

# 원자층 증착법 (Atomic Layer Deposition) 을

## 이용한 나노 구조를 제작

신현정 교수 (국민대학교 신소재공학부)

### 1. 서 론

원자층 증착법 (Atomic Layer Deposition : ALD)은 1977년에 Suntola와 Antson에 의해 Atomic Layer Epitaxy라는 이름으로 처음 연구 개발되었다 [1]. ALD는 기존의 기상 증착법들과는 달리 표면에 순차적 (Sequential), 자기 제한적 (Self-terminating)으로 흡착되는 분자들의 반응의 결과물로 박막 혹은 다층 박막을 제조하는 기술이다. 따라서 증착되는 박막의 조성 제어가 쉽고 두께 조절이 용이하며 나노 박막 (~ 0.1 Å 이하) 제작이 가능하다. 주입되는 반응 기체가 기상 및 표면에서 동시에 반응하여 막을 형성하는 기존의 증착 방법과는 달리 반응체의 순차적 표면 반응을 이용하기 때문에 제조되는 박막은 결함이 적은 (Pin-hole Free) 고품질의 막이 형성된다. 넓은 면적에 복잡한 표면 형상을 가지는 기판 일지라도 일정한 두께로 결함이 적은 막을 형성, 즉 Conformal 코팅이 가능하다. 이러한 여러 장점으로 ALD기술은 Suntola와 Antson이 처음으로 적용한 Thin Film Electroluminescence 응용 외에도 나노미터 크기의 소자제작이 요구되는 최근의 반도체 산업에 적용, 널리 사용되고 있다. 2004년 삼성전자에서 ALD 공정을 적용하여 처음으로 고유전율 (High-k) 박막 제조를 시작으로 반도체 소자 생산의 다양한 공정에 응용 연구 개발되고 있다. 특히 최근에 실리콘 산화물의 게이트용 절연체가 당면하고 있는 높은 누설 전류 문제를 해결하고자 고유전율 박막 제조와

아울러 복잡한 형상의 Capacitor 제작을 위한 고 유전 박막 및 전극 재료 증착 기술로 ALD가 사용되고 있다. 높은 종횡비를 갖는 Trenched Capacitor에 적용할 수 있는 유일한 증착 기술로 인식되고 있다. 이러한 반도체 산업의 요구에 부응하여 전이금속 산화물 및 질화물에 대한 ALD 공정은 잘 발달되어 왔다. ALD 공정을 위한 전구체 재료 및 증착 조건, 표면 화학 및 응용에 대해서는 많은 리뷰 논문들을 통해서 잘 정리되었다 [2-4].

고 유전율 박막 및 Trenched Capacitor를 위한 박막 재료이외의 산화물 및 질화물들, 예를 들면 ZnO, TiO<sub>2</sub>, WN 그리고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이 널리 연구되고 있다. 많은 연구가 수행되고 있는 이유는 이러한 재료들의 전기화학적, 광학적 그리고 기계적 성질의 우수성 때문이다. 최근에는 이러한 기능성 재료의 증착과 아울러 나노 과학 기술에 ALD 응용이 각광을 받고 있다. 특히 복잡한 형태를 가지는 나노 구조물 제작이나 기능성 나노구조물의 물리화학적 특성 향상을 위한 표면 처리에 ALD 활용 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 논문에 주요 내용은 ALD 기술의 나노 과학기술에 활용된 예들을 고찰해 보도록 한다. ALD 특성상 주로 희생층으로 사용되는 템플레이트들을 (예를 들면, 1차원 다공성 템플레이트, 나노 와이어 및 로드, 그리고 3차원 팽결정) 이용한 나노 구조물 제작법에 관한 여러 연구들을 소개하고 이러한 나노 구조물들의 응용 가능성에 대해서 논하도록 한다.

## 2. 원자층 증착 (Atomic Layer Deposition : ALD) 원리 및 공정

ALD 기술은 기판 표면에서의 화학적 흡착 (Chemisorption)과 탈착 (Desorption)의 과정으로 구성되는 반응을 이용하여 단 원자층의 두께를 제어 할 수 있는 증착 방법이다. ALD는 화학적 반응 측면에서 기존의 CVD (Chemical Vapor Deposition)와 유사하다. 하지만 두 가지 이상의 반응기체를 반응 기기에 혼합시켜서 온도 및 압력의 조건아래 기상에서 반응이 일어나거나 혹은 기질 표면에서 반응이 일어나는 CVD와는 달리, ALD는 반응이 일어나는 동안 전구체 재료가 순차적으로 반응기에 투입되어 한 번에 단 한가지의 반응 기체를 주입하고 비활성 가스를 통하여 반응 이후 남은 전구체를 제거하는 과정의 반복으로 구성된다. 다음의 각기 다른 AX, BY 전구체 원료공급 주기를 반복하여 AB 고체막을 원자층 증착법으로 형성하고 부산물인 XY 기체를 제거하는 과정을 그림 1에 보였다.

자세한 공정은 다음과 같다. 먼저 (1) A원소의 원료 기체 AX를 기질의 표면에 공급하면 표면흡착 반응에 따라 AX는 기질 표면에서 자기제한적인 화학 결합을 이룬다. 과량의 기체를 공급한 경우 응축이 일어나지 않는 조건하에 A원소의 단 원자층이 형성된다. 이후 (2) 기판에 반응 또는 화학 흡착한 것을 제

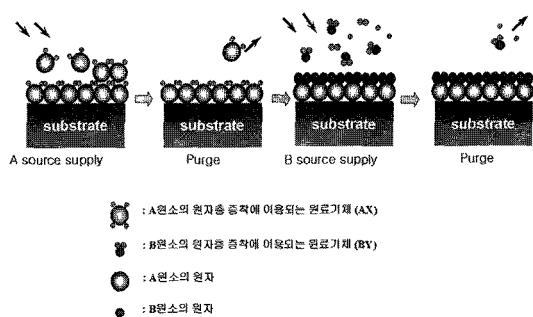


그림 1. ALD의 자기제어 표면 반응을 나타낸 개략도.

외한 나머지 AX기체를 비활성 기체인 Ar, N<sub>2</sub> 기체의 Purging을 통해서 반응기에서 제거한다. (3) 여기에 과량의 B 원소의 원료기체 BY를 공급하면 AB 화합물의 단층막이 형성되고 (4) 반응의 부산물인 기체 상태의 XY는 역시 기판에 반응 또는 화학 흡착한 것을 제외한 나머지 BY 기체와 함께 반응기에서 제거한다. 이 4가지 단계를 반응의 1 Cycle이라고 구분 한다. 이렇게 형성된 AB 화합물의 단층막에 다시 과량의 AX를 공급하면 A 원소의 두 번째 층을 만들 수 있다. 제조되는 막의 두께는 공정 Cycle로만 조절할 수 있게 된다. 하지만 가장 큰 ALD 공정의 단점은 막 성장 속도가 낮다는 것이다. 위에서 살펴본 바대로 원자층 한층 한층을 각각의 Cycle로 증착해야 하기 때문에 대량생산에서의 제품 생산속도에 문제가 대두되었다. 하지만 최근에는 소자들의 크기 소형화에 따른 증착 박막들의 두께도 얇아졌으며 무엇보다도 수율을 높이기 위한 장비 디자인 및 공정의 혁신으로 이러한 ALD 단점을 보완하려는 노력이 계속되고 있다.

## 3. 다공성 템플레이트를 이용한 ALD 나노 튜브

나노 과학기술에서 1차원 나노 구조물 소재는 소자 혹은 시스템을 구현하는데 가장 기초적인 요소로 알려져 있으면 제작방법 및 특성평가에 따른 응용연구가 많이 진행되고 있다 [5]. 1차원에 큰 종횡비를 갖는 다공성 템플레이트는 1차원 나노 구조물, 특히 나노와이어 및 나노튜브를 제작하는데 널리 사용되고 있다. 이에 종횡비가 큰 구조물에 두께가 일정하고 고품질의 산화물이나 혹은 질화물을 증착할 수 있는 ALD와 1차원 다공성 나노 템플레이트를 조합하여 사용하는 것은 나노 구조물을 제작하는데 아주 이상적이다 [6]. 그림 2는 ALD 공정을 나노 템플레이트에 적용하여 1차원 나노 구조물, 특히 나노 튜브 구조물 소재를 제작하는 개략도이다.

처음으로 핀란드에 Niinisto 그룹에서 다공성 실리콘 기질 (종횡비 140:1)에 ALD를 이용하여 SnO<sub>2</sub> 막을 도포하였다 [7]. 다공성 실리콘의 기하적 특성

으로 막 형성 기구에 많은 영향을 끼친 것으로 관찰 보고하고 있으며 특히 나노미터의 기공 크기에 의한 확산 속도와 주입 기체의 혼합의 영향으로 반응기체의 주입시간을 증가시켰을 때 ALD 특성을 보이는 표면 반응이 사라지는 것을 보고하였다. 또한 S. George 그룹에서는 종횡비가 아주 높은 Anodic Alumina 템플레이트에 (~5,000) ALD를 이용하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{ZnO}$ 를 코팅하는 연구를 보고하였다 [8]. 증착된 템플레이트를 절단한 후 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy : SEM)으로 관찰하여 증착된 막의 균일도를 분석하는 방법으로 반응기체의 주입 시간에 따른 도포성을 관찰하였다. Monte Carlo Simulation을 이용하여 기체 주입 시간에 따른 증착 기구를 예측하고 이를 실험 결과와 비교하였다. 미국 하버드대학교의 Gordon은 1차원 기공을 가지는 템플레이트에 ALD를 이용하여 산화물을 증착할 때 기공의 크기에 따른 조건을 간단한 이론적 모델링을 통해서 예측하는 연구 결과를 보고하였다 [9]. 그들의 연구 결과에 따르면 반응 기체를 주입시킬 때 주입 기체의 증기압과 주입 시간의 곱이 일정한 종횡비를 가지는 1차원 기공을 일정한 두께로 증착할 수 있는 공정 변수로 확인하였다. 그들의 이론적 모델링은 종횡비 1:43을 가지는 기공성 기판에 Hafnium Dioxide Film을 증착하여 검증하였다. 최근에는 투과전자현미경(Transmission Electron

Microscopy : TEM)과 AAO 템플레이트를 이용하여  $\text{HfO}_2$  나노 튜브를 제작한 후 Conformality(1차원 기공 깊이 대비 벽두께 의존성)를 확인하는 방법론을 제시하고 기존의 이론적 모델링과 비교하였다 [10]. 그들의 실험 결과는 기존의 이론적 모델과 잘 일치하는 결과를 보여주고 있으며 이러한 방법론은 보다 더 효과적으로 나노 구조물을 제작하는데 도움이 될 것이다. 이러한 도전적이고 이론적인 연구 결과들이 최근 종횡비가 큰 1차원 나노 구조물을 제작하는데 과학 기술적 토대가 되고 있다.

ALD의 증착을 통한 1차원 산화물 나노 튜브 구조물이 각각 Polycarbonate (PC) 및 Anodic Alumina (AAO) 템플레이트에 제작되었다. 국민대학교에서는  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  나노 튜브를 자기조립단분자막 기술과 접목시켜 템플레이트를 제거한 후 One-step Process로 나노 튜브를 얻는데 성공하였다 [11, 12]. 본 연구 그룹에서는 ALD 증착 Cycle을 증가시킴에 따라서 제작되는 나노 튜브의 벽 두께를 Sub-nanometer 수준까지 용의하게 조절할 수 있음을 실험적으로 보였다. 이러한 벽두께 조절 기술은 ALD 이외의 다른 기술로는 구현하기 어려운 것으로 1차원 산화물 나노 튜브의 특성을 극대화하는데 가장 중요한 제작 기술로 보고되었다. 거의 비슷한 시기에 잘 정렬되고 나노 튜브의 구조가 잘 조절된  $\text{TiO}_2$  나노 튜브가 AAO 템플레이트에 ALD 증착 기술로 제작, 보고되었다 [13]. 해당 연구 그룹에서는 특히 AAO 층을 실리콘 기판 위에 형성하여  $\text{TiO}_2$  나노 튜브를 제작하는데 성공하였으며 벽 두께가 3 nm 이하 일 때 크기 효과에 의한 UV-vis 흡수 스펙트럼의 이동을 관찰 보고하였다. 다른 연구 그룹에서는 같은 방법으로 정렬된  $\text{TiO}_2$  나노 튜브를 실리콘 이외의 기판들 - 유리 기판, 유연한 Polyimide 박막 위에 형성시켜 보고하였다 [14]. 흥미롭게도 위에서 알아본 ALD 증착을 통한 나노 튜브 구조물들은 대부분 전이 금속 산화물들이다. 예를 들면  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  그리고  $\text{ZnO}$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등이 그것이다. 그런데 화학적 및 생화학적 그리고 무엇보다도 반도체 산업에서 중요하게 쓰이는  $\text{SiO}_2$  나노 구조물 제작은 최근까지도 기존의 ALD 공정으로 구현하기가 어려웠다. 독일의 Nielsch 그룹에서 Amino 기능기의 활

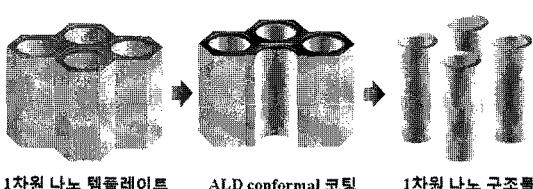


그림 2. ALD Comformal 코팅과 나노 템플레이트를 이용한 1차원 나노 구조물 제작 공정 개략도.

성을 이용하여  $\text{SiO}_2$  ALD를 구현하여 나노 구조물을 제작하는데 성공하였다 [15]. 이러한 공정 기술의 연구 개발은 또 하나의 새로운 응용 연구를 시작하는 단초를 제공하고 있다.

단층의 산화물 나노 튜브 제작뿐만 아니라 여러 겹의 나노 튜브도 템플레이트와 ALD 증착 기술로 제작되었다. AAO 템플레이트에 ALD를 이용하여  $\text{TiO}_2$ 와 희생층으로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 여려층 증착 한 후에 템플레이트 제거 시 희생층인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 도 동시에 제거시켜 여러 겹에  $\text{TiO}_2$  나노 튜브 구조물을 성공적으로 제작하였다 [16]. 다른 연구 그룹에서는  $\text{TiO}_2/\text{iron oxide}$  두 겹 혹은 세 겹의 나노 튜브 구조물을 같은 방법으로 제작하였다 [17]. 이러한 다중벽의 나노 튜브 구조물은 비표면적을 극대화할 수 있는 구조로 많은 응용 연구가 가능할 것이다.

산화물 이외에 특히 전이 금속 재료의 1차원 튜브 구조물 제작도 ALD 증착 기술로 시도되고 있다. Nielsch 그룹에서는 ALD를 이용하여 두 가지 금속 전구체를 환원하는 기술을 시도하여 각각 Ni 그리고 Co 나노 튜브 구조물을 제작하였다 [18]. 제작된 나노 튜브 구조물들은 향상된 자기 성질을 나타내었다. 하지만 금속 물질의 전구체의 제조에 대한 어려움 그리고 낮은 증착 속도 및 Conformality 등의 단점으로 성공적인 1차원 금속 나노 튜브는 제작되지 못하고 있다. 따라서 향후에 연구 개발을 통해서 보다 더 기능적인 금속 나노 튜브를 제작할 수 있는 여지가 많다.

템플레이트와 ALD 증착 기술로 제작된 1차원  $\text{TiO}_2$  및  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  나노 튜브는 최근에 Leskela 연구 그룹에 의해서 Photocatalytic에 의한 유기물 분해에 응용될 수 있음이 보고되었다 [19, 20]. 또한 이러한 Photocatalytic 효과는 제작되는 1차원 나노 튜브의 구조에 의존함으로 ALD 증착 기술은 나노 구조물을 산업에 응용하는데 적합한 기술로 보고하고 있다. Charlene et. al.은  $\text{TiO}_2$  나노 튜브 구조물을 ALD로 제작하여 자기 Cleaning 응용 연구를 보고하였다 [21]. ALD 증착법을 통해서  $\text{TiO}_2$  Layer를 AAO 템플레이트에 증착한 후 증착된 멤브레인을 금이 코팅된 기판에 부착시켜 광학 Waveguide 셀로서 적용한 응용 연구가 발표되었다 [22]. 이는  $\text{TiO}_2$  ALD 증착법

으로 Layer의 두께를 변화시켜 생체물질의 검출 능력을 극대화 하려는 노력이다.

에너지 발생 및 저장에 관한 관심이 최근 급증하고 있으며 고 효율 셀 제작을 위하여 많은 나노구조물들의 적용 시도가 수행되고 있다. 이러한 에너지 발생 및 저장 응용에 활용된 ALD 공정 기술들을 살펴본다. ALD 증착 기술과 AAO 템플레이트를 이용하여 염료 감응형 태양 전지를 성공적으로 제작하였다. 이 연구 그룹에서는 ALD 공정을 이용하여 광전극으로  $\text{ZnO}$  나노 튜브를 제작하고 투명 전극 막 또한 ALD 공정을 이용하여 증착하였다. 기존의 나노 분말  $\text{ZnO}$ 를 사용하여 제작된 전지에 비하여 높은 광전압과 Fill Factor를 구현하여 에너지 전환 효율 약 1.6 %를 보고하였다 [23]. 더 나아가 이 연구 그룹에서는 Radial Charge Collector로 써의 ITO와 광전극으로 써  $\text{TiO}_2$ 를 증착하여 높은 전류 밀도를 얻는데 성공하였다 [24]. 산화물 연료전지에 전해질은 음극과 양극의 반응 기체를 완전히 상호 차단해야 하며 또한 이온 전도도가 높아야 한다. 따라서 ALD를 이용하여 고품질의 산화물 전해질을 증착하여 응용 가능성을 연구한 논문들이 있다. 핀란드 그룹에서는 ALD를 이용하여  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 가 도핑된  $\text{CeO}_2$  전해질 코팅에 성공하고 연료전지 전해질 응용을 위한 여러 가지 특성 평가 연구를 수행하였다 [25]. 미국의 Standford 대학에서는 ALD를 이용하여 1 nm 두께의 고품질 Yttrium-Stabilized Zirconia를 멤브레인에 증착하여 고효율의 연료 전지제작에 성공하였다 [26]. 에너지 저장을 위한 소자 제작 연구에도 널리 ALD 코팅 기술이 사용되기 시작하였다. 특히 음극 소재 혹은 전해질 표면 처리 등에 ALD 관련 연구가 속속 발표되고 있다. KAIST 연구팀에서는 ALD와 Biotemplating 기술을 접목하여  $\text{TiO}_2$  나노 구조물을 제작하고 Li-ion 전지에 응용 연구를 수행하였다 [27]. Rubloff 그룹에서는 높은 종횡비를 가지는 1차원 기공에 나노미터 수준의 일정한 두께를 가지는 여러 기능막을 증착할 수 있는 ALD 장점을 이용하여 나노 튜브 구조물의 금속-절연체-금속 에너지 저장용 슈퍼 커패시터를 제작하여 보고하였다 [28]. 제작된 나노 튜브 구조물의 높은 종횡비로 높은 전력 및 에너지 밀도를 구현하는데 유리

할 것으로 보고하였다.

## 4. 나노 와이어 템플레이트를 이용한 ALD 1차원 나노 구조물

잘 알려진 탄소나노튜브는 이상적인 1차원 나노 소재로 연구 개발되고 있다. 이러한 1차원 나노소재 표면을 ALD를 이용하여 요구되는 성질의 소재로 코팅하여 성질을 개질하거나 템플레이트로 사용하여 나노 튜브 구조물을 제작할 수 있다. 이미 2003년에 탄소나노튜브에 ALD로 Ruthenium Oxide를 증착하여 나노 튜브 구조물을 제작 보고하였다 [29]. 탄소나노튜브의 표면은 잘 알려진 바대로 반응성이 낮아 표면을  $\text{NO}_2$  기능기로 치환한 후에 표면을 ALD로 고유전물질인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 나  $\text{HfO}_2$  층을 코팅한 연구 논문이 있다 [30]. 이러한 1차원 나노 구조물 제작을 위한 템플레이트로는 탄소나노튜브이외에 중요한 반도체 혹은 금속 나노 와이어들이 연구 대상이다. 특히 Ge 나노와이어는 반도체 Ge 소재의 특성상 홀珑한 전기 특성에도 불구하고 안정화되고 제조가 쉬운 절연층 부제로 실 응용에서 많이 쓰이지 못하고 있다. 미국의 하버드 대학과 스탠포드 대학의 공동 연구로 Ge Nanowire에 ALD를 이용하여 고 유전물질인  $\text{HfO}_2$ 를 증착하여 전기적 특성을 측정하고 분석하였다 [31]. 이 연구는 ALD를 이용하여 증착된 절연층은 높은 종횡 비에도 불구하고 효과적인 Passivation층으로 작용되고 있음을 실험적으로 보여주었다.

Kerkendall 효과를 이용한 ALD 코팅된 복합 나노 와이어 소재로부터 Spinel 구조를 가지는 1차원 나노 튜브를 제작하는 연구가 보고되었다 [32, 33]. 공정이 잘 알려진  $\text{ZnO}$  나노 와이어를 VLS (Vapor-Liquid-Solid)법으로 성장시킨 후  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Layer를 Trimethylaluminum (TMA)과 수증기를 반응 기체로 사용하여 Conformal 코팅을 시킨다. 제작된  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  나노 복합 와이어를 높은 온도에서 반응시키면 Zn와 Al의 확산 속도의 차이로 인하여 안쪽 공간이 비어 Spinel 구조의  $\text{ZnAlO}_4$  단결정 나노 튜브 구조가 만들어 진다. 비슷한 공정 방법을 통해

서 또 다른 Spinel 구조를 가지는  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  나노 튜브 구조도 보고되었다 [34]. ALD 공정을 이용하여 제작된 Core-shell 구조의 1차원 나노 구조물들에 제작 보고되었다 [35]. P. Yang 그룹에서는 ALD로  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Layer를 각각  $\text{ZnO}$  나노 와이어에 Conformal 코팅을 하여 Core-shell 구조를 제작하고 이러한 나노 구조물을 이용한 염료 감응형 태양전지 제작을 보고하였다 [36]. 특히  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  나노 복합 와이어 구조를 이용한 태양 전지는 2.5 %가 넘는 효율을 보였다.  $\text{TiO}_2$  Layer의 두께에 따른 소자 성능을 체계적으로 연구하여  $\text{TiO}_2$  ALD Layer가 소자 내에서 전자와 홀의 재결합을 막아 Open Circuit 전압을 획기적으로 증가시켰으며 광전자의 주입 효율도 향상시켰음을 확인하였다.

## 5. 3차원 광결정 템플레이트를 이용한 ALD 나노 구조물

광자를 막아두거나 경로를 조절하기 위한 광결정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 반도체 소자의 경우와 마찬가지로 광결정에 대한 주요 연구 내용은 광밴드갭 특성을 조절하는데 있다. 여러 가지 많은 종류의 광 결정 제작 기법 중에 Opal 구조를 이용하는 것이 많이 연구되고 있다. 폴리머나 혹은 실리카 입자들을 자기 조립시켜 결정 구조를 만든 후에 요구되는 유전물질을 침투, 코팅 그리고 Replication 공정을 거쳐서 요구되는 3차원적인 나노 광결정 구조를 제작한다. 이렇게 제작된 3차원적 구조물은 Inverse Opal 구조라 불린다. 그럼 3은 간단한 Inverse Opal 제작의 개략도이다. 이때 균일한 유전막 두께로 전 표면적에 코팅하여야 하는 문제를 ALD로 해결한 많은 연구들이 진행 중에 있으며 또한 보고되었다. 특히 폴리머 입자로 제작된 Opal 구조에 코팅을 위해서는 저온의 ALD 공정이 필수불가결하다.

첫 번째로 이러한 Inverse Opal 구조를 ALD 코팅을 이용하여 제작한 그룹은 미국 하버드 대학교에 Gordon 그룹이다 [37]. 그들은 크기가 균일한 Silica 입자를 자기 정렬로 결정 구조를 만든 후에 ALD 공

정을 이용하여 WN를 코팅한 후 Silica 입자를 제거하였다. 우수한 ALD Conformal 코팅을 활용하면 광성질을 용이하게 조절할 수 있는 가능성을 보였다. King et. al.은 Mn이 도핑된 ZnS층을 ALD 공정으로 100 % 이상 Opal 구조에 침투시키는데 성공하였고 처음으로 이러한 구조의 광학성질을 연구하고 Inverse Opal 구조 제작도 또한 보고하였다 [38, 39]. 계속해서 같은 연구 그룹에서 ALD 공정 사이클 수에 따른  $TiO_2$  코팅 두께 변화를 이용하여 광학 성질이 Tunable함을 보여주는 연구가 발표되었다 [40]. 이외에도  $SiO_2$ ,  $Ta_3N_5$ ,  $ZnO$ ,  $GaAs$ ,  $Al_2O_3$ , and  $TiO_2/ZnS$  등 다양한 소재 및 복합체에 대한 ALD 공정 및 광결정 적용 연구가 보고 되었다.

## 6. 결 론

원자층 증착 (Atomic Layer Deposition)은 두께 조절이 용이하며, Line-of-sight 문제가 없으며, 고품질의 기능막을 성장시킬 수 있는 기술이다. ALD 증착의 과학적 기초 원리가 자기제한적인 표면 반응에 의존함으로 여러 가지 산화물 혹은 질화물 또한 금속재료들까지 훌륭한 Conformal 코팅이 가능하다. 이러한 여러 가지 장점들과 많은 연구 개발을 통하여 현재 반도체 산업에 활용되고 있다. 본 논문에서

는 이러한 ALD 기술을 이용한 복잡한 나노 구조물 제작에 관한 여러 연구들을 개괄하고 논하였다. 특히 1차원 기공을 갖는 나노 템플레이트, 1차원 탄소나노와이어 및 반도체 나노와이어 템플레이트, 그리고 3차원적인 광결정 템플레이트를 이용한 나노 구조물 제작에 관해서 ALD 기술이 활용된 연구 사례를 구체적으로 살펴보았다. 향후 더욱 다양한 나노 구조물 제작이 요구되고 표면 성질이 중요시되는 나노 구조물들의 표면 성질 개질을 위한 ALD 활용 연구는 더욱 더 활발해 질것이다. 이러한 많은 연구 결과들로 나노 구조물이 산업적으로 응용될 때 ALD는 반드시 중요한 공정 기술로 활용될 것이다.

## 감사의 글

본 연구는 2010년 교육과학기술부 도약연구사업(구 국가 지정 연구실 사업) (R0A-2007-000-20105-0), the Nano R&D Program (M10503000255-05M0300-25510, 2005-02522), the NBTI program (K20803000995-09B-1200-03110), and the CMPS (R11-2005-048-00000-0) 연구비에 의하여 수행되었음.

## 참고 문헌

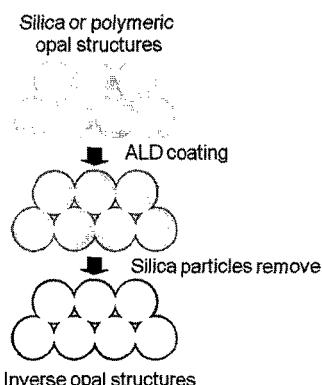


그림 3. ALD 코팅 공정을 이용하여 Inverse Opal 구조 제작을 위한 공정 개략도.

- [1] T. Suntola and J. Antson, U.S. Patent 4,058,430, (1997)
- [2] H. Kim, "Atomic layer deposition of metal and nitride thin films: Current research efforts and applications for semiconductor device processing", J. Vac. Sci. Technol. B., 21, 2231 (2003)
- [3] R.L. Puurunen, "Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process", J. Appl. Phys., 97, 121301 (2005)
- [4] H. Kim, H.-B.-R. Lee, W.-J. Maeng, "Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices", Thin Solid Films, 517, 2563 (2009)
- [5] C.N.R. Rao and A. Govindaraj, "Synthesis of Inorganic Nanotubes", Adv. Mater., 21, 1 (2009)

- [6] C. Bae, H. Yoo, S. Kim, K. Lee, J. Kim, M.M. Sung, and H. Shin, "Template-Directed Synthesis of Oxide Nanotubes: Formation, Characterization, and Application", *Chem. Mater.*, 20, 756 (2008)
- [7] C. Ducso, N.Q. Khanh, Z. Horvath, I. Barsony, M. Utriainen, S. Lehto, M. Nieminen, and L. Niinisto, "Deposition of Tin Oxide into Porous Silicon by Atomic Layer Epitaxy", *J. Electrochem. Soc.*, 143, 683 (1996)
- [8] J.W. Elam, D. Routkevitch, P.P. Mardilovich, and S.M. George, "Conformal Coating on Ultrahigh-Aspect-Ratio Nanoporous of Anodic Alumina by Atomic Layer Deposition", *Chem. Mater.*, 15, 3507 (2003)
- [9] R.G. Gordon, D. Hausmann, E. Kim, and J. Shepard, "A Kinetic Model for Step Coverage by Atomic Layer Deposition in Narrow Holes or Tranches", *Chem. Vap. Deposition*, 9, 73 (2003)
- [10] I. Perez, E. Robertson, P. Banerjee, L. Henn-Lecordier, S.J. Son, S.B. Lee, and G.W. Rubloff, "TEM-based Metrology for HfO<sub>2</sub> Layers and Nanotubes Formed in Anodic Aluminum Oxide Nanopores Structures", *Small*, 4, 1223 (2008)
- [11] H. Shin, D.K. Jeong, J. Lee, M.M. Sung, and J. Kim, "Formation of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> Nanotubes using Atomic Layer Deposition with Ultraprecise Control of the Wall Thickness", *Adv. Mater.*, 16, 1197 (2004)
- [12] C. Bae, S. Kim, B. Ahn, J. Kim, M.M. Sung, and H. Shin, "Template-directed gas-phase fabrication of oxide nanotubes", *J. Mater. Chem.*, 18, 1362 (2008)
- [13] M.S. Sander, M.J. Cote, W. Gu, B.M. Kile, and C.P. Tripp, "Template-Assisted Fabrication of Dense, Aligned Arrays of Titania Nanotubes with Well-Controlled Dimensions on Substrates", *Adv. Mater.*, 16, 2052 (2004)
- [14] L.K. Tan, M.A.S. Chong, and H. Gao, "Free-Standing Porous Anodic Alumina Templates for Atomic Layer Deposition of Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays on Various Substrates", *J. Phys. Chem. C*, 112, 69 (2008)
- [15] J. Bachmann, R. Zierold, Y.T. Chong, R. Huert, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, B. Rheinlander, M. Grundmann, U. Gosele, and K. Nielsch, "A Practical, Self-Catalytic, Atomic Layer Deposition of Silicon Dioxide", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 6177 (2008)
- [16] C. Bae, Y. Yoon, H. Yoo, D. Han, J. Cho, B.H. Lee, M.M. Sung, M. Lee, J. Kim, and H. Shin, "Controlled Fabrication of Multiwall Anatase TiO<sub>2</sub> Nanotubular Architectures", *Chem. Mater.*, 21, 2574 (2009)
- [17] I.L. Soroka, M. Rooth, J. Lu, M. Boman, P. Svedlindh, J.-O. Carlsson, and A. Harsta, "Template-based multiwalled TiO<sub>2</sub>/iron oxides nanotubes: Structure and magnetic properties", *J. Appl. Phys.*, 106, 084313 (2009)
- [18] M. Daub, M. Knez, U. Gosele, and K. Nielsch, "Ferromagnetism nanotubes by atomic layer deposition in anodic alumina membranes", *J. Appl. Phys.*, 101, 09J111-1 (2007)
- [19] M. Kemell, V. Pore, J. Tupala, M. Ritala, and M. Leskela, "Atomic Layer Deposition of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Photocatalytic via Templated Approach", *Chem. Mater.*, 19, 1816 (2007)
- [20] M. Kemell, E. Harkonen, V. Pore, M. Ritala, and M. Leskela, "Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- and TiO<sub>2</sub>-based nanostructures made by atomic layer deposition", *Nanotechnology*, 21, 035301 (2010)
- [21] C.J.W. Ng, H. Gao, and T.T.Y. Tan, "Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> nanostructures for self-cleaning applications", *Nanotechnology*, 19, 445604 (2008)
- [22] L.K. Tan, H. Gao, Y. Zong, and W. Knoll, "Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub> to Bond Free-Standing Nanoporous Alumina Template to Gold-Coated Substrates as Planar Optical Waveguide Sensors", *J. Phys. Chem. C*, 112, 17576 (2008)
- [23] A.B.F. Martinson, J.W. Elam, J.T. Hupp, and M.J. Pellin, "ZnO Nanotube Based Dye-Sensitized Solar Cells", *Nano Lett.*, 7, 2183 (2007)
- [24] A.B.F. Martinson, J.W. Elam, J. Liu, M.J. Pellin, T.J. Marks, and J.T. Hupp, "Radial Electron Collection in Dye-Sensitized Solar Cells", *Nano Lett.*, 8, 2862 (2008)
- [25] E. Ballei, A. Ringueude, M. Cassir, M. Putkonen, and L. Niinisto, "Synthesis of a Thin-Layered Ionic Conductor, CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, by Atomic Layer Deposition in View of Solid Oxide Fuel Cell Applications", *Chem. Mater.*, 21, 4614 (2009)
- [26] C.-C. Chao, Y.B. Kim, and F.B. Prinz, "Surface Modification of Yttria-Stabilized Zirconia Electrolyte by Atomic Layer Deposition", *Nano*



- Lett., 9, 3626 (2009)
- [27] S.-W. Kim, T.H. Han, J. Kim, H. Gwon, H.-S. Moon, S.-W. Kang, S.O. Kim, and K. Kang, "Fabrication and Electrochemical Characterization of TiO<sub>2</sub> Three-Dimensional Nanonetwok Based on Peptide Assembly", ACS nano, 3, 1085 (2009)
- [28] P. Banerjee, I. Perez, L. Henn-Lecordier, S.B. Lee, and G.W. Rubloff, "Nanotubular metal-insulator-metal capacitor arrays for energy storage" Nature Nanotech., 4, 292 (2009)
- [29] Y.-S. Min, E.J. Bae, K.S. Jeong, Y.J. Cho, J.-H. Lee, W.B. Choi, and G.-S Park, "Ruthenium Oxide Nanotube Arrays Fabricated by Atomic Layer Deposition Using a Carbon Nanotube Template", Adv. Mater., 15, 1019 (2003)
- [30] D.B. Farmer and R.G. Gordon, "ALD of High-k Dielectric on Suspended Functionalized SWNTs", Electrochim. Solid-State Lett., 8, G89 (2005)
- [31] D. Wang, Y.-L. Chang, Q. Wang, L. Cao, D.B. Farmer, R.G. Gordon, and H. Dai, "Surface Chemistry and Electrical Properties of Germanium Nanowires", J. Am. Chem. Soc., 126, 11602 (2004)
- [32] H.J. Fan, M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, M. Zacharias, and U. Gosele, "Monocrystalline spinel nanotube fabrication based on the Kirkendall effect", Nature Mater., 5, 627 (2006)
- [33] H.J. Fan, M. Knez, R. Scholz, D. Hesse, K. Nielsch, M. Zacharias, and U. Gosele, "Influence of Surface Diffusion on the Formation of Hollow Nanostructures Induced by the Kirkendall Effect: The Basic Concept", Nano Lett., 7, 993 (2007)
- [34] H. Fan, M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, U. Gosele, and M. Zacharias, "Single-crystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanotubes using a reactive and removable MgO nanowire template", Nanotechnology, 17, 5157 (2006)
- [35] 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, and J.T. Moon, J. Crystal Growth, 252, 565 (2003)
- [36] M. Law, L.E. Greene, A. Radenovic, T. Kuykendall, J. Liphardt, and P. Yang, "ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO-TiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells", J. Phys. Chem. B., 110, 22652 (2006)
- [37] A. Rugge, J.S. Becker, R.G. Gordon, and S.H. Tolbert, "Tungsten Nitride Inverse Opals by Atomic Layer Deposition", Nano Lett., 3, 1293 (2003)
- [38] J.S. King, C.W. Neff, S. C.J. Summers, W. Park, Blomquist, E. Forsythe, and, D. Morton, "High-filling-fraction inverted ZnS opals fabricated by atomic layer deposition", Appl. Phys. Lett., 83, 2566 (2003)
- [39] J.S. King, C.W. Neff, S. Blomquist, E. Forsythe, D. Morton, and C.J. Summers, "ZnS-based photonic crystal phosphors fabricated using atomic layer deposition", phys. Stat. sol. (b), 241, 763 (2004)
- [40] J.S. King, E. Graugnard, and C.J. Summers, "TiO<sub>2</sub> Inverse Opals Fabricated Using Low-Temperature Atomic Layer Deposition", Adv. Mater., 17, 1010 (2005)

### 저|자|약|력



성명 : 신현정

◆ 학력

- 1991년 연세대학교 요업공학과 공학사
- 1994년 미국 Case Western Reserve University, M.S.
- 1996년 미국 Case Western Reserve University, Ph.D.

◆ 경력

- 1996년 – 1997년 독일 Max-Planck 연구소 Alexander von Humboldt Research Fellow
- 1997년 – 2002년 삼성종합기술원 전문연구원
- 2002년 – 현재 국민대학교 신소재공학부 부교수
- 2003년 독일 Max-Planck 연구소 방문 연구원
- 2008년 미국 University of Texas 방문 교수