



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

Mo(CO)₆와 다양한 플라즈마 가스를 이용한 몰리브덴
화합물의 플라즈마 원자층 증착 법에 관한 연구

Study on Plasma-enhanced Atomic Layer Deposition of Molybdenum
Compounds Thin Films Using Mo(CO)₆ with Various Plasma Gases



指導教授 安智勳

2019 年 2 月

韓國海洋大學校 大學院

電子素材工學科

崔 旻 熏

본 논문을 최정훈의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 양 민 (인)

위 원 안 지 훈 (인)

위 원 안 형 수 (인)

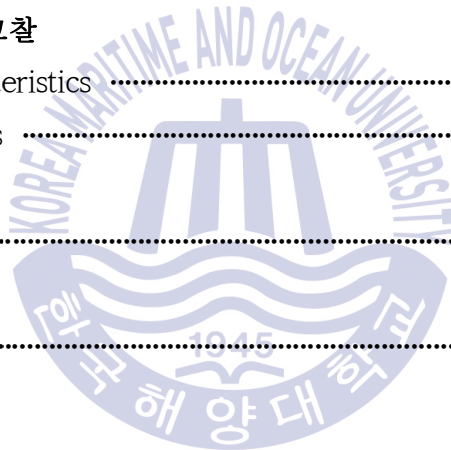


2019년 02월
대학원

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vi
1. 서 론	1
2. 이론적 배경	
2.1 Atomic Layer Deposition	
2.1.1 Principle of Atomic Layer Deposition	4
2.1.2 Adsorption in ALD	6
2.1.3 Process of Atomic Layer Deposition	8
2.1.4 Characteristic of Atomic Layer Deposition	9
2.1.5 Merit of Atomic Layer Deposition	11
2.1.6 Plasma-enhanced Atomic Layer Deposition	12
2.2 Molybdenum compound	
2.2.1 Molybdenum	13
2.2.2 Molybdenum Trioxide	14
2.2.3 Molybdenum Disulfide	16
2.3 Characterization Principles	
2.3.1 Ellipsometer	18
2.3.2. X-ray Diffraction (XRD)	19
2.3.3. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) ...	21
2.3.4. Raman spectroscopy	23

2.3.5. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	25
2.3.6. Atomic Force Microscope (AFM)	27
2.3.7. Four-point Probe	29
3. 실험장치 구성 및 방법	
3.1 PEALD System	31
3.2 Precursor	33
3.3 Atomic Layer Deposition of Mo, MoO ₃ and MoS ₂ thin Film	34
3.4 Characterization of Mo, MoO ₃ and MoS ₂ thin films	36
4. 실험 결과 및 고찰	
4.1 ALD Characteristics	37
4.2 Film Analysis	42
5. 결론	49
참고문헌	50



List of Tables

Table 2.1	Characteristic of physisorption and chemisorption	7
Table 3.1	Deposition condition of PEALD	35
Table 4.1	Binding energy of Mo, MoO ₃ and MoS ₂ films	43



List of Figures

Fig. 2.1 Schematic of atomic layer deposition	5
Fig. 2.2 ALD acceptable temperature window	10
Fig. 2.3 (a) Thermodynamically stable orthorhombic α -MoO ₃ , (b) metastable monoclinic β -MoO ₃	15
Fig. 2.4 (a) Crystal structure of MoS ₂ , (b) Layer specific plots of band gaps and their types for MoS ₂	17
Fig. 2.5 Schematic diagram of ellipsometer	18
Fig. 2.6 Schematic presentation illustrating the Bragg's law of X-ray diffraction	20
Fig. 2.7 Schematic diagram of scanning electron microscopy	22
Fig. 2.8 Schematic presentation of focusing and deflection of primary electrons	22
Fig. 2.9 Principle of electron scattering	24
Fig. 2.10 An incoming electron causes the ejection of photoelectron	26
Fig. 2.11 Principle of atomic force microscope	28
Fig. 2.12 (a) Example of conducting material, (b) Principle of four point probe	30
Fig. 3.1 Schematic diagram of ALD system	32
Fig. 3.2 Chemical structure of molybdenum hexacarbonyl (Mo(CO) ₆) precursor	33
Fig. 3.3 Sequence of (a) molybdenum (b) molybdenum trioxide (c) molybdenum disulfide ALD process in this study	35
Fig. 4.1 Deposition rate of the ALD-MoO ₃ films as a function of the deposition temperature	38

List of Figures

Fig. 4.2 Deposition rate of the (a) MoO_3 as a function of the $\text{Mo}(\text{CO})_6$, (b) MoO_3 as a function of the O_2 plasma and (c) Mo as a function of the H_2 plasma feeding time	40
Fig. 4.3 Thickness of the Mo, MoO_3 films as a function of the number of ALD reaction cycle	41
Fig. 4.4 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis results of Mo, MoO_3 , MoS_2 film. (a) XPS spectra of the Mo 3d (b) XPS spectra of the O 1s, inset shows the XPS spectra of the S 2p	43
Fig. 4.5 XRD patterns of Mo, MoO_3 and MoS_2 films with various annealing temperature	45
Fig. 4.6 AFM images of Mo and MoO_3 , MoS_2 films with annealing temperature of (a) as-dep, (b) 300°C and (c) 500°C , respectively	45
Fig. 4.7 Resistivity of the ALD-Mo films as a function of H_2 flow rate and H_2 plasma power	46
Fig. 4.8 Cross-hatch test result of Mo film on soda lime glass (a) before tape peeling off, (b) After peeling off the tape	47
Fig. 4.9 Raman spectra of the MoS_2 films annealed at as-deposition and 700°C	48

<국문초록>

Mo(CO)₆와 다양한 플라즈마 가스를 이용한 몰리브덴 화합물의 플라즈마 원자층 증착 법에 관한 연구

Jeong-Hun Choi

Department of Electronic Materials Engineering,
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

초 록

최근 몇 년간 전이금속 산화물과 칼코겐 화합물은 광범위한 응용에 활용될 수 있는 뛰어난 특성으로 인하여 많은 관심을 받았다. 이러한 물질 중 몰리브덴 화합물은 가장 많이 연구되어왔고 그만큼 많은 진척을 달성한 물질이다. 한편 금속인 몰리브덴 또한 전도성 물질로서 전기소자에 다양하게 활용되었다. 따라서 이번 연구에서는 대면적의 균일한 몰리브덴과 몰리브덴 화합물들을 증착하기 위하여 플라즈마 원자층 증착 법을 사용하여 박막을 증착하고 광학적, 구조적, 전기적 특성들을 조사하였다. 특히 Mo(CO)₆를 전구체로 사용하면서 반응물로 산소, 수소, 황화수소 또는 이들을 조합하여 사용하여 Mo, MoO₃, MoS₂를 선택적으로 증착하였다. 각 반응물에 따른 ALD 특성을 조사하였고, ellipsometry, Raman spectroscopy, photoluminescence, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy를 사용하여 각 반응물 조합과 성장 조건에 따른 박막의 특성을 평가 하였다. 더하여 몰리브덴 화합물뿐만 아니라 금속인 Mo의 소자 구성요소로서의 잠재성 또한 함께 살펴 보았다.

KEY WORDS: Plasma-enhanced atomic layer deposition 플라즈마 원자층 증착 법; Molybdenum 몰리브덴; Molybdenum trioxide 삼산화 몰리브덴; Molybdenum disulfide 이황화 몰리브덴

<영문초록>

Study on Plasma-enhanced Atomic Layer Deposition of Molybdenum Compounds Thin Films Using $\text{Mo}(\text{CO})_6$ with Various Plasma Gases

Jeong-Hun Choi

Department of Electronic Materials Engineering,
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

In recent years, transition metal oxides and dichalcogenides have received much attention due to its attractive properties for a wide range of applications. Among these materials molybdenum compounds were studied most initiatively and achieved considerable progress. Meanwhile, metallic molybdenum is also widely used as conducting materials in many electronic applications. In this study, therefore, plasma-enhanced atomic layer deposition (PEALD) was employed to form the uniform Mo, MoO_3 , MoS_2 thin films. Optical, structural and electronic properties of metallic molybdenum and its compounds thin films have been investigated. Especially, When $\text{Mo}(\text{CO})_6$ was used as the precursor, different kinds of plasma gases such as O_2 , H_2 , H_2S and their combinations for reactant resulted in selective growth of Mo, MoO_3 , MoS_2 , respectively. Basically, the ALD characteristics with each reactant were studied. The ellipsometry, Raman spectroscopy, photoluminescence, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy were used to examine film characteristics according to the different precursor combinations and growth conditions. Furthermore, the potential of metallic Mo as well as Mo compounds for device component was investigated.

KEY WORDS: Plasma-enhanced atomic layer deposition 플라즈마 원자층 증착 법; Molybdenum 폴리브데넘; Molybdenum trioxide 삼산화 폴리브덴; Molybdenum disulfide 이황화 폴리브덴

제 1 장 서 론

몰리브덴(molybdenum, Mo)을 비롯한 Mo 기반의 화합물들은 다양한 분야에서 활용되어 왔다. 금속인 Mo는 전극으로 사용될 수 있고 삼산화 몰리브덴(molybdenum trioxide, MoO_3)은 물리화학적 특성이 뛰어나 가스 센서나 촉매물질로 응용되며 특히 이황화 몰리브덴(molybdenum disulfide, MoS_2)은 그래핀을 대체할 2차원 반도체 물질로 각광받으면서 그 응용에 대한 연구가 폭넓고 빠르게 진행되었다. 하지만 최근 소자의 더 작은 크기, 낮은 전력 소모량, 높은 생산성 등이 요구됨에 따라 Mo 기반의 화합물들 또한 기존의 증착방법으로는 응용의 한계에 부딪히게 되었다.

이전까지 주로 사용되어졌던 물리기상증착법(Physical Vapor Deposition, PVD)이나 화학기상증착법 (Chemical Vapor Deposition, CVD)의 한계를 극복하고 원자층 수준의 두께 제어가 가능하면서도 균일하고 대면적으로 뛰어난 품질의 박막을 성장시키기 위하여 많은 새로운 노력들이 이루어져 왔다. 그 중 원자층 단위로 박막을 증착하는 원자층 증착법(Atomic layer deposition, ALD)은 가장 유망한 기술로 주목받고 있다. Mo 기반의 화합물들 또한 ALD를 이용하여 증착시키려는 연구가 진행되고 있다.

Mo는 전자소자의 전극을 포함한 많은 전기적 응용에 널리 사용되어지는 전도성 물질이다. 이러한 응용은 높은 전기 전도성, 좋은 열안정성 및 화학적 안정성과 같은 흥미로운 특성을 바탕으로 한다. 일반적으로 Mo는 soda-lime glass 기판과의 우수한 접착특성을 가지고 있어 Cu(In, Ga)Se_2 (CIGS) 솔라셀의 후면 전극으로 가장 많이 사용된다 [1]. 이 때 주로 sputtering을 사용하여 증착하게 되는데 낮은 비저항과 soda-lime glass기판과의 높은 접착력 달성을 주요 목표로 연구되어진다. 최근에는 서로 다른 sputtering 조건에서 접착성이 좋은 Mo 박막과 비저항이 낮은 Mo 박막을 두 층으로 쌓는 방향으로 연구가 진행되고 있다 [2, 3]. 기판의 선택폭이 넓고 밀도 높은 박막을 증착할 수 있다는 ALD의 장점을 적용하면 이러한 복잡한 과정 없이 적절한 Mo 전극 증착이 가능할 것으로 생각된다 [4].

MoO₃는 뛰어난 물리화학적 특성으로 다양한 분야에 응용되는 물질이다. 특히 NO₂나 NH₃의 가스에 센싱 능력이 있는 것으로 알려져 있어 가스 센서로서의 응용이 많이 연구되고 있다[5, 6]. ALD를 이용하여 MoO₃를 증착할 경우 표면비가 높은 박막을 증착할 수 있고 복잡한 3차원 구조를 구현할 수 있어 센싱 능력을 증대시킬 수 있다 [7]. 또한 산화물 기반의 가스 센서 연구에서 MoO₃나 WO₃, TiO₂ 등 다양한 산화물들을 조합하여 센싱 능력을 높이는 방법이 활발히 연구되고 있는데 ALD는 조성의 제어가 비교적 용이하다는 점 또한 적용 가능할 것으로 생각된다 [8]. 한편, 가스 센싱 능력이 보다 우수하다고 알려진 gas sensing β -MoO₃의 경우 열역학적으로 불안정하여 단일상으로 증착하기 위해서는 저온 증착이 필수적인 것으로 알려져있다 [9]. ALD의 경우 다른 증착 법에 비하여 매우 낮은 증착온도를 사용하기 때문에 단일상의 β -MoO₃를 증착하기에 매우 알맞은 방법이라 할 수 있다.

MoS₂는 이차원 물질 중 하나로 매우 높은 전하 이동도 ($\sim 380 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)와 점멸비 (on/off ratio_{MoS₂} : $\sim 10^8$)를 가져 차세대 반도체 소재로 주목받고 있는 물질이다 [10]. 무엇보다 MoS₂는 벌크 상태에서는 1.2 eV의 간접천이 밴드갭을 가지지만 단일층으로 그 두께가 감소함에 따라 1.8 eV의 직접천이 밴드갭으로 변하는 독특한 성질을 지니고 있다 [11]. 따라서 MoS₂를 광소자 등에 활용하기 위해서는 층수를 조절하여 증착할 수 있는 기술이 필요하다. 지금까지 MoS₂ 단일층을 얻기 위해서는 박리법 (exfoliation)이나 화학 기상 증착 법 (chemical vapor deposition, CVD)을 주로 사용하였으나 이 두 방법 모두 MoS₂의 결정의 크기가 제한적이고 층수를 조절하기에 많은 어려움이 따른다 [12, 13]. ALD는 두께의 조절이 용이하고 대면적 합성이 가능하여 단일층의 MoS₂ 합성 및 산업적 응용 측면에서 매우 유망한 방법으로 생각된다.

플라즈마 원자층 증착 법 (Plasma-enhanced atomic layer deposition, PEALD)은 기존의 thermal ALD와는 달리 반응에 필요한 활성화 에너지를 열이 아닌 플라즈마 소스로 공급한다. 따라서 기판의 선택폭이 넓고 grain 사이즈가 큰 박막을 증착할 수 있다는 장점을 가진다. 또한 서로 다른 전구체들의 활성화 에너지를 낮추어 하향평준화 함으로서 비슷한 환경에서도 다양한 반응들이 동일

하게 잘 일어나도록 할 수 있다. 이를 활용하여 본 연구에서는 몰리브덴 헥사 카보닐 (molybdenum hexacarbonyl, $\text{Mo}(\text{CO})_6$)과 다양한 플라즈마 가스를 이용한 PEALD를 통하여 동일한 환경에서 Mo 기반의 화합물을 선택적으로 성장시키고 성장한 박막의 특성을 평가하였다.



제 2 장 이론적 배경

2.1 Atomic Layer Deposition

반도체 집적소자의 크기가 계속해서 작아지고 구조가 복잡해짐에 따라 낮은 온도에서 매우 얇으면서도 뛰어난 균일도를 가지는 필름을 성장 시킬 수 있는 증착 기술에 대한 필요성이 요구되었다. 원자층 증착법 (Atomic layer deposition, ALD)은 저온에서도 뛰어난 자기제어 반응을 이용하여 박막의 두께를 원자층 수준으로 제어가 가능하고 뛰어난 단차도포성 (step coverage)과 두께 균일성 (thickness uniformity)을 가진 박막을 증착할 수 있는 매우 유망한 박막 증착 기술이다 [14 - 16]. 이전까지 주로 사용되었던 물리기상증착법 (Physical Vapor Deposition, PVD) 또는 화학기상증착법 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 기술이 초고집적 소자 제조에 한계를 보이면서 ALD 기술이 기존의 공정을 대체할 수 있는 필수적인 증착기술로 주목 받고 있다.

2.1.1 Principle of Atomic Layer Deposition

ALD는 CVD에서 변형된 기술로 ALD와 CVD 사이에는 많은 유사점이 있다. 두 기술 모두 전구체 간의 화학반응이 박막 증착의 주요 메커니즘이며, 따라서 ALD와 CVD에서 동일한 전구체 (precursor)를 사용하는 경우가 많다. 그러나 CVD의 경우 전구체와 반응물 (reactant)이 동시에 챔버에 주입되는 반면 ALD는 전구체와 반응물이 번갈아 가며 주입되어 시공간적으로 분리되어있다는 차이가 있다. 구체적으로는 Fig 2.1에서 볼 수 있듯이 (a) 반응 챔버로 전구체를 공급, (b) 불활성 가스로 잔여 전구체 제거, (c) 반응 가스를 공급, (d) 불활성 가스로 잔여 반응체 및 부산물 제거의 과정을 거치게 된다. 이러한 과정을 통해 전구체와 반응물의 공급량에 관계없이 초기 표면상의 reaction site의 수에 의해서만 성장 속도가 결정되는 박막의 자기제어 성장 (self-limited growth behavior)을 초래한다 [17]. 자기제어 성장은 ALD의 독특한 특징으로 이로 인해

박막의 두께를 원자 층 단위로 정확하게 조절할 수 있으며, 두께 제어를 통해 정확한 조성 제어가 가능하다. 또한 자기제어 반응 특성은 뛰어난 단차 도포성과 두께 균일성을 가지게 하여 구조의 단차가 큰 커패시터 뿐 아니라 표면적이 넓고 구조가 복잡한 섬유의 내부 공간이나 미립자 구조의 표면 등에도 균일하게 박막을 형성할 수 있다 [18, 19].

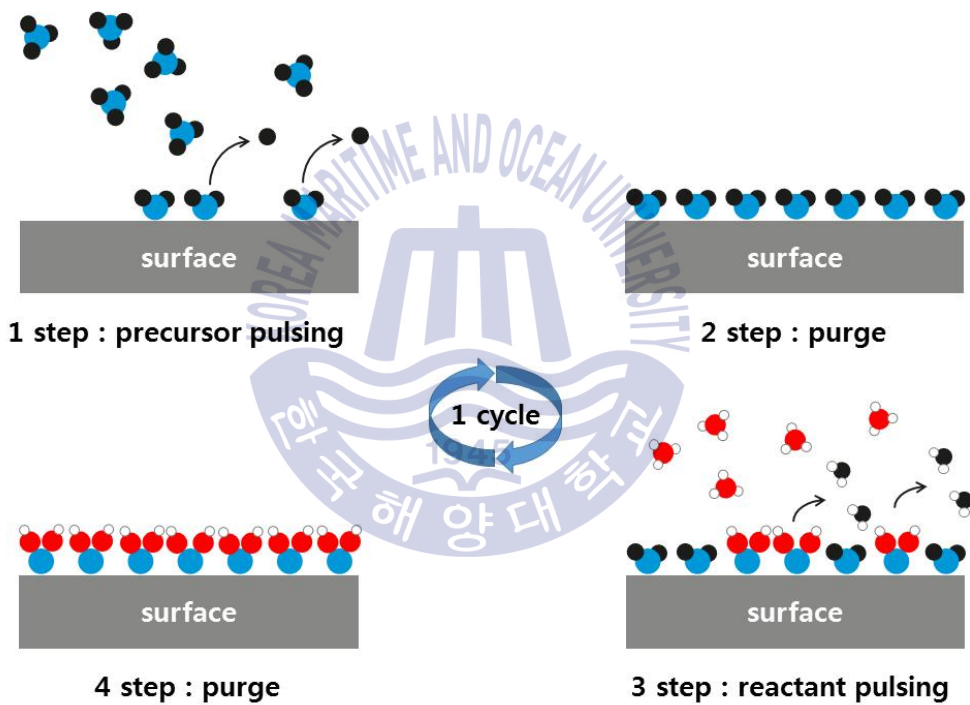


Fig. 2.1 Schematic of atomic layer deposition.

2.1.2 Adsorption in ALD

흡착 (adsorption)은 기체 원자나 분자가 고체 표면에 달라붙는 현상으로, ALD에서 가장 중요한 증착 메커니즘으로 작용한다. 흡착은 기체 원자나 분자가 고체 내부로 용해되는 흡수 (absorption)와는 다른 것으로, 고체 표면의 높은 에너지 때문에 발생한다. 반면에 흡착되었던 기체가 고체 표면에서 벗어나 자유로운 상태가 되었을 경우 이를 탈착이라고 한다. 다시 흡착은 결합 종류에 따라 물리 흡착과 화학 흡착으로 나누어진다. 물리 흡착은 기체 분자가 고체의 표면에 다가갔을 때 형성되는 쌍극자에 의한 반데르발스 (van der waals)힘에 의해 일어나는 약한 결합이다. 물리 흡착은 고체 표면 특성에 영향을 받지 않고 기체와 고체 종류에 관계없이 발생한다. 이 때, 흡착종과 흡착제 사이에서는 전하 이동이 전혀 고려되지 않는다. 화학 흡착은 화학 반응을 기반으로 하는 흡착으로 그 결합 세기가 물리 흡착에 비해 훨씬 강하다. 화학 흡착이 일어나기 위해서는 흡착 반응에 대한 활성화 에너지 장벽을 극복하기에 충분한 에너지가 있어야 한다. 물리 흡착과 달리 화학 흡착은 흡착종과 흡착제 사이에 전하 교환이 일어나며, 흡착종과 흡착제가 서로 다른 경우에만 화학 흡착이 가능하다. 물리 흡착과 화학흡착의 특성을 비교하여 Table 2.1에 나열하였다 [20].

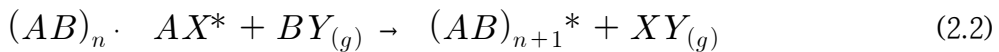
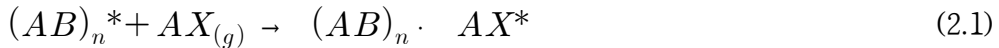
ALD의 기본 개념은 표면에 전구체가 화학적으로 흡착되고 추가적인 전구체는 이미 화학 흡착된 분자 위에 물리적으로 흡착되는 것이다. 물리적으로 흡착된 전구체는 결합력이 약하기 때문에 이후의 purge 과정에서 탈착된다. 따라서 이상적으로 각각의 사이클에 따라 원자 한 층의 성장이 가능하게 된다.

Table 2.1 Characteristic of physisorption and chemisorption.

Parameter	Physisorption	Chemisorption
Bonding force	Van der Waals	chemical bonding
Adsorption range	multi-layer	mono-layer
Adsorbent	all solids	some solids
Adsorbate	all gases	chemically reactive vapors
Adsorption rate	high	relatively low (depending on temperature)
Temperature dependence	decrease with increasing temperature	may be complex
Heat of reaction	2 - 10 kcal/ mol	2 - 10 kcal/ mol

2.1.3 Process of Atomic Layer Deposition

ALD를 이용하여 전구체 AX와 반응물 BY를 원료 물질로 AB의 박막을 증착하기 위해서는 chamber system 내에서 다음과 같은 반응 식 (1)과 식 (2)를 주기적으로 반복한다.



별 (*) 표시는 표면종을 나타낸 것이다. 먼저 A의 원료 물질인 AX를 주입하면 박막 표면에 화학 흡착되고 여분의 AX가 화학 흡착된 AX 위에 물리 흡착하게 된다. AX의 공급을 중단한 후 purge 과정에서 Ar이나 N₂ 등의 불활성 기체로 결합하지 않은 잔여 AX와 물리 흡착된 AX를 제거해주어 표면에 화학 흡착된 AX만 남겨 둔다. 다음으로 B의 원료 물질인 BY를 주입하면 표면에 화학 흡착 되어 있던 AX와 표면 반응 하여 AB 박막을 형성하게 되고, XY의 부산물을 만든다. 이 때 마찬가지로 여분의 BY가 XY 박막 위에 물리 흡착하게 된다. 다시 purge 과정을 거쳐 물리 흡착된 BY를 제거하고 결합하지 않은 잔여 BY와 부산물인 XY를 배출하게 된다. 이러한 과정을 통하여 표면에는 단원자 층의 AB 박막을 형성한다. 이러한 4 단계가 1 cycle을 이루며 이 cycle을 반복하면서 AB 박막을 증착하게 된다. 위 4단계를 Fig. 2.1에 도식적으로 나타내었다.

2.1.4 Characteristic of Atomic Layer Deposition

박막을 성장시키기 위해서 ALD cycle은 원하는 박막 두께에 요구되는 만큼 반복된다. Cycle 수에 따라 필름의 두께를 정밀하게 제어할 수 있다. Cycle time (즉, 소스 주입 시간과 퍼지 시간)은 수초에서 수분까지 조정 될 수 있고, 사용되는 전구체의 화학적 특성, 증착 온도, 기판의 구조, 전구체와 기판의 반응성에 영향을 받는다. Cycle time은 두 전구체 상호간의 반응성과 박막 형성 반응의 자발성 뿐만 아니라 사용된 기판의 기하학적 특성에도 영향을 받는다. 일반적으로 사용된 기판의 표면 구조가 평탄(flat)하거나 단순할 경우, 짧은 cycle time일 때 높은 품질의 박막을 얻을 수 있다. 반면에 복잡한 표면 구조의 기판의 경우 (예를 들어, 다공성 형태나 섬유, 바이오 템플릿), 평탄도와 단차도포성을 보장하기위해 더 긴 cycle time이 요구된다.

증착 온도는 ALD 공정에서 가장 중요한 요소 중 하나이다. 박막의 성장률 (growth rate)은 온도에 크게 영향을 받는다. 만약 증착 온도가 너무 낮거나 높으면 성장률의 증가나 감소가 발생한다. Fig. 2.2의 (1)은 증착 온도가 낮아 성장률이 감소된 경우이다. 이는 역학적 (kinetic) 이유 때문으로 충분한 반응이 일어나기에 반응의 속도가 너무 늦어 반응이 불완전하게 된 것이다. 이때는 소스 주입 시간을 늘려주어 보정이 가능하지만 공정 시간이 증가하게 된다. (2)는 증착 온도가 낮아 성장률이 증가한 경우로 전구체가 낮은 온도에서 응결된 것으로 화학반응에 의한 정상적인 ALD 성장이 아니다. (3)은 증착하기 위한 열적 에너지가 충분히 공급되는 구간으로 ALD temperature window이다. 이 ALD temperature window 내에서는 성장률이 증착 온도에 따라 바뀌지 않는 자가 제어 성장을 하는 구간이다. 증착 온도가 ALD temperature window 이상으로 증가 하면 표면에서 전구체의 흡착보다 탈착률이 더 높아져 성장률이 낮아지거나 (4), 전구체의 열분해 온도 이상으로 온도가 증가 한 경우 CVD와 같이 반응하여 성장률이 증가 할 수 있다 (5). 따라서 일반적으로 ALD 공정은 (3) ALD temperature window 내의 증착온도에서 실행된다.

성장률은 사용한 전구체의 분자 크기와도 관계가 있다. 큰 분자 크기의 전구

체는 공간적인 이유로 기판위에 흡착될 수 있는 분자의 수가 제한된다. 기판 자체의 화학적 특성 (예를 들어, 기판의 표면 에너지)이나 전구체와 부산물 간의 중간 반응도 박막 성장에 영향을 미친다.

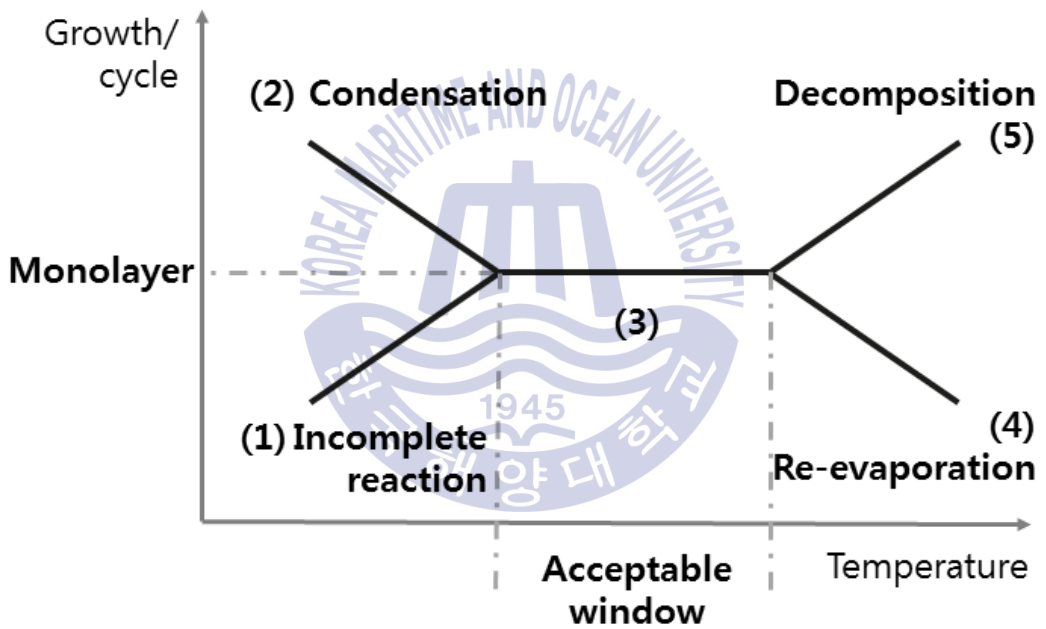


Fig. 2.2 ALD acceptable temperature window.

2.1.5 Merit of Atomic Layer Deposition

이상적으로 ALD 공정에서 주입된 전구체 분자는 표면에서 화학흡착 되고 표면 모든 사이트가 반응하여 포화된 이후에는 추가적인 화학흡착은 제한된다. 이와 같은 자기 제한 반응은 다음과 같은 특별한 이점을 가진다.

1. 박막의 두께는 오직 사이클 수에 의해 결정된다. 따라서 간단하게 정밀한 박막 두께 조절이 가능하다.
2. 복잡한 3차원 표면 구조에도 균일하게 성장이 가능하고 평탄한 박막을 대면적으로 성장 가능하다.
3. CVD와 달리, 전구체들의 분리된 주입으로 증기 상에서 전구체간의 반응이 발생하지 않고 표면에서만 반응한다. 따라서 반응이 완전할 수 있도록 공정 시간을 조정 할 수 있다. 또한 낮은 온도에서도 높은 반응성을 기대 할 수 있다.



2.1.6 Plasma-enhanced Atomic Layer Deposition

각각의 ALD cycle은 전구체들의 표면 흡착과 화학반응을 위해 해당하는 활성화 에너지를 필요로 한다. 기존의 ALD 공정 (thermal ALD)은 열로서 요구된 활성화 에너지를 공급한다. 일반적으로 halide계열의 전구체의 경우 300-500 °C의 온도를, metalorganic 계열의 전구체의 경우 150-250 °C의 공정온도를 사용한다. 활성화 에너지를 공급하는 다른 방법으로는 광자 유도 가열 (photon thermal)방법이나 광자에 의한 직접적 여기를 이용하는 방법 (photolytic), UV를 조사하는 방법 (UV-enhanced) 등이 있다. 이 중 Thermal ALD를 대체하여 가장 많이 사용하는 방법은 Plasma-enhanced ALD (플라즈마 원자층 증착 법, PEALD)이다.

PEALD 공정에서는 반응 가스 주입 중에 플라즈마를 도입하여 활성화 에너지를 공급한다. 이때에도 여전히 기판의 가열이 필요하지만, thermal ALD에 비하여 요구되는 성장 온도가 현저히 낮다. 따라서 기판에의 열적부담이 적어 기판의 선택폭이 늘어나고 열 확산에 의한 손상을 줄일 수 있다는 장점이 있다. 이외에도 플라즈마 소스를 도입함으로써 thermal ALD와 사용하였을 때보다 박막의 밀도를 증가시킬 수 있고 grain 사이즈가 큰 박막을 성장시킬 수 있다는 장점을 가진다.

2.2 Molybdenum compounds

2.2.1. Molybdenum

몰리브덴 (molybdenum, Mo)은 다양한 마이크로일렉트로닉스 (microelectronics) 분야에서 응용되고 있는 금속 중 하나로 디스플레이의 확산 방지막 (diffusion barrier)이나 태양전지의 후면 전극으로 많이 사용된다. Mo가 후면전극으로 많이 선호되는 이유는 열팽창 계수가 낮아 디스플레이나 태양전지의 기판으로 많이 사용되는 soda lime glass에 좋은 접착력 (adhesion)을 가지기 때문이다. 또한 높은 가시광 영역 반사율 (reflectivity)을 지니고 있어 빛을 다시 태양전지의 광흡수 층으로 반사하여 효율을 높일 수 있다. 이 외에도 화학적, 열적으로 안정적이며 낮은 전기적 비저항($\rho = 0.57 \times 10^{-5} \Omega \text{cm at bulk}$)을 지니고 있다 [21].

CVD 방법으로 MoCl_5 , MoF_6 , Mo(CO)_6 의 전구체를 이용하여 Mo를 증착한 연구도 보고된 바 있지만 sputtering을 이용하여 증착하는 방법이 가장 활발히 연구되어 왔다 [22-24]. Jubault et al.은 Mo를 Cu(In, Ga)Se_2 (CIGS) 솔라셀의 후면전극으로 사용하기 위하여 RF sputtering과 DC sputtering을 사용하여 Mo 박막을 증착하고 그 특성을 비교 하였다 [25]. DC mode에서 공정압력에 따라 증착된 박막이 크게 영향을 받았고 특히 압력이 증가 할수록 접착력이 좋아졌다. 반면 RF mode의 경우 공정 조건에 따른 영향이 미비하였고 넓은 공정 압력 범위에서 뛰어난 접착력을 보여주었다. 특히 RF mode에서 증착한 Mo 박막의 반사도가 더 뛰어난 것으로 확인하였다. Khatri et al.에 따르면 Mo 박막은 compressive stress를 받는 경우 낮은 비저항을 가지지만 접착력이 떨어지고, tensile stress를 받을 경우 비저항은 높아지지만 좋은 접착력을 가진다는 것을 보고하였다[26]. 이러한 특성을 바탕으로 최근에는 서로 다른 성장조건에서 접착력이 좋은 Mo와 비저항이 낮은 Mo박막을 이층으로 성장시켜 후면 전극으로 사용하는 연구가 진행되고있다[2, 3].

PVD를 이용하여 증착한 Mo 박막의 연구가 활발한 것에 비해 ALD를 이용하

여 Mo를 증착한 연구는 매우 미비하다. ALD는 주로 산화물이나 질화물 등의 화합물을 증착하는 방향으로 연구되어왔다. 반면 ALD를 이용한 단일 성분 금속박막의 증착은 더 어렵고 복잡하다고 알려져 있다. Juppo et al.은 MoCl₅와 Zn를 전구체로 사용한 ALD로 Mo 박막을 증착하였다 [4]. Zn을 MoCl₅의 환원제로서 사용한 것으로 좋은 결정성과 접착력, 비교적 낮은 비저항을 달성하였다. 하지만 Zn의 낮은 증기압으로 인하여 0.6 - 0.8 Å per cycle의 낮은 성장률과 박막 내 높은 Zn 불순물 농도를 가지는 한계를 가졌다. Seghete et al.은 MoF₆와 Si₂H₆를 이용하여 90 - 150 °C의 온도에서 6-7 Å per cycle의 매우 높은 성장률로 Mo 박막을 성장 시켰다 [27].

2.2.2. Molybdenum Trioxide

산화 몰리브덴 (molybdenum oxide, MoO_x)은 Mo와 O의 결합비율에 따라서 다양한 결정구조를 가진다. Mo 1개와 O 3개의 비율로 결합 하였을 때 MoO₃가 되며 α-MoO₃, β-MoO₃, h-MoO₃와 같이 3 가지 결정 구조를 가진다 [28 - 30]. α-MoO₃는 orthorhombic 구조를 가지며 열역학적으로 매우 안정하다. Fig. 2.3 (a)와 같이 Mo 원자 1개를 6개의 O 원자가 둘러싸고 있는 MoO₆ 팔면체 (octahedra)가 이중층으로 쌓여 있는 구조를 하고 있으며 [100]면을 따라서는 팔면체의 모서리를 공유하고 [001]면을 따라서는 모서리를 공유하는 지그재그 형태로 배열되어 있다. 인접한 이중층 간에는 반데르발스 힘에 의해 약하게 결합되어 있으며 층과 층 사이에는 반데르발스 간격이 형성된다. 반면 β-MoO₃는 α-MoO₃의 지그재그 이중층 구조와는 다르게 3차원 방향으로 모두 MoO₆ 팔면체의 모서리를 공유하며 monoclinic 구조를 가진다 (Fig. 2.3 (b)). β-MoO₃는 화학적 특성이 α-MoO₃ 보다 뛰어나 가스 센서나 촉매로서의 응용에 더욱 유망하다고 알려져 있다. 그러나 순수한 α-MoO₃와 α상과 β상의 혼합된 MoO₃가 쉽게 형성되는 반면 순수한 상태의 β-MoO₃를 얻는 것이 어려워 물리적, 화학적 특성에 대한 연구가 부족한 상태이다.

MoO₃는 전기변색특성 (electrochromic)과 뛰어난 촉매 작용으로 주목 받는 물질이다. 가스 센서와 리튬 이온 전지를 비롯하여 디스플레이나 메모리 디바이

스 등 매우 많은 영역에서 다양한 형태로 응용되고 있다 [31 - 34]. Prasad. A. K. et al.은 ion beam 증착법과 sol-gel법을 이용하여 MoO_3 박막을 증착하고 암모니아 가스를 선택적으로 검출하는 가스 센서로서의 활용을 연구하였다 [35]. 2가지 방법으로 증착된 MoO_3 는 서로 다른 가스 센싱 능력을 보여 주었으며 NO 와 NO_2 가스에도 반응하였지만 NH_3 에 확연한 반응성을 보였다.

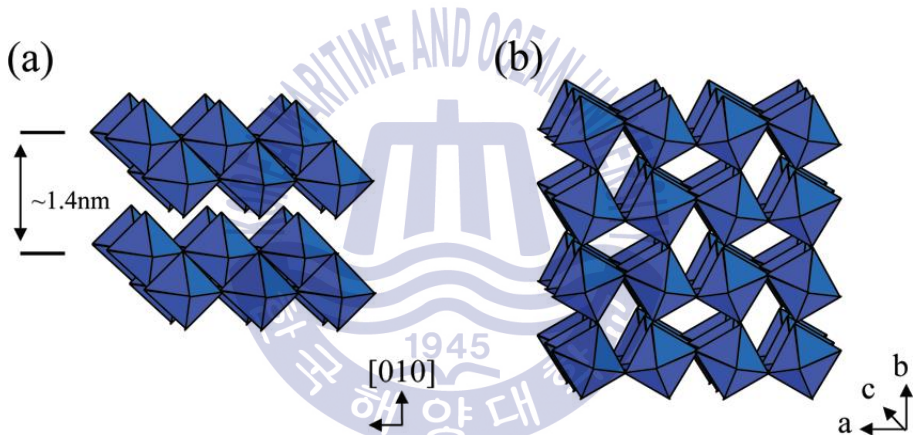


Fig. 2.3 (a) Thermodynamically stable orthorhombic α - MoO_3 , (b) metastable monoclinic β - MoO_3 [36].

2.2.3 Molybdenum Disulfide

이황화 몰리브덴(molybdenum disulfide, MoS₂)은 대표적인 이차원 물질 중 하나이다. 이차원 물질이란 수 나노미터 (nm) 수준으로 얇은 원자 한 층으로 배열되어 있는 물질을 의미한다. 그래핀의 발견으로 인하여 이차원 물질에 대한 관심이 폭발적으로 증가하면서 다양한 이차원 물질에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 그래핀은 탄소원자가 육각형으로 배열된 구조를 가진 물질로 실리콘보다 100배 이상 높은 전하 이동도와 높은 열전도율 등 뛰어난 기계적, 열적, 전기적 특성을 가졌다 [37 - 39]. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 밴드갭이 “0” 이라는 준금속의 특성을 보여 트랜지스터와 같은 전자 소자의 active 소재나 channel 소재로 적용하기에 적합하지 않았다. 이러한 그래핀의 한계로 인해 그래핀과 같이 층상 구조를 가지면서도 반도체 특성을 나타내는 이차원 물질인 전이 금속 칼코젠 화합물 (transition metal dichalcogenides, TMDC)이 차세대 반도체 물질로서 주목받게 되었다 [40]. TMDC는 4 - 6족의 전이금속 M과 7족의 칼코젠 X가 한 개의 금속원자와 두 개의 칼코젠 원자가 공유결합 하여 M - X - M 구조를 이루고 있는 층상 물질이다. 층과 층 사이는 반데르발스 결합으로 이루어져 있어 약한 결합력을 가진다. 그래핀과는 달리 고유의 밴드갭을 가지고 있기 때문에 반도체 소재로 사용이 가능하다.

이러한 TMDC 중에서 MoS₂는 특히 많은 관심을 받은 대표적인 TMDC 물질이다. MoS₂의 적층 구조를 Fig. 2.4 (a)에 도식하였다. 얇은 상태에서 전하 이동도 (mobility)가 급격히 감소하는 Si와는 달리 얇은 상태에서도 매우 높은 전하 이동도 (~380 cm²V⁻¹s⁻¹)와 점멸비(on/off ratio_{MoS₂} : ~10⁸)를 가진다. 또한 벌크 (bulk) 상태의 MoS₂는 1.2 eV의 간접천이 밴드갭 (indirect band-gap)을 가지지만 단일층의 MoS₂는 1.8 eV의 직접천이 밴드갭 (direct band-gap)을 가지는 독특한 성질을 가지고 있다 [11, 41]. 층수에 따른 MoS₂의 밴드갭을 Fig. 2.4 (b)에 나타내었다.

MoS₂ 박막을 얻기 위하여 다양한 성장법이 연구되어 왔다. 그 중 박리법 (exfoliation)은 비용이 적게 들고 간단하게 고품질의 박막을 얻을 수 있다는 장

점이 있지만 두께 조절이 어렵고 대면적의 박막을 얻는 것이 불가능하다 [12]. 다른 방법으로는 화학 기상 증착 법 (chemical vapor deposition, CVD)이 있다 [13]. CVD 방법은 박리법보다 큰 결정을 얻을 수 있지만 wafer 상에 핵이 국부적으로 형성되기 때문에 grain boundary로 분리된 불연속적인 박막을 형성한다는 한계를 가지고 있다. 이 외에도 sputtering이나 MoO₃, Mo 박막을 황화 시키는 방법 등 다양한 성장법이 연구되고 있지만 이러한 성장법들은 대부분 두께의 조절이 어렵고 낮은 수준의 균일도 (uniformity)를 가지는 등 많은 한계점을 가진다 [42 - 44].

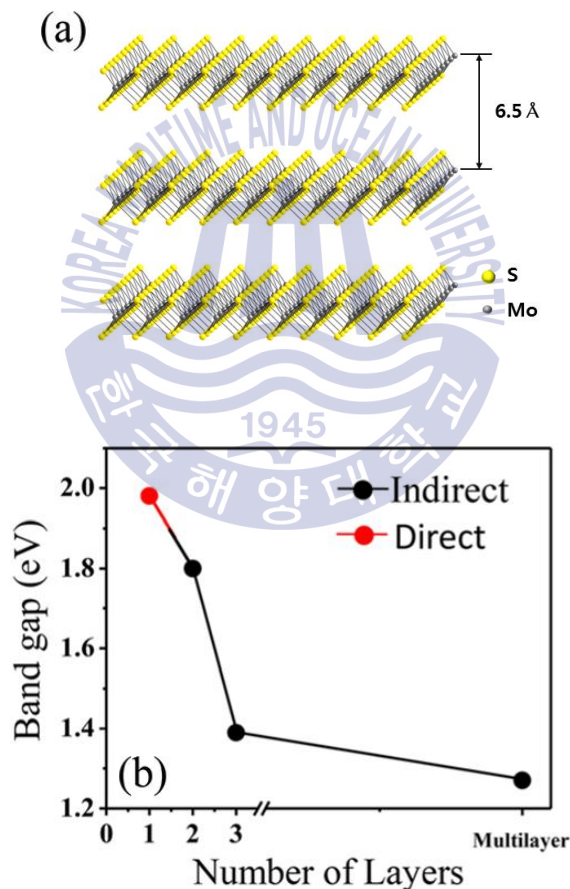


Fig. 2.4 (a) Crystal structure of MoS₂, (b) Layer specific plots of band gaps and their types for MoS₂. Note the direct to indirect band gap cross over for MoS₂ from monolayer to bilayers [45].

2.3 Characterizations Principles

2.3.1. Ellipsometer

Ellipsometer는 입사광과 반사광의 편광 상태의 변화량을 측정하여, 그 결과에서 막 두께 (d), 복소굴절율 (n, k)을 산출하는 장치이다. 편광 변화량이란 진폭 ψ 와 위상차 Δ 로서, 파장 (λ), 입사각도 (ϕ), 박막두께, 복소 굴절율 등의 매개변수에 의존한다. Ellipsometer는 재료의 파괴 없이 두께 및 n, k 값을 측정 가능하다는 장점이 있으나, 얇은 막에 대한 감도가 좋은 대신 두꺼운 막의 측정이 힘들다. 장치가 민감하여 신뢰도가 사용자의 숙달정도에 따라 매우 다르기 때문에 사용하기 어려운 단점이 있다. 재료에 따라 다르지만, 기본적으로 $1 \text{ \AA} - 5 \text{ mm}$ 의 박막까지 측정이 가능하다. Ellipsometer의 구조를 Fig 2.5에 도식하였다.

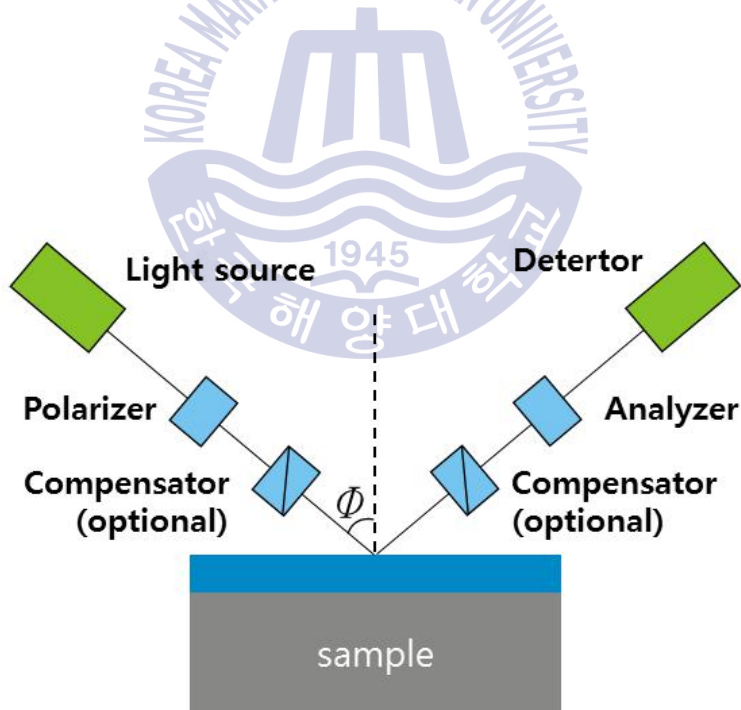


Fig. 2.5 Schematic diagram of ellipsometer.

2.3.2. X-ray Diffraction (XRD)

X-ray diffraction은 X-ray와 시편과의 상호작용으로부터 결정성 물질의 구조에 관한 정보를 얻기 위해 사용되었다. X-ray는 필라멘트 (주로, 텅스텐)로부터 방출된 전자 빔이 금속 타겟 (주로, Cu, Mo)에 입사함으로써 발생시킨다. 전자 빔 입사로 인해 타겟 원자의 K-궤도 (1s)로부터 전자가 이온화 되고, 결과적으로 K-궤도에 빈자리가 형성된다. 그 후 원자의 L-궤도 (2p) 또는 M-궤도 (3p)에 있는 더 높은 에너지의 전자가 X-ray 방출로서 그들의 에너지를 잃으면서 K-궤도의 빈자리를 채우게 된다.

단색 (monochromatic) X-ray와 샘플 물질이 상호작용하는 동안, X-ray가 물질의 원자로부터 산란된다. 물질의 규칙적인 구조에 의해 산란은 다음과 같은 회절 과정을 겪는다.

(1) 회절의 방향은 결정성 물질의 단위격자 (unit cell)의 크기와 형태에 관련된다.

(2) 회절각의 세기는 결정 구조의 원자의 배열에 의해 결정된다.

(3) 몇몇의 단결정 물질을 제외하고 대부분의 물질은 모든 가능한 배열의 작은 결정으로 이루어져있다 (다결정). 시편에 의한 X-ray 회절 동안, X-ray 빔은 모든 가능한 원자간 면에 영향을 받는다. 검출된 모든 회절 픽은 실험적 회절각의 체계적인 변화를 통해 감지된다.

검출된 X-ray 패턴은 회절각 (2theta)에 따른 회절 픽의 세기로 보여진다. 회절 픽의 결정면간 거리 (d-spacing)는 Bragg's diffraction law (2.3)를 사용하여 계산할 수 있다.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.3)$$

λ 는 방사선의 파장, d 는 면간 거리, θ 는 회절각으로 Fig 2.6에 간단히 나타내었다.

회절 픽은 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (KCPDS) 또는

International Center for Diffraction Data (ICDD)의 데이터로부터 밀러지수 (Miller indices)에 할당될 수 있다. 더하여, 물질의 결정 크기 d 는 Scherer's formula (2.4)을 사용하여 계산 할 수 있다.

$$d = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (2.4)$$

λ 는 방사선의 파장, k 는 형태 계수, θ 는 회절각, β 는 반치폭 (Full width at half maximum, FWHM)이다. [46, 47]

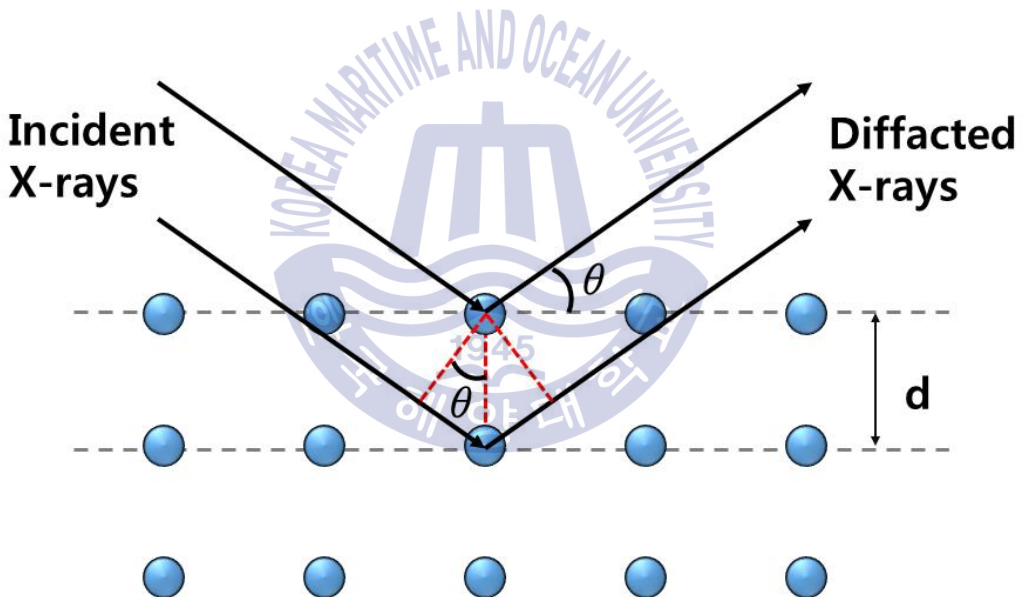


Fig. 2.6 Schematic presentation illustrating the Bragg's law of X-ray diffraction. Here, d is the interatomic plan distance.

2.3.3. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)

Scanning electron microscopy는 시편의 미세 조직과 형상을 시각화 해주는 전자현미경이다. 광학 현미경과는 달리 가시광이 아닌 전자빔을 이용하여 화면을 형성한다. SEM의 모식도를 Fig. 2.7에 나타내었다. 전계방사형 (field emission) 전자총은 곡률반경 600 - 2000 Å을 가진 뾰족한 팁에 강한 전계를 가해주면 전자가 전위 장벽을 넘어 표면 밖으로 방출되는 원리를 이용한다. 방출된 전자빔은 최대 30 kV전계에 의해 가속되고 집속렌즈와 대물렌즈를 통과하면서 3 - 100 nm의 직경으로 미세해지고, 전자빔의 경로를 조절하는 주사코일의 작용으로 이차원 방향으로 물체에 주사된다. 이때 전자총에서 방출된 전자를 일차전자 (primary electron)라고 한다. 전자빔을 시편표면에 주사하면 이차전자, 투과전자, 반사전자, 가시광, X선, 적외선 등이 발생하는데 이를 신호로 검출하여 시료의 미세구조나 형태를 관찰하고 구성원소를 정성, 정량 분석한다. 일차전자 입사에 의해 반사, 산란되는 현상을 Fig 2.8에 나타내었다. 시료의 형태 관찰에는 주로 이차 전자가 사용된다. 시료에서 방출된 이차전자는 이차전자 검출기를 통하여 검출되고 전기적 신호로 변환되어 최종적으로 모니터에 스캔 이미지 영상으로 나타낸다. 전자빔에 의해 시료에서 발생하는 이차전자는 시료의 표면 상태에 따라 각도와 속도가 달라지므로 이를 산출하여 명암의 차이로서 영상을 나타내게 된다 [48, 49].

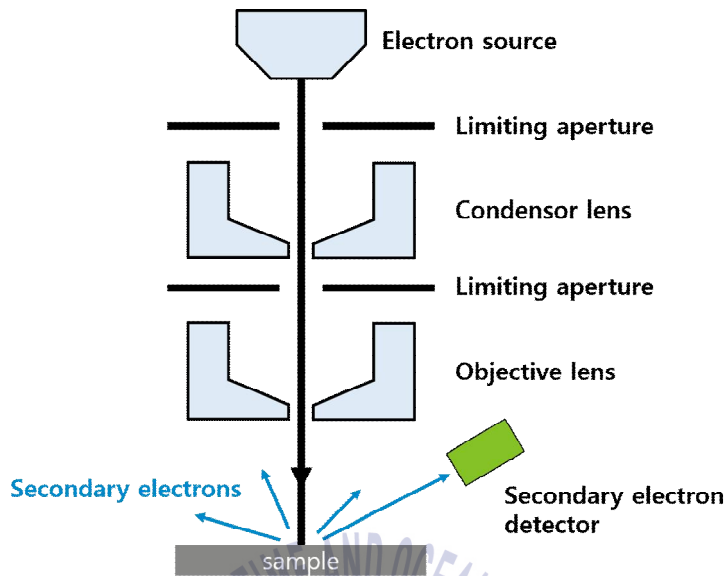


Fig. 2.7 Schematic diagram of scanning electron microscopy.

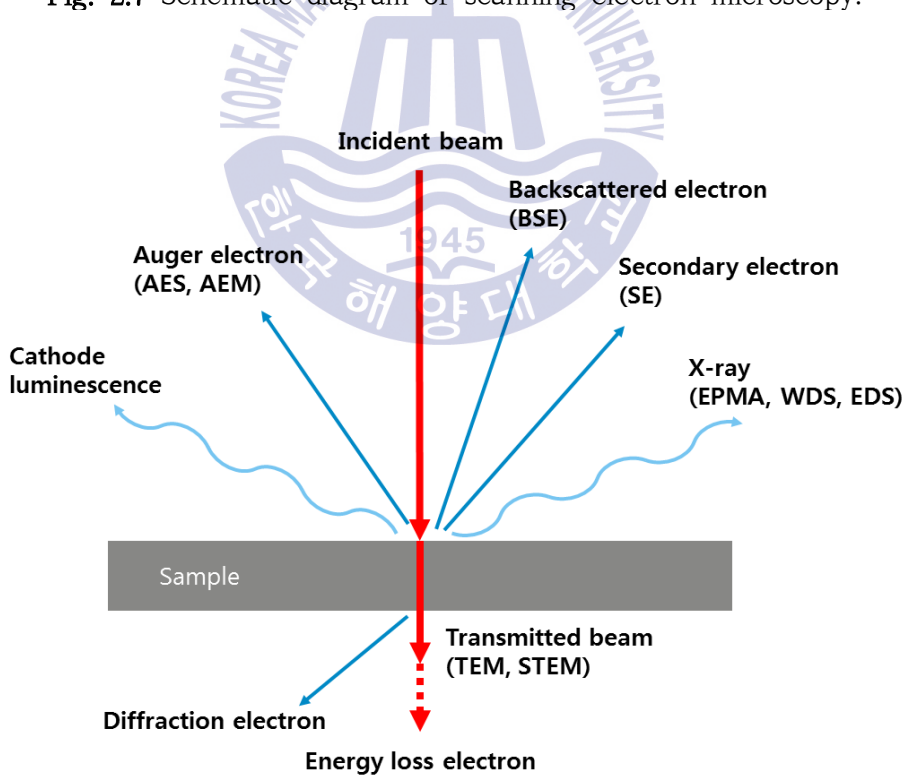


Fig. 2.8 Schematic presentation of focusing and deflection of primary electrons.

2.3.4. Raman spectroscopy

광자 (photon)는 흡수 또는 산란 과정을 통하여 물질과 상호작용 할 수 있다. 산란 과정에서 광자는 탄성적 또는 비탄성적 충돌을 겪으면서 광자 에너지의 일부를 교환하게 된다. 분자 내의 전자는 광자와의 에너지 교환으로 인하여 가상 상태로 여기 되었다가 다시 낮은 에너지 준위로 되돌아오게 된다. 이 때 **Fig. 2.9**에서 볼 수 있듯이 여기된 전자가 다시 원래 상태로 되돌아오면서 산란되는 광자의 파수가 입사광자의 파수와 동일할 경우 이러한 산란을 레일리 산란 (Rayleigh scattering)이라 한다. 반면 전자가 산란 이후 원래보다 더 높은 에너지 상태가 되면 산란되는 광자는 입사 광자에 비해 더 적은 에너지를 가지게 된다. 따라서 더 낮은 파수를 가지게 되고 이러한 경우를 스토크 산란 (Stokes scattering)이라고 한다. 반대로 가상 상태의 전자가 기존 상태보다 더 낮은 에너지 준위로 돌아 갈 경우 산란된 광자는 입사 광자에 비해 더 높은 파수를 가진다. 이러한 현상을 반스토크 산란 (Anti-stokes scattering)이라고 한다. 스토크 산란과 반스토크 산란의 경우 산란된 광자와 입사된 광자의 파수 차이를 측정할 수 있는데 파수는 광자의 에너지와 비례하므로 이를 통하여 광자의 에너지 차를 구할 수 있다. 입사 광자의 파수와 산란 광자의 파수의 차를 raman shift라 하며 이를 스펙트럼으로 나타내어 물질의 정보를 나타내는 방법을 raman spectroscopy라 한다. 이 방법은 다른 방법에 비해 시료에 대한 정보를 빠르고 쉽게 구할 수 있다는 장점이 있다 [50, 51].

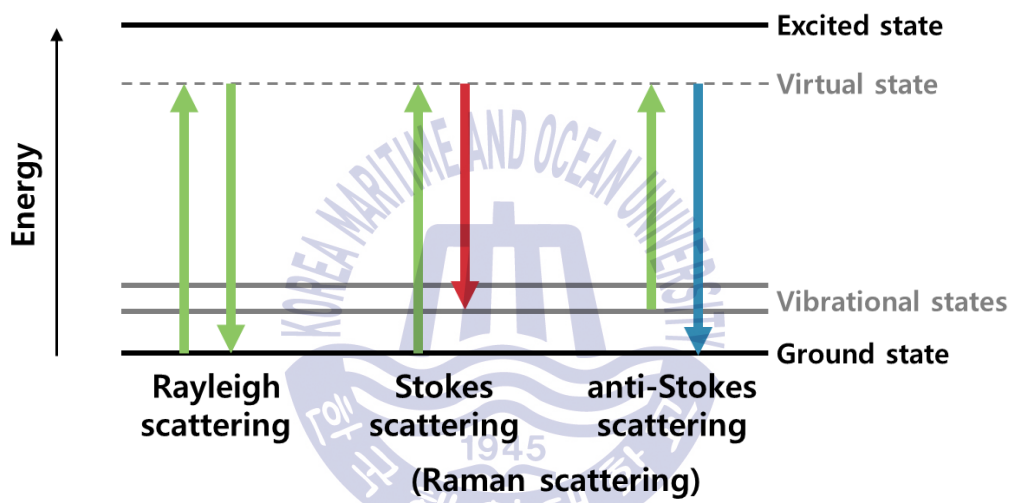


Fig. 2.9 Principle of electron scattering.

2.3.5. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

X-ray photoelectron spectroscopy는 고진공의 환경에서 시편의 표면에 단일 에너지 X-ray를 가할 때 방출되는 광전자를 분석하는 방법이다. 이 때 방출되는 광전자의 운동에너지로부터 방출된 전자가 존재하던 에너지 준위를 식별할 수 있다. 전자의 운동에너지 식 (2.5)는 다음과 같다.

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (2.5)$$

E_K 는 방출된 전자의 운동 에너지, $h\nu$ 는 X-ray의 에너지, E_B 는 광전자가 존재하던 에너지 준위에 해당하는 결합에너지, ϕ 는 기기 고유의 일함수이다. X-ray에 의한 광전자 방출 원리를 **fig. 2.10**에 나타내었다.

원소들의 고유한 특성인 핵심부 전자의 결합에너지를 검출하기 위하여 높은 파장의 $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ eV) 또는 $MgK\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ eV) 엑스선 광원을 사용하여 전자를 방출 시킨다. 원자핵과 전자사이의 거리가 가까울수록 결합 에너지가 강하고 둘 사이가 멀어질수록 인력이 약해져 결합 에너지는 감소한다. 결합 에너지는 원자핵의 양성자 수에 따라 결정되기 때문에 이는 각 원소의 고유한 특성이다. 따라서 방출된 전자의 결합에너지를 측정하여 시료에 존재하는 원소를 구분할 수 있다. 또한 화학 결합 상태에 따라 결합 에너지가 변화하기 때문에 원소의 결합 상태의 분석도 가능하다.

X-ray에 의해 방출된 광전자는 시료 내부에서 표면까지 도달하는 동안 시료 내부 원자들의 전자들과 비탄성 충돌을 겪게 된다. 따라서 표면으로부터 일정 깊이 이하에서 방출된 광전자들은 대부분 표면까지 도달하지 못하고 에너지를 잃게 된다. 이러한 이유로 XPS의 검출 가능 깊이는 약 5 - 10 nm 이내로 시료의 표면만을 분석할 수 있다. 시료의 각도를 기울여 더 얇은 표면을 관찰하거나 에칭을 통하여 수직적인 화학 조성 및 분포를 분석하기도 한다 [52].

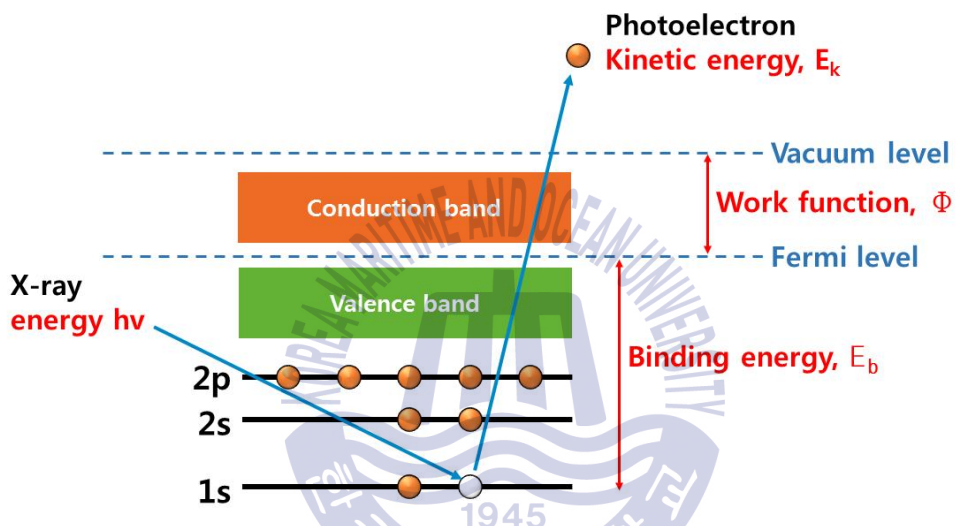


Fig. 2.10 An incoming electron causes the ejection of photoelectron.

2.3.6. Atomic Force Microscope (AFM)

Atomic force microscope는 팁 표면과 샘플 표면 간의 상호작용을 기반으로 샘플 표면의 지형 이미지를 얻을 수 있는 scanning probe microscope (SPM)의 일종이다. 이전에 발표되었던 scanning tunneling microscope (STM)에 기반을 둔 기술로 원자의 힘을 사용한다는 것은 유사하지만 STM은 전도성 샘플만 측정이 가능한 것에 반해 AFM은 비전도성 샘플에도 사용이 가능하다. 일반적으로 AFM은 작은 팁 (probe)이 달려있는 캔틸레버 (cantilever)와 레이저, 포토다이오드, 스캐너로 이루어져있다. 팁은 실리콘 (Si)나 질화 실리콘 (Si_3N_4)로 만들어진다. 팁의 길이는 3 - 15 μm 이고 캔틸레버의 길이는 100 - 500 μm 이다. 이 팁을 원자간 거리 (약 10 Å) 이내의 범위로 샘플에 접근 시킨다. AFM의 기본적인 구조를 Fig. 2.11에 나타내었다.

팁의 표면이 표면에 매우 가까워지면 팁과 샘플 표면 사이의 상호작용으로 인해 인력 또는 척력이 발생하고 이 힘에 의해 캔틸레버는 음이나 양의 방향으로 휘어지게 된다. 이 휘어짐 정도는 레이저 빔의 반사에 의해 감지된다. 캔틸레버는 용수철과 같이 생각될 수 있다. 팁과 표면 사이에 생성된 힘의 양은 캔틸레버의 용수철 상수 (강성도)와 팁과 표면 사이의 거리에 따라 달라진다. 이 힘은 훅의 법칙 (Hook's law, 2.6)에 의해 결정될 수 있다.

$$F = k \times x \quad (2.6)$$

이 때 F는 팁과 샘플 표면 간의 힘, k는 캔틸레버의 용수철 상수, x는 캔틸레버의 굴절 정도이다. 캔틸레버의 용수철 상수가 표면 보다 작으면 캔틸레버에 휘어짐이 발생하고 이 굴절 정도가 모니터링 된다. 팁이 샘플 표면을 가로질러 스캔하면 샘플 표면의 특성에 따라 팁이 위아래로 움직인다. 이러한 변동은 팁과 샘플 사이의 상호작용 (정전기, 자성, 모세관, 반데르발스힘)에 의해 발생한다. 팁의 변위가 특정되면 샘플 표면 지형의 이미지가 얻어지게 된다. 표면 특성을 100 μm 에서 1 μm 미만의 매우 정확한 분해능으로 관찰 할 수 있다.

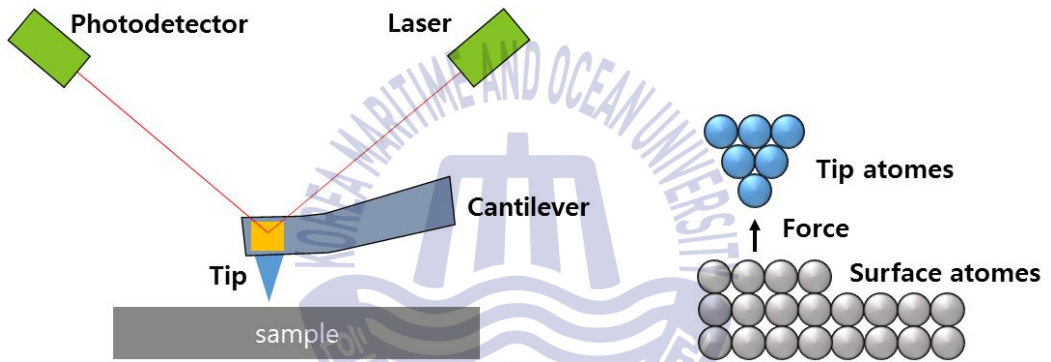


Fig. 2.11 Principle of atomic force microscope.

2.3.7. 4-Point Probe

비저항 (resistivity, ρ)은 전도성 물질의 기본 특성 중 하나이다. 비저항은 물질의 자유전자 가용성에 따라 결정되며 이 자유전자의 상태는 원자 수준의 물질의 물리적 결합 특성에 의해 결정되게 된다. 다시 말해 물질의 비저항은 재료의 다양한 특성과 밀접하게 관계되어있다. 물질의 비저항의 측정은 다양한 방법으로 가능하지만 박막의 비저항을 측정하기 위해 많이 사용되는 방법 중 하나는 표면저항으로부터 얻는 것이다.

Fig. 2.12 (a)의 전도성 물질을 생각하였을 때 표면 1과 표면 2 사이의 저항(R)은 다음의 옴의 법칙 (Ohm's law, 2.7)에 의해 간단히 계산 될 수 있다.

$$R = V/I \quad (2.7)$$

V 는 표면 1과 표면 2 사이의 전위차이고 I 는 전류이다.

R 은 또한 다음 (2.8)과 같이 주어질 수 있다.

$$R = \rho \times length / (t \times w) \quad (2.8)$$

ρ 는 물질의 고유 특성이고 단위는 ohm*cm이다. 면저항의 유용한 개념은 상단에서 볼 때 length와 width (w)가 같은 정사각형태의 저항을 생각하는 것이다. 이 대입에 의해, 사각형에 대한 저항은 다음 (2.9)과 같이 주어진다.

$$R_S = \rho / t \quad (2.9)$$

표면저항 R_S 의 단위는 ohm/sq으로 sq는 별도의 단위로서 무한대의 면적으로 해석하는 것이 일반적이다.

표면저항은 2개의 탐침을 이용하여 측정하는 선저항과는 달리 4개의 탐침으로 측정한다. 2-point probe 방법을 사용하면 전류와 전압이 동일한 와이어를 통하여 측정되는데 이 때 전압은 전선에 생성된 전위차가 추가되어 측정되게 된다. 높은 비저항을 가진 경우 접촉 저항이나 확산 저항이 무시될 수 있기 때문에 이 방법을 사용할 수 있지만 낮은 비저항을 가진 경우 접촉 저항과 확산 저항이 샘플의 저항과 비슷한 수준으로 근접하기 때문에 이 방법으로는 정확한

측정이 어렵다. 이러한 이유로 낮은 비저항을 측정할 때에는 4-point probe 방법을 사용하게 된다. 4개의 탐침 중 2개는 전류를 통하게 하고 남은 다른 2개의 프로브를 이용하여 전압을 측정한다. 따라서 측정된 전압은 전선에 대한 전위차가 없으며 접촉 저항과 확산 저항이 높지 않아 더욱 정확한 값을 얻을 수 있게 된다. 일반적으로 1 mm 간격으로 일렬로 구성된 4개의 탐침을 사용하여 측정한다.

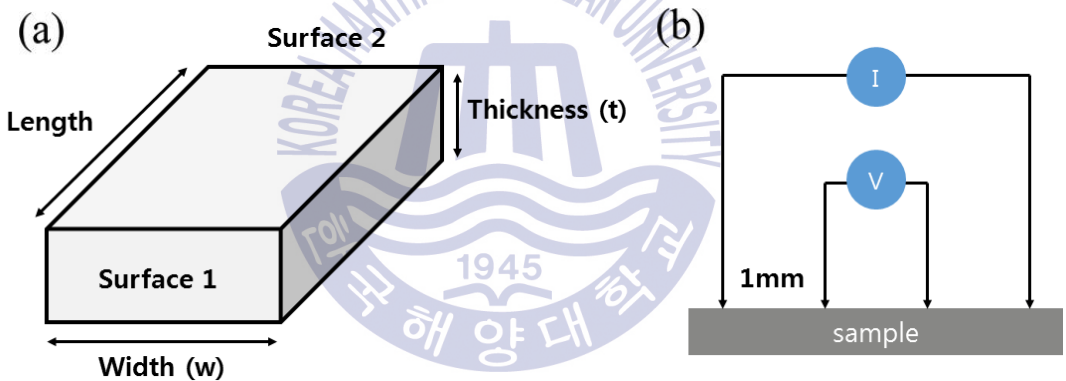


Fig. 2.12 (a) Example of conducting material, (b) Principle of four point probe.

제 3 장 실험장치 구성 및 방법

3.1 PEALD System

본 연구에서 사용되어진 장비는 iSAC RESEARCH사의 iOV d150모델이다. 장비의 전체적인 구조는 전구체를 주입하는 가스 공급 라인, 반응이 이루어지는 reactor chamber, 내부 진공도를 유지하고 부산물들을 제거하는 배기부와 장비의 동작을 제어하고 공정 프로그램을 수행 시키는 장비제어부로 이루어져있다. PEALD system의 모식도를 Fig. 3.1에 나타내었다.

가스 공급은 공정 프로그램에 의해 유량과 on/ off가 제어되는 MFC (mass flow controller)와 공압밸브를 통해 이루어졌다. 전구체가 이송되는 모든 라인은 전구체의 응축을 막기 위해서 60 °C 이상의 온도로 가열하였다. 공급된 가스는 shower head type의 주입부를 통해 reactor 내부로 주입되었다. Reactor는 cold-wall type으로 6 inch wafer를 장착하도록 설계되어 있고 최고 470 °C까지 가열될 수 있다. Reactor chamber 내부의 진공도를 유지하고 오염을 방지하기 위하여 wafer는 load lock chamber를 통해 loading되었다.

배기부는 load lock chamber와 reactor chamber의 진공을 위한 oil pump, buster pump로 구성되었고 공정 압력을 일정하게 유지하기 위해 스톱 밸브 (throttle valve)가 사용되었다. Chamber의 base pressure는 1×10^{-3} torr이고 챔버 내 압력은 바라트론 게이지 (baratron gauge)를 사용하여 측정되었다.

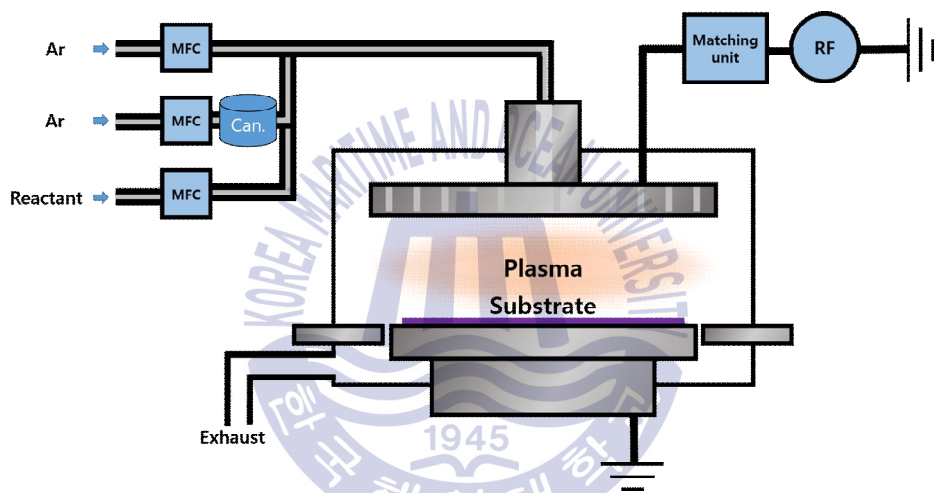


Fig. 3.1 Schematic diagram of ALD system.

3.2 Precursor

이 실험에서는 Mo 전구체로 molybdenum hexacarbonyl ($\text{Mo}(\text{CO})_6$)를 사용하였다. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 는 Mo에 carbonyl기가 6개 붙어 있는 구조로 Fig. 3.2에 화학구조를 간단히 나타내었다. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 는 흰색을 띄는 파우더 타입으로 스테인리스 스틸 재질의 canister에 보관된 상태로 40 °C의 온도로 가열하였다. 40 °C에서 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 는 비록 고체상이지만 증기압은 0.7 torr로 매우 높다. 또한 보다 안정적인 공급을 위해 200 sccm의 Ar (99.999 %) 가스로 이송되었다.

반응물로는 O_2 (99.999 %), H_2 (H_2 10.0 %, N_2 balance), H_2S (H_2S 10.0 %, N_2 balance) plasma gas를 각각 사용하였다. 플라즈마를 위하여 각 gas가 주입되는 동안에 RFPT사의 RF generator와 matcher를 사용하여 radio frequency (RF) power 200 W를 shower head에 인가해주었다. 플라즈마 안정을 위해 RF power 인가는 gas가 주입되고 1초 이후에 이루어 졌다.

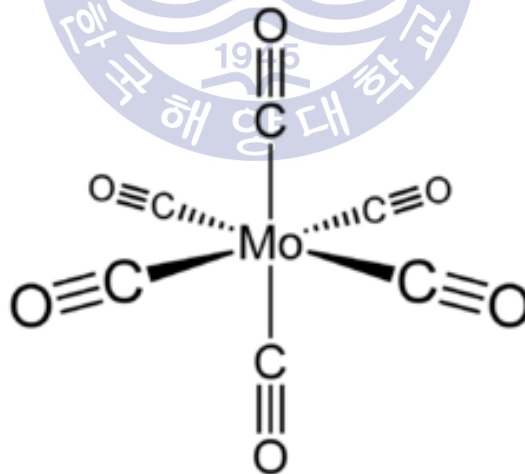


Fig. 3.2 Chemical structure of molybdenum hexacarbonyl ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) precursor.

3.3 Atomic Layer Deposition of Mo, MoO₃ and MoS₂ thin Film

박막 증착시에는 p-type Si wafer와 thermally grown SiO₂, TiN wafer를 20×20 mm² 크기로 절단하여 사용하였다. 준비된 wafer를 로드락 챔버를 통하여 reactor 내부에 장입하였다. 증착 공정이 시작되기 전 300 s 동안 purge 하여 wafer 표면의 잔류 불순물을 제거해주고 온도를 안정화 시켜주었다. 공정 중에는 공정압력 유지와 purge를 위하여 reactor 내부에는 Ar 가스 1200 sccm을 지속적으로 흘려주었다. 공정압력은 스톱 밸브를 이용하여 1.0 torr로 유지하면서 진행하였다. 증착 조건을 Table 3.1에 정리하였다.

Mo와 MoO₃박막을 증착하기 위한 공정 cycle은 기본적으로 4개의 단계로 구성하였다. Mo전구체인 Mo(CO)₆를 carrier 가스인 Ar 200 sccm을 이용하여 reactor 내로 주입하고 후속 purge 단계에서 흡착되지 않고 잔존하는 Mo(CO)₆는 배출되도록 하였다. 다음으로 Mo 증착에는 H₂ plasma 250 sccm, MoO₃ 증착에는 O₂ plasma 150 sccm을 반응물로서 주입하였다. 반응물 주입 이후에도 purge과정을 통하여 잔존 전구체들과 부가 생성물들을 제거해주었다. 각 주입 시간과 purge 시간은 실험을 통하여 최적화 하였다. Fig. 3.3에 Mo와 MoS₂ 박막 증착을 위한 cycle을 모식 하였다.

MoS₂ 박막은 Mo 증착 sub-cycle과 황화 (sulfurization) sub-cycle로 구성된 super-cycle을 통해 증착되었다. Fig. 3.3에서 볼 수 있듯이 Mo 증착 sub-cycle은 Mo(CO)₆ 주입, Ar purge, H₂ plasma 주입, Ar purge 순으로 구성되었고 황화 sub-cycle은 H₂S 150sccm이 계속 주입되는 동안에 RF power on 하여 10초, off 하고 5초를 일정 횟수 반복한 이후 Ar purge를 진행하는 것으로 구성하였다. 이는 H₂S plasma만으로는 Mo(CO)₆의 환원이 부족하다는 이전 보고를 바탕으로 H₂ plasma를 환원제로서 도입한 것이다 [53].

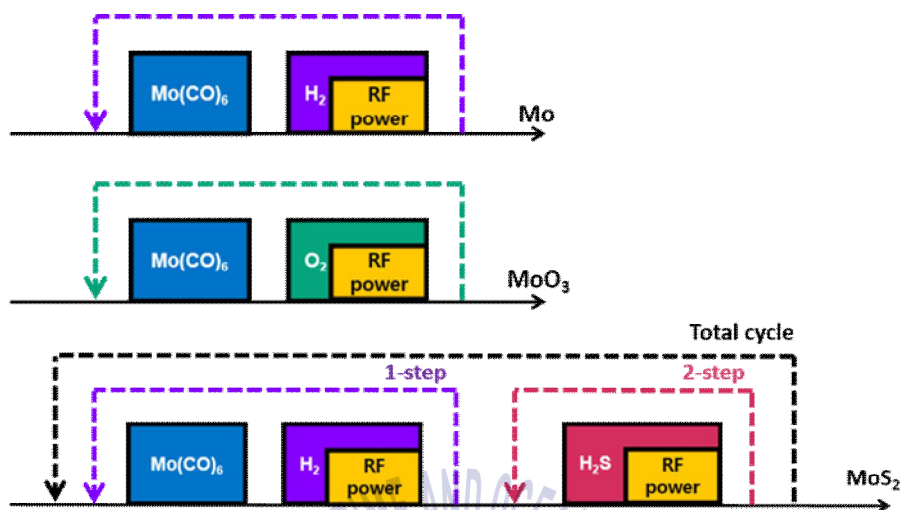


Fig. 3.3 Sequence of (a) molybdenum (b) molybdenum trioxide (c) molybdenum disulfide ALD process in this study.

Table 3.1 Deposition condition of PEALD.

Substrates		SiO ₂ , Si, TiN, soda lime glass
Reactor pressure		1.0 torr
Reactor temperature		140 °C
Mo precursor		Mo(CO) ₆
Reactant	for molybdenum	H ₂
	for molybdenum trioxide	O ₂
	for molybdenum disulfide	H ₂ , H ₂ S
Carrier gas		Ar
RF power		200 W

3.4 Characterization of Mo, MoO₃ and MoS₂ thin films

증착한 박막의 표면 형상과 Mo 박막의 두께를 측정하기 위해 field emission scanning electron microscope (FESEM, SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Germany)을 전자총의 가속전압 5.0 kV로 사용하였다. MoO₃ 박막의 두께는 UV-Vis ellipsometer (Elli-SE-UaM8, Ellipso Technology)를 사용하였고 입사각은 20 °이었다. 박막의 성분 및 화학적 결합 상태 분석을 위해 monochromated Al-K α (1486.6 eV)를 사용한 high-performance X-ray photoelectron spectrometer (HP-XPS, K-ALPHA+ XPS System, Thermo Fisher Scientific, United kingdom)를 이용하였다. X-ray 에너지는 12 kV, 72 W를 사용하였고 분석 면적은 400 μ m 이다. Mo 박막은 증착 후 공기 중에 노출되었을 때 표면이 빠르게 산화되기 때문에 sputtering을 사용하여 표면을 에칭한 후 XPS 분석을 진행하였다. 박막의 결정성은 Cu-K α , 파장 1.5405 Å을 사용한 X-ray diffraction (XRD, SmartLab, RIGAKU)을 이용하여 분석하였다. 라만 스펙트럼은 raman spectrometer (UniDRON, UniNanoTech Co. Ltd.)를 이용하였고 사용된 laser의 파장은 532 nm 이었다. 박막의 표면 형상 분석 및 거칠기 (roughness)를 측정하기 위하여 atomic force microscope (Park NX10, Park system)을 사용하였다.

전기적 특성 평가는 4-point probe와 probe station을 이용하여 이루어 졌다. Mo의 비저항을 구하기 위해 20×10 mm² 면적의 SiO₂ 기판 위에 증착하여 4-point probe으로 측정한 면저항 값으로부터 계산하였다.

제 4 장 실험 결과 및 고찰

4.1 ALD Characteristics

성장률에 대한 증착 온도의 영향을 알아보기 위해 120 - 180 °C 의 온도에서 300 cycle 동안 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 와 O_2 plasma를 전구체로 사용하여 MoO_3 박막을 증착하였다. 성장한 MoO_3 박막의 두께는 ellipsometer를 이용하여 측정하였으며 성장률을 계산하여 Fig. 4.1에 나타내었다. 균일하게 성장한 MoO_3 박막은 140 - 160 °C 의 온도 구간 (b)에서 0.65 Å per cycle의 일정한 성장률을 보였다. 이 온도 구간이 ALD temperature window로 기존에 알려진 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 의 값과 잘 일치하였다. 더 낮은 온도 (a)에서는 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 의 감소된 반응성으로 인해 낮은 성장률을 나타내었다. 반면 160 °C 이상의 높은 온도 (c)에서는 성장률이 더 증가하였는데 이는 전구체의 열분해 때문인 것으로 생각된다. 140, 150, 160 °C 의 온도에서 추가적으로 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 의 열분해 실험을 진행한 결과, 증착을 위한 cycle과는 달리 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 주입과 purge로만 이루어진 cycle을 진행하였을 때 어떠한 박막도 성장하지 않는 것을 확인하였다.

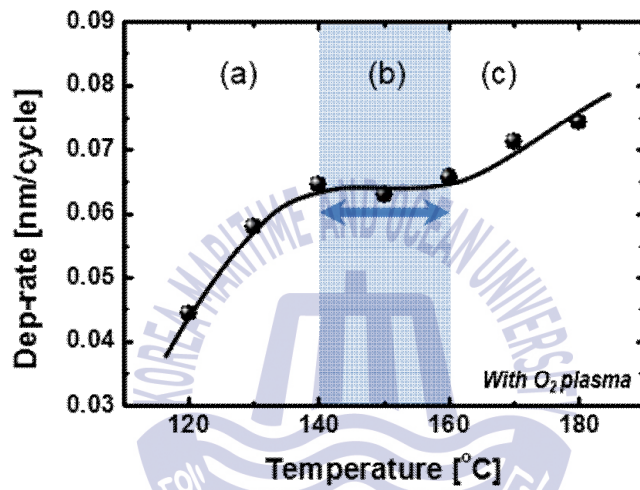


Fig. 4.1 Deposition rate of the ALD-MoO₃ films as a function of the deposition temperature.

자기 제어 성장 거동을 확인하기 위해 140 °C 에서 전구체 주입 시간을 변화시키면서 증착한 결과를 Fig. 4.2에 나타내었다. MoO₃을 증착하여 확인한 결과 Mo(CO)₆의 경우 10초 이상의 주입 시간부터 성장률의 변화가 보이지 않았고 O₂ plasma의 경우 5초 이후부터 성장률이 포화되는 것을 확인하였다. Mo(CO)₆와 H₂ plasma를 사용하여 Mo 박막을 증착한 후 두께를 확인하기 위해 단면 FE-SEM (cross-sectional FE-SEM)을 관찰하였다. H₂ 주입 시간에 따른 성장률이 주입 시간 10초부터 더 이상의 변화가 없는 것을 확인하였다. 화학기상증착법 (CVD, chemical vapor deposition)의 경우 전구체의 공급이 증가할수록 성장률 또한 계속해서 증가하지만 ALD의 경우 표면반응이 완료된 이후에는 전구체의 공급이 계속 되어도 성장률은 증가하지 않았다. 앞의 결과를 통하여 140 °C 에서 박막의 성장이 자기제어성장환경에서 이루어진다는 것을 확인할 수 있었다.

위 실험과 추가적인 퍼지 시간 최적화 실험을 바탕으로 cycle time을 최적화하였다. Mo(CO)₆ 주입시간을 $t_{\text{Mo(CO)}_6}$ 이라 하고 Mo(CO)₆ 퍼지 시간을 t_{purge1} , 반응가스 주입시간을 t_{gas} , 반응가스 퍼지 시간을 t_{purge2} 라 하였을 때 MoO₃ 증착 cycle은 $t_{\text{Mo(CO)}_6} - t_{\text{purge1}} - t_{\text{O}_2} - t_{\text{purge2}}$ 를 10 - 15 - 6 - 10으로 구성하였다. Mo의 증착 cycle은 $t_{\text{Mo(CO)}_6} - t_{\text{purge1}} - t_{\text{H}_2} - t_{\text{purge2}}$ 으로 10 - 15 - 13 - 30으로 실험하였다. 안정된 plasma를 위하여 RF power는 O₂나 H₂가 공급되고 1초 뒤에 켜지도록 하였다. 두 개의 subcycle로 구성된 super cycle로 증착 하였던 MoS₂는 첫 번째 sub-cycle은 Mo의 증착 사이클과 동일한 cycle을 n회 반복하고 두 번째 황화 sub-cycle은 으로 충분한 황화를 위해 H₂S를 계속적으로 공급해주면서 10초간 RF power를 켜고 5초간 끄는 과정을 m회 반복 한 후 60초간 purge 하는 것으로 구성하였다. 간단한 cycle 구성은 Fig. 3.3에 나타내었다.

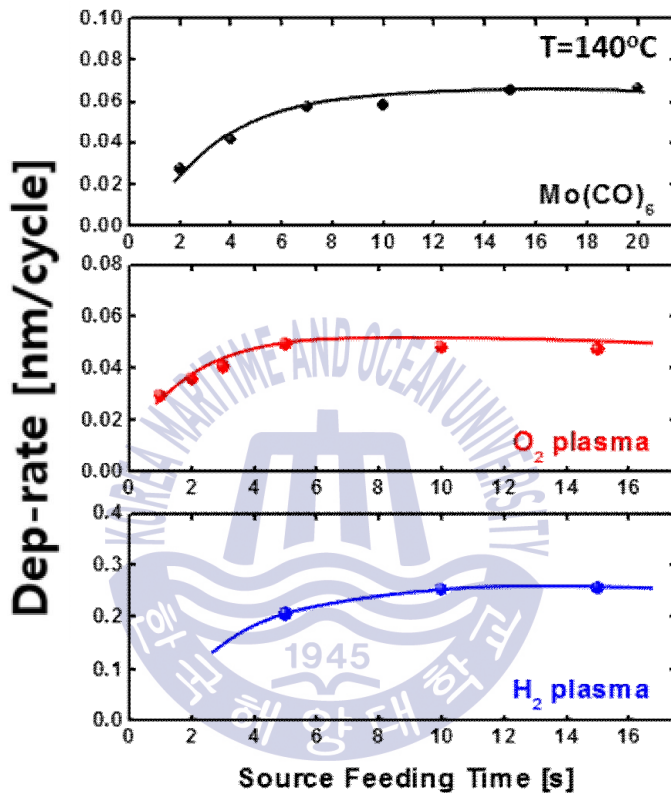


Fig. 4.2 Deposition rate of the (a) MoO_3 as a function of the Mo(CO)_6 , (b) MoO_3 as a function of the O_2 plasma and (c) Mo as a function of the H_2 plasma feeding time.

Mo(CO)₆와 O₂ plasma, H₂ plasma를 사용한 PEALD 공정의 두께 제어에 대해 실험하기 위해 cycle 수를 변화 시키면서 박막을 증착하고 두께를 측정한 결과를 Fig. 4.3에 나타내었다. 앞선 자기제어 성장 실험 결과를 바탕으로 Mo(CO)₆와 O₂, H₂의 주입 시간은 각각 10초, 5초, 10초로 고정하였다. 박막의 두께는 O₂와 H₂ 모두에서 cycle 수에 따라 선형적으로 증가하였다. Cycle 수에 따른 두께 직선의 기울기로부터 MoO₃의 성장률을 계산하여 0.59 Å per cycle의 값을 얻었다. H₂ plasma를 이용한 Mo 박막의 성장률은 1.21 Å per cycle로 다소 높은 값을 보였고 6.766 nm의 y축 절편으로 보아 초기 성장률이 높은 것으로 나타났다.

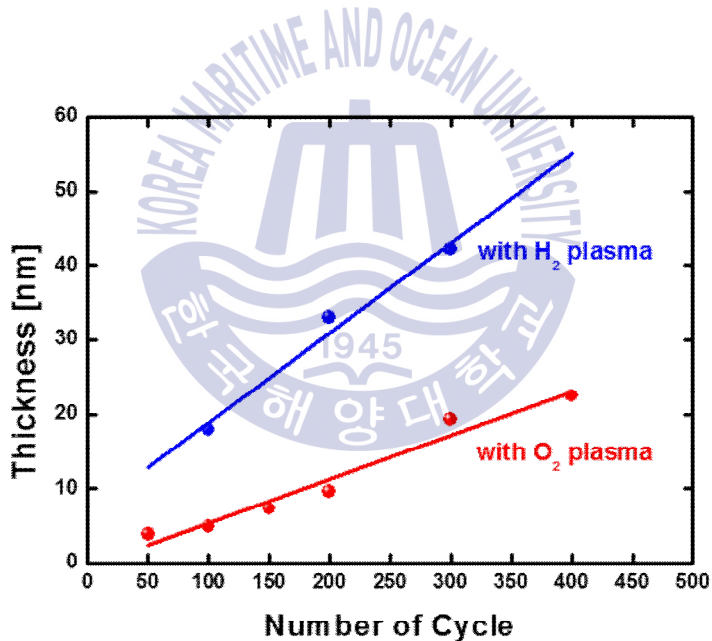


Fig. 4.3 Thickness of the Mo, MoO₃ films as a function of the number of ALD reaction cycle.

4.2 Film Analysis

PEALD 방법으로 성장 시킨 Mo, MoO₃, MoS₂ 박막의 화학 결합 상태를 XPS를 이용하여 확인하였다. 결합에너지 (binding energy)의 스케일은 C 1s의 결합에너지 284.8eV에 맞추어 조정되었다. Fig. 4.4는 Mo(CO)₆와 O₂ plasma를 사용하여 성장된 MoO₃에 존재하는 Mo와 O에 관한 특성 원소 픽을 보여준다. MoO₃ 3d 5/2와 3d 3/2 전자의 결합 에너지에 해당하는 이중 peak이 각각 233.2 eV와 236.3 eV에서 나타났다. 산소의 O 1s 전자의 결합에너지는 531.5eV에서 검출되었다. 조성분석은 peak 분리를 통해 얻은 정규화된 면적과 감도 인자 (sensitivity factor)를 사용하여 계산되었다. 계산된 Mo:O의 조성비는 1:2.8로 결과적으로 MoO₃가 성장되었음을 확인할 수 있었다. H₂ plasma를 이용하여 성장된 박막에서는 233.2 eV와 236.3 eV에서 Mo에 해당하는 Mo 3d 5/2와 3d 3/2 peak이 검출되었다. Mo는 공기 중에 노출되었을 때 표면이 산화가 잘되는 물질 중 하나로 알려져 있다. 따라서 H₂ plasma를 이용해 성장 시킨 Mo 박막의 경우 sputtering을 통해 표면을 에칭한 다음 XPS 분석을 진행하였다. 표면 에칭으로 표면의 탄소 오염으로 인한 C-O 결합의 영향이 약해지면서 O 1s peak이 낮은 결합 에너지로 이동된 530.2 eV에서 검출되었다. Mo에서 나타난 O 1s peak은 Mo(CO)₆의 환원이 불충분하여 나타난 것으로 이는 Mo의 비저항에 영향을 줄 것으로 생각된다. H₂ plasma와 H₂S plasma를 사용하여 증착한 MoS₂ 박막은 이전에 보고된 값과 잘 일치하는 229.1 eV과 232.3 eV에서 Mo 3d 5/2와 3d 3/2 peak이 검출되었다. S 관련 peak에 해당하는 S 2p 3/2와 2p 1/2 전자의 바인딩 에너지는 각각 162.0 eV와 163.1 eV에서 확인되었다. 또한 S 2p 이중 peak에 더하여 S 2s peak이 Mo 3d peak 근처 226.2eV에서 관찰되었다. O 1s peak은 거의 검출되지 않아 Mo(CO)₆가 H₂ plasma와 H₂S plasma에 의해 잘 환원되었다는 것을 알 수 있었다. XPS 결과를 통하여 MoO₃, Mo, MoS₂가 각 plasma 가스에 의하여 선택적으로 잘 성장하였음을 알 수 있었다.

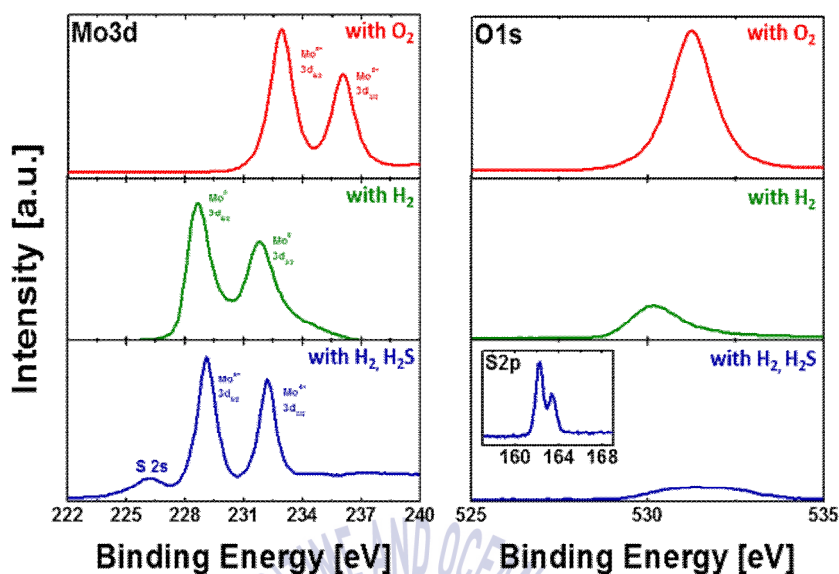


Fig. 4.4 XPS spectra of the Mo 3d, and O 1s of Mo, MoO₃, MoS₂ film. inset shows the XPS spectra of the S 2p.

Table 4.1 Binding energy of Mo and MoO₃, MoS₂ films.

Compound	Line	Binding energy [eV]
MoO ₃	Mo 3d _{5/2}	233.2
	Mo 3d _{3/2}	236.3
	O 1s	531.5
Mo	Mo 3d _{5/2}	228.7
	Mo 3d _{3/2}	231.9
	O 1s	530.2
MoS ₂	Mo 3d _{5/2}	229.1
	Mo 3d _{3/2}	232.3
	S 2s	226.2
	S 2p _{1/2}	163.1
	S 2p _{3/2}	162.0

각각의 성장한 필름에 대하여 추가적인 분석을 진행하였다. O_2 plasma를 이용하여 증착한 MoO_3 박막을 Ar 환경에서 300 - 600 °C의 온도로 20분간 열처리 한 후 XRD 측정을 통하여 결정성을 확인하였다. Fig. 4.5에서 볼 수 있듯이 as-dep에서 비정질이던 MoO_3 박막이 300 °C에서 열처리 한 후 monoclinic β - MoO_3 로 결정화되었고 열처리 온도 400 °C에서는 β - MoO_3 peak의 강도가 더 증가하였다. 반면 450 °C 이상의 열처리 온도에서는 orthorhombic α - MoO_3 상만이 나타났고 열처리 온도가 증가 할수록 (040) peak의 강도가 증가하였다. 450°C 이상의 온도에서 열처리한 α - MoO_3 상에 대해 관찰된 대부분의 peak은 기판 표면에 수직인 b-축 방향을 나타내는 (0k0) 유형이었다. 화학적 특성이 α - MoO_3 보다 뛰어난 β - MoO_3 은 단일상으로 얻기 어려운 것으로 알려져 있다. XRD 측정을 통하여 300-400 °C의 열처리 온도에서 (011)과 (100)의 결정방위가 혼합된 β - MoO_3 단일상이 얻어진 것을 확인하였다. β - MoO_3 를 단일상으로 얻기 위하여 저온 공정이 필수적인데 ALD는 저온에서도 고품질의 박막을 증착할 수 있기 때문에 고온을 필요로 하는 기존의 방법들에 비하여 β - MoO_3 를 증착하기에 유리한 증착 방법이다. 이 결과를 바탕으로 β - MoO_3 의 가스 센서나 촉매로서의 응용에 대해 추가적인 연구가 가능할 것으로 생각된다.

AFM을 이용하여 관찰된 MoO_3 박막의 표면 형상을 Fig. 4.6에 나타내었다. 비정질의 MoO_3 는 매우 균일하고 매끄러운 표면을 가졌고 표면 거칠기는 0.744nm로 나타났다. 열처리 온도가 300°C, 500°C로 증가 할수록 표면 거칠기는 각각 1.059nm, 2.234nm로 증가하였지만 grain의 크기가 증가하는 것을 표면 형상에서 확인할 수 있었다.

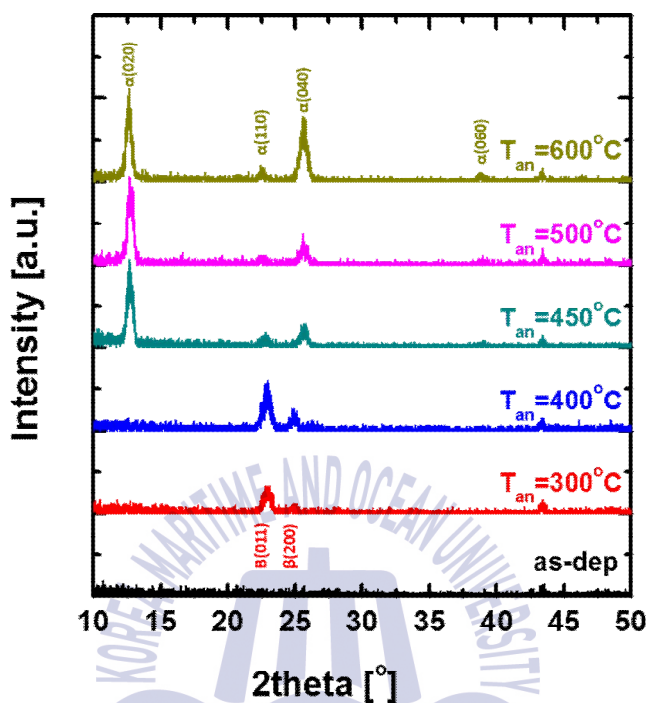


Fig. 4.5 XRD patterns of Mo, MoO₃ and MoS₂ films with various annealing temperature.

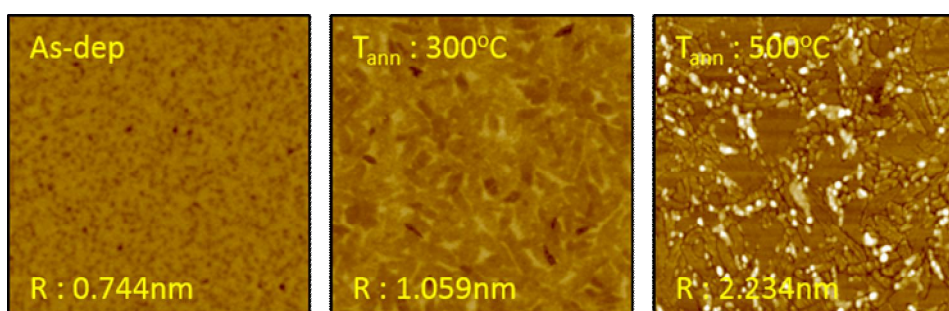


Fig. 4.6 AFM images of Mo and MoO₃, MoS₂ films with annealing temperature of (a) as-dep, (b) 300°C and (c) 500°C, respectively.

Mo는 디스플레이나 태양전지의 후면전극으로 응용되기 위해서 낮은 비저항과 좋은 접착력을 목표로 연구되어져왔다. 따라서 PEALD 방법으로 H₂ plasma를 이용하여 증착한 Mo 박막의 비저항과 접착력을 알아보았다. 먼저 Mo 박막의 비저항을 알아보기 위하여 SiO₂ 기판위에 60 nm의 Mo를 증착하였다. 증착된 박막은 4-point probe 방법으로 면저항을 측정하고 단면 FESEM으로 측정된 박막의 두께를 이용하여 비저항을 계산하였다. H₂의 공급 유량에 따른 비저항의 변화를 Fig. 4.7에 나타내었다. 이 때 plasma power는 200 W로 고정하여 실험하였다. H₂의 유량이 50 sccm에서 150 sccm으로 증가함에 따라 비저항은 크게 감소하였고 250 sccm으로 증가 하였을 때는 작은 폭으로 감소하였다. 더하여 H₂ plasma power에 따른 영향 또한 살펴보았다. Fig 4.7에 나타내었듯이 H₂ plasma의 power가 100 W에서 300 W로 증가함에 따라 성장한 Mo의 비저항이 선형적으로 감소하였다. 두 실험 결과를 통하여 Mo 박막의 특성이 H₂ plasma의 조건에 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 실험에서 얻어진 가장 낮은 비저항 값은 $5.7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 으로 sputtered Mo에 비해 50배 높은 값을 얻었다. 이는 sputtered Mo에 비해 다소 높은 산소 농도 때문으로 생각된다.

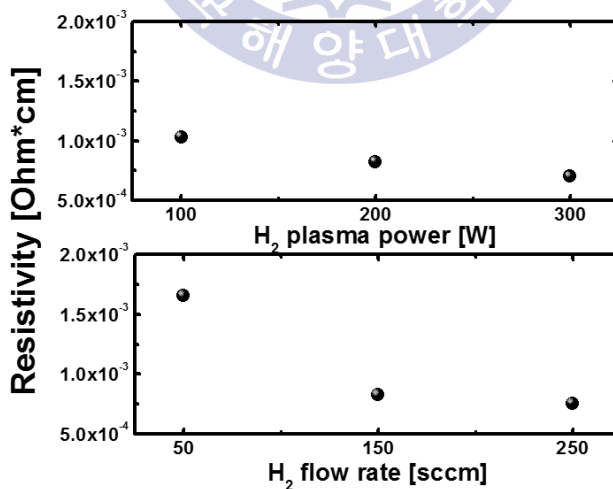


Fig. 4.7 Resistivity of the ALD-Mo films as a function of H₂ flow rate and H₂ plasma power.

Mo 박막의 접착력을 알아보기 위하여 PEALD를 통하여 soda lime glass 기판 위에 Mo를 80 nm 증착한 후 cross-hatch test를 실시하였다. Cross-hatch test는 박막을 일정한 간격으로 컷팅한 후 테이프를 붙였다 떼어내어 벗겨짐 정도를 관찰하는 방법으로 이 실험에서는 컷터칼을 이용하여 1.5 mm 간격으로 격자를 내었다. Fig 4.8 에서 볼 수 있듯이 PEALD를 이용하여 증착된 Mo 박막은 테이프를 붙였다 떼어낸 이후에도 전혀 벗겨지지 않아 접착력이 매우 뛰어나다는 것을 확인하였다.

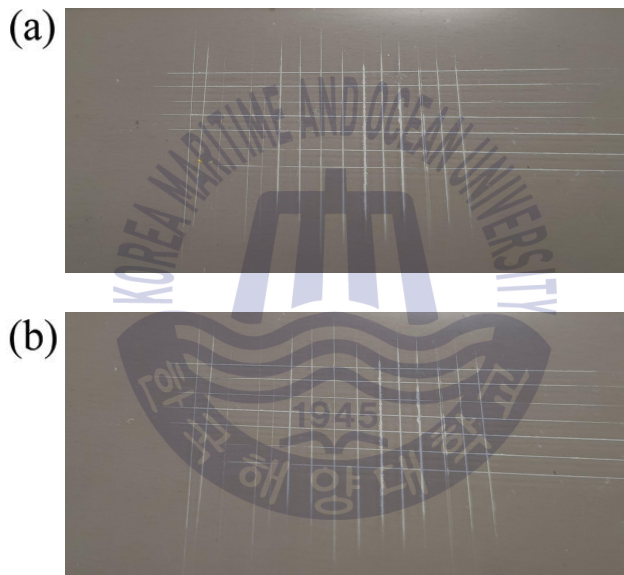


Fig. 4.8 Cross-hatch test result of Mo film on soda lime glass
(a) before tape peeling off, (b) After peeling off the tape.

Raman 측정법은 MoS₂의 두께와 특성을 알아보기 위하여 가장 흔하게 사용되는 측정법 중 하나이다. H₂ plasma와 H₂S plasma를 이용한 super cycle을 통하여 증착된 MoS₂ 박막은 Ar환경에서 700 °C로 20분 간 열처리하여 준비되었다. Fig. 4.9에서 열처리 온도에 따른 Raman 스펙트럼을 나타내었다. As-dep에서는 낮은 세기의 MoS₂ 특성 Raman peak이 검출되었다. 열처리를 실시함으로써 인해 E_{2g}¹와 A_{1g} peak의 강도가 강해져 700 °C의 열처리 온도에서는 뚜렷한 peak이 관찰되었다. 검출된 E_{2g}¹ peak과 A_{1g} peak의 위치는 각각 377.9 cm⁻¹과 406.8 cm⁻¹으로 peak 간 거리는 28.9 cm⁻¹로 8층 이상의 두꺼운 MoS₂가 성장한 것으로 확인되었다.

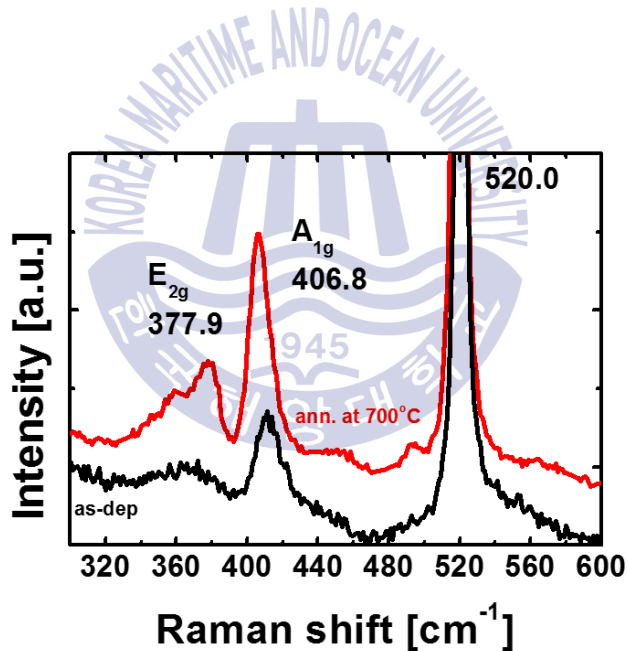


Fig. 4.9 Raman spectra of the MoS₂ films annealed at as-deposition and 700 °C.

제 5 장 결 론

본 연구에서는 PEALD법으로 O_2 plasma, H_2 plasma, H_2S plasma를 이용해 Mo, MoO_3 , MoS_2 박막을 선택적으로 증착하고 그 박막의 물성을 FESEM, XRD, XPS 등을 통해 평가하였다. 온도에 따라 $Mo(CO)_6$ 와 O_2 plasma를 이용하여 MoO_3 박막을 성장시켰을 때 140 - 160 °C에서 ALD temperature window인 것으로 나타났다. $Mo(CO)_6$, O_2 plasma, H_2 plasma의 주입시간은 각각 10초, 5초, 10초에서 포화되어 ALD temperature window 내에서 자가 제어 성장한다는 것을 확인 하였다. 성장률은 MoO_3 가 0.58 Å per cycle, Mo가 1.21 Å per cycle per cycle로 관찰되었다.

O_2 plasma, H_2 plasma, H_2S plasma를 이용해 증착된 박막의 결합에너지를 확인하였을 때 각각 MoO_3 , Mo, MoS_2 에 해당하는 결합에너지가 검출되어 각 plasma 가스에 의하여 박막들이 선택적으로 잘 증착되었음을 알 수 있었다. MoO_3 의 경우 as-dep에서 비정질이였으나 450°C 이상의 온도에서 열처리하여 α - MoO_3 상을 얻을 수 있었고 300 - 400°C 사이의 온도에서 열처리할 경우 단일상으로 얻기 어려운 것으로 알려져 있는 β - MoO_3 상을 얻을 수 있었다. Mo는 불충분한 $Mo(CO)_6$ 의 환원으로 인해 sputtered Mo에 비해 다소 높은 비저항 값을 가졌지만 soda lime glass에 매우 뛰어난 접착력을 보였다. MoS_2 는 열처리를 통하여 강한 세기의 raman peak을 얻을 수 있었고 E_{2g}^1 peak과 A_{1g} peak 간의 거리를 통해 bulk MoS_2 가 성장한 것을 확인하였다.

이번 연구는 PEALD를 이용하여 Mo, MoO_3 , MoS_2 를 선택적으로 증착한 실험으로 금속, 절연체, 반도체 물질을 동일한 환경에서 증착하였다는 것에 큰 의미가 있다. 이를 이용하여 다양한 소자 제작 단계를 통합하여 공정을 단순화 할 수 있을 것으로 생각된다. 또한 Mo와 MoS_2 박막을 ALD로 증착 시킨 보고는 많지 않았기 때문에 이번 연구결과를 바탕으로 Mo와 MoS_2 를 더욱 다양한 분야에 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] Scofield, J. H., Asher, S., Albin, D., Tuttle, J., Contreras, M., Niles, D., ... & Noufi, R. (1994, December). Sodium diffusion, selenization, and microstructural effects associated with various molybdenum back contact layers for CIS-based solar cells. In Photovoltaic Energy Conversion, 1994., Conference Record of the Twenty Fourth. IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1994, 1994 IEEE First World Conference on (Vol. 1, pp. 164-167). IEEE.
- [2] Scofield, J. H., Duda, A., Albin, D., Ballard, B. L., & Predecki, P. K. (1995). Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells. *Thin solid films*, 260(1), 26-31.
- [3] Wang, S. F., Yang, H. C., Liu, C. F., & Bor, H. Y. Y. (2014). Characteristics of bilayer molybdenum films deposited using RF sputtering for back contact of thin film solar cells. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014.
- [4] Juppo, M., Vehkamäki, M., Ritala, M., & Leskelä, M. (1998). Deposition of molybdenum thin films by an alternate supply of MoCl₅ and Zn. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 16(5), 2845-2850.
- [5] Ferroni, M., Guidi, V., Martinelli, G., Nelli, P., Sacerdoti, M., & Sberveglieri, G. (1997). Characterization of a molybdenum oxide sputtered thin film as a gas sensor. *Thin Solid Films*, 307(1-2), 148-151.

- [6] Prasad, A. K., Kubinski, D. J., & Gouma, P. I. (2003). Comparison of sol-gel and ion beam deposited MoO₃ thin film gas sensors for selective ammonia detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 93(1-3), 25-30.
- [7] Liu, Y., & Zeng, W. (2016). Facile synthesis of 3D flower-like MoO₃ and its gas sensor application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(12), 12996-13001.
- [8] Galatsis, K., Li, Y. X., Wlodarski, W., Comini, E., Sberveglieri, G., Cantalini, C., ... & Passacantando, M. (2002). Comparison of single and binary oxide MoO₃, TiO₂ and WO₃ sol-gel gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 83(1-3), 276-280.
- [9] Shimizu, R., Yamamoto, K., Suzuki, T., Ohsawa, T., Shiraki, S., & Hitosugi, T. (2015). Low-temperature deposition of meta-stable β -MoO₃ (011) epitaxial thin films using step-and-terrace substrates. *Thin Solid Films*, 595, 153-156.
- [10] Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, I. V., & Kis, A. (2011). Single-layer MoS₂ transistors. *Nature nanotechnology*, 6(3), 147.
- [11] Ellis, J. K., Lucero, M. J., & Scuseria, G. E. (2011). The indirect to direct band gap transition in multilayered MoS₂ as predicted by screened hybrid density functional theory. *Applied Physics Letters*, 99(26), 261908.
- [12] Eda, G., Yamaguchi, H., Voiry, D., Fujita, T., Chen, M., & Chhowalla, M. (2011). Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂. *Nano letters*, 11(12), 5111-5116.
- [13] Lee, Y. H., Zhang, X. Q., Zhang, W., Chang, M. T., Lin, C. T., Chang, K. D., ... & Lin, T. W. (2012). Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition. *Advanced materials*, 24(17), 2320-2325.

- [14] Groner, M. D., Fabreguette, F. H., Elam, J. W., & George, S. M. (2004). Low-temperature Al₂O₃ atomic layer deposition. *Chemistry of Materials*, 16(4), 639-645.
- [15] Wilson, C. A., Grubbs, R. K., & George, S. M. (2005). Nucleation and growth during Al₂O₃ atomic layer deposition on polymers. *Chemistry of Materials*, 17(23), 5625-5634.
- [16] Groner, M. D., Elam, J. W., Fabreguette, F. H., & George, S. M. (2002). Electrical characterization of thin Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates. *Thin Solid Films*, 413(1-2), 186-197.
- [17] Glocker, D. A., & Shah, S. I. (1995). *Handbook of Thin Film Process Technology*. IOP Publishing Ltd, Philadelphia, Chapter B1.5.
- [18] Gordon, R. G., Hausmann, D., Kim, E., & Shepard, J. (2003). A kinetic model for step coverage by atomic layer deposition in narrow holes or trenches. *Chemical Vapor Deposition*, 9(2), 73-78.
- [19] Kim, H. (2003). Atomic layer deposition of metal and nitride thin films: Current research efforts and applications for semiconductor device processing. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 21(6), 2231-2261.
- [20] Madou, M. J., & Morrison, S. R. (2012). *Chemical sensing with solid state devices*. Elsevier.
- [21] Blachman, A. G. (1971). Stress and resistivity control in sputtered molybdenum films and comparison with sputtered gold. *Metallurgical Transactions*, 2(3), 699-709.

- [22] Simeonov, S. S., Kafedjiiska, E. I., & Guerassimov, A. L. (1984). Preparation of Mo/Si Schottky barriers by chemical vapour deposition of molybdenum onto epitaxial silicon substrates. *Thin Solid Films*, 115(4), 291-298.
- [23] Lifshitz, N., Williams, D. S., Capio, C. D., & Brown, J. M. (1987). Selective molybdenum deposition by LPCVD. *Journal of the electrochemical society*, 134(8), 2061-2067.
- [24] Carver, G. E. (1979). Chemically vapor deposited molybdenum films of high infrared reflectance. *Thin Solid Films*, 63(1), 169-174.
- [25] Jubault, M., Ribeaucourt, L., Chassaing, E., Renou, G., Lincot, D., & Donsanti, F. (2011). Optimization of molybdenum thin films for electrodeposited CIGS solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, S26-S31.
- [26] Khatri, H., & Marsillac, S. (2008). The effect of deposition parameters on radiofrequency sputtered molybdenum thin films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(5), 055206.
- [27] Seghete, D., Rayner Jr, G. B., Cavanagh, A. S., Anderson, V. R., & George, S. M. (2011). Molybdenum atomic layer deposition using MoF₆ and Si₂H₆ as the reactants. *Chemistry of Materials*, 23(7), 1668-1678.
- [28] Koike, K., Wada, R., Yagi, S., Harada, Y., Sasa, S., & Yano, M. (2014). Characteristics of MoO₃ films grown by molecular beam epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53(5S1), 05FJ02.
- [29] Ji, F., Ren, X., Zheng, X., Liu, Y., Pang, L., Jiang, J., & Liu, S. F. (2016). 2D-MoO₃ nanosheets for superior gas sensors. *Nanoscale*, 8(16), 8696-8703.

- [30] Gou, Z., Liu, T., Zeng, W., Yu, W., & Chen, Y. (2013). Morphology-controllable synthesis and gas-sensing properties of α -MoO₃. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(3), 1018-1023.
- [31] Boutaleb, Y., Rehamnia, R., Berredjem, Y., & Bernède, J. C. (2015). Nanostructured solar cells based on MoO₃ film deposition. *Revue des Energies Renouvelables*, 18(2), 193-198.
- [32] Kharade, R. R., Mali, S. S., Mohite, S. S., Kondalkar, V. V., Patil, P. S., & Bhosale, P. N. (2014). Hybrid physicochemical synthesis and electrochromic performance of WO₃/MoO₃ thin films. *Electroanalysis*, 26(11), 2388-2397.
- [33] Hosono, K., Matsubara, I., Murayama, N., Woosuck, S., & Izu, N. (2005). Synthesis of polypyrrole/MoO₃ hybrid thin films and their volatile organic compound gas-sensing properties. *Chemistry of materials*, 17(2), 349-354.
- [34] Li, D., Li, Y., Li, F., Zhang, J., Zhu, X., Wen, S., & Ruan, S. (2015). Humidity sensing properties of MoO₃-NiO nanocomposite materials. *Ceramics International*, 41(3), 4348-4353.
- [35] Prasad, A. K., Kubinski, D. J., & Gouma, P. I. (2003). Comparison of sol-gel and ion beam deposited MoO₃ thin film gas sensors for selective ammonia detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 93(1-3), 25-30.
- [36] Yao, D. D., Ou, J. Z., Latham, K., Zhuiykov, S., O' Mullane, A. P., & Kalantar-zadeh, K. (2012). Electrodeposited α - and β -phase MoO₃ films and investigation of their gasochromic properties. *Crystal Growth & Design*, 12(4), 1865-1870.
- [37] Lin, Y. M., Valdes-Garcia, A., Han, S. J., Farmer, D. B., Meric, I., Sun, Y., ... & Jenkins, K. A. (2011). Wafer-scale graphene integrated circuit. *Science*, 332(6035), 1294-1297.

- [38] Huang, Y., Dong, X., Liu, Y., Li, L. J., & Chen, P. (2011). Graphene-based biosensors for detection of bacteria and their metabolic activities. *Journal of Materials Chemistry*, 21(33), 12358–12362.
- [39] Papasimakis, N., Luo, Z., Shen, Z. X., De Angelis, F., Di Fabrizio, E., Nikolaenko, A. E., & Zheludev, N. I. (2010). Graphene in a photonic metamaterial. *Optics express*, 18(8), 8353–8359.
- [40] Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N., & Strano, M. S. (2012). Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 7(11), 699.
- [41] Qi, J., Li, X., Qian, X., & Feng, J. (2013). Bandgap engineering of rippled MoS₂ monolayer under external electric field. *Applied Physics Letters*, 102(17), 173112.
- [42] Lince, J. R., & Fleischauer, P. D. (1987). Crystallinity of rf-sputtered MoS₂ films. *Journal of Materials Research*, 2(6), 827–838.
- [43] Bertrand, P. A. (1989). Orientation of rf-sputter-deposited MoS₂ films. *Journal of Materials Research*, 4(1), 180–184.
- [44] Lin, Y. C., Zhang, W., Huang, J. K., Liu, K. K., Lee, Y. H., Liang, C. T., ... & Li, L. J. (2012). Wafer-scale MoS₂ thin layers prepared by MoO₃ sulfurization. *Nanoscale*, 4(20), 6637–6641.
- [45] Dileep, K., Sahu, R., Sarkar, S., Peter, S. C., & Datta, R. (2016). Layer specific optical band gap measurement at nanoscale in MoS₂ and ReS₂ van der Waals compounds by high resolution electron energy loss spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 119(11), 114309.
- [46] Bragg, W. H., & Bragg, W. L. (1913). The reflection of X-rays by crystals. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 88(605), 428–438.
- [47] West, A. R. (1984). *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley

& Sons.

- [48] Amelinckx, S., Van Dyck, D., Van Landuyt, J., & Van Tendeloo, G. (Eds.). (2008). Electron microscopy: principles and fundamentals. John Wiley & Sons.
- [49] Krumeich, F. (2011). Properties of electrons, their interactions with matter and applications in electron microscopy. Laboratory of Inorganic Chemistry, disponível em [http://www. microscopy. ethz. ch/downloads/Interactions. pdf](http://www.microscopy.ethz.ch/downloads/Interactions.pdf), consultado em, 3-08.
- [50] Ferraro, J. R. (1994). Introductory raman spectroscopy. Elsevier. Chapter 1.
- [51] Smith, E., & Dent, G. (2005). Modern Raman spectroscopy: a practical approach. John Wiley & Sons.
- [52] Hofmann, S. (2012). Auger-and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science: a user-oriented guide (Vol. 49). Springer Science & Business Media. pages 43-76.
- [53] Groven, B., Heyne, M., Nalin Mehta, A., Bender, H., Nuytten, T., Meersschaut, J., ... & De Gendt, S. (2017). Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Two-Dimensional WS₂ from WF₆, H₂ Plasma, and H₂S. *Chemistry of Materials*, 29(7), 2927-2938.