface)이 표면에 형성되기 때문이다. 스텝간의 간격은 어긋난 각도 (miscut angle)에 의해 정해진다. 원자들의 재배열 과정을 통하여 안정한 결정학적 방위를 갖는 표면을 형성하는 패시팅 (faceting) 과정을 연구한 결과들이 보고되고 있다.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  기판의 패시팅 과정에 대한 연구결과들도 다수 보고되고 있다 [3-6]. 그러나 주로 원자의 확산속도가 빠른  $1100^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 열처리하였을 때 나타나는 기판 표면 형상의 변화에 대한 연구결과들이다.

본 논문에서는 원자의 확산속도가 상대적으로 느린  $1000^\circ\text{C}$  이하의 낮은 온도에서 열처리하였을 때 나타나는 (0001)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  기판표면의 형상변화를 관찰하였고, 특히 열처리 과정 동안에 일어나는 스텝 엷지와 테라스 표면의 변화 거동을 관찰하였다.  $900^\circ\text{C}$  이하의 열처리에 의해서도 기판 표면에 0.2 nm 높이의 스텝들로만 구성된 테라스-스텝구조의 제작이 가능하였다.

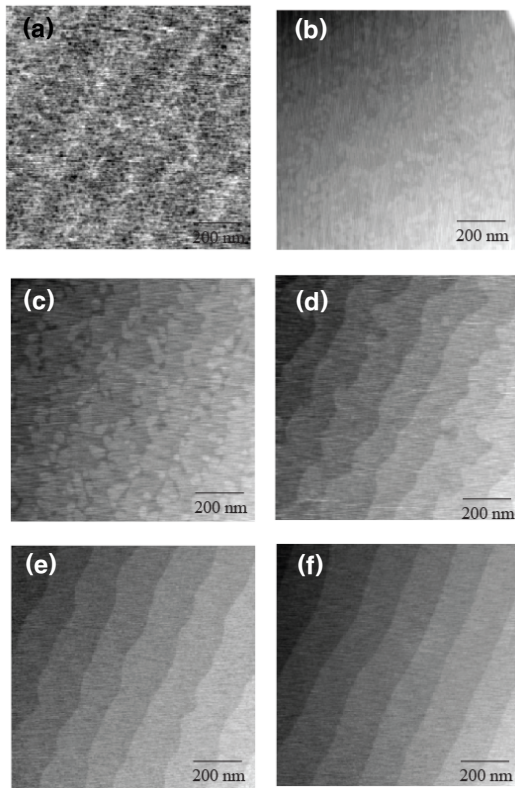
## 2. 실험 방법

시편되는 (0001)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  단결정 기판 (일본 Shinkosha제품)을 사용하였다. 직경 2인치의 단결정 기판을 다이아몬드 절단기로 여러 조각으로 나누어 시편을 준비하였다. 시편의 크기는 가로, 세로 각각 1.5 cm로 동일하게 하였다. 고온에서 열처리하기 전에 시편들은 아세톤, 에탄올에 각각 5분씩 초음파 세척기로 3회 표면 세척을 시행하였다. 이렇게 준비된 기판들은 알루미늄 도가니에 넣고 공기 중, 대기압 분위기의 전기로에서 열처리 온도와 시간을 제어하며 실험하였다. 열처리 온도에 따른 표면 형상 거동을 관찰하기 위하여  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ 의 온도에서 60분간 열처리하였다. 열처리 후 노냉한 시편들은 상온에서 원자간력 현미경 (Atomic Force

Microscopy: AFM)으로 표면 형상을 관찰하였다. 열처리 시간에 따른 표면 형상 거동은  $1000^\circ\text{C}$ 에서 10분, 30분, 60분간 열처리한 후 상온에서 AFM으로 표면 형상을 관찰하였다.

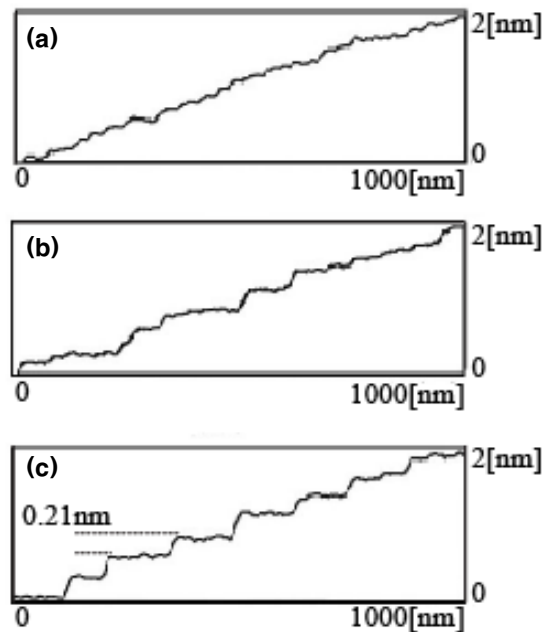
## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 열처리 온도에 따른 (0001)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  기판 표면의 형상 변화를 나타내는 AFM 사진들이다. 측정된 면적은  $1 \mu\text{m}^2$ 이다. (a), (b), (c), (d), (e), (f)는 각각  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ 에서 60분간 열처리하고 나서 관찰된 표면형상을 나타낸다.  $500^\circ\text{C}$  이하에서 열처리한 표면의 형상은 열처리하기 전의 기판 표면 형상과 차이가 없이 많은 요철이 존재하고 있다. 이때의 표면 거칠기는 Root Mean Square (RMS)값으로 4 nm를 나타내고 있다.  $600^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 기판에서 스텝선을 구분할 수 있는 스텝구조가 관찰되기 시작하고 있다. 그러나 스텝선 주위와 테라스 위에서 매우 많은 크고 작은 원형의 섬들 (islands)이 관찰되고 있고 스텝선들도 매우 울퉁불퉁한 요철 형상을 나타내고 있다.  $700^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 한 경우, 스텝선 주위와 테라스 위에 존재하던 섬 중 상당한 수의 작은 섬들이 사라졌고 스텝구조도 더욱 선명하게 보이고 있다. 특히,  $700^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 기판의 표면 사진으로부터 알 수 있듯이, 테라스 위에 존재하는 섬들은 위로 올라가는 스텝 (ascending step)쪽에 주로 분포하고 있고, 아래로 내려가는 스텝 (descending step)쪽의 테라스 위에는 전혀 분포하고 있지 않음을 알 수 있다. 이것은 아래로 내려가는 스텝부근의 테라스에서는 스텝의 위에서 아래로 원자의 이동을 방해하는 에너지 장벽 (barrier)이 존재하고 있음을 나타내고 있다. 이러한 관찰로부터 테라스 위에 존재했던 작은 섬들은, 원자의 증발이 아닌 원자의 이동에 의하여 위로 올라가는 스텝에 흡수되었음을 알 수 있다. 작은 섬들이 스텝 속으로 흡수됨으로써 표면적이 감소하였고, 그로 인해 표면 에너지가 감소하였음을 알 수 있다. 또한, 스텝선의 울퉁불퉁한 요철들도 줄어들어 단위면적당 스텝 엷지의 전체 길이가 상당히 감소함으로써 표면에너지는 더욱 감소하였다. 작은 섬들이 사라지거나 또는 스텝 속으로 흡수되는 관찰 결과는 표면 형상의 변화는 원자들의 표면 이동에 의해 일어나고 있음을 나타낸다. 이러한 사실은  $800^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 기판의 표면 사진



**Fig. 1.** Surface morphologies of (0001)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates annealed at different temperatures; (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C and (f) 1000°C.

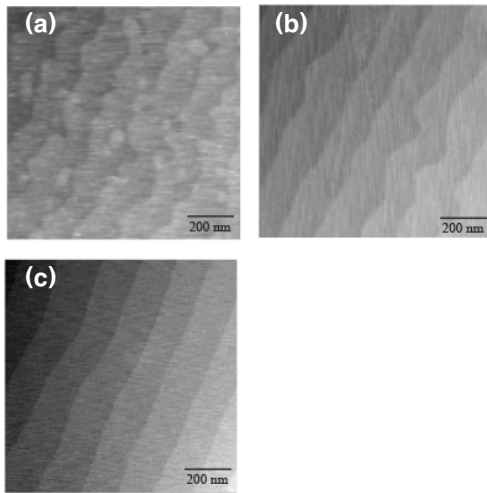
을 보면 더욱 명확하다. 더욱 높은 온도에서는 원자의 이동도가 증가하여 테라스에 존재했던 큰 섬들도 위로 올라가는 스텝들에 흡수되어 사라졌음을 알 수 있고, 스텝 엣지에 존재했던 섬들도 원자의 재배열 과정을 통하여 모두 스텝에 흡수되었다. 스텝선도 요철이 많이 감소한 형상을 보이고 있다. 스텝간의 간격이 일정한 스텝-테라스 구조가 명확히 관찰되고 있으며 테라스 표면에는 어떠한 섬들도 존재하지 않는 원자수준의 평탄도를 나타내고 있다. 스텝선들도 명확히 구분이 되고 있으나 물결 형상을 나타내며 군데 군데 키크들이 관찰되고 있다. 기판의 표면 평탄도는 900°C까지 온도를 올려 열처리함으로써 더욱 향상되었다. 900°C 이상에서 열처리한 기판의 테라스와 스텝부근에서는 섬들이 전혀 관찰되고 있지 않으며 스텝선의 형상도 물결 형상에서 직선으로 바뀌고 있다. 1000°C에서의 열처리 후, 스텝선은 더욱 곧은 직선의 형상을 나타내고 있다. 특히, 높은 고온으로 말미암아 원자의 이동도가 매우 높을 것으로 생각됨에도



**Fig. 2.** Cross sectional profiles of (0001)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates annealed at different temperatures; (a) 600°C, (b) 700°C and (c) 800°C.

불구하고 스텝들의 간격이 거의 일정하다는 사실로부터 스텝들이 모여 뭉치는 현상 (step bunching)이 일어나지 않고 있음을 알 수 있다. 따라서, 형성된 스텝들의 높이도 일정하리라 추론된다.

스텝의 높이를 알아보기 위하여 열처리한 기판들의 단면 프로파일을 조사하였다. 그림 2에 600°C, 700°C, 800°C에서 열처리한 기판의 단면을 나타내었다. 600°C에서 열처리한 기판의 단면 프로파일에서는 스텝-테라스 구조를 확인할 수 없다. 스텝-테라스 구조는 700°C에서 열처리한 기판의 단면으로부터 확인할 수 있었다. 스텝의 높이는 0.2 nm 값을 나타내고 있고, 테라스에 존재하는 섬들의 높이도 0.2 nm 값을 가지고 있음을 알 수 있다. 800°C에서 열처리한 기판의 단면 프로파일로부터는 스텝-테라스 구조가 형성되었음을 알 수 있고 모든 스텝들의 높이는 0.2 nm의 동일한 값을 가지고 있음을 알 수 있다. 이 값은 c-축 격자 상수 (1.3 nm)의 1/6에 해당하는 크기이다. 특히, 단면 프로파일로부터 테라스의 평균 폭이 165 nm 이고 스텝의 높이가 0.2 nm라는 값을 구할 수 있었고, 이들 값으로부터 실험에 사용된 기판의 어긋난 각도 (miscut angle)가 0.07° 임을 알 수 있었다.



**Fig. 3.** Surface morphologies of (0001)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates annealed at 1000°C with different times: (a) 10 min, (b) 30 min and (c) 60 min.

이상의 실험에서 관찰된 테라스와 스텝부근에 존재했던 점들이 스텝으로 흡수되는 원인이나 울퉁불퉁한 스텝선이 원자들의 재배열로 인하여 직선의 형상으로 변하는 원인은 아래의 Kelvin equation을 사용하여 설명할 수 있다.

$$\ln(P_c/P_\infty) = 2\gamma\Omega/kRT$$

$P_c$ 는 곡면을 갖는 고체표면의 평형증기압, ( $P_c/P_\infty$ )는 평탄한 표면에 대한 곡면을 갖는 표면의 증기압비,  $\gamma$ 는 표면에너지,  $\Omega$ 는 원자의 부피,  $k$ 는 볼츠만 상수,  $R$ 은 곡률반경 그리고  $T$ 는 절대온도를 나타낸다. 위의 식으로부터 알 수 있듯이 볼록한 곡면을 갖는 표면일 경우 곡률반경은 양의 수를 가지기 때문에 표면에서의 증기압이 평탄한 표면의 증기압보다도 높다. 오목한 곡면을 갖는 표면인 경우 곡률반경이 음의 수를 가지므로 표면에서의 증기압이 평탄한 표면의 증기압보다도 낮다. 따라서, 볼록한 곡면을 갖는 표면에 있는 원자들이 오목한 곡면을 갖는 표면 쪽으로 이동하여 스텝선은 점차 직선의 형상으로 바뀌게 된다. 또한, 곡률반경이 작은 표면의 증기압이 곡률반경이 큰 표면의 증기압보다 높아서 작은 점들에 있는 원자들이 큰 점들로 이동하여 작은 점들은 사라진다. 또한, 큰 점들의 표면에 있는 원자들도 더욱 큰 곡률반경을 가지는 스텝 쪽으로 이동하여 사라지게 되는

것이다.

열처리 시간에 따른 표면 형상 거동을 살펴보았다. 그림 3은 1000°C, 공기 중, 대기압에서 (0001)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  기판을 10분, 30분, 60분간 열처리하여 상온에서 관찰한 기판의 표면 형상을 나타내는 AFM 사진이다. 10분간의 열처리부터 스텝-테라스 구조가 보이고 있다. 테라스에는 크고 작은 점들이 관찰되고 있으며 스텝에도 울퉁불퉁한 요철들이 관찰되고 있다. 30분간 열처리를 하면 테라스와 스텝 주위의 점들이 모두 사라지고 요철도 많이 사라진 스텝선들이 관찰된다. 스텝선은 물결형상을 나타내고 있다. 60분간 열처리함으로써 스텝선들은 거의 직선 형상을 나타내고 있다.

#### 4. 결론

600°C의 열처리 온도에서부터 (0001)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  기판의 표면 형상에 변화가 일어나기 시작되었다. 스텝구조가 형성되기 시작하였으나 테라스와 스텝 부근에는 많은 원형의 점들이 관찰되었고 스텝 엣지에서도 많은 요철이 존재하였다. 온도가 올라갈수록 표면 증기압의 차이로 인하여 점들이 스텝에 흡수되었다. 아래로 내려가는 스텝에는 점들이 존재하지 않은 사실로부터 아래로 내려가는 스텝부근에는 원자의 이동을 방해하는 에너지 장벽이 존재하고 있음을 확인하였다. 또한, 온도의 증가와 더불어 스텝 엣지의 볼록한 요철에 존재하는 원자들도 증기압의 차이 때문에 오목한 요철 쪽으로 이동함으로써 스텝선의 형상은 점차 직선으로 변하였다. 900°C 온도에서는 어떤 점들도 존재하지 않는 매우 평탄한 표면이 관찰되었고 스텝선도 더욱 곧은 직선을 나타내었다. 1000°C의 높은 온도에서도 스텝이 모여 뭉치는 현상이 관찰되지 않았고 스텝의 높이는 0.2 nm로 동일하였다. 열처리 전과 비교하였을 때, 표면 평탄도는 약 20배 정도 개선되었다. 이러한 스텝-테라스 구조는 박막을 성장시킬 때, 스텝 흐름(step flow) 성장을 강화시키기 때문에 높은 결정성을 갖는 박막 제작에 유리하다.

#### REFERENCES

- [1] H. Lichtenberger, M. Muhlberger, and F. Schaffler, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 131919 (2005).
- [2] J. S. Kang, H. S. Kang, J. W. Kim, and S. Y. Lee,

- J. KIEEME* **17**, 329 (2004).
- [3] G. H. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 1053 (2004).
- [4] F. Cuccureddu, S. Murphy, I. V. Shvets, M. Porcu, H. W. Zandbergen, N. S. Sidorov, and S. I. Bozhko, *Surf. Sci.* **604**, 1294 (2010).
- [5] P. R. Ribic and G. Bratina, *Surf. Sci.* **601**, 44 (2007).
- [6] K. Simeonov and D. Lederman, *Surf. Sci.* **603**, 232 (2009).
- [7] S. Curiotto and D. Chatain, *Surf. Sci.* **603**, 2688 (2009).