



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2022년 2월

석사학위논문

이황화 몰리브덴을 이용한 웨어러블
호흡 센서 연구

조선대학교 대학원

광기술헌학과

김은진

이황화 몰리브덴을 이용한 웨어러블 호흡 센서 연구

Study on wearable Respiration sensor based on
molybdenum disulfide

2022년 02월 25일

조선대학교 대학원

광기술훈공학과

김은진

이황화 몰리브덴을 이용한 웨어러블 호흡 센서 연구

지도교수 권민기

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2021년 10월

조선대학교 대학원

광기술헌학과

김은진

김은진의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 안태정 (인)

위원 한국광기술원 책임연구원 김자연 (인)

위원 조선대학교 교수 권민기 (인)

2021년 12월

조선대학교 대학원

목 차

ABSTRACT

제1장 서 론	1
제2장 이론적 고찰	12
제1절 센서 기술과 응용	12
1. 센서 기술	12
2. 나노 반도체 기반 고감도 센서	17
제2절 반도체 (Semiconductor)의 개요	19
제3절 반도체 소자	22
1. 다이오드 (Diode)의 원리	22
2. 트랜지스터 (Transistor)의 원리	24
가. BJT (Bipolar junction Transistor)	24
나. FET (Field-effect Transistor)	26
다. TFT (Thin film Transistor)	28
제4절 이차원 물질 (2D material) 기반 반도체 소재	30
1. 그래핀 (Graphene)	31
2. 육방정계 질화붕소 (hexagonal boron nitride, h-BN) ·	32
3. 흑린 (Black phosphorus)	33
4. TMDs (Transition Metal Dichalcogenides)	34

가. MoS ₂ (Molybdenum disulfide)	35
나. MoS ₂ 합성 방법	36
제3장 실험방법 및 결과	37
제1절 MoS ₂ 박막 성장	38
1. 수열 합성법 (Hydrothermal)을 이용한 MoS ₂ 합성 및 특성 분석	38
2. 화학기상증착법 (CVD)을 이용한 MoS ₂ 성장 및 특성 분석	40
3. 수열 합성법과 화학기상증착법으로 성장 된 MoS ₂ 특성 비교	44
제2절 MoS ₂ 기반 호흡 센서 제작	50
1. 수열 합성법으로 합성된 MoS ₂ 기반 호흡 센서 제작	50
2. 화학기상증착법으로 성장 된 MoS ₂ 기반 호흡 센서 제작 ..	51
제3절 MoS ₂ 기반 호흡 센서 측정	55
1. 수열 합성법으로 합성된 MoS ₂ 기반 습도 센서 특성	55
2. 화학기상증착법으로 성장 된 MoS ₂ 기반 호흡 센서 특성 ..	58
제4절 Flexible한 기판에서의 호흡 센서 제작	61
1. 플라스틱 기판에 직접 성장을 위한 저온 공정	61
2. 박막 이송 (Transfer)을 이용한 Flexible 센서구현	72
3. Flexible 기판에서의 MoS ₂ 기반 호흡 센서 측정	73
제5절 제작된 호흡 센서 특성 비교	76

제4장 결론 77

[참고문헌] 78

그림 목차

그림 1.1	코로나 신규 확진자 추이	2
그림 1.2	호흡을 측정하는 방법	3
그림 1.3	u-Health care 개념도	4
그림 1.4	차세대 웨어러블 디바이스의 형태	5
그림 2.1.1	저항변화형 습도 센서 구조	15
그림 2.1.2	정전용량형 습도 센서 구조	16
그림 2.1.3	센서 기술 발전추세	17
그림 2.2.1	실리콘 원자의 구조 및 공유결합 구조	19
그림 2.2.2	n형과 p형 반도체	20
그림 2.2.3	반도체 격자 간격에 따른 밴드 갭 에너지	21
그림 2.2.4	도체, 반도체, 부도체의 밴드 갭 에너지	21
그림 2.3.1	p, n 접합에서 공핍영역 형성 과정	23
그림 2.3.2	(a) p, n 접합에 순방향 전압을 인가한 경우 (b) p, n 접합에 역방향 전압을 인가한 경우	24
그림 2.3.3	PNP형 트랜지스터 작동원리	25
그림 2.3.4	NPN형 트랜지스터 작동원리	26
그림 2.3.5	JFET 작동원리	27
그림 2.3.6	(a) 증가형 MOSFET 구조 (b) 공핍형 MOSFET 구조	28
그림 2.3.7	구조에 따른 TFT 형태	29
그림 2.4.1	그래핀의 결정구조 (왼쪽) 및 전자띠구조 (오른쪽)	31
그림 2.4.2	육방정계 질화붕소 (h-BN)의 결정구조 (왼쪽) 및 전자띠구조 (오른쪽)	32

그림 2.4.3 흑린의 결정구조 (왼쪽) 및 전자띠구조 (오른쪽)	33
그림 2.4.4 MoS ₂ 결정구조 (왼쪽) 및 전자띠구조 (오른쪽)	34
그림 2.4.5 MoS ₂ 의 결정구조 및 층수에 따른 밴드 갭 차이	35
그림 2.4.6 화학기상증착을 위한 실험 장치의 개략도	36
그림 3.1 Schematic Respiration of the Fabrication Procedure	37
그림 3.1.1 수열 합성을 통해 MoS ₂ 를 합성시키는 방법	39
그림 3.1.2 수열 합성을 통해 성장 된 MoS ₂ 의 (a) Optical 및 (b) SEM 이미지	40
그림 3.1.3 CVD를 통해 MoS ₂ 박막을 성장시키는 여러 가지 방법 ..	41
그림 3.1.4 Molybdenum 패터닝 및 CVD 성장 과정 모식도	42
그림 3.1.5 MoS ₂ 성장을 위한 CVD 개략도	43
그림 3.1.6 CVD를 통해 성장 된 MoS ₂ 의 (a) Optical 및 (b) SEM 이미지	44
그림 3.1.7 (a) 수열 합성 방법 (b) CVD 방법으로 성장 된 MoS ₂ Raman 스펙트럼	45
그림 3.1.8 MoS ₂ 의 결정구조 (a) 1T@2H-MoS ₂ 구조 (b) 2H-MoS ₂ 구조	46
그림 3.1.9 성장 된 MoS ₂ AFM 이미지	47
그림 3.1.10 MoS ₂ 의 XPS 스펙트럼 (a) Mo 3d 궤도, (b) S 2p 궤도 ..	48
그림 3.1.11 MoS ₂ 의 FE-TEM 이미지 및 회절 패턴	49
그림 3.2.1 수열 합성법으로 합성된 MoS ₂ 기반 호흡 센서 모식도 ..	50
그림 3.2.2 리소그래피 방법을 통한 전극 패터닝 과정	51
그림 3.2.3 습식 이송 (Transfer) 과정	52
그림 3.2.4 트랜스퍼 전 사파이어 (Sapphire) 기판에 성장 된 MoS ₂ 의 (a) Optical (b) SEM 이미지 및 트랜스퍼 후 SiO ₂ /Si 기판에 이송된 MoS ₂ 의 (c) Optical (d) SEM 이미지	53

그림 3.2.5 (a) 트랜스퍼 전 Raman 스펙트럼	
(b) 트랜스퍼 전, 후 Raman 스펙트럼	53
그림 3.2.6 CVD 방법을 통해 성장 된 MoS ₂ 기반 호흡 센서 모식도	54
그림 3.3.1 수열 합성으로 합성된 MoS ₂ 기반 습도 센서 특성	55
그림 3.3.2 (a) 수열 합성법으로 합성된 MoS ₂ 기반 제작 센서와	
(b) 상용 센서 습도에 대한 반응	56
그림 3.3.3 상용 센서 이미지	57
그림 3.3.4 (a), (b) CVD로 성장 된 MoS ₂ 기반 제작 센서와	
(c), (d) 상용 센서 습도에 대한 반응	58
그림 3.3.5 (a) 수열 합성으로 합성된 MoS ₂ 기반 센서 및	
(b) CVD 방법으로 성장 된 MoS ₂ 기반 센서 수분 반응	
특성 비교	59
그림 3.3.6 MoS ₂ 기반 호흡 센서의 응답 특성	
(a) RH 변화에 따른 호흡 센서의 I-V 곡선 (b) 센서에서	
3cm, 5cm, 10cm 거리에 따른 호흡에 대한 전류 응답	
(c) 정상, 호흡 곤란에 따른 센서의 상대 전류 응답	
(d) 센서의 호흡 반응성	60
그림 3.4.1 사파이어 기판 위에서의 성장온도에 따른 MoS ₂ 의 광학 및	
SEM 이미지	62
그림 3.4.2 사파이어 기판 위에서의 온도별 MoS ₂ Raman 스펙트럼	· 62
그림 3.4.3 핵생성에서의 임계반지름 (Critical Radius)	64
그림 3.4.4 (a) 사파이어 (Sapphire) 기판의 접촉각 (Contact angle)	
(b) Ti가 증착된 사파이어 기판의 접촉각	65
그림 3.4.5 surface free energy에 따른 접촉각 (Contact angle)	65
그림 3.4.6 Ti 버퍼층 위에서의 온도별 MoS ₂ 성장 이미지	66
그림 3.4.7 Ti 버퍼층 위에서의 온도별 MoS ₂ Raman 스펙트럼	66

그림 3.4.8 사파이어 기판 위에서 400°C로 성장시킨 MoS ₂ 의 (a) Optical 및 (b) SEM 이미지	67
그림 3.4.9 사파이어 기판 위에서 400°C와 680°C로 성장시킨 MoS ₂ Raman 스펙트럼 비교	68
그림 3.4.10 PI (Polyimide) 기판에 성장 된 MoS ₂ (a) Optical 이미지 및 (b) Raman 스펙트럼 ((b) 삽입) CVD 후 기판의 실제 이미지	69
그림 3.4.11 (a), (b) 저온으로 성장 된 MoS ₂ 기반 제작 센서와 (c), (d) 상용 센서 습도에 대한 반응	70
그림 3.4.12 저온으로 성장 된 MoS ₂ 기반 호흡 센서의 응답 특성 (a) RH 변화에 따른 호흡 센서의 I-V 곡선 (b) 센서에서 3cm, 5cm, 10cm 거리에 따른 호흡에 대한 전류 응답 (c) 정상, 호흡 곤란에 따른 센서의 상대 전류 응답 (d) 센서의 호흡 반응성	71
그림 3.4.13 PI (Polyimide) 기판에 트랜스퍼 된 MoS ₂ 기반 호흡 센서 모식도	72
그림 3.4.14 (a), (b) PI (Polyimide) 기판 위에 성장 된 MoS ₂ 기반 제작 센서와 (c), (d) 상용 센서 습도에 대한 반응	73
그림 3.4.15 PI (Polyimide) 기판 위에 성장 된 MoS ₂ 기반 호흡 센서의 응답 특성 (a) RH 변화에 따른 호흡 센서의 I-V 곡선 (b) 센서에서 3cm, 5cm, 10cm 거리에 따른 호흡에 대한 전류 응답 (c) 정상, 호흡 곤란에 따른 센서의 상대 전류 응답 (d) 센서의 호흡 반응성	74
그림 3.4.16 기판에 따른 접촉각 (Contact angle)	75

표 목차

표 1. 여러 가지 TFT 소자의 반도체 물질	6
표 2. TMDs 물질의 종류와 밴드 갭 에너지	8
표 3. 습도 센서로 응용될 수 있는 2차원 나노 소재들	10
표 4. 센서의 구분	13
표 5. 상용 센서의 사양	57
표 6. Sapphire와 Metal의 surface free energy	64
표 7. 다양한 방법으로 제작된 호흡 센서 응답 및 회복 시간 비교표 ..	76

ABSTRACT

Study on wearable Respiration sensor based on molybdenum disulfide

By Eun-Jin KIM

Advisor : Prof. Min Ki Kwon, Ph.D.

Department of Photonic Engineering

Graduate School of Chosun University

Recent research on u-Health, which can check and manage one's health condition anytime, anywhere, is being actively conducted, as interest in personal health management has rapidly expanded due to the advent of IT. Research into monitoring biosignals by merely wearing or attaching them to the body is becoming increasingly popular. As a result, future electronics will take the shape of wearable devices, particularly accessories like basic watches that may be connected to the skin in a flexible form. To do so, a gadget that can swiftly identify and evaluate a large amount of data is required.

One of the most significant physiological characteristics of life is human breath, which gives valuable information regarding cardiac and pulmonary problems. Breath monitoring is useful for determining the health of the human body by recording physical parameters of the breath such as breath frequency and tidal volume. Electronic and pressure-detecting breath sensors are the most common commercially available breath sensors.

Because of their mechanical, chemical, and electrical properties, two-dimensional (2D) nanomaterials like Transition Metal Dichalcogenides

(TMDs) attract attention. Because of its piezoelectric capabilities, electrical qualities, outstanding on/off ratio, high mechanical strength, flexibility, and compatibility with flexible substrates, Molybdenum disulfide (MoS_2) was chosen among the 2D layered materials. However, there are just a few studies on respiratory sensors.

Chemical vapor deposition technologies were used to successfully build ultrahigh sensitive respiration sensors based on MoS_2 . It is feasible to evaluate respiratory response by measuring humidity change throughout the breathing process. The effect of defect, strain, crystal structure, and quality on respiratory response has also been investigated. As a result, we discovered that MoS_2 can be successfully employed as a real-time respiration sensor. The successful demonstration of an inexpensive MoS_2 -based humidity-based respiration sensor opens up new possibilities in flexible and wearable electronics.

제1장 서 론

질병은 과거부터 현재까지 가장 큰 사망 원인이며, 이 순간에도 많은 사람은 다양한 질병으로부터 생명에 위협을 받고 있다. 과학기술에 기반한 진단 기술 및 의료기기가 계속해서 발전하면서 다양한 질병에 관한 진단기기들과 치료법이 개발되고 있다. 하지만 각종 암과 천식, 당뇨병, 기도 폐쇄형 폐 질환 (COPD) 등 많은 질병은 조기에 진단되고 관리되어야 하며 그렇지 않으면 생존율이 현저히 떨어지게 된다. 따라서 자기 몸 상태를 손쉽게 수시로 확인하고 직접 질병을 모니터링 하여 조기에 질병을 진단할 수 있는 기기의 개발이 중요하다. 환자가 간편하고 부담 없이 몸 건강 상태를 수시로 확인할 수 있는 저렴하면서도 획기적인 보급형 진단기기의 개발이 필요하다.

현재 다양한 질병을 정밀하게 진단하기 위해, X-ray 촬영, CT (Computer tomography), MRI (Magnetic Resonance Imaging), 혈액검사, 내시경 검사 등 다양한 방법이 사용되고 있다. 그러나 대부분의 진단법은 비용이 많이 들며 고통을 수반하는 방법 이거나, 고령의 사람들에게 시행이 힘들다는 단점이 있다. 이러한 이유로 저렴한 비용으로 고통을 수반하지 않으며 검사가 쉽고 나이에 제한 받지 않는 새로운 진단기기의 개발이 필요하다.

심박수, 호흡수, 혈중 산소 농도, 체온 또는 혈압과 같은 인간의 생리적 변수의 지속적인 모니터링은 건강관리 및 정신 생리학적 상태 등 많은 응용 분야에서 관심이 증가하고 있다. 특히 호흡은 비정상적 호흡 패턴이나 폐 장애의 감지와 같은 건강 상태 평가에 유용하며 천식, 수면무호흡증, 만성폐쇄성폐질환 (만성기관지염, 폐 공기증, 비가역성 천식) 등 호흡기 질환의 진단에 도움을 줄 수 있다. 또한 심부전이나 심장마비를 식별하는 데 사용되며, 신경계, 심혈관계 또는 배설 시스템의 변화를 나타내는 지표로 사용될 수 있다. 더불어 일단 질병이 진단되면, 호흡 모니터링은 치료 중 또는 환자 상태 모니터링을 위해 사용될 수도 있고 신생아를 모니터링하여 유아 수면무호흡증으로 인한 사상자를 피할 수 있다. 호흡 모니터링은 직장 보건 및 안전 분야에도 적용할 수 있다. 인간의 호흡은 생명의 가장 중요한 생리적 특성 중 하나로서 심장과

폐 증상에 대한 정보를 제공한다. 호흡 모니터링은 호흡 빈도 및 일 회 호흡량과 같은 호흡의 물리적 특성을 도표로 작성하여 인체 상태를 평가하는 데 중요하다. 이는 조종사, 운전자 또는 중요 기계 조작자에게 유용하다. 피로나 실신과 같은 증상을 감지하는 데 사용할 수 있다. 호흡을 모니터링하는 것은 환자의 생명을 결정짓는 마지막 핵심 징후이다.



그림 1.1 코로나 신규 확진자 추이

또한 최근 코로나19로 불리는 감염병이 확산하고 있다. 코로나19 (COVID-19)는 SARS-CoV-2로 불리는 신종 코로나바이러스가 일으키는 감염병으로 2019년 12월 최초로 환자가 발생한 이후 전 세계적으로 퍼졌으며 한국에서도 매일 7,000명이 넘는 감염자가 발생하고 있고 사망자도 늘어가고 있다. (그림 1.1) 더욱이 오미크론의 등장으로 코로나 팬데믹이 언제 끝날지 모르는 불안감 속에서 위중증 환자 수는 가파르게 증가하고 있고 병상 가동률도 100%에 육박함에 따라 생활치료 센터나 심지어는 재택 치료를 할 수밖에 없는 상황으로 변하고 있다. 코로나바이러스에 의한 감염 증상은 일반적으로 열, 기침, 호흡곤란 등이 있고 특히 위중증 환자의 경우 갑자기 증세가 악화되어 사망하는 경우가 많은데 가장 큰 이유는 호흡곤란이다. SARS-CoV-2 바이러스에 의해 유발되는 질병인 COVID19는 새로운 질병이지만 대부분은 기관지염 및 일부 독감 변종과 유사한 ‘하기도 감염증 (Lower respiratory tract infection, LRTI)’으로 나타난다. 하기도 감염은 대부분의 감기, 편도선염 및 부비강 감염을 포함하는 상기도 감염은 주로

콧물, 두통, 인후통 이상의 증상이 특징인 호흡기 부분의 일반적인 상기도 감염과 달리 하기도 감염은 후두 아래에 뿌리를 내려 기침, 피로, 숨 가쁨과 같은 증상이 나타난다. COVID19와 같은 바이러스성 하기도 감염 바이러스는 숙주 세포를 찾아 기도로 이동하게 되고 이때 폐의 정상 세포들을 감염시켜 파괴함으로써 더 많은 산소 공급이 필요하게 되고 따라서 호흡 불균형을 초래하게 된다. 따라서 사망이나 호흡기에 의한 중증 이완을 억제하기 위해서는 이를 미리 진단하고 예측하는 시스템 개발이 필수적이다.

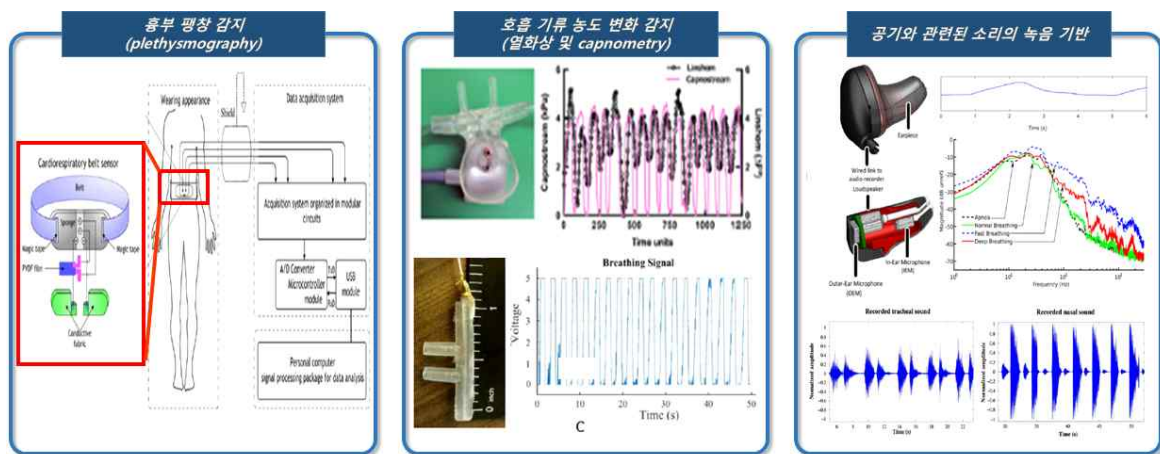


그림 1.2 호흡을 측정하는 방법

일반적으로 호흡을 측정하는 방법을 크게 세 가지로 나누어 보자면 흉부 팽창 감지법, 호흡 기류나 농도 변화 감지법, 공기와 관련된 소리의 녹음 기반 감지법이 있다. (그림 1.2) [1] 첫 번째로 흉부 팽창 감지 측정 방법은 흉벽은 호흡 주기 동안 확장하고 수축하기 때문에 압력센서를 기반으로 흉곽 팽창을 감지하는 벨트를 사용하여 흉부의 형상 변형으로 인한 압력변화를 감지하여 움직임과 관련된 전기 임피던스의 변화를 측정하여 호흡을 측정할 수 있다. 하지만 몸을 묶는 데 불편함을 일으키고 흉부보다는 외적인 신체 움직임에 반응할 수 있다는 단점이 있다. [2] 두 번째로 호흡 기류의 속도 또는 농도 변화를 감지하는 방법은 호흡 기류로 인한 압력변화는 감지기의 정전용량 변화를 유발하고 이에 따라 호흡 측정이 가능하다. 호흡 가스의 이산화탄소 농도를 측정하는 장치인 카프노그래피 (Capnography)도 이 방법에 속한다. 하지만 이 방법은 비용이 많이 들고

호흡 곤란을 유발할 수 있다. 따라서 새로운 호흡 측정 방법의 개발이 필요하다. 세 번째, 공기와 관련된 소리의 녹음을 기반으로 호흡을 측정하는 방법은 비강 영역을 음향학적으로 측정하는 법이다. 하지만 음향측정은 노이즈에 크게 영향을 받으므로 정확한 호흡수 측정이 어렵다. 예를 들어 의료용으로 사용할 때 진료실에서 사용되는 장비들이 진동과 소음을 유발하여 음향학적 기반 호흡 모니터링 장치의 정확도에 영향을 줄 수 있다. [3] 본 연구에서는 기존 호흡 측정 방식이 외부요인에 큰 영향을 받는다는 한계를 가지고 있어서 이를 극복하고자 공기의 습도 변화 감지 방법을 사용하여 나노 반도체 기반 고감도 호흡 센서를 제작하는 것을 제안한다.

최근 IT의 발전으로 개인 건강관리에 관한 관심이 급증하면서 그림 1.3과 같이 언제 어디서나 자신의 건강 상태를 확인하고 관리할 수 있는 u-Health에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

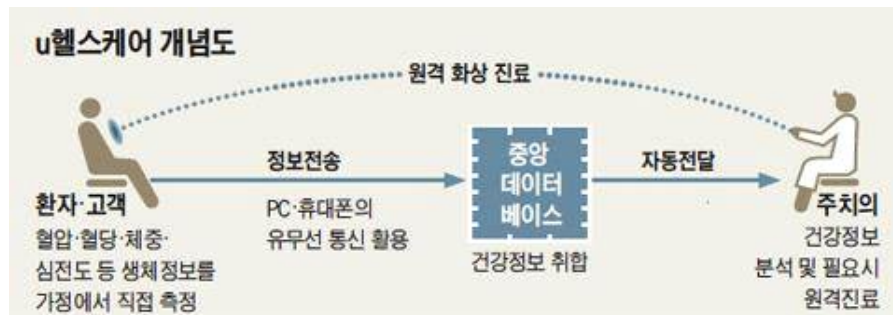


그림 1.3 u-Health care 개념도

그에 따라 간편하게 신체에 착용하거나 부착하여 생체 신호를 측정하는 장치에 관한 관심이 증가하고 있다. 향후 전자기기들은 wearable 가능한 기기의 형태로 발전하고 있으며 그림 1.4에서 제시한 바와 같이 단순 시계와 같은 액세서리에서 피부부착이 가능한 형태인 flexible 한 형태로 발전해 가고 있다. 플렉시블 디스플레이에서도 Foldable and Rollable 단계는 이미 상용화가 이루어졌고 Stretchable 단계가 연구되고 있다. Stretchable 기기의 형태가 가능해지면 조금 더 입체적인 화면을 표현할 수 있게 되고 다양한 곡면을 구현할 수 있어서 웨어러블 기기에도 활용할 수 있을 것으로 전망된다. [4]



그림 1.4 차세대 웨어러블 디바이스의 형태

따라서 센서들도 flexible하고 투명하며 인체에 해가 없는 소재가 요구되고 많은 정보를 빠르게 감지하고 분석할 수 있는 소재의 개발이 필요로 한다. 저비용, 고성능, 빠른 응답속도, 휴대용 및 신뢰할 수 있는 센서의 개발은 다양한 제어 및 제조공정에서 다양한 응용 분야로 인해 중요성이 커지고 있고 이와 같은 조건들을 충족시키기 위해 유연하며 초소형, 저전력 구동이 가능한 전자소자인 Thin Film Transistor (TFT) 형태가 높은 관심을 받고 연구되고 있다.

	a-Si	LTPS	Oxide TFT	OTFT	Graphene Oxide	2D materials
structure	3D	3D	3D	3D	2D	2D
Sheet Thickness (nm)	~1		2	5 ↑	1.1	0.6~0.85
Mobility (cm ² /Vs)	<1	50~150	1~80	<1	~200	200~900
On/Off Ratio	10 ⁶ ~10 ⁸	~10 ⁶	~10 ⁴	10 ⁸	~10	10 ⁶ ~10 ⁸
Flexibility	O	×	△	O	O	

표 1. 여러 가지 TFT 소자의 반도체 물질

TFT는 게이트 (Gate)의 소재에 따라 소스 (Source)에서 드레인 (Drain)으로 가는 전자 이동도가 결정된다. 여기서 이동도는 전계가 가해질 때 전하의 평균 속도를 말한다. 전자 이동도가 빠를수록 센서의 반응속도도 빨라지기 때문에 센서는 더 많은 정보를 요구하여 TFT 구성 물질은 상당히 중요하다고 할 수 있다.

이에 대표하는 물질은 a-Si, LTPS, 산화물 TFT 세 가지가 상용화되고 있다. 표 1은 TFT 물질의 전기적, 구조적 특성을 보여준다. [5] 첫 번째로 a-Si는 비정질 실리콘으로 만들어졌기 때문에 내부 원자 또는 분자가 규칙적으로 배열되어있지 않다. 따라서 낮은 전자 이동도로 인해 고성능의 TFT 제조가 불가능하다. a-Si TFT보다 빠른 전자 이동도를 가진 LTPS는 a-Si의 비정질 실리콘에 특수 레이저를 이용한 공정을 통해 비정질 실리콘을 다결정으로 만들어주어 전자 이동도를 높였다. 이는 비정질 실리콘 반도체 소자보다 전자 이동도가 100배 이상 높다. 하지만 기존 a-Si에 특수 레이저를 이용한 공정으로 인해 비용의 증가로 제조단가가 비싸다는 단점이 존재한다. 마지막으로 산화물 반도체는 이러한 높은 제조단가의 문제를 해결하기 위해 등장하였는데 Oxide TFT에는 반도체 물질로 실리콘 대신 In, Ga, Zn, O를 결합한 IGZO를 이용하여 제작한 트랜지스

터이다. LTPS TFT의 다결정 실리콘보다 전자 이동도가 빠른 것은 아니지만, a-Si보다는 약 10배 정도 빠르다는 장점이 있다. 공정 과정 또한 a-Si와 비슷하여 가격이 저렴하다. 하지만 여전히 전자 이동도가 느려 반응속도가 떨어진다는 단점이 있으므로 유연 소자에 적용하기 힘들다. 즉 플렉시블, 웨어러블 센서에 적용하기 힘들다는 것을 뜻한다. 이 밖에 OTFT는 TFT 구조에서 활성층과 절연층을 유기물로 대체한 TFT이다. 절연층에는 보통 PMMA와 폴리 이미드를 사용하고 이 외에도 여러 물질이 연구 중에 있다. 저온 저압 공정이 가능하고 용매에 잘 용해되며 특성 변화가 없어 대면적 공정에 장점이 있다. 또한 소재가 다양하고 유연하여서 플렉시블 소자에 응용이 가능하다. 하지만 여전히 전하이동도가 낮고 소재가 산화되는 문제점이 있기 때문에 소자에 보호막이 필요하다. Graphene Oxide는 유연 소재를 위한 높은 전자 이동도를 가지고 있지만 낮은 On/Off 비로 인한 단점이 존재한다. [6-8] 하지만 2D materials는 앞서 언급한 물질들보다 얇고 투과도가 높으며 $200\sim 900\text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 높은 이동도를 가지고 있을 뿐만 아니라 높은 On/Off 비를 가지고 있기 때문에 TFT 물질로 적용할 수 있다.

차세대 반도체 소자로 연구 되고있는 2차원 Transition Metal Dichalcogenides (TMDs) 물질은 최근 다양한 연구 분야에서 꾸준히 연구가 이루어진 그래핀 (graphene)과 유사한 구조를 이루며 반도체적 특징과 특정한 band gap을 가지고 있어 많은 주목을 받고 있다. 그래핀의 특이한 전기적 성질들은 학계에서 많은 관심을 받고 연구가 진행되었다. 그래핀은 넓은 표면적, 높은 열 전도성과 같이 우수한 특징을 가지고 있고 $200\text{cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 높은 전자 이동도를 가지기 때문에 전기적 특성도 뛰어난 2D 물질 중 하나이다. [9-11] 하지만, 그래핀은 에너지 밴드 갭이 없고 금속의 특징을 띄고 있기 때문에 전계소자 (Field effect Transistor)에 사용되기에는 적절하지 못하다. 최근에는 순수한 그래핀을 실리콘이나 옥사이드와 같은 물질들과 결합하여 소자를 제작하는 방법이 제시되고 있다. 하지만 그래핀 옥사이드는 낮은 On/Off ratio의 특징을 가지고 있고 결합이 없는 아주 순수하고 안정적인 구조를 이루고 있는 그래핀을 다른 물질들과 결합하는 것은 매우 힘들다. 이 같은 단점은 이차원 Transition Metal Dichalcogenides (TMDs)를 통해 극복할 수 있다.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

MX_2
 M = Transition metal
 X = Chalcogen

	MoS ₂	MoSe ₂	MoTe ₂	WS ₂	WSe ₂
단일 층	1.8~1.9eV	1.5eV	1.1eV	1.9eV	1.7eV
벌크 층	1.2~1.3eV	1.1eV	1.0eV	1.4eV	1.2eV

표 2. TMDs 물질의 종류와 밴드 갭 에너지

TMDs는 화학식으로 MX_2 인 물질로서 M은 전이 금속 4, 5, 6족이고 X는 칼로젠족 형태로 결합되어 있다. 한 개의 금속 원자와 2개의 칼로젠 원자층으로 구성되어 X-M-X 형태로 M atom과 X atom이 결합한 샌드위치형 적층 구조로 이루어져 있다. MoS₂, MoSe₂, WS₂, 그리고 WSe₂와 같은 다양한 TMDs는 그래핀과 같이 유연하고 높은 전자 이동도를 가지고 있고 밴드 갭 조절이 가능하므로 새로운 나노 전자소재로서 광범위하게 연구가 되고 있다. 표 2는 TMDs 물질의 종류와 밴드 갭 에너지이다. 위와 같은 TMDs 물질들은 가시광선 영역의 밴드 갭을 가지며, 이차원 물질로써 두께가 매우 얇아 유연성이 있다. 또한 높은 광 흡수율을 가지고 있고, 전자-정공 쌍 (엑시톤;exciton) 결합에너지를 가지고 있기 때문에 특이한 광학적 성질을 띠고 있다. 이차원 물질은 원자층의 두께를 가지고 있고 층 내에서 원자는 강한 공유결합을 하며 층간에는 약한 반 데르 발스 인력 (Van der Waals)으로 결합된 층상 구조를 갖기 때문에 기계적 박리 (mechanical

exfoliation) 방법으로 쉽게 단층을 분리할 수 있다. 또한 이를 다양한 기판에 전사할 수 있다.

그중 이황화 몰리브덴 (MoS_2)은 벌크 형태에서 ~ 1.2 eV의 에너지 갭을 갖는 간접 밴드 갭 반도체이다. 하지만 흥미롭게도, MoS_2 는 두께가 얇아짐에 따라 양자 구속으로 단일 층일 때는 1.9 eV의 직접 밴드 갭을 가지며 $10^6 \sim 10^8$ 의 뛰어난 On/Off 비, 약 $200\text{cm}^2 / \text{Vs}$ 의 높은 전자 이동도를 갖는다. 이러한 MoS_2 특성으로 TFT와 포토다이오드와 같은 광전자 소자로서 응용할 수 있기 때문에 S-Mo-S 단층을 갖는 2차원 디칼코게나이드인 이황화 몰리브덴 (MoS_2)은 연구원들 사이에서 관심을 받는 새로운 나노물질이다. [12] 고성능의 습도 센서 감지 재료의 요구사항으로 첫째는 효과적인 감지를 위한 높은 표면 대 부피 비율을 가져야 하고 둘째로 반복할 수 있는 활용과 짧은 응답 시간을 위한 H_2O 분자와의 상호작용이 필요하다. 이황화 몰리브덴 (MoS_2)은 큰 표면 대 부피 비의 특징으로 H_2O 분자와 흡착하기 쉽고 밴드 갭이 큰 GaN, Pervoskites 등에 비해 낮은 전류 구동이 가능하다. 또한 낮은 결합에너지 -13.1 meV/f.u로 인해 MoS_2 분자의 edge 끝에서 쉽게 H_2O 분자와 반응하고 흡착할 수 있다. 또한 전자 공여체인 물 분자는 MoS_2 감지 층의 전도도를 향상시키며 MoS_2 육각형 구조의 상단에 있는 표면에 물리적으로 흡착이 잘 이루어지고 MoS_2 의 고유한 소수성의 특징으로 인해 물 분자의 탈착을 돕는다. 이러한 구조적인 특징으로 인해 습도에 매우 빠르게 반응할 수 있고 소수성의 특징으로 빠르게 회복할 수 있는 특징을 가지고 있어 습도 센서 감지 재료로서 적합하다.

S.No	Sensor Type	Facrication Process	Range	Response Time	Recovery Time	Material Type	Sensitivity
1	Impedance	InkjetPrinting	0~85%	1s	2s	Graphene and ZnO Composite	High Sensitivity >60%
2	Impedance	Screen Printing	0~80%	1s	10.75s	Single Cell thick Onion membrane	High Sensitivity >50%
3	Impedanceand Capacitance based	InkjetPrinting	0~90%	1.99s	8.76s	Egg shell membrane	High Sensitivity Between 40~70%
4	Resistance	Spin Coating	15~78%	1.78s	0.45s	Lead free Cs ₂ BiAgBr ₆	High Sensitivity >60%
5	Transmission LightPower	Chemical etchingand dispersion	20~80%	0.066s	2.395s	MoS ₂ coated etched single mode fiber	0.94~1.06mW Change In Power Consumption
6	Resistance	Stamping	0~100%	30~40s	12~50s	VS ₂	High Sensitivity >50%
7	Resistance	Drop Casting	0~60%	9s	17s	MoS ₂	Between 10~50%
8	Resistance	Thermal Evaporation	40~80%	13s	17s	WS ₂	Between 40~80%
9	Capacitance	Inkjet Printing	11~97%	4.7s	3.0s	Black phosphorus	High Sensitivity >50%
10	Resistance	Hydrothermal Growth	0~97%	53s	13s	MoSe ₂ nano-folwer	-74.41%

표 3. 습도 센서로 응용될 수 있는 2차원 나노 소재들 [13]

하지만 여러 이차원 나노소재를 사용하여 습도 센서를 제작한 선행 연구 결과 아직은 센서의 Response time과 Recovery time이 개선되지 않았고 응답 및 회복 시간이 3초 이상인 것을 볼 수 있다. 호흡 센서로 활용하기에는 일반적으로 성인의 정상적인 호흡수는 분당 12~23회이기 때문에 이보다 높거나 적은 호흡수를 모니터링하기 위해서는 반응 및 회복 시간이 1 sec 이하로 짧아야 한다. 따라서 위 연구로 개발된 센서들의 응답속도로는 습도 센서로는 사용이 가능하지만, 호흡 센서로 적용하기에는 무리가 있어 보인다. 본 연구는 호흡을 정밀하게 측정하는 수분 센서 기반 호흡 센서로, 표면적이 넓은 나노 구조의 이황화 몰리브덴 (MoS_2)을 고품질 대면적으로 성장하고 이의 수분 흡착에 따른 전기적 변화를 측정함으로써 빠른 감지 속도, 높은 민감도를 확보하는 것을 목표로 한다. 휴대가 가능하고 매우 간편하며 경제적인 호흡 모니터링 시스템의 개발에 중점을 두었다. 이는 숙련된 교육이 필요하지 않아 병원의 의료진이나 가정의 사용자 모두 사용할 수 있는 매우 편의성 높은 장치가 될 것이다. 또한 차세대 웨어러블 기기에 활용할 수 있도록 센서를 유연 기판인 PI (Polyimide)에 구현하여 웨어러블한 센서를 구현하고자 하였다.

제2장 이론적 고찰

제1절 센서 기술과 응용

1. 센서 기술

센서 기술이란 주변 환경의 빛, 소리, 온도, 물질과 같은 정보들을 전기적인 신호로 변환시켜 주는 소자로서 사물들이 서로 연결되어 정보를 주고받는 사물 인터넷 기술의 핵심 기술로 활용되고 있다. PC, 스마트폰 등의 통신기기뿐만 아니라, 의료기기, 웨어러블 기기, 자동차, 자연환경, 인프라 등 모든 사물이 인터넷을 통해 정보를 공유함으로써 더욱 편리하고 안심할 수 있는 안전한 사회를 실현하기 위해 꼭 필요한 것이 바로 초소형/ 저전력으로 동작할 수 있는 스마트 센서이다. 다양한 외부 신호로부터 필요한 정보를 얻기 위해서 특정한 현상에 대해 선택성을 갖는 센서가 필요하고 이때 선택 (변환) 방법을 원리적으로 분류하면 물리 효과를 이용하는 물리 센서 (physical sensor), 화학 효과를 이용하는 화학 센서 (chemical sensor), 생체인식 능력을 이용하는 바이오센서 (biosensor) 등이 있다. 바이오센서도 원리적으로는 화학 센서의 일종이지만 생체의 우수한 식별 능력을 이용해서 화학 센서의 낮은 선택성을 보완하려는 센서이다. 일반적으로 센서의 선택성을 실현하기 위해 센서 재료의 특성, 구조, 신호처리 방법 등 2개 이상의 특징을 조합시켜 센서를 제작한다.

센서에 요구되는 성능은 입력과 출력이 정확하며, 변하지 않고 일정하게 유지되는 것이다. 그러나 현실적으로 이와 같은 요구사항을 만족시키는 것은 거의 불가능하다. 센서의 특성은 입력이 시간상으로 변하지 않을 때의 정특성 (static characteristics)과 시간에 따라 변할 때의 동특성 (dynamic characteristics)으로 생각할 수 있다. 정특성에는 직선성 (linearity), 감도 (sensitivity), 히스테리시스 (hysteresis), 선택성 (selectivity) 등이 있으며, 동특성에는 응답시간과 주파수 특성이 있다. 일반적인 공학 기술과 마찬가지로 센서도 여러 가지 관점에서 분류되

고 있다. 그러나 센서의 종류는 언급할 수 없을 만큼 다양해서 표준화된 분류 방법이 없지만, 아래의 표4는 학계나 산업체에서 자주 사용하는 용어이다.

구분	내용
감지대상별	물리센서(힘, 온도, 전자기, 광학 등), 화학센서(가스, 이온, 수질 등), 바이오센서
감지방식별	저항형 센서, 용량형 센서, 광학식 센서, 자기식 센서
집적도별	단순센서, 전자식 센서, 디지털 센서, 지능형 센서
구현기술별	반도체 센서, MEMS 센서, 나노센서, 융복합센서
적용분야별	자동차용, 모바일용, 가전용, 환경용, 의료용 등

표 4. 센서의 구분

이 중 화학 센서는 크게 가스 센서, 이온 센서, 습도 센서, 성분/조성 센서 등이 있다. 특히 바이오 센서는 현재 유아기에 불과하지만, 의료분야에서 질병의 조기 진단, 생체계측에 필수적인 중요한 센서로 대두되고 있어 연구개발이 가장 활발하게 진행되고 있는 센서 분야 중 하나이다. 화학 센서는 기체나 액체 속에 있는 특정 입자 (원자, 분자, 이온 등)의 농도를 검출하는 센서이다. 특히 생체 물질을 검출할 때에는 바이오 센서라고 부르며, 최근에 그 중요성이 점점 증대되고 있다. 화학 센서는 물리 센서와는 매우 다르다. 첫째로, 센서에 작용하는 화학종의 수가 무척 많다. 물리 센서의 경우 검출하는 물리적 변수가 약 100여 종이지만, 화학 센서의 경우 수백 배 더 많다. 두 번째로, 화학 센서는 측정 대상이 되는 매질에 노출되어야 하므로 보통의 물리 센서처럼 패키징할 수가 없다. 이것은 화학 센서가 햇빛, 부식과 같은 바람직하지 못한 영향을 받게 된다는 것을 의미한다.

최근 화학 센서에 대한 사회적, 산업적 요구가 크게 증가하고 있다. 그 이유는 프로세싱 과정이 점점 복잡해지고, 환경 오염의 방지, 에너지 및 원료 절감, 삶의 편리성에 대한 요구가 증가하기 때문이다. 검출해야 될 화학적 변수가 많듯이 또한 화학 센서의 종류도 그만큼 다종다양하다. 습도 센서는 전자산업, 정밀산업, 섬유산업, 식품산업 등에서 품질향상 및 생산관리를 위해 그 사용이 점점 증가하

고 있고 가스 센서는 산업체, 가정 등에서 사용하는 각종 가스의 농도측정, 자동차의 불완전 연소를 검출하는 배기가스 센서, 가스누출사고 방지를 위한 가스 경보기 등에 사용된다.

화학 센서 중 하나인 습도 센서는 단순한 습도 측정의 활용범위를 벗어나 그 용도와 산업 범위가 넓어지고 있다. 예를 들어 온실에서 재배되는 식물의 최적 환경조건을 위한 습도제어, 지능형 빌딩에서의 쾌적함으로 줄 수 있는 습도제어, 식품의 냉장 보관의 최적 조건을 구현하기 위한 측정에 이르기까지 활용범위가 다양해졌다. 습도 (humidity)란 기체 중에 포함된 수증기의 질량 또는 비율을 말한다. 그리고, 액체나 고체 속에 흡수 또는 흡착된 물의 양을 수분 (moisture)이라고 한다. 습도는 측정하기가 매우 곤란하다. 이유는 신뢰성 있는 습도 센서가 없기 때문이다. 습도 센서는 감습부를 외기에 노출한 상태에서 사용하므로 오염과 환원 작용 등에 의한 재질 변화를 방지하기가 곤란하여 다른 센서에 비해 특성이 현저히 떨어진다. 습도는 공기 중의 수증기와 관련된 여러 현상이나 물리적 성질을 이용하여 검출할 수 있다. 습도 센서는 감습 재료에 따라 고분자, 세라믹, 전해질, 반도체 센서로 나뉘어진다. 또한 습도를 측정하는 방법으로 저항 변화형과 정전용량 형으로 나눌 수 있다.

저항변화형 습도 센서 (resistive humidity sensor)는 습도가 변화함에 따라 센서의 저항값이 변화하고 그 변화를 전기신호로 출력한다. 그림 2.1.1에 나타난 저항 변화형 습도 센서 구조와 같이 알루미늄 (또는 실리콘) 기판 위에 한 쌍의 빗살형 금 전극을 형성하고 이 금 전극 표면에 감습막을 형성시킨 구조이다. 감습재 고분자 막 내부에서 이온이 분리되면 전기저항이 변화하게 된다. 따라서 습도가 높을수록 이온의 양이 많아져 저항값은 낮아지게 된다. 전기저항형 습도 센서는 제작 과정이 비교적 간단하여 저렴하게 대량생산이 가능하며 가정용으로 많이 사용되고 있다. 하지만 전기저항형 습도 센서는 온도 의존성이 강하기 때문에 온도 보정이 필요하다는 단점이 있다. 그리고 저온 저습도 영역 (10 °C 20% RH 이하)에서는 전류가 거의 흐르지 않아 전기저항값을 측정할 수가 없어지기 때문에 습도 센서로서의 기능을 하지 못하게 된다. 또한 온도 변화 때문에 이슬이 맺히면 감습성 고분자 막 내부의 성분이 녹아서 특성이 바뀌게 된다. [14]

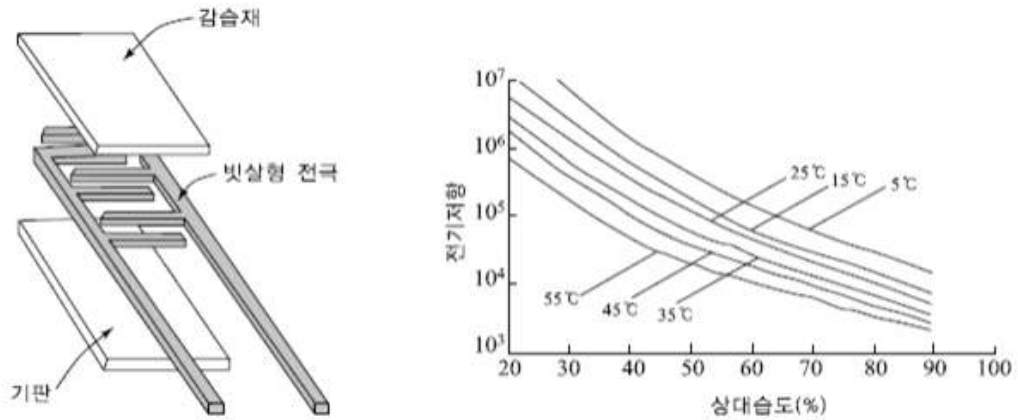


그림 2.1.1 저항변화형 습도 센서 구조

정전용량형 습도 센서 (capacitive humidity sensor)는 습도가 변화하면 감습 재료의 유전율이 변화하여 전극간 정전용량이 변화하는 습도 센서를 말한다. 측정 공기의 수증량에 따라 투습성 상부 전극을 투과하여 감습성 고분자 막에 수분이 흡착하게 된다. 정전용량형 습도 센서의 구조를 그림 2.1.2에 나타내었다. 흡착수분량에 따라 감습성 고분자의 유전율이 변화하게 되고, 그 결과로 상하부 전극간의 정전용량이 변화하게 된다. 따라서 습도가 높으면 유전율이 증가하여 정전용량이 증가하게 된다. 즉 커패시턴스는 증가하게 된다. 정전용량형 습도 센서는 정전용량 값을 정확히 제어해야 하므로 전기저항형에 비해 제작하는 과정은 다소 복잡하고 약간의 정전용량 변화로 그 결과값에 대한 오차가 커지기도 하는 단점이 있지만, 기본적으로 0% RH에 해당하는 극 저습에도 습도 측정이 가능하며, 습도에 대한 정전용량의 변화 값이 비교적 입력값에 대해서 선형적인 출력 특성을 나타내고 온도에 따른 센서의 출력 변화가 적어서 아주 민감한 용도가 아니라면 온도 보정은 필요 없으며 박막 구조를 사용하기 때문에 저항식보다 응답 특성이 빠르다는 장점이 있어 산업용으로 널리 이용되고 있다.

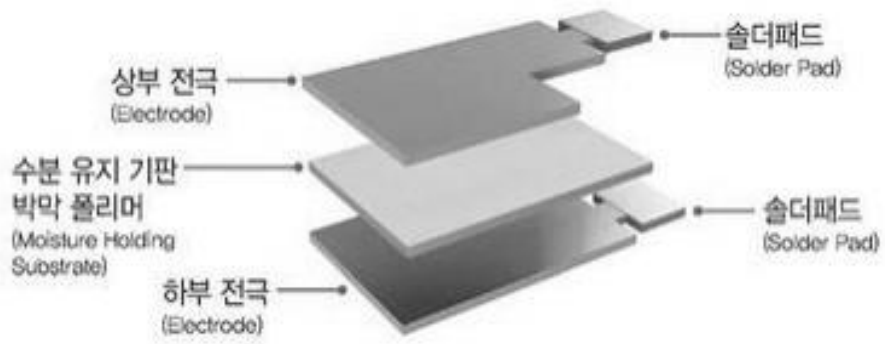


그림 2.1.2 정전용량형 습도 센서 구조

2. 나노 반도체 기반 고감도 센서

나노 센서는 측정하고자 하는 물질 또는 센싱 물질의 크기가 최소 100nm보다 더 작은 센서를 말한다. 나노 반도체 기반 고감도 센서는 사람 또는 동물의 피부 기능을 모사하여 유연하고 신축성이 뛰어나며 구부리고 늘어날 수 있는 기관 위에 형성되는 다양한 센서들을 의미한다. 전통적인 센서는 폴리머, 금속, 전자세라믹 소재들을 활용한 단순한 아날로그 센서였지만 나노 및 MEMS 기술의 발전으로 인해 반도체형 센서가 주목받게 되었다. (그림 2.1.3) 1960년대 이후로 실리콘 기반 센서가 개발된 이후 반도체 기반 센서는 부품의 소형화 및 다기능화가 가능해졌고 과거 기계식 센서에 비교하여 반도체 기반 센서는 높은 정확도와 제품 간 편차가 적은 성능 좋은 센서를 개발할 수 있게 되었다. 또한 반도체 기반 센서는 외부 환경의 변화에 따른 반응속도가 빠르고 실측된 데이터를 컴퓨터나 기계가 인식할 수 있는 전기적 신호로 변환하여 주기 때문에 산업, 서비스, 학계에서 널리 사용되고 있다.

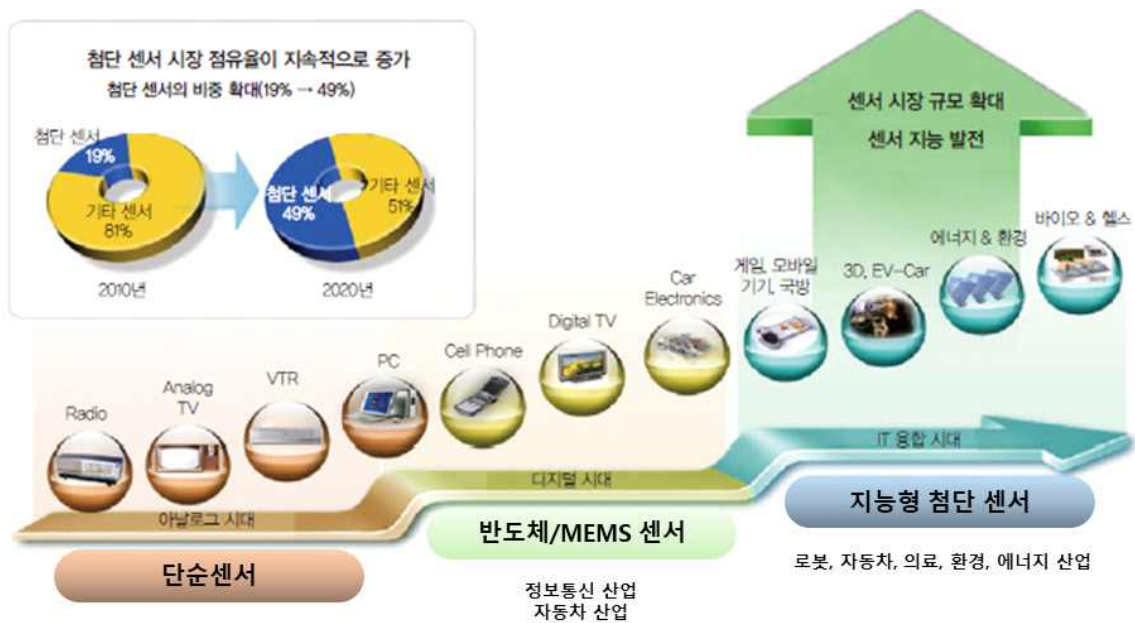


그림 2.1.3 센서 기술 발전추세

IoT 시장에서 센서의 주요 요구사항은 모바일 단말기 탑재를 위해 무선 가능한 초소형, 저전력화가 요구된다. 이를 위해서 센서 제조공정에서 칩 면적 최소화를 위해 2차원 배선과 3차원 집적 분야의 나노 공정 기술이 요구된다. 더욱이 칩 면적의 최소화로 기능 저하가 불가피하기 때문에 고감도의 나노소재 적용이 필요하다. 이러한 나노소재, 나노 공정 기술은 스마트센서의 기술 발전을 촉진할 것으로 전망된다. 최근 나노 입자, 나노선, 나노튜브 등 매우 다양한 조성과 형태의 금속, 무기, 유기, 바이오, 복합 재료 등 나노 재료를 활용한 나노 센서에 관한 연구가 활발히 보고되고 있다. 이유는 나노 재료가 갖는 독특한 화학 물리, 기계, 광학적 특징들 때문이다. 한 가지 예로 가스 센서에서 넓은 비표면적을 갖는 나노 감지 재료를 사용하면 낮은 작동 온도에서도 저농도의 대기 오염원을 감지할 수 있어 소비전력을 낮출 수 있을 뿐만 아니라 센서의 소형화가 가능하다는 장점이 있어 최근 나노 입자 [15], 나노선 [16], CNT (carbon nano tube) [17] 등과 같이 비표면적이 매우 큰 물질이 사용되고 있다. [18] 또한 투명 유연 기술은 유연한 재질을 사용할 시에도 센서가 제 기능을 발휘할 수 있도록 하는 기초원천기술로 4대 ICT 분야 (반도체, 센서, 디스플레이, 이차전지)에서 모두 요구되는 기술이다. 현재 투명 유연 센서는 다양한 웨어러블 기기의 센서로 개발이 진행되고 있지만 굴곡이 발생하는 부분에서 Si (실리콘 반도체) 기반 센서보다 성능이 낮아지는 문제가 있어 제품으로 상용화하는데 어려움을 겪고 있다. 유연 센서 개발에 있어 소재와 공정 분야에서 기술개발이 필요하다. 소재 분야는 투명하면서도 전도성이 있으며 센서로서의 반응성을 가지는 소재가 유망하다. 나노입자, 나노선, 2D 소재 등 다양한 소재들이 센서 분야에 활용되고 있다. 공정 분야에서는 유기 트랜지스터, Roll-to-Roll, 잉크젯, 스크린 프린팅 등 인쇄전자 분야에서 적극적인 기술개발이 진행 중이며 향후 반도체 소자, 나노기술, 디스플레이 소자들과 관련된 형태로 연구개발이 진행될 것으로 전망된다.

제2절 반도체 (Semiconductor)의 개요

반도체란 상온에서 전기가 통하는 도체와 전기가 통하지 않는 부도체 (절연체)의 중간 정도인 물질이다. 일반적으로 부도체인 순수 규소에 약간의 불순물을 섞어 상황에 따라 전기가 흐르게 했다, 흐르지 않게 했다 만들어 놓은 것이다. 전기의 흐름에 따라 디지털 언어 0 또는 1을 표시할 수 있다. 이는 전류의 흐름을 이용해 값을 컴퓨터의 문법으로 변환할 수 있다는 것을 의미하고 이를 이용하여 우리는 소자로 활용하고 응용할 수 있다. 우리가 흔히 접하는 반도체는 실리콘이라는 원소로 이루어져 있다. 실리콘은 지구의 지각에서 산소 다음으로 많은 원소이며 주로 모래에 SiO_2 형태로 들어있다. 실리콘은 주기율표상 원자번호가 14번으로 원자가 전자가 4개인 4족 원소이다. 그러므로 원자들이 결합할 때 전자를 하나씩 공유하면서 결합한다. (그림 2.2.1) 순수한 실리콘은 원자가 전자가 모두 공유결합에 참여하기 때문에 외부에서 전압을 걸어도 전류가 흐르지 않는다.

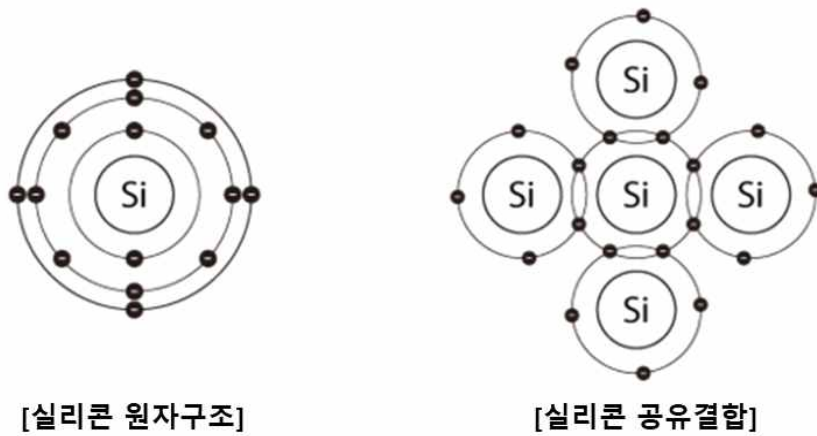


그림 2.2.1 실리콘 원자의 구조 및 공유결합 구조

여기에 5족 원소인 인 (P), 비소 (As) 혹은 3족 원소인 붕소 (B), 갈륨 (Ga) 같은 불순물을 섞으면 전자가 하나 더 생기거나 전자 자리가 하나 부족하게 되어 (-) 또는 (+) 형태를 띠게 되고 반도체의 성질을 갖는다. 다른 원소에 의해 전자가 더 많아 (-) 형태를 띠는 반도체는 n형 반도체, 전자 자리가 비어있어 (+) 형태를 띠는 반도체는 p형 반도체라고 한다. (그림 2.2.2) 이러한 n형 반도체와 p형 반도체를 적절하게 결합하면 각종 다이오드나 트랜지스터와 같은 반도체 소자들을 만들 수 있다.

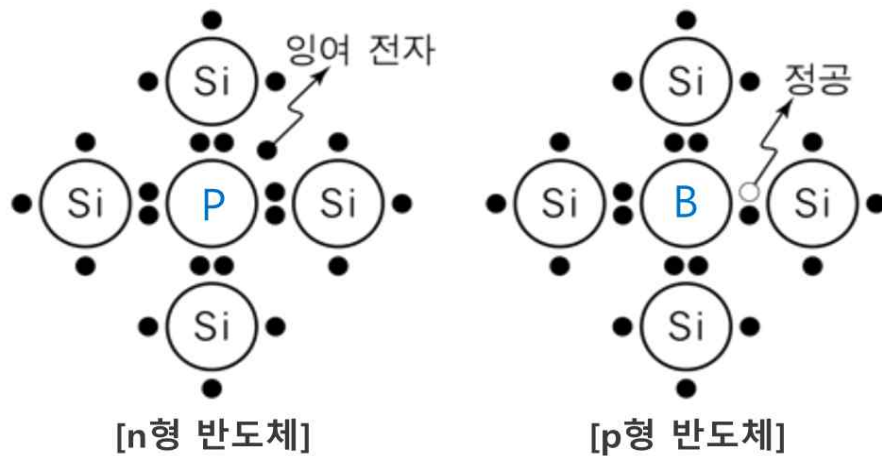


그림 2.2.2 n형과 p형 반도체

또한 반도체의 가장 큰 특징은 밴드 갭 에너지 (bandgap energy)로 설명할 수 있다. 밴드 갭 에너지의 생성 원리는 원자가 점점 가까워질수록 전자가 파울리 배타원리에 따라 가전자대 (Valance band)와 전도대 (Conduction band)로 에너지 준위가 분리되고, 이때 가전자대의 가장 높은 에너지 준위와 전도대의 가장 낮은 에너지 준위 사이의 간격을 밴드 갭 (Band gap)이라고 한다. (그림2.2.3)

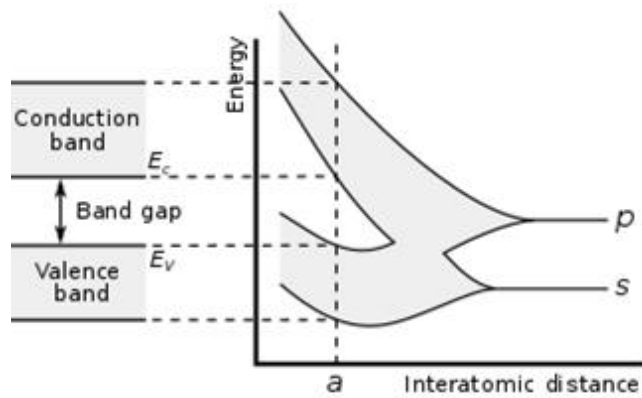


그림 2.2.3 반도체 격자 간격에 따른 밴드 갭 에너지

그림 2.2.4는 도체, 반도체, 부도체의 밴드 갭 에너지 구조를 나타냈다. 도체는 가전자대와 전도대가 겹쳐서 밴드 갭 에너지가 존재하지 않기 때문에 대부분의 전자가 바로 위 에너지준위로 자유롭게 이동하는 물질을 말한다. 반대로 부도체는 밴드 갭 에너지가 매우 커서 가전자대의 전자가 전도대로의 이동이 원활하지 않다. 반도체 밴드 갭 에너지는 일반적으로 1-6eV의 좁은 틈이 존재한다. 따라서 열이나 충격을 가하게 되면 가전자대의 전자가 쉽게 전도대로 올라갈 수 있다. 즉 전류를 흐르게 하거나 흐르지 않게 원하는 대로 조절이 가능하다.

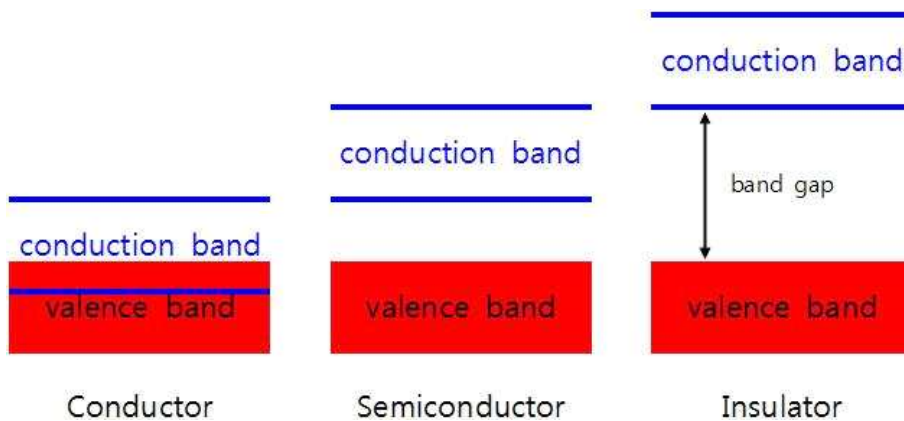


그림 2.2.4 도체, 반도체, 부도체의 밴드 갭 에너지

제3절 반도체 소자

반도체 소자 (semiconductor device)는 반도체 물질로 만든 전자부품을 말한다. 음극 (cathode)과 양극 (anode) 2개의 단자가 있는 것을 다이오드라 하고 이미터 (emitter), 베이스 (base), 컬렉터 (collector) 3개의 단자가 있는 것을 트랜지스터라고 하며 트랜지스터의 종류에 따라 소스 (source), 게이트 (gate), 드레인 (drain)이라 하기도 한다. 반도체 칩이라고 부르는 직접 회로 즉 IC (Integrated Circuit)는 2개 이상의 반도체 소자들이 연결된 전자회로로 눈에 보이기에 한 개의 물체로 보이는 반도체 소자이지만 반도체 소자들이 수십 개 혹은 수백만 개가 들어있다.

1. 다이오드 (Diode)의 원리

다이오드 (Diode)란 전류를 한쪽 방향으로만 흐르게 하는 반도체 소자이다. 다이오드 내부는 P형 반도체와 N형 반도체가 접합된 PN 접합으로 이루어져 있다. P형 반도체의 단자를 애노드 (Anode), N형 반도체의 단자를 캐소드 (Cathode)라고 하고 pn 접합 다이오드의 전류는 P형 반도체에서 N형 반도체로 흐른다. P형 반도체에는 전자가 비어있는 정공 (hole)이 (+)극을 띄기 때문에 (-)전압이 걸린 Cathode 방향으로 이동하게 되고 반대로 n형 반도체의 잉여 전자는 (-)극을 띄므로 (+)전압이 걸린 Anode 방향으로 이동하여 중성 상태를 이루게 된다. 이러한 확산은 일정 시간이 지나면 P형에는 (-)전하가 N형에는 (+)전하가 발생하게 되어 더 이상 확산으로 인한 중화작용을 중단하는데 이때 서로의 반대되는 전하에 의한 전위차가 생기며 전위장벽이 생긴다. 이로 인한 결핍 층을 공핍영역이라고 하며 접합 부분의 전자와 정공의 이동이 없어지고 열평형이 이루어지며 안정적인 상태로 돌아온다. 이를 동적 평형이라고 부른다. (그림 2.3.1)

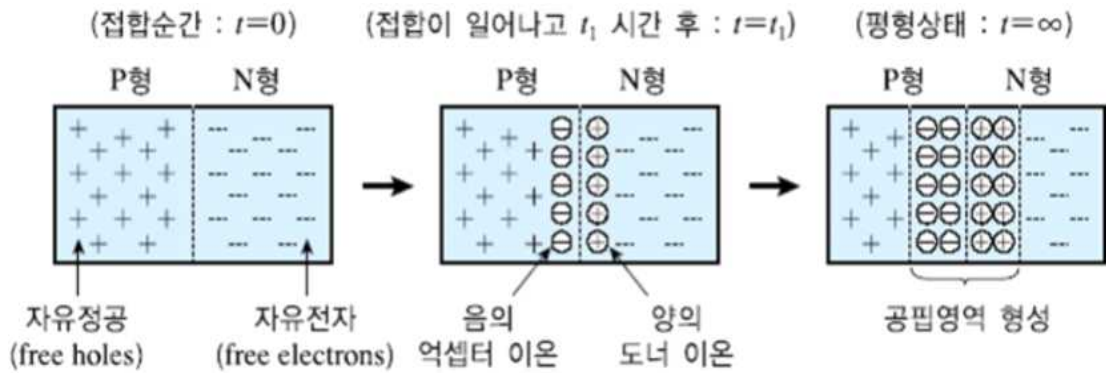


그림 2.3.1 p, n 접합에서 공핍영역 형성 과정

이러한 다이오드에 그림 2.3.2와 같이 순방향으로 P형 반도체에는 (+)전압을 N형 반도체에는 (-)전압을 걸어주면 공핍층의 전위와 극성이 반대로 되기 때문에 전위장벽이 낮아지고 공핍영역도 좁아지면서 P형 반도체의 정공과 N형 반도체의 전자는 접합 면을 통해 이동이 가능해지고 이러한 이동으로 전류가 흐를 수 있게 된다. 또한 전자와 정공의 재결합에 따라 그것들이 가지고 있는 에너지가 열 또는 빛으로 방출된다. 반대로 역방향으로 P형 반도체에 (-)전압을, N형 반도체에는 (+)전압을 가해주게 되면 각 반도체의 정공과 전자는 접합 부분이 아닌 반대쪽으로 이끌려 가게 되면서 전위장벽이 높아지고 공핍영역이 넓어지면서 전자와 정공의 흐름이 중단되므로 전류가 흐르지 않게 된다. 다이오드의 한쪽 방향으로만 전류가 흐르게 하는 이러한 특성을 이용하여 역전압을 막아주는 역할로 사용하기도 하고 과전압을 보호해주는 보호 소자로 사용하기도 하며 전압을 일정하게 유지해주는 용도로 사용하기도 한다.

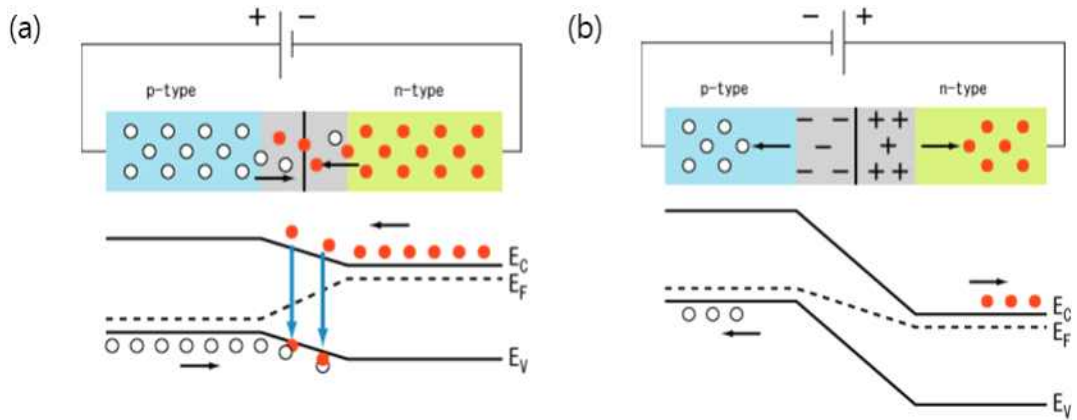


그림 2.3.2 (a) p, n 접합에 순방향 전압을 인가한 경우

(b) p, n 접합에 역방향 전압을 인가한 경우

2. 트랜지스터 (Transistor)의 원리

트랜지스터 (Transistor)란 반도체를 이용해 전자 신호 또는 전력을 증폭하거나 스위칭하는데 사용되는 반도체 소자로 세 개 이상의 전극이 있으며 크게 접합형 트랜지스터 (Bipolar Junction Transistors; BJT)와 전계효과 트랜지스터 (Field Effect Transistors; FET)로 구분된다. 접합형 트랜지스터는 전류로 전류를 제어하고, 전계효과 트랜지스터는 전압으로 전류를 제어한다.

가. BJT (bipolar junction Transistor)

접합형 트랜지스터는 P형 반도체 두 개와 그 사이에 N형 반도체를 끼워 넣어 만든 PNP형 트랜지스터와 반대로 두 개의 N형 반도체 사이에 P형 반도체를 끼워 만든 NPN형 트랜지스터가 있다. 두 트랜지스터는 전압을 가하는 방향이 반대이고 작동원리는 같다. P형 반도체는 정공이 있고 가운데의 N형 반도체에는 잉여 전자가 있다. 그림 2.3.3의 회로 왼쪽의 P-N 접합부에 순방향 전압 V_1 을 가해주면 P형 반도체에 있는 정공은 밀려나 오른쪽으로 이동하고, N형 반도체에

있는 전자는 왼쪽으로 이동하여 정공과 전자가 접합 면으로 움직인다. 이러한 원리로 왼쪽 회로에는 전류가 흐르게 된다. 하지만 N형 반도체가 매우 얇다 보니 정공과 결합할 전자가 턱없이 부족하게 되어 오른쪽 회로의 N-P 접합부에 역방향 전압 V_2 를 걸어주어 남아도는 정공이 오른쪽으로 건너와 역방향 전압 V_2 의 (-)단자에서 공급되는 전자와 결합하여 더 큰 전류가 흐르게 된다. 이때 P형 반도체는 정공을 방출하므로 방출한다는 뜻의 이미터 (Emitter)라고 부르고, N형 반도체를 건너간 양공을 수집하는 오른쪽 P형 반도체는 수집한다는 뜻의 컬렉터 (Collector), 사이에 낀 N형 반도체를 베이스 (Base)라고 한다.

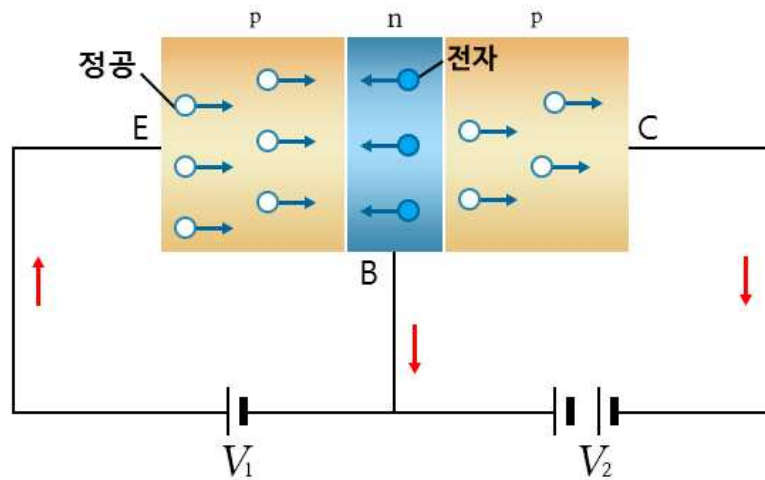


그림 2.3.3 PNP형 트랜지스터 작동원리

NPN형 트랜지스터는 이미터에서 정공을 방출하는 PNP형과는 달리 전자가 방출된다. 이 전자들은 베이스의 정공과 접합 면에서 결합하여 전류가 흐르게 된다. 하지만 P형 반도체가 매우 얇아 정공과 결합하지 못한 전자들이 컬렉터 쪽으로 넘어가게 되고 컬렉터 쪽에는 베이스 쪽보다 더 큰 전류가 흐르게 된다. (그림 2.3.4)

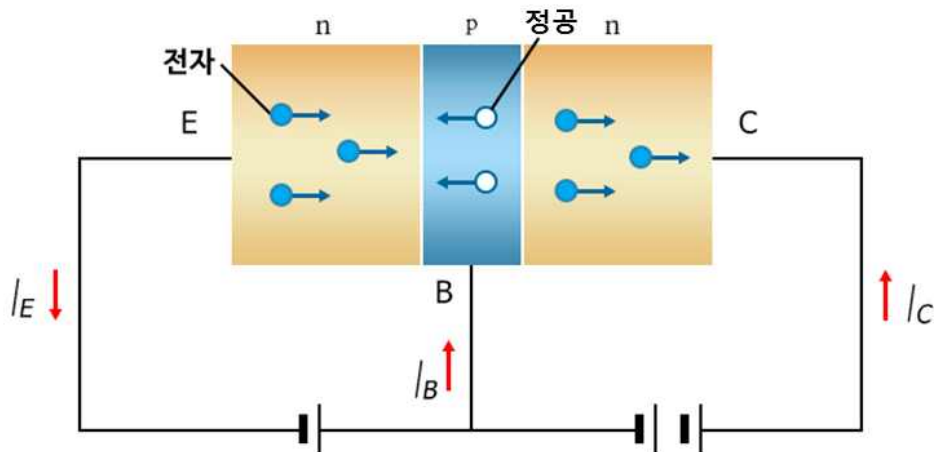


그림 2.3.4 NPN형 트랜지스터 작동원리

나. FET (Field-effect Transistor)의 원리

전계효과 트랜지스터 (FET)는 입력전압에 의해 전류가 조절되는 소자를 의미한다. 총 3개의 단자로 이루어져 있으며 Source는 캐리어를 공급해주는 역할, Gate는 전류의 흐름을 제어해주는 역할, Drain은 캐리어를 소자 밖으로 방출해주는 역할을 한다. 각각은 BJT의 Emitter, Base, Collector와 비슷한 역할을 한다. 차이점은 BJT는 전자와 정공 모두가 전류에 기여하는 양극성 소자인 반면 FET는 전자와 정공 둘 중 하나만 전류에 기여하는 단극성 소자이다. FET 구조를 기준으로 분류하면 제어 단자가 PN 접합으로 형성된 JFET (Junction gate Field Effect Transistor)와 제어 단자가 산화물에 의해 절연된 MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) 두 종류가 있다. 두 방식의 원리는 같으나 소스와 드레인 사이에 걸리는 전류를 JFET는 전류로, MOSFET은 전압으로 조절하는데 차이가 있다.

그림 2.3.5는 JFET의 작동원리를 나타내었다. N 타입 JFET는 약하게 도핑된 N형 반도체에 P형 반도체가 2개 양옆에 삽입되어있는 형태이다. 드레인에서 소스로 전압을 걸어주면 전류는 N-Channel 내부에서 흐르게 된다. 흐르는 전류는

N-Channel 물질의 저항에 따라 변화하게 되는데 게이트 부분은 채널 영역에 비해 도핑 농도가 높은 P-type으로 되어 있으므로 게이트에 음의 전압을 인가해주면 역방향 바이어스가 걸리게 되고 공핍영역이 확대되어 소스와 드레인 사이에 흐르던 전류를 방해하여 전류를 감소시킨다. 반대로 게이트 부근에 전압을 걸지 않으면 공핍층이 사라지고 게이트가 열려 전류가 흐르게 된다.

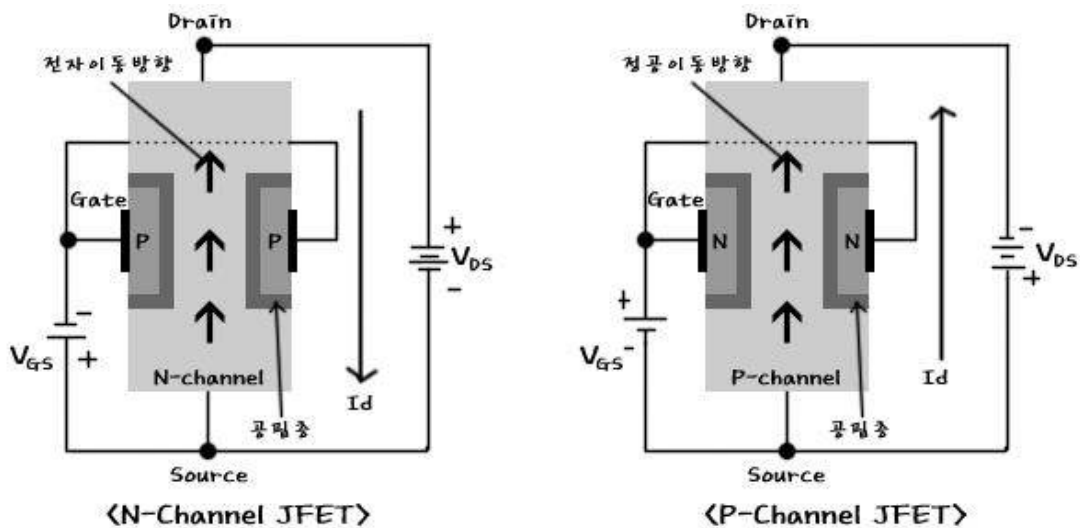


그림 2.3.5 JFET 작동원리

MOSFET는 Metal Oxide Semiconductor FET로 금속 산화막 반도체 전계효과 트랜지스터이다. 제작 방법에 따라서 증가형 MOSFET과 공핍형 MOSFET으로 구분된다. 먼저 Channel 증가형 MOSFET은 P형 기판에 5족의 높은 농도의 불순물을 주입하여 n+영역을 만들어 주고 그곳에 금속을 증착하여 소스와 드레인 단자를 만들어 준다. 소스와 드레인 사이의 영역은 채널이 되며 채널 위에는 얇은 SiO₂ 산화막이 형성되고 그 위에 게이트 전극이 만들어지는 형태이다. 이렇게 만들어진 트랜지스터 게이트에 (+)전압을 인가하게 되면 게이트 산화막 아래에 전자들이 모이게 되고 이것을 채널이 형성되었다고 말한다. 이 채널을 통해 소스와 드레인 사이에 전류가 흐르게 된다. (그림 2.3.6 (a))

그림 2.3.6 (b) 와 같은 공핍형 MOSFET은 증가형 MOSFET과 구조는 동일하지만, 제조과정에서 채널이 미리 만들어진다. 즉 소스와 드레인이 채널에 의해서로 연결되어있다. 이때 게이트에 (-)전압을 인가하게 되면 N-Channel 영역의 다수 캐리어인 전자가 기판 아래쪽으로 밀려나고 그 자리에 공핍영역이 생기게 된다. 따라서 채널영역에 전자가 감소하게 되고 드레인 전류 또한 감소하게 된다. 이렇게 드레인 전류가 게이트에 인가되는 (-)전압의 크기와 비례하기 때문에 게이트 전압의 소스와 드레인 전류 조절이 가능하게 된다.

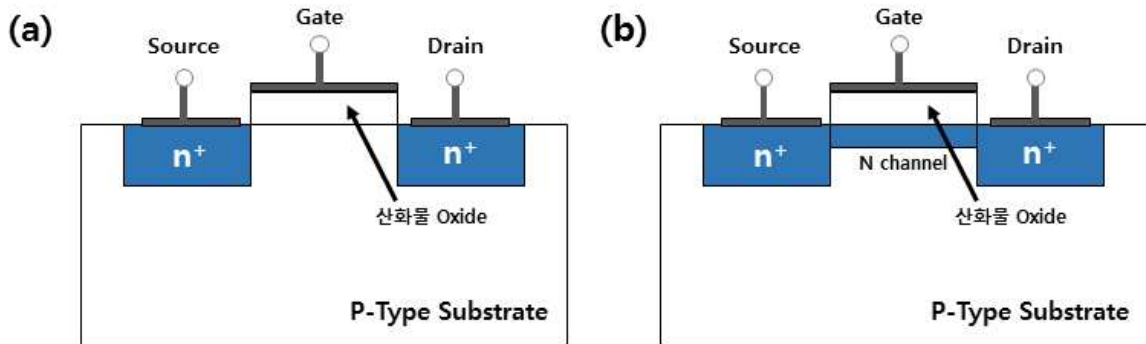


그림 2.3.6 (a) 증가형 MOSFET 구조 (b) 공핍형 MOSFET 구조

다. TFT (Thin film Transistor)

TFT (박막트랜지스터)는 전계효과 트랜지스터 (FET)의 한 종류로 얇은 필름 형태인 박막 (Thin film)형태로 제작된 트랜지스터이다. TFT는 게이트 단자의 위치에 의해 Staggered, Inverted Staggered, Coplanar, Inverted Coplanar 형태로 4가지 종류로 나눈다. (그림 2.3.7) Staggered 형 TFT는 소스-드레인 전극이 기판 위에 형성되고 반도체, 절연체, 게이트 순으로 제작된다. 반도체층 위에 주로 플라즈마 공정에 의해 절연체를 제작하기 때문에 계면에 결함이 발생할 수 있다는 단점을 가지고 있다. Inverted Staggered 형 TFT는 소스-드레인 전극이 반도체보다 위에 위치하고 일반적으로 Inverted Coplanar 형보다 높은 이동도를 가지고 있기 때문에 픽셀의 반응이 가장 좋아 일반적으로 활용되고 있다. Coplanar 형 TFT는 반도체 위에 절연체, 게이트 전극 및 소스-드레인 전극 순

으로 제작된다. 즉 전극이 반도체 한 평면에 위치해 있다. Inverted Coplanar 형 TFT는 소스-드레인 전극이 반도체 박막과 같은 평면에 위치하고 있다. 이는 반도체층을 형성하기 전에 공정 기술을 통해서 소스-드레인 전극을 정밀하게 형성화할 수 있는 장점이 있다.

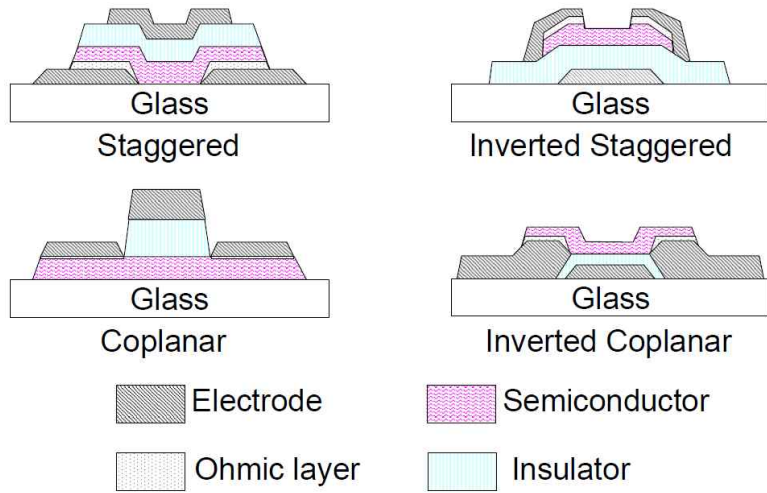


그림 2.3.7 구조에 따른 TFT 형태

TFT는 그림과 같이 활성층으로 반도체를 다루고 있으므로 평소에는 전류가 흐르지 않지만, 게이트에 순방향 전압을 가하면 유전체를 중심으로 축전기와 같은 효과가 발생하게 되며 유전체를 중심으로 반도체는 유전분극이 일어나게 된다. 따라서 게이트 반대쪽은 전자에 의해 (-)극이 형성되고 드레인에서 전압이 가해지면 소스에서부터 전자가 드레인으로 이동할 수 있게 되기 때문에 역방향 바이어스로 전류가 흐르게 된다. 역방향으로 전류가 흐르는 특징을 가지기 때문에 TFT는 일반적인 FET와 다르게 반전 층을 형성하지 않고 문턱전압이라는 의미가 없어져 축전 층을 형성해 전류를 조절할 수 있다. 이러한 TFT는 대면적으로 제작할 수 있으므로 레이저프린터, 디스플레이, 휴대폰 카메라 등 이미지센서로 개발되는데 사용되기도 한다.

제4절 이차원 물질 (2D material) 기반 반도체 소재

2차원 소재는 휘어지는 소자, 사물 인터넷, 초저전력 소자, 차세대 배터리, 우주선 등 다양한 산업 분야에 적용할 수 있는 원천기술이다. 최근 다양한 전기적, 광학적 성질을 가지는 2차원 소재가 급부상하며 기술 응용범위가 확대되고 상용화 가능성이 커졌다. 2차원 물질이란 원자들이 단일 원자층 두께를 가지고 평면에서 2차원 결정구조를 이루는 물질을 말한다. 또한 수평 방향으로 매우 강한 공유결합을 하고 있으며, 수직 방향으로는 보다 약한 반 데르 발스 결합 (van der Waals)을 하고 있다. 결정 화합물은 구조의 차원에 따라 0차원, 1차원, 2차원, 3차원 물질로 구분되며 같은 원소로 이루어진 물질이라도 차원이 달라지면 원자들 사이의 결합 특성이 달라지므로 기계적 강도, 전하이동도 등의 물성이 변하게 된다. 2004년, 영국 맨체스터 대학의 K. S. Novoselov 교수와 A. K. Geim 교수가 스킨테이프를 사용하여 흑연 (graphite)으로부터 한 겹의 그래핀 (graphene)을 성공적으로 박리한 것이 2차원 물질에 대한 새롭고 폭발적인 관심을 불러일으키는 계기가 되었다. [19] 2차원 물질인 그래핀은 다이아몬드보다 단단하고, 금보다 전하이동도가 높으며 잘 휘어지고 입사되는 빛의 대부분을 투과한다. 또한 이러한 그래핀을 시발점으로 흑린 (black phosphorus, BP), 육방정계 질화붕소 (hexagonal boron nitride, h-BN), 전이금속 디칼코겐화합물 (transition metal dichalcogenides ; TMDs) 같은 다양한 2차원 물질이 주목받고 연구되고 있다. 또한 서로 다른 2차원 소재를 반 데르 발스 힘으로 연결하여 층층이 쌓아 올린 반 데르 발스 이종접합 구조 (van der Waals heterostructure) 복합물질은, 2차원 소재의 장점을 극대화를 구현할 수 있으며, 구성 물질의 종류 및 쌓는 순서에 따라 상이한 물성을 지닌다.

1. 그래핀 (Graphene)

그래핀은 탄소 원자들이 육각형 벌집 모양으로 2차원 평면을 이루고 있는 구조를 가진 소재로 연필심의 재료인 흑연, 다이아몬드 등의 동소체가 있다. 그래핀의 모양을 우리는 벌집 격자 (honeycomb lattice)라 하고, 그림 2.4.1에 나타내었다. 그래핀이 현재 많은 관심을 받는 이유는 그래핀의 탄소 원자들은 강한 공유 결합으로 연결돼 있기 때문에 물리화학적으로 매우 안정적이고 강도는 강철보다 200배 이상 강하고 유연성이 뛰어난 장점이 있다. 또한 그래핀의 열 전도성은 실온에서 $5300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 정도로 다이아몬드보다 우수하며 뿐만 아니라 그래핀은 1층의 두께가 0.33 nm로서 매우 얇으며 투과도가 97.9% 정도로 투명하고 무게가 0.77mg/m로 초경량 한 성질을 가지고 있다. 또한 그래핀은 밴드 갭이 없어 도체의 성질을 지니기 때문에 대표적인 도체의 구리보다 100배 이상 전기전도도가 높고 단결정 실리콘보다 100배 이상 전자를 빠르게 이동시킬 수 있다. 이처럼 그래핀은 매우 뛰어난 탄성으로 늘리고 구부러도 부러지지 않는 전기적 성질을 가지고 있어 차세대 플렉시블과 투명기에 응용할 수 있어 매우 높은 잠재력을 가지고 있다. 그 밖에 두께에 비해 표면적이 넓은 특성이 있어 센서에 응용되기도 한다. 하지만 그래핀은 언급한 바와 같이 밴드 갭 에너지가 없으므로 TFT 소자에 적용하기에는 한계가 따른다. [20-22] 다른 반도체 물질들과 함께 사용하려면 원자 하나의 두께를 가진 그래핀의 구조적 장점을 포기해야 한다.

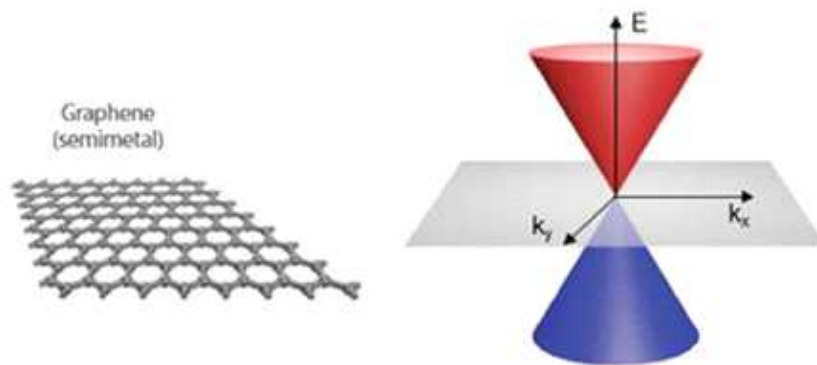


그림 2.4.1 그래핀의 결정구조 (왼쪽) 및 전자띠구조 (오른쪽)

2. 육방정계 질화붕소 (hexagonal boron nitride, h-BN)

육방정계 질화붕소 (h-BN)는 붕소 (Boron)와 질소 (Nitrogen)가 1:1 비율로 구성된 화합물 중 육방정계 결정구조로 이루어진 물질을 말한다. h-BN은 그래핀과 유사하게 육각형의 평평한 벌집 구조에 붕소와 질소가 번갈아 위치하는 형태이고 유연하고 투명하며 우수한 기계적 강도의 특징을 띠고 있다. 하지만 그래핀과 달리 h-BN은 밴드 갭이 6eV로 우수한 부도체 특성이 있다. (그림 2.4.2) 또한 붕소와 질소가 강한 공유결합 (Covalent bond)으로 결합되어 있으므로 물리적, 화학적으로 매우 안정적인 구조이다. 따라서 공기 중에서 섭씨 1,000도, 진공 중에서 섭씨 1,400도까지 구조가 유지되어 화학물질과 쉽게 반응하지 않는다. 이러한 h-BN은 전자-포논 간의 상호작용이 약하여 다른 탄소 물질들과 비교하여 열전도성이 높다. 이런 특징을 바탕으로 기관 소재로서 많은 주목을 받고 사용되고 있다. h-BN의 제조 방법으로는 화학적 박리, CVD, 볼밀링 등이 있으며 대면적 합성이 가능하지만, 결정구조 내에 그래인 (grain)이 남아있어 이를 극복하기 위한 연구가 진행되고 있다. [23]

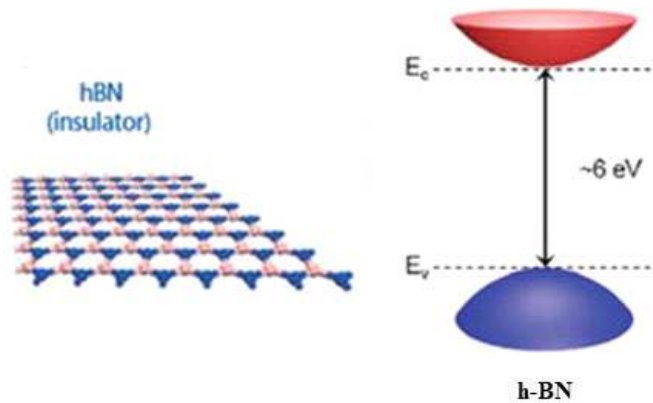


그림 2.4.2 육방정계 질화붕소의 (h-BN)의 결정구조 (왼쪽) 및 전자띠구조 (오른쪽)

3. 흑린 (Black phosphorus)

흑린은 인 (P) 원자로 이루어진 2차원 소재이다. 대표적 동소체로 폭죽과 화약에 사용하는 백린과 붉은색 성냥 머리에 활용되는 적린이 있다. 그래핀과 마찬가지로 육각 벌집 모양의 결정구조로 이루어져 있고 한 방향을 따라 규칙적으로 구부러진 모양과 같은 주름진 육각 벌집 구조를 가진다. (그림 2.4.3 (왼쪽)) 흑린은 주름진 구조 때문에 특유의 비등방성을 가지며 방향에 따라 다른 성능을 갖는다. 규칙적으로 구부러진 방향을 암체어 방향 (x 방향), 그와 수직 방향을 지그재그 방향 (y 방향)이라 정의한다. 지그재그 방향의 전하 유효질량이 암체어 방향의 전하 유효질량보다 10배 이상 높고 전기전도성은 암체어 방향으로 우세하지만 열 전도성은 지그재그 방향으로 우세하다. 흑린은 대기 중에서 산화 등의 문제로 인해 다른 2차원 물질에 비해 기계적으로 불안정한 특징이 있다. 흑린의 전자 밴드 구조는 두께에 따라 띠 간격이 0.3~2.0eV로 변한다. 하지만 이황화물 리브덴과 달리 항상 다이렉트 밴드 갭을 유지한다. (그림 2.4.3 (오른쪽)) 다이렉트 밴드 갭이 있는 반도체 물질은 빛과 강하게 상호작용할 수 있고 밴드 갭을 두께에 따라 제어할 수 있으므로 원적외선부터 가시광까지 폭넓은 스펙트럼 대역을 포괄하여 광소자에 적용하기가 용이하다. 흑린을 이용하여 p형 및 n형 스위칭 소재가 구현되었고, 이를 이용하여 CMOS (complementary metal-oxide-semiconductor) 회로 구성을 진행한 연구 결과가 있다. [24]

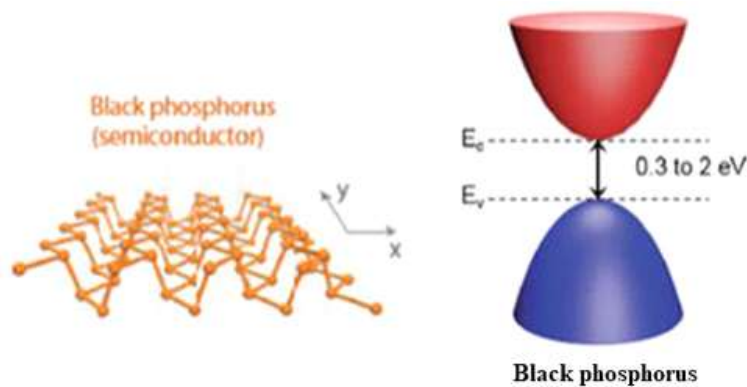


그림 2.4.3 흑린의 결정구조 (왼쪽) 및 전자띠구조 (오른쪽)

2. TMDs (Transition Metal Dichalcogenides , TMDs)

전이 금속 칼코겐화합물 TMDs는 전이금속과 칼코겐 원소로 이루어진 2차원 층상 구조를 가지는 화합물을 말하며 대표적으로 전이 금속 M (Mo, W 등) 하나와 칼코겐 원소 X (S, Se) 둘이 결합한 전이 금속 디칼코게나이드 (MX_2)가 있다. 2차원 전이금속 디칼코게나이드는 두 원소층의 칼코겐 사이에 전이 금속 단일 원소층이 샌드위치 되어 있는 구조를 가지며 (그림 2.4.4 (왼쪽)) 원자적으로 층간 간격은 약 6.5 Å 으로 매우 얇은 두께를 갖고 강한 공유결합과 약한 반 데르 발스 힘에 의해서 구성되어 있다. 또한 전이금속 디칼코게나이드는 화학적, 기계적 박리법을 통해서 단일층으로 분리될 수 있다. [25-26] 그래핀과 달리 1~3eV 정도의 밴드 갭이 존재하는 반도체적 성질을 가지고 있어 전도띠와 원자가띠가 포물선 모양으로 표현되며 소재의 두께에 따라 구조가 변한다. (그림 2.4.4 (오른쪽)) 이러한 2차원 반도체 소자는 기존의 대표적인 반도체인 Si, GaAs와 달리 1개의 2차원 층만으로도 반도체 특성을 나타내고 표면에 dangling bond를 갖지 않아서 고성능 전자소자 제작이 가능하다. 또한 일반적으로 층수를 늘려서 막 두께를 증가시키면 밴드 갭이 작아지는 특성이 있어 상황에 맞는 밴드 갭 조절이 가능한 장점이 있다.

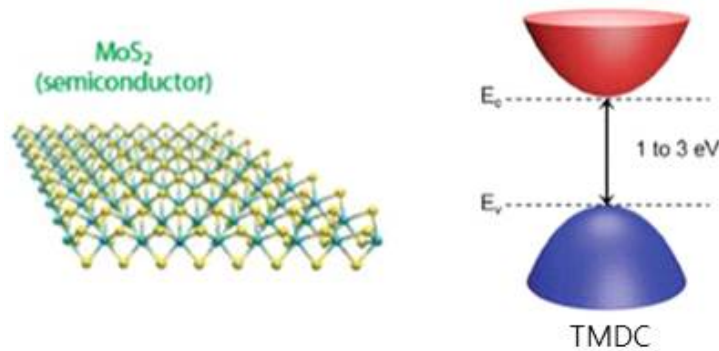


그림 2.4.4 MoS₂ 결정구조 (왼쪽) 및 전자띠구조 (오른쪽)

전이금속 디칼코게나이드는 다양한 분야에서 사용될 수 있을 것으로 추측된다. 예를 들면 반도체적 성질을 이용한 FET 소자에서 높은 on/off ratio 특징을 이용하여 더 빠르고 유연한 논리회로를 구축하는 것과 수소 발전 반응에서 값싼 촉매 역할을 하는 것 뿐만 아니라 에너지 저장 분야인 리튬이온 배터리의 양극에서 리튬이온의 intercalation을 돕는 물질로 사용될 가능성이 있다.

가. MoS₂ (Molybdenum disulfide)

다양한 전이금속 디칼코게나이드 중 이황화 몰리브덴 (MoS₂)은 흑연과 같은 층상 결정구조를 가진 물질로서 단층에서는 몰리브데늄 (Mo)이 두 개의 황 사이에 있는 격자구조를 가지고 있다. 그림에 보이는 바와 같이 층 간의 구조는 반 데르 발스의 힘으로 결합되어 있어 물리적, 화학적 방법으로 단층 간 분리가 가능하다. 층의 두께는 0.65nm 정도로 매우 얇은 두께를 가지고 있어 면적에 비해 부피가 매우 낮아 작은 소자로서 구성이 용이하다. MoS₂는 다층일 경우 간접 밴드 갭을 가지지만 단층으로 박리되면 밴드 갭 천이로 인해 직접 밴드 갭을 가진다. [27] (그림 2.4.5) 또한 밴드 갭이 약 1.3eV에서 1.9 eV로 변하여 다층의 MoS₂와는 다른 전기적 특성을 보인다.

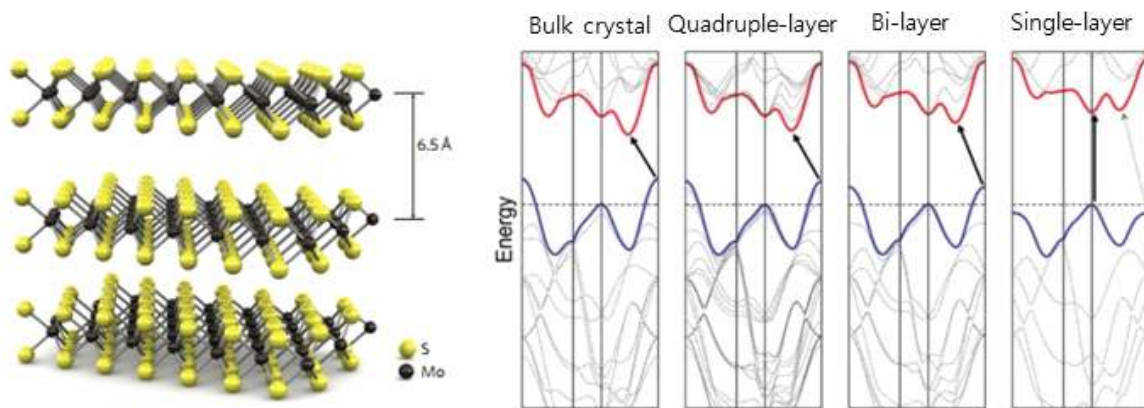


그림 2.4.5 MoS₂의 결정구조 및 층수에 따른 밴드 갭 천이

단일 층 일 때는 두께가 수 nm 크기이기 때문에 투명하고 구부릴 수 있다는 장점이 있다. 그리고 벌크 층 일 때보다 단층에서 광 반응성이 높아 photo sensor 등에 적용할 수 있다. 또한 전자 이동도가 $200\text{cm}^2/\text{Vs}$ 이상으로 그래핀의 전자 이동도 ($\sim 100,000\text{cm}^2/\text{Vs}$)에 비하면 매우 낮지만, 그래핀의 최대 문제점인 밴드 갭이 없어 트랜지스터의 스위칭 기능인 On/Off가 힘들다는 단점을 극복할 수 있기 때문에 투명하면서 유연한 광전자 소자 등에 기존의 소재로 만들 수 없었던 뛰어난 성능을 가진 소자들을 개발할 수 있을 것으로 예상된다. [28-29]

나. MoS₂ 합성 방법

2차원 물질을 이용한 센서의 제작 방법은 intercalation assisted 박리, 기계적 박리, hydrothermal 합성, 물리적 기상 증착, 전기 화학적 합성, 용액 박리 등이 있다. 하지만 이러한 방법은 기판상에 균일하게 이황화몰리브덴의 박막을 제작하지 못하고, 대면적으로 만들기 힘들다는 단점이 있다. 이 점을 보완하여 최근 그림 2.4.6과 같이 화학기상증착법 (Chemical Vapor Deposition; CVD)을 이용하여 Molybdenum trioxide (MoO₃)와 Sulfur (S)의 합성을 통해 기판을 챔버 (Chamber) 중앙에 위치시켜 MoS₂의 얇은 박막을 성장시키는 방법이 보고되었다.

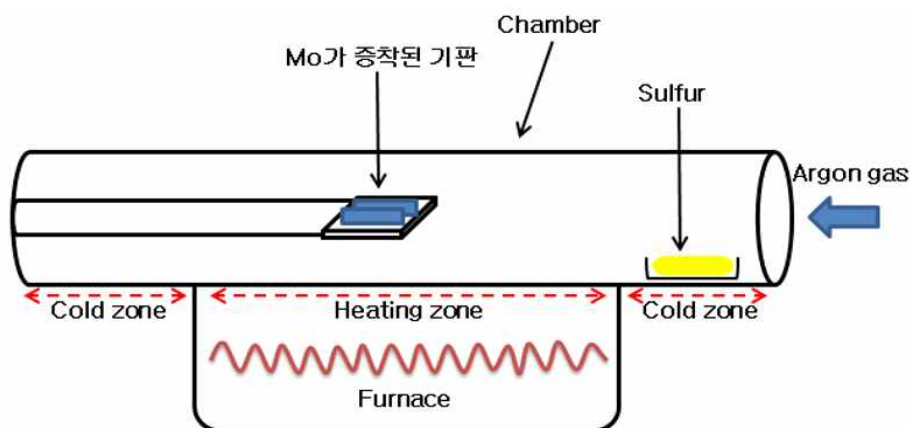


그림 2.4.6 화학기상증착을 위한 실험 장치의 개략도

제3장 실험방법 및 결과

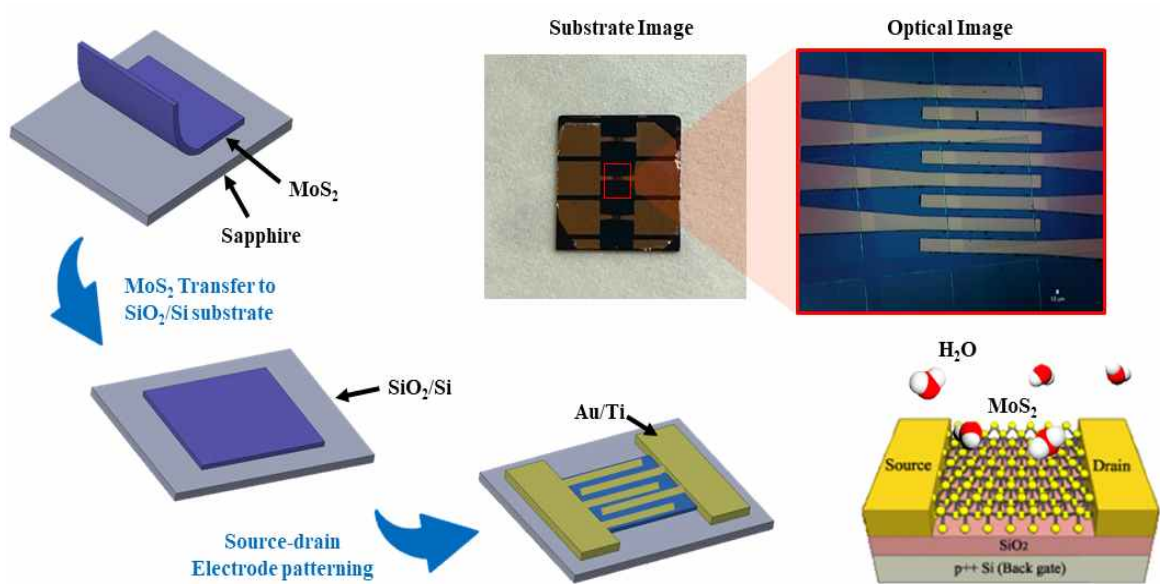


그림 3.1 Schematic Respiration of the Fabrication Procedure

그림 3.1은 MoS₂ 기반 호흡 센서의 전체 제조 공정을 보여준다. MoS₂ 합성을 위해 수열 합성법 (Hydrothermal)과 화학기상증착법 (Chemical Vapor Deposition: CVD)을 사용하였다. 수열 합성법으로 합성된 MoS₂는 전극이 올려진 SiO₂/Si 기판에 도포하여 센서를 제작해 H₂O 분자와의 반응성을 확인했으며 CVD 방법으로 제작된 MoS₂는 사파이어 (Sapphire) 기판 위에 성장 된 얇은 MoS₂ 박막을 습식 이송 (Transfer) 방법을 사용해 SiO₂/Si 기판에 옮긴 후 그 위에 전극 모양을 패터닝 하여 Ti, Au를 증착한 뒤 MoS₂와 H₂O의 반응을 측정하는 메커니즘으로 실험을 진행하였다.

제1절 MoS₂ 박막 성장

1. 수열 합성법 (Hydrothermal)을 이용한 MoS₂ 합성 및 특성 분석

MoS₂을 합성하기 위한 다양한 성장 방법 중 수열 합성법 (Hydrothermal)은 산화물, 수화물 혹은 금속염이나 금속 분말을 용액 상태나 현탁액 상태에서 물질의 온도, 압력 및 용해도, 용매의 농도에 의해 변화되는 특징을 이용하여 합성하거나 나노박막을 성장시키는 방법을 말한다. 액상 합성법 중의 하나의 방법으로 다른 공정에 비해 다소 낮은 온도에서 물이나 수용액을 이용해서 물질을 합성하는 것을 말한다. 용기 속의 온도를 물의 끓는점 이상으로 높이면, 물은 뜨겁고 무거운 수증기로 변하게 되고 용기 속에 높은 압력이 만들어진다. 따라서 성장하는데 사용되는 수열합성 용기는 높은 압력에도 견딜 수 있는 특수한 강철로 만든 용기이다. 수열 합성법은 상대적으로 반응 속도가 빠르고, 정확한 결정의 성장을 유도할 수 있고 균일한 결정상을 갖는 고용체나 화합물의 제조에 용이하다는 특징을 갖는다. 또한 온도, 압력, 용액 및 첨가제의 조절을 통해 입경, 형상, 입도 분포, 조성 및 순도의 제어가 가능하며 균일한 결정상의 미세 입자를 제조할 수 있다는 장점이 있다. 단점으로는 성장 속도가 다른 성장 방법에 비해 느려서 많은 시간이 소모된다. 용매 제거의 단계에서 불균일 화가 생기게 되고 불균질한 결정상을 나타내게 되고 소결 혹은 분쇄 때에 응집되거나 오염이 발생하는 현상이 생기기도 한다.

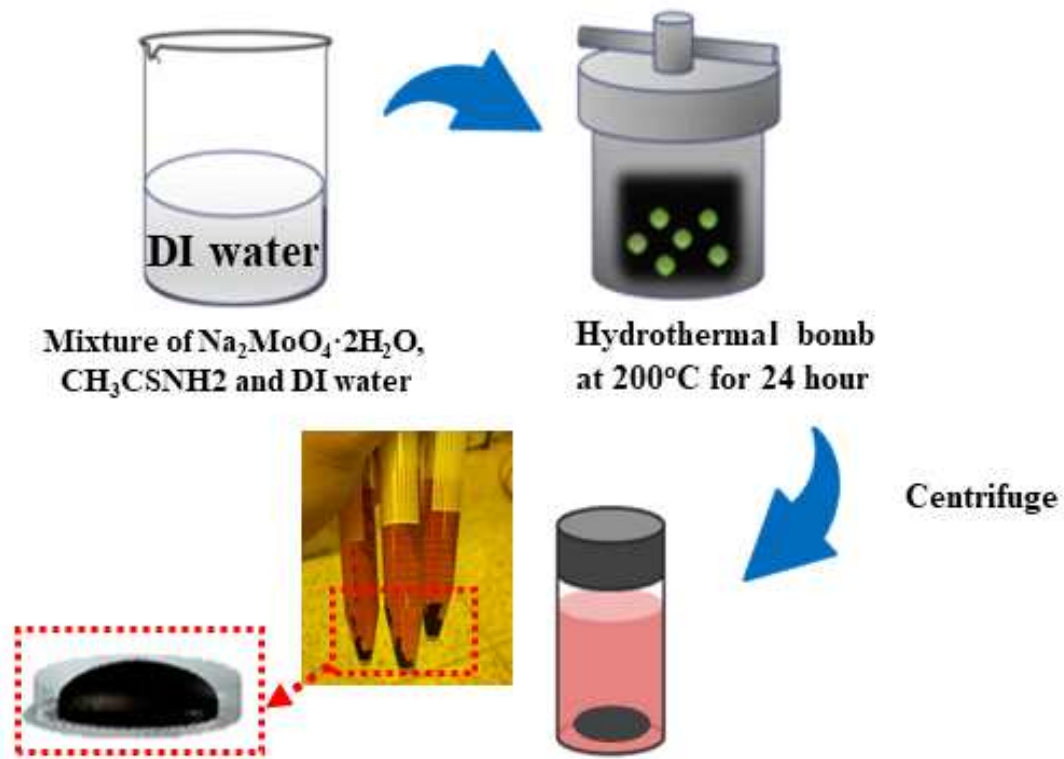


그림 3.1.1 수열 합성을 통해 MoS₂를 합성시키는 방법

그림 3.1.1은 수열 합성을 통해 MoS₂을 합성시키는 과정을 보여준다. Na₂MoO₄·2H₂O 0.15g과 CH₃CSNH₂ 0.6g을 먼저 50mL의 DI water에 용해한 다음 수열 합성 반응기에 200°C의 온도로 24시간 동안 수열 처리하여 MoS₂를 합성시켰다. 그 후 원심분리기를 이용하여 MoS₂ 침전물을 용액과 분리하고 교반된 용액은 제거하였다. MoS₂ 침전물을 세척하여 사용하기 위해 아세톤을 섞었고 다시 원심분리기를 이용해 4000 rpm으로 20분간 분리한 뒤 아세톤은 버리고 MoS₂ 침전물과 DI water를 섞어서 사용했다.

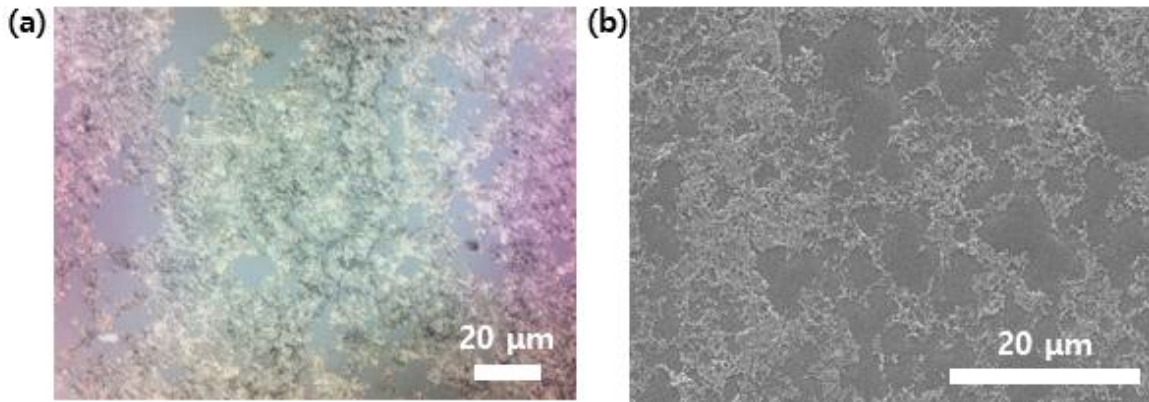


그림 3.1.2 수열 합성을 통해 성장 된 MoS_2 의 (a) Optical 및 (b) SEM 이미지

그림 3.1.2는 수열 합성을 통해 성장 된 MoS_2 의 광학 이미지 및 SEM 이미지이다. 광학 이미지는 표면에 MoS_2 가 규칙성이 없는 나노시트 형태로 성장 되었음을 보여준다. 두께가 균일하지 않고 전면에 도포되지 않고 국부적으로 증착되었다.

2. 화학기상증착법 (CVD)을 이용한 MoS_2 성장 및 특성 분석

MoS_2 을 합성하기 위한 다양한 성장 방법 중 화학기상증착법 (Chemical Vapor Deposition: CVD)은 원료가 되는 가스를 주입하여 에너지 (열/ 플라즈마)를 통해 화학반응을 일으켜 만들어진 생성물이 기판 표면에 쌓여서 얇은 막을 형성시키도록 하는 방법이다. 이는 고품질의 박막을 얻을 수 있고 균일하고 크기 제어가 가능하도록 제작할 수 있어 추후 플렉시블 기기에 적용하기 위한 TFT 소자로서 MoS_2 박막을 효과적으로 성장시킬 수 있다.

화학기상증착법으로 MoS_2 를 성장시키는 방법은 석영 (quartz)으로 만들어진 챔버 (Chamber)에서 고온으로 Mo와 S를 합성하여 MoS_2 를 성장시킬 수 있다. 그림 3.1.3은 CVD를 통해 MoS_2 박막을 성장시키는 여러 가지 방법들이 제시되

어있다. Molybdenum Trioxide (MoO_3)와 Sulfur를 합성하기 위해 기판을 MoO_3 와 Sulfur를 나란히 두는 방법이 있고 (그림 3.1.3 (a)), 위치에 따라 나뉘는 down-stram (그림 3.1.3 (b)), up-stram (그림 3.1.3 (c)) 방법도 있다. 또 한 가지의 방법은 원하는 기판에 e-beam evaporation 방법을 사용하여 먼저 Mo 필름을 증착시키고 CVD 방법으로 Sulfur와 Mo 필름을 합성시켜 황화 (sulfurization) 시키는 방법이 있다. (그림 3.1.3 (d))

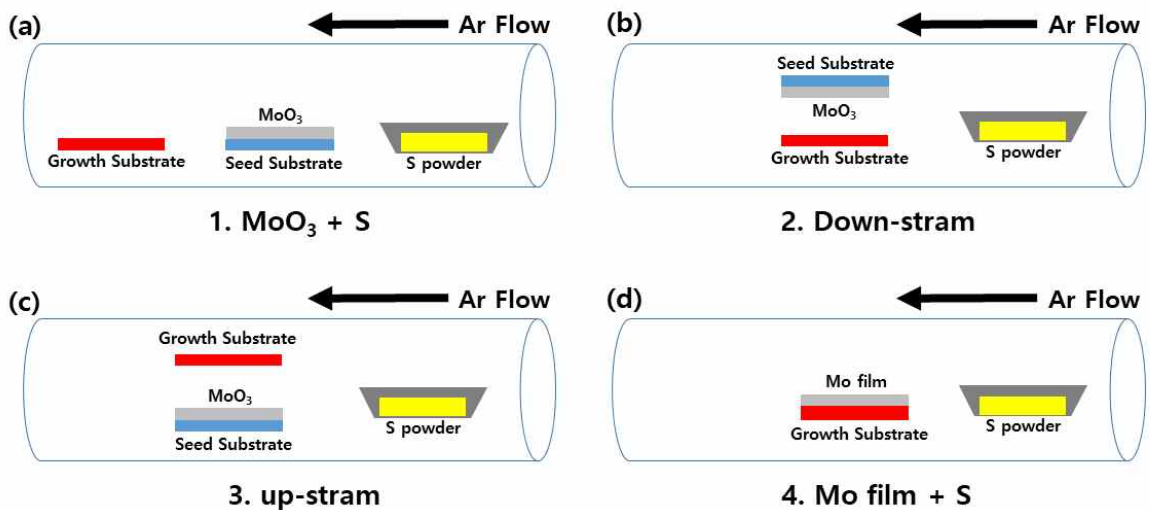


그림 3.1.3 CVD를 통해 MoS_2 박막을 성장시키는 여러 가지 방법

본 실험에서는 e-beam evaporation으로 Mo 필름을 사파이어 기판에 증착한 뒤 CVD로 황화시키는 방법으로 MoS_2 박막을 성장시켰다. 이 방법은 Mo 필름을 리소그래피 (Lithography) 방법을 이용해 패터닝 (patterning)하여 MoS_2 박막의 성장 위치 제어는 물론이고 이를 이용해 MoS_2 배열구조를 제작하여 TFT 소자에 적용할 수 있다는 장점이 있다.

Mo를 패터닝 없이 기판 전체 면적에 증착한 후 성장시키면 위치에 따라 두께가 다르게 성장이 되며, 무분별한 위치에 성장이 되기 때문에 도메인 모양, 크기 및 성장 위치를 제어할 수 없다. 따라서 TFT 소자에 적용하기에는 어려움이 있

다. 이를 해결하기 위해, 성장 위치 및 크기, 모양을 제어할 수 있는 리소그래피 (Lithiography) 공정을 이용하여 사파이어 기판에 Molybdenum을 패터닝 해서 실험을 진행하였다. [30-31] 그림 3.1.4는 Molybdenum을 리소그래피 공정으로 패터닝 한 후 CVD 공정으로 sulfurization 하여 MoS_2 박막을 성장하는 과정의 모식도이다. 사파이어 기판에 Spin Coater 장비로 Negative PR을 증착하고 PR을 건조하기 위해 Soft Bake를 진행하였다. 그런 다음 Mask aligner 장비를 이용하여 UV에 노광시킨 후 Post-Exposure Bake를 진행한 뒤 Developer 용액을 통해 PR을 제거했다. 리소그래피 과정이 끝난 후 E-beam evaporation 장비를 사용하여 Molybdenum을 1nm의 두께만큼 증착했고, Acetone 용액을 이용하여 Photo Resist 제거를 위해 Lift-off 과정을 진행하였다.

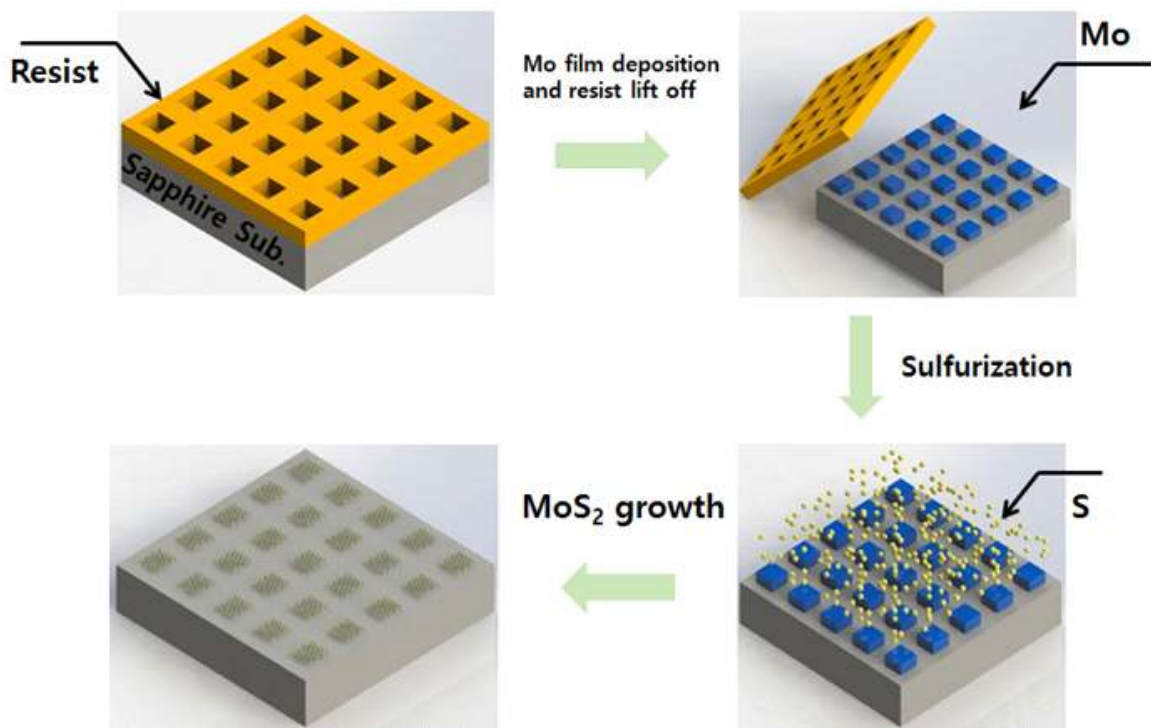


그림 3.1.4 Molybdenum 패터닝 및 CVD 성장 과정 모식도

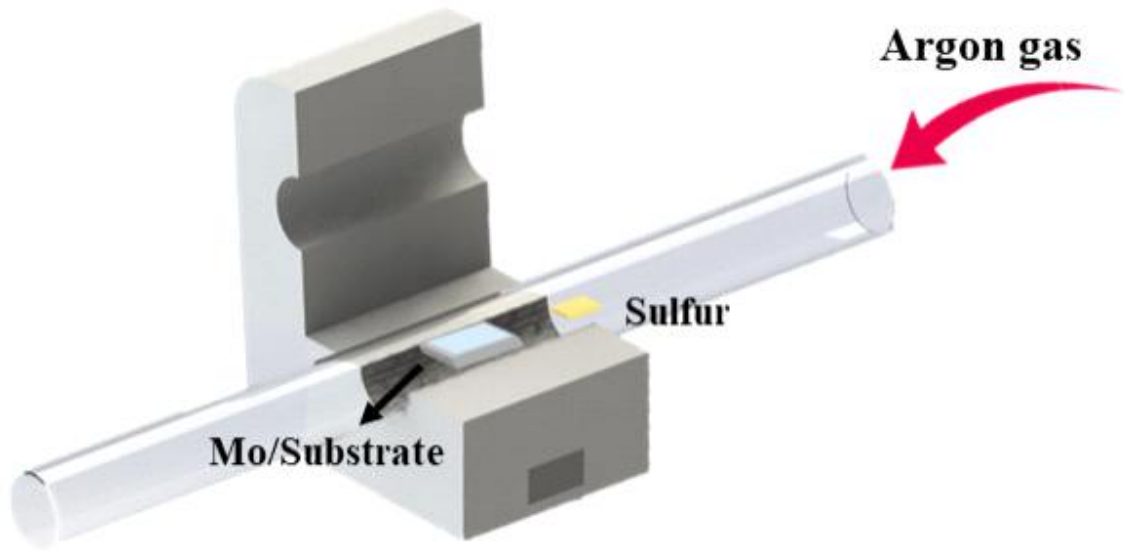


그림 3.1.5 MoS₂ 성장을 위한 CVD 개략도

Mo가 패터닝 된 Sapphire 기판을 CVD챔버 중앙에 두고 sulfurization을 위해 Sulfur 파우더를 세라믹 도가니에 0.8g 넣어 챔버 외곽에 있는 Cold-Zone에 위치시켰다. 챔버 내부를 고진공 상태로 만들고 불활성 가스 아르곤 (Argon: Ar)을 100sccm 세기로 주입했고 sulfur가 일정 비율로 flow 하기 위한 환경을 조성해 주었다. 챔버 내부의 압력을 설정한 후 680℃까지 온도를 올려주어 열을 가해주었고 일정한 성장 시간을 유지하여 MoS₂ 박막을 성장하였다. 그림 3.1.5는 MoS₂ 박막 성장을 위한 CVD 개략도이다.

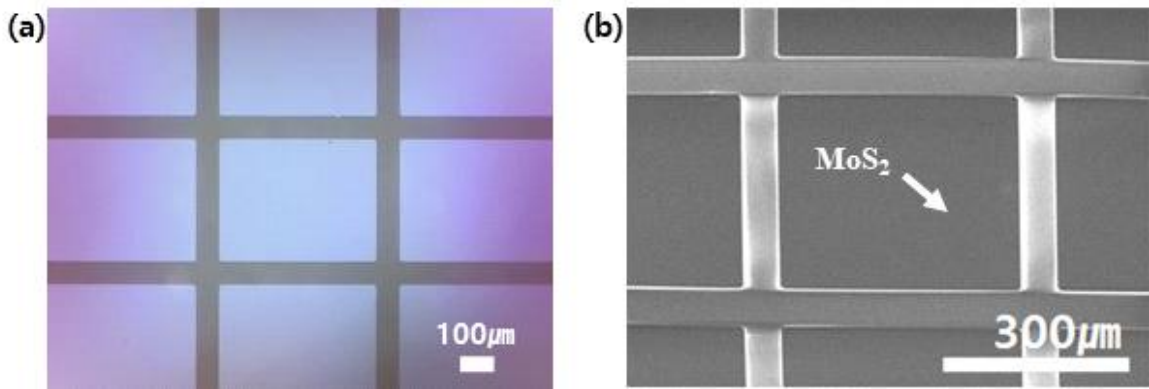


그림 3.1.6 CVD를 통해 성장 된 MoS₂의 (a) Optical 및 (b) SEM 이미지

그림 3.1.6은 성장 된 MoS₂ 박막의 광학 현미경 이미지 및 SEM 이미지이다. Molybdenum을 패터닝 하여 성장시킨 MoS₂는 패터닝 한 위치에 필름 형태로 성장한 것을 확인할 수 있다. 이는 배열구조로 TFT에 적용하기 위해 원하는 모양과 크기를 제어해 성장시킬 수 있는 가능성을 보여주었다.

3. 수열 합성법과 화학기상증착법으로 성장 된 MoS₂ 특성 비교

성장시킨 MoS₂를 원자구조 및 층수 구별 혹은 결함 (defect) 정도에 대한 분석을 위해 일반적으로 사용되고 있는 라만 분광기 (Raman spectroscopy)를 사용하여 분석하였다. 라만 분석법은 빛이 매질을 통과할 때 산란 된 빛의 세기를 주파수에 따른 반복적인 피크로 표시하는 스펙트럼을 이용하여 분석하는 방법이다. 분자의 진동 스펙트럼을 측정하여 물질의 정량을 분석할 수 있다. MoS₂의 라만 진동 모드는 대표적으로 E_{2g}¹ peak와 A_{1g} peak가 있다. E_{2g}¹ 모드는 Mo와 S의 수평 진동 피크이며 A_{1g} 모드는 Sulfur의 수직 진동 피크이다. 두께가 증가할수록 층간에 존재하는 반 데르 발스 힘에 의해 E_{2g}¹ 피크는 결합력과 진동하는 방향이 서로 수직으로 이루어져 있어 진동 피크가 낮은 쪽으로 이동하며, A_{1g} 피크는 결합력과 진동하는 방향이 일치해서 높은 진동 피크 쪽으로 이동한다. E_{2g}¹와 A_{1g} 피크 간격을 통해 MoS₂의 층수를 예측할 수 있다. [32] 피크 간격이 좁을수록 단일층 MoS₂를 나타내고 이는 대략 21 cm⁻¹ 피크 간격을 보인다. 피크 간격이 넓어질수록 다층의 MoS₂를 나타낸다. 그림 3.1.7에

서 볼 수 있듯이 수열 합성 방법으로 성장시킨 MoS₂와 CVD 방법으로 성장시킨 MoS₂의 라만 분석 결과 수열 합성으로 성장시킨 MoS₂는 약 382.1 cm⁻¹의 E_{12g} 모드와 408.3 cm⁻¹의 A_{1g} 모드로 두 피크 차이가 약 26 cm⁻¹ 을 보였고 이는 MoS₂가 3층 이상의 두께로 성장이 이루어진 것으로 확인된다. 반면에 CVD 방법으로 성장시킨 MoS₂의 라만 분석 결과 약 384 cm⁻¹의 E_{12g} 모드와 405 cm⁻¹의 A_{1g} 모드로 두 피크 차이가 21 cm⁻¹ 을 보였고 이는 MoS₂가 단층에서 이중층 사이의 두께로 성장이 이루어진 것으로 확인된다. 이 결과는 기존에 수열 합성 방법과 CVD 방법에 의해 성장 된 MoS₂의 라만 분석 결과와 경향성이 일치한다. [33]

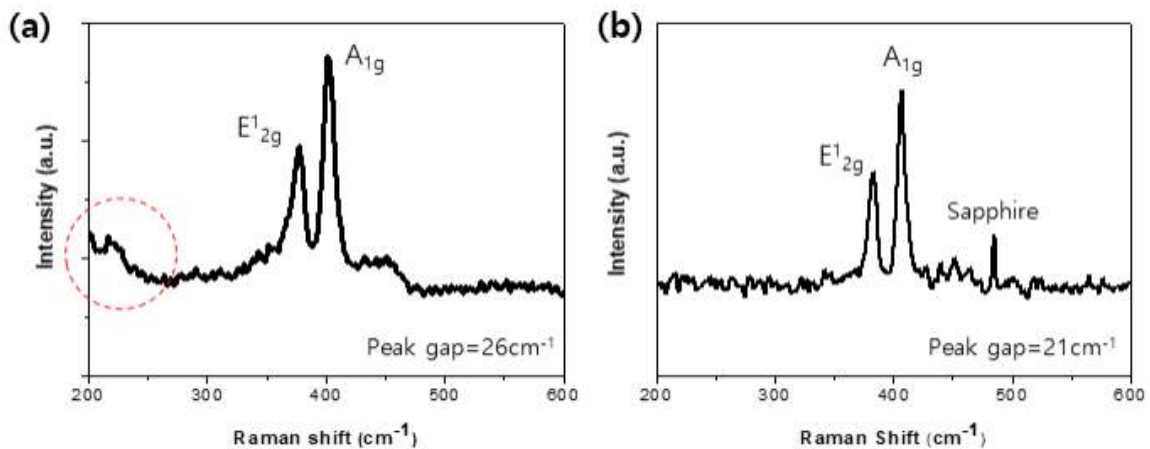


그림 3.1.7 (a) 수열 합성 방법

(b) CVD 방법으로 성장 된 MoS₂ Raman 스펙트럼

이때, 수열 합성 방법으로 성장 된 MoS₂의 라만 스펙트럼과 CVD 방법으로 성장 된 MoS₂의 라만 스펙트럼을 비교해 보았을 때 그림 3.1.7 (a)에서 보듯이 약 200 cm⁻¹ 영역에서 수열 합성 방법으로 성장 된 MoS₂의 라만 스펙트럼에서 약한 봉우리 피크가 관찰된다. 이러한 Raman peak의 변화는 기본적으로 물질 자체의 구조 변화에 기인하며, 1T 상 이황화 몰리브덴과 일치하는 모양이다. 이는 수열 합성 시 2차 용매열 반응 동안 온도와 용매의 변화로 인해 2H 상 구조가 불안정해지고 더 나은 안정성을 위해 어느 정도 1T 상으로 변형됨을 나타낸다. 따라서 2H와 1T 상이 공존하는 최적의 구조가 최종적으로 형성된 것이다. 실제

로 수열 합성으로 합성된 MoS₂의 1T@2H-MoS₂ 구조와 CVD로 합성된 MoS₂의 2H-MoS₂ 구조를 원소 구성 및 물질 내 원자의 화학적 조성비를 분석할 수 있는 X-선 광전자 분광 법 (X-ray photoelectron Spectroscopy; XPS)을 이용하여 비교해 보았을 때 수열 합성 방법으로 성장 된 MoS₂는 Mo와 S 비가 1:1.89로 보고되었다. [34] 따라서 CVD 방법으로 성장 된 MoS₂의 Mo와 S 비가 1:1.98인 것에 비하면 Sulfur vacancy가 높은 것을 확인할 수 있고 이는 CVD로 합성된 MoS₂에 비해 구조적 결함이 있음을 시사한다. 그림 3.1.8은 MoS₂의 1T@2H-MoS₂ 구조와 2H-MoS₂ 구조를 나타내었다.

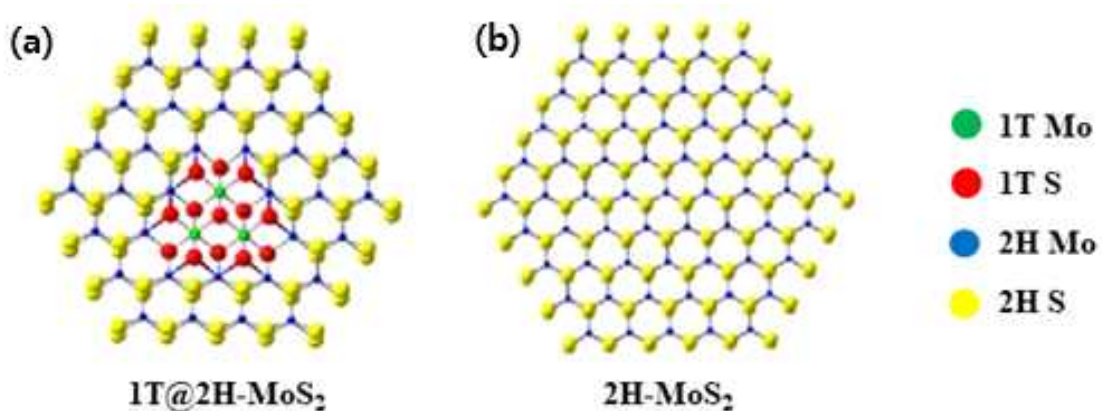


그림 3.1.8 MoS₂의 결정구조 (a) 1T@2H-MoS₂ 구조 (b) 2H-MoS₂ 구조

CVD 방법으로 성장 된 MoS_2 품질이 수열 합성 방법으로 성장 된 MoS_2 보다 우수하며 2H- MoS_2 구조로 성장하였는지 확인하기 위해 추가적인 분석을 수행하였다. 먼저 MoS_2 의 정확한 두께를 측정할 수 있는 AFM (Atomic Force Microscope) 장치를 이용하였다. 그림 3.1.9는 MoS_2 의 AFM 측정 결과 이미지이다. MoS_2 필름의 단차를 측정한 결과 0.8nm로 측정되었고 이는 기존에 보고된 바와 같이 단일 층으로 성장 된 MoS_2 두께를 나타낸다. 이 결과는 Raman 측정과 잘 일치하는 결과이다.

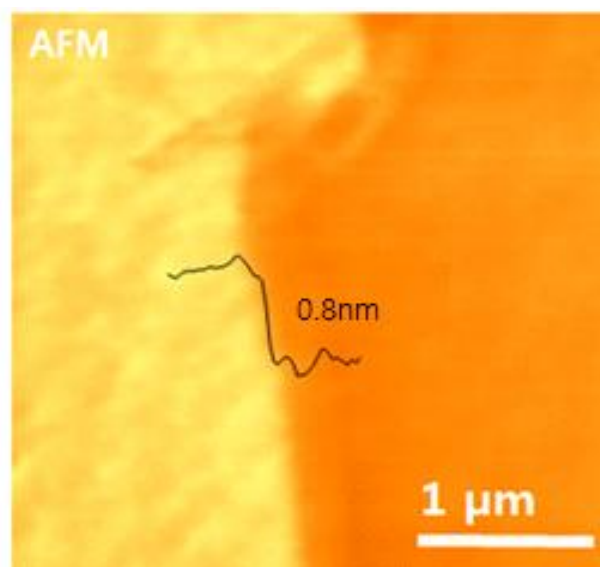


그림 3.1.9 성장 된 MoS_2 AFM 이미지

그림 3.1.10은 원소 구성 및 물질 내 원자의 화학적 조성비를 분석할 수 있는 X-선 광전자 분광 법 (X-ray photoelectron Spectroscopy; XPS)을 이용하여 성장된 MoS₂를 분석하였다. XPS 분석 결과, Molybdenum의 Mo 3d 궤도, Sulfur의 S 2s와 S 2p 궤도를 각각 확인할 수 있다. Mo 3d 궤도에서 Mo 3d_{5/2}와 Mo 3d_{3/2}는 각각 231.12 eV, 234.9 eV를 나타내고 (그림 3.1.10 (a)), S 2p 궤도에서는 2p_{3/2}와 2p_{1/2}가 각각 162.4 eV, 164.42 eV를 나타내었다. (그림 3.1.10 (b)) 이 결과는 Mo와 S 조성비가 1:1.97로 나타난다. 이는 2H 구조의 MoS₂가 성장하였음을 보여준다. 다만 Mo:S의 비가 1:2가 아닌 이유는 MoS₂의 S가 XPS 성분분석을 하는 과정에서 공기 중에 노출되어 MoS_x (이때, x<2)로 변해 값의 차이가 생긴 것으로 판단된다. 따라서 XPS 결과는 MoS₂가 고품질의 2H-MoS₂ 구조로 성장하였음을 추측할 수 있다.

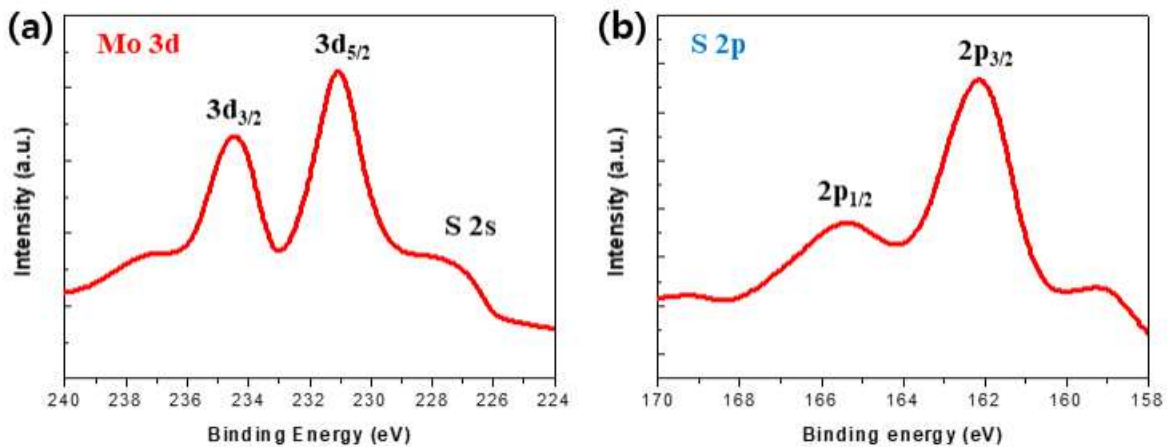


그림 3.1.10 MoS₂의 XPS 스펙트럼 (a) Mo 3d 궤도, (b) S 2p 궤도

MoS₂ 박막의 결정성을 확인하기 위해 투과 전자 현미경 (Transmittance Electron Microscope ; TEM) 장비를 이용하여 분석하였다. TEM은 특정 시료에 전자빔을 조사하여 시료를 투과한 전자빔을 렌즈에 의해 확대하여 상을 얻는 현미경을 말한다. 분자 배열의 구조를 이미지로 나타낼 수 있으므로 시료의 구조나 형태를 관찰할 수 있다. 그림 3.1.11은 CVD로 성장 된 MoS₂의 FE-TEM 이미지이며 Inset의 이미지는 FFT 패턴 이미지이다. 결정구조가 육각형의 구조인 것을 보아 결함이 적은 단결정의 MoS₂가 성장하였음을 알 수 있다.

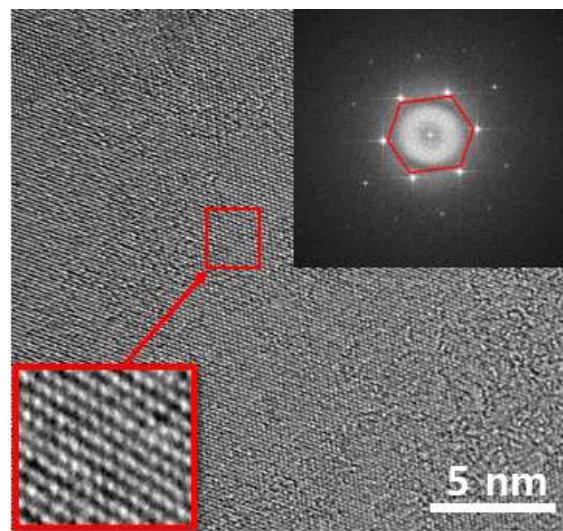


그림 3.1.11 MoS₂의 FE-TEM 이미지 및 회절 패턴

제2절 MoS₂ 기반 호흡 센서 제작

1. 수열 합성법으로 합성된 MoS₂ 기반 호흡 센서 제작

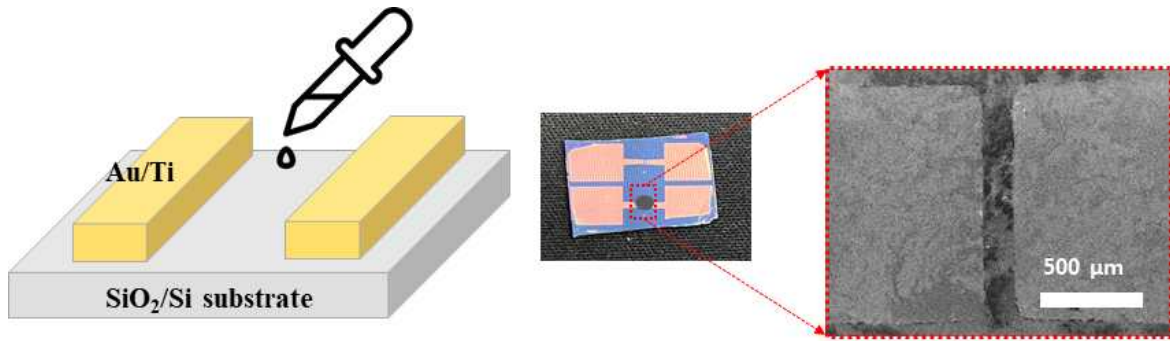


그림 3.2.1 수열 합성법으로 합성된 MoS₂ 기반 호흡 센서 모식도

그림 3.2.1은 수열 합성법으로 합성된 MoS₂ 기반 호흡 센서 모식도이다. 이를 제작하기 위해 그림 3.2.2와 같이 SiO₂/Si 기판에 리소그래피 방법을 통해 미세 전극 패터닝을 하였다. Spin Coater 장비로 3000 rpm에서 스핀 코팅하여 클리닝된 SiO₂/Si 기판에 감광제 (PR)를 도포하고 100 °C에서 2분 동안 베이킹한 후 Mask aligner 장비를 이용해 UV에 노광시켜 패터닝하고 Developer 용액으로 PR을 제거했다. 리소그래피 과정이 끝나고 Ti 5 nm Au 50 nm를 E-beam evaporation 장비를 이용하여 증착하였다. 그 후 Acetone 용액을 이용하여 PR을 제거하기 위해 Lift-off 과정을 진행하였다. 이 과정을 통해 소스-드레인 전극이 증착되었다. 제작된 전극 패턴의 채널 부분에 수열 합성법으로 합성된 MoS₂를 스포이트를 이용해 도포하였다.

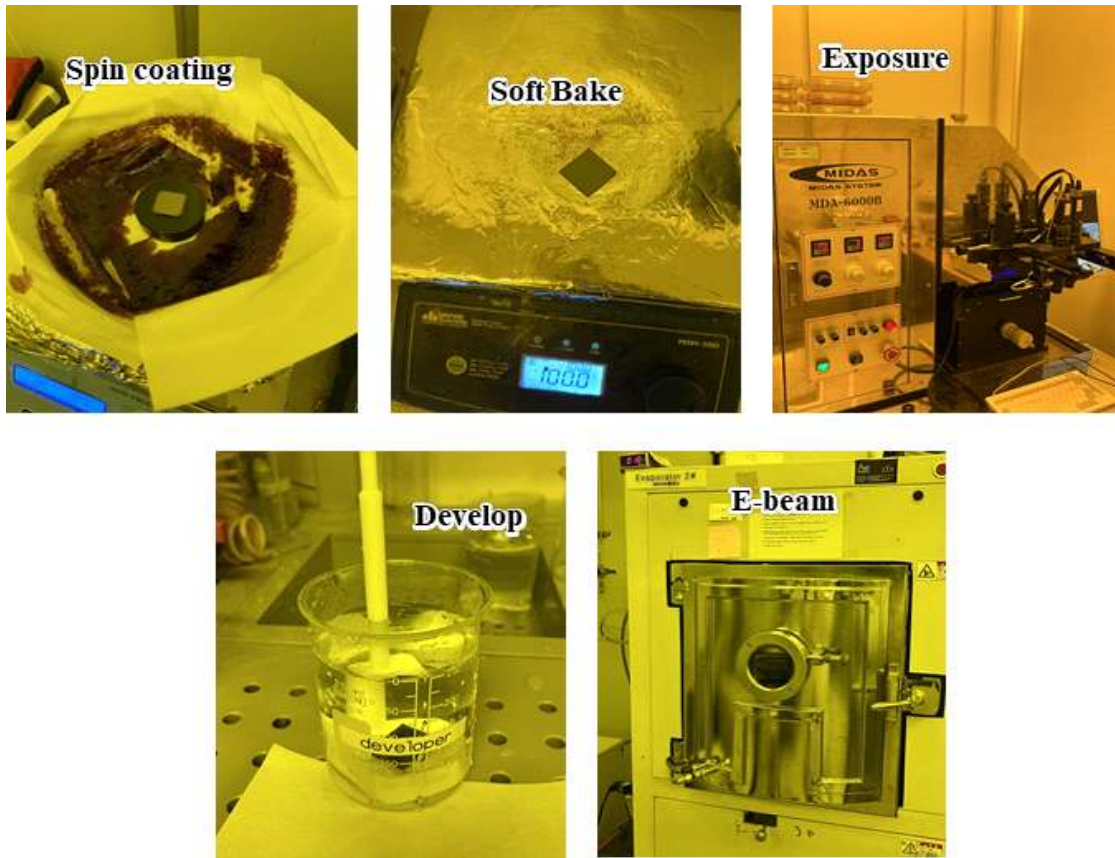


그림 3.2.2 리소그래피 방법을 통한 전극 패터닝 과정

2. 화학기상증착법으로 성장 된 MoS_2 기반 호흡 센서 제작

화학기상증착법으로 합성된 고품질 대면적 MoS_2 를 습도 센서로 제작하기 위해 TFT (Thin Film Transistor) 구조에 전자가 흐를 수 있는 채널로 활용하고자 한다. MoS_2 박막의 습도에 대한 전기적 특성 변화 및 추후 유연한 기판에 제작하기 위해 그림 3.2.3과 같이 습식 이송 (Transfer) 기술을 기반으로 하여 사파이어 위에서 성장 된 MoS_2 박막을 SiO_2/Si 기판 위에 이송시켜 센서를 제작하였다.

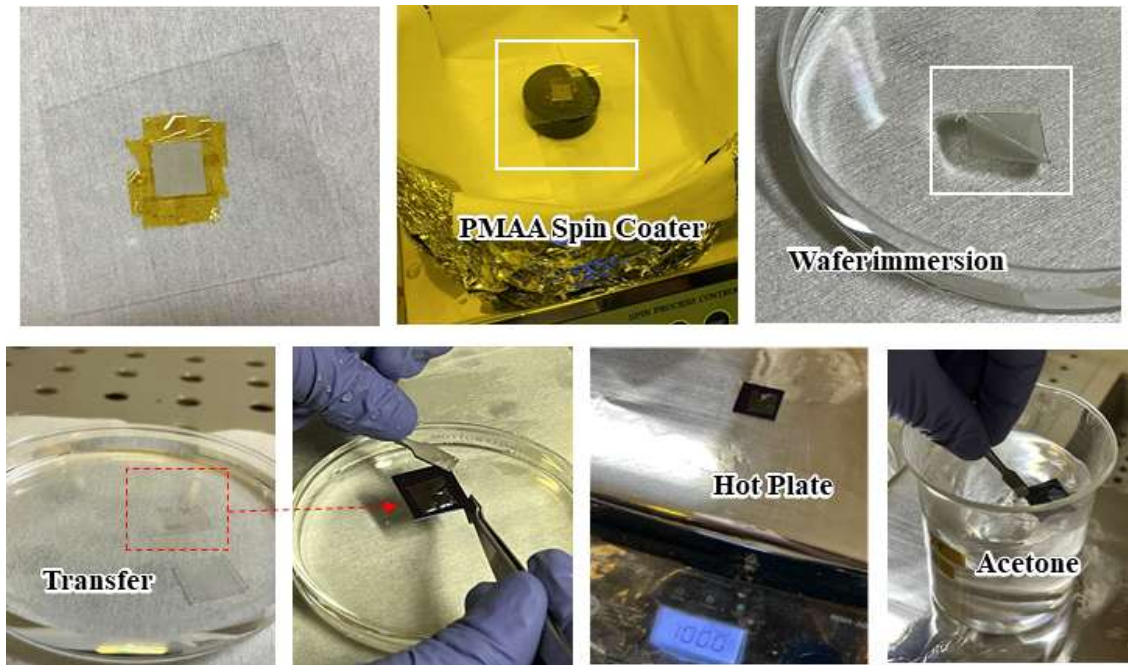


그림 3.2.3 습식 이송 (Transfer) 과정

MoS₂가 성장 된 사파이어 기판을 PET 필름에 붙이고 Spin coater 장비를 이용하여 PMMA A₄ 용액을 3000 rpm에서 60초 동안 회전시켜 증착시킨다. 그 후 PET 필름에서 사파이어 기판을 떼어내고 BOE 용액에 띄워놓으면 PMMA/MoS₂ 필름과 사파이어 기판 사이로 용액이 침투하면서 사파이어 기판은 가라앉게 되고 PMMA/MoS₂는 BOE 용액의 수면 위에 남는다. BOE에 의한 영향이 있을 수 있으므로 PMMA/MoS₂를 DI water에 10분씩 3번 옮겨 띄워놓아 세척한다. 이후 PMMA/MoS₂를 SiO₂/Si 기판에 옮겨 MoS₂와 기판이 접촉되기 위해 상온에서 완벽히 건조한다. PMMA를 제거해 주기 위해 Hotplate/Stirrer 장비를 이용해서 아세톤을 5분 동안 500 rpm으로 제거해 주고 마지막으로 IPA 용액에서 동일하게 5분 동안 500 rpm으로 Stirring 해주고 전사 과정을 마친다.

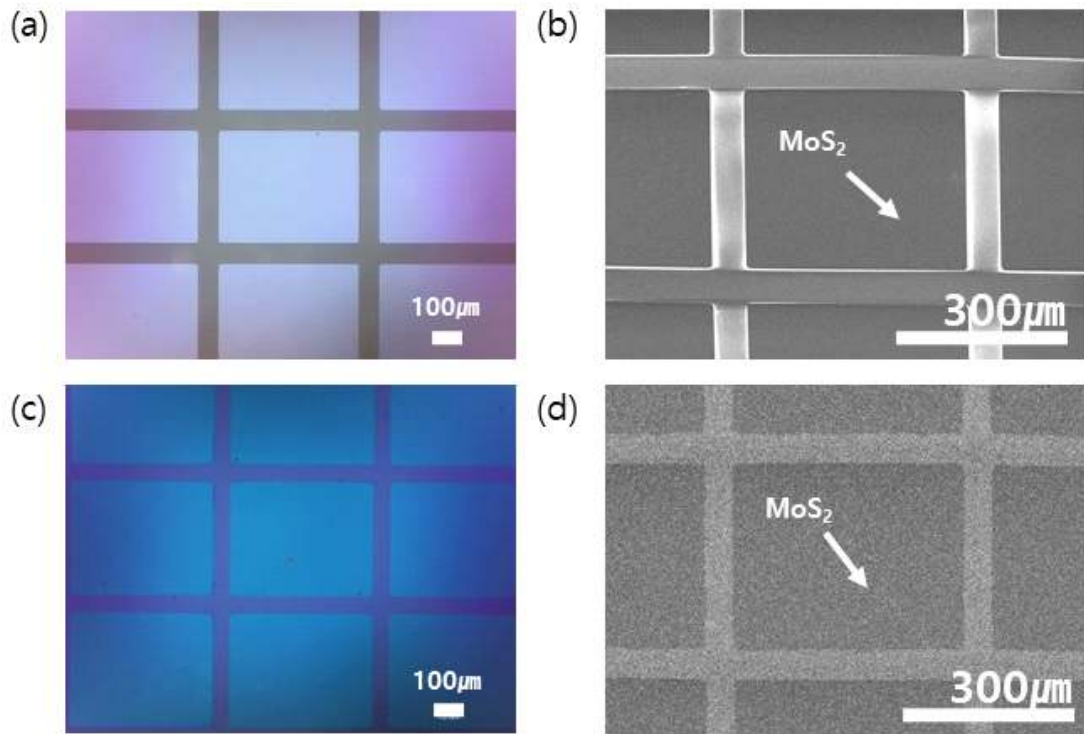


그림 3.2.4 트랜스퍼 전 사파이어 (Sapphire) 기판에 성장 된 MoS₂의
 (a) Optical (b) SEM 이미지 및
 트랜스퍼 후 SiO₂/Si 기판에 이송된 MoS₂ (c) Optical (d) SEM 이미지

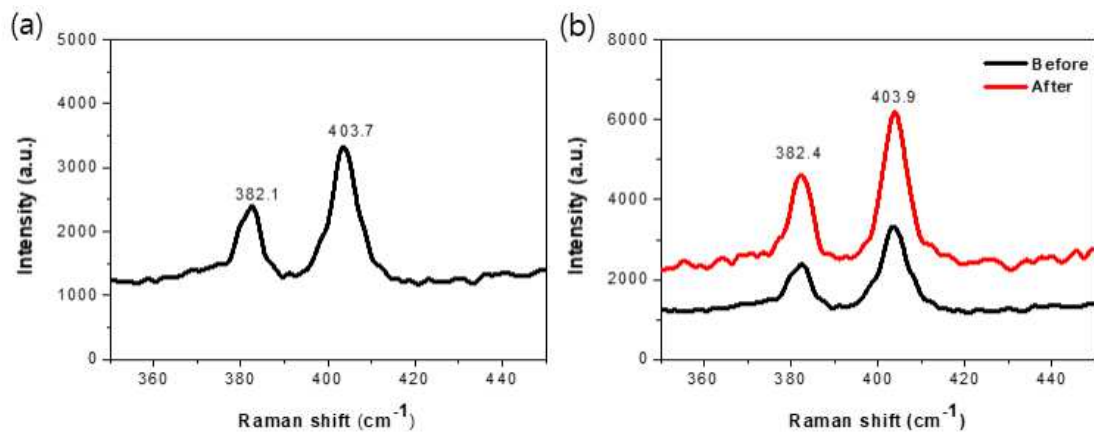


그림 3.2.5 (a) 트랜스퍼 전 Raman 스펙트럼
 (b) 트랜스퍼 전, 후 Raman 스펙트럼

그림 3.2.4는 전사 과정 전과 후의 광학 이미지 및 SEM 이미지이다. 전사 전과 후를 비교해 보았을 때 MoS₂ 도메인의 크기나 밀도 변화가 없었으며 패턴 전체의 크기나 모양이 변화 없이 똑같이 전사된 것을 확인하였다. 그림 3.2.5는 전사 전과 후의 Raman 분석 결과이다. E_{2g}¹ 모드는 382.4 cm⁻¹이며 A_{1g} 모드는 403.9 cm⁻¹이다. 두 모드의 간격은 21.5 cm⁻¹로 전사 전의 두 모드 간격과 비슷한 결과를 나타냈으며, 각 모드의 세기도 거의 변함없는 것으로 나타났다. 이러한 Raman 스펙트럼의 결과로 인해 전사 과정에서의 박막의 두께, 화학적 조성 변화, 구성 물질 등의 변화는 없는 것을 확인하였다.

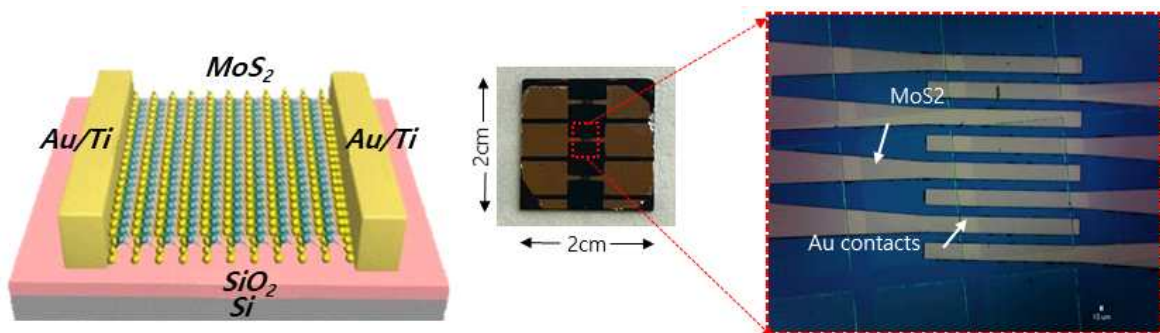


그림 3.2.6 CVD 방법을 통해 성장 된 MoS₂ 기반 호흡 센서 모식도

CVD 방법으로 성장 된 MoS₂로 습도 센서를 제작하는 경우 MoS₂가 이송된 SiO₂/Si 기판 위에 리소그래피 방법으로 전극 패터닝을 한다. Spin Coater 장비로 3000 rpm에서 스핀 코팅하여 MoS₂ 표면에 포토레지스트를 도포하고 100 °C에서 2분 동안 베이킹한 후 감광제를 Mask aligner 장비를 이용해 UV-리소그래피로 패터닝하고 Developer 용액으로 PR을 제거했다. 리소그래피 과정이 끝나고 Ti 5 nm Au 50 nm를 E-beam evaporation 장비를 이용하여 증착하였다. 그 후 Acetone 용액을 이용하여 PR을 제거하기 위해 Lift-off 과정을 진행하였다. 이 과정을 통해 소스-드레인 전극이 증착되었다. (그림 3.2.6)

제3절 MoS₂ 기반의 호흡 센서 측정

1. 수열 합성법으로 합성된 MoS₂ 기반 습도 센서 특성

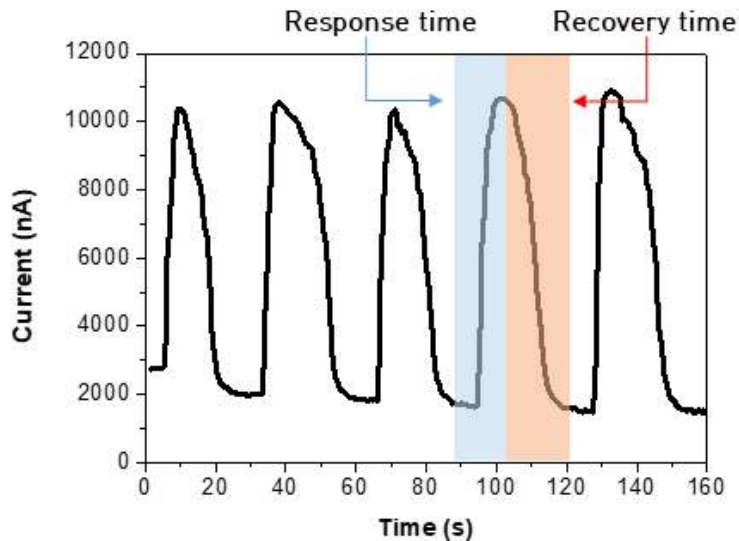


그림 3.3.1 수열 합성으로 합성된 MoS₂ 기반 습도 센서 특성

수열 합성법으로 성장된 MoS₂ 기반 센서의 습도 반응을 확인하였다. 그림 3.3.1과 같이 20% 정도의 습도 변화를 주었을 때 Current가 증가했고 외부 습기를 차단하였을 때 감소했다. 즉 센서의 전도도는 습도가 증가하는 상태에서 증가하는 것으로 관찰되었다. 이는 수분 흡착 시 표면에 H₂O의 (-) 전자로 인해 표면에 양의 전하가 밀집되어 저항이 낮아지고 표면으로 흐르는 전류가 증가하기 때문이다. 하지만 응답시간은 11.7초, 회복하는 시간은 21.3초로 매우 느린 것을 확인하였다. 이는 수열 합성법으로 합성된 MoS₂는 1T@2H-MoS₂ 구조로 물질의 구조적 결함과 Sulfur vacancy에 흡착한 H₂O가 탈착되는 과정에서 어려움이 있는 것으로 보인다. 또한 위의 응답과 반응속도의 결과는 선행된 연구 논문에서 보여지는 수열 합성법으로 제작된 MoS₂를 이용한 습도 센서의 특성과 비슷한 수준의 특성을 보인다. [35]

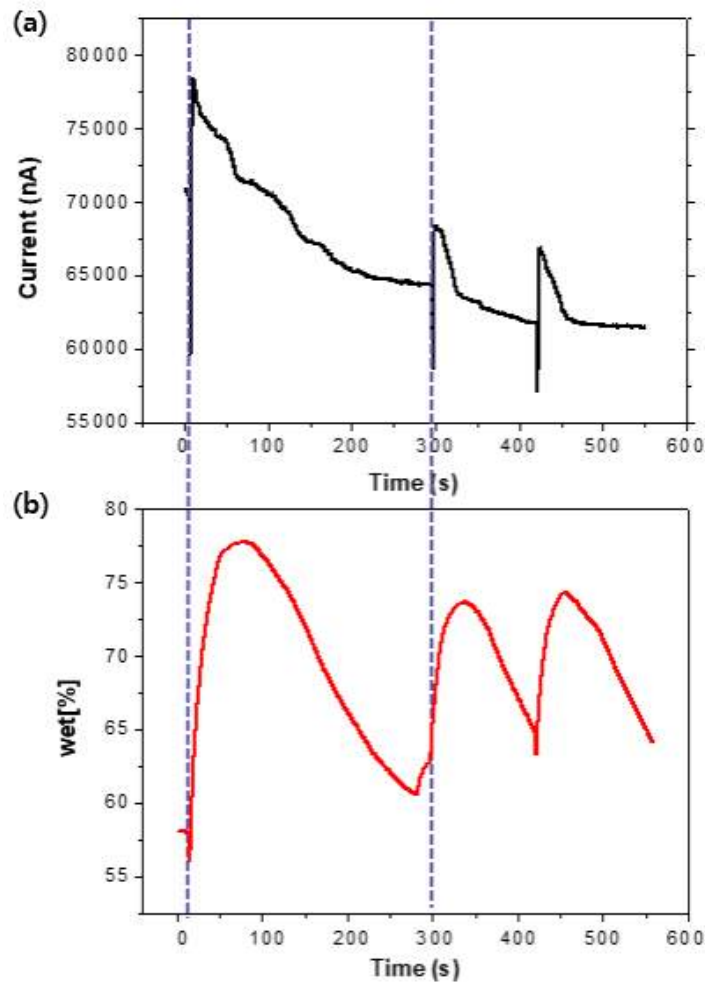


그림 3.3.2 (a) 수열 합성법으로 합성된 MoS₂ 기반 제작 센서와
 (b) 상용 센서 습도에 대한 반응

실제 습도 변화에 따른 반응성을 확인해 보기 위해 상용 센서의 수분 변화에 따른 제작 센서의 반응성을 검토하였다. 상용 센서의 사양은 표 5와 그림 3.3.3에 나타나 있다. 상용 센서는 그림 2.1.2의 정전용량식 구조를 갖는 것이 일반적이며 수분 흡착과 탈착에 필요한 박막 폴리머에 의해 좌우되고 보통은 흡착과 탈착이 느리다. 그림 3.3.2를 통해 제작한 센서가 상용 센서와 응답 및 회복의 비슷한 속도로 이루어지는 것을 볼 수 있다. 이러한 반응속도는 응답과 회복 시간이 매우 길어서 습도 센서로서의 측정은 가능하지만 1 sec 이상의 빠른 반응이 요구되는 호흡 센서로의 응용은 어렵다고 판단되었다.

모델	TR-72WB
센서	THA-3001 온습도 센서
측정 범위	0 to 55°C /10 to 95% RH
정확도	±0.5°C
분해능	±5% RH
반응속도	7분 (안정화 시간)
용량	각 8000데이터 (2채널)
기록 간격	1, 2, 5, 10, 15, 20, 30 sec or 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60 min
기록 모드	Endless (Overwrite oldest data when capacity is full) or One time (Stop recording when capacity is full)

표 5. 상용 센서의 사양 [36]



그림 3.3.3 상용 센서 이미지

2. 화학기상증착법 (CVD)로 성장 된 MoS₂ 기반 호흡 센서 특성

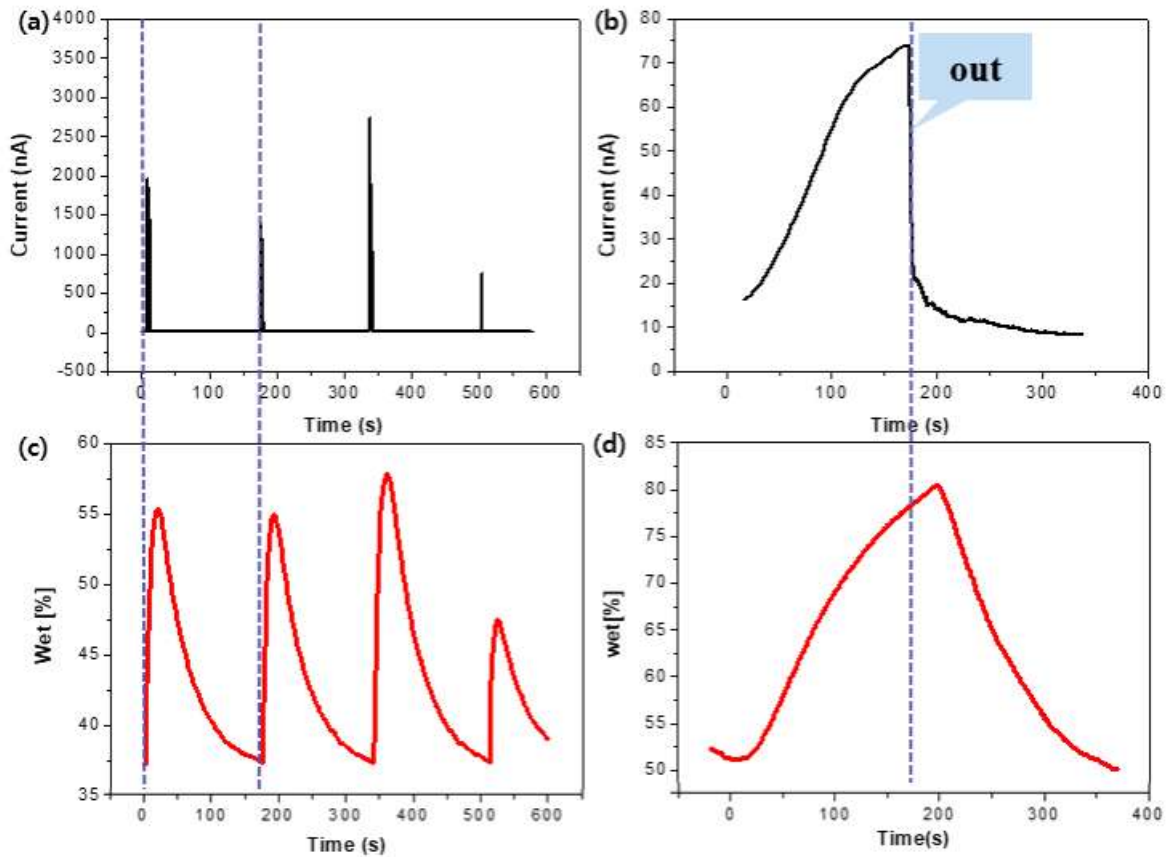


그림 3.3.4 (a), (b) CVD로 성장 된 MoS₂ 기반 제작 센서와
(c), (d) 상용 센서 습도에 대한 반응

CVD 방법으로 성장 된 MoS₂ 기반 센서를 수열 합성법으로 제작된 센서와 동일한 방법으로 습도에 의한 반응을 보기 위해 상용 센서와 대조하였다. 그림 3.3.4에서 보듯이 습도가 40%에서 55%까지 증가하는 동안 전류가 상승하였다. 또한 습도 주입 시에는 제작 센서 상용 센서 모두 즉각적인 반응을 보였다. 하지만 센서가 회복하는 시간이 제작 센서는 매우 짧았지만, 상용 센서는 매우 느린 것을 확인하였다. 이는 제작된 센서가 습도 변화에 매우 민감하다는 것을 의미한

다. 또한 외부 습기를 꾸준히 주입하다가 갑자기 제거했을 때, 제작 센서는 주변 습도 변화와 관계없이 센서가 즉각적으로 반응하는 것을 볼 수 있고 반면 상용 센서는 매우 천천히 회복하는 것을 볼 수 있었다. 이는 제작된 센서는 H₂O 분자가 MoS₂에서 탈착과 동시에 주변 습도와 관계없이 수분의 탈착이 일어나서 매우 빠르게 반응한 것으로 판단된다. 이 결과는 짧은 응답 및 회복 속도로 인해 호흡 센서로 응용할 수 있을 것으로 확인되었다.

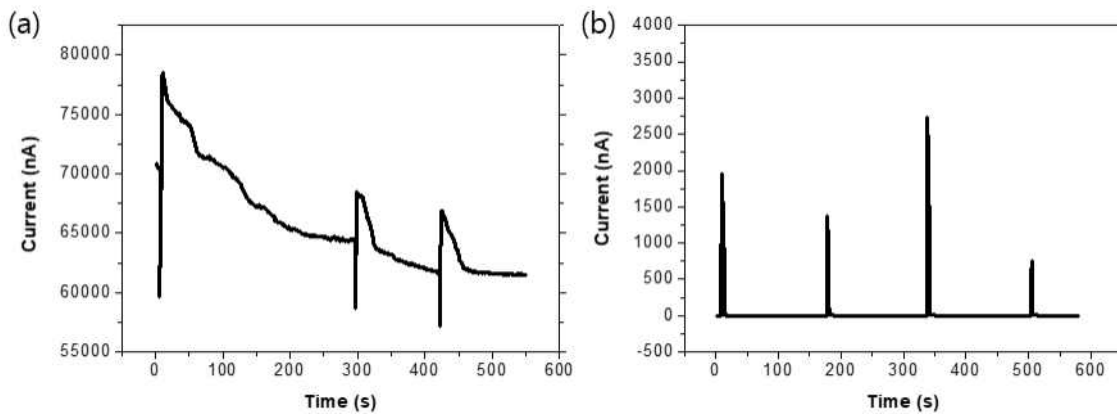


그림 3.3.5 (a) 수열 합성으로 합성된 MoS₂ 기반 센서 및
 (b) CVD 방법으로 성장 된 MoS₂ 기반 센서 수분 반응 특성 비교

수열 합성법과 화학기상증착법으로 합성된 MoS₂ 기반 습도 측정 결과 특성을 비교해 보자면 수열 합성으로 성장 된 MoS₂는 그림 3.3.5 (a) 와 같이 회복 시간이 매우 길지만, CVD로 성장 된 MoS₂는 회복 시간이 매우 빠른 것을 볼 수 있다. (그림 3.3.5 (b)) 이는 수분의 탈착이 매우 빠르게 일어남을 말한다. 반면 수열 합성으로 합성된 MoS₂ 기반 센서의 경우 시간에 따라 전류 값이 서서히 떨어지는 특징을 보였다. 이는 수분의 탈착이 느림을 말한다. 더욱이 수열 합성으로 성장 된 MoS₂ 센서는 상용 습도 센서와 비슷한 수준이기 때문에 호흡 센서로는 적용하기 어렵다고 판단되었고 반면 CVD로 성장 된 MoS₂ 기반 센서는 반응 회복 시간이 매우 짧아 호흡 센서로 응용이 가능할 수 있을 것으로 판단되어 마스크에 센서를 부착한 후 호흡에 관한 반응을 측정해 보았다.

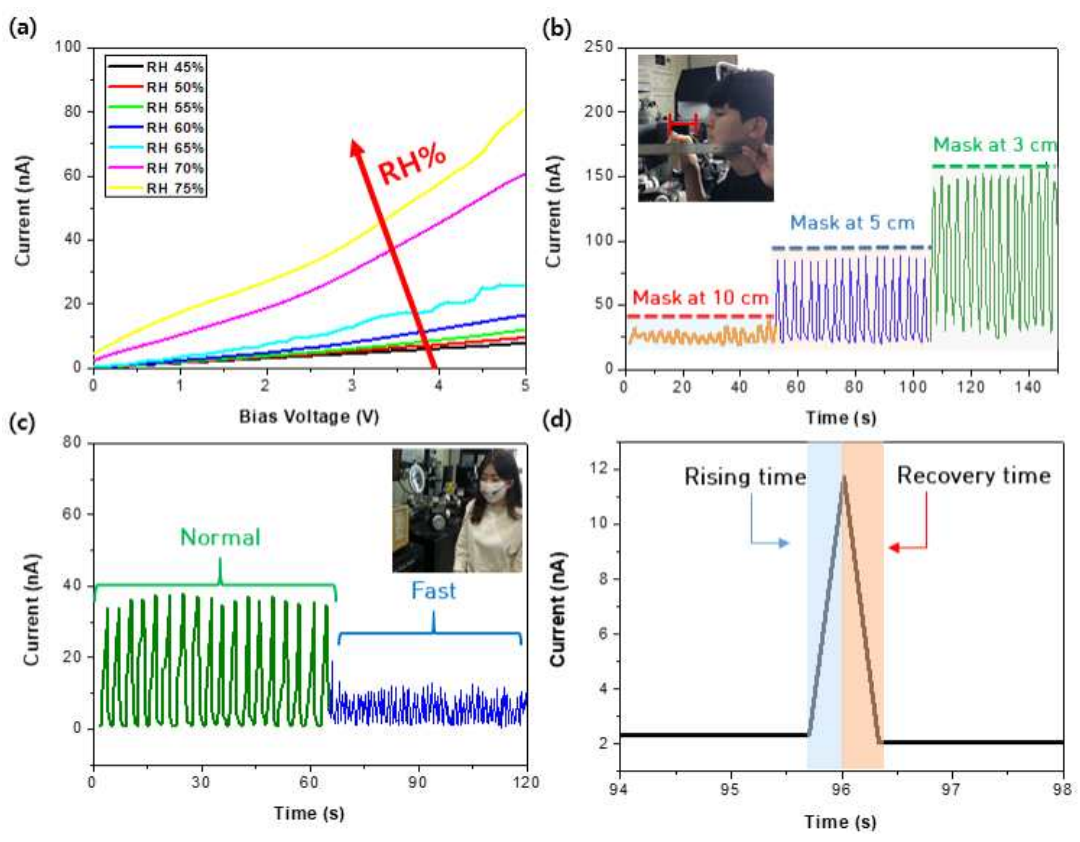


그림 3.3.6 MoS₂ 기반 호흡 센서의 응답 특성 (a) RH 변화에 따른 호흡 센서의 I-V 곡선 (b) 센서에서 3cm, 5cm, 10cm 거리에 따른 호흡에 대한 전류 응답 (c) 정상, 호흡 곤란에 따른 센서의 상대 전류 응답 (d) 센서의 호흡 반응성

CVD로 제작된 MoS₂ 기반 센서로 호흡을 측정하는 결과이다. 그림 3.3.6 (a)는 습도 센서의 전류-전압 (I-V) 특성을 보여준다. 상대습도가 45~ 75%로 증가할수록 전류는 선형 관계로 크게 증가했고 또한 이는 넓은 상대습도 측정 범위를 나타낸다. 그림 3.3.6 (b)는 코와 센서 사이의 거리에 따른 반응성을 모니터링하기 위해 3cm, 5cm, 10cm 거리에서 센서를 반복적으로 측정했고 거리가 멀어질수록 전류 값이 떨어졌지만, 호흡 반응은 유지되는 것을 보였다. 거리와 상관없이 들숨, 날숨에 대한 전류 응답을 확인할 수 있다. 그림 3.3.6 (c) 는 일반적인 호흡과 가쁜 호흡을 측정하는 결과이다. 빠른 호흡 변화 속도를 효율적으로 따라가는 것을 확인하였고 센서의 응답과 복구 시간은 약 0.3초로 측정되었다. (그림 3.3.6 (d)) 이 결과는 이전에 보고된 습도, 호흡 센서에 비해 초고속으로 응답할 수 있음을 보여준다.

제4절 Flexible 한 기판에서의 호흡 센서 제작

1. 플라스틱 기판에 직접 성장을 위한 저온 공정

제작된 센서가 웨어러블 센서로 응용하기 위해서는 딱딱한 기판 대신에 유연성이 있는 기판을 사용해야 한다. 플렉시블 기판으로 사용될 수 있는 후보에는 두께가 매우 얇은 박형 유리, 금속 호일, 플라스틱이 있다. 하지만 박형 유리는 많이 휘게 하면 부서지고 충격에 약해 롤투를 공정이 불가능하고 호일은 투명성이 떨어지는 치명적인 단점이 있다. 그에 반면 플라스틱은 가볍고 가공이 쉬우며 롤투를 공정이 가능하다는 장점 때문에 플렉시블 기판 재료로 가장 많이 쓰인다. 하지만 플라스틱은 유기물이므로 열에 약하고 높은 온도의 공정을 버티지 못하는 단점이 있으므로 낮은 온도의 공정이 요구된다.

하지만 이황화 몰리브덴은 CVD 공정에서 650도 이상의 고온에서 성장하는 물질이다. 실제로 CVD 방법을 사용하여 MoS_2 를 온도별로 성장시켜 보았다. (그림 3.4.1) Sulfur 0.8g을 Cold zone에 위치시킨 후 Mo 패터닝을 한 사파이어 (Sapphire) 기판 위에서 Ar 가스를 100sccm 주입하고 압력을 50Torr로 맞춘 후 550°C, 600°C, 650°C에서 5분간 성장시켰다. 650°C 이하에서는 필름 형태가 아닌 파티클 형태의 모습을 볼 수 있으며 성장이 안 되고 순수 금속 클러스터 (Cluster) 형태로 남아 있음을 볼 수 있다. 이는 Mo와 S가 반응하지 못하고 Mo가 클러스터 형태로 남아 있는 모습이다. 그림 3.4.2의 Raman 그래프에서도 650°C에서는 MoS_2 의 성공적인 합성이 이루어졌지만, 그 이하의 온도에서는 E_{2g}^1 와 A_{1g} 피크가 관찰되지 않았다. 하지만 대부분의 플라스틱 기판은 400°C~ 450°C 이하의 낮은 천이 온도를 가졌기 때문에 절연층 위에 MoS_2 를 바로 성장시킬 수 없다는 문제가 있다.

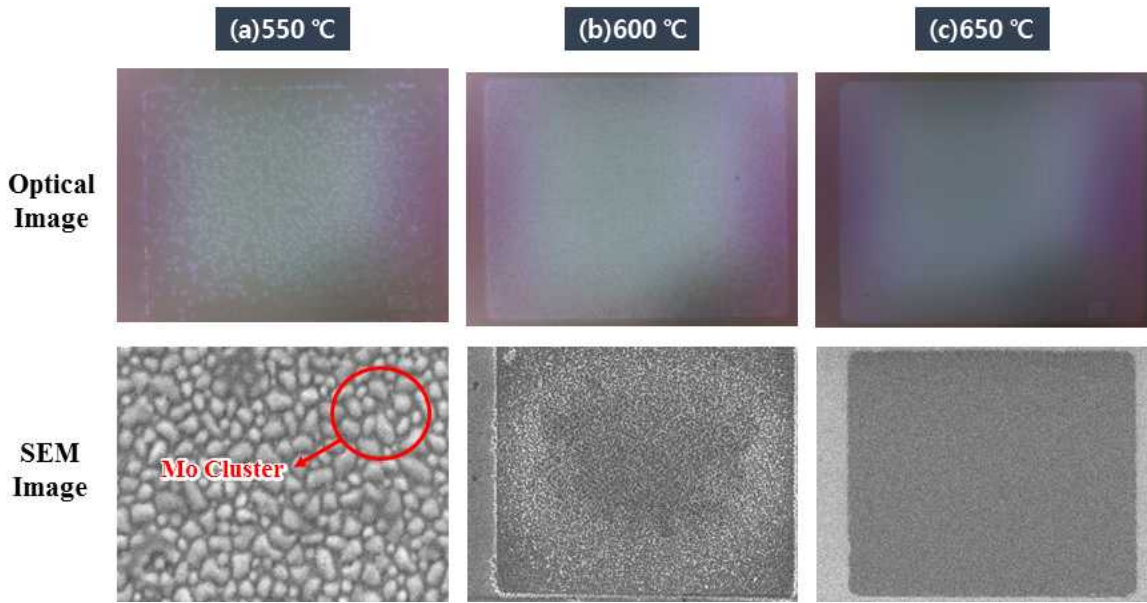


그림 3.4.1 사파이어 기판 위의 성장온도에 따른 MoS₂의 광학 및 SEM 이미지

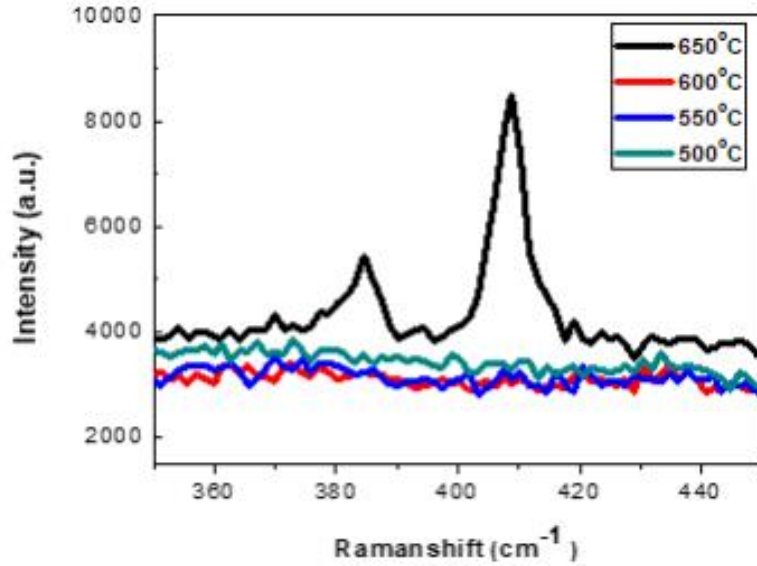


그림 3.4.2 사파이어 기판 위의 온도별 MoS₂ Raman 스펙트럼

이를 해결하기 위해서는 핵생성이 빠르게 이루어지도록 유도해 주어야 한다. 그림 3.4.3의 핵생성 (Nucleation) 이론에 의하면 핵생성은 최소 임계 반지름인 r^* 값이 넘어가야 핵생성이 이루어지게 된다. 식 1에서 보이는 것과 같이 r^* 값이 커지려면 핵생성 이론의 분자 값인 녹는점 (Melting temperature)과 표면 자유 에너지 (Surface free energy)에 의해 크게 결정됨을 알 수 있다. [37] 일반적으로 메탈은 절연체보다 Surface free energy가 매우 낮다. 표 6과 같이 사파이어 기판의 표면 자유 에너지는 31-51 mN/m이지만 금속은 1000 mN/m 이상인 것을 볼 수 있다. 즉 표면 자유 에너지가 높은 메탈을 버퍼 층으로 활용하면 MoS₂의 핵생성이 빠르게 이루어져 낮은 온도에서 성장이 가능할 것이다.

$$r^* = \frac{-2\gamma T_m}{\Delta H_s \Delta T} \quad (\text{식 1.})$$

이때, r^* = critical radius

γ = surface free energy

T_m = melting temperature

ΔH_s = latent heat of solidification

$\Delta T = T_m - T = \text{supercooling}$

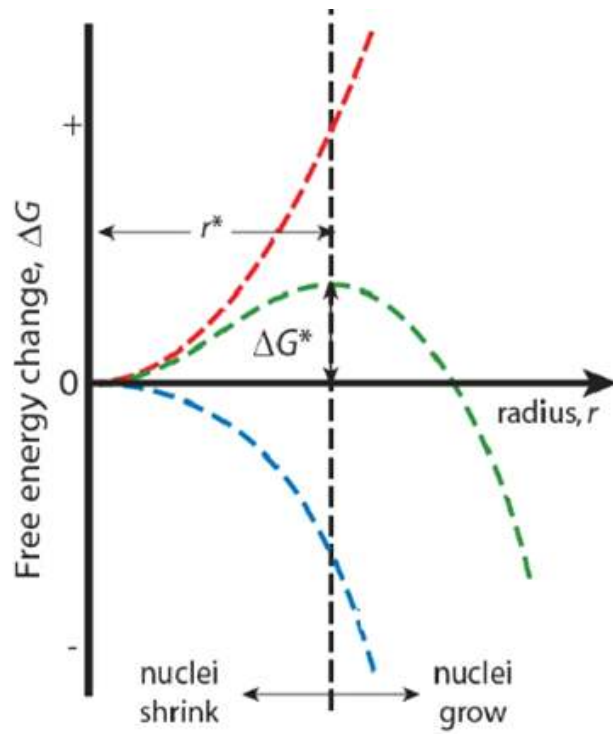


그림 3.4.3 핵생성에서의 임계 반지름 (Critical Radius)

Material	Surface free energy [mN/m]
Sapphire	31-51
Metal	>1000

표 6. Sapphire와 Metal의 surface free energy

그림 3.4.4는 실제로 금속인 Ti의 증착 유무에 따른 접촉각 실험을 진행한 이미지이다. 높은 표면 자유에너지는 그림 3.4.5와 같이 작은 접촉각을 갖는다. 실험 결과 Ti를 증착한 기판에서 확실히 Ti를 증착하지 않은 기판에서보다 접촉각이 작고 Surface free energy가 증가한 것을 볼 수 있다. 따라서 Ti를 버퍼층 삼아 MoS₂를 낮은 온도에서 성장시켜 보았다.

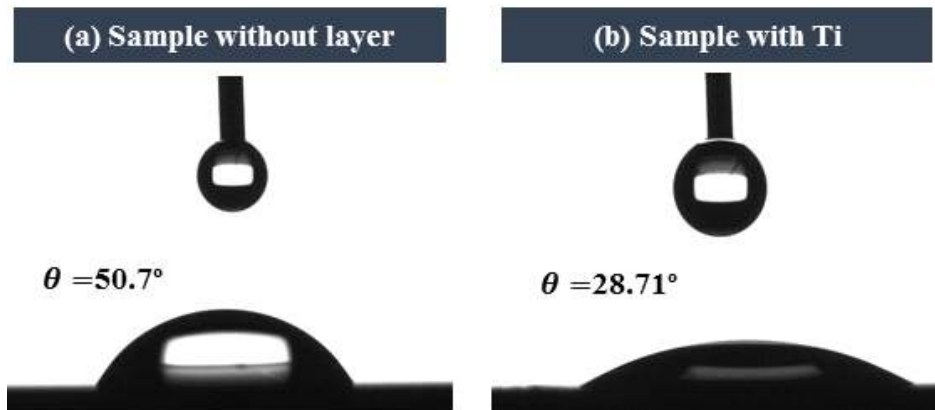


그림 3.4.4 (a) 사파이어(Sapphire) 기판의 접촉각 (Contact angle)
 (b) Ti가 증착된 사파이어 기판의 접촉각

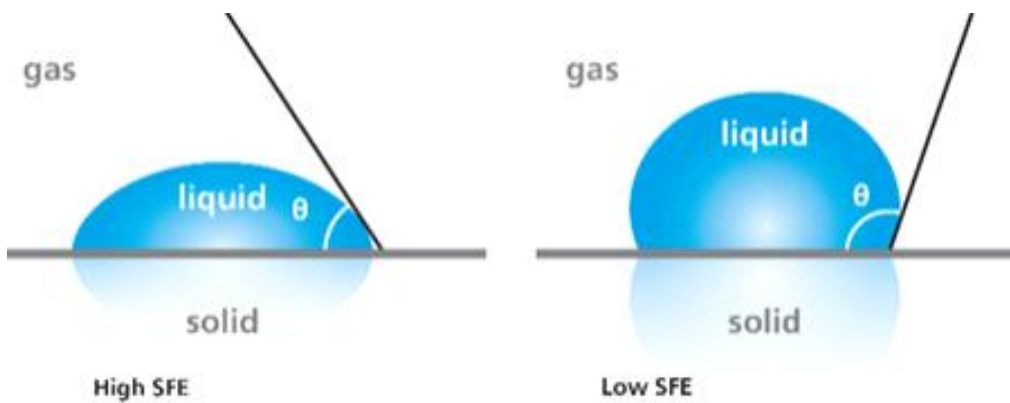


그림 3.4.5 surface free energy에 따른 접촉각 (Contact angle)

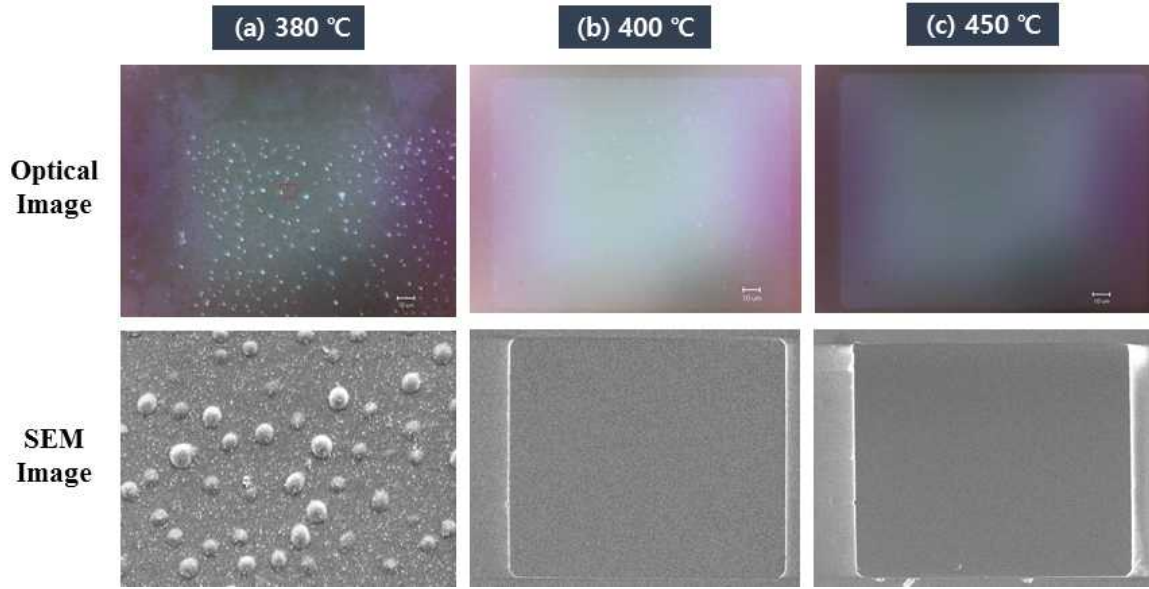


그림 3.4.6 Ti 버퍼층 위에서의 온도별 MoS₂ 성장 이미지

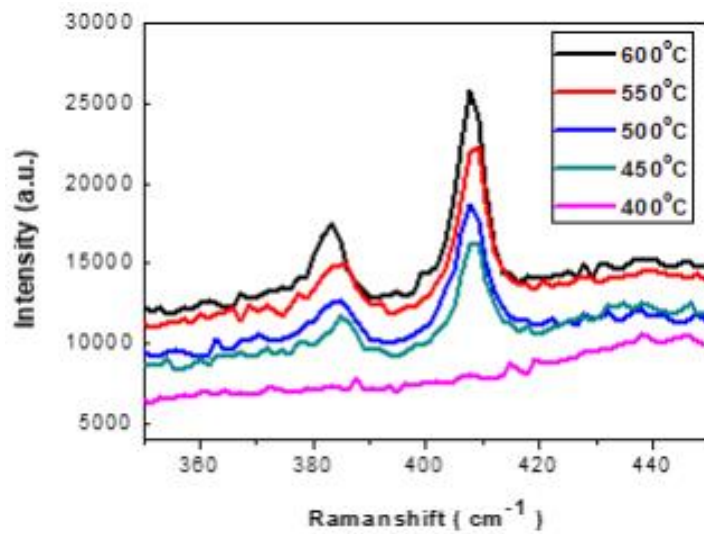


그림 3.4.7 Ti 버퍼층 위에서의 온도별 MoS₂ Raman 스펙트럼

그림 3.4.6은 사파이어에 Ti를 증착하고 사파이어에서 성장했던 조건과 똑같은 조건으로 MoS₂를 성장시킨 이미지이다. 그림 3.4.7의 Raman 그래프에서 볼 수 있듯이 400°C에서 MoS₂가 필름 형태로 성장했음을 볼 수 있다. 이를 통해 핵생성 이론에서 말한 것과 같이 Ti를 버퍼층으로 MoS₂를 성장시키면 사파이어 기판 위에서 성장시키는 것보다 더 낮은 온도인 400°C에서도 성장할 수 있음을 보여주고 이는 플라스틱 기판 위에서 바로 성장이 가능할 것이다.

따라서 Ti를 버퍼층으로 활용하여 같은 조건으로 사파이어 기판과 플라스틱 기판 동시에 400°C에서 MoS₂를 각각 성장시켜 보았다. 사파이어 기판에서는 위 실험과 동일하게 400°C에서도 MoS₂가 성장할 수 있었다. 그림 3.4.8은 사파이어 기판 위에 400°C로 성장한 MoS₂의 광학 및 SEM 이미지이다. 그림 3.4.9의 Raman 스펙트럼에서 보이는 것과 같이 680°C에서 성장한 MoS₂와 400°C에서 성장한 MoS₂를 비교해 보았을 때 거의 유사한 반치폭과 피크 차를 보이는 것을 확인했다.

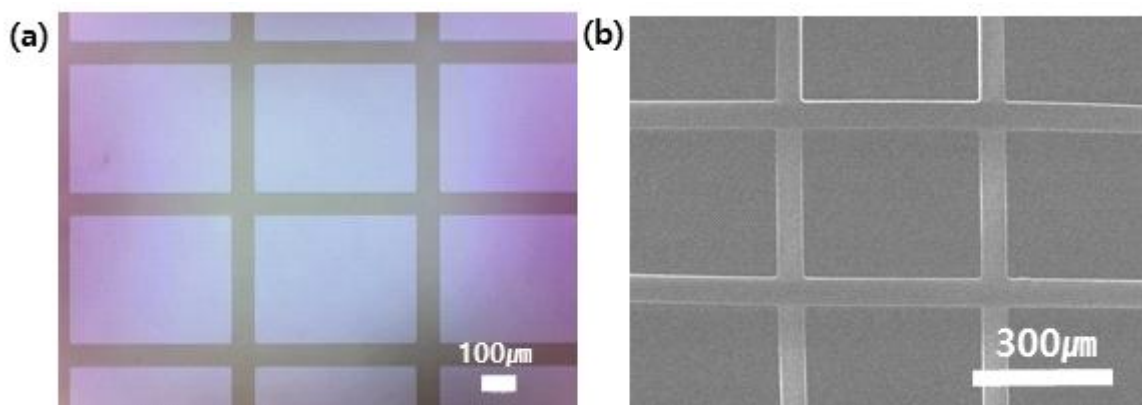


그림 3.4.8 사파이어 기판 위에서 400°C로 성장시킨 MoS₂의 (a) Optical 및 (b) SEM 이미지

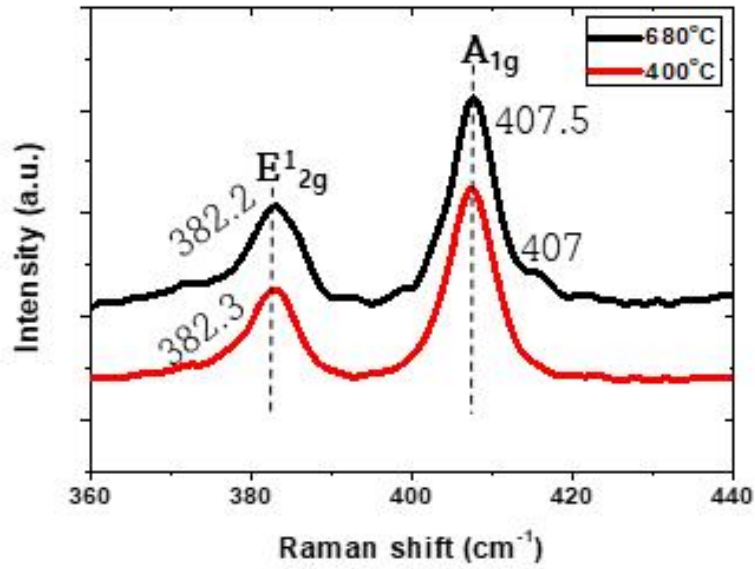


그림 3.4.9 사파이어 기판 위에서 400°C와 680°C로 성장시킨 MoS₂의 Raman 스펙트럼 비교

하지만 플라스틱 기판 위에 성장 된 MoS_2 는 MoS_2 의 성장 유무 판단이 어려웠다. 그림 3.4.10 (a) 의 광학 이미지를 보면 MoS_2 가 성장 된 것처럼 보였지만 그림 3.4.10 ((b) 삽입)과 같이 실제 기판 이미지를 보면 기판 변형이 일어남을 볼 수 있다. 400°C 의 상대적으로 낮은 온도로 공정을 진행했음에도 불구하고 기판이 딱딱하게 굳고 심하게 휘어졌으며 깨져버리는 현상이 일어났고 Raman 피크는 불투명한 기판이 라만 산란 신호보다 훨씬 강한 신호를 발생시켜 Raman 측정을 할 수 없는 것으로 추측된다. (그림 3.4.10 (b)) 400°C 의 온도로는 플라스틱 기판에 직접 성장하기에는 어려움이 있다고 판단되었다. 따라서 저온으로 성장된 박막의 특성 확인 및 센서로의 응용을 테스트해보기 위해서 사파이어에 성장된 MoS_2 박막을 유연 기판에 이송하여 센서를 제작하였다.

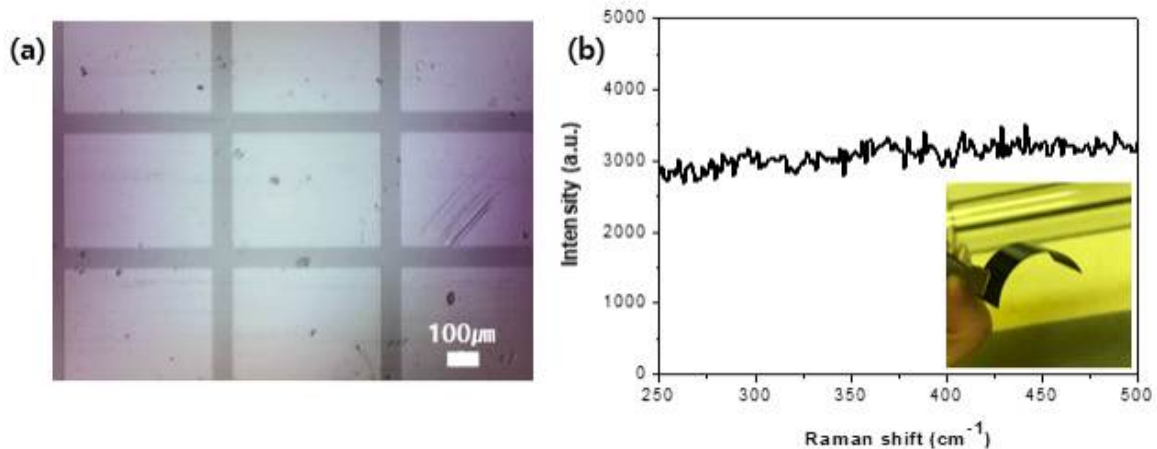


그림 3.4.10 PI (Polyimide) 기판에 성장 된 MoS_2 (a) Optical 이미지 및 (b) Raman 스펙트럼 ((b) 삽입) CVD 후 기판의 실제 이미지

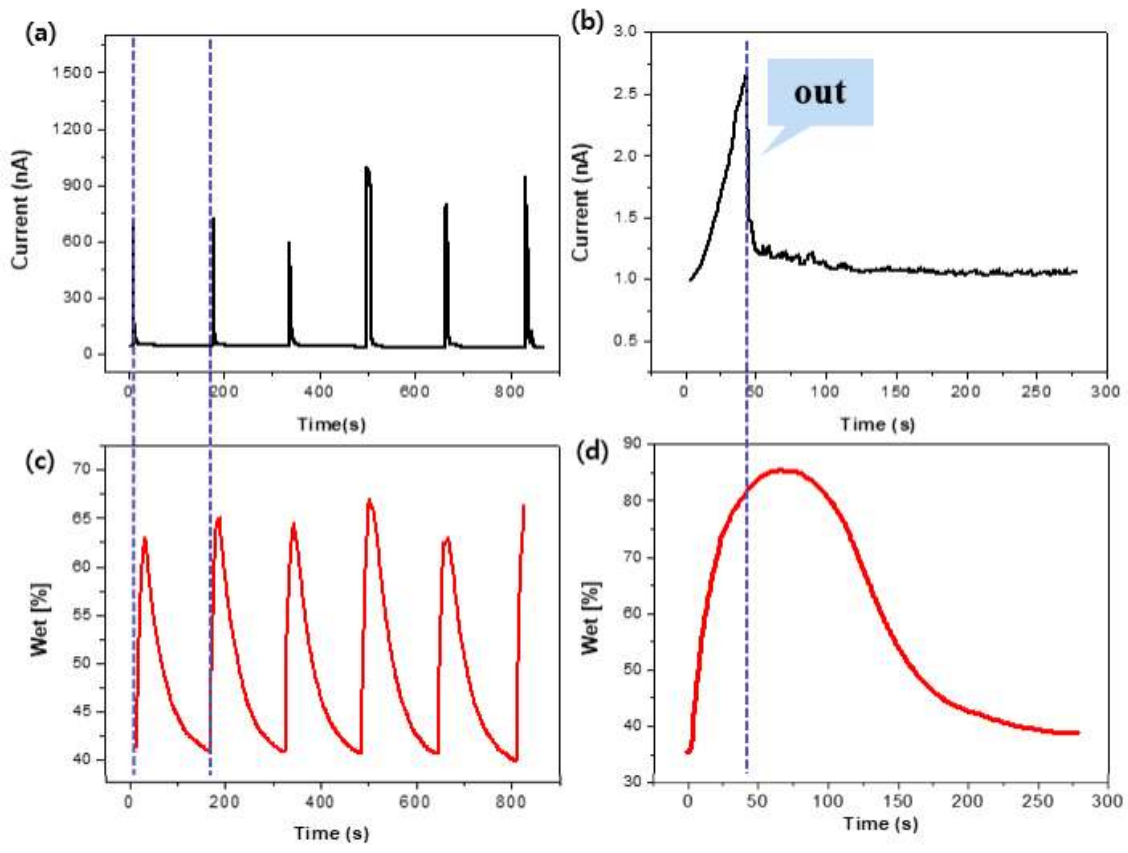


그림 3.4.11 (a), (b) 저온으로 성장 된 MoS₂ 기반 제작 센서와
(c), (d) 상용 센서 습도에 대한 반응

사파이어에 저온으로 성장 된 MoS₂를 앞서 설명한 방법대로 습식 이송 (Transfer) 방법으로 SiO₂/Si 기판에 센서를 제작하였다. 습도 반응을 확인한 결과 고온으로 성장 된 MoS₂로 제작된 센서와 비슷한 경향성인 것을 확인하였다. 센서의 측정은 상용 센서와 대조해서 진행하였다. (그림 3.4.11) 상용 센서보다 제작 센서의 회복 속도가 훨씬 빠른 반응을 보였다. 이는 제작된 센서가 습도 반응에 매우 민감하다는 것을 의미한다. 또한 같은 방법으로 습기를 꾸준히 주입하다가 제거하는 순간 제작된 센서는 즉각적으로 반응하는 것을 볼 수 있었다. 반면 상용 센서는 매우 천천히 회복하는 그래프 모양을 보였다. 이 결과로 MoS₂를 저온으로 성장시켜도 센서가 기존 고온에서 성장 된 박막을 이용해 센서를 제작한 실험과 비교하여 매우 예민하게 반응하여 호흡 센서로 응용할 수 있을 것으로 확인되었다.

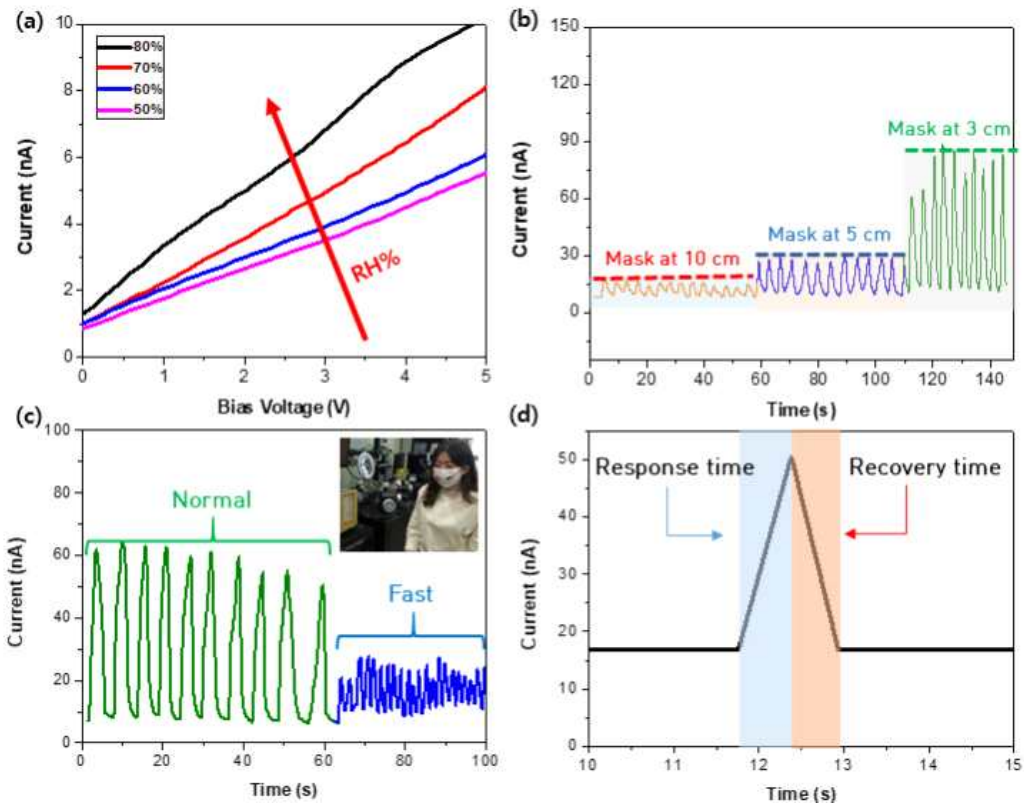


그림 3.4.12 저온으로 성장 된 MoS₂ 기반 호흡 센서의 응답 특성 (a) RH 변화에 따른 호흡 센서의 I-V 곡선 (b) 센서에서 3cm, 5cm, 10cm 거리에 따른 호흡에 대한 전류 응답 (c) 정상, 호흡 곤란에 따른 센서의 상대 전류 응답 (d) 센서의 호흡 반응성

저온으로 성장 된 MoS₂ 기반 센서로 호흡을 측정 한 결과이다. 그림 3.4.12 (a)의 전류-전압 특성은 상대습도 80%까지 증가할수록 전류가 증가한 것을 볼 수 있다. 그림 3.4.12 (b)의 코와 센서의 거리에 따른 반응성은 거리가 멀어질수록 전류 값이 떨어졌지만, 거리별로 거의 동일한 전류 변화로 호흡 반응은 유지되는 것을 볼 수 있었다. 일반 호흡, 가쁜 호흡을 측정했을 때 빠른 호흡 변화 속도를 측정할 수 있는 것을 확인했고 (그림 3.4.12 (c)) 응답과 회복 시간이 0.5초, 0.4초로 나타났다. (그림 3.4.12 (d)) 이는 저온으로 성장 된 박막이 고온으로 성장 된 박막에 비해 결정성이 약간 낮기 때문이다. 이 결과는 고온의 CVD 방법으로 성장 된 MoS₂ 기반 센서보다는 조금 느린 반응이지만 이전에 보고된 센서들에 비해 초고속으로 응답하는 것을 나타낸다.

2. 박막 이송 (Transfer)을 이용한 Flexible 센서 구현

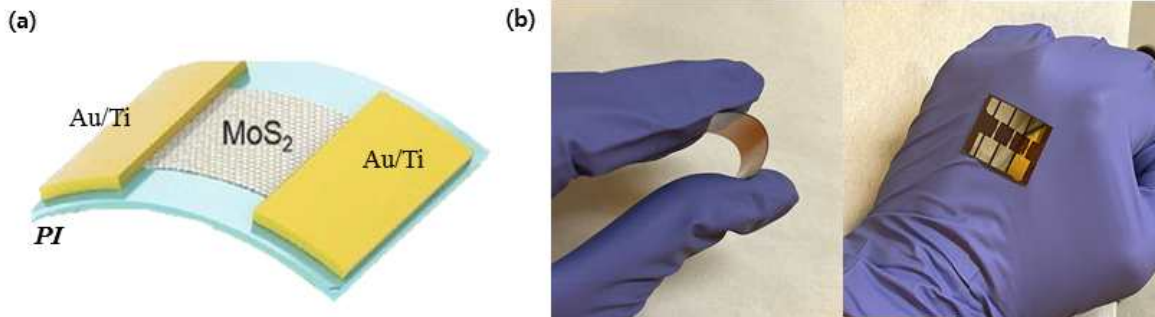


그림 3.4.13 PI (Polyimide) 기판에 트랜스퍼 된 MoS₂ 기반 호흡 센서 모식도

플라스틱 기판인 폴리이미드 (Polyimide, PI) 기판에 저온으로 성장을 시키는 방법을 사용하려 했으나, 기판 변형이 일어나면서 다소 무리가 있는 것으로 판단되었다. 따라서 사파이어 기판에 고온의 CVD 방법으로 성장된 고품질의 MoS₂ 필름을 PI 기판으로 습식 이송 (Transfer)시켜서 센서를 제작해 보았다. (그림 3.4.13) MoS₂가 이송된 PI 기판 위에 리소그래피 방법으로 전극 패터닝을 한다. Spin Coater 장비로 3000 rpm에서 스핀 코팅하여 MoS₂ 표면에 감광제를 도포하고 100°C에서 2분 동안 베이킹한 후 포토레지스트를 Mask aligner 장비를 이용해 UV-리소그래피로 패터닝하고 Developer 용액으로 PR을 제거했다. 리소그래피 과정이 끝나고 Ti 5nm Au 50nm를 E-beam evaporation 장비를 이용하여 증착하였다. 그 후 Acetone 용액을 이용하여 PR을 제거하기 위해 Lift-off 과정을 진행하였다. 이 과정을 통해 소스-드레인 전극이 증착되었다.

3. Flexible 기판에서의 MoS₂ 기반 호흡 센서 측정

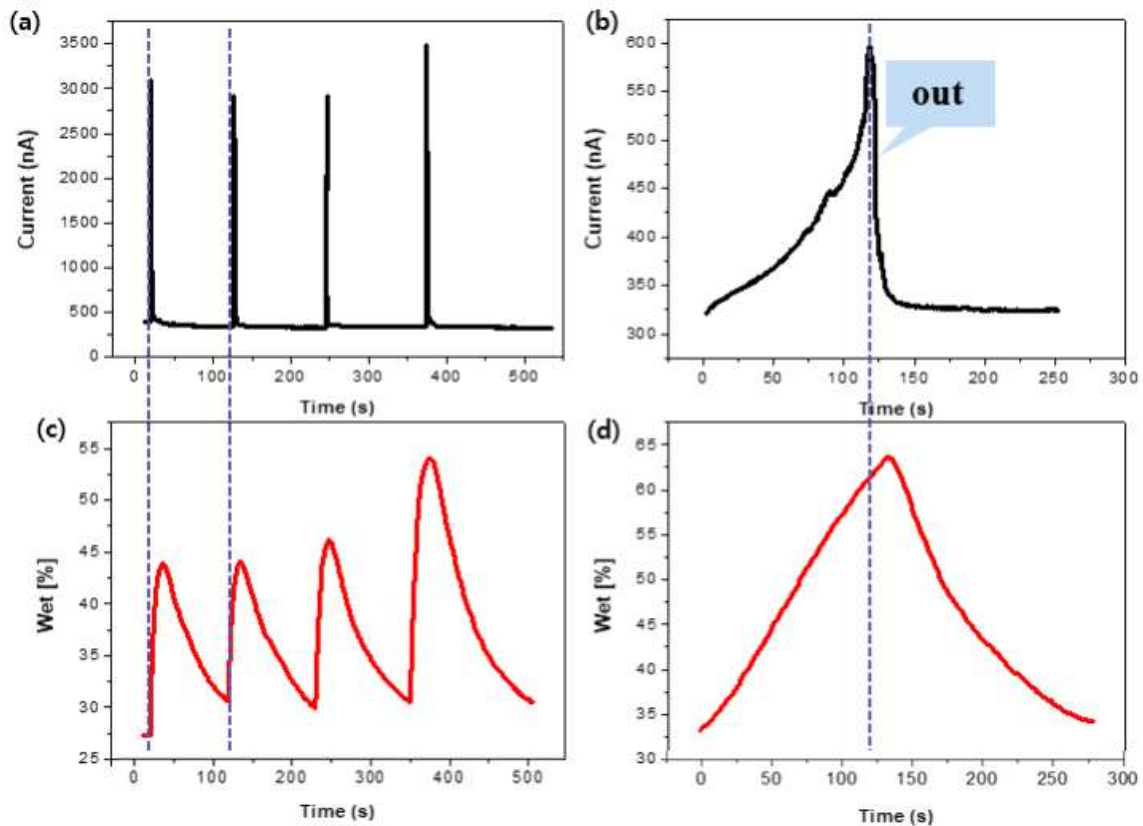


그림 3.4.14 (a), (b) PI (Polyimide) 기판 위에 성장 된 MoS₂ 기반 제작 센서와 (c), (d) 상용 센서 습도에 대한 반응

그림 3.4.14에서 보이는 것과 같이 PI 기판에서 습도에 대한 응답성을 확인했을 때에도 응답속도가 상용 센서에 비해 매우 빠른 것을 확인하였다. 응답시간 뿐만 아니라 회복 시간이 매우 빠르고 센서가 즉각적으로 습도에 민감하게 반응하는 것을 볼 수 있다.

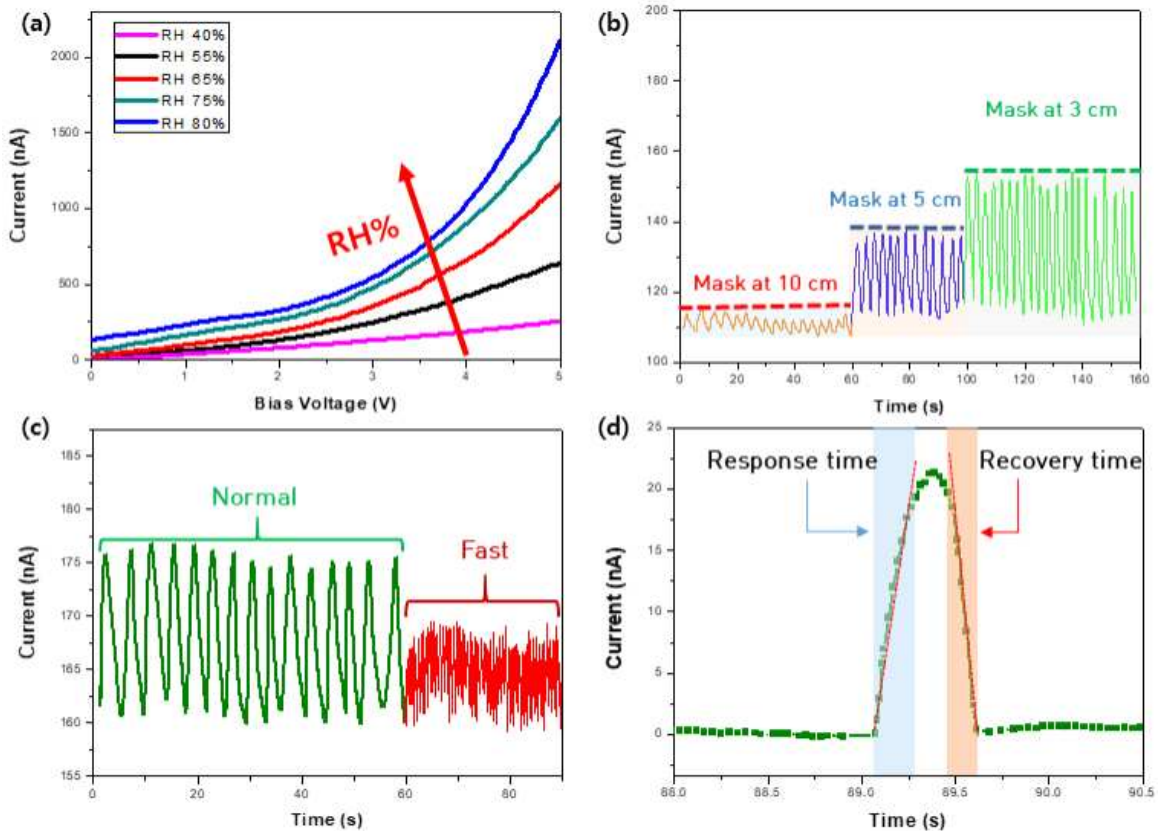


그림 3.4.15 PI (Polyimide) 기판 위에 성장 된 MoS₂ 기반 호흡 센서의 응답 특성
 (a) RH 변화에 따른 호흡 센서의 I-V 곡선 (b) 센서에서 3cm, 5cm, 10cm
 거리에 따른 호흡에 대한 전류 응답 (c) 정상, 호흡 곤란에 따른 센서의 상대
 전류 응답 (d) 센서의 호흡 반응성

그림 3.4.15는 PI 기판으로 제작된 MoS₂ 기반 센서로 호흡을 측정하는 결과이다. 그림 3.4.15 (a)는 RH 변화에 따른 호흡 센서의 I-V 곡선으로 상대습도 범위가 40~ 80%까지 넓은 범위에서 측정할 수 있었고 상대습도가 증가할수록 전류도 증가하는 것을 볼 수 있었다. 그림 3.4.15 (b)는 코와 센서 사이의 거리에 따른 호흡에 대한 가역성 테스트이다. 마스크와 코 사이의 거리에 따라 거리가 멀어질수록 전류 값이 떨어졌지만, 호흡 반응은 유지되었고 거리별로 전류값도 동일하게 반응했다. 그림 3.4.15 (c)의 그래프로 일반 호흡과 가쁜 호흡에 따른 센서의 상대 전류 변화를 관찰했을 때 호흡 속도를 즉각적으로 따라오는 것을 확인했다. 그림 3.4.15 (d)는 플라스틱 기판 위에서의 호흡 센서의 응답 및 회복 시간을 측

정했고 응답 및 회복 시간이 각 0.19초, 0.16초로 여러 가지 방법으로 제작해 본 MoS₂ 기반 호흡 센서 중 가장 반응이 빠른 것을 볼 수 있었다. 이는 기판 특성과 관련된 것으로 추측된다. MoS₂는 구조적으로 H₂O 분자와 흡착이 잘 이루어진다. 하지만 H₂O 분자와 탈착이 빠르게 이루어져야 센서의 회복 시간이 빨라지기 때문에 기판과의 contact angle이 커져야 한다. 그림 3.4.16은 2차원 나노물질을 코팅한 박막에 물 분자를 떨어트려 contact angle을 측정한 데이터이다. [38] 그래프를 보면 SiO₂/Si 기판에서보다 플라스틱인 PET 기판에서 더 contact angle이 큰 것을 볼 수 있다. 이는 H₂O 분자가 쉽고 빠르게 떨어질 수 있는 표면 상태라는 것을 뜻하기 때문에 기판 표면의 surface energy에 의한 빠른 물 분자의 탈착으로 센서의 성능이 SiO₂/Si 기판에서보다 플라스틱 기판에서 조금 더 개선되었다고 판단되었다.

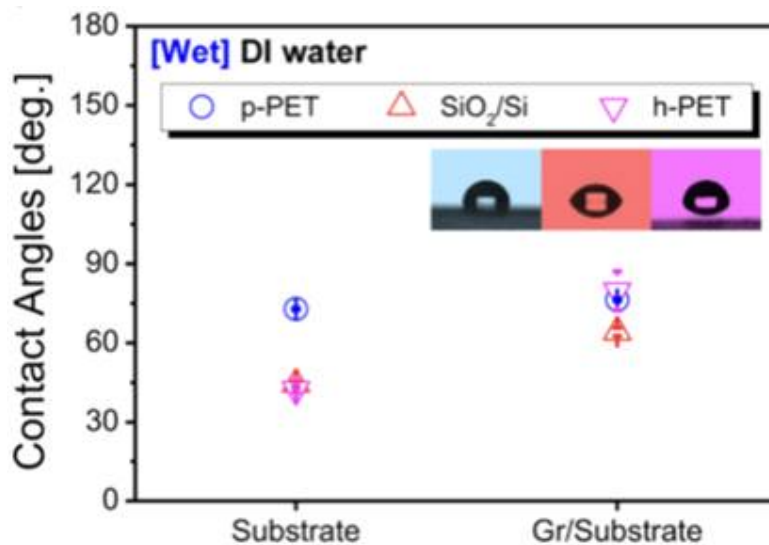


그림 3.4.16 기판에 따른 접촉각 (Contact angle)

제5절 제작된 호흡 센서 특성 비교

Fabrication Process	Response time	Recovery time
수열 합성 (Hydrothermal)	11.7s	21.3s
CVD-high temperature	0.3s	0.3s
CVD-low temperature	0.5s	0.4s
Transfer to PI	0.19s	0.16s

표 7. 다양한 방법으로 제작된 호흡 센서 응답 및 회복 시간 비교표

표 7에서 보이는 것과 같이 수열 합성법과 CVD 방법, 저온의 CVD 방법으로 MoS₂를 합성하여 제작된 센서들의 응답 시간과 회복 시간을 비교해 보았다. MoS₂의 층수가 두껍지 않고 고품질, 대면적의 단층으로 성장 된 MoS₂ 기반 센서가 응답과 반응시간이 좋았고, 미세한 차이지만 저온보다 고온에서 성장시킨 MoS₂로 제작된 센서의 응답과 회복 시간이 각각 0.3초로 가장 좋은 것을 확인할 수 있었다. 또한 사파이어 기판에 성장 된 CVD 방법과 PI 기판에 트랜스퍼 한 샘플을 비교해 보았을 때 PI 기판으로 트랜스퍼 한 센서의 응답 및 회복 시간이 0.28초, 0.22초로 제일 좋은 민감성을 보였다. 이는 앞서 말했듯이 기판의 특성과 관련된 것으로 보인다.

제4장 결론

본 연구에서는 웨어러블 가능한 호흡 센서에 관한 연구를 수행했다. 반도체 2차원 물질을 사용하여 습도 변화 감지를 기반으로 한 호흡 센서 측정 방식을 제안했다. 호흡 센서를 구현하기 위해 표면적이 넓어 H₂O 분자와 흡착하기 쉽고 밴드갭이 큰 GaN, Pervoskites 등에 비해 낮은 저 전류 구동이 가능하며 낮은 결합에너지로 인해 쉽게 산소 혹은 수소와 반응하고 흡착할 수 있는 이차원의 신소재 물질 Molybdenum disulfide (MoS₂)의 호흡 센서 응용 가능성을 검증하였다. MoS₂는 성장 방법에 따라 구조와 특성이 달라지기 때문에 이를 수열 합성법과 화학기상증착법의 차이를 분석하였다. 수열 합성법으로 성장시킨 MoS₂의 광학적 분석 결과 3층 이상의 두께의 나노구조로 MoS₂가 합성된 것을 확인하였다. 하지만 이러한 경우 모양과 크기, 위치를 제어할 수 없으며 1T@2H-MoS₂의 구조로 구조적 불안정과 결합이 생긴 것을 확인하였다. 이를 제어하기 위해 Molybdenum을 패터닝 하여 화학기상증착법으로 MoS₂ 박막을 성장시켰고 고품질의 대면적 단층 2H-MoS₂ 구조로 성장한 것을 확인했다. 화학기상증착법으로 제작된 MoS₂ 박막이 수열합성법에 의해 제작된 MoS₂보다 수분에 대한 반응성 및 호흡 반응성이 우수함을 확인하였고 따라서 박막의 결정성이 수분 흡/탈착에 중요한 원인임을 알 수 있었다. 또한 Flexible 한 센서를 구현하기 위해 플라스틱 기판에서 센서를 제작해 보았다. 플라스틱은 유기물이므로 열에 약하고 높은 온도의 공정을 버티지 못한다. 하지만 MoS₂는 680°C의 고온에서 성장하는 물질이다. 따라서 MoS₂의 핵생성을 촉진하기 위해 Ti를 buffer 층으로 활용하여 400°C의 온도에서 성장하는데 성공했다. 이는 추후 저온에서 고품질의 MoS₂를 성장하는 방법의 기초연구가 될 것이다. 사파이어 기판에서 저온으로 성장한 MoS₂를 습식 이송 (Transfer) 방법을 사용해 플라스틱 기판인 Polyimide 기판에 전사하였고, E-beam evaporation을 통해 전극을 증착하였다. 센서의 측정 결과 각각 약 0.2초의 응답 및 회복 시간을 확보하였다. 이 결과는 이전에 보고된 호흡 센서의 반응성에 비해 초고속 응답을 나타낸다. 또한 제작된 센서는 유연하고 간편한 특징을 가지고 있어 병원뿐만 아니라 일반 사람들도 일상적으로 측정할 수 있는 차세대 u-Health 분야의 웨어러블 호흡 센서의 솔루션이 될 것으로 기대된다.

[참고문헌]

- [1] Liu, H., et al. "Recent development of respiratory rate measurement technologies." *Physiological measurement* 40 (2019): 07TR01.
- [2] Elfaramawy, T., et al. "A wireless respiratory monitoring system using a wearable patch sensor network." *IEEE Sensors Journal* 19 (2018): 650-657.
- [3] Kim, J. H., et al. "The effect of dental scaling noise during intravenous sedation on acoustic respiration rate (RTM)." *Journal of Dental Anesthesia and Pain Medicine* 18 (2018): 97-103.
- [4] Gao, W., et al. "Fully integrated wearable sensor arrays for multiplexed in situ perspiration analysis." *Nature* 529 (2016): 509-514.
- [5] Novoselov, Kostya S., et al. "Electric field effect in atomically thin carbon films." *Science* 306 (2004): 666-669.
- [6] Novoselov, Kostya S., et al. "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene." *Nature* 438 (2005): 197-200.
- [7] Du, X., et al. "Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene." *Nature* 462 (2009): 192-195.
- [8] Bolotin, K. I., et al. "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene." *Solid State Communications* 146.9-10 (2008): 351-355.
- [9] Cai, X., et al. "Preparation of 2D material dispersions and their applications." *Chemical Society Reviews* 47 (2018): 6224-6266.
- [10] Berger, C., et al. "Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics." *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004): 19912-19916.
- [11] Novoselov, K. S., et al. "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene." *Nature* 438 (2005): 197-200.
- [12] Loh, T., et al. "Growth mechanism of pulsed laser fabricated few-layer MoS₂ on metal substrates." *ACS Applied Materials & Interfaces* 6 (2014): 15966-15971.

- [13] Awais, M., et al. "Printable highly stable and superfast humidity sensor based on two dimensional molybdenum diselenide." *Scientific Reports* 10 (2020): 1-13.
- [14] Park, S. B., et al. "Humidity Sensitive Characterization by Electrode Pattern on the Capacitive Humidity Sensor Using Polyimide." *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers* 27 (2014): 566-570.
- [15] Mohanraj, V. J., et al. "Nanoparticles-a review." *Tropical Journal of Pharmaceutical research* 5 (2006): 561-573.
- [16] Yan, R., et al. "Nanowire photonics." *Nature Photonics* 3 (2009): 569-576.
- [17] Ding, Y., et al. "Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT nanofluids)." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49 (2006): 240-250.
- [18] Shokri, A., et al. "Gas sensor based on MoS₂ monolayer." *Sensors and Actuators B: Chemical* 236 (2016): 378-385.
- [19] 전영인. "2 차원 신소재 연구동향 및 전망." (2019).
- [20] Latil, S., et al. "Charge carriers in few-layer graphene films." *Physical Review Letters* 97 (2006): 036803.
- [21] Jiao, L., et al. "Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes." *Nature* 458 (2009): 877-880.
- [22] Ando, T., et al. "The electronic properties of graphene and carbon nanotubes." *NPG Asia Materials* 1 (2009): 17-21.
- [23] Liu, L., et al. "Structural and electronic properties of h-BN." *Physical Review B* 68 (2003): 104102.
- [24] A. L., et al. "Hexagonal boron nitride: Fabrication, properties and applications." *J. EUR CERAM SOC* 5, (1989): 3-9
- [25] Wilson, J. A., et al. "The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties." *Advances in Physics* 18 (1969): 193-335.

- [26] Wang, Q. H., et al. "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides." *Nature Nanotechnology* 7 (2012): 699-712.
- [27] Kuc, A., et al. "Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide $T S_2$." *Physical Review B* 83 (2011): 245213.
- [28] Liu, H., et al. "Channel length scaling of MoS_2 MOSFETs." *ACS Nano* 6 (2012): 8563-8569.
- [29] Bertolazzi, S., et al. "Nonvolatile memory cells based on MoS_2 /graphene heterostructures." *ACS Nano* 7 (2013): 3246-3252.
- [30] Kim, J. Y., et al. "Controlled growth of large-area and high-quality molybdenum disulfide." *Japanese Journal of Applied Physics* 56 (2017): 110302.
- [31] Kim, M. W., et al. "Role of the Growth Temperature in MoS_2 Growth by Chemical Vapor Deposition." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 18 (2018): 2140-2143.
- [32] Li, H., et al. "From bulk to monolayer MoS_2 : evolution of Raman scattering." *Advanced Functional Materials* 22 (2012): 1385-1390.
- [33] Lee, C., et al. "Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS_2 ." *ACS Nano* 4 (2010): 2695-2700.
- [34] Yao, Y., et al. " MoS_2 coexisting in 1T and 2H phases synthesized by common hydrothermal method for hydrogen evolution reaction." *Nanomaterials* 9 (2019): 844.
- [35] Zhang, D., et al. "Facile fabrication of MoS_2 -modified SnO_2 hybrid nanocomposite for ultrasensitive humidity sensing." *ACS Applied Materials & Interfaces* 8 (2016): 14142-14149.
- [36] <https://blog.naver.com/technox1/221239426562>
- [37] Ritter, J. E., et al. "Predicting lifetimes of materials and material structures." *Dental Materials* 11 (1995): 142-146.
- [38] Kim, C., et al. "A Review on Transfer Process of Two-dimensional Materials." *Tribology and Lubricants* 36 (2020): 1-10.