

# 원자층증착 기술의 특성 및 전망



김 양 도

부산대학교 재료공학부 교수  
yangdo@pusan.ac.kr

한양대학교 재료공학과 학사

Colorado School of Mines 금속재료공학 석사

Colorado School of Mines 금속재료공학 박사

Fukuoka IST 연구원

한양대학교 BK21 계약교수

21세기에 정보통신 산업의 경쟁력이 국가 경쟁력을 좌우하는 핵심이 될 것이며 대용량의 디지털 정보를 초고속으로 제어, 저장, 검색, 전송하는 기술력에 의해 국가의 위상이 결정될 것으로 보인다. 이러한 기술력을 갖추기 위해서는 여러 최첨단 정보기기들의 핵심 부품인 트랜지스터의 성능과 집적도가 현재보다 1000배 이상 증가해야 할 것이다. 최근 반도체 소자의 고집적화에 따라 박막 제조 공정이 나노(Nano)급 이하로 미세화 되고 있으며 원자층(atomic layer)의 박막조절이 가능한 공정개발이 요구되고 있다. 이에 따라 다양한 박막 증착 기술이 개발되고 있다. 기존의 박막증착 연구는 PVD 방식의 하나인 sputter 방법으로 많은 연구가 진행되어 왔고 CVD 방법으로는 LPCVD, ECRCVD 및 MOCVD 방법으로 많은 연구가 진행되고 있다. Sputter 방식과 같은 PVD 방법은 고진공하에서 불순

물의 개재없이 고순도의 박막을 쉽게 증착할 수 있다는 장점이 있지만 trench 구조에서 측면과 밑면의 증착된 막두께가 달라지는, 즉 박막 도포성(step coverage)이 나쁘다는 단점이 있다. 이와 반대로 CVD 방법은 박막 증착시 박막의 도포성이 우수한 장점을 가지고 있지만 높은 온도에서 화학반응을 이용하여 박막을 형성하므로 탄소나 산소 같은 불순물 및 입자의 오염이 매우 크고, 증착 균일도 및 재현성이 떨어지며, 박막의 화학 조성 조절이 용이하지 않다는 단점을 가지고 있다. 그러므로 PVD 방법과 CVD 방법의 장점을 최대한 이용한 원자층증착기술 (Atomic Layer Deposition : ALD) 이 개발되었다. ALD는 원자층 단위로 박막을 형성하는 첨단 나노 박막 증착 기술로, 뛰어난 균일도의 극박막 증착이 가능하기 때문에 나노급 반도체 제조의 필수적인 증착 기술로 주목받고 있다.

## 1. 원자층증착 기술의 정의 및 특징

### (1) 원자층증착 기구

원자층증착이란 단원자층의 화학적 흡착 및 탈착을 이용한 Nanoscale 박막 증착기술로서 각 반응물질들을 개별적으로 분리하여 펄스 형태로 챔버에 공급하여 기판표면에 반응물질의 표면포화 반응에 의한 화학적 흡착과 탈착을 이용한 새로운 개념의 박막 증착기술이다. 이것은 1973년 핀란드 헬싱키 대학의 T. Suntola 교수 팀이 처음 연구를 시작하였으며 처음에는 박막 내 pinhole 형성을 억제하고 불순물 함량을 줄이며 정밀한 박막 두께, 박막 화학 성분의 조성 제어를 목적으로 소스 공급을 분리하는 새로운 방법으로 연구를 시작하였다. 주로 II-VI, III-V 반도체, 산화물, 질화물 등과 같은 화합물 박막을 제조하기 위해 개발되었지만 단원자 물질 증착까지 연구가 확대되고 있다. 처음에 원자층 박막 증착은 electro luminescent display 소자를 위한 ZnS의 다결정질 구조와 산화물의 비정질 구조의 박막을 성장시키기 위해 개발되었지만 앞으로는 이러한 원자층 증착의 우수한 계단 도포성과 재현성의 장점을 이용한, 조성제어가 까다로운 TiN, BST, PZT, Ta2O5 등과 같은 다결정질 물질과 산화물의 차세대 반도체 소자 재료 개발을 위해 계속 연구중에 있다.

이 ALD 기술의 특징으로는 먼저 반응가스를 pulse 형태로 주입함으로써 박막의 조성 및 두께 조절이 용이하며, purge 공정을 삽입하기 때문에 불순물이 적고, 화학 반응시 형성될 수 있는 불순물 입자의 형성을 효과적으로 억제할 수 있다. 또한 표면 반응제어가 우수하여 박막의 물리적 성질의 재현성이 우수하고 대면적에 걸쳐 매우 균일한 두께로 박막

형성이 가능하며 우수한 계단 도포성의 특성과 더불어 pinhole density를 매우 낮출 수 있다. 그 외에 기존의 CVD 방법에 비해 상당히 낮은 온도에서 박막을 성장시킬 수 있으며 cycle 수에 두께가 의존하므로 매우 얇은 박막을 증착시킬 수 있는 여러 가지 장점을 가지고 있는 새로운 개념의 진보된 CVD 기술이다.

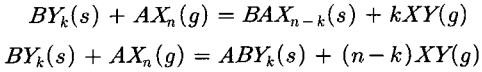
### (2) 반응가스의 교환반응

반응가스로 단원자 물질을 사용하게 될 경우 원자층증착 공정에 적용할 수 있을 만큼의 증기압이 필요하였다. 반응물질로 된 화합물을 이용함으로써 단원자 물질을 반응원으로 이용하는 원자층증착 공정의 응용범위를 넓힐 수 있게 되었다. 반응물질로 이용하기 위한 기본적인 조건은 공정 온도에서 합당한 증기압이 나오는 것이다. 반응물질의 증기압이 낮을 경우 공정속도가 늦어지게 되고, 특히 기판이 대면적화 될수록 공정속도는 더욱 늦어지게 된다. 또한 반응물질로 이용하기 위한 기본적 조건으로는 기판 표면 또는 표면 위에 형성된 박막과의 우수한 반응성이 필요로 된다.

원자층 증착이 열평형 상태에서 이루어질 때 비로소 표면 포화 반응의 충분한 이점을 얻을 수 있으며, 이것은 사용하는 반응물질이 공정온도에서 화학적으로 안정해야 한다는 것을 의미한다. 또한 화합물로 된 반응물질을 사용하는 경우 흡착된 반응물의 표면 포화 밀도는 표면 재배열의 함수일 뿐만 아니라, 반응물질(분자)의 리간드 크기에 의해서 결정되어진다. 이렇듯 사용하게 될 화합물 반응물의 리간드들은 표면 반응에 중요한 역할을 하기 때문에 반응물의 선정은 원자층 증착 공정에 중요한 영향을 주게 된다.

화합물 반응물질인  $AX_n(g)$ 와  $BX_n(g)$ 을

이용하여 AB 화합물을 형성하는 간단한 원자층 증착 반응을 고려해 보자. 그 반응식은 다음과 같은 순서를 거치게 된다.



위의 반응경로는 k에 의해서 결정되고 k는 0과 n사이의 값을 갖게 된다. 이러한 반응경로는 반응물질 리간드들의 열 탈착이 표면에서 일어나게 될 경우 복잡해진다. 표면에 흡착된 반응물질들의 분해는 반응경로를 원자층 증착의 활동성(dynamics)에 의존하게 만든다. 즉, 반응물질들을 빠르게 주입함으로써 원자층 증착 공정 중에 리간드간의 반응과 선택적 교환반응을 충분히 일어나게 할 수 있다. 하지만, 반응물을 느리게 주입하는 경우 원자층 증착 공정은 A(s) 혹은 B(s)의 재배열과 각 주입단계에서 리간드들의 열 탈착을 거치게 된다. 이러한 리간드들의 손실은 표면의 선택성을 감소시키게 될 것이다. 또한 이러한 공정 조건 하에서 표면 리간드들의 손실에 중요한 역할을 하는 것은 반응물을 운반하는 가스이다. 예를 들면, 운반가스로 H<sub>2</sub>를 사용하는 경우 반응물의 리간드를 탈착시키고, O-H의 리간드를 새롭게 형성하게 된다. 원자층 증착 공정중 리간드의 전체적 혹은 부분적 열 탈착은 공정온도와 반응물의 주입시간에 의존하게 된다. 또한 표면 리간드들은 표면 위에 open bond를 형성하여 표면 재배열을 억제하는 중요한 역할을 하게 된다. 원자층 증착 공정에서는 반응성이 높은 반응물질의 사용이 효율적이다. 이는 각 표면 반응의 활성화 에너지(activation energy)가 낮기 때문이다. 원자 범위로 고려해보면 활성화 에너지가 낮다는 것은 표면의 한 점에 반응가스 분자가 충돌하여 반응할

확률이 높다는 것을 의미한다. 큰 범주로 생각해보면 낮은 활성화 에너지는 반응물의 빠른 반응 속도로 생각할 수 있다.

교환반응의 포화기구는 반응경로와 연계되어진다. 사용된 반응물질과 표면반응으로 형성된 표면의 리간드들이 반응물 주입시간(cycle time)동안 안정하다면, 교환반응은 표면포화기구에 중요한 역할을 하게 된다. 이러한 교환반응의 경우 표면포화반응은 넓은 온도에 걸쳐서 일어나게 된다. 하지만, 반응물질의 열분해와 표면 리간드의 열 탈착이 일어나는 경우 표면포화반응은 다른 공정변수들뿐 아니라 온도에 더욱 민감하게 의존하게 된다. 원자층 증착에서 고려해야할 변수들은 반응물의 주입량, 시간과 비활성 가스의 종류 등이 있다.

### (3) 원자층증착 공정구간

원자층증착 공정에서 표면포화기구에 가장 커다란 영향을 미치는 변수는 공정온도이다. 공정온도는 반응물질을 가스상태로 유지하여 주고, 반응에 필요한 활성화 에너지를 공급하여 주며, monolayer 형성 후 표면에 남은 여분의 종들을 탈착시켜 주어야 한다. 원자층증착 공정에 적용할 반응물질과 반응온도를 선정하는데 고려하여야할 요소들을 요약하여 원자층 증착법에서 monolayer(ML) 형성을 위한 공정온도 구간을 정의하였다. 원자층증착 공정구간은 purge 순서와 각 반응물질의 주입량과 주입시간 같은 공정 변수들에 연관되어 규정할 수 있다. 원자층 증착법으로 증착할 박막에 있어서 반응물질의 선택은 가능한 공정구간을 결정하는데 중요한 요소이다.

공정온도에 따른 박막 성장률의 고찰이 원자층증착 공정의 표면 제한 반응 기구의 첫

번째 이해이다. 표면포화반응의 제한 기구는 각각의 반응순서에 독립적이고 박막 성장 특성은 다른 요소들의 전체적인 영향을 반영하게 된다.

## 2. 원자층증착 기술의 현황 및 전망

현재 세계 반도체산업은 회로선폭의 미세화와 광폭의 실리콘 웨이퍼화를 통해 많은 수의 소자를 한 웨이퍼에 공정을 함으로서 생산성을 향상하고 기술력을 발전시키고자 한다. 이에 따라 반도체를 더욱 미세화, 고집적화 할 수 있는 제조장비 및 공정의 개발이 매우 치열하다. 최근에는 실제 소자 업체에서 90nm 소자를 구현했고 연구소에서는 30nm 급 소자까지 연구하고 있다. 이와 같은 나노급 소자에서는 요구하는 박막의 두께가 1~2nm이고 원자적으로 균질하고 밀도가 높은 박막 제작이 가능한 기술이 필요하게 되었으며 ALD 기술이 이것을 가능하게 하는 기술로 초미세 반도체 소자 제조에 가장 주목을 받는 기술이 되었다. ALD 기술은 우리나라가 차세대 반도체장비 및 공정기술 가운데 세계수준에 가장 근접해있는 기술로 평가되고 있다.

ALD 기술은 단원자층의 박막을 화학적 흡착 및 탈착을 이용하여 증착하는 기술로서 각 반응물질들을 개별적으로 공급하여 원자단위로 박막을 증착시키는 새로운 개념의 박막 증착기술이지만, 한 원자층 단위로 박막을 증착하기 때문에 생산성이 낮아 생산 공정에의 적용에는 한계가 있어 왔다. 그러나 테라급 나노소자에서는 박막의 두께가 수 나노미터 수준으로 ALD의 단점이 이제는 더 이상 단점이 아니라 오히려 장점으로 부각되기 시작했다.

기존 ALD의 문제점은 Halide 계통의 소스

와 H<sub>2</sub>O를 사용하여 증착하는 것이었다. 이 경우 반응성이 좋으나 산업 현장에서 생산성이 낮고 공정 부산물로 나오는 HCl이 장비에 부식을 야기 시켰다. 이에 대한 대안이 유기금속 (Metal-Organic) 소스를 사용한 MOALD이다. MOALD는 장비 부식문제가 없고, 증착이 용이하며 저온공정이 가능하다는 장점이 있으나 박막 증착 시 비저항 값이 크며, 박막의 밀도가 상대적으로 낮다는 단점이 있다. 따라서 MOALD의 문제점을 해결하기 위하여 나온 방법이 플라즈마기술을 이용한 원자층 증착 기술이다. 이 기술에서 플라즈마는 소스간의 반응성을 좋게 하고, 박막의 성질을 좋게 하며, 생산성을 높일 수 있는 장점이 있다. 그러나 플라즈마를 사용함으로써 플라즈마 내의 이온들에 의해 박막 증착 시 기판 및 박막에 손상을 입게 되어 박막의 특성을 열화 시킬 가능성이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 원거리 플라즈마 장치가 개발 되었다. 이 원거리 플라즈마 원자층증착 기술은 이러한 기존의 ALD의 문제점을 해결가능하며, 특히 박막 밀도가 높고 플라즈마에 의한 전기적인 특성을 열화를 방지 할 수 있어 고유전상수를 가진 얇은 게이트 산화막을 증착하는데 유용한 기술이다. 또한 공정중에 발생할지 모르는 소스가스의 역류를 방지할 수 있고 또 증착 기판과 플라즈마 발생 영역을 멀리 하여 플라즈마에 의한 손상을 최소화 할 수 있는 기술이다.

원거리 플라즈마 원자층증착 기술의 실제 반도체 기술의 파급 효과는 앞으로 2010년 정도에 45nm 기술에 들어가면 현재의 CVD 증착 방법으로는 해결할 수 없을 기술을 대체하게 될 것이고 메모리나 로직 소자를 생산하는데 가장 중요한 기술이 될 것이다. 또한 2006년경 수천억불 정도로 성장할 반도체

체 박막 증착 장비 시장에 새로운 기술로 자리를 확실히 형성할 것이다.

### 3. 적용 분야

ALD 기술은 소스가스로 사용될 수 있는 전구체 선택 폭이 넓고 기판 표면의 표면반응제어 영역에서 박막증착이 이루어지므로 반도체 산업의 산화막, 확산 방지막, 보호막, 표시소자용 유전막 개발뿐만 아니라 화합물 반도체 공정 개발에도 적용되고 있다.

또한, ALD 기술을 테라급 나노 소자인 nano CMOS 소자, MRAM, SET 및 CNT 소자 등의 박막 재료를 증착하는데 필수 기술로서 적용하게 될 것이다.

#### [Si 반도체]

- 산화막 : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등
- 확산방지막 : TiN, TaN, WN, TiSiN, TaSiN 등
- 보호막 : SiN, SiON, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 등
- 유전막 : SiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PZT, BST 등
- 금속 실리사이드 : TiSi<sub>2</sub>, CoSi<sub>2</sub>, (TiZr)Si<sub>2</sub> 등
- 그 외: SiGe, Si, Ge 등

#### [화합물 반도체]

- II-VI 화합물 : ZnS, ZnTe, CdTe, HgTe, Hg<sub>1-x</sub>CdxTe 등
- III-V 화합물 : GaAs, AlAs, InP, GaP 등

#### [질화물]

- AlN, GaN, InN 등

#### [산화물]

- 유전체 : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO, X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> 등
- 투명전극 : In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등

### 4. ALD 관련 특허 출원 동향

ALD에 대한 원천특허는 미국의 마이크로 케미스트가 보유하고 있으나, 이미 특허권 존속기간이 끝나 공개 기술로 전환된 상태이다. ALD 관련 특허는 90년대 후반까지 거의 나타나지 않았고 1999년도 이후 출원건수의 증가가 나타나기 시작하여 2000년도부터 급격한 출원증가를 나타내고 있다. 특히 미국과 한국에서의 출원이 두드러지게 나타나고 있으며 향후 지속적인 증가추세는 계속될 것으로 판단된다. 국가별 출원건수에서 미국, 한국, 일본 순으로 많은 건수를 나타내고 있으며, 특히 미국과 한국이 타 국가보다 월등히 높은 수치를 나타내고 있는바, ALD기술과 관련하여 주요 출원국가로 나타나고 있다.

국내 기업으로는 삼성전자와 하이닉스반도체가 앞선 공정기술력을 바탕으로 ALD 기술을 적용한 나노급 메모리 반도체 개발을 활발히 진행하고 있으며 국내 장비 업체들 역시 해외에서 그 기술력을 인정받고 있다.

기획 : 김영도 총무이사 ydkin1@hanyang.ac.kr