극박막 흑린의 제조

DOI: 10.3938/PhiT.26.019

김 정 원

Fabrication Ultrathin Black Phosphorous Layers

Jeong Won KIM

Even though black phosphorus (BP) is one of the promising two-dimensional (2D) materials for future smart devices, its chemical instability in ambient conditions and lack of a bottom-up approach for its synthesis demand a well-controlled fabrication method. In the line of such efforts, efficient etching scheme using mild ultraviolet light and oxygen gas is introduced. Ozone molecules generated by O_2 photolysis oxidize BP to form phosphorous oxides. After the oxide is removed by water rinse, the BP surface appears highly flat and resistive to further oxidation. This simple photochemical method provides a new fabrication strategy of BP and possibly other 2D semiconductors in the way of their bandgap control.

흑린의 장점과 그 이용상 문제점

Black phosphorus(흑린, BP)는 transition metal dichalcogenides(TMDs)에 이어 미래 소재로의 가능성이 매우 큰 2차원 반도체 물질 중 하나이다. 그림 1에 정리한 대로 가장 널리 알려진 그래핀보다는 전하이동도가 낮지만, TMD보다는 일 반적으로 높다. 그러나 그래핀에는 없는 적당한 밴드갭을 가지고 있어서 반도체소자로 사용될 가능성이 훨씬 크다. 더구나 두께와 상관없이 모두 직접 밴드갭 천이를 보여주기 때문에 근적외선 영역의 광학소자나 촉매로서의 응용가능성도 크다. 화학적 측면에서 인이라는 단일 원소로 이루어져 있기 때문에

저자약력

김정원 박사는 1997년 KAIST 화학과에서 이학박사학위를 받았다. LG반도체, 연세대 물리학과, 프리츠하버 연구원을 거쳐 현재 표준과학연구원 소재계 농축정센터 책임연구원으로 재직 중이다. (jeongwonk@kriss.re.kr)

Fig. 1. Advantages of BP material, bridging between graphene and metal dichalcogenides.^[4]

물질의 합성에 있어 원소성분에 따른 문제를 걱정할 필요가 없는 것이 또 하나의 장점이다. 그러나 응용 영역을 확장하기 위해서는 몇 가지 장애를 극복해야 한다.^[1,2] 첫째, 얇은 박막의 대면적 대량 생산이 아직은 불가능하다. 이에 대한 근본적인 이유는 단결정 BP가 고압 및 고온에서 합성되기 때문이다.^[3] 그림 2에서와 같이 일각에서는 매우 얇은 BP 층을 생성하기 위한 액상 박리법이 제안되고 있지만, 이렇게 만들어진 BP의 크기는 단지 몇 μm 정도이고, 그것도 두께 균일성을 완전히 제어할 수 없기 때문에 TMD의 경우와 비교할 때 개선의 여지가 많이 남아있다. BP에 관련된 두 번째 이슈는 빛에 의해 형

REFERENCES

- [1] L. Li, *et al.*, Nat. Nanotech. 9, 372 (2014).
- [2] F. Xia, H. Wang and Y. Jia, Nat. Commun. 5, 4458 (2014).
- [3] E. Shoichi, A. Yuichi, T. Shin-ichi and N. Shin-ichiro, Jpn. J. Appl. Phys. 21, L482 (1982).
- [4] X. Liang, *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. 112, 4523 (2015).

Fig. 2. Issues on BP to be solved. (a) thickness control^[9] and (b) air stability.

성된 수화된 superoxide 음이온을 포함하는 자발적인 표면 산화, 화학적인 취약성이다.^[5] SiO_2/Si 와 같이 자연적으로 성장한 산화물 층과 비교할 때, 표면의 인산화물은 패시베이션층으로 사용할 수 없고 두께와 표면 거칠기 또한 제어가 불가능하다. 이에 따라 BP를 활용한 전자소자의 안정성과 신뢰성에 관한 심각한 문제가 제기된다. 이러한 산화를 피하기 위해 BP 소자는 폴리머, Al_2O_3 , 그래핀 또는 h-BN 및 화학적인 기능화 등으로 표면을 보호해야 한다. 그러나 이를 위해서는 복잡한 공정을 위한 추가적인 비용을 감수해야 한다.

정밀하고 효율적인 BP의 두께 제어는 또 다른 기술적 과제다. 그래핀이나 TMD 물질과는 달리, BP의 화학기상 증착이나 원자층 증착과 같은 상향식 접근법은 아직 보고된 바 없다. 강한 가시광선 레이저와 O_2/H_2O 분위기에서 유발되는 광산화, Ar^+ 및 O_2 플라즈마 처리로 에칭함으로써 원자층 갯수를 제어하기도 했지만 이들은 종종 거친 표면과 수십 nm 두께의 인산화물(P_xO_y)을 남긴다.^[6,7] 그러나 이러한 처리로 생성된 부수적인 산화물과 불순물을 제거하여 양질의 샘플을 생성한다 해도 추가산화를 막기 위해서 신속한 표면처리는 여전히 필요하다. 이러한 문제들을 극복하기 위해 여기서는 대기압에서 생성되는 자외선 활성화산소(UV-activated oxygen, UVO)를 이용한 매우 효율적이고 간단한 식각 방법을 소개한다. 산소 분위기에 자외선($\lambda < 250$ nm)을 조사하면 노광 시간을 변경함으로써 nm 두께 이하의 정밀도로 단일층까지 BP 필름 두께를 제어할 수 있다.^[8] 식각 반응은 UVO 화학종에 의한 BP 산화와 인산으로 용해되는 표면 산화물 제거 과정으로 구성되는데 이 과정을 반복하면 원하는 목표 두께에 도달할 수 있다. 또한 물로 씻어 주는 과정에서 산화에 대한 저항성이 크게 향상된 보호 산화물 층이 형성되고 표면이 매우 평탄한 극박막을 얻을 수 있다. BP의 두께가 제어 가능한 간단한 BP 에칭은 다양한 광학 및 전자소자 제작에 바로 적용할 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 이러한 비진공 식각 공정은 막 두께 및 표면 품질을 동시에 모니터링하기에도 유리하다.

Fig. 3. Photochemical etching of BP by UVO. (a~c) Optical images of BP flakes (A&B, 14.6 and 26.3 nm of initial thickness, respectively): pristine (a), after 30-min UVO reaction (b), after rinsing with water (c). (d~f) AFM height images corresponding to a~c.

UVO 식각 반응

위에서 언급한 대로 그림 2처럼 BP는 물, 산소, 빛에 의해 쉽게 산화되는 취약점을 갖고 있다. 만약 이를 역이용하면 어떻게 될까? 그림 3은 BP bulk로부터 기계적인 분리 후에 UVO 처리와 물로 씻은 후 광학형상과 AFM 형상을 각각 얻은 모양이다. 초기 두께가 각각 14.6 and 26.3 nm이었던 두 부분이 30분 UVO 처리 후 47.6, 173.7 nm로 증가한 걸 알 수 있다. 이것은 보다 큰 방울모양의 반응물이 표면에 형성된 것으로 보이며, 산소와 반응하여 증가한 부피를 고려하더라도 매우 큰 증가이다. 비록 형성된 반응물의 정확한 화학적 분석은 힘들지만, 부피의 증가와 동그란 모양으로 보아서 인산화물과 그 수화물이 섞여 있는 상태일 것으로 추정된다. 이후 깨끗한 물로 몇 번 표면을 씻고 질소가스로 말려주면, 두께가 8.1, 20.1 nm로 줄어든 표면을 얻을 수 있다. 즉 UVO에 의해 표면에 생성된 물질이 모두 물에 녹아나간 것이다. 이런 방법으로 얻은 두께 감소로부터 시간당 약 12 nm의 식각속도를 얻을 수 있었다. 물론 식각속도는 산소의 flow rate 및 UV 빛 세기에 의해 바뀔 수 있다. 그러나 이 식각속도가 사용하는 BP의 초기 두께나 조각 내의 위치에 무관하기 때문에 거의 원자층 단위로 식각속도를 조절 가능하다. BP를 그냥 대기 중에 보관한 자연 산화속도와 비교하면 이는 수백 배 빠른 속도이다. 더군다나 UVO-물처리 전후의 표면 거칠기를 AFM 측정값으로 비교하면, 5 nm에서 1 nm로 아직 매끄러운 표면으로 바뀔 걸 확인할 수 있다. AFM 형상을 보면 수 nm의 분해능 이내에서 원래 표면에 있던 작은 방울모양의 이물질이 거의 사라지고, 결함이 거의 없는 깨끗한 표면을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

REFERENCES

- [5] A. Favron, *et al.*, Nat. Mater. **14**, 826 (2015).
- [6] J. Pei, *et al.*, Nat. Commun. **7**, 10450 (2016).
- [7] W. Lu, *et al.*, Nano Res. **7**, 853 (2014).
- [8] H. Kwon, *et al.*, ACS Nano **10**, 8723 (2016).
- [9] S. Seo, *et al.*, Sci. Rep. **6**, 23736 (2016).

Fig. 4. Chemical identification by XPS. P 2p and O 1s core levels of BP before and after UVO etching with a reference spectra for P_2O_5 on the top.

UVO 식각 전후 표면의 화학 분석

시료 표면에 형성되는 화합물을 확인하는 좋은 방법 중 하나가 X선광전자분광학(XPS)이다. 그림 4는 기계적인 박리, UVO 처리, 물로 씻은 후 각각 얻은 P 2p와 O 1s의 속껍질 준위이다. 맨 위의 스펙트럼은 P_2O_5 와 생성물을 비교하기 위해 첨부하였다. 기계적 박리 후에는 약간의 산화된 모양과 표면 오염에 기인한 피크들이 보인다. UVO 처리 후에는 산소에 의한 피크들이 증가하는데, 특히 O 1s를 보면 P_2O_5 와 매우 유사하다. 이 O 1s를 피크 분리하면 산소는 dangling과 bridging의 두 가지 환경으로 2:3의 비율로 존재한다고 유추할 수 있다. 그런데, 물로 처리 후에는 산소에 기인한 피크가 P 2p와 O 1s에서 거의 사라지는 걸 알 수 있다. 이는 위에서 보았던 AFM 그림과 일치하는 결과이다. 한편, 두 가지 O 1s 피크의 상대적인 크기가 역전되는 걸 알 수 있다. 즉 dangling 산소가 더 증가하는데, 이것은 BP 표면을 산화로부터 더 안정화하는데 기여하는 것으로 추정된다. 실제로는 물 처리만으로도 표면의 작은 방울들을 제거하고 평탄한 표면을 얻을 수 있다. 이렇게 준비된 BP 표면의 거칠기를 측정해 보면, 물리적인 박리후보다 훨씬 줄어든 결과를 얻을 수 있고, 이러한 매끈한 표면은 상당기간 지속된다.

단일층까지의 식각

UVO에 의한 식각은 원자층 단위로 식각속도를 제어할 수 있는 것이 큰 장점이다. 위의 AFM에서 관찰되었던 BP 두께의 감소는 Si와 BP에서 기인하는 각각의 라만피크 변화로부터도 확인할 수 있다. 그림 5는 초기 6 nm 두께로부터 시작하여 식

Fig. 5. Raman signals from BP on SiO_2 upon sequential UVO etching. Peak shifts of A_g and B_{2g} indicate that the thickness reaches single or double layer phosphorene in 30 min.

각 시간에 따라 라만신호를 얻은 것이다. BP의 두께가 얇아짐에 따라 Si를 제외한 각 피크 세기가 줄어들음을 알 수 있고, 특히 아주 얇은 두께에서 B_{2g} 가 A_g 에 비교하여 위치가 점점 바뀌는 걸 표시하였다. 식각 30분이 경과한 후에 이들 피크 위치의 차이가 약 30 cm^{-1} 나는 걸로 보아 이때를 전후하여 한두 층 두께에 도달하였음을 감지할 수 있다.^[10] 이렇게 극한의 두께에 도달한 BP는 형광스펙트럼으로도 확인할 수 있다. 지금까지 식각만으로 이렇게 한두 층에 도달한 경우는 매우 드물다.

요약 및 전망

지금까지 실험실에서 간단하게 광화학적 반응을 이용하여 BP의 두께를 조절하는 방법을 소개하였다. 이 방법은 플라즈마와 같은 진공장비가 필요 없고, 강한 레이저를 사용하지 않고도, UV와 산소만을 이용하여 오존을 생성하여 BP와 반응시키는 것이다. 대략적인 식각속도가 시간당 $12 \pm 2\text{ nm}$ 또는 $0.40 \pm 0.07\text{ layer/min}$ 로 실제 공정에 응용하기에 매우 적합하다. 이 UVO에 의한 식각은 원자층 단위로 식각속도를 제어할 수 있고 식각 후 형성된 BP 표면은 매끈하고 공기 중에서 비교적 안정한 화학적 성질을 보여준다. 이러한 간단한 식각 공정은 공정 중에 라만이나 형광스펙트럼으로 BP의 성질을 바로바로 확인 가능하기 때문에 공정관리 측면에서도 유리할 것이다.

BP가 처음 발견된 것은 100년이 넘었지만, 2014년 소자로서 응용가능성을 보여주면서 비로소 관심을 끌기 시작하였다. 그러나 공기 중의 화학적인 취약성 때문에 더 많은 공학적 응용결과를 보여주기에는 접근하기 부족한 물질로 남아있다. 이상적인 2차원 물질로서 물리학자들의 연구 도구로 머물러 있을지, 아니면 그래핀을 능가할 응용소재로 발전할지는 앞으로 몇 년간 학자들과 공학자들의 노력에 달려있다.

REFERENCES

- [10] W. Lu, *et al.*, Nano Res. 7, 853 (2014).