단일 원소 금속의 영역 선택적 원자층 증착법 연구 동향

조민규·고재희·최병준*

서울과학기술대학교 신소재공학과

Recent Studies on Area Selective Atomic Layer Deposition of Elemental Metals

Min Gyoo Cho, Jae Hee Go and Byung Joon Choi*

Department of Material Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korean (Received March 27, 2023; Revised April 18, 2023; Accepted April 19, 2023)

Abstract The semiconductor industry faces physical limitations due to its top-down manufacturing processes. High cost of EUV equipment, time loss during tens or hundreds of photolithography steps, overlay, etch process errors, and contamination issues owing to photolithography still exist and may become more serious with the miniaturization of semiconductor devices. Therefore, a bottom-up approach is required to overcome these issues. The key technology that enables bottom-up semiconductor manufacturing is area-selective atomic layer deposition (ASALD). Here, various ASALD processes for elemental metals, such as Co, Cu, Ir, Ni, Pt, and Ru, are reviewed. Surface treatments using chemical species, such as self-assembled monolayers and small-molecule inhibitors, to control the hydrophilicity of the surface have been introduced. Finally, we discuss the future applications of metal ASALD processes.

Keywords: Area selective atomic layer deposition, Elemental metal, Surface treatment, Self-assembled monolayer, Small molecular inhibitor

1. 서 론

원자 단위 공정(atomic scale processing)이 개발됨에 따 라서 결함없이 박막을 균일하게 증착하는 기술이 요구되 고 있다[1-3]. 기존에 박막 증착에 사용되던 기술인 물리 기상 증착법(physical vapor deposition, PVD)과 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD)는 여러 가지 한 계로 인해서 수 나노 미터 수준의 초 미세 공정에는 적합 하지 않다. CVD의 일종인 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD)은 이러한 요구에 적합한 박막 증착 기술 로 원자 단위 공정이 진행되는 여러 분야에서 필수적인 기술로 자리잡아 가고 있다. ALD는 반응에 사용되는 전 구체와 반응물의 주입 시점을 분리하여서 표면에 흡착된 분자 간의 리간드 교환을 바탕으로 박막을 형성 시키는 기술이다. PVD와 CVD에 비해서 증착 속도가 느리다는 단점을 가지고 있지만 매우 균일한 층별(layer-by-layer) 성 장을 하고, 저온 조건과 대면적, 그리고 복잡한 기판 형상 에서도 균일한 박막 증착이 가능하다는 여러 장점을 가지 고 있다.

ALD를 통해서 증착 되는 물질들은 대부분이 산화물, 질 화물, 황화물 등의 화합물이다[2]. 단일 원소를 ALD로 증 착하는 것이 불가능 한 것은 아니지만 화합물에 비해서 상대적으로 어려운 편으로 실제로 산화물이 증착된 원소 의 개수는 50개가 넘지만 단일 원소가 증착된 원소는 20 개 정도이다. 이들 중 금속 단일 원소만 고려하게 된다면 그 개수는 더 적어진다[4]. 금속 단일 원소의 ALD 공정 개발이 더 어려운 이유는 금속 양이온의 환원의 어려움, 그리고 환원 이후의 응집하는 경향 때문이다. 이로 인해서

- 조민규·고재희: 학생, 최병준: 교수

*Corresponding Author: Byung Joon Choi, TEL: +82-2-970-6641, FAX: +82-2-973-6667, E-mail: bjchoi@seoultech.ac.kr

전구체와 반응물의 선정을 잘못하거나 공정 조건이 잘못 되면 ALD 공정에서 일어나야 하는 충별 성장이 아닌 섬 (island) 또는 섬-층(island-layer)성장이 일어날 가능성이 높다.

단일 금속의 ALD는 과거에는 큰 주목을 받지 못하였으 나 최근에는 여러 분야에서 주목받기 시작하였다. 이는 과 거에는 정밀한 금속 박막이 필요하지 않았기 때문이다. 하 지만 다양한 분야에서 기술의 발전과 함께 소형화가 진행 되면서 나노 단위 금속 박막의 품질이 재료 특성에 직접 적으로 영향을 미치게 되었으며 이로 인해서 금속 ALD에 대한 관심이 증가하게 되었다.

금속 ALD의 메커니즘은 크게 환원제의 유무로 나뉘게 된다[4, 5]. 대부분의 금속 ALD 공정은 수소 혹은 산소를 반응물로 사용한다. 흔히 사용되는 물질로는 O₂, O₃와 H₂, NH₃ 등이 있다. 수소는 직접적으로 금속 이온을 환원시키 고 산소는 리간드와의 연소반응을 통해서 리간드를 환원 제로 바꾸는 식의 반응이 일어나게 된다. 이외에도 유기금 속화합물의 리간드 혹은 금속 이온이 환원제로 사용되기 도 한다. 최근에는 환원제가 존재하지 않는 금속 ALD 공 정에 대한 연구도 진행되고 있다. 이러한 반응은 환원 반 응이 일어나지 않도록 특수 제작된 전구체를 사용한다.

포토리소그래피를 통한 패터닝이 필수적인 기존의 반도 체 제조 공정인 탑-다운 방식의 공정은 여러 측면에서 한 계에 직면하여 있다[6, 7]. 이를 해결하기 위해서 포토리소 그래피의 단점을 개선하기 위한 방향으로 연구가 진행되 고 있지만 포토리소그래피 기반의 공정은 overlay 문제와 etch process error 등의 근본적인 문제가 존재하기 때문에 근본적인 문제의 해결을 위해서 바텀-업 방식의 공정이 주 목받고 있다. 바텀-업 공정의 핵심이 되는 기술은 최신 ALD 중 하나인 영역 선택적 ALD(Area selective ALD, ASALD)이다[1, 8-10]. ASALD를 사용하여서 바텀-업 공 정을 진행하게 된다면 공정 중간에 반복적인 패터닝을 하 지 않아 패터닝 공정의 횟수를 최소한으로 줄일 수 있게 된다. 이로 인해서 패터닝 과정 중에 발생하게 되는 문제 를 최소화할 수 있다. ASALD 공정에서 박막이 증착 되는 영역을 성장 표면(growth surface, GS), 증착이 억제되는 표면을 비성장 표면(non-growth surface, NGS)라고 한다. Figure 1(a)는 ASALD의 모식도로 GS인 오른쪽 영역에만 박막이 성장하고 NGS인 왼쪽 영역에는 박막의 성장이 일 어나지 않은 것을 나타냈다.

ASALD는 표면을 활성화시키는 방법과 표면을 비활성 화 시키는 방법 크게 두 종류로 나눌 수 있다[1, 8-10]. 이 두 종류는 서로 전혀 다른 방법처럼 보이지만 둘 다 기본 적으로 핵 생성 자유 에너지의 차이를 이용한다. Fig. 1(bc)는 표면 활성화를 통한 ASALD의 모식도로 전구체 또는

(a)



Fig. 1. (a) Schematic of ASALD. Film growth only on growth surface (GS). Methods to achieve ASALD. (b) Precursor adsorption only on GS. (c) Reactant adsorption only on GS. (d) Surface deactivation on the non-growth surface (NGS).

반응물이 GS인 파란색 영역에만 흡착되고 초록색 NGS에 는 흡착되지 않는 것을 확인할 수 있다. Fig. 1(d)는 표면 비활성화를 통한 ASALD의 모식도로 NGS인 초록색 영역 에 박막의 증착을 억제해주는 억제제를 도포하여서 NGS 에서만 박막 성장을 억제하는 것을 확인할 수 있다.

일반적으로 금속은 금속 기판 위에서 잘 성장하고 절연 체는 절연체 기판 위에서 잘 성장하기 때문에 이를 고려 하여서 금속을 절연체 기판에 증착할 때는 표면 비활성화 방식을 주로 사용하고 금속 기판 위에 증착할 때는 표면 활성화 방식을 많이 사용하게 된다[11-13]. 또한 열 처리, 표면 처리, 전압 인가 등의 전처리(pretreatment)를 통해서 이러한 표면 특성을 바꿀 수 있다[9, 14, 15].

본 연구에서는 표면 활성화와 표면 비활성화를 통한 다 양한 금속의 ASALD 연구에 대해 소개하고자 한다. 기존 에 많이 사용되었던 표면 활성화 방식과 그 한계를 소개 하고, 최근에 많이 연구되고 있는 분자층을 이용한 표면 비활성화 방식에 대해 서술하였다. 표면 처리 이외의 열 처리, 전압 인가 등의 방법은 많은 연구가 진행되지 않았 기 때문에 본 리뷰에서는 제외하였다.

2. 표면 활성화를 통한 ASALD

표면 활성화를 통한 ASALD는 기판마다 다른 핵 생성 자유 에너지를 이용하는 ASALD로 별도의 증착 억제 물 질 없이 공정을 진행한다[9]. 핵 생성 자유 에너지의 차이 는 핵 생성 속도의 차이라고 볼 수 있으며 실제로 NGS에 핵이 전혀 생성되지 않는 것이 아니라 매우 천천히 생성 되는 것이다. 이때 GS와 NGS에서의 핵 생성 속도의 차이 를 선택성이라고 한다[3, 8-10, 16]. 공정이 길어지게 되면 NGS에 천천히 생성된 핵들이 뭉치면서 박막이 증착되게



Fig. 2. (a) Two different nuclei free energy for nuclei formation on GS and NGS. (b) Energy profiles for ALD nucleation reaction using allylCo(CO)₃ at the OH/SiO₂ and H/Si(111) surfaces [16] (Reprinted with permission from [16]. Copyright 2014 American Chemical Society).

되며 선택성이 소실된다. 선택성이 소실되는 공정 사이클 수를 임계 사이클이라고 부른다. 이러한 단점을 해결하기 위해서 식각과 결합한 슈퍼사이클 등의 다양한 해결 방법 들이 연구되고 있다[17, 18].

2.1. 기판의 선택성에 따른 핵 생성

앞서 기술한 바와 같이 일반적으로 기판 간의 선택성은 공정이 진행됨에 따라서 소실된다. 이때 GS와 NGS의 종 류에 따라서 임계 사이클 수는 달라지게 된다. GS와 NGS 로 어떠한 기판을 선택할지 결정하기 위해서는 핵 생성 자유 에너지의 변화량의 차이를 확인하면 된다. Figure 2(a)를 보면 서로 다른 기판에서의 핵 생성 자유 에너지의 차이를 확인할 수 있다[16]. 핵 생성이 자발적인 경우에는 자유 에너지 변화량이 음수이고 비자발적인 경우에는 양 수이다. GS와 NGS의 자유 에너지 곡선의 그래프를 확인 해보면 두 곡선의 높이가 다르다. 곡선의 높이는 활성화 에너지로, 높이가 높을수록 핵 생성을 위해서 많은 에너지 가 필요한 것이다.

그리고 자유 에너지 변화량의 부호가 다른 부분이 존재 한다. 이 영역을 선택적 창이라고 부르게 된다. 선택적 창 은 ASALD가 가능한 공정 조건을 의미하며 선택적 창이 클수록 ASALD에 더 유리하며 임계 사이클 수도 커진다. Fig. 2(b)를 보면 실제로 allylCo(CO)₃ 전구체를 사용한 코 발트(Co) ALD 공정에서 Si 기판과 SiO₂ 기판에서의 반응 에너지의 차이를 확인할 수 있다. Si 기판에서는 활성화 에너지가 0.91 eV로 1.74 eV의 활성화 에너지를 가지는 SiO₂ 기판보다 낮다. 그리고 Si 기판에서는 반응 에너지가 -0.58 eV인 발열 반응이지만 SiO₂ 기판에서는 반응 에너지 가 0.65 eV인 흡열 반응이다. 이러한 정보를 통해서 Si/ SiO₂ 기판에서 allylCo(CO)₃를 사용한 Co ASALD 공정을 진행하면 Si가 GS, SiO₂가 NGS가 될 것임을 예측할 수 있고 실험적으로도 이미 확인되었다.

2.2. 기존 방법의 한계 및 해결 방법

임계 사이클의 초과로 인한 선택성의 소실 이외에도 NGS에서 핵 생성 및 성장이 일어날 수 있다[3, 9, 10]. 이 러한 현상은 일반적으로는 NGS 위의 결함 및 불순물이 핵 생성 사이트 역할을 하게 되어 일어나게 된다. Figure 3은 원하지 않은 핵 생성 사이트가 생길 수 있는 경우들 에 대한 모식도이다. Figure 3(a)는 NGS에 존재하는 결함 또는 불순물에 전구체 혹은 반응물이 흡착되는 경우이다. Fig. 3(b)는 앞서 말한 선택성이 소실되는 과정으로 소량 의 핵들이 안정적으로 NGS 위에서 생성되는 것이다. Fig. 3(c)는 패턴의 가장자리 또는 모서리에서 핵이 생성되는 것이고 Fig. 3(d)는 NGS 기판의 일부가 특성이 변하며 핵 생성 사이트가 되는 것이다. Fig. 3(e)는 GS위에서 형성된 물질이 표면을 타고 NGS 위로 확산하여 핵 생성 사이트 역할을 하는 것이고 마지막으로 Fig. 3(f)에서는 공정 중간 에 식각 중에 생긴 부산물이 비성장 표면에 흡착되어서 핵 생성 사이트 역할을 하는 것이다. 이러한 NGS 위에서 의 핵 생성 및 박막의 성장은 선택성이 소실되는 속도를 높이고 임계 사이클 수를 낮추게 된다.

이러한 문제를 해결하기 위해서 ALD와 주기적인 식각 공정을 결합한 슈퍼사이클이 만들어졌다[10, 17, 18]. Fig. 3(f)에서와 같이 식각 부산물이 새로운 핵 생성 사이트의 역할을 할 수도 있지만 주기적으로 식각을 하기 때문에 큰 문제는 되지 않는다. Figure 4(a)는 식각을 포함한 슈퍼 사이클의 모식도로 n 사이클의 ALD 공정을 진행한 후에 식각을 해주는 것을 반복하는 것으로 선택성이 높은 박막 이 얻어지는 것을 확인할 수 있다. Fig. 4(b)는 100 사이클 주기마다 식각을 해주었을 때 Pt와 SiO₂ 기판 위에서의 Ru 박막의 두께를 나타내는 그래프이다. Fig. 4(c)와 같이 식각 없이 ALD를 진행하였을 때에 비해 Pt와 SiO₂ 기판 위에서의 선택성이 유지되는 것을 볼 수 있다. Fig. 4(d-e) 는 식각을 포함한 슈퍼사이클 공정을 진행한 실제 SEM



Fig. 3. (a) Chemisorption on defect or impurity existing at the nongrowth area. (b) Nucleation by adsorbate stabilization. (c) Over deposition or insufficient growth at the corner or edge. (d) Conversion at the non-growth area from passive to reactive chemisorption sites. (e) Adsorption of diffused byproduct becoming reactive site at the non-growth area. (f) Transported etch product adsorption creates reactive sites in the non-growth area [9] (Reprinted with permission from [9]. Copyright 2020 American Chemical Society).

이미지와 EDX 결과로, SiO₂ 영역으로 확인되는 검은색 영역에서는 Ru가 거의 검출되지 않았고, Pt 영역으로 확 인되는 회색 영역에서는 Ru가 검출되는 것을 확인할 수 있다.

슈퍼사이클에 사용되는 식각 공정은 자기 제한적이며 등방성을 가져야 하고 인접 재료와 기판에 영향을 주면 안 된다[10, 17, 18]. 또한 ALD 공정과 비슷한 공정 조건 을 가지면 더욱 좋다. 식각의 빈도수가 너무 낮거나 높게 된다면 순 성장률이 감소하기 때문에 가장 높은 순 성장 률을 얻을 수 있는 ALD 공정 사이클 수를 찾아야 한다. 식각을 포함한 슈퍼사이클 공정은 표면 활성화 방법을 통 해서 두꺼운 박막을 증착할 수 있는 방법으로 NGS 위에 박막 증착을 거의 완벽하게 막았고 상대적으로 선택적 창



Fig. 4. (a) Schematics of the super cycle including etching to solve the limitation of ASALD by surface activation. (i) Unwanted nuclei island formed on NGS. (ii) Island of Ru etched. (iii) High selective Ru film achieved using super cycle. (b) Graph of Ru film thickness to cycle on Pt and SiO₂ substrate with etching step every 100 cycles. (c) Graph of Ru film thickness to cycles on Pt and SiO₂ substrate without etching. (d) SEM image of 800 ALD cycles on a Pt(bright)/ SiO₂(dark) patterned substrate with etching every 100 cycles and (e) corresponding EDX line scan. Ru and Pt signals were rescaled [17] (Reprinted with permission from [17]. Copyright 2019 American Chemical Society).

이 작은 기판 간의 ASALD가 가능하게 하였다는 의미를 가지고 있다. 하지만 식각으로 인해서 박막의 표면 거칠기



Fig. 5. AES elemental maps of (a) Ru and (b) O of SiO₂ deposited on the patterned sample [19] (Reprinted with permission from [19]. Copyright 2021 American Chemical Society). (c) Corresponding SEM image. SEM images before (d) and after (e) Cu deposited on Pd nanostructures [20] (Nucleation and growth of copper selective-area atomic layer deposition on palladium nanostructure, J. Chem. Phys. 147 by J. Qi. Copyright 2017 by AIP publishing. Reproduced with permission of AIP publishing in the format of figure via Copyright Clearance Center.).

가 증가하고 공정 시간이 길어지고 성장률이 낮아진다는 명확한 단점을 가지고 있다.

2.3. 표면 활성화를 통한 금속의 ASALD

Figure 5를 통해서 표면 활성화를 통한 ASALD의 SEM 및 AES 결과를 확인할 수 있다. Fig. 5(a-c)는 Ru의 표면 활성화를 통한 ASALD의 AES 분석 결과 및 SEM 이미지 로 Fig. 5(a)에서 Ru가 검출되지 않는 영역이 Fig. 5(b)를 통해서 SiO₂ 영역이라는 것을 확인할 수 있고 Fig. 5(c)의 SEM 사진을 통해서도 SiO₂ 위에 Ru가 증착되지 않은 것 을 확인할 수 있다[19]. Fig. 5(d-e)는 Cu의 표면 활성화를 통한 ASALD의 SEM 이미지로 Fig. 5(d)에서는 삼각형 Pd 패턴이 형성된 것을 확인할 수 있으며 Fig. 5(e)에서는 삼각 형 Pd 패턴 위에만 구리가 올라간 것을 확인할 수 있다[20]. 표면 활성화를 통한 금속의 ASALD는 대부분 성장 표

면(GS)이 금속 혹은 Si이고 비성장 표면(NGS)은 SiO₂ 또

는 이외의 안정한 산화물이다. 성장 표면이 증착 물질과 같은 경우도 존재한다. Table 1은 Co, Cu, Ni, Pt, Ru의 표 면 활성화를 통한 ASALD에 대한 연구를 정리한 표로, 공 정의 전구체와 반응물, 공정 온도와 성장 표면, 비성장 표 면 그리고 패터닝 방법에 대해서 나타냈다.

Co의 표면 활성화를 통한 ASALD는 Co(tBuNCHCH NtBu)₂, CoAMD, 'Bu-AllylCo(CO)₃, Co(tBu₂DAD)₂ 전구 체를 사용한 연구가 있다[16, 21-23]. 반응물로는 tertbutylamine, dimethylhydrazine, H₂가 사용되었다. 일반적 인 Co의 ALD는 수소를 환원제로 많이 사용하지만 유기 화합물의 리간드를 환원제로 사용하는 연구가 많이 진행 된 것을 확인할 수 있다. 금속은 금속 위에 핵 생성이 더 쉽게 되기 때문에 Pt, Ru, Cu, Co 등의 금속 기판이 성장 표면으로 많이 선택되었으며 비성장 표면으로는 절연체인 SiO₂, Carbon doped oxide(CDO) 등의 산화물이 많이 선택 되었다.

Cu의 표면활성화를 통한 ASALD는 Cu(thd)₂ 전구체를 사용한 연구들이 있다[20, 24, 25]. 모두 H₂를 반응물로 사 용하였다. 성장 표면으로는 모두 Pd, 비성장 표면으로는 SiO₂와 Si₃N₄가 사용되었다.

Ni의 표면 활성화를 통한 ASALD는 bis(1,4-di-tertbutyl-1,3-diazadienyl)Ni, Ni(Chex)(Cp) 전구체를 사용하는 연구가 있다[26, 27]. 두 공정은 각각 tert-butylamine와 NH₃를 반응물로 사용하였다. 일반적인 ASALD와는 다르 게 그래핀의 결함 위에 선택적으로 증착되는 연구가 진행 되었다.

Pt의 표면 활성화를 통한 ASALD는 모두 MeCpPtMe₃ 전구체를 사용하며 O₂를 반응물로 사용한다[28-31]. 기본 적으로 반응성이 낮은 Pt이기 때문에 성장표면이 Pt, 비성 장표면은 산화물로 설정하여서 진행한 연구가 대부분이다. 이외에도 Y-stabilized ZrO₂(YSZ)를 성장 표면으로 진행한 연구 또한 존재하였다.

Ru의 표면 활성화를 통한 ASALD는 EBECHRu, RuO₄, T-Rudic 전구체를 사용하는 연구가 있다[17-19, 32, 33]. 반응물로는 O₂, H₂, H₂O가 사용되었다. EBCHRu와 O₂, H₂를 사용한 공정은 앞서 설명하였던 표면 활성화 방식의 단점을 보완하기 위해서 식각을 결합한 슈퍼사이클을 이 용하는 연구이다. 또한 T-Rudic은 특수 제작된 전구체로 공정 중에 환원이 일어나지 않는 공정을 이용하여서 ASALD에 성공하였다.

3. 표면 비활성화를 통한 ASALD

표면 비활성화를 통한 ASALD는 증착을 원하지 않는 표면에 억제제의 도포를 통해서 박막의 성장을 막는

| Elements | Precursor | Reactant | Temperature (°C) | GS | NGS | Patterning | Ref. |
|----------|--|-----------------|---------------------|---------------------------------------|---|-------------------------|------|
| Со | Co(tBuNCHCHNtBu)2 | $C_4H_{11}N$ | 170-200 | Pt, Cu, Ru | CDO, Si, SiO ₂ | Shadow mask | 21 |
| | ^t Bu-AllylCo(CO) ₃ | $C_2H_8N_2$ | 140 | Si | SiO ₂ | O_2 X | |
| | $Co(tBu_2DAD)_2$ | $C_4H_{11}N$ | 180 | Cu | SiO ₂ Electrodeposition | | 22 |
| | CoAMD | H_2 | 165-265 | Co | Si, CDO | Х | 23 |
| Cu | Cu(thd) ₂ | H_2 | 150-220 | Pd | SiO ₂ | E-beam lithography | 25 |
| | $Cu(thd)_2$ | H_2 | 135-230 | Pd | SiO ₂ , Si ₃ N ₄ | Х | 24 |
| | $Cu(thd)_2$ | H_2 | 190-230 | Pd | SiO ₂ | E-beam lithography | 20 |
| Ni | Ni(Chex)(Cp) | NH ₃ | 340 | Defects of graphene | graphene | Х | 26 |
| | bis(1,4-di-tert-butyl-1,3- diazadienyl)nickel | $C_4H_{11}N$ | 180-195 | Pt, Ru, Cu | CDO, Si, SiO ₂ | Shadow mask | 27 |
| Pt | MeCpPtMe ₃ | O ₂ | 300 | Pt | SiO ₂ | Ion-beam direct writing | 28 |
| | MeCpPtMe ₃ | O_2 | 300 | Pt | SiO ₂ , Al ₂ O ₃ | E-beam direct writing | 29 |
| | MeCpPtMe ₃ | O_2 | 300 | Pt | SiO ₂ | Ion-beam direct writing | 30 |
| | MeCpPtMe ₃ | O_2 | 300 | YSZ | SiO ₂ | Hard mask | 31 |
| Ru | EBECHRu | O_2+H_2 | 150 | Pt, Ru | SiO2, Al ₂ O ₃ | E-beam lithography | 17 |
| | EBECHRu | O_2 + H_2 | 150 | Pt, Ru | SiO ₂ , Al ₂ O ₃ | E-beam lithography | 18 |
| | EBECHRu | O_2 | 325 | H ₂ plasma treated SiCN | H ₂ plasma treated a-C | Х | 32 |
| | T-Rudic | H_2O | 150-200 | Si | SiO ₂ | Photolithography | 19 |
| | RuO_4 | H_2 | 125 | Si | SiO_2 | Contact printing | 33 |

Table 1. Precursor, reactant, deposition temperature, GS, NGS, and patterning method of elemental metal ASALD by surface activation organized by elements

ASALD로 리프트 오프 공정과 동일한 원리이지만 포토리 소그래피를 통한 패터닝이 없다는 차이점이 존재한다[6, 8, 34]. 억제제의 종류는 다양하지만 크게는 유기 분자와 이외의 분자들로 나눌 수 있다. 대표적인 억제제인 유기 분자 자가 정렬 단분자층(self-assembled monolayers, SAM)을 사용한 비활성화가 연구되었고, 현재는 저분자 억제제(small molecular inhibitor, SMI)를 사용한 연구 또 한 진행되고 있다. SAM를 사용한 표면 비활성화는 적용 가능한 형상 및 공정 윈도우 등에서의 단점들이 발견됨에 따라서 단점을 개선하는 방향으로 연구가 진행되고 있다. SMI는 다양한 공정에 사용되기에는 범용성이 부족하다는 단점을 가지고 있지만 상대적으로 범용성이 높은 물질들 이 존재하며 SAM의 단점들을 보완할 수 있기 때문에 연 구가 진행되고 있다.

3.1. 자가 정렬 단분자층

자가 정렬 단분자층(SAM)은 물질의 표면에 물리적/화 학적으로 흡착되는 성질을 가지는 유기 분자의 집합체로 ASALD 이외에도 다른 다양한 분야에서 다양한 목적으로 사용되고 있다[36]. SAM는 종류에 따라서 특정 표면에는 흡착하여서 자체적으로 정렬하지만 특정 표면에는 흡착되 지 않는 선택성을 가지기 때문에 ASALD에 사용되고 있 다[37-39]. Figure 6(a)에 나타낸 것처럼 SAM의 구조는 크 게 머리 그룹, 꼬리 그리고 작용기로 나눌 수 있다. 머리 그룹은 SAM이 표면에 흡착되는 부분으로 SAM의 종류는 머리 그룹에 따라서 크게 silanes, phosphorous, thiols, alkenes, alkanoic 등으로 나눌 수 있다. 머리 그룹은 화학 적 조정을 통해서 특성을 조정할 수 있지만 일반적으로 Si, SiO₂ 및 절연체 기관이 NGS일 때는 silane 기반의 SAM을 사용하고 이외의 금속 또는 금속 산화물 기판이 NGS일 때는 phosphorous 기반의 SAM을 사용한다[12, 40]. 이는 절대적인 것은 아니며 이 둘 이외의 다른 SAM 역시 사용되기도 한다. 작용기는 SAM의 화학적인 성질을 결정하는 부분이다[35, 39-41]. SAM의 화학적인 성질은 물의 접촉각을 통해서 확인하고 조절하게 된다. SAM가 흡착된 표면은 소수성을 가지게 된다. Fig. 6(b-c)는 OTMS SAM가 흡착되지 않은 SiO2 기판과 흡착된 기판에서의 물 의 접촉각을 측정한 것으로 SAM이 흡착되면서 친수성 기 판이 소수성으로 변한 것을 확인할 수 있다. 이외에도 소 수성인 기판을 더욱 소수성으로 만들기 위해서 사용되기 도 한다. 표면의 소수성의 조절을 통해서 ASALD 공정에 서는 특정 전구체 및 반응물의 흡착을 방지할 수 있다.

SAM은 물리적, 화학적, 용액, 접촉 인쇄 등의 방식으로 증착된다[42]. ASALD에서 최종적으로 연구되는 자가 정 렬 특성을 구현하기 위해서는 화학적 방식 또는 용액 방 식으로 증착이 되는 것이 바람직하지만 연구 단계에서는



Fig. 6. (a) Self-assembled monolayers (SAMs) (b) Static water contact angle on SiO_2 substrate and (c) static water contact angle on OTMS SAMs on SiO_2 substrate [35].

준비가 간단한 물리적 증착 혹은 접촉 인쇄를 사용하여서 준비하기도 한다[11, 43-53]. 패터닝 역시 최종적으로는 자 체 정렬 특성을 이용하는 것이 이상적이지만 연구 단계에 서는 패터닝을 하지 않거나 접촉 인쇄, 포토리소그래피 등 의 방법을 사용해서 패터닝 하기도 한다[6, 42, 48, 53]. 또 한 자체 정렬 특성을 이용하지 않고 SAM을 포토리소그 래피로 패터닝 하게 되면 SAM의 특성 변화로 인한 특성 개선이 보고된 바도 있기 때문에 이와 관련된 연구도 진 행이 되고 있다[36, 54]. ASALD 공정이 마무리된 이후에 는 SAM을 제거하기 위해서 식각 혹은 전압 인가 등의 방 식을 사용한다[8, 55].

SAM은 자가 정렬 특성으로 인해서 별도의 패터닝 과정 이 필요하지 않고 머리 그룹과 작용기의 조정을 통해서 다양한 공정에서 사용이 가능하다는 장점을 가지고 있지 만 ASALD에 사용되기에 제한이 되는 몇 가지 단점들이 존재한다[56]. 우선 SAM은 기울어져서 자체 정렬하는 특 성을 가진다. 기울어지는 정도는 SAM의 종류에 따라서 다르다. 기울어지는 특성으로 인해서 수 나노미터 수준의 ASALD 공정에서는 성장 표면을 막아버리는 등의 문제가 될 수 있다. 이러한 문제는 특히 2D 구조가 아닌 3D 구조 에서 더욱 부각되게 된다. 높은 결함 밀도 역시 문제가 된 다. 증착 방식에 따라서 다르지만 기본적으로 SAM은 결 함 밀도가 매우 높다. 기상 증착 방식을 통해서 결함 밀도 가 매우 낮아지기는 했지만 여전히 수 나노미터 수준의 반도체 공정에서 사용되기에는 부족한 부분이 있다. SAM 분자의 안정성 문제도 존재한다. 유기 분자의 집합체인 SAM은 고온 및 플라즈마에 매우 취약하다[34, 45, 46, 56]. 특히 플라즈마에 몇 초만 노출되더라도 완전히 분해 되는 SAM도 존재한다. 그리고 증착하는 데 긴 시간이 걸



Inhibitor Inhibitor Metal Ligand Reactant

Fig. 7. Schematic of ASALD by area deactivation using SMI. (a) SMI dose, adsorption, and deactivation on NGS. (b) Precursor dose and adsorption on growth area. SMI block precursor adsorption on NGS. (c) Reactant dose and reaction with both precursor and SMI. (d) Precursor dose and adsorption on growth area. SMI blocks precursor adsorption on the non-growth surface. (e) Reactant dose and reaction with precursor. Most of the SMI does not react.

린다는 단점 역시 존재한다. 따라서 SAM은 이러한 단점 들을 개선시키는 방향으로 연구가 진행되고 있으며 이러 한 단점들이 존재하지 않는 SMI를 사용하는 표면 비활성 화를 통한 ASALD에 대한 연구도 진행되고 있다.

3.2. 저분자 억제제

저분자 억제제(SMI)는 특정 물질군을 지칭하는 것이 아 닌 박막의 성장을 효과적으로 억제하는 모든 저분자를 지 칭한다. SMI는 크게 전구체와 반응물 모두와 반응하지 않 는 분자와 둘 중 한 물질과만 반응하는 분자로 나눌 수 있 다. 일반적으로 전구체와 반응물 모두와 반응하지 않는 SMI는 수십~ 수백 사이클에 한 번씩 주입을 해주게 된다. 반대로 전구체 또는 반응물 둘 중 한 물질과 선택적으로 반응하는 SMI는 매 사이클마다 주입을 해주는 ABC 타입 의 공정으로 진행되어야 한다. Figure 7은 SMI를 통한 ASALD의 모식도이다. Fig. 7(a)는 SMI를 주입하여서 NGS에 선택적으로 흡착된 모습이다. 이후 Fig. 7(b-c)는 한 물질과 반응하는 SMI를 사용하였을 때, Fig. 7(d-e)는 두 물질 모두와 반응하지 않는 SMI를 사용하였을 때의 모 식도이다. 두 과정을 비교하면 전구체 주입 단계인 Fig. 7(b)와 (d)는 동일하지만 반응물을 주입하는 Fig. 7(c)와 (e)는 SMI의 존재 유무가 다른 것을 확인할 수 있다. 특히 Fig. 7(e)를 보면 NGS의 SMI중 일부가 사라진 것을 확인 할 수 있는데 이는 표면 비활성화 방식 역시 임계 사이클



Fig. 8. AFM image (a) of the patterned OTS-SAMs fabricated by microcontact printing on Si substrate, (b) of the patterned Cu thin film produced using selective ALD on SAMSpatterned Si substrate [49] (© 2009. This work is licensed under CC BY 4.0 license). FESEM images of DMADMS/ MoS₂ on (c) SiO₂ and (d) Ru grown on DMADMS/MoS₂ on SiO₂ [57] (Reprinted with permission from [57]. (Copyright 2018 American Chemical Society).

이 존재한다는 것을 의미한다. 최근에 많이 연구되는 SMI 는 Si 전구체 중 하나인 DMATMS가 있다[57, 58]. 이외에 도 폴리머 소재, 높은 안정성으로 반응성이 매우 낮은 방 향성 분자 등이 연구되고 있다[43, 59, 60].

3.3. 표면 비활성화를 통한 금속의 ASALD

Figure 8에서 표면 비활성화를 통한 ASALD를 SEM 이 미지와 AFM 결과 및 EDX 결과를 확인할 수 있다. Fig. 8(a-b)는 Cu의 표면 비활성화를 통한 ASALD의 AFM 분 석 결과로 OTS SAM 위에는 Cu가 증착되지 않는 것을 확인할 수 있다[49]. Fig. 8(c-d)는 Ru의 표면 비활성화를 통한 ASALD의 SEM 이미지로 Fig. 8(c)의 이미지는 공정 전의 형성된 패턴을 확인할 수 있으며 Fig. 8(d)를 통해서 형성된 MoS₂ 패턴 위에만 박막이 증착된 것을 확인할 수 있다[57].

표면 비활성화를 통한 금속의 ASALD에 대한 연구는 대부분 SAM을 사용하는 공정에 대한 연구이다. 이는 SMI의 경우 공정에 따라서 고려되어야 하는 변수가 많기 때문에 범용적으로 사용이 되는 것이 어렵기 때문이다. NGS에서의 증착이 일어나지 않기 때문에 성장 표면의 종 류는 다양하며 NGS과 공정 조건에 맞는 SAM 또는 SMI 가 사용되었다. 본 연구에서 다룰 Co, Cu, Ir, Ni, Pt, Ru는 모두 SAM을 사용한 표면 비활성화를 통한 ASALD 공정 이 연구가 되었다. Pt와 Ru는 SAM 외에 SMI를 사용하는 공정 또한 연구가 진행되었다. Table 2는 각 물질들의 전 구체와 반응물, 공정 온도, 표면 비활성화 방법과 패터닝 방법을 정리해 놓은 표이다.

Co의 표면 비활성화를 통한 ASALD는 Co(iPr-AMD)₂와 Co(AMD)₂ 전구체를 사용하는 연구가 있다[45, 46]. Co (iPr-AMD)₂는 NH₃와 H₂를 반응물로 사용하였으며 NH₃ PEALD에 대한 실험도 진행하였다. Co(AMD)₂는 H₂를 반 응물로 사용하였다. 두 실험 모두 용액 기반의 OTS SAM 을 사용하였고 자체 정렬 특성을 이용하지는 않았다.

Cu의 표면 비활성화를 통한 ASALD는 Cu(dmap)₂와 [Cu(sBu-amd)]₂ 전구체를 사용하는 연구가 있다[47, 49]. Cu(dmap)₂를 사용하는 실험은 Et₂Zn을 반응물로 사용하였 으며 접촉 인쇄를 통해서 OTS(Octadecyltrichlorosilane) SAM을 증착하고 패터닝 하였다. [Cu(sBu-amd)]₂를 사용 하는 실험은 H₂를 반응물로 사용하고 용액 기반의 COOHterminated SAM을 직접 제작하여서 증착하였다.

Ir의 표면 비활성화를 통한 ASALD는 Ir(acac)₃ 전구체를 사용하는 연구가 있다[50, 53]. 반응물로는 O₂가 사용되었 다. ODS(octadecyltrimethoxysilane) SAM과 OTS SAM이 사용되었으며 OTS SAM은 접촉 인쇄 방식으로, ODS SAM은 PVD 후 리프트 오프 방식으로 자가 정렬 특성을 이용하지는 않았다.

Ni의 표면 비활성화를 통한 ASALD는 Ni(dmamb)₂를 사용한 실험이 있으며 반응물로는 NH₃가 사용되었다[48]. 용액 기반으로 OTS SAM을 증착하였으며 자체 정렬 기 능을 이용하지 않고 포토리소그래피를 통해서 패터닝 하 였다.

Pt의 표면 비활성화를 통한 ASALD는 모두 MeCpPtMe₃ 전구체를 사용하였다[11, 12, 40, 41, 52, 57, 59, 61, 62]. 반응물로는 O₂ 또는 O₃가 사용되었다. 사용된 SAMs의 종 류는 ODTS(Octadecyltrichlorosilane), ODPA(octadecylpho sphonic acid), FOTS(fluoro-octyltrichlorosilane) SAM으로 다양하였으며 PMMA와 polyimide도 사용이 되었다. 일부 실험에서는 SAM의 자체 정렬 특성을 이용하기도 하였다. 이외에도 Pt는 SAM이 아닌 SMI를 사용하는 연구가 존재 한다. Si 전구체 중 하나인 DMADMS와 DMATMS 그리 고 CF_x가 사용되었다. DMADMS와 DMATMS는 주입 후 자체 정렬되는 특성을 이용하였지만 CF_x는 포토리소그래 피를 통해서 패터닝하였다.

Ru의 표면 비활성화를 통한 ASALD는 dicarbonyl-bis(5methyl-2,4-hexanediketonato)Ru-(II), EBCHRu, RuCp₂를 전구체로 사용한 실험이 있다[43, 44, 57, 58, 63]. 모든 실

| Elements | Precursor | Reactant | Temperature (°C) | Deactivation (Preparation) | Patterning | Growth surface | Ref |
|----------|----------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------------------------|--|--|-----|
| Со | Co(iPr-AMD) ₂ | NH3, H2 | 350 | OTS SAMs (Solution) | Photolithography | Si | 45 |
| | Co(AMD) ₂ | H_2 | 340 | OTS SAMs (Solution) | Х | Si | 46 |
| Cu | Cu(dmap) ₂ | $C_4H_{10}Zn$ | 100-120 | OTS SAMs (Contact printing) | Contact printing | SiO ₂ | 49 |
| | [Cu(sBu-amd)] ₂ | H_2 | 185 | COOH-terminated SAMs (Solution) | Х | Si | 47 |
| Ir | Ir(acac) ₃ | O ₂ | 225 | OTS SAMs (Contact printing) | Contact printing | Si | 50 |
| | $Ir(acac)_3$ | O ₂ | 225 | ODS SAMs (Vapor deposition) | Lift-off | Si | 53 |
| Ni | Ni(dmamb) ₂ | NH ₃ | 300 | OTS SAMs (Solution) | Photolithography | Si, SiO ₂ | 48 |
| Pt | MeCpPtMe ₃ | O ₂ | - | ODTS SAMs (Solution) | Self-align (On Si/SiO2) | SiO ₂ | 59 |
| | MeCpPtMe ₃ | O_2 | 285 | ODTS SAMs (Solution) | Contact printing | Si, YSZ | 11 |
| | MeCpPtMe ₃ | O_2 | 285 | ODTS SAMs (Solution) | Contact printing | Si, YSZ | 41 |
| | MeCpPtMe ₃ | O_2 | 300 | PMMA/polyimide (Spin coating) | Photolithography | SiO ₂ | 52 |
| | MeCpPtMe ₃ | O_2 | 300 | ODTS/FOTS SAMs (Vapor deposition) | Self-align (On Si/SiO2) | SiO ₂ | 61 |
| | MeCpPtMe ₃ | O_2 | 250 | ODPA SAMs | Self-align (On Co/SiO2) | SiO ₂ | 40 |
| | MeCpPtMe ₃ | O_2 | 285 | ODTS SAMs (Contact printing) | Contact printing | Si | 12 |
| | MeCpPtMe ₃ | O ₂ | 150 | CF _x (Vapor deposition) | Photolithography | Si | 62 |
| | MeCpPtMe ₃ | O ₃ | 250 | DMADMS, DMATMS (Dose) | Self-align (On Si/SiO2) | Si | 57 |
| Ru | Carish | O ₂ | 283 | DMADMS, DMATMS (Dose) | Self-align (On MoS ₂ /SiO ₂ , Si/ SiO ₂) | Si, MoS ₂ | 57 |
| | EBECHRu | O_2 | 325 | DMSTMS (Dose) | Self-align (On Ru/SiO ₂) | Ru | 58 |
| | EBECHRu | O_2 | 250 | DETA SAMs (Dose) | Self-align (On Cu/SiO ₂) | Cu, CuO _x | 43 |
| | EBECHRu | O_2 | 250 | HT/PT SAMs (Vapor deposition) | Self-align (On Cu/SiO ₂) | SiO ₂ | 44 |
| | RuCp ₂ | O_2 | 310-350 | OTS SAMs (Contact printing) | Contact printing | HfO ₂ , Si, SiO ₂ | 63 |

Table 2. Precursor, reactant, deposition temperature, deactivation method, and patterning method of elemental metal ASALD by surface deactivation organized by elements

험에서 반응물로는 O₂를 사용하였다. 사용된 SAM의 종류 는 DETA(Diethylenetriamine), HT(1-hexanethiol), PT(1propanethiol), OTS SAMs이며 OTS SAM을 제외한 나머 지는 자체 정렬되는 특성을 이용하였다. 이외에도 Pt와 동 일하게 SMI를 사용하는 연구가 존재하였으며 동일하게 DAMDMS와 DMATMS가 사용되었고 자체 정렬 특성을 이용하였다.

4. ASALD 응용 분야

ALD를 사용하여 증착한 박막은 CVD 또는 PVD로 증 착된 박막에 비해서 밀도가 높고 균일하다는 장점을 가진 다. 이는 ASALD에서도 동일하다. 추가적으로 ASALD는 고품질의 박막을 패터닝 없이도 원하는 모양으로 증착할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 비록 ASALD가 아직은 실 제 제품 생산에 도입된 기술은 아니지만 기존의 탑-다운 방식의 공정에서의 단점들이 점점 부각되고 있으며 바텀-업 공정이 이러한 단점들의 해결 방안이기 때문에 ASALD에 대한 연구는 꾸준하게 진행되고 있다. ASALD 가 향후 사용될 분야는 반도체 분야 이외에도 박막을 원 하는 타겟에 선택적으로 형성하는 모든 분야라고 할 수 있다. 특히 금속 ASALD는 반도체 공정에서 salicide 형성, 금속 배선 및 라이너와 확산 방지막과 전극에서 적용이 가능하고, 반도체 분야 이외에도 연료 전지, 촉매와 같은 나노 분말 공정에도 사용이 가능할 것으로 보인다.

Salicide는 MOSFET의 게이트, 소스와 드레인을 금속 배 선과 연결해주는 연결 부위이다. Salicide는 자체적으로 정 렬하는 성질을 가지고 있지만 이는 증착 자체가 자체적으 로 정렬되는 것이 아닌 열역학적인 선택적 상 형성이 일 어나는 것이기 때문에 ASALD를 통해서 공정을 진행하게 된다면 증착과 상의 형성 모두 자체 정렬되는 것이다. Salicide로 처음 사용되었던 물질은 Ti 실리사이드(silicide) 이다[64, 65]. Ti 실리사이드는 C49 상에서 C54상으로의 상변태가 일어나게 되면 낮은 저항을 갖게 되는 물질이다. 하지만 반도체의 소형화가 진행됨에 따라서 선폭이 감소 하게 되었고 이 상변태는 좁은 선폭에서 잘 일어나지 않 는 특성을 가지고 있었기 때문에 Ti 실리사이드는 나노미 터 수준의 반도체 공정에 적합하지 않게 되었다. 이러한 단점을 가진 Ti 실리사이드를 대체해서 Co 실리사이드가 현재 많이 사용되고 있다[16, 19, 21, 46]. 선폭 효과가 거 의 없기 때문에 나노 선폭의 반도체에 적합한 물질이다. 하지만 Co 실리사이드는 내열성이 상당히 나쁘다는 단점 을 가지고 있다. 현재는 Co 위에 Ti를 증착하는 방식으로 내열성 문제를 해결하고 있다. 내열성 측면에서의 단점을 극복할 수 있는 물질로는 Ni 실리사이드가 떠오르고 있다 [25, 26, 48]. Ni 실리사이드는 Co 실리사이드와 비교하였 을 때 Si 소모량이 낮아지는 장점도 있으며 최대 700℃ 정 도의 온도까지 버틸 수 있다.

구리는 알루미늄을 대체해서 오랜 시간동안 배선 공정 의 핵심 물질로 사용되어 왔다. 확산방지막과 라이너를 통 해서 해결할 수 있는 확산 문제와 계면 특성 문제를 제외 하면 큰 문제가 없었다. 하지만 소자의 소형화로 인한 선 폭 효과로 인해 구리의 저항이 급격하게 증가한다는 문제 점이 발견되었다[66]. 이러한 문제는 라이너와 확산방지막 의 필수적인 요구로 인해서 더욱 강조되고 있다. 현재는 라이너와 확산방지막의 두께를 최소한으로 줄이는 방법으 로 이 문제를 해결하고 있지만 이러한 해결 방법은 임시 방편일 뿐이다. 근본적인 문제의 해결을 위해서는 구리 자 체의 대체 물질을 찾을 필요가 있다. 하지만 아직까지는 가격을 비롯한 구리의 장점들로 인해서 완벽한 대체는 어



Fig. 9. Application of ASALD on interconnect formation. (a) Formation of n^{th} -level interconnects, (b) selective deposition of dielectric on dielectric, (c) selective deposition of metal (diffusion barrier) on dielectric, and (d) selective deposition of metal (Cu interconnect) on metal.

려운 상황이다[22-24, 47]. 따라서 더욱 정교한 구리의 증 착에 대한 연구도 지속적으로 진행되고 있다. 구리 자체에 대한 연구 이외에도 현재 확산방지막으로 많이 사용되는 물질인 TiN과 TaN와 라이너로 사용되는 물질인 Co에 대 한 연구도 진행되고 있으며 최근에는 확산방지막과 라이 너의 역할을 동시에 수행할 수 있는 Ru에 대한 연구도 진 행되고 있다[19-21, 31]. 구리와 확산 방지막의 경우 ALD 를 사용하는 것이 가장 정교하게 두께를 조절할 수 있는 방법이다. 이를 ASALD로 바꾸게 된다면 공정의 단순화 및 포토리소그래피와 패터닝 그리고 식각을 생략할 수 있 다. 이외에도 구리 배선 자체의 대체 물질에 대한 연구도 진행되고 있다[26, 27]. 라이너 또는 확산방지막의 역할을 할 수 있는 Co와 Ru 이외에도 Ni, Mo 등의 금속이 연구 되고 있다[67]. 이 물질 역시 ASALD로 공정이 개발되어 서 사용될 경우 반도체 후공정의 바텀-업 공정에 적용될 수 있다. Figure 9는 실제 ASALD를 사용하여서 바텀-업 공정을 진행하였을 때의 모식도이다. Fig. 9(a)에서 n번째 층이 완성된 이후에 Fig. 9(b)에서와 같이 절연체 위에 절 연체를 올리는 dielectric on dielectric(DoD) ASALD 공정 을 진행한 후에 Fig. 9(c)에서와 같이 절연체 위에 확산방 지막과 라이너를 올리는 metal on dielectric(MoD) ASALD 공정을 진행하고 마지막으로 Fig. 9(d)에서와 같이 확산방 지막과 라이너 위에 배선물질을 올리는 metal on metal (MoM) ASALD 공정을 진행하는 방식으로 바텀-업 배선 공정이 가능하다.

반도체 소자들에 사용되는 전극은 공정 과정의 온도 및 분위기를 버틸 수 있는 열적, 화학적 안정성 및 낮은 저항 등이 요구된다. 이러한 요구를 충족시키는 금속들은 다양 하지만 기본적으로 백금족원소들이 비싼 가격에도 불구하 고 좋은 특성으로 인해서 많이 사용된다[11, 60, 62]. Pt는 아주 좋은 성능을 가지고 있지만 CMOS 구조에 적합하지 않기 때문에 CMOS 구조에 적합한 Ru에 대한 연구도 많 이 이루어지고 있다. 이외에도 Cu는 다른 금속에 첨가되 어서 전극으로 사용되고 Co 화합물은 전기화학 축전기 (electrochemical capacitor)의 전극으로 그리고 Ni은 비싼 백금족원소의 값싼 대체재로 전극에 사용된다[26]. 전극 또한 ASALD로 증착하게 되면 별도의 패터닝 및 식각 과 정을 거치지 않아도 된다는 장점이 있다.

위와 같은 반도체 제조 공정 이외에도 ALD가 사용되는 다양한 분야에 금속의 ASALD가 사용될 수 있다. Co와 Ru의 경우에는 자기저항변화 특성으로 인한 연구가 많이 진행되었다[45]. Pt의 경우 연료전지의 전극에 사용되기도 한다[52, 61, 62]. 이외에도 촉매 성질을 활용한 촉매 제작 등의 다양한 나노 산업 분야에 적용될 수 있다[2, 26, 41, 52, 59, 61, 62].

이외에도 분말 위에 얇은 박막을 코팅하는 분말 ALD 분야에도 ASALD가 적용될 수 있다. 분말 ALD는 나노 단위에서 분말의 특성을 제어할 수 있기 때문에 연구가 진행되고 있는 분야이다. ASALD가 적용되게 된다면 분 말의 특정 영역만 코팅을 진행함으로써 더욱 정교한 나노 단위의 특성 제어가 가능하게 된다. 이러한 분말 ASALD 는 Pd 또는 Pt 나노 입자 기반의 촉매 분야에서 연구가 진 행되고 있다. 특히 분말의 결정 방향에 따라서 선택적으로 박막이 중착되는 경우도 존재한다[68-70].

5. 결론 및 전망

나노 기술이 발전함에 따라서 소재 또는 소자의 바텀-업 성장 기술에 대한 중요성이 부각되고 있다. 현재의 탑-다 운 방식의 공정은 패터닝 과정에서 발생할 수 있는 오버 레이 문제, 식각 에러 등의 근본적인 한계를 가지고 있다. 이러한 근본적인 한계를 극복하기 위한 바텀-업 방식의 공 정을 위해서는 ASALD는 필수적인 기술이다. ASALD를 사용한 바텀 업 공정을 이용하게 되면 박막을 패터닝하고 식각하는 과정을 거치지 않아도 되며 이로 인해서 공정 시간 및 비용을 감소할 수 있게 된다.

본 연구에서는 ASALD 공정 중에서도 Co, Cu, Ir, Ni, Pt, Ru과 같은 단일 원소 금속의 ASALD에 대해서 살펴 보았다. 금속의 증착 공정에 대한 관심은 꾸준하게 증가하 고 있다. 이는 소형화로 인해서 과거와는 다르게 금속막의 품질이 소자의 특성에 직접적으로 영향을 주기 때문이다. 표면을 활성화 시키는 방법의 한계와 해결책, SAM이나 SMI와 같은 분자층을 이용해 표면을 비활성화 시키는 방 법을 정리했다.

금속 박막의 경우 반도체 공정에서 전극 및 배선 물질 로 주로 사용되고 있으며, 반도체 소자의 소형화와 3차원 화, 다충화가 급속도로 진행되고 있기 때문에, 그 필요성 이 날로 증대될 것으로 예상된다. 뿐만 아니라 금속의 ASALD는 분말 전용 ALD 장치와 결합해 연료 전지, 배 터리 또는 분말 소재의 촉매 성능 개선에 이용될 수 있고, 다성분계 분말의 표면을 선택적으로 코팅 시켜 적층 제조 공정에도 응용이 가능할 것으로 기대된다[71-73].

References

- J. Zhang, Y. Li, K. Cao and R. Chen: Nanomanuf. Metrol., 5 (2022) 191.
- [2] R. W. Johnson, A. Hultqvist and S. F. Bent: Mater. Today, 17 (2014) 236.
- [3] G. N. Parsons: J. Vac. Sci. Technol., A, 37 (2019) 020911.
- [4] S. D. Elliott, G. Dey and Y. Maimaiti: J. Chem. Phys., 146 (2017) 052822.
- [5] D. J. Hagen, M. E. Pemble and M. Karppinen: Appl. Phys. Rev., 6 (2019) 041309.
- [6] R. M. M. Hasan and X. Luo: Nanomanuf. Metrol., 1 (2018) 67.
- [7] R. F. Pease and S. Y. Chou: Proc. IEEE, 96 (2008) 248.
- [8] A. J. M. Mackus, A. A. Bol and W. M. M. Kessels: Nanoscale, 6 (2014) 10941.
- [9] G. N. Parsons and R. D. Clark: Chem. Mater., 32 (2020) 4920.
- [10] A. J. M. Mackus, M. J. M. Merkx and W. M. M. Kessels: Chem. Mater., 31 (2019) 2.
- [11] R. Chen and S. F. Bent: Adv. Mater., 18 (2006) 1086.
- [12] C. de Paula, D. Bobb-Semple and S. F. Bent: J. Mater. Res., 36 (2021) 582.
- [13] M. Pasquali, S. D. Gendt and S. Armini: Appl. Surf. Sci., 540 (2021) 148307.
- [14] H. Nadhom, R. Boyd, P. Rouf, D. Lundin and H. Pedersen: J. Phys. Chem. Lett., **12** (2021) 4130.
- [15] S. Belahcen, C. Vallée, A. Bsiesy, A. Chaker, M. Jaffal, T. Yeghoyan and M. Bonvalot: J. Vac. Sci. Technol., A, **39** (2021) 012410.
- [16] J. Kwon, M. Saly, M. D. Halls, R. K. Kanjolia and Y. J. Chabal: Chem. Mater., 24 (2012) 1025.
- [17] M. F. J. Vos, S. N. Chopra, M. A. Verheijen, J. G. Ekerdt, S. Agarwal, W. M. M. Kessels and A. J. M. Mackus: Chem. Mater., **31** (2019) 3878.
- [18] M. F. J. Vos, S. N. Chopra, J. G. Ekerdt, S. Agarwal, W. M. M. Kessels (Erwin) and A. J. M. Mackus: J. Vac. Sci. Technol. A, **39** (2021) 032412.
- [19] J. Qi, D. T. Zimmerman, G. J. Weisel and B. G. Willis: J. Chem. Phys., 147 (2017) 154702.
- [20] H. M. Kim, J. H. Lee, S. H. Lee, R. Harada, T. Shigetomi, S. Lee, T. Tsugawa, B. Shong and J. S. Park: Chem. Mater., 33 (2021) 4353.
- [21] M. M. Kerrigan, J. P. Klesko and C. H. Winter: Chem. Mater., 29 (2017) 7458.
- [22] M. Breeden, V. Wang, J. Spiegelman, A. Anurag, S. F. Wolf, D. Moser, R. K. Kanjolia, M. Moinpour, J. Woodruff, S. Nemani, K. Wong, C. H. Winter and A. C. Kum-

mel: ACS Appl. Nano Mater., 4 (2021) 8447.

- [23] T. D. M. Elko-Hansen and J. G. Ekerdt: ECS Trans., 80 (2017) 29.
- [24] X. Jiang, H. Wang, J. Qi and B. G. Willis: J. Vac. Sci. Technol. A, 32 (2014) 041513.
- [25] B. G. Willis, J. Qi, X. Jiang, J. Chen, G. J. Weisel and D. T. Zimmerman: ECS Trans., 64 (2014) 253.
- [26] M. Kim, S. Nabeya, D. K Nandi, K. Suzuki, H. M. Kim, S. Y. Cho, K. B. Kim and S. H. Kim: ACS Omega, 4 (2019) 11126.
- [27] M. M. Kerrigan, J. P. Klesko, K. J. Blakeney and C. H. Winter: ACS Appl. Mater. Interfaces, 10 (2018) 14200.
- [28] P. S. Yang, Z. da Huang, K. W. Huang and M. J. Chen: Ultramicroscopy, 211 (2020) 112952.
- [29] A. J. M. MacKus, N. F. W. Thissen, J. J. L. Mulders, P. H.
 F. Trompenaars, M. A. Verheijen, A. A. Bol and W. M.
 M. Kessels: J. Phys. Chem. C, 117 (2013) 10788.
- [30] A. J. M. MacKus, S. A. F. Dielissen, J. J. L. Mulders and W. M. M. Kessels: Nanoscale, 4 (2012) 4477.
- [31] J. An, Y. B. Kim and F. B. Prinz: Phys. Chem. Chem. Phys., 15 (2013) 7520.
- [32] I. Zyulkov, M. Krishtab, S. De Gendt and S. Armini: ACS Appl. Mater. Interfaces, 9 (2017) 31031.
- [33] M. M. Minjauw, H. Rijckaert, I. Van Driessche, C. Detavernier and J. Dendooven: Chem. Mater., 31 (2019) 1491.
- [34] A. Brady-Boyd, R. O'Connor, S. Armini, V. Selvaraju, M. Pasquali, G. Hughes and J. Bogan: Appl. Surf. Sci., 586 (2022) 152679.
- [35] H. Y. Nie and H. R. Jahangiri-Famenini: Appl. Sci., 12 (2022) 4932.
- [36] A. Badia, R. B. Lennox and L. Reven: Acc. Chem. Res., 33 (2000) 475.
- [37] R. Wojtecki, J. Ma, I. Cordova, N. Arellano, K. Lionti, T. Magbitang, T. G. Pattison, X. Zhao, E. Delenia, N. Lanzillo, A. E. Hess, N. F. Nathel, H. Bui, C. Rettner, G. Wallraff and P. Naulleau: ACS Appl. Mater. Interfaces, 13 (2021) 9081.
- [38] R. Bogue: Assembly Automation, 28 (2008) 211.
- [39] A. Ulman: Chem. Rev., 96 (1996) 1533.
- [40] H. Junsic, D. W. Porter, R. Sreenivasan, P. C. McIntyre and S. F. Bent: Langmuir, 23 (2007) 1160.
- [41] X. Jiang and S. F. Bent: J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 17613.
- [42] R. K. Smith, P. A. Lewis and P. S. Weiss: Prog. Surf. Sci., 75 (2004) 1.
- [43] I. Zyulkov, V. Madhiwala, E. Voronina, M. Snelgrove, J. Bogan, R. O'Connor, S. De Gendt and S. Armini: ACS Appl. Mater. Interfaces, 12 (2020) 4678.
- [44] J. Lee, J. M. Lee, J. H. Ahn, T. J. Park and W. H. Kim: Adv. Mater. Interfaces, 9 (2022) 2102364.
- [45] H. B. R. Lee, W. H. Kim, J. W. Lee, W. M. Kim, K. Heo, I. C. Hwang, Y. Park, S. Hong and H. Kim: J. Electrochem. Soc., 157 (2010) D10.

- [46] H. B. R. Lee and H. Kim: ECS Trans., 16 (2008) 219.
- [47] O. Seitz, M. Dai, F. S. Aguirre-Tostado, R. M. Wallace and Y. J. Chabal: J. Am. Chem. Soc., 131 (2009) 18159.
- [48] W. H. Kim, H. B. R. Lee, K. Heo, Y. K. Lee, T. M. Chung, C. G. Kim, S. Hong, J. Heo and H. Kim: J. Electrochem. Soc., **158** (2011) D1.
- [49] B. H. Lee, J. K. Hwang, J. W. Nam, S. U. Lee, J. T. Kim, S. M. Koo, A. Baunemann, R. A. Fischer and M. M. Sung: Angew. Chem., **121** (2009) 4606.
- [50] E. Färm, M. Kemell, M. Ritala and M. Leskelä: Thin Solid Films, 517 (2008) 972.
- [51] B. Saha, W. Q. Toh, E. Liu, S. B. Tor, D. E. Hardt and J. Lee: J. Micromech. Microeng., 26 (2015) 013002.
- [52] X. Jiang and S. F. Bent: J. Electrochem. Soc., 154 (2007) D648.
- [53] E. Färm, M. Kemell, M. Ritala and M. Leskelä: Chem. Vap. Deposition, 12 (2006) 415.
- [54] D. Ryan, B. A. Parviz, V. Linder, V. Semetey, S. K. Sia, J. Su, M. Mrksich and G. M. Whitesides: Langmuir, 20 (2004) 9080.
- [55] C. Prasittichai, K. L. Pickrahn, F. S. Minaye Hashemi, D. S. Bergsman and S. F. Bent: ACS Appl. Mater. Interfaces, 6 (2014) 17831.
- [56] D. L. Allara: Biosens. Bioelectron., 10 (1995) 771.
- [57] R. Khan, B. Shong, B. G. Ko, J. K. Lee, H. Lee, J. Y. Park, I. K. Oh, S. S. Raya, H. M. Hong, K. B. Chung, E. J. Luber, Y. S. Kim, C. H. Lee, W. H. Kim and H. B. R. Lee: Chem. Mater., **30** (2018) 7603.
- [58] J. Soethoudt, Y. Tomczak, B. Meynaerts, B. T. Chan and A. Delabie: J. Phys. Chem. C, **124** (2020) 7163.
- [59] P. Deminskyi, A. Haider, H. Eren, T. M. Khan and N. Biyikli: J. Vac. Sci. Technol. A, **39** (2021) 022402.
- [60] M. J. M. Merkx, S. Vlaanderen, T. Faraz, M. A. Verheijen, W. M. M. Kessels and A. J. M. MacKus: Chem. Mater., 32 (2020) 7788.
- [61] R. H. J. Vervuurt, A. Sharma, Y. Jiao, W. M. M. Kessels and A. A. Bol: Nanotechnology, 27 (2016) 405302.
- [62] X. Jiang and S. F. Bent: ECS Trans., 3 (2007) 249.
- [63] K. J. Park, J. M. Doub, T. Gougousi and G. N. Parsons: Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 051903.
- [64] R. W. Mann and L. A. Clevenger: J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 1347.
- [65] H. Jeon, G. Yoon and R. J. Nemanich: Thin Solid Films, 299 (1997) 178.
- [66] S. Choi, C. Christiansen, L. Cao, J. Zhang, R. Filippi, T. Shen, K. B. Yeap, S. Ogden, H. Zhang, B. Fu and P. Justison: IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings (2018) 1.
- [67] M. Hosseini, D. Tierno, J. W. Maes, C. Zhu, S. Datta, Y. Byun, M. Mousa, N. Jourdan, E. D. Litta and N. Horiguchi: 2022 IEEE International Interconnect (2022) 27.
- [68] J. Cai J. Zhang, K. Cao, M. Gong, Y. Lang, X. Liu, S. Chu, B. Shan and R. Chen: ACS Appl. Nano Mater., 1 (2018) 522.

- [69] L. Zhang, Z. Zhao, M. N. Banis, L. Li, Y. Zhao, Z. Song, Z. Wang, T. Sham, R. Yi, M. Zheng, J. Gong and X. Sun: J. Mater. Chem. A, 6 (2018) 24397.
- [70] K. Cao, Q. Zhu, B. Shan and R. Chen: Sci. Rep., 5 (2014)1.
- [71] M. J. Jung, M. Ji, J. H. Han, Y.-I. Lee, S.-T. Oh, M. H.

Lee and B. J. Choi: Ceram. Int., 48 (2022) 36773.

- [72] S. Choi, J. H. Han and B. J. Choi: J. Powder Mater., 26 (2019) 243.
- [73] D. H. Kim, D.-Y. Shin, Y.-G. Lee, G.-H. An, J. H. Han, H.-J. Ahn and B. J. Choi: Ceram. Int., 44 (2018) 19554.