



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 8월

석사학위논문

이황화 몰리브덴을 이용한 고감도
호흡 센서에 관한 연구

조선대학교 대학원

광기술헌학과

홍광식

이황화 몰리브덴을 이용한 고감도 호흡 센서에 관한 연구

Study on high sensitivity breathing sensors based on
molybdenum disulfide

2022년 08월 26일

조선대학교 대학원

광기술훈공학과

홍광식

이황화 몰리브덴을 이용한 고감도 호흡 센서에 관한 연구

지도교수 권 민 기

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2022년 4월

조선대학교 대학원

광 기 술 공 학 과

홍 광 식

홍광식의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 안 태 정 (인)

위 원 조선대학교 교수 박 종 락 (인)

위 원 조선대학교 교수 권 민 기 (인)

2022년 5월

조선대학교 대학원

목 차

ABSTRACT

제1장 서 론	1
제2장 이론적 고찰	8
2.1 센서의 이론과 응용기술	8
2.1.1. 센서 (Sensor)	8
2.1.2 나노 소재를 이용한 센서	10
2.2 반도체 (Semiconductor)의 개요	11
2.2.1 반도체의 원리	11
2.2.2 N형 반도체 / P형 반도체	12
2.2.3 밴드 갭 (Band gap)	12
2.3 반도체 소자	15
2.3.1 다이오드 (Diode)의 원리	15
2.3.2 트랜지스터 (Transistor)의 종류와 동작 원리	17
가. BJT (Bipolar junction Transistor)의 원리	18
나. FET (Field-effect Transistor)의 원리	19
다. TFT (Thin film Transistor)의 원리	21
2.4 이차원 물질을 기반으로 하는 반도체 소재	22
2.4.1 그래핀 (Graphene)	23

2.4.2 육방정계 질화붕소 (hexagonal boron nitride, h-BN) 24

2.4.3 흑린 (Black phosphorus) 25

2.4.4 TMDs (Transition Metal Dichalcogenides, TMDs) 26

 가. MoS₂ (Molybdenum disulfide) 27

 나. 이황화 폴리브덴 MoS₂ 합성 방법 28

제3장 실험방법 및 결과 30

 3.1 2차원 나노 물질 MoS₂ 성장 31

 3.1.1 수열 합성법 (Hydrothermal)을 통한 MoS₂ 합성 및 분석 31

 3.1.2 화학기상증착법 (CVD)을 통한 MoS₂ 성장 및 분석 34

 3.1.3 화학기상증착법과 수열 합성법으로 성장 된 MoS₂ 특성 비교 37

 3.2 수열 합성 기반 MoS₂ 성장 조건 변화를 통한 특성 향상 40

 3.2.1 수열 합성법 성장 조건 변화를 통한 MoS₂ 분석 40

 3.2.2 수열 합성법으로 성장 후 열처리를 통한 MoS₂ 구조 변화 45

 3.3 수열 합성으로 성장 된 MoS₂ 열처리를 이용한 구조 변화 47

 3.3.1 질소 (N₂) 분위기에서 MoS₂ 열처리 47

3.3.2	N ₂ 분위기에서 열처리된 MoS ₂ 기반 호흡 센서 특성	51
3.3.3	O ₂ 분위기에서 열처리된 MoS ₂ 기반 호흡 센서 특성	56
3.3.4	O ₂ 분위기 열처리 온도에 따른 MoS ₂ 기반 호흡 센서	58
3.3.5.	질소(N ₂)+산소(O ₂) 분위기에서 열처리된 MoS ₂ 호흡 센서	67
3.3.6	수열 합성 후 열처리된 MoS ₂ 기반 호흡 센서와 CVD로 성장 된 MoS ₂ 기반 호흡 센서	74
3.4	수열 합성 후 열처리된 MoS ₂ 기반 호흡 센서를 이용한 질병 진단	76
3.4.1	호흡에서 검출되는 가스를 통한 질병 진단	76
3.4.2	제작된 호흡 센서를 이용해 과산화수소와의 반응 측정	77
3.4.3	제작된 호흡 센서를 이용해 이산화탄소 반응 측정	79
3.4.4	유연한 기판 PDMS에 제작된 MoS ₂ 호흡 센서	81
제4장 결론		84
[참고문헌]		87

그림 목차

그림 1.1 차세대 센서 기술	1
그림 1.2 세계 습도 시장 동향	2
그림 1.3 현재 의료계에서 사용되고 있는 호흡 센서	3
그림 1.4 2차원 나노 물질 MoS ₂ 분자와 호흡 시 수분 흡착	4
그림 1.5 H ₂ O 분자와 MoS ₂ 분자의 흡착 형태	5
그림 1.6 주기율표의 수소 (H)와 산소 (O)	6
그림 2.1.1 나노 소재를 이용한 MEMS 센서 성장 전망	10
그림 2.2.1 실리콘 원자의 구조 및 공유결합 구조	11
그림 2.2.2 n형과 p형 반도체	12
그림 2.2.3 반도체 격자 간격에 따른 밴드 갭 에너지	13
그림 2.2.4 도체, 반도체, 부도체의 에너지	14
그림 2.3.1 p, n 접합에서 공핍영역 형성 과정	17
그림 2.3.2 p, n 접합에 역방향, 순방향 전압을 각각 인가한 경우	18
그림 2.3.3 PNP형 트랜지스터 동작 원리	18
그림 2.3.4 NPN형 트랜지스터 동작 원리	19
그림 2.3.5 N, P channel JFET 작동	20
그림 2.3.6 TFT 구조	21
그림 2.4.1 그래핀의 결정구조 (왼쪽) 및 전자 띠 구조 (오른쪽)	23
그림 2.4.2 육방정계 질화붕소 (h-BN)의 결정구조 (왼쪽) 및 전자 띠 구조 (오른쪽)	24
그림 2.4.3 흑린의 결정구조 (왼쪽) 및 전자 띠 구조 (오른쪽)	25
그림 2.4.4 MoS ₂ 결정구조 (왼쪽) 및 전자 띠 구조 (오른쪽)	26
그림 2.4.5 MoS ₂ 의 결정구조 및 층수에 따른 밴드 갭 차이	27
그림 2.4.6 다양한 MoS ₂ 성장 방법 (수열 합성법, 스퍼터링, CVD,	

테이프 박리법)	29
그림 3.1 MoS ₂ 기반 호흡 센서 제작 과정 및 모식도	30
그림 3.1.1 수열 합성법을 이용한 MoS ₂ 합성 방법 과정	32
그림 3.1.2 수열 합성법을 통해 합성된 MoS ₂ 의 (a) 광학현미경 및 (b) SEM 이미지	33
그림 3.1.3 Molybdenum 패터닝 및 CVD 성장 과정	34
그림 3.1.4 CVD 챔버 (Chamber) 내부에서 MoS ₂ 를 박막 성장시키는 방법	35
그림 3.1.5 MoS ₂ 성장을 위한 CVD 개략도	36
그림 3.1.6 화학기상증착법을 통해 성장 된 MoS ₂ 의 (a) 광학현미경 및 (b) SEM 이미지	37
그림 3.1.7 수열 합성법과 CVD를 통해 제작된 MoS ₂ 특성 비교 (a) 1T@2H-MoS ₂ 구조 Raman spectrum (b) MoS ₂ E _{12g} 와 A _{1g} peak	38
그림 3.1.8 1T@2H-MoS ₂ 구조와 2H-MoS ₂ 의 결정구조 이미지	39
그림 3.2.1 성장시간 (a) 22시간 (b) 24시간 (c) 26시간 (d) 28시간으로 성장된 MoS ₂ 광학현미경 이미지	41
그림 3.2.2 (a) 수열 합성법 성장시간에 따른 MoS ₂ 의 Raman spectrum (b) CVD 방법을 이용해 성장 된 MoS ₂ 의 Raman spectrum	42
그림 3.2.3 (a),(b) 성장온도 200℃에서 성장 된 MoS ₂ 광학현미경 이미 지 및 SEM 이미지 (c),(d) 성장온도 220℃에서 성장 된 MoS ₂ 광학현미경 이미지 및 SEM 이미지	43
그림 3.2.4 (a),(b) 성장온도 200℃, 220℃에서 성장 된 MoS ₂ Raman spectrum	44
그림 3.2.5 (a) 선행 실험을 통해 확보한 수열 합성 조건 (b) 조건에	

따라 실험에 사용된 열처리 장미 이미지 45

그림 3.2.6 수열 합성으로 성장 된 MoS₂를 기판에 도포하고 열처리하는 과정 (a) 원심분리된 MoS₂ (b) 사파이어 기판 위에 도포된 MoS₂ (c) Hot plate에서 경화된 MoS₂ (d) 열처리 46

그림 3.3.1 (a), (b) 열처리 전 MoS₂ (c), (d) N₂ 분위기에서 400°C, 700°C 온도로 MoS₂ 열처리 후 광학현미경 이미지 48

그림 3.3.2 열처리 전 MoS₂, 질소 (N₂) 분위기에서 400°C, 700°C 열처리 MoS₂ Raman spectrum 48

그림 3.3.3 열처리 전 MoS₂, 질소 (N₂) 분위기에서 700°C 열처리 MoS₂ XRD 분석 49

그림 3.3.4 열처리 전 MoS₂, 질소 (N₂) 분위기에서 700°C 열처리 MoS₂ XPS 분석 50

그림 3.3.5 완성된 열처리 후 MoS₂ 기반 호흡 센서 및 모식도 51

그림 3.3.6 (a) 열처리 전 MoS₂ 기반 호흡 센서 (b) 열처리 후 MoS₂ 기반 호흡 센서 (c) a와 동시에 진행한 상용 센서 (d) b와 동시에 진행한 상용 센서 52

그림 3.3.7 (a), (b), (c) 열처리 온도에 따른 MoS₂ 기반 호흡 센서 일반 호흡, 빠른 호흡 측정 (d), (e), (f) 열처리 온도에 따른 MoS₂ 기반 호흡 센서 거리에 따른 호흡 센서 반응 측정 54

그림 3.3.8 열처리된 MoS₂ 기반 호흡 센서 반응, 회복 시간 측정 (a) 열처리 없이 제작된 호흡 센서 (b) 열처리 400°C 후 제작된 호흡 센서 (c) 열처리 700°C 후 제작된 호흡 센서 55

그림 3.3.9 MoS₂와 Oxygen의 결합형태 56

그림 3.3.10 700°C MoS₂와 Oxygen의 긴 열처리 시간으로 인한 재결정화 57

그림 3.3.11 산소 분위기에서 열처리 온도에 따른 MoS₂ 광학

현미경 이미지	58
그림 3.3.12 산소 분위기에서 열처리 온도에 따른 MoS ₂ Raman spectrum (a) 1T@2H MoS ₂ Raman spectrum (b) E ¹ _{2g} , A _{1g} peak	59
그림 3.3.13 (a) MoS ₂ 산소 열처리 후 XRD 분석 (b) MoS ₂ 산소 열처리 전, 후 흡수도 분석 (c, d) MoS ₂ 산소 열처리 전, 후 XPS 분석	60
그림 3.3.14. MoS ₂ 산소 분위기 열처리 후 TFT 제작 모식도 및 실제 이미지	61
그림 3.3.15 (a) 수열 합성으로 성장 된 MoS ₂ 기반 TFT 전류, 전압 곡선 (b) CVD로 성장 된 MoS ₂ 기반 TFT 전류 (Id), 전압(Vg) 곡선	62
그림 3.3.16 수열 합성으로 성장 후 산소 분위기에서 열처리 온도에 따른 TFT 전류 (Id), 전압 (Vg) 곡선 (a) 열처리 없이 제작된 TFT (b) 열처리 400°C 후 제작된 TFT (c) 열처리 500°C 후 제작된 TFT (d) 열처리 700°C 후 제작된 TFT	63
그림 3.3.17 산소 분위기에서 열처리 온도에 따라 제작된 호흡 센서 일반호흡, 빠른 호흡 특성 분석 (a) 열처리 없이 제작된 호흡 센서 (b) 열처리 400°C 후 제작된 호흡 센서 (c) 열처리 500°C 후 제작된 호흡 센서 (d) 열처리 700°C 후 제작된 호흡 센서	64
그림 3.3.18 산소 분위기에서 열처리 온도에 따라 제작된 호흡 센서 거리에 따른 호흡 반응 전류 변화 측정 (a) 열처리 없이 제작된 호흡 센서 (b) 열처리 400°C 후 제작된 호흡 센서 (c) 열처리 500°C 후 제작된 호흡 센서 (d) 열처리	

	700°C 후 제작된 호흡 센서	65
그림 3.3.19	산소 분위기에서 열처리 온도에 따라 제작된 호흡 센서에서 가장 빠른 반응, 회복 속도 측정 (a) 열처리 없이 제작된 호흡 센서 (b) 열처리 400°C 후 제작된 호흡 센서 (c) 열처리 500°C 후 제작된 호흡 센서 (d) 열처리 700°C 후 제작된 호흡 센서	66
그림 3.3.20	가스 분위기에 따른 열처리 후 MoS ₂ 광학현미경 이미지	67
그림 3.3.21	가스 분위기에 따른 열처리 후 MoS ₂ Raman spectrum (a) 1T@2H MoS ₂ Raman spectrum (b) E _{2g} ¹ , A _{1g} peak	68
그림 3.3.22	가스 분위기에 따른 열처리 후 MoS ₂ 기반 호흡 센서 호흡 특성 및 상용 센서와의 비교	69
그림 3.3.23	가스 분위기에 따른 열처리 후 MoS ₂ 기반 호흡 센서 빠른 호흡 일반호흡 특성과 거리에 따른 호흡 센서 특성	70
그림 3.3.24.	반응, 회복 시간 측정 (a), 열처리 없이 제작된 호흡 센서 (b), N ₂ 로 열처리 후 제작된 호흡 센서 (c) O ₂ 로 열처리 후 제작된 호흡 센서	71
그림 3.3.25	가스 분위기에 따른 열처리 후 MoS ₂ 기반 호흡 센서 빠른 호흡 일반호흡 특성과 거리에 따른 호흡 센서 특성	72
그림 3.3.26	반응, 회복 시간 측정 (a) N ₂ 로 열처리 후 제작된 호흡 센서 (b) O ₂ 로 열처리 후 제작된 호흡 센서 (c) N ₂ +O ₂ 로 열처리 후 제작된 호흡 센서	73
그림 3.3.27	(a) 상용 센서를 이용해 마스크 내, 외부 실제 습도 값 측정 (b) 제작된 센서를 습도 챔버 내부에서의 로딩 후 습도에 따른 전류측정	73

그림 3.3.28 수열 합성 후 열처리된 MoS₂ 기반 호흡 센서와 CVD
 고품질 박막 MoS₂ 기반 호흡 센서의 비교 74

그림 3.3.29 (a), (b), (c) 수열 합성 후 열처리된 MoS₂ 기반 호흡
 센서 (d), (e), (f) CVD 고품질 박막 MoS₂ 기반 호흡
 센서의 호흡 특성 비교 75

그림 3.4.1. 수열 합성 후 열처리된 MoS₂ 기반 호흡 센서
 과산화수소 반응 측정 77

그림 3.4.2. 수열 합성 후 열처리된 MoS₂ 기반 호흡 센서 호흡을
 이용한 과산화수소 반응 측정 78

그림 3.4.3. 제작된 호흡 센서의 이산화탄소와 반응 측정 (a) 가스
 유량 변화에 따른 전류변화 (b) 이산화탄소 주입 시
 반응 회복 시간 (c) 가스 유량에 증가에 따른 전류변화
 (d) 가스 유량에 변화에 따른 전류변화 80

그림 3.4.4. (a) 이산화탄소 유량 10 sccm과 100 sccm 유량에서의
 전류 차이 (b) 1 sccm의 매우 작은 유량에 대한 전류변화
 81

그림 3.4.5. PDMS 기판 제작 과정 82

그림 3.4.6. PDMS 기판에 호흡 센서 제작 방법 83

그림 3.4.7. PDMS 기판에 제작된 호흡 센서 호흡 특성 84

표 목차

표 1. 2차원 나노 소재를 이용해 제작된 습도 센서들	7
표 2. 센서 재료에 따른 다양한 센서들	9
표 3. 여러 가지 이차원 나노소재 종류	22
표 4. 고품질 MoS ₂ 수열 합성 성장 조건 변화	40
표 5. 호흡에서 검출되는 가스를 통해 분석 가능한 질병	76

ABSTRACT

Study on high sensitivity breathing sensors based on molybdenum disulfide

By Gwang-Sik Hong

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

Department of Photonic Engineering

Graduate School of Chosun University

As COVID-19 continues for a long time, self-treatment is required due to lack of beds in hospitals. Therefore, personal health management and monitoring are required, and non-contact sensors are being developed is growing. Among them, Respiratory monitoring can detect abnormal breathing patterns, or respiratory diseases such as asthma, chronic obstructive disease, and lung cancer can be diagnosed through gas analysis. However, the currently used respiration sensor has disadvantages such as abnormal response to body movement, inconvenient to wear, amplification of thermal changes, and influence on noise. Interest in the sensors which is less sensitive to external influences and has a fast response rate is increase. For nano materials with small site and high surface to volume ratio has been getting attention. Among various nano materials MoS₂ has the characteristics of reacting with and adsorbing oxygen and hydrogen due to its low binding energy, making it suitable as a humidity sensing material and has excellent flexibility, so it can be used for the manufacture of wearable sensors.

In this study, we develop study in effect of their annealing on crystal quality of MoS₂ and its respiration characteristic. First, MoS₂ was grown by a simple method through hydrothermal synthesis. The hydrothermal synthesis

method is a method of crystallizing a material with a fine aqueous solution at high vapor pressure, and has the advantage of being very easy in device fabrication because the experimental process is simple and the coating method is used. However, due to its low crystallinity, it has a slow recovery rate of several seconds or more. In this study, we tried to improve this through thermal annealing in various gas ambient. we succeeded in manufacturing a MoS_2 -based respiration sensor with a response recovery rate of 0.03 seconds. It's sufficient to measure abnormal behavior of human breathing. In addition, we found that it's possible to detect of impurities in human breathing such as H_2O_2 . This study in expected to be used for diagonisis of disease as well as monitering of health status with checking the human breath.

제1장 서 론

오랜 시간 동안 코로나19가 유행되었고 여전히 많은 환자가 꾸준히 발생하고 있다. 따라서 사람 개개인의 건강관리와 건강 모니터링이 필요해졌고 언제 어디서나 본인의 건강 상태를 분석하고 자가 진단하는 것에 대한 사람들이 관심이 점점 증가하고 있다. 관심이 증가함과 함께 간편한 방법으로 신체에 착용하는 전자 액세서리 등을 이용해서 인간의 생체 리듬, 신호를 측정하는 연구에 관한 관심 역시 급증하고 있다. 또한, 단순히 일반적인 센서의 발전이 아니라 질병으로부터 감염 예방 등을 위해 전자기기에 완전히 접촉하지 않는 약간 떨어진 거리에서도 작동이 가능한 비접촉식 센서의 발전이 해가 갈수록 증가하고 있다. (그림 1.1.2.) 또한, 개개인이 소지하고 다니면서 언제 어디서든 자가 진단하기 위해서는 휴대가 간편해야 하고 가볍고, 높은 반응속도를 가지는 고감도 센서 제작이 필요할 것으로 예상된다.



그림 1.1.1 차세대 센서 기술

GLOBAL HUMIDITY SENSOR MARKET, 2018 – 2026 (USD MILLION)

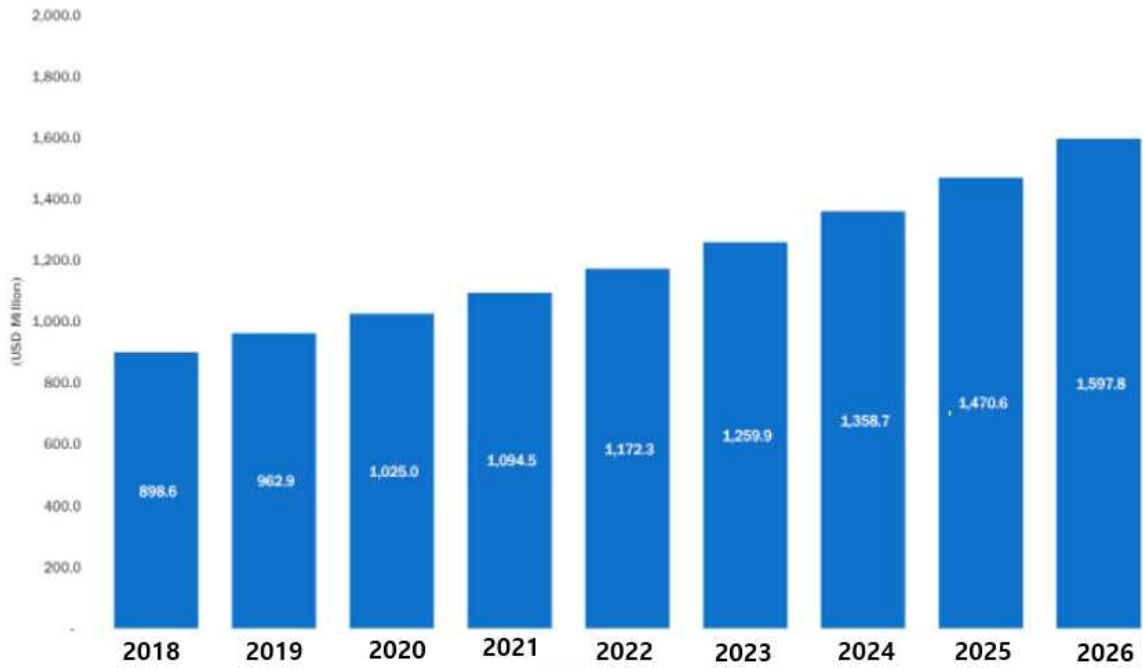


그림 1.1.2. 세계 습도 시장 동향

사람의 건강을 모니터링 하는데 있어 인간이 질병으로부터 생기는 변수들을 지속해서 모니터링할 수 있는 다양한 방법들이 있다. 그중에서도 호흡을 측정하는 방법은 건강 면에서 비정상적인 호흡 패턴이나 신장의 장애감지 혹은 개인의 건강 상태 진단에 유용하고 호흡기 관련 질병 진단에 도움을 줄 수도 있고 또한 심부전이나 심장마비 식별 등에도 사용될 수 있다. 호흡에서 나오는 가스에는 여러 종류가 있는데 산소 외에도 일산화질소(NO), 일산화탄소(Co)와 같은 가스 분석을 통해서 천식이나 만성폐쇄성 질환과 같은 기관지염 등의 질병도 진단할 수 있다. 또한, 수면 중 패턴 모니터링을 통해서 환자의 상태를 파악할 수도 있고 운전 중인 운전자의 상태 모니터링을 가능하게 해서 졸음운전 예방에도 도움이 될 수 있다. 그리고 눈에 보이지 않는 곳에서도 항상 관리가 필요한 영유아의 수면 상태를 모니터링 하거나 컨디션 체크에도 도움이 되고 또한 반려동물의 상태 체크에도 도움이 될 수 있다. 이러한 모든 호흡 모니터링은 환자나 사람들의 건강과 생명을 결정하는 데 가장 중요한 요소다.

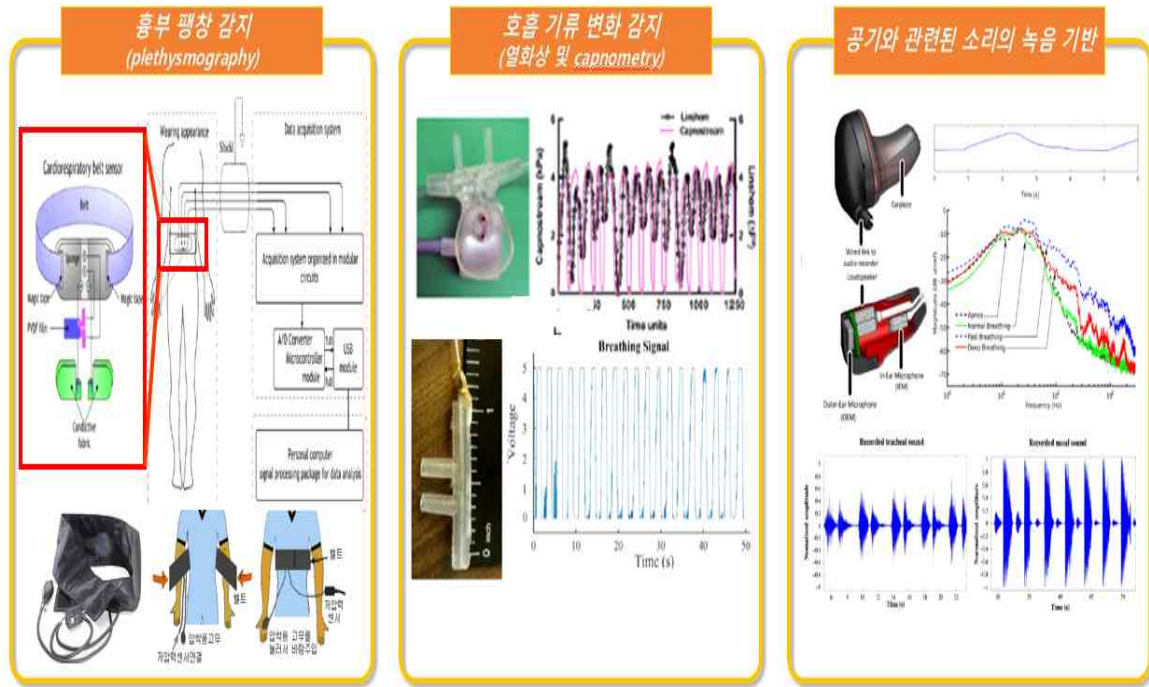


그림 1.1.3. 현재 의료계에서 사용되고 있는 호흡 센서

현재 일반적으로 호흡을 측정할 수 있는 시중에 있는 센서들은 다음과 같다. (그림 1.1.3) 흉부의 팽창을 압력센서를 통해 감지해서 호흡을 측정하는 방법, 호흡으로 인한 발생하는 기류나 농도 부피 변화를 감지해서 호흡을 측정하는 방법 그리고 공기와 소리를 녹음해서 호흡을 측정하는 방법들이 있다. [1-3] 먼저 흉부팽창 감지 방법은 호흡 주기에 따라서 흉벽의 팽창을 압력센서를 통해 압력변화를 감지하는 방법으로 이것은 신체 일부를 묶어서 불편함을 일으키고 흉부 외의 움직임에도 쉽게 반응한다는 단점이 있다. 다음으로는 호흡기류 변화 감지 방법은 비강 주변에서 일어나는 다양한 온습도 변화와 같은 영향들을 기반으로 호흡수를 도출해 내는 방법이다. 하지만 마스크를 쓰고 진행하는 이 방법은 센서 내부에 마스크를 부착한 후에 사용하면 높은 비열의 증발로 인해 마스크에서의 열 변화가 증폭되어 측정이 어렵다는 단점이 있다. 마지막으로 공기와 관련된 소리 녹음을 하는 방법은 호흡할 때 나오는 소리 영역을 측정하여 호흡을 판단하는 것인데 방음이 매우 잘 되는 공간에서 사람이 혼자 호흡만 하는 것이 아니면

외부의 영향을 크게 받아서 정확한 호흡을 측정하는데 어렵고 특히 외부 소음이나 진동이 많은 의료계에서는 더더욱 어려움이 많을 것으로 예상된다.

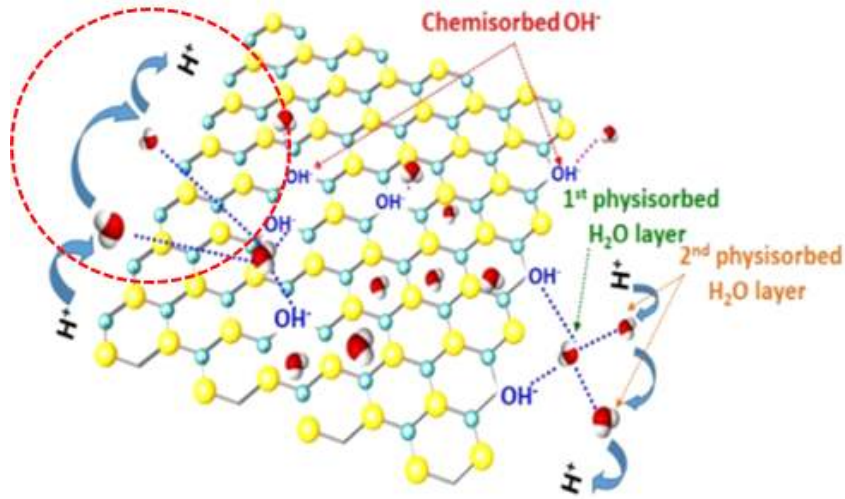


그림 1.1.4. 2차원 나노 물질 MoS₂ 분자와 호흡 시 수분 흡착

앞서 소개한 호흡 센서들은 현재 병원에서 사용되고 있는 센서이거나 연구개발이 진행 중인 방법임에도 신체의 움직임, 열 변화 증폭, 노이즈 등 외부요인에 영향을 심하게 받는다는 한계가 있다. 따라서 외부요인에 덜 민감하며 정확하게 호흡수를 예측할 수 있는 고감도 호흡 센서의 개발이 요구되고 있다. 2차원 나노 물질은 표면적이 넓어 수분과 흡착하기 쉽고 밴드 갭이 큰 GaN, Pervoskites 등에 비해 낮은 전류 구동이 가능하다. [4-6] 또한, 이차원 나노 물질 중 이황화 몰리브덴 (MoS₂)는 낮은 결합에너지로 인해 Edge 끝단에서 쉽게 산소 혹은 수소와 반응하고 흡착할 수 있는 특징이 있어 습도 감지 재료로서 적합하고 뛰어난 유연성의 특징이 있으므로 웨어러블 센서에 좋을 것으로 예상된다. 이러한 빠른 응답성을 갖는 호흡 센서 제작을 위해서는 이차원 나노물질에 관한 연구가 필수적이다.

선행 연구에 따르면 H_2O 와 MoS_2 분자의 흡착 과정에서 Mo^+ 원자와 OH^- 원자를 끌어당기는 힘으로 분자 흡착을 한다고 설명하고 있다. [7] 또한, 흡착이 진행된 후에 H_2O 의 탈착 역시 잘 진행이 되어야 한다. 음전하를 띄고 있는 S 원자층이 내부의 MO 원자를 보호하기 때문에 두 개의 S 원자가 흡착 후 같은 극성의 H_2O 의 O 원자를 밀어내려는 힘이 있어 빠른 탈착 효과를 만들어내기도 한다. (그림 1.1.5) 일반적으로 MoS_2 는 성장이 되면 N-type 반도체의 특성을 보이게 된다. 그림 1.1.6의 주기율표를 보면 산소는 6족 원소로 Negative 성격 원소이다. 그러므로 p-type 도펀트를 이용하거나 혹은 다른 어떤 방법을 통해 p-type 반도체 특성을 띠는 MoS_2 를 제작했을 때 수분의 흡착 효과가 있을 것이라고 기대할 수 있다.

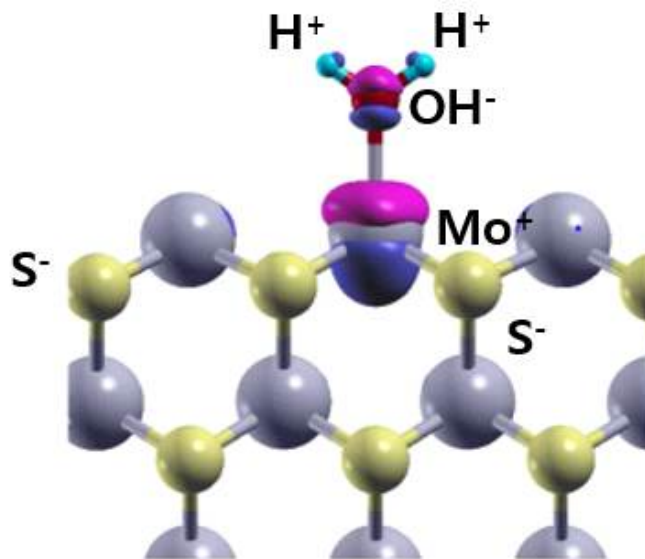


그림 1.1.5. H_2O 분자와 MoS_2 분자의 흡착 방법 [7]



- 6족 원소인 산소는 Negative 성격을 띠고
- 1족 원소인 수소는 Positive 성격을 띤다

그림 1.1.6. 주기율표의 수소 (H)와 산소 (O)

선행 연구의 결과를 보면 여러 가지 이차원 나노소재를 이용해 습도 센서를 제작한 선행 연구들이 있다. 표 1의 1-10번의 선행 연구의 반응 회복 속도를 보면 길게는 1분 정도 반응, 회복 속도 시간부터 빠르게는 1초 정도 반응, 회복 속도를 보여주고 있다. 하지만 사람의 정상적인 호흡수는 일반적으로, 분당 15~30회 정도 이루어지고 격한 운동이 이루어지고 난 후에는 70~80회 정도 혹은 그 이상의 호흡수를 보여준다. 이 많은 양의 호흡수를 모니터링하기 위해서는 들숨과 날숨을 포함하여 0.5sec보다 이른 시간의 호흡 반응, 회복 시간을 가져야 한다. 본 연구에서는 이차원 나노물질 MoS₂를 CVD 성장 방법을 이용하여 고품질, 대면적으로 성장해 만든 후 그것을 센서로 제작했다. 이 센서는 다른 센서들과는 다르게 최대 0.3초의 반응, 회복 시간을 가지는 빠른 응답성을 가진 호흡 센서로 제작됐다. 이는 호흡만을 측정하기에 충분한 시간을 보여주었다. 하지만 CVD를 이용하는 웨어러블 소자를 제작할 때 전사 공정 중 박막의 접힘, 찢어짐으로 인한 대량화의 어려움이 있어 좀 더 재현성 있는 소자 합성 및 소자 제작 공정이 필요하다.

S. No	Sensor Type	Facrication Process	Range	Response Time	Recovery Time	Material Type	Sensitivity
1	Impedance	Inkject Printing	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	Impedance and Capacitance based	Inkjet Printing	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 Cs2BiAgBr6	High Sensitivity >60%
5	Transmission Light Power	Chemical etching and dispersion	20~80%	0.066s	2.395s	MoS2 coated etched single mode fiber	0.94~1.06mW Change In Power Consumption
6	Resistance	Stamping	0~100%	30~40s	12~50s	VS2	High Sensitivity >50%
7	Resistance	Drop Casting	0~60%	9s	17s	MoS2	Between 10~50%
8	Resistance	Thermal Evaporation	40~80%	13s	17s	WS2	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	MoSe2 nano-powder	-74.41%
11	Resistance	CVD Growth	0~97%	0.3s	0.3s	MoS2 nano-sheet	High Sensitivity 0~90%

표 1. 2차원 나노 소재를 이용해 제작된 습도 센서들 [8]

제2장 이론적 고찰

2.1 센서의 이론과 응용기술

2.1.1 센서 (Sensor)

센서 (Sensor)란 특정 대상의 데이터 (Data)를 수집해서 장치가 취급할 수 있는 신호로 변경시켜서 데이터를 읽어내는 소자나 장치를 말한다. 기계가 아니라 인간이 데이터를 얻기 위해서는 인간의 오감인 시각, 촉각, 미각, 후각, 청각을 통해 얻은 정보를 통해 움직이는 것처럼 기계도 사람처럼 센서를 통해 얻은 정보를 이용해서 실행된다. 센서가 모아서 변환시키는 데이터는 온도, 습도, 압력, 속도, 빛, 가스 등 다양한 정보를 받아들이고 변환시킨다. 반도체의 물질변화를 이용해서 측정하는 센서들도 있지만, 반도체 내부에서의 변화가 아니라 인간의 질병 혹은 어떠한 상태의 변화를 인식하고 응용하는 바이오 센서도 있다. [9] 또한, 센서는 사물이 인터넷과 연결하는 IoT (Internet of Things : 사물 인터넷) 즉, 스마트폰이나 PC 등의 통신기기뿐만 아니라 의료기기나 웨어러블 기기, 플렉서블 기기, 환경, 교통수단과 같은 모든 인터넷이 가능한 곳에서 정보를 나눠 갖고 더욱 편리하게 구축돼가고 있다. [10]

센서를 분류하는 방법 또한 매우 다양한데 동작 에너지에 따라 분류되거나, 출력 신호, 검출대상, 센서 재료, 변환 현상에 따른 다양한 분류 방법이 있다. 먼저 동작 에너지에 따른 공급 여부에 따른 분류가 있는데 이것은 보조 전원이 있는가를 말한다. 먼저 변조 형 센서는 능동형인 센서로 외부 전원을 공급해야 작동할 수 있고 입력은 출력만을 제어하고 이처럼 응용되는 장치로는 포토트랜지스터, 서미스터 등이 있다. 자기 발전형 센서는 수동형 센서로 입력으로 전원이 공급된다. 그리고 변조 형 센서에 비해 많은 전선이 필요로 하지 않는다. 자기 발전형 센서에는 태양전지나 열전대와 같은 응용 소자가 있다. 두 번째로 출력 신호에 따른 분류인데 아날로그 센서와 디지털 센서가 있다. 아날로그 센서는 출력

이 연속적으로 변하는 아날로그 신호로 받아들이고 출력 신호가 진폭을 통해 나타난다. 디지털 센서는 디지털 신호를 통해 데이터를 받아들이고 전송이 매우 용이하고 재현성이 우수하고 신뢰성이 높은 장치이다. 검출대상에 따라서도 센서를 분류할 수 있는데 길이, 위치, 유속, 속도, 면, 입체, 유해가스, 온도, 연기, 습도, 화재, 탁도, 진동, 유량, 회전 변이 등 너무 많은 검출대상이 있고 이 모든 것에 따라서 분류할 수 있다. 센서의 재료에 따라서도 분류할 수 있다. 선세의 재료로는 일반적으로 금속, 반도체, 광섬유 등이 있고 재료에 따른 대표적인 센서들이 있다. (표.2)

센서 재료	센서 종류
금속	RTD, 스트레인 게이지, 로드 셀, 연 전대
반도체	홀 소자, 홀 IC, 반도체 호흡 센서, 포토다이오드, CCD
세라믹	습도 센서, 서 미스터, 가스센서, 압전 센서, 산소 센서
광섬유	온도센서, 레벨 센서, 압력센서, 변형 센서
유전체	초전형 센서, 온도센서
고분자	습도 센서, 압전 센서
생체 물질	각종 바이오 센서
복합 재료	PZT 압전 센서

표 2. 센서 재료에 따른 다양한 센서들

2.1.2 나노 소재를 이용한 센서

최근 다양한 형태로 변형이 가능한 나노 소재를 이용한 나노 센서에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. 나노 소재는 여러 가지 장점을 갖고 있는데 물리적, 화학적, 광학적, 기계적인 특성이 있고 우수한 특성을 보유하고 있어 여러 분야에 이용할 수 있다. 먼저 나노 센서는 나노 (nm) 크기의 입자, 분자 혹은 화학물질을 검출 가능한 센서를 말한다. 나노미터 크기의 변화를 구별할 수 있어야 하고, 측정이 가능해야 한다. 나노 재료는 넓은 표면적을 갖고 있어 낮은 온도에서 낮은 전력을 이용해서 센서 작동이 가능하다는 장점을 갖고 있다. 또한, 매우 유연하므로 신축성이 뛰어나고 구부리고 늘렸을 때 웨어러블 플렉서블 (flexible)한 센서로 제작해서 사용할 수 있다. 나노 크기의 분자를 인지해서 온도 센서, 광센서, 이미지센서, 습도 센서, 가스 센서 등 여러 가지 센서로 활용할 수 있다.

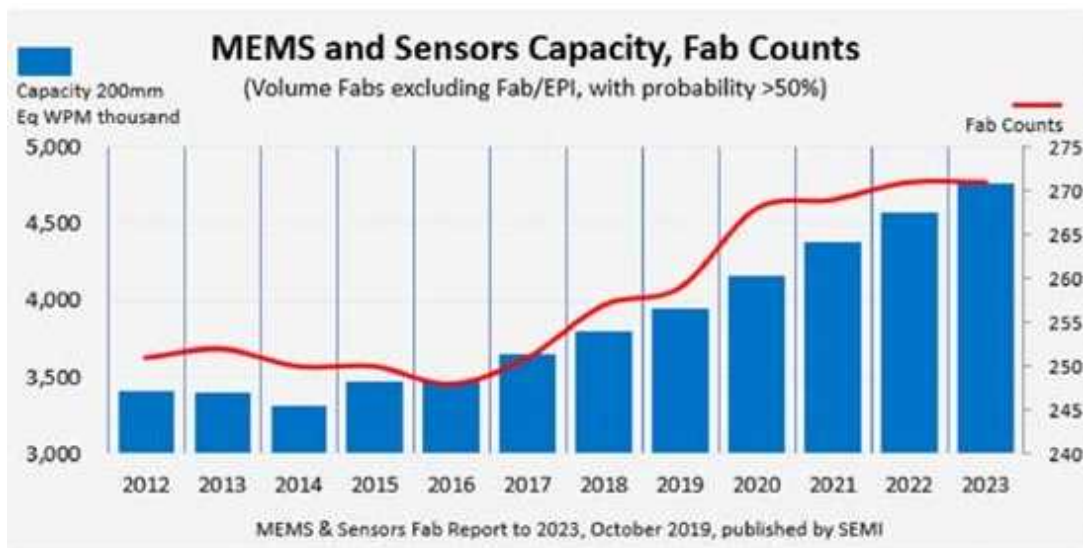


그림 2.1.1 나노 소재를 이용한 MEMS 센서 성장 전망 [11]

2.2 반도체 (Semiconductor)의 개요

2.2.1 반도체의 원리

반도체는 특정한 전기적 특징을 가지고 있는 물질이다. 전기가 통하는 물질을 도체 (일반적으로 금속)라고 하고 전기가 통하지 않는 물질을 부도체 (절연체)라 한다. 반도체는 도체와 부도체 사이의 속성을 가지고 있는 물질이다. 일반적으로 반도체는 실리콘이나 게르마늄 혹은 갈륨 아르세나이드 또는 셀레니드와 같은 화합물과 같은 순수한 원소일 수 있다. 반도체는 도체와 부도체 사이에서 전기를 쉽게 전도할 수 있는 재료로 실리콘은 현재 전기 회로에서 가장 필수적인 반도체 부품에 사용되는 주재료다. 또한, 반도체 물질은 다른 재료를 도핑할 수 있다는 더 큰 장점으로 인해 순수 규소에 약간의 불순물을 포함해 상황에 따라 전기를 흐르게도 하고 흐르지 않게도 할 수 있고 실리콘 같은 경우 전류 신호를 증폭할 수 있는 트랜지스터로 제작하는데 사용되기도 한다. 실리콘 원소는 산소보다는 적지만 아주 쉽게 존재하는 원소로 주기율표에 14번에 위치하는 원자가 전자가 4개인 4족 원소다. 실리콘 원자는 대표적인 반도체 재료지만 순수한 실리콘의 상태는 부도체다. 4개의 최외각 전자가 존재하는데 기 4개의 공유결합이 가능하다는 의미이다. 그러나 결합했을 때 자유전자가 없는 상태가 되기 때문에 진성반도체 상태가 된다. 이때는 이동할 수 있는 전자가 없으므로 부도체 특성을 가지게 된다.

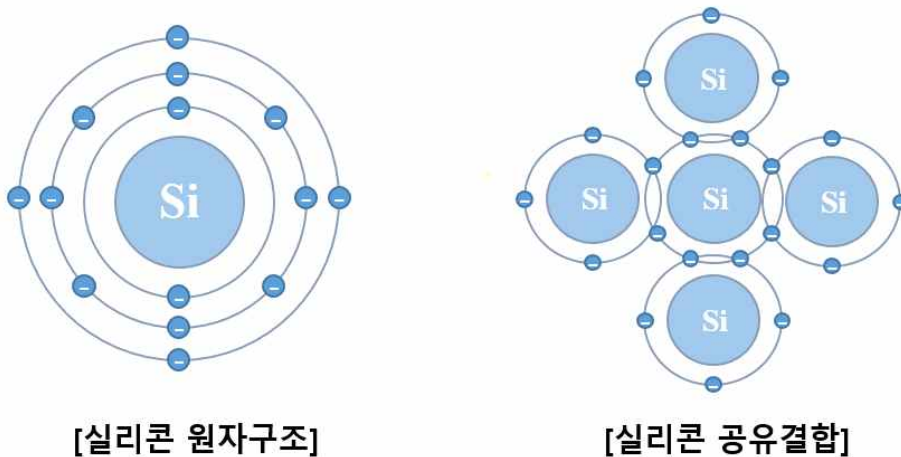


그림 2.2.1 실리콘 원자의 구조 및 공유결합 구조

2.2.2 N형 반도체 / P형 반도체

실리콘에 최외각 전자가 3개와 5개인 3족, 5족 원소들을 이용해서 전자와 정공을 제공해서 전류가 흐르는 반도체를 만들 수 있다. 3족 원소로 대표적인 붕소 (B), 갈륨 (Ga)과 같이 정공을 추가하면 P형 반도체가 되고 5족 원소 대표로는 인 (P) 이 있고 전자를 추가해 N형 반도체로 만들 수 있다. 이렇게 해서 전자가 하나 남게 되거나 전자 하나가 부족하게 되어 (-)나 (+) 형태를 띠게 된다. 전자가 더 많아서 잉여 전자가 생겨 (-) 형태인 반도체가 N형 반도체이고 정공이 생겨 (+) 형태를 띠는 반도체를 P형 반도체라고 한다.

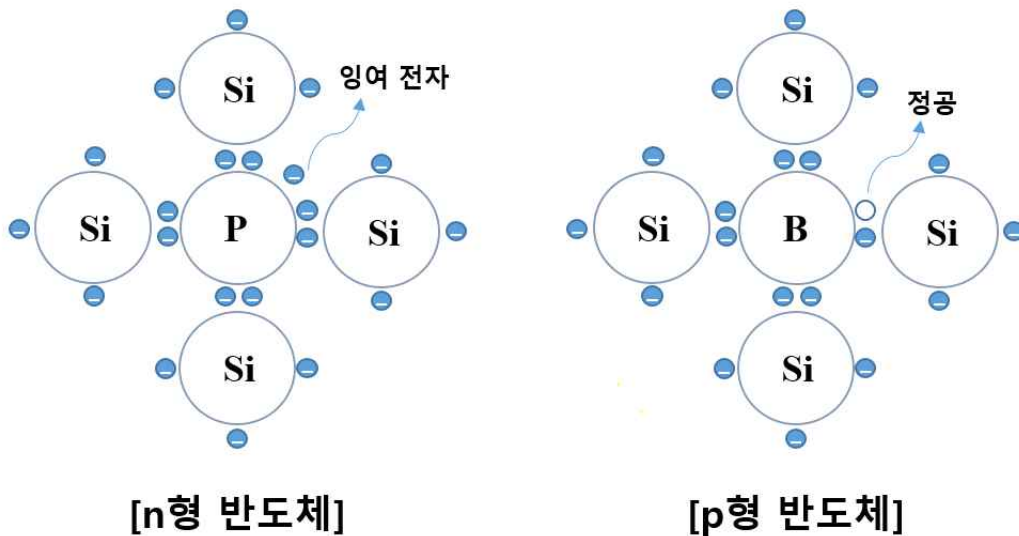


그림 2.2.2 n형과 p형 반도체

2.2.3 밴드 갭 (Band gap)

밴드 갭은 반도체의 가장 큰 특징으로 설명될 수 있다. 밴드 갭은 수많은 원자의 결합을 통해서 형성된다. 단, 단결정 결합을 하고 있어야 한다는 조건을 가지고 있다. 원자 두 개가 결합하게 되면 두 개의 원자 모양이 겹쳐지는데 같은 자리에 있는 2개의 에너지준위가 동시에 존재할 수 없으므로 약간의 거리를 두고 떨어져서 존재하게 된다. 파울리 배타의 원리에 의해 같은 위치에너지에 같은 에

에너지준위가 존재할 수 없으므로 분리가 되는 것이다. 에너지준위는 가전 자대 (Valance band)와 전도대(Conduction band)로 에너지준위가 나뉘고, 이때 가전 자대의 가장 높은 에너지준위와 전도 대의 가장 낮은 에너지준위 사이의 간격을 밴드 갭 (Band gap)이라고 한다. (그림 2.2.3)

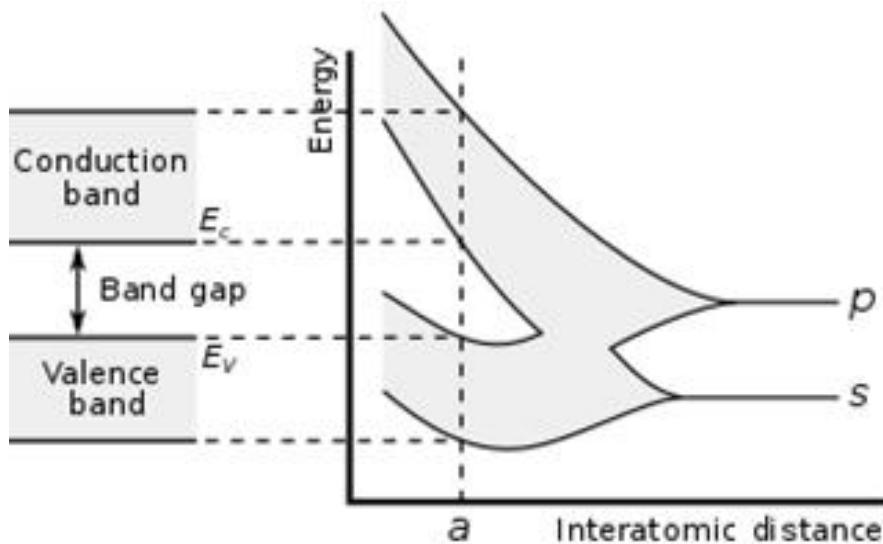


그림 2.2.3 반도체 격자 간격에 따른 밴드 갭 에너지

그림 2.2.4는 밴드 갭 에너지 구조를 통해 도체와 반도체 부도체를 보여준다. 도체는 가전자대와 전도대가 완전히 겹쳐서 밴드 갭 에너지가 존재하지 않기 때문에 전자가 자유롭게 돌아다닐 수 있다. 부도체는 밴드 갭 에너지가 너무 커서, 가 전자대의 전자가 전도대로 이동하는데 수월하지 않고 매우 어렵다. 반도체의 밴드 갭 에너지는 보통 1~6 eV의 좁은 틈이 존재한다. 그래서 선택적으로 가전자대의 전자가 전도대로 올라가는 것도 가능하고 전류가 흐르지 않도록 하는 것도 가능해진다.

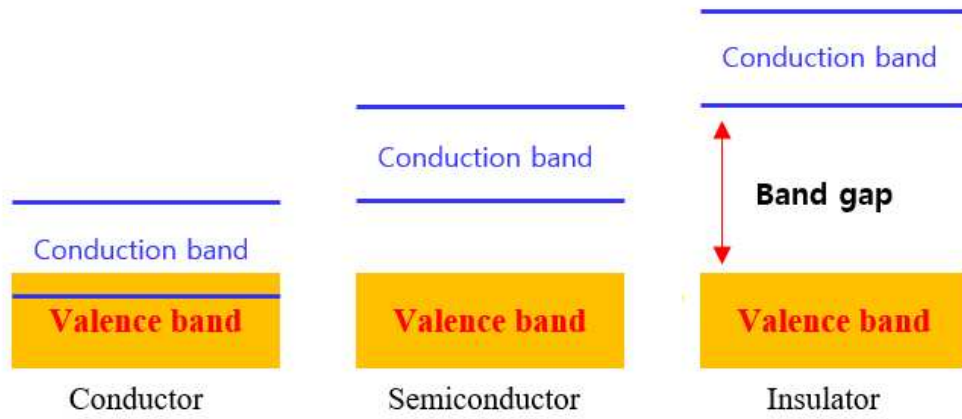


그림 2.2.4 도체, 반도체, 부도체의 밴드 갭 에너지

2.3 반도체 소자

반도체 소자 (semiconductor device)란 반도체 물질을 가지고 반도체의 전기, 전자적인 특성을 이용해서 전자회로와 같은 장치로 사용하는 반도체 부품을 반도체 소자라 한다. 대표적인 예로는 두 개의 단자를 가지고 있는 다이오드와 세 개의 단자를 가지고 있는 트랜지스터가 있다. 다이오드 같은 경우는 음극 (cathode)와 양극 (anode) 2개의 단자를 가지고 있고 트랜지스터는 이미터 (emitter), 베이스 (base), 컬렉터 (collector) 3개의 단자를 가지고 있다. 트랜지스터는 어떤 트랜지스터냐에 따라서 소스 (source), 게이트 (gate), 드레인 (drain) 이라 부르기도 한다. 과거에 반도체 소자를 사용하기 전에는 진공관을 사용했었다. 반도체 소자와 진공관의 큰 차이로는 진공관에서는 전기전도가 기체 상태에서 생기지만 반도체 소자에서는 고체상태에서 발생하는 것이 가장 큰 차이이다. 따라서 현대에 많이 사용되는 반도체 소자에는 다이오드, 발광다이오드 LED, 트랜지스터, 전계효과 트랜지스터, 사이리스터, 직접 회로 등이 있다. 직접 회로 IC 는 한 개로 보이지만 다수의 반도체 소자들이 연결되어 눈에 보이는 반도체 소자이다.

2.3.1 다이오드 (Diode)의 원리

다이오드(Diode)는 본질적으로 전류를 단방향으로만 흐르게 하는 스위칭 역할의 반도체 장치이다. 다이오드 대부분은 실리콘이나 게르마늄 혹은 셀레늄과 같은 반도체 재료로 만들어진다. 일부 다이오드는 진공상태이거나 순수한 상태의 가스로 채워진 챔버 (chamber)의 금속 전극으로 구성되어있다. 다이오드는 정류기, 신호 제한기, 전압 조정기, 스위치, 신호 변조기, 신호 혼합기, 신호 복조기 및 발진기로 사용할 수 있다. 다이오드는 P형 반도체와 N형 반도체가 접합된 PN 접합으로 구성되어있다. P형 반도체는 애노드 (Anode), N형 반도체는 캐소드 (Cathode)라고 한다. PN 접합 다이오드는 전류가 P형 반도체에서 N형 반도체의 방향으로 흐른다. P형 반도체의 주요 carrier는 정공 (hole)이고 (+)극을 띄어 (-)전압의 캐소드 방향으로 진행되고 반대로 N형 반도체는 주요 carrier가 전

자 (electron)으로 (-)극을 띄기 때문에 (+)전압이 걸린 애노드 방향으로 이동해서 중성 상태를 만든다. P형 반도체에서는 (-)전하가 N형 반도체에서는 (+)전하가 많아 서로 반대되는 전하로 인해 전위차가 생기게 된다. 그로 인해 결핍이 생기는 층을 공핍 영역이라고 부르며 접합 부분에 전자와 정공이 이동이 없어지게 되면서 안정적인 상태가 된다. (그림 2.3.1)

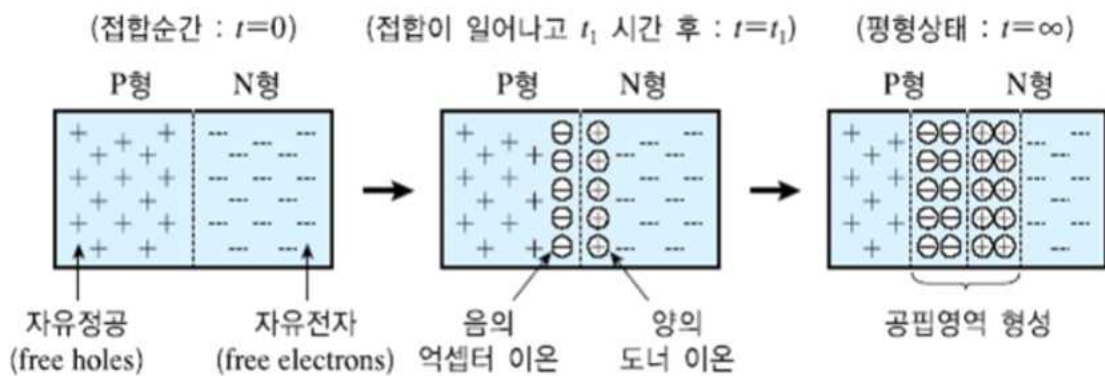


그림 2.3.1 p, n 접합에서 공핍영역 형성 과정

이렇게 PN 접합 반도체에서 P형 반도체에 (+)전압을 걸어주고 N형 반도체에는 (-)전압을 걸어주는 것을 순방향 바이어스 (Forward bias)라고 말한다. 이렇게 순방향 전압을 인가하게 되면 전자가 (+) 쪽으로 가게 되고 정공은 (-)쪽으로 이동하게 되며 전류가 흐른다. 이렇게 되면 공핍 영역이 줄어들면서 P형 반도체와 N형 반도체의 접합 면을 통해 전자와 정공이 이동할 수 있게 되고 이러한 이동을 이유로 전류가 흐를 수 있게 된다. 또한, 전자와 정공의 재결합에 따라 그것들이 가지고 있는 에너지가 열 또는 빛으로 방출된다. 앞에서 말했던 순방향 바이어스와는 반대로 N형 반도체에 (+)를 걸어주는 것을 역방향 바이어스 (Backward bias)라고 한다. 그러면 각 반도체의 정공과 전자는 접합 부분과 반대로 끌려가게 되면서 결국 공핍 영역은 넓어지고 전위장벽은 높아지게 되면서 전자와 정공의 흐름이 멈춰지므로 전류가 흐르지 못하게 된다. 하지만 이러한 상태에도 매우 작은 역방향 전류는 흐를 수 있다.

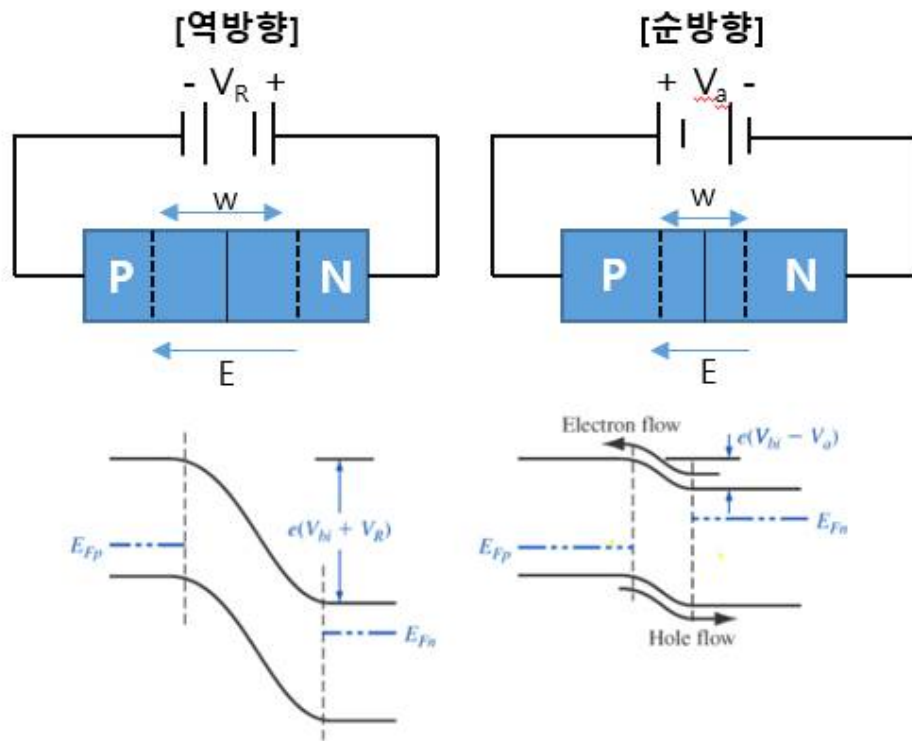


그림 2.3.2 p, n 접합에 역방향, 순방향 전압을 각각 인가한 경우

2.3.2 트랜지스터 (Transistor)의 종류와 동작 원리

트랜지스터 (Transistor)는 Trans 와 Resistor의 합성어로 회로를 제어하는 스위치 역할을 하거나 신호를 증폭시키는 두 가지의 주요한 역할을 가진 반도체 소자이다. 트랜지스터는 N형과 P형을 세 개 접합해서 만든 반도체이므로 단자는 세 개가 된다. 트랜지스터의 종류를 크게 두 가지로 나눠 본다면 접합형 트랜지스터 (Bipolar Junction Transistors; BJT)와 전계효과 트랜지스터 (Field Effect Transistors; FET) 이렇게 두 가지가 있다. 이 두 가지 트랜지스터의 분류 방법으로는 제어 방식이 전류인지 전압인지를 통해 접합형 트랜지스터와 전계효과 트랜지스터로 구별해 낼 수 있다. 전류를 통해 전류를 제어하는 것은 접합형 트랜지스터고 전압을 통해 전류를 제어하는 것이 전계효과 트랜지스터다.

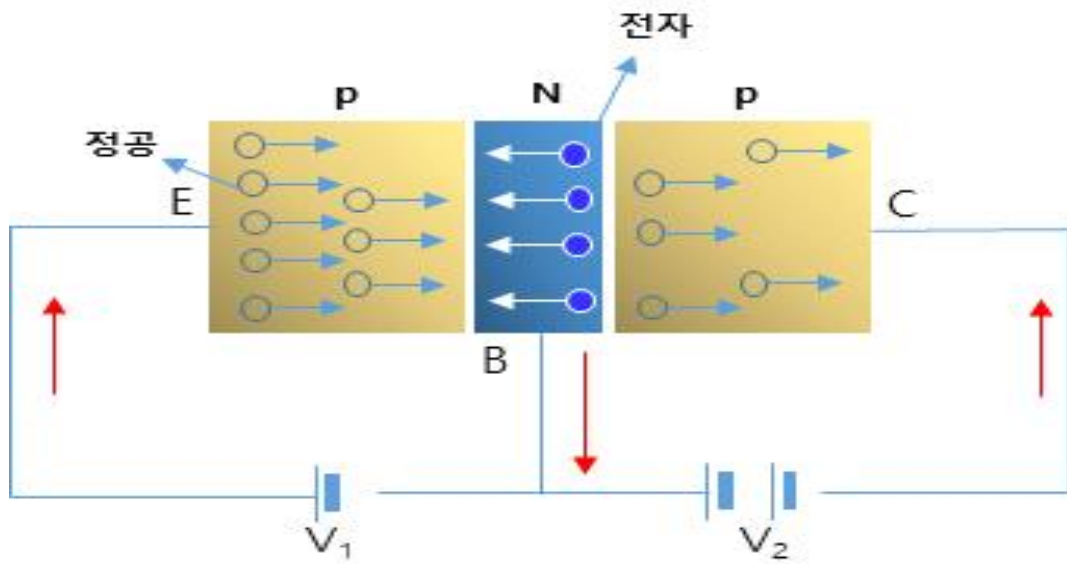


그림 2.3.3 PNP형 트랜지스터 동작 원리

가. BJT (bipolar junction Transistor)의 원리

양극성 접합 트랜지스터 (BJT)는 스위칭이나 신호 증폭 등을 목적으로 사용되는 P-N 접합부로 구성된 전류 제어장치이다. 양극성 접합 트랜지스터는 두 개의 P형 반도체 사이에 N형 반도체를 두는 유형과 반대로 두 개의 N형 반도체 사이에 P형 반도체를 넣어 만든 유형의 트랜지스터가 있다. 이를 NPN, PNP형 트랜지스터라고 한다. 두 트랜지스터 모두 이미터 (Emitter), 베이스 (Base), 컬렉터 (collector)로 이루어져 있다. PNP형 트랜지스터와 NPN형 트랜지스터 두 트랜지스터의 전압을 주는 방향은 반대로 되어있고 작동원리는 기본적으로 같다. P형 반도체는 정공이 있고 가운데의 N형 반도체에는 잉여전자가 있다. NPN형 트랜지스터는 전압을 가해주면 N형 반도체에 있는 전자가 방출되게 되고 베이스에 있는 P형 반도체의 정공과 접합부에서 결합하게 되면서 자연스럽게 전류도 흐르게 된다. 그러나 양쪽의 N형 반도체들보다 P형 반도체가 상대적으로 얇으므로 정공의 양이 적다. 그래서 정공과 결합하지 못한 전자들은 컬렉터 쪽으로 이동하게 되고 컬렉터는 베이스에서보다 더 큰 전류가 흐르게 된다. (그림 2.3.4) PNP

P형 반도체는 NPN형 반도체와는 반대로 전압을 가해주면 P형 반도체에 있던 정공이 방출되어 N형 반도체가 있는 베이스 쪽으로 이동하게 되고 N형 반도체에 있는 잉여전자는 왼쪽의 컬렉터로 이동하여서 N형 반도체와 P형 반도체의 접합면으로 이동한다. 이렇게 해서 전류가 흐르게 된다. 그러나 N형 반도체가 상대적으로 P형 반도체에 비해 얇아서 정공과 비교하여 전자가 부족하게 된다. 이것을 해결하기 위해 오른쪽의 회로에 역방향 전압을 가해줘서 남은 정공이 오른쪽으로 이동해 전자와 결합할 수 있게 해서 더 큰 전류를 흐르게 한다.

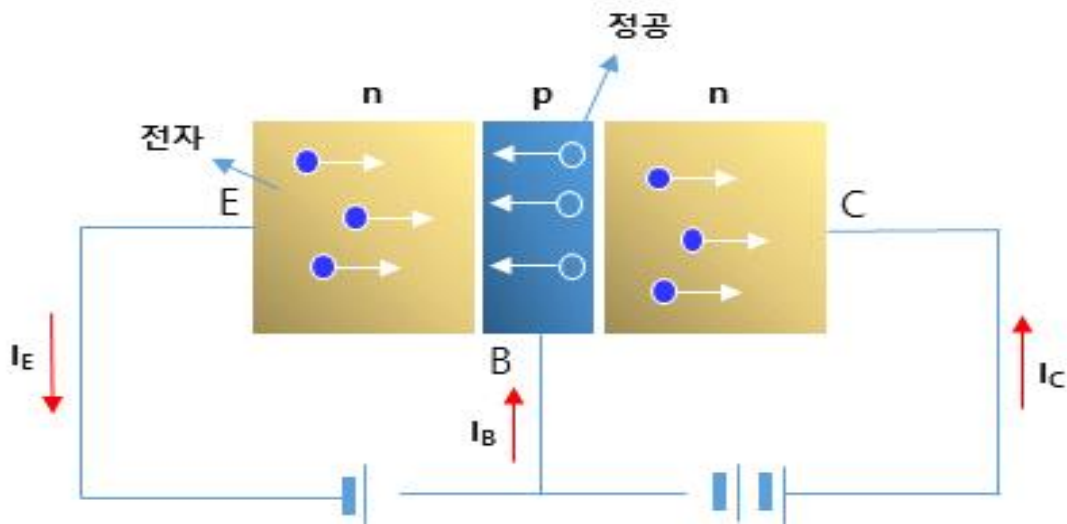


그림 2.3.4 NPN형 트랜지스터 동작 원리

나. FET (Field-effect Transistor)의 원리

전계효과 트랜지스터 (FET)는 3단으로 구성된 반도체 장치이다. 작동은 제어된 입력전압을 기반으로 한다. 외형으로 봤을 때는 JFET (Junction gate Field Effect Transistor)와 양극성 접합 트랜지스터는 매우 유사하게 보인다. 그러나 양극성 접합 트랜지스터는 전류 제어장치이고 JFET는 입력전압에 의해 제어되는 장치이다. 전계효과 트랜지스터는 Source, Gate, Drain 3개의 구성으로 이루어져 있다. Source는 다수의 캐리어를 공급해주는 곳으로 모든 캐리어의 진입

점이 된다. Drain은 캐리어를 반도체 소자로부터 외부로 방출시켜주는 역할을 한다. 하지만 Source와 Drain은 상대적으로 전위, 전류로 결정을 하는 것이기 때문에 절대적으로 정해진 것이 아니라 상대적으로 변하는 것이다. 상대적으로 전압이 높은 곳이 Drain이 되고 전압이 낮은 곳이 Source가 된다. 이것은 N형이나 P형이냐에 따라서 전류가 들어가고 전류가 나오는 방향이 다르므로 N, P형을 통해 바뀌게 된다. Gate는 전류의 흐름을 제공해주고 실제로 전압을 걸어 전기장을 통해 전자와 정공이 흐르게 하는 역할을 한다. Source, Gate, Drain은 양극성 접합 트랜지스터의 Base, Emitter, Collector와 비슷한 수행을 한다.

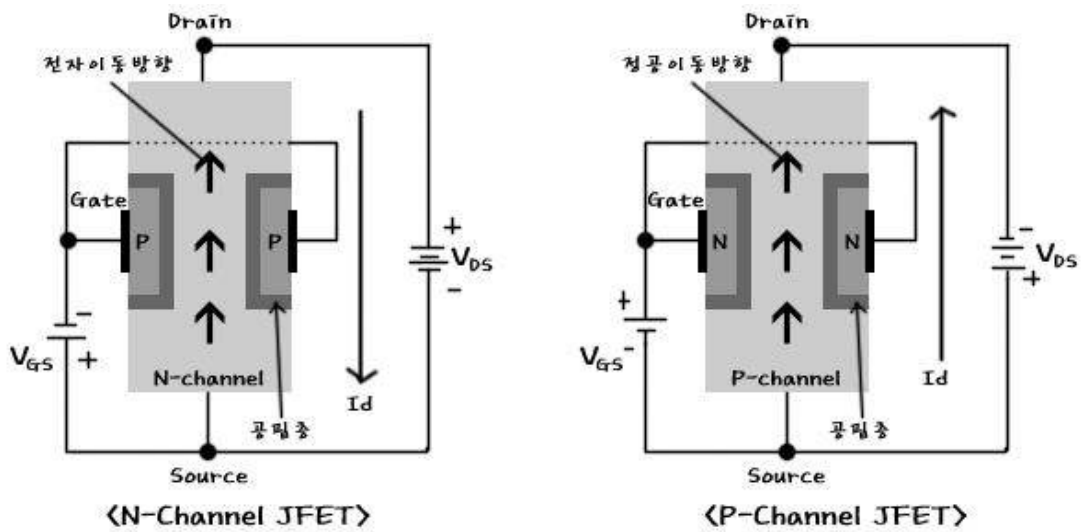


그림 2.3.5 N, P channel JFET 작동

다. TFT (Thin film Transistor)의 원리

TFT (박막트랜지스터)는 FET (전계효과 트랜지스터)의 종류 중 하나로 아주 얇은 필름 형태의 박막을 이용해서 제작된 트랜지스터를 말한다. TFT는 패널이나 디스플레이 혹은 다양한 종류의 센서 영역에 사용이 된다. 투명하거나 혹은 유연한 기판에도 사용되고 있어 더욱 주목받고 있다. 현재 대부분은 실리콘 기판을 기반으로 TFT가 제작되고 있다. TFT는 소스, 드레인 전극으로 구성되어있다. 소스 (Source), 드레인 (Drain)은 전자를 공급하고 받는 역할을 하고 소스 드레인 외에도 게이트 (Gate) 전극, 게이트 절연막이 존재한다. 게이트 전극은 활성층에 전류가 흐르는 것을 가능하거나 불가능하게 조절하는 역할을 해주고 절연막은 활성층을 게이트 전극과 분리해준다. 활성층과 게이트 전극이 붙어 있게 되면 TFT 역할을 제대로 수행할 수가 없다. 마지막으로 보호막이 존재하는데 보호막은 공정 과정에서 기판에 손상이 생기거나 수분이 침투하는 것을 방지시켜주는 역할을 한다.



그림 2.3.6 TFT 구조

2.4 이차원 물질을 기반으로 하는 반도체 소재

2차원 나노 소재는 한가지의 원자층으로 이루어진 결정화된 물질의 단층 구조를 의미한다. 2차원 나노 소재는 물질의 전기적인 특성에 따라서 도체나 반도체, 부도체 세 가지의 형태로 나눌 수 있다. 2차원 소재는 반도체 분야뿐만 아니라 태양전지나 전극, 정수와 같은 다양한 분야에서 적용되고 이용되고 있다. 수백가지의 종류를 가진 2차원 물질은 안정적인 존재가 가능하다고 설명되고 있지만, 사실은 주로 합성되어서 사용되고 있는 몇 가지의 2차원 나노 소재만이 이용되고 있다. 이차원 나노 소재는 원자층 두께가 얇은 박막이고 투명성과 유연성을 가지고 있으며 단단하고 높은 강도를 가지며 우수한 전기적인 특성을 가지는 장점을 보유하고 있다. [12] 현재 알려진 나노 소재에는 그래핀 (Graphene), 이황화 몰리브덴 (MoS₂) 등의 종류가 있고 이러한 나노 소재를 제작하는 방법으로는 물리적 박리법 혹은 화학기상증착법, 화학적 박리법과 같은 방법들이 있다. (표 2.4.1)

2차원 나노 소재는 매우 특별한 특성을 가진 만큼 이 특징을 이용해 여러 가지 디바이스 (Device)와 센서 (Sensor)의 기술개발이 활발히 이루어지고 있다. 2차원 물질의 밴드 갭 구조를 이용해 나노소자 개발도 가능하고 광센서 제작도 가능하다. 따라서 아직은 초기 단계인 이차원 나노 소재의 개발이 앞으로는 더욱 다양한 분야에 이용될 것으로 예상된다.

그래핀 계열	그래핀, 플루오르그래핀, 산화그래핀	
	육방정계 질화붕소(h-BN), BCN	
2차원 칼코겐화합물	transition metal dichalcogenide (TMD)	MoS ₂ , WS ₂ , MoSe ₂ , WSe ₂ , MoTe ₂ , WTe ₂ , ZrS ₂ , ZrSe ₂
	transition metal trichalcogenide (TMT)	TiS ₃ , TiSe ₃ , ZrS ₃ , ZrSe ₃
	metal phosphorous trichalcogenide (MPT)	MnPS ₃ , FePS ₃ , CoPS ₃ , NiPS ₃
	metal monochalcogenide (MMC)	GaS, GaSe, InSe
2차원 산화물	MoO ₃ , WO ₃ , TiO ₂ , MnO ₂ , V ₂ O ₅ , TaO ₃ , RuO ₂	
인 계열	흑린(black phosphorus), 포스포린(phosphorene)	

표 3. 여러 가지 이차원 나노소재 종류

2.4.1 그래핀 (Graphene)

그래핀이란 탄소 (C) 원자들이 육각형 반복 패턴을 통해 벌집 격자 (honeycomb lattice)로 배열되어있는 원자 한 개 두께의 탄소 원자층이다. 원자 배열 방식에 따라 아주 단단한 다이아몬드가 되거나 부드러운 흑연 등을 만들 수 있어 이들을 동소체로 가지고 있다. 그래핀은 종이보다 백만 배는 더 얇은 소재로 너무 얇아서 실제로는 2차원으로 간주 된다. 벌집 구조의 그래핀 모양을 그림 2.4.1에 보여주었다. 그래핀이 최근에 매우 많은 관심을 받는 이유는 그래핀의 주성분인 탄소에 있다. 그래핀은 탄소 원자들이 아주 강한 공유결합을 통해 이어져 있는데 그러므로 물리적으로나 화학적으로 매우 안정적이며 강도는 매우 단단하면서 유연성이 뛰어나서 깨지지 않고 어느 정도 비틀거나 당기거나 구부릴 수 있는 장점이 있다. 그래핀은 밴드 격차가 없고 매우 우수한 열 전도체로 전자를 빠르게 움직이게 해주고 전자는 거의 방해 없이 이동하기 때문에 실리콘보다 200배 정도 빠르게 이동하게 해주는 수치이다. 또한, 온도와는 무관하게 전도성을 가지고 있으므로 실온에서 $5300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 정도로 매우 우수한 상태에서 정상적으로 작동한다. 그래핀은 0.33 nm의 매우 얇은 두께를 가지며 가시광선의 약 2.3% 정도를 흡수하며 눈부심 없이 투과해 볼 수 있고 투과도가 97.9% 정도로 투명하다. 하지만 그래핀은 앞에서 말한 것과 같이 밴드 갭이 없기 때문에 TFT 소자로 적용하기에는 무리가 있다.

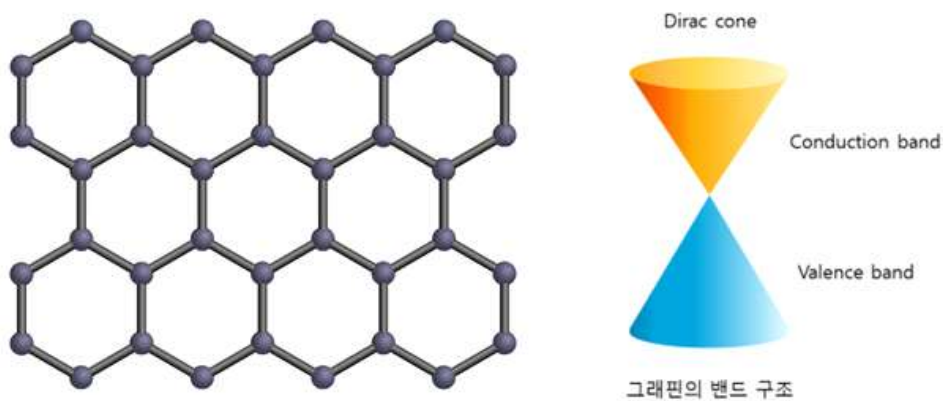


그림 2.4.1 그래핀의 결정구조 (왼쪽) 및 전자 띠 구조 (오른쪽)

2.4.2 육방정계 질화붕소 (hexagonal boron nitride, h-BN)

육방정계 질화붕소 (h-BN)는 그래핀의 육각형 벌집 구조에서 붕소 (Boron)와 질소 (Nitrogen)가 순서대로 번갈아 가며 위치하는 형태로 질소와 붕소가 1:1 비율로 이루어진 물질을 말한다. 또한, h-BN은 그래핀처럼 투명하고 유연하면서 기계적인 강도 또한 우수하다. 그러나 h-BN은 다른 2차원 물질과는 다르게 우수한 부도체 특성으로 5.5 eV 정도 되는 밴드 갭 에너지를 가지고 있다. (그림 2.4.2) h-BN은 전자와 포논 간의 상호작용이 더 약하기 때문에 다른 물질들과 비교했을 때 상대적으로 열 전도성 (층 방향으로 300W/mK)이 더 높다. 이러한 장점 때문에 높은 고휘도 LED와 같은 많은 열을 발생시키는 소자들의 재료로도 사용되고 있다. h-BN의 구조에서 붕소와 질소는 서로 강한 공유결합을 하고 있어서 물리적으로나 화학적인 구조가 매우 안정적인 구조이다. h-BN의 제조 방법에는 화학적 박리나 CVD와 같은 방법들이 있으며 대면적인 합성도 충분히 가능하지만, 결정구조 내부에 그래인 (grain)이 남기 때문에 이를 위한 연구도 이루어지고 있다. [13-14]

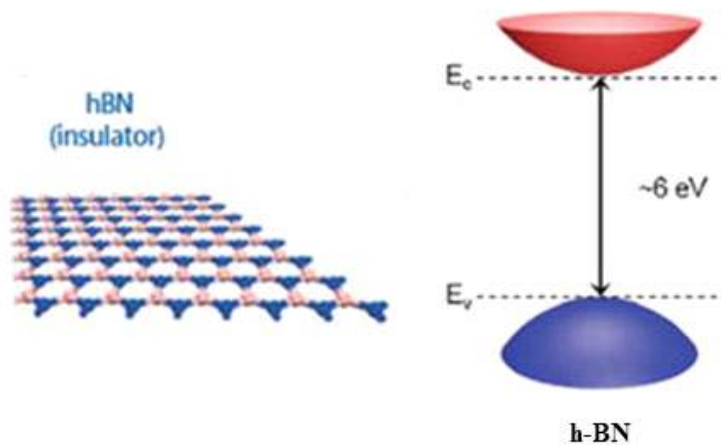


그림 2.4.2 육방정계 질화붕소의 (h-BN)의 결정구조 (왼쪽)
 및 전자 띠 구조 (오른쪽)

2.4.3 흑린 (Black phosphorus)

흑린이란 15번 원자번호를 가진 인 (P) 원자만을 요소로 하는 2차원 물질의 대표적인 신소재 중 하나이다. (그림 2.4.3 (왼쪽)) 흑린은 그래핀의 형태와 같이 단일원자를 이루고 있으며 육각형 벌집 구조로 이루어져 있고 한쪽 방향으로 구부러진 규칙적인 모양을 가진다. 흑린은 오목한 구조를 가지기 때문에 단일 층은 두 개의 원자층을 가지고 두 가지 유형의 원자간 결합을 갖고 있다. 상대적으로 짧은 결합이 같은 층의 인을 연결하고 긴 결합이 한 층의 맨 아래와 맨 위의 인을 연결하여 구성한다. 또한, 각각 층들은 약한 반 데르 발스 힘에 의해 상호 작용하며 유지되고 있다. 반도체 소재로서 재료의 희소성 또한 중요한데 흑린은 실리콘만큼이나 흔하면서 높은 전자 이동도를 가지고 있어 차세대 반도체 소재로서 기대감이 큰 소재이다. 하지만 흑린은 공기를 만났을 때 반응성이 너무 높아서 불안정하다는 한계를 가지고 있다. 흑린의 밴드 갭은 그래핀의 밴드 갭과 TMD 물질의 밴드 갭 사이의 적절한 밴드 갭을 가진다. 흑린의 밴드 갭 구조는 두께와 층수에 따라 간격이 0.3~2.0eV로 컨트롤이 가능하다. (그림 2.4.3 (오른쪽)) 이렇게 다이렉트 밴드 갭이 존재하는 반도체 소재는 빛과 상호작용을 강하게 할 수 있고 밴드 갭을 두께에 따라 제어할 수 있기 때문에 적외선부터 가시광선까지 넓은 spectrum을 광반도체 소자에 적용하기에 좋다. 흑린은 현재 태양전지 소자 연구도 활발히 이뤄지고 있고 또한 질소 분자의 가스 센서로서 연구도 진행 중이라고 한다. 흑린을 대면적으로 합성하는 기술이 아직 정리되지 않았기 때문에 다양한 연구들이 시도되고 있다. [15]

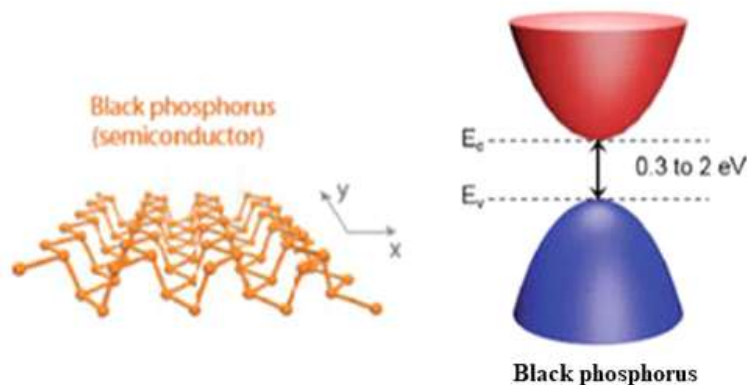


그림 2.4.3 흑린의 결정구조 (왼쪽) 및 전자 띠 구조 (오른쪽)

2.4.4 TMDs (Transition Metal Dichalcogenides , TMDs)

전이금속 칼코겐화합물 (산소족 원소 화합물)이라고 불리는 TMDs는 전이금속과 칼코겐 원소로 구성되어있는 2차원 층상 구조의 화합물로 최근 가장 많은 연구가 이루어지고 있는 물질에는 이황화 물질이 있다. 그중 대표적으로는 한 개의 전이금속 M (Mo, W 등)과 칼코겐 원소 X_2 (S_2 , Se_2 , Te_2 등) 둘이 결합한 전이금속 디칼코게나이드인 (MX_2)가 있다. 전이금속과 이황화물은 반자성의 특징을 가지고 어떠한 용매에도 녹지 않는 성질을 지니며 가장 중요한 반도체 적인 성질을 보여준다. 전이금속 디칼코게나이드는 그래핀과 유사한 층상의 구조 (그림 2.4.4 (왼쪽))를 가지며 층의 간격은 6-7Å 정도 되고 매우 강한 공유결합을 가지고 약간의 반 데르 발스 힘으로 이루어져 있다. 전이금속 디칼코게나이드의 층상 구조를 두 가지로 나눌 수 있는데 금속과 결합 하고있는 칼코겐 원소의 위치에 따라서 분류된다. 삼각기둥 모양과 팔면체 결정 모양 두 가지로 나뉘며 각각을 2H (trigonal prismatic), 1T (octahedral) 라고 구별한다. 또한, 전이금속 디칼코게나이드는 기계적 또는 화학적 박리법을 통해 단일 층으로 분리할 수 있다. 전이금속은 큰 원자번호를 가진 칼코겐 원소와 결합하면 반도체 성질인 밴드 갭을 가지게 되고 원자번호가 큰 칼코겐 원소일수록 밴드 갭 크기는 줄어든다. TMDs는 1~3eV 정도의 밴드 갭이 존재하는 반도체 적 성질을 가지고 있고 소재의 두께에 따라 구조가 변한다. 따라서 층수를 제어해서 두께를 조절하면 밴드 갭도 제어가 가능하다는 큰 장점이 있다. (그림 2.4.4 (오른쪽)) [16]

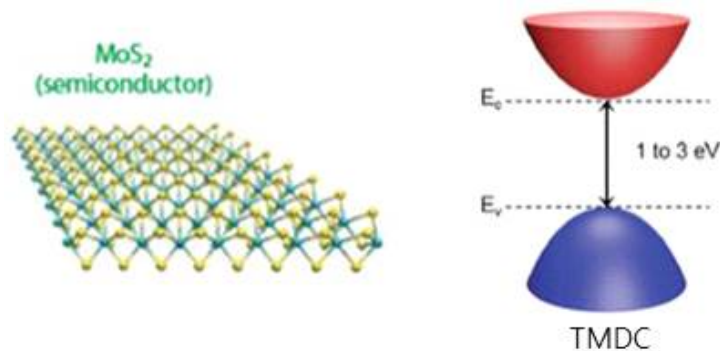


그림 2.4.4 MoS₂ 결정구조 (왼쪽) 및 전자 띠 구조 (오른쪽)

가. MoS₂ (Molybdenum disulfide)

최근에 2D 전이금속 디칼코제나이드에 관한 연구가 급속도로 성장하고 있다. 이황화 몰리브덴 (MoS₂)는 전이금속 디칼코제나이드의 종류 중 하나인 물질로 독특한 전기적 및 광학적 특성을 가진 물질이다. 전이금속 디칼코제나이드의 물질들은 MX₂의 형태를 가지는데 이황화 몰리브덴도 그에 해당하는 분자 구조 물질이다. MoS₂는 전이금속 원자인 몰리브데늄 (Mo)과 두 개의 칼코젠 원소 황 (S) 원자 사이에 격자구조로 되어 있다. 이황화 몰리브덴은 반 데르 발스 힘으로 인해 쌓인 3개의 원자층 (S-Mo-S)을 가지는 샌드위치 식 구조로 구성되어있고 흑연과 같은 층의 구조로 되어있다. 각 층의 구조가 반 데르 발스의 힘으로 결합 되어있기 때문에 물리적 화학적으로 각 층간을 분리할 수 있다. 한 개 층의 두께는 0.65 nm 정도의 두께로 매우 얇은 두께를 가지고 있고 면적에 비해 낮은 부피를 가지기 때문에 매우 작은 소자를 만들기에 좋다. 이황화 몰리브덴의 밴드 갭 구조를 보면 다층일 때에는 간접 밴드 갭을 가지고 있지만, 단층일 경우에는 밴드 갭 천이가 되어 직접 밴드 갭을 가지게 된다 [27] (그림 2.45) 다층구조일 때는 1.2-1.3 eV의 밴드 갭 성질을 가지고 단층으로 박리될 경우 1.9 eV로 변해서 다층일 때와 다른 특성을 보인다. [17-18]

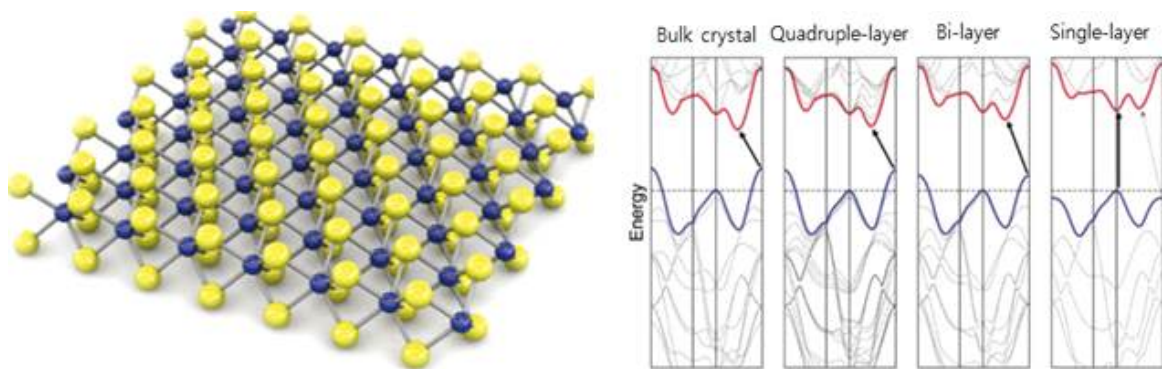


그림 2.45 MoS₂의 결정구조 및 층수에 따른 밴드 갭 천이

이황화 몰리브덴의 한 층의 두께가 매우 얇은 nm 단위인 만큼 얇고 잘 휘어져 유연한 소자로 사용할 수 있고 매우 투명하므로 광 반응 센서로도 적용할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 전자 이동도가 $\sim 100,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 매우 높은 그래핀에 비해서는 비교적 낮지만 2D 전이금속 디칼코게나이드 물질 중에서는 높은 전자 이동도인 $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상으로 밴드 갭이 없다는 단점을 가진 그래핀의 최고의 문제점을 해결하여 트랜지스터 스위치 기능을 적용 시켜 On/Off를 가능하게 한다.

나. 이황화 몰리브덴 MoS_2 합성 방법

이황화 몰리브덴 MoS_2 를 성장시키는 방법에는 수열 합성법, 시브이디 (CVD), 스퍼터링, 테이프 박리법 등 여러 가지 방법들이 있다. 첫 번째로 수열 합성법이란 높은 증기압에서 고온 수용액으로부터 물질을 결정화시키는 방법으로 실험과정이 매우 단순하고 합성된 MoS_2 를 도포하는 방법을 사용하기 때문에 전계 소자 제작 시 매우 간편, 용이한 장점이 있습니다. 그리고 많은 장비를 필요로 하지 않고 한꺼번에 많은 양을 제조할 수 있습니다.

CVD 방법은 기판 표면에 생성물이 쌓여 얇은 막을 형성시키도록 하는 방법으로 이는 고품질 박막을 얻을 수 있고 균일하고 크기를 제어할 수 있도록 제작할 수 있어 MoS_2 박막을 효과적으로 성장시킬 수 있는 방법이다. 하지만 CVD 방법을 통해 성장된 MoS_2 는 고온에서 성장이 필요하기 때문에 고온에 견디지 못하는 기판에는 MoS_2 를 올리기 위해서는 고온에 견딜 수 있는 기판 위에 성장한 후에 트랜스퍼 방법을 이용해야 한다. 또한, 공간이 협소하기 때문에 대면적으로 큰 기판에 성장하는 것 또한 어렵다. 스퍼터링 방법은 플라즈마를 이온화된 가스로 타겟에 충돌시켜 원자를 분출시키고 그것을 기판에 막으로 형성시키는 방법이다. 하지만 스퍼터링 역시 타겟이 재료가 되기 때문에 재료가 한정적이고 가격이 비싸며 기판이 과열되기 쉽다는 단점이 있다. 마지막으로 테이프 박리법은 MoS_2 덩어리를 테이프에 입혀 원하는 기판에 붙였다 떼다를 반복해 원하는 기판에 전송하는 방법이다. 전송이 쉽다는 장점이 있지만, 그 외에 두께 조절이나 레이어 조절이 어렵고 물리적인 힘으로 전사시키는 방법이기 때문에 쉽게 박막이 떨어

질 수 있다는 단점이 존재한다.

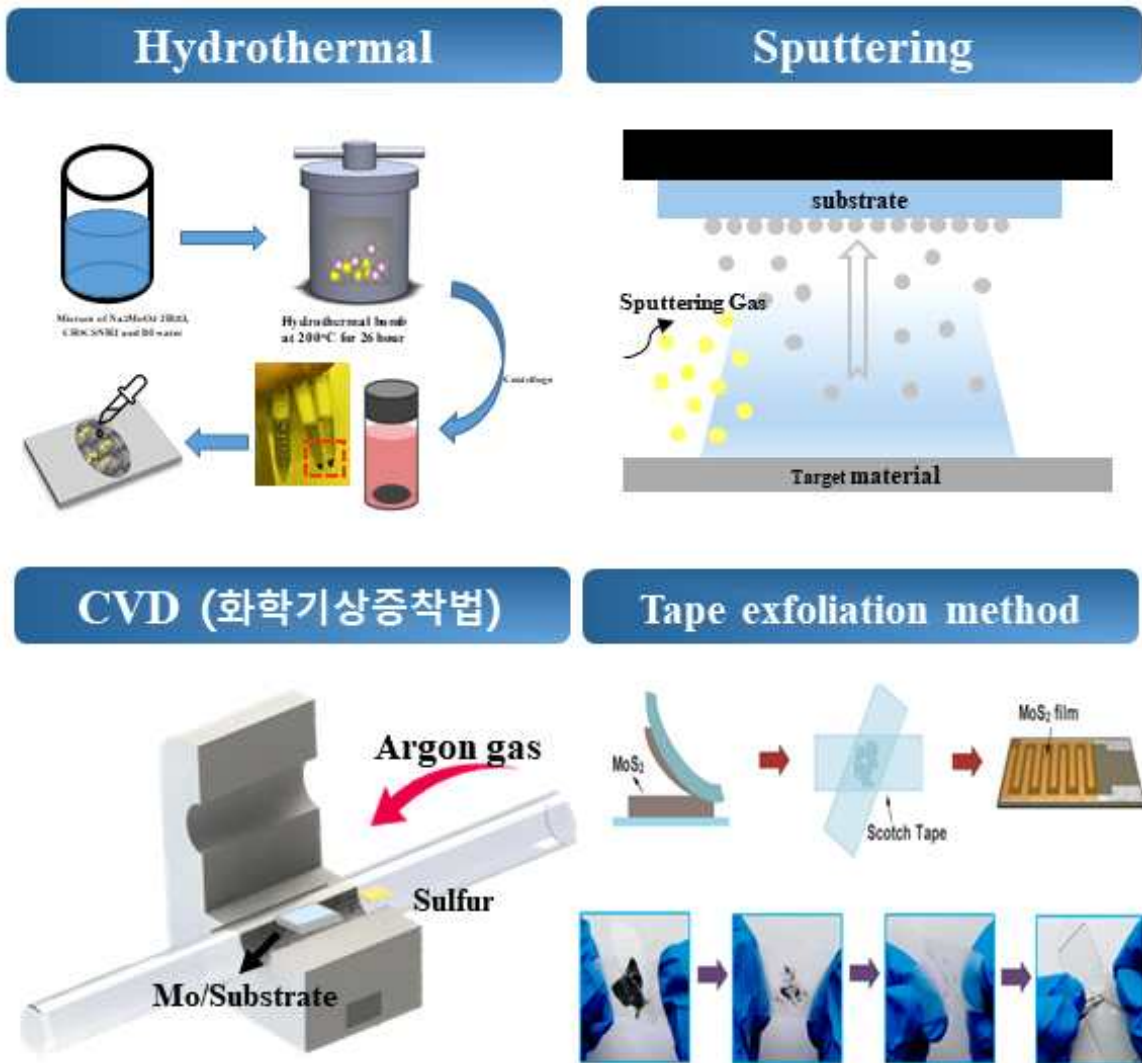


그림 2.4.6 다양한 MoS₂ 성장 방법 (수열합성법, 스퍼터링, CVD, 테이프 박리법)

제3장 실험방법 및 결과

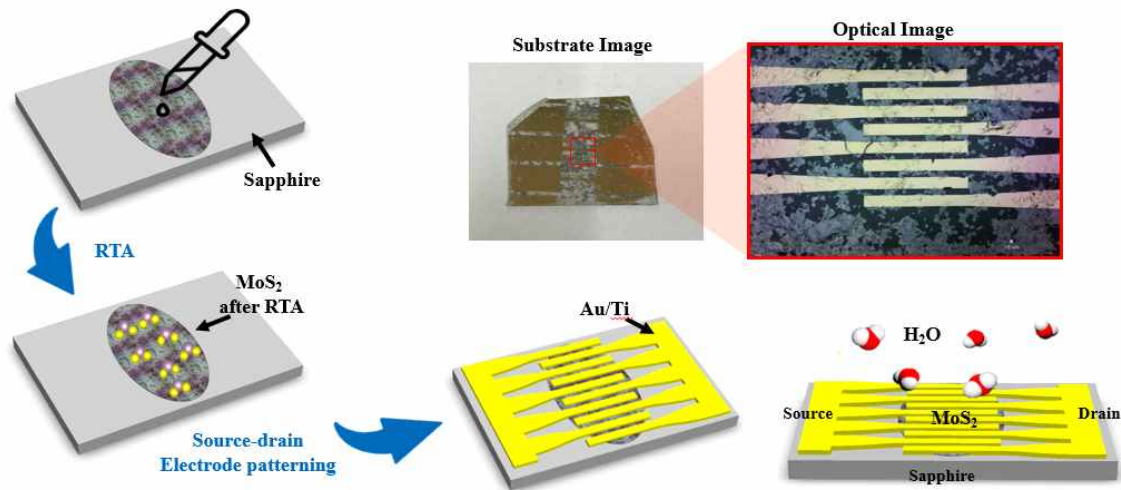


그림 3.1 MoS₂ 기반 호흡 센서 제작 과정 및 모식도

그림 3.1은 수열합성 (Hydrothermal)을 통해 성장 된 MoS₂ 기반으로 호흡 센서를 제작한 후 전체 제작 과정을 보여주는 모식도이다. MoS₂를 수열 합성법을 통해 성장시킨 후에 센서를 제작할 기판인 사파이어 (Sapphire) 기판에 도포를 해준다. 그 후에 수열합성을 통해 성장 된 MoS₂가 1T@2H-MoS₂ 구조로 성장 되기 때문에 고품질 박막 MoS₂ 구조인 2H-MoS₂ 구조로 변화시켜주기 위해 열처리를 진행하였다. 열처리를 진행한 후에 센서 제작을 위해 전극 패터닝을 하고 E-beam 장비를 이용해 Ti, Au를 5 nm, 50 nm 증착하였다. 완성된 센서를 호흡에서 나오는 H₂O와 MoS₂의 반응에 따른 전류변화를 측정하는 방법으로 실험을 진행했다.

3.1 2차원 나노 물질 MoS₂ 성장

3.1.1 수열 합성법 (Hydrothermal)을 통한 MoS₂ 합성 및 특성 분석

MoS₂를 합성하는 방법에는 수열 합성법, CVD, 스퍼터링, 테이프 박리법 등 다양한 성장 방법이 존재한다. 그중 수열 합성법 (Hydrothermal)은 금속을 포함하는 용액을 고온, 고압에서 다양하게 변화시켜 물질을 결정화시키는 방법이다. 수열합성 용기 속의 온도를 끓는점 이상으로 올리게 되면 물은 수증기로 변화하게 되고 그림 용기 내부에 압력이 발생하게 되고 내부에 들어있는 금속 물질이 용해된 용액에서 반응이 발생한다. 따라서 용기는 높은 온도와 압력을 견딜 수 있는 강철로 만들어져 있다. 수열 합성법은 금속염이나 산화물, 수화물 등을 현탁액 상태로 만들어 물질의 용해도, 압력, 온도, 농도와 같은 것에 의해 조절을 해서 원하는 결정을 성장시키는 방법이다. 수열 합성은 다른 공정 과정을 통해 MoS₂를 성장시키는 방법보다 반응속도가 빨라 시간을 절약할 수 있고 분산성이 양호에 균일한 결정성을 가지는 화합물을 제조할 때 매우 쉬움을 장점으로 갖고 있다. 또한, 압력이나 온도, 용액의 첨가제 조절을 통해서 형상이나 순도 제어가 가능하고 수열 합성법을 통해서 합성된 박막을 원하는 기판에 도포하는 방법을 사용하기 때문에 전사가 쉽고 CVD와 스퍼터링 같은 고온에서 성장시키는 방법과 다르게 고온에서 열에 견디지 못하는 기판에 전사가 가능하단 장점도 갖고 있다. 또한, 챔버에 로딩해야 하는 이런 방법들과는 다르게 도포만 하면 되기 때문에 기판의 크기에 대한 제한 역시 없다. 하지만 수열 합성법에도 단점이 없는 것은 아니다. 용매를 제거하는 단계에서 불균일하고 불순물이 많이 포함되어 있어서 불 균일한 결정상을 가진다. 또한, 합성을 통해 성장 된 MoS₂를 분리하는 과정에서 응집이나 오염이 발생할 수도 있다.

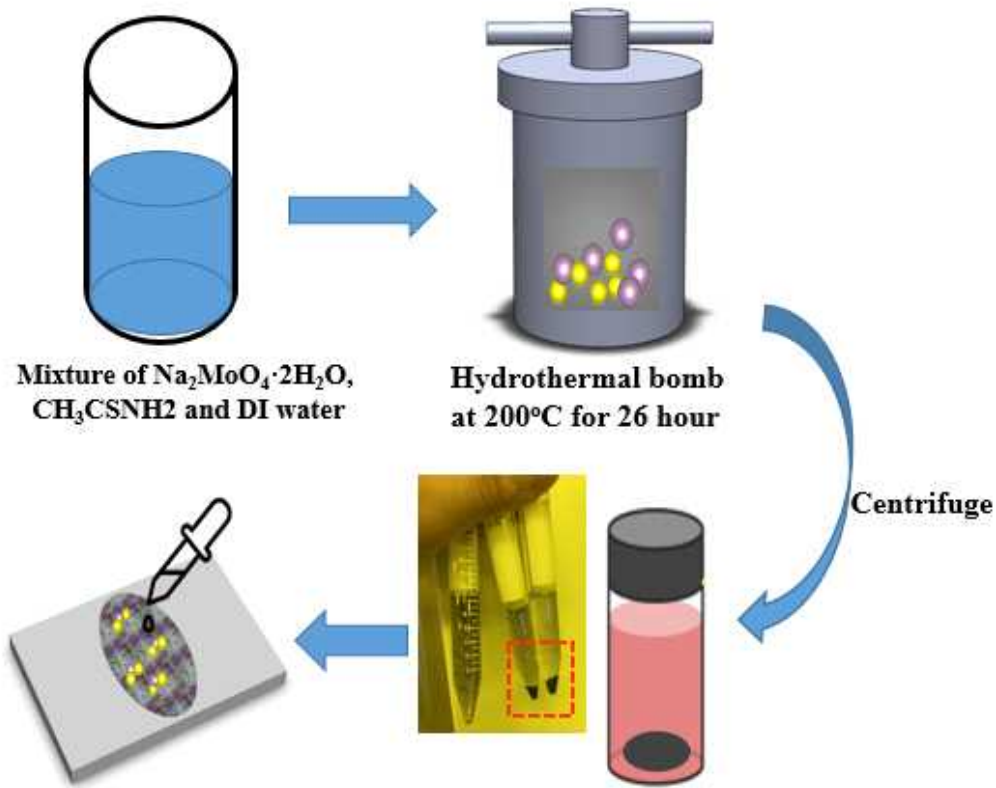


그림 3.1.1 수열 합성법을 이용한 MoS₂ 합성 방법 과정

그림 3.1.1은 수열 합성을 이용해 MoS₂를 성장하는 방법을 순서대로 보여준다. 먼저 Na₂MoO₄·2H₂O 0.15 g과 CH₃CSNH₂ 0.3 g을 DI water 50 mL 용액이 담긴 비커에 완벽히 용해 시킨다. 다음으로 수열 합성 반응기에 200 °C의 온도로 26시간 동안 반응시킨다. 그 후에 원심분리기를 통해 MoS₂와 용액을 분리하였고 교반 된 용액은 폐기하였다. 분리된 MoS₂는 아세톤을 이용해 세척하고 그다음 원심분리기를 통해 다시 한번 MoS₂와 아세톤을 분리해 아세톤을 폐기하고 MoS₂와 DI water를 섞어 기판에 drop-coating 방법으로 도포 하였다.

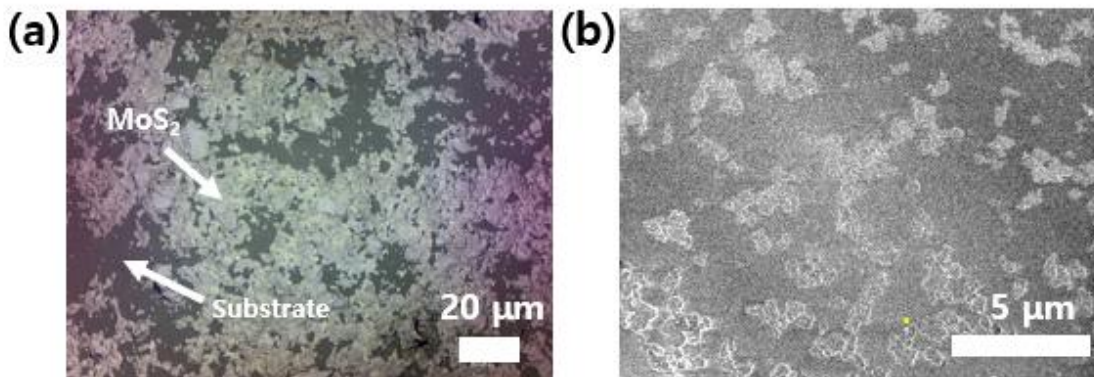


그림 3.1.2 수열 합성법을 통해 합성된 MoS₂의
 (a) 광학현미경 및 (b) SEM 이미지

그림 3.1.2는 수열 합성법을 이용해 만들어진 MoS₂의 광학현미경, SEM 이미지이다. 광학현미경 이미지를 보면 사파이어 (Sapphire) 기판 위에 MoS₂가 불규칙적으로 도포되어 있음을 확인할 수 있다. 광학현미경 이미지에서 하얀색으로 보이는 부분이 도포되어 기판 위에 도포된 MoS₂의 이미지이고 어두운색 부분이 MoS₂가 도포되지 않은 사파이어 기판의 광학현미경 이미지이다. 이를 통해 수열 합성을 통해 성장 된 MoS₂를 기판에 전면에 균일하게 도포 하지 못하고 불규칙적으로 국부적인 증착이 됨을 확인할 수 있다.

3.1.2 화학기상증착법 (CVD)을 통한 MoS₂ 성장 및 분석

수열 합성법 이외에도 MoS₂를 성장시키는 방법에는 화학기상증착법 (CVD) 방법이 있다. CVD 방법은 원하는 가스를 주입해서 화학 반응을 만들어내 기판 표면에 얇은 막을 생성시키는 방법이다. CVD 방법은 고품질 박막을 형성시킬 때 매우 좋은 방법으로 크기나 박막의 층수를 제어하는 것이 가능하다.

본 실험에서는 화학기상증착법을 이용해 MoS₂를 성장시키기 위해서 리소그래피 (Lithography) 방법을 이용하여 패터닝 (Patterning)을 먼저 진행한 후에 E-beam evaporation으로 Mo를 증착한 후 CVD 방법을 이용해 황화시키는 순서로 진행했다. 패터닝 없이 기판 전체 면적에 Mo를 바로 증착한 후에 CVD로 황화를 진행했다면 MoS₂가 불규칙적으로 무분별한 모양과 크기로 성장 돼버리기 때문에 플레이크에 크기와 모양 위치 등을 제어하기 어렵다. 따라서 우리는 TFT 소자로 제작하기 쉽게 하려고 리소그래피 방법을 통해 사파이어 기판에 패터닝을 진행하였다. [19]

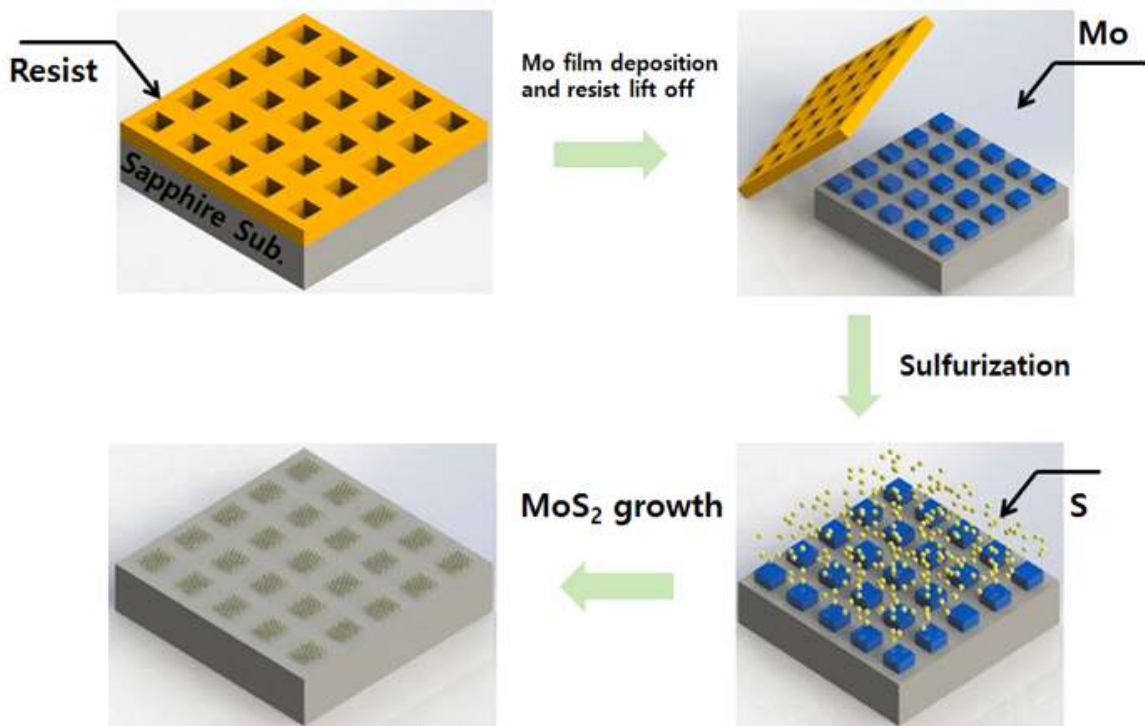


그림 3.1.3 Molybdenum 패터닝 및 CVD 성장 과정

그림 3.1.3은 Molybdenum을 리소그래피 공정을 이용해서 패터닝을 하고 E-beam evaporation을 이용해 Mo를 1nm 증착한 후 CVD 장비를 이용해 황화시키는 과정을 보여주는 그림이다. 먼저 사파이어 기판에 Negative PR을 도포한 후에 Spin Coating을 이용해서 얇게 펴 바르고 Hot plate에 90 °C에서 90초간 Soft Baking을 진행해서 건조 시켰다. 다음 Mask Aliner 장비에 건조된 PR이 올라간 사파이어 기판을 로딩시킨 후 사각형 패턴 모양의 Mask를 올리고 UV 빛에 노광시킨 후 다시 한번 Post-Exposure Bake를 Hot plate에서 110 °C에서 90초간 건조해 주었다. 건조된 패터닝 된 기판을 Developer 용액에 담가 PR을 제거했다. 리소그래피 과정을 진행한 후에 E-beam evaporation 장비를 이용해 Molybdenum을 1nm 증착시키고 Acetone을 이용해 Lift-off를 진행하였다.

패터닝 후 Mo가 1nm 올라간 사파이어 기판을 CVD 장비에 로딩해 석영 (quartz)으로 제작된 챔버 (Chamber) 내부에서 고온에서 Mo와 S를 화학 반응을 통해 합성시켜 MoS₂를 성장했다. CVD 내부에서도 MoS₂를 성장시키는 여러 가지 방법이 있지만 우리는 앞에서 설명한 것처럼 먼저 E-beam evaporation 방법을 이용해 원하는 기판에 Mo 필름을 증착시킨 후에 CVD 방법으로 Sulfur와 Mo 필름을 화학적으로 합성시켜 황화 (Sulfurization) 시키는 방법을 이용했다.

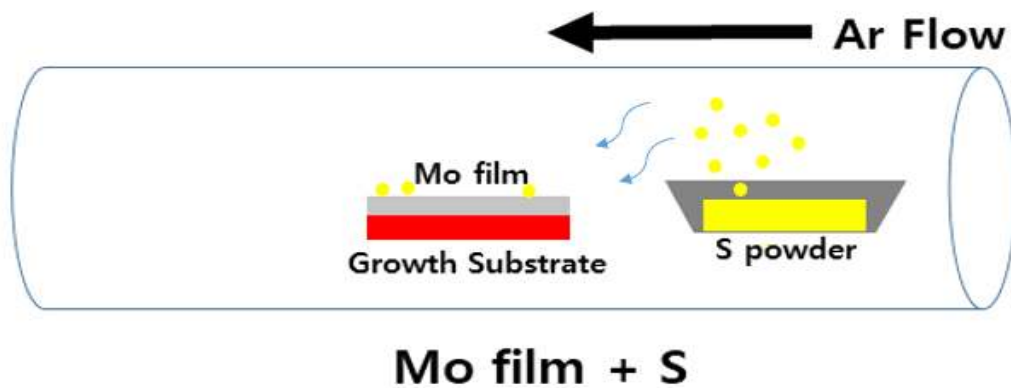


그림 3.1.4 CVD 챔버 (Chamber) 내부에서 MoS₂를 박막 성장시키는 방법

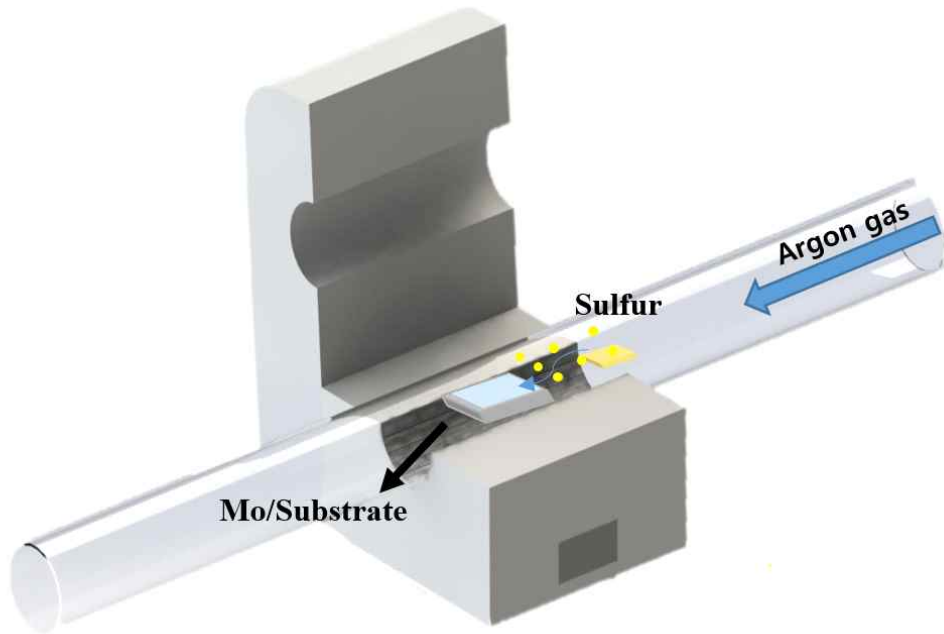


그림 3.1.5 MoS₂ 성장을 위한 CVD 개략도

챔버 내부에서 황화 시키기 위해서 우리는 Sulfur를 0.8 g을 세라믹 도가니에 넣어서 챔버 내부에 넣은 후 Heating zone에서 약간 벗어난 외부에 놓았다. 그 후 Mo가 1 nm 패터닝 되어 올라간 사파이어 기판을 챔버 한가운데 Heating zone에 로딩시키고 고진공 상태로 만들었다. 고진공 상태가 된 챔버 내부에 불활성 가스 AR (Argon)을 100 sccm 주입해 flow 시켜 주었다. 다음 챔버 내부의 온도를 680 °C 분위기로 만든 후 5분간 성장시켜 주었고 그 후 완전히 챔버를 식혀 성장을 완성 시켰다.

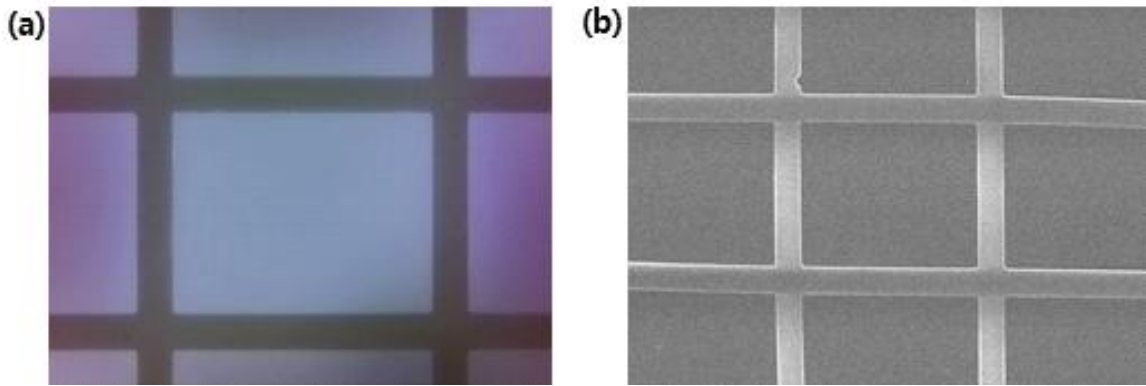


그림 3.1.6 화학기상증착법을 통해 성장 된 MoS₂의

(a) 광학현미경 및 (b) SEM 이미지

그림 3.1.6은 CVD 방법을 통해 성장 된 MoS₂의 광학현미경 이미지 및 SEM 이미지다. Molybdenum을 사각형 패턴 모양으로 패터닝 한 후 성장시켰기 때문에 MoS₂가 사각형 패턴 모양으로 잘 성장 되었고 이렇게 사각형 패턴 모양으로 배열되어 성장 된 MoS₂는 TFT 소자를 제작할 때 매우 쉬울 것으로 예상된다. 또한, 원하는 모양과 크기를 제어해 CVD를 이용해 대면적으로 성장할 수 있음을 확인시켜 주었다.

3.1.3 화학기상증착법과 수열 합성법으로 성장 된 MoS₂ 특성 비교

두 가지 성장 방법을 이용해서 성장시킨 MoS₂를 구조적 차이, 층수, 결함 (defect) 등 여러 가지에 대한 분석을 진행하였다. 먼저, Raman 분광기를 이용해 분석하는 Raman 분석법은 빛이 특정 매질을 통과하여 지나갈 때 산란 된 빛의 세기를 주파수에 따라서 반복된 피크 (Peak)로 표시하여 나오는 spectrum을 분석하여 분자의 특성이나 층수, 결함 등을 분석해 내는 방법이다. MoS₂의 대표적인 Raman 진동 피크인 E_{2g}¹ peak과 A_{1g} peak이 있다. E_{2g}¹는 Mo와 S의 수평 진동 피크이고 A_{1g}는 S의 수직 진동 피크이다. MoS₂의 두 개의 피크 간격이 넓은지 좁은지를 통해서 MoS₂가 단층인지 벌크 (Bulk)한 상태인지 예측할 수 있다. 수열합성을 통해 성장 된 MoS₂는 E_{2g}¹ peak과 A_{1g} peak의 차이가 25.4 cm⁻¹로 매우 벌크한 상태인 것을 확인하였고

CVD로 성장된 MoS₂는 E¹_{2g} peak와 A_{1g} peak의 차이가 22.1 cm⁻¹로 보통 두 층, 세 층 정도의 MoS₂에서 확인되는 피크 차이인 것을 확인하였다. 두 성장 방법 모두 MoS₂가 박막이 성공적으로 성장됨을 확인하였다. 하지만 수열 합성된 MoS₂의 경우 200 cm⁻¹ 피크가 발생한 것을 확인할 수 있다. 선행 연구에 따르면 200 cm⁻¹의 피크는 MoS₂가 옥타헤드랄 (1T)@헥사날 (2H)-MoS₂로 성장됨을 나타내었다. 반면 CVD로 성장된 박막의 경우 200 cm⁻¹ 없이 E¹_{2g}와 A_{1g} 피크만 존재 하기 때문에 고품질의 2H 구조로 성장됨을 알 수 있다. 1T 구조는 도체의 복수 구조상이며 2H는 반도체의 복수 구조상이다. (그림3.1.8)

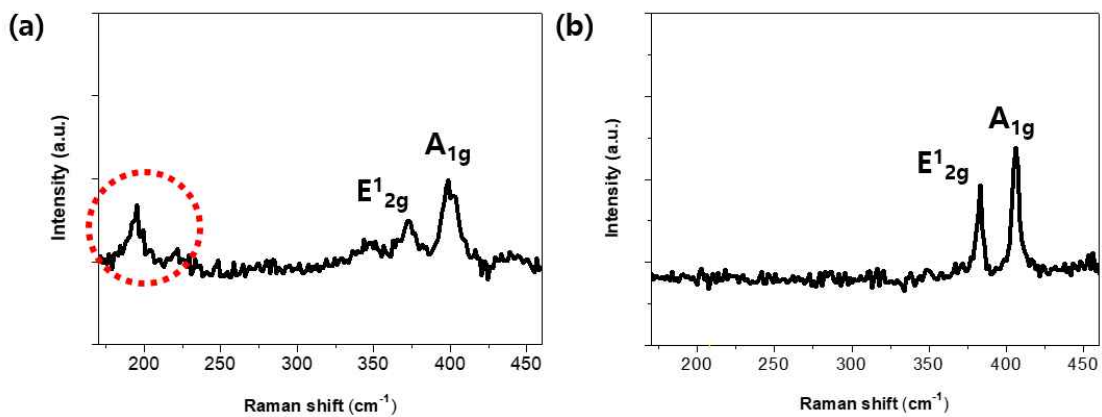


그림 3.1.7 수열 합성법과 CVD를 통해 제작된 MoS₂ 특성 비교 (a) 1T@2H-MoS₂ 구조 Raman spectrum (b) MoS₂ E¹_{2g}와 A_{1g} peak

이 구조적인 차이는 MoS₂를 수열 합성법을 이용해 성장하는 과정에서 수열 합성 반응기에서 용매열에 반응하는 동안에 온도와 용매의 변화로 인해서 2H-MoS₂ 상에서 구조가 불안정해지고 물질 자체에도 구조의 변화가 발생해서 생긴 피크로 판단된다. 1T@2H-MoS₂ 구조적인 차이는 선행연구 결과에 따르면 1T@2H-MoS₂ 구조의 Mo와 S의 비율을 확인해 본 결과 1:1.89의 비를 가졌고 2H-MoS₂의 Mo와 S의 비율을 확인해 본 결과 1:1.98로 거의 1:2에 가까운 Mo와 S의 비율을 가진다고 보고하고 있다. [20] 따라서 1T@2H-MoS₂ 구조가 2H-MoS₂에 비해 S vacancy가 더 많은 것으로 판단된다.

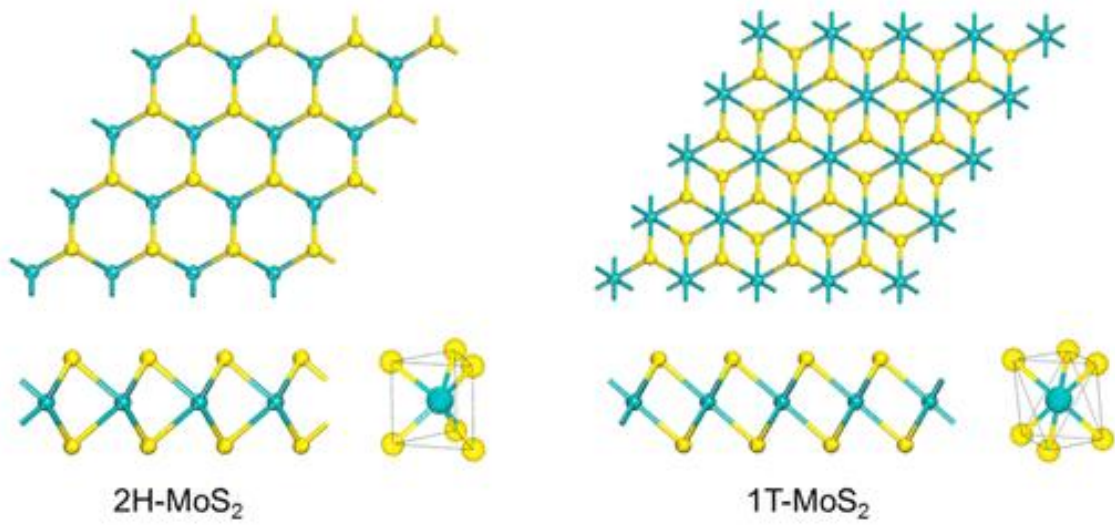


그림 3.1.8 1T@2H-MoS₂ 구조와 2H-MoS₂의 결정구조 이미지 [21]

3.2 수열합성 기반 MoS₂ 성장 조건 변화를 통한 특성 향상

3.2.1 수열 합성법 성장 조건 변화를 통한 MoS₂ 분석

선행연구에서 CVD로 성장된 MoS₂를 이용한 호흡 센서는 1초 이하로 빠른 반응을 보였지만 수열 합성된 MoS₂를 이용한 호흡 센서는 10초 이상 늦은 반응속도를 나타냈다. 수열 합성이 대량생산의 장점이 있지만 낮은 반응속도로 인한 문제점을 보였기 때문에 본 연구에서는 수열 합성법을 이용해서 CVD에서 성장된 MoS₂와 같은 2H-MoS₂ 구조의 고품질 박막을 만들어보기 위해 수열 합성 성장 조건을 다양하게 변화시켜 고품질 박막 MoS₂를 제작해 보려고 한다. 먼저 수열 합성 성장 과정에서 변화시킬 수 있는 변수에는 성장온도, 성장시간 혹은 합성하기 위해 사용되는 주재료인 Na₂MoO₄·2H₂O와 CH₃CSNH₂의 양을 조절하는 방법이 있다. 그중 우리는 성장온도와 성장시간을 조건에 따라 변경해서 광학현미경 이미지, SEM 이미지 및 Raman 분석을 진행하였다.

Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.15g	0.15g	0.15g	0.15g	0.15g
CH ₃ CSNH ₂	0.3g	0.3g	0.3g	0.3g	0.3g
DI Water	50mL	50mL	50mL	50mL	50mL
성장 온도	200°C	200°C	200°C	200°C	220°C
성장 시간	22h	24h	26h	28h	24h

표 4. 고품질 MoS₂ 수열 합성 성장 조건 변화

먼저 MoS₂의 박막의 두께, 모양, 형상, 크기, 결정구조 등을 변화시켜 보기 위해 우리는 수열 합성에서 바꿀 수 있는 첫 번째 변수인 성장시간을 변경시켜 보았다. 첫 번째로 성장온도를 2시간 간격으로 변화시키며 MoS₂의 성장 거동을 확인하였다. 일반적으로 수열 합성법을 통해 MoS₂를 성장시킬 때 기본적으로 24시간 정도를 성장시키기 때문에 [22] 우리는 2시간 간격으로 시간 간격을 주며 차이를 확인하였다. 성장시간은 22시간, 24시간, 26시간, 28시간으로 4가지 조건을 이용하여 성장시켰다. 성

장 후 광학현미경 이미지를 통해 먼저 확인해 보면 각각 온도에 따른 이미지가 큰 차이가 없어 보인다. (그림 3.2.1)

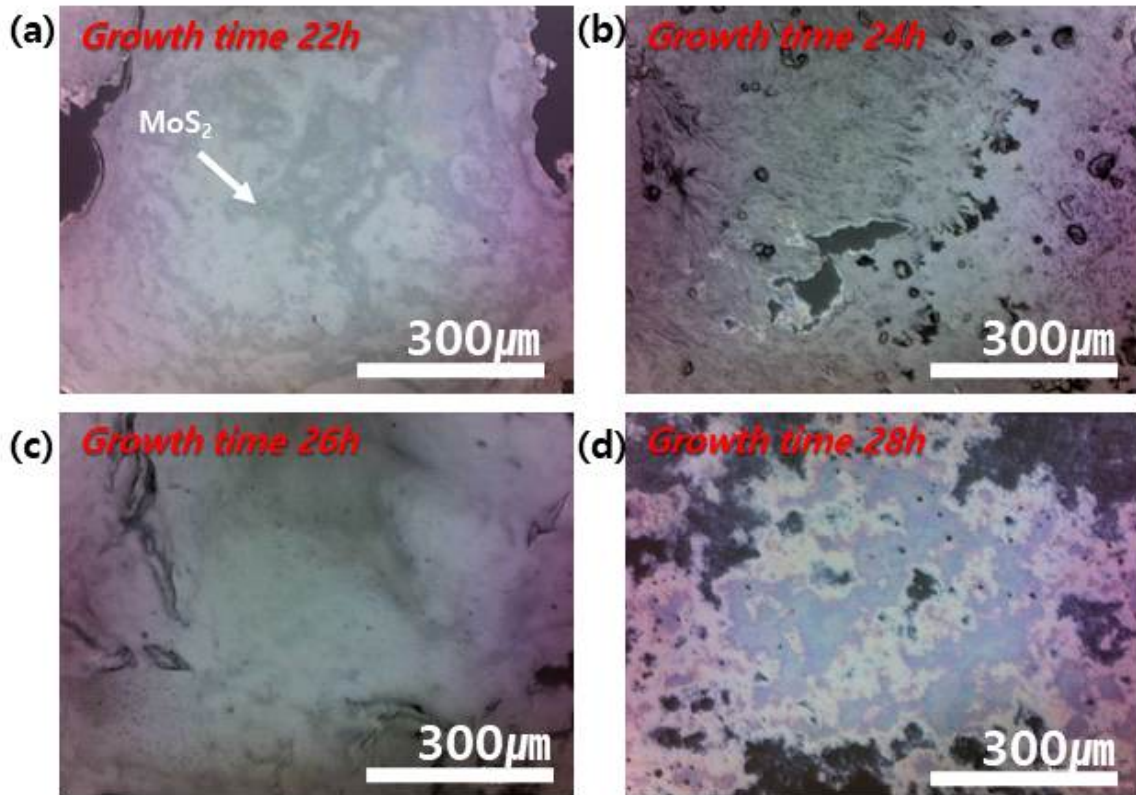


그림 3.2.1 성장시간 (a) 22시간 (b) 24시간 (c) 26시간 (d) 28시간으로 성장된 MoS₂ 광학현미경 이미지

하지만 Raman spectrum 분석을 통해서 확인해 보면 22시간 동안 성장한 MoS₂에서는 1T 구조가 확인되지 않았고 E_{2g}¹ peak과 A_{1g} peak을 확인했을 때 MoS₂가 거의 성장이 되지 않은 것처럼 픽 (peak)이 매우 낮은 것을 확인할 수 있다. 두 번째로 24시간 동안 성장 된 MoS₂를 Raman spectrum을 관찰해보면 E_{2g}¹ peak과 A_{1g} peak의 세기가 커지면서 반폭치가 줄어드는 것으로 보아 MoS₂ 박막의 품질이 향상 됐음을 알 수 있고 200 cm⁻¹ 영역의 절정이 발생하는 것으로 보아 1T@2H 구조로 성장됨을 알 수 있다. 26시간 성장한 MoS₂에서는 24시간과 같이 E_{2g}¹ peak과 A_{1g} peak이 명확하고 MoS₂가 잘 성장 된 것처럼 확인되었고 24시간에 비해 Intensity도 더 높아지고 반폭치 역시 더 커진 것으로 보아 결정성이 24시간보다 더 좋아진 것으로 확인

된다. 마지막으로 28시간 동안 성장 된 MoS₂는 22시간과 마찬가지로 E_{2g}¹ peak과 A_{1g} peak이 매우 낮아 MoS₂가 품질이 떨어지는 것으로 판단된다. (그림 3.2.2)

그림 3.2.2의 (b) 그래프는 CVD 조건을 통해 성장 된 MoS₂이다. 완벽한 2H-MoS₂ 구조를 가지며 수열 합성을 통해서도 CVD 방법을 이용해 성장 된 MoS₂와 같이 2H 구조의 고품질 MoS₂를 만들 수 있다면 호흡 반응 역시 더 좋을 것으로 예상된다.

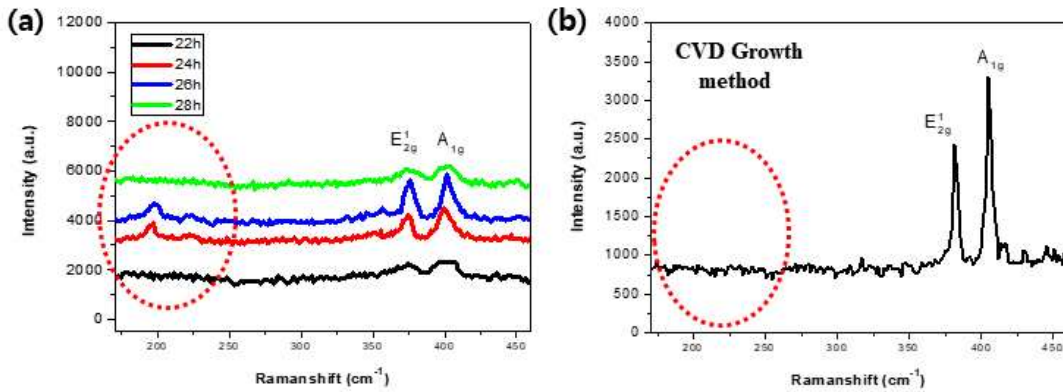


그림 3.2.2 (a) 수열 합성법 성장시간에 따른 MoS₂의 Raman spectrum

(b) CVD 방법을 이용해 성장 된 MoS₂의 Raman spectrum

다음으로 성장온도를 변화시켜 광학현미경 이미지, SEM 이미지 Raman spectrum을 확인해 보았다. (그림 3.2.3) 광학현미경 이미지와 SEM 이미지를 확인했을 때는 성장시간에 따라서 변화를 관찰했을 때와 같이 큰 차이가 관찰되지 않았다. Raman spectrum을 분석해봤을 때 역시 두 조건 모두 1T@2H 구조의 MoS₂로 성장 되었다. 하지만 상대적으로 좁은 반치 폭이나 샤프한 형태를 보이는 Raman spectrum인 200도의 조건 성장 방법이 더 좋은 상태의 MoS₂로 성장 되었음을 확인하였다. (그림 2.3.4)

성장시간과 온도를 변경시켜가며 MoS₂ 성장 거동을 확인해 26시간의 성장시간과 200 °C의 온도에서 가장 성장이 잘 되었음을 확인하였다. 하지만 여전히 1T@2H의 금속/반도체 복합 구조상을 가지므로 S 결함이 많은 저품질의 MoS₂ 박막이 형성된 것으로 판단된다. 따라서 단순 합성조건으로는 CVD처럼 2H 복수 구조상의 MoS₂ 박막으로 만들기는 어렵고 따라서 빠른 반응 회복 속도를 갖는 호흡 센서의 제작이 어려울 것으로 판단된다.

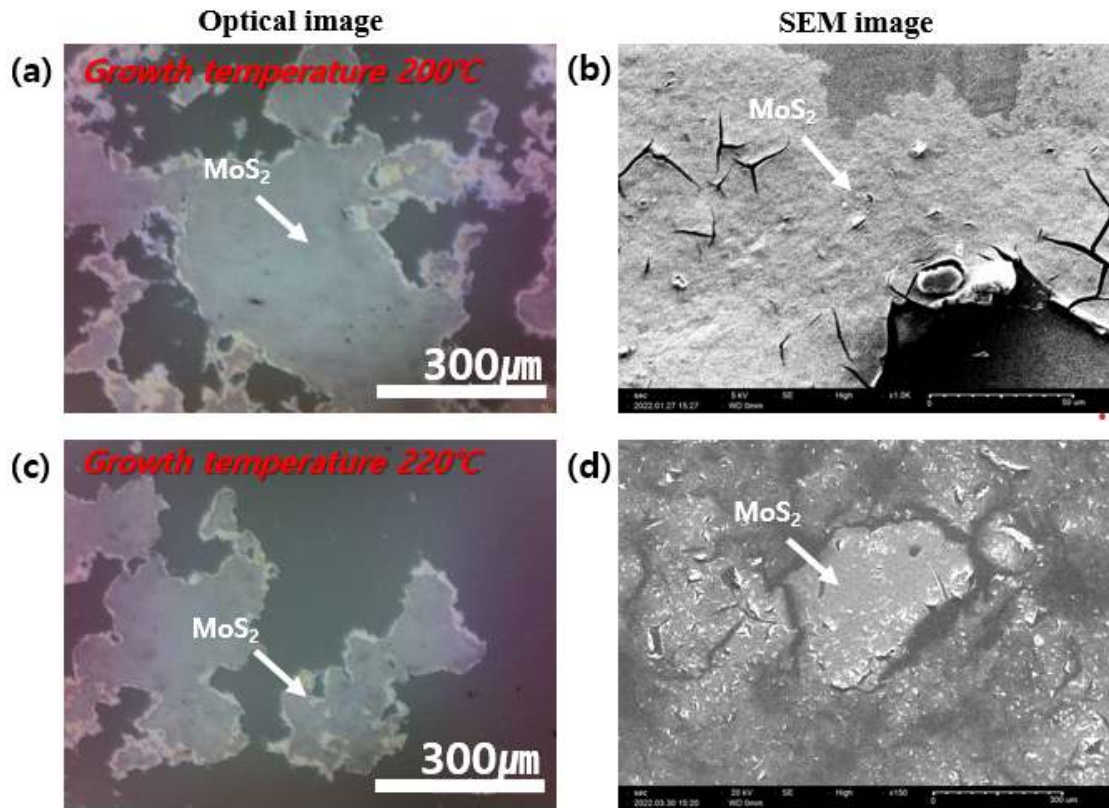


그림 3.2.3 (a),(b) 성장온도 200 °C에서 성장 된 MoS₂ 광학현미경 이미지 및 SEM 이미지 (c),(d) 성장온도 220 °C에서 성장 된 MoS₂ 광학현미경 이미지 및 SEM 이미지

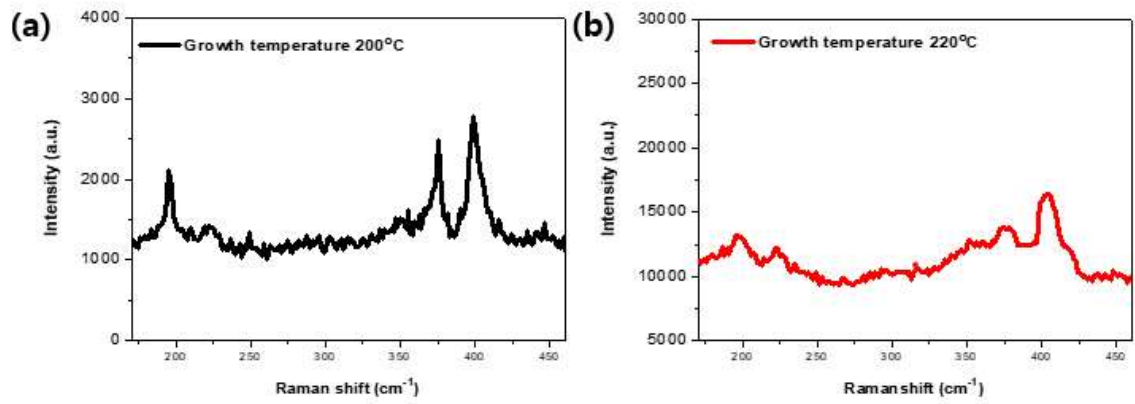


그림 3.2.4 (a),(b) 성장온도 200 °C, 220 °C에서 성장 된 MoS₂ Raman spectrum

3.2.2 수열합성법으로 성장 후 열처리를 통한 MoS₂ 구조 변화

본 연구에서 우리는 MoS₂ 성장 방법 중 수열 합성 방법을 통해 합성된 MoS₂를 이용하여 정밀한 호흡 측정이 가능한 호흡 센서를 개발하고자 한다. 우리가 만들고 싶은 MoS₂를 결정화시키기 위해 우리는 Na₂MoO₄·2H₂O와 CH₃CSNH₂, DI water를 혼합해 수열 합성 반응기에 200 °C의 온도로 26시간 동안 성장시켰다. 성장된 MoS₂를 원심분리기를 이용해 MoS₂ 결정을 완전히 분리해 준비하였다. 앞에서 설명한 것처럼 CVD로 성장된 MoS₂와는 다르게 수열 합성된 MoS₂는 1T@2H-MoS₂ 구조로 성장 된다. 이렇게 합성된 금속/반도체 복합 구조상의 1T@2H MoS₂의 구조로 인해서 호흡 센서로 사용하는데, 어려움이 있으므로 결정 구조적인 변화를 만들어내기 위해 우리는 열처리 방법을 시도하였다.

그림 3.2.5 (b)의 열처리 장비 (Rapid Thermal Annealing: RTA)는 시편의 표면 온도를 급속하게 높은 고온으로 올려 열처리해주는 장비로 반도체 소자 중에서 원하는 특성이 있을 때 예를 들어 전도성과 같은 특성을 증가시켜주기 위해서 주입된 도펀트를 활성화하거나 재료의 결정 상태를 변화시키는 목적으로 주로 활용된다. 따라서 불안정한 구조를 가지는 MoS₂를 다양한 열처리 조건 변화를 진행 시키며 MoS₂ 자체의 결정구조 변화의 관찰과 그 후 호흡 센서로서의 응용을 시도했다.

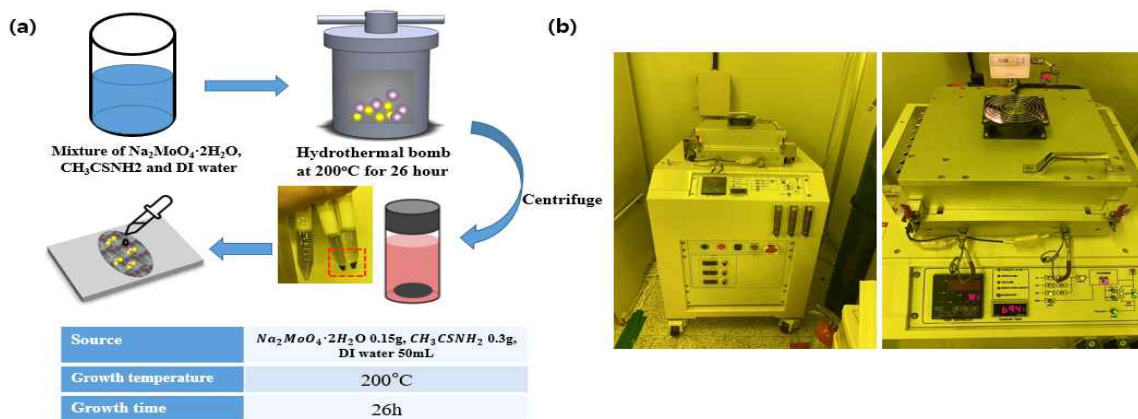


그림 3.2.5 (a) 선행 실험을 통해 확보한 수열 합성 조건

(b) 실험에 사용된 열처리 장비

그림 3.2.6은 수열 합성법을 통해서 합성된 MoS₂의 실제 이미지와 drop-coating 방법으로 기판에 도포 하여 열처리하는 과정이다. Di water와 혼합된 MoS₂를 원하는 기판에 스포이트로 도포 해준 후 그것을 핫 플레이트에 올려 60도 온도에서 15분 경화시켜주었다. 베이킹 (Baking)이 끝나고 나면 MoS₂가 기판에 완전히 부착된다. 다양한 조건에서 열처리 장비에서 열처리를 진행한 후 Raman 그래프를 통해 결정질 변화를 분석하였다.

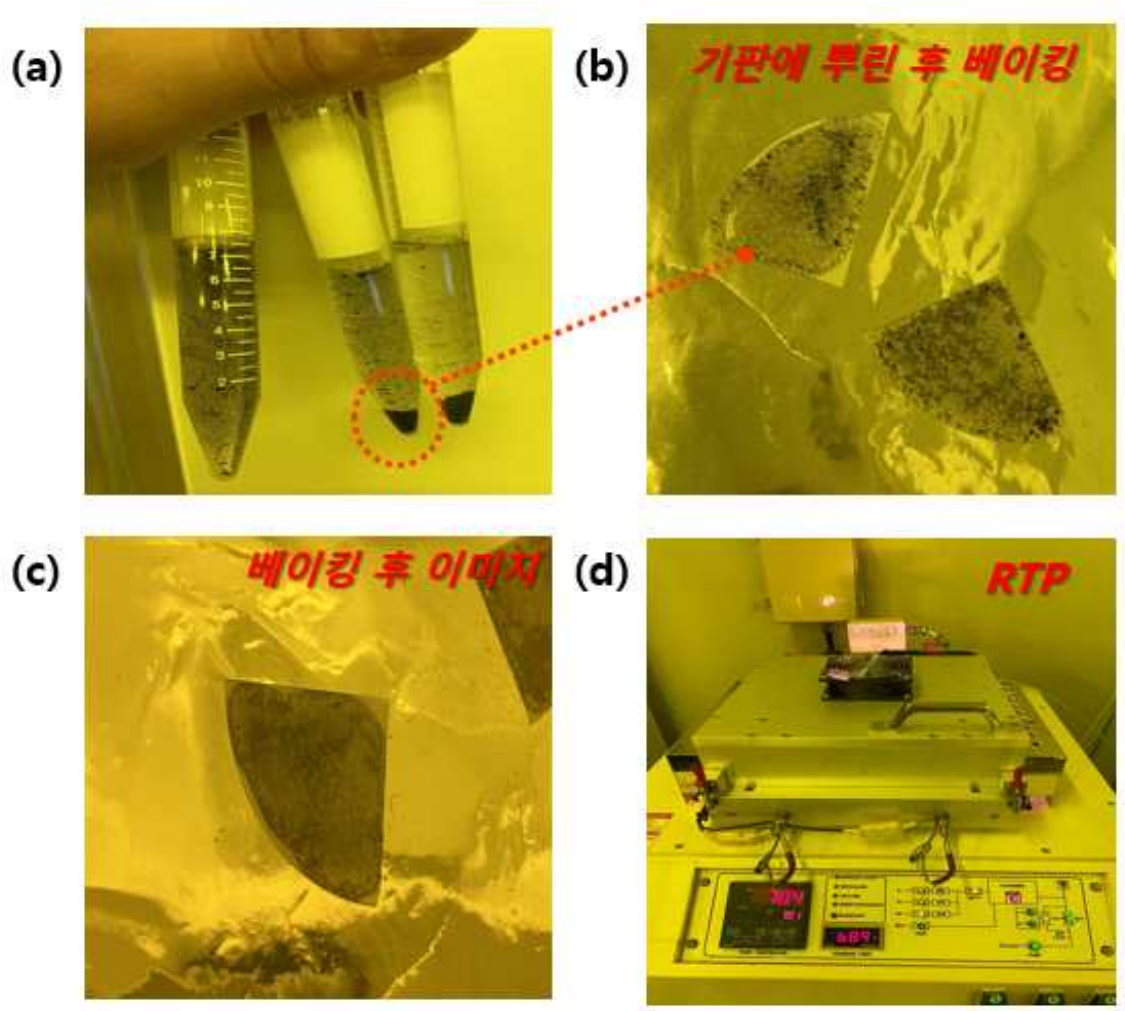


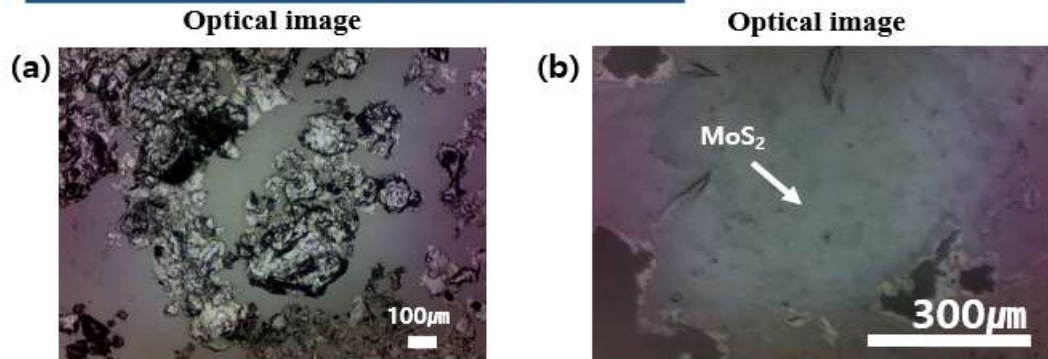
그림 3.2.6 수열 합성으로 성장 된 MoS₂를 기판에 도포하고 열처리하는 과정
 (a) 원심분리된 MoS₂ (b) 사파이어 기판 위에 도포된 MoS₂ (c) Hot plate에서
 경화된 MoS₂ (d) 열처리

3.3 수열합성으로 성장 된 MoS₂ 열처리를 이용한 구조 변화

3.3.1 질소 (N₂) 분위기에서 MoS₂ 열처리

수열 합성을 통해 합성된 MoS₂를 열처리해서 구조 변화를 확인하기 위해 광학현미경 이미지에서의 변화 관찰 및 Raman 분석을 진행하였다. 먼저, MoS₂ 박막과의 반응성을 갖고 있지 않은 불활성 가스인 N₂ 분위기에서 열처리를 진행하였다. 열처리를 1분 이상 진행했을 때 박막의 품질이 감소하는 것이 확인되어 가장 특성이 좋았던 1분을 열처리 시간을 고정하였다. 열처리 온도를 각각 저온과 고온으로 선택하여 박막의 재결정화 유도를 위해 400 °C의 온도와 700 °C의 온도에서 진행했다. 광학현미경 이미지를 보면 열처리 전과 후의 MoS₂의 이미지에 큰 차이가 없는 것처럼 보인다. (그림 3.3.1) 하지만 Raman spectrum을 봤을 때 열처리 전에는 관찰되었던 200 cm⁻¹영역에서 1T@2H 구조가 400 °C에서 열처리를 진행했을 때 Intensity가 약간 감소 폭을 보인 것을 확인할 수 있고 700 °C에서 열처리를 진행했을 때 200cm⁻¹영역에서 1T 구조가 완전히 사라지는 것을 알 수 있다. CVD에서 성장 된 MoS₂와 같이 2H 구조가 되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 온도가 높아질수록 E_{2g}¹ peak와 A_{1g} peak이 Intensity가 증가하고 반폭치 또한 좁아지는 것으로 보아 MoS₂의 박막이 결정성이 더 좋아진 것으로 확인된다. 그리고 E_{2g}¹와 A_{1g} 사이 간격이 일정하게 유지되는 것을 보아 두께는 감소하지 않는다는 것을 알 수 있다. 다만, 피크가 전체적으로 오른쪽으로 shift 된 것을 알 수 있는데 재결정화를 통해 1T@2H에서 2H로 변화됨에 따라 원자 구조가 달라졌기 때문이라고 판단된다.

열처리 전 - Sapphire 기판



N₂ 분위기 열처리 후 - Sapphire 기판

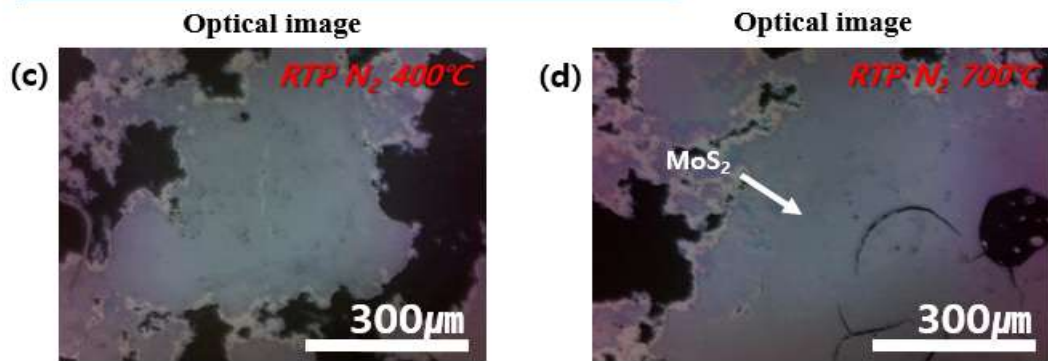


그림 3.3.1 (a), (b) 열처리 전 MoS₂ (c), (d) N₂ 분위기에서 400°C, 700°C 온도로 MoS₂ 열처리 후 광학현미경 이미지

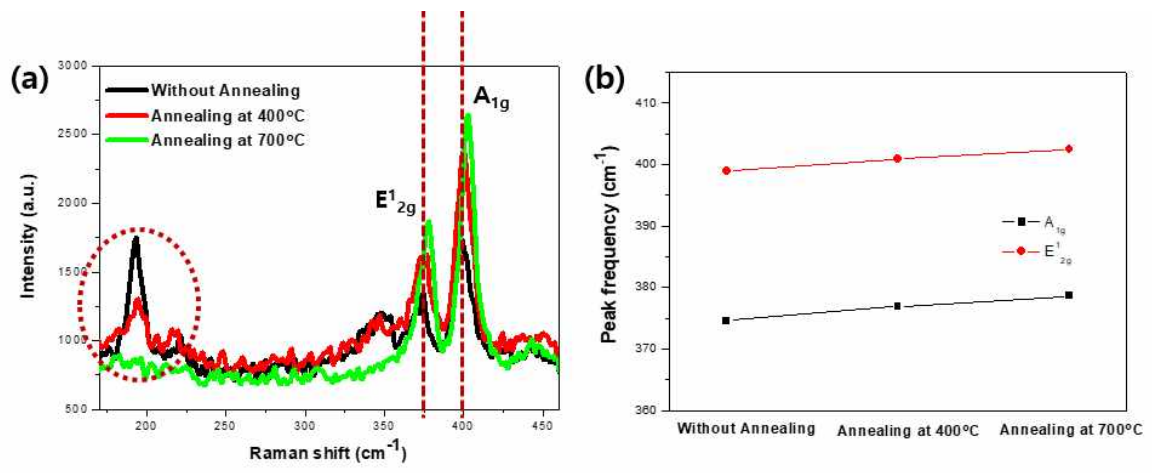


그림 3.3.2 열처리 전 MoS₂, N₂ 분위기에서 400 °C, 700 °C 열처리 MoS₂ Raman spectrum

열처리 전과 후의 박막 특성을 Raman 이외에도 추가로 분석해보기 위해 XRD 분석과 XPS 분석을 진행하였다. 그림 3.3.3에서 보는 것과 같이 XRD 분석을 보면 열처리하기 전과 후에 (002) 결정면에서 큰 차이가 있는 것을 확인할 수 있다. 선행 연구에서도 보면 1T@2H 구조와 2H 구조가 (002) 결정면에서 다른 것을 확인할 수 있다. [23] 따라서 열처리를 진행한 후에 MoS₂가 1T@2H 구조에서 2H 구조로 변화했다는 것을 XRD 분석을 통해서도 확인할 수 있다.

그림 3.3.4의 XPS 분석에서는 열처리 전보다 후에 S의 피크 세기가 세지고 전체적으로 피크가 shift 한 것으로 보아 고온에서의 열처리로 재결정화되면서 S의 결합이 일부 감소하고 1T@2H에서 2H 구조로 변경된 것으로 확인할 수 있다. 앞선 선행 연구 자료에서 2H 구조가 1T@2H 구조에 비해 낮은 S 결합이 있었다고 보고하고 있으므로 일치하는 결과라고 볼 수 있다.

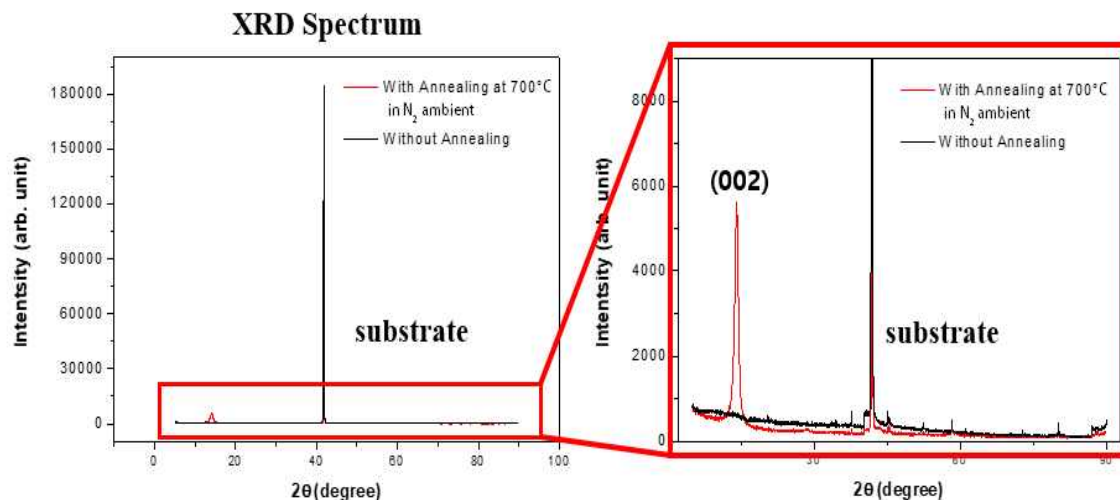


그림 3.3.3 열처리 전 MoS₂, 질소 (N₂) 분위기에서 700 °C 열처리 MoS₂
XRD 분석

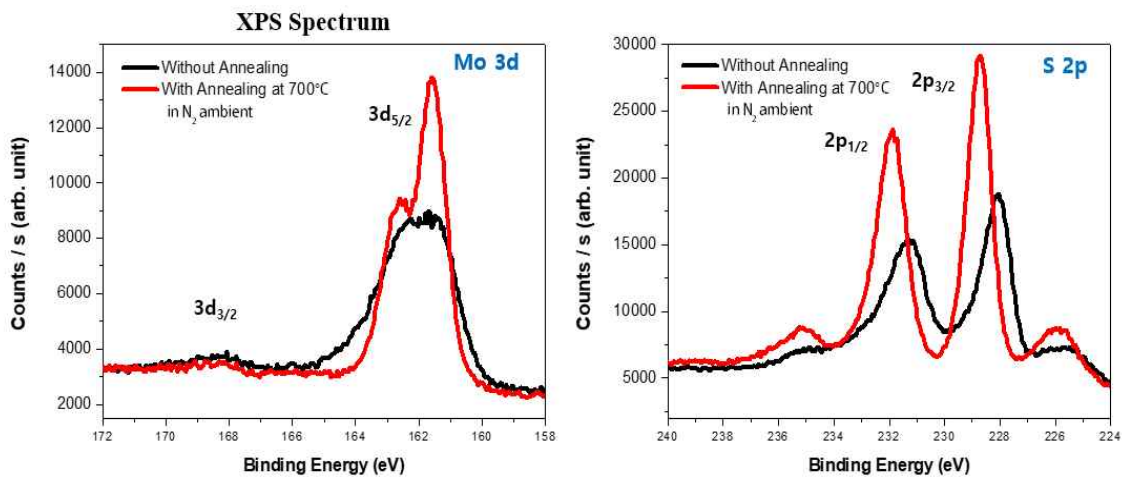


그림 3.3.4 열처리 전 MoS₂, 질소 (N₂) 분위기에서 700 °C 열처리 MoS₂
XPS 분석

3.3.2 N₂ 분위기에서 열처리된 MoS₂ 기반 호흡 센서 특성

수열 합성으로 합성된 MoS₂를 실제 호흡 센서로 제작해 보기 위해 사파이어 기판에 합성된 MoS₂를 도포한 후에 조건에 맞춰 질소(N₂) 분위기에서 열처리를 진행했다. 열처리 후 전극 패터닝을 위해 PR (Photo Resist)을 기판에 뿌려 Spin Coating 장비를 이용해 3000 rpm으로 스핀 코팅한 후 100℃의 온도에서 2분간 베이킹 해주었다. 베이킹 후 기판을 식혀준 다음 감광제를 Mask aligner 장비를 이용해 UV-리소그래피로 패터닝 하고 Developer 용액을 이용해 PR을 제거했다. 리소그래피 과정으로 전극 패터닝을 진행한 후에 E-beam evaporation 장비를 이용해 Ti, Au를 각각 5nm, 50nm 증착하였다. 마지막으로 PR을 제거하기 위해 Acetone으로 Lift off 과정을 진행하여 센서를 완성하였다. 그림 3.3.5는 완성된 호흡 센서의 모식도 및 실제 이미지를 보여준다.

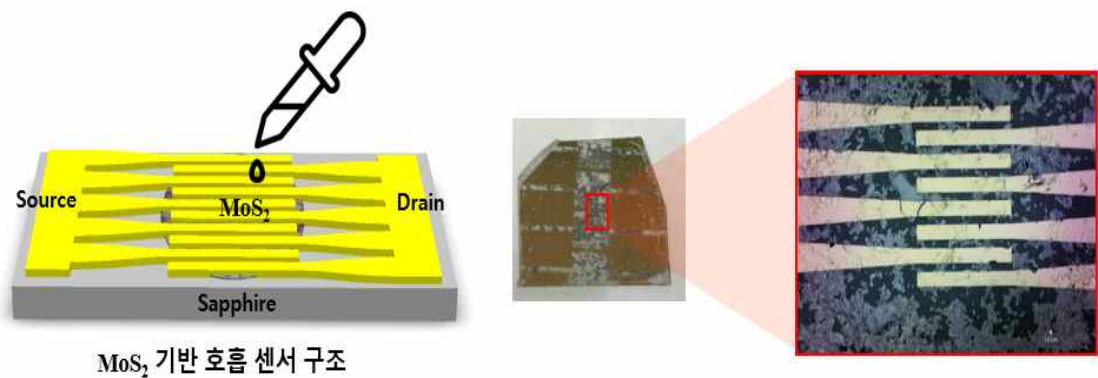


그림 3.3.5 완성된 열처리 후 MoS₂ 기반 호흡 센서 및 모식도

질소 분위기에서 열처리 후에 우리는 호흡 센서로서 특성을 파악하기 위해 전극 패터닝을 진행하여 센서를 제작하고 호흡 제공 시 전류의 변화를 통해 물 분자와의 반응을 테스트했다. 호흡했을 때 습도 변화를 파악하기 위해 우리는 시중에서 사용되고 있는 전기송량식 상용 센서인 (T&D corp Model: TR-72wb)와 함께 비교하였다. 열처리를 진행하기 전과 후의 샘플 모두 호흡을 했을 때 즉시 반응하였다. 하지만 열처리를 하지 않은 샘플에서는 회복하는 시간이 30초 이상

걸리는 것을 확인할 수 있다. 수분의 증가에 대한 동일 패턴으로 호흡 시 수분 반응으로 전류 증가 및 감소가 발생 된 것으로 판단된다. 이는 흡착은 비교적 빠르지만, 탈착이 매우 느린 것으로 보인다. 정전용량식 상용 센서와 비슷하게 표면에 흡착된 수분이 잘 떨어지지 않는 것으로 보인다. 따라서 회복 시간이 너무 오래 걸리기 때문에 호흡 센서로는 좋지 못하다고 판단할 수 있다. 열처리 후 제작된 센서의 전류변화를 보면 선행 연구에서의 CVD를 통해 성장 된 MoS₂ 기반 호흡 센서와 같이 호흡을 제공하고 호흡을 멈췄을 때 지연이 거의 없이 즉시 반응하고 즉시 회복하는 모습을 확인할 수 있다. 이를 통해 우리는 열처리가 진행된 후에 MoS₂ 구조가 변하면서 호흡 센서로서 용이한 고감도 센서로 제작 되었다고 확인할 수 있다.

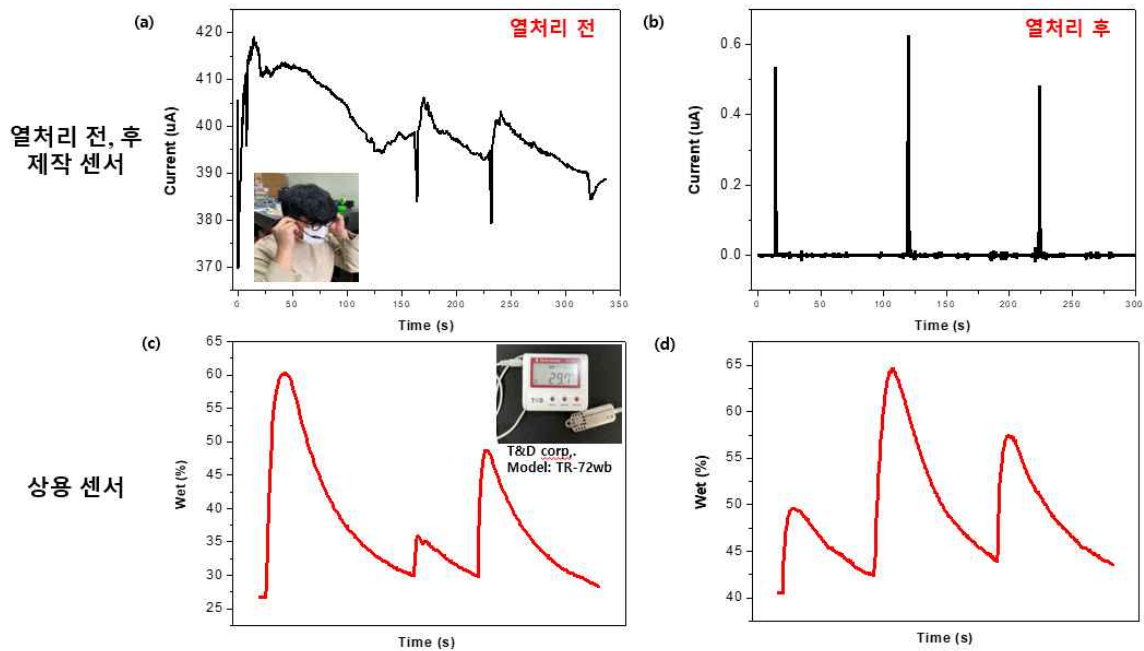


그림 3.3.6 (a) 열처리 전 MoS₂ 기반 호흡 센서 (b) 열처리 후 MoS₂ 기반 호흡 센서 (c) a와 동시에 진행한 상용 센서 (d) b와 동시에 진행한 상용 센서

그림 3.3.7은 열처리하기 전과 후의 샘플을 각각 호흡 측정된 결과이다. 그림 3.3.7의 (a), (b), (c) 번 그래프는 사람의 평소 일반호흡을 측정했을 때와 운동을 한 사람이나 혹은 환자의 거친 호흡을 테스트하기 위해 빠른 호흡을 측정된 결과이다. 열처리하지 않은 샘플에서 일반적인 호흡에서도 약간의 지연을 보이고 빠른 호흡에서는 호흡했을 때 전류가 일정하게 빠른 호흡의 변화를 읽는 것이 아니라 불안정한 모습을 보이는 것을 확인할 수 있다. 두 번째 400 °C에서 열처리를 진행한 호흡 센서는 아직 완전히 2H 구조로 변화가 되지 않았기 때문에 다음 호흡까지 수분 탈착이 충분히 되지 않아 일부 전류가 증가하는 현상이 있었다. 그에 반면 완전한 2H 구조가 된 700 °C 열처리 호흡 센서는 호흡을 진행했을 때 전류가 안정적이며 지연 없이 다음 호흡을 인지하는 좋은 반응을 보인다.

그림 3.3.7의 (d), (e), (f) 그래프는 코와 센서의 거리에 따라서 반응성을 모니터링하기 위해 각각 3cm, 5cm, 10cm 거리에서 센서를 반복적으로 측정했다. 열처리를 진행하지 않은 (d)번 샘플에서는 5cm와 10cm에서의 전류 차이가 거의 없어 구별이 어려웠고 가까운 거리인 3cm에서는 반응속도는 빠르나 회복 속도가 매우 지연되어 다음 호흡 시 완전히 회복되지 않은 상태에서 또, 반응돼버리는 것을 확인할 수 있다. 반면에 400 °C에서 열처리한 샘플은 호흡에 대한 반응이 일어난 후에 회복이 일어나기 전에 다음 호흡을 인지하여 전류가 점점 증가하는 현상이 발생하는 것을 볼 수 있다. 마지막으로 700 °C에서 열처리를 진행한 샘플은 거리에 따른 전류 차이가 명확하며 호흡의 반응 회복이 빨라 지연 없이 정확하게 모든 호흡을 다 인지하는 것을 확인했다.

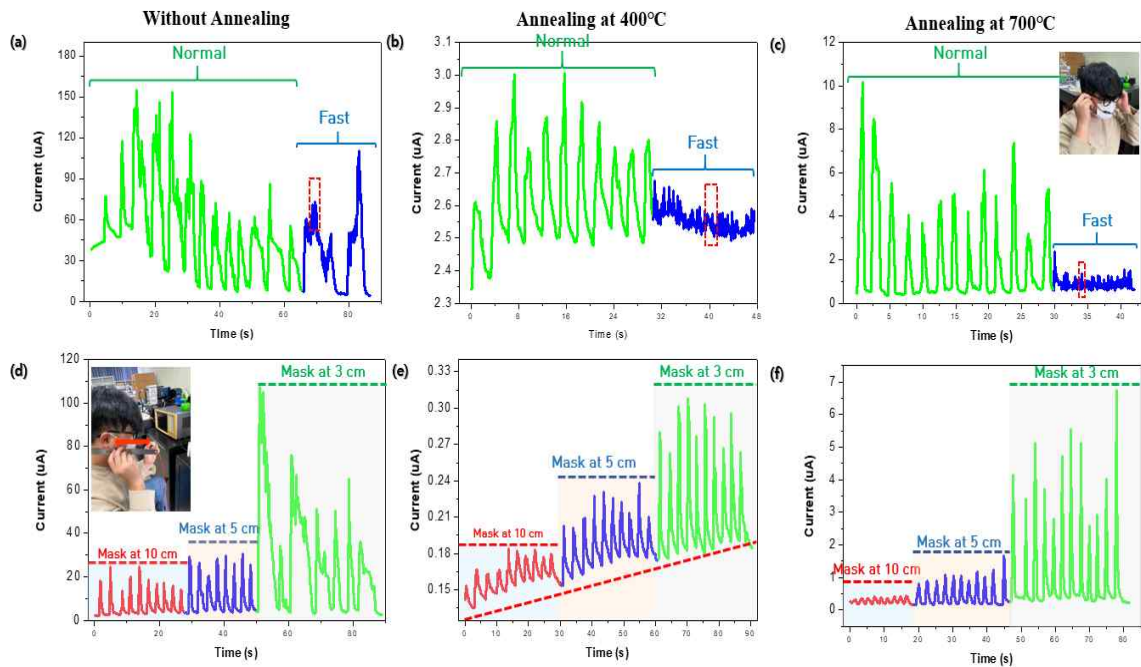


그림 3.3.7. (a), (b), (c) 열처리 온도에 따른 MoS₂ 기반 호흡 센서 일반호흡, 빠른 호흡 측정 (d), (e), (f) 열처리 온도에 따른 MoS₂ 기반 호흡 센서 거리에 따른 호흡 센서 반응 측정

각각 열처리 전, 후의 호흡 센서의 일반호흡과 거친 숨을 측정한 결과에서 가장 빠른 호흡 변화 속도를 효율적으로 따라가는지 확인하기 위해 센서의 반응 및 회복 시간을 측정했다. 센서의 반응, 회복 속도를 측정하는 방법은 센서가 호흡을 시작했을 때 반응하는 시작점부터 그래프가 올라가는 최고점까지의 구간을 측정했고 회복 시간 역시 호흡 후 전류가 감소하는 최소 점까지의 영역을 측정해서 시간을 계산하였다. 위 설명을 적용해 반응, 회복 시간을 측정했을 때 열처리하지 않은 호흡 센서에서는 0.7초의 반응 속도와 1.5초의 회복 속도로 다소 느린 반응 회복 속도를 보였고, 호흡 센서로 사용하기 어렵단 판단이 가능했다. 다음으로 400 °C에서 질소로 열처리된 호흡 센서는 열처리하지 않은 호흡 센서보다 0.21초 0.41초로 반응 회복 속도로 훨씬 빨라졌다. 마지막으로 열처리를 700 °C에서 진행한 호흡 센서는 0.12초, 0.21초의 반응 회복 속도로 가장 빠른 속도를 보였다. 이러한 결과가 열처리를 통해 MoS₂의 박막의 결정질이 1T@2H에서 2H

로 변했고 품질이 향상된 결과라고 판단된다. 하지만 그래프에 특성을 보면 모두 반응보다 회복의 속도가 2배가량 시간 차이가 나는 것으로 볼 때 MoS₂ 분자와 수분의 흡착에 비해 탈착은 잘 이루어지지 않는 것으로 보인다. 열처리를 진행하였지만 흡, 탈착에 영향을 줄 수 있는 S 결함을 완전히 제거할 수는 없었기 때문에 판단된다. 이는 개선할 수 있는 추가적인 연구가 요구된다.

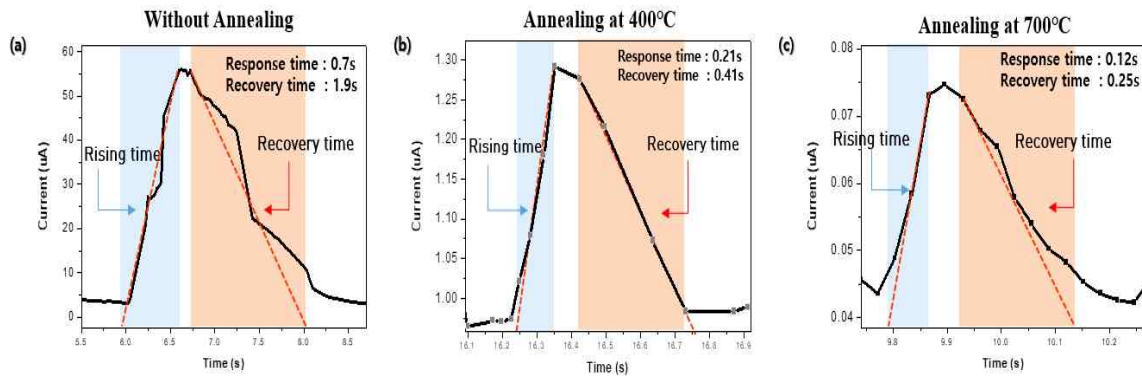


그림 3.3.8. 열처리된 MoS₂ 기반 호흡 센서 반응, 회복 시간 측정 (a) 열처리 없이 제작된 호흡 센서 (b) 열처리 400 °C 후 제작된 호흡 센서 (c) 열처리 700 °C 후 제작된 호흡 센서

3.3.3 O₂ 분위기에서 열처리된 MoS₂ 기반 호흡 센서 특성

산소 분위기에서 열처리를 진행하면 1T@2H 구조에서 2H 구조로 결정질 변화뿐만 아니라 S의 공극이 O 원자에 의해서 채워짐으로 박막의 결정질 향상은 S를 치환한 O 원자에 의해 H₂O의 탈착 힘이 증가한 것으로 예상된다. [24] 따라서 그림 3.3.9와 같이 산소 분위기에서 열처리를 진행하였다. S 공극뿐만 아니라 일부 S 원자도 O로 치환된 것으로 예측되었다.

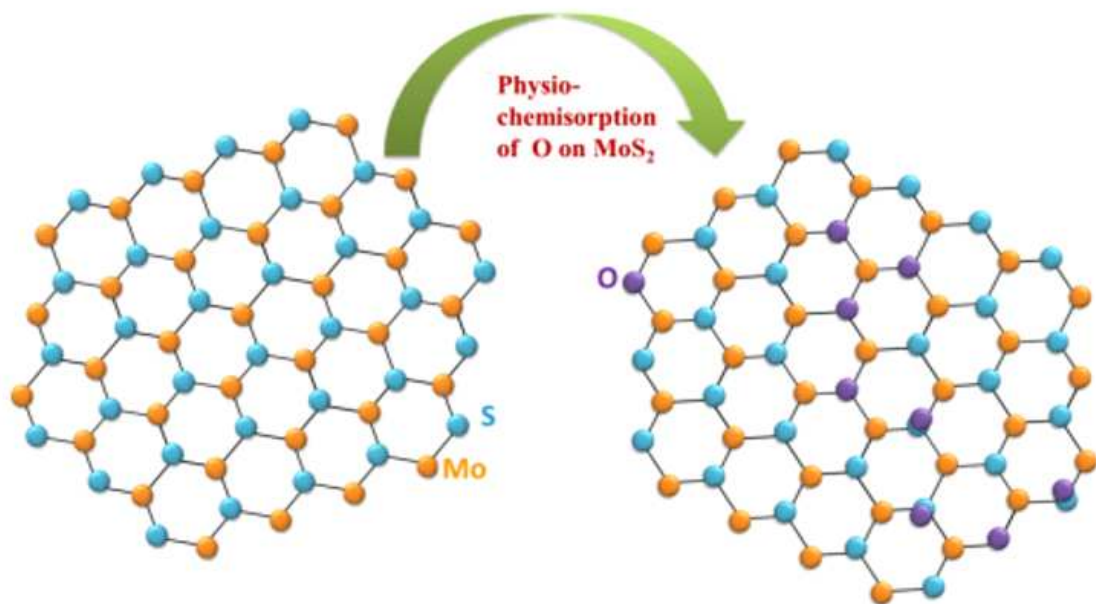


그림 3.3.9. MoS₂와 Oxygen의 결합 형태

하지만 산소가 황의 빈자리를 대체 하게 되면 산소가 Mo 원자와도 결합할 확률이 높아지고 실제로 화학 흡착이 발생하기도 한다. 열처리를 고온에서 짧은 시간 동안 진행했을 때는 산소가 S의 공극을 적당한 양만큼만 채워주는 역할을 할 수 있지만, 열처리 시간이 너무 길어지게 되면 MoS₂ 결정 모서리 면을 따라서 점점 폴리브덴 원자 자체가 산화돼 버린다. 그래서 30분 정도 annealing을 400 °C 이상의 온도에서 진행했을 때는 완전히 MoS₂가 산화되어서 MoO₃로 재결정화 되어버린다. [25] 따라서 우리는 열처리 조건도 적당한 온도와 시간의 조절이 필요하다고 예상할 수 있다.

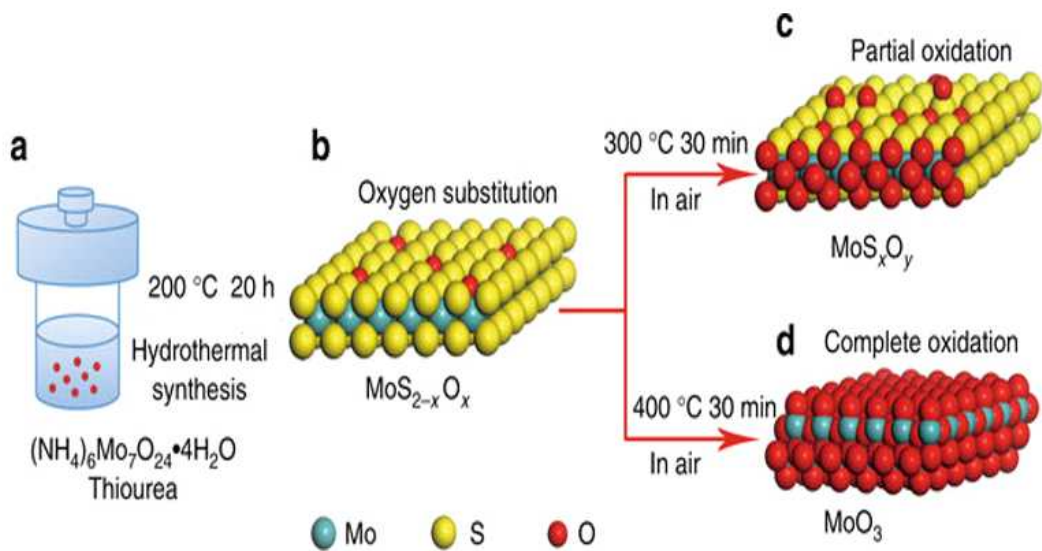


그림 3.3.10. 700 °C MoS₂와 Oxygen의 긴 열처리 시간으로 인한 재결정화

3.3.4 O₂ 분위기 열처리 온도에 따른 MoS₂ 기반 호흡 센서

본 연구에서는 MoS₂와 수분 사이에 탈착 효과를 높이기 위해 산소 분위기에서 열처리 온도에 따라 MoS₂의 구조가 어떻게 변하고 호흡 센서로 제작했을 때 호흡 센서의 특성은 어떻게 변하는지 확인하기 위해 400 °C~800 °C까지 온도에서 열처리를 진행하였다. 그림 3.3.11에서 보는것과 같이 열처리 하기 전과 다르게 열처리 온도가 높아질수록 MoS₂에서 검은색 홀 (hole) 즉 구멍들이 점점 생겨나는 것을 관찰할 수 있다. (그림 3.3.11) 특히 600 °C를 지나 700 °C가 되면서부터 매우 많은 홀이 생성된 것을 확인할 수 있다. 이 홀들이 생기는 원인이 S의 공극 및 불완전한 S가 산소 열처리 동안 제거 되거나 SO₂ 가스로 형성되어 제거 되는 것으로 판단된다. Raman 그래프를 통해 보면 열처리를 하지 않은 MoS₂에서는 1T@2H 구조의 MoS₂가 눈에 띄게 보인다. 1T의 구조 부분만 봤을 때 온도가 올라갈수록 1T의 구조가 점점 사라지다가 최종적으로 700도 때부터는 1T의 구조가 관찰되지 않고 2H 구조 MoS₂로 변하는 것을 볼 수 있다. 또한 (b) 번 그래프를 봤을 때 온도가 올라갈수록 Intensity가 향상되는 것을 볼 때 MoS₂의 박막 특성도 좋아진 것을 알 수 있다. (그림 3.3.12) 이러한 향상은 불완전한 S 결합 제거 및 S 결합의 원자 치환 때문인 것으로 보인다.

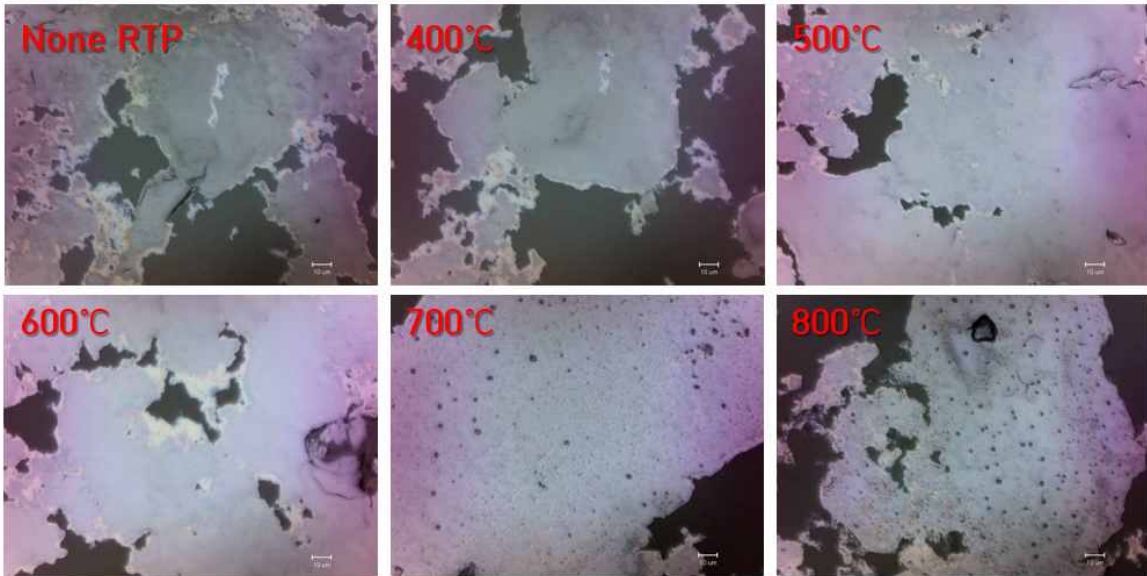


그림 3.3.11. 산소 분위기에서 열처리 온도에 따른 MoS₂ 광학현미경 이미지

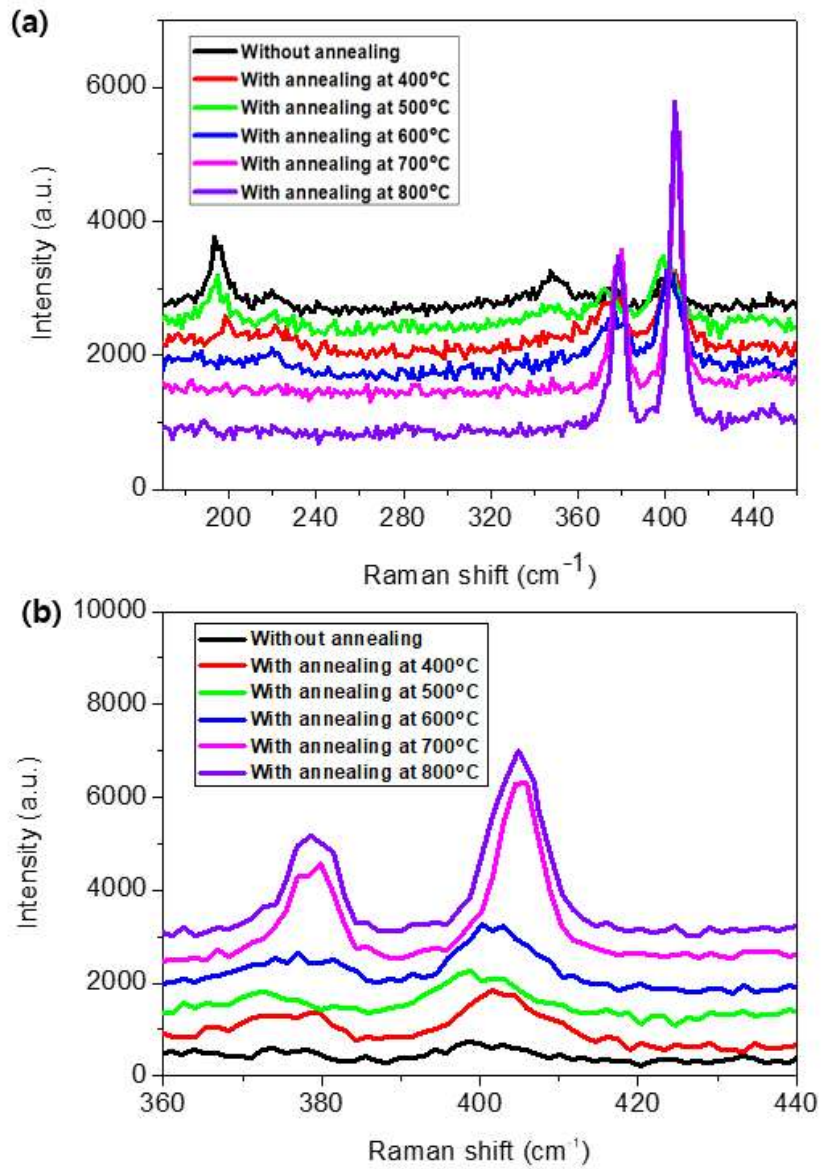


그림 3.3.12. 산소 분위기에서 열처리 온도에 따른 MoS₂ Raman spectrum

(a) 1T@2H MoS₂ Raman spectrum (b) E_{2g}¹, A_{1g} peak

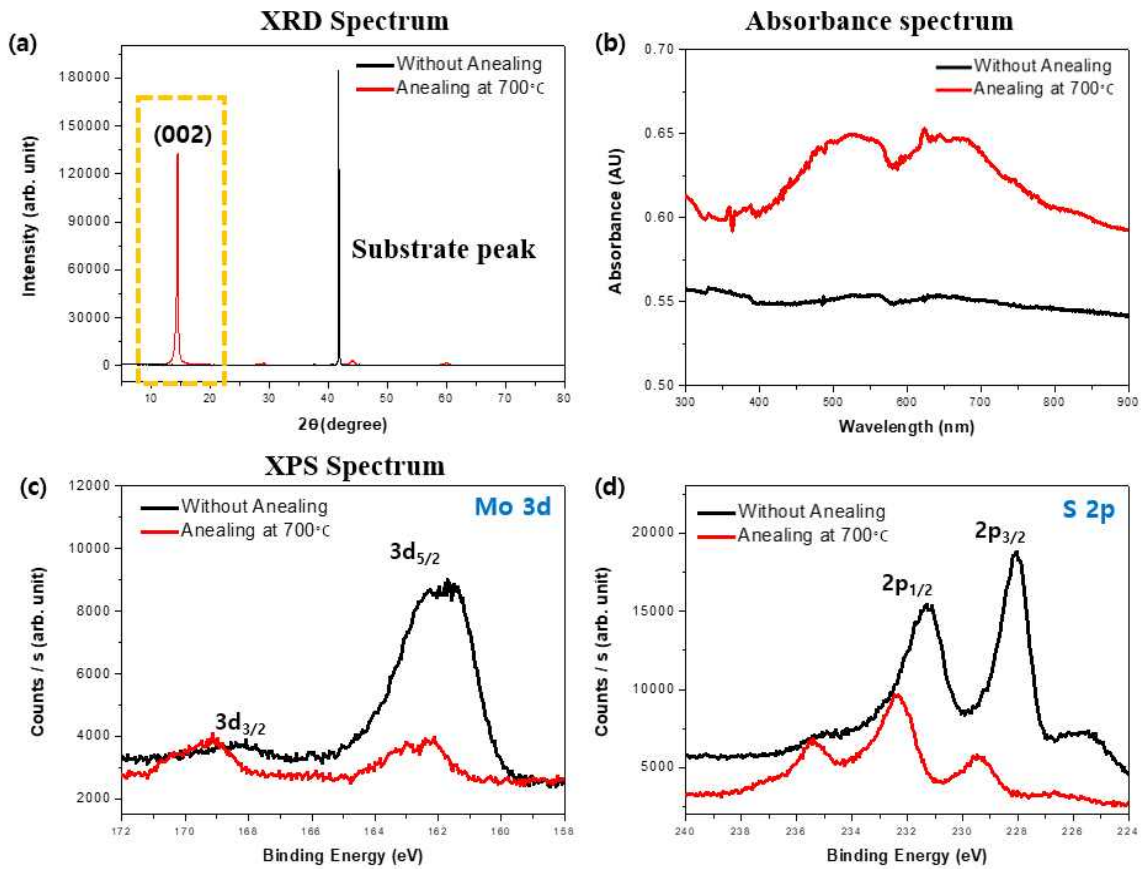


그림 3.3.13. (a) MoS₂ 산소 열처리 후 XRD 분석 (b) MoS₂ 산소 열처리 전, 후 흡수도 분석 (c, d) MoS₂ 산소 열처리 전, 후 XPS 분석

산소 분위기에서의 열처리 전과 후의 상태를 분석하기 위해 우리는 XRD 분석 및 흡수도 분석, XPS 분석을 진행하였다. XRD 그래프를 보면 질소 분위기에서 확인된 것처럼 (002) 결정면이 픽이 올라가면서 열처리 후 2H 구조로 변했다는 것을 확인할 수 있다. 흡수도 그래프를 보면 열처리 전에는 완벽한 반도체 물질이 아닌 금속 특성을 가지기 때문에 파장에 상관없이 흡수가 일정하고 열처리를 진행하고 나서 2H 구조의 완전한 반도체 물질로서 밴드 갭이 생성되고 가시광선 영역에서 흡수가 잘 일어난다. 마지막으로 XPS 그래프를 보면 S의 영역에서 결합에너지의 shift가 있는데 이 시프트는 MoS₂가 산소 열처리를 통해 산소의 S 치환으로 산소가 추가되어 MoS_{(1-x)O_x} 형태가 생성되었음을 간접적으로 보여주는 결과이다.

수열 합성 후 산소 분위기에서 열처리된 MoS_2 를 TFT로 제작하기 위해 SiO_2/Si 기판에 합성된 MoS_2 를 도포 한 후에 조건에 맞춰 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도로 1분간 열처리를 진행했다. 열처리 후 앞에서 질소 분위기에서 진행했던 것과 같이 전극 Patterning을 위해 PR (Photo Resist)을 기판에 뿌려 Spin Coating 장비를 이용해 3000 rpm으로 Spin coating 한 후 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도에서 2분간 Baking 해주었다. Baking 후 기판을 식혀준 다음 감광제를 Mask Aligner 장비를 이용해 UV-리소그래피로 Patterning하고 Developer 용액을 이용해 PR을 제거했다. 리소그래피 과정으로 전극 Patterning을 진행한 후에 E-beam evaporation 장비를 이용해 Ti, Au를 각각 5 nm, 50 nm 증착하였다. 마지막으로 PR을 제거하기 위해 Acetone으로 Lift off 과정을 진행하여 센서를 완성하였다.

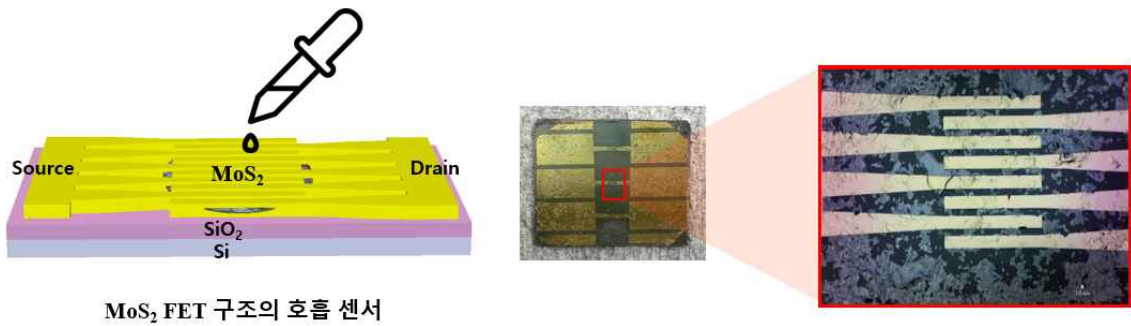


그림 3.3.14. MoS_2 산소 분위기 열처리 후 TFT 제작 모식도 및 실제 이미지

열처리하지 않은 상태에서 수열 합성법과 CVD 방법을 이용해서 각각 TFT 소자를 만들어 전기적 특성을 확인하기 위해 전압 (Vd) 전류 (Id) 그래프를 확인했다. 수열 합성을 통해 제작된 TFT를 보면 전압 전류 곡선이 P-type 반도체 특성을 보인다. 또한, 그래프를 보면 Gate 전압이 증가함에 따라 전류가 감소하기 때문에 매끄럽지 않고 노이즈가 많으며 매우 불안정한 형태를 보인다고 판단된다. 수열 합성으로 성장 된 MoS₂ 박막은 S의 결함이 많으므로 결정질이 불안정하고 S는 Negative 한 특성이 있으므로 S의 결함은 p형 도펀트 역할을 해준다고 볼 수 있다. 이렇게 제작된 P-type MoS₂ 기반 호흡 센서는 앞에서 설명한 H₂O에서 산소와 MoS₂에서 Mo의 흡착에 있어 p형 도펀트가 도움이 될 것이라는 내용처럼 수분과의 반응에서 좋은 효과가 있을 것으로 예상된다. CVD로 제작된 MoS₂ 기반 TFT는 일반적인 MoS₂로 성장시켜 제작된 TFT에서 나오는 특성과 같이 N-type 반도체의 특성을 보이고 2H 구조로 안정적인 구조를 가진 MoS₂인 만큼 전류 전압 곡선 또한 매우 매끄럽고 안정적인 형태를 보인다.

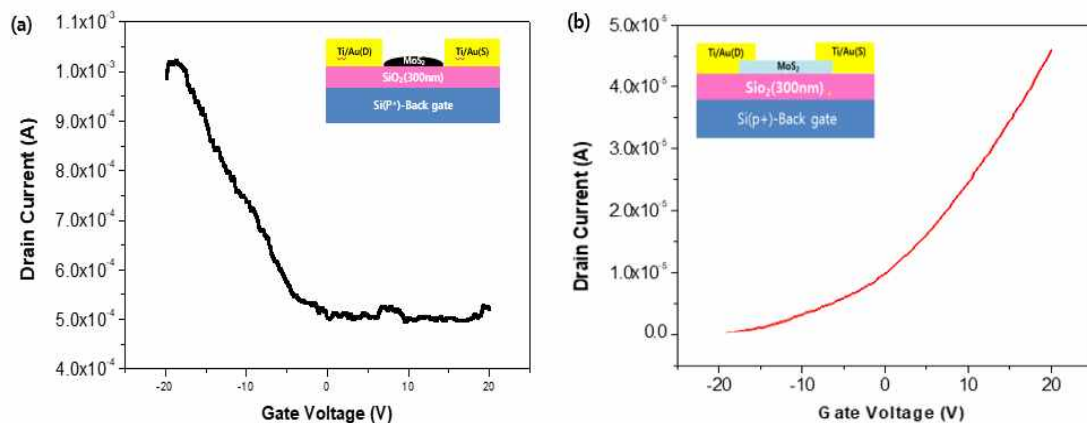


그림 3.3.15 (a) 수열 합성으로 성장 된 MoS₂ 기반 TFT 전류, 전압 곡선
(b) CVD로 성장 된 MoS₂ 기반 TFT 전류 (Id), 전압(Vg) 곡선

이전에는 열처리를 진행하지 않은 MoS₂와 CVD로 성장 된 MoS₂를 기반으로 TFT로 제작해 전류, 전압 특성을 확인했고 이번에는 수열 합성으로 성장 후 온도에 따라서 열처리를 진행한 후 각각의 MoS₂ 샘플을 전기적 특성을 확인하기 위해 TFT로 추가 제작했다. 온도에 따라서 열처리 후 확인했던 Raman spectrum 자료를 보면 열처리를 통해 MoS₂의 구조는 1T@2H에서 2H 구조로 변화였지만, 그 후에 TFT로 제작했을 때 CVD로 성장 된 2H 구조 MoS₂ 기반 TFT와 같이 N-type 반도체 특성으로 변하는 것이 아니라 열처리하기 전과 같이 P-type 반도체 특성을 그대로 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 앞에 연구 목표에서 말했던 H₂O 분자와 MoS₂의 분자 흡착에 있어 P-type 도펀트가 더 좋은 호흡 센서로 효과를 내는 것에 도움이 될 것이라고 예상할 수 있다.

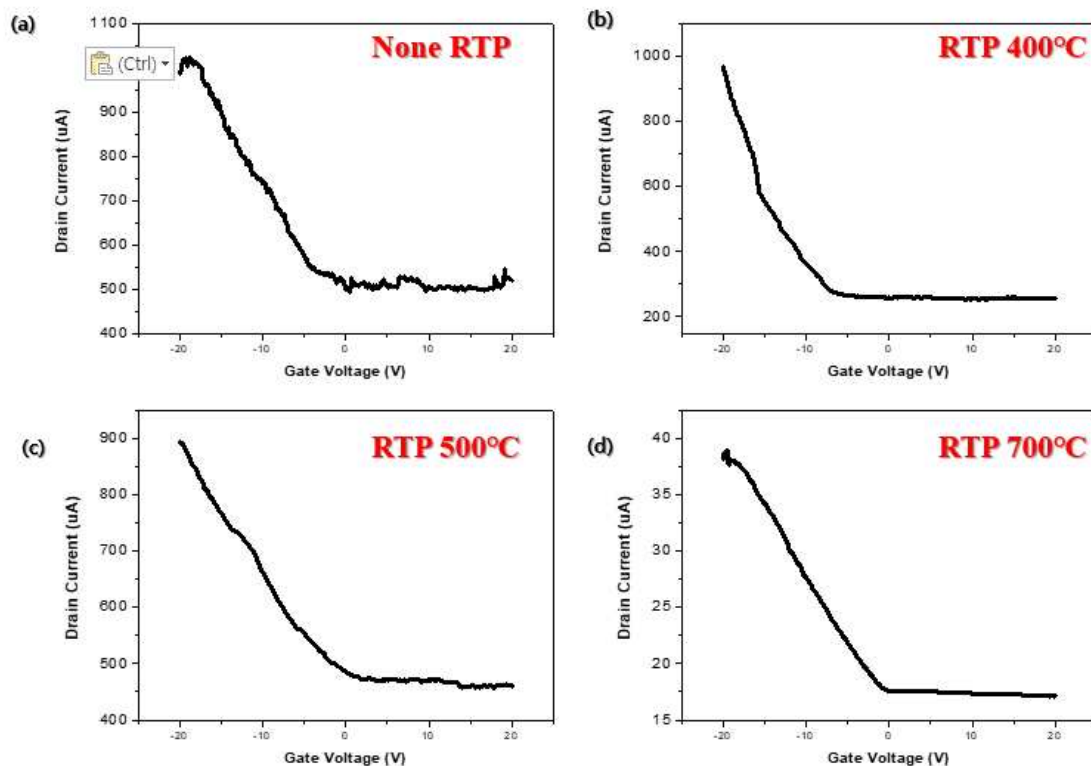


그림 3.3.16. 수열 합성으로 성장 후 산소 분위기에서 열처리 온도에 따른 TFT 전류 (Id), 전압 (Vg) 곡선 (a) 열처리 없이 제작된 TFT (b) 열처리 400 °C 후 제작된 TFT (c) 열처리 500°C 후 제작된 TFT (d) 열처리 700 °C 후 제작된 TFT

산소 분위기에서 다양한 온도로 열처리된 MoS₂를 이용하여 호흡 센서를 제작했다. 제작 후에 호흡 센서들을 일반적인 호흡과 격한 운동 후 빠른 호흡을 측정하여 관찰했다. 그래프에서 볼 수 있듯 열처리를 하기 전에는 매우 긴 지연 시간을 갖는 것은 일어나는 것을 확인할 수 있다. 다음으로 저온에서 열처리한 호흡 센서들은 호흡한 후에 안정적으로 제자리로 회복된 후에 다음 호흡에 반응하는 것이 아니라 이전에 호흡이 완전히 회복되지 않은 상태에서 다음 호흡이 이루어져 정확한 호흡을 측정하는 것이 어려움을 확인할 수 있다. 하지만 700 °C가 넘어가면서부터는 MoS₂가 2H 구조로 변하면서 호흡을 정확히 인식하고 느리고 긴 호흡에서의 전류와 빠른 호흡에서의 전류 차이도 명확하면서 구별이 되는 좋은 호흡 센서로서의 상태임을 알 수 있다.

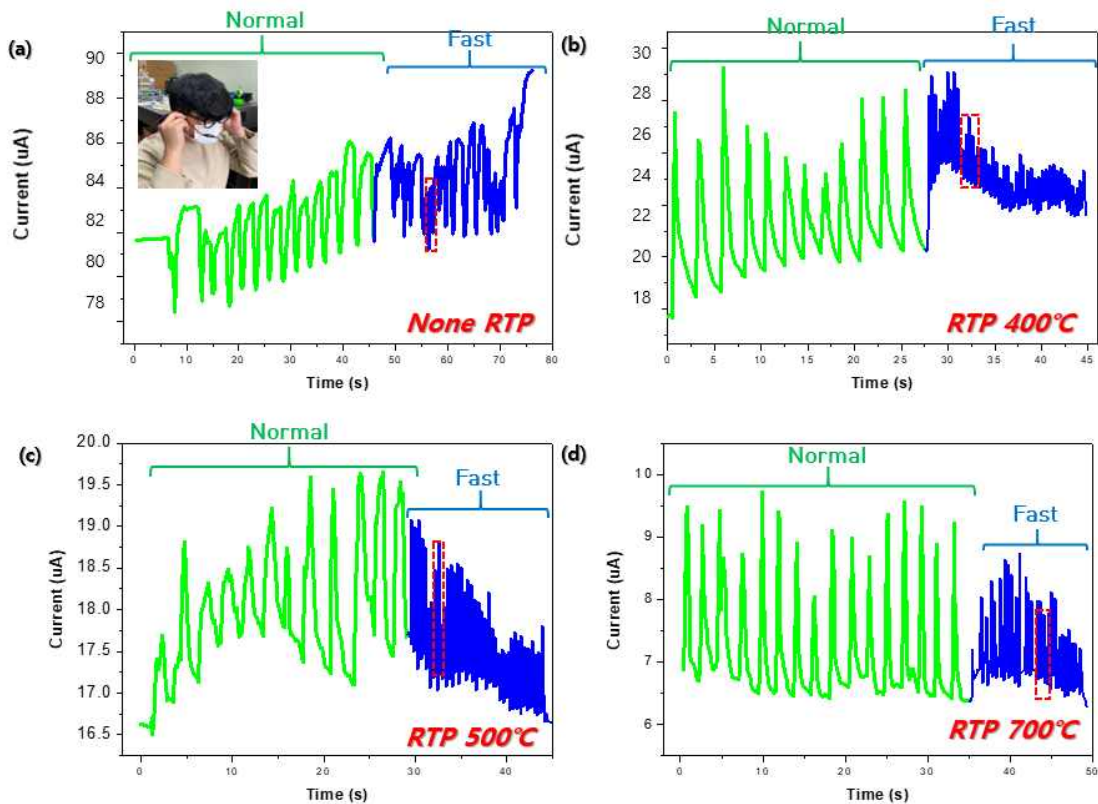


그림 3.3.17. 산소 분위기에서 열처리 온도에 따라 제작된 호흡 센서 일반호흡, 빠른 호흡 특성 분석 (a) 열처리 없이 제작된 호흡 센서 (b) 열처리 400 °C 후 제작된 호흡 센서 (c) 열처리 500°C 후 제작된 호흡 센서 (d) 열처리 700 °C 후 제작된 호흡 센서

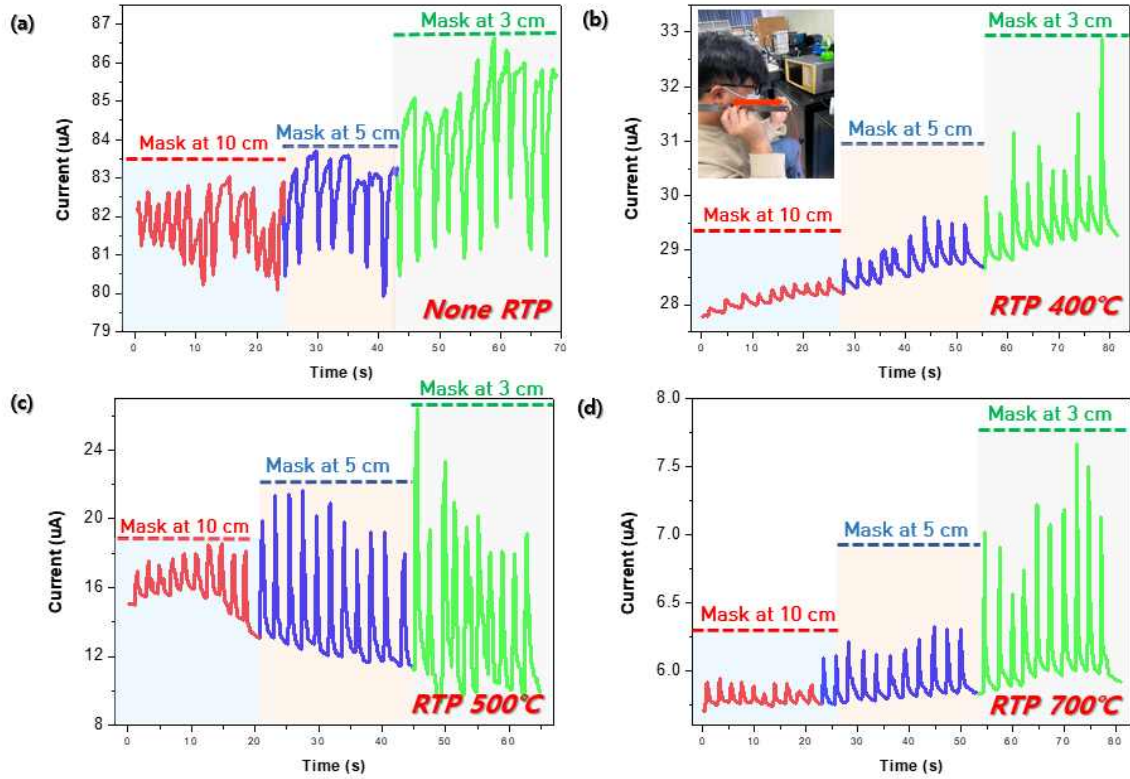


그림 3.3.18. 산소 분위기에서 열처리 온도에 따라 제작된 호흡 센서 거리에 따른 호흡 반응 전류 변화 측정 (a) 열처리 없이 제작된 호흡 센서 (b) 열처리 400 °C 후 제작된 호흡 센서 (c) 열처리 500°C 후 제작된 호흡 센서 (d) 열처리 700 °C 후 제작된 호흡 센서

다음은 센서와 코의 거리에 따른 전류변화를 측정하는 것으로 각각 열처리 온도에 따라서 측정을 진행했다. 앞에서 확인했던 것처럼 열처리하지 않은 호흡 센서나 저온에서 열처리를 진행한 호흡 센서는 거리에 따라서 전류변화를 통해 호흡을 측정하는 데 있어 어려움이 있음을 확인할 수 있다. 반면에 700 °C 고온에서 열처리된 호흡 센서는 거리에 따른 전류 변화도 명확하고 호흡 또한 안정적으로 반응 회복된다는 것을 확인할 수 있다.

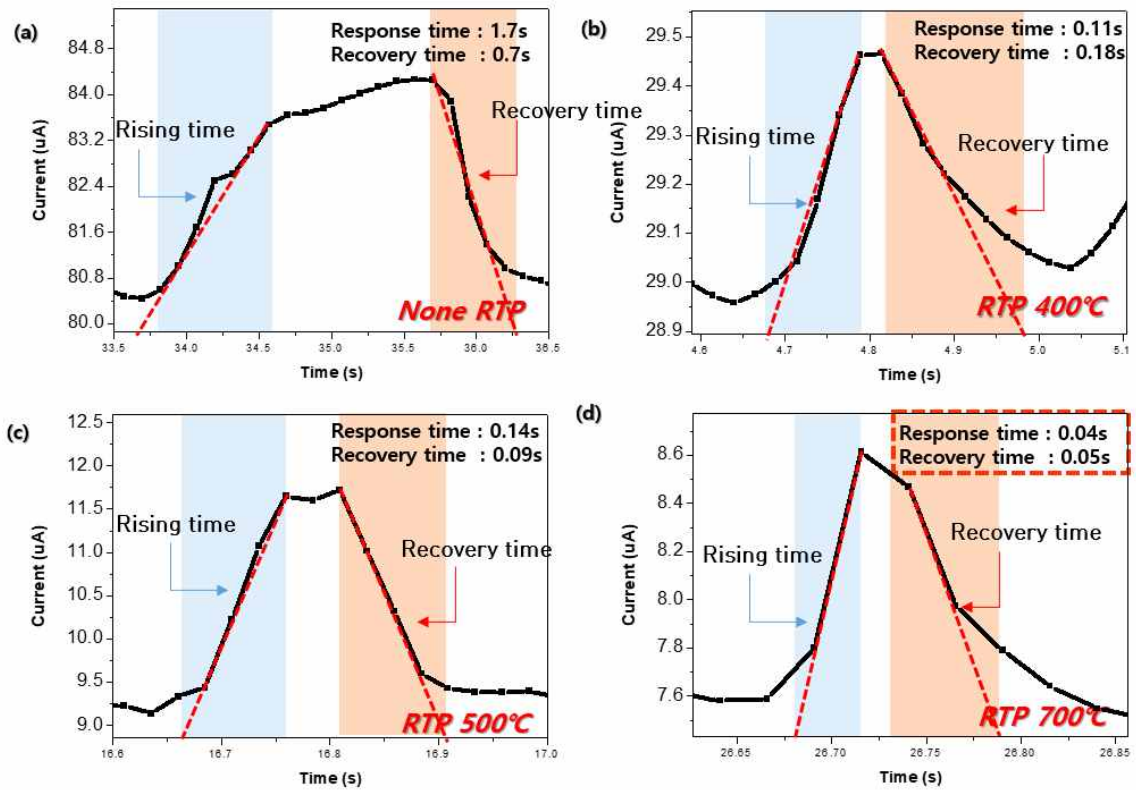


그림 3.3.19. 산소 분위기에서 열처리 온도에 따라 제작된 호흡 센서에서 가장 빠른 반응, 회복 속도 측정 (a) 열처리 없이 제작된 호흡 센서 (b) 열처리 400 °C 후 제작된 호흡 센서 (c) 열처리 500°C 후 제작된 호흡 센서 (d) 열처리 700 °C 후 제작된 호흡 센서

마지막으로 열처리 온도별 제작된 호흡 센서가 가지는 가장 빠른 반응, 회복 속도를 측정했다. 처음에 열처리하지 않은 호흡 센서부터 고온에서의 열처리까지 비교해 보면 반응, 회복 시간이 점점 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 높은 온도에서의 열처리가 2H 구조로 변화를 이끌어 호흡 센서로서의 특성을 더 좋게 해 준다는 것을 확인할 수 있고 반응시간 대비 회복 속도가 두 배 정도 차이 나던 질소 분위기에서와 다르게 산소 열처리 후에는 회복 속도와 반응속도가 비슷해지며 최종적으로 반응 회복 시간이 0.04초, 0.05초로 매우 빨라진 것을 볼 수 있다.

3.3.5 질소(N₂)+산소(O₂) 분위기에서 열처리된 MoS₂ 호흡센서

질소와 산소 분위기에서의 열처리를 진행해 본 후 우리는 S의 결함을 줄여주는 역할을 했던 질소와 S를 산소로 치환시켜 호흡 특성을 증가시킨 산소 가스를 1:1 비율로 섞어 열처리를 진행하였다. 1T@2H 구조에서 2H 구조의 변화를 확인하기 위해 우리는 각각 가스 분위기에서 열처리 온도를 저온인 400 °C와 고온인 700 °C에서 각각 진행했다. 광학현미경 이미지로 봤을 때 산소가 포함되어 고온에서 열처리된 MoS₂의 이미지는 앞에서 본 것과 같이 검은색 홀들이 많이 관찰되었고 질소로 열처리했을 때는 특별한 변화 없이 열처리 전과 비슷한 모습의 이미지로 보였다.

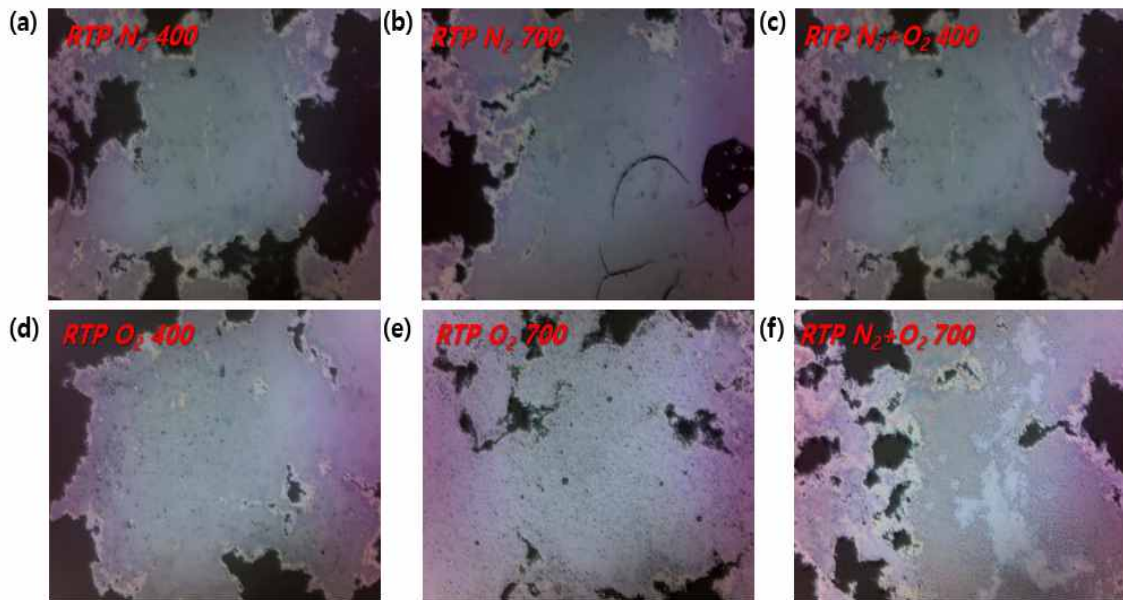


그림 3.3.20. 가스 분위기에 따른 열처리 후 MoS₂ 광학현미경 이미지

이것을 제대로 변화를 확인하기 위해 우리는 Raman 그래프를 통해 확인했다. 200 cm⁻¹ 영역대에서의 1T 구조만 따로 보면 열처리를 하지 않을 때와 400 °C에서 열처리한 MoS₂에서는 1T 구조가 계속 관찰되었고 700 °C 열처리 MoS₂에서는 구조가 관찰되지 않았다. 추가로 E_{2g}¹ peak와 A_{1g} peak을 보면 열처리를 하지

얇은 MoS₂와 400 °C 열처리 MoS₂에서 역시 낮은 Intensity를 보이며 낮은 품질의 MoS₂가 관찰되었고 700 °C에서 열처리한 MoS₂가 높은 Intensity를 가지는 Raman spectrum을 보였다. 그중에서 산소와 질소가 1:1로 섞인 가스에서 열처리된 MoS₂가 가장 Intensity가 높았고 그다음으로는 산소만 고온에서 열처리한 MoS₂, 다음으로 질소 분위기에서 고온으로 열처리한 MoS₂가 Intensity를 보였다.

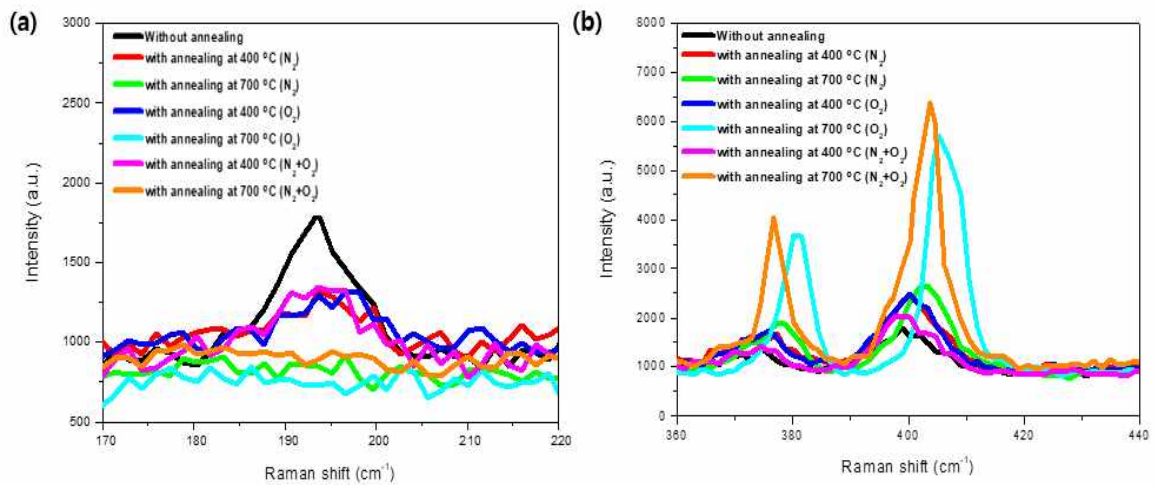


그림 3.3.21. 가스 분위기에 따른 열처리 후 MoS₂ Raman spectrum

(a) 1T@2H MoS₂ Raman spectrum (b) E_{2g}¹, A_{1g} peak

우리는 처음에 열처리하지 않은 MoS₂ 기반 호흡 센서와 산소, 질소의 700 °C 열처리 분위기에서 진행되어 만들어진 MoS₂ 기반 호흡 센서를 이용해 호흡 특성을 비교했다. 열처리하기 전에 호흡을 제공했을 때 반응속도와 비교했을 때 회복 속도가 매우 느렸지만, 산소와 질소 열처리를 각각 진행했을 때 두 호흡 센서 모두 매우 빠른 반응과 회복 속도를 보이는 것으로 확인되었다.

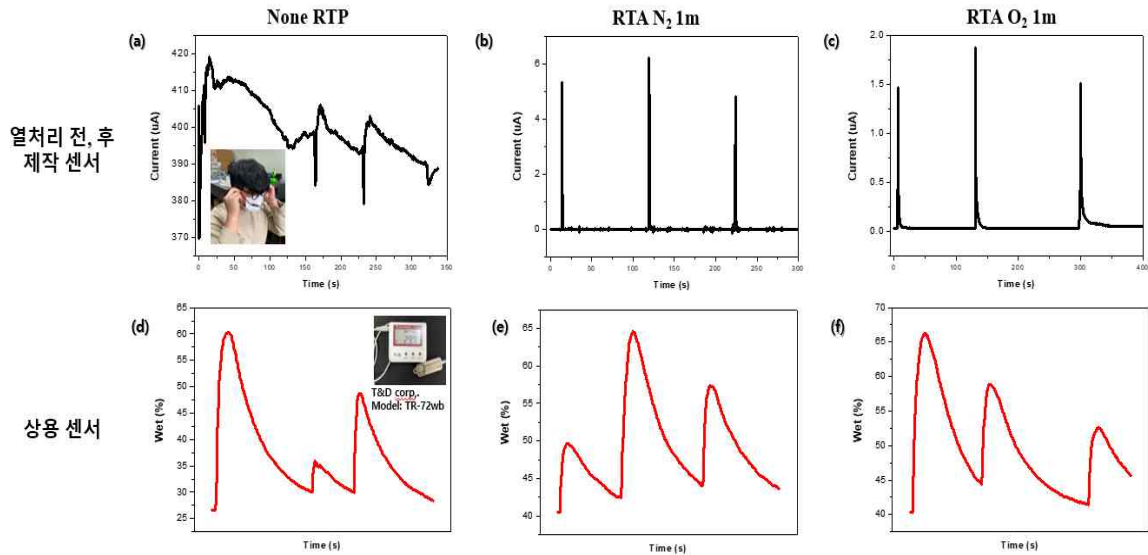


그림 3.3.22. 가스 분위기에 따른 열처리 후 MoS₂ 기반 호흡 센서 호흡 특성 및 상용 센서와의 비교 (a), (b), (c) 제작된 호흡 센서 호흡 반응 (d), (e), (f) 제작 센서와 동시에 진행된 상용 습도 센서

처음에 열처리하지 않은 MoS_2 와 산소 질소의 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 열처리 분위기에서 진행되어 만들어진 MoS_2 기반의 호흡 센서를 이용해 호흡 특성을 비교했다. 열처리하기 전에 호흡을 제공했을 때 반응보다 회복 속도가 매우 느렸지만, 산소와 질소 열처리를 각각 진행했을 때 두 호흡 센서 모두 매우 빠른 반응과 회복 속도를 보이는 것으로 확인되었다.

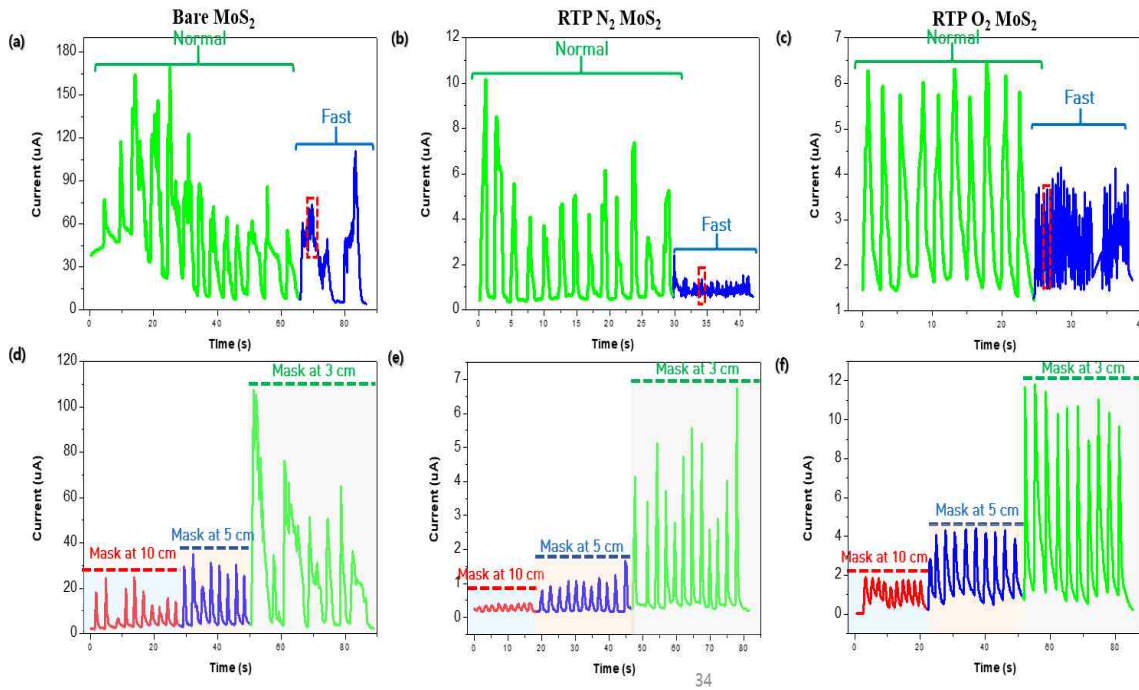


그림 3.3.23. 일반호흡 빠른 호흡 측정 (a), 열처리 없이 제작된 호흡 센서 (b), N_2 로 열처리 후 제작된 호흡 센서 (c) O_2 로 열처리 후 제작된 호흡 센서 거리에 따른 호흡반응 측정 (d), 열처리 없이 제작된 호흡 센서 (e), N_2 로 열처리 후 제작된 호흡 센서 (f) O_2 로 열처리 후 제작된 호흡 센서

빠른 호흡에서 추출한 각각 분위기에 따른 호흡 센서의 가장 빠른 반응, 회복 속도를 보면 질소 분위기에서만 열처리했을 때 반응보다 회복 속도가 느렸고 산소에서 열처리를 진행했을 때 질소에서 열처리했을 때보다 반응 회복 시간이 0.05초로 훨씬 빨랐고 회복 시간 또한 비슷한 시간대인 0.07초로 매우 이른 회복 시간을 확보했다. 단순 고온 열처리보다는 산소 열처리를 포함한 불완전한 S 결합 제거 및 S 결합의 O 치환이 반응속도 개선에 크게 도움이 됨을 알 수 있다.

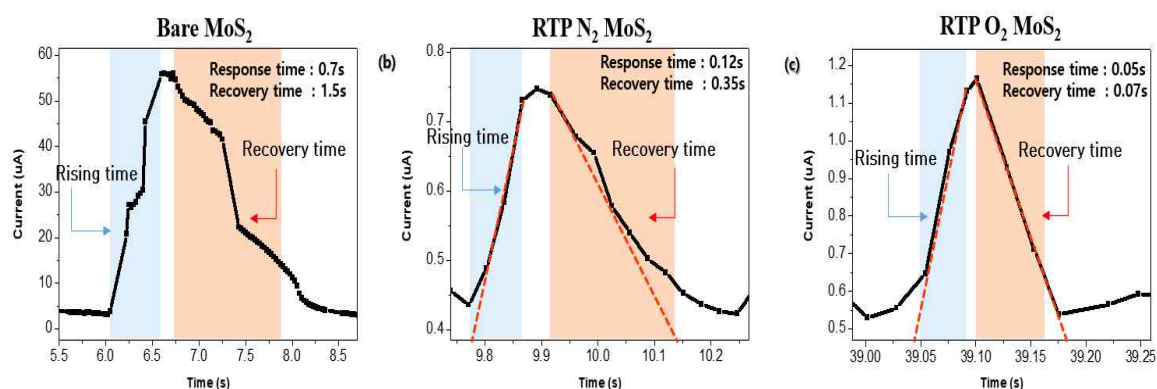


그림 3.3.24. 반응, 회복 시간 측정 (a), 열처리 없이 제작된 호흡 센서 (b), N₂로 열처리 후 제작된 호흡 센서 (c) O₂로 열처리 후 제작된 호흡 센서

그렇다면 질소와 산소를 1:1의 비율로 해서 열처리를 진행했을 때의 호흡 특성을 측정하고 각각 가스로 열처리했을 때와 비교해 보았다. 질소와 산소를 동시에 분위기에서 진행한 호흡 센서가 앞서 진행한 호흡 센서들보다 훨씬 안정적이고 호흡에 따른 전류의 변화도 거의 일정 하며 거리에 따른 전류변화 또한 매우 안정적인 모습을 보였다.

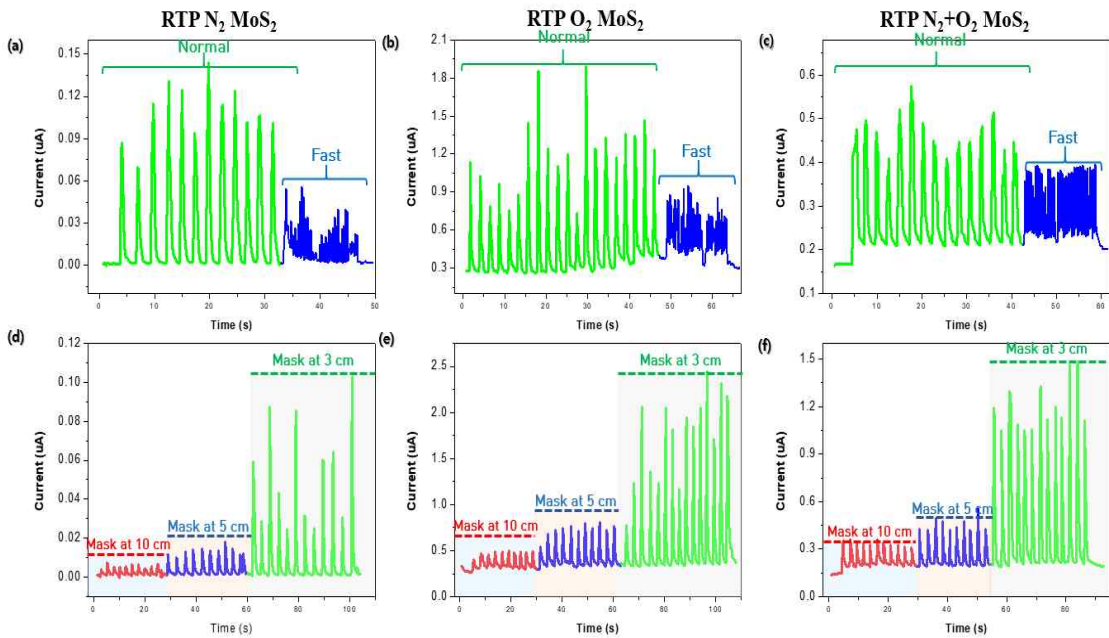


그림 3.3.25. 일반호흡 빠른 호흡 측정 (a) N₂로 열처리 후 제작된 호흡 센서 (b) O₂로 열처리 후 제작된 호흡 센서 (c) N₂+O₂로 열처리 후 제작된 호흡 센서 거리에 따른 호흡반응 측정 (d) N₂로 열처리 후 제작된 호흡 센서 (e) O₂로 열처리 후 제작된 호흡 센서 (f) N₂+O₂로 열처리 후 제작된 호흡 센서

호흡에서 가장 빠른 반응 회복 속도를 비교해 볼 때 산소와 질소를 섞은 분위기에서 열처리한 호흡 센서가 0.02초 반응, 0.04초 회복 시간으로 가장 빠른 특성을 보여주었다. 이는 앞에서 설명한 것처럼 서열합성을 통해 MoS₂를 합성하고 난 후에 1T@2H 구조의 MoS₂를 산소 분위기에서 열처리를 진행하면 불안정한 S를 산소가 치환해주게 된다. 하지만 산소가 과잉되면 MoS₂가 MoO_xS_(1-x)의 구조로 변화가 크게 일어나기 때문에 산화막 구조의 치환은 오히려 H₂O의 흡, 탈착에 방해가 될 수 있다고 판단된다.

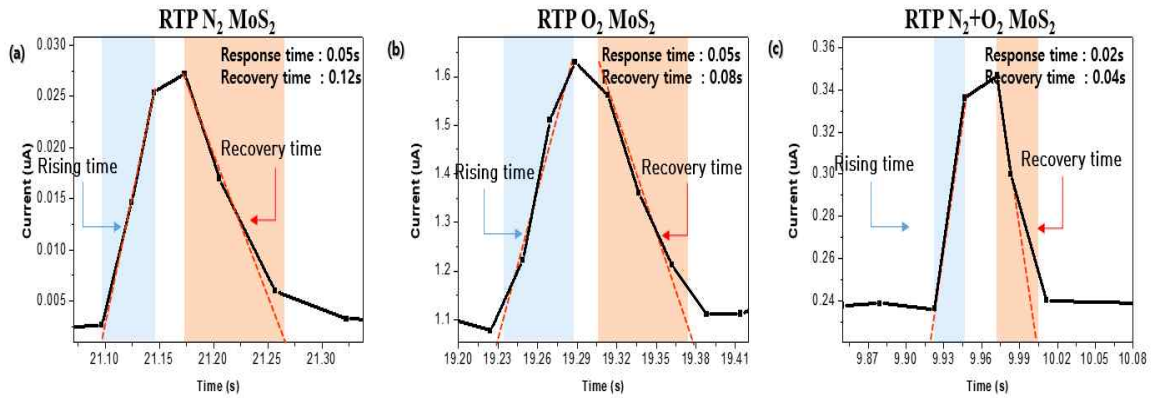


그림 3.3.26. 반응, 회복 시간 측정 (a) N₂로 열처리 후 제작된 호흡 센서 (b) O₂로 열처리 후 제작된 호흡 센서 (c) N₂+O₂로 열처리 후 제작된 호흡 센서

호흡 센서의 습도 범위를 측정하기 위해 두 가지 실험을 진행했다. 첫 번째로 상용 센서를 이용해 센서 위치에 따른 습도의 실제 값을 정확하게 측정하였고 두 번째로 완성된 호흡 센서를 이용해 정확한 습도 값을 측정하기 위해 제작된 호흡 센서를 습도 챔버 내부에 로딩한 후에 습도에 따른 전류변화를 측정했다. 습도 범위는 90%~50%까지 진행했고 습도가 낮아질수록 전류가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이 전류변화를 통해 습도가 높은 곳에서 낮아질수록 전류가 떨어진다라는 것을 습도 챔버 내부에서 실험을 통해 정확히 확인할 수 있었고 제작된 센서가 정상 작동한다는 것도 확인했다.

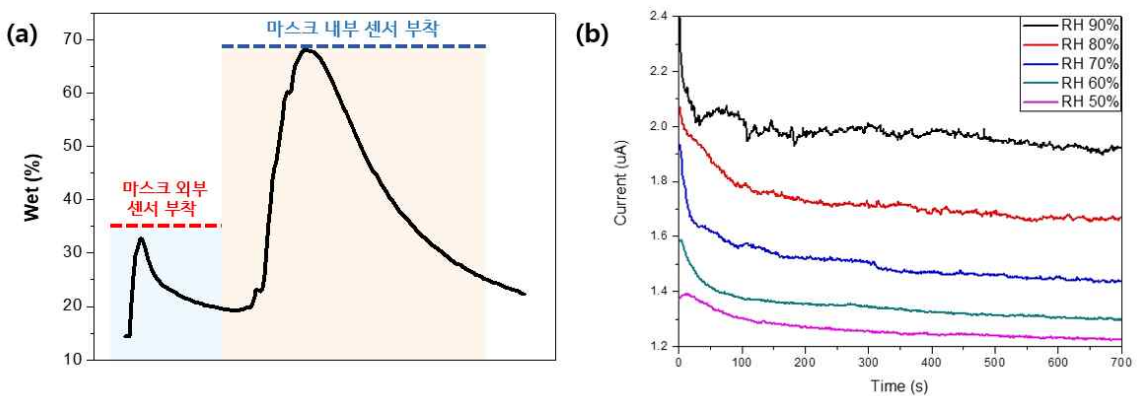


그림 3.3.27 (a) 상용 센서를 이용해 마스크 내, 외부 실제 습도 값 측정 (b) 제작된 센서를 습도 챔버 내부에서의 로딩 후 습도에 따른 전류측정

3.3.6 수열합성 후 열처리된 MoS₂ 기반 호흡 센서와 CVD로 성장된 MoS₂ 기반 호흡 센서

이렇게 해서 우리는 과거 선행 연구에서 가장 빠른 호흡 특성을 보였던 CVD를 통해 제작된 MoS₂ 기반 호흡 센서와 수열합성으로 합성된 MoS₂를 열처리해 제작된 호흡 센서의 특성을 비교해봤다. 기존에 열처리를 통해 MoS₂ 구조를 변화시키기 이전에는 호흡 센서로 이용하기 어려움이 존재했지만, 열처리를 통해서 1T@2H MoS₂를 2H MoS₂ 구조를 변경시켜 기존에 선행 연구에서 보여줬던 0.3초의 반응 회복 시간보다 빠른 0.03초 영역대의 미리 초 단위의 반응 회복 속도를 보여주는 초고감도 호흡 센서 제작에 성공하였다.

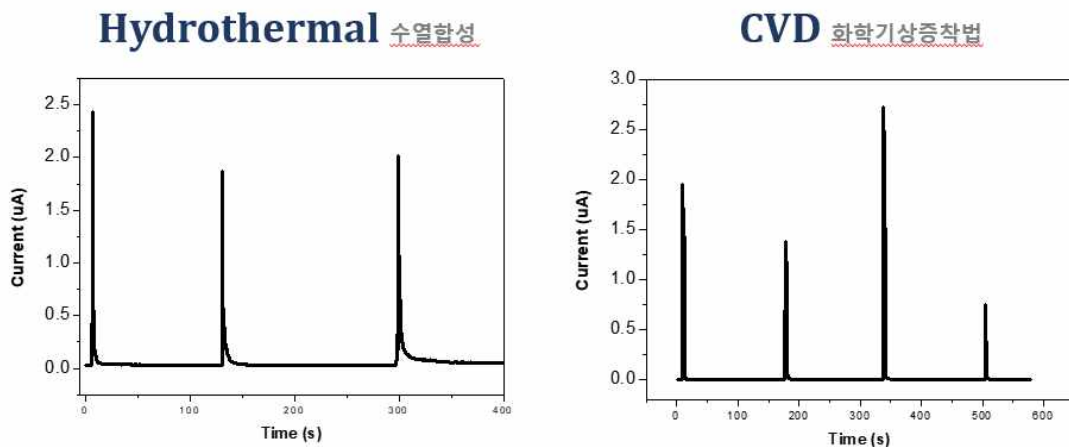


그림 3.3.28. 수열 합성 후 열처리된 MoS₂ 기반 호흡 센서와 CVD 고품질 박막 MoS₂ 기반 호흡 센서의 비교

두 가지 성장 방법으로 제작된 호흡 센서의 특성을 비교해봐도 수열 합성 후 열처리로 구조 변화를 만든 호흡 센서가 훨씬 안정적인 전류 그래프를 보이고 반응 회복하는 시간 또한 0.03초로 0.3초의 반응 회복 시간을 보이는 CVD로 성장된 MoS₂ 기반 호흡 센서보다 더 빠르고 안정적인 고감도 호흡 센서가 완성되었음을 확인할 수 있다.

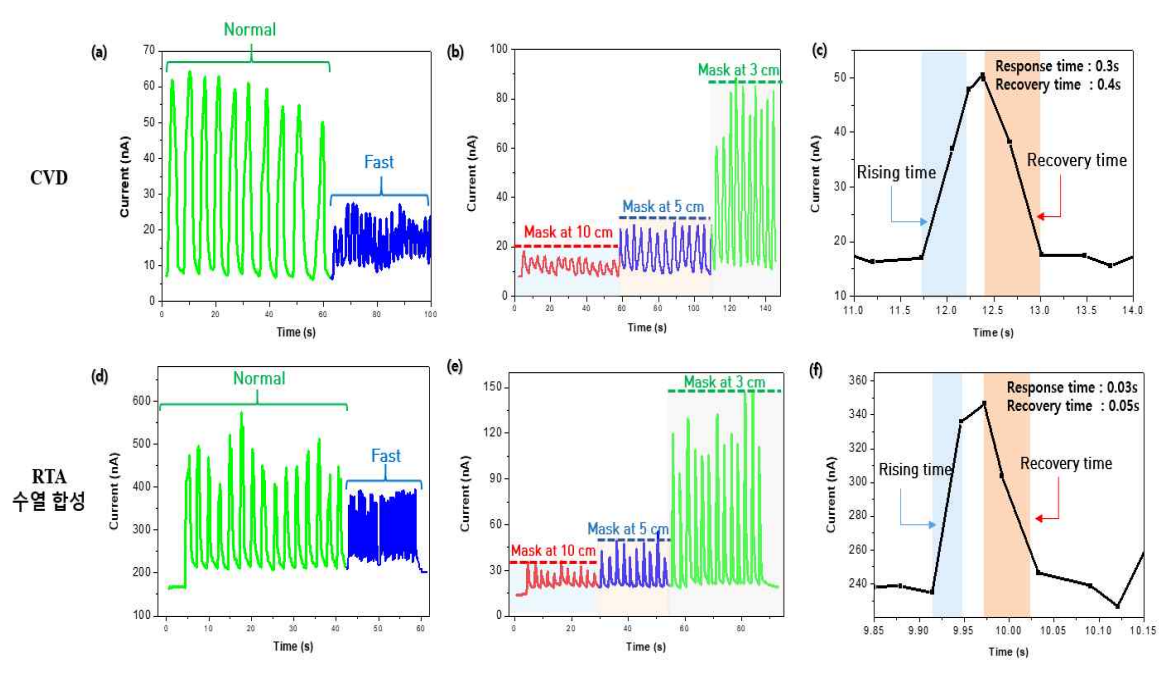


그림 3.3.29. (a), (b), (c) 수열 합성 후 열처리된 MoS₂ 기반 호흡 센서 (d), (e), (f) CVD 고품질 박막 MoS₂ 기반 호흡 센서의 호흡 특성 비교

3.4 수열 합성 후 열처리된 MoS₂ 기반 호흡 센서를 이용한 질병 진단

3.4.1 호흡에서 검출되는 가스를 통한 질병 진단

인간의 건강 상태를 확인하는 방법에 있어서 인간의 질병으로부터 생기는 변수들을 지속해서 모니터링할 수 있는 다양한 방법들이 있다. 그중에서도 호흡을 측정하는 방법은 여러 가지 건강 상태를 파악하고 분석할 수 있다. 과거로부터 오랜 시간 동안 인간의 호흡을 통해서 많은 질병 진단을 하고 있다. 과거에는 입냄새를 통해서 질병을 진단했다는 기록도 있고 현대에는 인간의 호흡에서 나오는 가스 분석을 통해서 질병을 진단할 수 있다고 보고되고 있다. [26] 예를 들어 호흡에서 나오는 가스에는 여러 종류가 있는데 그중에서도 일산화질소 (NO), 일산화탄소 (CO), 과산화수소 (H₂O₂) 등 여러 가지 가스가 있다. 호흡에서 나오는 이 가스들을 통해서 우리는 천식이나 만성폐쇄성 질환, 기관지염, 폐암 등 여러 가지 호흡기 질병을 진단할 수 있다. 또한, 호흡 측정이나 모니터링을 통해서 비정상적인 호흡 패턴도 감지할 수 있고 수면 패턴 모니터링을 통해서 수면무호흡증과 같은 질병도 진단할 수 있다.

과산화수소 (H ₂ O ₂)	일산화질소 (No)	일산화탄소 (CO)
폐암	천식	천식
폐결핵	만성 폐쇄성 질환	당포성 섬유증
호흡기 염증	혈소판기능저하	기관지 확장증

표 5. 호흡에서 검출되는 가스를 통해 분석 가능한 질병

3.4.2 제작된 호흡 센서를 이용해 과산화수소와의 반응 측정

우리는 질병과 관련 있는 가스 중 과산화수소와의 반응을 먼저 확인해 봤다. 처음에는 물과 과산화수소를 각각 면봉에 적시고 1:1 비율로 혼합까지 총 3가지 경우의 수를 만들어 면봉을 센서에 가까이 대보며 전류의 변화를 확인해 봤다. 수분 기반 호흡 센서인 만큼 수분에 아주 크게 반응했고 과산화수소만 있을 때 전류가 눈에 띄게 감소했음을 확인할 수 있다. 물과 과산화수소에 전류가 다르게 반응한다는 것을 확인할 수 있다. 또한, 마스크 착용 후 일반호흡과 과산화수소가 호흡에서 추출되는 것과 같은 분위기를 만들기 위해 마스크에 과산화수소를 약간 적신 후 호흡을 해보았다. 이 실험 결과에서도 과산화수소가 포함된 분위기에서 전류가 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이것은 후에 호흡 센서의 전류변화를 통해 자가에서도 폐암이나 폐결핵 호흡기 관련 질병을 자가 진단하는 데 도움이 될 것이라고 예상된다.

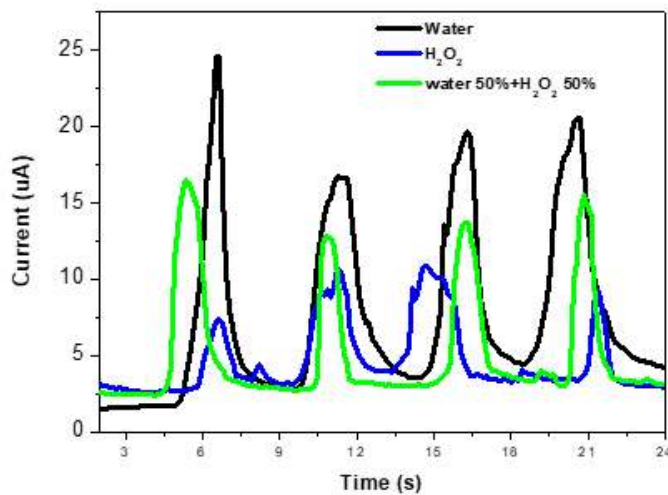


그림 3.4.1. 수열 합성 후 열처리된 MoS₂ 기반 호흡 센서 과산화수소 반응 측정

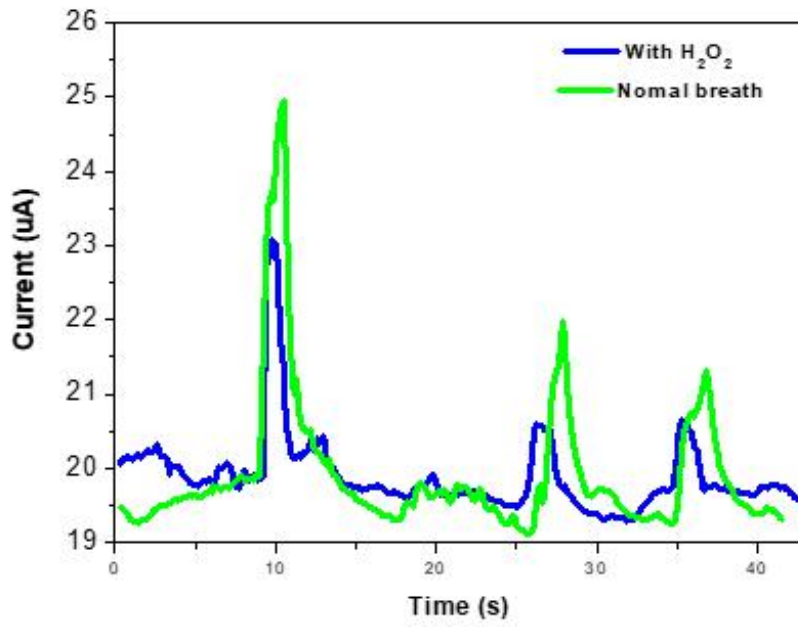


그림 3.4.2. 수열 합성 후 열처리된 MoS₂ 기반 호흡 센서 호흡을 이용한
 과산화수소 반응 측정

3.4.3 제작된 호흡 센서를 이용해 이산화탄소 반응 측정

우리의 호흡에서 나오는 것은 수분 외에도 호흡에서 CO₂ 가스도 오기 때문에 제작된 호흡 센서로 CO₂ 가스에 대한 반응을 실험을 위해 진공 챔버에서 MFC를 이용하여 CO₂를 최소한으로 주입하여 반응을 확인하였다. CO₂의 유량은 1 sccm ~ 500 sccm 까지 조정하였다. 가스 유량에 따라서 반응을 봤을 때 가스 유량에 따라서 전류가 변하긴 했지만 아주 적은 양의 변화였고 반응과 회복 시간 또한, 거의 90초, 220초로 매우 긴 시간이 걸렸다. 이것을 통해 호흡에서 나오는 H₂O 이외에도 CO₂ 가스의 영향을 받긴 하지만 호흡 반응에 대한 CO₂의 영향은 제한적이라는 것을 알 수 있다. 또 다른 측면에서 보면 MoS₂ 기반 호흡 센서가 상대적으로 느린 반응을 보이지만 순수 CO₂ 가스의 아주 작은 유량에도 반응하기 때문에 CO₂ 가스 센서로 사용 가능하다는 것을 알 수 있다.

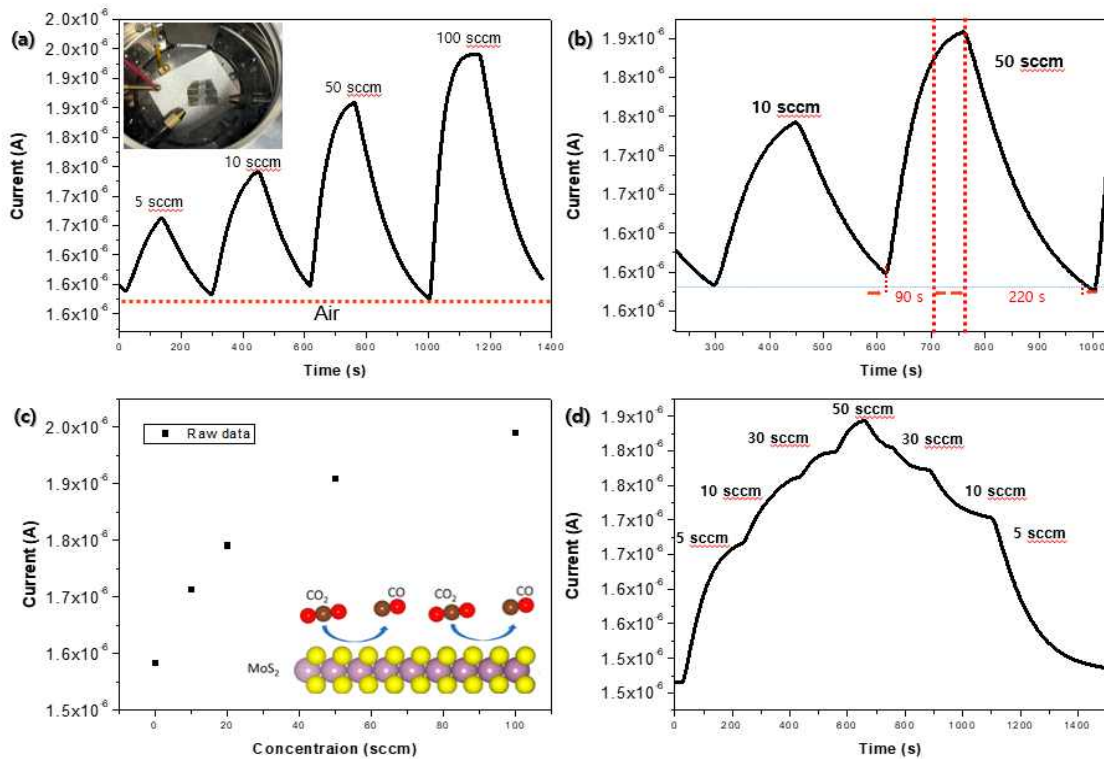


그림 3.4.3. 제작된 호흡 센서의 이산화탄소와 반응 측정

- (a) 가스 유량 변화에 따른 전류변화 (b) 이산화탄소 주입 시 반응 회복 시간
(c) 가스 유량에 증가에 따른 전류변화 (d) 가스 유량에 변화에 따른 전류변화

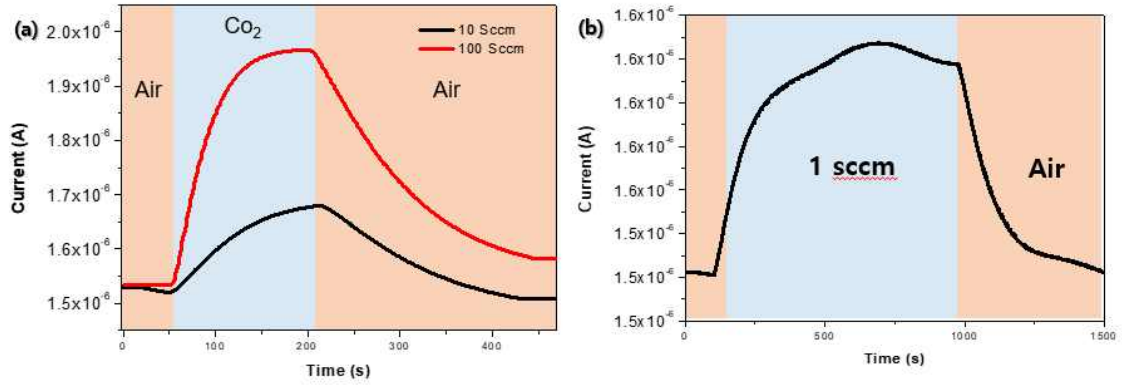


그림 3.4.4. (a) 이산화탄소 유량 10 sccm과 100 sccm 유량에서의 전류변화
 (b) 1 sccm의 매우 작은 CO₂ 유량에 대한 전류변화

3.4.4 유연한 기판 PDMS에 제작된 MoS₂ 호흡 센서

수열합성 후 열처리된 MoS₂를 flexible 한 기판에 응용해서 호흡 센서 측정을 진행해보기 위해 PDMS 기판을 제조하여 센서를 만든 후 호흡 특성을 측정하였다. 우선 PDMS 주체와 경화제를 10:1의 비율로 합성하여 원하는 틀에 넣고 Hot plate에서 100°C의 온도로 1시간 정도 경화시킨다. 경화시키는 과정에서 기포가 발생하게 되는데 이 기포를 제거하기 위해 진공 챔버 (chamber)에 넣고 30분 정도 기포를 제거해준다. 완전히 용액이 굳으면 기판이 완성된다. 여기에 전극 패터닝을 진행해야 하는데 PDMS 기판은 소수성인 표면 특성이 있어 PR 용액을 발라 패터닝 할 수 없으므로 섀도우 마스크 (Shadow mask)를 사용해서 전극을 증착해줘야 한다. 패터닝을 진행해준 후에 준비된 수열 합성으로 성장 된 MoS₂를 도포해주면 센서가 완성된다.

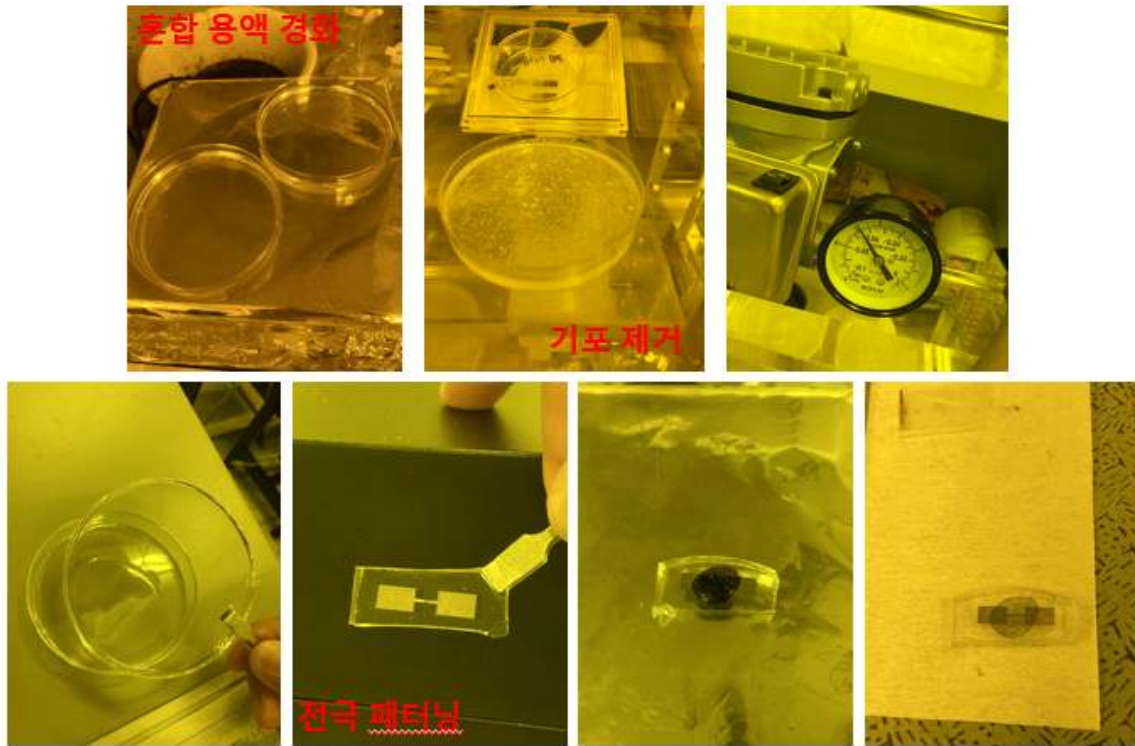


그림 3.4.5. PDMS 기판 제작 과정

하지만 앞에서 본 센서 제작과 다른 부분은 기존에 사파이어 기판에 제작된 MoS₂는 고온에서도 강한 사파이어 기판에 MoS₂를 도포 한 후에 열처리 장비에서 열처리를 진행한 후 전극 패터닝을 해도 됐지만, PDMS 기판은 열에 약하기 때문에 고온에서 열처리 온도를 견딜 수 없어 다른 방법을 이용해야 한다. 따라서 기판에 전극 패터닝을 먼저 진행한 후에 MoS₂를 도포 해야 한다. 우선 수열 합성으로 합성된 MoS₂를 사파이어 기판에 도포 해서 먼저 열처리를 진행한 후에 열처리된 MoS₂를 긁어내서 파우더를 채취한 후 파우더를 DI water와 섞어 원하는 기판에 뿌리면 이전에 사파이어에 열처리한 후 바로 제작했던 MoS₂ 특성과 같이 2H-MoS₂ 구조를 유지한 고품질 MoS₂ 특성을 기판 채로 고온에서 열처리하지 않고 그대로 가져갈 수 있다.

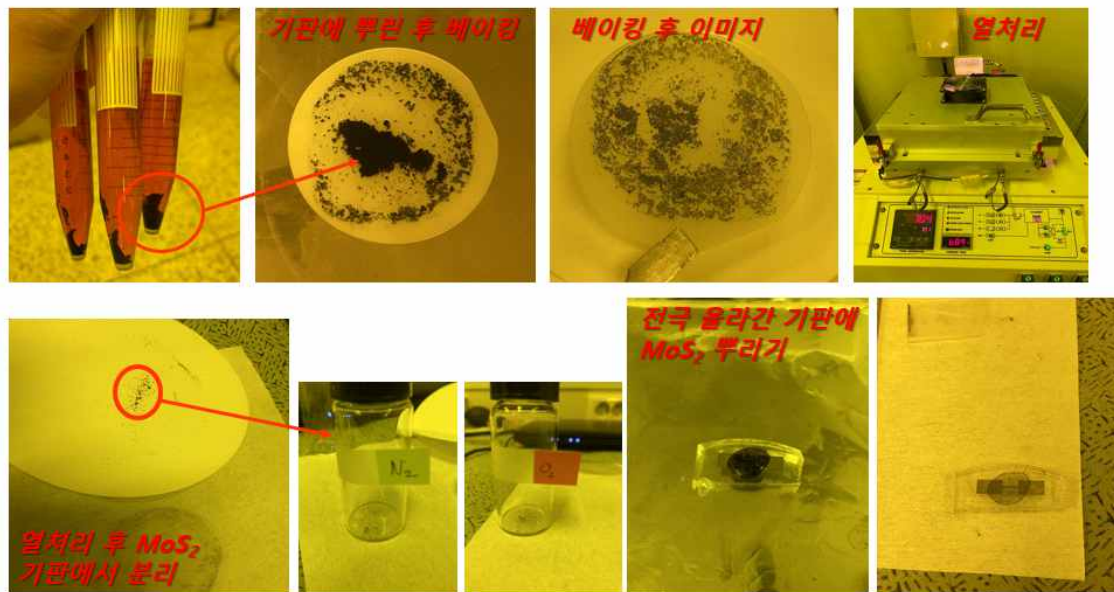


그림 3.4.6. PDMS 기판에 호흡 센서 제작 방법

수열 합성을 통해 MoS_2 를 성장한 후 열처리로 얻은 파우더를 PDMS 기판에 도포 해서 호흡 센서 측정을 진행했다. 조건은 앞에서 가장 좋은 특성을 보였던 열처리 조건인 질소+산소 1:1 비율 분위기에서 열처리를 이용하여 진행하였다. 사파이어 기판에서 제작된 호흡 센서와 같이 일반호흡 빠른 호흡 모두 정확히 반응하였고 거리에 따라서도 전류 차이가 분명하여 구별이 잘되었다. 마지막으로 반응 회복 시간 또한 0.05sec 0.1sec으로 사파이어 기판에서 제작된 호흡 센서만큼은 아니지만, 호흡 센서로 충분히 가능한 빠른 반응, 회복 속도를 보이는 유연한 기판 PDMS 기판에 호흡 센서를 성공적으로 제작하였다. 이러한 차이는 금속 패턴과 MoS_2 접착과정에서 오는 영향으로 보여 추후 열처리 제작과정 개선을 통해 해결할 수 있을 것으로 보인다.

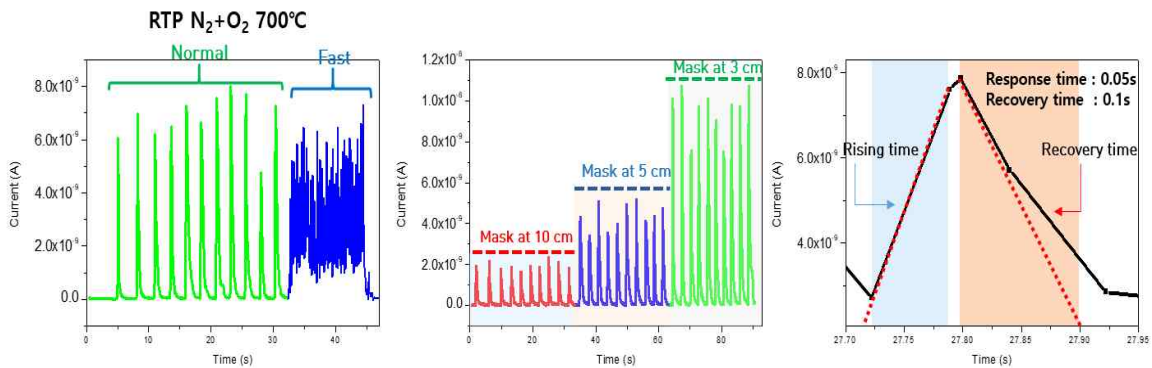


그림 3.4.7. PDMS 기판에 제작된 호흡 센서 호흡 특성

제4장 결론

본 연구에서는 이황화 몰리브덴 (MoS_2)를 기반으로 하는 고감도 호흡 센서 제작에 관한 연구를 수행했다. 2차원 반도체 물질을 사용해서 습도 변화 감지를 기반으로 호흡 측정을 하는 방식을 제안하였고 2차원 반도체 물질 중에서도 수분과의 흡착 특성이 좋은 이황화 몰리브덴 (MoS_2)를 선택하였다. 반도체 2차원 나노 물질 MoS_2 를 성장하는 방법에 따라서 구조적 차이가 있다는 것을 확인했고 CVD 성장 방법에서는 고품질 2H- MoS_2 구조로 성장 되었고, 수열 합성법을 이용해 성장했을 때는 합성 반응기에서 용매 열에 반응하는 동안 온도와 용매의 변화로 인해 1T@2H- MoS_2 구조로 성장 된 것을 확인했다. 수열 합성을 통해 성장 된 MoS_2 를 열처리 방법을 이용해서 결정질의 변화를 만들어내 CVD를 이용해 성장 된 고품질 박막과 필적하는 2H 상의 MoS_2 를 만들어 고감도 호흡 센서를 제작하는 방법을 제시했다. 열처리 조건으로 질소 분위기, 산소 분위기에서 진행해서 각각 호흡 센서 특성을 확인하였고 최종적으로 질소와 산소를 1:1로 하는 분위기로 700 °C의 온도에서 1분간 열처리를 진행해 고품질 2H- MoS_2 결정을 얻었다. 수열 합성 후 열처리로 완성된 2H- MoS_2 를 기판 도포 한 후 전극 패터닝 하고 Ti, Au를 올려 센서를 완성하였다. 완성된 호흡 센서를 이용해 일반호흡, 빠른 호흡을 측정하고 거리에 따른 전류 변화도 측정하였다. 제작된 호흡 센서는 약 0.03초의 반응, 회복 시간을 확보하여 호흡센서로 충분히 활용 가능함을 확인하였다. 수열 합성을 통해 간편한 실험과정으로 다양한 기판에 MoS_2 를 도포 해서 웨어러블, 플렉서블 연구에도 활용이 가능할 것으로 예상할 수 있고 추후 MoS_2 기반 호흡 센서를 이용해 호흡에서 나오는 다른 가스와의 반응을 확인해 어려운 질병을 자가에서 진단하는 기초연구를 진행하였다. 마지막으로 본 연구 결과는 호흡 모니터링을 통한 자가 건강 및 질병 진단의 솔루션이 될 것이라고 예상된다.

[부록]

1. 제작된 호흡 센서를 이용해 알코올 반응 측정

제작된 호흡 센서를 이용해서 알코올에 대한 반응 확인했다. 면봉에 물, 알코올, 물과 알코올 1:1로 섞어서 각각 반응을 확인해 보았다. 저온에서 열처리된 호흡 센서는 물에는 잘 반응하지만, 알코올에서는 거의 반응을 확인할 수 없었고 고온에서 열처리된 호흡 센서는 알코올에도 반응을 구별할 수 있고 물, 물+알코올, 알코올 순으로 차이를 눈에 띄게 전류 차이가 보였다. (그림1)이 반응을 통해 음주 측정 가능성을 두고 측정해 보았다. 그림 2의 오른쪽 검정색 그래프가 일반 호흡 초록색이 음주 후 호흡 측정이다. 음주 후에 약간의 전류가 떨어지는 것이 보이는데 이는 음주 후에 호흡에서 알코올이 섞여 나와 H₂O 분자가 MoS₂ 기반 호흡 센서 표면에 흡착되는 것을 방해하면서 전류가 떨어지는 것이라고 예상할 수 있다. 이것을 활용하여 후에는 비접촉으로 음주 측정이 가능할 것이라고 예상할 수 있습니다.

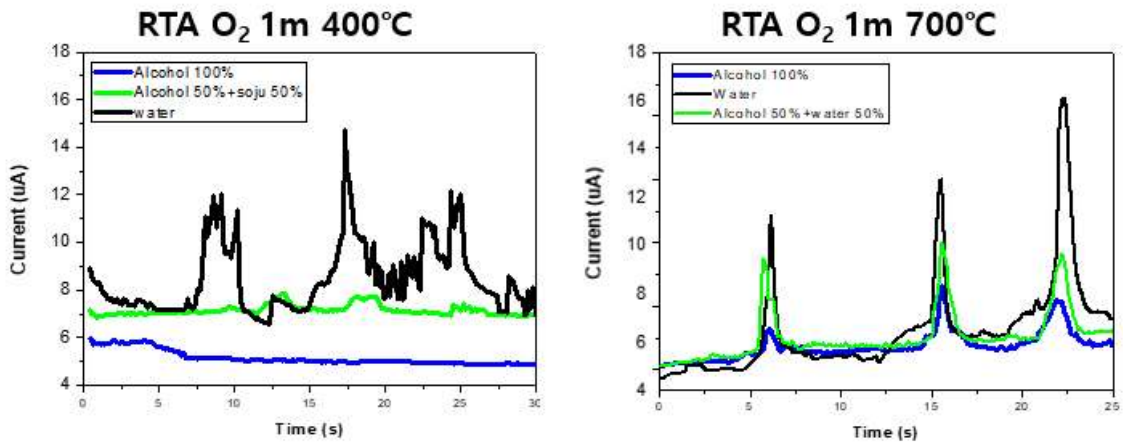


그림 1. 저온과 고온에서 열처리 후 제작된 호흡 센서의 알코올 반응 측정

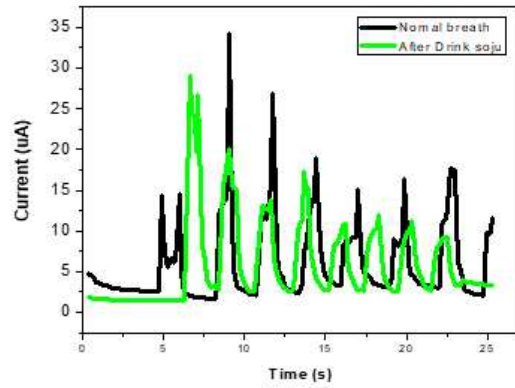
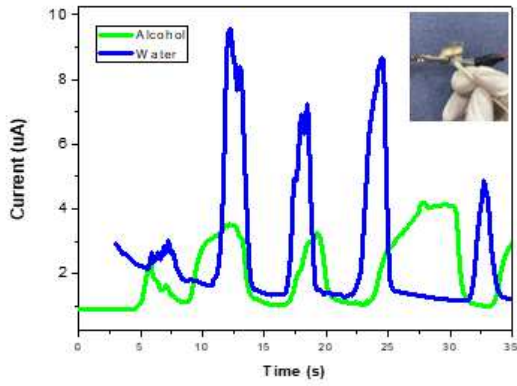


그림 2. 고온에서 제작된 호흡 센서의 알코올 반응과 음주 후 호흡 측정

[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] Cai, X., et al. "Preparation of 2D material dispersions and their applications." *Chemical Society Reviews* 47 (2018): 6224-6266.
- [5] 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.
- [6] Novoselov, K. S., et al. "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene." *Nature* 438 (2005): 197-200.
- [7] J. Phys , et al. "Adsorption and Dissociation of H₂O on Monolayered MoS₂ Edges: Energetics and Mechanism from ab Initio Simulations" *Chem. C* 2015, 119, 6518-6529
- [8] Awais, M., et al. "Printable highly stable and superfast humidity sensor based on two dimensional molybdenum diselenide." *Scientific Reports* 10 (2020): 1-13.
- [9] https://www.rohm.co.kr/electronics-basics/sensors/sensor_what1
- [10] <https://m.blog.naver.com/PostView.naver?isHttpsRedirect=true&blogId=robero77&logNo=221024221859>
- [11] <https://www.ddaily.co.kr/news/article/?no=187604>
- [12] 전영인. "2 차원 신소재 연구동향 및 전망." (2019).
- [13] Latil, S., et al.. "Charge carriers in few-layer graphene films." *Physical Review Letters* 97 (2006): 036803.

- [14] Jiao, L., et al. "Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes." *Nature* 458 (2009): 877-880.
- [15] Liu, L., et al. "Structural and electronic properties of h-BN." *Physical Review B* 68 (2003): 104102.
- [16] A. L., et al. "Hexagonal boron nitride: Fabrication, properties and applications." *J. EUR CERAM SOC* 5, (1989): 3-9
- [17] 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.
- [18] Wang, Q. H., et al. "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides." *Nature Nanotechnology* 7 (2012): 699-712.
- [19] 김두형, et. al. "화학기상증착법을 이용한 이황화 몰리브덴의 성장 및 특성 분석" (2016)
- [20] Yao, Y., et al. "MoS₂ coexisting in 1T and 2H phases synthesized by common hydrothermal method for hydrogen evolution reaction." *Nanomaterials* 9 (2019): 844.
- [21] De-en Jiang et. al. "Stabilization and Band-Gap Tuning of the 1T-MoS₂ Monolayer by Covalent Functionalization" *Chem. Mater.* (2015), 27, 10, 3743 - 3748
- [22] Yixin Yao, et al. "MoS₂ Coexisting in 1T and 2H Phases Synthesized by Common Hydrothermal Method for Hydrogen Evolution Reaction." *Nanomaterials* (2019), 9, 844; doi:10.3390/nano9060844
- [23] Li, Y., Wang, "Cracked monolayer 1T MoS₂ with abundant active sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution"(2017). *Science & Technology*, 7(3), 718-724.
- [24] J. shakya, et. al. "Role of oxygen adsorption in modification of optical and surface electronic properties of MoS₂" *J. Appl. Phys.* 123, 165103 (2018)
- [25] Zuhui Zheng¹, et. al. "Semiconductor SERS enhancement enabled by oxygen incorporation" *Nature Comm.* 8, 1993 (2017)

[26] 김용준, et. al. “질병 진단용 호흡가스 분석기술 동향” (2014)

[27] 김은진, et. al. “이황화 물리브덴을 이용한 웨어러블 호흡 센서 연구” (2022)