전이금속 칼코겐화합물의 합성과 전자소자 응용

DOI: 10.3938/PhiT.25.036

박용주·장호욱·안종현

Synthesis of Transition-Metal Dichalcogenides and Their Applications in Electronic Devices

Yong Ju PARK, Houk JANG and Jong-Hyun AHN

Graphene, as a two-dimensional (2D) material, has attracted considerable interest for future electronics because of its unique electronic band structure, mechanical flexibility, and optical transparency. However, the absence of a bandgap limits its many applications, including those in electronics, optoelectronics, and various sensors. As a solution for this problem, band-gap engineering has been studied by patterning graphene nanoribbons and using chemical doping, but these methods have resulted in a significant reduction in the carrier mobility. Recently, other 2D materials and transition-metal dichalcogenides (TMDCs) have been exploited to address these challenges. TMDCs have tuneable magnitude and types of bandgaps, as well as a high surface to volume ratio, allowing diverse applications such as transistors, photodetectors and gas sensors. In addition, their mechanical flexibility has provided new opportunities in future electronics, such as wearable devices, flexible displays, and artificial electronic skin. In this article, we review the progress on fabrication/growth

methods for, diverse electronic/optoelectronic applications of, heterostructures in, and flexible electronics made of TMDCs.

원자층 수준의 두께를 지닌 대표적 2차원 물질인 그래핀은 기존의 3차원 물질들로 성취할 수 없는 뛰어난 전기적, 기계적, 광학적 특성으로 인하여 지난 10여 년간 연구자들의 큰 관심을 받아왔다. 이러한 그래핀의 우수한 특성은 밴드갭이 없는 준금속 전자구조로 인하여 기인되지만, 모순적으로 밴드갭이 없다는 단점으로 인하여 기존 실리콘과 같은 반도체물질 기반의 전자산업에 적용하기 어려운 한계점을 지니고 있다. 그래핀의 밴드갭을 형성하기 위한 나노리본 형성과 도핑에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔으나, 밴드갭의 형성이 제한적이고, 밴드갭 형성 시 전하 이동도가 급격히 감소하는 문제가 있다. 이로 인해 우수한 반도체 특성을 지닌 2차원 물질에 대한 관심이 증가되어 왔으며, 특히 전이금속 칼코겐화합물에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

전이금속 칼코겐화합물은 MX_2 의 화학식으로 나타내며, M은 전이금속원소(주기율표 4~6족)이고, X는 칼코겐 원소(주기율표 16족)이다. 단일 층 내에서는 전이금속 원소와 칼코겐 원소들이 매우 강한 공유결합을 이루는 반면에, 각각의 층 사이에는 약한 반데르발스 결합을 하는 층상구조로 이루어져 있어 그래핀과 유사하게 층간 분리를 통하여 원자 수준의 두께를 지닌 박막의 형성이 가능하다(그림 1(a)).^[1] 이러한 구조를 지닌 전이금속 칼코겐화합물은 각각 M, X 원소들에 따라 다양한 종류의 반도체 물질 형성이 가능하며, M 원소의 d 오비탈과 X 원소의 p 오비탈 및 혼성 오비탈의 변화로 인하여 각각 특유의 전도대, 가전도대 및 밴드갭 전자구조를 지니게 된다(그림 1(b)).^[2] 전이금속 칼코겐화합물의 전자구조는 두께가 얇아짐에 따라 오비탈간의 상호작용의 변화로 인하여 간접전이 밴드갭에서 직접전이 밴드갭으로 특성 변화가 가능하기 때문에 직접전이 특성이 필수적

저자약력

박용주 연구원은 2013년부터 연세대학교 전기전자공학부 석박통합과정에 재학 중으로 이차원 소재 기반 유연전자소자, 특히 센서 관련 연구를 중점적으로 수행하고 있다.(pyj631215@gmail.com)

장호욱 박사는 2014년 성균관대학교에서 공학박사 학위 후 현재까지 연세대학교 전기전자공학부에서 박사후연구원으로 재직 중이다. 그래핀, 이차원 반도체 물질과 더불어 초박막 실리콘의 특성과 이를 이용한 유연전자소자를 중점적으로 연구 중이다.(linepic@gmail.com)

안종현 교수는 2001년 포스텍 신소재공학과에서 박사학위 후, University of Illinois at Urbana-Champaign 박사후연구원(2004-2008), 성균관대학교 신소재공학과 조/부교수(2008-2012)를 거쳐 현재 연세대학교 전기전자공학부 교수(2013-현재)와 변형 제어 고성능전자소자 창의연구단 단장으로 재직 중이다.(ahnj@yonsei.ac.kr)

REFERENCES

- [1] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti and A. Kis, Nature Nanotechnology **6**, 147 (2011).
- [2] J. Kang, S. Tongay, J. Zhou, J. B. Li and J. Q. Wu, Applied Physics Letters **102**, 012111 (2013).

Fig. 1. (a) The structure of two dimensional transition metal dichalcogenides (TMDCs) with MX₂ stoichiometry. Adopted with permission from ref. 1. Copyright 2011 Macmillan Publishers LTD. (b) Calculated band alignment of TMDCs. Adopted with permission from ref. 2. Copyright 2013 AIP publishing.

인 광소자로서의 활용이 기대된다. 더 나아가 각각의 다른 전자 구조의 특성을 지닌 전이금속 칼코겐 화합물의 적층을 이용하여 다양한 밴드구조 집합의 이중접합 소재를 구현할 수 있으며, 밴드 구조 조절을 통하여 전하수송 특성을 향상시킬 수 있다.

본 글에서는 조절 가능한 밴드갭뿐만 아니라 우수한 투명성과 기계적 유연성으로 인하여 실리콘 반도체가 성취하기 어려운 영역의 다양한 미래전자소자에 활용될 수 있는 신물질로 최근 활발한 연구가 진행되고 있는 전이금속 칼코겐화합물의 합성 방법, 밴드갭을 지닌 반도체 소재로서 전자소자 응용, 다양한 2차원 소재들 간의 이중접합 구조 그리고 유연전자소자로서 활용방안에 대해 소개하고 앞으로 해결해야 할 문제점들에 대해 살펴보려 한다.

전이금속 칼코겐화합물에 대한 기초적인 연구는 그래핀과 유사하게 기계적 박리법에 의해 제조된 단결정 조각을 이용하여 시작되었다. 하지만 기계적 박리법은 매우 작은 면적의 조각 형성만이 가능하기 때문에 기초적 물성 연구 이외에 대면적 전자소자 구현에는 한계가 있어, 이를 극복하기 위해 고품질, 대면적 합성 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 전이금속 칼코겐화합물의 합성 기술은 1) 용액상에서 결정을 박리하는 방법, 2) 화학기상증착법을 이용하여 합성하는 방법, 3) 용액공정을 통해 합성하는 방법 등 크게 세 가지로 구분할 수 있다. 액상박리법

Fig. 2. (a) Dispersed TMDCs in solvents via liquid phase exfoliation. (b) Free-standing films of TMDCs derived from vacuum filtration. Adopted with permission from ref. 3. Copyright 2011 AAAS. (c) Schematic illustration of chemical vapor deposition (CVD) process. Adopted with permission from ref. 4. Copyright 2012 Wiley-VCH. (e) Schematic illustration of solution-based synthesis of self-assembled TMDCs and (f) the optical microscope image of the resulted TMDCs wires. Adopted with permission from ref. 8. Copyright 2012 Wiley-VCH.

은 공정이 간단하고, 저렴한 비용으로 대량의 전이금속 칼코겐 화합물 박막 조각을 제조할 수 있는 방법으로, 소재 원석을 계면활성제가 첨가된 용액 상에서 초음파를 이용하여 기계적으로 박리하고 분산시켜 단층, 다층 소재를 만들 수 있다. 본 합성법은 주변 환경의 영향을 크게 받지 않을 뿐만 아니라, 원석과 적절한 용액의 선택만으로도 다양한 2차원 소재 다단층 조작 제어가 가능한 장점이 있다. 단결정 조각으로 기초 물성 연구가 용이하고 용도에 따라 복합재 제조나 자기조립 현상과 스프레이법 등으로 박막 형성이 가능하다는 장점을 가지지만, 대면적 소자 집적에 필요한 박막의 경우 조각들이 겹쳐짐에 의해 접촉 저항이 커져 전기적 특성이 크게 감소하는 문제와 박막의 균일도가 떨어진다는 단점이 존재한다(그림 2(a), (b)).^[3]

반면에 고온, 저압에서 원료의 화학반응으로 화합물을 합성하는 방법인 화학기상증착법은 균일한 단층 및 다층 박막의 층수 조절뿐만 아니라 웨이퍼 크기 수준의 대면적 합성이 가능하다는 장점이 있다. 그림 2(c)는 화학기상증착법을 이용한 대표적인 전

REFERENCES

- [3] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H. Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grieveson, K. Theuvsen, D. W. McComb, P. D. Nellist and V. Nicolosi, *Science* **331**, 568 (2011).

이금속 칼코겐화합물인 이황화몰리브덴의 합성 공정 모식도이다.^[4] 기화된 산화몰리브덴과 황을 650도 이상의 고온에서 반응 시킴으로써 이황화몰리브덴을 인접한 기관 위에 박막의 형태로 증착할 수 있다(그림 2(d)).^[4] 2012년에 미국의 연구진에 의하여 단층 이황화몰리브덴 박막을 대면적으로 합성할 수 있는 화학기상증착법이 보고되었으며, 뒤이어 박막의 균일도 및 결정성을 향상시키기 위하여 전이금속 또는 전이금속산화물을 웨이퍼에 증착시켜 황 분위기에서 고온 열처리 하는 방법,^[5] 전이금속 칼코겐화합물 원석을 직접적으로 고온에서 기화시켜 웨이퍼 위에 합성시키는 방법 등의 다양한 연구가 진행되었다.^[6] 최근에는 기존의 분말 원료를 이용한 합성방법이 아닌, 유기금속가스를 이용한 합성 방법이 보고되었다.^[7] 유기금속가스를 이용한 합성 방법은 전구체 가스량의 미세조절이 가능하여 결정립 크기 조절 및 99% 이상의 우수한 균일도의 박막합성이 가능할 뿐만 아니라 적절한 유기금속 가스의 활용으로 다양한 전이금속 칼코겐화합물 합성이 가능하다는 장점이 있다. 화학기상증착법은 어느 정도 우수한 결정성과 균일도의 박막 합성이 가능하지만, 복잡하고 민감한 합성 조건과 고성능 소자 제작에 필요한 고품질 박막 합성의 어려움 등은 해결되어야 할 과제이다.

최근 진공, 고온 공정이 필수적인 화학기상증착법의 단점을 보완하기 위하여 용액기반 공정합성 방법이 제시되고 있다. 상온, 상압에서 기관을 간단히 전구체 용액상에 넣었다 빼내어 말리는 딥코팅(dip-coating) 방법을 이용함으로써 추가적인 설비 없이 손쉽게 대면적의 전이금속 칼코겐화합물을 합성할 수 있다는 장점을 지닌다(그림 2(e)).^[8] 이와 함께 전구체 용액의 기화속도, 농도, 산성도, 표면장력 등의 변수 제어를 통해 박막, 덴드라이트, 와이어 등 다양한 형태와 두께의 화합물 구현이 가능하다는 장점이 있다(그림 2(f)).^[8] 반면 화학기상증착법 등 고온, 저압 공정을 통해 합성되는 전이금속 칼코겐화합물에 비하여 미세한 두께 조절, 결정립 제어와 이에 따른 전기적 특성 제어 등 여러 문제점들이 여전히 남아있어 이를 해결하기 위한 지속적인 연구가 필요하다.

이와 같이 대면적 전이금속 칼코겐화합물을 합성하기 위하여 용액상 결정박리법, 화학기상증착법, 용액기반 공정합성방법 등 다양한 연구가 시도되어 왔으나, 전자소자로의 실질적인 응용을 위해서는 결정립, 두께 및 결함의 제어를 통한 소재의 균일도 및 특성의 조절, 공정 최적화를 통한 재현성 확보, 기존 산업의 인프라를 이용한 생산성 향상 등 여러 문제점들이 산재해 있어 이를 해결하기 위한 지속적인 노력이 필요한 상황이다.

다양한 합성법이 제시되고 있는 전이금속 칼코겐화합물은 기존 2차원 소자인 그래핀과 비교해 밴드갭을 가진다는 큰 장점을 가진다. 특히 구성하는 원소의 종류에 따라 밴드갭이 다르고 두께에 따라 간접천이에서 직접천이 밴드로 제어가 가능할 뿐만 아니라 재료 자체의 두께가 매우 얇아 기존의 3차원 반도체 물질에 비해

표면적 대비 부피비가 크다는 장점을 지니고 있다. 이러한 장점으로 인하여 전이금속 칼코겐화합물은 1) 트랜지스터와 다양한 집적회로, 2) 광전자, 3) 가스센서 등 다양한 전자소자로의 응용이 가능하다.

2차원 전이금속 칼코겐 화합물을 이용한 논리회로 구현 연구는 2011년 스위스 EPFL의 연구그룹에 의해 기계적으로 박리된 단층 이황화몰리브덴과 고유전율 산화하프늄(HfO_2) 절연막을 이용하여 트랜지스터를 구현함으로써 시작되었다. 최초의 2차원 전이금속 칼코겐화합물 기반 트랜지스터는 약 $210 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 높은 전자 이동도, 10^8 의 on/off 비, 74 mV/dec 의 subthreshold swing의 우수한 전기적 특성을 보여주었다(그림 3(a)) 이러한 특성은 산화물반도체와 폴리 실리콘 트랜지스터의 특성(이동도: $50\sim 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)을 능가하는 수준으로 향후 반도체 소재로서의 가능성을 나타내고 있다.^[1] 최근 이러한 전이금속 칼코겐화합물 기반 트랜지스터의 집적을 통하여 다양한 논리소자, SRAM, 5-stage ring oscillator 등의 집적회로의 구현 결과가 미국의 MIT 연구그룹에 의해 보고되었다. 집적화된 회로는 각각 다른 일함수를 지닌 알루미늄(4.08 eV)과 팔라듐($5.12\sim 5.60 \text{ eV}$)을 게이트 전극으로 사용하여 문턱전압을 조절하고, 전자 공핍 모드, 전자 축적 모드로 구동하는 direct-coupled FET Logic 회로를 기반으로 구현되었다. 그림 3(b)는 네 개의 이황화몰리브덴 트랜지스터로 구성된 메모리(SRAM) 구동의 예를 보여주는 것으로 임출력 전압에 따라서 논리 상태 0, 1이 조절되어 전원 공급이 지속되는 동안 저장된 내용을 계속 보관하는 기억장치로서의 안정적인 특성을 보여준다.^[9] 아직은 소량의 트랜지스터를 포함하는 기초 회로 구성 단계에 머물러있지만, 앞으로 전이금속 칼코겐화합물에 적합한 회로 설계와 공정 연구가 뒷받침된다면 전이금속 칼코겐화합물 트랜지스터가 활용될 수 있는 범위가 확대될 것이다.

전이금속 칼코겐화합물은 그 두께를 단층으로 제어하였을 때 직접천이 밴드갭 특성을 보임으로 인하여 기존 간접천이 밴드갭 반도체에 대비 광 흡수율을 크게 높일 수 있어 광전자 소자로의 응용에 적합한 특성을 갖고 있다. 2013년 스위스 연구진에 의해

REFERENCES

- [4] Y. H. Lee, X. Q. Zhang, W. J. Zhang, M. T. Chang, C. T. Lin, K. D. Chang, Y. C. Yu, J. T. W. Wang, C. S. Chang, L. J. Li and T. W. Lin, *Advanced Materials* **24**, 2320 (2012).
- [5] Y. Lee, J. Lee, H. Bark, I. K. Oh, G. H. Ryu, Z. Lee, H. Kim, J. H. Cho, J. H. Ahn and C. Lee, *Nanoscale* **6**, 2821 (2014).
- [6] S. F. Wu, C. M. Huang, G. Aivazian, J. S. Ross, D. H. Cobden and X. D. Xu, *Acs Nano* **7**, 2768 (2013).
- [7] K. Kang, S. E. Xie, L. J. Huang, Y. M. Han, P. Y. Huang, K. F. Mak, C. J. Kim, D. Muller and J. Park, *Nature* **520**, 656 (2015).
- [8] S. K. Lee, J. B. Lee, J. Singh, K. Rana and J. H. Ahn, *Advanced Materials* **27**, 4142 (2015).
- [9] H. Wang, L. L. Yu, Y. H. Lee, Y. M. Shi, A. Hsu, M. L. Chin, L. J. Li, M. Dubey, J. Kong and T. Palacios, *Nano Letters* **12**, 4674 (2012).

Fig. 3. (a) Transfer characteristics of MoS₂ field effect transistor. Adopted with permission from ref. 1. Copyright 2011 Macmillan Publishers LTD. (b) Integrated logic circuits and SRAM operation in read and write mode. Adopted with permission from ref. 9. Copyright 2012 American Chemical Society. (c) Time-resolved photo-response of monolayer TMDCs photodetector. Adopted with permission from ref. 10. Copyright 2013 Macmillan Publishers LTD. (d) Sensing behavior of two- and five-layer TMDCs gas sensors on exposure of NO₂ gas. Adopted with permission from ref. 13. Copyright 2013 American Chemical Society.

여 보고된 단층 이황화몰리브덴 트랜지스터 기반 광검출 소자는 가시광선 영역에서 880 AW⁻¹의 우수한 광반응성을 지니며,^[10] 이러한 특성은 기존 그래핀(6.1 mAW⁻¹),^[11] 복층 이황화몰리브덴 광검출 소자(~100 mAW⁻¹)^[12]보다 각각 약 10⁶배, 약 9000배 높은 특성을 보인다(그림 3(c)). 또한 반복적 사용에도 초기 높은 광검출 특성 유지가 가능하여 고성능 광전자 회로, 바이오 의료 이미지센서, 비디오 레코딩 및 분광학 분야로의 응용이 기대되고 있다. 하지만 전이금속 칼코겐화합물과 기판 사이에 갇힌 전하(trap charge)들에 의해 기인되는 낮은 광 응답속도는 광소자 측면에서 해결되어야 할 중요한 요소이기 때문에 기판의 표면 특성 제어 및 갇힌 전하를 제거하는 연구가 필요하다.

전이금속 칼코겐화합물은 훌륭한 반도체 특성뿐만 아니라 높은 표면적 대비 부피비를 지니고 있고 가스 분자들이 화합물 표면에 접촉 시 전하수송에 의해 전기적 특성이 민감하게 변화한다는 특성이 있어, 흡착된 가스의 종류와 양을 분석할 수 있는 고민감도의 가스 센서로 활용이 가능하다. 가스 센서 동작의 한 예로, 정공보다는 전자에 의한 전하수송이 지배적인 이황화몰리브덴의 표면에 전자 억셉터(acceptor)로서 작용하는 질산 가스가 흡착되었을 경우 이황화몰리브덴의 수송전하는 줄어들어 저항이 증가하게 된다. 반대로 전자 도너(donor)로서 작용하는 암모니아 가스의 경우는 이황화몰리브덴에 수송전하를 증가시킴으로써 저항을 감소시킨다(그림 3(d)).^[13] 최근에는 높은 일함수를 지닌 금속과의 접합을 통해 형성된 쇼트키 장벽(Schottky barrier)을 이

용하여 민감도를 향상시키는 연구결과가 보고되었다.^[14] 흡착되는 가스의 종류에 따라 쇼트키 장벽의 너비가 조절되어 전자 수송 특성이 민감하게 변화한다. 한 예로, 질산 가스의 경우 대기 부피의 5000만분의 1이 포함되어 있는 수준의 20 ppb, 암모니아 가스는 대기 부피의 100만분의 1만큼 포함되어 있는 수준의 1 ppm의 매우 낮은 농도의 가스 검출이 가능하다. 이런 전이금속 칼코겐화합물 기반 고민감도 가스 센서는 산업에서의 유독가스 검출 센서, 인체 내에서 발생하는 휘발성 유기화합물 감지를 통한 질병 진단 센서로서의 활용이 활발히 연구되고 있다. 하지만, 전기적 특성 회복 및 다양한 종류의 가스의 분별적 검출에 대한 문제점들은 해결되어야 할 과제이다.

최근 단일 전이금속 칼코겐화합물뿐만 아니라, 서로 다른 종류의 2차원 물질로 적층된 이종접합 구조 전자 소자 연구도 큰 주목을 받고 있다. 이러한 이종 접합 2차원 소재는 기존 3차원 소재들과 다르게 층간 접합 시 불포화결합(dangling bond)들이 존재하지 않고 접합계면에서 제어 불가능한 중간층의 형성이 없기 때문에 깨끗한 이종접합 계면 형성이 가능하며, 그래핀, 질화붕소와 같은 전극, 절연체 특성을 갖는 2차원소재와 반도체 특성을 갖는 여러 종류의 전이금속 칼코겐화합물의 다양한 이종접합 구조 형성이 용이하여 새로운 개념의 1) 수직형 트랜지스터, 2) 광검출 소자, 3) 발광다이오드 소자에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

그림 4(a)는 그 대표적인 예로 그래핀과 이황화몰리브덴을 조합하여 구현한 수직형 트랜지스터의 구조를 보여준다.^[15] 전이금속 칼코겐화합물과 그래핀을 적층한 수직형 트랜지스터는 전극을 수평적 채널로 연결하는 기존 소자구조에서 벗어나 새로운 형태의 소자 구조를 제시하는 중요한 연구이다. 그동안 그래핀을 기반으로 다양한 수직형 트랜지스터에 대한 연구가 있었지만 on/off 비가 향상되면 전류밀도 저하를 피할 수 없는 문제점을 안고 있어 고속 소자구동에 한계가 있었다. 수직적으로 작용하는 전계효과는 그래핀과 이황화몰리브덴 사이에서 형성되는 쇼트키

REFERENCES

- [10] O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, and A. Kis, *Nature Nanotechnology* **8**, 497 (2013).
- [11] T. Mueller, F. N. A. Xia and P. Avouris, *Nature Photonics* **4**, 297 (2010).
- [12] H. S. Lee, S. W. Min, Y. G. Chang, M. K. Park, T. Nam, H. Kim, J. H. Kim, S. Ryu and S. Im, *Nano Letters* **12**, 3695 (2012).
- [13] D. J. Late, Y. K. Huang, B. Liu, J. Acharya, S. N. Shirodkar, J. J. Luo, A. M. Yan, D. Charles, U. V. Waghmare, V. P. Dravid and C. N. R. Rao, *Acs Nano* **7**, 4879 (2013).
- [14] B. L. Liu, L. Chen, G. Liu, A. N. Abbas, M. Fathi and C. W. Zhou, *Acs Nano* **8**, 5304 (2014).
- [15] W. J. Yu, Z. Li, H. L. Zhou, Y. Chen, Y. Wang, Y. Huang and X. F. Duan, *Nature Materials* **12**, 246 (2013).

Fig. 4. (a) Schematic illustration of the vertically stacked graphene/MoS₂/metal field effect transistor. (b) Transfer characteristics of multi-heterostructured vertical transistor. Adopted with permission from ref. 15. Copyright 2012 Macmillan Publishers LTD. (c) Schematic illustration of Graphene/MoS₂/WSe₂/Graphene p-n heterojunction photodetector. Adopted with permission from ref. 16. Copyright 2014 Macmillan Publishers LTD. (d) Schematic illustration and STEM image of heterostructured multiple quantum well light-emitting diode. Adopted with permission from ref. 17. Copyright 2015 Macmillan Publishers LTD.

장벽을 효율적으로 조절하여 5,000 A/cm² 이상의 높은 전류밀도를 나타낼 뿐만 아니라, 1500 이상의 on/off 비의 트랜지스터 특성 구현이 가능함이 보고되었다(그림 4(b)).^[15] 또한, 수직적으로 다양한 특성의 소재를 적층하여도 동일 게이트 전극을 통하여 동시에 밴드제어가 가능하기 때문에 논리회로와 같은 복잡한 구조 형태의 소자로 응용이 가능하다.

2차원 소재의 p-n 접합은 기존의 3차원 소재와 달리 전하의 이동 및 확산에 의한 공핍영역이 발생하지 않고 내부의 강한 전기장에 의해 전자-정공쌍이 쉽게 분리될 수 있는 장점이 있어 매우 빠른 광전류 효과를 나타낼 수 있다. 하지만 2차원 소재의 p-n 접합 계면에서 나타나는 빠른 전하분리 현상은 양자터널링에 의해 전자-정공의 재결합을 일으킬 수 있으며 광-전자 변환효율을 떨어뜨리는 단점이 있다. 최근 미국 컬럼비아대학교 연구진은 그래핀을 p-n 접합의 양쪽 전극으로 활용하여 양자터널링을 통해 전하추출을 빠르게 발생시켜 전자-정공간의 재결합하는 과정을 억제함으로써 광검출 효율을 향상시킨 결과를 보고하였다(그림 4(c)).^[16]

앞서 언급한 2차원 소재의 p-n 접합은 높은 광검출 특성 효율을 갖고 있지만, 전하들이 특정 공간에 구속되지 않아 발광 소자로 응용하기에 단점이 있다. 이와 같은 문제는 전하의 재결합을 유도하는 양자우물 형성을 통해 해결할 수 있다. 최근 영국의 연구진에 의한 다층접합 형태의 광 발광 다이오드 소자 구현이 보고되었으며, 2차원 절연막 소재와 전이금속 칼코겐화합물의 반복적인 적층을 통하여 형성된 양자우물은 약 10~40 원자층에

Fig. 5. (a) Schematic illustration of flexible MoS₂ transistor with ion gel dielectrics. (b) Drain current and normalized mobility of flexible MoS₂ transistor as function of the curvature radius. Adopted with permission from ref. 18. Copyright 2012 American Chemical Society. (c) Current variation of MoS₂ flexible gas sensor on exposure of NO₂ gas. Adopted with permission from ref. 21. Copyright 2012 Wiley-VCH. (d) Current variation of MoS₂ flexible photodetector after bending test for 1000 times. Adopted with permission from ref. 22. Copyright 2014 Wiley-VCH. (e) Wearable MoS₂/Graphene heterostructured tactile sensor on a fingertip. Adopted with permission from ref. 23. Copyright 2016 Wiley-VCH.

불과한 두께지만, 그 특성은 현재 유기발광 다이오드에 버금가는 수준인 약 10% 정도의 외부 양자효율을 보여준다(그림 4(d)).^[17] 또한, 전이금속 칼코겐화합물은 1~2 eV의 다양한 밴드갭을 지닌 물질이 존재하므로 적합한 물질의 선택을 통하여 미세한 광 방출 파장을 조절할 수 있고 넓은 범위로도 조절이 가능한 장점이 있다. 이를 이용한 다층 접합소자는 유연한 기판에서 제작이 용이하고 복잡한 구조일지라도 그 두께가 매우 얇기 때문에 유연 디스플레이나 유연 광전자 회로의 응용가능성이 높다.

원자층 단위의 두께를 지닌 반도체 소재인 전이금속 칼코겐화합물은 기존 전자소자뿐만 아니라 우수한 투명성, 기계적 유연성을 지니

REFERENCES

- [16] C. H. Lee, G. H. Lee, A. M. van der Zande, W. C. Chen, Y. L. Li, M. Y. Han, X. Cui, G. Arefe, C. Nuckolls, T. F. Heinz, J. Guo, J. Hone and P. Kim, *Nature Nanotechnology* **9**, 676 (2014).
- [17] F. Withers, O. Del Pozo-Zamudio, A. Mishchenko, A. P. Rooney, A. Gholinia, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. J. Haigh, A. K. Geim, A. I. Tartakovskii and K. S. Novoselov, *Nature Materials* **14**, 301 (2015).

고 있어 웨어러블 디바이스, 유연 디스플레이, 인공 전자 피부와 같은 차세대 유연 전자소자로서의 활용성이 높다. 웨이퍼, 유리기판 상에서의 소자 공정과는 달리 유연 전자소자는 200도 이상의 온도에서 변형이 발생하는 플라스틱 기판을 사용해야 하므로 저온 공정 개발이 필수적으로 요구된다. 비교적 낮은 전기적 특성이 요구되는 전자소자의 경우 용액상 분산된 전이금속 칼코겐화합물 소재를 스프인코팅, 스프레이 등의 인쇄공정을 통해 집적하고, 높은 특성을 필요로 하는 소자는 화학증기증착법으로 합성된 박막을 저온 전사공정을 통해 고분자 기판으로 인쇄하여 반도체 채널 패턴을 형성해준다. 트랜지스터의 절연체는 주로 고온 증착 공정이 필요하고 기계적 물성이 취약한 SiO_2 나 Al_2O_3 와 같은 금속산화물을 대신하여 이온젤과 같은 저온 공정이 가능하고 기계적 물성이 우수한 소재들이 사용되고 있다. 2012년 일본의 연구진에 의해 발표된 이온젤 절연체를 활용한 이황화몰리브덴 유연 트랜지스터는 $12.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전자 이동도, 10^5 의 on/off 비, 1 V 이하에서의 낮은 문턱전압 등의 우수한 전기적 특성을 보여주었으며, 특히 0.75 mm의 곡률반경에서도 안정적인 소자 구동을 보여주었다(그림 5(a), (b)).^[18] 최근에는 전이금속 칼코겐화합물 반도체와 다른 특성의 2차원 소재인 질화붕소와 그래핀을 절연체와 전극으로 활용하여 광학적 투과성과 기계적 물성을 향상시킨 새로운 개념의 2차원 융합소자와 전자회로 구현 연구가 활발히 진행되고 있다.^[19,20]

유연 센서 소자 분야에서는 인쇄 공정으로 제작된 이황화몰리브덴에 금속 나노 입자를 접합시켜 2 ppb 수준의 낮은 농도의 질산가스를 검출할 수 있고 4 mm의 곡률반경에서 5000 회 이상 반복적인 구동을 하더라도 안정적으로 초기 특성이 유지되는 고민감 유연 가스 센서가 보고되었다(그림 5(c)).^[21] 화학적으로 합성된 고품질 이황화몰리브덴 박막과 그래핀을 유연 기판으로 전사하여 형성된 이중접합 광소자는 104 mA/W^1 의 우수한 광반응성과 기계적 안정성을 보여주어 2차원 융합소재의 유연 광소자로서의 활용 가능성을 보여주었다(그림 5(d)).^[22]

1.2~1.9 eV의 밴드갭을 갖는 이황화몰리브덴은 인장, 수축력을 받게 되면 가해진 힘에 비례하여 전기적 특성이 민감하게 변하게 되는데, 이런 특성을 이용하여 이황화몰리브덴을 촉감 센서로 활용하기 위한 연구가 최근 보고되었다. 이황화몰리브덴 촉감센서는 기존 금속, 고분자 복합체 기반의 촉감센서에 비하여 게이지율(gauge factor)이 높아 민감도가 우수할 뿐만 아니라, 반복적인 작동에도 이력손실(hysteresis) 없이 안정적인 구동이 가능하다는 장점이 있다. 특히 원자층 단위로 두께가 얇아 투명하고 기계적 특성이 기존 소재에 비하여 매우 우수하여 초박막 유연기판에 집적할 경우 인체 피부와 같이 굴곡진 표면에 완벽히 접착시킬 수 있는 큰 장점을 갖는다. 이러한 장점들을 활용하여, 최근 이황화몰리브덴 박막과 그래핀 전극을 집적하여 손가락 지문 표면을 따라 완벽히 접착시킬

수 있는 형태의 촉각센서가 발표되었다. 제작된 센서는 외부 응력에 대해 57~73의 높은 게이지율을 나타내었으며, 사람의 손끝 촉각센서가 느낄 수 있는 압력 범위인 1~100 kPa 구간에서 높은 분해능을 가지며 안정적으로 구동함을 보여주었다(그림 5(e)).^[23] 이러한 결과는 이황화몰리브덴을 포함한 전이금속 칼코겐화합물들이 기존 트랜지스터 채널 소재로서뿐만 아니라, 가스센서와 촉각센서 등 다양한 센서 소자에 활용될 수 있으며, 단순히 구부릴 수 있는 유연소자 수준을 넘어서 인체 부착형 웨어러블 소자로서의 활용될 가능성을 보여주고 있다.

맺음말

전이금속 칼코겐화합물은 그래핀과 같은 우수한 광학적 투명성과 기계적 유연성의 장점과 함께 1~2 eV대의 밴드갭을 지니고 있어 다양한 전자소자로 응용할 수 있다는 장점이 있다. 층수에 따른 간접-직접전이 가능성, 반도체, 금속, 절연체 등 2차원 소재의 다양성, 그리고 광학적 투과성과 기계적 유연성 등은 기존 3차원 벌크 소재가 다루기 어려운 영역의 새로운 소자 제작에 활용될 수 있는 장점이 있다. 이러한 장점들로 지난 수년간 전이금속 칼코겐화합물에 대한 활발한 연구가 세계적으로 진행되고 있다. 하지만, 실리콘에 기반한 기존 고성능 전자소자에 응용되기 위해서는 결함없는 고품질의 단결정 소재 합성 기술이 필수적이거나 현재까지 개발된 전이금속 칼코겐화합물 합성법은 그러한 요구 수준을 충족시키지 못하고 있다. 그러므로 앞으로 전이금속 칼코겐화합물의 지속적 발전을 위해서는 고품질의 소재 합성 기술 개발이 필수적으로 요구된다. 이와 함께 기존 벌크 소재와는 달리 원자층 두께로 인해 기인하는 기판, 절연층, 외부 환경에 민감한 특성 변화를 보완할 수 있는 방안들이 함께 연구되어야 한다. 또한 다른 방향에서는 전이금속 칼코겐화합물만이 가지고 있는 독특한 특성들을 발휘할 수 있는 새로운 방향의 기술들을 개발하는 것이 필요하다.

REFERENCES

- [18] J. Pu, Y. Yomogida, K. K. Liu, L. J. Li, Y. Iwasa and T. Takenobu, *Nano Letters* **12**, 4013 (2012).
- [19] G. H. Lee, Y. J. Yu, X. Cui, N. Petrone, C. H. Lee, M. S. Choi, D. Y. Lee, C. Lee, W. J. Yoo, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Nuckolls, P. Kim and J. Hone, *Acs Nano* **7**, 7931 (2013).
- [20] J. Yoon, W. Park, G. Y. Bae, Y. Kim, H. S. Jang, Y. Hyun, S. K. Lim, Y. H. Kahng, W. K. Hong, B. H. Lee and H. C. Ko, *Small* **9**, 3295 (2013).
- [21] Q. Y. He, Z. Y. Zeng, Z. Y. Yin, H. Li, S. X. Wu, X. Huang and H. Zhang, *Small* **8**, 2994 (2012).
- [22] H. Xu, J. X. Wu, Q. L. Feng, N. N. Mao, C. M. Wang and J. Zhang, *Small* **10**, 2300 (2014).
- [23] M. Park, Y. J. Park, X. Chen, Y. K. Park, M. S. Kim and J. H. Ahn, *Advanced Materials* **28**, 2556 (2016).