

산화물 원자층 증착의 나노 기술에의 응용

글 _ 맹완주, 김형준* || 포항공과대학교 신소재공학과 나노소자공정연구실
hyungjun@postech.ac.kr

1. 서론

1950년대 말 Gordon Moore가 Moore의 법칙을 제안한 후에, 집적회로의 근간이 되는 반도체 소자의 크기는 계속해서 작아지고 있으며, 이는 Fig. 1에 나타난 세계 반도체 로드 맵(ITRS)에 잘 나타나 있다.¹⁾ 이에 따르면 2010년에는 반도체 소자의 최소 미세 회로 선포크가 45nm에 MOSFET의 게이트의 길이가 18nm, 절연막의 EOT가 6 Å에 달하게 된다. 이로 인해 발생하는 여러 문제를 극복하기 위해 고유전율 박막, 금속 게이트 등 새로운 재료의 도입을 통한 다양한 공정 및 물성 연구가 진행되고 있다. 그러나, 수년 내에 종래의 평판구조의 전통적 MOSFET 소자로는 소자의 극미세화에 의한 누설전류, on current, 단채널 효과 등에서 물리적 한계에 다다를 것으로 예측되어 다중 게이트 소자, FinFET, 서라운드 게이트 소자 등 새로운 형태의 소자를 이용하는 연구가 진행되고 있으며, 특히 나노 기술을 접목한 신개념의 소자를 도입하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. ITRS의 신개념

나노 소자(emerging research device)의 항목에서는 나노 선 기반 소자, 탄소 나노 튜브 소자를 비롯한 다양한 소자의 도입이 제시되고 있으며, 특히 2005년도 ITRS부터는 나노 소재의 중요성을 강조하기 위해 신개념 물질(emerging research materials)에 관한 항목을 새로이 도입, 나노선, 자성 반도체, 분자 기반 소재 등 다양한 나노 소재의 중요성을 강조하고 있다.

현대의 나노 스케일 집적소자의 제조에는 실리콘 산화물 및 고유전율 물질 등 다양한 산화물 박막의 적용이 연구되어 오고 있다. 이들 다양한 산화물 박막의 형성 공정에 있어, 계속되는 소자의 극 미세화와 더불어 새로운 형태의 소자가 속속 제안됨에 따라 나노 스케일에서 복잡한 형태의 구조에 원자층 수준에서 두께가 조절되는 박막 증착 공정의 필요성과 conformality의 중요성이 함께 증가되고 있다. 1970년 대 중반 Suntola에 의해 개발된 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition, ALD)은 완벽한 conformality와 비교적 낮은 공정온도에서 깨끗하고 고품질의 박막증착이 가능하며 또한 원자층 수준에서의 두께 조절이 용이한 장점을 지니고 있어 수년 전부터 반도체 소자의 다양한 공정에 응용 연구 되고 있다. 본 고에서는 산화물 원자층 증착법의 나노 소자에의 응용에 관련된 최근 결과들을 나노 소재의 합성, 나노 기술과의 융합 공정 및 신개념 소자 제조의 측면에서 소개하고자 한다.

2. 원자층 증착법의 원리 및 전통적 집적 소자의 응용

원자층 증착은 화학적 증착법의 발전된 형태로 볼 수 있다. 일반적인 화학적 증착법의 경우 각 반응체가 동시

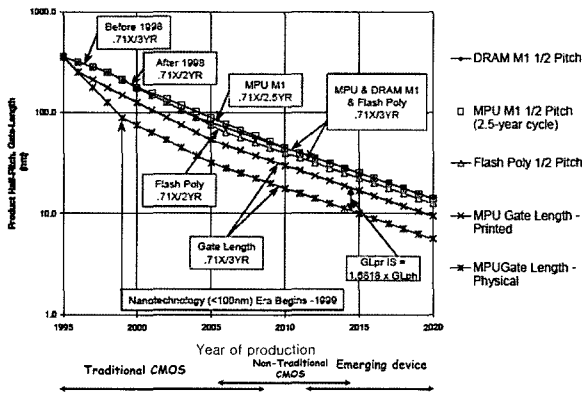


Fig. 1. ITRS 2005 년 판의 소자의 scaling down.

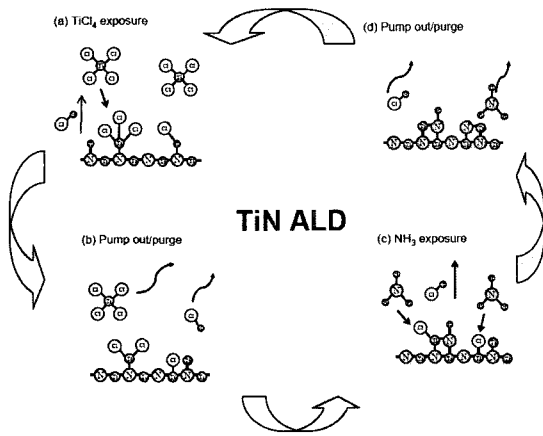


Fig. 2. 원자층 박막 증착법의 개요도

에 증착 장비로 주입되어 기상 반응과 더불어 표면반응이 함께 진행되는 반면, 원자층 증착의 경우는 순차적인 반응체의 주입을 통해 기상반응을 억제하고 기판 표면에 자기 제한적인 흡착 과정(self-limited adsorption)을 통한 표면 반응에 의해 증착이 진행된다. 전체 증착 되는 막의 두께는 증착 사이클의 수를 통해 조절되기 때문에 원자층 단위에서의 두께 조절이 용이하다. Fig. 2에 원자층 증착법의 간단한 개요를 가장 널리 연구되어온 박막중의 하나인 TiN의 경우를 예로서 나타내었다. 우선 증착을 원하는 물질이 포함된 전구체(precursor, 본 예에서는 $TiCl_4$)를 표면에 흡착시킨다. 이 과정에서 전구체의 배위자(ligand)들에 의해 자기 제한적인 흡착과정이 진행됨에 따라 일정량 분자들이 흡착된 후에는 더 이상 흡착이 진행되지 않게 된다. 공정 조건에 따라 물리 흡착되는 전구체 분자들은 다음에 이어지는 purging 과정에서 자연스럽게 제거된다. 그리고 반응체(reactant, 본 예에서는 NH_3)가 증착 장비 내로 주입되어 이미 흡착된 전구체와 표면 화학 반응을 통하여 막이 형성되고, 부산물과 반응에 참여하지 못한 여분의 반응체는 이어지는 purging 과정에서 제거된다. 이렇게 원자층 증착은 표면에서의 반응을 이용하고 물질들을 교대로 주입하기 때문에 증착속도가 느리다는 단점이 존재함에도 불구하고 완벽한 conformality를 보여주는 한편, 표면 반응을 통하여 증착이 진행되므로 적절한 전구체와 반응체의 선택을 통해 비교적 저온에서 고품질의 박막증착이 가능하다. 반도체, 산화물, 질

Table 1. 현재까지 보고된 산화물 원자층 증착 박막의 종류

Dielectric	Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 , MbO , CeO_2 , SiO_2 , La_2O_3 , Ln_2O_3 , Lu_2O_3 , $PrAlO_3$, Er_2O_3 , $HfAlO$, $HfSiO$, $ZrSiO$, $ZrAlO$, $HfON$, $HfSiON$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, BST , <i>Laminates</i> , ...
Semiconduction/TCO	In_2O_3 , $In_2O_3:Sn$, $In_2O_3:F$, $In_2O_3:Zr$, SnO_2 , $SnO_2:Sb$, ZnO , $ZnO:Al$, Ga_2O_3 , NiO , CoO_x , ...
Supersconductor	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$, ...
Magnetic	Fe_2O_3 , $Co-Fe-O$, Co_3O_4 ...
Ferroelectric	$LaCoO_3$, $LaNiO_3$, Bi_2SiO_5 , ...

화물, 금속 등 다양한 물질에 대한 원자층 박막의 증착이 현재까지 보고되어 있으며, 유전체, 반도체, 자성체 등 다양한 산화물에 관한 결과를 Table 1에 정리하였다.

앞에서 언급한 바와 같이 나노 스케일의 소자의 제조 공정은 기존에 응용되지 않았던 다양한 산화물 박막을 이용하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 가장 널리 연구되고 있는 산화물로는 기존의 실리콘 산화물 계열의 게이트 절연체가 당연하고 있는 누설전류 문제를 해결하기 위한 HfO_2 등의 고유전율 박막과 고집적화에 따르는 메모리 소자에서의 MIM capacitor에서 복잡한 형상의 나노 스케일 박막이 요구에 부응하기 위한 고유전율 박막 및 전극재료로서의 전도성 산화물 박막을 들 수 있다. 시스템 소자 및 DRAM 소자에서의 산화물 박막의 원자층 증착에 대한 응용 예가 Fig. 3에 보여져 있다. 특히 최근에는 기존의 평판 구조의 반도체 소자가 아닌 서라운드 게이트 소자 등 3차원 구조의 반도체 소자에 원자층 증착을 이용한 절연막에 관한 응용 예가 보고 되고 있다.²⁾ 이들 물질에 관한 원자층 증착의 원리 및 기존 반도체 집적회로에의 응용에 대하여는 기존에 몇몇 리뷰 논문들이 이미 발표되어 있어 이를 참조하면 될 것이다.^{3,4)} 그러나

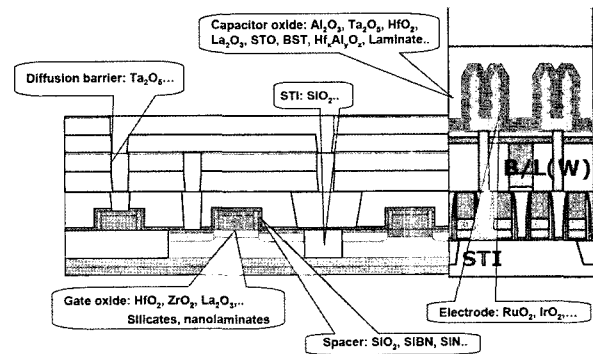


Fig. 3. 산화물 원자층 박막의 반도체 소자에의 응용 예.

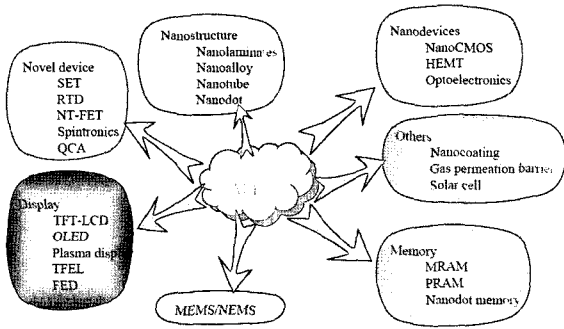


Fig. 4. 원자층 증착 박막의 여러 응용.

최근 나노 기술의 발전에 따라 산화물의 원자층 증착은 기존의 전통적인 집적 회로 소자를 중심으로 연구되던 경향에서 벗어나, 다양한 분야로의 응용이 최근 연구되고 있으며, 이들을 Fig. 4에 정리하였다.

3. 원자층 증착을 이용한 나노 소재의 합성

나노 소재의 형성 기술은 기본적으로 리토그래피/식각 등을 이용, bulk 상태에서부터 나노 구조를 형성하는 탑다운 (top-down) 방식과 반대로 원자단위에서 시작하여 소재를 형성하는 바텀업 (bottom-up) 방식으로 대별할 수 있다. 원자층 증착은 종래의 다른 박막 증착 방법과는 달리 그 성장 기전에 있어 기상과 기판의 화학반응이 자기제한을 통해 진행되는, 바텀업 방식 나노 공정의 기본적인 성질을 가지고 있다. 원자층 증착법으로 가장 쉽게 구현할 수 있는 나노 구조는 두 가지 이상의 다른 재료를 적층하여 새로운 성질을 구현하는 원자 적층 박막 (atomic laminate) 구조이다. 예를 들어 게이트 유전막이나 capacitor의 유전막에 적층구조를 적용하여 보다 나은 전기적 특성을 가진 막을 형성하는 연구나 산화물과 금속막의 적층 구조를 X-ray 반사막 등에 사용하는 연구가 행하여져 왔다. 그러나 이러한 2차원 나노 구조는 새로운 나노 소자의 구축 및 나노 센서 등의 다양한 나노 기술로의 응용에 한계성을 가지는 반면, 나노점을 포함한 0차원 나노 구조나 나노선 및 나노 튜브(nanotube) 등의 1차원 나노 구조는 새로운 패러다임의 나노 소자 구현에 다양하게 적용될 가능성이 있다. 이를 위해서는 Ritala 등이 지적 했듯이 원자층 증착법이 가지는 장점을 이용

하면서도 2차원 내지 3차원으로 그 크기를 조절할 수 있는 방법이 필요하다.⁵⁾ 여기에 최근 급속히 발전하고 있는 나노 공정과의 융합을 통해 다양한 나노 소재를 구현할 수 있는 공정의 개발이 필요하다고 하겠다.

원자층 증착법이 가지는 나노 크기에서의 탁월한 conformality를 이용하여 이미 형성된 나노 소재 구조에 나노 박막을 증착하여 표면 성질을 조정, 다양한 응용에 적용하려는 시도가 최근 보고되고 있다. 원자층 증착법의 나노 구조 상의 증착에 대한 우수성을 보여주는 한 예로서 vapor-liquid-solid (VLS)법으로 형성된 Ge 나노선에 본 연구실에서 Pentakis(dimethylamino)Ta (PDMAT) 과 물을 이용하여 150 °C에서 원자층 증착법으로 균일하게 증착된 Ta₂O₅ 박막의 전자현미경 사진을 Fig. 5에 보였다. 5 nm 정도의 극 미세 박막이 Ge 나노선을 전체로 균일하게 증착하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 균일한 도포성은 기 제작된 나노 소재의 표면 개질로 이용될 수 있다. 비근한 예로 원자층 증착법으로 증착한 Al₂O₃ 박막을 대표적인 1차원 나노 구조인 ZnO 나노선의 보호막으로서 증착한 보고가 있다.⁶⁾ 나노 분말은 여러 나노 소재 중 가장 널리 연구되고 있는 소재로서, 현재 다양한 방법을 통한 나노 분말의 합성이 연구되고 있다. 원자층 증착으로 이미 제작된 나노 분말의 표면 성질을 개선하는 연구가 몇몇 연구진에 의해 연구되고 있는데, 특히 최근엔 각 나노 분말의 균일한 coating을 위해 fluidized bed 반응기를 응용하여 Al₂O₃의 막을 원자층 증착으로 BN 및 ZrO₂ 나노 분말에 성공적으로 coating할 수 있음이 보고되고 있다.^{7,8)} 나노 분말 뿐만 아니라, 나노 기공을 가지는 실리카 에어겔에 ZnO를 원자층 증착으로 coating하여 가스센서로 응용하거나,⁸⁾ Al₂O₃를 coating 하여 Si₃N₄

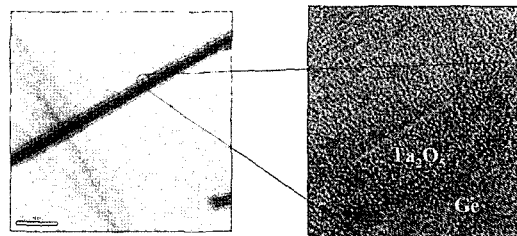


Fig. 5. Ge 나노선에 증착된 Ta₂O₅ 원자층 박막의 전자 현미경 사진.

멤브레인의 기공 크기의 조절과 표면 개질 및¹⁰⁾ 탄소 나노 튜브의 표면에 Al_2O_3 -W- Al_2O_3 의 적층 구조의 형성 등이 보고 되고 있다.¹¹⁾

원자층 증착을 통해 나노 소재의 표면 개질에서 한걸음 더 나아가 나노 튜브와 같은 나노 소재의 제작에 직접 원자층 증착을 이용하려는 시도는 주목할 만 하다. 현재까지 나노선의 형성은 VLS법 및 MO-VPE법 혹은 화학적 방법을 통한 용액합성법 등을 이용, 많은 연구가 진행되고 있으나, 나노 튜브의 경우는 탄소 나노 튜브 이외에 다양한 산화물 등 다른 물질들의 합성은 상당히 어려운 것으로 알려져 있다. 원자층 증착을 이용하여 산화물 나노 튜브를 제조 하기 위하여 현재 주로 연구되고 있는 방법으로는 다공성 나노 템플레이트를 이용하는 방법을 들 수 있다. 현재까지 템플레이트를 이용하는 나노 소재 합성 공정은 이미 제작된 템플레이트에 주로 화학적, 전기 화학적 방법 등으로 물질을 코팅시켜 나노선 이나 나노 튜브를 형성하여 왔다. 그러나 나노선의 경우에 비해 나노 튜브의 제작은 공정이 복잡하고 튜브의 두께의 조절이 어려운 경우가 많다. 원자층 증착을 나노 템플레이트와 함께 이용하면 쉽게 나노 튜브를 제조 할 수 있으며 다양한 소재의 제작이 가능한 장점이 있다.

초기의 연구에서 상용으로 쉽게 구할 수 있는 polycarbonate 필터와 TiO_2 와 ZrO_2 의 원자층 증착법을 이용한 나노 튜브 형성이 보고된 바 있다.¹²⁾ 최근에는 나노 구조의 정렬 및 나노 기공의 크기 조절이 용이한 양극산화 알루미늄 산화막(Anodized aluminum oxide, AAO)을 나노 템플레이트로 이용한 나노 소재의 제조 연구가 활발하다. 즉 Al 기판을 양극산화법으로 산화하면서 다공성 알루미늄 나노를 제작할 때 적절한 공정 제어를 통해 high aspect ratio를 가지는 10-100 nm까지 다양한 나노 크기의 잘 정렬된 1차원 기공의 제조가 가능하며, 여기에 원자층 증착으로 기공을 채워넣고 선택적 식각을 통해 나노 튜브를 제조하게 된다. Fig. 5 에 AAO의 모식도와 본 실험실에서 제조한 AAO의 전자 현미경 사진을 보였다. S.M. George와 J.W. Elam은 Al_2O_3 와 ZnO의 원자층 증착법을 이용하여 AAO의 기공 크기가 용이하게 조절됨과 이들 high aspect ratio의 나노 기공에 원자층 증착을 성공적으로 수

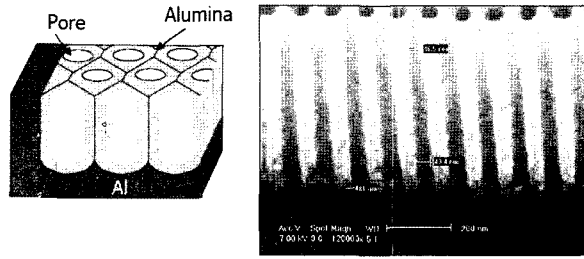


Fig. 6. 양극산화 알루미늄 템플레이트의 모식도와 전자현미경 사진.

행하기 위한 공정 시뮬레이션에 관한 연구를 진행하였고,¹³⁾ 최근 원자층 증착으로 표면 개질된 AAO 멤브레인의 촉매 효과의 변화에 관하여 보고하였다.¹⁴⁾ 이러한 촉매 효과의 변화는 Al_2O_3 원자층 증착 막으로 coating 된 AAO의 표면이 원래 AAO를 구성하는 Al_2O_3 표면에 비해 보다 균일한 OH-기의 분포를 가지는 등,¹⁵⁾ 다른 화학적 성질을 가지기 때문이다. AAO 이외에도 SiO_2 의 촉매 반응 원자층 증착법을 이용하여 mesoporous 실리카 멤브레인의 기공 크기를 쉽게 조절할 수 있으며 이를 통해 가스의 permeation 속도가 효과적으로 조절될 수 있다.¹⁶⁾

AAO와 원자층 증착법을 이용한 나노 튜브 합성의 예로서, Si 기판위에 증착된 Al을 양극 산화하여 AAO를 제조한 후 원자층 증착법으로 TiO_2 를 증착하고, AAO윗부분의 막을 기계적인 연마로 제거한 후 선택적 식각을 통해 잘 정렬된 TiO_2 나노 튜브의 합성이 보고되었으며 이는 대면적의 기판 위에 나노 정렬 구조가 용이하게 제조 될 수 있음을 보인 예라고 할 수 있다.¹⁷⁾ 또한, 금속의 원자층 박막 증착이 산화물 나노 튜브의 제조에 이용될 수 있다. 즉, AAO를 이용하여 탄소 나노 튜브를 CVD로 제조 한 후, 원자층 증착법으로 Ru을 탄소 나노 튜브의 내외벽에 coating하고 산소 플라즈마 처리로 탄소를 없애어 RuO_x 나노 튜브가 제조된다.¹⁸⁾ 이는 원자층 증착법이 AAO 뿐만 아니라 탄소 나노 튜브와 같이 극 미세한 나노 구조를 템플레이트로 이용될 수 있음을 보인 것으로 다른 보고에서는 탄소 나노 튜브의 내외벽에 Al_2O_3 의 막을 형성하여 Al_2O_3 의 나노 튜브를 제조하였다.¹⁹⁾ 또한 ZnO 나노선을 템플레이트로 이용하여 Al_2O_3 의 나노 튜브를 형성한 것 역시 같은 맥락의 공정이다.²⁰⁾ 최근에는 나노선이나 나노 튜브 뿐만 아니라 polystyrene 나노구의



배열 구조를 템플레이트로 이용하여 이온 식각 및 선택적 습식 식각 공정을 이용한 TiO_2 의 나노 bowl 구조의 제작이 보고 되었다.²¹⁾ 이와 같이 원자층 증착법은 다양한 나노 소재나 구조를 템플레이트로 이용하여 본래 원자층 구조가 가지는 한계를 극복하고 나노 소재 합성에 일조할 수 있는 훌륭한 나노 기술로서의 가능성을 지니고 있음을 알 수 있다.

4. 나노 공정 기술과 산화물 원자층 증착

앞에서 언급하였듯이 원자층 증착법은 표면 화학 반응을 통해 증착이 진행되기 때문에 그 증착 특성이 여타 화학적 기상 반응법에 비해 그 증착 특성이 기판의 표면 상태에 크게 좌우된다. 최근 나노 공정을 적용하여 기판의 표면의 성질을 바꾸어 원자층 증착 공정을 조절하는 연구가 진행되고 있는데 그 정점에 있는 물질 중 하나가 바로 자기조립 단층막 (Self Assembled Monolayer, SAM)이다. SAM은 기판과 반응하는 head group과 길이를 결정하는 body 및 tail group으로 구성되며 tail group이 어떠한 물질로 되어 있느냐에 따라 기판의 표면 성질이 좌우된다. 특히 원자층 증착법은 증착온도가 비교적 낮기 때문에 유기물인 SAM과 함께 연구되기 매우 좋은 방법이다. 많은 경우, 원자층 증착법 공정은 보통 친수성인 OH- terminated 된 SiO_2 등의 기판에 핵생성이 용이한 반면 소수성인 H-terminated 된 Si 등의 기판에서는 핵생성이 억제되는 것으로 알려져 있다. 이러한 성질을 응용하여 다른 종류의 SAM으로 표면의 성질을 바꾸면 원자층 증착의 증착 특성을 변화시킬 수 있다.²²⁾ Tail group이 OH와 CH_3 로 구성되어 있는 두 가지 종류의 SAM을 각각 다른 양쪽 기판에 coating한 후 TiO_2 를 원자층 증착으로 증착한 결과, 친수성인 OH 만으로 termination 되어 있는 기판위에는 layer-by-layer의 성장 모드로 자라는 반면, CH_3 termination된 부분의 면적이 넓어짐에 따라 점차 island 성장 모드로 바뀌고 있음이 관찰되었다.²²⁾ 이러한 원리를 보다 확대 적용하면 원자층 증착을 기판 상태에 따라 선택적으로 진행할 수 있다. 선택적 증착은 종래에 반도체의 에피택시를 중심으로 기상 증착 공정에서

연구되어 오던 연구 분야로써, SAM과 같은 자기 조립 나노 소재를 이용한 나노 공정이 원자층 증착에 응용되어 미래 나노 소자의 제조에 응용될 수 있는 많은 가능성을 시사해준다.

현재까지 몇몇 연구팀이 SAM을 이용한 기판의 개질을 이용하여 지역 선택적 원자층 증착(area selective ALD)에 관해 연구하고 있다. 이에 대한 대표적인 예로 $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ 와 water를 이용한 TiO_2 원자층 증착법의 선택적 원자층 증착을 들 수 있다.^{23,24)} PDMS stamp를 이용한 미세 접촉 인쇄법(micro contact printing)으로 OTS 기반의 소수성을 띠는 SAM을 선택적으로 형성하면, TiO_2 의 원자층 증착이 SAM으로 덮여있지 않은 부분에만 선택적으로 증착이 진행 된다.²³⁾ 같은 연구팀의 또 다른 보고에서는 금 표면에 thiol기를 가지는 octadecanethiol(ODT)의 층을 미세 접촉 인쇄법으로 형성하고 이 외의 부분에 tail group이 OH-인 mercaptoundecanol(MUO)의 층을 형성한 후 TiO_2 를 원자층 증착법으로 증착하면 MUO위에만 선택적으로 TiO_2 의 박막이 형성된다.²⁴⁾

Chloride를 전구체로 이용한 ZrO_2 와 HfO_2 의 원자층 증착 역시 마찬가지로 선택적 원자층 증착이 가능함이 보고되었다.^{25,27)} ODTS SAM의 tail group의 구조와 chain length의 변화에 따라 단층막의 충전밀도 (packing density)를 바꾸어 SiO_2 기판을 coating한 후 HfO_2 의 박막을 원자층 증착법으로 증착하면 SAM의 coating의 밀도에 따라 기판의 불활성(deactivation)이 변화됨을 보였다.²⁶⁾ 즉, 효과적인 선택적 원자층 증착에는 밀도 높은 SAM coating이 우선되어야 함을 알 수 있다. 최근의 보고에서는 OH- termination되어 있는 SiO_2 표면과 H-termination되어 있는 Si 표면을 한 기판위에 형성하고 이들에 각각 선택적으로 반응하는 SAM을 이용, 선택적으로 기판을 불활성화한 후, HfO_2 나 Pt 막을 각 Si이나 SiO_2 위에 원자층 증착법으로 선택적으로 형성할 수 있음이 보고되었다.²⁷⁾ 이러한 SAM위의 선택적 원자층 증착의 기전을 이해하기 위한 연구가 밀도 함수 이론(density functional theory)을 이용한 ab initio 계산법을 이용하여 진행되었다.^{28,29)} 한 연구에서는 trimethyl Al (TMA)을 이용한 Al_2O_3 의 원자층 증착에 있어 다른 종류의 termination group을

갖는 OTS 기반 SAM과의 반응을 연구하여, -OH termination된 기판이 -NH₂나 -CH₃ termination된 기판에 비해 열역학 또한 동력학적으로 원자층 증착 공정이 훨씬 용이함을 보여 실험적 결과를 뒷받침하고 있다.²⁸⁾ 또 다른 유사한 연구에서 산화물 및 질화물 원자층 증착에 대표적인 전구체인 alkylamide 전구체와 -OH, -NH₂, -SH, and -NH(CH₃) terminated SAM 과의 반응을 ab initio 계산법으로 연구한 결과 유사한 결과를 얻었다.²⁹⁾

이러한 나노 공정을 이용한 산화물의 원자층 증착에의 응용 외에도 반대로 원자층 증착을 나노 공정에 이용하기 위한 몇몇 시도가 보고되고 있다. 나노 소자 공정에서 lift-off 법은 주로 evaporation이나 sputtering같은 물리적 증착법을 바탕으로 이루어진다. 대부분의 산화물이 화학적 증착법으로 형성되므로 나노 소자 공정에서 원자층 증착법에 lift-off 공정을 응용하면 실제로 많은 응용 가능성을 내포하고 있다. CVD와 달리 원자층 증착은 보다 낮은 온도에서, 특히 부식성이 없는 전구체로 가능한 경우가 많으므로, 이를 이용해 lift-off공정에 이용되는 resist가 파괴되지 않는 낮은 온도에서 원자층 증착법을 이용한 박막 공정이 가능하다. 이를 이용하여 원자층 증착법으로 증착된 Al₂O₃와 HfO₂ 박막을 lift-off로 패턴 형성이 가능함이 보고되었다.³⁰⁾ 또한 원자층 증착이 원자 수준에서의 두께 조절이 가능함을 이용하여, 분자 소자 구현에 종종 사용되는 나노갭을 Al₂O₃ 박막의 원자층 증착과 식각 공정을 이용하여 형성된 보고가 있다.³¹⁾ 이와 같이 원자층 증착이 가지는 여러 특성을 현재 빠르게 발전하는 나노 공정과 연계하는 연구는 나노 소자 제조에 있어 많은 가능성을 가진다고 하겠다.

5. 원자층 증착법을 이용한 나노 소자의 제조

앞절에서 원자층 증착 산화물이 나노 소재의 coating 과 나노 소재의 합성으로 사용되는 연구 현황과, 나노 기술과의 연계를 통해 나노 공정에 사용되는 몇몇 예를 살펴보았다. 본 절에서는 산화물의 원자층 증착이 실제로 신개념 나노 소자에서 응용된 예를 살펴보도록 한다. 원자층 증착으로 증착된 고유전율 박막은 나노 스케일에서

의 두께 조절의 용이성 및 대면적에서의 높은 균일성과 더불어 좋은 전기적 특성을 보여 현재의 나노 스케일 집적소자에서도 이미 많이 연구 되고 있다. 여기에 나노 스케일에서의 복잡한 형상에의 뛰어난 conformality는 원자층 증착 고유전율 산화물 박막의 나노선이나 나노 튜브 소자에 있어서의 응용을 가능하게 하고 있다. 나노선이나 나노 튜브를 이용하여 나노 소자를 제조하고자 하는 연구는 근래 들어 활발히 연구 되고 있다. 이러한 1차원 나노 소재를 이용하여 나노 소자를 제작하면, 고집적, 고효율의 소자의 제작이 가능함은 물론 벌크와는 다른 1차원 나노 구조의 물리적/전기적 성질을 기대할 수 있어 소자 특성의 향상이 기대되고 있다.

나노선이나 나노 튜브를 이용한 소자의 대표적인 예로 이들 나노 소재를 채널로 이용한 전계 효과 트랜지스터(FET)가 가장 널리 연구되고 있다. 초기의 연구에서는 도핑된 실리콘 기판을 게이트로 이용하고 기판위에 이미 형성된 SiO₂ 막을 절연막으로 이용하는 후면 게이트(back gate)구조가 많이 사용되었으나, 근래에 들어 on current 및 conductance의 향상을 위해 전면 게이트(top gate) 소자의 제작이 필요하게 됨에 따라 SiO₂를 고유전율 막으로 대체하여 게이트 유전체를 형성, 소자특성을 향상하는 연구가 진행되고 있다.

이에 관련한 가장 많은 연구를 하고 있는 곳이 Stanford 대학의 Hongjie Dai 연구팀이다. 이들은 2002년에 탄소 나노 튜브 FET에 원자층 증착된 ZrO₂를 게이트 절연막으로 사용한 FET를 제조하여 소자의 특성을 측정하고, subthreshold swing이 70mV/decade로 평판공정을 이용한 MOSFET에 거의 가까운 값을 보여주어 최첨단 수준의 MOSFET에 전혀 뒤지지 않는 스위칭 특성을 얻었다.³²⁾ 이 소자의 transconductance는 6,000 S/m로 기존의 나노 튜브 소자 중 가장 뛰어난 특성을 보여주었고 홀의 이동도는 3000 cm²/V · s 로 기존의 Si p-MOSFET의 약 8배에 이른다. 이러한 뛰어난 특성은 원자층 증착법으로 증착한 ZrO₂의 높은 유전율과 더불어 증착 공정이 카본 나노 튜브의 특성을 감소시키는 영향을 주지 않기 때문이다. 보다 최근의 연구에서는 chloride 계열보다 낮은 온도(150°C 이하)에서 증착이 가능하고 또한 Cl⁻의 원치 않



는 도핑을 막을 수 있는 장점을 고려하여 alkylamide. 전구체를 이용한 원자층 증착법 HfO_2 게이트 절연막을 이용한 탄소 나노 튜브 FET를 제조 하였는데, 이 결과 on/off 전류비 등이 향상된 소자특성을 보여주었다.³³⁾ 비슷한 시기의 논문에서 이와 같이 제조된 탄소 나노 튜브 FET의 경우 탄소 나노 튜브가 inelastic scattering이 없는 ballistic transport의 성질을 가짐을 보고하였다.³⁴⁾ 이러한 이유를 뒤에서 기술할 반도체 나노선을 이용한 FET와는 다르게, 탄소 나노 튜브의 불활성에서 기인한 것으로 추정하였다. 또한, 탄소 나노 튜브에 K를 도핑하여 매우 뛰어난 n형 탄소 나노 튜브 FET의 제작도 보고하였다.³⁵⁾

원자층 증착법을 이용해서 몇몇 좋은 성능의 탄소 나노 튜브 FET가 보고되고 있지만 탄소 나노 튜브는 화학적 불활성이 있고 표면에 dangling bond가 없기 때문에 표면 반응이 핵심인 원자층 증착법의 경우 전구체의 흡착의 문제점으로 좋은 품질의 코팅이 제한될 가능성을 배제할 수 없다. 이를 고려하여 앞에 기술된 연구에서는 탄소 나노 튜브의 밑에 SiO_2 를 두고 이의 표면에서부터 원자층 증착을 유도하는 방법을 사용했는데 이 경우에는 고유전율 박막을 얇게 증착하기 어려운 단점이 있다. 얇은 박막을 정확하게 두께 조절할 수 있다는 점이 원자층 증착법의 가장 큰 장점 중의 하나임을 고려할 때, 이러한 제한은 원자층 증착법의 가치를 한 단계 떨어뜨리는 점이라고 생각할 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 화학적 방법으로 탄소 나노 튜브의 표면을 기능화(functionalize)하여 고유전율 박막의 증착을 용이하게 하는 시도가 Harvard 연구팀에 의해 보고되었다.³⁶⁾ 보다 최근에는 같은 연구팀에서 Al_2O_3 의 원자층 증착 시 반응체로 물이 아닌 NO_2 를 이용하여 증착과 동시에 탄소 나노 튜브를 기능화하여 핵생성을 용이하게 함으로써 균일하고 얇은 고유전율 막을 증착하였다.³⁷⁾ 다른 방법으로는 탄소 나노 튜브에 DNA를 코팅하여서 전구체와 공유 결합을 이루게 한 후 그 위에 보통의 원자층 증착법으로 HfO_2 를 conformal하게 증착한 보고가 있다. 이러한 처리를 거쳐 subthreshold swing이 상온에서 60mV/decade , transconductance가 5000S/m 라는 매우 좋은 성능의 탄소 나노 튜브 FET 소자를 구현하였다.³⁸⁾

원자층 증착을 이용한 반도체 나노선 FET에 대해서는 탄소 나노 튜브 FET에 비해 상대적으로 적은 수의 연구만이 보고되어 있다. HfO_2 박막의 원자층 증착과 Ge 나노선을 이용한 FET의 제작에 관한 최초의 시도에서 subthreshold swing이 750mV/decade 에 달하고 낮은 이동도를 가지는 결과를 얻었다.³⁹⁾ 이는 평균 구조의 Ge 기반 FET에서의 경우와 마찬가지로 Ge과 고유전율 막의 계면 특성이 좋지 않기 때문으로 생각되고 있다. 실제로 최근의 연구 결과에서, Ge 나노선의 표면 상태가 Ge 나노선 자체의 성질 보다 전체적인 소자의 특성에 미치는 영향이 더 크다는 연구가 보고되었다.⁴⁰⁾ 따라서 보다 향상된 특성의 나노선 FET의 제조를 위해서는 고유전율막의 특성과 나노선과의 계면 특성을 정확히 조절하는 것이 필수적이라고 하겠다. 그러나 현재까지 이에 대한 연구는 미진한 수준이다. 나노선이나 나노 튜브 FET의 게이트 절연막으로의 응용 외에도 몇몇 나노 소자에 산화물 원자층을 이용한 예가 보고되어 있다. 그 한 예가 단전자 트랜지스터(single electron transistor)를 이용한 메모리 소자의 공정에 Al_2O_3 박막을 원자층 증착으로 증착, tunneling barrier로 적용하여 특성을 보고한 바 있다.⁴¹⁾

이러한 전자 기반 소자 이외에 원자층 증착의 특성을 이용한 나노 소자의 다른 예로서 나노 광학 소자(nano photonic device)에의 응용을 들 수 있다. 나노 광학소자는 전자를 신호매체로 사용하는 일반적인 나노 전자 소자와는 차별화되게 빛을 매개체로 신호로 주고 받으며, 신호의 조절까지 가능하게 하는 장치로 전자소자의 한계를 뛰어넘는 새로운 소자로서의 가능성을 지니고 있다. 이를 구현하기 위해 양자점이나 나노선 등의 나노 소재의 응용이 널리 연구되고 있으며, 특히 원자층 증착이 여러 다양한 산화물을 복잡한 형태의 나노 구조에 증착할 수 있는 특성으로 인해 나노 광학 소자에의 응용이 주목받고 있다. 전자기파가 그 반 파장 정도의 주기성을 가지면서 두 가지 이상의 유전체로 구성된 공간적으로 무한히 반복되는 격자구조의 물질을 통과할 때 강력한 간섭 현상이 나타나 이로 인해 특정 파장의 전자기파가 존재할 수 없는 광 밴드갭(Photonic band gap)이 나타나게 된다. 이를 응용하여 광 소자에서 빛의 도파 경로를 조절

하는 광결정(photonic crystal)을 제조할 수 있다. 현재까지 원자층 증착 산화물의 광학 소자의 이용은 주로 이러한 광도파로에 사용되는 광결정의 제작에 관한 연구에 대부분 한정되어 있다.

광결정은 그 구조에 따라 1, 2, 3차원 광결정으로 나누어진다. 1차원 광결정으로는 현재 laser에 사용되는 Bragg reflector나 antireflection coating같은 것을 예로 들 수 있다. 이 경우는 원자층 박막이 가지는 정확한 두께 조절이 바로 응용 될 수 있으며 실제로 Al_2O_3 와 W의 반복적 원자층 증착을 이용하여 적층박막을 제조하여 X선 반사막으로 응용됨이 보고 된 바 있다. 2차원 광결정의 경우는 보통 전자선 리토그래피나 광 리토그래피를 이용하여 규칙적으로 정렬된 구조를 형성하거나 앞에서 기술된 AAO 등의 나노 자기 조립 정렬 구조를 이용하여 제조하는 연구가 많이 진행되고 있고 3차원 광결정은 log 형태의 구조를 layer by layer로 쌓아서 만드는 방법이나 PS 나노구를 최밀구조로 적층하여 3차원 패턴을 형성하여 제조하는 연구가 진행되고 있다. 나노구를 이용한 역 오팔(inverse opal) 구조 광결정의 제작에 관한 연구로서, ZnO , Ta_2O_5 , TiO_2 등의 산화물의 원자층 증착이 사용되었다.⁴²⁻⁴⁵⁾ 이들 산화물을 원자층 증착으로 비어있는 공간에 채운 후, 선택적 식각을 통해 PS 템플레이트를 제거하여 역 오팔 구조를 제조한다. 이 밖에도 원자층 증착으로 Er이 도핑된 Al_2O_3 를 제조하여 ridge 형태의 광도파로를 형성하거나⁴⁶⁾ TiO_2/SiO_2 및 SiO_2/Al_2O_3 의 적층막을 이용하여 optical retarder나 polarizer를 제작한 보고가 있다.⁴⁷⁾ 또한 원자층 증착법 Al_2O_3 를 이용하여 온 나노점의 표면성질을 변화시켜 표면 플라즈몬 공진(surface plasmon resonance) 나노 센서의 특성 변화를 관찰한 연구 등이 보고되어 있다.⁴⁸⁾ 그러나 아직 나노 광학 소자에의 산화물 원자층 증착은 연구의 초기단계로 많은 연구가 기대되고 있다.

6. 마무리글

원자층 증착법은 초기에 대면적 증착을 위해 개발된 이후 나노 스케일에서의 뛰어난 conformality와 원자 수준에서의 두께 조절의 용이성, 다양한 종류의 좋은 박막

특성과 낮은 온도에서의 공정 등의 뛰어난 특성으로 반도체 집적 소자에의 다양한 응용을 거쳐 지속적으로 그 사용범위를 넓혀가고 있다. 이러한 장점들은 미래에 다양한 나노 소자를 비롯한 여러 나노 기술로의 응용에 이용될 것으로 기대되고 있다. 본 고에서 고찰한 부분은 전체 나노 기술에서 산화물 원자층 증착이 연구되는 많은 예 중 극히 일부분만을 다룬 것이다. 앞으로 나노 과학/기술의 발전 가능성이 무궁무진하다고 할 때 원자층 증착법의 중요성 또한 커질 것으로 기대해 본다.

감사의 글

본 저자는 Ge 나노선을 합성하여 제공한 포항공대 조문호 교수 연구팀에 감사의 말씀을 드린다.

참고문헌

1. ITRS roadmap, 2005 ed. <http://public-itsr.net>
2. J.M. Hergenrother, et al, IEDM 2001, 3.1.1 (2001).
3. H. Kim, Journal of Vacuum Science and Technology B, 21, 2231 (2003).
4. G.D. Wilks, R.M. Wallace, and J.M. Anthony, J. Appl. Phys. 89, 5243 (2001).
5. M. Ritala and M. Leskela, Nanotechnology, 10, 19 (1999).
6. B. Min, J.S. Lee, J.W. Hwang, K.H. Keem, M.I. Kang, K. Cho, M.Y. Sung, S. Kim, M.-S. Lee, S.O. Park, J.T. Moo, J. Crystal growth, 252, 565 (2003).
7. L.F. Hakim, S.M. George, and A.W. Weimer, Nanotechnology, 16, S375 (2005).
8. J.R. Wank, S.M. George, A.W. Weimer, Powder Technology, 142, 59 (2004).
9. S.O. Kucheyev, J. Biener, Y. M. Wang, T. F. Baumann, K. J. Wu, T. van Buuren, A. V. Hamza, J. H. Satcher, Jr. J. W. Elam, and M. J. Pellin, Appl. Phys. Lett. 86, 083108 (2005).
10. P. Chen, T. Mitsui, D.B. Farmer, J. Golovchenko, R.G. Gordon, and D. Branton, Nano Letters, 4, 1333 (2004).
11. C.F. Herrmann, F.H. Fabreguette, D.S. Finch, R. Geiss, S.M. George, Appl. Phys. Lett. 87, 123110 (2005).
12. H. Shin, D.K. Jeong, J. Lee, M.M. Sung, J. Kim, Advanced Materials, 16, 1197 (2004).
13. J.W. Elam, D. Routkevitch, P.P. Mardilovich, S.M. George, Chemistry of Materials, 15, 3507 (2003).
14. M.J. Pellin, P.C. Stair, G. Xiong, J.W. Elam, J. Birrell, L. Curtiss, S.M. George, C.Y. Han, L. Iton, H. Kung, M. Kung, and H.-H. Wang, Catalytic Lett. 102, 127 (2005).



15. G. Xiong, J.W. Elam, H. Feng, C.Y. Han, H.-H. Wang, L.E. Iton, L.A. Curtiss, M.J. Pellin, M. Kung, H. Kung, and P.C. Stair, *J. Phys. Chem. B* 109, 14059 (2005).
16. B.A. McCool and W.J. DeSisto, *Chem. Vap. Deposition* 10, 190 (2004).
17. M.S. Sander, M.J. Cote, W. Gu, B.M. Kile, C.P. Tripp, *Advanced Materials*, 16, 2052 (2004)
18. Y.S. Min, E.J. Bae, K.S. Jeong, Y.J. Cho, J.H. Lee, W.B. Choi, G.S. Park, *Advanced Materials*, 15, 1019 (2003).
19. J.S. Lee, B. Min, K. Cho, S. Kim, J. Park, Y.T. Lee, N.S. Kim, M.S. Lee, S.O. Park, J.T. Moon, *J. Crystal Growth*, 254, 443 (2003).
20. J. Whang, B. Min, J.S. Lee, K. Keem, K. Cho, M.-Y. Sung, M.-S. Lee, and S. Kim, *Advanced Materials*, 16, 422 (2004).
21. X.D. Wang, E. Graugnard, J.S. King, Z.L. Wang, and C.J. Summers, *Nano Letters*, 4, 2223 (2004).
22. J.P. Lee, Y.J. Jang and M.M. Sung, *Advanced Functional Materials*, 13, 873 (2003).
23. M.H. Park, Y.J. Jang, H.M. Sung-Suh, and M.M. Sung, *Langmuir* 20, 2257 (2004).
24. E.K. Seo, J.W. Lee, H.M. Sung-Suh, and M.M. Sung, *Chem. Mater.* 16, 1878 (2004)
25. R. Chen, H. Kim, P. Mcintyre, S.F. Bent, *Appl. Phys. Letters*, 84, 4017 (2004).
26. R. Chen, H. Kim, P. Mcintyre, S.F. Bent, *Chem. Mater.* 17, 536 (2005).
27. R. Chen, S.F. Bent, *Advanced Materials*, 18, 1086 (2006).
28. Y. Xu and C.B. Musgrave, *Chem. Mater.* 16, 646 (2004).
29. M. Haran, J.R. Engstrom, and P. Clancy, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 836 (2006).
30. M.J. Biercuk, D.J. Monsma, C.M. Marcus, J.S. Becker and R.G. Gordon, *Appl. Phys. Lett.* 83, 2405 (2003).
31. C.W. Park, H.Y. Yu, U.H. Pi, and S.-Y. Choi, *Nanotechnology*, 16, 361 (2005).
32. A. Javey, H. Kim, M. Brink, Q. Wang, A. Ural, J. Guo, P. Mcintyre, P. Mceuen, M. Lundstrom, H. Dai, *Nature Materials*, 1, 241 (2002).
33. A. Javey, J. Guo, D.B. Farmer, Q. Wang, D. Wang, R.G. Gordon, M. Lundstrom, H. Dai, *Nano Letters*, 4, 447 (2004).
34. A. Javey, J. Guo, D.B. Farmer, Q. Wang, E. Yenilmez, R.G. Gordon, M. Lundstrom, H. Dai, *Nano Letters*, 4, 1319 (2004).
35. A. Javey, R. Tu, D.B. Farmer, J. Guo, R.G. Gordon, H. Dai, *Nano Letters*, 5, 345 (2005).
36. D.B. Farmer, R.G. Gordon, *Electrochem. Solid-state Lett.* 8, G89 (2005).
37. D.B. Farmer, R.G. Gordon, *Nano Letters*, 6, 699 (2006).
38. Y. Lu, S. Bangsaruntip, X. Wang, L. Zhang, Y. Nishi, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 3518 (2006).
39. D. Wang, Q. Wang, A. Javey, R. Tu, H. Dai, H. Kim, P. Mcintyre, T. Krishnamohan, K.C. Saraswat, *Appl. Phys. Lett.* 83, 2432 (2003).
40. D. Wang, Y.-L. Chang, Q. Wang, J. Cao, D.B. Farmer, R.G. Gordon, and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 11602 (2004).
41. K. Yadavalli, N.R. Anderson, T.A. Orlova, A.O. Orlov, G.L. Snider, and J.W. Elam, *J. Vac. Sci. Technol. B* 22, 3119 (2004).
42. M. Scharrer, X. Wu, A. Yamilov, H. Cao, and R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* 86, 151113 (2005).
43. A. Rugge, J.-S. Park, R.G. Gordon, and S.H. Tolbert, *J. Phys. Chem. B* 109, 3764 (2005).
44. J.S. King, D. Heineman, E. Graugnard, and C.J. Summers, *Applied Surface Science* 244, 511 (2005).
45. J.S. King, E. Graugnard, C.J. Summers, *Advanced Materials*, 17, 1010 (2005).
46. K. Solehmainen, M. Kapulainen, P. Heimala, and K. Polamo, *IEEE Photonics Technology Lett.* 16, 194 (2004).
47. J.J. Wang, X. Deng, R. Varghese, A. Nikolov, P. Sciortino, F. Liu, L. Chen, and X. Liu, *J. Vac. Sci. Technol. B* 23, 2109 (2005).
48. A.V. Whitney, J.W. Elam, S. Zou, A.V. Zinovev, P.C. Stair, G.C. Schatz, and R.P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* 109, 20522 (2005).

●● 김형준



- 1990년 서울대학교 무기재료공학과 학사
- 1992년 서울대학교 무기재료공학과 석사
- 1993년 생산기술 연구원 위촉 연구원
- 1998년 University of Illinois at Urbana-Champaign 재료공학 박사
- 2000년 University of Illinois at Urbana-Champaign 연구 교수
- 2004년 IBM T.J. Watson Research center 연구원
- 현재 포항공과대학교 신소재공학과 조교수

●● 맹완주



- 2005년 한양대학교 신소재공학과 학사
- 현재 포항공과대학교 통합과정