

화학기상증착법을 통해 합성된 그래핀 및 MoSe₂를 이용한 반데르발스 수직이종접합 전계효과 트랜지스터

최선연^{1*} · 고은비^{1*} · 권성균¹ · 김민희¹ · 김설아¹ · 이가은¹ · 최민철¹ · 김현호^{1,2†}

¹금오공과대학교 신소재공학부
²금오공과대학교 에너지공학융합전공
*본 논문의 공동 주저자

(2023년 08월 11일 접수, 2023년 08월 14일 수정, 2023년 08월 14일 채택)

Field-effect Transistors Based on a Van der Waals Vertical Heterostructure Using CVD-grown Graphene and MoSe₂

Seon Yeon Choi^{1*} · Eun Bee Ko^{1*} · Seong Kyun Kwon¹ · Min Hee Kim¹ · Seol Ah Kim¹ · Ga Eun Lee¹ · Min Cheol Choi¹ · Hyun Ho Kim^{1,2†}

¹School of Materials Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 39177, Korea
²Department of Energy Engineering Convergence, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 39177, Korea

*These authors contributed equally to this work

(Received August 11, 2023, Revised August 14, 2023; Accepted August 14, 2023)

요약: 본 Van der Waals heterostructure 기반의 트랜지스터의 경우 표면에 불포화 결합(dangling bond) 없이 Van der Waals 힘으로만 결합되어 있어 우수한 전자특성을 보이기 때문에 최근 많이 연구되고 있다. 하지만, 트랜지스터에 사용되는 2차원 물질들은 대부분 스카치테이프(mechanical exfoliation) 방법을 기반으로 하는 기초 연구에 머물러 있다. 그렇기 때문에 이를 발전시키기 위해 반데르발스 수직이종접합 전계효과 트랜지스터를 제작하는 데 사용되는 모든 소재를 CVD (chemical vapor deposition)에서 성장된 소재를 사용하였다. 전극으로는 CVD로 성장된 그래핀을 포토리소그래피 공정을 통해 패터닝하여 사용하였으며, CVD로 성장된 MoSe₂를 픽업/전사하는 방식으로, 둘 사이의 반데르발스 이종접합 전계효과 트랜지스터를 제작하였다. 본 연구에서는 이를 통해 제작된 소자의 특성을 보았으며 MoSe₂의 결합 유무에 따라 트랜지스터의 특성에 변화가 있음을 확인하였다.

Abstract: Van der Waals heterostructures have garnered significant attention in recent research due to their excellent electronic characteristics arising from the absence of dangling bonds and the exclusive reliance on Van der Waals forces for interlayer coupling. However, most studies have been confined to fundamental research employing the Scotch tape (mechanical exfoliation) method. We fabricated Van der Waals vertical heterojunction transistors to advance this field using materials exclusively grown via chemical vapor deposition (CVD). CVD-grown graphene was patterned through photolithography to serve as electrodes, while CVD-grown MoSe₂ was employed as the pickup/transfer material, resulting in the realization of Van der Waals heterojunction transistors with interlayer charge transfer effects. The electrical characteristics of the fabricated devices were thoroughly examined. Additionally, we observed variations in the transistor's performance based on the presence of defects in MoSe₂ layer.

Keywords: Two-dimensional materials, Chemical vapor deposition, Van der Waals heterostructure

† Corresponding author: Hyun Ho Kim (kimhh@kumoh.ac.kr)

1. 서론

2004년, 영국 맨체스터 대학의 K. S. Novoselov 교수와 A. K. Geim 교수가 스킨치테이프를 이용해 흑연(graphite)으로부터 한 겹의 그래핀(graphene)을 성공적으로 박리한 이후[1], 2차원 물질에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 2차원 물질인 그래핀은 기존 3차원 물질인 흑연과는 전혀 다른 특성을 보여 주었다. 그래핀의 이론적인 캐리어 이동도는 약 200,000 cm²/V·s로 매우 높은 값을 보이며, 뿐만 아니라 높은 열전도도 및 광학적 특성을 보인다. 하지만 그래핀의 경우 밴드갭이 없어 준금속(semi-metal) 특성을 띠기 때문에 반도체 기반의 산업으로서의 응용에는 한계가 있다. 이를 해결하기 위해 그래핀 나노리본 합성[2], 그래핀 도핑[3] 등 밴드갭을 형성하기 위한 다양한 노력들이 진행되어 왔지만, 이들은 그래핀의 장점인 캐리어 이동도를 현저히 저하시킨다는 문제점이 존재하였다. 그렇기 때문에 그래핀과는 달리 밴드갭이 존재하는 2차원 물질인 전이금속 디칼코겐화합물(transition metal dichalcogenide, TMDC) 물질이 주목받게 되었다. 이러한 TMDC 물질은 X-M-X (M: transition metal, X: chalcogenide) 구조로 서로 공유 결합을 하고 있으며 이들은 구성 원소에 따라 다양한 특성을 가질 수 있다. 그 중 반도체 특성을 가지는 대표적인 소재로는 molybdenum disulfide (MoS₂), molybdenum diselenide (MoSe₂), molybdenum ditelluride (MoTe₂) 등이 있으며, quantum confinement 효과에 의해 층수에 따라 밴드구조가 변하는[4,5] 등 다양한 특성을 보이고 있다. 이들은 원자층 물질로 두께가 수 nm 이내이기 때문에 높은 광학적 특성 및 유연하다는 장점을 가지고 있지만, 원자층 물질이기 때문에 결합의 종류에 따라 물리적 특성에 큰 영향을 받는다. 그러므로 결합을 제어하며 이에 대한 이해를 심화하고, 이를 잘 응용하는 것이 중요하다. 2차원 소재로 반데르발스 수직이종접합 트랜지스터를 제작할 경우, 표면에 dangling bond 없이 약한 반데르발스 힘으로 결합되어 있기 때문에 우수한 특성을 보일 수 있다. 이러한 TMDC 물질을 합성하는 방법에는 기계적 박리법, 화학적 박리법, 화학기상증착법 등 여러 가지 방법이 존재하지만, 현재까지 스킨치테이프(mechanical exfoliation) 방법을 기반으로 물질을 박리하는 기초 연구에 머물러 있다. 이는 고품질의 물질을 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있지만, 두께조절이 용이하지 못하며 대면적 생산이 어려워 산업적으로 사용이 어렵다는 단점이 존재한다.

본 연구에서는 반데르발스 수직이종접합 전계효과 트랜지스터에 사용되는 모든 소재(전극 및 채널 물질)를 대면적 성장이 가능하며 두께 제어가 가능한 화학기상증착법(chemical vapor deposition)을 이용해 제작한 결과를 보고하고자 한다. 합성공정 중 발생할 수 있는 결합유무를 라만 분광법 및 photoluminescence (PL)을 통해 확인하였으며, 결

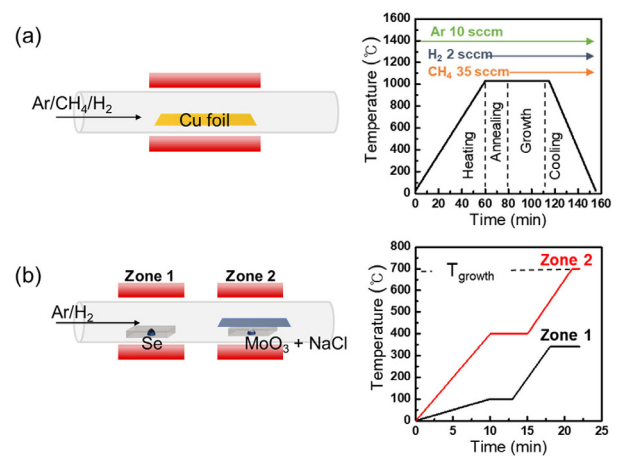


Figure 1. (a) Schematic illustration of chemical vapor deposition for graphene growth and (b) MoSe₂ growth.

함유무에 따른 전계효과 트랜지스터의 특성차이를 확인할 수 있었다. 전계효과 트랜지스터 제작 시 불순물을 최소화할 수 있는 픽업/전사 공정[6]을 이용해 진행하였다.

2. 실험 방법

화학기상증착법(atmospheric pressure chemical vapor deposition)을 통해 원자층의 그래핀과 MoSe₂를 합성하였다. 먼저, 그래핀의 경우 기존의 공정방법과 유사하게 진행 해주었다[7-9]. Fig. 1a에 보인 바와 같이 10 × 10 cm² 크기의 구리 포일(thermos scientific, 99.8%)을 챔버 안에 위치해 주고 진공상태에서 Ar 가스를 흘려주며 1030°C까지 가열한 후 H₂ 가스를 흘려주며 20분 동안 어닐링을 진행하였다. 그 후 CH₄ 가스를 주입하여 40분 동안 그래핀 성장을 진행하였다. 성장이 끝난 후, furnace를 열어주어 실온으로 냉각시켜 주었다. MoSe₂의 경우 SiO₂ (285 nm)/p+-Si 기판 위에 성장시켰으며 Fig. 1b에 보인 바와 같이 Heating zone 2의 중간에 알루미늄 보트에 MoO₃ (Alfa Aesar, 99.99%)와 NaCl (Alfa Aesar, 99.9%)을 12:1의 질량비로 혼합하여 1 mg을 넣어 위치해주었고, 알루미늄 보트 위에 실리콘 웨이퍼를 폴리싱이 된 표면이 아래로 향하게 덮어주었다. Heating zone 1의 중간에는 알루미늄 보트에 Se pellet (iTASCO, 99.995%)을 1알 넣어준 후 챔버 내의 압력을 진공상태로 형성하여 주고, Ar/H₂ (672/28 sccm)를 이용해 챔버 내의 압력을 상압으로 맞추어 주었다. 공정 방식은 기존의 보고된 논문과 비슷하게 진행하였다[10].

앞선 방식으로 성장된 그래핀을 포토리소그래피 공정을 통해 패턴링을 진행하였다. 그래핀이 성장되어 있는 구리 포일 위에 positive photoresist (PR)인 AZ5214를 4500 rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하여 도포해 준 후 110°C에서 60초간 soft baking을 진행하였다. 그 후 365 nm 광원을 9초

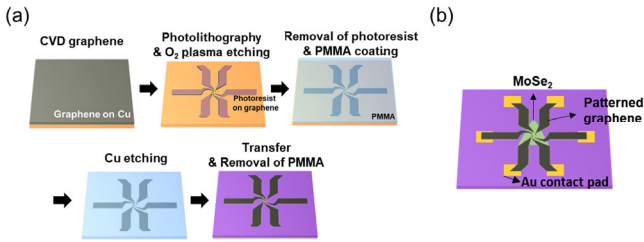


Figure 2. (a) Schematic illustration of the transfer process of CVD-grown graphene on Cu foil and (b) the MoSe₂-based FETs.

간 조사한 후 AZ 300 MIF developer를 이용하여 70초간 현상 후 deionized water (DI water)로 30초 세척 및 건조를 진행하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯 패턴된 그래핀은 광학현미경을 통해 확인하였다. 이후 Fig. 2(a)에 보인 바와 같이 패턴된 그래핀을 SiO₂ (285 nm)/p+-Si 기판 위에 전사하기 위해 기존에 보고된 바와 같이 polymethylmethacrylate (PMMA)를 사용하는 전사 공정을 택하였다[8]. 반데르발스 수직이종접합 전계효과 트랜지스터를 제작하기 위해 그래핀 및 MoSe₂를 픽업/전사방법을 통해 제작하였다. 먼저, 패턴된 그래핀, MoSe₂ 순으로 픽업한 후, 미리 실리콘 웨이퍼에 증착해 놓은 gold/titanium (Au/Ti) 전극 위에 전사를 진행하였다. Fig. 5에서 픽업/전사 과정 및 최종 소자의 모식도를 볼 수 있다. 성장된 MoSe₂ 및 제작된 트랜지스터의 분석을 위해 광학현미경(Olympus BX51M), 마이크로라만/PL 시스템(유니나노텍, UniRAM), direct current (DC) 소스 미터(Keithley 245)를 사용하였다.

3. 결과 및 토론

본 논문에서의 반데르발스 수직이종접합 전계효과 트랜지스터는 CVD를 통해 성장된 MoSe₂를 채널층으로, 전극으로는 Fig. 2a에 보인 순서와 같이 구리 포일 위에 그래핀을 패턴링 및 전사 공정을 거쳐 최종적으로 Fig. 2b의 모식도와 같이 제작하였다.

이러한 소자를 제작하기 위해 먼저, 화학기상증착법을 이용해 그래핀 및 MoSe₂ 합성연구를 진행하였다. 그래핀 합성의 경우 공정 모식도 및 공정 온도는 Fig. 1a에 나타내었다. 위의 공정으로 합성을 진행하였을 때, Fig. 3a에 보인 바와 같이 그래핀의 결함을 나타내는 D peak (1350 cm⁻¹)가 거의 존재하지 않으며, I2D/IG가 1.65로 이상적인 값인 2에 근접하여 고품질의 단층 그래핀임을 알 수 있었다. 다음으로, MoSe₂ 합성 공정 모식도 및 공정온도는 Fig. 1b에 나타내었으며, 고품질의 MoSe₂를 성장시키기 위해 Heating Zone 2의 성장 온도(T_{growth})를 변수로 정하여 합성을 진행하였다. 먼저, Fig. 3b의 라만분석 결과를 보았을 때 680 및 700°C에서 성장 결과, 700°C의 성장온도에서 MoSe₂의 주

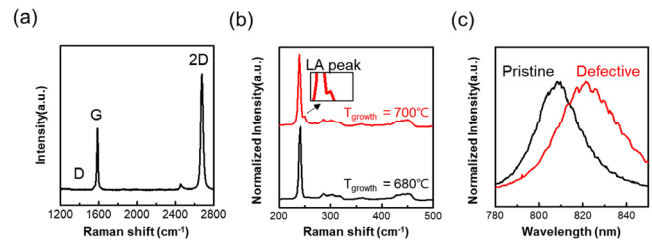


Figure 3. (a) Raman spectrum of CVD grown graphene. (b) Raman spectra and (c) PL spectra of CVD grown MoSe₂.

요 포논 모드(A1g)보다 높은 파수에서 하나 더 발생한 것을 볼 수 있다. 이는 결함이 존재하는 MoSe₂에만 존재하는 종적 음향 포논(longitudinal acoustic phonon, LA phonon)으로 알려져 있다[11]. 마찬가지로 Fig. 3c의 PL 분석 결과 이론적으로 결함이 없는 MoSe₂의 경우 810 nm (1.53 eV)에서 peak가 발생하지만, 결함이 존재하는 경우 이론값보다 큰 830 nm (1.49 eV)에서 peak가 발생하는 것을 확인하였다. 위의 라만 분광 및 PL 분석결과를 통해 700°C의 경우 성장 온도가 높아 열적으로 불안정하여 고품질의 MoSe₂가 합성되지 않고, 결함을 가지고 있다고 생각해 볼 수 있다. 즉, Mo 및 Se vacancy가 존재하며 이로 인한 트라이온이 생성되어 라만 분광 결과에서는 LA peak의 형성, 그리고 PL 분석 결과에서는 peak가 red shift되었다고 생각할 수 있다.

CVD를 통해 합성된 그래핀을 전극으로 사용하기 위해 포토리소그래피 공정을 통해 패턴링을 진행하였다. Fig. 4a의 경우 구리 포일 위에 성장된 그래핀을 노광 시간에 따라 실험한 광학현미경 이미지이며 각각 9초, 12초 동안 실제 사용한 패턴의 마스크가 아닌 실험용 마스크로 패턴링한 결과, 9초에서 우수한 패턴을 얻을 수 있었다. 9초 미만에서 패턴링을 진행한 결과, 패턴이 형성되지 않았으며, 12초의 경우 아래의 식 (1)에 의해 노광 시간이 길 경우 입사되는 dose량이 많아 회절 및 산란된 UV (365 nm)의 양이 증가하였기 때문에 포토마스크 아래에 존재하는 PR이 과도하게 반응을 하여 develop 과정에서 이들까지도 제거가 되어 패턴의 해상도가 낮아졌다고 볼 수 있다.

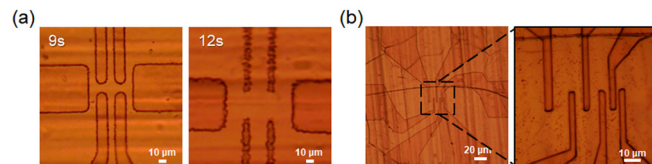


Figure 4. (a) OM images of graphene patterned on Cu foil at exposure times of 9 and 12 seconds. (b) OM images of graphene patterned with our mask.

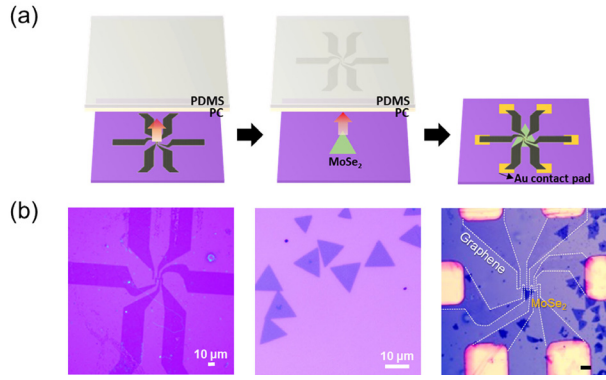


Figure 5. (a) Schematic illustration of fabrication process of MoSe₂-based FETs. (b) An OM image of the pre-patterned CVD-graphene, MoSe₂ and the fabricated device.

$$D = I \times t \quad (1)$$

이때 D 는 dose량, I 는 light intensity, t 는 exposure time을 나타낸다. Fig. 4b의 경우 실제 마스크를 이용해 노광 시간을 9초간 진행하여 패터닝한 결과, 미세 선폭을 지닌 패턴도 잘 구현한 것을 광학현미경을 통해 알 수 있었다.

지금까지 채널물질인 MoSe₂와 전극물질인 그래핀 합성 및 패터닝에 관한 연구에 대해 보고하였으며, 이들을 이용한 소자제작에 대해 보고하고자 한다. 반데르발스 수직이종접합 전계효과 트랜지스터의 소자 제작 방법 모식도는 Fig. 5a에 나타내었으며 이에 따른 광학현미경 이미지는 Fig. 5b에 나타내었다. 패터닝된 그래핀과 MoSe₂를 원하는 모양의 소자로 제작하기 위해 Polydimethylsiloxane (PDMS)와 poly(bisphenol A carbonate) (PC)를 이용하여 픽업 및 전사하는 공정을 이용하여 제작하였다. 패터닝된 그래핀을 먼저 픽업한 후 MoSe₂를 픽업하여 최종적으로 실리콘 웨이퍼에 미리 제작된 Au/Ti 전극 위에 전사하였다.

앞선 구조로 반데르발스 수직이종접합 전계효과 트랜지스터를 제작하여 MoSe₂의 결함 유무에 따라 전기적 특성을 평가한 결과, Fig. 6a에서 볼 수 있듯 결함이 없는 MoSe₂의 경우 n-채널 전계효과 트랜지스터의 특성을 보이고 있고, on/off 비율이 106으로 우수한 스위칭 특성을 보이고 있다. 전계효과 트랜지스터의 전하이동도는 선형 동작 영역에서 아래의 식 (2)을 이용하여 계산하였다.

$$g_m = \frac{W}{L} C_{ox} \mu_{linear} V_D \quad (2)$$

여기서 g_m 은 전송 컨덕턴스(transconductance), $W(L)$ 는 소자 채널의 폭(길이), C_{ox} 는 절연층의 커패시턴스(capacitance), μ_{linear} 는 선형 이동도, 그리고 V_D (3V)는 드레인 전압을 의미한다. 계산 결과, 결함이 없는 MoSe₂ 기반 전계효과 트랜지스터는 약 20 cm²/V·s의 값을 갖는다는 것을 알

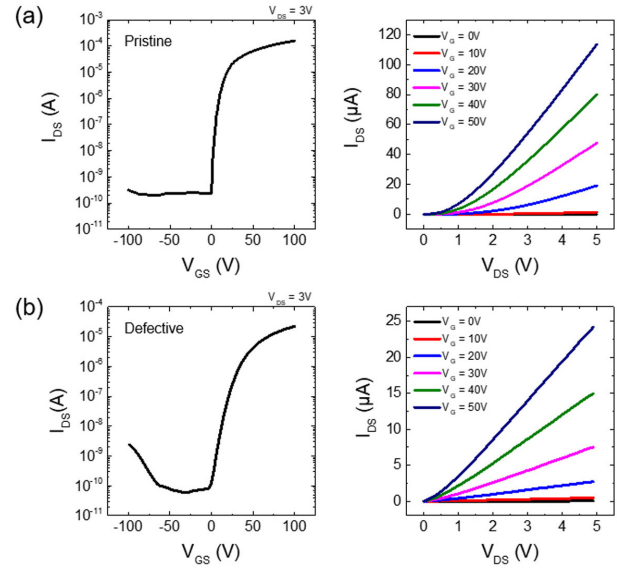


Figure 6. Transfer curve and output curve of the (a) pristine and (b) defective MoSe₂-based FETs devices.

수 있었다.

Fig. 6b의 경우 결함이 존재하는 MoSe₂로 제작한 소자의 전달특성과 출력특성을 나타낸 것이며 MoSe₂가 결함을 가지면 n-type 특성이 감소하고 p-type 특성이 같이 나타나는 양극성(ambipolar) 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Se vacancy의 밀도가 증가하면 그 자리에 전자가 포획되면서 Fermi level이 낮아지는 현상이 발생한다. 이에 따라 결함 상태의 밴드는 가전자대 최소값에 가깝게 이동하며 Se 결함 구조에서 정공의 생성을 용이하게 만드는 것이라고 예상된다[12]. 이 소자의 on/off 비율은 105 정도로 이 소자 역시 우수한 스위칭 특성을 보이고 있지만, 결함이 없는 MoSe₂ 소자보다는 낮은 값을 가지고 있다는 것을 알 수 있었다. 이때, 이 소자의 전자 이동도는 약 6 cm²/V·s로 결함이 없는 MoSe₂ 소자에는 미치지 못하지만, CVD로 성장된 단층 MoSe₂ 트랜지스터의 보고된 값(10 cm²/V·s)[13]에 준하는 값이라는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

본 논문에서 우리는 화학기상증착법을 통해 합성된 그래핀 및 MoSe₂로 제작된 반데르발스 수직 이종접합 전계효과 트랜지스터의 특성에 대해 보고하였다. 이렇게 제작된 소자는 결함 유무에 관계없이 우수한 특성을 보였으며 n-type의 MoSe₂가 Se vacancy를 가질수록 n-type 특성이 감소하고 p-type 특성이 나타나는 양극성(ambipolar) 특성을 보인다는 것을 확인하였다. 이 방법은 전계효과 트랜지스터를 구성하는 모든 물질을 화학기상증착법을 통해 합성 및 응용하였기 때문에 대면적 소자 어레이로도 제작될 수

있을 것이라 예상한다.

Acknowledgement

이 연구는 금오공과대학교 대학 연구과제비로 지원되었음(2022~2023년).

References

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666-669 (2004).
2. J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, and R. Fasel, *Nature*, **466**, 470-473 (2010).
3. Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, and F. Wang, *Nature*, **459**, 820-823 (2009).
4. A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C. Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, *Nano Lett.*, **10**, 1271-1275 (2010).
5. K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 136805 (2010).
6. H. H. Kim, *J. Adhes. Interface*, **21**, 107-112 (2020).
7. H. H. Kim, Y. Chung, E. Lee, S. K. Lee, and K. Cho, *Adv. Mater.*, **26**, 3213-3217 (2014).
8. H. H. Kim, S. K. Lee, S. G. Lee, E. Lee, K. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 2070-2077 (2016).
9. H. H. Kim, B. Kang, J. W. Suk, N. Li, K. S. Kim, R. S. Ruoff, W. H. Lee, and K. Cho, *ACS Nano* **9**, 4726-4733 (2015).
10. S. W. Kim, S. Y. Choi, H. H. Kim, and S. H. Lim, *J. Adhes. Interface*, **24**, 36-40 (2023).
11. P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, X. Zhang, J. Börner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, O. Gordan, D. R. T. Zahn, S. Michaelis de Vasconcellos, and R. Bratschitsch, *Opt. Express* **21**, 4908-4916 (2013).
12. M. Mahjouri-Samani, L. Liang, A. Oyedele, Y.-S. Kim, M. Tian, N. Cross, K. Wang, M.-W. Lin, A. Boulesbaa, C. M. Rouleau, A. A. Puzos, K. Xiao, M. Yoon, G. Eres, G. Duscher, B. G. Sumpter, and D. B. Geohegan, *Nano Lett.*, **16**, 5213-5220 (2016).
13. C. Jung, S. M. Kim, H. Moon, G. Han, J. Kwon, Y. K. Hong, I. Omkaram, Y. Yoon, S. Kim, and J. Park, *Sci. Rep.*, **5**, 15313 (2015).