

## DC 스퍼터링을 이용한 소다라임 유리 기판상에 2차원 황화텅스텐 박막 형성 공정

마상민\*·권상직\*·조의식\*\*

\*\*가천대학교 전자공학과

### DC Sputtering Process of 2-Dimensional Tungsten Disulfide Thin Films on Soda-Lime Glass Substrates

Sang Min Ma\*, Sang Jik Kwon\* and Eou Sik Cho\*\*

\*\*Department of Electronics Engineering, Gachon University

#### ABSTRACT

Tungsten disulfide( $WS_2$ ) thin films were directly deposited by direct-current(DC) sputtering and annealed by rapid thermal processing(RTP) to materialize two-dimensional p-type transition metal dichalcogenide (TMDC) thin films on soda-lime glass substrates without any complicated exfoliation/transfer process.  $WS_2$  thin films deposited at various DC sputtering powers from 80 W to 160W were annealed at different temperatures from 400 °C to 550 °C considering the melting temperature of soda-lime glass. The optical microscope results showed the stable surface morphologies of the  $WS_2$  thin films without any defects. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results and the Hall measurement results showed stable binding energies of W and S and high carrier mobilities of  $WS_2$  thin films.

**Key Words** : Tungsten Disulfide ( $WS_2$ ), DC Sputtering, Rapid Thermal Processing (RTP), Soda-Lime Glass.

#### 1. 서 론

최근 차세대 반도체 물질로 2차원(2D) 구조의 전이금속 디칼코제나이드 (transition metal dichalcogenide, TMDC) 물질이 활발히 연구되고 있다 [1]. TMDC 는  $MX_2$  (M은 전이금속 4~6 족 원소, X는 칼코겐 원소에 해당됨) 의 화학식 구조를 가지고 있으며, 2D 형태의 서로 다른 두 개의 칼코겐 원자층 사이에 단일 2D 구조의 전이금속 원자층으로 구성된 스택 형태의 구조를 가지고 있다. 이황화몰리브덴 ( $MoS_2$ ), 폴리브렌 디셀레나이드 ( $MoSe_2$ ), 텅스텐 디셀레나이드 ( $WS_2$ ), 이황화 텅스텐 ( $WS_2$ ) 등이 대표적인 TMDC 물질이며, 전이금속 원자층과 칼코겐 원자층이 서로 반데르발스 힘 (Van der Waals force) 에 의해 결합되기 때문에, 안정적인 2D 구조를 형성할 수 있다. 또한, 밴드갭이 없는

2차원 물질인 그래핀이 반도체 특성을 가지는 것이 거의 불가능한 것과는 달리, 2D TMDC 의 에너지 밴드 갭이 전체 박막의 두께 및 여러 변수에 의하여 제어될 수 있기 때문에, 우수하면서도 반도체에 적합한 캐리어 이동도 및 농도값을 가질 수 있다. 이러한 장점으로 인하여 2D TMDC 물질은 광학, 화학, 공학과 같은 다양한 분야에서 응용되고 있으며, 특히 차세대 전자 소자의 채널층으로 기대되어 여러 그룹에서 연구가 진행되고 있다 [2-7]. TMDC 물질 중 보다 널리 연구되어 온  $MoS_2$  등의 TMDC 물질과는 달리 p-type 물질인  $WS_2$  에 대한 연구는 상대적으로 큰 주목을 받지 못한 점도 있었다. 본 연구에서는, 보다 낮은 제조 비용으로 p-type 2D TMDC 의 일종인  $WS_2$  박막을 기판상에 직접 형성하기 위하여 소다라임 기판상에 2D  $WS_2$  박막을 DC 스퍼터링 공정으로 직접 증착하였다. 증착된  $WS_2$  박막의 열처리는 급속 열처리 공정 (rapid thermal processing, RTP)을 600 °C 이하에서 진행하였고, DC

\*E-mail: es.cho@gachon.ac.kr

스퍼터링 파워 및 어닐링 온도의 변화시킴으로써 형성된 WS<sub>2</sub> 박막의 표면 및 구조, 전기적 특성에 대한 공정 변수의 영향을 광학적, 전기적으로 관찰 및 분석할 수 있었다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. WS<sub>2</sub> DC 스퍼터링

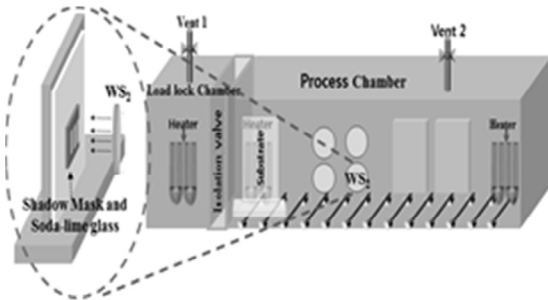


Fig. 1. Schematic configurations of the In-line sputter system for WS<sub>2</sub> DC Sputtering.

그림 1 은 실험에 사용된 최대 2G (370×470) 크기의 기판 적용이 가능한 인라인 스퍼터 시스템의 구조를 보여주고 있다 [8]. WS<sub>2</sub> 박막의 DC 스퍼터링을 위하여 4인치 직경을 가지고 순도가 99.5% 인 WS<sub>2</sub> 타겟을 음극 소스로 사용하였으며, 기판으로 76 mm × 26 mm × 1 mm 크기의 소다라임 글라스를 탈 이온수(de ionized water)로 세척한 후 N<sub>2</sub> 가스로 건조시켰다. 세척된 기판을 그림 1과 같이 인라인 스퍼터의 지그 시스템 상에 소다라임 글라스가 부착된 새도우 마스크를 수직으로 고정시킨 후 스퍼터의 load-lock 챔버를 거쳐서 process 챔버 내로 이동하였다. 프로세스 챔버의 진공도를 1.0 × 10<sup>-5</sup> Torr 이하로 펌핑시킨 후, 불활성 Ar 가스를 4 mtorr 의 압력과 20 sccm 의 유량으로 주입시켰다. 박막을 증착하기 전에 80 W 의 DC 파워로 WS<sub>2</sub> 타겟을 10분 동안 예비 스퍼터링(Pre-sputtering)을 한 후, 80, 120, 160 W 의 다양한 스퍼터링 파워에서 소다라임 글라스상에 WS<sub>2</sub> 박막을 증착하였다. 스퍼터링 시간은 30 초로 고정시켰다.

### 2.2. 증착된 WS<sub>2</sub> 박막의 어닐링 공정

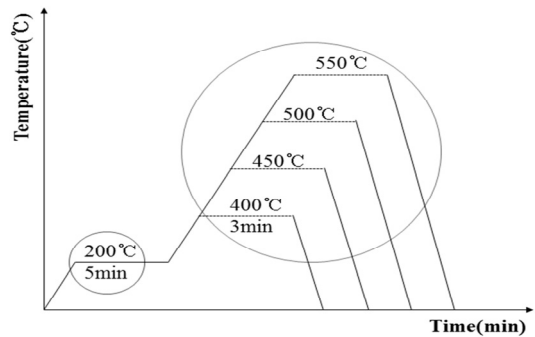


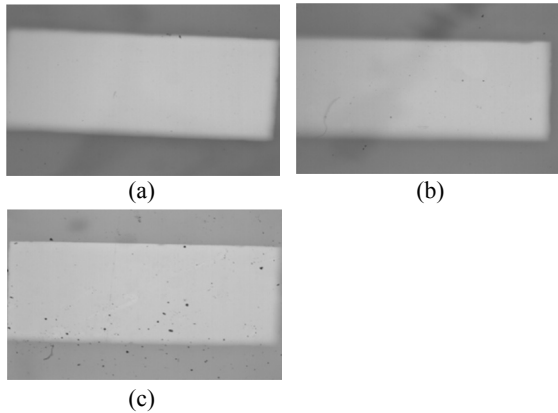
Fig. 2. RTP temperature profiles in the annealing process.

스퍼터링 된 WS<sub>2</sub> 막을 RTP시스템의 홀더에 장착한 후 어닐링 챔버를 5.0 × 10<sup>-3</sup> Torr로 펌핑시켰다. 챔버의 상부 및 하부에 위치한 두 히터를 동시에 가동시켜서 박막이 위치한 샘플의 상부, 기판이 위치한 하부 둘 다 어닐링 공정시 히팅 가능하도록 다. 그림2는 RTP 공정시 온도 프로파일을 보여주고 있는데, 프로세스 히터의 온도를 200 °C 에서 5분간 유지하여 안정화 시킨 후, 샘플 별로 각각 400 °C, 450 °C, 500 °C 및 550°C의 온도에서 3분간 어닐링을 하였다. 어닐링시 N<sub>2</sub>가스를 주입하여 챔버의 압력을 0.1 Torr로 유지하였다.

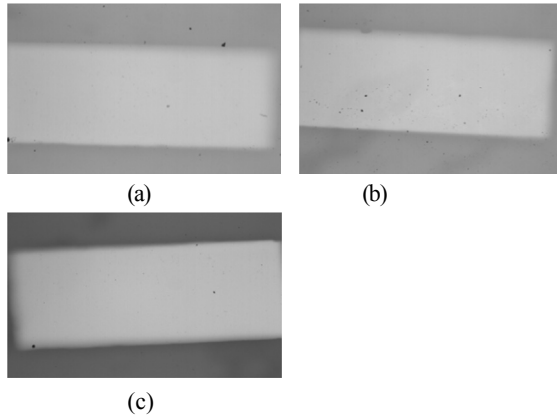
실험 후 광학 현미경을 사용하여 WS<sub>2</sub> 박막의 표면 상태를 관찰 하였다. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하여 형성된WS<sub>2</sub> 박막의 화학적 구조를 분석하였고, Hall (ECOPIA, HMS-3000R) 측정 시스템을 사용 하여WS<sub>2</sub> 박막의 캐리어 이동도 및 농도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 토의

WS<sub>2</sub> 박막의 두께는 표면 프로파일러 (KLA TENCOR, alpha-step 500)를 사용하여 측정되었고, 결과는 각각 80 W, 120 W, 160W에서 13.4 nm, 24.2 nm, 34.9 nm로 DC power 가 증가함에 따라 WS<sub>2</sub> 박막이 더 큰 두께가 얻어진다. 이러한 현상은 높은 전력에서 스퍼터링 가스의 이온화 속도가 증가하므로 WS<sub>2</sub> 막의 두께가 점차적으로 증가함을 확인 하였다.

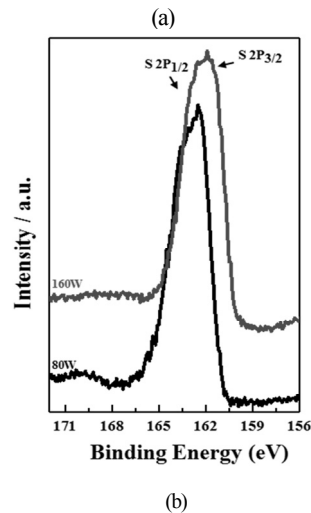
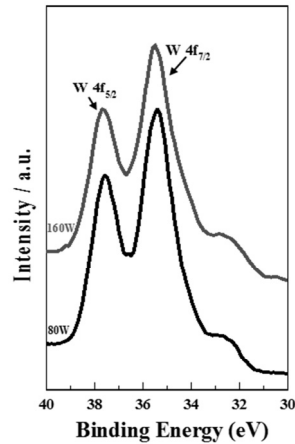


**Fig. 3.** Optical microscope images of the  $WS_2$  films deposited with a DC power of (a) 80, (b) 120, and (c) 160 W before annealing process.



**Fig. 4.** Optical microscope images of the  $WS_2$  films deposited with a DC power of (a) 80, (b) 120, and (c) 160 W after annealing process. The RTP temperature was 550 °C.

그림 3 과 4는 RTP 공정 전 과 후에 DC 스퍼터링 된  $WS_2$  박막의 광학 현미경 사진을 보여주고 있다.  $WS_2$  박막은 어닐링 후에도 균열이나 표면 결함 없이 어닐링 전과 동일한 매끄러운 표면 상태를 확인할 수 있었다. 다만 이 경우는 사파이어 글라스 등의 기판에서 보다 높은 온도에서의 어닐링 후 표면 상태 확인이 필요하다 할 수 있다. 그림 5(a) 와 (b) 는 그림 4(a)와 (c) 의  $WS_2$  박막을 구성하는 텨스텐(W) 원자의 4f 결합상태분포와 황(S) 원자의 2p 결합상태분포를 분석한 결과를 보여주고 있다. 그림 5(a) 와 표 1에서와 같이 W 4f<sub>5/2</sub> 와 W 4f<sub>7/2</sub> 피크 모두 높은



**Fig. 5.** XPS spectra of the  $WS_2$  films deposited with a DC power of 80 W and 160 W and annealed at 550 °C (a) W 4f<sub>5/2</sub> and W 4f<sub>7/2</sub> peaks and (b) S 2p<sub>1/2</sub> and S 2p<sub>3/2</sub> peaks.

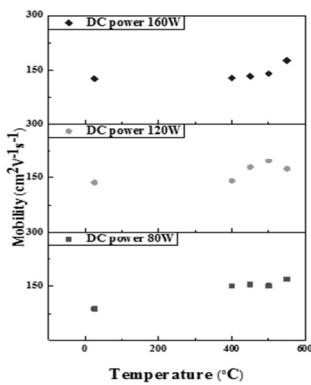
DC 스퍼터링 파워에서 W 원자의 결합 에너지 peak position 및 반 파장 반치폭 (FWHM) 값이 증가하였다. 그림 5 (b) 와 표 2 에서도 S 2p<sub>1/2</sub> 와 S 2p<sub>3/2</sub> 피크 모두 높은 DC 스퍼터링 파워에서 S 원자의 결합 에너지 peak position 및 FWHM 또한 증가함을 확인할 수 있었다. 표 1 및 2에서의  $WS_2$  박막 표면에서의 W 및 S 원소의 성분비를 확인해본 결과, 타겟 성분과는 달리 W가 S 의 2배에 가까운 결과를 보여주고 있는데, 이는 RTP 공정시 S 성분이 상당히 유실 되는 것으로 판단할 수 있다.

**Table 1.** W 4f peak positions of the binding energies and FWHMs of Fig 5(a)

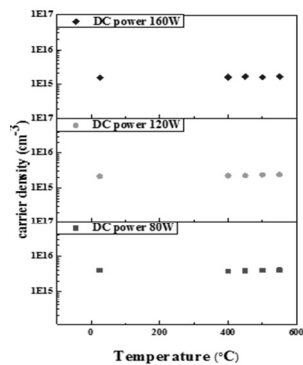
	W (Atomic %)	W <sub>47</sub> Peak position (eV)	W <sub>45</sub> Peak position (eV)	W <sub>47</sub> Peak FWHM (eV)	W <sub>45</sub> Peak FWHM (eV)
80W	71.13	35.51	37.63	1.19	1.25
160W	65.47	35.53	37.65	1.3	1.32

**Table 2.** S 2p peak positions of the binding energies and FWHMs of Fig 5(b)

	S (Atomic %)	S <sub>2p<sub>3</sub></sub> Peak position (eV)	S <sub>2p<sub>1</sub></sub> Peak position (eV)	S <sub>2p<sub>3</sub></sub> Peak FWHM (eV)	S <sub>2p<sub>1</sub></sub> Peak FWHM (eV)
80W	28.88	163.07	164.27	1.45	1.4
160W	34.52	163.15	164.35	1.57	1.6



(a)



(b)

**Fig. 6.** Hall measurement of the WS<sub>2</sub> films on soda-lime glass substrates for various DC sputtering powers and annealing temperatures (a) mobility, (b) carrier density.

소다라임 글라스 상에 DC 스퍼터링 및 RTP 로 형성된 WS<sub>2</sub> 박막의 홀 측정 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림 6(a) 로 부터 어닐링 전에도 WS<sub>2</sub> 박막의 높은 이동도를 확인할 수 있으며, 어닐링 시 150~200 cm<sup>2</sup>/V·s 범위에서 형성되었다. 그림 6(b)에서와 같이 10<sup>15</sup>~10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> 범위에서 얻어진 캐리어 농도는 어닐링 온도의 영향을 전혀 받지 않았다. 이러한 결과를 토대로 W 와 S 의 상대적인 성분비를 유지할 수 있다면 반도체 채널층으로 적용할 수 있는 가능성을 보여주고 있다고 할 수 있다.

## 4. 결 론

2차원 TMDC WS<sub>2</sub> 박막을 보다 저렴하게 대량 생산하기 위하여 소다라임 기판상에 DC 스퍼터링으로 직접 증착하고 이를 RTP 프로세스를 이용하여 600 °C 이하에서 어닐링 공정을 진행하였다. 형성된 WS<sub>2</sub> 박막을 분석한 결과, 저온 어닐링 후 표면 결함 등의 문제가 발생하지 않았음을 확인할 수 있었다. 또한 XPS 분석 결과 600 °C 이하의 온도에서의 어닐링으로부터 W 4f 및 S 2p 피크를 관찰할 수 있었으나, W 및 S 의 성분비가 기존 CVD 등으로 형성된 WS<sub>2</sub> 박막과는 다르게 관찰됨으로써, 관련 문제를 해결하는 것이 반도체 채널층으로의 적용을 위한 본 연구의 중요 과제라고 할 수 있다.

## 감사의 글

이 논문은 산업통상자원부 디스플레이 장비부품 전문 인력양성사업(N0001415)으로 수행되었습니다

## 참고문헌

1. Akinwande, D., Petrone, N., and Hone, J., "Two-dimensional flexible nanoelectronics," *Nature. Communications*. Vol. 5, p.5678, 2014.
2. El-Hami, K., Louro, C., and Cavaleiro, A., "Sized WS<sub>2</sub> Lamellae and their Texture Orientations Growth," *Material Science Research India*, Vol. 11, pp.98-101, 2014.
3. Delabie, A., Caymax, M., Groven, B., Heyne, M., Haesevoets, K., Meersschat, J., Nyten, T., Bender, H., and Conard, T., "Low temperature deposition of 2D WS<sub>2</sub> layers from WF<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>S precursors: impact of reducing agents," *Chemical Communications*, Vol. 51, pp.15692-15695, 2015.
4. Yang, Z., Gao, D., Zhang, J., Xu, Q., Shi, S., Tao, K., and Xue, D., "Realization of high Curie temperature ferromagnetism in atomically thin MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> nanosheets with uniform and flower-like morphology," *Nanoscale* Vol.

- 5, pp.650-658, 2015.
5. McCreary, K. M., Hanbicki, A. T., Jernigan, G. G., Culbertson, J. C., and Jonker, B. T., "Synthesis of Large-Area WS<sub>2</sub> monolayers with Exceptional Photoluminescence," *Scientific Reports*. Vol. 6, p.19159, 2016.
  6. Chiu, M. H., Zhang, C., Shiu, H. W., Chuu, C. P., and Chen, C. H., "Determination of band alignment in the single-layer MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> heterojunction," *Nature. Communications*. Vol. 6, p.7666, 2015.
  7. Park, J., and Kang, Y.-C., "Effect of Radio Frequency Power on the Physicochemical Properties of MoS<sub>2</sub> Films Obtained by rf Magnetron Sputtering," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Vol. 37, pp.1326-1330, 2016.
  8. Kim, S-Y., Kwon, S-J., "High Conductive Transparent Electrode of ITO/Ag/i-ZnO by In-Line Magnetron Sputtering Method," *journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 14, pp. 33-36, 2015.
- 
- 접수일: 2018년 8월 14일, 심사일: 2018년 9월 16일,  
게재확정일: 2018년 9월 19일