(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0121102
(43) 공개일자 2017년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/06 (2006.01) *C23C 14/34* (2006.01)
C23C 16/22 (2006.01) *C23C 16/44* (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01) *H01L 21/285* (2006.01)
H01L 31/0392 (2006.01) *H01L 31/18* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/06 (2013.01)
C23C 14/34 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0135943(분할)
(22) 출원일자 2017년10월19일
심사청구일자 2017년10월19일
(62) 원출원 특허 10-2016-0023581
원출원일자 2016년02월26일
심사청구일자 2016년02월26일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
김선국
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 전자정보대 516호(서천동)
정철승
경기도 안산시 상록구 해양1로 11, 611동 1602호 (사동, 안산고잔6차푸르지오)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김연권

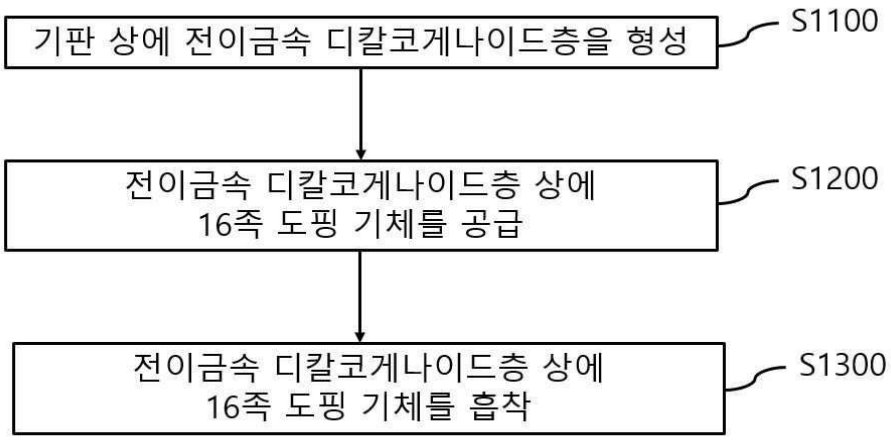
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **전이금속 디칼코게나이드 박막 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 전이금속 디칼코게나이드 박막 및 그 제조방법을 개시한다. 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법은 기판 상에 전이금속 디칼코게나이드층을 형성하는 단계; 상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 16족 도핑 기체를 공급하는 단계; 및 상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 16족 도핑 기체를 흡착시키는 단계를 포함한다. 또한, 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막은 기판; 상기 기판 상에 형성되고 16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층을 포함한다.

대 표 도 - 도6



(52) CPC특허분류
C23C 16/22 (2013.01)
C23C 16/44 (2013.01)
C23C 16/45525 (2013.01)
H01L 21/28518 (2013.01)
H01L 21/28568 (2013.01)
H01L 31/0392 (2013.01)
H01L 31/18 (2013.01)
H01L 2924/01103 (2013.01)
Y02E 10/50 (2013.01)

(72) 발명자
문현성
경기도 용인시 처인구 경안천로 368, 3001동 110호(유방동, 인정프린스아파트)

박희경
경기도 하남시 하남대로 895, 101동 1601호(덕풍동, 라인아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014M3A9D7070732
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 헬스케어원천기술개발
연구과제명 생체신호 진단용 인공피부센서 개발
기 여 율 1/4
주관기관 경희대학교 산학협력단
연구기간 2014.12.11 ~ 2017.12.10이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 -
부처명 연구성과실용화진흥원
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 연구성과사업화지원사업 기술업그레이드 R&D 사업
연구과제명 대면적 2차원 나노판상 성장을 통한 차세대 고이동도박막전자소자 개발
기 여 율 1/4
주관기관 경희대학교 산학협력단
연구기간 2014.12.01 ~ 2015.11.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2013M3C1A3059590
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 첨단융합기술개발
연구과제명 가변렌즈용 고유연 광전자 나노소자 연구
기 여 율 1/4
주관기관 경희대학교 산학협력단
연구기간 2013.09.17 ~ 2016.02.28이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015R1A5A1037548
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 선도연구센터지원사업
연구과제명 건설구조물 내구성 혁신 연구센터
기 여 율 1/4
주관기관 한양대학교 에리카산학협력단
연구기간 2015.05.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

화학기상증착법(CVD)을 이용하여 기판 상에 공공(vacancy)이 형성된 전이금속 디칼코게나이드층을 형성하는 단계;

상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 16족 도핑 기체를 공급하는 단계; 및

200℃ 내지 250℃의 온도로 열에너지를 가하여 상기 공공에 상기 16족 도핑 기체를 흡착시키는 단계

를 포함하는 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열에너지는 1시간 내지 3시간 동안 가해지는 것을 특징으로 하는 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 16족 도핑 기체는 O_2, NO, NO_2, CO 및 CO_2로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 16족 도핑 기체를 흡착시키는 단계 후,

상기 16족 도핑 기체가 흡착된 전이금속 디칼코게나이드층 상에 보호층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 보호층은 Al_2O_3, HfO_3, SiNx 및 SiO_2로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 보호층은 원자층증착법(ALD), 플라즈마화학기상증착법(PECVD) 또는 스퍼터링(Sputtering)을 통하여 형성되는 것을 특징으로 하는 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전이금속 디칼코게나이드 박막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층을 포함하는 박막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 주기율표 16족에 속하는 원소 중 산소(O), 황(S), 셀레늄(Se) 및 텔루륨(Te), 폴로늄(Po)의 다섯 원소를 산소족 원소(oxygen group element)라고 하고, 이들 중 황, 셀레늄 및 텔루륨의 세 원소만을 황족원소 또는 칼코겐(chalcogens)이라고도 한다.

[0004] 주기율표 16족에 속하는 원소 중 산소, 황 및 셀레늄은 대표적인 비금속원소이나 이밖에는 원자번호의 증가와 함께 비금속성을 잃고 금속성이 증가한다. 또한, 셀레늄, 텔루륨 및 폴로늄은 희유원소(rare element)이고, 이들 중 폴로늄은 천연방사성 원소이다.

[0005] 전이금속(transition metal)은 전이원소(transition element)라고도 불리며, 주기율표의 3족 내지 12족에 속하는 원소를 모두 포함한다.

[0006] 전이금속 디칼코게나이드(transition metal dichalcogenide, TMDC 또는 TMD)는 전이금속과 칼코겐의 화합물로서 그래핀과 유사한 2차원 구조를 가지는 나노 재료이다. 그 두께는 수 원자층의 두께로 매우 얇기 때문에 유연하고 투명한 특성을 가지며, 전기적으로는 반도체 및 도체 등의 다양한 성질을 보인다.

[0007] 특히, 반도체 성질의 전이금속 디칼코게나이드의 경우, 적절한 밴드갭(band gap)을 가지면서 수백 ㎠/V·s의 전자 이동도를 보이므로 트랜지스터 등의 반도체 소자의 응용에 적합하고 향후 유연 트랜지스터 소자에 큰 잠재력을 가지고 있다.

[0008] 또한, 전이금속 디칼코게나이드 물질 중 가장 활발히 연구되고 있는 MoS_2, WS_2 등의 경우 단층 상태에서 다이렉트 밴드갭(direct band gap)을 가지므로 효율적인 광 흡수가 일어날 수 있어 광센서, 태양전지 등의 광소자 응용에 적합하다.

[0009] 이러한 전이금속 디칼코게나이드 나노 박막을 제조하는 방법은 최근에 활발히 연구되어 왔다. 그러나 이와 같은 전이금속 디칼코게나이드 박막이 위와 같은 소자로서 적용되기 위한 특성, 즉, 박막을 대면적으로 균일하게 그리고 연속적으로 합성할 수 있는 방법 등이 요구된다.

[0010] 층상구조를 갖는 전이금속 디칼코게나이드 박막은 층 바깥으로 뻗어나오는 댕글링 본드(dangling bond)가 없기 때문에 일반적으로 도핑이 어려우므로, 박막을 손상시키지 않고 높은 결정성을 가지는 도핑된 전이금속 칼코게나이드 박막을 형성하는 기술개발이 필요하다.

[0011] 한편, 화학기상증착법(CVD)을 통해서 얻어진 MoS_2, $MoSe_2$ 등의 전이금속 디칼코게나이드 박막은 성장 동안에 공공(vacancy)이 생성될 수 있고, 이로 인해 전도도가 낮은 절연체의 특성을 보여, 반도체 소재로 사용하기에 적합하지 않은 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허공보 제10-2015-0129485호(2015. 11. 20, 도핑 된 금속 칼코게나이드 박막의 제조 방법 및 그 박막)

(특허문헌 0002) 대한민국등록특허공보 제10-1465211호(2014. 11. 19, 도핑된 금속 칼코게나이드 박막의 제조방법)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 실시예는 이러한 문제점을 극복하고자, 16족 도핑 기체가 공공(vacancy)을 채워서 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층을 포함하는 박막 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법은 기판 상에 전이금속 디칼코게나이드층을 형성하는 단계; 상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 16족 도핑 기체를 공급하는 단계; 및 상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 16족 도핑 기체를 흡착시키는 단계를 포함한다.

[0017] 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법에 있어서, 상기 16족 도핑 기체는 O_2, NO, NO_2, CO 및 CO_2로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법에 있어서, 상기 전이금속 디칼코게나이드층은 화학기상증착법(CVD)을 통하여 형성될 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법에 있어서, 상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 16족 도핑 기체를 흡착시키는 단계는 상기 16족 도핑 기체에 열에너지를 가하여 상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 상기 16족 도핑 기체를 흡착시킬 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 측면에 따른 상기 열에너지는 150℃ 내지 250℃의 온도의 열이 가해질 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법에 있어서, 상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 16족 도핑 기체를 흡착시키는 단계는, 상기 16족 도핑 기체를 플라즈마화하여 상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 상기 16족 도핑 기체를 흡착시킬 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 측면에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법에 있어서, 상기 16족 도핑 기체를 흡착시키는 단계 후, 상기 16족 도핑 기체가 흡착된 전이금속 디칼코게나이드층을 어닐링하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 측면에 따른 상기 전이금속 디칼코게나이드층을 어닐링하는 단계는, 150℃ 내지 250℃의 온도로 1시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.

[0024] 본 발명의 다른 측면에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법에 있어서, 상기 16족 도핑 기체를 흡착시키는 단계 후, 상기 16족 도핑 기체가 흡착된 전이금속 디칼코게나이드층 상에 보호층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명의 다른 측면에 따른 상기 보호층은 Al_2O_3, HfO_3, SiN_x 및 SiO_2로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명의 다른 측면에 따른 상기 보호층은 원자층증착법(ALD), 플라즈마화학기상증착법(PECVD) 또는 스퍼터링(Sputtering)을 통하여 형성될 수 있다.

[0027] 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막은 기판; 상기 기판 상에 형성되고 16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층을 포함한다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막에 있어서, 상기 16족 도핑 기체는 O_2, NO, NO_2, CO 및 CO_2로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명의 다른 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막에 있어서, 상기 전이금속 디칼코게나이드 박막은 상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 보호층을 더 포함할 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 상기 보호층은 Al_2O_3를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따르면 화학기상증착법을 이용하여 단시간 및 대면적으로 전이금속 디칼코게나이드 박막을 제조할 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 화학기상증착법에 의해 형성된 공공을 가진 전이금속 디칼코게나이드층을 16족 도핑 기체로 도핑하여 반도체 특성을 가지는 전이금속 디칼코게나이드 박막을 제조할 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 전이금속 디칼코게나이드층의 도핑시 열에너지를 이용하여 제조공정 수가 감소된 전이금속 디칼코게나이드 박막을 제조할 수 있다.

[0035] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 전이금속 디칼코게나이드층의 도핑시 플라즈마를 이용하여 도핑의 균일성이 향상된 전이금속 디칼코게나이드 박막을 제조할 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 16족 도핑 기체로 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층 상에 보호층을 형성하여 안정성이 향상된 전이금속 디칼코게나이드 박막을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1 내지 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조과정을 나타내는 개략도이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

도 8은 본 발명의 다른 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

도 9는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

도 10a 내지 도 10c는 본 발명의 일 측면에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 도핑 과정을 나태내는 모식도이다.

도 11 및 도 12는 본 발명의 일 측면에 따른 전이금속 디칼코게나이드의 V-I 특성을 나타내는 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일 측면에 따른 (a) 퓨어(pure) 전이금속 디칼코게나이드, (b) 공공(vacancy)을 가진 전이금속 디칼코게나이드 및 (c) 산소가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드의 분자 모형을 나타내는 개략도이다.

도 14는 본 발명의 일 측면에 따른 (a) 퓨어(pure) 전이금속 디칼코게나이드, (b) 공공(vacancy)을 가진 전이금속 디칼코게나이드 및 (c) 산소가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드의 에너지 밴드 구조를 나타내는 개략도이다.

도 15는 본 발명의 일 측면에 따른 퓨어(pure) 전이금속 디칼코게나이드, 공공(vacancy)을 가진 전이금속 디칼코게나이드 및 산소가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드의 상태밀도(DOS)를 나타내는 그래프이다.

도 16은 본 발명의 일 측면에 따른 상이한 개수의 공공(vacancy)을 가진 전이금속 디칼코게나이드의 상태밀도(DOS)를 나타내는 그래프이다.

도 17은 본 발명의 일 측면에 따른 상이한 농도로 산소가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드의 상태밀도(DOS)를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0040] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다

(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0041] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0042] 또한, '또는' 이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

[0043] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0044] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

[0045] 이하 본 발명의 명세서에서 사용되는 용어 "전이금속 디칼코게나이드층"은 본 발명의 실시예에 따라 형성된 전이금속 디칼코게나이드로 이루어진 물질층을 의미하고, 용어 "16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층"은 전이금속 디칼코게나이드층이 16족 도핑 기체로 도핑된 물질층을 의미하며, 용어 "전이금속 디칼코게나이드 박막"은 최종적으로 제조된 16족 도핑 기체로 도핑된 전이금속 디칼코게나이드 물질층을 의미한다.

[0046] 여기서, "전이금속 디칼코게나이드 박막"은 '기판 및 상기 기판 상에 형성된 16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층'을 의미할 수 있고, '기판, 상기 기판 상에 형성된 16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층 및 상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 형성된 보호층'을 의미할 수도 있다.

[0047] 또한, "전이금속 디칼코게나이드 박막"은 최종적으로 제조된 후 기판이 제거된, '16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층'을 의미할 수 있고, '16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층 및 상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 형성된 보호층'을 의미할 수도 있다.

[0049] 이하에서는 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막을 도면을 참조하여 상세하게 설명하기로 한다.

[0050] 도 1 내지 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조과정을 나타내는 개략도이다.

[0051] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 기판(110)은 전이금속 디칼코게나이드층을 형성시키기 위한 베이스 기판으로서, 전이금속 디칼코게나이드층을 성장시키기 위한 성장 기판일 수 있다.

[0052] 기판(110)은 Si, SiO_2, BN, Ge, GaN, AlN, GaP, InP, GaAs, SiC, Al_2O_3, $LiAlO_3$, MgO, 유리, 석영, 사파이어, 그래파이트, 그래핀, 금속호일, PEN(poly ethylene naphthalate) 및 PET(poly ethylene terephthalate) 중 적어도 어느 하나를 이용할 수 있다. 상기 금속호일은 구리호일 또는 골드호일일 수 있다.

[0053] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드층(120)은 기판(110) 상에 형성된다.

[0054] 전이금속 디칼코게나이드층(120)은 화학기상증착법(CVD)을 통하여 형성될 수 있다. 구체적으로, 기판(110)이 위치하는 공정 챔버 내로 전이금속 소스 가스 및 칼코겐 소스 가스를 공급시키면, 상기 소스 가스들이 기판(110) 상에서 화학반응을 통하여 전이금속 디칼코게나이드층(120)을 형성하게 된다.

[0055] 일례로, 전이금속 디칼코게나이드층은 다음과 같은 방법으로 형성될 수 있다. 먼저, 전이금속 디칼코게나이드층을 형성시키기 위한 공정 챔버 내의 온도를 예를 들어, 약 800℃ 정도로 적당하게 설정한다. 이때, 온도는 단계적으로 서서히 증가시켜도 된다.

[0056] 이후, 소스 가스를 기판 상으로 잘 운반시킬 수 있도록 아르곤 가스와 같은 운반 가스를 공급한다. 이때, 소스 가스가 합성하는데 도움이 되도록 수소 가스를 함께 공급할 수 있다.

[0057] 이어서, 상기 운반 가스를 통하여 MoO_3 또는 WO_3와 같은 전이금속 소스 가스 및 S_2 또는 Se_2와 같은 칼코겐 소스 가스를 기판 상에 공급한다. 약 1시간 정도의 소정 시간 후, 이렇게 공급된 소스 가스들에 의하여 기판 상에는

전이금속 디칼코게나이드층이 형성되게 된다.

[0058] 전이금속 디칼코게나이드층을 형성하기 위한, 전이금속 소스 가스는 Ti, Hf, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Zn 및 Sn으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나의 전이금속 소스를 포함할 수 있다.

[0059] 구체적으로, 전이금속 소스는 전이금속 원소를 포함하는 화합물일 수 있다. 예를 들어, $TiCl_4$, TiF_4, TiI_4, $HfCl_4$, HfI_4, $ZrCl_4$, ZrI_4, VCl_3, $VoCl_3$, $NbCl_5$, $TaCl_5$, TaF_5, TaI_5, $MoCl_5$, MoO_3, $Mo(CO)_6$, WCl_6, WCl_4, WF_6, WO_3, $WOCl_4$, $TcCl_4$, $ReCl_4$, $ReCl_5$, $ReCl_6$, $CoCl_2$, $CoCp(CO)_2$, CoI_2, $CoCp_2$, $RhCl_5$, $IrCl_3$, $NiCl_2$, $NiCp_2$, $PdCl_2$, $PtCl_2$, $ZnCl_2$, ZnI_2, $SnCl_2$, $SnCl_4$ 및 SnI_4으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 전이금속 소스를 포함할 수 있다.

[0060] 전이금속 디칼코게나이드층을 형성하기 위한, 칼코겐 소스 가스는 S, Se 및 Te으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나의 칼코겐 소스를 포함할 수 있다.

[0061] 구체적으로, 칼코겐 소스는 칼코겐 원소를 포함하는 화합물일 수 있다. 예를 들어, S_2, H_2S, SO_2, Se_2, H_2Se, SeO_2, SeF_4, Te_2, H_2Te, TeO_3, TeO_2 및 TeF_4으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나의 칼코겐 소스를 포함할 수 있다.

[0062] 상기 전이금속 소스 가스 및 칼코겐 소스 가스를 운반시키기 위한 운반 가스는, 예를 들어, 아르곤 가스, 수소 가스 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0063] 도 3 및 도 4를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 16족 도핑 기체(130)는 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 흡착된 후, 전이금속 디칼코게나이드층(120) 내에 도핑되게 되어, 16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층(140)이 형성되게 된다.

[0064] 구체적으로, 도 3에 도시된 바와 같이, 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 16족 도핑 기체(130)가 흡착된다. 여기서 16족 도핑 기체(130)는 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 물리적으로 흡착되어 있는 상태로서, 이를 화학적 흡착 상태로 변경하기 위한 후처리가 필요하다.

[0065] 보다 구체적으로, 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 물리적으로 흡착된 16족 도핑 기체(130)를 화학적으로 흡착시키기 위하여, 후처리를 행함으로써 16족 도핑 기체(130)는 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 화학적으로 흡착하게 되고, 결과적으로 도 4에 도시된 바와 같이, 전이금속 디칼코게나이드층(120) 내에 도핑되어 16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층(140)을 형성하게 된다.

[0066] 16족 도핑 기체(130)는 O(산소)와 같은 16족의 원소를 포함하고 전이금속 디칼코게나이드층(120)에 도핑되는 합성 기체로서, 예를 들어, O_2, NO, NO_2, CO 및 CO_2로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0067] 본 발명의 일 측면에 따른 16족 도핑 기체(130)는 전술한 바와 같이 다양한 종류를 포함하고 있어, 그 종류의 선택에 따라 전이금속 디칼코게나이드층(120)의 도핑 정도를 조절할 수 있고, n-타입 또는 p-타입의 도핑 타입을 조절할 수 있다.

[0068] 밀도함수이론(DFT, density function theory) 시뮬레이션에서 보여지는 것처럼 순수 반도체에 공공(vacancy)이 많으면 p-타입의 특성을 보이므로, 일례로 전이금속 디칼코게나이드 반도체에서 열처리를 통해 S, Se 등의 16족 원소의 자리에 공공(vacancy)이 형성되면, 공공(vacancy)이 형성된 전이금속 디칼코게나이드 반도체는 p-타입의 특성을 보이게 된다.

[0069] 구체적으로, p-타입의 특성을 보이는 이유는 공공(vacancy)이 형성됨에 따라 페르미 레벨이 변화하기 때문인데, DFT 시뮬레이션에서 p-타입의 특성을 보이는 페르미 레벨은 공공(vacancy)이 100개 원자 중 2개의 비율로 생기는 것으로 매우 높은 비율이라고 볼 수 있다.

[0070] 한편, 본 발명의 일 측면에 따르면, 화학기상증착 방법을 통하여 전이금속 디칼코게나이드층을 대면적으로 형성할 경우, 전이금속 디칼코게나이드층 내에는 공공(vacancy)이 생기게 되고, 이렇게 공공이 형성된 전이금속 디칼코게나이드층은 공공이 없는 순수한 전이금속 디칼코게나이드층에 비하여, 부도체적인 특성을 갖게 된다.

[0071] 이에 따라, 화학기상증착 방법을 통하여 대면적으로 형성된 전이금속 디칼코게나이드층을 16족 도핑 기체로 도

핑하게 되면, 전이금속 디칼코게나이드층 내에 존재하던 공공에 16족 도핑 기체가 채워지게 되고, 칼코겐과 동일한 족에 위치하는 16족 도핑 기체가 채워짐으로써, 16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층은 공공이 없는 순수한 전이금속 디칼코게나이드층과 같이 반도체적 특성을 갖게 된다.

[0072] 16족 도핑 기체(130)는 챔버 내에 저진공 상태로 공급될 수 있다. 구체적으로, 챔버의 압력은 10^{-9} Torr 내지 10^{-2} Torr의 저진공일 수 있다.

[0073] 16족 도핑 기체(130)를 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 흡착시키는 방법으로는 열에너지를 이용하거나 플라즈마를 이용할 수 있다. 상기 열에너지 또는 상기 플라즈마를 이용하여 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 16족 도핑 기체(130)를 흡착시키는 방법은, 추후 도 7 내지 도 9의 다양한 실시예를 참고하여 설명하기로 한다.

[0074] 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 측면에 따른 보호층(150)은 16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층(140) 상에 부가적으로 형성될 수 있다. 구체적으로, 보호층(150)은 본 발명의 일 측면에 따른 부가적인 구성요소로서, 필수 구성요소는 아니다.

[0075] 보호층(150)은 16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층(140)의 안정성을 향상시키기 위한 역할을 한다. 구체적으로, 전이금속 디칼코게나이드층 내에 도핑되어 있는 16족 도핑 기체가 전이금속 디칼코게나이드층을 빠져 나가지 않고 안정적으로 잘 도핑되어 있을 수 있도록 도와주는 패시베이션(passivation)층의 역할을 수행할 수 있다.

[0076] 보호층(150)은 절연체 물질을 이용하여 형성되고, 그 물질에 특별히 제한하는 것은 아니나, 예를 들어, 보호층(150)은 Al_2O_3, HfO_3, SiN_x, SiO_2 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다. 바람직하게는, Al_2O_3을 포함하여 보호층(150)을 형성할 수 있다.

[0077] 보호층(150)은 원자층증착법(ALD), 플라즈마화학기상증착법(PECVD) 또는 스퍼터링(Sputtering)을 이용하여 형성할 수 있다.

[0078] 원자층증착법(ALD)은 일반적으로, 기판 표면과의 화학적인 결합을 이용하여 전구체(분자)를 기판의 표면에 화학흡착시킨 후 흡착된 전구체를 표면 화학반응을 통하여 다음 전구체와 치환, 연소, 수소화(protonation) 등의 반응을 시켜 흡착과 치환을 번갈아 진행(사이클을 반복)하기 때문에, 초미세 층간(layer-by-layer) 증착이 가능하고 산화물을 최대한 얇게 쌓을 수 있는 특징이 있다.

[0079] 원자층증착법은 열 원자층증착법(Thermal ALD) 및 플라즈마 원자층증착법(PEALD; Plasma Enhanced ALD)으로 나누어질 수 있다.

[0080] 열 원자층증착법은 열 에너지가 전구체 및 산화제의 반응에 관여하는 방법이고, 플라즈마 원자층증착법은 반응챔버에 전원을 인가하여 전기적으로 반응 기체를 플라즈마로 분해하여 반응을 일으키는 방법이며, 플라즈마 원자층증착법은 플라즈마 발생장치에 따라 리모트 플라즈마 원자층증착법(Remote Plasma ALD)과 다이렉트 플라즈마 원자층증착법(Direct Plasma ALD)으로 구분될 수 있다.

[0081] 원자층증착법에 있어서, 산소 전구체로서는 수증기(H_2O), 산소(O_2), 산소 플라즈마(O_2 plasma), 오존(O_3) 또는 알코올 등을 사용할 수 있다.

[0082] 보호층(150)은 특정의 원자층증착법에 한정되지 않고 다양한 원자층 증착법을 이용하여 형성될 수 있다.

[0084] 이하에서는 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법을 도 6 내지 도 9를 참조하여 상세하게 설명하기로 한다.

[0085] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

[0086] 도 6을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법은 기판 상에 전이금속 디칼코게나이드층을 형성하는 단계(S1100); 상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 16족 도핑 기체를 공급하는 단계(S1200); 및 상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 16족 도핑 기체를 흡착시키는 단계(S1300)를 포함한다.

[0087] 단계 S1100에서는, 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 기판(110) 상에 전이금속 디칼코게나이드층(120)을 형성

한다.

[0088] 기판(110)은 전이금속 디칼코게나이드 박막을 형성시키기 위한 베이스 기판으로서, 전이금속 디칼코게나이드층을 성장시키기 위한 성장 기판일 수 있다.

[0089] 기판(110)은 Si, SiO_2, BN, Ge, GaN, AlN, GaP, InP, GaAs, SiC, Al_2O_3, $LiAlO_3$, MgO, 유리, 석영, 사파이어, 그래파이트, 그래핀, 금속호일, PEN(poly ethylene naphthalate) 및 PET(poly ethylene terephthalate) 중 적어도 어느 하나를 이용할 수 있다. 상기 금속호일은 구리호일 또는 골드호일일 수 있다.

[0090] 전이금속 디칼코게나이드층(120)은 화학기상증착법을 통하여 형성될 수 있다. 구체적으로, 기판(110)이 위치하는 공정 챔버 내로 전이금속 소스 가스 및 칼코겐 소스 가스를 공급시키면, 상기 소스 가스들이 기판(110) 상에서 화학반응을 통하여 전이금속 디칼코게나이드층(120)을 형성하게 된다.

[0091] 단계 S1200에서는, 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 16족 도핑 기체를 공급한다(미도시).

[0092] 16족 도핑 기체(130)는 O(산소)와 같은 16족의 원소를 포함하고 전이금속 디칼코게나이드층(120)에 도핑되는 합성 기체로서, 예를 들어, O_2, NO, NO_2, CO 및 CO_2로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0093] 16족 도핑 기체(130)는 챔버 내에 저진공 상태로 공급될 수 있다. 구체적으로, 챔버의 압력은 10^{-9} Torr 내지 10^{-2} Torr의 저진공일 수 있다.

[0094] 단계 S1300에서는, 도 3에 도시된 바와 같이, 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 16족 도핑 기체(130)를 흡착시킨다.

[0095] 구체적으로, 단계 S1200에서 공급된 16족 도핑 기체(130)는, 단계 S1300에서 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 흡착되고, 소정 시간이 지난 후, 전이금속 디칼코게나이드층(120) 내에 도핑되게 되며, 결과적으로 16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층(140)을 형성하게 된다.

[0096] 본 발명의 일 측면에 따르면, 화학기상증착 방법을 통하여 전이금속 디칼코게나이드층을 대면적으로 형성할 경우, 전이금속 디칼코게나이드층 내에는 공공(vacancy)이 생기게 되고, 이렇게 공공이 형성된 전이금속 디칼코게나이드층은 공공이 없는 순수한 전이금속 디칼코게나이드층에 비하여, 부도체적인 특성을 갖게 된다.

[0097] 이에 따라, 화학기상증착 방법을 통하여 대면적으로 형성된 전이금속 디칼코게나이드층을 16족 도핑 기체로 도핑하게 되면, 전이금속 디칼코게나이드층 내에 존재하던 공공에 16족 도핑 기체가 채워지게 되고, 칼코겐과 동일한 족에 위치하는 16족 도핑 기체가 채워짐으로써 16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층은 공공이 없는 순수한 전이금속 디칼코게나이드층과 같이 반도체적 특성을 갖게 된다.

[0098] 16족 도핑 기체(130)를 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 흡착시키는 방법으로는 열에너지를 이용하거나 플라즈마를 이용할 수 있다. 상기 열에너지 또는 상기 플라즈마를 이용하여 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 16족 도핑 기체(130)를 흡착시키는 방법은, 이하 도 7 내지 도 9의 다양한 실시예를 참고하여 설명하기로 한다.

[0100] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법을 도 7를 참조하여 상세하게 설명하기로 한다. 본 발명의 일 실시예는 설명의 편의상 도 6과 동일한 단계 및 그 구성요소에 대한 구체적인 특징은 도 6의 설명을 참조하기로 한다.

[0101] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

[0102] 도 7을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법은 기판 상에 전이금속 디칼코게나이드층을 형성하는 단계(S1110); 상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 16족 도핑 기체를 공급하는 단계(S1210); 및 열에너지를 가하여 상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 16족 도핑 기체를 흡착시키는 단계(S1310)를 포함한다.

[0103] 단계 S1110에서는, 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 기판(110) 상에 전이금속 디칼코게나이드층(120)을 형성하고, 단계 S1210에서는, 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 16족 도핑 기체를 공급한다(미도시).

[0104] 단계 S1310에서는, 도 3에 도시된 바와 같이, 열에너지를 가하여 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 16족 도핑 기체(130)를 흡착시킨다.

[0105] 본 발명의 일 실시예는 단계 S1310에서, 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 16족 도핑 기체(130)를 흡착시킬 때, 열에너지를 이용하는 것을 특징으로 한다.

[0106] 구체적으로, 단계 S1210에서 공급된 16족 도핑 기체(130)는 단계 S1310에서 열에너지에 의하여 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 흡착된다. 보다 구체적으로, 단계 S1310에서는 16족 도핑 기체(130)가 전이금속 디칼코게나이드층(120)에 충분히 흡착될 수 있도록 16족 도핑 기체(130)에 충분한 열에너지가 가해진다.

[0107] 여기서, 열에너지는 150℃ 내지 250℃의 온도의 열이 가해질 수 있고, 바람직하게는 200℃ 내지 250℃의 온도의 열이 가해질 수 있다. 100℃ 미만의 온도로 열에너지를 가하게 되면, 16족 도핑 기체(130)는 전이금속 디칼코게나이드층(120)에 충분히 흡착 및 도핑되지 않을 수 있고, 400℃ 초과의 온도로 열에너지를 가하게 되면, 전이금속 디칼코게나이드층(120)에 결함이 발생할 가능성이 있다.

[0108] 단계 S1310에서 16족 도핑 기체(130)에 열에너지를 가하게 되면, 16족 도핑 기체(130)는 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 먼저 물리적으로 흡착된 후, 열에너지가 지속적으로 가해지는 동안 어닐링 효과가 동시에 일어나, 물리적으로 흡착되어 있던 16족 도핑 기체(130)가 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 화학적으로 흡착되게 된다.

[0109] 이렇게 열에너지를 공급받아 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 흡착된 16족 도핑 기체(130)는 소정 시간이 지난 후, 전이금속 디칼코게나이드층(120) 내에 도핑되게 되어, 결과적으로 도 4에 도시된 바와 같이, 16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층(140)을 형성하게 된다.

[0110] 따라서 본 발명의 일 실시예에 따라 열에너지를 이용하여 16족 도핑 기체(130)로 전이금속 디칼코게나이드층(120)을 도핑할 경우, 전이금속 디칼코게나이드층(120)에 대한 16족 도핑 기체(130)의 물리적 흡착 및 화학적 흡착이 동시에 일어나, 한 번의 공정으로 전이금속 디칼코게나이드층(120)을 16족 도핑 기체(130)로 도핑할 수 있어, 16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층(140)의 제조공정 수를 감소시킬 수 있다.

[0112] 이하에서는 본 발명의 다른 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법을 도 8을 참조하여 상세하게 설명하기로 한다. 본 발명의 다른 실시예는 설명의 편의상 도 6 및 도 7과 동일한 단계 및 그 구성요소에 대한 구체적인 특징은 도 6 및 도 7의 설명을 참조하기로 한다.

[0113] 도 8은 본 발명의 다른 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

[0114] 도 8을 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법은 기판 상에 전이금속 디칼코게나이드층을 형성하는 단계(S1120); 상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 16족 도핑 기체를 공급하는 단계(S1220); 상기 16족 도핑 기체를 플라즈마화하여 상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 흡착시키는 단계(S1320); 및 상기 16족 도핑 기체가 흡착된 전이금속 디칼코게나이드층을 어닐링하는 단계(S1420)를 포함한다.

[0115] 단계 S1120에서는, 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 기판(110) 상에 전이금속 디칼코게나이드층(120)을 형성하고, 단계 S1220에서는, 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 16족 도핑 기체를 공급한다(미도시).

[0116] 단계 S1320에서는, 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 16족 도핑 기체를 플라즈마화하여 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 흡착시킨다.

[0117] 본 발명의 다른 실시예는 단계 S1320에서, 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 16족 도핑 기체(130)를 흡착시킬 때, 플라즈마를 이용하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 다른 실시예에 따라 전이금속 디칼코게나이드층의 도핑시 플라즈마를 이용할 경우, 도핑의 균일성을 향상시킬 수 있다.

[0118] 구체적으로, 단계 S1220에서 공급된 16족 도핑 기체(130)는 단계 S1320에서 플라즈마에 의하여 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 흡착된다.

[0119] 보다 구체적으로, 단계 S1320에서는 16족 도핑 기체(130)가 전이금속 디칼코게나이드층(120)에 충분히 흡착될 수 있도록 16족 도핑 기체(130)에 충분한 플라즈마를 16족 도핑 기체(130)를 플라즈마화한다.

[0120] 단계 S1320에서 16족 도핑 기체(130)에 플라즈마를 가하게 되면, 16족 도핑 기체(130)는 플라즈마화되고, 플라즈마화된 16족 도핑 기체(130)는 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 물리적으로 흡착된다.

[0121] 물리적 흡착으로 16족 도핑 기체가 도핑되는 경우, 일정 시간이 지나면 도핑된 기체의 결합이 끊어질 수 있으므로 열에너지를 제공하여 물리적 흡착을 화학적 흡착으로 바꿔줄 필요가 있다.

[0122] 단계 S1420에서는, 16족 도핑 기체(130)가 흡착된 전이금속 디칼코게나이드층(120)을 어닐링한다.

[0123] 어닐링의 온도 및 시간은 16족 도핑 기체(130)가 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 흡착되기에 충분한 조건이면 특별히 한정하지는 않는다. 예를 들어, 어닐링은 150℃ 내지 250℃의 온도로 수행될 수 있고, 1시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.

[0124] 이렇게 플라즈마화되어 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 물리적으로 흡착된 16족 도핑 기체(130)는 어닐링에 의하여 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 화학적으로 흡착되게 되고, 결과적으로 도 4에 도시된 바와 같이, 16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층(140)을 형성하게 된다.

[0126] 이하에서는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법을 도 9를 참조하여 상세하게 설명하기로 한다. 본 발명의 또 다른 실시예는 설명의 편의상 도 6 내지 도 8과 동일한 단계 및 그 구성요소에 대한 구체적인 특징은 도 6 내지 도 8의 설명을 참조하기로 한다.

[0127] 도 9는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

[0128] 도 9를 참조하면, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 제조방법은 기판 상에 전이금속 디칼코게나이드층을 형성하는 단계(S1130); 상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 16족 도핑 기체를 공급하는 단계(S1230); 상기 16족 도핑 기체를 플라즈마화하여 상기 전이금속 디칼코게나이드층 상에 흡착시키는 단계(S1330); 및 상기 16족 도핑 기체가 흡착된 전이금속 디칼코게나이드층 상에 보호층을 형성하는 단계(S1430)를 포함한다.

[0129] 단계 S1130에서는, 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 기판(110) 상에 전이금속 디칼코게나이드층(120)을 형성하고, 단계 S1230에서는, 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 16족 도핑 기체를 공급한다(미도시).

[0130] 단계 S1330에서는, 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 16족 도핑 기체를 플라즈마화하여 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 흡착시킨다.

[0131] 본 발명의 또 다른 실시예는 도 8을 참조하여 설명한 본 발명의 다른 실시예와 마찬가지로, 단계 S1330에서, 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 16족 도핑 기체(130)를 흡착시킬 때, 플라즈마를 이용하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 또 다른 실시예에 따라 전이금속 디칼코게나이드층의 도핑시 플라즈마를 이용할 경우, 도핑의 균일성을 향상시킬 수 있다.

[0132] 구체적으로, 단계 S1230에서 공급된 16족 도핑 기체(130)는 단계 S1330에서 플라즈마에 의하여 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 흡착된다.

[0133] 보다 구체적으로, 단계 S1330에서는 16족 도핑 기체(130)가 전이금속 디칼코게나이드층(120)에 충분히 흡착될 수 있도록 16족 도핑 기체(130)에 충분한 플라즈마를 16족 도핑 기체(130)를 플라즈마화한다.

[0134] 단계 S1330에서 16족 도핑 기체(130)에 플라즈마를 가하게 되면, 16족 도핑 기체(130)는 플라즈마화되고, 플라즈마화된 16족 도핑 기체(130)는 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 물리적으로 흡착된다.

[0135] 단계 S1430에서는, 16족 도핑 기체(130)가 흡착된 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 보호층(150)을 형성한다(미도시).

[0136] 본 발명의 또 다른 실시예는 본 발명의 다른 실시예의 단계 S1420에서 어닐링처리하는 것과는 달리, 단계 S1430에서 보호층(150)을 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0137] 보호층(150)은 16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층(140)의 안정성을 향상시키기 위한 역할을 한다. 구체적으로, 전이금속 디칼코게나이드층 내에 도핑되어 있는 16족 도핑 기체가 전이금속 디칼코게나이드층을 빠져 나가지 않고 안정적으로 잘 도핑되어 있을 수 있도록 도와주는 패시베이션(passivation)층의 역할을 수행할 수 있다.

[0138] 보호층(150)은 절연체 물질을 이용하여 형성되고, 그 물질에 특별히 제한하는 것은 아니나, 예를 들어, 보호층(150)은 Al_2O_3, HfO_3, SiN_x, SiO_2 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있

다. 바람직하게는, Al_2O_3을 포함하여 보호층(150)을 형성할 수 있다.

[0139] 보호층(150)은 원자층증착법(ALD), 플라즈마화학기상증착법(PECVD) 또는 스퍼터링(Sputtering)을 이용하여 형성할 수 있다.

[0140] 보호층(150)은 특정의 원자층증착법에 한정되지 않고 다양한 원자층 증착법을 이용하여 형성할 수 있으나, 바람직하게는, 열 원자층증착법을 이용하여 형성할 수 있다.

[0141] 전이금속 디칼코게나이드층(120) 상에 물리적으로 흡착된 16족 도핑 기체(130)는 보호층(150)에 의하여 대기와의 접촉이 방지되어 흡착이 풀리지 않는 효과를 가질 수 있고, 보호층(150)의 형성 공정 중 가해지는 열에 의하여, 물리적 흡착이 화학적 흡착으로 변화될 수 있다.

[0142] 이에 따라, 결과적으로 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막은, 도 5에 도시된 바와 같이, 16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층(140) 상에 보호층(150)이 형성된 모습을 나타내게 된다.

[0144] 이하에서는 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 도핑 과정을 도 10a 내지 도 10c을 참조하여 상세하게 설명하기로 한다.

[0145] 도 10a 내지 도 10c는 본 발명의 일 측면에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 도핑 과정을 나태내는 모식도이다.

[0146] 도 10a 내지 도 10c을 참조하면, 본 발명의 일 측면에 따른 전이금속 디칼코게나이드 박막의 도핑 과정은, 전이금속 디칼코게나이드층 상에 16족 도핑 기체가 공급되는 단계(도 10a 참조), 전이금속 디칼코게나이드층 상에 16족 도핑 기체가 물리적으로 흡착되는 단계(도 10b 참조) 및 전이금속 디칼코게나이드층 상에 16족 도핑 기체가 화학적으로 흡착되는 단계(도 10c 참조)를 포함한다.

[0147] 도 10b를 참조하면, 전이금속 디칼코게나이드층 상에 16족 도핑 기체가 물리적으로 흡착하는 단계에서 열에너지를 가하거나 플라즈마를 통하여 S, Se 또는 Te 등의 자리에 공공(vacancy)이 생기게 되고, 도 10c를 참조하면, 전이금속 디칼코게나이드층 상에 16족 도핑 기체가 상기 공공 부분에 16족 도핑 기체가 대신 자리하게 되어 화학적으로 흡착하게 된다.

[0148] 물리적 흡착은 화학적 흡착에 비하여 상대적으로 약한 결합, 즉 언제든지 흡착이 풀리거나 흡착된 물질이 언제든지 떨어져 나갈 수 있는 결합이기 때문에, 물리적 흡착을 화학적 흡착으로 바꿔주는 단계가 필요하다. 본 발명의 실시예에서는 다양한 방법으로 열을 가하여 16족 도핑 기체의 물리적 흡착을 화학적 흡착으로 바꾼다.

[0149] S, Se 또는 Te 등의 자리를 대신한 16족 도핑 기체는 전기적으로 기존 원소와 다른 역할을 하여 도핑이 되고, 16족 도핑 기체의 다른 원소들도 함께 존재하므로 이 원소들이 어떤 원소이고 어떤 역할을 하느냐에 따라 도핑의 정도나 n-타입 및 p-타입의 도핑 타입을 결정할 수 있다. 또한, 16족 도핑 기체의 농도나 공공(vacancy)의 농도를 조절하여 도핑의 정도나 n-타입 또는 p-타입의 도핑 타입을 조절할 수 있다.

[0150] 일례로, $MoSe_2$으로 구성된 전이금속 디칼코게나이드층에 O_2로 구성된 16족 도핑 기체가 도핑될 경우, O_2가 도핑된 $MoSe_2$층이 형성될 수 있다.

[0152] 이하에서는 본 발명의 일 측면에 따른 전이금속 디칼코게나이드의 V-I 특성을 도 11 및 도 12를 참조하여 상세하게 설명하기로 한다.

[0153] 도 11 및 도 12는 본 발명의 일 측면에 따른 전이금속 디칼코게나이드의 V-I 특성을 나타내는 그래프이다.

[0154] 구체적으로, 도 11은 도핑되지 않은 일반적인 전이금속 디칼코게나이드의 V-I 특성을 나타내는 그래프이고, 도 12는 본 발명의 일 측면에 따라 16족 도핑 기체로 도핑된 전이금속 디칼코게나이드의 V-I 특성을 나타내는 그래프이다.

[0155] 도 11을 참조하면, 화학기상증착 방법을 통하여 대면적으로 형성된 전이금속 디칼코게나이드층은, 전이금속 디칼코게나이드층의 성장 과정 중 전이금속 디칼코게나이드층 내에 공공이 생기게 되어, 도 11에 도시된 바와 같이, 거의 전류가 흐르지 않는 부도체적인 특성을 나타낸다.

[0156] 반면, 도 12를 참조하면, 본 발명의 일 측면에 따라 화학기상증착 방법을 통하여 대면적으로 형성된 전이금속 디칼코게나이드층을 16족 도핑 기체로 도핑할 경우, 16족 도핑 기체로 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층은 도 12에 도시된 바와 같이, 반도체 특성을 나타내게 된다.

[0157] 구체적으로, 도 11 및 도 12를 비교하면, 16족 도핑 기체로 도핑되지 않은 화학기상증착 방법에 의하여 대면적으로 형성된 전이금속 디칼코게나이드층에 비하여 본 발명의 일 측면에 따라 16족 도핑 기체로 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층이 보다 향상된 반도체 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0159] 이하에서는 일 측면에 따른 (a) 퓨어(pure) 전이금속 디칼코게나이드, (b) 공공(vacancy)을 가진 전이금속 디칼코게나이드 및 (c) 산소가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드의 분자 모형, 에너지 밴드 구조 및 상태밀도(DOS)를 도 13 내지 도 17을 참조하여 상세하게 설명하기로 한다.

[0160] 도 13은 본 발명의 일 측면에 따른 (a) 퓨어(pure) 전이금속 디칼코게나이드, (b) 공공(vacancy)을 가진 전이금속 디칼코게나이드 및 (c) 산소가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드의 분자 모형을 나타내는 개략도이다.

[0161] 도 13을 참조하면, (a)는 퓨어(pure) $MoSe_2$를 나타내고, (b)는 퓨어(pure) $MoSe_2$에 반하여 Se 원소 2개가 비어, 2개의 공공을 가진 $MoSe_2$를 나타내며, (c)는 $MoSe_2$에 반하여 Se 원소 2개가 2개의 O 원소로 치환되어 2개의 O가 도핑된 $MoSe_2$를 나타낸다. 이때, Se 원소의 기준 개수는 100개이다.

[0162] 도 14는 본 발명의 일 측면에 따른 (a) 퓨어(pure) 전이금속 디칼코게나이드, (b) 공공(vacancy)을 가진 전이금속 디칼코게나이드 및 (c) 산소가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드의 에너지 밴드 구조를 나타내는 개략도이다.

[0163] 도 14를 참조하면, (a)의 퓨어(pure) $MoSe_2$는 1.1 eV 내지 1.5 eV의 밴드갭 에너지를 갖고, (b)의 2개의 공공을 가진 $MoSe_2$는 1.1 eV 내지 1.5 eV의 밴드갭 에너지를 가지며, (c)의 2개의 O가 도핑된 $MoSe_2$ 또한 1.1 eV 내지 1.5 eV의 밴드갭 에너지를 가진다. 이를 통해, 공공의 존재 및 O 도핑 여부에 따른 $MoSe_2$의 밴드갭 에너지는 변화하지 않음을 알 수 있다.

[0164] 반면, 공공의 존재 및 O 도핑 여부에 따라 $MoSe_2$의 페르미 레벨(Ef, Fermi-level)은 변화하여 n-타입 또는 p-타입의 특성을 보이는 것을 이후의 도면들을 통해 알 수 있다.

[0165] 도 15 내지 도 17은 본 발명의 일 측면에 따른 퓨어(pure) 전이금속 디칼코게나이드, 공공(vacancy)을 가진 전이금속 디칼코게나이드 및/또는 산소 원자(atoms)가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드의 상태밀도(DOS, Density of states)를 나타내는 그래프로서, 에너지(Energy(eV)에 따른 상태수(number of states(eV))로 도시된다.

[0167] 도 15는 본 발명의 일 측면에 따른 퓨어(pure) 전이금속 디칼코게나이드, 공공(vacancy)을 가진 전이금속 디칼코게나이드 및 산소가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드의 상태밀도(DOS)를 나타내는 그래프이다.

[0168] 구체적으로, 퓨어(pure) 전이금속 디칼코게나이드는 퓨어(pure) $MoSe_2$이고, 공공(vacancy)을 가진 전이금속 디칼코게나이드는 2개의 공공을 가진 $MoSe_2$이며, 산소가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드는 2개의 O가 도핑된 $MoSe_2$이다.

[0169] 도 15를 참조하여 DFT 시뮬레이션을 통하여 이들의 페르미 레벨(E_f)을 계산해보면, 퓨어(pure) $MoSe_2$의 페르미 레벨은 -0.1222 eV이고, 2개의 공공을 가진 $MoSe_2$의 페르미 레벨은 -0.1470 eV이며, 2개의 O가 도핑된 $MoSe_2$의 페르미 레벨은 -0.1258 eV으로 나타났다.

[0170] 이로 인해, $MoSe_2$에 공공이 존재할 경우, 퓨어(pure) $MoSe_2$에 비하여 페르미 레벨이 낮으나, $MoSe_2$에 O가 도핑될 경우 페르미 레벨이 퓨어(pure) $MoSe_2$와 유사한 정도로 페르미 레벨이 다시 높아지는 것을 확인할 수 있다.

[0171] 도 16은 본 발명의 일 측면에 따른 상이한 개수의 공공(vacancy)을 가진 전이금속 디칼코게나이드의 상태밀도(DOS)를 나타내는 그래프이다. 구체적으로, 도 16은 2개의 공공(vacancy)을 가진 $MoSe_2$와 3개의 공공(vacancy)을 가진 $MoSe_2$의 상태밀도(DOS)를 나타내었다.

[0172] 도 16을 참조하면, 도 15에서와 마찬가지로 퓨어(pure) $MoSe_2$의 페르미 레벨은 -0.1222 eV이고, 2개의 공공을 가진 $MoSe_2$의 페르미 레벨은 -0.1470 eV 인 것에 반하여, 3개의 공공을 가진 $MoSe_2$의 페르미 레벨은 -0.1451 eV으로 나타났다.

[0173] 한편, 도 17은 본 발명의 일 측면에 따른 상이한 농도로 산소가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드의 상태밀도(DOS)를 나타내는 그래프이다. 구체적으로, 도 17은 2개의 O가 도핑된 $MoSe_2$와 3개의 O가 도핑된 $MoSe_2$의 상태밀도(DOS)를 나타내었다.

[0174] 도 17을 참조하면, 도 15에서와 마찬가지로 퓨어(pure) $MoSe_2$의 페르미 레벨은 -0.1222 eV이고, 2개의 O가 도핑된 $MoSe_2$의 페르미 레벨은 -0.1258 eV인 것에 반하여, 3개의 O가 도핑된 $MoSe_2$의 페르미 레벨은 -0.1273 eV으로 나타났다.

[0175] 이로 인해, $MoSe_2$에 공공이 존재하는 경우와 O가 도핑된 정도에 따라 $MoSe_2$의 페르미 레벨은 변하게 되고, 페르미 레벨의 변화에 따라 $MoSe_2$가 n-타입 또는 p-타입 반도체로 도핑되는 것을 알 수 있다. 구체적으로, DFT 시뮬레이션에 설명된 바와 같이, Se 원소 100개 중 2개의 농도로 공공이 생긴 경우, 페르미 레벨의 변화에 따라 p-타입 반도체의 특성을 보이게 된다.

[0176] 그러나 본 발명의 실시예에 따라 화학기상증착법에 의하여 성장된 $MoSe_2$층의 경우, 공공의 농도가 낮으므로, 도핑이 되는 과정에서 페르미 레벨이 변화하지만 미드갭(midgap) 부근에 위치하게 되고, 이로 인한 낮은 캐리어 농도(carrier concentration)로 인해 절연체(insulator)의 특성을 가지게 된다.

[0177] 이러한 공공을 가진 $MoSe_2$층을 O_2로 도핑하게 되면, 비율과 상관없이 공공이 O_2로 도핑되게 되고, $MoSe_2$층이 n-타입 반도체 특성을 보여주게 된다. 따라서 전류가 흐르지 않던 $MoSe_2$층에 전류가 흐르게 된다.

[0179] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따르면 화학기상증착법을 통하여 대면적으로 형성되나 공공의 존재로 인해 절연체 특성을 가지는 전이금속 디칼코게나이드층을 16족 도핑 기체로 도핑함으로써 반도체 특성을 가지는 전이금속 디칼코게나이드 박막을 제조할 수 있다.

[0181] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0182] 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

[0184] 110: 기판

120: 전이금속 디칼코게나이드층

130: 16족 도핑 기체

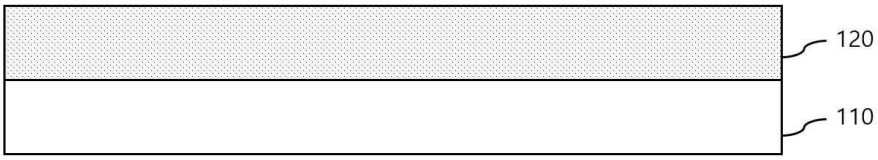
140: 16족 도핑 기체가 도핑된 전이금속 디칼코게나이드층

150: 보호층

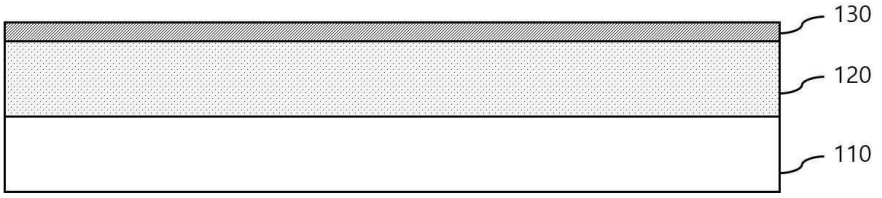
도면

도면1

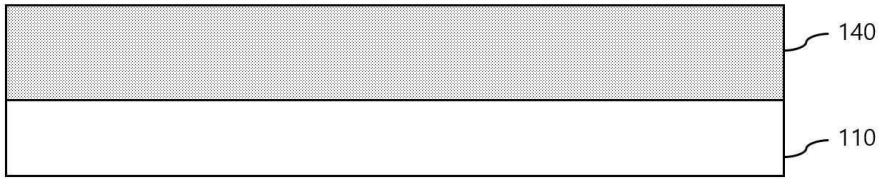
도면2



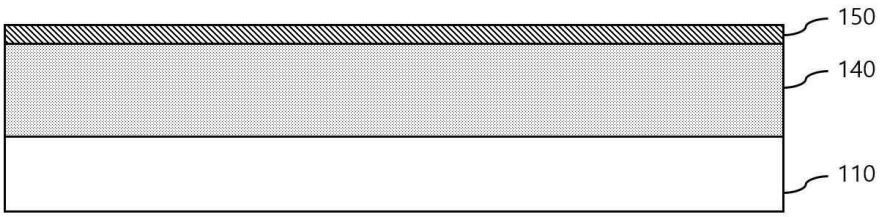
도면3



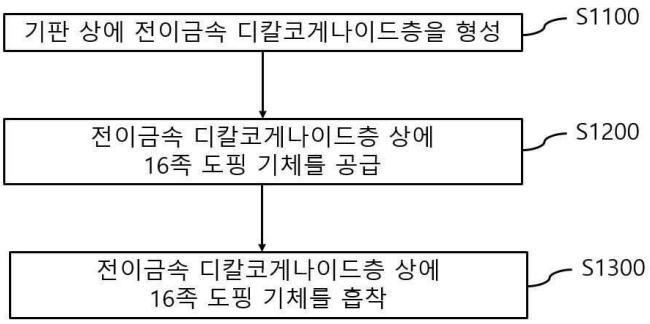
도면4



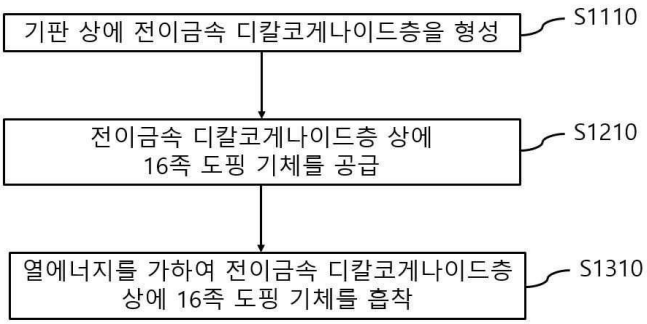
도면5



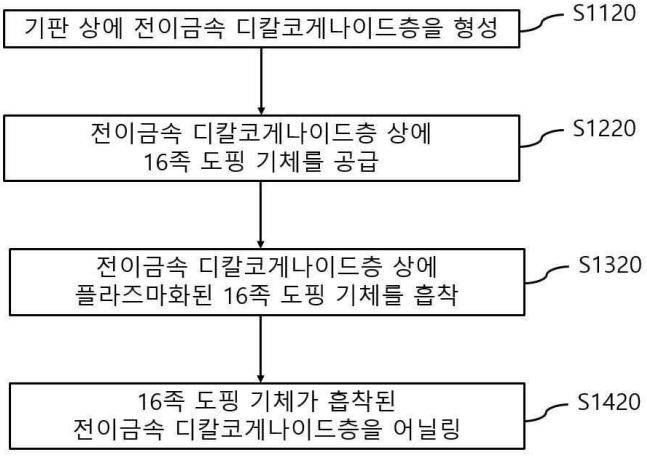
도면6


기판 상에 전이금속 디칼코게나이드층을 형성
S1100
전이금속 디칼코게나이드층 상에
16족 도핑 기체를 공급
S1200
전이금속 디칼코게나이드층 상에
16족 도핑 기체를 흡착
S1300

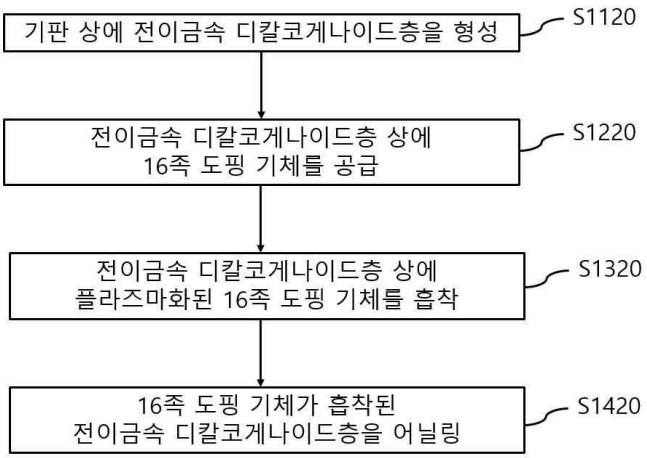
도면7


기판 상에 전이금속 디칼코게나이드층을 형성
S1110
전이금속 디칼코게나이드층 상에
16족 도핑 기체를 공급
S1210
열에너지를 가하여 전이금속 디칼코게나이드층
상에 16족 도핑 기체를 흡착
S1310

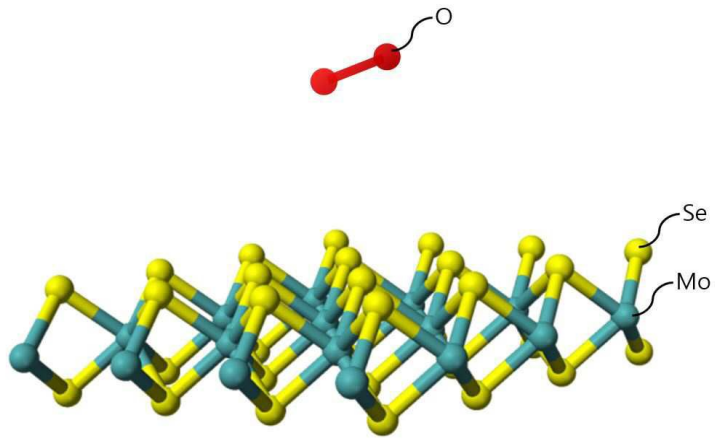
도면8


기판 상에 전이금속 디칼코게나이드층을 형성
S1120
전이금속 디칼코게나이드층 상에
16족 도핑 기체를 공급
S1220
전이금속 디칼코게나이드층 상에
플라즈마화된 16족 도핑 기체를 흡착
S1320
16족 도핑 기체가 흡착된
전이금속 디칼코게나이드층을 어닐링
S1420

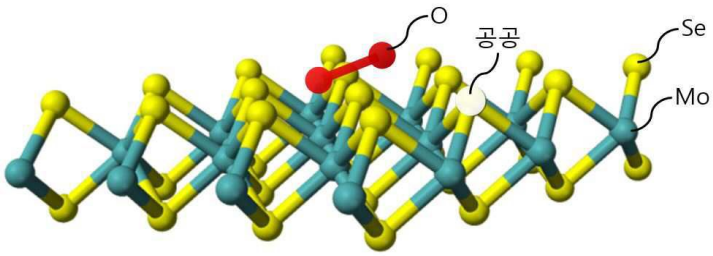
도면9



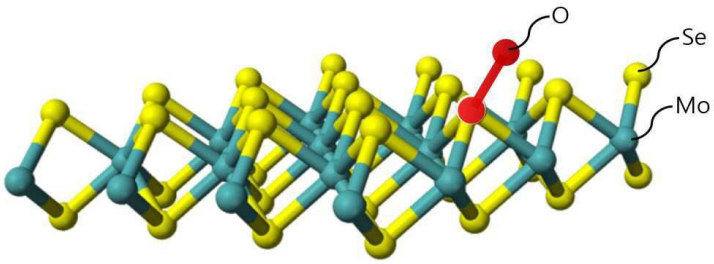
도면10a



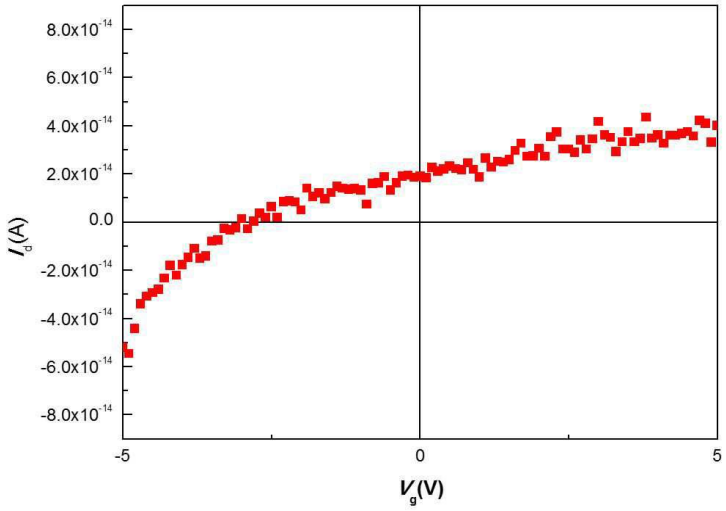
도면10b



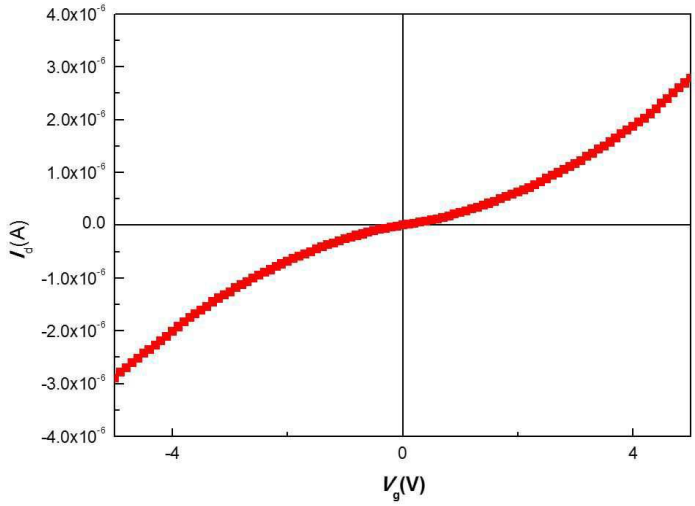
도면10c



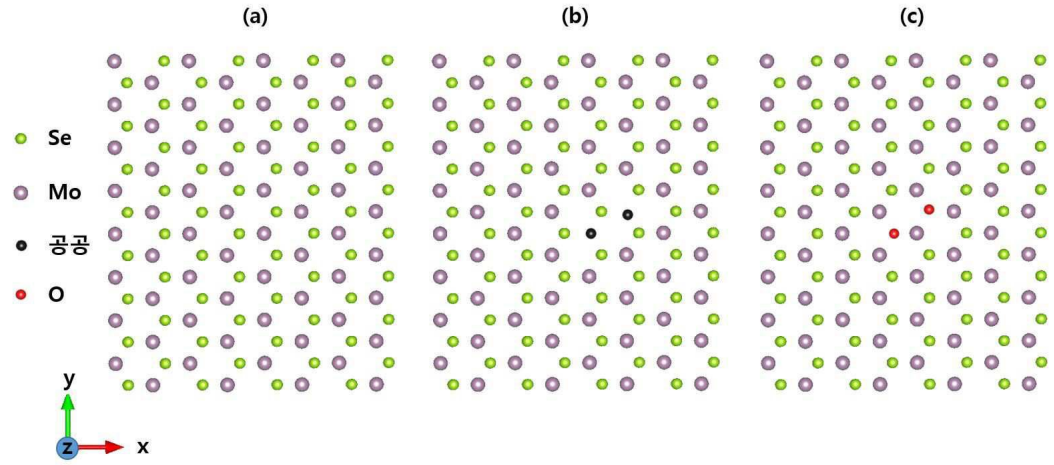
도면11



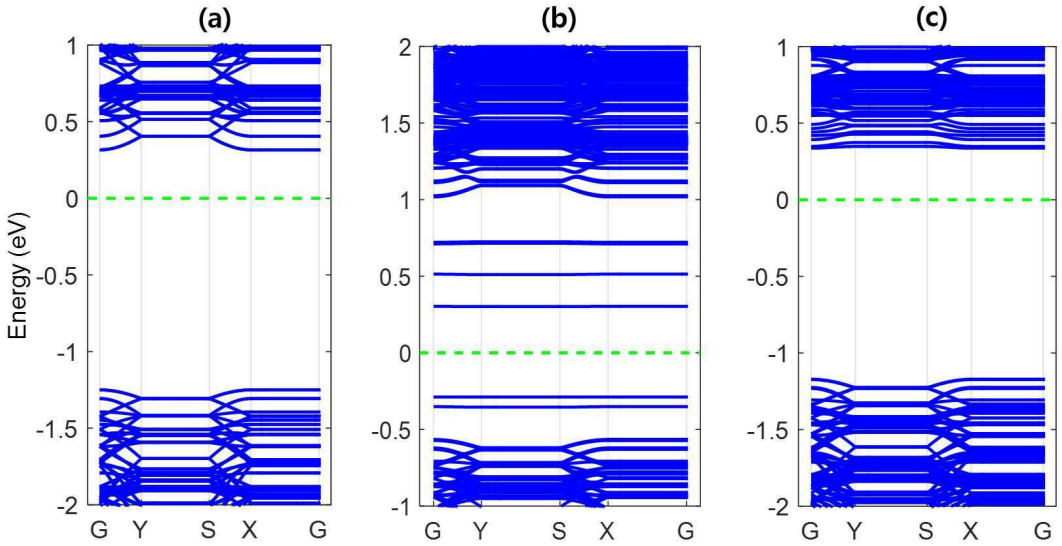
도면12



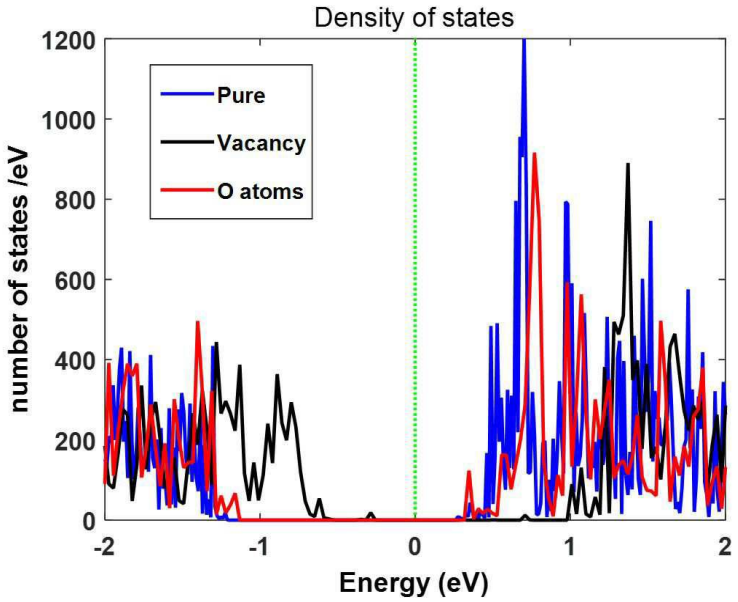
도면13



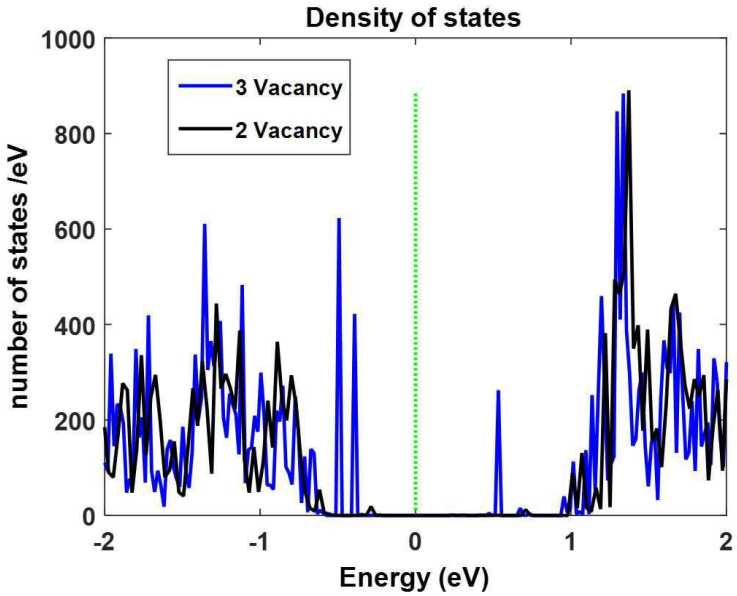
도면14



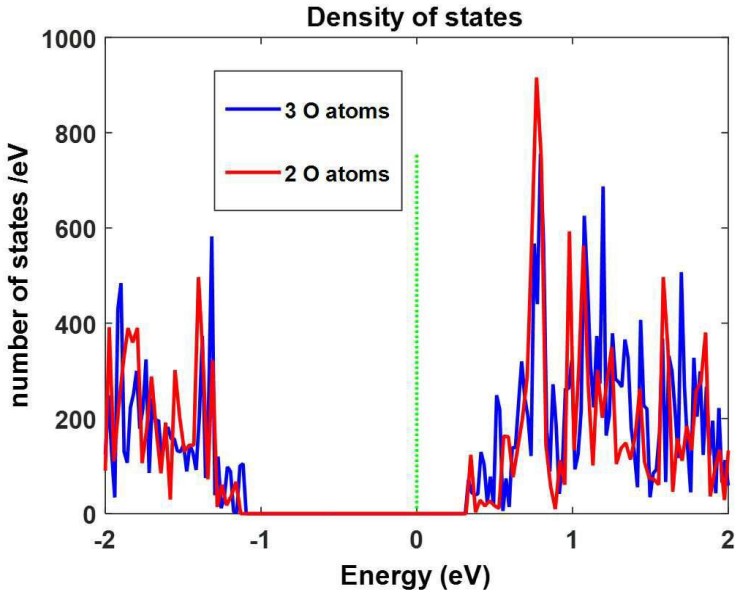
도면15


Density of states
Pure
Vacancy
O atoms
number of states /eV
Energy (eV)
1200
1000
800
600
400
200
0
-2
-1
0
1
2

도면16


Density of states
3 Vacancy
2 Vacancy
number of states /eV
Energy (eV)
1000
800
600
400
200
0
-2
-1
0
1
2

도면17


Density of states
1000
800
600
400
200
0
number of states /eV
3 O atoms
2 O atoms
-2
-1
0
1
2
Energy (eV)