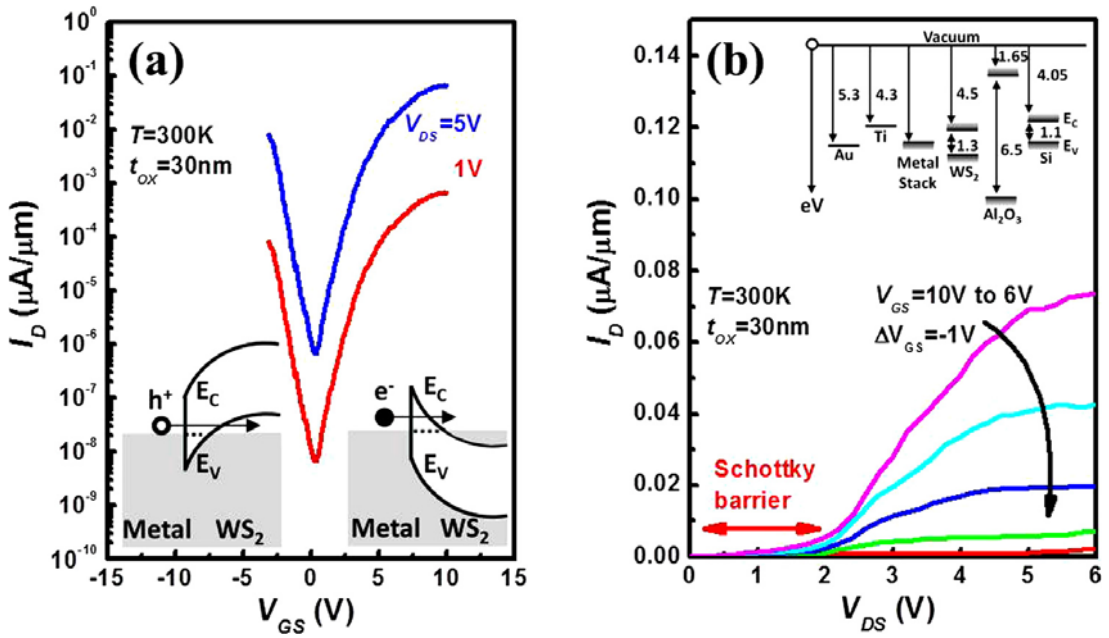
WS_2의 소자 적용 최신 연구 동향 - 1

중앙대학교 화학신소재공학부
권기창, 김수영

최근 몇 십년간의 연구동향을 살펴보면, 전자소자의 크기가 점점 작아지고 있으며, 이에 따른 메모리 소자의 기본이라 할 수 있는 field effect transistor (FET)의 channel length와 dielectric layer의 두께가 점점 줄어들고 있다. 소자의 크기가 작을수록 짧아지는 channel length로 인해서 상대적으로 점점 threshold 값을 조절하기 힘들어 지는 문제가 발생하게 된다. 이러한 현상이 일어나는 이유는 반도체를 3차원의 구조 FET로 만들기 때문이다. 실리콘 웨이퍼 위에 절연체를 얹어 반도체를 만드는 기술은 3차원의 FET구조에서 발생하는 소자결함을 최소화하기 위해서 개발되었다. 최근에는 그래핀과 같은 2-dimensional 물질의 1겹의 원소로 이루어진 물질들이 발견되어 이러한 문제를 최소화, 최적화할 수 있을 것으로 각광받았다. 이런 2-dimensional 물질 중에서도 그래핀은 전자소자 분야에의 응용에서 엄청난 각광을 받았으며, 이는 예외적으로 매우 높은 이동도와 상온에서 매우 빠른 Fermi 속도 특성을 보이기 때문이었다. 그러나 그래핀은 상온, 상압에서 zero band-gap을 가지는 금속성의 물질로서 FET적용에서 중요한 인자 중의 하나인 전기적 신호에 따른 switching 특성 변화를 잘 감지할 수 없었다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 (그래핀에 band-gap을 갖게 하기 위해서), 양자 confinement를 통해서 Graphene Nano Ribbon (GNR)의 형태로 GNR-FET를 구현하여 상온에서 switching 특성을 가지는 소자개발에 성공하였으며, GNR의 너비가 넓을수록 재료의 energy gap이 점점 작아지는 반비례 특성을 가진다. 현재 기술의 한계로는 GNR의 크기를 대략적으로 10 nm까지 조절할 수 있으며, 이렇게 만들어진 GNR을 channel로서 사용하더라도 현재 상용화되어 사용 중인 실리콘 기반의 FET를 뛰어넘는 on/off switching 특성을 보일 수 없었다. 흑연의 층상구조로부터 그래핀을 분리해낸 지식을 기초로 하여, 2-dimensional 전이금속 디칼코게나이드의 분리에 대한 연구가 동시에 이루어졌다. 흑연과 같은 층상구조를 가지는 전이금속 디칼코게나이드는 주로 표면적이 넓을 때 유리한 윤활제나 배터리의 첨가제 등으로 사용되어 왔다. 전이금속 디칼코게나이드에 대한 연구가 꾸준히 진행되면서 전이금속과 칼코겐 원소의 조합에 따라서 나타내는 성질이 각각 다르고 서로 구성하는 원자에 따라서 층상구조를 유지하는 van der Waals force 도 각각 다르다는 것이 밝혀졌다. 최근에는, 그 중에서도 Mo, W 금속원소와 결합한 MX_2 (M = Mo, W, X = S, Se) 등의 물질은 반도체적 특성을 가져 FET 특성향상 연구에 사용되기 시작하였다. WS_2는 이러한 물질 중에서도 그래핀과 같이 ambipolar 전기적 특성을 보이는 물질로 트랜지스터 분야에서 활발하게 연구가 진행 중이다. 이 장에서 살펴볼 내용은 WS_2를 이용한 트랜지스터 분야에의 활용에 대한 것이며, 특히 이를 이용한 발광 트랜지스터, 가스 센서에 대

한 내용을 다룰 것이다.

처음 소개할 연구는 WS_2를 iodine-transport 방법을 통해서 분리해서 FET의 channel로서 사용한 연구에 관한 것이다. 그래핀과 같은 층상구조의 물질은 iodine과 같은 할로겐 원소를 포함한 물질과 반응하여 층상구조가 벌어져 각각의 층으로 분리된다는 이전 보고를 활용하여 이 연구결과에서는 WS_2를 분리하는데 사용하였다. 이렇게 분리된 WS_2를 isopropyl alcohol 에 분산시켜 원하는 FET기판에 스핀코팅하여 분산시킨 후 전극을 증착하여 소자를 제작하였다. Raman 스펙트럼을 이용하여 분리된 WS_2가 모델링으로 분석한 결과와 일치한다는 것을 확인하였으며, 사용한 WS_2의 두께는 13 nm로 다소 두꺼운 샘플을 사용하였다. 다음 그림에서 (a)는 제작한 소자의 drain current의 gate-source voltage의 변화에 따른 그래프를 보여준다. 그래프의 개형으로 미루어 볼 때, 전자가 positive voltage에서는 축적되는 것이 보이고, 정공이 negative voltage에서 축적되는 특성을 보여 WS_2는 명백한 ambipolar 특성을 가진다는 것을 확인하였다. 이로써 정공과 전자의 흐름이 가해지는 gate bias에 따라서 다른 특성을 보인다는 것이 입증되었고, 에너지 레벨의 변화에 따른 쇼트키 배리어가 아래 그림 (a)에 잘 나타나 있다.[1]

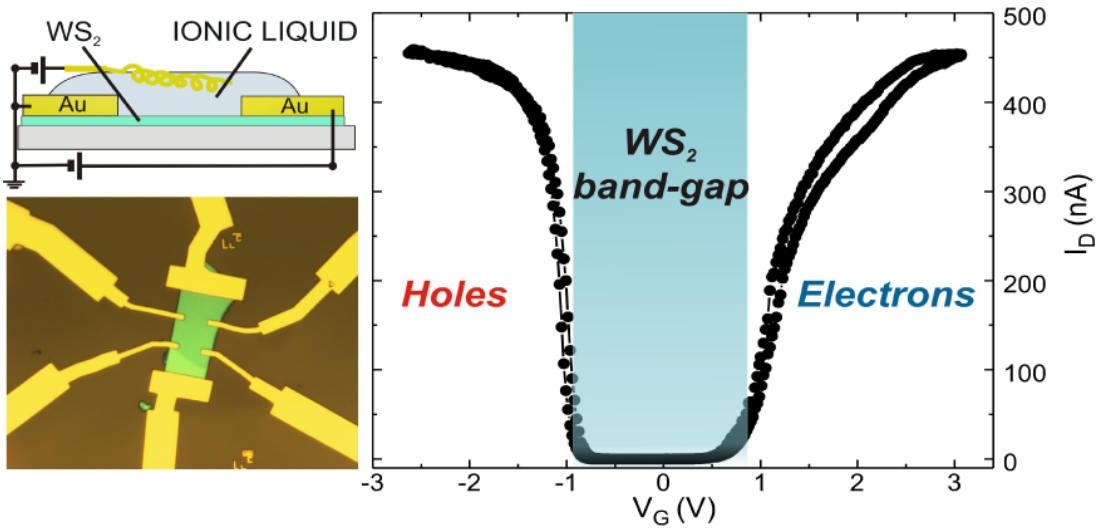


[From ref. 1]

위에서 언급한 쇼트키 배리어에 대해서는 그림(b)에 더 자세히 나타나 있는데, drain current의 drain-source voltage변화에 따른 그래프를 보여준다. 이번 실험에서의 WS_2 band-gap은 일반적으로 알려진 한 겹의 WS_2의 band-gap인 1.8eV 보다는 약간 낮은 1.3 eV로 측정되었다. 이는 사용한 WS_2의 두께가 다소 두꺼워서 발생한 것으로 생각된다. 또한 그림 (b)의 에너지 레벨 다이어그램은 이번 연구에서 사용한 금속과 dielectric layer의 에너지 대를 나타낸 것으로 쇼트키 배리어가 생기는 이유에 대해서 이해할 수 있다. 이 소자는 상

온에서 FET의 중요 인자 중 하나인 on/off ratio가 상온, 상압에서 10^5의 높은 값을 가졌다는 데에서 의의가 있으며, 또한 WS_2의 ambipolar 특성을 구현해 냈다는 데에 큰 의미가 있다.

이렇게 반도체적으로 뛰어난 특성을 가지는 WS_2는 그래핀과 같이 외부 화학물질과의 반응을 잘 일으키지 않는 특성이 있어 ionic liquid를 이용한 FET의 channel로 사용되기도 한다. 이러한 ionic liquid를 이용한 WS_2 FET는 표면 전하 농도가 $10^{14}cm^{-2}$를 뛰어넘는 결과를 낼 수 있는 소자구조의 한 방법으로 여겨지고 있으며, 전자와 정공 모두 높은 이동도를 가지는 ambipolar 특성을 가지는 FET를 만들 수 있을 것으로 기대되고 있다. 다음으로 소개할 연구에서는 ionic liquid를 top gate로 활용한 WS_2-FET에 대해서 소개하도록 한다. WS_2는 band-gap이 1.35 eV로 알려진 2-dimensional 물질로서 S-W-S의 결합을 가진 층상구조의 물질이며, 준비하는 과정과 crystal의 배열에 따라서 전자적, 정공 친화적 특성을 각각 가질 수 있는 unipolar물질로 알려져 있다.[2]

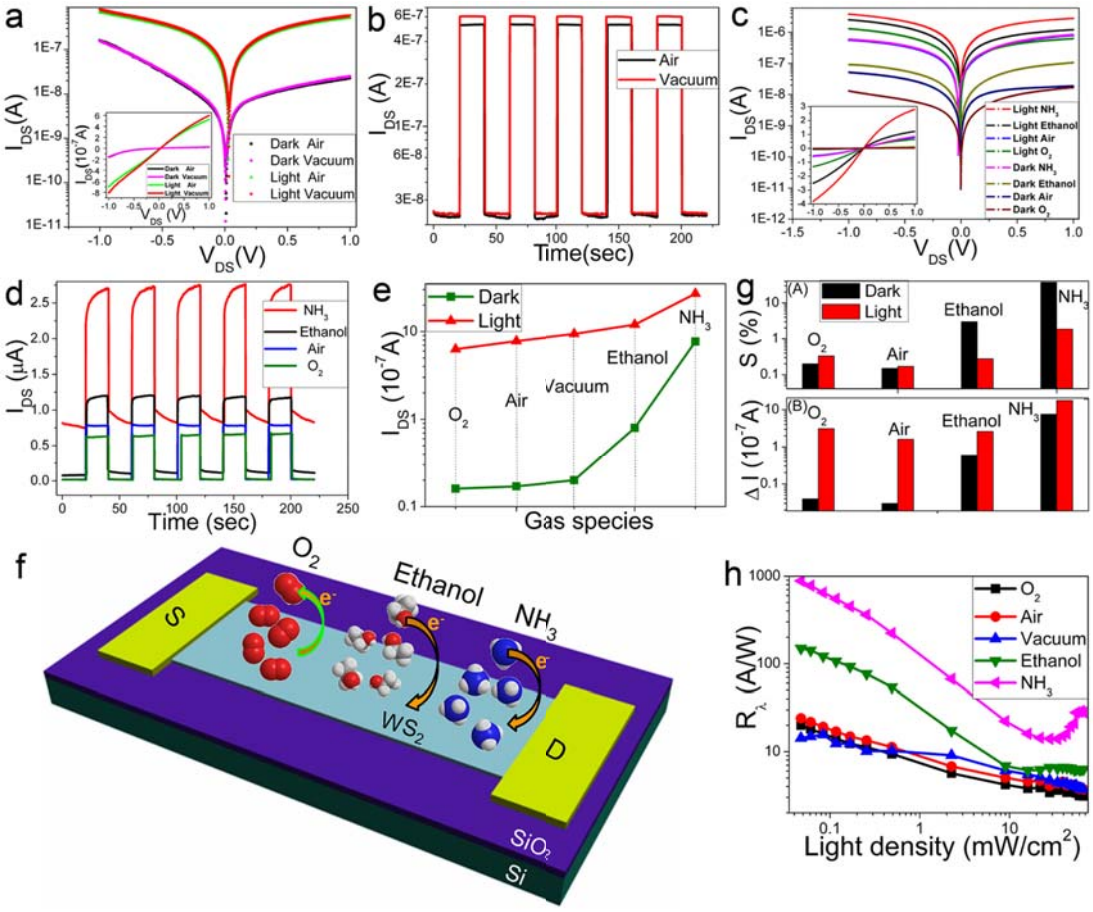


[From ref. 2]

이 연구결과에서는 기계적 박리법으로 분리해낸 WS_2를 channel로 사용하고 top gate로 ionic liquid를 사용하여 상온에서도 전기적으로 안정하고 sweep시 마다 특성이 다르게 나타나는 hysterisis가 없는 ambipolar 특성을 가지는 FET를 구현해내었다. 이 실험결과에서 구현한 소자에서는 sub-threshold가 거의 없는 매우 가파른 slope가 관찰되었고, 확실한 ambipolar 특성이 나타난 것으로 확인되었다. 또한 정공적, 전자적 특성이 거의 같은 성능을 보여 메모리 소자분야에서도 매우 흥미로운 연구주제가 생길 것으로 판단된다. 이렇게 만들어진 WS_2-FET 소자는 외부에 의한 의도하지 않은 도핑이 이루어지지 않을뿐더러 ionic liquid에 의해서 외부와의 반응이 일어나지 않아 매우 균일한 소자 특성을 낼 수 있다는 장점이 있다. 이번 연구결과를 통해서 이상적인 트랜지스터를 구현하는 것만으로 gate voltage를 달리 가해줌으로써 source-drain current의 변화를 통해 각기 다른 방법으로 합

성되거나 분리된 WS_2의 밴드갭을 직접적으로 측정 가능할 수 있게 되었다. 이렇게 ionic liquid-top gate를 이용하여 다른 기계적으로, 화학적으로 박리 가능한 2-dimensional 물질의 밴드갭을 직접적으로 측정할 수 있다는 점에서 이 연구는 큰 의미를 갖는다.

전이금속 디칼코게나이드는 zero-gap의 그래핀과는 달리 원소의 조합에 따라 서로 다른 band-gap을 갖는 반도체가 되어 FET와 같은 소자의 channel, gas sensor와 같은 소자의 active layer 등으로 그래핀보다 더 적합하다. 이러한 이유로 최근 전이금속 디칼코게나이드는 photodetector, FET, gas sensor등의 optoelectronics의 소자 응용이 주목받고 있다. 특히, 최근에는 WS_2를 이용한 높은 이동도를 가지는 FET소자, MoS_2를 이용한 back-gate, top-gate FET소자에서 10^8에 이르는 높은 on/off switching 특성을 보이는 소자를 구현한 바가 있다.[3,4]



[From ref. 5]

이번에 소개할 연구결과는 WS_2 layer를 이용한 photodetector와 gas sensing 특성에 대한 것이다. 이 연구결과는 기존의 MoS_2 layer를 이용한 gas sensor, photodetector 연구를 응요한 것으로 아직 까지는 발표된 적 없는 WS_2 layer의 gas sensor, photodetector에의 적용한 것에 큰 의미가 있으며, 그 특성 또한 뛰어나다. 이 연구결과에서는 WS_2가 MoS_2에 비해

서 몇몇 면에서 더 뛰어난 장점들이 있다고 설명하고 있으며, 첫 번째로는, MoS_2는 천연자원으로부터 어렵게 추출된 물질로 추출과정에서 발생하는 물질의 오염에 대해서 WS_2보다 더 민감하다. 두 번째로는 MoS_2와 WS_2는 예로부터 윤활제로 사용되어 왔는데, WS_2의 경우 더 높은 열적 안정성과 작동온도 범위가 더 넓다는 데에서 장점이 있다. 마지막으로 WS_2는 FET 적용에서 가장 잠재적 능력이 뛰어난 물질로서 FET에 가장 좋은 band-structure를 가지고 있다는 장점이 있다. 이번에 소개할 연구는 WS_2 crystal을 이용한 FET에서 높은 전자 이동도 (~ 12 cm^2/Vs)와 red light (633nm)에 매우 민감한 photo-response (5.7 A/W)를 보이는 결과를 보였으며, 외부 양자 효율(주입된 포톤대비 빛으로 유도된 전하의 비)이 1118%라는 것을 보이며 2D-WS_2의 photodetector로의 활용이 매우 성공적이었음을 소개하고 있다. Gas sensor 특성에서는 에탄올과 암모니아 기체의 경우 전자 donor로서 작용하여 n-type의 특성과 전도성을 강화시키고, 반대로 산소기체의 경우 전자 acceptor로서 작용하여 n-type의 특성과 전도성을 떨어뜨리는 결과를 보였다. 아래 그림 (a)~(c)는 기본적인 FET소자 실험과 더불어 red light를 쬐여가며 빛이 있을 때와 없을 때 두 가지에 대해서 비교한 그림이 나타나있다. 소자특성에서 빛이 있을 때 drain-source current가 확실하게 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 빛을 켬과 끔에 따라서 확실한 소자 특성 차이가 났다. 또한 빛에 대한 반응속도는 거의 μs 수준으로 차이를 거의 비교할 수 없었다. 가스 센서 특성에서는 산소기체의 경우 기존 특성인 n-type의 특성을 방해하는 전자 acceptor로서 그림(d)에서 drain-source current가 줄어드는 것으로 확인할 수 있었으며, 암모니아와 에탄올 기체의 경우에는 전자 donor로서 n-type의 성질을 강화시켜서 drain-source current가 상승하는 결과를 살펴볼 수 있다. 그림(f)에 이런 성질을 보기 쉽게 잘 나타나있다.[5] 이번 연구결과는 WS_2 crystal을 응용한 다양한 opto-electronic 소자에서의 활용에 대해서 다루고 있으며, 얻어진 결과는 점진적으로 WS_2 소자가 점진적으로 발전하고 있음을 보여주고 있다.

References

[1] W. S. Hwang et al. “Transistors with chemically sythesized layered semiconductor WS2 exhibiting 105 room temperature modulation and ambipolar behavior.", *Appl. Phys. Lett.* **101**, 013107 (2012).

[2] D. Braga, I. G. Lezama, H. Berger, A. F. Morpurgo. “Quantitative determination of the band gap of WS_2 with ambipolar ionic liquid-gated transistors.”, *Nano Lett.*, **12**, 5218 (2012).

[3] Podzorov, V., Gershenson, M. E., Kloc, C., Zeis, R. & Bucher, E. “High-mobility field-effect transistors based on transition metal dichalcogenides.“ *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3301 (2004).

[4] Ayari, A., Cobas, E., Ogundadegbe, O. & Fuhrer, M. S. “Realization and electrical characterization of ultrathin crystals of layered transition-metal dichalcogenides.” *J. Appl. Phys.* **101**, 014507 (2007).

[5] N. Huo, S. Yang, Z. Wei, S.-S. Li, J.-B. Xia, J. Li, “Photoresponsive and gas sensing field-effet transistors based on mulilayer WS2 nanoflake.”, *Sci. Rep.* **4**, 5209 (2014).