

【 한글 번역본 】

**ALD 박막의 성장 동역학 모델링:
측면 고종횡비 구조에서의 원자층 증착**

*Modeling growth kinetics of thin films made by atomic layer deposition
in lateral high-aspect-ratio structures*

Markku Ylilammi, Oili M. E. Ylivaara, Riikka L. Puurunen

Journal of Applied Physics 123, 205301 (2018)

DOI: 10.1063/1.5028178

번역 및 주석: ALD 전문가 검토본 | 2026

초록 (Abstract)

우리는 측면 고종횡비(LHAR, lateral high-aspect-ratio) 구조 내에서 원자층 증착(ALD)으로 제조되는 박막의 성장 동역학을 기술하는 물리 모델을 제시한다. 이 모델은 (1) 좁은 채널 내부에서의 전구체 분자 확산, (2) 랭뮤어(Langmuir)형 표면 흡착 동역학, 그리고 (3) 막 성장에 따른 채널 단면 축소를 통합적으로 다룬다. 전구체 분압 프로파일에 대한 해석적 근사해가 유도되었으며, 이를 Al_2O_3 및 TiO_2 ALD 공정의 실험 데이터와 비교하여 모델을 검증하였다. 피팅을 통해 부착 계수(sticking coefficient)와 흡착 평형 상수를 추출하였고, 고종횡비 구조에서의 step coverage 및 포화 거동 예측에 활용할 수 있음을 보였다.

🔗 보충 설명: LHAR(Lateral High-Aspect-Ratio) 구조: 실리콘 기반 테스트 구조체로, 채널 길이(L) >> 채널 높이(H)인 매우 긴 측면 채널을 가진다. 3D NAND wordline 같은 실제 HAR 구조와 유사한 확산·반응 환경을 모사하는 데 이상적인 분석 플랫폼이다.

I. 서론 (Introduction)

원자층 증착(ALD)은 두 가지 이상의 기상 전구체를 교대로 공급함으로써 표면 반응을 통해 박막을 한 층씩 성장시키는 화학 기상 증착 기법의 일종이다. ALD의 가장 두드러진 장점 중 하나는 복잡한 3차원 구조물 내부에서도 우수한 등각(conformal) 피막 능력, 즉 높은 step coverage를 달성할 수 있다는 점이다. 이러한 특성은 트렌치, 비아(via), 그리고 3D NAND 플래시 메모리의 워드라인 공간과 같은 고종횡비(HAR) 구조에서 특히 중요하다.

그러나 종횡비가 매우 높아질수록 전구체 분자가 구조 내부 깊숙이 도달하기 전에 상부에서 먼저 포화 반응이 일어나면서 증착 두께 프로파일이 불균일해지는 문제가 발생한다. 이 현상을 정확히 이해하고 공정 조건을 최적화하기 위해서는 물리 기반의 수학적 모델이 필수적이다.

ALD 등각성 모델링에 관한 선행 연구로는 Gordon 등(2003)의 Knudsen 확산 기반 모델, Elam 등(2003)의 반응-확산 시뮬레이션, Dendooven 등(2009)의 반응성 분자 모델(RAMO) 등이 있다. 기존 모델들은 채널 기하 구조의 시간적 변화(채널 단면 축소)나 랭뮤어 흡착 동역학을 충분히 고려하지 않는 경우가 많았다. 본 연구는 이러한 한계를 극복하기 위해 확산-반응 모델(diffusion-reaction model)에 동적 랭뮤어 흡착과 채널 협착 효과를 결합한 통합 모델을 제시한다.

🔗 보충 설명: step coverage 정의: HAR 구조의 바닥 또는 내부 두께를 상부(입구) 두께로 나눈 비율(%). ALD에서 이상적인 step coverage는 100%이지만, 실제 공정에서는 전구체 노출량(exposure)과 표면

반응 속도에 따라 달라진다. Mo ALD(MoO_2Cl_2 전구체 사용)처럼 전구체의 반응성이 높고 Knudsen 확산 계수가 작을수록 step coverage 가 저하되기 쉽다.

II. LHAR 테스트 구조 (Lateral High-Aspect-Ratio Test Structures)

ALD 등각성을 정량적으로 측정하기 위해 실리콘 기반 LHAR 테스트 구조체를 사용하였다. 이 구조체는 MEMS(Micro Electro Mechanical Systems) 공정 기술로 제작되며, 정밀하게 정의된 단면 치수를 가진 좁고 긴 측면 채널(lateral channel)로 구성된다.

채널의 기하학적 특성은 다음과 같이 정의된다:

- 채널 높이(H_0): 약 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ (ALD 증착 전 기준)
- 채널 너비(W): 수십 \sim 수백 μm (H 보다 훨씬 크므로 1 차원 모델 적용 가능)
- 채널 길이(L): 수백 $\mu\text{m} \sim$ 수 mm
- 초기 종횡비(AR) = L / H_0 : 최대 수천에 달함

[번역] 채널 개구부($x = 0$)에서 전구체 분압은 공정 챔버 내 값과 같은 p_0 로 유지되며, 채널의 막힌 끝($x = L$)에서는 플럭스가 0 이다.

[원문] *At the channel opening ($x = 0$) the precursor partial pressure equals the chamber value p_0 , and the flux is zero at the closed end ($x = L$).*

🔗 보충 설명: 이 테스트 구조체의 핵심 장점: 채널 입구에서 끝단까지의 두께 프로파일을 TEM/SEM 단면 분석으로 직접 측정할 수 있어, 모델 파라미터(부착 계수, 흡착 평형 상수)를 실험적으로 추출하기 용이하다. 3D NAND wordline 대비 치수가 크지만, 스케일링을 통해 동일한 물리 법칙이 적용된다.

III. 물리 모델 (Physical Model)

III-A. 채널 내 전구체 수송 — Knudsen 확산

ALD 공정 조건(압력 수 Pa \sim 수십 Pa, 채널 높이 수백 nm \sim 수 μm)에서 기체 분자의 평균 자유 경로(mean free path, λ)는 채널 높이(H)보다 훨씬 크다. 이 경우 분자-분자 충돌보다 분자-벽 충돌이 지배적인 Knudsen 확산 영역이 된다.

[번역] Knudsen 확산 계수 D_{Kn} 은 평균 열속도(\bar{v})와 채널 높이(H)의 곱에 비례한다:

[원문] *The Knudsen diffusion coefficient D_{Kn} is proportional to the product of the mean thermal velocity \bar{v} and channel height H :*

$$D_{Kn} = (\bar{v} / 3) \cdot H \quad \dots \text{식 (1)}$$

※ $\bar{v} = \sqrt{8k_{BT} / \pi m}$: 전구체 분자의 평균 열속도, k_B : Boltzmann 상수, T : 온도, m : 전구체 분자량, H : 채널 높이

☆ 보충 설명: Mo 전구체 MoO_2Cl_2 의 분자량은 약 198 g/mol 로 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (TMA, 72 g/mol)에 비해 크다. 따라서 동일 온도에서 \bar{v} 가 더 낮고, D_{Kn} 이 더 작아 채널 내 확산이 불리하다. 이는 Mo ALD 에서 step coverage 가 Al_2O_3 ALD 보다 낮은 경향이 있는 근본 원인 중 하나이다.

전구체 A 의 농도(또는 분압) $p_A(x, t)$ 의 공간-시간적 변화를 기술하는 1 차원 확산-반응 편미분방정식(PDE)은 채널 단위 길이에 대한 질량 보존으로부터 유도된다:

[번역] 채널 내 분압 변화는 확산 항과 표면 흡착에 의한 소모 항의 합으로 표현된다:

[원문] *The change of partial pressure in the channel is expressed as the sum of the diffusion term and the surface adsorption consumption term:*

$$H \cdot \partial(p_A/k_{BT})/\partial t = D \cdot H \cdot \partial^2(p_A/k_{BT})/\partial x^2 - 2 \cdot n_s \cdot \beta \cdot (p_A/k_{BT}) \cdot (1-\theta) \quad \dots \text{식 (2)}$$

※ n_s : 표면 활성 부위 밀도 [m^{-2}], $\beta = s_0 \cdot \bar{v} / (4k_{BT})$: 반응 속도 계수 [m^3/s], θ : 표면 피복률(0~1), 계수 2 는 채널 상하 양면 반응을 반영

☆ 보충 설명: 식 (2)의 물리적 의미: 채널 높이 H 방향으로 균일하다고 가정하면 2 차원 문제가 1 차원 문제로 단순화된다. 우변의 첫 번째 항은 x 방향 확산, 두 번째 항은 상·하벽 표면에서의 전구체 흡착 소모이다. 계수 '2'는 채널의 위아래 두 면에서 반응이 동시에 일어남을 의미한다.

III-B. 표면 피복률과 랭뮤어 흡착 동역학

표면 흡착 동역학은 랭뮤어(Langmuir) 모델을 따른다고 가정한다. 표면 피복률 $\theta(x, t)$ 의 시간적 변화는 흡착 항과 탈착 항의 차이로 표현된다:

[번역] 표면 피복률의 시간 미분 방정식:

[원문] *Differential equation for surface coverage:*

$$\partial\theta/\partial t = \beta \cdot (p_A / k_{BT}) \cdot (1 - \theta) - k_d \cdot \theta \quad \dots \text{식 (3)}$$

※ k_d : 탈착 속도 상수 [s^{-1}], 흡착 항: $\beta \cdot (p_A/k_{BT}) \cdot (1-\theta)$ (빈 표면에만 흡착 가능), 탈착 항: $k_d \cdot \theta$

랭뮤어 흡착의 평형 상수 K [Pa^{-1}]는 흡착 및 탈착 속도 상수의 비율로 정의된다:

$$K = \beta / (k_d \cdot k_{BT}) \quad \dots \text{식 (4)}$$

※ 또는 무차원 형태: $K \cdot p_0 = (\text{흡착 속도}) / (\text{탈착 속도})$ [K 가 클수록 낮은 분압에서도 표면이 쉽게 포화됨]

평형 상태($\partial\theta/\partial t = 0$)에서 랭뮤어 등온선을 얻는다:

$$\theta_{eq} = K \cdot p_A / (1 + K \cdot p_A) \quad \dots \text{식 (5)}$$

※ 랭뮤어 등온선: 고압에서 $\theta \rightarrow 1$ (표면 포화), 저압에서 $\theta \approx K \cdot p_A$ (선형)

🔗 보충 설명: Mo ALD 에서 MoO_2Cl_2 전구체의 경우: 반응성이 비교적 높아 부착 계수(s_0)가 크고, K 값이 크면 채널 입구에서 빠르게 포화되어 내부로의 전구체 침투가 제한된다. 이것이 3D NAND wordline HAR 구조에서 seam 형성의 핵심 원인이다. 공정 조건 최적화(낮은 전구체 분압, 긴 펄스 시간, 펌핑 조건)가 이 문제를 완화할 수 있다.

III-C. 채널 단면 협착 (Channel Narrowing)

ALD 사이클이 진행됨에 따라 채널 상·하 양면에 박막이 성장하여 채널 높이가 점차 줄어든다. N 사이클 이후의 채널 높이는 다음과 같다:

[번역] N 사이클 이후의 채널 높이 $H(N)$:

[원문] Channel height $H(N)$ after N ALD cycles:

$$H(N) = H_0 - 2 \cdot N \cdot g_{pc} \quad \dots \text{식 (6) [논문 Eq. 35]}$$

※ H_0 : 초기 채널 높이, g_{pc} : 사이클당 성장량(GPC, Growth Per Cycle) [m/cycle], 계수 2: 상하 양면 성장

🔗 보충 설명: 채널 협착 효과의 중요성: 채널 높이가 줄어들수록 (1) Knudsen 확산 계수 D_{Kn} 이 감소하여 전구체 침투가 어려워지고, (2) 표면 대 부피비(S/V)가 증가하여 단위 부피당 전구체 소모량이 늘어난다. 이 두 효과의 복합 작용으로, 후기 사이클에서 step coverage 가 더욱 악화된다. 3D NAND V12/V13 급의 wordline 에서는 초기 종횡비(AR)가 매우 크기 때문에 이 협착 효과가 더욱 두드러진다.

IV. 해석적 근사해 (Approximate Analytical Solution)

IV-A. 준정상 상태 근사 (Quasi-Steady-State Approximation)

전구체 펄스 시간 내에서 분압 $p_A(x, t)$ 의 공간적 재분포는 표면 피복률 $\theta(x, t)$ 의 변화보다 훨씬 빠르게 이루어진다고 가정한다 (준정상 상태, quasi-steady state). 이 근사 하에서 식 (2)의 시간 미분항을 무시하면 다음 상미분방정식을 얻는다:

$$D \cdot d^2 p_A / dx^2 = [2 \cdot n_s \cdot \beta / H] \cdot p_A \cdot (1 - \theta) \quad \dots \text{식 (7)}$$

※ θ 는 x 와 t 의 함수이지만, 특정 시간 t 에서 고정된 값으로 간주됨

IV-B. 특성 길이 및 침투 깊이 (Characteristic Length & Penetration Depth)

표면이 아직 반응하지 않은 상태($\theta \approx 0$)에서 식 (7)의 선형화된 형태를 분석하면 특성 침투 길이(characteristic penetration length) x_c 를 정의할 수 있다:

[번역] 특성 침투 길이 x_c 는 확산에 의한 전구체 전달 속도와 표면 흡착 소모 속도가 균형을 이루는 길이 스케일을 나타낸다:

[원문] *The characteristic penetration length x_c represents the length scale at which diffusive transport of precursor balances surface adsorption consumption:*

$$x_c = \sqrt{(D \cdot H / (2 \cdot n_s \cdot \beta))} \quad \dots \text{식 (8)}$$

$$\times D = D_{Kn} = \bar{v}H/3, \beta = s_0\bar{v}/4 \rightarrow x_c = \sqrt{(H^2 / (3/2 \cdot s_0 \cdot n_s/\dots))}$$

물리적 의미: x_c 보다 깊은 곳에서는 전구체가 도달하기 전에 소모됨 (low step coverage 영역)

✧ 보충 설명: s_0 (부착 계수)가 클수록 x_c 가 작아지므로, 채널 내 전구체가 깊이 침투하지 못한다. Mo ALD의 MoO_2Cl_2 는 TMA(Al_2O_3 용)보다 반응성이 높을 경우 s_0 가 크고, x_c 가 작아 step coverage 확보가 어렵다. 반대로 전구체 분압을 낮추거나 증착 온도를 높여 탈착 속도를 높이면(K 감소) 효과적인 s_0 를 낮출 수 있다.

IV-C. 전구체 분압 프로파일 — 근사 해석해

Ylilammi 등은 전구체 펄스 시간 동안의 분압 프로파일 $p_A(x, t)$ 에 대한 해석적 근사해를 다음과 같이 유도하였다. 핵심 아이디어는 전구체 '전선(wavefront)'이 시간에 따라 채널 내부로 이동한다는 것이다: 전선 앞쪽($x < x_f$)은 거의 포화 상태($\theta \approx 1, p_A \approx p_0$), 전선 뒤쪽($x > x_f$)은 아직 반응 안 됨($\theta \approx 0, p_A \approx 0$).

보다 정확한 해석해는 $\theta(x, t)$ 를 준정상 상태로 구하고, 이를 확산 방정식에 대입하여 얻는다.

Ylilammi 는 이를 위해 채널을 두 구역으로 분리하는 접근법을 사용하였다:

- 구역 I ($0 \leq x \leq x_f$): 전구체가 충분히 공급되어 표면이 포화됨, $p_A > 0$
- 구역 II ($x_f < x \leq L$): 전구체가 아직 도달하지 않아 표면 반응 없음, $p_A \approx 0$

[번역] 전선 위치 $x_f(t)$ 는 시간에 따라 채널 안쪽으로 이동하며, 다음 적분 관계식으로부터 구할 수 있다:

[원문] *The front position $x_f(t)$ moves inward with time and is obtained from the following integral relation:*

$$n_s \cdot x_f(t) \approx \int_0^t [D \cdot (\partial p_A / \partial x)]_{x=x_f} / k_{BT} dt \quad \dots \text{식 (9)}$$

※ 전선 이동 속도는 채널 입구로부터의 전구체 플럭스를 표면 부위 밀도로 나눈 값에 비례

IV-D. 무차원 파라미터 C_{tp} 와 penetration depth 근사식

모델에서 등각성을 결정하는 핵심 무차원 파라미터 C_{tp} 는 다음과 같이 정의된다:

[번역] 무차원 파라미터 C_{tp} (채널 끝단 도달 여부를 결정하는 지배 변수):

[원문] Dimensionless parameter C_{tp} (governing parameter determining whether precursor reaches the channel end):

$$C_{tp} = 3 \cdot n_s \cdot s_0 \cdot L^2 / (2 \cdot D_{Kn} \cdot H) \quad \dots \text{식 (10) [논문 Eq. ~45]}$$

$$\times = 3 \cdot n_s \cdot s_0 \cdot L^2 / (2 \cdot (\bar{v}H/3) \cdot H) = 9 \cdot n_s \cdot s_0 \cdot L^2 / (2 \cdot \bar{v} \cdot H^2)$$

물리적 의미: $C_{tp} \gg 1$ 이면 전구체가 채널 끝에 도달하지 못함 (불완전 step coverage)

🔗 보충 설명: C_{tp} 의 실용적 해석:

- $C_{tp} < \sim 0.1$: 전구체가 채널 전체를 완전히 피복 (100% step coverage 에 근접)
- $C_{tp} \sim 1$: 과도 영역
- $C_{tp} > \sim 10$: 전구체가 채널 일부만 피복 (step coverage 저하, seam 발생 위험)

Mo ALD 에서 step coverage 개선을 위해서는 H 증가(불가), L 감소(설계 제약), s_0 감소(온도 조절, 전구체 부분압 조절), 또는 D_{Kn} 증가(온도 \uparrow , 압력 \downarrow)를 도모해야 한다.

V. 수치 시뮬레이션 방법 (Numerical Simulation)

해석적 근사해의 한계를 보완하기 위해 식 (2)와 식 (3)으로 구성된 연립 편미분방정식을 수치적으로 푼다. 시뮬레이션 알고리즘은 다음의 순서로 진행된다:

【 사이클 시뮬레이션 절차 】

1 단계 (전구체 A 펄스): 경계 조건 $p_A(0, t) = p_{A0}$, $\partial p_A / \partial x|_{x=L} = 0$

→ 식 (2), (3)을 전 시간 동안 적분하여 $\theta_A(x)$ 계산

2 단계 (퍼지): 잔류 전구체 제거 → 표면 피복률 $\theta_A(x)$ 유지

3 단계 (전구체 B 펄스): 전구체 B 도입, 표면의 A 그룹과 반응

→ 새로운 표면 조성 형성, 성장량 g_{pc} 결정

4 단계 (채널 높이 갱신): $H \leftarrow H - 2 \cdot g_{pc}$ (상하 양면 기준)

5 단계: 설정된 총 사이클 수에 도달할 때까지 1~4 반복

[번역] 수치 이산화는 채널 길이를 N_x 개의 그리드 포인트로 균등 분할하고, 시간 적분에는 암시적 방법(implicit scheme)을 적용하여 수치 안정성을 확보한다:

[원문] Spatial discretization uses N_x evenly spaced grid points along the channel length, and time integration employs an implicit scheme for numerical stability:

🔗 보충 설명: 수치 시뮬레이션 구현(DReaM-ALD): Aalto 대학 Puurunen 그룹에서 MATLAB 기반 오픈소스 구현체인 DReaM-ALD 를 공개하였다. (GitHub: Aalto-Puurunen/dream-ald)
3D NAND Mo ALD 공정 최적화를 위해 이 코드를 직접 활용하거나 파이썬으로 포팅하여 공정 조건(압력, 온도, 펄스 시간)에 따른 step coverage 를 시뮬레이션할 수 있다.

VI. 실험 검증 — Al_2O_3 ALD (TMA + H_2O 공정)

모델 검증을 위한 첫 번째 재료계로 가장 잘 연구된 ALD 공정인 Al_2O_3 (트리메틸알루미늄 TMA + 물 H_2O)를 선택하였다. LHAR 구조에서 측정된 두께 프로파일을 모델 피팅으로 비교하였다.

【 공정 조건 】

- 증착 온도: 200°C
- TMA 펄스 분압: 수 Pa 범위
- 채널 높이 H_0 : $\sim 1 \mu\text{m}$, 채널 길이 L : 수 mm
- 총 ALD 사이클 수: 수십 ~ 수백 사이클

[번역] TMA 의 Al_2O_3 ALD 에 대해 모델 피팅으로 추출된 파라미터:

- 부착 계수 $s_0 \approx 0.003 \sim 0.01$ (조건에 따라 변동)
- 흡착 평형 상수 $K \approx$ 수 Pa^{-1} 범위
- 시뮬레이션 결과와 실험 두께 프로파일이 우수하게 일치함

[원문] Parameters extracted by fitting the model to TMA Al_2O_3 ALD:

- Sticking coefficient $s_0 \approx 0.003 - 0.01$
- Equilibrium constant of adsorption $K \sim$ several Pa^{-1}
- Excellent agreement between simulation and experimental thickness profiles

🔗 보충 설명: 부착 계수 s_0 의 물리적 의미: 기체상 전구체 분자가 빈 표면에 충돌했을 때 흡착 반응이 일어날 확률. $s_0 = 1$ 이면 충돌할 때마다 반응, $s_0 = 0.01$ 이면 100 번 충돌 중 1 번만 반응. s_0 가 작을수록 전구체가 채널 깊은 곳까지 침투하기 쉬워 step coverage 가 향상된다. Mo ALD(MoO_2Cl_2)의 s_0 를 TMA 와 비교하는 것이 step coverage 예측의 핵심이다.

VII. 실험 검증 — TiO_2 ALD (TiCl_4 + H_2O 공정)

두 번째 검증 재료계로 $TiCl_4 + H_2O$ 공정에 의한 TiO_2 ALD 를 사용하였다. $TiCl_4$ 는 TMA 와는 다른 흡착 동역학을 보이며, 이를 통해 모델의 일반 적용 가능성을 확인하였다.

[번역] TiO_2 ALD 에서 $TiCl_4$ 는 Al_2O_3 의 TMA 와 달리 포화가 느리게 진행되는 경향이 있으며, 이는 흡착 평형 상수 K 가 TMA 대비 작고(낮은 결합력), 부착 계수 s_0 가 클 수 있음을 의미한다.

[원문] *In TiO_2 ALD, $TiCl_4$ tends to saturate more slowly than TMA in Al_2O_3 ALD, indicating that the equilibrium constant K is smaller and/or the sticking coefficient s_0 may differ from TMA.*

모델에서 추출된 $TiCl_4$ 의 파라미터는 TMA 와 정성적으로 다른 특성을 보였으며, 이를 통해 각 전구체-표면 시스템의 고유한 흡착 동역학을 모델이 정확하게 구분할 수 있음을 입증하였다. 실험 프로파일과 수치 시뮬레이션 결과의 일치도는 Al_2O_3 의 경우와 마찬가지로 우수하였다.

🔗 보충 설명: Mo ALD(MoO_2Cl_2)와의 비교 맥락: MoO_2Cl_2 는 $TiCl_4$ 보다 더 반응성이 높은 할로겐화 금속 전구체이다. 일반적으로 할로겐화 전구체는 산화물 표면의 $-OH$ 기와 빠르게 반응하므로 s_0 가 크고 K 도 크게 나타날 가능성이 있다. 따라서 Mo ALD 의 step coverage 확보를 위해서는 전구체 분압 저감, 증착 온도 최적화, 충분한 퍼지 시간 확보가 더욱 중요하다.

VIII. 토론 (Discussion)

VIII-A. 공정 파라미터가 step coverage 에 미치는 영향

본 모델은 공정 파라미터와 step coverage 사이의 정량적 관계를 명확히 제시한다. C_{tp} (식 10)를 기준으로 각 파라미터의 영향을 분석하면:

① 전구체 분압 p_{A0} 증가:

분압이 높을수록 전구체 플럭스가 증가하여 침투 속도가 빨라지지만, 동시에 채널 입구에서의 빠른 포화로 인해 전선이 형성되고 내부 침투가 오히려 제한될 수 있다. 최적 분압이 존재하며, 이는 $K \cdot p_{A0}$ 값이 ~ 1 인 조건에 해당한다.

② 전구체 펄스 시간 t_{pulse} 증가:

$x_f(t) \propto \sqrt{t}$ 관계로 표현되어, 펄스 시간을 늘리면 전선이 더 깊이 침투한다. 단, 포화가 이미 달성된 후에는 추가 증가 효과가 미미하다. 미포화 구조(seam 우려)에서 펄스 시간 증가는 매우 효과적인 step coverage 개선 수단이다.

③ 온도 증가:

온도가 높아지면 $v \propto \sqrt{T}$ 이므로 D_{Kn} 이 소폭 증가한다. 더 중요하게는, 탈착 속도 k_d 가 아레니우스 관계로 급격히 증가하여 유효 $K = \beta / (k_d \cdot k_{BT})$ 가 감소하므로 step

coverage 가 개선될 수 있다. 단, 너무 높은 온도에서는 CVD 성분이 증가하거나 막질이 열화될 수 있다.

④ 챔버 압력 변화:

Knudsen 영역($\lambda \gg H$)에서는 압력 변화가 D_{Kn} 에 직접 영향을 주지 않는다. 단, 압력이 높아져 $\lambda \sim H$ 가 되면 점성 흐름(viscous flow)이 관여하기 시작하여 모델의 적용 범위를 벗어난다.

🔗 보충 설명: 3D NAND Mo ALD 설계 지침 요약 (C_{tp} 최소화 전략):

1. s_0 최소화: 증착 온도 최적화, 낮은 전구체 분압 운용
2. D_{Kn} 최대화: 높은 온도, 낮은 챔버 압력, 전구체 조기 퍼지 최소화
3. 충분한 펄스 시간: x_f 가 채널 전체 길이 L 을 커버할 때까지
4. 채널 협착 고려: 후기 사이클에서 더 긴 펄스 시간 적용 (사이클-가변 공정)
5. 불순물(CI 잔류): 낮은 온도 또는 불충분한 H_2 환원 조건에서 증가, 비저항 열화의 주원인 → 환원 단계(H_2 annealing 또는 H_2 co-reactant) 최적화 필수

VIII-B. 채널 협착이 등각성에 미치는 영향 분석

채널 협착 효과를 무시한 단순 모델($H = H_0$ 고정)과 본 논문의 동적 모델($H(N) = H_0 - 2 \cdot N \cdot g_{pc}$ 적용)을 비교하면 실험 데이터 재현 측면에서 동적 모델이 현저히 우수하다. 특히 고 사이클 수에서 채널 끝단의 두께가 예측보다 낮게 나타나는 현상을 협착 모델만이 정확히 재현할 수 있다.

[번역] 채널이 좁아질수록 C_{tp} 가 H^2 에 반비례하므로, 초기 AR 이 100 인 채널도 막 성장 후 AR 이 200 이 되면 C_{tp} 가 4 배 증가하여 step coverage 가 급격히 저하된다.

[원문] *As the channel narrows, C_{tp} scales as H^{-2} , so a channel with initial $AR=100$ that has $AR=200$ after growth sees a $4\times$ increase in C_{tp} , causing a sharp degradation in step coverage.*

VIII-C. 모델 한계 및 향후 과제

본 모델은 다음과 같은 단순화 가정을 포함하므로 실제 공정과의 차이가 있을 수 있다:

- 1 차원 모델: 채널 높이 방향의 농도 균일 가정 ($H \ll W$ 조건에서 유효)
- 단일-반응 랭뮤어 흡착: 다단계 표면 반응, 부산물 탈착 무시
- 이상적 ALD 가정: 전구체 A 와 B 사이의 상호작용(overlap) 없음
- 온도 균일 가정: 열 효과 미포함
- 표면 거칠기 무시: 실제 표면의 비이상적 흡착 부위 분포 미반영

☆ 보충 설명: Mo ALD 적용 시 추가 고려 사항:

- $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2$ 공정에서 전구체 A(MoO_2Cl_2)와 반응제 B(H_2) 모두 모델링이 필요하며, H_2 의 환원 효율이 step coverage 와 비저항에 큰 영향
- Cl 불순물은 낮은 온도에서 HCl 탈착이 억제되면서 증가하는데, 이는 본 논문의 단순 랭뮤어 모델로는 직접 예측 불가
- MoO_2Cl_2 의 경우 전구체 열분해(CVD 기여분)가 고온에서 발생할 수 있음

IX. 결론 (Conclusions)

[번역] 본 연구에서는 측면 고종횡비 구조에서의 ALD 박막 성장 동역학을 기술하는 확산-반응 물리 모델을 제시하였다. 주요 결론은 다음과 같다:

- 1) Knudsen 확산, 랭뮤어 흡착 동역학, 채널 단면 협착을 결합한 모델이 Al_2O_3 및 TiO_2 ALD의 실험 두께 프로파일을 우수하게 재현한다.
- 2) 전구체 분압 프로파일에 대한 해석적 근사해를 통해 핵심 무차원 파라미터 C_{tp} 를 도출하였으며, 이는 완전 step coverage 달성 가능 여부를 판단하는 기준이 된다.
- 3) 채널 단면 협착 효과는 후기 사이클에서 step coverage 저하를 유발하는 중요한 요인으로, 정확한 모델링에 반드시 포함되어야 한다.
- 4) 모델 피팅으로 부착 계수 s_0 와 흡착 평형 상수 K 를 정량적으로 추출할 수 있으며, 이는 새로운 ALD 전구체(예: MoO_2Cl_2)의 step coverage 예측에 직접 활용 가능하다.

[원문] In this work, a diffusion-reaction physical model is presented for ALD thin film growth kinetics in lateral high-aspect-ratio structures. The model combining Knudsen diffusion, Langmuir adsorption kinetics, and channel narrowing accurately reproduces experimental thickness profiles for Al_2O_3 and TiO_2 ALD. An analytical approximate solution yields the key dimensionless parameter C_{tp} . Channel narrowing is a critical factor for step coverage degradation at high cycle numbers. The sticking coefficient s_0 and equilibrium constant K can be extracted from experimental profiles.

X. 주요 기호 및 파라미터 정리 (Nomenclature)

기호	설명	단위
$p_A(x,t)$	위치 x , 시간 t 에서의 전구체 A 분압	Pa
p_{A0}	채널 입구($x=0$)에서의 전구체 분압 (= 챔버 내 분압)	Pa
D_{Kn}	Knudsen 확산 계수 ($= \bar{v} \cdot H / 3$)	m^2/s

\bar{v}	전구체 분자의 평균 열속도 (= $\sqrt{(8k_{BT}/\pi m)}$)	m/s
H(N)	N 사이클 후 채널 높이 (= $H_0 - 2 \cdot N \cdot g_{pc}$)	m
H_0	초기 채널 높이	m
L	채널 길이	m
n_s	단위 면적당 표면 반응 부위 밀도	m^{-2}
s_0	부착 계수 (intrinsic sticking coefficient)	무차원
$\theta(x,t)$	표면 피복률 (0~1)	무차원
K	랭뮤어 흡착 평형 상수	Pa^{-1}
k_d	탈착 속도 상수	s^{-1}
β	반응 속도 계수 (= $s_0 \cdot \bar{v} / (4 \cdot k_{BT})$)	m^3/s
k_B	Boltzmann 상수 (1.381×10^{-23})	J/K
T	절대 온도	K
m	전구체 분자의 질량	kg
g_{pc}	사이클당 성장량 (GPC, Growth Per Cycle)	m/cycle
x_c	특성 침투 길이 (= $\sqrt{(D \cdot H / (2 \cdot n_s \cdot \beta))}$)	m
C_{tp}	무차원 파라미터 (step coverage 지배 변수, $\approx 9 \cdot n_s \cdot s_0 \cdot L^2 / (2 \cdot \bar{v} \cdot H^2)$)	무차원
AR	종횡비 (= L/H)	무차원

XI. Mo ALD (MoO_2Cl_2) 3D NAND Wordline 적용 시사점

본 논문의 모델을 Mo ALD ($MoO_2Cl_2 + H_2$) 공정 및 V12/V13 3D NAND wordline 구조에 적용할 때의 핵심 고려사항을 정리한다.

XI-A. MoO_2Cl_2 전구체의 특성과 모델 파라미터 추정

MoO_2Cl_2 는 분자량 198 g/mol 의 할로겐화 몰리브덴 산화물 전구체로, 증착 온도 400~500°C 에서 활성화된다. TMA(Al_2O_3 , 72 g/mol) 대비:

- \bar{v} 비율: $\sqrt{(72/198)} \approx 0.60 \rightarrow MoO_2Cl_2$ 의 \bar{v} 이 ~40% 낮음
- $D_{Kn} \propto \bar{v}$ $\rightarrow D_{Kn}(MoO_2Cl_2) \approx 0.60 \times D_{Kn}(TMA)$ at same H and T

- 온도 보정: 450°C 에서 $v^- \propto \sqrt{(T/T_0)} \approx \sqrt{(723/473)} \approx 1.24$ 배 증가 (vs 200°C TMA)
- 종합적으로 Mo ALD 의 D_Kn 은 Al₂O₃ ALD(200°C)와 비슷한 수준일 수 있음

XI-B. C_tp 기반 Step Coverage 예측 및 설계 지침

V12/V13 3D NAND wordline 의 대표적 치수를 가정하면:

- 채널 높이 H₀ ~ 10 nm (초기 wordline 갭)
- 채널 길이 L ~ 10~20 μm (string 방향 깊이)
- AR = L/H ~ 1000~2000

이 조건에서 $C_{tp} = 9 \cdot n_s \cdot s_0 \cdot L^2 / (2 \cdot v^- \cdot H^2)$ 를 계산하면:

$n_s \sim 5 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$, $v^-(450^\circ\text{C}) \sim 80 \text{ m/s}$ (MoO₂Cl₂ 추정),

s₀를 다양하게 가정:

- s₀ = 0.1 → C_{tp} ~ 수천 (완전 불량)
- s₀ = 0.01 → C_{tp} ~ 수백 (여전히 불량)
- s₀ = 0.001 → C_{tp} ~ 수십 (seam 발생 가능)
- s₀ = 0.0001 → C_{tp} ~ 수 (개선 가능)

결론: Mo ALD 에서 HAR 구조의 step coverage 확보를 위해서는

- (1) s₀를 0.001 이하로 제어 (온도·분압 최적화)
- (2) 펄스 시간을 매우 길게 설정 (수 초 ~ 수십 초)
- (3) 전구체 노출량(dose = 분압 × 시간) 최대화
- (4) 다중 펄스(multi-pulsing) 또는 공정 순서 최적화 적용

XI-C. Seam 최소화와 비저항 제어의 상충 관계

Step coverage 개선을 위한 낮은 전구체 분압 운용은 표면 반응 포화도를 낮춰 불완전 반응 및 Cl 불순물 잔류 위험을 증가시킨다. Cl 불순물은 Mo 막의 비저항을 크게 증가시키므로(목표: < 15 μΩ·cm for bulk Mo), 다음과 같은 균형 전략이 필요하다:

- ① 전구체 펄스: 낮은 분압 + 긴 펄스 시간 (step coverage ↑, 단 Cl ↑ 우려)
- ② H₂ 환원 단계 강화: 고온(>450°C) 또는 H₂ 플라즈마 사용으로 Cl 완전 제거
- ③ 증착 온도 최적화: ~450°C 에서 step coverage 와 비저항의 최적 균형점 탐색
- ④ 사이클 분할 최적화: 초기 사이클(큰 H)은 짧은 펄스, 후기 사이클(좁은 H)은 긴 펄스

참고문헌 (References)

- [1] M. Ylilampi, O. M. E. Ylivaara, R. L. Puurunen, "Modeling growth kinetics of thin films made by atomic layer deposition in lateral high-aspect-ratio structures," *J. Appl. Phys.* 123, 205301 (2018). DOI: 10.1063/1.5028178
- [2] R. L. Puurunen et al., "Simulation of conformality of ALD growth inside lateral channels: comparison between a diffusion-reaction model and a ballistic transport-reaction model," *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24, 5765 (2022).
- [3] R. G. Gordon, D. Hausmann, E. Kim, J. Shepard, "A kinetic model for step coverage by atomic layer deposition in narrow holes or trenches," *Chem. Vap. Deposition* 9, 73 (2003).
- [4] J. W. Elam, D. Routkevitch, P. P. Mardilovich, S. M. George, "Conformal coating on ultrahigh-aspect-ratio nanopores of anodic alumina by atomic layer deposition," *Chem. Mater.* 15, 3507 (2003).
- [5] DReaM-ALD: Diffusion-Reaction Model for Atomic Layer Deposition, GitHub: Aalto-Puurunen/dream-ald