

## Plasma로 활성화된 질소 원자를 사용한 사파이어 기판 표면의 저온 질화처리의 XPS 연구

이지면 · 백종식 · 김경국 · 김동준 · 김효근 · 박성주

광주과학기술원 신소재공학과  
(1998년 5월 21일)

### XPS study of sapphire substrate surface nitridated by plasma activated nitrogen source

Ji-Myon Lee, Jong-Sik Paek, Kyoung-Kook Kim, Dong-Joon Kim  
Hyo-Gun Kim and Seong-Ju Park

Department of Materials Science and Engineering, Kwangju Institute of Science and Technology,  
Kwangju 506-712, Korea  
(Received May 21, 1998)

**요 약** - 원격 플라즈마 화학기상증착법(Remote Plasma Enhanced-Ultrahigh Vacuum Chemical Vapor Deposition)에 의해 활성화된 질소 원자를 사용하여 사파이어 기판의 표면을 저온에서 질화처리한 후 표면의 화학적 조성을 조사하였다. 질화처리에 의해 주로 표면에 형성된 물질은 AlN임을 X-선 광전자 분광방법(X-ray photoelectron spectroscopy : XPS)을 사용하여 확인하였다. 또한 플라즈마의 RF 출력, 반응 온도 및 시간에 따라서 기판의 Al과 반응한 질소의 상대적인 양과, 표면 형태를 XPS와 AFM(atomic force microscopy)을 사용하여 조사하였다. 플라즈마에 의해서 활성화되어 기판과 반응한 질소의 양은 RF 출력에 따라 증가하지만 Al과 반응하여 AlN을 형성시킨 질소는 RF 출력에 따라 증가한 후 일정하게 됨을 관찰하였다. 그러나 질화 처리 온도와 시간의 증가에 따른 AlN의 상대적인 양은 비교적 무관함을 관찰하였다. 또한 Ar 스퍼터링을 통한 XPS의 depth profile을 관찰한 결과 질화층은 깊이에 따라 3개의 다른 층으로 이루어져 있음을 확인하였다.

**Abstract** - The chemical aspects of nitridated surface of sapphire(0001) have been studied by X-ray photoelectron spectroscopy. Nitridated layer was formed by remote plasma enhanced-ultrahigh vacuum deposition at a low temperature range. It was confirmed that this nitridated surface was mainly consists of AlN layer. The relative amounts of nitrogen reacted with Al on the sapphire surface and their surface morphology were investigated with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM) as a function of radio-frequency power, reaction temperature, and reaction time. The amounts of atomic nitrogen activated by plasma which was subsequently incorporated into sapphire were increased with RF power. But the amounts of nitrogen reacted with Al in sapphire was initially increased and then remained constant. However, the relative amounts of AlN were nearly constant with irrespective of nitridation temperature and time. Furthermore, a depth profile of nitridated layer with XPS showed that the nitridated surface consisted of three layers with different stoichiometry.

### 1. 서 론

에너지 금지 대역이 크고, 또한 광 특성이 좋은 3~5족 질화물 반도체는 현재의 멀티미디어 시대에 있어서 시각적 정보 전달 및 정보 저장에 대한 응용성으로 인하여 세계적인 관심을 끌고 있으며, 많은 연구자들에 의해 다

양한 연구가 이루어지고 있다. 이러한 III-V족 질화물 반도체를 이용한 청색 발광 소자(LED)는 몇몇 회사들에 의해 이미 개발이 완료되어 상업적으로 시판되고 있으나, 그들의 구조적, 전기적 특성은 아직 풀어야 할 여러 문제가 남아 있는 상태이다. 특히, GaN 박막은 현재까지 사파이어 기판위에 성장된 경우가 대부분이다. 연구

의 초기 단계에서는 이러한 사파이어 기판과 GaN 사이의 상당한 격자 부정합으로 인하여 소자 제작에 치명적이라고 알려진 전위의 밀도가 높은 저 품질의 GaN 박막만을 성장시킬 수 있었으나, Akasaki[1]의 AlN와 Nakamura[2]의 GaN와 같은 박막 성장 전 핵생성층을 저온에서 성장시킴으로써 좋은 광 특성을 보이는 박막을 성장시킬 수 있게 되었다[3]. 그러나 레이저 다이오드(LD)의 경우 아직까지 LED의 수명[4]과 비교될 만한 긴 수명을 갖는 소자는 보고되지 않고 있다. 이는 레이저 발광시 LED에 비하여 훨씬 높은 전하 밀도로 소자가 작동되기 때문에 LED에서와 같은 저 품질의 격자가 열을 견디지 못하고 열화되기 때문이라고 알려져 있다 [3]. 그러므로 성공적인 레이저 다이오드 개발에 있어서는 현재의 품질보다 훨씬 좋은 결정 성질을 갖는 박막의 개발이 우선되어야 한다. Keller[5]는 사파이어 표면을 암모니아에 사전노출시켜 GaN 박막의 전위 밀도를 약 1/100 정도로 억제시킬 수 있다고 보고하였으며, Uchida[6]는 초기 사파이어의 질화 처리와 핵생성층 성장을 결합하여 고품질의 GaN 박막을 성장시킬 수 있다고 보고하였다. 또 최근에는 높은 표면초음파(SAW) 속도를 이용하기 위한 AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성장에 있어서 초기 질화 처리 효과를 보고한 연구자[7]도 있으나, 이들은 주로 최종 박막에 질화 처리가 미치는 영향을 주로 연구하였을 뿐, 질화 처리 자체에 대해서 정량적으로 연구한 결과는 아직 까지 보고되지 않고 있는 실정이다. 일반적으로 GaN의 성장은 1000°C 이상의 고온에서 이루어지고 있는데[1-4] 이러한 고온 성장에 따라 가열 시와 냉각 시에 기판과 박막간의 큰 열팽창 계수 차이가 결합 생성원인으로 작용할 수 있다. 이에 따라 원격 플라즈마를 사용한 저온 GaN 성장에 대한 연구가 최근 들어 몇몇 연구자들을 중심으로 이루어지고 있다. 원격 질소 플라즈마를 이용하면 500~800°C 정도의 저온에서도 고품질의 박막 성장이 가능하다고 보고되고 있으나[8], 낮은 성장 속도와 탄소 불순물 함유 등이 최대의 문제점으로 지적되고 있다[9]. 따라서 본 실험에서는 플라즈마로 활성화된 질소 원자를 사용하여 원격 플라즈마 화학 기상 증착법(remote plasma enhanced-ultrahigh vacuum chemical vapor deposition: RPE-UHV-CVD)으로 사파이어(0001) 면을 질화 처리한 후 X-ray 광전자 분광법(XPS)으로 각각의 질소화합물의 상대적인 양과 Ar 스퍼터링 깊이에 따른 질소 화합물의 변화를 RF 출력, 질화 처리 온도 및 시간에 따라 분석하였으며 또한 AFM

(atomic force microscopy)을 사용하여, 각각에 대한 표면 형상도 비교 분석하였다.

## 2. 실험 방법

실험에 사용된 RPE-UHV-CVD 장비는 GaN 성장에 적합하도록 자체 제작한 것으로서 성장실과 잠착실(load-lock chamber)로 구성되어 있다. 각각의 챔버는 로타리 펌프와 터보 펌프의 조합으로 배기하여 각각 10<sup>-9</sup> Torr 이하의 고진공 상태를 유지하였다. 기판은 (0001) 사파이어 기판을 사용하였으며, 실험 전에 일반적인 RCA 방법으로 유기물 세척을 한 후 황산:인산(3:1) 용액으로 식각하여 세정된 사파이어 표면을 탈이온수로 세척하였다. 이처럼 성장실 밖에서 세정 처리 후 시편은 Mo 캐리어에 장착된 후 잠착실로 이동하여 탈가스(out-gasing)한 후 반응실에 옮겨졌다. 반응실에는 Ga 원료와 활성화된 질소 원자 생성을 위한 플라즈마 장치가 부착되어 있고, 플라즈마 원료기체는 99.9999%의 고순도 질소를 사용하였다. 질화처리시 성장실의 압력은 10<sup>-3</sup> Torr 정도로 일정하게 유지시켰으며, 질화 처리 변수에 따른 효과를 관찰하기 위하여 RF 출력을 100~200 W, 성장 온도를 350~550°C 그리고 성장 시간을 300~1800 s로 변화시켰다. 각 시편에 대한 자세한 질화 조건은 Table 1에 요약하였다.

성장된 박막의 표면 분석을 위하여 Al<sub>Kα</sub>(1486.6 eV)를 사용한 XPS를 이용하여 Al 2p와 N 1s 광전 스펙트럼을 정량적으로 관찰하였다. 깊이에 따른 정보를 얻기 위하여 3 kV의 이온 가속 전압을 가지는 Ar<sup>+</sup> 스퍼터링과 동시에 XPS 분석을 시행하였다. XPS로부터 얻은 N 1s 피

Table 1. Experimental conditions for sapphire nitridation

sample number	RF power (W)	temperature (°C)	time(s)	N <sub>2</sub> flow rate (SCCM)
1	100			
2	130	483		
3	160		1800	50
4	200			
5		350		
6		400		
7	160	483	1800	80
8		550		
9			300	
10			600	
11	160	483	900	50
12			1800	

이크와 Al 2p 피이크를 조합(curve fitting) 하여 표면에 형성된 화합물을 확인하고 농도의 변화를 비교하였으며 또한 표면의 구조분석을 위하여 질화 처리된 시편의 표면을 AFM으로 접촉 모드에서 관찰하였다.

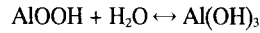
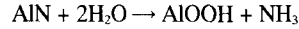
### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 질화 처리에 의해 생성된 표면 화합물 분석

본 실험에서 사용된 사파이어는 전기적으로 절연체이기 때문에, XPS 실험에서는 flooding gun (FG)을 사용하여 전하 축적에 의해서 생기는 결합에너지 변화를 최소화 하였다. 즉 시편에 조사되는 FG 에너지를 0.1 eV만큼 증가시키면서 시편표면에 존재하는 물리 흡착된 탄화수소 (hydrocarbon) C 1s 피이크가 갖는 에너지로 알려진 284.8 eV[10]과 실험에서 얻은 C 1s 피이크의 에너지가 일치할 때의 FG 에너지를 조사한 결과, 0.3 eV 일 때 284.8 eV와 가장 근접한 값을 얻었다. 이 조건일 때 실험에서 얻은 O 1s 결합 에너지도 질화 시키지 않은 사파이어 기준 시편의 O 1s 결합 에너지에 일치함을 확인 하였다. 이 때 질화 시키지 않은 사파이어의 Al 2p 결합 에너지는 74.1 eV이었으며, 극미량 검출된 N 1s의 결합 에너지는 399.4 eV이었다. 이후의 모든 시편에 대해 0.3 eV의 FG 에너지로 전하 축적효과를 최소화시켰다.

Fig. 1은 Table 1의 8번 시편에 대한 Al 2p 스펙트럼을 나타내고 있으며 2개의 피이크로 구성되어있다[12]. 높

은 결합에너지(74.3 eV)를 갖는 Al 2p 피이크는 사파이어를 구성하는 Al로부터 관찰되며[10, 14], 낮은 결합 에너지를 나타내는 피이크는 AlN가 대기 중에서 다음의 반응에 따라 hydrolysis를 일으켜 생성된 aluminum hydroxides/hydrate로 생각된다[11].



수분을 포함한 대기와 접촉하여 생성된 AlOOH는 오랜 시간 동안 습기를 포함한 대기에 노출되었을 때 Al(OH)<sub>3</sub>을 형성한다고 알려져 있으므로[11], XPS 측정시 스퍼터링으로 표면을 식각하지 않은 경우 질화된 사파이어 기판 표면은 AlN, AlOOH 및 Al(OH)<sub>3</sub>등의 혼합물로 이루어져 있을 것으로 예상된다. AlN와 hydroxides/hydrate 경우 Al 2p 결합 에너지 차가 매우 작기 때문에 이들을 구분하기는 상당히 어렵다고 알려져 있다[12, 13]. Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 사파이어의 Al 2p 피이크(74.3 eV)에 비하여 73.3 eV 피이크 위치를 가지는 스펙트럼의 반치폭(FWHM)이 더 크므로, 이 피이크는 AlN와 hydroxides/hydrate가 혼합되어 나타내는 피이크라고 생각된다. 또한 O/Al 비가 약 2.13으로 Butcher 등[18]과 유사한 결과로 AlOOH와 α-Al(OH)<sub>3</sub>이 혼재된 상태라는 것을 확인하였다. 순수한 Al과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 Al 2p 피이크의 결합에너지의 차이는 약 2.5 eV로 알려져 있고[15], 또 AlN와 순수한 Al과의 결합에너지 차이는 약

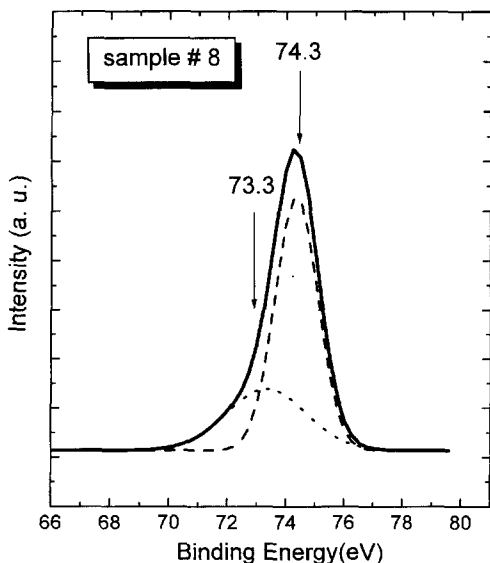


Fig. 1. Al 2p XPS spectrum from sample #8.

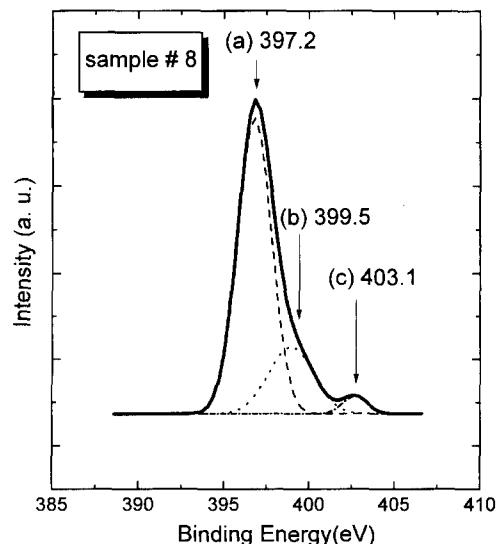


Fig. 2. N 1s XPS spectrum from sample #8.

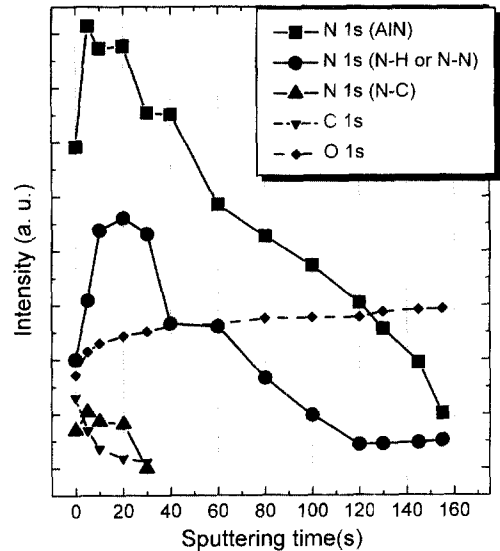
1.5 eV로 알려져 있으므로[16,17], AlN와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 Al 2p 광전자 결합에너지의 차이는 1.0 eV로써 Fig. 1에 나타난 스펙트럼의 결과와 잘 일치한다.

Fig. 2는 Table 1의 8번 시편에 대한 N 1s XPS 스펙트럼인데, 3개의 피이크[19,20]로 조합하였을 때에 가장 정확히 fitting 되었다. 이 때 (a) 397.0(±0.2 eV) 피이크는 질화처리에 의해 형성된 AlN 존재를 확인하는 것으로 다른 연구자들의 결과와 같은 경향을 나타내고 있으나[21-23], AlN 분말을 사용한 Liu[19,20]의 결과와 비교하면 약 0.3 eV 정도 높은 에너지를 나타낸다. (b) 399.3(±0.2 eV) 피이크는 흡착된 질소 및 NH<sub>x</sub> 반응 생성물이 동시에 관계한 것으로 믿어진다. 질소가 금속 표면에 흡착될 때의 피이크는 399.1~400.4 eV의 결합에너지 구역에서 나타난다고 보고되고 있으며, AlN가 가수분해를 일으켜 발생한 NH<sub>3</sub>나 NH<sub>2</sub> 피이크 위치도 유사한 에너지 대역(399.3±0.3 eV, 400.8±0.3 eV)이기 때문이다[19]. (c) 402.9(±0.2 eV) 스펙트럼은 질화물 계열에 주로 존재하는 탄소 불순물과 질소 원자가 결합한 C-N 화합물로 생각되는데, Ar 이온 스퍼터링에 따른 피이크의 변화를 전체 스캔에서 관찰하였을 때 탄소 원자에 대한 피이크가 사라지는 시점과 동시에 (c) 피이크도 사라지기 때문이다. 각각 물질에 대한 광전자 결합에너지를 Table 2에 요약하였다.

현재까지 질화처리를 연구한 몇몇 연구자들의 결과에 의하면, 질화처리에 의해 형성된 최종 산물에 관하여 두 가지 다른 견해를 나타내고 있다. Uchida 등[6]은 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>를 사용한 질화처리에 의한 최종 질화층이 비정질 AlO<sub>1.5</sub>N<sub>x</sub>라고 보고하였으며, Suetsugu 등[7]은 H<sub>2</sub> 전처리 후 NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>를 사용한 질화처리에 의해서 단결정 AlN가 최종적으로 형성된다고 보고하였다. 본 실험의 결과, 플라즈마로 활성화 된 질소를 사용한 질화처리에 의해서 생성되는 산물은 AlN로써 대기층에 노출되면 곧 수산화 반응을 일으켜 결국 AlN와 hydride/hydrate이 서로 공존하는 것으로 판단된다.

**Table 2.** Binding energies of Al 2p and N 1s for chemical species formed on the nitrated sapphire surface

Compound	Al 2p (eV)	N 1s (eV)
AlN	73.2±0.3	397.0±0.2
sapphire	74.3±0.2	-
N-H or N-N	-	399.3±0.2
N-C	-	402.9±0.2



**Fig. 3.** Depth distribution of nitrogen (N 1s), carbon (C 1s) and oxygen (O 1s).

### 3.2 질화층의 깊이에 따른 분석

Fig. 3은 3 kV의 전압으로 가속된 Ar 이온으로 스퍼터링 시키면서 얻은 10번 시편의 XPS 깊이 분석 결과로, 이 때의 AlN에 대한 스퍼터링 속도는 약 0.35 Å/s이다. O 1s 피이크의 세기는 처음 수십 초 동안 점차 증가한 후 거의 변하지 않았다. 이러한 변화는 질화된 사파이어의 표면 쪽으로 갈수록 AlN 박막이 형성되어 상대적으로 적은 양의 산소가 존재하므로, 스퍼터링과 함께 산소원자에 대한 피이크가 약간 증가한 후 그 이상에서는 사파이어에서 산소에 대한 대부분의 광전자가 나오기 때문이라고 할 수 있다. 즉 스퍼터링 초기에 O 1s 피이크의 작은 세기는 표면에 AlN가 주로 형성되었다는 것을 나타내는 것이다[28]. C 1s 피이크의 세기는 초기부터 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 스퍼터링하기 전의 표면은 대기로부터 흡착되거나 플라즈마 증착의 전형적 불순물인 탄소가 약하게 결합되어 있는 것으로 생각된다[9]. 일반적으로 AlN에서는 수산화 반응에 의해 형성된 N-H 화합물이 박막 내에 존재하여, N 1s 피이크만으로 깊이에 따르는 각 화합물의 변화를 정확하게는 알 수가 없으나[18], Fig. 3에서 알 수 있듯이 AlN에서 기인한 N 1s 피이크는 초기 10초간 증가한 후 감소하는 경향을 나타내고 있고, N-H/N-N에서 기인한 N 1s 피이크는 AlN에서 기인한 N 1s 피이크와 대략적으로 같은 경향을 나타내고 있으며 120초 이상에서는

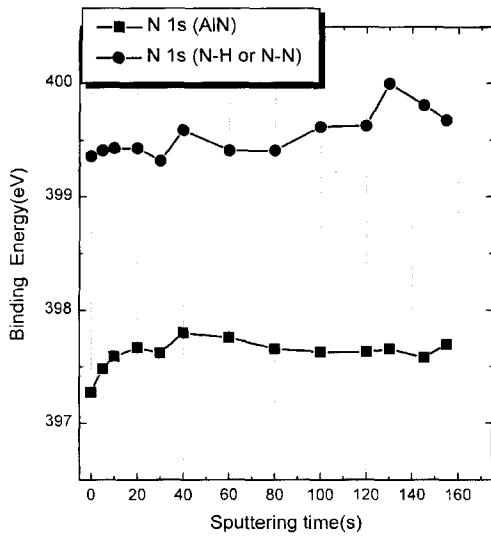


Fig. 4. Variation of N 1s binding energy with sputtering time.

피이크 세기가 일정하게 되는 경향을 보이고 있다. 그러므로, 120초까지의 스펙트럼은 주로 대기에 노출된 AlN의 수산화 반응에 의해 형성된 N-H 화합물의 스펙트럼이며, 120초 이상에서의 스펙트럼은 플라즈마로 활성화된 질소가 흡착되어 있거나, 질소 원자가 기판 내로 확산해 격자 내에 침입형으로 존재하는 질소에 의한 것으로 믿어진다. Fig. 4는 스퍼터링 시간에 따른 N 1s의 결합에너지 변화로서, 40초까지는 각 피이크의 결합에너지가 다소 증가한 후 약 120초가 되면 일정해지며, 그 이후로는 특별한 경향이 없는 것을 알 수 있다. 초기 40초 동안 N 1s 피이크의 결합에너지가 증가하는 것은 AlN의 질소 원자중 몇몇 개가 산소로 치환되었기 때문이다. 만약 질소원자 자리에 더욱 많은 산소가 존재하면 결합에너지는 더욱 증가하여 [13]  $AlN_{0.5}O_{0.5}$ 가 형성되면 N 1s 피이크는 약 405 eV의 결합에너지를 가지는 것으로 알려지고 있다 [24]. 그러므로 본 실험에서 플라즈마로 형성된 질화층은 산소 원자가 약간 포함된 Al-O-N가 질화 처리 초기에 사파이어 기판위에 형성된 후, 그 위 표면에 AlN을 형성시킨다고 할 수 있다 [13]. 이상의 결과로부터 깊이 따른 질소 화합물층은 초기 10초의 스퍼터링 시간에 해당하는 오염층과 40초까지의 AlN/hydride층, 40초 이상의 Al-O-N 3부분으로 나눌 수 있다. Al-O-N층은 Al-O의 결합에너지가 Al-N의 결합에너지에 비해 더 크기 때문에 질소 원자가 기판의 산소 원자를 전부 치환하지 못하고 일부만 치환되어 있는 상태로 생각된다.

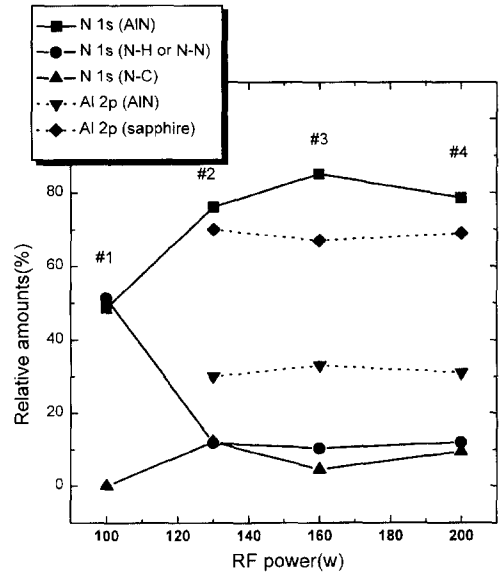


Fig. 5. Relative amounts of AlN with RF power.

### 3.3 질화 변수가 질화 알루미늄 형성에 미치는 영향

Fig. 5, 6은 각각 플라즈마 질소 생성기의 RF 출력, 질화 온도, 질화 시간에 따른 N 1s와 Al 2p 피이크의 강도 변화를 나타내고 있다.

OES(optical emission spectroscopy)를 사용한 연구에

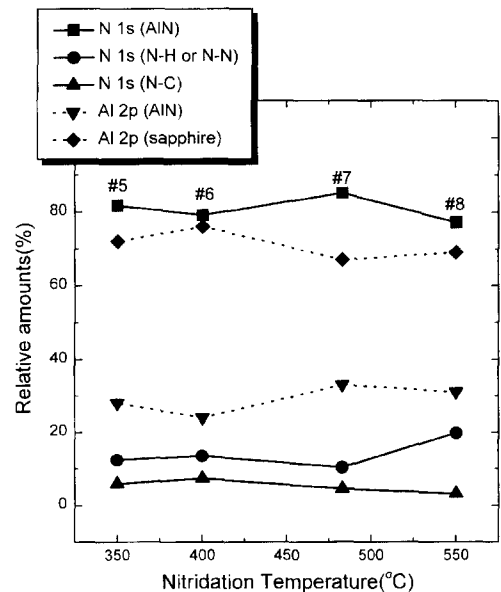


Fig. 6. Relative amounts of AlN with nitridation temperature.

의하면[9, 25], 플라즈마 내에는 중성인 질소 원자, 질소 이온 및 여기된 질소 분자 등과 같은 많은 질소 래디칼이 존재한다. 이런 래디칼은 RPE-UHVCVD이나 MBE (molecular beam epitaxy)처럼 고진공에서 반응이 진행되는 경우, life time이 충분히 길어 모두 기판 표면에 도달할 수 있다고 알려져 있으므로[25], 본 실험에서는 어느 특정 질소 종류가 반응에 참여하였는지는 알 수 없다. 일반적으로 GaN 박막 성장시 질소 래디칼은 RF 출력을 증가시키에 따라 더욱 높은 래디칼 농도를 얻을 수 있으므로, 더욱 많은 래디칼이 반응에 참여하여 GaN에 해당하는 강한 피크 세기와 고품질의 박막을 얻을 수 있다[9, 25, 26], 그러나 Fig. 5에서 알 수 있듯이 본 질화 처리 실험에서는 AlN에 기인하는 N 1s 피크 세기가 160 W까지는 증가하다가 더욱 출력을 높이면, AlN의 양은 포화됨을 관찰하였다. Henrich[27]에 의하면, 금속 산화물과 기체간의 반응은 산화물의 이온 결합적인 특성으로 산-염기 반응이 주도적으로 발생하며, 특히 낮은 지수를 갖는 사파이어(0001)와 질소의 반응은 이들 사이의 매우 약한 결합력으로 인하여, 표면의 step이나 산소 공공(vacancy)이 질소의 우선적인 흡착 장소로 작용하는 것으로 보고되고 있다. 160 W 이상의 출력에서 포화되는 이유는 산소 공공과 같은 우선적인 흡착 장소가 이미 질소 래디칼들에 의해 점유되었기 때문이라고 생각된다. Fig. 6은 N 1s 피크의 세기변화를 질화처리 온도에 대해서 도시한 그림이다. 암모니아 질화처리에는 대부분의 경우 약 1000°C의 고온에서 행해지는데, 그림에 나타난 결과에 의하면 낮은 질화처리 온도 구간에서는 비교적 온도에 무관함을 알 수 있다. 이러한 결과는 낮은 온도로 말미암아 표면 산소원자의 탈착이 충분히 일어나지 않아 사파이어 표면에 질소 래디칼이 흡착하거나 반응하기 위한 장소, 즉 산소 공공이 부족함으로써 발생하였다고 생각할 수 있다. 즉 질화 처리 초기에 래디칼이 충분히 반응하기 위해서는 문턱 온도가 존재할 것으로 예상되며 이러한 결과는 수소 플라즈마 전처리나 혹은 반응 전 사파이어 기판의 고온 어닐링(annealing)으로 표면으로부터 산소를 제거한 후 반응시킨 고품질의 AlN 박막을 얻은 결과[7, 23]와 일치하는 것이다.

Fig. 7은 질화처리 시간에 대해 AlN의 상대적인 양을 나타낸 그림으로, 비교를 위하여 curve fitting하기 전 전체 스캔 결과에 나타난 N 1s 피크의 세기를 동시에 나타내었다. NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 혼합 가스를 사용하여 1050°C에서

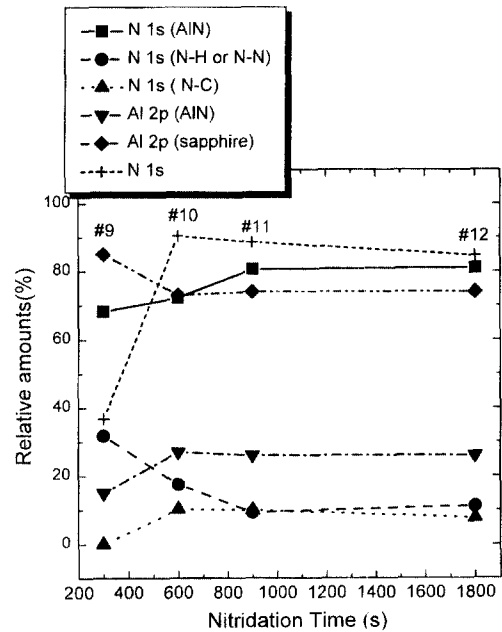


Fig. 7. Relative amounts of AlN with nitridation time.

질화 처리한 Uchida 등[6]은 질화 처리된 사파이어의 XPS N 1s 세기는 300초까지 급격한 증가를 보인 후 다시 점진적인 증가를 보인다고 보고하고 있는데, 이러한 결과는 전체 N 1s의 피크에 대한 결과로써 본 실험에서도 전체 N 1s의 피크가 급격한 증가를 보이는 유사한 결과를 보이고 있다. 그러나, curve fitting 결과에 의하면 실제 AlN를 형성하는 질소는 급격한 증가를 보이지 않고 상대적으로 작은 증가를 보이고 있으며, 세기가 포화되는데 더욱 큰 시간이 필요한 것으로 관찰되었다.

### 3.4 질화 처리한 사파이어 표면의 형상 변화

Fig. 8, 9, 10은 각각 RF 출력, 온도, 시간에 따라 질화 처리된 사파이어 표면을 AFM으로 관찰한 결과이다. 대부분의 시편에서 Uchida 등[6]이 보고한 protrusion이 나타났으며, 이와 함께 step과 비슷한 crack이 몇몇 시편에서 나타났다.

Fig. 8은 RF 출력을 증가시키며 질화 처리한 사파이어 표면의 AFM 사진으로써, 출력이 증가함에 따라 점차 protrusion의 밀도가 증가함을 관찰하였다. Fig. 5와 함께 protrusion의 밀도는 AlN의 양이 증가할수록 더욱 증가하는데, 200 W(#4 시편)의 출력에서는 [1210] 방향으로 진행하고 있는 crack이 나타났다. crack간의 거리와 crack 깊이는 일정하지 않으며, 방향도 상당한 변화

(10um X 10um)

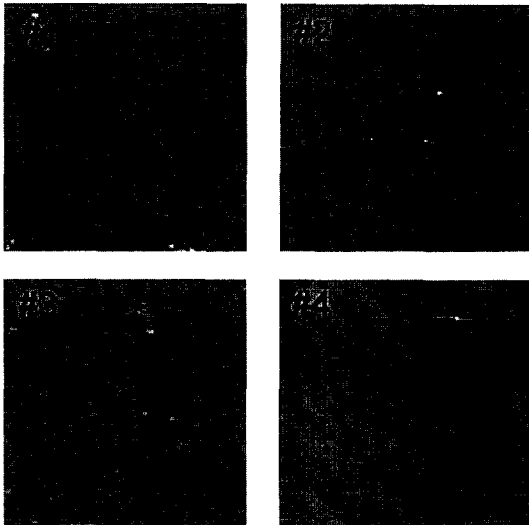


Fig. 8. Morphological changes of nitridated layer with RF power.

(5um X 5um)

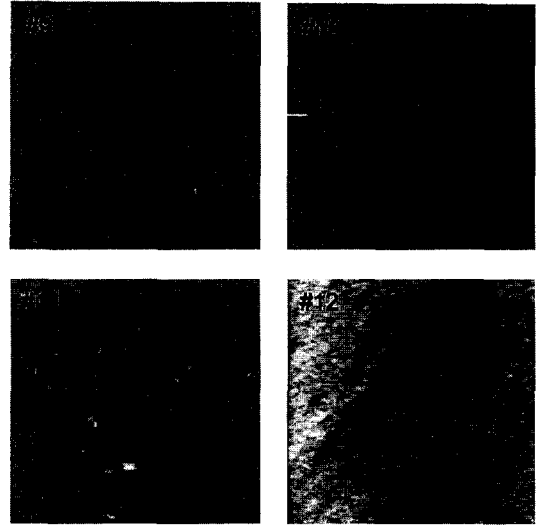


Fig. 10. Morphological changes of nitridated layer with nitridation time.

를 보이며 배열되어 있다. 사파이어 (1120)를 1000°C에서 H<sub>2</sub>를 사용하여 어닐링할 때 높이가 3.7 Å정도인 step이 나타난 것을 Suetsugu[7]도 보고하였는데, 이들의 결과와 비교하여 볼 때 cracking되지 않은 질소 분자나,

질소 래디칼의 재결합으로 생성된 질소 분자들[25]이 수소 annealing과 비슷한 효과로써 사파이어 표면에 잔류하고 있는 산소원자를 선택적으로 식각하여 crack을 생성시킨 것으로 추측된다. Fig. 9는 온도를 변화시키며 질화 처리한 사파이어 표면의 AFM 사진으로써 Fig. 8의 경우에 비해 더욱 뚜렷한 crack과 protrusion(#7 시편)이 관찰되었다. 이 crack의 깊이는 2~6 Å으로써 Guo 등[29]이 이론적으로 계산한 사파이어(0001)면의 최소 step 높이(c/6, c: 격자상수)[29]와 유사한 크기를 나타내고 있다. 그러나, 3절에서 설명한 바와 같이 AlN protrusion의 양은 온도 증가에 비교적 무관한 경향을 나타내었다. Fig. 10은 질화 시간에 따른 사파이어 표면 형상 변화를 나타내는 그림이다. protrusion 밀도는 Fig. 8의 AlN양과 비슷한 경향을 나타내고 있으나, 그림에서 알 수 있듯이 1800초 동안 질화 처리한 12번 시편은 다른 것에 비해 표면형상이 좋지 않은데, 오랜 시간동안 플라즈마에 노출되었기 때문에 표면 거칠기가 증가한 것으로 생각된다.

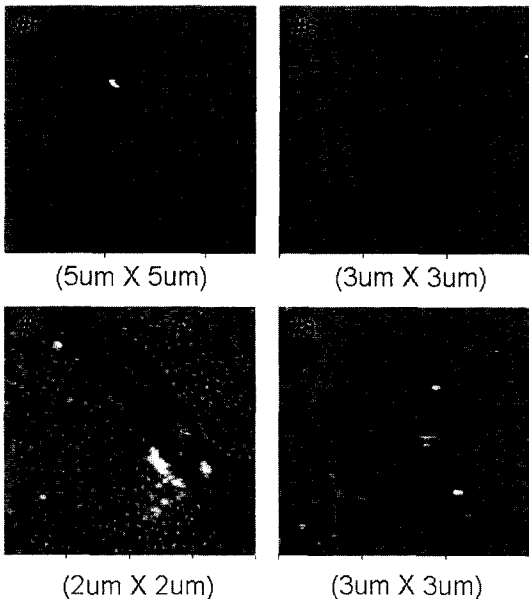


Fig. 9 Morphological changes of nitridated layer with nitridation temperature.

#### 4. 결 론

플라즈마에 의해 활성화된 질소 원자를 사용하여 사파이어 기판의 표면을 저온 질화 처리하였다. 질화 처리

된 사파이어 표면에는 AlN와 Al-O-N층, 그리고 소량의 질소가 사파이어격자 내로 들어간 질소 확산 층이 형성된 것을 XPS와 Ar<sup>+</sup> 스퍼터링을 통하여 확인하였다. 그러나 AlN가 대기에 노출되면 최외각 표면 층은 탄소 및 여러 불순물로 오염되며, 대기 노출 시간에 따라 수분과 반응하여 AlN와 AlOOH/Al(OH)<sub>3</sub>의 혼합 상태로 바뀌게 된다는 것도 확인하였다. AlN를 형성한 질소의 상대적인 양을 질화 처리조건에 따라 조사한 결과, RF power에 따라 점차 증가하던 AlN의 양은 일정 출력에서 포화되었으며, 온도 및 시간에 따라서는 비교적 변화가 없었음을 관찰하였다. 그러므로 저온 질화 처리에서는 플라즈마로 형성된 질소 래디칼의 양보다는 생성된 래디칼이 반응할 수 있는 자리를 결정하는 사파이어 표면 상태가 더욱 중요함을 알 수 있었다. AFM을 사용하여 표면 형상을 조사하여 질화 반응으로 생성된 AlN protrusion의 존재를 확인하였으며, 질소 래디칼에 의한 선택적 식각으로 질화 층에 crack이 생성될 수 있다는 것을 관찰하였다. 마지막으로 오랜 시간 사파이어가 플라즈마에 노출될 경우 표면 형상에 치명적인 영향을 미칠 수 있다는 것을 AFM을 통하여 관찰하였다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
2. S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705 (1991).
3. F. A. Ponce and D. P. Bour, *Nature* **386**, 351 (1997).
4. S. Nakamura, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **449**, 1135 (1997).
5. S. Keller, B. P. Keller, Y.-F. Wu, B. Heying, D. Kapolnek, J. S. Speck, U. K. Mishra and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1525 (1996).
6. K. Uchida, A. Watanabe, F. Yano, M. Kouguchi, T. Tanaka and S. Minigawa, *Solid State Electron.* **41**, 135 (1997).
7. T. Suetsugu, T. Yamazaki, S. Tomabechi, K. Wada, K. Masu and K. Tsubouchi, *Appl. Surf. Sci.* **117**, 540 (1997).
8. S. W. Choi, K. J. Bachmann and G. Lucovsky, *J. Mater. Res.* **8**, 847 (1993).
9. 손철수, 김민홍, 이재형, 윤의준, 응용물리, **10**, 133 (1997).
10. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, edited by J. Chastain and R. C. King, Jr. (Physical Electronics Division, Eden Prairie, 1995).
11. T. Graziani and A. Bellosi, *Mater. Chem. Phys.* **35**, 43 (1993).
12. D. Brigg and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd ed. (Wiley, Chichester, 1990), 602.
13. H. M. Liao, R. N. S. Sodhi and T. W. Coyle, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 2681 (1993).
14. S. Varma, G. S. Chottiner and M. Arbab, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 2857 (1992).
15. M. Oshima and B. B. Pate, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 1982 (1985).
16. H.-U. Baier and W. Monch, *J. Appl. Phys.* **68**, 586 (1990).
17. C. Falter, W. Ludwig and M. Selmeke, *Solid State Commun.* **54**, 321 (1985).
18. K. S. A. Butcher, T. L. Tansley and X. Li, *Surf. Interf. Anal.* **25**, 99 (1997).
19. H. Liu, D. C. Bertolet and J. W. Rogers, Jr. *Surf. Sci.* **320**, 145 (1994).
20. H. Liu, D. C. Bertolet, J. W. Rogers, Jr. *Surf. Sci.* **340**, 88 (1995).
21. J. A. Taylor and J. W. Rabalais, *J. Chem. Phys.* **75**, 1735 (1981).
22. Z. Sitar, L. L. Smith and R. F. Davis, *J. Crystal Growth*, **141**, 11 (1994).
23. C. Heinlein, J. Grepstad, H. Riechert and R. Averbek, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 341 (1997).
24. A. D. Katnani and K. I. Papatomas, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 1335 (1987).
25. M. Sato, *Solid State Electron.* **41**, 223 (1997).
26. J. M. Van Hove, G. J. Cosimini, E. Nelson, A. M. Wowchak and P. P. Chow, *J. Crystal Growth*, **150**, 908 (1995).
27. V. E. Henrich and P. A. Cox, *Appl. Surf. Sci.* **72**, 277 (1993).
28. A. Yamamoto, M. Tsujino, M. Ohkubo and A. Hashimoto, *J. Cryst. Growth* **137**, 415 (1994).
29. J. Guo, H. L. M. Chang, H. Zhang and D. J. Lam, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **280**, 337 (1993).