



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](#)

2023년 2월

석사학위 논문

압전 효과를 이용한 이황화
몰리브덴 기반 호흡 센서의
특성 향상 연구

조선대학교 대학원

광기술훈공학과

김현승

압전 효과를 이용한 이황화
몰리브덴 기반 호흡 센서의
특성 향상 연구

Study on improvement of characteristic of
molybdenum disulfide based respiration sensor
using piezoelectric effect

2023년 2월 24일

조선대학교 대학원

광기술공학과

김 현 승

압전 효과를 이용한 이황화
몰리브덴 기반 호흡 센서의
특성 향상 연구

지도교수 권 민 기

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2022년 10월

조선대학교 대학원

광 기 술 공 학 과

김 현 승

김현승의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 안태정 (인)

위원 조선대학교 교수 권민기 (인)

위원 조선대학교 교수 박종락 (인)

2022년 12월

조선대학교 대학원

목 차

ABSTRACT

| | |
|--|----|
| 제1장 서 론 | 1 |
| 제2장 이론적 고찰 | 11 |
| 제1절 센서 기술 | 11 |
| 제2절 반도체 (Semiconductor) | 11 |
| 제3절 반도체 소자 | 13 |
| 1. 다이오드 (Diode) | 13 |
| 2. 트랜지스터 (Transistor) | 15 |
| 가. BJT (Bipolar Junction Transistor) | 15 |
| 나. FET (Field Effect Transistor) | 16 |
| 다. TFT (Thin Film Transistor) | 19 |
| 제4절 2차원 물질 (2D material) 반도체 소재 | 20 |
| 1. 흑린 | 20 |
| 2. TMDs (Transition Metal Dichalcogenide) | 21 |
| 3. 육방정계 질화붕소 | 22 |
| 4. 그래핀 (Graphene) | 23 |
| 5. MoS ₂ (Molybdenum disulfide) | 24 |
| 제3장 실험 방법 및 결과 | 25 |
| 제1절 MoS ₂ 박막 성장 | 25 |
| 1. 화학적 기상 증착법 | |

| | |
|--|--------|
| (Cheical Vapor Deposition, CVD) | 25 |
| 2. 수열 합성법 (Hydrothermal) | 28 |
| 3. 화학적 기상 증착법과 수열 합성법으로 성장 된 MoS ₂ 특성 비교 | 30 |
| 제2절 MoS ₂ 호흡 센서 제작 | 32 |
| 1. 화학적 기상 증착법을 통해 성장 된 MoS ₂ 박막을 이용한 호흡 센서 제작 | 32 |
| 2. 수열 합성법을 통해 성장 된 MoS ₂ 를 이용한 호흡 센서 제작 | 35 |
| 제3절 Strain에 따른 호흡 센서의 전기적 특성 | 36 |
| 1. 화학적 기상 증착법을 통해 성장 된 MoS ₂ 박막을 이용한 호흡 센서 특성 분석 | 36 |
| 2. 수열 합성법을 통해 성장 된 MoS ₂ 를 이용한 호흡 센서 특성 분석 | 47 |
| 제4절 열처리 후 전기적 특성 변화 | 49 |
| 제5절 MoS ₂ 센서를 이용한 폐암 측정을 위한 쥐 호흡 실험 | 54 |
| 제 4장 결 론 | 59 |
| [참고문헌] | 60 |

그림 목차

| | |
|---|----|
| 그림 1.1 차세대 웨어러블 디바이스의 형태 | 1 |
| 그림 1.2 호흡을 통하여 측정할 수 있는 다양한 것들 | 2 |
| 그림 1.3 전자식 호흡 측정 방법의 종류 | 3 |
| 그림 1.4 압전 소자들의 압전 계수 | 6 |
| 그림 1.5 2차원 물질의 분극 변화 | 7 |
| 그림 1.6 웨어러블 호흡 센서 | 8 |
| 그림 1.7 (a) Ohmic contact (b) Schottky contact | 8 |
| 그림 1.8 호흡 수분 흡착에 의한 전자 발생 | 9 |
| 그림 1.9 Strain에 따른 SBH의 변화 | 9 |
| 그림 2.2.1 부도체, 반도체, 도체의 Band Gap 구조 | 12 |
| 그림 2.3.1 PN 접합의 공핍층 | 13 |
| 그림 2.3.2 PN 접합 정방향과 역방향 바이어스 | 14 |
| 그림 2.3.3 BJT 구조 (a) pnp트랜지스터 (b) npn트랜지스터 | 15 |
| 그림 2.3.4. JFET 구조 | 16 |
| 그림 2.3.5. 증가형 MOSFET 구조 | 17 |
| 그림 2.3.6 결핍형 MOSFET 구조 | 18 |
| 그림 2.3.7 TFT 구조에 따른 형태 (a) Staggered (b) Inverted staggered (c) Coplanar (d) Inverted coplanar | 19 |
| 그림 2.4.1 흑린 결정구조 및 전자띠구조 | 20 |
| 그림 2.4.2 육방정계 질화붕소 결정구조 및 전자띠구조 | 22 |
| 그림 2.4.3 흑연과 그래핀의 구조 | 23 |
| 그림 2.4.4 MoS ₂ 결정구조 및 전자띠구조 | 24 |
| 그림 3.1.1 선택적 Mo (Molybdenum) 박막 증착 | 25 |
| 그림 3.1.2 MoS ₂ 박막 성장을 위한 CVD 개략도 | 26 |
| 그림 3.1.3 화학적 기상 증착법을 통해 성장시킨 MoS ₂ 의 (a) 광학 현미경 이미지와 (b) SEM 이미지 | 27 |
| 그림 3.1.4 수열 합성법을 통한 MoS ₂ 합성 방법 | 28 |

그림 3.1.5 수열 합성법을 통해 성장시킨 MoS₂의
 (a) 광학 현미경 이미지와 (b) SEM 이미지 29

그림 3.1.6 성장시킨 MoS₂의 Raman 스펙트럼
 (a) 수열 합성법 (b) 화학적 기상 증착법 30

그림 3.1.7 MoS₂의 층상 구조 31

그림 3.2.1 유연한 기판인 PET에 MoS₂ 전사 과정 33

그림 3.2.2 화학적 기상 증착법 기반으로 완성된 MoS₂ 습도 센서 33

그림 3.2.3 (a) MoS₂ 패턴 전사 전 광학 현미경 이미지
 (b) MoS₂ 패턴 전사 후 광학 현미경 이미지 34

그림 3.2.4 (a) MoS₂ 패턴 전사 전 Raman 스펙트럼
 (b) MoS₂ 패턴 전사 후 Raman 스펙트럼 34

그림 3.2.5 수열 합성법 기반으로 완성된 MoS₂ 습도 센서 35

그림 3.3.1 센서의 압전 효과에 의한 전류 변화 36

그림 3.3.2 전기 분극에 의한 전압 발생 36

그림 3.3.3 축 방향에 따른 전류값 변화 37

그림 3.3.4 Tensile 상태의 Raman 스펙트럼 37

그림 3.3.5 Compressive 상태의 Raman 스펙트럼 38

그림 3.3.6 Tensile과 Compressive Stress 인가 후 전류 변화 39

그림 3.3.7 Stress 인가 전 호흡에 대한 센서 반응 39

그림 3.3.8 (a) Tensile과 (b) Compressive Stress 인가 후
 호흡에 대한 센서 반응 40

그림 3.3.9 휨 방향에 따른 Stress 전류 응답 차이
 (a) Zero bias (b) 전압인가 시 (c) Tensile Strain
 (d) Compressive Strain (e) Tensile과 Compressive에
 따른 전류 41

그림 3.3.10 CO₂ 인가에 따른 전류 변화
 (a) 0~10000 ppm (b) 0~5000 ppm 반복 42

그림 3.3.11 Tensile과 Compressive 각도에 따른 구부림
 (a) ds = no strain (b) ds = 3mm (c) ds = 8mm
 (d) ds = no strain (e) ds = -3mm (f) ds = -8mm 42

그림 3.3.12 Tensile과 Compressive 각도에 따른 호흡에 대한
 5mm 간격인 센서의 반응 43

그림 3.3.13 Tensile과 Compressive 각도에 따른 호흡에 대한
 7mm 간격인 센서의 반응 44

그림 3.3.14 Tensile과 Compressive 호흡 센서의 응답 특성
 (a) 1cm, 5cm, 10cm 거리에 따른 Tensile Strain의 호흡에
 대한 반응 테스트 (b) 느린 호흡, 빠른 호흡, 보통 호흡의
 Tensile Strain에 대한 반응 테스트 (c) Tensile Strain의
 센서 응답 및 복구 시간 (d) 1cm, 5cm, 10cm 거리에
 따른 Compressive Strain의 호흡에 대한 반응 테스트
 (e) 느린 호흡, 보통 호흡, 빠른 호흡의 Compressive
 Strain에 대한 반응 테스트 (f) Compressive Strain의
 센서 응답 및 복구 시간 45

그림 3.3.15 (a) Stress를 가하지 않았을 때와 (b) Compressive Strain을
 가했을 때 센서의 습도 반응 46

그림 3.3.16 Tensile과 Compressive Stress 인가 후 전류 변화 47

그림 3.3.17 Compressive Strain 인가 후 호흡에 대한 센서 반응 변화
 48

그림 3.3.18 (a) 느린 호흡, 보통 호흡, 빠른 호흡에 대한 센서 반응
 (b) 센서의 응답 시간 및 복구 시간 48

그림 3.4.1 N₂ 가스에서 열처리한 MoS₂의 (a) Raman 스펙트럼과
 (b) PL 스펙트럼 49

그림 3.4.2 MoS₂의 (a) Raman과 (b) PL 50

그림 3.4.3 N₂ 가스 열처리 온도에 따른 MoS₂ 광학 현미경 이미지
 (a) 600 °C (b) 700 °C (c) 800 °C 50

그림 3.4.4 N₂ 가스 열처리 600 °C에서의 MoS₂ 센서의 호흡
 반응 특성 51

그림 3.4.5 N₂ 가스 열처리 700 °C에서의 MoS₂ 센서의 호흡
 반응 특성 52

그림 3.4.6 N₂ 가스 열처리 800 °C에서의 MoS₂ 센서의 호흡

| | |
|---|----|
| 반응 특성 | 53 |
| 그림 3.4.7 MoS ₂ 결함에 따른 CO ₂ , N ₂ , H ₂ O 반응 | 53 |
| 그림 3.5.1 MoS ₂ 센서의 톨루엔 반응 | 54 |
| 그림 3.5.2 (a) 암세포를 주입하지 않은 쥐 (b) 암세포를 주입한 쥐 | 55 |
| 그림 3.5.3 쥐 호흡 측정 방법 | 55 |
| 그림 3.5.4 암세포를 주입하지 않은 쥐의 주 차별 호흡 반응 (a) 0주차 (b) 1주차 (c) 2주차 (d) 3주차 | 56 |
| 그림 3.5.5 암세포를 주입한 쥐의 주 차별 호흡 반응 (a) 0주차 (b) 1주차 (c) 2주차 (d) 3주차 | 57 |

표 목차

| | |
|---------------------------------|---|
| 표 1 다양한 TFT 소자의 반도체 물질 특성 | 4 |
| 표 2 다양한 습도 센서의 특성 | 5 |

ABSTRACT

Study on improvement of characteristic of molybdenum disulfide based respiration sensor using piezoelectric effect

By Hyeon-Seung Kim

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

Department of Photonic Engineering
Graduate School of Chosun University

As we move into the smart era, we are developing rapidly with an emphasis on the development of wearable device sensors that can monitor health condition in real time. These technological advances can check breathing, heart rate, blood pressure, and physiological phenomena in real time without going to the hospital. Among various sensing, respiration monitoring is especially important because it can possible to follow-up of chronic obstructive pulmonary diseases (COPD), monitor sleep apnea, nocturnal monitoring of respiration, unobtrusive monitoring of vital signs and prevent sudden infant and adult death syndromes. Although the contact method to measure respiration rate has the advantage of greater accuracy, it is difficult to use continuously due to its inconvenience. Therefore, the development of various sensor technologies has occurred in many studies on non-contact methods.

For that, in this work, we fabricated the thin film transistor with

two-dimensional (2D) nanomaterials, transition metal dichalcogenides (TMDs) which can detect change of humidity during respiration. Because of their unique mechanical, chemical, and electrical properties, and large surface to volume ratio, it has good responsibility and on-off ratio. Molybdenum disulfide (MoS_2) with fast absorption and easy desorption of H_2O was chosen among the 2D layered materials. Although there are few report to apply respiration sensor with MoS_2 , it is not sufficient to replace commercial respiration sensor.

So, we tried to improve the responsibility and on/off ratio with optimization of crystal quality of MoS_2 . In addition, we tried to reduce Schottky barrier height (SBH) by applying external stresses of tensile and compressive. With optimization, respiration sensor has sensing time below 0.1 sec of rising and recovery time. It means it is sufficient to measure human respiration.

After that, we tried to find out if it could be applied to lung cancer diagnosis. We prepare mice with lung cancer and monitor their respiration compared to mice without lung cancer. They found that the current values in mice with lung cancer due to volatile organic compounds such as toluene were 12.5 times higher than in mice without lung cancer.

This research will contribute to the development of new wearable devices that can monitor health conditions in real time and prevent cancer.

제1장 서론

스마트 시대로 변화해 가면서 신체 변화에 대한 실시간 모니터링이 가능한 웨어러블 디바이스 센서 개발에 중점을 두어 빠르게 발전해 가고 있다. 웨어러블 센서는 그림 1.1과 같이 스마트 워치나 스마트 기기뿐만 아닌 스마트 의류를 넘어 신체에 부착할 수 있는 생체 센서로 기존 기기와 다른 편의성 및 휴대성, 응용 가능성을 제공한다.[1]



그림 1.1 차세대 웨어러블 디바이스의 형태

이러한 웨어러블 디바이스 센서의 기술 발전은 호흡, 심박수, 체온, 혈압, 생리현상 등을 병원을 가지 않고 실시간으로 몸의 상태나 질병을 체크 할 수 있다. 특히 호흡은 그림 1.2와 같이 다양한 신체 변화의 예측이 가능하다. 호흡을 하면 가슴이

팽창 및 수축하여 벨트 내 압력 변화를 측정하여 흉부 팽창 관리를 할 수 있으며 혈액은 인체에서 발생하는 생리현상과 신진대사 상태를 반영하는 화학물질을 포함하고 있는데 이들 중 분자량이 작은 화합물은 호흡 과정에서 폐를 통해 인체 호흡 가스 성분에 포함되어 인체 밖으로 배출되어 이를 가지고 질병을 진단할 수 있다. 또한 규칙적인 호흡을 기준으로 하여 호흡 모니터링을 하게 되면 호흡 불균형, 무호흡증 등 관리가 필요한 환자들의 상태를 확인할 수 있고 영유아들의 수면무호흡증을 예방할 수 있다. 이뿐만 아니라 운전자의 졸음운전 판단 여부도 확인이 가능하다.

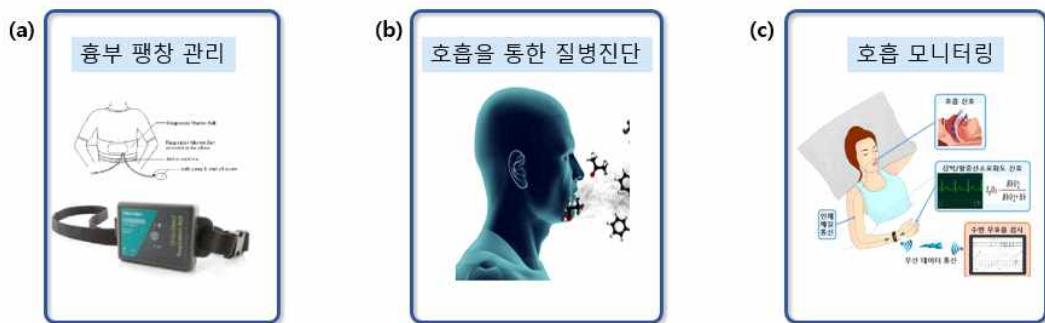


그림 1.2 호흡을 통하여 측정할 수 있는 다양한 것들

하지만 기존의 호흡 측정 장비들은 그림 1.2 (a)와 같이 접촉식으로 이루어져 있어 신체의 움직임에 의한 노이즈 발생이나 온도 변화등에 민감하며 착용하는데 불편하다는 단점이 있다. 본 연구에서는 이러한 기존 호흡 측정 장비들의 단점을 극복하고자 비 접촉식 기반의 전자식 호흡 측정 방법의 호흡 센서를 제작하는 것을 제안할 것이다. 그림 1.3은 다양한 전자식 호흡 측정 방법의 종류이다. 측정 방법으로는 Resistive, Capacitive, Impedance, Voltage이 있다. 보통 수분이 흡착되게 되면 전극 사이에 코팅되어 있는 박막에 수분에 의한 전하가 발생되어 전기적 특성이 변하는 원리를 사용한다. Capacitive와 Impedance의 측정을 위해서는 복잡한 장비가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 Resistive 방식과 Voltage 방식을 사용하여 센서를 측정하였다. 웨어러블한 센서를 제작하기 위해서는 유연하며 투명해야 하며 인체에 해로움을 주지 않는 소재가 요구되며 정보를 빠르게 감지하고 분석할 수 있는 소자가 필요하다. 이러한 조건에 의해 초소형에 저전력으로 구동이 가능하며

유연한 전자소자인 Thin Film Transistor (TFT) 소자가 많은 관심을 받고 있다.

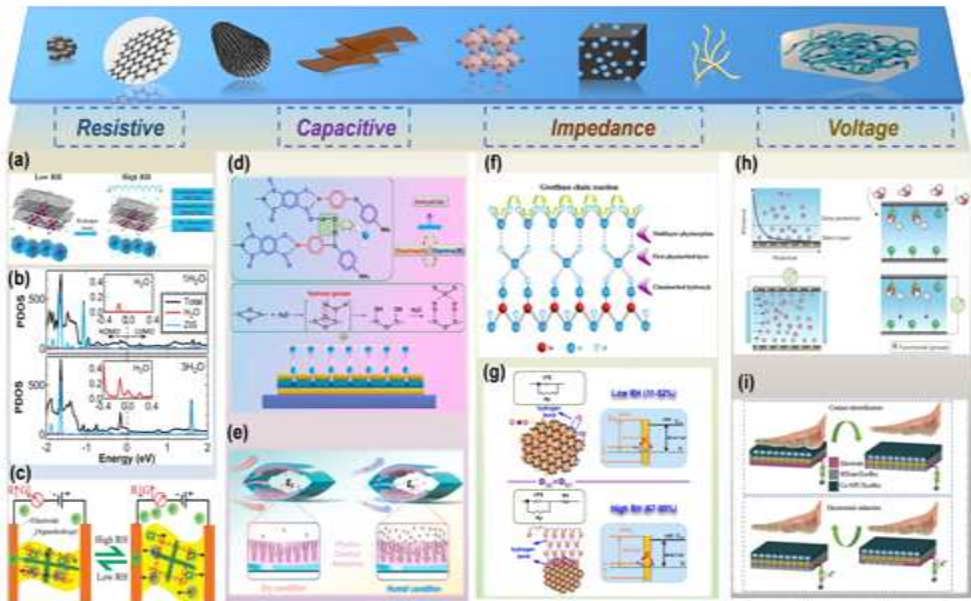


그림 1.3 전자식 호흡 측정 방법의 종류[2]

표 1은 다양한 TFT 소자의 반도체 물질의 특성을 보여준다. 웨어러블 센서에 TFT 소자를 적용하기 위해서는 전자 이동도와 온/오프 비, 유연함에서 장점이 있어야 한다. a-Si와 OTFT, Oxide TFT는 전자 이동도가 너무 낮은 단점이 있고 LTPS는 a-Si, OTFT, Oxide TFT 보다 높은 전자 이동도를 가졌으나 유연하지 못하다는 단점이 있다. Graphene Oxide는 높은 전자 이동도에 유연함을 가졌지만 온/오프 비가 낮은 단점이 있다. 하지만 2D materials 물질은 앞에서 언급한 물질들보다 얇은 두께에 높은 전자 이동도, 높은 온/오프 비에 유연함까지 가지고 있어 TFT 물질에 적용하기 좋다. 2D materials 물질에는 Molybdenum disulfide (MoS_2), Molybdenum diselenide (MoSe_2), Tungsten disulfide (WS_2), Tungsten diselenide (WSe_2) 등 다양한 물질이 있는데 그 중 MoS_2 는 낮은 결합 에너지로 인하여 edge에서 쉽게 산소/수소와 반응하여 흡착이 가능하며 압전 효과에 의해 호흡 반응성의 향상 가능성이 있어 MoS_2 를 사용하였다.

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

표 1 다양한 TFT 소자의 반도체 물질 특성[3]

표 2는 다양한 습도 센서에 사용되는 물질의 습도 탐지 범위, 민감도, 응답 시간, 회복 시간을 보여준다. 대표적인 나노 물질인 카본 나노튜브, 그래핀, 산화 그래핀의 경우 습도에 대해 넓은 영역의 측정이 가능하다. 하지만 반응 속도가 느리고 회복 속도 또한 느린 단점이 있다. 그에 비해 2D MoS₂를 이용하여 제작한 센서는 0~80%의 넓은 영역의 측정과 0.6 초의 응답 시간과 0.3 초의 회복 시간으로 비교적 빠른 속도를 보여준다. 따라서 본 연구에서는 2D 구조의 MoS₂ 박막을 이용하여 호흡 센서의 제작을 시도하였다. 하지만 아직까지 반응성이 호흡 반응에 충분하지 않고 또한 감도를 더 높일 필요가 있다. 특히 MoS₂는 압전 특성을 갖는 물질로 이를 호흡 센서에 적용하면 반응성 개선 가능성이 있다고 판단 되었다.

| sensing material | sensor type | detection range (RH) (%) | sensitivity (%) | response time (s) | recovery time (s) | ref |
|--|---------------------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|------|
| MoS ₂ | FET | 0-35 | 10 ⁴ | 10 | 60 | [4] |
| MWCNT/Nafionnanofibers film | surface acoustic wave resonator | 10-80 | 427.6 | 3 | 63 | [5] |
| MoS ₂ QDs synthesized in NMP | impedance | 10-95 | 2.27 X10 ⁶ | 14 | 280 | [6] |
| graphene/ZnO | impedance | 0-85 | NA | 1 | 2 | [7] |
| glycidyltrimethylammonium chloride/cellulose | impedance | 11-95 | >67.3 | 25 | 188 | [8] |
| 2D hBN-poly(ethylene oxide) | impedance | 0-90 | 2160 | 2.6 | 2.8 | [9] |
| dendritic MoS ₂ | impedance | 11-95 | 3031 | 11 | 17 | [10] |
| 2D MoS ₂ -PEDOT:PSS | impedance | 0-80 | 4000 | 0.5 | 0.8 | [11] |
| PEDOT:PSS/GO | impedance | 0-100 | 2.6 X 10 ⁴ | 1 | 3.5 | [12] |
| halloysite nanotubes | impedance | 0-91.5 | 10 ⁵ | 0.7 | 57.5 | [13] |
| TiO ₂ /(K,Na)NbO ₃ | impedance | 12-94 | 1.6 X 10 ⁵ | 2.5 | 38 | [14] |
| BEHP-co-MEH: PPV-PAA,PSS | capacitive | 0-80 | NA | 3.5 | 5 | [15] |
| poly(dimethylsiloxane)/CaCl ₂ | capacitive | 30-95 | 10.2 | 120 | | [16] |
| GO | capacitive | 30-90 | 209 | ~200 | ~100 | [17] |
| ITO/alumina | capacitive | 5-95 | 737.2 | 47.2 | 49.5 | [18] |
| MoS ₂ /nanodiamond | capacitive | 11-97 | ~3500 | <1 | 0.9 | [19] |
| carbon dots | capacitive | 20-90 | 6300 | | | [20] |
| GO/MWCNT | capacitive | 11-97 | 7980 | 5 | 2.5 | [21] |
| poly(ethylene oxide)/CuO/MWCNT | capacitive | 30-90 | 53837.6 | 20 | 11 | [22] |
| MoS ₂ /SnO ₂ | capacitive | 0-97 | 3.3 X10 ⁶ | 5 | 13 | [23] |
| MWCNT/HEC | resistive | 20-80 | 3.84 | ~20 | ~35 | [24] |
| SnO ₂ /rGO | resistive | 11-97 | 45.02 | ~90 | ~100 | [25] |
| PEDOT:rGO-PEI/Au NPs | resistive | 11-98 | 51.6 | 20 | 35 | [26] |
| printed MWCNTs | resistive | 30-60 | 57.6 | | | [27] |
| MoS ₂ /PVP | resistive | 11-94 | 80 | 5 | 2 | [28] |
| MoS ₂ /GO | resistive | 35-80 | ~1700 | 43 | 37 | [29] |
| MoS ₂ /SiNWA | resistive | 11-95 | 2967 | 22.2 | 11.5 | [30] |
| Pt/MoS ₂ | resistive | 35-80 | 4000 | 91.2 | 153.6 | [31] |
| 2D MoS ₂ | resistive | 0-80 | 6800 | 0.6 | 0.3 | [32] |
| TiO ₂ nanoflowers | resistive | 20-95 | 4.61X 10 ⁴ | 4 | <1 | [33] |
| N-doped TiO ₂ | resistive | 0-90 | 3.28X 10 ⁵ | 18 | 299 | [34] |
| MoS ₂ -flakes | resistive | 10-95 | 5.3 X 10 ⁶ | 8 | 22 | [35] |

표 2 다양한 습도 센서의 특성

다양한 반도체 소재 중 대표적으로 사용되는 압전소재인 Zinc Oxide (ZnO)와 perovskite 물질은 외부의 충격을 쉽게 부러지지 않지만 제조 과정이 비교적 복잡하고 고온에 취약할 수 있다. 하지만 MoS₂는 약 10%의 변형을 견딜 수 있으며 높은 열적 안정성을 가졌다. 그림 1.4는 다양한 압전 소자들의 압전 계수를 보여준다.

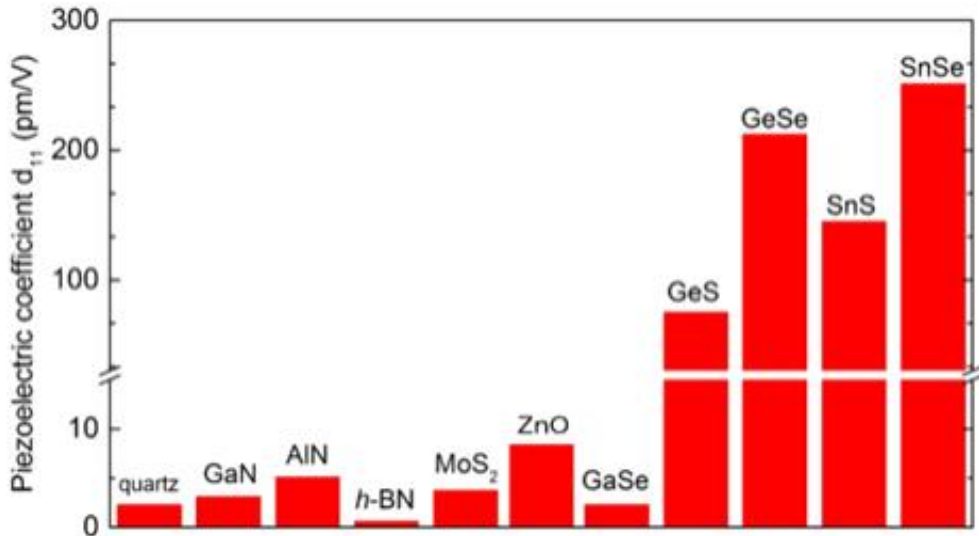


그림 1.4 압전 소자들의 압전 계수[36]

벌크 세라믹 물질은 높은 압전 계수를 가졌지만 외부 충격에 의해 부러지기 쉬우니 현재 압전 소자로 많이 사용되는 MoS₂와 ZnO, Gallium nitride (GaN)를 비교해 봤을 때 압전계수는 비슷하다. 그림 1.5는 2차원 (2D) 물질인 MoS₂, WS₂, Boron nitride (BN)의 분극을 나타낸다. Strain이 발생하면 분극의 변화가 생기는데 그 중 MoS₂의 분극이 가장 크게 변했고 이에 따라 MoS₂가 2차원 물질 중 압전 계수가 가장 좋다는 것을 보여준다.

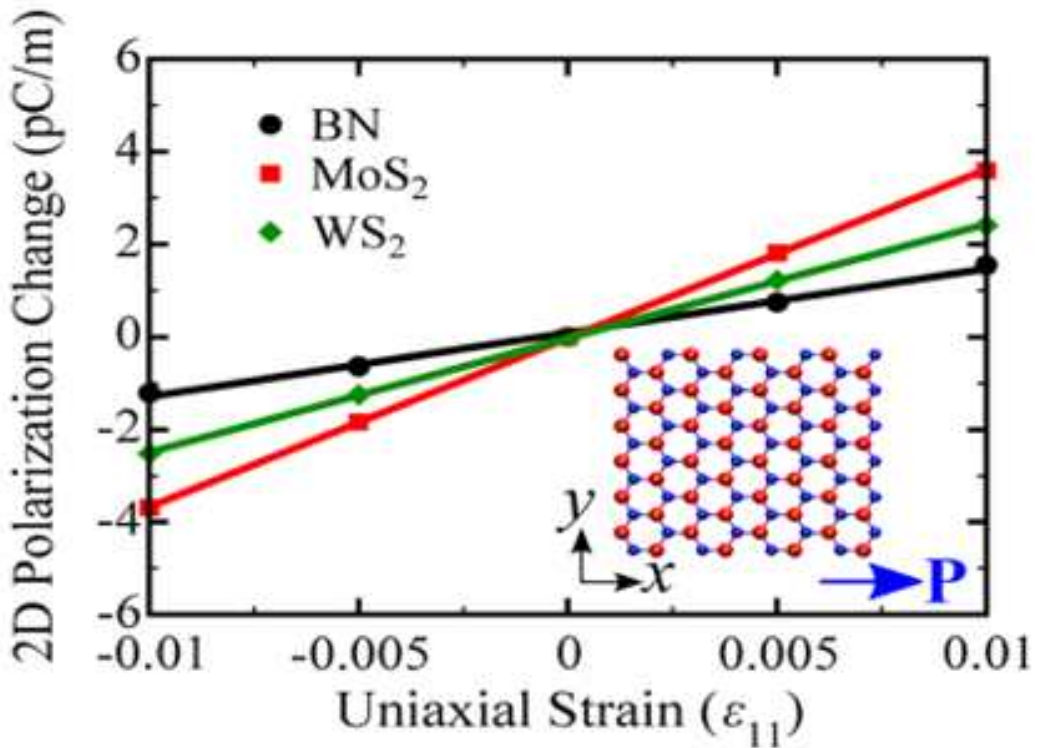


그림 1.5 2차원 물질의 분극 변화[37]

하지만 호흡 센서를 웨어러블하게 제작하게 된다면 그림 1.6처럼 센서를 쉽게 휘어지게 할 수 있기 때문에 압전 현상에 대한 전류 변화가 생기게 되고 이에 따라 호흡 반응에 영향을 미치게 될 수가 있다. 이를 호흡 반응에 의한 민감도 향상 및 반응성 개선을 달성할 수 있을 것이다.

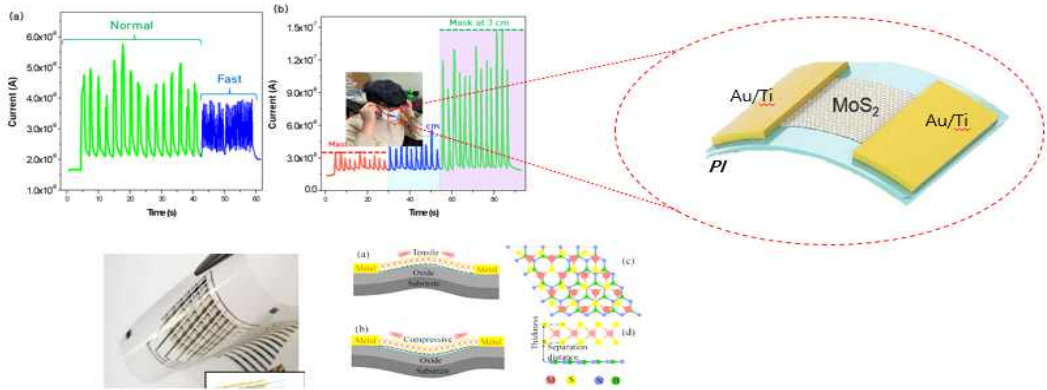


그림 1.6 웨어러블 호흡 센서

웨어러블 센서의 Strain에 따른 전류 변화를 예측하여 보았다. Ohmic이 아닌 Schottky가 발생하게 되면 그림 1.7의 (b)처럼 금속에서 반도체, 반도체에서 금속으로 전류 이동은 장벽을 극복해야 전류가 흐르게 된다. Schottky가 발생하는 이유는 MoS₂의 일함수는 4.0 eV이며 전극으로 올린 Ti의 일함수는 4.3 eV로 일함수의 차이로 인해 Schottky가 발생하게 된다.

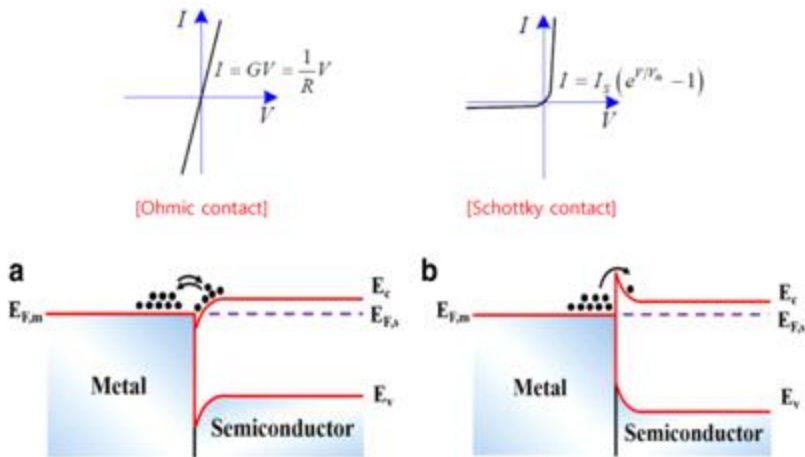


그림 1.7 (a) Ohmic contact (b) Schottky contact [38]

MoS₂ 센서에 호흡을 하게 되면 그림 1.8과 같이 H₂O가 MoS₂ 표면에 흡착되었을 때 전자를 나노 소재에 전달해주게 된다. 이때 Strain을 발생시켜 Schottky Barrier Height (SBH)을 낮추게 된다면 호흡 시 전자를 더 빨리 빼어낼 수 있다면 호흡 반응에서 더 큰 전류 이득을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

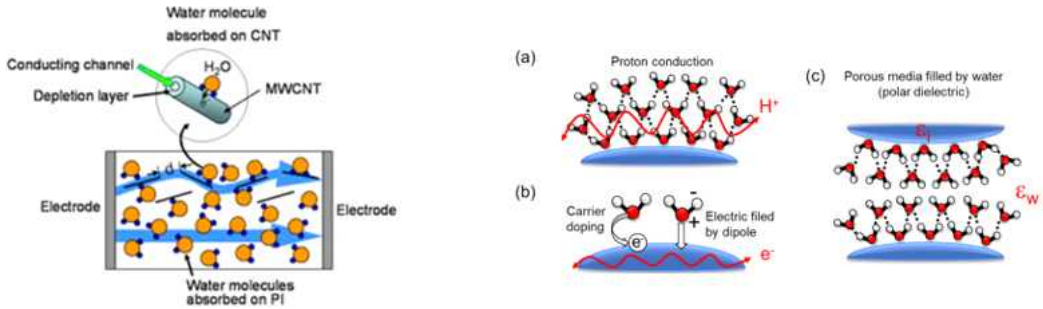


그림 1.8 호흡 수분 흡착에 의한 전자 발생[39][40]

일반적으로 압전에 의해 Strain이 발생하게 되면 그림 1.9과 같이 압전 방향에 따라 SBH이 높아지거나 낮아지는데 이에 따라 흐르는 전류의 양과 방향이 변경된다.

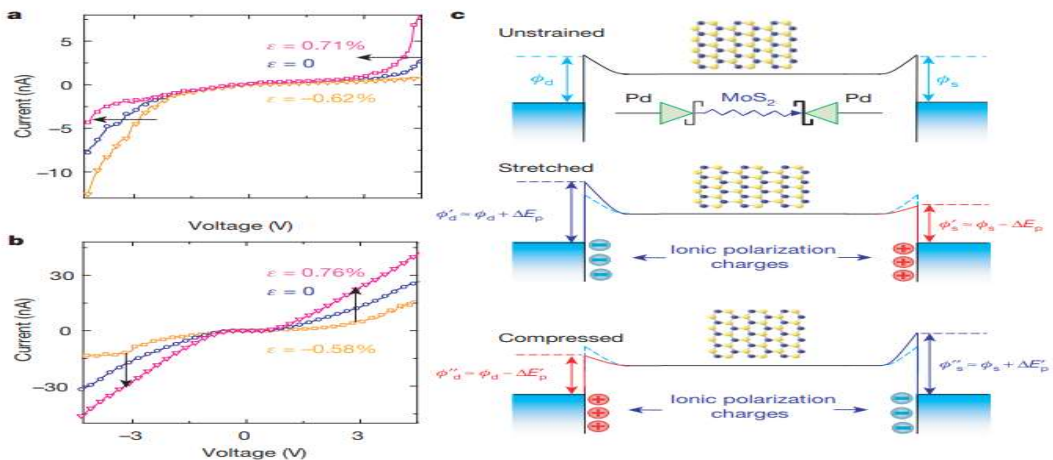


그림 1.9 Strain에 따른 SBH의 변화[41]

본 연구에서는 호흡을 측정할 수 있는 습도 기반 전자식 호흡 센서를 2D 소재 물질인 MoS_2 를 합성하여 전기적 특성을 측정하며 웨어러블 기기에 활용 가능하도록 센서를 유연한 기판인 PET에 제작하여 압전 효과에 따른 호흡 특성의 특성 변화를 측정할 것이다.

제2장 이론적 고찰

제1절 센서 기술

센서는 주변의 소리, 빛, 온도와 같은 다양한 외부 신호를 전기적 신호로 변환시켜 주는 소자다. 다양한 외부 신호에서 필요한 정보를 얻기 위해 특정한 현상에 선택성을 갖는 센서가 필요하며 이를 분류해보면 화학 센서 (chemical sensor), 물리 센서 (physical sensor), 바이오 센서 (bio sensor) 등이 있다.

제2절 반도체 (Semiconductor)

반도체는 상온에서 성질이 전기가 흐르는 도체(전도체)와 전기가 흐르지 않는 부도체(절연체)의 중간인 물질이다. 도체는 은, 알루미늄과 같은 물질로 열과 전기에 대한 저항성이 낮아 전기가 잘 흐르며 전기전도도는 10^4 - 10^8 S/cm의 높은 값을 가지고 있는 반면 부도체는 유리, 나무와 같은 물질로 열과 전기에 저항성이 높아 전기가 잘 흐르지 못하고 전기전도도는 10^{-18} - 10^{-6} S/cm의 낮은 값을 가지고 있다. 반도체의 전기전도도의 값은 10^{-6} - 10^4 S/cm의 값으로 도체와 부도체의 중간값을 가진다. 또한 반도체의 가장 큰 특징으로는 Band Gap 에너지가 있다. Band Gap 에너지가 생성되는 원리는 원자가 가까워질수록 파울리 배타 원리에 의해 전도대 (Conduction band)와 가전자대 (Valance band) 두 개의 에너지 준위로 나누어지게 되고 전도대의 가장 낮은 에너지 준위와 가전자대의 가장 높은 에너지 준위 사이의 틈을 Band Gap 에너지라고 말한다. 그림 2.2.1은 부도체, 반도체, 도체의 Band Gap 에너지 구조를 나타냈다. 부도체는 전도대와 가전자대의 간격이 멀어 Band Gap 에너지가 매우 크기 때문에 가전자대에 있는 전자가 전도대로 이동하기 어려워 저항이 높고 전기전도도가 낮은 반면 도체는 가전자대와 전도대가 중첩되어 틈이 존재하지 않기 때문에 전자가 자유롭게 이동하기 때문에 저항이 낮아 전기전도도가 높다. 반도체의 Band Gap 에너지는 1-6 eV의 좁은 틈이 존재하기 때문에 약

간의 충격이나 열을 가하게 되면 가전자대의 전자가 쉽게 전도대로 올라갈 수 있어 전류를 흐르게 하거나 흐르지 않게 조절이 가능하다.



그림 2.2.1 부도체, 반도체, 도체의 Band Gap 구조

제3절 반도체 소자

반도체 소자로는 다이오드와 트랜지스터가 있으며 다이오드는 양극 (anode)과 음극 (cathode) 2개의 단자로 이루어져 있고 트랜지스터는 종류에 따라 이미터 (emitter), 베이스 (base), 컬렉터 (collector) 또는 소스 (source), 게이트 (gate), 드레인 (drain)으로 이루어져 있다.

1. 다이오드 (Diode)

다이오드는 P형 반도체와 N형 반도체가 접합되어 있는 PN 접합 구조로 이루어져 있으며 전류를 한 방향으로 흐르게 해주는 반도체 소자이다. PN 접합 다이오드의 전류는 양극을 떠는 P형 반도체에서 음극을 떠는 N형 반도체로 흐른다. P형 반도체 내부에는 정공 (hole)이 있으며 정공은 (+)극을 띄우기 때문에 (-)전압이 걸린 음극 방향으로 이동하게 되고 N형 반도체의 전자는 (-)극을 띄어 (+)전압이 걸린 양극으로 이동하여 중성 상태를 이루게 된다. 일정 시간이 지나면 P형에서는 음전하가 N형에서는 양전하가 생성되어 서로 반대되는 전하에 의해 전위차가 생기며 전위장벽이 생기며 그림 2.3.1과 같이 공핍층이 형성된다.

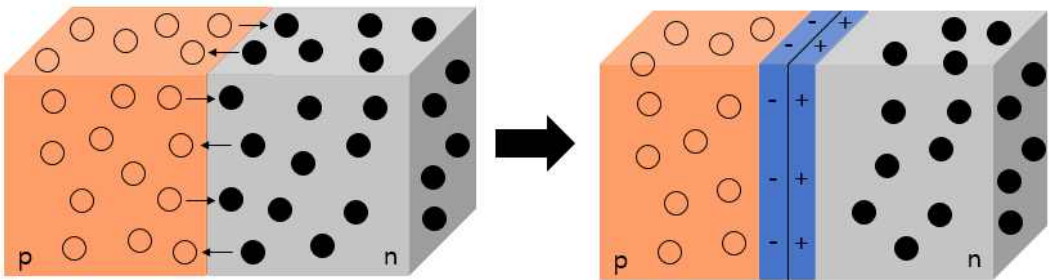


그림 2.3.1 PN 접합의 공핍층

이러한 다이오드에 그림 2.3.2와 같이 순방향과 역방향으로 전류를 걸어주게 되면 순방향은 전위장벽이 낮아지면서 공핍층이 좁아지게 되어 P형 반도체의 정공과 N

P형 반도체의 전자가 접합 면을 통해 이동하여 재결합을 하고 가지고 있는 에너지를 빛 또는 열로 방출하게 된다. 역방향은 P형 반도체의 정공과 N형 반도체의 전자가 접합 면이 아닌 반대 방향으로 이동하게 되고 이로 인해 전위장벽은 높아지면서 공핍층이 넓어지게 되어 전류가 흐르지 않게 된다.

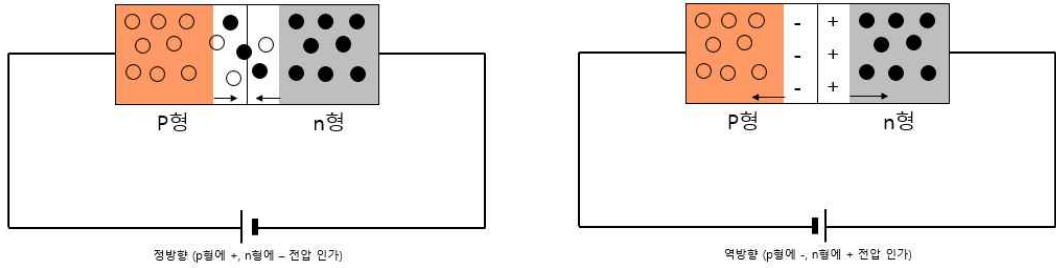


그림 2.3.2 PN 접합 정방향과 역방향 바이어스

2. 트랜지스터 (Transistor)

가. BJT (Bipolar Junction Transistor)

BJT (Bipolar Junction Transistor)는 두 개의 P형 반도체 사이에 한 개의 N형 반도체로 이뤄진 PNP형 트랜지스터와 두 개의 N형 반도체 사이에 한 개의 P형 반도체로 이뤄진 NPN형 트랜지스터가 있으며 이미터, 베이스, 컬렉터로 이루어져 있다. 이 트랜지스터에 전압을 가해지면 한 PN 접합은 정방향, 다른 PN 접합은 역방향 바이어스가 된다. 순방향 바이어스된 PN 접합을 통해 전류가 흐르면 전자는 N형의 영역인 이미터에서 베이스로 이동하게 되고 정공은 베이스에서 N형의 영역인 이미터로 이동한다. 이러한 접합을 이미터-베이스 접합이라고 한다. 베이스로 이동하는 전자는 역방향 바이어스된 PN 접합으로 확산하여 PN 접합의 결핍층으로 이동하면 컬렉터가 있는 다른 N형의 영역으로 이동하여 전극의 가장 낮은 에너지대로 간다. 베이스의 정공이 순방향 바이어스 된 이미터-베이스 접합을 통해 이미터로 이동하며 이미터에서 이동한 전자와 재결합해 베이스의 정공 집중도는 감소하게 된다. 그로 인해 PN 접합의 순방향 전압이 걸려 전류가 멈출 수 있다.

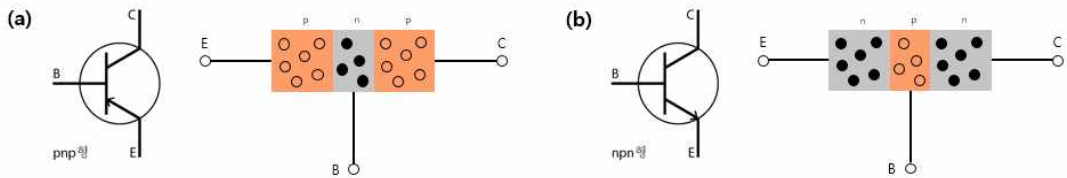


그림 2.3.3 BJT 구조 (a) pnp 트랜지스터 (b) npn 트랜지스터

나. FET (Field-Effect Transistor)

FET(field effect transistor)는 전자와 정공을 모두 사용하는 BJT와 다르게 전자와 정공 중 하나만 사용하여 전류를 만드는 단극성 소자이다. 이미터, 베이스, 컬렉터로 이루어진 BJT와는 다르게 소스, 게이트, 드레인으로 구성되어 있으며 구조에 따라서 JFET (Junction gate Field Effect Transistor)와 MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)로 나뉘어진다. 두 방식의 원리는 같지만 소스와 드레인 사이의 전류 조절을 전류로 하면 JFET, 전압으로 하면 MOSFET이다. 아래의 그림 2.3.4는 JFET의 구조를 나타내었다. N 타입의 JFET는 약하게 도핑된 N형 반도체에 양옆에 P형 반도체 2개가 삽입되어있는 형태이다. 드레인에서 소스로 전압을 걸게 되면 N-channel 내부에서 전류가 흐르게 된다. 이 전류는 N-channel 물질의 저항에 따라 변하고 게이트 부분은 채널의 영역에 비해 도핑농도가 높은 P 타입으로 되어있어 게이트에 음의 전압을 걸어주면 역방향 바이어스가 걸리고 공핍층이 확대되어 채널의 폭이 줄어 전류의 흐름을 방해하여 전류를 감소시킨다.

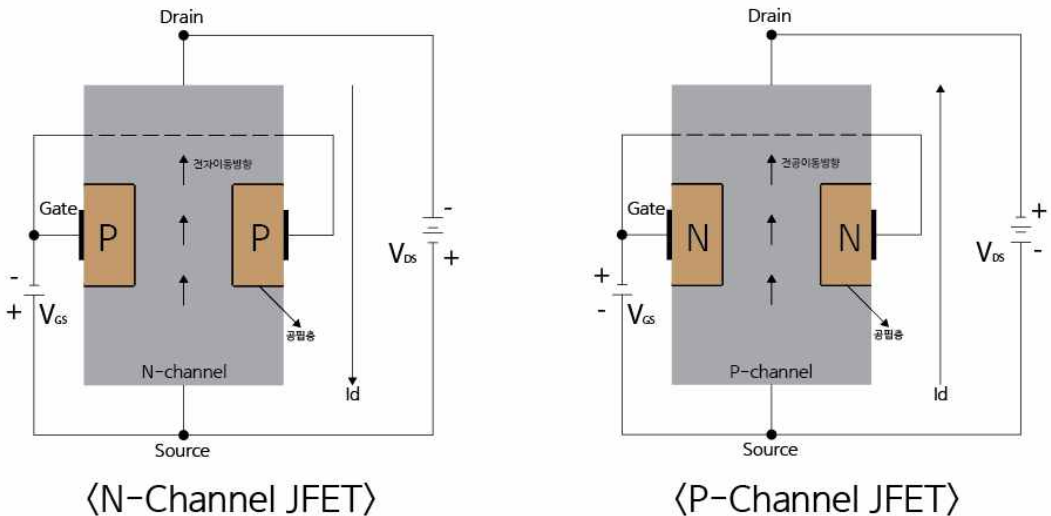


그림 2.3.4 JFET 구조

MOSFET는 금속 산화막 반도체 전계효과 트랜지스터이다. 소스, 게이트, 드레인으
 로 이루어져 있으며 드레인과 전류 사이에 걸리는 전류 제어는 gate 부분의 전압
 에 의해 가능하고 Oxide 층이 Metal과 Channel 사이의 절연체 역할을 해준다. 제
 작 방법에 따라 증가형 MOSFET와 공핍형 MOSFET로 나눌 수 있다. 그림 2.3.5
 과 같은 증가형 MOSFET는 도핑 형태에 따라서 채널이 N-channel 또는
 P-channel로 구분 가능한데 N-channel 기준으로 설명하면 P형 기판에다 5족인 높
 은 불순물을 높은 농도로 도핑하면 n⁺영역을 만들 수 있고 그 위에 금속을 접촉시
 켜 소스와 드레인을 만들어 준다. 이 소스와 드레인 사이의 영역이 채널이 되며 채
 널 위에 얇은 산화막이 형성되고 그 위에 게이트 전극을 만드는 형태이다. 이러한
 트랜지스터의 게이트에 양의 전압을 가하면 채널 영역에 전자들이 모이게 되고 이
 를 채널이 형성되었다고 한다. 전류는 이 채널을 통해 흐를 수 있게 된다.

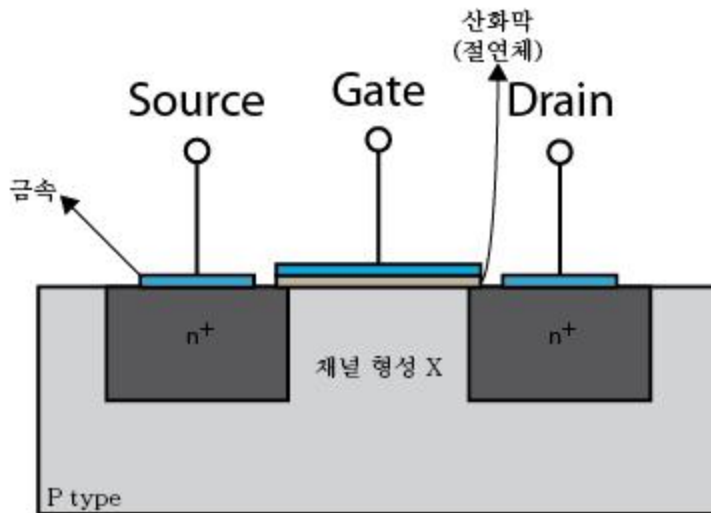


그림 2.3.5 증가형 MOSFET 구조

그림 2.3.6와 같이 공핍형 MOSFET는 증가형 MOSFET와 구조는 같지만, 증가형 MOSFET와 다르게 양의 전압을 가하여 채널을 형성하는 것이 아니라 채널이 미리 형성되어 있다. 공핍형 MOSFET에 음의 전압을 걸어주면 채널 영역의 전자가 기판 아래로 이동하고 그 자리에 공핍층이 생기게 된다. 이로 인해 채널 내부의 전자가 감소하고 전류 또한 감소하게 된다.

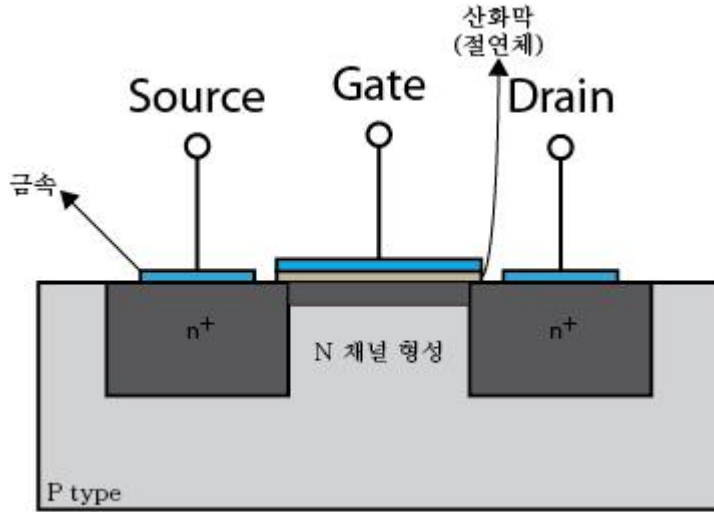


그림 2.3.6 결핍형 MOSFET 구조

다. TFT (Thin Film Transistor)

TFT (Thin Film Transistor)는 FET 기반의 소자로 얇은 필름 박막으로 만들어진 트랜지스터다. 그림 2.3.7와 같이 TFT의 형태는 4가지로 (a) Staggered, (b) Inverted staggered, (c) Coplanar, (d) Inverted coplanar가 있다. (a) Staggered 형태는 플라즈마 공정을 통하여 반도체층 위에 절연체를 제작하여 반도체층 계면에서 결함이 발생할 수 있다는 단점이 있다. (b) Inverted staggered 형태는 Inverted coplanar 형태보다 정밀하게 전극을 형성할 수 있는 장점이 있다. (c) Coplanar 형태는 전극이 한 평면에 위치해 있다. (d) Inverted coplanar 형태는 전극이 반도체 박막과 같은 평면에 위치하여 정밀하게 형성되는 장점이 있다.

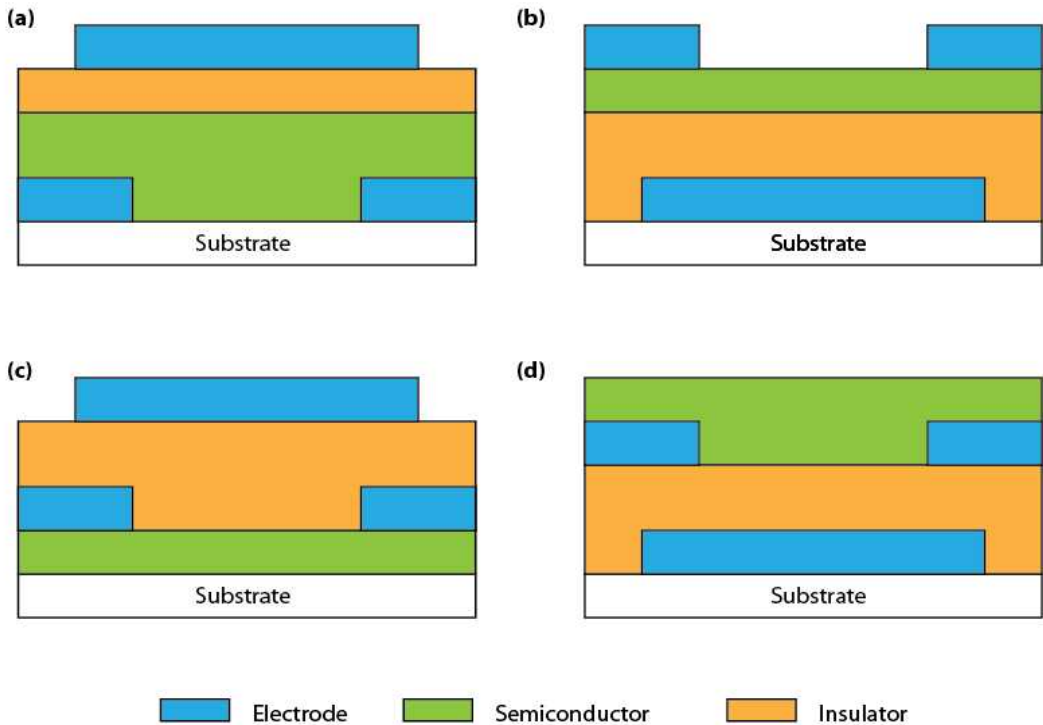


그림 2.3.7 TFT 구조에 따른 형태
 (a) Staggered (b) Inverted staggered
 (c) Coplanar (d) Inverted coplanar

제4절 2차원 물질 (2D material) 반도체 소재

1. 흑린

흑린은 인(P) 원자로 이루어진 2차원 소재이며, 그래핀과 마찬가지로 주름진 육각 벌집의 구조를 갖는다. 암체어 방향은 (x축)이며 지그재그 방향은 (y축) 이라고 한다. 지그재그 방향일 땐 전하 유효질량이 암체어 방향에 비해 10배 이상 높고 전기전도성이 높지만 반대로 열 전도성은 암체어 방향이 지그재그 방향보다 더 높다. 대기 중 에서의 흑린은 산화 등의 문제로 인해 매우 불안정하다는 특징이 있다. 전자의 밴드 구조는 띠 간격은 0.3~2 eV로 소자의 두께에 따라 바뀌지만, MoS₂와 달리 층이 변해도 항상 Direct Band Gap을 유지하는 반도체 물질이다.

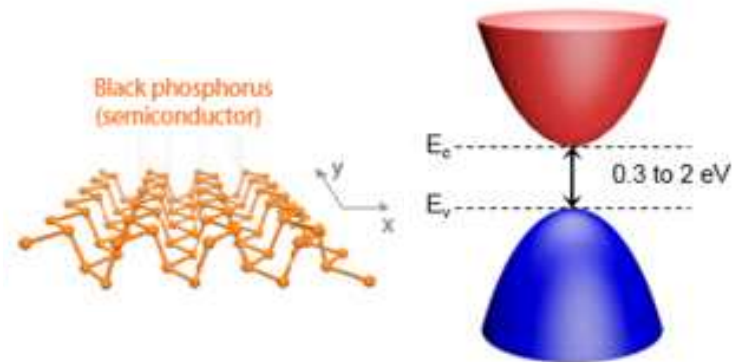


그림 2.4.1 흑린 결정구조 및 전자띠구조[42]

2. TMDs (Transition Metal Dichalcogenide)

그래핀의 Band Gap은 도체와 가까워 반도체 소자로 응용이 어렵기 때문에 전기적, 기계적으로 우수한 특성을 가지며 반도체 특성을 가진 TMD(Transition Metal Dichalcogenide)가 그래핀을 대체할 물질로 많은 연구가 진행 중이다. TMD는 MX_2 의 형태를 가진 2차원(2D) 반도체를 말한다. M은 전이 금속(W, Mo 등)이고 X는 칼코겐 원소(S, Se 등)의 화합물이다. TMD도 그래핀과 마찬가지로 원자적으로 매우 얇은 구조를 가지지만 다층 TMD는 Indirect Band Gap 구조기 때문에 특성이 좋지 않았다. 기계적으로 박리하거나 합성하는 방법을 통해 단층이나 이중 층 등 얇을 층으로 분리하여 우수한 전기적인 특성의 TMD 물질을 얻어내고 있다. 2차원 반도체 물질의 Band Gap은 두께가 적층됨에 따라 Band Gap 에너지가 변하는 특성을 가지고 있다. 단일 층에서는 Direct Band Gap 구조를 갖지만, 다층에서는 Indirect Band Gap 구조를 갖는다. 단일 층으로 소자를 제작할 때 매우 유연하고 물리적으로 강한 소자의 제작이 가능하며 광소자 응용 시에는 다층보다는 단일 층에서 양자효율이 높아 단일 층으로 제작하는 것이 좋다. 층 내부는 강한 공유결합으로 이루어져 있고 외부는 약한 반 데르 발스(van der Waals) 힘으로 층간의 결합을 이루고 있어 물리적, 화학적 방법을 통해서 분리하는 것이 가능하다. TMD는 스위칭 소자로써 좋은 Band Gap 에너지를 가지고 있으며, 높은 전자 이동도, 광 반응성, On/off ratio 등으로 인하여 주목받고 있다.

3. 육방정계 질화붕소

육방정계 질화붕소(h-BN)는 질소(N)와 붕소(B)의 비율이 1:1로 이루어져 있는 화합물 중 육방정계 결정구조를 가진 물질이다. 육방정계 질화붕소는 육각의 벌집 모양의 결정구조를 갖고 질소와 붕소가 번갈아 위치하는 형태로 원자 간의 결합길이 그래핀의 탄소 원자간 결합길이와 유사한 0.144 nm이며 붕소와 질소의 강한 공유결합을 통해 물리적, 화학적 안정성이 높은 장점이 있지만 6 eV의 매우 큰 전자띠를 갖고 있어 부도체의 특성을 보인다.

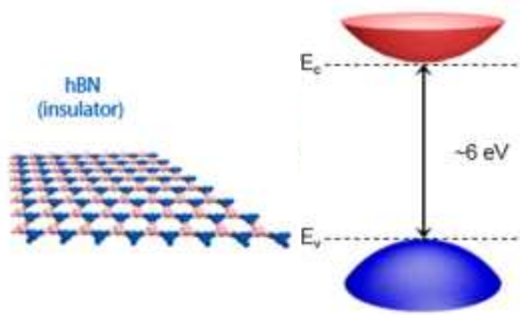


그림 2.4.2 육방정계 질화붕소 결정구조 및 전자띠구조[42]

4. 그래핀

그래핀의 구조는 원자 단위의 구조로 매우 얇은 두께를 가지며 육각형 벌집 모양의 평면 배열구조로 층을 형성한다. 이러한 구조로 인하여 단층의 두께는 매우 얇은 0.3 nm의 두께를 가지지만, 강도는 다이아몬드와 같고 물리적, 화학적으로 안정적이다. 2D 구조로 매우 유연한 특성으로 다양한 연구 분야에 응용할 수 있다. 또한, 그래핀은 도체의 성질을 가져 뛰어난 물리적 전기적 특성을 가지며, 전도성이 높고 투명하여 투명전극 등 다양한 소자로 응용되고 있다. 투명전극으로 주로 쓰이는 희소 금속인 ITO를 대체하는 신소재로써 활용될 수 있다. 그리고 열 전도성도 좋고 강도가 높아 방열 소재와 같은 고강도 복합소재로 활용되고 있다. 그래핀은 그래핀의 에너지 Band Gap 구조가 도체와 같아 반도체 소자로서 활용하기 어렵다.

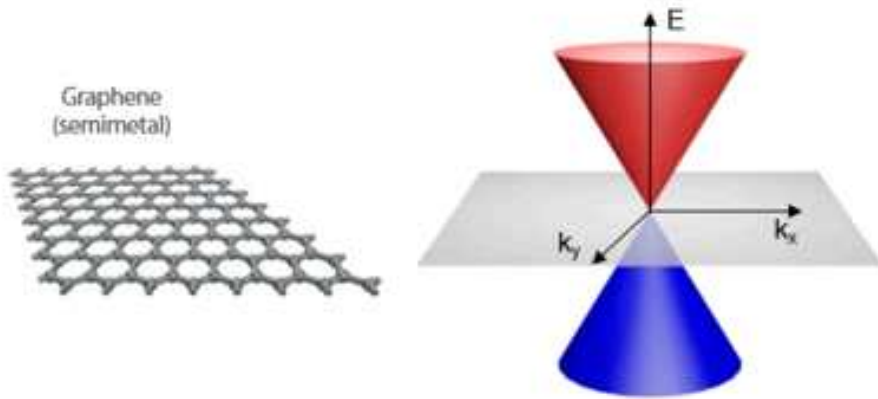


그림 2.4.3 그래핀의 결정구조 및 전자띠구조[42]

5. MoS₂ (Molybdenum disulfide)

TMD의 대표적인 물질 중 하나인 MoS₂는 몰리브덴(Mo) 양쪽에 황(S)이 2개가 결합한 물질로 흑연과 같은 층상 결정구조를 이루고 있다. 구조적으로 6.5 Å 두께의 매우 얇은 두께를 단일 층을 가지고 있으며 단층일 때 3.18 Å의 격자 상수를 가지고 있다. MoS₂는 층간의 결합이 반 데르 발스의 힘으로 결합이 되어있어 층간의 결합이 약해 물리적, 화학적으로 분리할 수 있다. 반면에 가운데의 몰리브덴 원자는 아래위로 존재하는 황 원소와 강한 공유결합을 이루고 있어 물리적, 화학적으로 안정적이다. Band Gap 간격이 0 eV인 그래핀과 다르게 1~3 eV의 Band Gap 간격이 존재하며, 소자의 두께에 따라 Band Gap 구조가 바뀐다. 단일 층일 경우 3 eV의 Direct Band Gap 반도체가 되고 3차원의 형태일 경우 1 eV의 Indirect Band Gap 반도체가 된다.

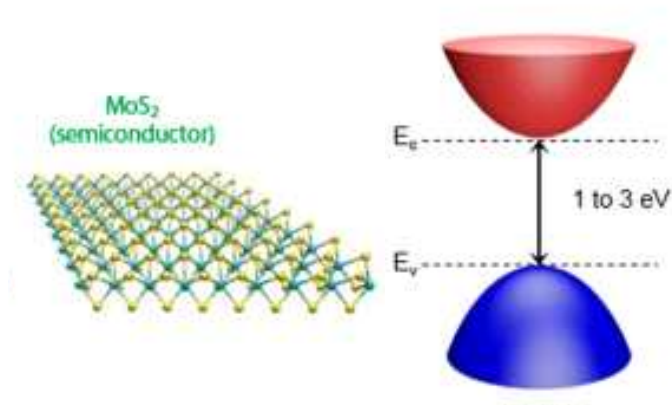


그림 2.4.4 MoS₂ 결정구조 및 전자띠구조[42]

제3장 실험 방법 및 결과

제1절 MoS₂ 박막 성장

1. 화학적 기상 증착법 (Chemical Vapor Deposition, CVD)

MoS₂를 합성시키기 위한 또 다른 방법 중 하나인 화학적 기상 증착법 (Chemical Vapor Deposition, CVD)은 반응성 가스를 진공이 잡힌 내부에 주입한 후 적당한 에너지(열 또는 플라즈마)를 통해 화학 반응을 일으켜 기판 표면에 원하는 얇은 박막을 성장시키는 방법이다. 이러한 방식의 성장법은 고품질 박막을 얻을 수 있으며 크기 제어가 가능하도록 제작이 가능하여 효과적으로 MoS₂ 박막을 성장 가능하다. 화학적 기상 증착법을 통해 MoS₂ 박막을 성장 시키는 방법중 하나는 그림 3.1.1과 같이 E-Beam evaporation을 통하여 기판에 Mo (Molybdenum)을 패터닝 후 진공이 잡힌 관 내부에 넣은 후 S (Sulfer)를 증발시켜 성장시켰다.

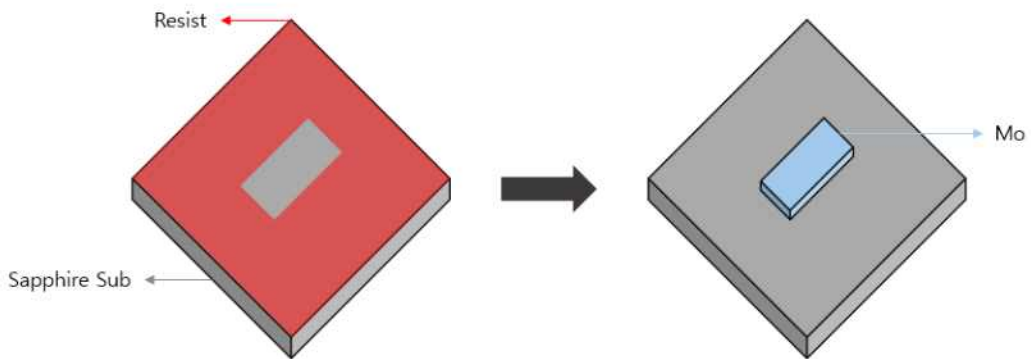


그림 3.1.1 선택적 Mo (Molybdenum) 박막 증착

패턴이 없이 Mo를 기판에 증착 후 성장을 시키면 위치에 따라 패턴의 두께가 각

각 다르게 성장이 되고 무분별한 위치에 성장이 되어 크기, 도메인 모양, 성장 위치 등을 제어할 수가 없다. 이러한 이유로 리소그래피 (Lithography) 공정을 이용해 사파이어 기판 위에 Mo를 올리고자 하는 모양으로 PR을 패터닝 했다.. 사용한 PR은 Positive로 빛을 받은 부분이 제거가 된다. 제작 방법은 우선 사파이어 기판 위에 PR을 도포하고 spin coater 장비를 이용하여 원하는 두께로 코팅했다. 그 후 PR을 건조하기 위해 100℃의 핫플레이트에서 Soft Bake 과정을 거쳤고 aligner 장비에 Mask를 이용해 원하는 패턴 모양으로 UV에 노광 시켜주고 Developer 용액에 30초간 PR을 제거했다. 이렇게 리소그래피 과정이 끝나고 E-Beam evaporation 과정을 통하여 1.5nm 두께의 Mo를 패턴모양으로 남은 PR위에 증착했다. Mo 증착이 끝나고 아세톤 (Acetone)을 이용하여 Lift-off 과정을 진행했고 이 과정에서 PR이 제거되어 사파이어 기판 위에는 패터닝 된 Mo만 남게 되었다.패터닝 된 Mo만 남은 사파이어 기판을 CVD 챔버 중앙에 두고 Sulfur 파우더 0.8 g을 도가니에 넣어 챔버 외각의 Cold-Zone에 위치시킨 후 챔버 내부의 진공을 잡아 고진공 상태로 만들고 불활성 가스인 아르곤 (Ar)을 50 torr에서 100 sccm의 유량으로 흘려 보내 주면서 700 ℃까지 온도를 올린 후 5 분간 유지 시켜 MoS₂ 박막을 성장시켰다. 그림 3.1.2는 MoS₂ 박막을 성장을 위한 화학적 기상 증착법의 개략도다.

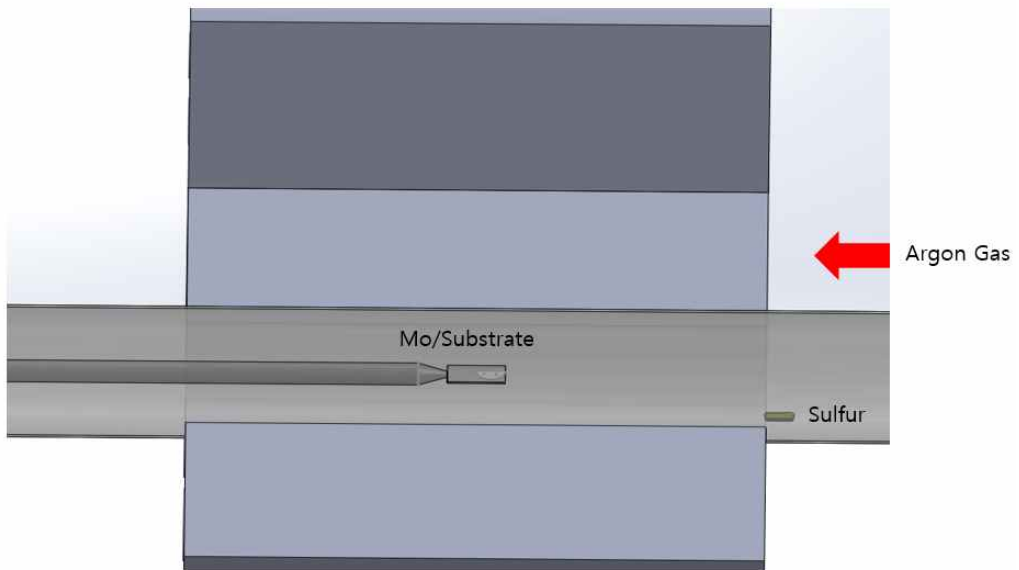


그림 3.1.2 MoS₂ 박막 성장을 위한 CVD 개략도

그림 3.1.3는 화학적 기상 증착법을 통해 성장 된 MoS_2 패턴의 광학 현미경 이미지와 Scanning Electron Microscope (SEM) 이미지이다. Mo를 패터닝하여 증착시킨 후 성장시킨 MoS_2 패턴은 광학 현미경 이미지와 SEM 이미지를 통해 필름 형태의 박막으로 성장한 것을 확인할 수 있다.

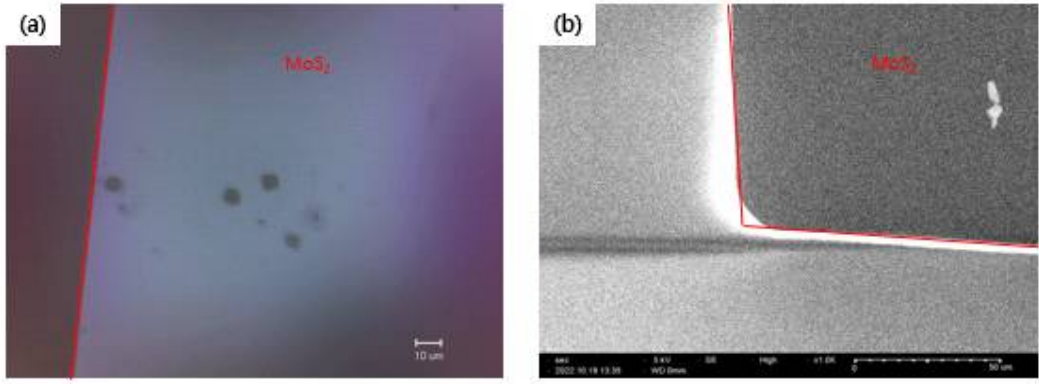


그림 3.1.3 화학적 기상 증착법을 통해 성장시킨 MoS_2 의
 (a) 광학 현미경 이미지와 (b) SEM 이미지

2. 수열 합성법 (Hydrothermal)

MoS₂를 합성시키기 위한 여러 가지 방법 중 하나인 수열 합성법 (Hydrothermal)은 금속 이온을 함유하는 수용액 혹은 금속 분말을 고압, 고온의 상태로 반응시켜 다양한 나노 사이즈의 분말로 박막을 성장시키는 방법이다. 압력, 온도 이외에도 용매의 조성이나 농도, 용해도 등에 따라 다양한 사이즈로 합성이 가능하다. 이러한 방식의 성장법은 비교적 간단한 방법으로 다량의 분말을 생성할 수 있는 장점이 있으며 압력, 온도뿐만 아니라 합성하고자 하는 첨가제나 용액의 비율을 조정하여 형상, 조성, 순도 등을 제어가 가능하다는 장점이 있지만 성장 속도가 느려 많은 시간이 소모된다는 단점이 있다. 또한 분말 세척단계에서 손실 및 응집, 불균일 화가 생기게 되고 오염이 되기도 한다. 그림 3.1.4은 수열 합성법을 통해 MoS₂ 합성하는 방법이다. 먼저 Na₂MoO₄·2H₂O 0.45 g과 CH₃CSNH₂ 0.9 g을 50 mL의 DI water에 용해한 다음 수열 합성 반응기에서 9 시간 동안 220 °C의 온도로 가열하여 MoS₂를 합성시켰다. 그 후 원심분리기를 이용해 MoS₂ 침전물을 용액과 분리하고 교반된 용액은 제거 후 MoS₂ 침전물을 아세톤을 이용하여 세척을 하기 위해 아세톤과 섞었고 다시 원심분리기를 이용해 2000 rpm으로 10 분간 분리한 뒤 세척이 끝난 아세톤은 버리고 MoS₂ 침전물과 DI water를 섞어서 사용했다.

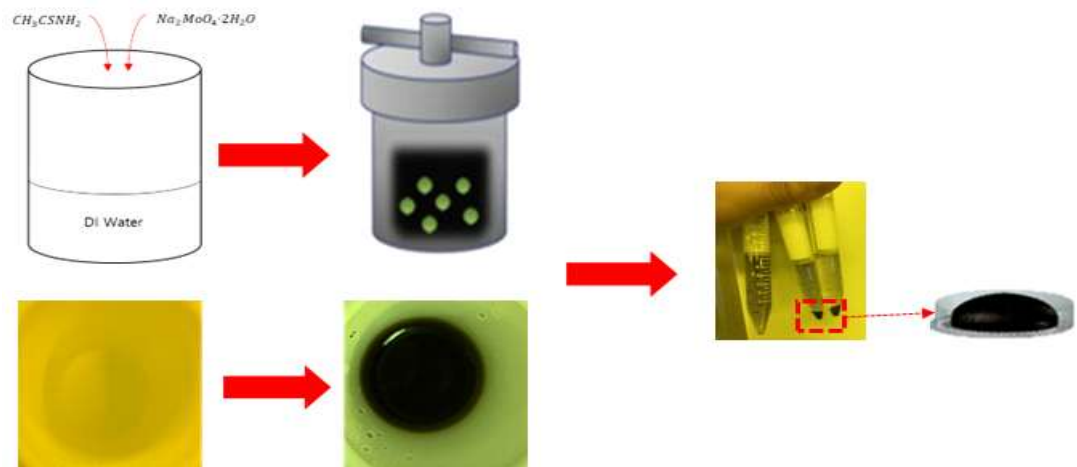


그림 3.1.4 수열 합성법을 통한 MoS₂ 합성 방법

그림 3.1.5는 수열 합성법을 통해 성장 된 MoS_2 의 광학 현미경 이미지와 SEM 이미지이다. 광학 현미경 이미지는 MoS_2 가 균일하게 도포되어 있음을 보여주며 SEM 이미지에서는 작은 사이즈의 알갱이들처럼 성장한 MoS_2 를 확인할 수 있다.

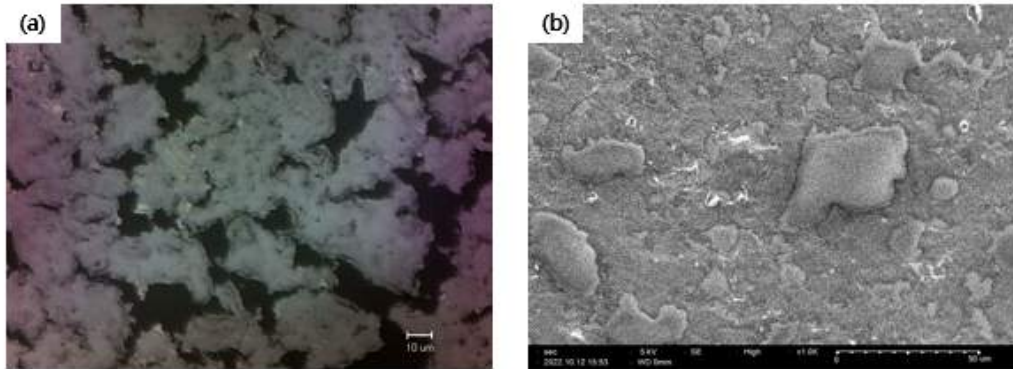


그림 3.1.5 수열 합성법을 통해 성장시킨 MoS_2 의
 (a) 광학 현미경 이미지와 (b) SEM 이미지

3. 화학적 기상 증착법과 수열 합성법으로 성장 된 MoS₂ 특성 비교

그림 3.1.6은 성장 된 MoS₂ 박막의 Raman spectroscopy 스펙트럼이다. MoS₂의 Raman 스펙트럼 피크는 대표적으로 E_{2g}¹와 A_{1g}가 있다. E_{2g}¹는 Mo와 S의 수평 진동 피크이며 A_{1g}는 S의 수직 진동 피크이다. MoS₂의 두께가 증가할수록 층간에 존재하는 반데르발스 힘에 의해 E_{2g}¹가 낮은 피크값으로 이동하고 A_{1g}는 높은 피크값으로 이동하게 된다. 이러한 E_{2g}¹와 A_{1g}의 피크 간격을 통해 대략적인 MoS₂ 층수를 예측 가능하다. 화학적 기상 증착법 (그림 3.1.6 b)으로 성장시킨 MoS₂의 E_{2g}¹와 A_{1g}의 간격이 23 cm⁻¹로 단층에서 이중층 사이의 두께로 성장이 이루어진 것으로 보여지며 수열 합성법 (그림 3.1.6 a)으로 성장 된 MoS₂는 E_{2g}¹와 A_{1g}의 간격이 24.5 cm⁻¹로 3층 이상의 두께로 성장이 이루어진 것을 확인하였다.

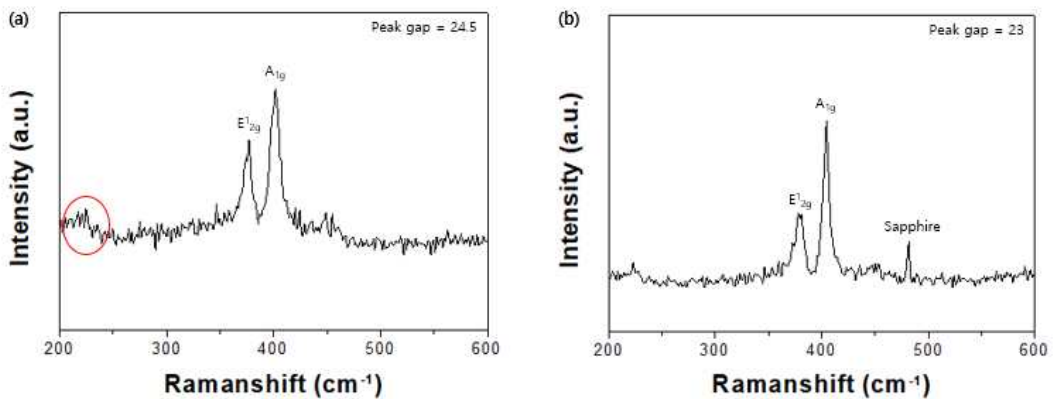


그림 3.1.6 성장시킨 MoS₂의 Raman 스펙트럼
 (a) 수열 합성법 (b) 화학적 기상 증착법

또한 MoS₂ 성장 방법에 따라 Raman 측정 결과 200~250 cm⁻¹ 피크에서 차이가 나타난다. 이는 성장한 MoS₂의 구조가 다르다는걸 뜻하는데 그림 3.1.7과 같이 수열 합성법은 1T@2H MoS₂ 구조로 성장하였고 화학적 기상 증착법은 2H MoS₂ 구조로 성장했다는 것을 보여준다. 성장한 1T@2H MoS₂ 구조와 2H MoS₂ 구조를 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)를 통하여 원소 구성 및 물질 내 원자의 화학적 조성비를 분석하여 보면 수열 합성법으로 성장한 MoS₂는 Mo와 S가 1:1.89로 나오고 화학적 기상 증착법으로 성장한 MoS₂는 Mo와 S의 비가 1:1.98로 나온다. 수열 합성법으로 성장한 MoS₂의 S vacancy가 높으며 이를 통해 화학적 기상 증착법으로 성장시킨 MoS₂에 비해 구조적으로 결함이 있음을 알 수 있다.

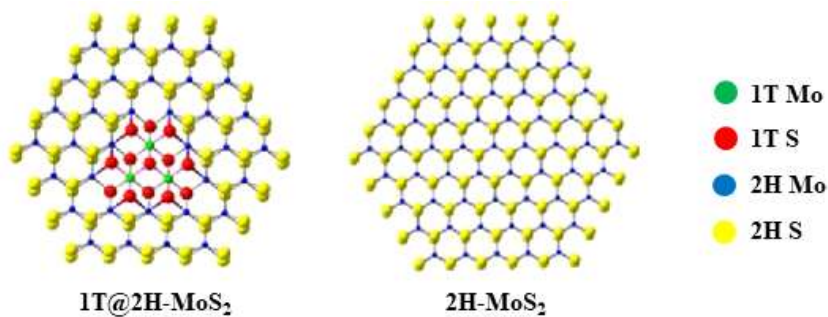


그림 3.1.7 MoS₂의 층상 구조

제2절 MoS₂ 호흡 센서 제작

1. 화학적 기상 증착법을 통해 성장 된 MoS₂ 박막을 이용한 호흡 센서 제작

화학적 기상 증착법을 통해 성장된 MoS₂는 박막 전사 과정인 트랜스퍼 과정을 통해 유연한 기판인 PET에 옮기는 과정을 거쳤다. 그림 3.2.1은 MoS₂ 박막 전사 과정을 나타냈다. 먼저 사파이어 기판에서 화학적 기상 증착법을 통해 성장한 MoS₂ 위에 PMMA 용액을 도포해 준다. 여기서 사파이어 기판 테두리에 테이프를 붙여 테두리 옆면에 PMMA 용액이 도포되는 것을 방지해줘야 한다. 그 후 spin coater 장비를 이용하여 일정한 두께로 얇게 PMMA 용액이 도포되도록 해준다. 약간의 시간이 지나 사파이어 기판 위에 도포된 PMMA 용액이 굳으면 사파이어 기판과 PMMA와 붙어있는 MoS₂를 분리시키기 위해 Buffered Oxide Etch (BOE) 용액에 담귀 조심스럽게 뜯어낸다. PMMA와 붙어있는 MoS₂가 사파이어 기판에서 분리되면 PET 기판에 옮겨 핫플레이트에서 60℃의 온도로 건조시켜 PMMA와 붙어있는 MoS₂ 틈과 기판 주변에 있는 수분을 증발시켜준다. 건조가 완료되면 PMMA를 제거해주기 위해 아세톤을 80℃의 온도로 가열한 후 PMMA가 제거될 때까지 에칭시켜준다.

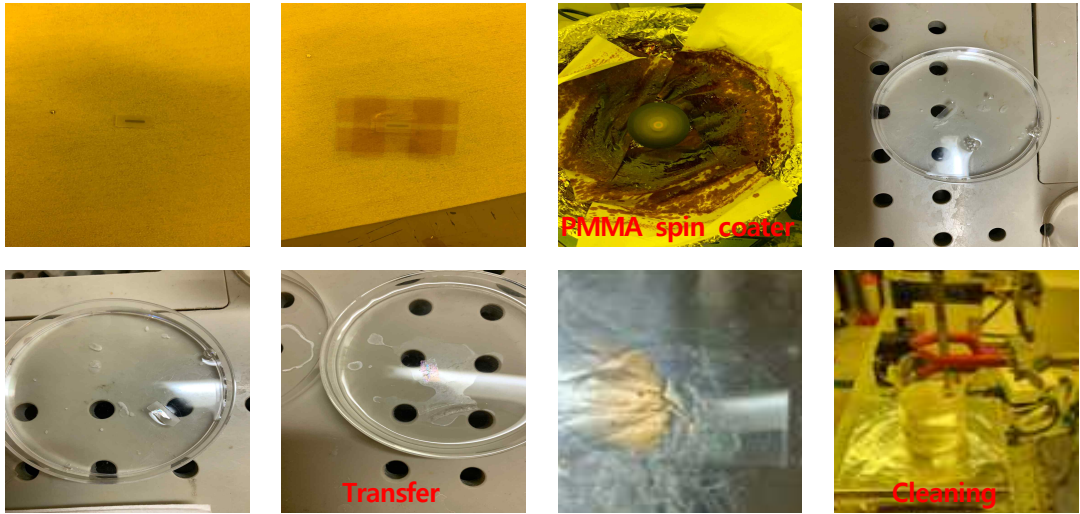


그림 3.2.1 유연한 기판인 PET에 MoS₂ 전사 과정

MoS₂ 패턴 전사가 끝나면 MoS₂ 위에 전극을 증착시켜줘야 한다. 전극 증착은 MoS₂ 패턴 전사가 끝난 PET 기판 위에 PR 용액을 도포한 후 spin coater 장비를 이용하여 두께를 조절해주고 리소그래피 과정을 통하여 원하는 전극 모양을 패터닝 해준 후 E-Beam evaporation 과정을 통해 Ti(5nm)/Au(50nm)를 증착시키고 아세톤을 이용해 PR 용액을 제거해준다. 제작이 완료된 센서는 그림 3.2.3과 같은 모습이다.

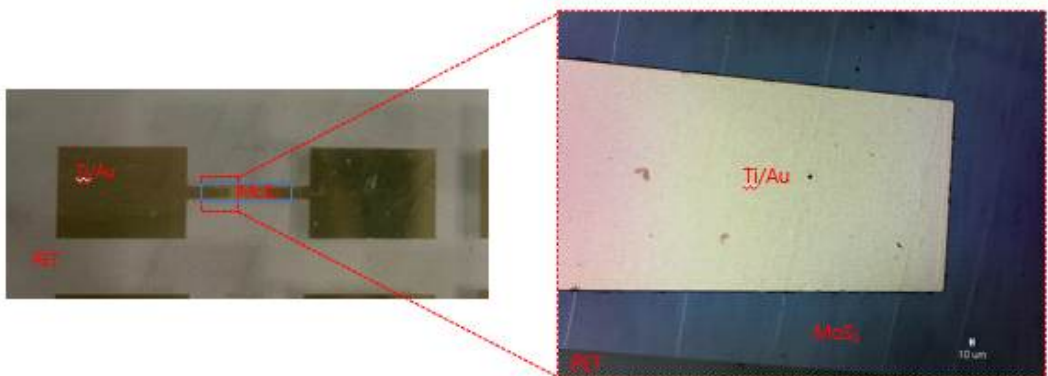


그림 3.2.2 화학적 기상 증착법을 기반으로 완성된 MoS₂ 습도 센서

그림 3.2.3은 MoS₂ 패턴 전사 전과 MoS₂ 패턴 전사 후의 광학 현미경 이미지이다. MoS₂ 패턴 전사 후 광학 현미경 이미지를 보면 패턴 전사 과정에서 주름이 생긴 걸 확인할 수 있다. MoS₂ 패턴에 주름이 생기면 주름에 결함이 발생할 수 있기 때문에 센서 특성에 영향을 줄 수 있어 최대한 주름을 없이 전사시키려고 했으나 MoS₂ 패턴이 길어 어쩔 수 없이 진행하였다.

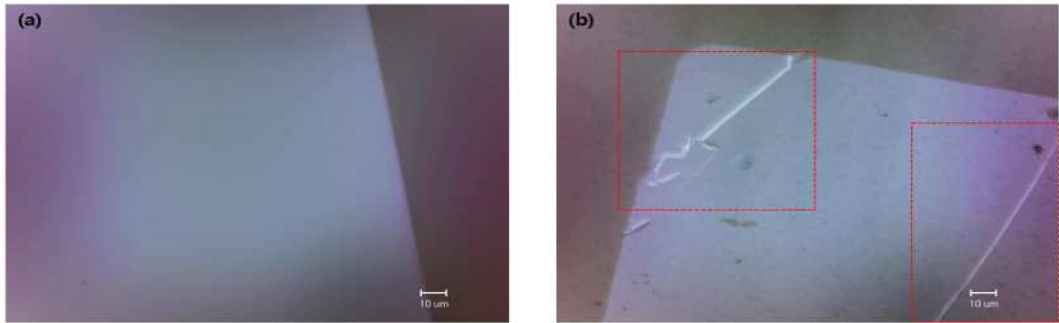


그림 3.2.3 (a) MoS₂ 패턴 전사 전 광학 현미경 이미지
 (b) MoS₂ 패턴 전사 후 광학 현미경 이미지

그림 3.2.4는 MoS₂ 패턴 전사 전과 후의 Raman 스펙트럼 분석 그래프다. MoS₂ 패턴 전사 전과 후의 E_{2g}¹와 A_{1g}의 큰 차이는 없고 간격 또한 비슷해 MoS₂ 패턴 전사 과정에 의한 화학적 변화는 없는 것을 확인했다. 따라서 주름에 의한 영향은 크게 없다고 보이나 향후 이를 개선하기 위해 노력이 필요하다.

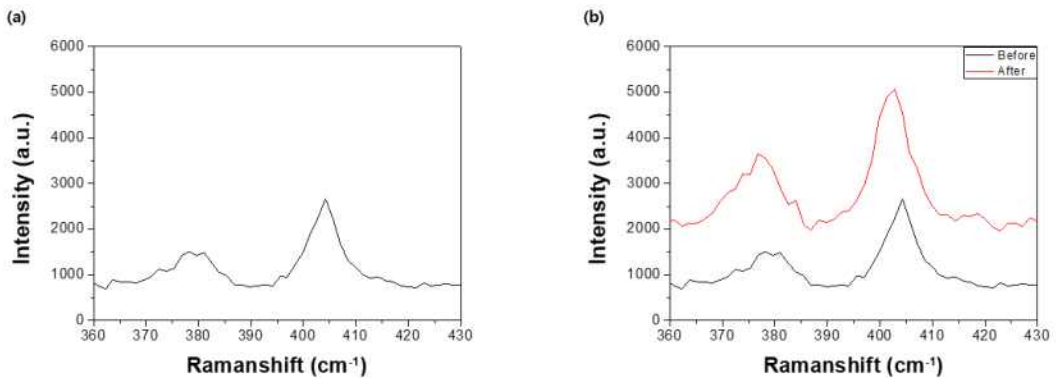


그림 3.2.4 (a) MoS₂ 패턴 전사 전 Raman 스펙트럼
 (b) MoS₂ 패턴 전사 후 Raman 스펙트럼

2. 수열 합성법을 통해 성장 된 MoS₂를 이용한 호흡 센서 제작

수열 합성법을 통해 성장 된 MoS₂를 핫플레이트에서 건조 시킨 후 긁어내어 파우더로 만들어 유연한 기판인 PET에 옮기는 과정을 거쳤다. 그림 3.2.5처럼 긁어낸 파우더화 한 MoS₂를 DI water와 혼합한 후 전극이 올라간 PET 기판 패턴 중앙에 뿌려주었다.

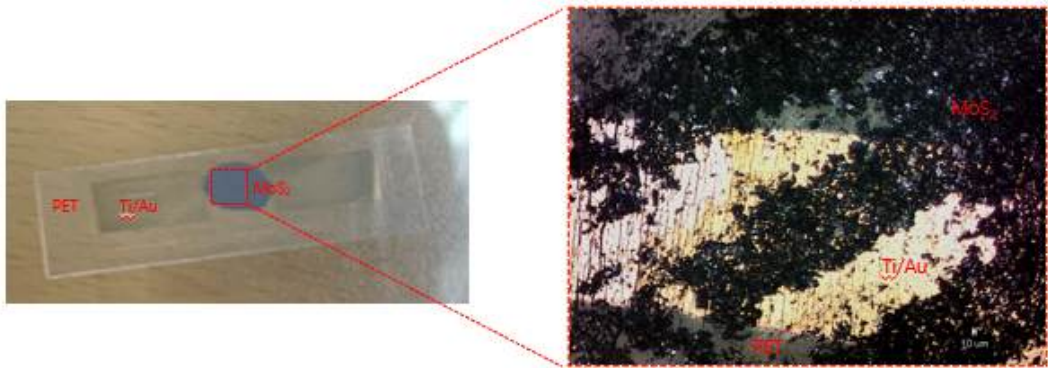


그림 3.2.5 수열 합성법 기반으로 완성된 MoS₂ 습도 센서

제3절 Strain에 따른 호흡 센서의 전기적 특성 분석

1. 화학적 기상 증착법을 통해 성장 된 MoS₂ 박막을 이용한 호흡 센서 특성 분석

화학적 기상 증착법과 수열 합성법으로 성장한 MoS₂ 센서의 전기적 특성을 분석했다. 일반적으로 센서가 휘어지게 되면 그림 3.3.1과 같이 압전 효과에 의해 전류 값이 구부렸을 때는 증가했다가 다시 평평하게 했을 때는 감소한다.

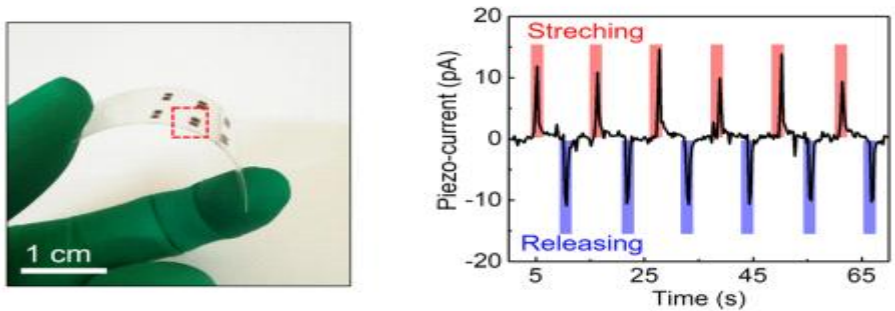
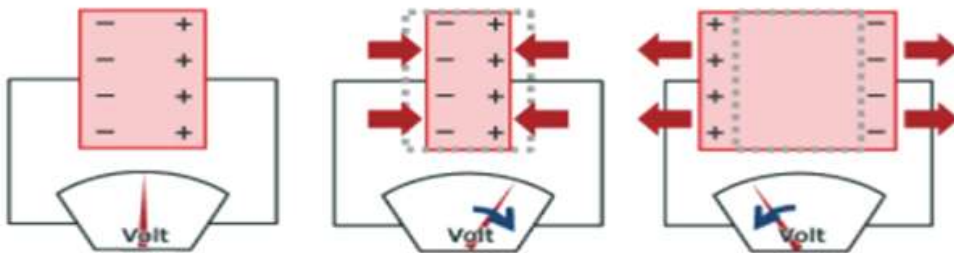


그림 3.3.1 MoS₂ 센서의 압전 효과에 의한 전류 변화 [43]

이러한 현상은 그림 3.3.2와 같이 물질이 수축하게 되면 양의 전압이 발생하고 팽창하게 되면 음의 전압이 발생한다.



【전기 분극에 의한 전압 발생】

그림 3.3.2 전기 분극에 의한 전압 발생

또한 그림 3.3.3 같이 축 방향에 따라 전류값이 다르게 나올 수 있다. 이는 Tensile 과 Compressive를 인가했을 때 전압/전류의 증가가 서로 반대로 나타날수도 있음을 나타낸다.

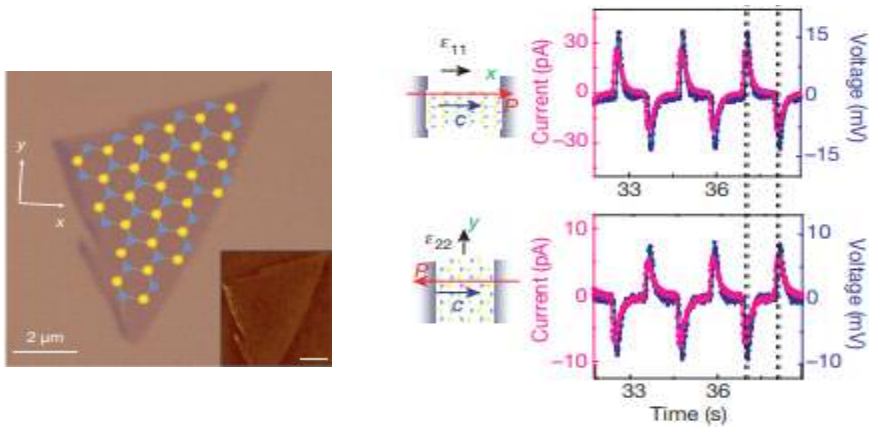


그림 3.3.3 축 방향에 따른 전류값 변화 [41]

화학적 기상 증착법 기반으로 만든 습도 센서의 Raman 스펙트럼을 측정하였을 때 나오는 스펙트럼은 아래의 그림과 같았다. Tensile Stress를 걸어주고 Raman 스펙트럼을 그림 3.3.4과 같이 측정하면 센서가 휘어지면서 중심높이 d_s 의 값이 증가하게 되고 밴딩 각도가 증가할수록 E_{2g}^1 와 A_{1g} 피크의 간격이 좁아지게 되어 Strain이 증가하게 된다.

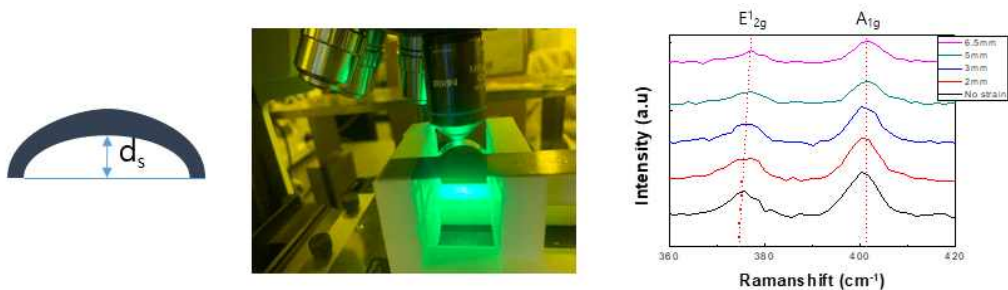


그림 3.3.4 Tensile 상태의 Raman 스펙트럼

반대로 Compressive Stress를 걸어주고 Raman 스펙트럼을 측정하면 그림 3.3.5와

같이 센서가 휘어지면서 중심높이 d_s 의 값이 감소하게 되고 밴딩 각도가 증가할수록 E_{2g}^1 와 A_{1g} 피크의 간격이 넓어지게 되어 Strain이 감소하게 된다.

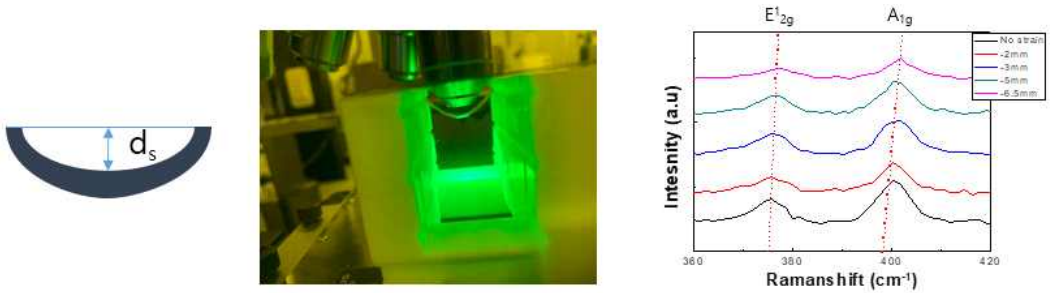


그림 3.3.5 Compressive 상태의 Raman 스펙트럼

앞선 그림 1.9에서처럼 Strain의 인가에 따라 SBH의 변화가 발생할 수 있고 이는 전류값에 영향을 줄 수 있을 것으로 보인다. 그림 3.3.6 (a)에서 보듯이 Tensile에 Stress를 인가해주면 약 0.95 nA, Released는 약 0.55 nA정로 전류값이 감소하는 결과를 보였으며 이 둘의 차이는 0.4 ± 0.15 nA 정도가 나는 것을 보였다. 이는 전극과 MoS_2 박막 사이에 Tensile Strain에 의해서 SBH가 증가함으로 전자의 이동을 방해했을 것으로 판단된다. 그림 3.3.6 (b)에서 보듯이 Compressive에 Stress를 인가해주면 약 2.5 nA, Released는 약 0.55 nA정로 전류값이 증가하는 결과를 보였으며 이 둘의 차이는 1.95 ± 0.1 nA 정도가 나는 것을 보였다. 이는 전극과 MoS_2 박막 사이에 Compressive Strain에 의해서 SBH가 감소함으로 전자의 이동을 더 쉬워졌을 것으로 판단된다.

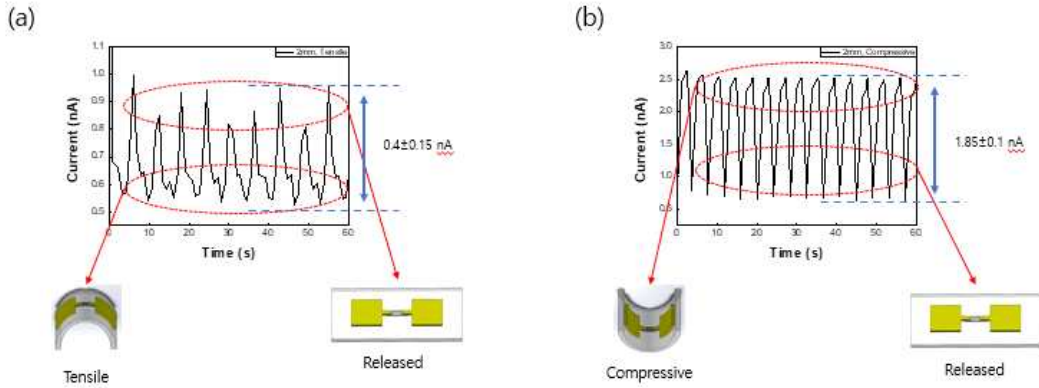


그림 3.3.6 Tensile과 Compressive Stress 인가에 따른 전류 변화

다음으로 제작한 센서의 호흡에 대한 호흡 반응을 측정하였다. 그림 3.3.7은 Stress를 인가하지 않고 센서에 호흡했을 때 생기는 전류 변화를 나타내었다. Stress를 가하지 않은 상태에서는 약 9.4 nA에서 약 10.5 nA로 1.1 ± 0.1 nA의 전류 변화가 있었다. 다음은 밴딩 가한 상태에서 호흡을 하여 Strain에 따른 습도 센서의 전기적 특성을 분석하였다. Tensile Stress와 Compressive Stress를 걸어주었으며 구부렸다 폈다를 반복한 상태에서 호흡을 하여 전류 변화를 측정하였다.

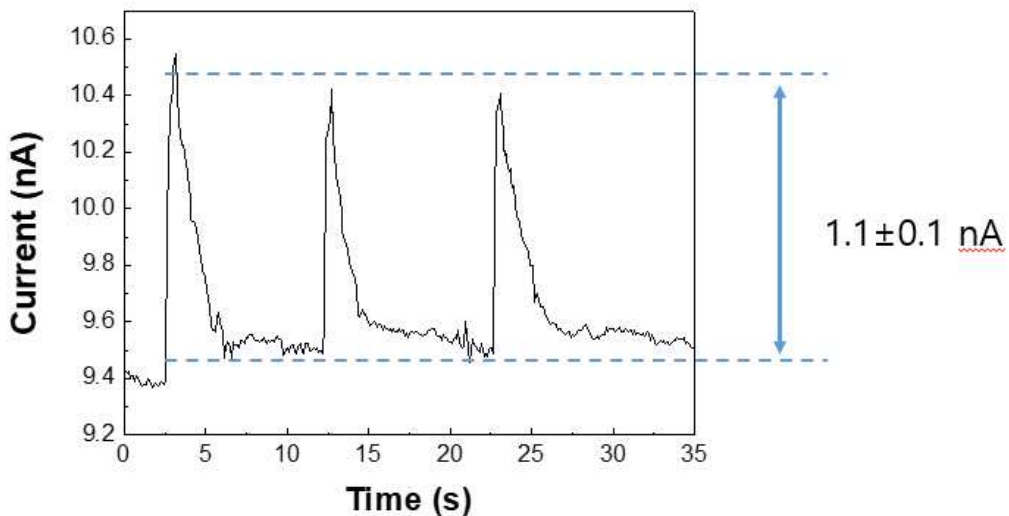


그림 3.3.7 Stress 인가 전 호흡에 대한 센서 반응

전류 측정 결과는 위 그림 3.3.8과 같다. Tensile과 Compressive 둘 다 밴딩 도중에 호흡을 하면 전류값이 증가하였다가 호흡을 멈추면 다시 복구되었다. 하지만 그림 3.3.8 (a) Tensile의 경우 호흡 구간에서 증가 된 전류값은 0.3 ± 0.05 nA 정도로 Stress를 인가하지 않았을 때 보다 낮게 나왔으며 이는 호흡 시 H₂O가 MoS₂ 표면에 흡착되었을 때 전자를 나노소재로 전달하게 되는데 밴딩으로 인해 SBH의 높이가 변하게 되어 SBH의 높이가 증가하게 되는 Tensile Strain에서는 전자의 이동을 방해해 전류값이 감소한 것으로 판단된다. 반대로 그림 3.3.8 (b) Compressive의 경우 호흡 구간에서 증가 된 전류값은 6.5 ± 1 nA 정도로 Stress 인가 전보다 높은 전류 변화를 보였다. 이는 밴딩에 의해 SBH의 높이가 낮아지게 되어 전자의 이동이 더 쉬워져 호흡 반응에 대해 더 높은 전류값 변화를 얻는 것으로 판단된다.

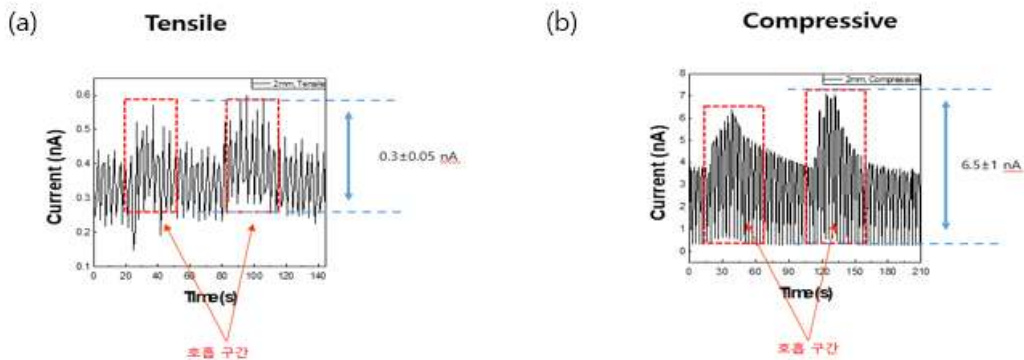


그림 3.3.8 (a) Tensile과 (b) Compressive Stress 인가 후 호흡에 대한 센서 반응

그림 3.3.9는 Stress에 따른 밴드 구조의 변화 및 이를 통한 전류값 변화를 나타낸다. 그림 3.3.9 (a)와 같이 Zero bias에서 일함수 차이로 인한 SBH를 가지고 있으며 전압을 인가하면 그림 3.3.9 (b)와 같이 Band bending이 발생한다. 전압을 인가한 상태에서 그림 3.3.9 (c)와 같이 Tensile Strain을 걸어주면 SBH가 증가하게 된다. 이로 인해 전자의 이동을 방해하고 전류값이 감소하는 것 확인 할 수 있다. 반대로 그림 3.3.9 (d)와 같이 Compressive Strain을 걸어주면 SBH가 감소하게 되면서 전자의 이동이 더 쉬워지게 됨에 따라 전류값은 증가하게 된다. 그림 3.3.9 (e)는 Tensile과 Compressive의 전류값으로 SBH의 변화에 따른 전류값을 보여준다.

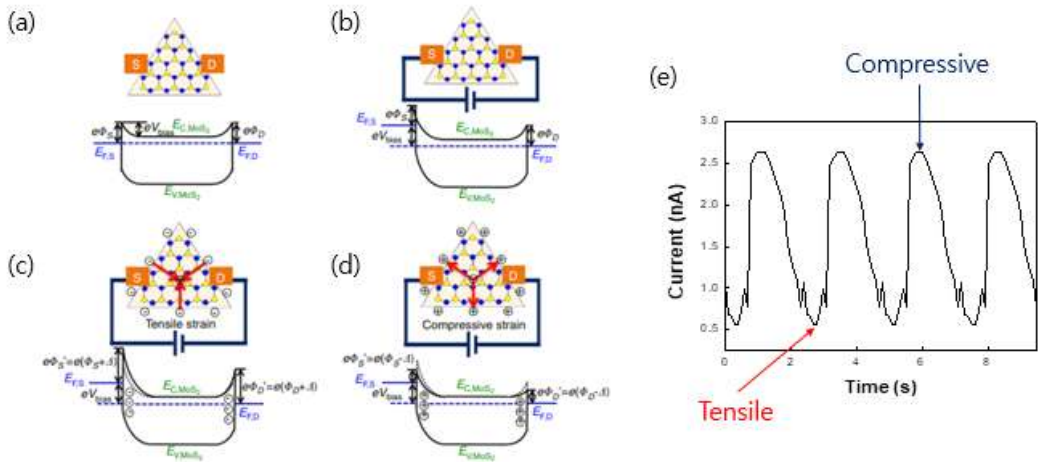


그림 3.3.9 휨 방향에 따른 Stress 전류 응답 차이

- (a) Zero bias (b) 전압인가 시 (c) Tensile Strain (d) Compressive Strain
(e) Tensile과 Compressive에 따른 전류

우리가 호흡 시 H_2O 만 나오는 것이 아니라 CO_2 도 나오기 때문에 CO_2 가 센서에 영향을 미치는지 확인해 보기 위해 CO_2 가스를 센서에 인가하여 전류 변화를 측정하였다. 그림 3.3.10의 (a)의 그래프처럼 시간이 흐를수록 CO_2 가스를 0~10000 ppm 농도로 주입해 주면 센서의 전류값은 감소하게 된다. 좀 더 정확하게 우리가 호흡을 하는 것처럼 (b)의 그래프처럼 0~5000 ppm을 넣었다 뺐다 하면 센서가 빠른 CO_2 의 변화에 민감하게 반응하지 못하는 것을 알 수 있으며 호흡 반응이 1초 이하에서 이루어지기 때문에 호흡에 의한 전류 변화는 CO_2 의 영향이 아니라 수분 변화가 직접적인 원인이라고 판단된다.

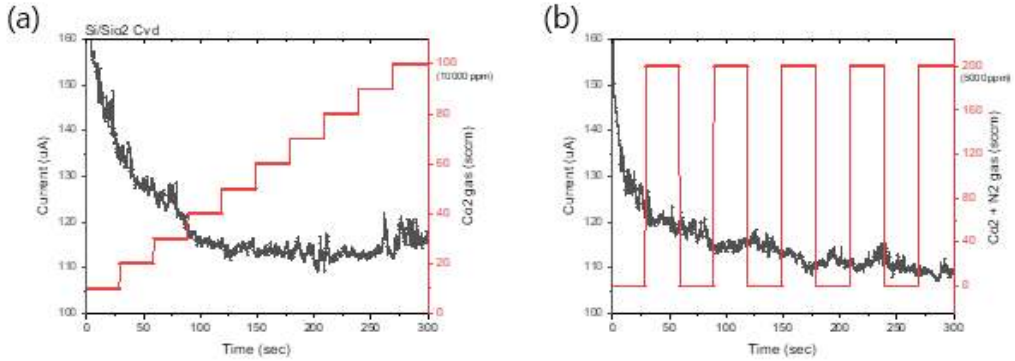


그림 3.3.10 CO₂ 인가에 따른 전류 변화
(a) 0~10000 ppm (b) 0~5000 ppm 반복

그림 3.3.11과 같이 Tensile과 Compressive 각도에 따라 구부리고 MoS₂ 패턴의 길이가 5mm, 7mm인 두 센서의 호흡에 대한 센서 반응을 측정하여 보았다.

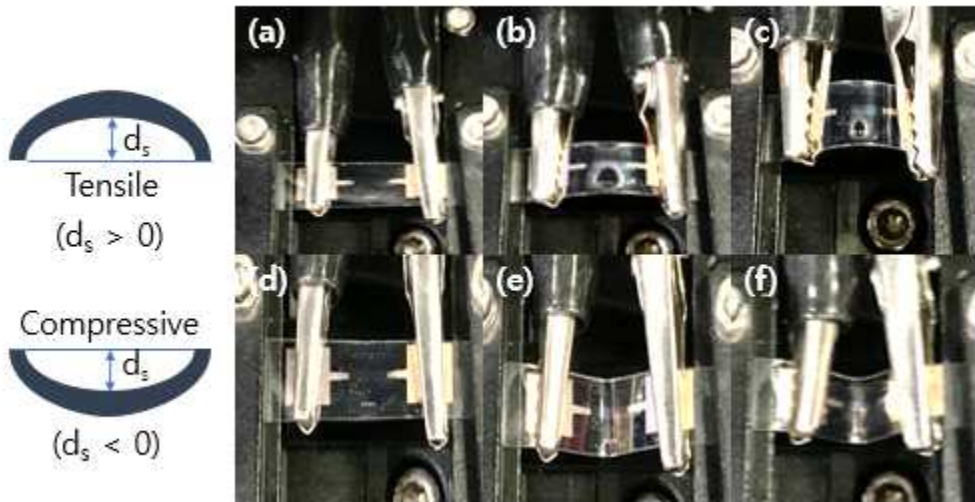


그림 3.3.11 Tensile과 Compressive 각도에 따른 구부림
(a) $d_s = \text{no strain}$ (b) $d_s = 3\text{mm}$ (c) $d_s = 8\text{mm}$
(d) $d_s = \text{no strain}$ (e) $d_s = -3\text{mm}$ (f) $d_s = -8\text{mm}$

먼저 그림 3.3.12은 MoS₂ 패턴의 간격이 5mm 센서의 호흡에 대한 센서 반응이다.

그림 3.3.12 (a)와 같이 Stress를 가하지 않은 no strain 상태에서 변화폭은 약 0.7 nA에서 호흡을 하면 약 0.9 nA까지 증가하여 전류 변화량은 2 ± 0.5 nA이며 그림 3.3.12 (b) (c)와 같이 Tensile Strain을 가해 d_s 의 높이가 3mm, 8mm 일 때 호흡 시 각각 약 4.5 nA에서 약 6 nA, 약 3 nA에서 약 3.6 nA로 증가하였으며 전체적인 전류 변화량은 1.5 ± 0.2 nA, 0.6 ± 0.15 nA로 감소하였다. 그림 3.3.12 (d)와 같이 Stress를 가하지 않은 no strain 상태에서 변화폭은 약 0.43 nA에서 호흡 시 약 0.53 nA까지 증가하여 전류 변화량은 0.1 ± 0.1 nA이며 그림 3.3.12 (e) (f)와 같이 Compressive Strain을 가해 d_s 의 높이가 -3mm, -8mm 일 때 호흡 시 각각 약 1.21 nA에서 1.43 nA, 약 3.28 nA에서 약 3.55 nA로 증가하였으며 전체적인 전류 변화량은 0.22 ± 0.5 nA, 0.27 ± 0.2 nA로 증가하였다. 앞선 실험에서와 같이 Tensile Strain에서 전류값 감소, Compressive Strain에서는 전류값 증가되는 모습을 보였다.

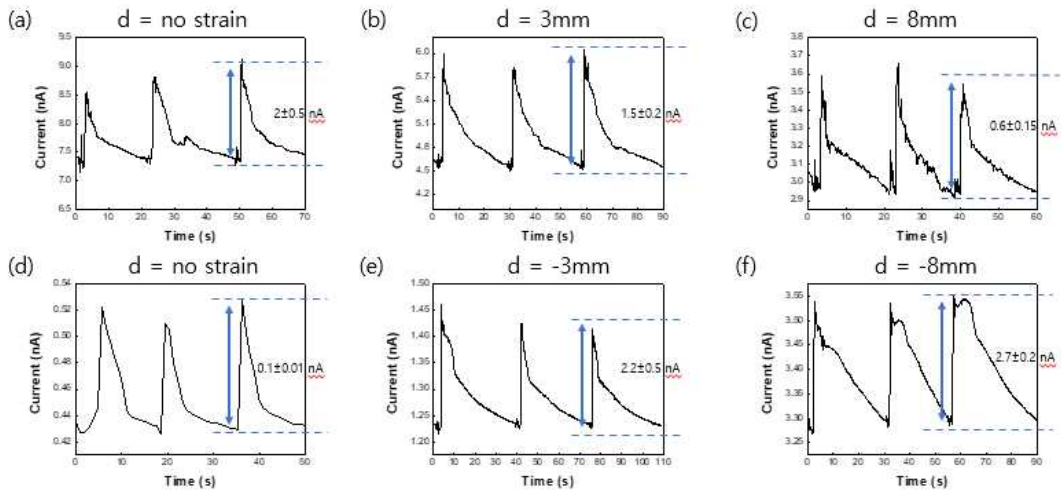


그림 3.3.12 Tensile과 Compressive 각도에 따른 호흡에 대한 5mm 간격인 센서의 반응

다음은 그림 3.3.13의 MoS₂ 패턴의 간격이 7mm 센서의 호흡에 대한 센서 반응이다. 그림 3.3.13 (a)와 같이 Stress를 가하지 않은 no strain 상태에서 변화폭은 약 9.3 nA에서 호흡을 하면 약 10.4 nA까지 증가하여 전류 변화량은 1.1 ± 0.2 nA이며 그림 3.3.13 (b) (c)와 같이 Tensile Strain을 가해 d_s 의 높이가 3mm, 8mm 일

때 호흡 시 각각 약 6.9 nA에서 약 7.6 nA, 약 6.2 nA에서 약 7.8 nA로 증가하였으며 전체적인 전류 변화량은 0.7 ± 0.1 nA, 0.6 ± 0.15 nA로 감소하였다. 그림 3.3.13 (d)와 같이 Stress를 가하지 않은 no strain 상태에서 변화폭은 약 9 nA에서 호흡 시 약 10.1 nA까지 증가하여 전류 변화량은 1.1 ± 0.2 nA이며 그림 3.3.13 (e) (f)와 같이 Compressive Strain을 가해 d_s 의 높이가 -3mm, -8mm 일 때 호흡 시 각각 약 28 nA에서 약 30.5 nA, 약 35.5 nA에서 약 39.5 nA로 증가하였으며 전체적인 전류 변화량은 2.5 ± 0.5 nA, 5 ± 0.5 nA로 증가하였다. 앞선 실험에서와 같이 Tensile Strain에서 전류값 감소, Compressive Strain에서는 전류값 증가되는 모습을 보였으며 MoS₂ 패턴 5mm와 7mm의 전류 변화 폭을 보면 패턴의 길이가 5mm인 센서보다 7mm인 센서의 전류 변화 폭도 높았으며 측정 전류값도 높았다. 이는 MoS₂ 표면에 흡착하는 H₂O의 양이 길이 5mm인 센서보다 7mm인 센서에 더 많았기 때문으로 보여진다.

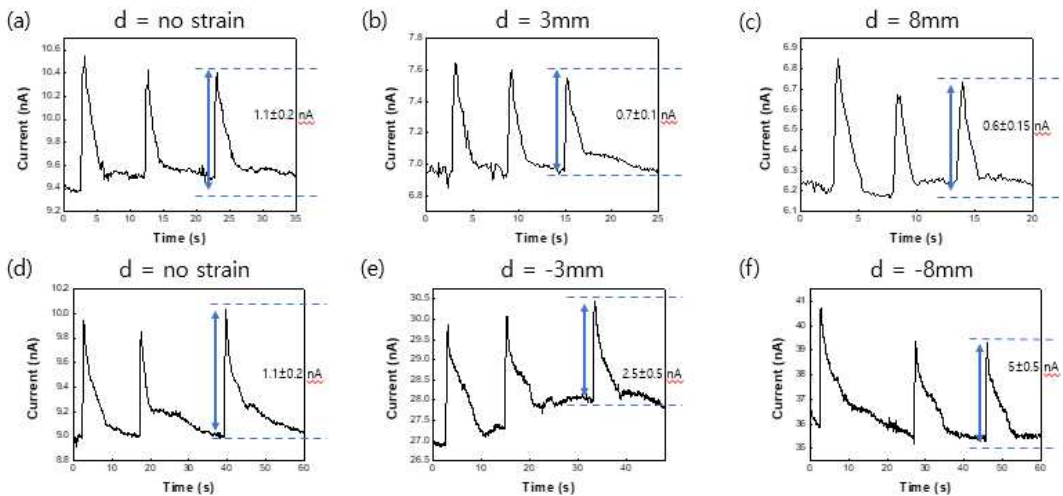


그림 3.3.13 Tensile과 Compressive 각도에 따른 호흡에 대한 7mm 간격인 센서의 반응

그림 3.3.14는 센서의 호흡 거리, 호흡 속도에 따라 측정해본 결과 각각의 Strain에서 눈으로 구분 가능하게 잘 측정이 되는걸로 보아 Strain 인가시에도 센서의 특성에는 문제가 없다는 것을 확인 가능하며 Tensile Strain에서의 응답 시간은 0.08초, 회복 시간은 0.09초였으며 Compressive Strain에서는 응답 시간은 0.1초, 회복 시간

은 0.09초로 Tensile Strain보다는 조금 느리지만 호흡은 측정하기에 충분한 반응성을 갖는다고 판단된다.

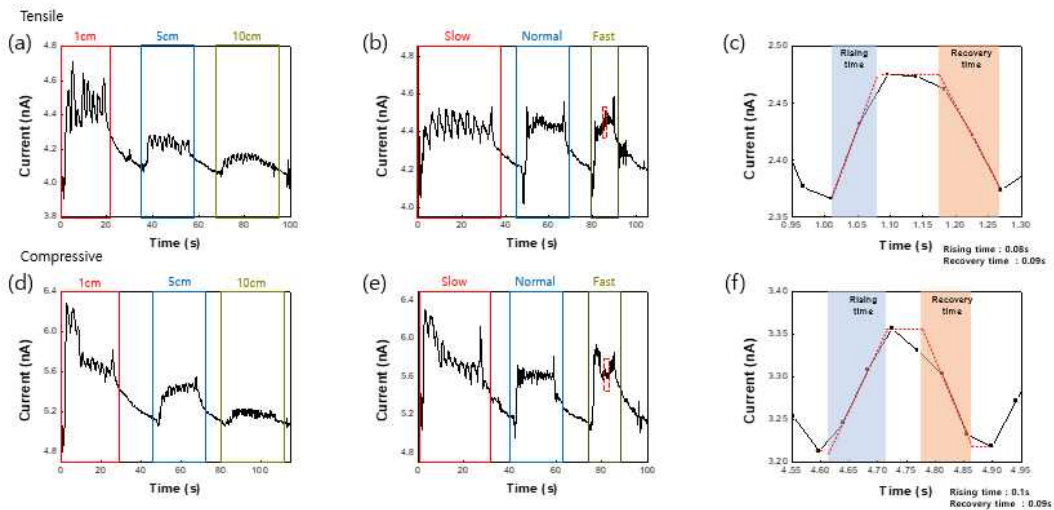


그림 3.3.14 Tensile과 Compressive 호흡 센서의 응답 특성

(a) 1cm, 5cm, 10cm 거리에 따른 Tensile Strain의 호흡에 대한 반응 테스트 (b) 느린 호흡, 빠른 호흡, 보통 호흡의 Tensile Strain에 대한 반응 테스트 (c) Tensile Strain의 센서 응답 및 복구 시간 (d) 1cm, 5cm, 10cm 거리에 따른 Compressive Strain의 호흡에 대한 반응 테스트 (e) 느린 호흡, 보통 호흡, 빠른 호흡의 Compressive Strain에 대한 반응 테스트 (f) Compressive Strain의 센서 응답 및 복구 시간

센서의 밴딩에 따른 습도 반응 차이를 확인하기 위해 Stress를 가하지 않은 센서와 Compressive Strain을 가한 센서를 습도 챔버에 넣고 RH를 30%에서 80%까지 올린 후 다시 낮춰 보았다. 그림 3.3.15와 같이 Stress를 가하지 않은 센서는 RH의 증가와 감소를 잘 따라가지 못하고 50 % 이상에서 전류가 포화되는 모습, 즉 전하가 충분히 방출되지 못한다고 판단되며 고습에서 반응성이 좋지 않다고 보인다. 하지만 Compressive Strain을 가한 센서에서는 RH의 증가와 감소를 잘 따라가는 것을 볼 수 있다. 이는 밴딩에 의해 SBH의 높이가 낮아져 H_2O 가 MoS_2 표면에 흡착되어 전자를 더 빨리 빼내었기 때문으로 보여진다.

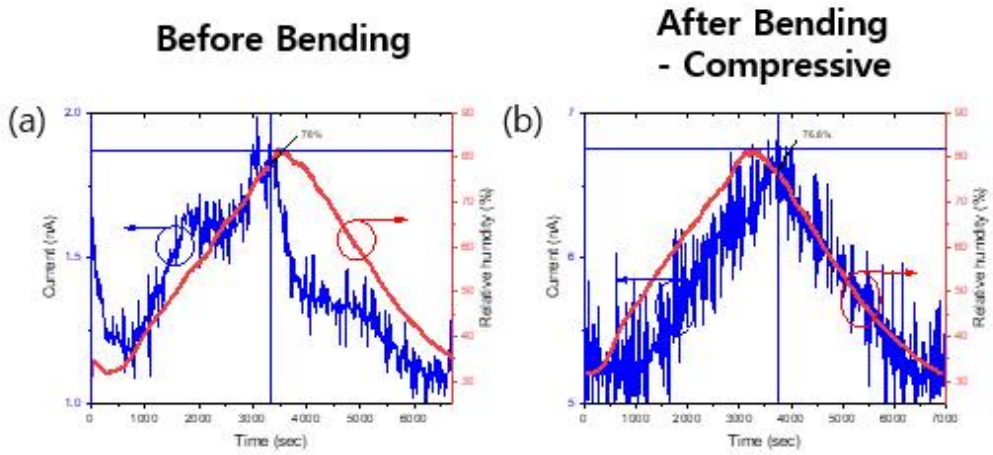


그림 3.3.15 (a) Stress를 가하지 않았을 때와 (b) Compressive Strain을 가했을 때 센서의 습도 반응

2. 수열 합성법을 통해 성장 된 MoS₂를 이용한 호흡 센서 특성 분석

화학적 기상 증착법으로 성장 된 MoS₂ 박막의 두께가 낮아 반응성이 낮은 점을 극복하기 위해 수열 합성법으로 성장된 MoS₂를 가지고 센서를 제작하여 측정하였다. 그림 3.3.16은 Tensile과 Compressive Stress 인가 후 전류 변화 그래프이다. 화학적 기상 증착법으로 성장시킨 MoS₂로 만든 센서와 마찬가지로 유사하게 Strain에 따라 전류변화가 관찰되었다. 다만 nA 단위인 화학적 기상 증착법으로 제작한 센서에 비해 수열 합성법으로 제작한 센서는 uA 단위로 전류값이 더 높게 나왔다. 이는 예상했던 것과 같이 얇은 두께의 화학적 기상 증착법으로 성장시킨 MoS₂보다 수십 nm 두께의 입자들로 성장한 수열 합성법 MoS₂가 증착 후 박막 두께가 더 두껍기 때문으로 보여진다.

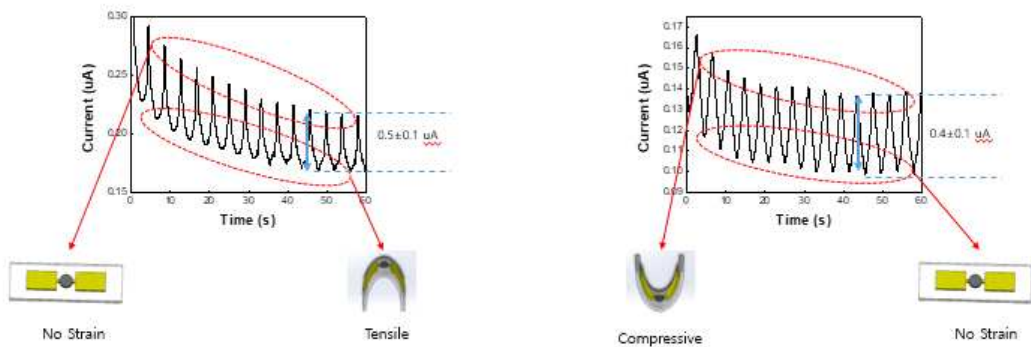


그림 3.3.16 Tensile과 Compressive Stress 인가 후 전류 변화

그림 3.3.17은 Strain을 인가 전과 인가 후 호흡에 대한 센서 반응 변화이다. Compressive Strain 인가 후 호흡은 인가 전에 비해 상승하였다.

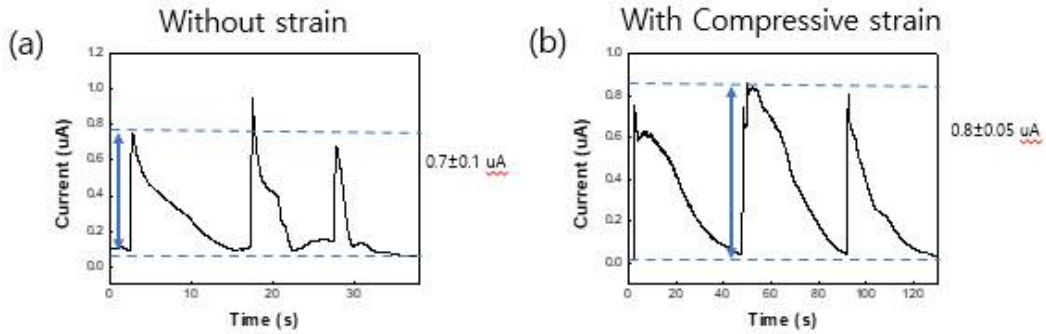


그림 3.3.17 Compressive Strain 인가 후 호흡에 대한 센서 반응 변화

그림 3.3.18은 수열 합성으로 성장시킨 MoS₂ 센서의 호흡 속도에 대한 센서 반응 속도 및 센서의 응답 시간, 복구 시간을 보여준다. 느린 호흡, 보통 호흡, 빠른 호흡에 대해 전류가 올라갔다 떨어지는 폭이 다르며 제작한 센서의 응답 속도는 0.08 초, 회복 속도는 0.1초가 나왔다. 수열 합성법으로 제작된 시편 역시 호흡 센서로 사용하기에는 충분한 반응성을 가짐을 알 수 있다.

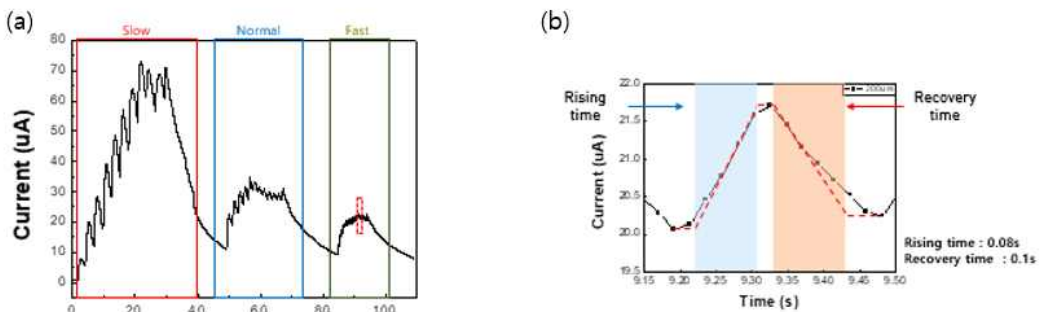


그림 3.3.18 (a) 느린 호흡, 보통 호흡, 빠른 호흡에 대한 센서 반응
(b) 센서의 응답 시간 및 복구 시간

제4절 열처리 후 전기적 특성 변화

박막 내 결함의 존재는 밴딩 시 센서 성능의 상승 또는 감소를 가져올 수 있다. 보통 고온 열처리를 하게 되면 격자의 재정렬에 의해 박막의 결함 감소를 피할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 불활성 가스인 N_2 를 사용하여 열처리를 진행하였다. 그림 3.4.1은 N_2 가스에서 열처리한 MoS_2 의 Raman과 PL 스펙트럼이다. 그림 3.4.1 (a)의 Raman 스펙트럼에서는 열처리 온도가 올라감에 따라 E'_{2g} 피크만 blue shift가 발생하고 A_{1g} 피크는 큰 변화가 보이지 않는다. 이는 S vacancy가 영향을 주는 것으로 보인다. 그림 3.4.1 (b)의 PL 그래프에서 열처리 온도가 올라감에 따라 피크가 red shift가 발생하는 것을 확인했다. 이는 S vacancy가 감소했음을 보여주는 결과이다.

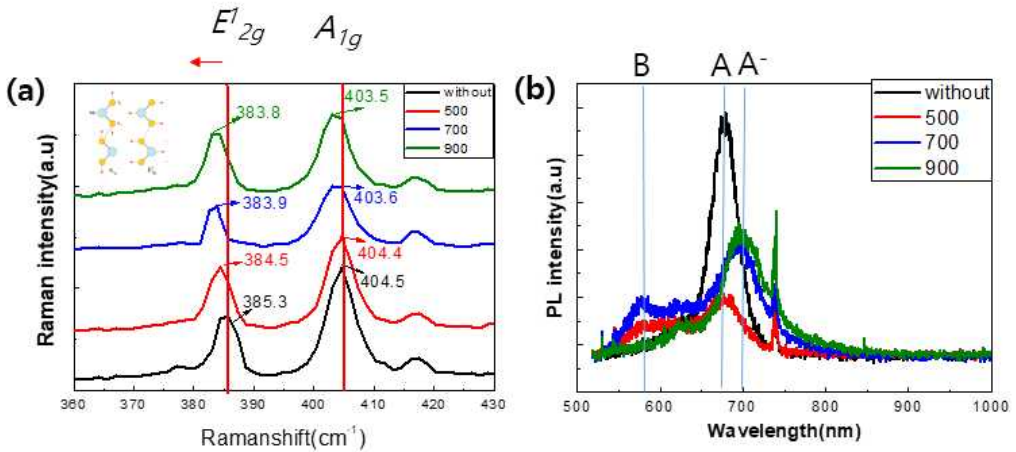


그림 3.4.1 N_2 가스에서 열처리한 MoS_2 의 (a) Raman 스펙트럼과 (b) PL 스펙트럼 [44]

그림 3.4.2는 PL 스펙트럼의 red shift에 의한 결함을 보여준다. S vacancy에 A^- trion픽이 감소한다.

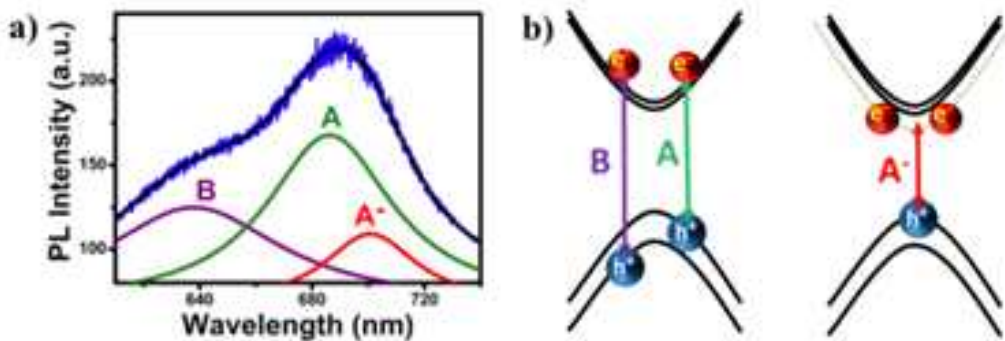


그림 3.4.2 MoS₂의 (a) Raman과 (b) PL [45]

그림 3.4.3은 N₂ 가스 열처리 온도에 따른 MoS₂의 광학 현미경 이미지이다. 광학 현미경 이미지만 보았을 경우 열처리에 의한 변화는 보이지 않는다.

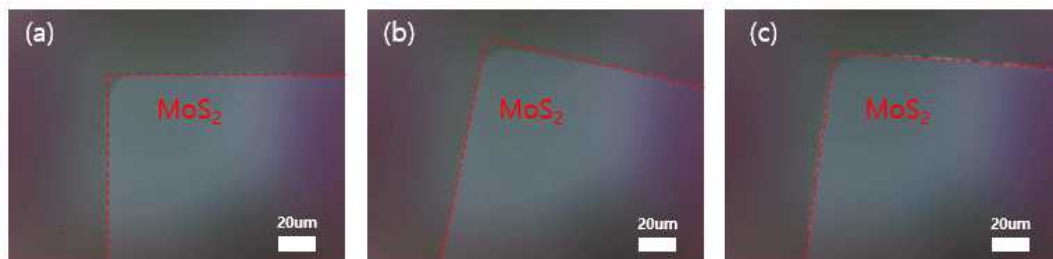


그림 3.4.3 N₂ 가스 열처리 온도에 따른 MoS₂ 광학 현미경 이미지
(a) 600 °C (b) 700 °C (c) 800 °C

N₂ 가스 열처리를 하면 센서의 특성이 좋아질 것으로 예상되었다. 먼저 그림 3.4.4는 600 °C로 열처리한 결과이다. 그림 3.4.4 (a)와 같이 Stress를 가하지 않은 no strain 상태에서 변화폭은 약 1.36 nA에서 호흡을 하면 약 1.5 nA까지 증가하여 전류 변화량은 0.14 ± 0.02 nA이며 그림 3.3.12 (b) (c)와 같이 Tensile Strain을 가해 d_s의 높이가 3mm, 8mm 일 때 호흡 시 각각 약 1.12 nA에서 약 1.24 nA, 약 1.1 nA에서 약 1.23 nA로 증가하였으며 전체적인 전류 변화량은 0.12 ± 0.07 nA, 0.13 ± 0.02 nA가 나왔다. 그림 3.4.4 (d)와 같이 Stress를 가하지 않은 no strain 상태에서

변화폭은 약 1.3 nA에서 호흡 시 약 1.5 nA까지 증가하여 전류 변화량은 0.2 ± 0.05 nA이며 그림 3.4.4 (e) (f)와 같이 Compressive Strain을 가해 d_s 의 높이가 -3mm, -8mm 일 때 호흡 시 각각 약 1.33 nA에서 1.53 nA, 약 1.33 nA에서 약 1.37 nA로 증가하였으며 전체적인 전류 변화량은 0.2 ± 0.25 nA, 0.25 ± 0.25 nA가 나왔다. 실험 결과 호흡에 대한 반응은 하나 열처리를 하기 전 실험에 비해 Tensile Strain과 Compressive Strain에서의 전류값 변화가 미약했다.

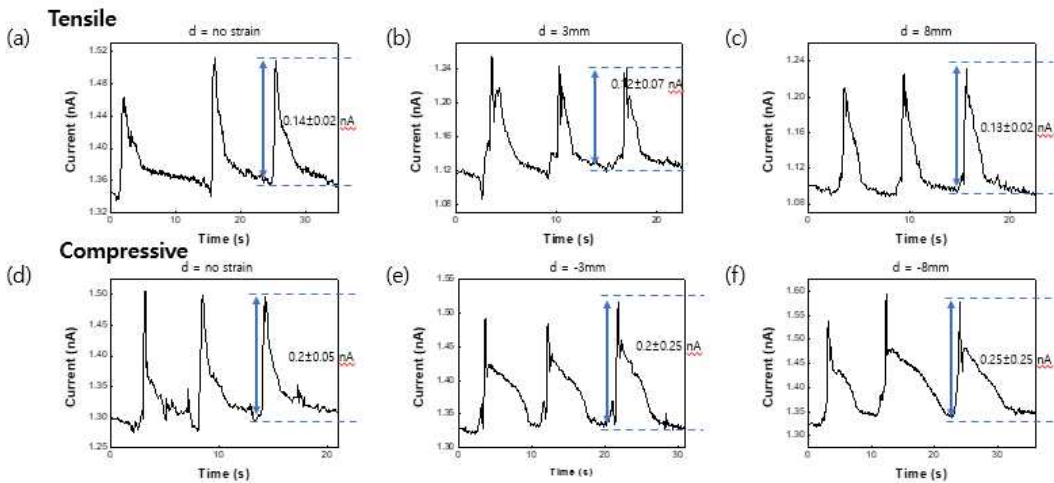


그림 3.4.4 N₂ 가스 열처리 600 °C에서의 MoS₂ 센서의 호흡 반응 특성

그림 3.4.5는 700 °C로 열처리한 결과이다. 그림 3.4.5 (a)와 같이 Stress를 가하지 않은 no strain 상태에서 변화폭은 약 0.4 nA에서 호흡을 하면 약 1.6 nA까지 증가하여 전류 변화량은 1.2 ± 0.2 nA이며 그림 3.4.5 (b) (c)와 같이 Tensile Strain을 가해 d_s 의 높이가 3mm, 8mm 일 때 호흡 시 각각 약 0.4 nA에서 약 0.7 nA, 약 0.45 nA에서 약 0.7 nA로 증가하였으며 전체적인 전류 변화량은 0.5 ± 0.1 nA, 0.25 ± 0.05 nA가 나왔다. 그림 3.4.5 (d)와 같이 Stress를 가하지 않은 no strain 상태에서 변화폭은 약 0.95 nA에서 호흡 시 약 1.3 nA까지 증가하여 전류 변화량은 0.35 ± 0.05 nA이며 그림 3.4.5 (e) (f)와 같이 Compressive Strain을 가해 d_s 의 높이가 -3mm, -8mm 일 때 호흡 시 각각 약 2.5 nA에서 3 nA, 약 4.9 nA에서 약 5.6 nA로 증가하였으며 전체적인 전류 변화량은 0.5 ± 0.1 nA, 0.7 ± 0.3 nA가 나왔다. 앞선 실험에서와 같이 Tensile Strain에서 전류값 감소, Compressive Strain에서는

전류값 증가되는 모습을 보였으나 열처리를 하기 전에 비해 전류 변화가 미약했다.

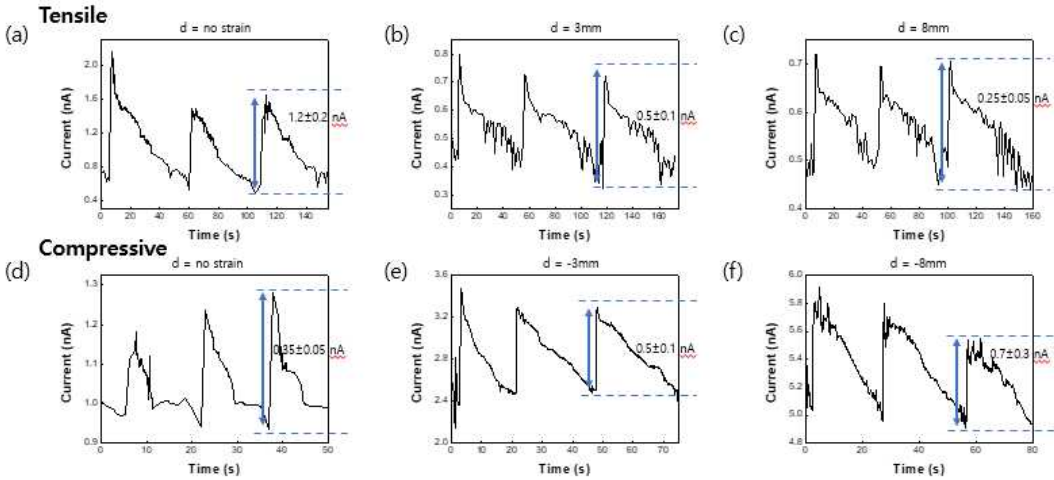


그림 3.4.5 N₂ 가스 열처리 700 °C에서의 MoS₂ 센서의 호흡 반응 특성

그림 3.4.6는 800 °C로 열처리한 결과이다. 그림 3.4.6 (a)와 같이 Stress를 가하지 않은 no strain 상태에서 변화폭은 약 0.09 nA에서 호흡을 하면 약 0.12 nA까지 증가하여 전류 변화량은 0.03 ± 0.005 nA이며 그림 3.4.6 (b) (c)와 같이 Tensile Strain을 가해 d_s의 높이가 3mm, 8mm 일 때 호흡 시 각각 약 0.08 nA에서 약 0.11 nA, 약 0.06 nA에서 약 0.14 nA로 증가하였으며 전체적인 전류 변화량은 0.03 ± 0.01 nA, 0.08 ± 0.02 nA가 나왔다. 그림 3.4.6 (d)와 같이 Stress를 가하지 않은 no strain 상태에서 변화폭은 약 0.005 nA에서 호흡 시 약 0.05 nA까지 증가하여 전류 변화량은 0.045 ± 0.005 nA이며 그림 3.4.6 (e) (f)와 같이 Compressive Strain을 가해 d_s의 높이가 -3mm, -8mm 일 때 호흡 시 각각 약 0.10 nA에서 0.19 nA, 약 0.12 nA에서 약 0.17 nA로 증가하였으며 전체적인 전류 변화량은 0.09 ± 0.02 nA, 0.05 ± 0.005 nA가 나왔다. 실험 결과 호흡에 대한 반응은 하나 열처리를 하기 전 실험에 비해 Tensile Strain과 Compressive Strain에서의 전류값 변화가 미약했다.

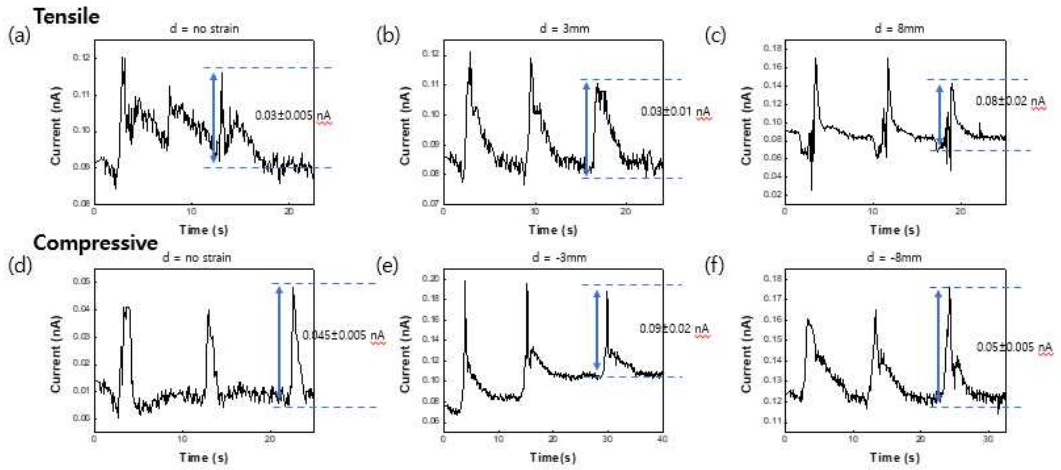


그림 3.4.6 N₂ 가스 열처리 800 °C에서의 MoS₂ 센서의 호흡 반응 특성

위의 결과처럼 열처리를 하고 호흡에 대한 센서의 성능이 감소된 이유는 그림 3.4.7와 같이 MoS₂ 결함에 따라 CO₂, N₂, H₂O 흡착 에너지가 다른데 N₂ 열처리에 의해 S vacancy가 감소하면 수분 흡착이 줄어들었기 때문에 센서의 습도 반응이 감소한 것으로 보인다.

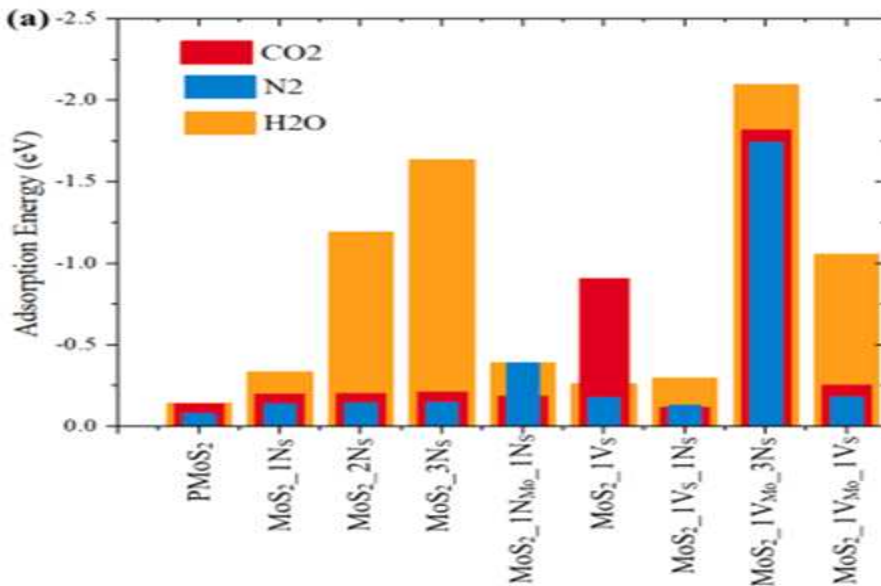


그림 3.4.7 MoS₂ 결함에 따른 CO₂, N₂, H₂O 반응[46]

제5절 MoS₂ 센서를 이용한 폐암 측정을 위한 쥐 호흡 실험

MoS₂ 센서를 가지고 다양한 질병을 검사할 수가 있다. 아세톤, 톨루엔, 황화수소가스는 각각 당뇨병, 폐암, 구취 환자에게서 더 높은 농도로 배출 된다.[47] 본 연구에서는 폐암, 즉 호흡에서 나오는 톨루엔 증가에 따른 전류 변화를 예측하여 폐암 진단을 위한 초기 연구를 수행하였다. 이를 위해 우선 100 %의 톨루엔을 가지고 앞서 제작된 수열 합성된 박막을 이용해 제작된 센서에 가져다 대는 방식으로 센서의 반응을 측정하여 보았다. 측정 방법은 그림 3.5.1과 같이 톨루엔을 면봉에 바른 후 센서에 가져다 대는 방식으로 측정하였으며 톨루엔을 바른 면봉이 센서에 근접해지면 센서의 전류값이 상승하는 것을 확인했다. 이는 10 nA의 변화값으로 기존 호흡 반응보다 훨씬 큰 변화량을 보였다.

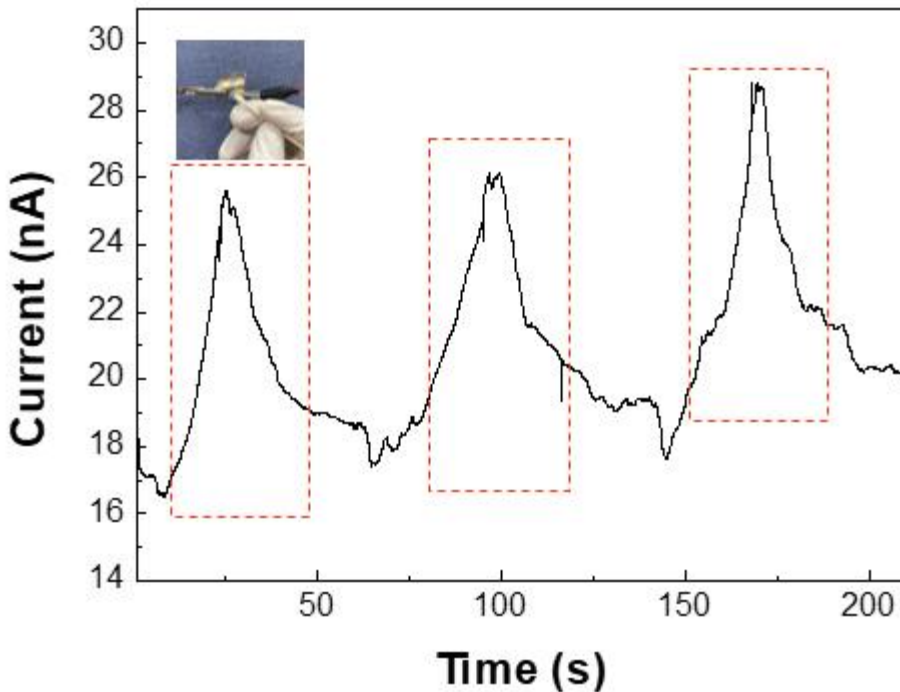


그림 3.5.1 MoS₂ 센서의 톨루엔 반응

이를 바탕으로 암에서도 반응을 하나 확인하기 위해 암세포를 주입 시키지 않은 쥐와 암세포를 주입한 쥐의 호흡 반응을 비교하였다. 그림 3.5.2를 보면 암세포는 대장을 통해 주입시켰고 폐로 전이 시켰다. 따라서 암세포를 주입한 쥐는 암세포를 주입하지 않은 쥐와 다르게 대장과 폐가 있는 부분이 볼록 튀어나온걸 확인 가능하다.

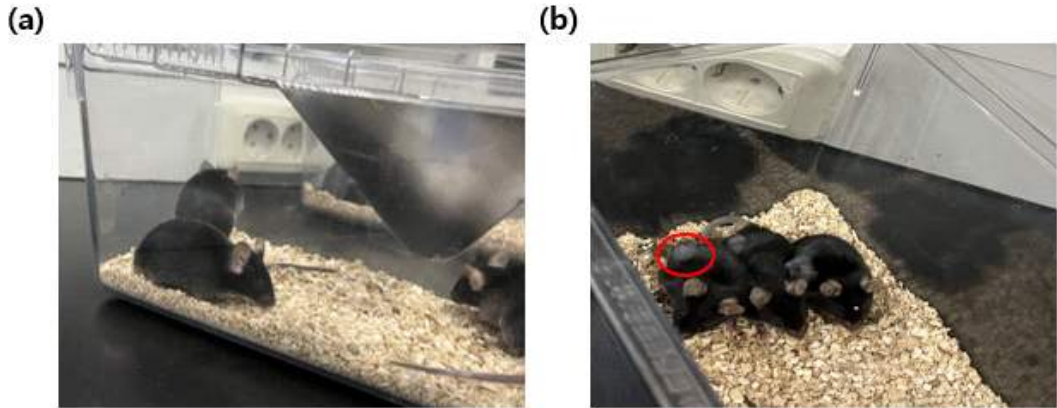


그림 3.5.2 (a) 암세포를 주입하지 않은 쥐 (b) 암세포를 주입한 쥐

센서 측정 방법은 그림 3.5.3과 같이 쥐를 홀더에 고정 시킨 후 코만 노출시켜 센서를 근처에 가져다 대는 방식으로 측정했다.

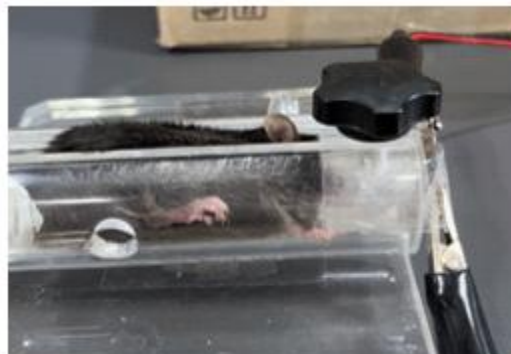


그림 3.5.3 쥐 호흡 측정 방법

그림 3.5.4는 암세포를 주입하지 않은 쥐의 0주에서 3주까지의 주 차별 호흡 반응 그래프이다. 0주와 1주의 응답 및 회복 시간은 각각 0.9 nA, 0.8 nA로 낮지만 2주차에는 5.5 nA, 3주차에는 12 nA로 상승하는 모습을 보였다. 이는 시간이 지날수록 쥐가 성장을 해서 호흡이 강해져 이러한 결과가 나온 것으로 생각된다.

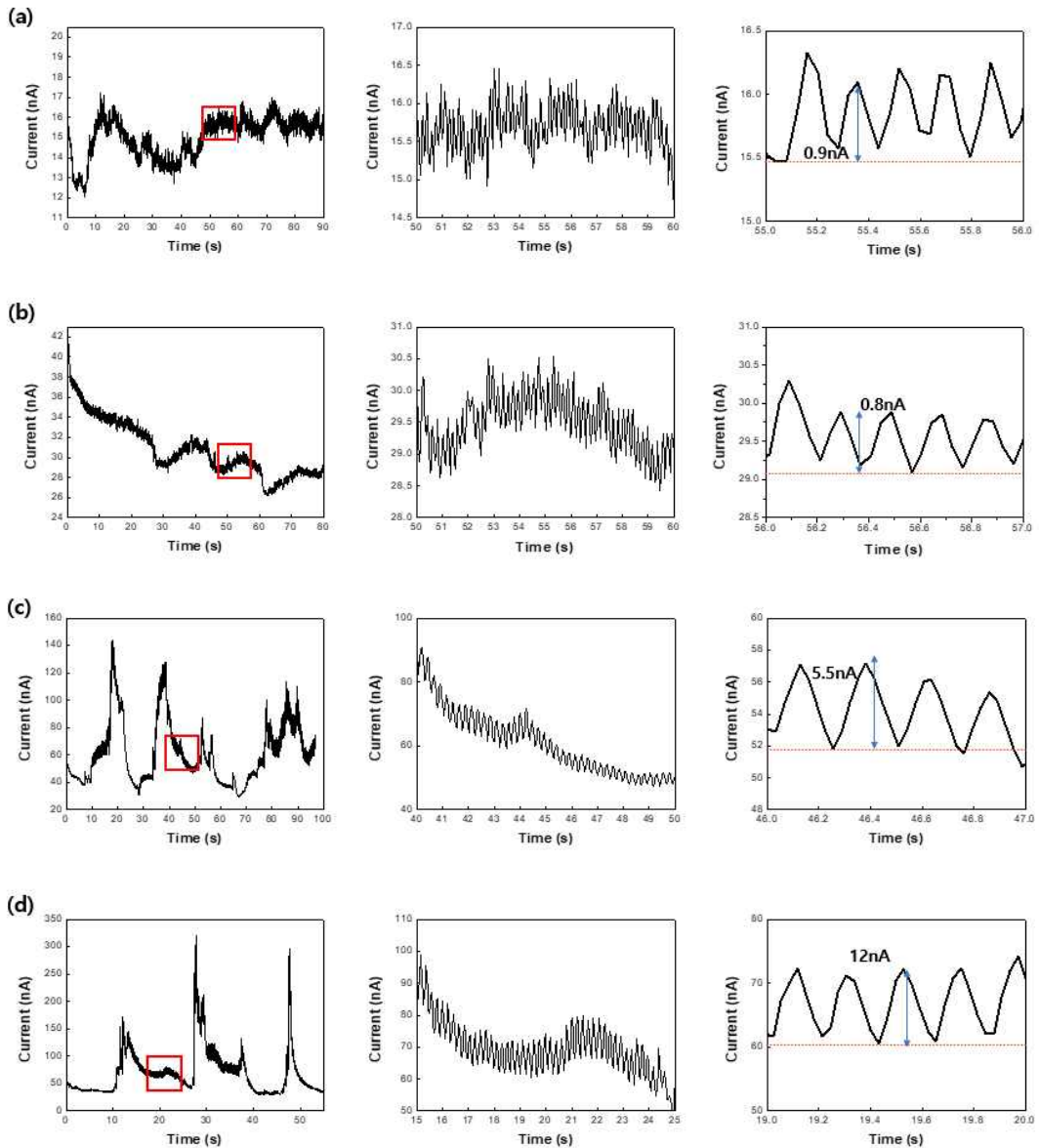


그림 3.5.4 암세포를 주입하지 않은 쥐의 주 차별 호흡 반응
(a) 0주차 (b) 1주차 (c) 2주차 (d) 3주차

그림 3.5.5는 암세포를 주입한 쥐의 0주에서 3주차까지의 주 차별 호흡 반응 그래프이다. 0주와 1주의 응답 및 회복 시간은 각각 0.6 nA, 0.5 nA로 암세포를 주입하지 않은 쥐와 같이 낮지만 2주차에는 12 nA, 3주차에는 150 nA로 암세포를 주입하지 않은 쥐에 비해 대폭 상승하는 모습을 보였다. 암세포를 주입하지 않은 쥐의 호흡 변화량인 12 nA에 비해 약 10배가 넘는 높은 전류값 증가가 발생하였다. 이는 시간이 지날수록 쥐가 성장을 해서 호흡이 강해지는거 뿐만 아니라 암세포에서 나오는 톨루엔 성분에 의해서 이러한 결과가 나온 것으로 생각된다. 이러한 결과를 본 실험에서 제작된 센서가 폐암을 진단 할 수 있는 센서로 활용 가능성을 나타낸다고 볼 수 있다.

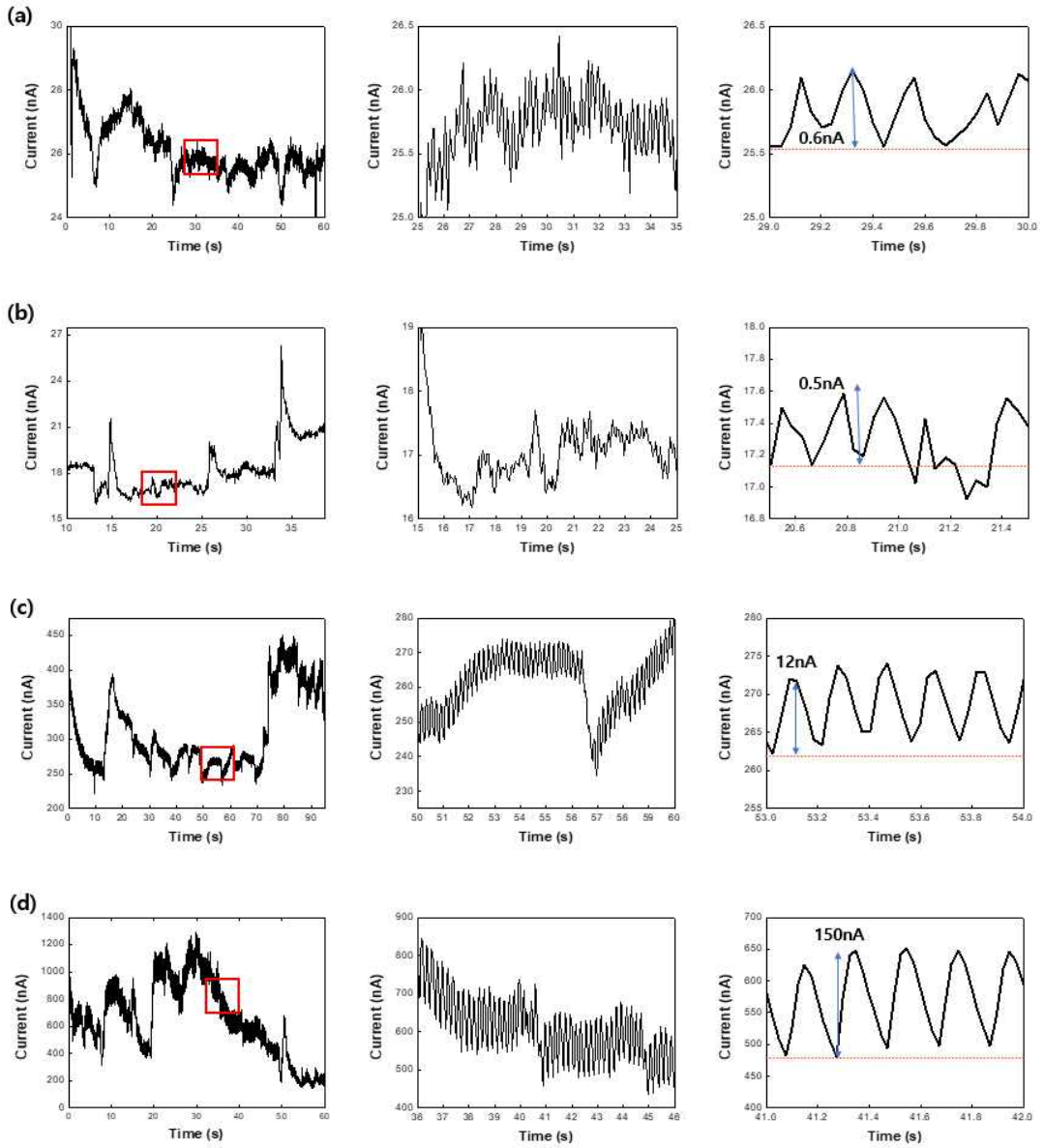


그림 3.5 암세포를 주입한 쥐의 주 차별 호흡 반응
 (a) 0주차 (b) 1주차 (c) 2주차 (d) 3주차

제 4장 결 론

본 연구에서는 이황화 몰리브덴을 가지고 웨어러블한 습도 센서 제작에 관해 연구했다. 화학적 기상 증착법과 수열 합성법을 통해 MoS_2 를 성장시켰다. 이 MoS_2 를 가지고 유연한 기판인 PET 기판 위에 센서를 만들기 위해 화학적 기상 증착법을 통해 성장시킨 MoS_2 는 트랜스퍼 과정을 거쳐 옮기고 전극 패턴을 올려주고 수열 합성법을 건조 시켜 파우더화 시킨 후 전극 패턴 위에 뿌려주는 방식으로 센서를 제작하였다. 제작한 센서의 압전 효과에 따른 전류 변화를 확인하였으며 이는 Tensile Strain을 가할 시 SBH의 증가로 인해 전자의 이동을 방해받아 전류값이 감소하였으며 반대로 Compressive Strain을 가할 시 SBH이 낮아져 전자 이동이 쉬워져 전류값이 상승하는 모습을 보였다. 또한 호흡에 대한 반응과 수분에 대한 반응을 테스트 하였으며 이 또한 SBH에 영향을 받는 것을 확인하였다. N_2 가스 분위기에서 열처리를 통하여 센서의 성능이 향상될거라 생각하였지만 오히려 성능이 저하되었다. 이는 MoS_2 결함에 따라 CO_2 , N_2 , H_2O 흡착 에너지가 다른데 N_2 열처리에 의해 S vacancy가 감소하면 수분 흡착이 줄어들었기 때문에 센서의 습도 반응이 감소한 것으로 보였다. 그리고 폐암 진단 여부를 확인하기 위해 수열 합성법으로 성장시킨 MoS_2 로 만든 센서를 가지고 톨루엔에 반응시켜 전류 변화를 확인하였으며 암세포를 주입한 쥐와 암세포를 주입하지 않은 쥐의 주차별 호흡을 측정하여 전류 변화를 확인하였다. 0주차에서는 암세포를 주입하지 않은 쥐와 암세포를 주입한 쥐의 호흡 시 전류 상승값은 0.9nA, 0.6nA로 비슷한 값이 나왔지만 3주차에서는 12nA와 150nA로 약 10배 정도 차이가 나타났다. 이는 암 환자에게서 톨루엔이 더 나오듯이 암에 걸린 쥐에게서도 톨루엔이 검출되어 이러한 결과가 나온 것으로 보여진다. 이러한 결과를 본 실험에서 제작된 센서가 폐암을 진단 할 수 있는 센서로 활용 가능성을 나타낸다고 볼 수 있다.

[참고문헌]

- [1] K. H. Guk, et al., "Evolution of Wearable Devices with Real-time Disease Monitoring for Personalized Healthcare." *Nanomaterials*, 9, (2019): 813.
- [2] Y. Lu, et al., "Multifunctional Flexible Humidity Sensor Systems Towards Noncontact Wearable Electronic." *Nano-micro Lett*, 14, (2022): 150
- [3] 김은진, "이황화 몰리브덴을 이용한 웨어러블 호흡 센서 연구" 석사학위논문, 조선대학교, 광주 (2022)
- [4] J. Zhao, et al., "Highly Sensitive MoS₂ Humidity Sensors Array for Nancontact Sensation" *Advanced Materials*, 29, (2017): 1702076
- [5] S. Lei, et al., "A Surface Acoustic Wave Humidity Sensor with High Sensitivity Based on Electrospun MWCNT/Nafion Nanofiber Films." *Nanotechnology*, 22, (2011): 265504
- [6] S. Yadav, et al., "Facile Synthesis of Molybdenum Disulfide (MoS₂) Quantum Dots and Its Application in Humidity Sensing." *Nanotechnology*, 30, (2019): 295501
- [7] G. Hassan, et al., "Wide Range and Stable Ink-jet Printed Humidity Sensor Based on Graphene and Zinc Oxide Nano Composite." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, (2018): 5806-5813
- [8] X. Guan, et al., "Flexible Humidity Sensor Based on Modified Cellulose Paper." *Sensors and Actuators B: Chemical*, 399, (2021): 129879

[9] M. Sajid, et al., "Liquid-assisted Exfoliation of 2D hBN Flakes Andtheir Dispersion in PEO to Fabricate Highly Specific and Stable Linear Humidity Sensors." Journal of Materials Chemistry C, 6, (2018): 1421

[10] J. Ren, et al., "Few-layer MoS₂ Dendrites as a Highly Active Humidity Sensor." Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 116, (2020): 113782

[11] G. U. Siddiqui, et al., "Wide Range Highly Eensitive Relative Humidity Sensor Based on Series Combination of MoS₂ and PEDOT:PSS Sensors Array." Sensors and Actuators B: Chemical, 266, (2018): 354-363

[12] G. Hassan, et al., "Highly Sensitive and Full Range Detectable Humidity Sensor Using PEDOT:PSS, Methyl Red and Graphene Oxide Materials." Scientific Peports, 9, (2019): 15227

[13] Z. Duan, et al., "Halloysite Nanotubes: Natural, Environmental-friendly and Low-cost Nanomaterials for High-performance Humidity Sensor." Sensors and Actuators B: Chemical, 317, (2020): 128204

[14] R. Si, et al., "TiO₂/(K,Na)NbO₃ Nanocomposite for Boosting Humidity -Sensing Performances." ASC Sensors, 5, (2020): 1345-1353

[15] M. Sajid, et al., "Highly Sensitive BEHP-co-MEH:PPV + Poly(acrylic acid) Partial Sodium Salt Based Relative Humidity Sensor." Sensors and Actuators B: Chemical, 246, (2017): 809-818

[16] Y. Komazaki, et al., "Stretchable, Printable, and Tunable PDMS-CaCl₂ Microcomposite for Capacitive Humidity Sensors on Textiles." Sensors and Actuators B: Chemical, 297, (2019): 126711

- [17] R. Alammouz, et al., "Highly Porous and Flexible Capacitive Humidity Sensor Based on Self Assembled Graphene Oxide Sheets on a Paper Substrate." *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 298, (2019): 126892
- [18] J. R. McGhee, et al., "Printed, Fully Metal Oxide, Capacitive Humidity Sensors Using Conductive Indium Tin Oxide Inks." *ACS Applied Electronic Materials*, 2, (2020): 3593-3600
- [19] X. Yu, et al., "Facile Fabrication of Flower-like MoS₂/nanodiamond Nanocomposite Toward High-performance Humidity Detection." *Sensors and Actuators B: Chemical*, 317, (2020): 128168
- [20] A. Rivadeneyra, et al., "Carbon Dots as Sensing Layer for Printed Humidity and Temperature Sensors." *Nanomaterials*, 10, (2020): 122446
- [21] X. Li, et al., "High-sensitive Humidity Sensor Based on Graphene Oxide with Evenly Dispersed Multiwalled Carbon Nanotubes." *Materials Chemistry and Physics*, 207, (2018): 135-140
- [22] W. Ahmad, et al., "Highly Sensitive Humidity Sensors Based on Polyethylene Oxide/CuO/Multi Walled Carbon Nanotubes Composite Nanofibers." *Materials*, 14, (2021): 1037
- [23] D. Zhang, et al., "Facile Fabrication of MoS₂-Modified SnO₂ Hybrid Nanocomposite for Ultrasensitive Humidity Sensing." *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, (2016): 14142-14149
- [24] V. S. Turkani, et al., "A Highly Sensitive Pprinted Humidity Sensor Based on a Functionalized MWCNT/HEC Composite for Flexible Electronics Application." *Nanoscale Advances*, 1, (2019): 2311-2322

- [25] D. Zhang, et al., "Humidity-Sensing Properties of One-Step Hydrothermally Synthesized Tin Dioxide-Decorated Graphene Nanocomposite on Polyimide Substrate." *Journal of Electronic Materials*, 45, (2016): 4275-4281
- [26] R. Zhang, et al., "Flexible Printed Humidity Sensor Based on Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/ Reduced Fraphene Oxide /Au Nanoparticles with High Performance." *Composites Science and Technology*, 168, (2018): 118-125
- [27] X. Zhang, et al., "Novel Printed Carbon Nanotubes Based Resistive Humidity Sensors." *2019 IEEE International Conference on Flexible and Printable Sensor and Systems*, (2019): 1-3
- [28] X. F. Jin, et al., "Inkjet-printed MoS₂/PVP Hybrid Nanocomposite for Enhanced Humidity Sensing." *Sensors and Actuators A: Physical*, 316, (2020): 112388
- [29] D. Burman, et al., "Highly Proton Conducting MoS₂/graphene Oxide Nanocomposite Based Chemoresistive Humidity Sensor." *RSC Actuators*, 6, (2016): 57424-57433
- [30] Z. Lou, et al., "Dual-mode High-sensitivity Humidity Sensor Based on MoS₂/Si Nanowires Array Heterojunction." *Journal of Alloys and Compounds*, 726, (2017): 632-637
- [31] D. Burman, et al., "Pt Decorated MoS₂ Nanoflakes for Ultrasensitive Resistive Humidity Sensor." *Nanotechnology*, 29, (2018): 57424-57433

[32] H. M. Zeeshan Yousaf, et al., "Highly Sensitive Wide Range Linear Integrated Temperature Compensated Humidity Sensors Fabricated Using Electrohydrodynamic Printing and Electro spray Deposition." *Sensors and Actuators B: Chemical*, 308, (2020): 127680

[33] H. Y. Jeong, et al., "Highly Stable and Sensitive Resistive Flexible Humidity Sensors by Means of Roll-to-Roll Printed Electrodes and Flowerlike TiO₂ Nanostructures." *Ceramics International*, 45, (2019): 985-992

[34] Z. Li, et al., "Facile Synthesis of Nitrogen Doped Ordered Mesoporous TiO₂ with Improved Humidity Sensing Properties." *Journal of Alloys and Compounds*, 742, (2018): 814-821

[35] N. M. Pereira, et al., "Aerosol-Printed MoS₂ Ink as a High Sensitivity Humidity Sensor." *ACS Omega*, 7, (2022): 9388-9396

[36] R. Fei, et al., "Giant Piezoelectricity of Monolayer Group IV Monochalcogenides: SnSe, SnS, GeSe, and GeS." *Applied Physics Letters*, 107, (2015): 173104.

[37] K. A. N. Duerloo, et al., "Intrinsic Piezoelectricity in Two-dimensional Materials." *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, (2012): 2871-2876.

[38] Y. W. Huan, et al., "Recent Advances in β -Ga₂O₃-Metal Contacts" *Nanoscale Research Letters*, 13, (2018):246

[39] J. M. Tullinani, et al., "Carbon-Based Materials for Humidity Sensing: A Short Review." *Micromachines*, 10, (2019): 232

[40] S. Kano, et al., "Respiratory Monitoring by Ultrafast Humidity Sensors with Nanomaterials: A Review." *Sensors*, 22, (2022): 1251

- [41] W. Wu, et al., "Piezoelectricity of Single-atomic-layer MoS₂ for Energy Conversion and Piezotronics." *Nature*, 514, (2014): 470-474
- [42] J. Y. Lee, et al., "Two-dimensional Semiconductor Optoelectronics Based on Van Der Waals Heterostructures." *Nanomaterials*, 6, (2016): 193.
- [43] M. Dai, et al., "Robust Piezo-Phototronic Effect in Multilayer γ InSe for High-Performance Self-Powered Flexible Photodetectors." *ACS Nano*, 13, (2019): 7291-7299
- [44] 오광근, "이황화 몰리브덴을 이용한 웨어러블 압전 센서 연구" 석사학위논문, 조선대학교, 광주 (2022)
- [45] T. Goswami, et al., "Ultrafast Carrier Dynamics of the Exciton and trion in MoS₂ Monolayers Followed by Dissociation Dynamics in Au@ MoS₂ 2D Heterointerfaces." *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10, (2019): 3057-3063.
- [46] F. M. Enejekwu, et al., "N-doping Enabled Defect-engineering of MoS₂ for Enhanced and Selective Adsorption of CO₂: A DFT Approach" *Applied Surface Science*, 542, (2021): 14855
- [47] S. J. Choi, et al., "WO₃ Nanofiber-based Biomarker Detectors Enabled by Protein-Encapsulated Catalyst Self-Assembled on Polystyrene Colloid Templates" *Small*, 12, (2016): 911-920