

2차원 MoS₂ 물질 기반의 전자소자 연구

<http://dx.doi.org/10.5757/vacmac.3.1.9>

이택희, 김태영, 조경준, 박진수

Introduction to research of atomically thin MoS₂ and its electrical properties

Takhee Lee, Tae-Young Kim, Kyungjune Cho, Jinsu Pak

Molybdenum disulfide (MoS₂), which has 0.65 nm-thick atomic layer, can be easily separated layer by layer due to weak van der Waals interactions in out-of-plane direction. MoS₂ has a good potential in nanoelectronics, because it has high electrical mobility and On/Off ratio. Its band gap energy changes from indirect to direct band gap energy as it goes from bulk to monolayer. Therefore, atomically thin MoS₂ is widely studied in academic and engineering fields. Here, we introduce the research of atomically thin MoS₂ and discuss the research directions.

서론

2010년 노벨 물리학상을 수상한 주제인 그래핀 연구는 2차원 물질이라는 새로운 연구 분야를 개척했다. 다양한 2차원 물질 중 전이금속 다이칼코젠 화합물 (transition metal dichalcogenides)은 층(layer) 간에 약한 반 데르 발스 결합을 가져 스카치 테이프를 이용해서 간편하게 수 나노미터 두께의 얇은 분자층을 떼어낼 수 있다. 여러 화합물 중, 이황화 몰리브덴(molybdenum disulfide, 이하 MoS₂)은 한 층의 두께가 0.65 나노미터로 얇고 휘어지며

투명하고 전기 이동도(electrical mobility)가 뛰어나기에 차세대 전자소자로 각광받고 있다 (그림 1) [1].

또한, 벌크(bulk) 상태에서는 1.2 eV의 간접 밴드갭(indirect band gap) 에너지를 가지다가 단분자층(monolayer)에 가까워질수록 1.8 eV의 직접 밴드갭(direct band gap) 에너지를 가지기에 학문적으로도 흥미로운 물질이다 (그림 2) [2]. 따라서, 단분자층에 가까운 얇은 두께의 MoS₂를 이용한 공학적, 학문적 연구가 계속되고 있다. 본 논문에서는 대표적 2차원 반도체 물질인 MoS₂ 연구를 소개하고, 앞으로의 연구 가능성에 대해 논해보고자 한다.

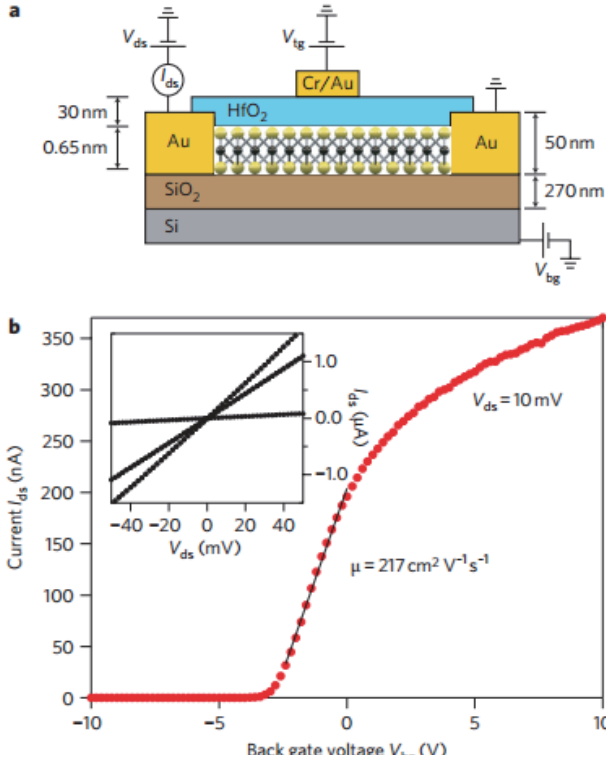
MoS₂의 전기적 특성

예전부터 유효유로 활용되어온 MoS₂는 그래핀과 유사하게 층의 평면 내에서는 공유 결합을, 층 간에는 반데르 발스 결합을 가지고 있어서 스카치 테이프를 이용해서 수 나노미터 정도의 얇은 두께로 떼어낼 수 있다. 또, 화학적 박리 방법을 이용해서도 얇은 층을 얻을 수 있는데, 리튬을 이용해서 박리를 하는 과정에서 반도체적 특성이 급속적으로 변하는 경우도 있다 [3].

스카치 테이프를 이용해서 실리콘 기판 위에 떼어낸 MoS₂는 전계효과 트랜지스터(field-effect transistor,

〈저자 약력〉

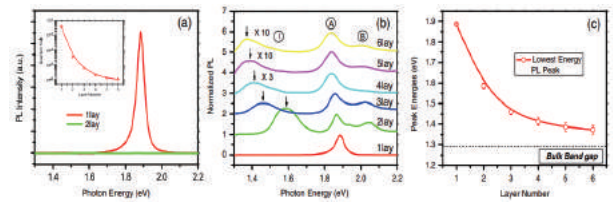
- 이택희 교수는 2000년 미국 퍼듀 대학에서 물리학박사 학위를 받았으며, 미국 예일 대학에서 박사후 연구원을 하였고, 2004년부터 광주과학기술원에서 교수직을 거쳐서, 2011년부터 서울대학교 물리천문학부 교수로 재직 중이다. (tlee@snu.ac.kr)
- 김태영 연구원은 2011년 서울대학교 물리천문학부를 졸업하고, 현재 동대학원 박사과정에 재학 중이며 이택희 교수 연구실에서 MoS₂ 기반 2차원 나노전자소자를 연구 중이다. (tykim0922@gmail.com)
- 조경준 연구원은 2012년 고려대학교 물리학과를 졸업하고, 현재 서울대학교 물리천문학부 석박사통합과정에 재학 중이며 이택희 교수 연구실에서 MoS₂ 기반 2차원 나노전자소자를 연구 중이다. (rudwnsdk2@gmail.com)
- 박진수 연구원은 2013년 전남대학교 물리학과를 졸업하고, 현재 서울대학교 물리천문학부 석박사통합과정에 재학 중이며 이택희 교수 연구실에서 MoS₂ 기반 2차원 나노전자소자를 연구 중이다. (jinsu2060@snu.ac.kr)



[Fig. 1] Characterization of MoS₂ monolayer transistors. From Ref. [1]

이하 FET)의 채널로 활용할 수 있는데, 샘플의 크기가 매우 작기에 전자빔 또는 포토리소그래피로 전극을 디자인할 수 있다. 수 나노미터의 얇은 두께를 갖는 MoS₂ FET의 경우, 공기 중의 수분이나 산소의 영향을 받아서 전기적 특성이 저하된다. 일반적으로 MoS₂는 전자(electron)가 주된 전하(major carrier)인 n형 반도체 특성을 보이는데, 공기 중의 수분이나 산소가 채널의 전자를 트랩(trap)시켜서 전기 이동도를 떨어뜨리게 된다. 따라서, 전기적 특성 측정을 진공이나 질소 환경에서 하면 전기적 특성 저하를 막을 수 있다. 또는 poly(methyl methacrylate) (PMMA)로 표면을 부동태화(passivation)시키면 대기 중에서도 전기적 특성이 저하되지 않는다 (그림 3) [4].

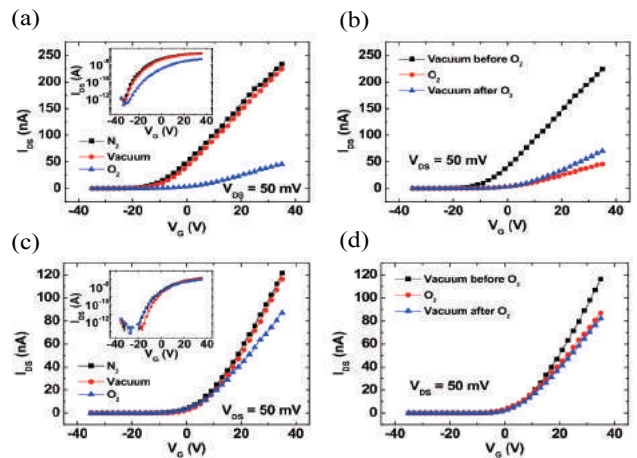
MoS₂ FET의 여러 전기적 특성 중, 임계전압(threshold voltage)은 대기 중에서 게이트(gate) 전압 스트레스에 의해 불안정하게 변한다. 양(positive)의 게이트 전압을 걸어주면 임계전압이 양전압 쪽으로, 음(negative)의 게이트 전압을 걸어주면 음전압 쪽으로 움직이는데, 변화한 임계전압은 인가된 게이트 전압을 끊어주면 점차 원



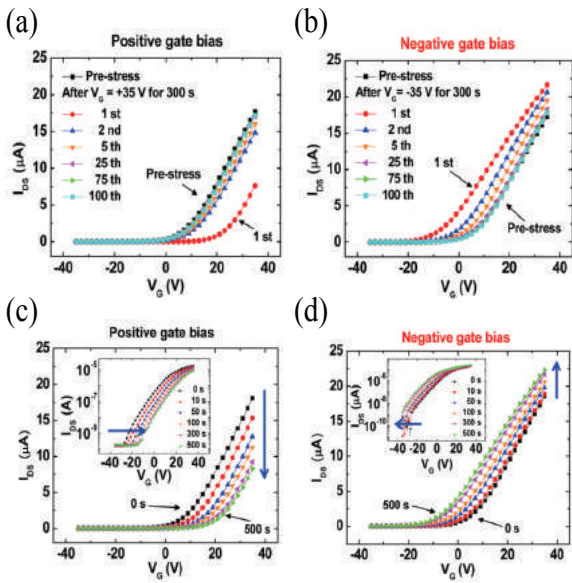
[Fig. 2] (a) PL spectra for mono- and bilayer MoS₂ samples. (b) Normalized PL spectra by the intensity of peak A of thin layers of MoS₂ for N = 1-6. (c) Band-gap energy of thin layers of MoS₂, inferred from the energy of the PL. From Ref. [2].

래 값으로 회복하는 경향성을 보인다. 이때, 게이트 전압 스트레스를 걸어주는 시간이 증가함에 따라, 임계전압이 변하는 정도도 커진다. 유사하게, 게이트 전압을 변화시켜주는 속도가 느릴 수록, 게이트 전압이 걸리는 시간이 길어지기 때문에 스트레스의 효과가 커서 히스테리시스(hysteresis)도 커지고, 게이트 전압의 변화 속도가 빠른 경우에는 히스테리시스가 거의 없다 (그림 4) [5].

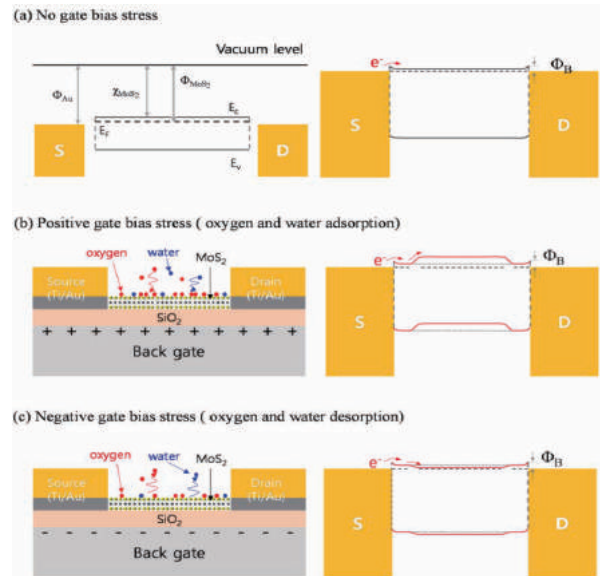
이러한 현상들은 진공에서 측정을 했을 때는 거의 나타나지 않는다. 따라서, 대기 중의 수분이나 산소가 MoS₂의 표면에 흡착(adsorption)이나 탈착(desorption)될 때, 주



[Fig. 3] I_{ds} - V_{gs} characteristics of an unpassivated MoS₂ FET (a) in the N₂, vacuum, and O₂ environments, and (b) before and after exposure to O₂. I_{ds} - V_{gs} characteristics of a PMMA-passivated MoS₂ FET (c) in the N₂, vacuum, and O₂ environments, and (d) before and after exposure to O₂. From Ref. [4].



[Fig.4] I_{DS} - V_{GS} curves measured before the gate bias stress and 100 consecutive curves right after (a) +35 V gate bias stress, and (b) -35 V gate bias stress. I_{DS} - V_{GS} curves measured in ambient conditions after (C) +35 V and (d) -35 V gate bias stress was applied for different stress duration times. From Ref. [5].



[Fig.5] Schematics of the energy band diagram at $V_{GS} = 0$ V in the ambient environment when (a) no gate bias stress, (b) positive gate bias stress, and (c) negative gate bias stress is applied. From Ref. [5].

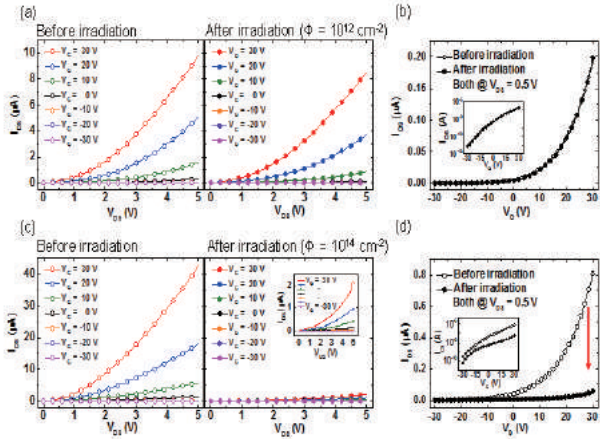
된 전하인 전자를 잡아당기거나 놓아줘서 전기적 특성을 변화시킨다고 설명할 수 있다 (그림 5) [5].

마지막으로, 고에너지 환경에서의 전기적 특성 변화를 이해하며, 임계전압을 조절해보고자 양성자 빔을 조사 (radiate)한 실험이 있다. 일반적으로 고에너지 양성자 빔이 지나갈 때 FET의 아래쪽에 있는 유전층인 실리콘 옥사이드(SiO₂)에서 전자-정공 쌍(electron-hole pair)이 생성되는데, 전자는 빠르게 빠져나가고 트랩된 정공들이 양의 게이트 전압을 주면서 전기적 특성을 변화시킨다 [6]. 그러므로, 10 MeV 고에너지 양성자 빔을 스카치 테이프 로 떼어내서 만든 MoS₂ FET에 조사할 때 임계전압을 비롯한 전기적 특성이 변화하는데, 그림6처럼 조사 시간이 길어질수록 임계전압은 양전압 방향으로 움직이게 된다. 이는 앞에서 설명했듯이, 실리콘 옥사이드와 MoS₂ 계면 근처에 트랩된 정공들이 양의 게이트 전압 효과를 주기 때문이다 (그림 6) [7].

MoS₂의 광반응 (photoresponse)

게이트 전압에 의한 전기적 특성은 광전류(photocurrent)에도 영향을 미친다 (그림 7). MoS₂에 자외선(UV)과 같은 빛을 쬐어주면, 전자-정공 생성에 의해 증가한 전자량에 의해 광전류가 생겨서 전체 전류가 증가한다. 빛을 꺼주면 생겨난 엑시톤(exciton)이 완화(relaxation)되면서 증가한 광전류가 감쇄(decay)된다. 산소량이 높을 때는 표면에 흡착되는 산소에 의한 트랩 사이트를 매개로 하여 일어나는 감쇄가 많아져서 감쇄가 빨리 되는 반면, 진공에서는 느리게 감쇄되고 그 정도도 적었다. 또한, 음의 게이트 전압을 걸어줄 때는 MoS₂표면에 흡착된 산소와 수분에 의해 트랩된 전자가 방출(detrap)되면서 전류가 증가했고, 양의 게이트 전압을 걸어줄 때는 반대로 전자가 트랩되면서 전류가 감소하고 감쇄되는 정도가 빨랐다 [8].

pn 접합에서의 광반응도 흥미로운 주제이다. n형 반도체인 MoS₂표면에 p형 반도체인 CuPc를 증착시키면 광반응이 달라지게 된다. CuPc의 두께를 바꿔가며 CuPc/MoS₂구조에 520 nm 파장의 레이저 빛을 쬐주면서 광반

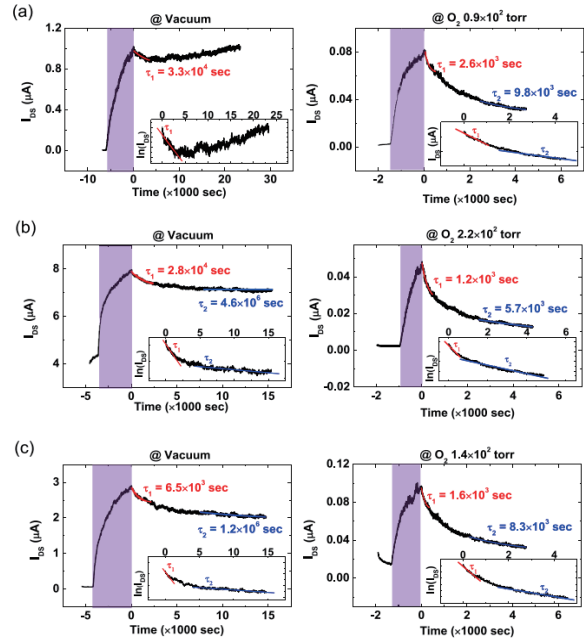


[Fig. 6] Representative electrical characteristics of MoS₂ FET devices. (a) Before and (b) after proton irradiation with a beam fluence of 10¹² cm⁻². (c) Before and (d) after proton irradiation with a fluence of 10¹⁴ cm⁻². (a, c) Output characteristics measured for different gate voltages. (b, d) Transfer characteristics measured at a fixed V_{DS} = 0.5 V. From Ref. [7].

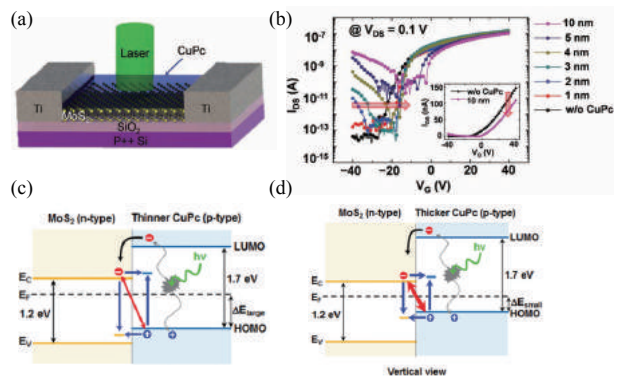
응(photoresponse) 정도를 측정했다. 얇은 두께의 CuPc를 증착했을 때는 CuPc가 없는 소자보다 광반응도가 증가했는데, CuPc 두께를 증가시키면 오히려 광반응도가 감소했다. 광반응도가 증가하는 이유는 레이저 빛에 의해 CuPc/MoS₂ 구조에서 전자-정공 쌍이 생겼을 때, CuPc의 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) 레벨에 있는 전자가 MoS₂로 넘어오면서 전류가 증가하기 때문이다. 반면에 CuPc의 두께가 두꺼워지면 CuPc에 있는 정공의 밀도가 높아지게 된다. 이 높아진 정공의 밀도는 p-n 반도체 접합부분에서 일어나는 대표적인 재결합과정인 Shockley-Read-Hall과 Langevin 재결합을 활성화시킨다. 따라서 CuPc의 두께가 두꺼워지면 전체 전류에 기여할 수 있는 광전류가 감소하게 된다 [9].

MoS₂표면 분자처리

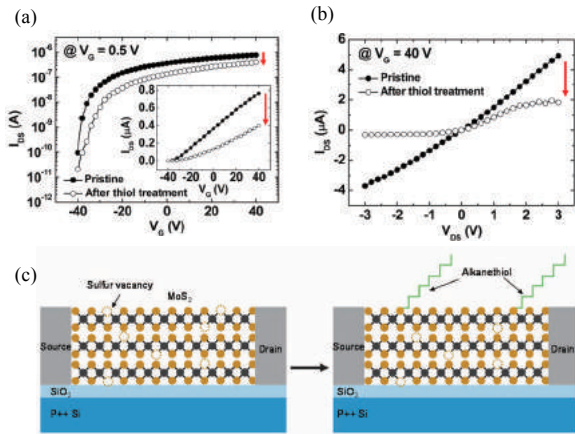
MoS₂ FET가 n형 반도체 특성을 가지는 원인은 아직까지 불분명하다. 여러 가지 이론 중, 황 공격자(sulfur vacancy)에 의해 전자가 주된 전하로서 작동한다는 이론이 있다 [10]. 이를 확인해보고자 싸이올기(-SH)를 가지는 알켄싸이올(alkenthio)로 MoS₂ 표면을 자가조립단



[Fig. 7] Photocurrent (I_{DS}) versus time characteristics measured at $V_{DS} = 0.1$ V with and without UV illumination when (a) a negative gate-bias stress ($V_{GS} = -20$ V) was applied, (b) no gate-bias stress was applied, and (c) a positive-gate-bias stress ($V_{GS} = 20$ V) was applied. Plots in the left panel were measured in vacuum and plots in the right panel were measured in an oxygen environment. From Ref. [8].



[Fig. 8] (a) Schematic of CuPc/MoS₂ device illuminated by a laser. (b) I_{DS} - V_G curves on the semilogarithmic scale of the MoS₂ devices without and with CuPc layers of various thicknesses measured at a fixed $V_{DS} = 0.1$ V. (c, d) Energy band diagrams of (c) a relatively thinner CuPc/MoS₂ device and (d) a relatively thicker CuPc/MoS₂ device.

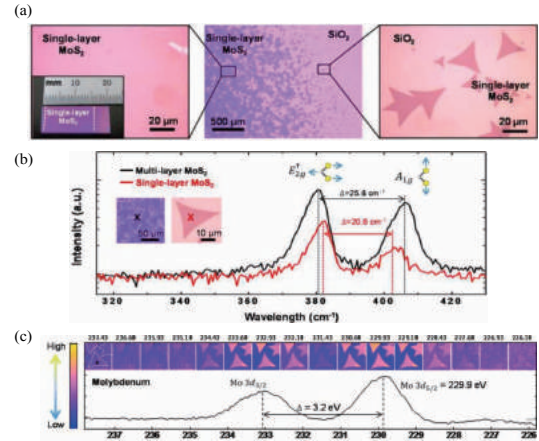


[Fig. 9] (a) I_{DS} - V_{GS} curves measured before and after the hexadecanethiol treatment with logarithmic scale. (b) I_{DS} - V_{GS} curves measured before and after the hexadecanethiol treatment. (c) Schematic images of a MoS₂ FET before (left) and after (right) the alkanethiol molecule treatment. From Ref. [11].

분자막(self-assembled monolayer, 이하 SAM) 처리를 한 연구가 있다. 싸이올기를 가지는 분자 물질들은 황 공격자에 화학적 흡착(chemisorption)이 잘 되기 때문에 SAM처리를 통해서 황 공격자의 양을 줄일 수 있다 [11]. 따라서 기계적 박리법으로 떼어낸 여러 두께의 MoS₂위에 SAM처리를 한 후에 줄어드는 전류의 경향성을 확인했다. 특히, 액체 질소를 이용해서 80 K까지 저온 실험을 했을 때, 전류는 줄어드는 반면 문턱전압 이하에서의 기울기(subthreshold slope, 이하 SS)는 변하지 않았다. SS 값이 트랩 사이트의 수와 관련되어있음을 고려할 때, 싸이올기가 트랩 사이트로 작동하지 않음을 알 수 있었다(그림9).

대면적 MoS₂성장

나노미터 두께의 2차원 MoS₂를 얻는 대표적 방법인 기계적, 화학적 박리법으로 물성이 뛰어난 샘플을 얻을 수 있지만, 대면적 샘플을 반복적으로 얻기가 매우 힘들다는 단점이 있다. 이를 극복하고자 다양한 방식의 대면적 MoS₂합성법이 제안되었는데, 화학기상증착법(chemical vapor deposition, 이하 CVD)을 이용해서 실리콘 기판에

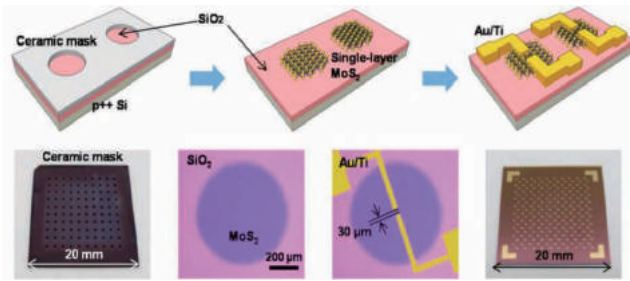


[Fig. 10] (a) Optical image of a uniform single-layer MoS₂ film on a SiO₂/Si substrate. (b) Raman spectroscopy data for single- (red curve) and multilayer (black curve) MoS₂ films. (c) Scanning photoelectron microscopy (SPM) images acquired over a single domain, CVD-synthesized MoS₂film ranging from 237.8 to 225.8 eV. From Ref. [13].

성장시키는 방식이 고품질, 대면적 MoS₂를 얻기에 용이해서 널리 이용되고 있다 [12].

CVD와 듀얼히팅존(dual-heating zone) 시스템을 이용해서 실리콘 옥사이드 기판에 곧바로 단분자층 MoS₂를 성장시킬 수 있는데, 씨드(seed)를 중심으로 삼각형 모양으로 자라는 MoS₂는 점차 하나의 필름으로 합쳐진다. 이렇게 자란 MoS₂는 라만(Raman) 스펙트럼을 측정했을 때 380 cm⁻¹ 부근에서 E_{2g} 평면(in-plane) 진동 신호를, 400 cm⁻¹ 부근에서 A_{1g} 수직(out-of-plane) 진동 신호를 보여준다. MoS₂가 두께에 따라서 달라지는 라만 스펙트럼을 가지는 걸 감안할 때, 이는 합성된 MoS₂가 단분자층임을 보여주는 증거이다. 좀 더 확실하게 합성된 MoS₂의 화학적 조성비를 확인하고자 XPS(X-ray photoemission spectroscopy) 장비를 이용했다. 특히 SPM(scanning photoelectron microscopy)을 이용해서 성장된 MoS₂의 XPS 매핑(mapping) 이미지를 얻었는데, 성장된 MoS₂ 샘플이 평면적으로 고른 화학적 조성비를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

더 나아가 세라믹 마스크를 이용해서 원하는 위치에만 선택적으로 MoS₂를 성장할 수 있었다. 이러한 선택적 MoS₂합성을 통해, 많은 수의 소자를 한 번에 제작 하는



[Fig. 11] Schematic illustration and optical images of the fabrication of MoS₂ FETs made with single-layer MoS₂ films that were directly patterned during the CVD process using a ceramic mask. From Ref. [13].

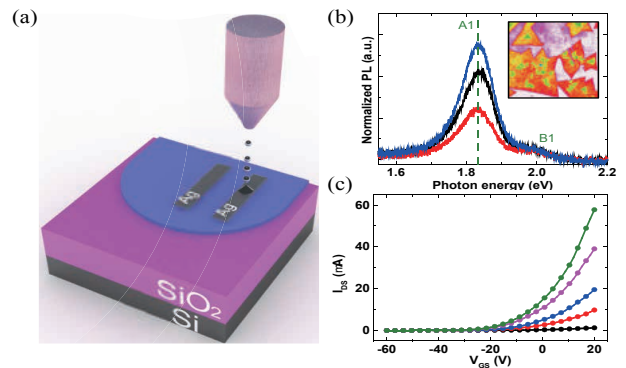
것이 가능하다 [13].

흔히 웨도우 마스크나 포토마스크를 이용해서 전극을 올릴 경우, 여러 추가 공정이 필요하고 이 과정에서 샘플 표면을 오염시킬 수도 있다. 이를 극복하고자, 원하는 위치에 전극을 저렴하게 올릴 수 있는 잉크젯 프린터 방식을 CVD로 성장시킨 대면적 단분자층 MoS₂ 박막에 접목시켰다 [14]. Drop-On-Demand (DOD)가 가능한 잉크젯 프린터 방식은 원하는 위치에 전극을 그릴 수 있으면서, 통상적으로 사용하는 금과 같은 금속에 비해 가격도 저렴해서 경제적이다. 합성된 MoS₂에 잉크젯 프린터 방식으로 은 전극이 잘 올라가게끔 표면 에너지를 분석해서 적절한 증착 조건을 찾았다. 전기적 특성은 통상적인 방식으로 제작한 소자들보다 약간 낮았는데, 대면적으로 합성된 MoS₂에 있는 수많은 그레인 바운더리(grain boundary) 때문에 전기 이동도가 저하된다고 생각된다 (그림 12).

결론

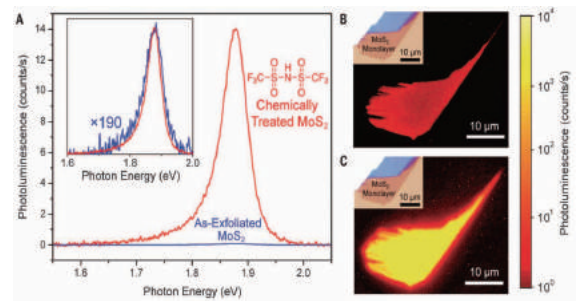
2차원 물질 특유의 현상을 보이는 MoS₂는 학문적으로 그 연구가치가 높을 뿐만 아니라, 매우 작은 크기와 얇은 두께에도 훌륭한 전기적 특성을 가지고 있기에 휘어짐, 투명성이 강조되는 차세대 웨어러블 기기 등에 전자 소재로 사용될 수 있다.

또한, 1.8 eV의 직접 밴드갭 에너지를 가지는 단분자층 MoS₂의 경우 광학 소재로서의 응용가능성도 매우 높다. 특수한 산처리(acid treatment)를 하고나면 단분자층 MoS₂의 양자 수득률(quantum yield)이 거의 100%에 도



[Fig. 12] (a) Schematic illustrations of the fabrication of CVD-grown monolayer MoS₂ FETs with inkjet-printed Ag electrodes. (b) PL spectra of three different points of CVD-grown films. The inset image shows a linear scale PL image of triangular islands. (c) Transfer characteristics (I_{ds} - V_{gs}) measured at different V_{bs} . From Ref. [14].

달하는 연구 결과가 최근 발표 되었는데 [15], 직접 밴드갭 에너지를 가지는 MoS₂의 경우, 간접적 밴드갭 에너지를 가지는 실리콘에 비해서 광생성(photogeneration)이나 재결합(recombination)의 효율이 높기에 태양전지나 광검출기 등의 옵토일렉트로닉스에서 응용될 수 있다 (그림 13). 이렇듯, MoS₂는 물론이고 다양한 전이금속 다이칼코젠 화합물에 대한 연구 전망이 매우 밝으며 앞으로 차세대 소자로의 활용도 기대가 된다.



[Fig. 13] (A) PL spectrum for both the as-exfoliated and TFSI-treated MoS₂ monolayers measured at an incident power of $1 \times 10^{-2} \text{ W cm}^{-2}$. The inset shows normalized spectra. (B and C) PL images of a MoS₂ monolayer before (B) and after treatment (C). From Ref. [15].

| References |

- [1] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, *Nat. Nanotech.* **6**, 147 (2011).
- [2] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010).
- [3] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, and M. Chhowalla, *Nano Lett.* **11**, 5111 (2011).
- [4] W. Park, J. Park, J. Jang, H. Lee, H. Jeong, K. Cho, S. Hong, and T. Lee, *Nanotechnology* **24**, 095202 (2013).
- [5] K. Cho, W. Park, J. Park, H. Jeong, J. Jang, T.-Y. Kim, W. K. Hong, S. Hong, and T. Lee, *ACS Nano* **7**, 7751 (2013).
- [6] J. R. Schwank, M. R. Shaneyfelt, D. M. Fleetwood, J. A. Felix, P. E. Dodd, P. Paillet, and V. Ferlet-Cavrois, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **55**, 1833 (2008).
- [7] T.-Y. Kim, K. Cho, W. Park, J. Park, Y. Song, S. Hong, W.-K. Hong, and T. Lee, *ACS Nano* **8**, 2774 (2014).
- [8] K. Cho, T.-Y. Kim, W. Park, J. Park, D. Kim, J. Jang, H. Jeong, S. Hong, and T. Lee, *Nanotechnology* **25**, 155201 (2014).
- [9] J. Pak, J. Jang, K. Cho, T.-Y. Kim, J.-K. Kim, Y. Song, W.-K. Hong, M. Min, H. Lee, and T. Lee, *Nanoscale* **7**, 18780 (2015).
- [10] H. Qiu, T. Xu, Z. Wang, W. Ren, H. Nan, Z. Ni, Q. Chen, S. Yuan, F. Miao, F. Song et al., *Nat. Commun.* **4**, 2642 (2013).
- [11] K. Cho, M. Min, T.-Y. Kim, H. Jeong, J. Pak, J.-K. Kim, J. Jang, S. J. Yoon, Y. H. Lee, W.-K. Hong, and T. Lee, *ACS Nano* **9**, 8044 (2015).
- [12] Y. H. Lee, X. Q. Zhang, W. Zhang, M. T. Chang, C. T. Lin, K. D. Chang, Y. C. Yu, J. T. Wang, C. S. Chang, L. J. Li, and T. W. Lin, *Adv. Mater.* **24**, 2320 (2012).
- [13] W. Park, J. Baik, T.-Y. Kim, K. Cho, W.-K. Hong, H.-J. Shin, and T. Lee, *ACS Nano* **8**, 4961 (2014).
- [14] T.-Y. Kim, M. Amani, G. H. Ahn, Y. Song, A. Javey, S. Chung, and T. Lee, *ACS Nano* **10**, 2819 (2016).
- [15] M. Amani, D. H. Lien, D. Kiriya, J. Xiao, A. Azcatl, J. Noh, S. R. Madhvapathy, R. Addou, S. KC, M. Dubey, K. Cho, R. M. Wallace, S. C. Lee, J. H. He, J. W. Ager III, X. Zhang, E. Yablonovitch, and A. Javey, *Science* **350**, 1065 (2015).

ASCT, Volume 25, Number 2 March 2016

| Research Papers |

• Vacuum technology

Measurement of the Particle Current Changes Associated with the Flatness of Deflector Mesh Surface in Particle Beam Mass Spectrometer System / **Dongbin Kim, TaeWan Kim, Yinhua Jin, Jihun Mun, In-Tae Lim, Ju-Hwang Kim, Taesung Kim, and Sang-Woo Kang**

• Surface and interface science

Effect of Dodecane on the Surface Structure and the Electronic Properties of Pentacene on Modified Si (001) / **Beom-sik Kim, Hee Jae Kang, Soonjoo Seo, and Nam Seok Park**

• Semiconductors and thin films

Fabrication of Ultra-smooth 10 nm Silver Films without Wetting Layer / **Vasanthan Devaraj, Jongmin Lee, Jongseo Baek, and Donghan Lee**

Various Quantum Ring Structures: Similarity and diversity / **Dae-Han Park and Nammee Kim**

Optical Properties of Long Wave Infrared Spoof Plasmon using Hexagonal Periodic Silver Hole Arrays / **Byungwoo Lee, Hoe Min Kwak, and Ha Sul Kim**