

ALD방법으로 ZnO 나노와이어에 코팅된 Al₂O₃ 박막

황주원, 김기현, 강명일, 이종수, 민병돈, 김상식
고려대학교 전기공학과

Al₂O₃ films coated on ZnO nanowires by ALD method

Joo-won Hwang, Kihyun Keem, Myungil Kang, Jongsu Lee, Byungdon Min, and Sangsig Kim
Department of Electrical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

Abstract-ZnO 나노와이어는 ZnO 파우더를 불밀 처리하여 열증착 방법으로 1380°C에서 촉매없이 Si 기판위에서 합성되었다. 합성된 ZnO 나노와이어의 길이와 직경은 20~30µm와 50~200 nm 였다. ZnO 나노와이어 표면을 atomic layer deposition (ALD) 방법으로 Al₂O₃ 박막을 얇게 코팅하였다. 성장온도는 300 °C였고, 사용한 전구체는 Trimethylaluminum (TMA)와 distilled water(H₂O) 이다. Transmission electron microscopy (TEM) 으로 측정한 Al₂O₃ 박막의 두께는 40 nm 로서 매우 균일하게 ZnO 나노와이어에 증착되었음을 알 수 있었다.

1. 서론

1991년에 일본의 이치마 박사가 탄소나노튜브를 발견한 이후에 1차원 나노구조를 갖는 물질에 관한 합성 및 응용에 관한 연구가 여러 연구분야에서 활발하게 진행되고 있다[1]. 최근의 연구경향은 나노와이어를 나노 광전자 소자, 나노 전자소자로서의 응용 가능성에 관해서 많이 진행되고 있으며[2, 3], 특히 ZnO, Ga₂O₃와 같은 와이드 밴드갭 화합물 반도체의 나노물질은 그들의 뛰어난 결정성, 화학적 안정성 그리고 넓은 밴드갭으로 인하여 많은 관심대상이 되어왔다. ZnO와 Ga₂O₃ 나노와이어는 결정을 갖는 분말의 녹는점을 낮추기 위해서 기계적인 연마를 선행적으로 실시한 후에 상대적으로 낮은 온도에서 나노물질을 합성을 한다[2].

나노 와이어는 광학소자와 MOS소자를 포함한 전자소자에 응용가능성이 많기 때문에 여러 가지 나노와이어를 성장시키는 다양한 방법들이 개발되어 왔다. 나노와이어를 소자에 응용하기 위해서는 나노와이어의 표면 오염과 산화를 막는 것이 매우 중요한 문제가 된다. 그러므로 나노와이어의 표면을 균일하게 코팅하는 것은 나노와이어의 광학적, 전기적 성질을 유지하게 하는데 필수적으로 요구된다. 특히 3차원 구조의 나노와이어를 코팅하기에는 보호막의 정교한 제어가 요구되는데[4], ALD 방법은 원자층 제어, 반응 주기수에 따른 두께 제어, 완벽한 성장비를 갖는 표면제어 프로세스를 갖기 때문에 나노와이어를 코팅하는 데 있어서 요구되는 조건을 만족시켜주는 적당한 방법이다. 따라서 ALD는 균일한 보호막을 만드는 강력하면서도 이상적인 방법이 될 것이다.

Aluminum oxide (Al₂O₃)는 금속에 부식방지막으로 폭넓게 적용이 되어 왔다. 그리고 이 산화물질은 높은 유전상수, 매우 낮은 투자율 그리고 높은 열적 전도도로 인하여 메모리 소자에서 커패시터 유전체와 게이트 산화막으로써 사용되어 왔다[5]. 특히 ALD 방법으로 증착한 Al₂O₃ 필름의 정확한 두께 제어는 초박막 소자분야에서 초점이 되어 왔다[6, 7]. 더욱이 패터닝 기판에 증착한 Al₂O₃ 필름의 단차피복성을 향상시키기 위해서 ALD방법에 대한 연구가 많이 이루어 지고 있다[7, 8]. 본 연구에서는 ZnO 나노와이어 위에 Al₂O₃ 층을 코팅하는데 ALD 성장기법을 적용했다. ZnO분말을 기계적으로 연마한 후 간단한 열처리 과정으로 ZnO 나노와이어를 합성했고, ALD 박막 증착방법으로

로 ZnO 나노와이어를 Al₂O₃ 박막으로 코팅했다. ZnO 나노와이어에 코팅된 Al₂O₃ 박막의 성분분석과 구조적 특성은 energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy과 투과 전자현미경(TEM)으로 분석하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

ZnO 나노와이어를 합성하기 위한 ZnO 분말은 불밀장치(SPEX 8000M mixer/mill)를 이용하여 20시간 동안 기계적인 연마(불밀처리)를 했다. 불밀처리된 ZnO 분말을 담은 알루미늄 보트는 수평전기로 튜브 중간에 놓고, 실리콘 웨이퍼를 배기구 앞에 놓는다. 전기로에 아르곤 가스를 500 sccm의 유량을 주입시키면서 3시간 동안 1380°C에서 열처리를 하면 실리콘 기판에 ZnO 나노와이어가 형성된다.[2].

이렇게 성장된 ZnO 나노와이어 표면에 ALD 박막 성장장치로 300°C에서 Al₂O₃ 필름을 코팅하였다. TMA와 H₂O가 Al₂O₃ 필름 형성을 위한 전구체로 사용되어졌다. 공정압력은 전구체 투입시에는 280mTorr, Ar purging시에는 250 mTorr 이다. ALD방법은 Self-limiting mechanism을 수행하기 때문에 전구체 원소들은 기판에 번갈아서 투입되었다. Al₂O₃필름을 성장시키기 위한 1주기는 TMA 투입, Ar purging, H₂O 투입, Ar purging이며, 각각의 시간은 2, 20, 2, 20초이다. 우리는 ZnO 나노와이어 위에 Al₂O₃ 박막을 코팅하기 위해 200 주기를 수행하였으며, 투과전자 현미경으로 확인한 Al₂O₃의 두께는 40nm였다.

2.2 결과 및 토의

그림 1은 Si(100)위에 성장된 ZnO 나노와이어의 전체상출현차 현미경 사진이다. 나노와이어의 직경은 50~200nm, 길이는 20~30µm 범위내에 있는 것을 볼 수 있다. 그림 1이 보여주듯이 ZnO의 밀도는 매우 높다. 또한 ZnO 나노와이어의 X선 회절패턴은 a=3.250Å, c=5.205Å의 격자상수를 갖는 wurtzite 육방정계구조와 일치함을 볼 수 있다.

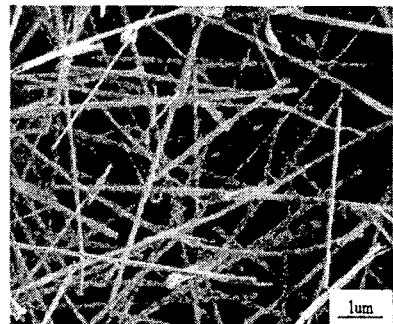
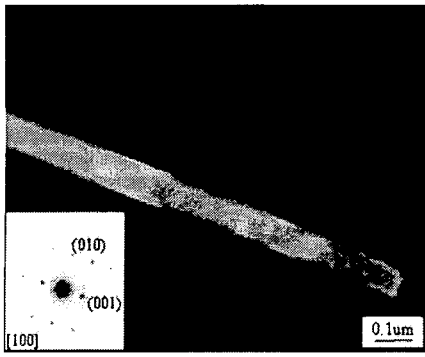
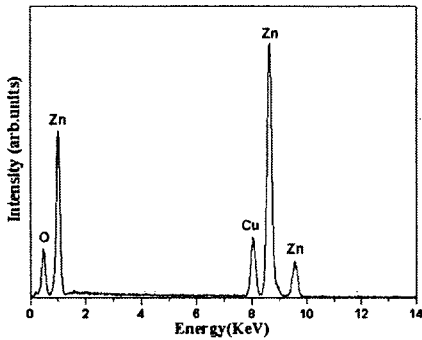


그림 1. Si(100)위에 성장된 ZnO 나노와이어의 SEM 사진



(a)



(b)

그림 2. Si(100)기판위에 성장된 ZnO 나노와이어 TEM 사진; Si(100)위에 성장된 ZnO 나노와이어의 성장방향을 나타내는 전자회절패턴. (b) Si(100) 기판위에 성장된 ZnO 나노와이어 EDX 스펙트럼.

그림 2(a)는 그림 1에서 보여준 ZnO 나노와이어들중 선택된 ZnO 나노와이어의 투과전자현미경 사진이다. 이 나노와이어의 단면은 원이며, 직경은 70 nm이다. 그림 2에 포함된 전자회절 패턴은 Si(100) 기판위에 성장된 ZnO 나노와이어의 성장방향은 (001) 방향이라는 것을 말해주고 있다. 전자회절패턴에서 보이는 바와 같이 ZnO 결정 이외의 다른 회절점은 나타나지 않는 것으로 보아 합성된 ZnO 나노와이어는 단결정임을 확인할 수 있었다. 그림 2(b)는 나노와이어의 EDX 스펙트럼을 나타내고 있다. Zn 와 O 원자의 피크만이 EDX 스펙트럼에서 보여지고 있다. 이 스펙트럼에서 Cu 피크는 Cu 그리드에서 나오는 피크이다. 이 사실로써 나노와이어는 실제로 ZnO 물질이라는 사실을 알 수 있다.

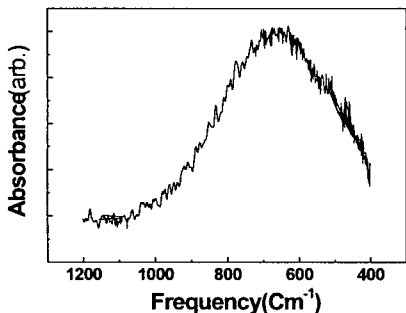
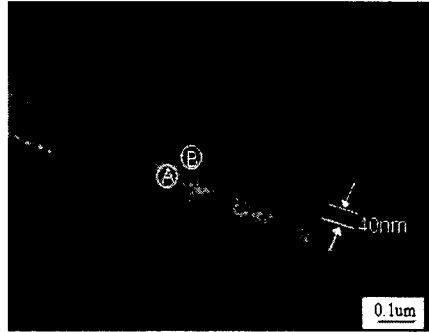
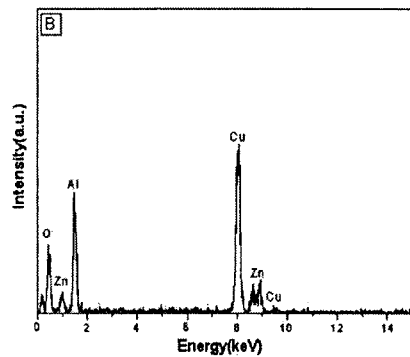


그림 3. Si(100) 기판위에 증착된 Al₂O₃ 박막의 FTIR 흡수곡선.

그림 3은 Si 기판위에 Al₂O₃ 박막을 증착한 후에 측정된 FTIR 스펙트럼이다. Si 기판은 ZnO 나노와이어와 동시에 장착되어 같은 조건으로 Al₂O₃ 박막이 증착되었다. 그림 3에서 1032와 540 cm⁻¹ 사이에서 넓은 범위의 흡수영역은 ALD 방법으로 증착된 Al₂O₃ 박막이 비정질임을 보여주고 있다[9].



(a)



(b)

그림 4. (a) Al₂O₃가 코팅된 ZnO 나노와이어 TEM 사진 (b) 코팅된 Al₂O₃ 필름의 EDX 스펙트럼.

그림 4(a)는 ALD 방법으로 Al₂O₃ 박막을 코팅한 ZnO 나노와이어의 TEM 사진이다. TEM 사진에서는 ZnO 나노와이어 주위로 원통형 Al₂O₃ 막을 볼 수 있다. Al₂O₃ 막의 두께는 40 nm이다. 이 Al₂O₃ 박막이 나노와이어에 전반적으로 일정한 두께를 형성하고 있음을 볼 수 있다.

그림 4(b)는 코팅된 ZnO 나노와이어 가장자리 부분에서 얻은 EDX 스펙트럼이다. 가장자리에서 얻은 EDX 스펙트럼은 Al 피크가 Zn 피크보다도 강한 세기를 보여주고 있으며 결국 실제로 코팅된 부분은 Al₂O₃ 라는 것을 나타내고 있다.

그림 4에서 Al₂O₃ 박막의 성장속도는 0.2nm/cycle 인데, 이 성장속도 값은 평평한 기판위에서의 성장속도 값과 일치하고 있다. 그러므로 나노와이어 위에 증착된 박막을 측정함으로써 평평한 기판위에 형성된 나노스케일의 박막두께를 쉽게 알아낼 수 있음을 알 수 있다. 이 연구에서 반도체 ZnO 나노와이어 표면에 성공적으로 증착된 균일한 Al₂O₃ 층은 나노와이어 MOS 소자의 실현에 필수적인 게이트 층과 나노와이어 보호층으로서의 가능성을 보여주는 결과이다.

3. 결론

불활처리한 ZnO 분말을 열처리 과정을 통해서 ZnO 나노와이어를 합성한 후에 ALD방법을 통해서 ZnO 나노와이어 위에 균일한 Al₂O₃ 층을 성공적으로 코팅되었다.

코팅된 ZnO 나노와이어의 TEM 사진은 ZnO 나노와이어 표면이 원통모양의 40nm 두께의 Al_2O_3 가 코팅되어진 것을 보여주고 있다. 더욱이 균일하게 나노와이어 위에 코팅된 Al_2O_3 층은 게이트 층과 나노와이어 보호층으로서 매우 중요한 역할을 할 것이다. 이번 연구의 결과로 나노와이어 소자의 실현을 가져올 수 있음을 고찰하였다.

참고 문헌

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon." *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] B. C. Kim, K. T. Sun, K. S. Park, K. J. Kim, T. Noh, M. Y. Sung, S. Nahm, Y. N. Choi, S. S. Park, and S. Kim, " β - Ga_2O_3 nanowires synthesized from milled GaN powders." *Appl. Phys. Lett.* **80**, 479 (2002).
- [3] Z. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, "Nanobelts of Semiconducting Oxides." *Science* **291**, 1947 (2001).
- [4] A. W. Ott, J. W. Klaus, J. M. Johnson, and S. M. George, " Al_2O_3 thin film growth on Si(100) using binary reaction sequence chemistry." *Thin Solid Films* **292**, 135 (1997).
- [5] Y. Kim, S. M. Lee, C. S. Park, S. I. Lee, and M. Y. Lee, "Substrate dependence on the optical properties of Al_2O_3 films grown by atomic layer deposition." *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3604 (1997).
- [6] Woo-Seok Jeon, Sung Yang, Choon-Soo Lee, and Sang-Won Kang, "Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 Thin Films Using Trimethylaluminum and Isopropyl Alcohol." *J. Electrochem. Soc.* **149**, C306 (2002).
- [7] Ajit Paranjpe, Sanjay Gopinath, Tom Omstead, and Randhir Bubber, "Atomic Layer Deposition of $AlOx$ for Thin Film Head Cap Application." *J. Electrochem. Soc.* **148**, G465 (2001).
- [8] Yong Ju Lee, and Sang-Won Kang, "Atomic Layer Deposition of Aluminum Thin Films Using an Alternating Supply of Trimethylaluminum and a Hydrogen Plasma." *Electrochem. Solid State Lett.* **5**, C91 (2002).
- [9] A. C. Dillon, A. W. Ott, J. D. Way, and S. M. George, "Surface chemistry of Al_2O_3 deposition using $Al(CH_3)_3$ and H_2O in a binary reaction sequence." *Surf. Sci.* **322**, 230 (1995).