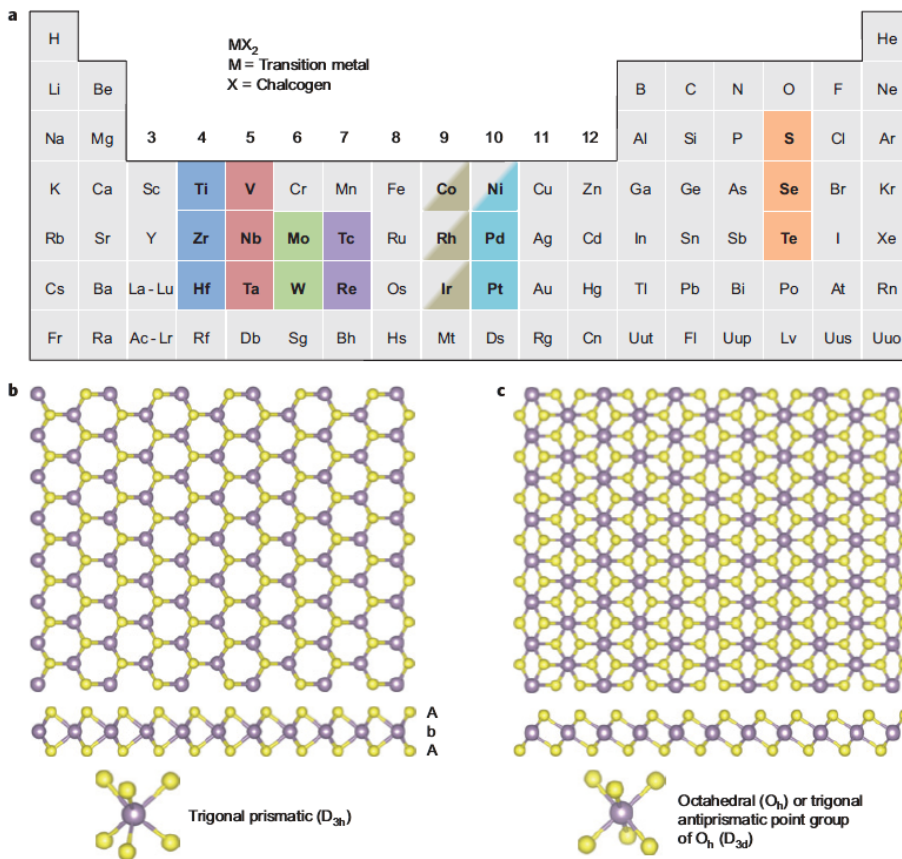


MoS₂, WS₂ 제작법

중앙대학교 화학신소재공학부
권기창, 김수영

최근 연구동향을 살펴보면, 물질을 이루는 원자의 구성과 배열, 그리고 차원수가 물질의 기초적인 성질을 결정하는데 중요한 역할을 하고 있다. 이러한 예로 지난 몇 년간 2-Dimensional 그래핀이 많은 각광을 받았으며, 많은 응용분야에서 다양한 역할을 수행할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 그래핀에 대한 연구가 급진적으로 이루어질수록 다른 2-Dimensional 물질에 대한 연구가 급격하게 늘어나기 시작했는데 대표적인 예로 전이금속 디칼코제나이드에 대한 연구가 급증하기 시작했다. 전이금속 디칼코제나이드는 그래파이트와 비슷하게 층상구조를 이루고 있으며 자연적으로 반도체적 성질과 특정한 밴드갭을 가져서 다양한 연구 분야에서 활발하게 연구가 진행되고 있다.^[1]



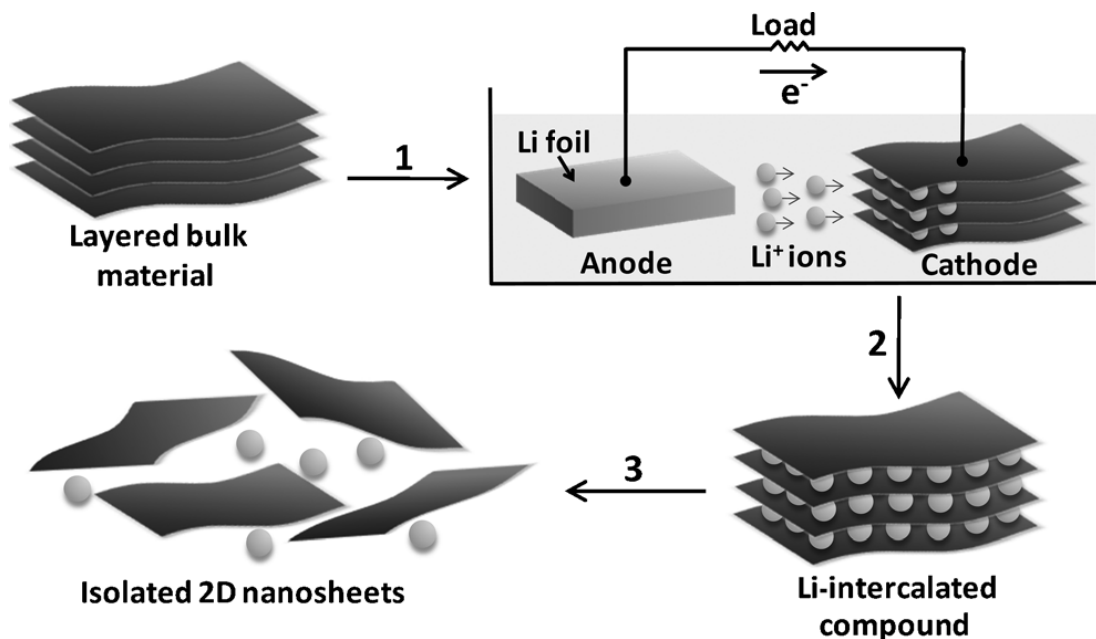
[From ref. 1]

그래핀은 탄소만으로 이루어진 분자이므로 다른 원자를 치환하거나 표면에 다른 분자 물질을 반응시켜 기능화시켜 그 성질을 바꿀 수 있지만 반면에, 전이금속 디칼코제나이드는 4족에서 10족에 이르는 전이금속과 다양한 칼코젠 원자로 이루어진 물질이므로 조합에 따라

서 각각 다른 특성을 나타낼 수 있다. 또한 전이금속 디칼코제나이드는 촉매, 에너지 저장, 전자소자 및 센서 등의 적용분야에서 기초적이고 기술적인 연구가 이루어질 수 있는 기회를 제공한다.

현재까지 알려진 바로는 부도체 역할을 할 수 있는 HfS_2 , 반도체 역할을 할 수 있는 MoS_2 , WS_2 , 반금속의 성질을 가지는 WTe_2 , TiSe_2 , 금속성의 성질을 가지는 NbS_2 , VSe_2 등이 대표적인 전이금속 디칼코제나이드 물질이다.^[2-4] 이러한 물질들을 한 겹 혹은 여러 겹으로 분리해내면 그 다양성으로 인해서 그래핀을 넘어서는 무기 2-Dimension 물질 연구의 기초적이고 기술적인 연구 방향의 기회가 될 수 있다. 이번 연구에서는 일반적으로 가장 연구가 활발하게 진행되고 있는 반도체적 성질을 가지는 MoS_2 , WS_2 의 합성법에 대해서 알아보려고 한다.

1) 화학적 박리법

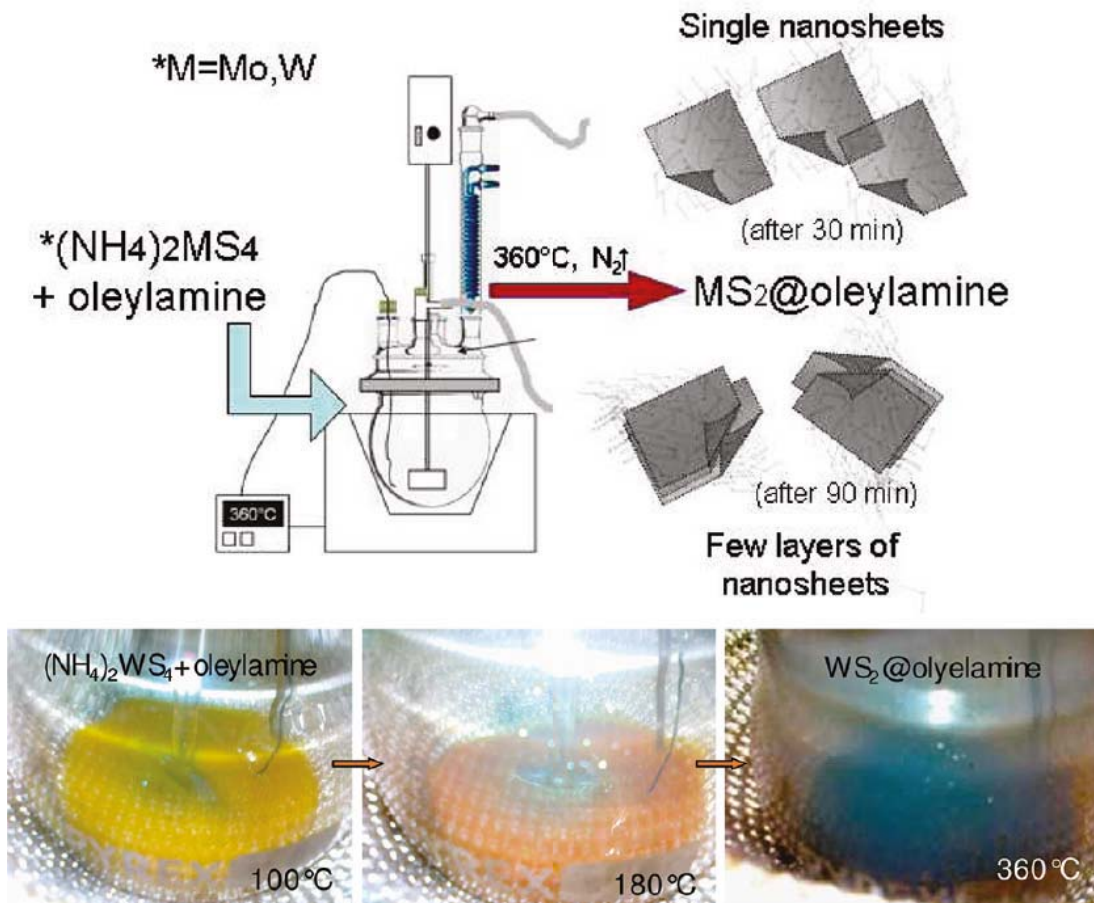


[From ref. 5]

그래핀과 같은 2-Dimensional 구조를 가진 물질로서 층상의 물질이 약한 van der Waals force로 인해서 쉽게 분리될 수 있으며, 이는 그래핀과 같이 스키타치테이프와 같은 손쉬운 방법으로 분리할 수 있다고 보고되고 있다. 그러나 기계적 박리법은 한 겹의 물질을 쉽게 얻을 수 있다는 장점이 있으나 그 수율이 매우 낮고 균일하게 얻어지지 않는다는 단점이 있어 연구 목적 이외에는 사용하기 어렵다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 약한 van der Waals force와 전이금속 디칼코제나이드의 층상 거리를 이용하여 Li ion을 intercalation 시켜서 전이금속 디칼코제나이드를 분리해 낼 수 있다. 기존 그래핀을 이용한 방법에서는 리튬이온이 첨가된 n-butyl lithium을 헥산에 분산시켜 그래핀과 반응을 일으켜 얻었지만,

그 수율이 높지 않고 높은 온도에서 긴 시간동안 초음파분산을 통해야 하는 단점이 있었다. 그러나 이 방법에서는 리튬 2차 전지에서와 같은 산화환원과 같은 전기화학적 방법을 이용해서 Li ion이 전이금속 디칼코제나이드의 층상 구조를 깨뜨릴 수 있게 하여 더 효과적으로 높은 수율의 원하는 물질을 얻을 수 있다고 보고되었다. 여기서 Li ion은 두 가지 역할로 사용되었다고 볼 수 있는데, 첫 번째로는 van der Waals force를 깨뜨리고 두 층상 구조 거리를 넓혀서 효과적으로 분리시킬 수 있는 작용과 두 번째로는 금속 Li이 물과 반응하여 Li(OH)나 H₂ 가스가 두 개의 전이금속 디칼코제나이드 층을 서로 밀어내는 역할을 한다. 이러한 방법을 통해서 균일한 두께의 전이금속 디칼코제나이드층을 높은 수율로 얻을 수 있어 대량 생산 시 활용 가능할 것으로 보인다.^[5]

2) 화학용매 박리법



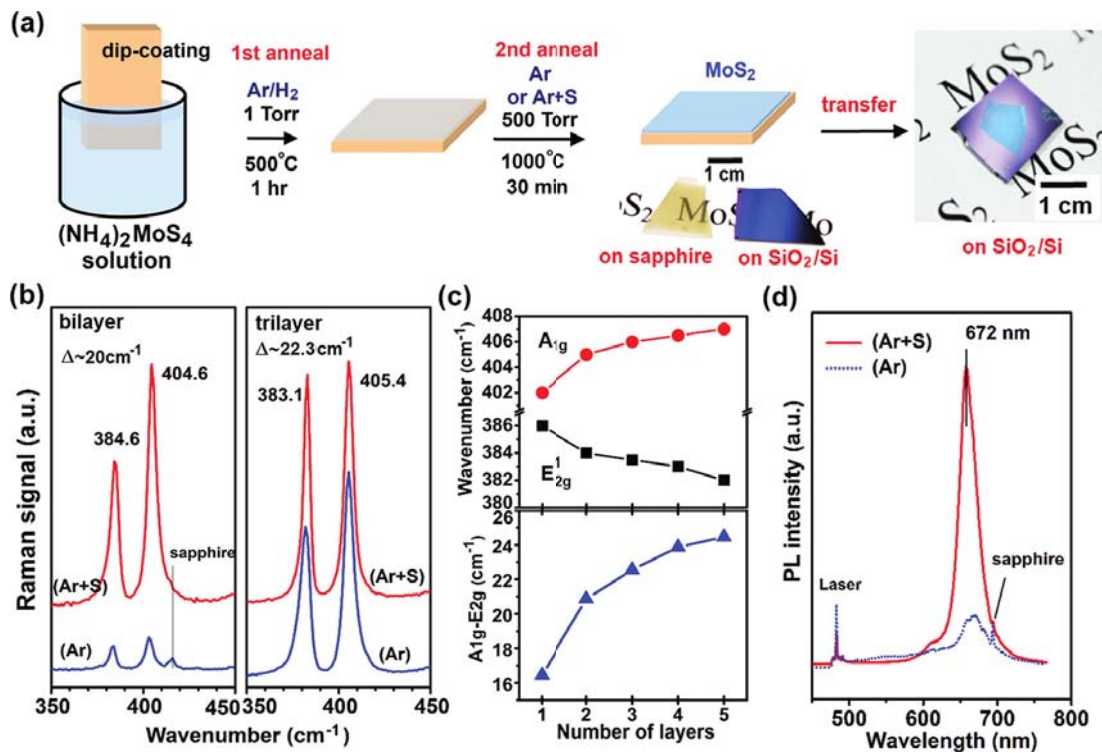
[From ref. 6]

전이금속 디칼코제나이드를 분리하는 방법은 여러 가지가 있다. 수열합성법, 높은 온도에서의 기계적 거동을 통한 분리, 전이금속 디칼코제나이드 nanorod에서 변형을 통한 nanosheet을 얻는 방법이 있으나, 이러한 방법은 매우 어렵거나 새로운 장비의 필요로 인해서 주로 사용되지 않고 있다. 또한 스카치테이프 방법은 효율이 떨어지고 앞서 소개한 인터

칼레이션 방법은 화학용매 박리법에 비해 한 번에 얻어지는 양이 상대적으로 적어 대량생산 시 화학용매 박리법이 더 적합할 것으로 보인다. 화학용매 박리법은 주로 오일 상의 화학용매를 이용하여 낮은 온도에서 (350° C) 열적 분해가 일어나게 하는 방법으로 열적 분해의 정도에 따라 용액의 색깔이 달라질 수 있다. 이렇게 얻어진 용액을 원심분리와 초음파 분산 과정을 여러 번 통해서 한 겹 혹은 여러 겹의 전이금속 디칼코제나이드를 얻을 수 있다.

3) 화학 증기 증착법

그래핀을 합성하는 방법과 마찬가지로 화학 증기 증착법은 높은 순도의 균일한 전이금속 디칼코제나이드 물질을 얻을 수 있는 방법이다. 먼저 몰리브덴과 텅스텐의 경우 다양한 전구체용액이나 파우더를 기초로 하여 합성을 한다.^[7] 대개 MoCl₅, WCl₆와 같은 전이금속클로라이드나 MoO₃, WO₃와 같은 전이금속 산화물을 기반으로 황 파우더와 함께 높은 온도에서 가열하여 두 물질간의 반응을 통해서 높은 순도의 균일한 전이금속 디칼코제나이드를 얻을 수 있는 것으로 잘 알려져 있다.^[8,9]



[From ref. 7]

이렇게 얻어진 전이금속 디칼코제나이드는 원하는 기판에 전사하기 위해서 그래핀과 마찬가지로 PMMA를 활용하여 형태와 모양을 유지한 채 다른 기판으로 전사되고 전사 후 PMMA를 아세톤과 같은 유기용매를 이용하여 제거하면 원하는 기판 위에 있는 전이금속 디칼코제나이드를 얻을 수 있게 된다. 그러나 그래핀을 합성하는 방법과 마찬가지로 균일한 상태의 물질을 만드는 조건을 찾는 데 시간이 많이 걸리고 또한 고온, 고진공의 조건이 필요하므로 대

량생산에는 적합하지 않을 수 있다. 그러나 높은 순도와 균일한 두께의 원하는 물질을 얻을 수 있다는 점에서 강점이 있으며, 전자소자와 같은 민감한 응용에도 무리없이 사용될 수 있다는 장점이 있다.

References

- [1] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, "The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets", *Nature Chem.* **5**, 263 (2013).
- [2] B. Sipoş et al. "From Mott state to superconductivity in 1T-TaS₂." , *Nature Mater.* **7**, 960 (2008).
- [3] R. A. Gordon, D. Yang, E. D. Crozier, D. T. Jiang, and R. F. Frindt "Structures of exfoliated single layers of WS₂, MoS₂, and MoSe₂ in aqueous suspension." , *Phys. Rev. B* **65**, 125407 (2002).
- [4] A. Kuc, N. Zibouche, and T. Heine, "Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal dichalcogenides." , *Adv. Phys.* **24**, 117 (1975).
- [5] Z. Zeng, Z. Yin, X. Huang, H. Li, Q. He, G. Lu, F. Boey, and H. Zhang, "Single-layer semiconducting nanosheets: High-yield preparation and device fabrication" , *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 11093 (2011).
- [6] C. Altavilla, M. Sarno, and P. Ciambelli, "A novel wet chemistry approach for the synthesis of hybrid 2D free-floating single or multilayer nanosheets of MS₂@oleyamine (M=Mo,W)" , *Chem. Mater.* **23**, 3879 (2011).
- [7] K.-K. Liu et al. "Growth of large-area and highly crystalline MoS₂ thin layers on insulating substrates", *Nano Lett.* **12**, 1538 (2012).
- [8] Y. Yu, C. Li, Y. Liu, L. Su, Y. Zhang, and L. Cao, "Controlled scalable synthesis of uniform, high-quality monolayer and few-layer MoS₂ films" , *Sci. Rep.* **3** 1866 (2013).
- [9] Y. Zhang, et al. "Controlled growth of high-quality monolayer WS₂ layers on sapphire and imaging its grain boundary" , *ACS nano* **7**, 8963 (2013).