

박막의 그래핀 도핑 효과와 접합 특성

오테레사[†]
청주대학교 반도체공학과

Graphene Doping Effect of Thin Film and Contact Mechanisms

Teressa Oh[†]

Department of Semiconductor Engineering, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

(2014년 2월 3일 접수: 2014년 3월 11일 최종수정: 2014년 3월 11일 채택)

Abstract The contact mechanism of devices is usually researched at electrode contacts. However, the contact between a dielectric and channel at the MOS structure is more important. The graphene was used as a channel material, and the thin film transistor with MOS structure was prepared to observe the contact mechanism. The graphene was obtained on Cu foil by the thermal decomposition method with H₂ and CH₄ mixed gases at an ambient annealing temperature of 1000 °C during the deposition for 30 min, and was then transferred onto a SiO₂/Si substrate. The graphene was doped in a nitrogen acidic solution. The chemical properties of graphene were investigated to research the effect of nitric atoms doping. The sheet resistance of graphene decreased after nitrogen acidic doping, and the sheet resistance decreased with an increase in the doping times because of the increment of negative charge carriers. The nitric-atom-doped graphene showed the Ohmic contact at the curve of the drain current and drain voltage, in spite of the Schottky contact of graphene without doping.

Key words graphene, contact, Cu, nitric atom doping.

1. 서 론

그래핀은 2차원 탄소 나노 구조체로 실리콘보다 100 배 빠르게 전자를 이동시킨다. 강철의 200배에 달하는 강도를 지녔으면서도 유연성이 있고 빛 투과율은 97.7% 정도에 이른다. 뛰어난 전도율과 내구성 등으로 최근에는 그래핀을 물에 분산시켜 용액을 만들고 이것을 원하는 기판에 코팅, 플렉시블 디스플레이를 만드는데 쓰이면서 주목받고 있다. 투명필름 및 전극, 고감도 센서 등을 만드는데도 활용되고 있다.¹⁻⁴⁾ 흑연에서 탄소원자 한 겹을 떼어낸 탄소나노물질인 그래핀은 전기 전도도와 전자 이동도가 높고 응용 가능성이 많을 뿐만 아니라 부러지기 쉬운 기존 실리콘 반도체의 문제점을 극복할 수 있을 것으로 기대를 모으고 있다. 특히 그래핀은 현재 투명전극으로 가장 많이 사용되고 있는 인듐틴 산화막(ITO)로 구현하기 힘든 유연성 있는 디스플레이의 어플

리케이션으로 사용하기 위한 목적으로 많은 기술 개발이 이루어지고 있다.⁵⁻⁷⁾ 그래핀의 제조방법은 top down, top up, SiC 위에 성장시키거나 니켈 혹은 구리와 같은 촉매금속 박막을 사용한 CVD 방법이 있다. 처음에 그래핀은 top down 방식인 다층 구조의 흑연에서 스카치 테이프를 이용하여 역학적으로 떼어내어 만들었다. 스카치 테이프로 떼어낸 그래핀은 수율이 낮고 위치 파악이 어렵지만 구조적, 전기적으로 우수한 성질을 보인다는 이점이 있다. top up 방법은 다른 결정체 위에 흑연층을 성장시키면 기판효과에 의해 안정적인 원자단층을 제조할 수 있다. 기판을 녹여 넓은 영역의 그래핀을 분리시키고 결정에너지가 작은 기판에 옮기는 것이 최근 실현되었다. 그러나 그래핀을 분리하는데 아직까지 수율이 낮고 합성 반응시 고온 열처리가 필요하기 때문에 생산단가가 매우 높은 단점이 있다. 실리콘 카바이드(SiC) 기판 위에 그래핀을 성장시키는 방법이 있는데, 전기적 특성이

[†]Corresponding author

E-Mail : teresa@cju.ac.kr (Teressa Oh, Cheongju Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

니켈 위에서 제조된 CVD방법과 유사한 정도의 전자 이동도를 갖는다. 그러나 실리콘 카바이드를 이용한 방법은 원천적으로 기판 자체가 고가인 단점이 있으며, 고진공 및 초고온 등의 특별한 공정조건이 요구되며, 기판에 성장된 그래핀을 선택적으로 전사하기 어렵기 때문에 소자 응용에 한계점이 있다. 기판에 니켈 혹은 구리와 같은 촉매금속 박막을 증착시킨 후, 고온에서 화학반응을 일으켜 그래핀을 제조하는 CVD방법이 있다. 특히 구리 호일 표면에서 그래핀을 성장시킨후 플라스틱이나 실리콘 기판에 전사하여 제작된 단층 그래핀 전자소자제조방법이 높은 전자 이동도를 가지며, 대량생산에 적합한 공정으로 인정받고 있다.⁸⁻¹¹⁾ 그런데 그래핀 반도체는 공기 중에서 p형 특성을 띄고, n형으로 만들어도 공기 중에서 쉽게 p형으로 바뀌는 문제가 있다. 그래핀을 이룬 탄소가 공기 중의 산소와 결합한 결과 전자보다 정공이 많아지기 때문. 이 때문에 n형과 p형을 결합한 상보형 회로 그래핀 소자 개발이 힘들었다. 탄소로 이루어진 그래핀의 성장은 제한된 기판 위에서만 가능하기 때문에 성장이 이루어진 그래핀을 다른 기판에 전사시켜야 하는 문제점이 있다. 그래핀 전사방법에는 직접전사, 유기용매전사, 금속전사, 망전사 방법 등 다양한 방법이 있다. 직접전사의 경우 니켈 위에 성장된 다층의 그래핀을 전사시킬 때 많이 사용되는 방법으로 니켈 에천트에 전사시킬 그래핀을 띄워 니켈을 녹인 후 원하는 기판을 이용하여 전사하는 간단한 방법에 속한다. 그래핀 단일층의 전송속도는 매우 빠르지만 일반적으로 그래핀 전자소자의 경우 SiO₂/Si 기판 위에 제작되기 때문에 이동도나 전기적인 특성이 기판특성에 의존도가 높아 SiO₂/Si 기판에 대한 연구가 우선적으로 이루어질 필요가 있다. 또한 게이트 산화막으로 주로 사용되는 SiO₂ 외에 최근에는 SiOC 게이트 절연박막에 대한 사용이 증가하고 있다.^{12,13)}

본 연구에서는 구리 호일을 이용한 화학적 증착 방법에 의해서 그래핀을 성장시켰으며, 전하캐리어 농도를 조절하고 면저항을 낮추기 위해서 질소원자 도핑을 하였으며, 그래핀 박막의 특성은 면저항, FTIR, 투과도 및 Id-Vd 특성곡선으로부터 조사되었으며, 면저항과 전기적인 특성의 상관관계에 대하여 조사하였다. 특히 도핑에 따른 면저항의 변화가 그래핀과 반도체 소자 사이의 접합 특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

화학적 증착공정과 단계별 증착 과정은 Fig. 1에서 보여주고 있으며, 공정조건은 Table 1에 나와있다. 기판은 구리 호일을 이용하였으며, 수소를 흘려주면서 기판의 온

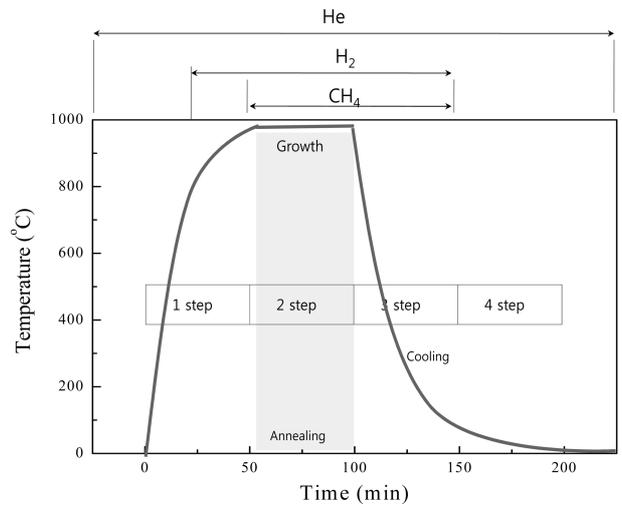


Fig. 1. Copper grapheme process by thermal annealing.

Table 1. Experimental conditions.

Deposition system	Thermal annealing
Gas flow rate variation	H ₂ : CH ₄ 5:25, 10:20, 15:15
H ₂ : CH ₄ = 10 : 20	1,2,3,4,5minute
Deposition time	
Chemical properties	FTIR
Optical properties	Transmittance
Electrical properties	I _d -V _d curve of Grapheme thin film device

도가 1000 °C에서 안정되도록 유지한다. 1000 °C에서 CH₄ 가스를 50분간 압력은 1 Torr를 유지하면서 흘려 보내주면 그래핀 증착이 진행된다. 이때 수소와 CH₄ 가스의 비를 다르게 하여 그래핀을 증착 하였다. 그래핀의 품질을 향상시키기 위해서 그래핀 증착이 끝난 뒤 30 분간 수소를 흘려주었다. 모든 공정이 이루어진 시편의 냉각은 200 °C 까지 내려간 다음 시편을 꺼내고 구리 부식액에 넣어 SiO₂/Si 기판 위에 그래핀을 전사시킨다. SiO₂/Si 기판 위에 전사시킨 그래핀은 PMMA로 스핀코팅하여 고정시킨 뒤 질산(63 wt% HNO₃) 용액에 1~5분동안 각각 넣어 캐리어 도핑농도에 변화를 주었다. 캐리어의 변화에 따른 면저항을 측정하였으며, SiOC 게이트 절연막을 갖는 그래핀 전자소자를 만들어 전기적인 측정으로부터 그래핀 박막의 접합특성을 관찰하였다. 그래핀 박막의 화학적 광학적인 특성은 청주대학교에 있는 FTIR (Brucker)과 UV 가시광스펙트럼(SPEX, SPEX)을 이용하여 측정하였고, 면저항은 4-point probe station을 이용하여 측정하였다. 전압전류 특성은 HP4155A를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 수소개스량이 5 sccm, 10 sccm 그리고 15 sccm

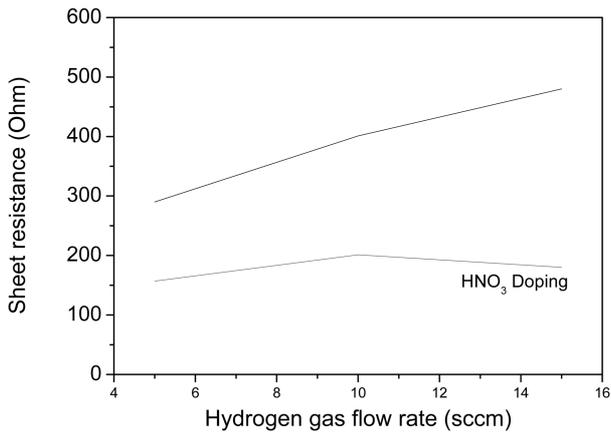


Fig. 2. Sheet resistance of nitrogen acid doping graphene films and graphene films with various hydrogen gas flow ratios.

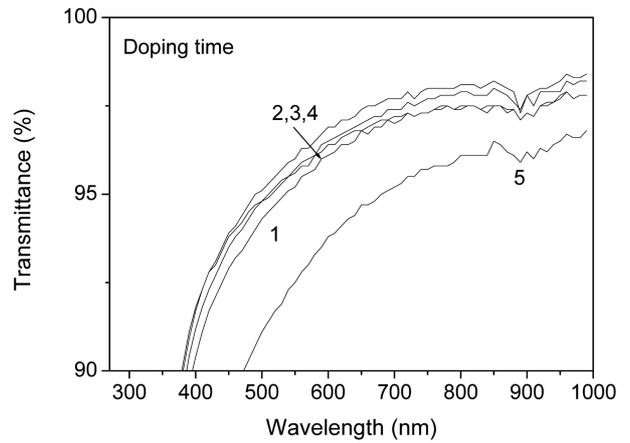


Fig. 4. Transmittance of graphene films with various nitrogen acidic doping times.

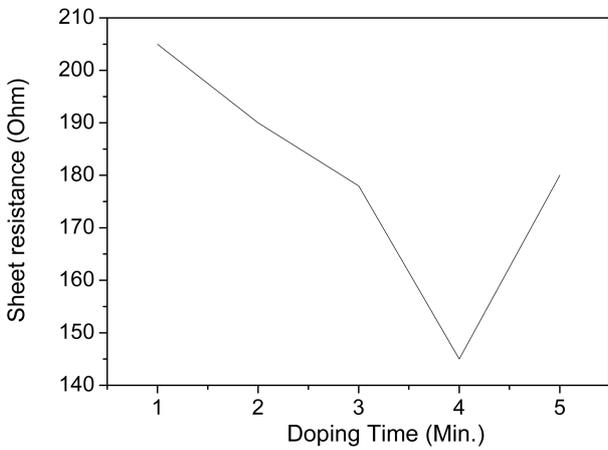


Fig. 3. Sheet resistance of graphene films with various nitrogen acidic doping times.

인 경우 증착된 그래핀의 면저항을 나타내고 있다. 빨간선은 질소를 도핑한 경우의 면저항을 나타낸다. 질소 도핑 후 전하캐리어 농도의 증가로 인하여 면저항이 낮아지고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 수소 : 탄소 = 10 sccm : 20 sccm으로 증착된 그래핀 박막에 대하여 질산용액에 도핑되는 시간에 따른 그래핀 박막의 면저항을 나타내었다. 시간이 증가할수록 면저항이 낮아지다 다시 증가하는 것을 보여준다. 서로 다른 전하량을 갖는 그래핀과 질산이온의 상쇄작용에 의해 면저항이 감소하다가 증가한다고 볼 수 있다.

Fig. 4는 질소도핑시간에 따른 그래핀 박막의 투과도를 나타낸다. 대부분의 그래핀 박막은 가시광선영역에서 97%이상의 투과도를 나타내며, 질소도핑시간이 증가할수록 투과도는 감소하고 있다. 그러나 도핑시간이 1분~4분까지의 샘플은 투과도는 97%정도로 비슷하였으나 도핑시간이 5분인 경우 투과도가 96%로 갑자기 떨어지는 모습을 보여준다. Fig. 3에서 보여주는 면저항의 변화에

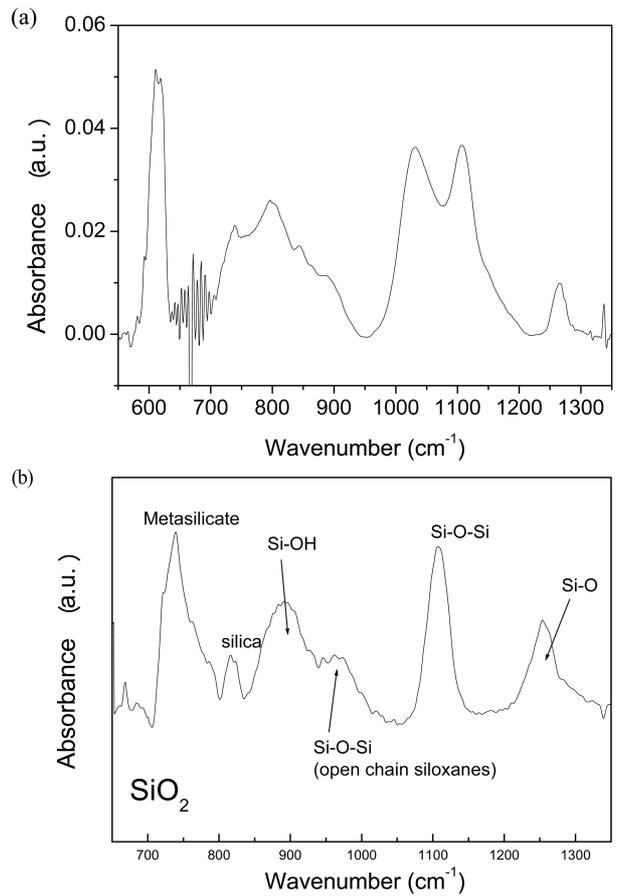


Fig. 5. (a) FTIR spectra of nitrogen acidic doped graphene film prepared on SiO₂. (b) FTIR spectra of SiO₂ film.

서 보여주는 결과에 의하면 음전하 영역에 해당하는 샘플에서 높은 투과도를 나타냈으며, 양의 전하영역특성을 나타내는 그래핀 박막에서는 투과도가 떨어지는 것을 알 수 있다.

Fig. 5(a)는 질산도핑 그래핀 박막의 FTIR 분석결과로

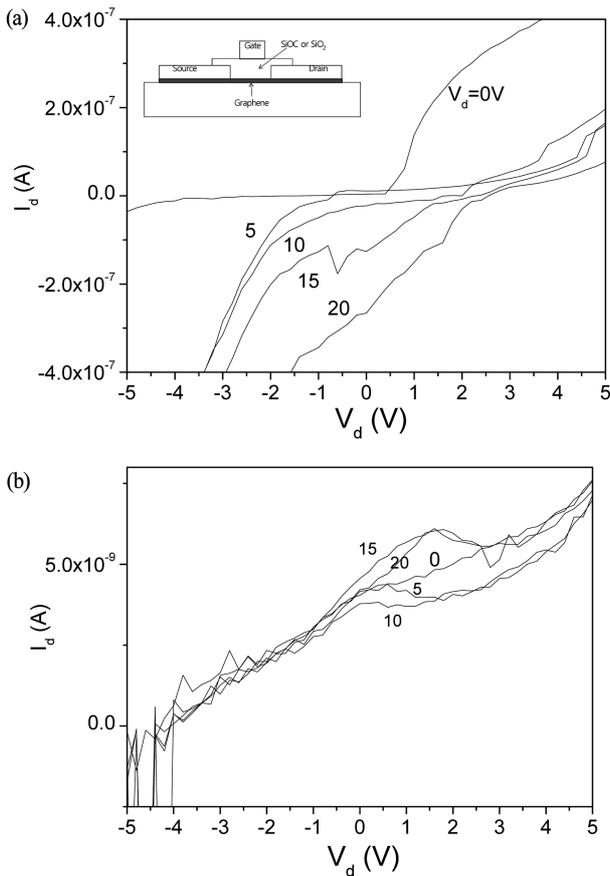


Fig. 6. (a) I_d - V_d curve of graphene prepared on SiOC. (b) I_d - V_d curve of nitrogen acidic doped graphene prepared on SiOC.

600 cm^{-1} 에서 1350 cm^{-1} 까지 영역에 대한 FTIR 분석 데이터를 보여준다. FTIR 데이터분석에서 도핑시간에 따른 그래핀 박막의 차이점을 없었으며, 질산이 도핑된 경우의 박막에서 Fig. 5(a)에서와 보여주는 결과와 같이 거의 유사한 FTIR 데이터를 나타냈다.

Fig. 5(b)는 Si 웨이퍼 위에 증착한 SiO₂의 600 cm^{-1} 에서 1350 cm^{-1} 영역까지 FTIR 데이터 측정결과이다. FTIR 데이터는 각각 Si-O(1250 cm^{-1}), Si-O-Si(1108 cm^{-1}), Si-O-Si(970 cm^{-1}), Si-OH(880 cm^{-1}), silica(820 cm^{-1}) 와 metasilicate(740 cm^{-1}) 결합들을 나타낸다.^{7,8,11)} 특히 Si-O-Si(970 cm^{-1})와 Si-O-Si(1108 cm^{-1}) 결합은 Fig. 5(a)에서 보여주듯이 질산도핑 그래핀박막에서 서로 융합되는 것을 알 수 있다. Fig. 5(a)는 질산용액내의 산소와 그래핀의 탄소 원소들 사이의 결합효과에 의해서 950 cm^{-1} 에서 1200 cm^{-1} 영역까지 넓은 결합형태를 가지며, 또한 탄소관련 Si결합피크와 산소관련 Si결합피크로 구성된 두 개의 결합피크를 갖는 것을 보여준다. 질산용액의 도핑농도에 따른 결과는 모두 유사하다는 것은 Fig. 5(a)의 결과가 SiO₂위에 증착된 그래핀박막에 대한 FTIR 결과임을 의미한다. 따라서 950 cm^{-1} ~1200 cm^{-1} 영역의 결합은

왼쪽이 상대적으로 이온결합력이 약한 Si-C 관련 결합이며, 오른쪽이 이온결합력이 강한 Si-O 관련 결합임을 알 수 있다. 탄소에 의해서 650 cm^{-1} ~950 cm^{-1} 영역의 결합 역시 잘 융합되어 넓은 결합력을 보여주고 있어서 그래핀이 SiO₂ 기판 위에서 구조적인 결정의 매칭도 잘 이루어고 있음을 알 수 있다. 전송소자를 갖는 그래핀 채널층과 게이트 절연막 사이의 계면에서 발생하는 접촉형태에 따라서 반도체소자의 전송메커니즘은 많은 차이를 나타낸다. 그리고 트랜지스터 소자의 입력 전압전류특성을 분석하는 것은 반도체접합의 형태를 명확하게 파악할 수 있게 도움을 준다. SiO₂위와 유사한 특성을 갖는 SiOC를 게이트 절연막을 사용한 그래핀 트랜지스터를 제작하여 드레인 전류(I_d)에 대한 드레인 전압(V_d)을 측정하였다.

Fig. 6은 전하캐리어 농도에 따른 그래핀의 접촉저항 특성에 대한 그래핀박막과 절연막사이의 접촉특성을 살펴보기 위한 전기적인 특성을 나타내고 있다. Fig. 6(a)에서 질소도핑이 되지 않는 그래핀박막의 I_d - V_d 특성곡선은 0 바이어스 전압에서 쇼키접합 특성이 나타난다. 게이트 전압이 낮을수록 쇼키접합특성은 더 강하게 나타나고 있다. 또한 쇼키접합 특성을 나타내는 바이어스 전압이 $\pm 2\text{V}$ 으로 넓은 것을 알 수 있다.

Fig. 6(b)는 질소도핑 그래핀 접촉저항 특성으로써 I_d - V_d 특성곡선을 나타낸다. I_d - V_d 특성곡선은 0 바이어스 전압에서 오믹접합 특성이 나타내며, 바이어스 전압이 0V~3V 사이의 좁은 영역에서 일부 쇼키접합 특성이 나타난다. 게이트 전압이 0V에서는 오믹접촉에 의한 접합 특성을 보여주고 있다. 상대적으로 질소도핑이 되지 않는 Fig. 6(a)에서는 게이트 전압이 0V에서는 이상적인 쇼키접촉을 나타내었다. 결과적으로 면저항을 낮추기 위해서 질소도핑을 한 결과는 그래핀과 게이트 절연막사이의 접합상태를 쇼키접합에서 오믹접합으로 바꾸는 효과가 있다는 것을 확인할 수 있다. 그래핀을 이용한 전자소자는 오믹접합을 형성할 경우 전기적인 특성이 개선된다는 결과가 보고된 바가 있다.¹⁴⁾ FTIR 분석으로부터 질소도핑의 효과는 그래핀의 화학적인 결합구조에는 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있으며, 도핑효과에 의한 전하캐리어의 농도변화에 따른 그래핀과 게이트 절연막 사이의 계면에서 접합 메커니즘이 변화하는 것을 확인하였다.

4. 결 론

투명전도체 소자에 적용하기 위해서 그래핀의 이동도를 개선하기 위하여 도핑을 이용한 저항의 감소에 대하여 조사였다. 질산용액을 사용하여 그래핀에 전하농도를

변화시켰으며, 먼저항을 감소되면 투과도가 증가하였다. 하지만 도핑농도가 과도하게 되면 저항이 증가하면서 투과도도 감소하였다. 질산도핑은 계면특성을 변화시킴으로써 저항은 낮추고 그래핀의 결합구조는 기판물질과 매칭이 조화롭게 되었으며, 결과적으로 그래핀과 게이트 절연막 사이에 오믹접합이 형성되는 것을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 2012년 중소기업청 산학연공동기술개발지역사업 과제번호(C0023750)과 2013년 중소기업청 산학연공동기술개발지역사업 과제번호(C0141815)의 지원에 의해 수행되었습니다.

References

1. Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen and S. S. Pei, *Appl. Phys. Lett.*, **93**(11), 113103 (2008).
2. A. Ismach, C. Druzgalski, S. Penwell, A. Schwartzberg, M. Zheng, A. Javey, J. Bokor and Y. Zhang, *Nano Lett.*, **10**, 1542 (2010).
3. F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**(9), 652 (2007).
4. J. B. Oostinga, H. B. Heersche, X. Liu, A. F. Morpurgo, and L. M. K. Vandersypen, *Nat. Mater.*, **7**(2), 151 (2008).
5. T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Science*, **313**(5789), 951 (2006).
6. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus and J. Kong, *Nano Lett.*, **9**, 30 (2009).
7. Y. Zhang, J. P. Small, W. V. Pontius and P. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **86**(7), 073104 (2005).
8. Byung-Jae Kim, Chongmin Lee, Younghun Jung, Kwang Hyeon Baik, Michael A. Mastro, Jennifer K. Hite, Charles R. Eddy, Jr., and Jihyun Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 143101 (2011).
9. L. Adamska, R. Addou, M. Batzill, and I. I. Oleynik, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 051602 (2012).
10. C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and W. A. de Heer, *Science*, **312**(5777), 1191 (2006).
11. S. H. Song, O. S. Kwon, H. K. Jeong and Y. G. Kang, *Kor. J. Mater. Res.*, **20**(2), 104 (2010).
12. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007).
13. T. Oh and C. H. Kim, *IEEE Trans. Plasma. Sci.*, **38**, 1598 (2010).
14. Gunasekaran Venugopal and S.-J. Kim, *Curr. Appl. Phys.*, **11**, S381 (2011).