



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](#)

2024년 2월

석사학위논문

이황화 몰리브덴을 이용한
이산화탄소 감지 센서에 관한 연구

조선대학교 대학원

광기술훈공학과

신현식

이황화 몰리브덴을 이용한
이산화탄소 감지 센서에 관한 연구

Study on Carbon Dioxide Detection Sensors using
Molybdenum Disulfide

2024년 2월 23일

조선대학교 대학원

광기술훈공학과

신현식

이황화 폴리브덴을 이용한
이산화탄소 감지 센서에 관한 연구

지도교수 권민기

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2023년 10월

조선대학교 대학원

광기술공학과

신현식

신현식의 석사학위논문을 인준함

위원장 안 태 정 (인)

위 원 권 민 기 (인)

위 원 박 종 락 (인)

2023년 12월

조선대학교 대학원

목 차

ABSTRACT

제1장 서론	1
제2장 이론적 고찰	2
제1절 센서의 목적 및 응용	2
1. 기술의 다양성	2
2. 센서의 이차원 나노물질의 이점	6
제2절 Semiconductor 개요 및 소자	10
1. 반도체(Semiconductor)	10
1.1. 개요	10
2. 다이오드(diode)의 원리	11
3. 트랜지스터 (Transistor)의 원리	14
3.1. BJT (Bipolar junction Transistor)	14
3.2. FET (Field-effect Transistor)	15
3.3. TFT (Thin film Transistor)	18
4. 반도체 공정 과정	19
제3절 2D nano material의 소재 및 결합	21
1. MoS ₂ (Molybdenum Disulfide)	21
2. Van der Waals Force (반데르발스 힘)	22

제4절 PL, Raman Spectrum의 측정	26
1. PL	26
2. Raman Specturm	27
제5절 Ohmic, Schottky Contact 구조 및 영향	28
1. Ohmic Contact	28
2. Schottky Contact	29
제3장 실험방법 및 결과	30
제1절 PVD[Physical Vapor Deposition, Sputtering] ·	30
1. 물리기상증착법으로 제작된 이차원 나노물질 코팅 방법 ·	30
2. 가스 센서 제작과정 및 매커니즘(Mechanism)	32
3. 스퍼터링의 변수 조건	35
3.1. 기판 온도 변화에 따른 MoS ₂ 박막 합성 및 CO ₂ 반응성 ·	35
3.2. 인가 전력 변화에 따른 MoS ₂ 박막 합성 및 이를 이용한 CO ₂ 반응성	40
3.3. 성장 시간 변화에 따른 MoS ₂ 박막 합성 및 이를 이용한 CO ₂ 반응성	44
제2절 수열합성(Hydrothermal Synthesis)	51
1. 이차원 나노물질(수열 합성을 이용한 MoS ₂) 합성 방법	51
2. 수열 합성된 MoS ₂ 를 이용한 CO ₂ 센서 제작	53
3. 수열합성 온도 변화에 따른 MoS ₂ 박막의 합성 및 CO ₂ 반응성 분석	54
4. 수열 합성 시 MoS ₂ 질량비에 따른 MoS ₂ 박막의 합성 및 이	

를 이용한 센서의 CO ₂ 반응성	58
5. 수열합성 시간에 따른 MoS ₂ 박막의 합성 및 이를 이용한 센서의 CO ₂ 반응성	60
6. 교반 유, 무에 따른 MoS ₂ 박막의 변화와 이를 이용한 센서의 CO ₂ 반응성	63
제3절 n형, p형 도핑에 따른 MoS ₂ 박막을 이용한 센서의 CO ₂ 반응성	66
1. BVD(Benzyl viologen dichloride, N-Type)를 이용한 MoS ₂ 박막 의 n형 도핑 및 이를 이용한 센서의 CO ₂ 반응성	66
2. Nb(Niobium, P-Type) 이용한 MoS ₂ 박막의 n형 도핑 및 이를 이용한 센서의 CO ₂ 반응성	69
제4장 결론	76
[참고문헌]	77

표 목차

표 1. 상용화된 센서 측정 방식	4
표 2. 2D 물질 기반 가스 감지 장치	7
표 3. Work function chart	28
표 4. Sputtering 기본 조건	30
표 5. 코팅 온도를 제외한 스퍼터링 조건	35
표 6. 코팅 파워를 제외한 스퍼터링 조건	40
표 7. 성장 시간 변화에 따른 MoS ₂ 박막의 성장 조건	44
표 8. 열처리를 통한 p-MoS ₂ :Nb 활성화 및 이를 이용한 센서의 CO ₂ 반응시간 ...	72
표 9. 확산 시간에 따른 반응시간 및 Current Gap	73

그림 목차

그림 1. 가스 센서의 동향	2
그림 2. 센서의 구분	3
그림 3. 이황화 몰리브덴 물질의 형태	6
그림 4. 금속 물질에 따른 CO ₂ 환경에서의 Band diagram	8
그림 5. N형과 P형 반도체	10
그림 6. PN접합 포토 다이오드	11
그림 7. PIN 포토다이오드의 구조 및 원리	12
그림 8. APDiode 구조 및 원리	13
그림 9. NPN, PNP Transistor의 구조	14
그림 10. JFET의 구조 및 동작 원리	15
그림 11. FET 수직, 수평 단면도	16
그림 12. N-type MOSFET 구조	16
그림 13. 증가형 MOSFET 구조 및 기호	17
그림 14. 공핍형 MOSFET 구조 및 기호	17
그림 15. TFT의 4가지 구조	18
그림 16. 반도체 8대 공정 과정	19
그림 17. 식각 과정의 PR 제거 구조	20
그림 18. MoS ₂ 의 구조와 화학적 결합 방식	21
그림 19. 편극 발생으로 인한 반데르발스 상호작용	24
그림 20. (a) Force vs. r (b) Potential energy vs. r	25
그림 21. Photoluminescence 동작 원리	26
그림 22. 세 가지 유형의 Scattering 산란된 과정	27
그림 23. Ohmic Contact 구조	29
그림 24. Schottky Contact 구조	29
그림 25. Contact V-I Curve	29
그림 26. 스퍼터링 장비 내부도	30
그림 27. Shadow mask	30
그림 28. DC. RF Sputtering	31

그림 29. DC Sputtering Deposition 챔버 내부 모습	31
그림 30. CO ₂ 센서 제작 과정	32
그림 31. e-beam의 내부도 및 제작된 MoS ₂ 기반 센서의 단면도	32
그림 32. CO ₂ 반응성 측정 시스템	33
그림 33. X 5배율 이미지	35
그림 34. X 40배율 이미지	35
그림 35. 성장 온도 변화에 따라 성장 된 MoS ₂ 박막들의 스펙트럼	36
그림 36. 성장 온도 변화에 따라 성장 된 MoS ₂ 박막들의 E _{1_{2g}} 와 A _{1g} 의 Peak Gap ..	36
그림 37. 성장 온도 변화에 따라 성장 된 MoS ₂ 박막들의 Raman Intensity Ratio ..	37
그림 38. 성장 온도 변화에 따라 성장 된 MoS ₂ 박막의 XPS	38
그림 39. 성장 온도 변화에 따라 성장 된 MoS ₂ 박막을 이용한 센서의 CO ₂ 반응성 ..	38
그림 40. 온도별 MoS ₂ 표면 FE-SEM 이미지	39
그림 41. 인가 전력 변화에 따라 성장 된 MoS ₂ 박막의 스펙트럼	40
그림 42. 인가 전력 변화에 따른 MoS ₂ Raman gap	41
그림 43. 스퍼터링 중 이온화된 가스에 의해 성장 된 박막의 영향	42
그림 44. 코팅 파워에 따른 FE-SEM 이미지	42
그림 45. 코팅 파워에 대한 가스 센싱 테스트	43
그림 46. 코팅 시간에 따른 Raman Specturm	44
그림 47. 성장 시간 변화에 따른 MoS ₂ 박막의 XPS Spectrum	45
그림 48. 성장 시간 변화에 따른 MoS ₂ 박막들의 FE-SEM Cross Section (a) 5 min (b) 15 min (c) 30 min (d) 60 min	46
그림 49. 성장 시간 변화에 따른 MoS ₂ 박막들의 두께	46
그림 50. 코팅 두께에 따른 표면 형상	47
그림 51. 코팅 시간 변화에 따라 성장 된 MoS ₂ 를 이용한 CO ₂ 센서의 전류-전압 곡선 ..	47
그림 52. 코팅 시간 변화에 따라 성장 된 MoS ₂ 를 이용한 CO ₂ 센서 CO ₂ 주입 및 차단에 따른 전류 변화	48
그림 53. 코팅 시간 변화에 따라 성장 된 MoS ₂ 를 이용한 CO ₂ 센서의 단일 CO ₂ 주입 및 차단에 따른 전류값	49
그림 54. 코팅 시간에 따른 흡수율	49
그림 55. CO ₂ 농도 증가에 따른 전류 응답	50
그림 56. Gas In / Out에 따른 전류 전압 그래프	50

그림 57. MoS ₂ 수열 합성 계략도	51
그림 58. 수열 합성 제조 과정	52
그림 59. 수열 합성을 통한 CO ₂ 센서 제작 과정	53
그림 60. 수열 합성으로 성장 된 MoS ₂ 를 이용한 CO ₂ 센서 (표면 및 단면 이미지)	53
그림 61. 다양한 수열 온도 차이 합성된 MoS ₂ 박막의 특성	54
그림 62. 합성조건 180, 220 °C에서 성장 된 MoS ₂ 박막들의 XPS 스펙트럼 (a) S 2p, (b) Mo 3d	55
그림 63. 180, 220 °C에서 성장 된 MoS ₂ 박막들의 FE-TEM	55
그림 64. 다양한 수열 온도에서 성장 된 MoS ₂ 박막을 이용한 센서들의 반응성 결과 그래프	56
그림 65. 다양한 수열 온도에서 성장 된 MoS ₂ 박막을 이용한 센서들의 CO ₂ 인가 전, 후 전류 값 차이	57
그림 66. Moly : Sulfur 질량 비율 차이에 따라 합성된 MoS ₂ 박막들의 Raman Spectrum	58
그림 67. Moly : Sulfur 질량 비율 차이에 따라 합성된 MoS ₂ 박막들의 표면 SEM 이미지	58
그림 68. 다양한 수열 온도에서 성장 된 MoS ₂ 박막들을 이용한 센서들의 반응성 결과 그래프	59
그림 69. 수열 합성 시간에 따른 MoS ₂ 박막 Raman Spectrum	60
그림 70. 수열합성 시간에 따른 MoS ₂ 박막 파우더 직경 크기	61
그림 71. 수열합성 시간에 따른 MoS ₂ 박막을 이용한 센서들의 전류 - 전압 곡선	61
그림 72. 수열합성 시간에 따른 MoS ₂ 박막을 이용한 센서들의 CO ₂ 반응성	62
그림 73. 교반 전, 후 이미지	63
그림 74. 교반 전, 후 파티클 사이즈 이미지	63
그림 75. CO ₂ 를 선형적으로 증가했을 때 전류 값의 변화	64
그림 76. 교반 전, 후 가스 In / Out 그래프 특성	64
그림 77. BVD Doping 과정	66
그림 78. BVD 도핑 후에 MoS ₂ 박막을 이용한 TFT 구조의 V-I Curve, V _g -I _d Curve, V _{ds} -I _d Curve 특성	67
그림 79. RTA방식과 BVD 도핑된 센서 단면도	67
그림 80. 제작된 센서들의 CO ₂ 가스 반응	68

그림 81. BVD 도핑된 MoS ₂ 을 이용한 센서들의 CO ₂ In / Out 시 전류 값 차이 특성	68
그림 82. Nb Doping 과정	69
그림 83. Nb 도핑 후에 V-I Curve, V _g -I _d Curve, V _{ds} -I _d Curve 특성	70
그림 84. E-Beam (Electron Beam)과 제작된 센서의 단면도	70
그림 85. Nb 도핑된 MoS ₂ 와 Au 금속 사이의 밴드 구조	71
그림 86. 열처리를 통한 p-MoS ₂ :Nb 활성화 및 이를 이용한 센서의 CO ₂ 반응성	72
그림 87. 열처리를 통한 p-MoS ₂ :Nb 활성화 및 이를 이용한 센서의 CO ₂ 흡착 그래프 특성	73
그림 88. Nb 도핑 전, 후 MoS ₂ 박막을 이용한 센서의 반응속도 및 응답성 그래프	74
그림 89. 도핑 전, 후 Rise Time, Fall Time 측정 데이터	74

ABSTRACT

Study on Carbon Dioxide Detection Sensors using Molybdenum Disulfide

Hyun-sik Shin

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

Department of Photonic Engineering

Graduate School of Chosun University

In this study, we proposed, investigated, and evaluated the development of a CO₂ gas sensor made of functional nanomaterials to monitor CO₂ gas emitted during human respiration. We used two-dimensional nanomaterials as a process to improve the performance of gas sensors, found conditions in the environment that could be variables in the performance of the sensor, and used the processes of sputtering (PVD) and hydrothermal synthesis. By comparing and analyzing the proposed sensors, the capabilities of the gas sensor were evaluated through various variable conditions (ratio, temperature, time, doping, and wavelength). Through the doping process, the sensitivity of the 2D TMDc-based gas sensor was improved by changing the bandgap of the existing MoS₂ material, and the difference in response time and current value when a wavelength was applied under carbon dioxide conditions was improved. Finally, a sensor based on Au/Nb/MoS₂ was manufactured, and the wavelength was applied to a non-contact CO₂ material to improve sensitivity and expand the responsiveness of the sensor. These results show that MoS₂-based sensors of 2D TMDc materials will be used in the future. It shows that it can be expanded by being applied to various industrial fields, optical and agricultural sensors. The chemical sensing applications of IoT have garnered significant attention for the real-time detection of environmental pollutants, which is

crucial not only for the medical diagnosis of various diseases but also for taking preventive measures. Although diverse sensor types have been developed and implemented, they often face challenges such as slow responsiveness, limited detection ranges, chemical instability, bulky sizes, high power consumption, and persistently high costs. Recently, 2D nanomaterials with semiconductor characteristics, such as TMDs (Transition Metal Dichalcogenides), have emerged as an alternative solution. Their attributes including low power consumption, high mobility of charge carriers, lightweight nature, high stretchability, reliable mechanical strength, excellent optical transparency, and outstanding environmental stability make them excellent candidates for flexible devices. Particularly, the large surface-to-volume ratio of 2D materials has gained attention in chemical sensing applications. However, there's been substantial research on highly reactive gases like moisture, ammonia, and NO_2 . In contrast, there's a scarcity of research concerning the detection of carbon dioxide (CO_2), which is highly demanded in various fields like healthcare, air purification, and smart agriculture. In this study, we aimed to enhance the performance of CO_2 sensors utilizing the 2D nanomaterial MoS_2 . We grew MoS_2 thin films using various synthesis methods such as sputtering (PVD) and hydrothermal synthesis, and endeavored to improve reactivity through various process parameter conditions (ratios, temperatures, times, doping). These outcomes demonstrate the potential utilization of MoS_2 -based sensors using 2D TMDc materials for CO_2 detection across various fields. This suggests the possibility of extending their application not only to diverse industrial sectors but also to optical and agricultural sensors.

제1장 서론

이산화탄소 (CO_2)는 지구상의 생명에 필수적이며 여러 생물학적 및 산업 과정에서 중요한 역할을 한다.[12] 또한 대기 중 CO_2 농도의 상승은 지표면 온도 상승과 해양산성화를 촉발시켜 기후 변화의 주요 원인 중 하나로 작용한다. 게다가 고농도의 CO_2 에 장기간 노출되는 것은 인체에도 유해할 수 있다. 따라서 CO_2 의 감지와 모니터링은 그 영향을 이해하고 제어하기 위해 필수적이다. 현재 다양한 원리를 기반으로 한 CO_2 감지를 위한 센서가 개발되어 왔다. 광 흡수, 전기 저항, 필드 효과 트랜지스터, 암페로미터 등 다양한 원리가 사용되었다. 그러나 기존의 CO_2 센서는 종종 높은 비용, 무게, 크기 및 내구성 부족과 같은 한계가 있다. 보다 널리 사용 가능하고 실용적으로 사용하기 위해 저렴하고 견고하며 저전력 소모 기기가 필요하다. 최근 초박막 저차원 반도체 합성으로 인해, 이차원 (2D) 소재 기반 가스 감지 기술이 높은 밀도, 저전력 및 높은 감도의 가스 센서 기기 구축에 큰 관심을 끌고 있다. [3] 2D 소재의 원자 수준 두께에 내재된 고유한 특성으로 인해, 이러한 소재의 고표면적 대부피 비율을 활용한 구성된 가스 센서는 높은 감도와 복구 효율을 기대할 수 있다. 큰 표면적 대부피 비율 외에도, 2D 소재는 우수한 반도체 또는 전도 특성을 가지며, 이는 가스 감지 기기 응용에서 유망하다. 또한 2D 소재는 표면에서만 아니라 비교적 약한 반데르발스 간층력으로 인해 층 사이에서도 수정될 수 있다. 하지만 현재까지 O_2 , NO_2 , NH_3 등 반응성 가스들에 대한 연구들이 많이 진행되고 있지만 CO_2 등 불활성 가스에 대한 연구는 드물게 진행되고 있다. 또한 기존 연구들은 감지가 된다는 보고들이 대부분이고 센서의 성능향상에 대한 연구는 간헐적으로 진행되고 있는 실정이다. 본 연구에서는 스퍼터링과 수열합성 과정을 통해 이황화몰리브덴 (MoS_2) 박막의 결정 구조, 품질 및 전극 물질, 구조에 따른 반응성을 분석하고, 도핑 및 과장을 인가하여, CO_2 감지 효과를 증가시키고자 했다.

제2장 이론적 고찰

제1절 센서의 목적 및 응용

1. 센서 기술의 종류 및 특징

센서 기술은 다양한 산업 분야에서 필수적인 역할을 하고 있습니다. [1] 문명의 발전과 함께 삶의 질 향상을 위한 기술이 급속히 발전하고 있으며, 이에 따른 환경 오염 문제도 중요한 사회적 이슈로 부각 되고 있습니다. 특히, 대기질 오염 증가에 따른 인간 건강에 대한 위협이 커지면서, 대기 오염 감시 및 경고 시스템에 대한 관심이 높아지고 있습니다. 공기질 산업은 실내 오염으로 인한 다양한 질병의 위험성과 다중이용시설의 공기 질 문제를 해결하기 위해 활성화되고 있다.

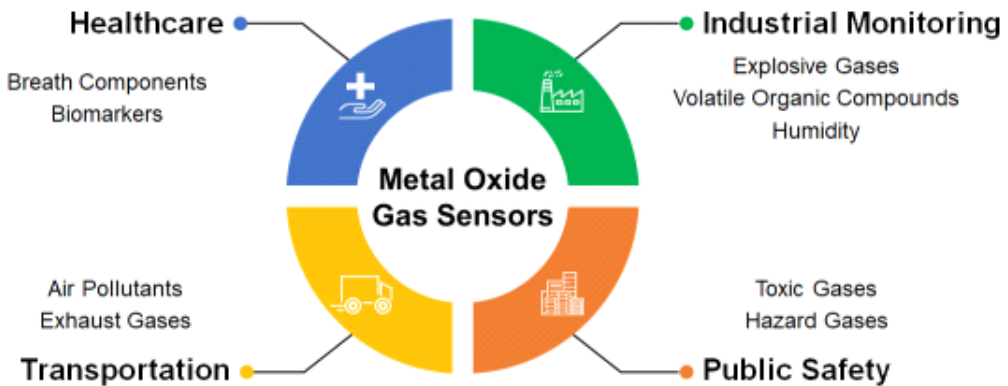


그림 1. 가스 센서의 동향

산업 발전과 작업 환경에서 발생하는 가스 및 화학물질로 인한 산업 재해, 생체지표 가스 검출을 통한 비용 효율적인 진단, 속도적인 측면에서의 센서 개발은 필수적입니다. 황화물, 질소산화물, 탄화물, 휘발성 유기 화합물 등 인체에 유해한 가스를 정확하게 측정하고 분석할 수 있는 가스 센서는 재해 방지 및 개인 건강 진단에 중요한 역할을 합니다. 우리는 특히 농업과 공업 분야에 초점을 맞추어 CO₂ 센서 기술을 개발하고 있습니다. 선진국에서는 미세먼지의 물리적 및 화학적 특성을 실시간으로 분석할 수 있는 기술을 선도하며 환경산업에서 중요한 역할을 하고 있습니다. 센서는 특정 현상에 대한 선택성을 갖기 위해 필요하며, 이를 위해 물리

센서, 화학 센서, 바이오센서 등 다양한 변환 방법이 사용됩니다. 바이오센서는 화학 센서의 낮은 선택성을 생체의 식별 능력으로 보완하는 센서입니다. 센서의 선택성을 높이기 위해 재료의 특성, 구조, 신호 처리 방법 등 여러 요소를 조합하여 센서를 제작합니다.

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

그림 2. 센서의 구분

센서는 5가지의 구분으로 나누어진다. 감지대상별, 감지방식별, 집적도별, 구현기술별, 적용 분야별로 나누어지며, 가스 센서의 측정 방식(원리)은 다양한 분류가 있으나 가스를 검출하는 원리에 따라 분류하면 광학식, 접촉식, 복합식으로 나눌 수 있고, 광학식은 가스분자의 화학반응이 일어나지 않는 비접촉식이며, 접촉식은 가스분자와 반응물질 간에 직접 접촉되는 방식, 복합식은 광과 화학반응이 발생하는 원리이다. 전기화학 센서는 전기 화학적인 반응을 통해서 가스의 농도를 측정한다. 대상 가스가 센서의 전극과 반응하여 전류가 발생하는데, 이 전류의 크기가 가스 농도에 비례하게 된다 주로 일산화탄소, 이산화황, 오존 등의 가스 측정에 주로 사용된다. 반도체 센서의 경우 반도체 재료인 전기 전도도가 주변 가스 농도에 따라 변화하게 된다. 가스 센서 표면에 흡착되면 전도도가 바뀌며, 이 변화를 측정해서 가스 농도를 판단하게 되고, 주로 가정용 가스 누출 감지 센서나, 가연성 및 유독 가스 측정에 사용된다. 뿐만 아니라 적외선 센서, 광이온화 센서 등등 많은 다양한 센서들이 존재하지만, 그 중 크기와 가격에 장점이 크며 향후 재현성, 가스 선택성, 반응성 개선을 통해 상용화가 가능한 반도체식 가스 센서에 초점을 맞춰 본 연구는 진행됐다.

항목	접촉식		광학식
구분	전기화학식	반도체식	NDIR
측정원리	산화 환원 반응에 의한 기전력 측정	전기 저항의 변화량 측정	가스 분자의 고유 흡수파장이용
가스선택성(1)	보통	나쁨	우수
재현성(2)	우수	나쁨	우수
수명(3)	단수명, 2~6년	단수명, 2년~6년	장수명, 10년 이상
측정한도(4)	우수	보통	보통
온습도간섭	높음	높음	낮음
크기	중형, 소형	소형	중형
단가	중,고가	저가	중,고가

표 1. 상용화된 센서 측정 방식

접촉식 반도체 가스 센서는 가스와의 접촉에 따른 전기전도도 변화를 감지하는 방식으로 작동합니다. 대부분의 경우 고온에서 안정적인 금속 산화물이 사용되며, 이러한 금속 산화물은 주로 n형 또는 p형 반도체의 성질을 나타냅니다. 이러한 반도체식 가스 센서는 높은 감도와 저렴한 비용으로 가정용 경보 시스템에 널리 사용되지만, 습도에 민감하고 다양한 종류의 가스에 영향을 받는 단점이 있습니다. 그럼에도 불구하고, 소형화와 저렴한 비용으로 인해 대량 수요처에 활용되고 있습니다. 그러나 높은 작동 온도로 인해 전력 소비가 증가하고, CMOS 기술이나 유연한 전자 시스템과의 통합이 제한되는 문제가 있습니다. 이로 인해 상온에서 작동하는 새로운 나노구조 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있습니다. 저항성 및 FET 기반의 반도체식 가스 센서는 제조 공정이 간단하고 비용이 저렴하며 소형화가 가능해 감지 기술 분야에서 큰 잠재력을 가지고 있습니다. 상용화된 반도체식 가스 센서의 대표적인 물질로는 SnO₂, In₂O₃, WO₃ 등의 금속 산화물이 있습니다. 이러한 물질들은 고온에서 안정적이지만 각각의 단점이 있습니다. 예를 들어, SnO₂는 감도가 낮아지는 문제, In₂O₃는 습도의 영향을 크게 받는 문제, WO₃는 저전력 구동 시 여러 성능 지표들이 감소하는 문제가 있다.

뿐만 아니라 반도체 가스 센서는 높은 감도와 단순한 사용법, 저렴한 가격으로 인해 가정용 경보 시스템에서 많이 사용되며, 이러한 센서들은 환경 인터넷에서의 넓은 적용을 위한 한계점이 있다. 이는 센서가 높은 작동 온도(보통 300°C 이상)를 필요로 하기 때문에 전력 소비가 많아지고, 이로 인해 CMOS 기술이나 유연한 전

자 시스템과의 통합에 제약이 생깁니다. 이에 따라, 상온에서도 작동할 수 있는 가스 센서를 만들기 위한 새로운 나노 구조 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있습니다. 이러한 새로운 재료는 낮은 온도에서도 높은 성능을 발휘할 수 있는 반도체 기반 저항성/전계 효과 트랜지스터(FET) 센서는 제조 공정이 쉽고, 비용이 저렴하며, 소형화 및 기존 집적 회로와의 통합으로 인해 감지 기술에서 최고의 잠재력을 지니고 있어, 많은 관심을 받고있는 연구 분야이다.

2. 가스 감지 센서 응용에 대한 이차원 나노물질의 이점

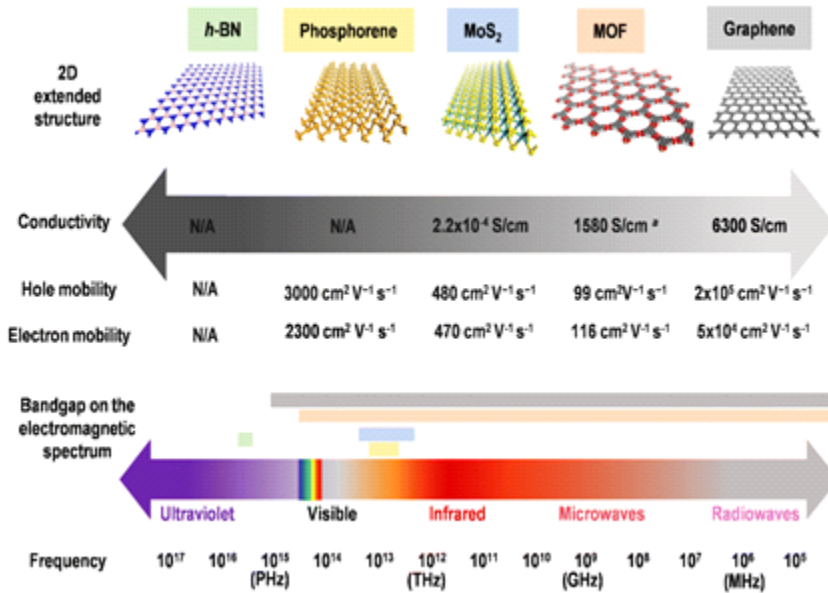


그림 3. 이차원 나노 소재들의 특징

그림 3은 이차원 재료 물질들[7]이다. 수 나노미터에서 수 센티미터에 이르는 다양한 두께를 가지며 양한 두께를 가지며 고 이동도, 높은 감도, 빠른 반응 속도 및 화학적 안정성과 반도체 특성가져 가스 흡착등 외부 변화를 감지하기 좋은 구조를 가지고 있다. 또한 저전력 소비, 이동전하의 높은 이동성, 가벼움, 높은 신축성, 안정한 기계적 강도, 탁월한 광 투과성 및 우수한 환경 안정성은 이차원 재료들이 가스 센서를 제작하기 위한 좋은 소재임을 보여준다. 전기 변환을 통한 화학 검출에 유용하고 뛰어난 물리, 화학적인 특성을 보여준다. 그중에서도 육각형 결정 구조를 지닌 원자적으로 얇은 2차원 재료 2D 화합물은 많이 사용되어 왔다. 센서 유형, 변환 메커니즘 및 고유 특성에 따라 2D 재료는 센서 성능을 크게 향상시킬 수 있다. 2D 재료는 벌크 재료에 비해 민감한 감지를 제공하는 놀라운 특성을 가지고 있다. 우수한 평면 내 안정성과 분자 상호 작용을 해 확장된 표면과 같은 몇 가지의 특징을 가지고 있으며, 특히 밴드갭 에너지가 1.2 ~ 1.8 eV와 같은 고유한 광학 및 전기적 특성 2H의 MoS₂는 광전자 공학의 다양한 잠재적 응용 분야에 대한 잠재적 후보로 여겨진다, 나노물질은 벌크 물질에 비해 상당한 장점이 있기때문에 능

동 감지 물질로 사용하는 것에 대해 광범위한 연구가 수행되어왔다. 작은 크기와 큰 표면적은 물질 전달에 이상적이며 향상된 신호 대 잡음비는 지금까지 활용된 전기화학 센서의 주요 특징이다. 그러한 특성 때문에 전기화학 센서의 감지 전극으로 널리 사용된다.

Materials	Synthesis route	Sensing platform	Gases	LOD		
MoS ₂	CVD	MoS ₂ FET	NO ₂	20 ppb (NO ₂)		
			NH ₃	1 ppm (NH ₃)		
	CVD	MoS ₂	CO	500 ppm (CO)		
			CO ₂	5000 (CO ₂)		
	CVD		MoS ₂	NO ₂	0.1 ppb	
	Solvothermal & <i>in situ</i> polymerization		PANI/MoS ₂ /SnO ₂	NH ₃	200 ppb	
	Hydrothermal		Co-MoS ₂	NO ₂	100 ppm	
	Intercalation-assisted exfoliation		MoS ₂ TFT	NO ₂	2 ppb	
	Micromechanical exfoliation		MoS ₂	NO ₂	—	
				NH ₃		
Mechanical exfoliation		MoS ₂ /GaSe	NO ₂	20 ppb		
WS ₂	Hydrothermal		MoS ₂ @SnO ₂ nanocomposite	NO ₂	10 ppm	
	Drop-casting		MoS ₂ /ZnO nanohybrid	NO ₂	0.2 ppb	
	Drop coated and		Au-SnO ₂ -co-decorated WS ₂ NS	CO	—	
	Wet-chemical precipitation		WS ₂ /PbS	NO ₂	~20 ppb	
	Hydrothermal		WS ₂ /MWCNTs	TMA	76 ppb	
g-C ₃ N ₄	Hydrothermal		WS ₂ nanosheets	NO ₂	10 ppm	
					8 ppm	
	Electron beam evaporation.		WS ₂ /CuO	NH ₃	5 ppm	
MXene	Poly condensation		g-C ₃ N ₄ /GaN NRs	NO ₂	—	
					50 ppm	
	<i>In situ</i> growth		TiO ₂ /Ti ₃ C ₂ T _x	g-C ₃ N ₄ - C/g-C ₃ N ₄	NO ₂	50 ppm
						30 ppm
	Ultrasonic spray pyrolysis		Ti ₃ C ₂ T _x /ZnO	NO ₂	100 ppm NO ₂	
	Wet chemical precipitation		MXene/Co ₃ O ₄	HCHO	0.01 ppm	
	Hydrothermal		SnO ₂ /MXene	NO ₂	30 ppb	
	Hydrothermal		SnO-SnO ₂ /Ti ₃ C ₂ T _x	Acetone	100 ppm	
	LiF + HCl		Ti ₃ C ₂ T _x /WO ₃	NO ₂	50 ppm	
	Hydrothermal		Co ₃ O ₄ @PEI/Ti ₃ C ₂ T _x	NO _x	30 ppb	
DMSO-treated Ti ₃ C ₂ etched powder		Ti ₃ C ₂ T _x MXene	NH ₃	500 ppm		

표 2. 2D 물질 기반 가스 감지 장치

표 2[15] 2D 재료를 기반으로 하는 다양한 가스 감지 시스템을 간략하게 요약한 것이다. 다양한 이차원 물질 중 MoS₂, WS₂, SnS₂, FeS₂ 및 Ni₃S₂는 최근 다양한 분석 물질을 결정하는 감지 전극으로 활용되고 있다. 표 2에서 제시된 물질과 제작 방법에 따라 측정된 가스와 범위가 달라진다. 이차원 전이금속 디칼코게나이드 (TMD)는 전이금속(M) (Mo, W 등)과 칼로젠(X) (S, Se 등)이 MX₂ 형태로 구성

된 원자적으로 얇은 물질이다. 이러한 물질들은 전계효과 트랜지스터(FET)나 광검출기와 같은 나노전자소자에 유용한 2차원 반도체 나노물질로 주목받고 있다. 다양한 응용 분야 중에서 2D TMD는 실온에서 높은 감도로 인해 가스 감지 재료로 큰 관심을 받아왔다. 이는 가스 센서의 저전력 작동을 가능하게 하며, 100~400 °C 범위의 온도에서 가열이 필요한 산화물 반도체 기반 가스 센서를 대체할 수 있게 된다. 결과적으로 2D 가스 센서에 대한 연구는 가스 감도 향상을 위해 MoS₂, WS₂, WSe₂, SnS₂와 같은 다양한 종류의 TMD 재료로 확장되고 유연한 전자 장치에 이용된다. 본 연구에서는 MoS₂(이황화 몰리브덴)을 이용해서 CO₂ 가스 센서를 제작했다. MoS₂ 기반 센서는 CO₂에 대해 높은 선택도를 갖도록 설계되어, 안정성과 내구성이 우수하여 다양한 환경 조건에서 장기간 사용이 가능하다는 장점이 있다. 뿐만 아니라 상용화된 가스 센서의 금속산화물의 단점을 보완하고, MoS₂의 층 수를 조정하여 조절할 수 있어 CO₂ 측정을 포함한 특정을 감지할 수 있음을 보여준다. 넓은 확장 가능성이 있어 광범위하게 적용될 수 있다는 이황화 몰리브덴의 장점을 이용해서 다양한 조건하에 센서의 성능을 극대화 시키고 반응성의 향상을 개선시킬 수 있는 방향으로 연구를 진행했다.

MoS₂의 물질의 기본적인 구성[6,,9,16]은 1T, 2H, 3R의 형태로 Trigonal, Hexagonal, Rhombohedral의 형태로 구성되어 있다. 이러한 구조의 형태는 원자의 각도와 다각의 모양 격자를 가지게 되며, 각 구조는 특정한 원소나 화합물이 구조 내 원자들의 위치와 결합에 따라 고유한 전기적, 기계적, 광학적인 특성을 갖게 되며, 이황화 몰리브덴은 CO₂의 전환을 보다 효율적으로 만드는데 도움을 준다.

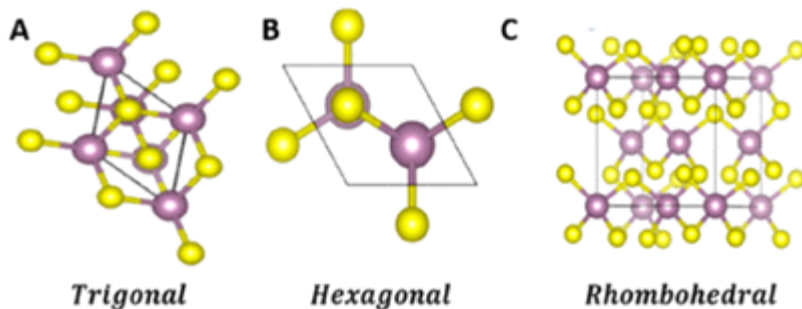


그림 3. 이황화 몰리브덴 물질의 형태

CO₂의 실제 화학적 변형은 다른 반응물의 존재, 물리적 조건(온도 및 압력 등), 사용된 이황화 몰리브덴의 특성을 비롯한 다양한 요인에 따라 달라지게 되며, 이러한

장점을 토대로 다양한 이황화 몰리브덴의 합성 방법 중 필름형태의 Sputtering 방법과 파우더 형태의 수열합성의 방법을 제안하여, 다양한 변수 조건을 통해 가스 센서의 능력을 평가했다. 뿐만 아니라 Nb(니오븀)도핑을 통해서 기존의 물질이 가지고 있던 밴드 갭의 변화를 통해서 2D TMD MoS₂기반 가스 센서의 감도를 향상시켰다. CO₂ 가스가 MoS₂에 흡착되면 가스가 전자공여체이기 때문에 MoS₂의 가 전자대 수준이 아래로 이동하게 됩니다.. 따라서 SBH(Schottky Barrier Height)가 증가하여 전류전송이 어려운 현상을 Au/Nb/MoS₂의 도핑 과정을 통해서 전류전송 능력을 증가시켰다.

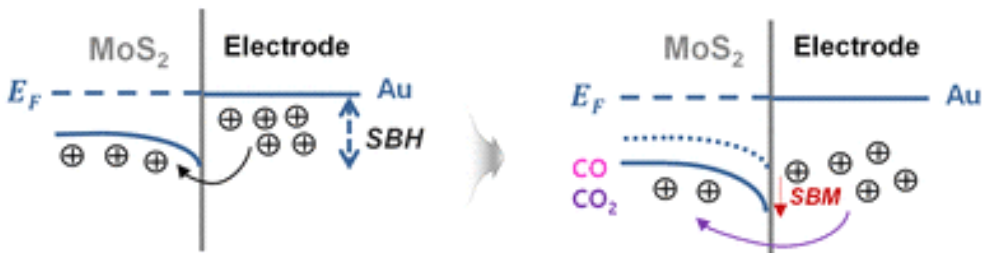


그림 4. 금속 물질에 따른 CO₂ 환경에서의 Band diagram

금속 종류의 SBH를 제어함으로써 비반응성 가스인 CO₂를 감지할 수 있게 된다.[8,10] 따라서 동일한 2D TMC 재료에 대해 서로 다른 전극을 선택하거나 도핑 함으로써 가스 센서에 대해 선택적으로 가스 응답을 달성할 수 있게 된다. 단층 MoS₂ 기저면의 화학적 활성화와 감도를 향상시키는 다양한 방법, 특히 결합 및 금속 도핑이 단층 MoS₂의 물리적, 화학적인 특성을 향상시킨다는 것을 의미하고, Nb의 경우 Mo보다 좋은 용해도와 d-궤도 전자 점유율이 하나 적은 전이 금속이기 때문에, Nb로 MoS₂를 도핑하면 고농도의 정공 캐리어가 주입되고, MoS₂ 가스 센서의 선택성과 가스 방향을 향상시킬 수 있게 된다. 본 연구실에서는 다양한 방식[화학 기상증착법(CVD, Chemical Vapor Deposition), 물리기상증착법(PVD, Physical Vapor Deposition), 수열합성(Hydrothermal synthesis), 기계적 박리법 등]으로 MoS₂를 합성할 수 있다. 그 중 본 연구에서는 물리기상증착법{PVD, Sputter}과, 수열합성[Hydrothermal synthesis]를 사용하여 CO₂ 감지 센서를 제작했다. 그 후 성능을 비교해보고, 문제점을 확인하여, 개선시키는 목표로 진행했다.

제2절 반도체 (Semiconductor) 개요 및 소자

1. 반도체 (Semiconductor)

1.1 개요

반도체는 도체와 부도체의 중간 성질을 가진 물질로, 온도, 전류, 전압 등의 영향으로 도체나 부도체의 역할을 할 수 있다. 주요 반도체 재료로는 실리콘과 게르마늄이 사용되며, 이러한 순수한 형태의 반도체를 진성반도체라고 한다. 예를 들어, 실리콘 단결정은 4족 원소로, 4개의 전자를 가진 최외각 전자층을 가지고 있으며, 인접한 원자들과 공유 결합을 형성하여 결정 구조를 이룹니다. 반도체, 도체, 부도체는 밴드갭 에너지에 따라 전기전도성이 달라집니다. 도체에는 밴드갭이 없고, 반도체는 약 0.6 eV에서 0.4 eV 사이의 밴드갭을 가지며, 부도체는 9 eV 이상의 높은 밴드갭을 가집니다. 순수한 상태의 반도체는 부도체의 성질을 보이지만, 불순물이 첨가되면 전도대와 가 전자대 사이에서 전자와 정공의 상호작용이 발생하여 전기전도성을 나타냅니다. N형 반도체는 주로 5족 원소(비소(As)) 같은 불순물을 첨가해 만들어집니다. 여기서 전압이 인가되면 전자가 이동하여 전기 전도성을 나타냅니다. 반면, P형 반도체는 3족 원소(보론(B))를 첨가하여 만들며, 전압이 인가되면 정공의 이동에 의해 전하가 이동됩니다. N형과 P형 반도체를 적절히 결합하면 다이오드나 트랜지스터와 같은 반도체 소자를 만들 수 있습니다. 이러한 반도체 소자들은 다양한 전자기기 및 시스템에서 핵심적인 역할을 하며, 현대 기술의 기반을 이루고 있습니다.

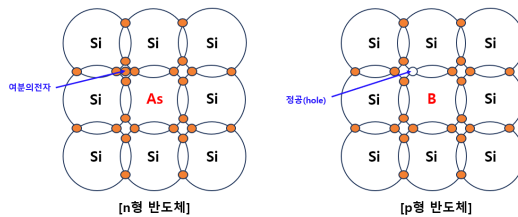


그림 5. N형과 P형 반도체

2. 다이오드 (Diode)의 원리

다이오드(Diode)는 반도체 소자 중 하나로, 전기 회로에서 전류의 방향을 제어하거나 허용하는 역할을 하는 두 개의 전극(터미널)을 가진 소자이다. 다이오드는 전류가 한 방향으로만 흐를 수 있도록 설계되어 있으며 이러한 특성을 이용하여 다양한 전기 및 전자 장치에서 사용된다.

다이오드는 P-N접합에 단자를 연결한 형태로 한쪽 방향으로만 전류를 인가하여 흐르게 하는 특성이 있다. PN접합이 처음 생성되면 N영역의 자유영역의 전자들은 상대적으로 전자가 적은 P영역으로 확산을 통하여 이동하고 반대로 P영역의 정공도 마찬가지로 상대적으로 정공이 적은 N영역으로 이동하게 된다. 시간이 지나 정공, 전자의 확산력과 전계력(Electromotive Force, EMF)이 같아지는 지점에서 평형 상태를 가지게 된다. 아래의 그림 6은 PN접합 다이오드의 구조이다.

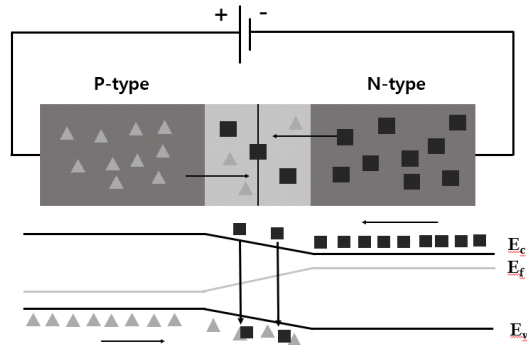


그림 6. PN접합 포토 다이오드

기본적인 작동 원리는 전류 방향 제어, 전압 절단, 전압 반전 등 다양한 주요 특징을 가지고 있으며, ‘전류 반향 제어’의 경우 전류가 한 방향으로만 흐를 수 있도록 허용하게 하다. 이를 전류의 “정류” 또는 “정방향”의 흐름이라 하며, 다이오드가 반대로 연결되면 전류의 흐름을 차단하여 이를 “역방향” 또는 “역방향 차단”이라고 하다. ‘전압 절단’ 다이오드는 특정 전압 이상에서만 정류가 발생하도록 동작하게 된다. 이를 전압 절단이라고 하며, 다이오드의 정류 전압(Voltage Forward)라고 하다. ‘전압 발전’ 다이오드를 역방향으로 연결할 때에는 일정한 역방향 전압(Voltage Reverse) 이하에서는 차단 상태가 된다.

외부에서 빛이 다이오드에 조사하게 되면 그로 인해 내부에서는 전자-정공이 생성되는데 n, p에서는 전기장이 거의 없으므로 생성되더라도 바로 원래의 상태로 돌아가게 된다. Ietion Region에서 생성된 전자-정공은 전기장에 의해 사라지지 않고 반대의 전극 쪽으로 이동하게 되며, 이로 인해 내부에서 광전류가 발생하게 되고, Depletion Region에 따라 특성에 영향을 받게 되어 두꺼우면 주입된 빛에 의한 전자-정공이 많이 생성되면서 높은 양자 효율을 얻을 수 있게 된다. 반대로 얇으면 효율은 감소하게 되지만, 응답 시간이 짧아지는 장점이 생기게 된다. 그래서 PN 접합은 Depletion Region을 양자효율과 응답 시간 사이에서 조절해야 한다. 포토다이오드에는 PN접합 이외에도 여러 종류가 있는데 접합 유형에 따라 PIN(Positive Intrinsic Negative), MSM(Metal Semiconductor Metal), 등이 있고 생성된 전류의 증폭에 따라 APD(Avalanche Photodiode), Photo Transistor, UNi traveling carrier photodiode 등이 있는 PIN과 APD가 가장 널리 사용되는 구조이다. PIN 다이오드는 PN 다이오드의 공핢층 두께에 따라서 양자 효율과 주파수의 응답이 변수로 작용되는데 PIN 구조는 PN 접합에서 진성 반도체 층을 Intrinsic 사이에 넣어서 Depletion Region을 조절하는 게 가능해집니다.

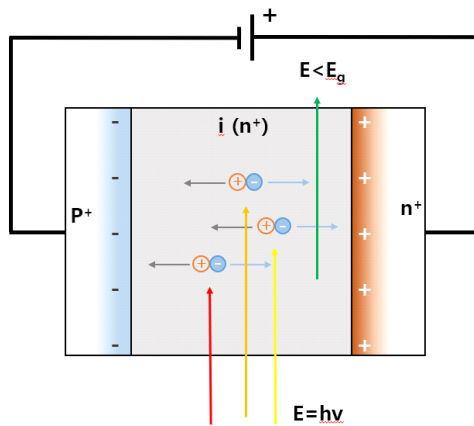


그림 7. PIN 포토다이오드의 구조 및 원리

그림 7에서 진성반도체는 완전한 Depletion Region이 되는데 구조상 Depletion Region이 더 넓어졌기 때문에 내부에 많은 전자-정공 발생으로 인해, 양자효율이 증가하게 된다. 그러나 얇은 공핢층의 반응속도는 증가하지만 흡수된 전자-정공이 줄어들면서 효율은 선형적으로 줄어들게 된다.

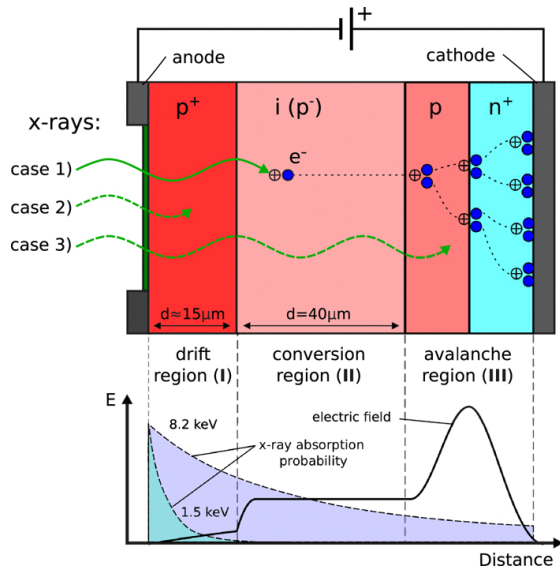


그림 8. APDiode 구조 및 원리

그림 8는 APD 구조를 보여줍니다.[12] APD 구조는 PIN 다이오드 구조에서 N과 I 사이에 주로 P로 된 영역이 하나 더 추가된 형태이다. 30 V 이상의 큰 역 바이어스를 통해서 Depletion Region에서 강한 전기장으로 높은 에너지를 가지게 되고 높은 에너지를 가진 전자들이 P영역에서 Lattice와 부딪히게 되면서, 새로운 전자와 정공이 형성이 된다. 그렇게 형성된 전자-정공 또한 전기장에 의해서 Lattice와 충돌하게 되고 새로운 전자-정공 쌍을 생성하게 된다. 이러한 효과로 인해서 쌍이 증가하면 작은 빛에서도 큰 전기 신호를 얻을 수 있으므로 감도 또한 크게 증가하게 된다. APD의 경우 PIN구조보다 감도가 10배 이상 크기 때문에 미세한 신호를 잡는데 더욱 용이하고, PIN 구조보다는 Depletion Region이 넓어져서 속도도 빠른 장점이 있다. 하지만 온도가 증가함에 따라서, Gain이 감소하여 증폭 과정을 지나면서 Noise가 발생한다는 단점을 가지고 있다.

3. 트랜지스터 (Transistor)의 원리

3.1. BJT (Bipolar junction Transistor)

Bipolar junction Transistor는 N형과 P형으로 도핑된 3개의 반도체 영역과 이들에 의해 형성되는 두 개의 PN접합으로 구성되어 있는 Transistor이다. Emitter, Base, Collector의 도핑영역으로 불리며, 도핑형태에 따라서 NPN과 PNP형으로 구분된다. NPN형의 경우 Emitter가 n형, Base가 p형, Collector가 n형으로 구성되고 반대로 PNP의 경우 Emitter가 p형, Base가 n형, Collector가 p형으로 구성되어 있다. BJT는 Emitter 영역과 Collector의 영역의 기하학적 구조가 다르며, 세 부분의 도핑 농도가 각기 다르게 제작이 된다. 도핑농도는 이미터, 베이스, 컬렉터 순으로 이미터의 경우 전류운반 캐리어 역할을 하게 되고, 컬렉터의 경우 베이스의 영역을 지나온 캐리어가 한 지점에 모이는 역할을 하게 된다. 베이스의 경우 이미터에서 주입된 캐리어가 컬렉터로 가기 위해 지나가는 영역으로 BJT의 전류 증폭률을 크게 향상 시키기 위해서 폭을 매우 얇게 하여 만들어지게 된다. 차단모드, 활성모드, 포화모드, 역활성 모드를 가지며 각각 개방스위치, 증폭기, 도통 스위치의 역할로 동작하게 된다. 차단모드의 경우 $V_B < V_E$ 가 되어야하며, 즉 $V_{BE} < 0$ 보다 큰 상태를 의미하며, 개방형 스위치로 동작하게 된다. 포화모드의 경우 Base-Emitter접합과 Base-Collector의 접합이 모두 순방향 Bias인 경우를 말하며, $V_{BC} > 0$ 이 되는 순간 포화모드로 바뀌게 된다.

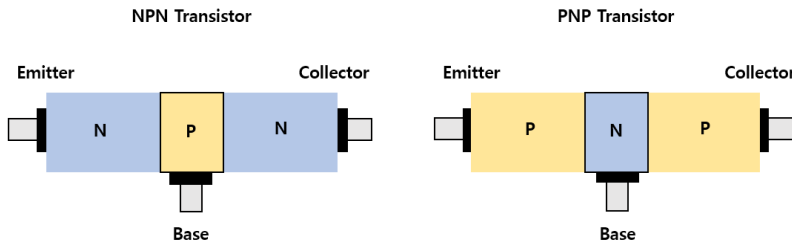


그림 9. NPN, PNP Transistor의 구조

3.2. FET (Field-effect Transistor)

FET(Field effect transistor, 전계효과 트랜지스터)는 전자와 정공을 둘 다 사용하는 BJT(Bipolar Junction Transistor)와는 달리 전자나, 정공만을 사용하여 전류의 흐름을 만드는 단극성 소자이다. 내부 구조에서 소스와 드레인 사이 채널에 걸쳐 있는 전류를 게이트에서 전압을 인가하여 채널에 있는 전자와 정공을 조절할 수 있는 트랜지스터를 말한다. FET는 구조에 따라서 JFET(Junction gate Field Effect Transistor)와 MOSFET(Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)로 나누어지는데 두 방식의 원리는 같으며 소스나 드레인 사이에 걸리는 전류를 JFET는 전류로 MOSFET는 전압으로 조절하여 사용하게 된다.

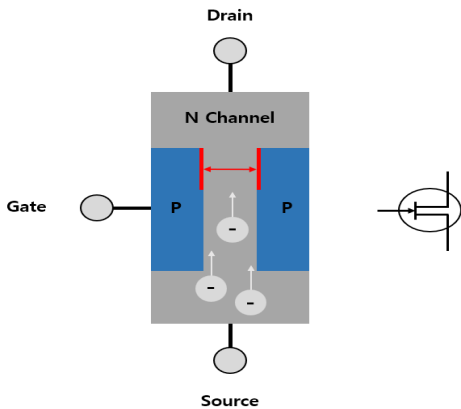


그림 10. JFET의 구조 및 동작 원리

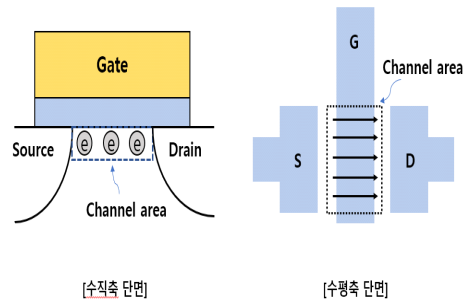


그림 11. FET 수직, 수평 단면도

그림 10는 JFET의 N-Channel 구조를 보여준다. 드레인에서 소스로 전압을 인가해주게 되면 전류는 N-Channel의 내부의 Drain에서 Source 방향으로 전류가 흐르게 되며, 흐르는 전류는 N-Channel의 물질의 저항력에 따라서 변화하게 된다. Gate 부분은 채널 영역에 비해 도핑농도가 높은 P-Type으로 되어있으며, Gate에 마이너스를 인가하게 되면 Reverse Bias가 걸리게 되고 그에 따라 P에 공핍층이 많이 증가하게 된다. 그렇게 증가된 공핍층은 채널의 폭을 감소시키게 되고 감소된 채널의 폭은 전류의 흐름을 방해하기 때문에 전류를 줄여들게 하다.

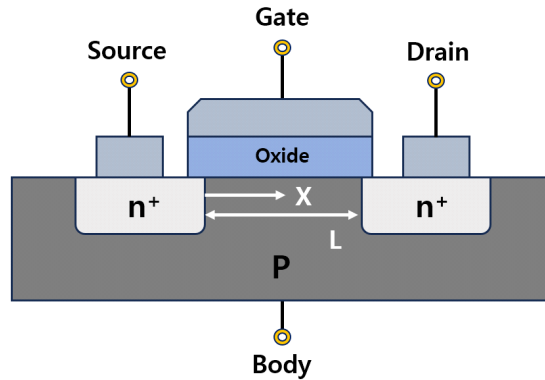


그림 12. N-type MOSFET 구조

그림 12은 N-Type 금속 산화막 반도체 트랜지스터인 MOSFET(Metal Oxide Semiconductor Field Transistor)의 구조이다. MOSFET은 JFET와 유사하게 Source Gate Drain으로 구성되어 있으며, MOSFET의 Gate 부분에서 걸리는 전압에 의해서 Drain과 전류 사이에 걸리는 전류를 제어하는 방식이다. Oxide 층은 Metal과 Channel 사이를 절연시켜 Carrier의 Mobility를 막아주고, 전기적으로 절연시키는 역할을 하게 된다. MOSFET은 여러 디지털 회로에서 주로 사용이되고, Oxide층의 절연 역할에 의해서 전력의 손실이 적게 되므로, 구동전력이 작아지기 때문이다. 제작 방법에 따라서 증가형 MOSFET과 공핍형 MOSFET으로 나뉘는데, 증가형 MOSFET의 경우 Source, Drain의 도핑 형태에 따라서 N,P Channel로 구분하게 된다. N형으로 설명하면 P형 Substrate에 높은 농도로 Doping하여 n+형태로 도핑하게 되면서 Source와 Drain 사이가 Channel 영역이 된다. Gate 전극에 + 전압을 인가하게 되면 채널 영역에서 전자가 모이게 되고, 반전층이 만들어지면서 채널이 형성이 된다. 채널을 형성하기 위해서는 인가되는 최소한의 전압을 문턱 전압이라 하며, 문턱 전압(Threshold Voltage)는 $V_{th} > 0$ 으로 지칭되고, p형은 이와 반대 $V_{th} < 0$ 이 된다.

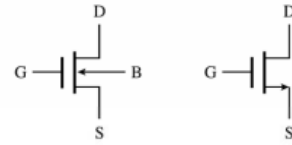
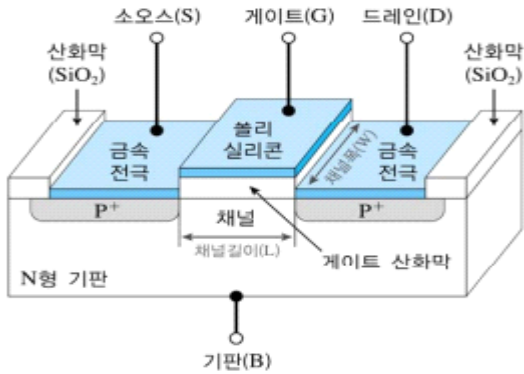


그림 13. 증가형 MOSFET 구조 및 기호

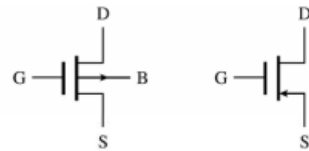
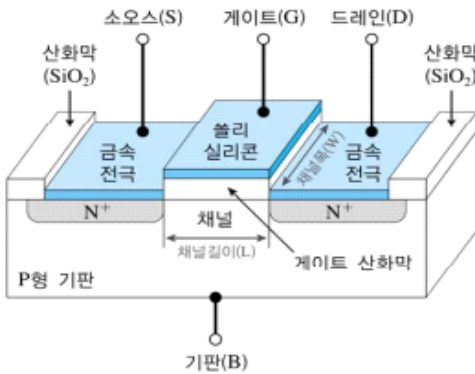


그림 14. 공핍형 MOSFET 구조 및 기호

공핍형 MOSFET은 증가형 MOSFET과는 구조적으로는 같다. 하지만 증가형 MOSFET은 게이트 전압에 의해서 Channel이 형성되는 것과 Channel이 미리 형성돼 있다는 점은 다르다. 공핍형 MOSFET의 경우에는 Gate에 마이너스 전압을 인가해주면 채널 영역에서는 전자가 기판의 아래로 이동하게 되어 공핍 영역을 만들게 된다. 그로 인해서 채널 내부에서는 전자가 감소하게 되며, 전류 또한 감소하게 된다. 반대로 +전압을 인가하게 되면 증가형으로 동작하게 되는 점이 차이점이 있다.

3.3. TFT (Thin film Transistor)

TFT는 Source Gate Drain으로 이루어져 있고, MOSFET과 구조적으로 유사하다. TFT의 경우 4가지의 구조로 제작이 가능하며 전극의 위치에 따라서 제작이 가능하다. 반도체 물질과 전극 Gate Dielectric 물질의 구조에 따라서 분류가 가능하다.

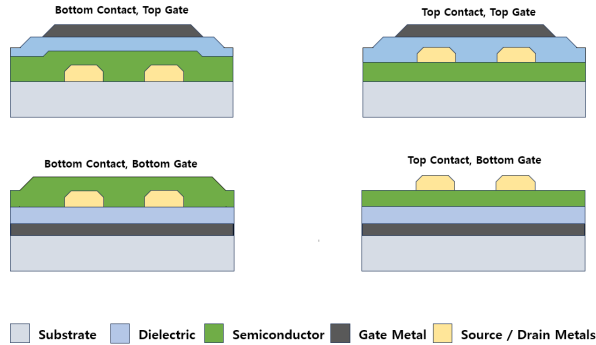


그림 15. TFT의 4가지 구조

Bottom Contact, Top Gate의 경우 Staggered형으로 반도체층 위에 주로 플라즈마 공정을 통해 절연체를 제작하게 된다. 때문에 채널이 존재하는 활성층 계면에서 결함이 발생한다는 단점이 존재하게 되고, Top Contact, Top Gate의 경우 Coplanar형으로 3개의 전극이 한 평면 안에 존재하게 된다. 평소에는 Source와 Drain 사이에 전류가 흐르지 않지만, 게이트에 + 전압을 인가하게 되면 유전체를 중심으로 축전기와 같은 효과가 발생하게 되고, 유전체 중심으로 반도체는 유전 분극의 현상이 일어나게 된다. 따라서 게이트 반대쪽에서는 유전 분극이 일어나고 반전층이 절연층 반대쪽에서 만들어지게 된다. Drain에 전압이 생기면 Source에서부터 전자가 Drain으로 이동하는 것이 가능함에 따라 역방향 Bias로 전류가 인가하여 흐르게 된다. Bottom Contact, Bottom Gate의 경우 Inverted coplanar형으로 전극을 정밀하게 형성할 수 있는 장점이 있으며, Top Contact, Bottom Gate의 경우 Inverted staggered 구조로 Bottom Contact, Bottom Gate의 경우보다 높은 이동도를 가지는 장점이 있다.

4. 반도체 소자들의 공정 과정



그림 16. 반도체 8대 공정 과정

그림 16과 같이 반도체 집적회로 생산과정은 8대 공정 과정으로 이루어져 있다. 반도체 집적회로 생산과정은 반도체 주요 재료인 실리콘으로 큰 둥근 원판인 웨이퍼를 만들어서 거기에 회로를 새기고 제품에 맞게 자르는 과정이다.

반도체의 직접회로 생산의 핵심 재료는 실리콘이며, 모래에서 추출된 실리콘을 녹여서 둥근 기둥인 규소봉으로 제작을 하는데 이를 잉곳이라고 부르며, 잉곳을 아주 얇고 균일한 두께로 자르는 과정을 거치게 되어 웨이퍼로 만들어지게 된다. 반도체는 나노 공정의 아주 미세한 작업을 통해서 만들어지게 되는데, 그에 따라 반도체에 직접 회로 자체도 매우 작기때문에, 마이크로의 단위 규모의 이물질이 붙게 되면, 전기가 제대로 흐르지 못하고 불량 반도체로 제작이 된다. 그에 따라 양산되는 최종적인 제품 자체도 불량이 되는 일이 일어난다. 그래서 진행하는 것이 반도체가 오염되는 것을 막아주기 위한 과정인 산화공정을 진행하게 된다. 웨이퍼 표면에 산소나 수증기를 뿌려서 균일한 실리콘 산화막을 생성하게 되고, 산화막이 반도체 공정 과정에서 발생하는 오염물질이나 화학물질로부터 생성되는 불순물로부터 웨이퍼 표면을 보호해 주게 된다. 이렇게 보호막이 잘 형성된 웨이퍼에 회로를 그리는 작업으로 진행되는데, 반도체의 나노 단위의 회로는 눈으로 보기조차 어려울 정도로 작게 만들어지기 때문에 직접 그리는 작업은 어렵다. 그래서 미세한 회로 구멍이 뚫린 마스크를 만들고, 웨이퍼 위에 이 마스크 판을 두고 자외선 빛을 쬐어 주는 과정을 거치게 되고, 구멍이 뚫린 곳으로 자외선 빛을 받아 전자회로를 제작하게 된다. 이 과정을 Photo Lithography 과정이라고도 하며, 산화공정 처리가 진행된 웨이퍼에 빛에 반응하는 감광액을 발라 웨이퍼를 인화지로 만들어 자외선을 쬐어주면서, 포토 마스크에 전자회로 패턴을 찍어내는 방식으로 진행하게 된다. 그리고 진행되는 과정이 식각과정이다. 식각은 에칭이라고도 불리며, 철을 부식시켜서

그리는 동판화와 같은 원리를 가지고 있다. 포토 공정 과정에서 회로를 그리고, 불필요한 회로를 벗겨내는 과정이 필요한데, 이 과정이 식각과정, 즉 에칭 과정이라고도 불립니다. 감광액(Photoresist)를 웨이퍼에 발라 마스크를 이용해서 자외선이 닿지 않은 부분으로 만들어주며 제거된 감광액의 산화막도 제거하는 과정이 필수적으로 이루어져야 한다. 그림 17와 같이 진행하게 된다.

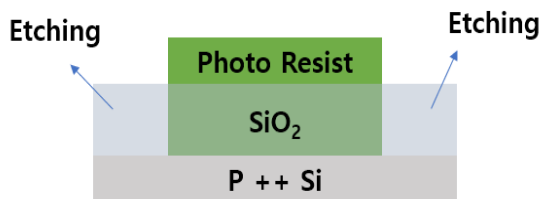


그림 17. 식각 과정의 PR 제거 구조

반도체 제조 과정에서는 먼저 금속 배선 공정을 통해 전기적 연결을 형성한다. 이 과정은 전기가 잘 통하는 금속의 성질을 활용하여 회로 패턴을 따라 전기적 경로와 금속선을 연결하는 작업이며, 반도체가 전기를 잘 전달할 수 있도록 전기적 회로 패턴을 설계하고 제작하는 것이 중요하다. 이어서 전기적 테스트 공정(EDS)이 진행된다. 이 과정에서 각 칩의 전기적 기능이 정상적으로 작동하는지 검사하여 품질을 확인하게 되고, 이는 웨이퍼에서 제작된 칩들 중 양품과 불량품을 구분하는 중요한 단계이다. 웨이퍼에서 정상적으로 작동하는 칩의 비율을 수율이라고 하며, 높은 수율은 웨이퍼 한 장에서 더 많은 양질의 칩을 생산할 수 있다는 것을 의미한다. 수율은 소재, 공정 기간, 온도 등 다양한 요인에 영향을 받으며, 최적의 수율을 달성하기 위한 공정 레시피 개발이 중요하다. 마지막으로, 검사 공정을 거친 후, 전자기기에 들어갈 부품 크기에 맞게 웨이퍼를 잘라내고 포장하는 패키지 공정이 진행된다. 이는 반도체 칩 제조의 마지막 단계로, 최종적으로 사용 가능한 반도체 칩이 완성된다. 이렇게 반도체 제조의 전체 과정은 정교한 설계, 철저한 품질 관리, 그리고 정확한 공정 관리가 필요한 복잡한 작업이다.

제3절 이차원 물질 (2D material)의 소재 및 결합

1. MoS₂ (Molybdenum disulfide)

TMDc 대표적인 물질 중 하나인 MoS₂는 전이 금속과 칼로겐 원소가 Mo원자 양쪽에 S 원자 2개의 형태로 결합한 물질이다. 층 간의 구조는 반데르발스(Van Der Waals)의 힘으로 결합이 되어있으며, 단층 간 분리를 물리적 또는 화학적인 방법들로 분리를 할 수 있게 된다. 층의 두께는 대략 0.65 nm 정도의 층의 매우 얇은 층의 두께를 가지고 있으며, 면적에 비해서 부피가 매우 낮아 작은 소자로의 구성이 가능하게 된다. 단일 층에서 밴드갭의 경우 1.9 eV로 직접천이형 밴드갭을 가지고 있으며, Multi 형태에서의 밴드갭은 1.2 eV로 간접천이형 밴드 갭을 가지고 있다. 단일 층의 경우 두께가 수 nm의 크기이며, 투명하고 구부릴 수 있는 장점을 가지고 있다. Multi Layer의 경우보다 직접적인 밴드갭을 가지고 있기 때문에 광반응성이 매우 높아지며 Photo sensor, Humidity Sensor 등 다양한 Sensor의 응용에도 가능해집니다.

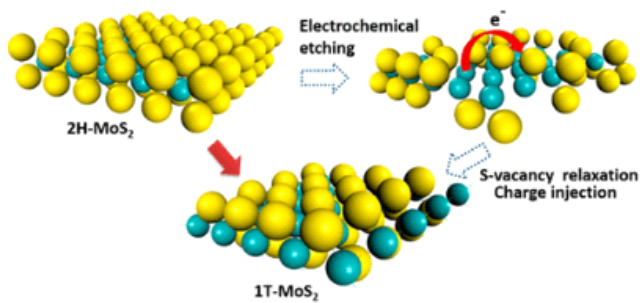


그림 18. MoS₂의 구조와 화학적 결합 방식

그림 18[2,3]의 경우 MoS₂의 대표적인 구조와, 화학적인 결합 방식을 보여준다. 준안정상에 해당하는 1T의 구조, 반도체 특성을 갖는 고유의 안정적인 2H의 구조, 3R의 구조가 존재한다. 우리는 반도체의 안전성이 높은 2H의 구조를 1T 구조와의 비교를 통해 센서의 구조를 이해해보고, 기존의 센서와 비교해서 측정하는 방식으로 연구를 진행했다.

2. Van der Waals Force (반데르발스 힘)

반데르발스 힘(Van der Waals force)은 분자간에 작용하는 분자간력의 일종으로서, 비극성 결합을 가지지 않는 분자 간의 인력이다. 원자나 분자 내부의 전하분포가 원자나 분자 간에 상호작용하면서 발생하며, 이 전하 분포는 국소적으로 균일하지 않으므로 전하의 불균형이 발생하게 된다. 이러한 불균형은 인근 원자나 분자에서 전하밀도의 변화를 초래하고 그 결과, 원자나 분자 사이에 일시적인 전하분포의 불균형이 발생시켜 분자 간의 인력이 발생한다. 분자의 극성에 크게 의존하지 않기 때문에, 비극성 결합을 가지지 않는 분자 간의 작용력으로 중요한 역할을 한다. 또한, 분자 간의 거리에 반비례하는 제곱 거리 법칙에 따라, 분자 간의 거리가 가까워질수록 작용력이 증가하기 때문에 다양한 분야에서 중요한 역할을 한다. 분자 간의 상호작용을 통해 물질의 상태 변화를 이해하는 데 활용되며, 분자 간의 인력이 기계, 디자인, 화학반응, 유기 화학, 생물학 등 다양한 분야에서 중요한 역할을 한다. 반데르발스 힘은 주로 3가지 유형으로 분류된다. 첫째, 인산화 작용력(Instantaneous dipole-induced dipole force)은 분자 내부에서 전하분포의 불균형이 갑작스럽게 발생할 때 발생하는 힘이다. 이러한 힘은 일시적으로 발생하며, 분자 간의 거리가 가까워질수록 강도가 증가한다. 둘째, 분극화 작용력(Dipole-dipole force)은 분자 내부의 극성 결합으로 인해 분자가 분극화 되었을 때 발생하는 힘이다. 분극화된 분자끼리는 서로 분극화된 상태로 인해 분자 간의 작용력이 발생한다. 이러한 작용력은 분자 간의 거리가 가까워질수록 강도가 증가한다. 셋째, 수소 결합(Hydrogen bond)은 수소 원자가 전자 부족한 원자와 결합하여 발생하는 작용력이다. 수소 결합은 극성 결합을 가진 분자끼리 서로 결합하여 분자 간의 작용력을 발생시킵니다. 이러한 힘에 의해 적층되는 반데르발스 물질은 분자가 이온 결합이나 공유 결합이 아닌, 정전기적 상호작용으로 발생하는 반데르발스 힘으로 결합된 고체를 말한다. 반데르발스 물질의 종류는 전이금속 칼코겐화합물 (MoS_2 , WSe_2 , ReS_2 , MoTe_2), 흑린 등이 있으며, 원자층 수준 두께 조절이 가능하고, 높은 전자/정공의 이동도를 가지고, 2D 반도체 밴드갭으로 On/Off가 우수하다는 장점뿐만 아니라 저비용 소자 공정이 가능하고, 우수한 결정성을 지니고 있다. 본 연구에서는 MoS_2 의 물질을 사용하여 반데르발스 이차원 나노물질을 적용한 소자를 구현했다. 마찰, 표면장력, 점성, 점착, 응집 등 크기를 갖는 물체의 특성들은 모두 반데

르발스의 힘에 의한 것이며, 분자 사이의 반데르발스 인력은 r (반지름)의 -7 승에 비례하여 거리가 아주 가까울 때에만 영향을 받게 된다. 3가지의 유형 중 가물질에서 일어나는데 단백질을 만드는 펩타이드 결합도 수소결합의 한가지의 종류이다. DNA의 이중나선을 연결시키는 결합도 수소 결합으로 이해할 수 있다.

극성과 비극성 사이의 반데르발스의 힘은 극성분자가 만드는 전기장에 의해 분자의 전하분포가 쏠리게 되어 전기적인 인력이 형성이 될 수 있다.

극성분자가 만드는 전기장, 즉 쌍극자가 만드는 전기장은 식 1과 같다.

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{P}{r^3} - \frac{3(P \cdot r)}{r^3} r \right) \quad P' = \alpha E \quad (1)$$

여기서 쌍극자를 P 라고 한다면 식 1로 정의된다. 쌍극자가 만드는 전기장이 r^3 에 비례한다. 비극성 분자가 극성 분자의 전기장에 의해서 유도되었을 때, 비극성 분자의 쌍극자 모멘트를 P' 이라고 한다면, 식 1과 같이 정의된다. 여기서 알파(α)는 편극률 이라고 하고, 전기장에 의한 퍼텐셜 에너지는 식 2와 같이 풀어 해석할 수 있다.

$$\begin{aligned} U &= -P' \cdot E \\ &= -\alpha E \cdot E \\ &= -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{P}{r^3} - \frac{3(P \cdot r)}{r^3} r^2 \\ &= -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{P^2}{r^6} - \frac{3P^2}{r^6} \cos^2\theta \cdot \frac{3P^2}{r^6} \cos^2\theta + \frac{9P^2}{r^6} \cos^2\theta \\ &= -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} (1 + 3\cos^2\theta) \frac{P^2}{r^6} \end{aligned} \quad (2)$$

여기서 퍼텐셜 에너지를 미분하게 되면 r 의 -7 승이 되면서 힘은 r , 즉 반지름에 -7 승에 비례하게 된다.

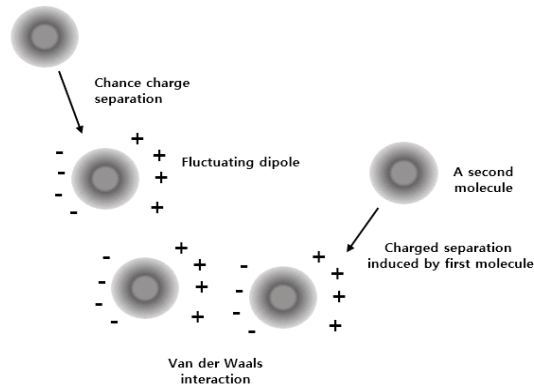


그림 19. 편극 발생으로 인한 반데르발스 상호작용

그림 19와 같이 전자의 분포는 모든 영역에 걸쳐 같은 농도로 존재하는 것이 아니라, 전자의 움직임으로 인해 순간적으로 특정 지역에 전자가 더 많이 모여(편극) 순간적으로 전기적 극성을 가질 수 있다는 뜻이다. 이런 전기적인 극성으로 인해 분자들 사이에는 인력이나 척력이 존재할 수 있으며, 반데르발스의 힘은 원자 또는 분자 사이에 순간적인 극성의 변화로 나타나는 인력과 반발력의 합으로 정의가 된다.

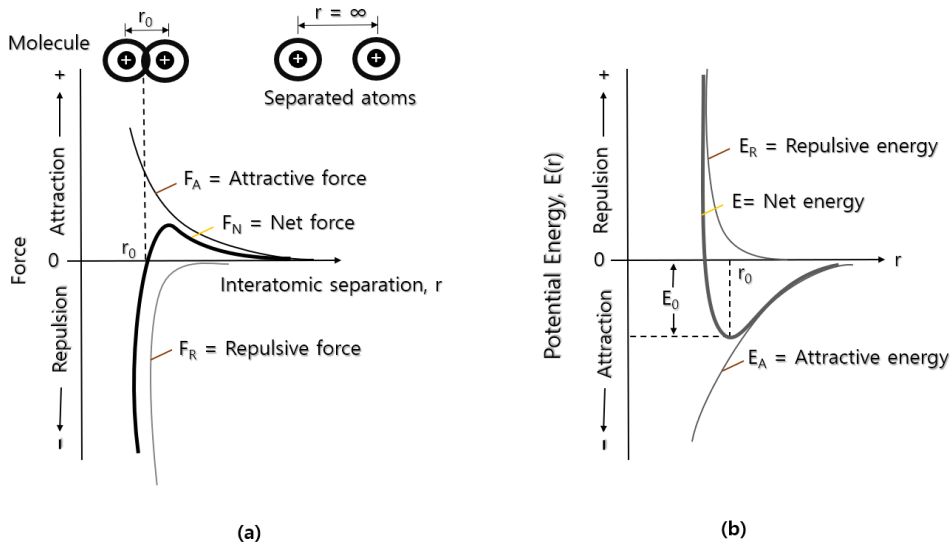


그림 20. (a) Force vs. r (b) Potential energy vs. r

그림 20은 반데르발스의 힘의 그래프이다. 여기서 $F_{repulsive}$ 가 척력이고, 파울리 배타 힘이라고 불린다. 파울리 배타원리는 하나의 오비탈안에 들어가는 2개의 전자는 각각 업스핀과, 다운스핀으로 존재해야 한다는 개념을 가지고 있다. 같은 위상으로 존재한다면 서로 간의 영향력을 행세하기 때문에 이를 막고자 서로 떨어지려는 경향을 가지고 있는데 이때 서로 간의 영향력에 의해 간섭되지 않는 최소 거리를 평형점으로 둔다. 여기서 평형점을 반데르발스 결합 힘과 파울리배타 힘의 합력이 0이 되는 지점으로 이해할 수 있다.

Van der Waals의 힘에는 두 가지의 구성 요소가 존재한다. 분산 힘 이것은 반데르발스 힘 중 가장 약한 유형이며, 분자 내에서 일시적인 전자 분포의 변동으로 인해 일시적으로 양성 및 음성 영역이 생성되고, 주변 분자에서 유사한 변동을 유도하며 인력을 초래하는 것이고, 듀폴-듀폴 상호 작용의 힘은 영구적인 디폴을 가진 분자 간에 발생하는 힘이다. 이것은 분자의 영구적인 양극성으로 인해 발생하고 정렬이 가능하며, 인력을 초래하게 된다.

제 4절 PL, Raman Spectrum의 동작 원리 및 측정

1. PL (Photoluminescence)

PL (Photoluminescence)이란, 물질이 높은 에너지를 갖는 빛을 흡수하고 새로운 파장의 빛을 내는 현상으로 비파괴적인 방법으로 반도체의 광학적인 특성을 분석하는데 사용된다. 물질의 광특성을 연구하는데 널리 쓰이는 방법중의 하나이다. 실험에서는 532nm의 파장대역을 가진 레이저를 여기 광원으로 사용했고, 레이저광은 볼록 렌즈를 이용하여 시료 표면에 초점을 맞추어 사용했다. 입사 되는 파장대역 슬릿 앞에 특정 파장 이상의 영역의 파장만 투과시켜주는 cut-off filter가 존재하며, 그 뒤에 PL intensity를 측정하기 위한 Detector가 위치하여 측정하게 된다.

반도체의 밴드갭 차이에 해당하는 에너지가 외부의 큰 자극이 가해지게 되면 가전자대에 있는 전자가 전도대로 올라가게 되고 가전자대에는 홀이 생기게 된다. 이 상태는 반도체의 불안정한 상태가 되고 전도대의 전자는 평형상태인 가전자대로 돌아가려고 한다. 이때의 불안정적인 상태를 여기상태(excited state)라고 하며, 전도대의 전자와 가전자대의 홀이 Recombination하게 되며, 이 재결합 과정에서 방출되는 에너지가 빛의 형태를 띠게 되면 발광재결합(Radiative recombination)이라고 하며, Defect 등에 의해서 빛이 아닌 열의 형태로 에너지를 소실하게 되면 비발광재결합(Nonradiative recombination)으로 불린다.

$$E(eV) = \frac{1.24(eV \cdot \mu m)}{\lambda(\mu m)} \quad (3)$$

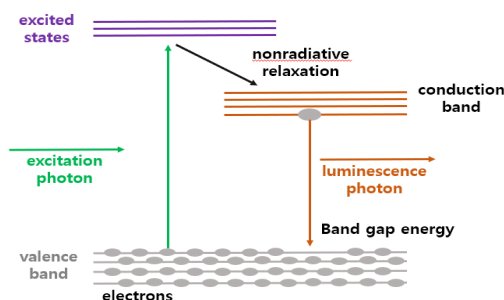


그림 21. Photoluminescence 동작 원리

2. 라만 분광법

라만 산란은 빛이 어떤 특정의 매질을 통과하게 되면 빛의 일부는 산란이 되거나 진행 방향에서 튕겨 나가 이탈하게 되는데, 다른 방향으로 나가게 되는 이 산란된 빛은 원래의 에너지를 그대로 가지고 있기도 하지만 원래의 에너지보다 작거나 더 많은 에너지를 가지는 경우도 생깁니다. 산란 된 빛들 중에 원래의 에너지를 그대로 유지하며 그대로 산란되는 것을 레일리 산란(Rayleigh scattering)이라고 지칭하며, 에너지를 잃거나 얻으면서 산란되는 것을 라만 산란(Raman scattering)이라고 한다.

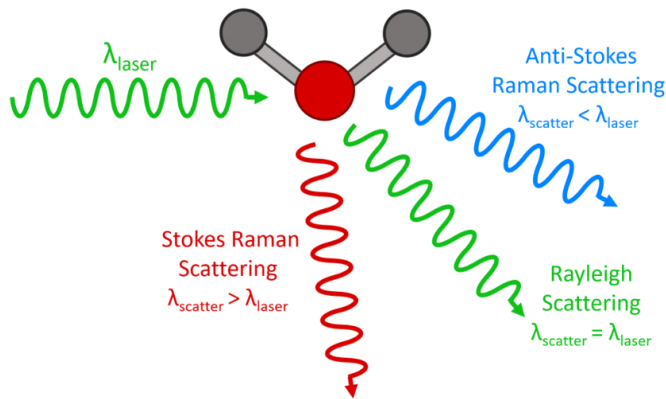


그림 22. 세 가지 유형의 Scattering 산란된 과정

그림 22의 경우 라만 산란 과정의 세 가지 형태의 산란 과정이다. Anti-stokes 효과의 산란 과정은 광원의 에너지는 증가하고 분자의 에너지는 감소하며 진행하고 진동 여기 상태에 있던 분자는 바닥상태로 떨어집니다. Rayleigh scattering으로 광원과 분자의 에너지 상태는 변하지 않고, Stokes Raman scattering의 경우 Stokes의 효과로 인해서 광원의 에너지는 감소하고 분자의 에너지는 증가하는 과정으로 양자학적 이해를 도울 수 있다. 실험에서 사용되는 MoS₂ 광학적인 특성을 분석하기 위해서 사용되었으며, MoS₂의 Raman Peak는 E_{2g}¹, A_{1g} Peak이 각각 380 ~ 410 cm⁻¹의 사이에서 Peak를 형성한다.

제 5절 Ohmic, Schottky Contact

1. Ohmic Contact

Ohmic Contact은 저항 접촉이라고 부르며, 비정류(Non-rectifying)또는 저항 (Resistive)접촉과 같은 것으로, V-I Curve가 일반적인 옴의 법칙 ($V=IR$)을 따르는 경우를 말하며 전류 I는 전기장의 방향에는 무관하고, 크기에만 의존하게 된다. 전압-전류 특성이 바이어스의 방향에 관계없이 옴의 법칙을 따르는 금속과 반도체와의 접촉으로 정의 내려지는 오옴성 접촉(ohmic contact)은 반도체 소자에 전극 금속을 부착하여 외부 회로에 연결할 때 전극 금속이 소자의 특성에 영향을 주지 않도록 하려면 전극 금속과 반도체 간의 접촉은 저항값이 작은 옴성 접촉으로 되어야 한다. 일반적으로 도핑 농도가 낮은 반도체에서 금속이 접촉하게 되면 접촉면에서 전위의 장벽이 만들어지기 때문에 이상적인 옴 접촉을 기대할 수 없게 된다. 이론적으로는 전위 장벽의 높이는 금속과 반도체 사이의 일함수의 차이로 결정이 되는데 적당한 금속을 선택함으로써 전하캐리어에 대한 전위 장벽이 형성되지 않도록 하는 것이 좋다. 그림 23의 구조를 보게되면, 금속의 일함수를 $e\Phi_{metal}$ 이라고 하고, 반도체의 일함수를 $e\Phi_s$ 이라고 했을 경우, p형 반도체에서는 $e\Phi_m > e\Phi_s$ 이게 되고, n형 반도체에서는 $e\Phi_m < e\Phi_s$ 이게 되는 조합을 선택하게 되면 캐리어의 장벽은 생기지 않게 된다. 저희는 MoS_2 의 Work function(일함수)를 고려하여 Ti/Au의 금속 물질을 선택했으며, Ohmic 접합 특성을 고려하여 센서의 반응성을 올릴 수 있음을 확인할 수 있었다.

Element	Work Function ϕ_m
Ag, Silver	4.26
Al, aluminum	4.28
Au, gold	5.1
Cr, chromium	4.5
Mo, molybdenum	4.6
Ni, nickel	5.15
Pd, palladium	5.12
Pt, platinum	5.65
Ti, titanium	4.33
W, tungsten	4.55

표 3. Work function chart

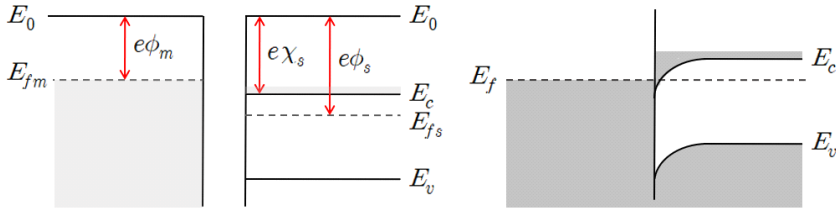


그림 23. Ohmic Contact 구조

2. Schottky Contact

Rectifying contact(또는 Schottky contact)[5]은 I-V곡선이 옴의 법칙에서 벗어나, 특정한 방향으로만 전류가 잘 흐르는 경우를 말한다. 즉, 전류 I는 전기장의 방향과 크기에 모두 의존하게 되는데 전류의 방향을 조절할 수 있다는 의미에서 정류 접촉(Rectifying contact)이라고 한다. Metal의 Work function과 Semiconductor의 Work function보다 큰 경우를 Schottky contact 한다. 쇼트키 장벽은 정류 특성을 가지고 있어서 다이오드로 사용하기에 적합하다. 그림 24의 Φ_B 는 쇼트키 장벽 높이이며, 쇼트키 장벽은 금속과 반도체의 조합에 따라서 달라지게 된다.

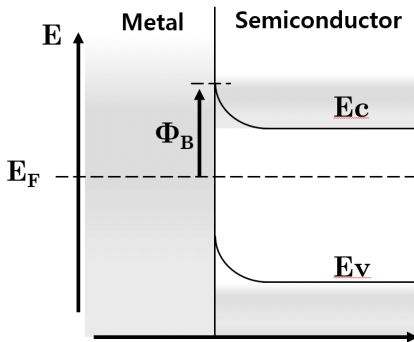


그림 24. Schottky Contact 구조

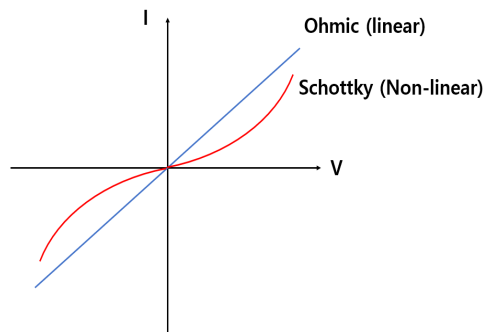


그림 25. Contact V-I Curve

제3장 실험방법 및 결과

제 1절 PVD [Sputtering]

1. 물리기상증착법으로 제작된 이차원 나노물질 합성 및 센서 제작

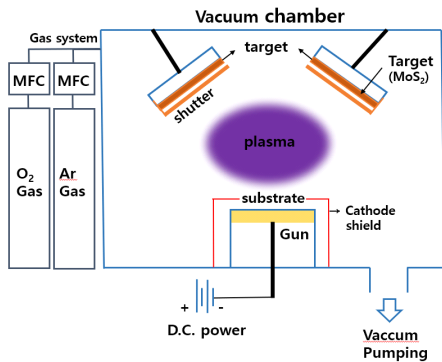


그림 26. 스퍼터링 장비 내부도

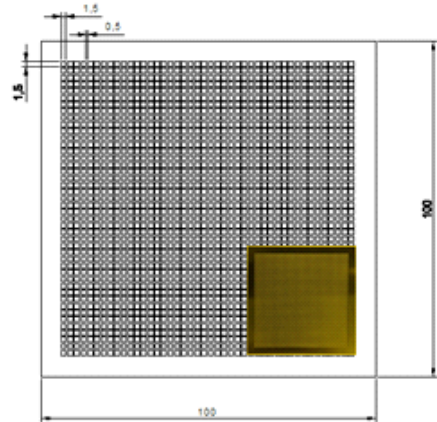


그림 27. Shadow mask

스퍼터링의 경우 진공 상태에서 불활성 가스(Ar)를 주입하여 Target에 마이너스 전압을 인가하여 글로우 방전을 발생시킨다. 그로 인해 불활성 가스 원자를 이온화하고 target의 표면에 가스 이온을 충돌시키게 되고, Ar(아르곤) 불활성 기체의 이온의 충돌로 target을 구성하는 입자가 떨어져나와 확산을 통해 기판의 표면에 이동해서 박막을 형성하게 되는 과정으로 진행했다. 고융점 금속이나 합금 등 진공 증착법으로 어려운 재료로도 성막이 가능하고 광범위한 성막 재료에 대응할 수 있고, 증착 공정이 안정되어 있고, 막질 두께의 제어가 정밀하다 등 미세 구조를 제어할 수 있어 재료 특성을 맞추는데 용이하다 장점을 가지고 있다.

D.C Sputtering	
Base Pressure (Torr)	5×10^{-5} Torr
Growth Pressure (Torr)	5.1×10^{-3} Torr
Ar Gas (Sccm)	50 Sccm

표 4. Sputtering 기본 조건

그림 26은 MoS₂를 성장하기 위한 물리기상증착법인 Sputtering 장비의 개략도이다. 스퍼터링의 경우 DC 스퍼터를 이용했으며, 그림 27과 같이 스퍼터링을 진행하기 위한 조건으로 Shadow Mask기판을 사용하여, SiO₂/Si 기판위에, 1.5 x 1.5 mm로 패터닝된 MoS₂ 박막을 성장시켰다. 스퍼터링의 경우에 다양한 변수 조건이 있어, 최적의 CO₂, 호흡 센서를 제작하기 위해서는, 가지고 있는 장비의 이상적인 조건으로 성장을 시켜야 하는 공정 과정이 필요하여, 본 연구에서는 스퍼터링 내 변수를 기판의 온도와, 성장시간, 코팅파워를 변수로 지정하여, 실험을 진행했다. 스퍼터링 방법은 DC를 사용했고, 불활성 가스인 Ar을 이용하여 내부 압력 5.1 x 10⁻³ Torr 조건에서 진행했다. 사용한 Shadow mask는 10 x 10 cm 의 크기의 패턴 크기 1.5 x 1.5 mm의 크기로 제작하여 성장했다. 표 4는 MoS₂ 성장을 위한 스퍼터링 조건을 보여준다.

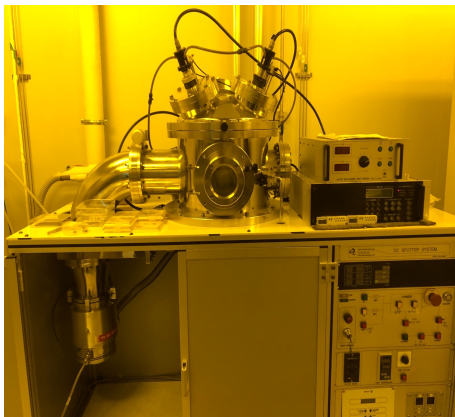


그림 28. DC, RF Sputtering 장비

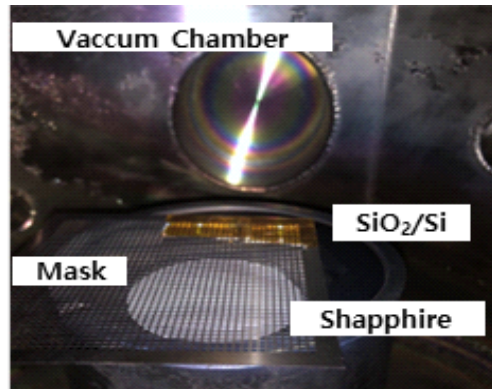


그림 29. DC Sputtering Deposition 챔버 내부

그림 28은 사용된 DC Sputtering 장비 및 챔버 내부 모습을 보여주며, 표 4의 기본적인 조건을 기준으로 스퍼터링률에 대해서 가장 직접적인 영향을 가하는 기판의 온도, 성장 시간, 코팅 파워를 변수로 지정하여 Sensor의 민감도를 향상시킬수 있는 방식으로 진행했다. 성장된 1.5 x 1.5 mm² 의 MoS₂ 박막 위에 e-beam을 이용해서 SiO₂/Si기판에 Ti/Au를 각각 5/50 nm의 두께로 하여, CO₂ 반응을 위한 센서를 제작하였다.

2. 가스 센서 제작과정 및 매커니즘(Mechanism)

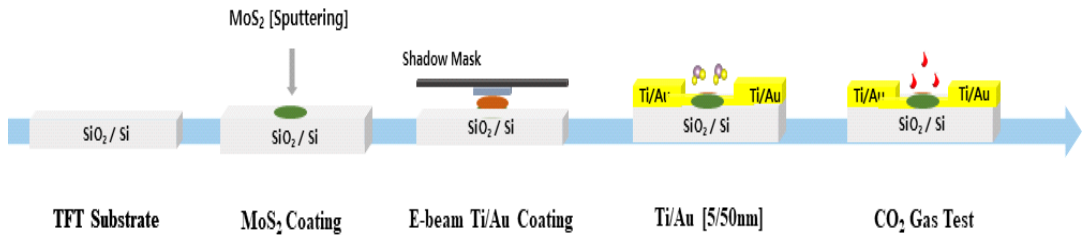


그림 30. CO₂ 센서 제작 과정

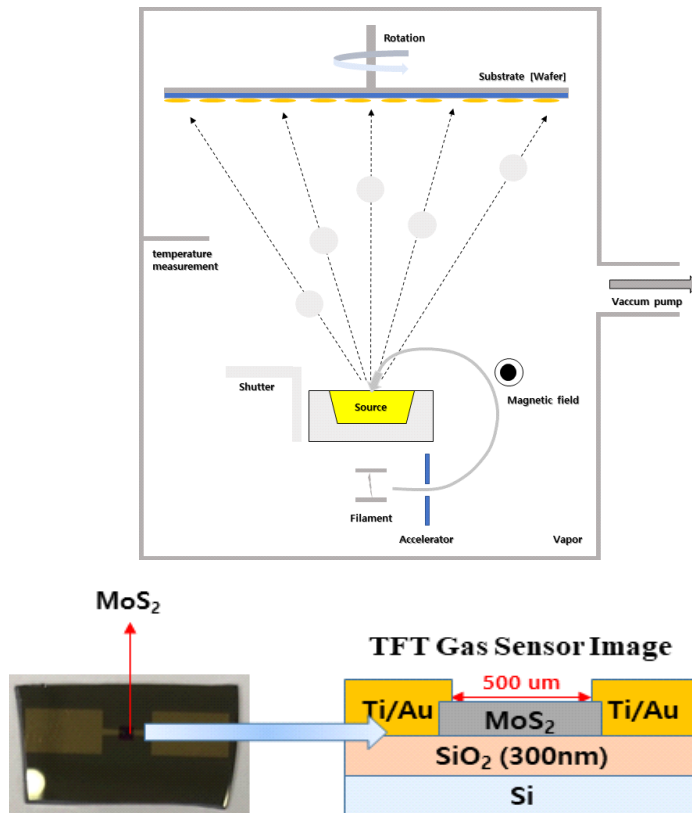


그림 31. e-beam의 내부도 및 제작된 MoS₂ 기반 센서의 단면도

먼저 Si기판에 조건을 변수로 지정한 MoS₂를 SiO₂/Si 기판에 Shadow mask를 이용하여 가로 1.5 mm x 세로 1.5 mm의 크기로 성장시켰다. 그 후 e-beam[그림 31]을 이용하여 Ti/Au를 5/50 nm의 두께로 증착시켰다, CO₂를 인가하여, 가스 센

서의 성능을 평가했다.

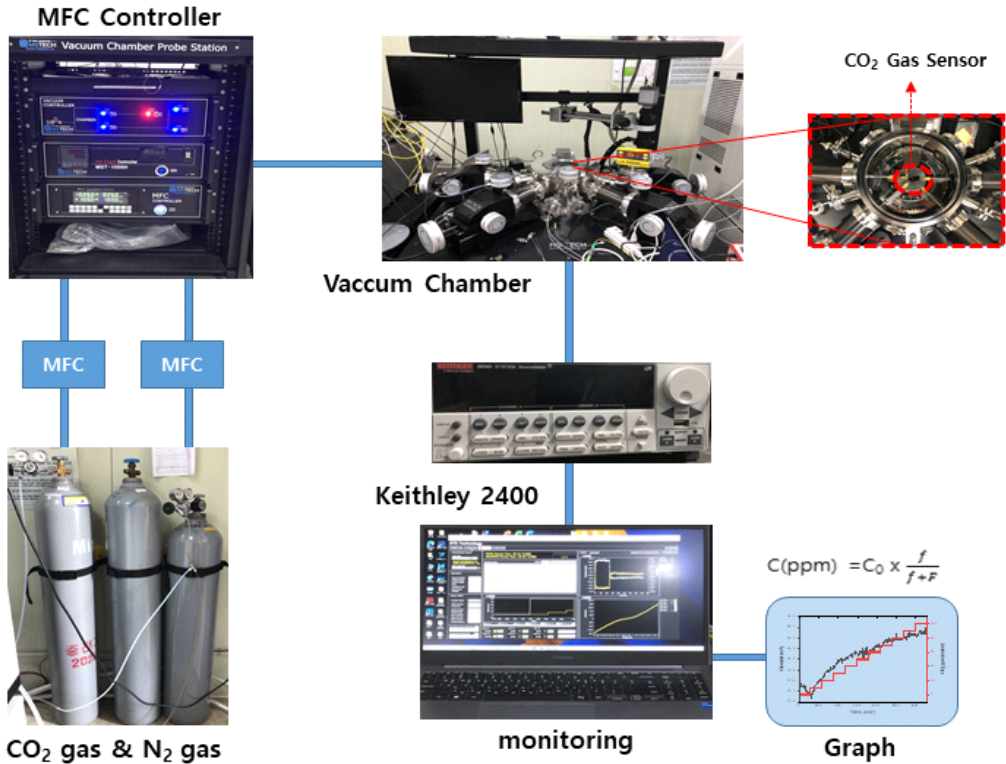


그림 32. CO₂ 반응성 측정 시스템

본 연구에서는 그림 32와 같이 실험을 위한 시스템을 구성했다. 먼저 CO₂의 농도 조절을 위해 CO₂ Gas[99.9%]와 N₂ Gas[99.99%]를 이용해서 가스를 주입했고, MFC Controller를 이용해서 유량비를 조절하였다.[4] 시편을 진동 Chamber에 로딩 후, CO₂ 농도는 0 ~ 10000 ppm까지 조절하였고, 이때 제작된 센서에 흐르는 전류 변화를 확인하였다. Keithley 4200을 사용하여 측정하였다. 가스의 변화하는 전류 값을 모니터링하여 CO₂ 반응성을 측정하고 분석하였다. 데이터의 전류값의 변화폭(반응성)과, 반응속도(Rise time, Fall time)을 비교해서 제작된 센서의 CO₂ 반응성을 평가하였다.

$$C(\text{ppm}) = C_0 \times \frac{f}{f+F} \quad (4)$$

가스 유량 측정에는 sccm 단위가 사용되었고, 이를 ppm 단위로 변환하여 가스의 유량을 계산했다. CO₂ 가스의 농도 비율(f)과 N₂ 가스의 농도 비율(F)을 사용하여 계산했는

데, 이때 100 sccm은 5000 ppm으로 변환되었습니다. 센서의 모든 성능 테스트는 이렇게 변환된 5000 ppm의 가스 농도를 적용하면서 진행되었습니다.

3. 스퍼터링의 변수 조건

3.1 기판 온도 변화에 따른 MoS₂ 박막 합성 및 CO₂ 반응성

CO₂ 반응성에 MoS₂의 결정구조 및 형상이 영향을 줄수 있다고 판단되어 성장 온도를 변수로 MoS₂의 박막을 성장하였다. 그림 33은 1.5 mm x 세로 1.5 mm의 크기로 코팅된 MoS₂의 이미지이다. 코팅을 진행 후에 Ti/Au를 증착시켜 센서를 제작하였다.

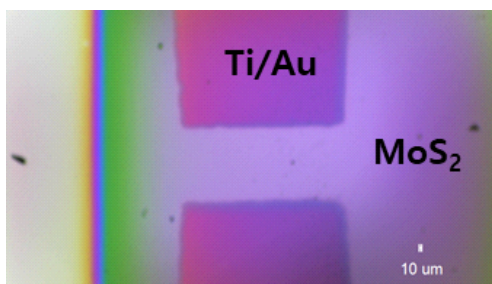


그림 33. X 5배율 이미지

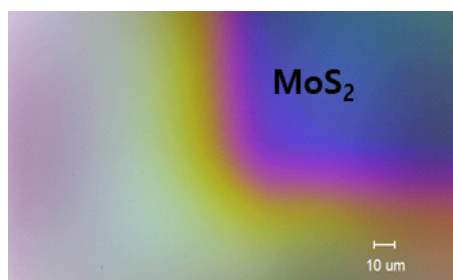


그림 34. X 40배율 이미지

Spec	Sputtering (DC)
Vaccum	5×10^{-5} Torr
Vaccum [Ar Gas In]	5.1×10^{-3} Torr
D.C. Voltage	400 V
D.C.Currnet	150 mA
D.C. Power	60 W
Ar Gas	50 Sccm
Coating Time	5 min
Coating Temperature	100, 300, 400, 500 °C

표 5. 코팅 온도를 제외한 스퍼터링 조건

표 5와 같이 성장온도를 100 ~ 500 °C로 변화시켜가며, 실험을 진행하였다.

그림 35의 이미지는 온도에 따른 Raman Spectrum을 보여준다.

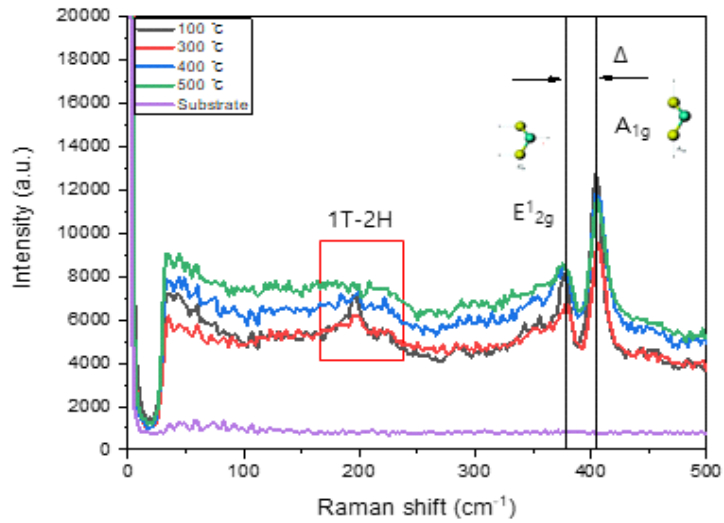


그림 35. 성장온도 변화에 따라 성장 된 MoS₂ 박막들의 스펙트럼

200 °C 이하의 낮은 성장온도에서 MoS₂의 고유의 피크 확인됐다. 380 cm⁻¹부근의 E_{2g}¹와 405 cm⁻¹ 부근의 A_{1g} 피크가 금속상인 1T 구조도 함께 확인됐다. 온도가 400 °C 이상 진행하게 되면, MoS₂의 구조적인 안정성이 증가하고, 2H의 반도체적 특성을 갖는

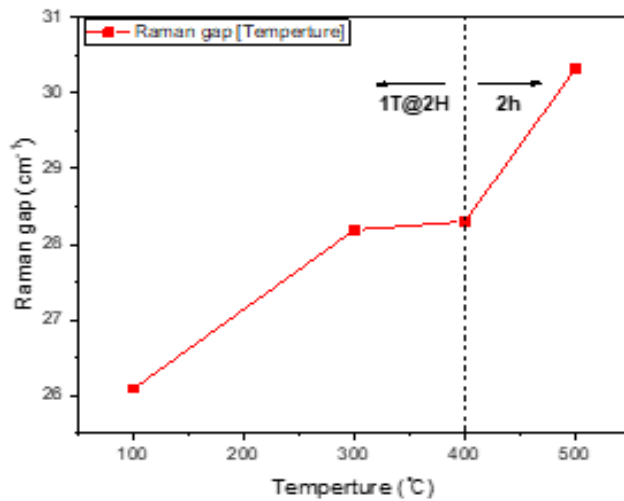


그림 36. 성장온도 변화에 따라 성장 된 MoS₂ 박막들의 E_{2g}¹와 A_{1g}의 Peak Gap

형태로 변화하는 것을 확인했다.

그림 36은 앞서 진행한 온도에 따른 MoS₂의 고유의 락의 E_{2g}¹, A_{1g}의 차이를 보여준다. Peak Gap은 MoS₂의 두께에 영향을 주며, 차이가 클수록 박막의 두께가 단일층(보통 20 cm⁻¹이하)보다 두께는 다중층에 해당하게 된다. 100 °C에서 26 cm⁻¹, 300 °C에서 29.2 cm⁻¹, 400 °C에서 28.3 cm⁻¹, 500도에서 30.3 cm⁻¹까지 온도가 증가함에 따라 Peak Gap의 크기는 증가했고, 온도 증가가 박막의 두께 증가에 영향을 미쳤음을 알 수 있었다.

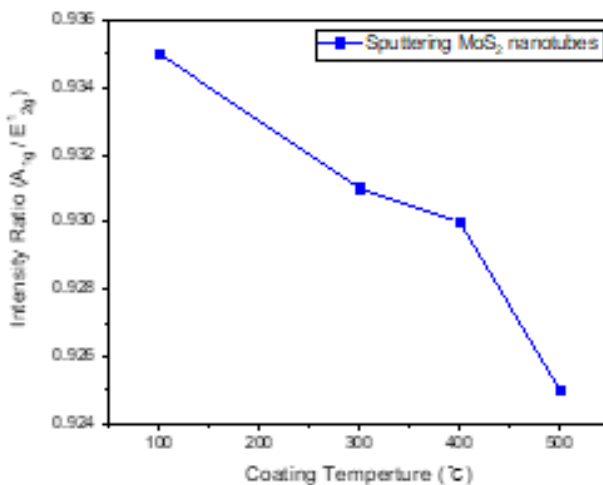


그림 37. 성장온도 변화에 따라 성장 된 MoS₂ 박막들의 Raman Intensity Ratio

E_{2g}¹와 A_{1g}의 라만 피크 강도 비율은 코팅온도 대 비율 [그림 37]을 보여주며, 이는 반데르발스 분자 힘 사이의 기인할 수 있다. 코팅온도는 층간 진동 모드 주파수를 낮추고, 원자 진동을 강화시켜 A_{1g}의 반데르발스 힘을 증가시킨다. 이는 온도가 증가할수록 Raman Peak Gap의 차이가 커짐을 나타내고, E_{2g}¹와 A_{1g}의 MoS₂의 락이 각각 Blue Shift, Red Shift됨을 보여준다. Intensity Ratio가 감소함을 나타내는 것은 반데르발스의 힘이 약해짐을 의미한다. 추가적인 분석을 위해서 XPS를 측정하여 분석했다. (그림 38) 온도가 증가될수록 2H의 결정구조를 보여주는 강한 피크가 생성됨을 알 수 있다. 온도에 따른 MoS₂의 분자 구조 형태에 따라서 CO₂ 가스를 인가하여, 전류 전압 특성과 시간의 변화를 분석했다.

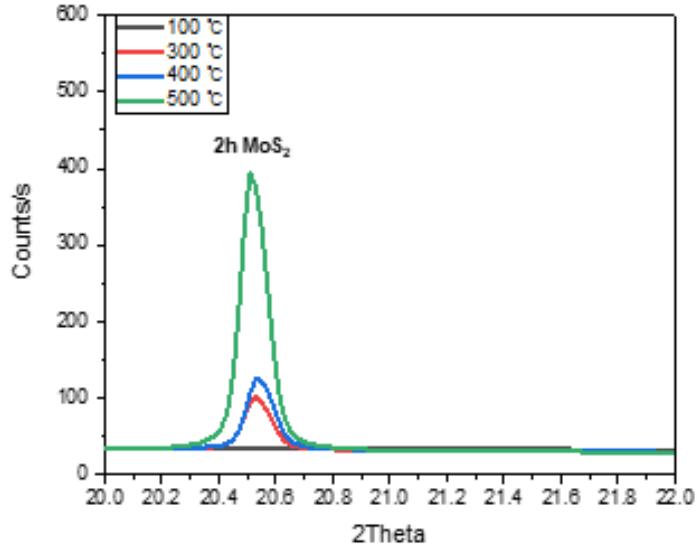


그림 38. 성장온도 변화에 따라 성장 된 MoS₂ 박막의 XPS

CO₂ 가스는 모든 시험에서 70초에 동시에 인가하여, 반응성을 측정하였다. 그림 39 (b)와 같이, 400°C에서 합성된 MoS₂의 박막을 이용한 센서의 반응성이 가장 빨랐다. 300°C에서는 센서가 반응하기까지 4초가 소요되었고, 500°C에서는 10초의 지연이 발생했다. 특히 400°C에서 센서는 3.5 nA로 가장 큰 전류 값 차이를 보였으며, 이를 통해 400 °C에서 합성된 MoS₂ 박막이 가장 반응성이 좋은 것을 판단된다. 앞선 데이터에서 온도가 증가될수록 1T@2H에서 2H로 변화되어 2H의 결정구조가 반응성 향상된 것으로 판단된다. 하지만 500 °C 높은 온도에서 합성된 박막을 이용한 경우 반응성이 다시 감소되는 것을 확인하였다. 이러한 원인을 알아보기 위해 성장 온도별 합성된 박막의 표면 상태를 분석하였다.

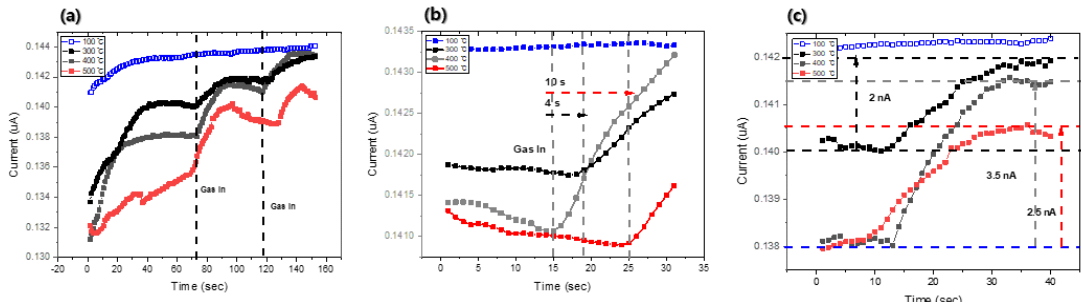


그림 39. 성장 온도 변화에 따라 성장된 MoS₂ 박막을 이용한 센서의 CO₂ 반응성

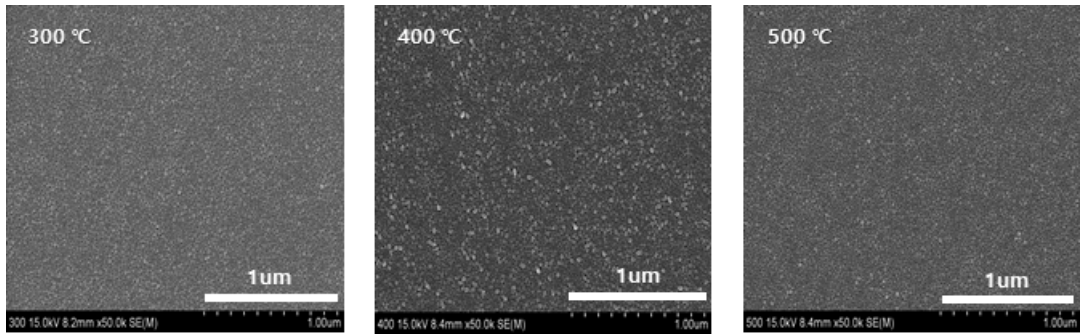


그림 40. 온도별 MoS₂ 표면 FE-SEM 이미지

FE-SEM을 사용하여 코팅된 MoS₂의 표면을 분석한 결과, 300°C에서는 입자들이 고르게 분포되어 균일한 모습을 보였고, 400°C에서는 입자 크기가 일관되게 증가하는 것이 관찰되었다. 그러나 500°C에서는 높은 성장 온도에 의해 원자들의 재배열이 활발해짐에 따라 균일한 표면이 형성되었고, 이에 따라 MoS₂ 입자 간 간격이 좁아져 CO₂ 흡착 능력이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 코팅된 MoS₂ 표면 형상 및 표면적 증가가 CO₂의 반응성과 관련이 있다는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 인가전력 변화에 따른 MoS₂ 박막 합성 및 이를 이용한 CO₂ 반응성

Spec	Sputtering (DC)
Vaccum	5x10 ⁻⁵ Torr
Vaccum [Ar Gas In]	5.1x10 ⁻³ Torr
D.C. Power	60, 84, 105, 130, 150 W
Ar Gas	50 Sccm
Coating Time	5 min
Coating Temperature	400 °C

표 6. 코팅 파워를 제외한 스퍼터링 조건

다음은 코팅 효율을 조사하기 위해 스퍼터링 인가 전력을 변수로 설정하고 실험을 진행했다. 400도로 설정된 MoS₂의 반도체적 특성을 가진 2H 구조를 기준으로 파워를 달리하여 스퍼터링율의 변화를 관찰했다. 스퍼터링율은 Ar 이온이 MoS₂ 타겟에 충돌하는 강도에 따라 결정되며, 이는 기판 위에 증착되는 MoS₂의 양이나, 필름형태로 코팅된 MoS₂의 표면 형상에도 직접적인 영향을 미친다. 너무 강하게 충돌할 경우, 스퍼터된 원자들이 충돌이 증가되어, 박막 성장에 공급되는 원자들이 감소됨으로 오히려 증착속도가 감소하게 된다. 이러한 특성을 고려하여, 우리는 실험에서 60, 84, 105, 130, 150W의 다섯 단계로 인가 전력을 조절하며 Ar 이온이 타겟에 충돌하는 조건을 실험했다.

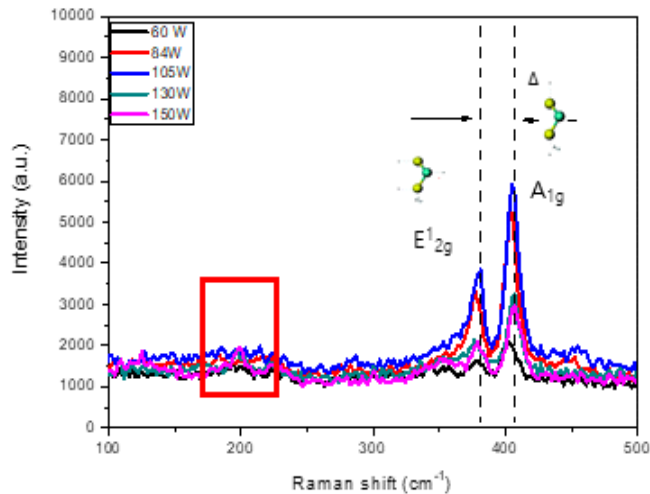


그림 41. 인가 전력 변화에 따라 성장 된 MoS₂ 박막의 스펙트럼

그림 42는 인가 전력 변화에 따라 성장 된 MoS₂ 박막의 스펙트럼이다.. 400도의 온도로 설정했기 때문에, 2H의 구조로 확인되었다.

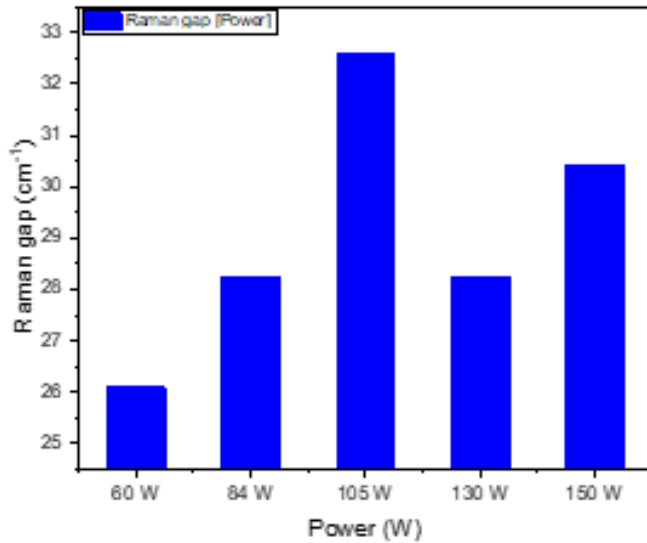


그림 42. 인가 전력 변화에 따른 MoS₂ Raman gap

그림 42의 결과로 Raman 스펙트럼 간격을 이용하여, MoS₂가 105 W에서 기판에서 가장 두껍게 증착되었음을 확인할 수 있었습니다. 실험 결과는 각각의 인가 전력 설정에서 다음과 같은 Raman Gap 차이를 보여줬다. E_{2g}¹, A_{1g}의 피크 간격을 측정하였다. 60 W에서 26.1 cm⁻¹, 130 W에서 28.24 cm⁻¹, 84 W에서 28.25 cm⁻¹, 150 W에서 30.43 cm⁻¹, 그리고 105 W에서는 32.59 cm⁻¹의 갭 차이를 나타냈습니다. 105 W에서 32.59 cm⁻¹의 갭 차이는 Ar 이온의 충돌 에너지가 증가할수록 타겟에서 반사되는 입자의 양이 늘어남을 보여줍니다. 또한, 파워가 너무 낮거나 높으면 원하는 두께를 얻지 못하는 경우가 발생할 수 있으므로 적절한 파워 설정이 중요합니다. 추가적으로, 130 W와 150 W의 파워가 인가될 때 Raman 갭의 차이가 감소하는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 스퍼터링 증착율이 감소함을 의미한다. 이 실험은 100도의 온도에서 진행되었지만, 높은 전력이 인가되면 기판에 들어오는 에너지가 증가하여 기판의 온도 또한 증가한다.

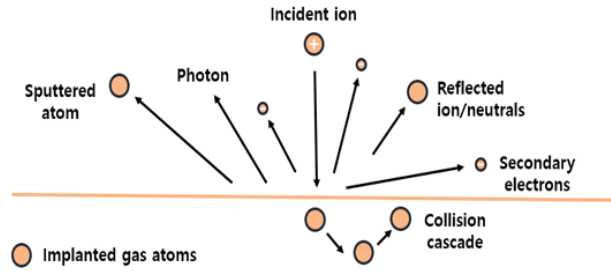


그림 43. 스퍼터링 중 이온화된 가스에 의해 성장된 박막의 영향

하지만 충돌 에너지가 커질수록 2차 전자의 수도 증가한다는 점이다. [그림 43] 높은 전압은 이 2차 전자들을 더욱 가속 시켜 형성 중인 박막의 표면으로 충돌하게 만든다. 이러한 2차 전자의 충돌은 기판의 온도를 상승시키는 주요 요인 중 하나이며, 특히, 150 W 이상의 전력이 인가될 경우, 340 cm^{-1} 에서 다른 구조가 나타나는 것이 관찰되었다. 이 현상은 실험 과정에서의 진공 상태와 관련이 있음을 보여줬다. 동일한 진공 상태에서 전력의 차이가 있다면, Ar 이온과의 충돌 강도가 다르기 때문에 코팅되는 물성에도 다른 형태가 나타날 수 있다. 이는 실험 조건, 특히 전력과 진공도가 박막의 특성에 중요한 영향을 미칠 수 있음을 나타내기 때문에, 스퍼터링에 있어 파워는 매우 중요하다.

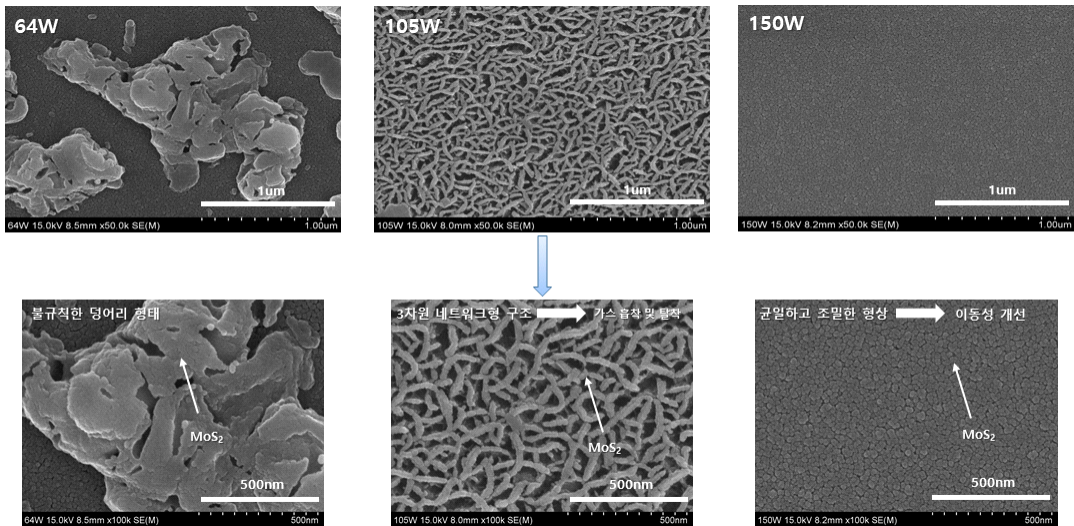


그림 44. 코팅 파워에 따른 FE-SEM 이미지

Sputtering 파워의 조절은 MoS₂가 증착된 표면 형상에 중요한 영향을 미친다. 64 W에서는 낮은 에너지로 인해 기판 전체에 MoS₂ 증착되지 못하고 부분부분 덩어리 모양으로 형성되었다. 반면, 105 W에서는 네트워크 형태의 구조가 형성되었으며, 150 W에서는 표면이 매우 균일하고 조밀하게 형성되어 원자 표면의 이동성이 우수한 것으로 관찰되었습니다. 이러한 결과는 sputtering 파워가 증착 과정에서 MoS₂의 표면 형상과 물성에 미치는 영향을 잘 보여준다.

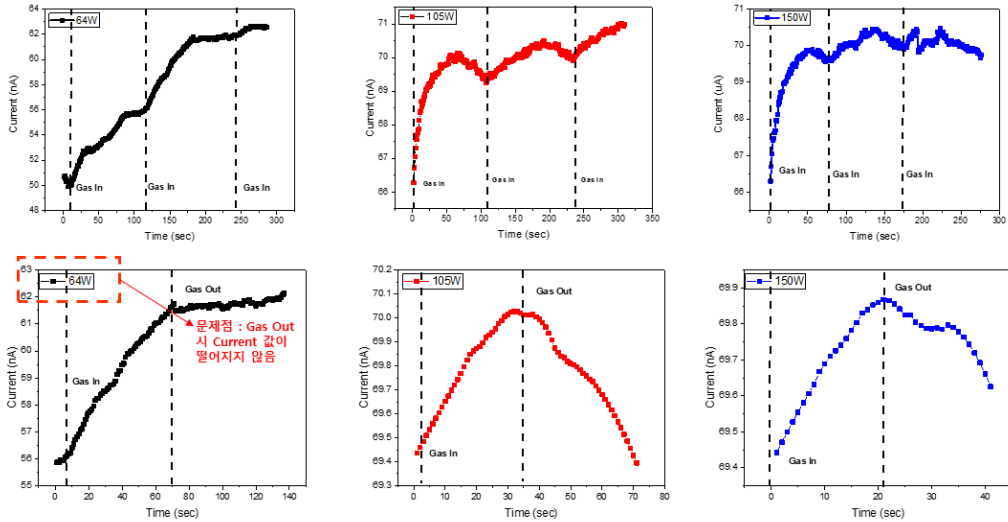


그림 45. 코팅 파워에 대한 가스 센싱 테스트

실험 결과, 가스 흡착에 있어서 105 W에서 증착된 MoS₂가 가장 적합함을 보여주었습니다. 64 W의 낮은 에너지 조건에서는 가스 흡착 시 반응성이 매우 떨어졌지만, 105 W에서 형성된 네트워크형 구조는 표면적이 증가됨으로 인해 가스 흡착과 탈착에 있어서 더 뛰어난 반응성을 보였습니다. 결국, 105 W에서 형성된 MoS₂의 3차원 구조 형상이 반응성 증가에 중요한 역할을 한다는 결론을 도출했다. 이러한 구조적 특성은 가스 센서의 성능에 직접적인 영향을 미치며, 적절한 sputtering 파워 설정은 가스 센서의 효율을 최적화하는 데 중요한 요소로 적용됐다.

3.3 성장시간 변화에 따른 MoS₂ 박막 합성 및 이를 이용한 CO₂ 반응성

다음은 표 7과 같이 증착시간은 105 W DC 인가전력, 400 °C의 온도에서 5분에서 60 분까지 조절하며 증착두께에 따른 CO₂ 반응성을 평가하였다. 증착 두께가 증가될수록 흡착되는 CO₂의 양이 증가하여 전류 변화가 커질 것으로 기대되었다.

Spec	Sputtering (DC)
Vaccum	5x10 ⁻⁵ Torr
Vaccum [Ar Gas In]	5.1x10 ⁻³ Torr
D.C. Voltage	423 V
D.C.Currnet	248 mA
D.C. Power	105 W
Ar Gas	50 Sccm
Coating Time	5, 10, 15, 30, 60 min
Coating Temperature	400 °C

표 7. 성장 시간 변화에 따른 MoS₂ 박막의 성장 조건

표 7은 Coating Time에 따른 MoS₂ 코팅 조건이다. 기존의 아르곤의 유량과 코팅시간, 코팅 온도를 105 W와 400 °C로 설정했다.

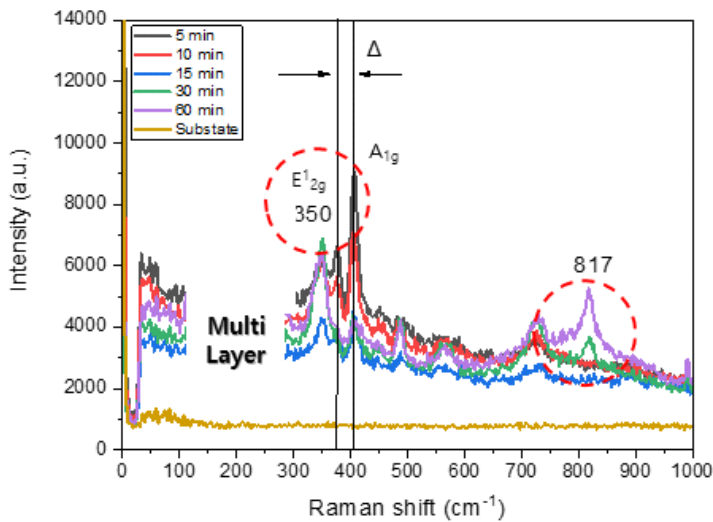


그림 46. 코팅 시간에 따른 Raman Spectrum

코팅 시간에 따라 MoS₂의 구조적 특성 분석을 위해 라만 스펙트럼을 측정하는 연구를 수행했다. 성장 시간과 관계 없이 MoS₂의 E_{2g}¹와 A_{1g} 피크가 잘 관찰되는 것을 확인했다. MoS₂ 박막이 잘 증착되었음을 알 수 있다. 하지만 성장 시간이 증가함에 따라 350 cm⁻¹ 및, 817 cm⁻¹의 피크가 나타 났는데, 이는 성장 두께가 증가함에 따라 불완전한 결합에 증가시킨 S-vacancy 증가에 따라 Mo Peak나 1T-2H 구조가 발생하는 것으로 보인다.

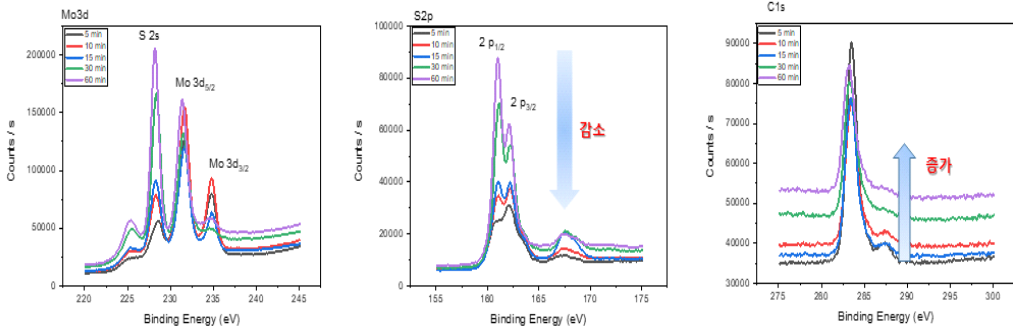


그림 47. 성장 시간 변화에 따른 MoS₂ 박막의 XPS Spectrum

정밀한 구조 분석을 위해서 XPS를 측정해 재료 내 원소의 표면 구성과, 화학적 상태를 분석을 진행해 보았다. 그림 47에서 보듯 S의 Peak 세기가 성장온도 증가에 따라 감소되는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 앞서 Raman 결과와 일치하다고 판단되어 성장 시간증가가 S-vacancy 증가에 영향을 준다고 볼 수 있다.

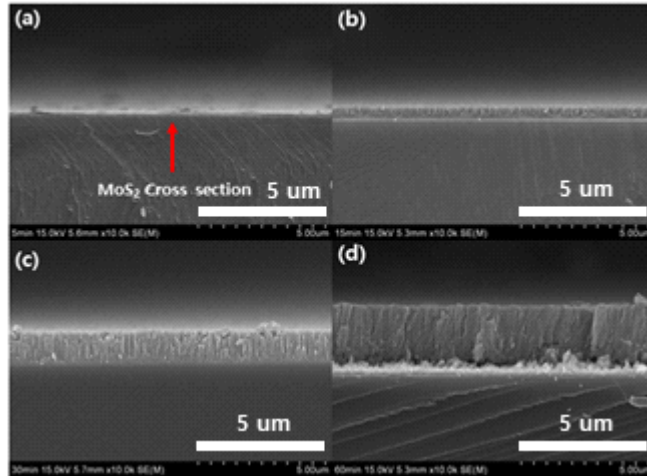


그림 48. 성장 시간 변화에 따른 MoS₂ 박막들의 FE-SEM Cross Section (a) 5 min (b) 15 min (c) 30 min (d) 60 min

그림 48은 제작한 시편의 단면을 10k의 배율로 측정된 FE-SEM 이미지이다. 코팅 시간이 증가함에 따라 증착두께가 85.3 nm에서 2.8 μm까지 증가되었다.

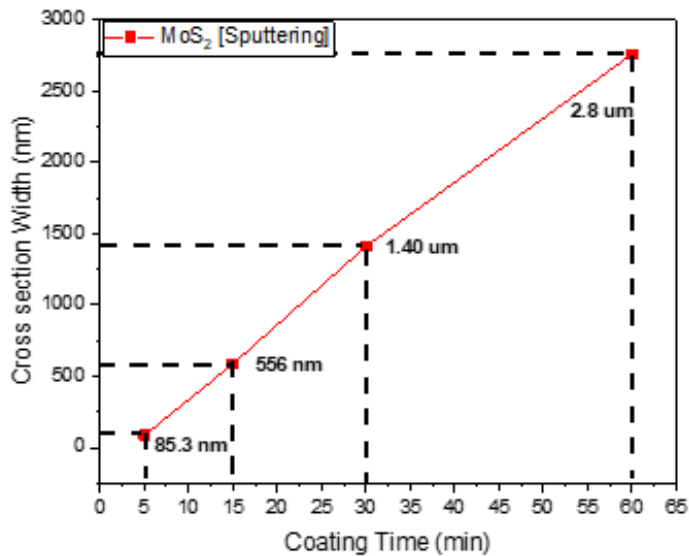


그림 49. 성장 시간 변화에 따른 MoS₂ 박막들의 두께

그림 49는 증착된 MoS₂의 두께가 코팅 시간에 따라 어떻게 변하는지 보여준다. 5분 동

안 코팅된 샘플의 경우 87.3 nm의 두께로 측정됐고, 15분 이상 코팅한 샘플에서는 두께가 566.6nm로 크게 증가했다. 30분과 60분의 코팅 시간 동안 두께는 각각 1.42 μ m와 2.82 μ m로 관찰되었습니다.

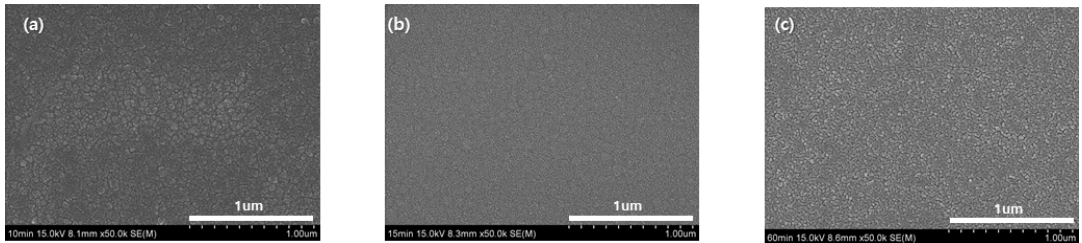


그림 50. 코팅 두께에 따른 표면 형상

그림 50은 증착 시간에 따라 변화하는 MoS₂의 표면 형상을 보여준다. 10분 동안 코팅된 샘플에서 MoS₂ 입자들이 가장 크고 입자 간 간격도 가장 넓은 것으로 관찰됐다. 코팅 시간이 15분 이상이 되면서 입자의 크기는 점차 감소하는 경향을 보였다. 반면에, 60분 동안 코팅된 샘플에서는 입자 크기가 다시 증가하였다, 이러한 관찰 결과는 코팅 시간이 MoS₂ 코팅의 물리적 특성, 특히 입자 크기와 두께에 영향을 미치며, 이는 다시 흡착 능력에 영향을 줄 수 있음을 보여준다. 적절한 코팅 시간의 설정은 MoS₂ 코팅의 최적의 물성을 확보하는 데 중요한 역할을 하게 된다.

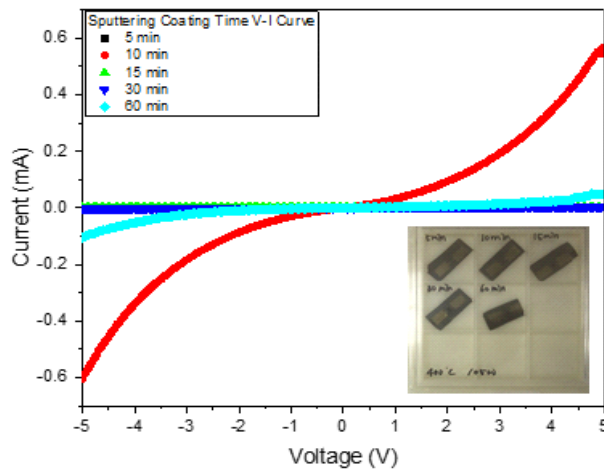


그림 51. 코팅시간 변화에 따라 성장 된 MoS₂를 이용한 CO₂ 센서의 전류-전압 곡선

그림 51은 스퍼터링의 코팅 시간을 고려한 샘플의 V-I Curve의 이미지이다. 성장시간이 증가될수록 저항이 크게 증가되는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 S 결합에 의해 전자의 이동도 감소가 발생된 것으로 판단할 수 있다.

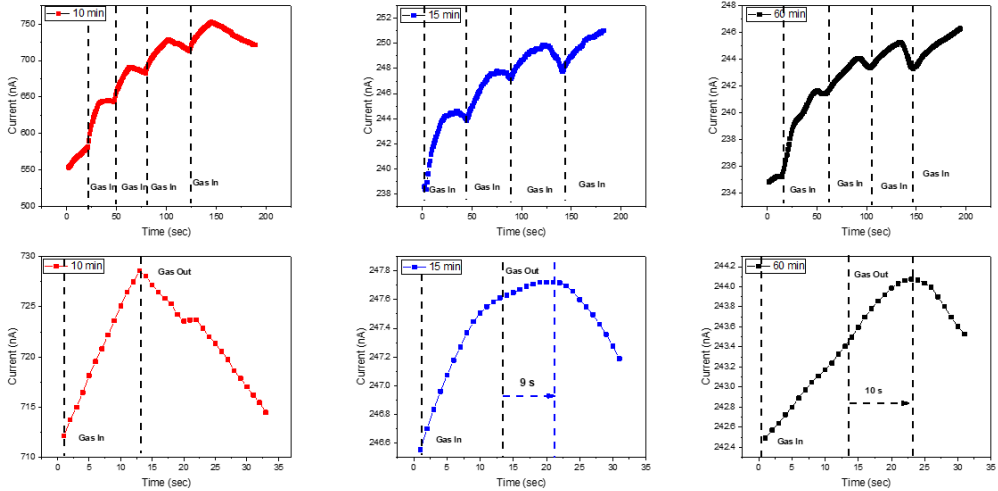


그림 52. 코팅 시간 변화에 따라 성장 된 MoS₂를 이용한 CO₂ 센서 CO₂ 주입 및 차단에 따른 전류 변화

가스를 동일한 시간에 I0에서 5000 ppm으로 변화해가며, In / Out 코팅 시간에 따른 샘플을 반응성을 테스트 해보았다. 성장시간이 10분인 MoS₂의 박막을 사용한 센서는 바로 전류값의 감도가 발생하였지만, 15 분, 60 분 성장된 MoS₂ 박막을 사용한 센서는 9초, 10초의 지연이 발생되는 것을 확인하였다. 이러한 원인에 앞서 구조적 특성인 Sulfur 결합 부분에 흡착된 CO₂의 탈착 성능이 감소되기 때문으로 판단된다.

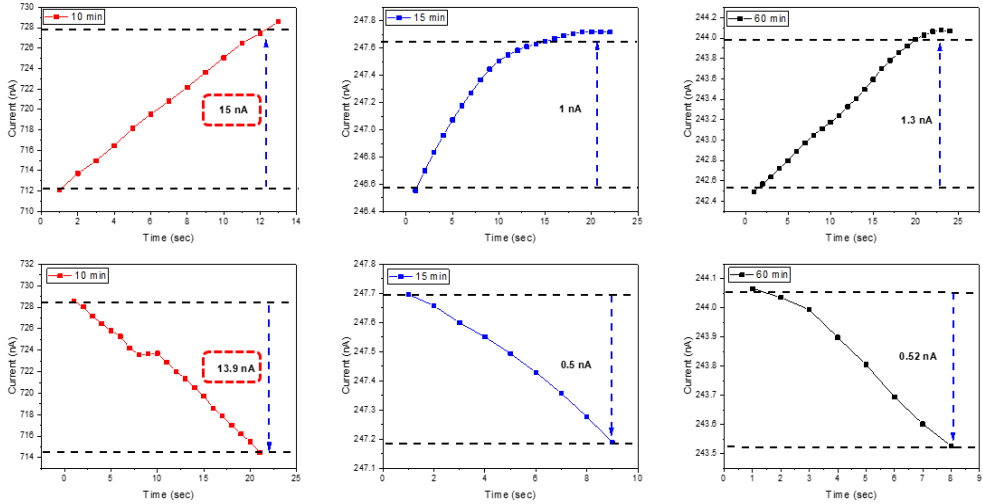


그림 53. 코팅 시간 변화에 따라 성장 된 MoS₂를 이용한 CO₂ 센서의 단일 CO₂ 주입 및 차단에 따른 전류값

그 결과[그림 53]에서 보듯이 탈착 반응성을 나타내는 성장시간이 증가될수록 크게 감소하는 것을 알 수 있다.

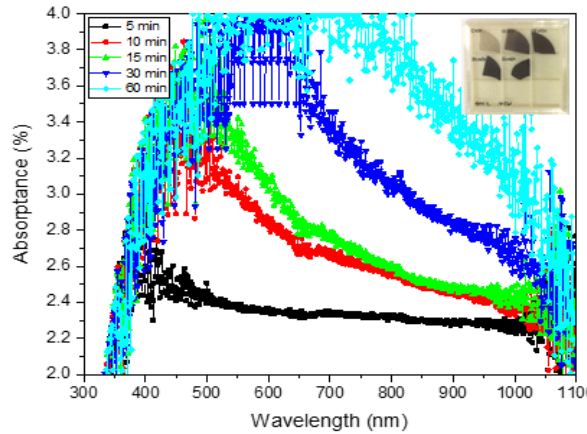


그림 54. 코팅 시간에 따른 흡수율

스퍼더링을 통한 MoS₂의 흡수율을 측정했다. 코팅된 MoS₂는 코팅시간이 증가될수록 흡수율이 증가 하였으며, 1000nm 이상에서 흡수가 발생하였고, 400nm의 단파장으로 갈수록 흡수율이 증가되는 것을 확인하였고, 두께가 증가될수록 흡수파장이 최대치 부분이 Red-Shift 되는 것을 알 수 있다.

앞선 성장조건들을 고려하여 CO₂ 반응성이 가장 좋았던 코팅 시간 10분, 온도 40 °C, 파워 105W를 설정하고 MoS₂ 기반 센서를 제작했다.

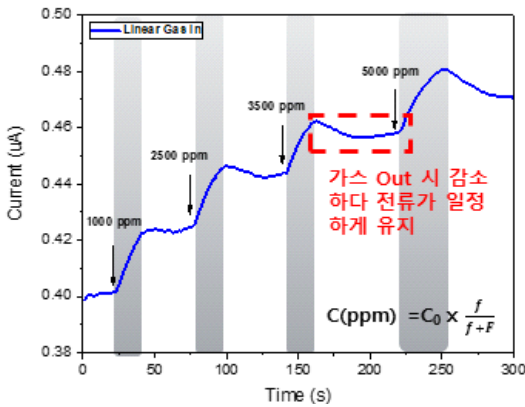


그림 55. CO₂ 농도 증가에 따른 전류 응답 특성

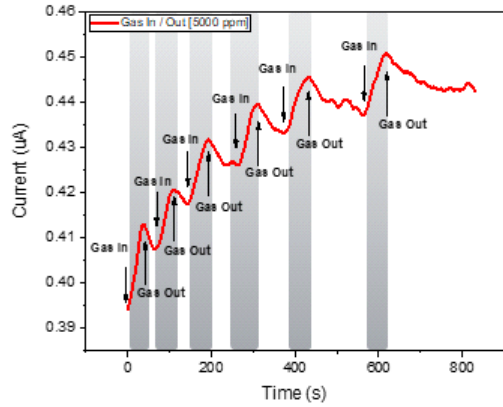


그림 56. Gas In / Out에 따른 전류 전압 그래프 특성

그림 55와 같이 CO₂ 농도를 1000 ppm에서 5000 ppm 까지 증가 시킬 때, 전류가 농도에 비례하여 증가 되는 것을 알 수 있고 CO₂ 차단 시 전류가 다시 감소 됨을 알 수 있다. 하지만 CO₂ 인가된 Bare Current 까지 하락되지 않는 문제점이 확인됐다. 이러한 특성에 앞서 조사된 것처럼 스퍼터링으로 성장된 MoS₂ 박막이 S Vacancy가 많기 때문에 가스차단을 CO₂ 탈착이 잘 이루어지지 않은 것으로 볼 수 있다. 스퍼터링으로 형성된 MoS₂ 필름은 두께 조절, 재현성, 사이즈 조절이 가능한 장점이 있지만, 가스 센싱 범위가 좁고 CO₂ 탈착력에 영향을 미치는 조건의 변수가 많아 센서 안정성 확보에 어려움이 있다. 추후 Target을 MoS₂ 파우더 형태로 변경하여, DC/RF 인가 전력, 공정가스 변화를 다양한 변수로 사용해, S 결함을 억제 하여 반응성을 개선할 필요가 있다고 판단된다.

제 2절 수열합성(Hydrothermal)

1. 이차원 나노물질(수열 합성을 이용한 MoS₂) 합성 방법

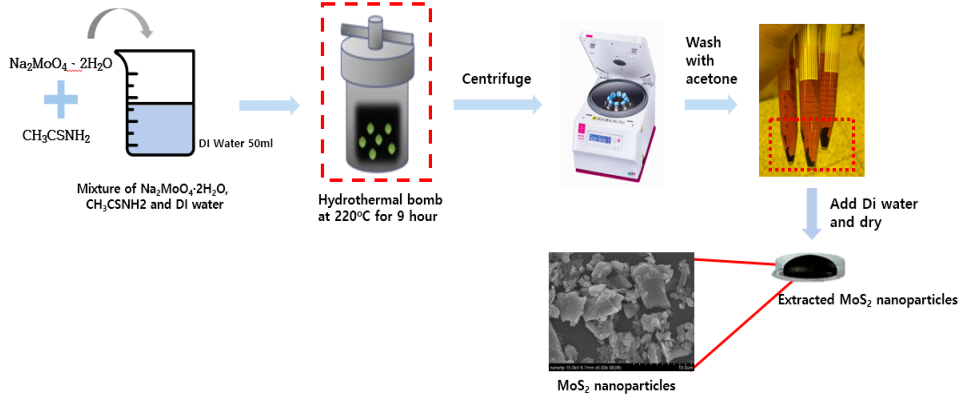


그림 57. MoS₂ 수열 합성 계략도

수열합성은 MoS₂를 나노 또는 마이크로 사이즈의 파우더로 제작하기 위한 좋은 방법으로 합성조건의 열처리에 따라 그 결정 구조 및 결합제어가 가능하기 때문에 스퍼터링 방법보다 저 결합의 MoS₂, 제작이 가능할 것으로 예측하였고, 파우더 형태로 코팅하게 되면 표면적의 증가로 흡착 또한 크게 증가시킬수 있을 것으로 기대하였다[13]. 수열합성의 과정은 5가지의 분류로 이루어진다. 수열 결정화법, 수열 침전법, 수열 반응법, 수열 분해법, 수열 산화법으로 이루어져 있고, 우리는 그 중의 수열 반응법을 이용해서 용매나 고체의 용액 성분을 수열 조건 하에서 반응시켜 새로운 화합물 침전을 만드는 방법을 이용했다. 수열합성의 경우 반응속도가 빠르고, 분산성이 양호하다는 장점, 입경, 형상, 입도 분포, 조성 및 순도의 제어가 가능하다는 점이 있다. 나노재료의 합성에 있어서 수열법은 매우 중요한 방법이며, 수열법을 이용해서 나노입자, 나노와이어, 나노로드, 나노벨트, 나노튜브 등 다양한 형태를 가지는 세라믹 분말이 합성될 수 있다. 수열합성의 경우 나노, 마이크로 크기의 파우더 형태로 제작된다. 파우더와 수분, CO₂의 관계에 대해 이해했다.

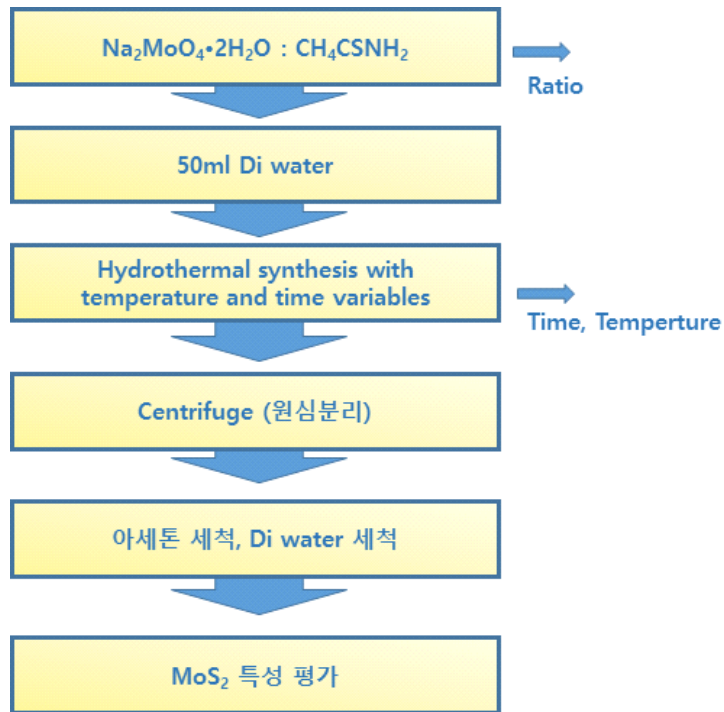


그림 58. 수열 합성 제조 과정

그림 59는 수열합성의 제작 과정이다. 본 연구는 수열합성을 진행하기 위해 파우더 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 CH_2CSNH_2 를 사용했다. DI Water 50 ml에 섞어준다. 이후 마그네틱 자석을 이용해서 각각의 파우더를 충분히 교반하여 섞어주고 Autoclave에 넣어 비율과 온도, 시간으로 변수를 지정하게 된다. 성장이 완료되면 MoS_2 파우더가 생성된다. 이후 MoS_2 만 반응용액에서 제거하기 위해 현상 분리를 수행했다. 교반의 경우 4000 rpm에서 10분 동안 진행했으며, 원심분리기의 과정이 끝나면 반응용액과 MoS_2 의 침전물이 따로 분리되며, 분리된 반응용액을 버리고, 파우더의 세척을 위해서 아세톤과 섞어 다시 한번 같은 조건의 원심분리를 진행해준다. 최종적으로 만들어진 MoS_2 의 파우더는 다시 DI Water와 섞어 사용하게 된다. 이후 라만, 광학현미경, SEM 등을 이용하여 상장된 파우더의 구조적, 광학적 특성을 볼 수 있다.

2. 수열합성된 MoS₂를 이용한 CO₂ 센서 제작

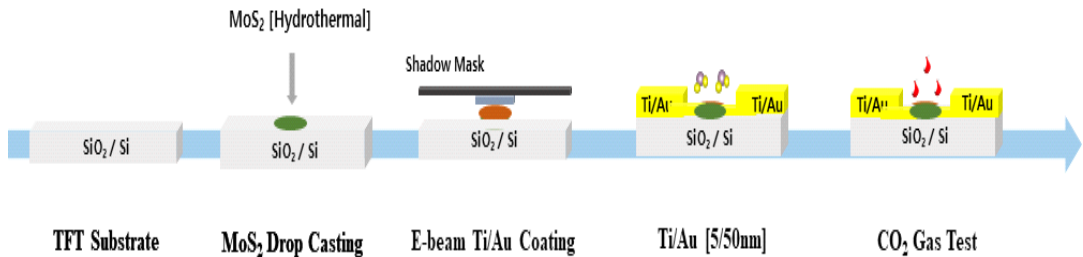


그림 59. 수열합성을 통한 CO₂ 센서 제작 과정

그림 59에서 보는것과 같이 앞서 제작된 MoS₂ 파우더는 1 inch 사이즈의 SiO₂/Si 기판에 Drop Coating 방법으로 코팅을 진행했고, Shadow mask를 이용해서 Ti/Au를 5/50 nm를 직접 증착시켰다.

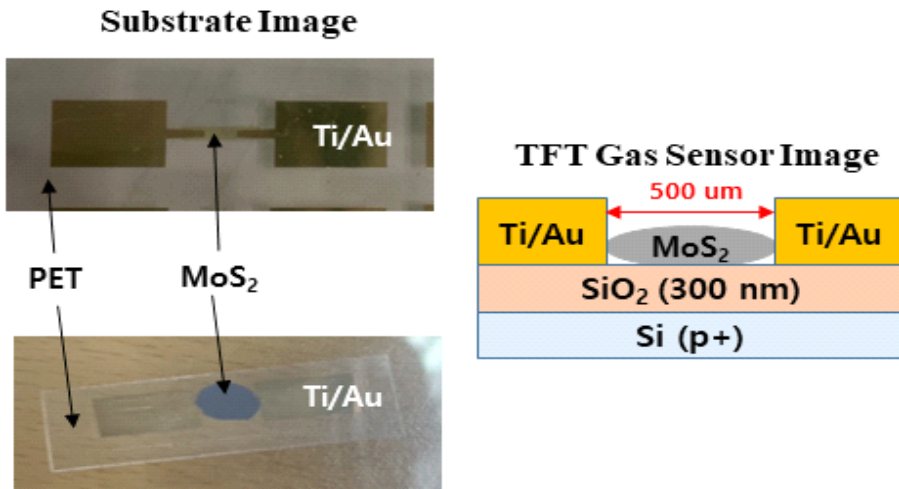


그림 60. 수열합성으로 성장 된 MoS₂를 이용한 CO₂ 센서 (표면 및 단면 이미지)

3. 수열합성 온도 변화에 따른 MoS₂ 박막의 합성 및 CO₂ 반응성 분석

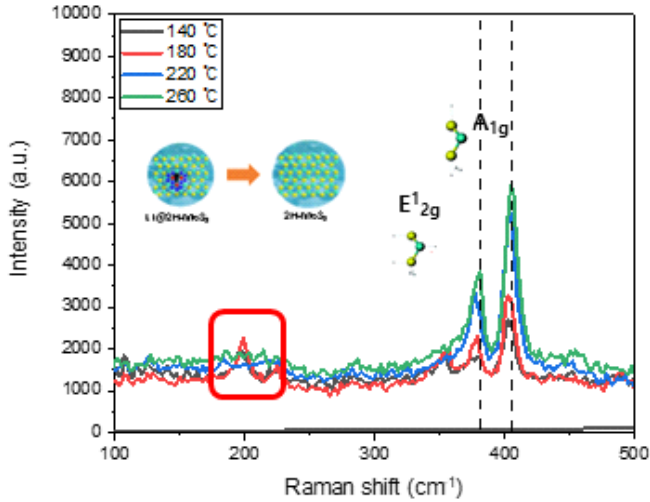


그림 61. 다양한 수열 온도 차이 합성된 MoS₂ 박막의 특성

수열합성된 MoS₂ 합성 시 Mo와 S가 결합을 위한 에너지는 공급하고 이에 따라 구조적 변화가 발생할 수 있다. 따라서 진행된 스퍼터링의 온도 변수와 동일하게 수열합성의 온도 조건의 경우에도 MoS₂의 물질의 구조적인 차이와 관련이 있다. 그림 61은 수열온도 변화에 따라 성장된 MoS₂ 박막의 라만 스펙트럼이다. 140, 180 °C에서는 1T-2H의 불 안정적인 구조로 형성이 됐고, 220 °C 이상에서는 반도체 특성을 갖는 2H의 구조로 형성되었다. 이는 MoS₂의 물질의 결합이나 형태와 상관관계가 있다. MoS₂의 2차원 물질은 다양한 구조로 형성이 된다. 1T, 2H, 3R의 형태로 돼 있으며 각 구조는 원자 간의 각도와 다각의 모양의 형태를 가지고 있다. 1T의 구조는 안정성이 떨어지며, 팔면체 구조를 가지고 있고, 2H의 구조는 MoS₂의 가장 안정적인 형태로, 육각형의 층상 구조를 가지로 있게 된다. 고로 반도체의 특성을 가지는 2H의 구조인 조건으로 파우더를 추출하여 센서의 전자적 특성을 향상시켰다. 물질의 원자 배열 두께를 의미하는 Raman gap 차이는 온도가 증가될수록 증가되어 합성과 MoS₂ 박막의 두께가 다중층으로 성장되었음을 나타낸다. 두께 또한 흡착에 영향이 있을것으로 판단된다.

XPS Spectrum

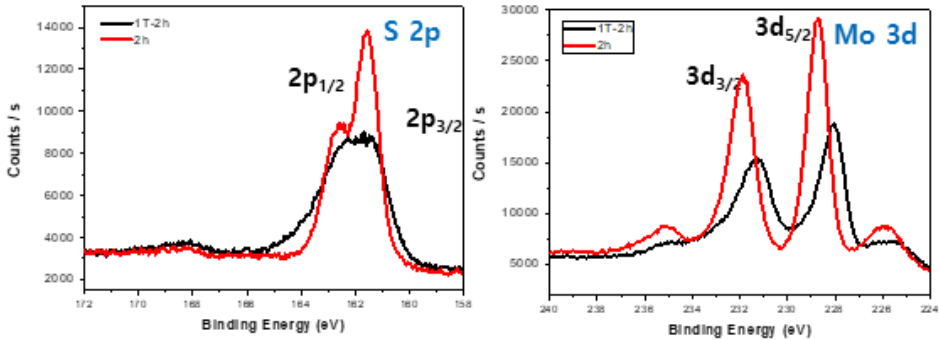


그림 62. 합성조건 180, 220 °C에서 성장 된 MoS₂ 박막들의 XPS 스펙트럼 (a) S 2p, (b) Mo 3d

그림 62에서 보듯이 180 °C에서 성장된 MoS₂는 1T-2H 구조 220 °C에서 성장된 MoS₂는 2H 구조를 보였다. 위 그림에서 볼수 있듯이 2H 구조의 MoS₂가 S peak가 1T-2H 구조에 비해 크게 증가된 것으로 보아 2H구조에서 S 결합이 작음을 알 수 있다.

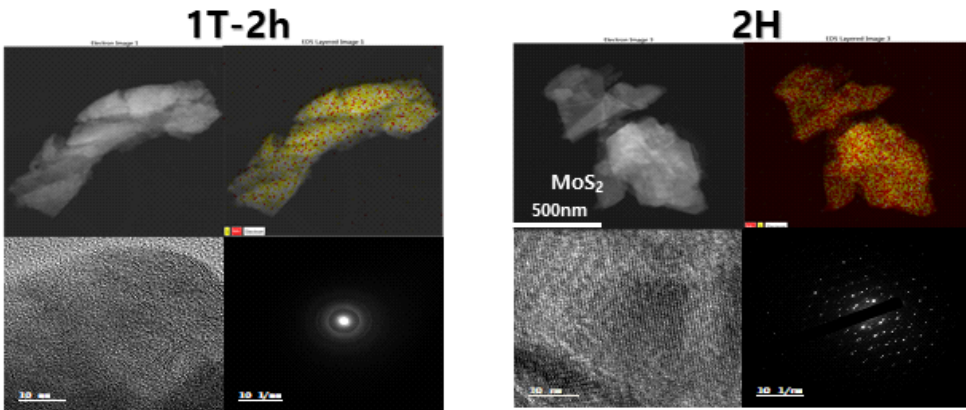


그림 63. 180, 220 °C에서 성장 된 MoS₂ 박막들의 FE-TEM

그림 63은 FE-TEM의 결과이다. Moly와 Sulfur의 비율에 차이가 있으며, 180 도에서의 1T-2H구조와 220도 에서의 2H 구조의 원자 배열 및 Mo와 S의 구성 비율을 확인했다. 선택 영역 전자 회절(SAED, Selected Area Electron Diffraction)패턴을 통해서 결정구조를 확인했고, 2H의 육각 격자는 각 층내에서 몰리브덴과 황 원자들의 육각형 격자를 형성하게 됐다.

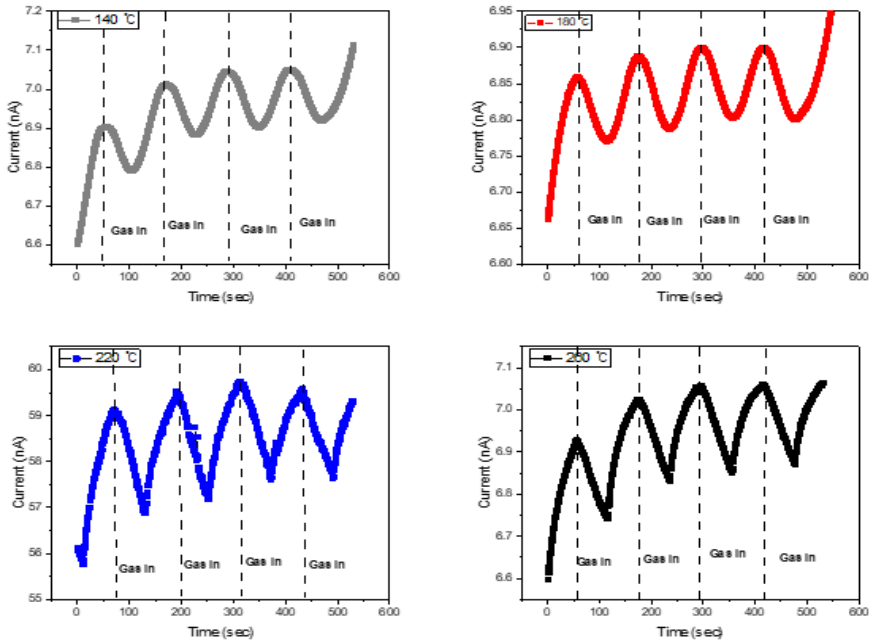


그림 64. 다양한 수열 온도에서 성장 된 MoS₂ 박막을 이용한 센서들의 반응성 결과 그래프

그림 64는 다양한 수열 합성 온도에서 제작된 MoS₂ 박막을 이용하여 제작된 센서의 CO₂ 반응성을 보여준다. 같이 온도에 따른 센서를 제작 후에 CO₂를 인가하여 센서의 성능을 측정했다. 매트랩을 통해서 전류변화 10 %와 90 % 사이의 시간 변화를 측정함으로써 Rise time과 Fall time의 시간을 계산했다. 140도의 온도에서 수열합성된 MoS₂ 박막이 코팅된 센서의 Rise time은 20 s, Fall time은 27 s의 속도로 확인되었다. 뿐만 아니라 180도에서는 각각 28 s, 25 s로 측정되었고, 220도에서는 22 s, 21 로 측정되었다. 260도에서는 Rise time 43 s, Fall time 28 s의 속도로 확인되었다. 이를 통해 2H 구조 및 결정 생성이 적은 적당한 두께의 확보가 반응성 향상에 중요하다고 판단할 수 있다. 2H 구조로 합성된 220 °C에서 성장된 MoS₂를 이용한 센서가 빠른 응답속도로 보여 결정구조가 반응성에 영향을 준다고 판단될 수 있다. 하지만 같은 2H 결정 구조라도 두께가 증가되게 되면 MoS₂ 박막 내에 결함이 증가하여 오히려 속도가 줄어 들을 알 수 있었다.

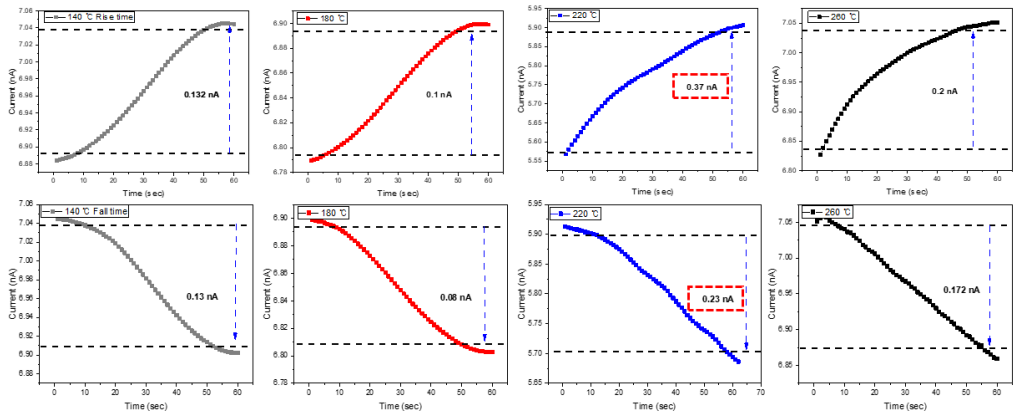


그림 65. 다양한 수열 온도에서 성장 된 MoS₂ 박막을 이용한 센서들의 CO₂ 인가 전, 후 전류 값 차이

다음으로 전류 값의 변화를 확인했다. 220도의 전류값이 0.37 nA, 0.23 nA의 차이로 가장 변화의 폭이 컸다. 이는 MoS₂는 다층의 구조를 가진 센서의 경우 반응속도의 성능이 더 빠름을 확인할 수 있었다.

4. 수열 합성시 MoS₂ 질량비에 따른 MoS₂ 박막의 합성 및 이를 이용한 센서의 CO₂ 반응성

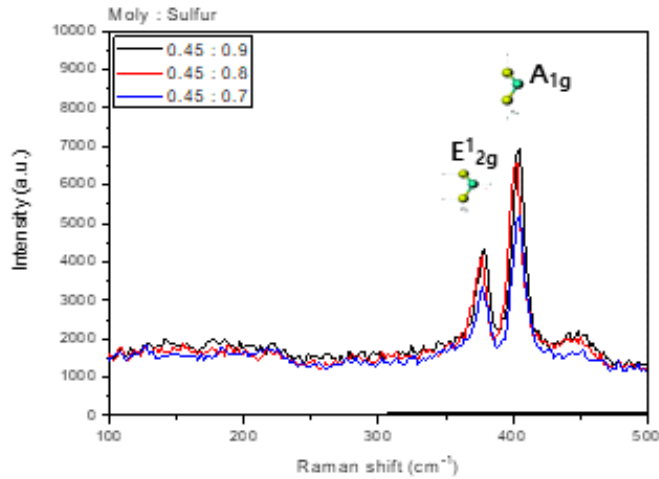


그림 66. Moly : Sulfur 질량 비율 차이에 따라 합성된 MoS₂ 박막들의 Raman Spectrum

수열 온도를 기준 잡아 수열합성 과정에 들어가는 Sulfur의 파우더의 비율을 다르게 진행하여, 라만 특성을 비교해 보았다. Moly의 비율은 일정하게 진행했고, Sulfur의 비율을 각각 0.7 g, 0.8 g, 0.9 g의 변화로 다르게 진행했고, 이는 제작된 이황화 몰리브덴의 파우더의 표면 형태의 변화를 초래했다.

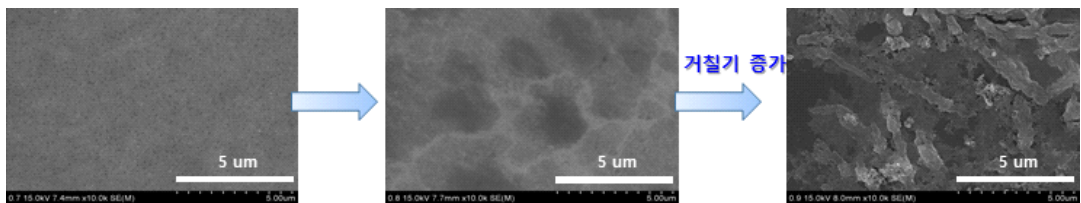


그림 67. Moly : Sulfur 질량 비율 차이에 따라 합성된 MoS₂ 박막들의 표면 SEM 이미지

비율이 높아질수록 생성된 MoS₂의 표면 거칠기가 증가했다. Sulfur의 양이 0.7 g에서 0.9 g으로 증가함에 따라서 Rise time은 38 s에서 29 s로 감소했고, Fall time은 26 s에서 22 s로 감소했다. 이는 Sulfur의 양이 제작 된 파우더의 표면 형상에 영향을 주는 것

으로 확인된다. (그림 67) Sulfur의 양이 증가할수록 표면의 거칠기는 증가하였고, Moly와 Sulfur의 비율을 1:2의 비율로 성장시켜 수열과정을 진행했다.

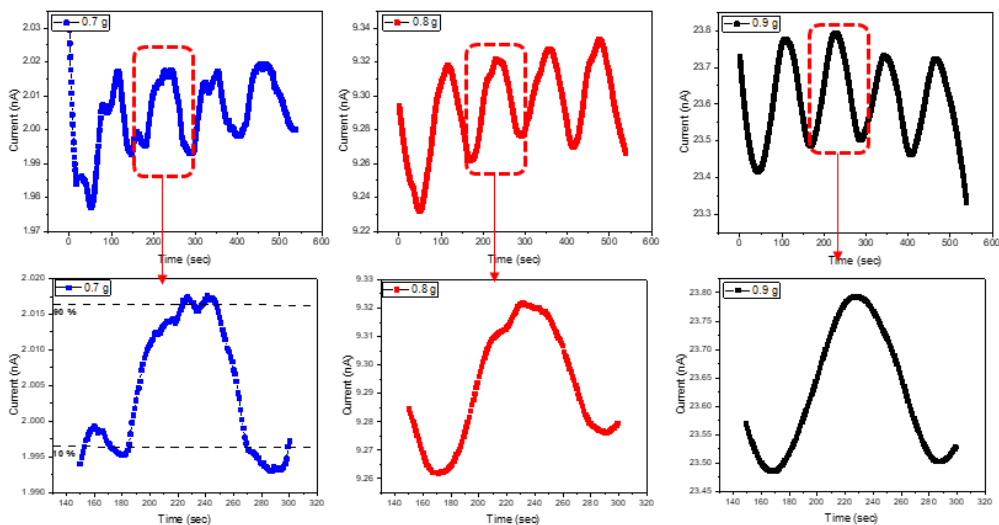


그림 68. 다양한 수열 온도에서 성장된 MoS₂ 박막들을 이용한 센서들의 반응성 결과 그래프

그림 68은 Moly : Sulfur 질량 비율 차이에 따라 합성된 MoS₂ 박막을 이용한 센서들의 CO₂ 반응성 결과이다. 위 그림과 같이 CO₂를 0 ppm에서 5000 ppm 까지 In / Out에 따라서 전류 값이 일정하게 올라가거나, 떨어지는 반응을 통해 전류값의 변화를 확인할 수 있다. Sulfur의 양이 증가할수록 표면적의 넓이는 증가하였고, 거칠기 또한 증가하였으며, 이에 따라 흡착량이 증가됨으로 전류 변화도 커졌다.

5. 수열합성 시간에 따른 MoS₂ 박막의 합성 및 이를 이용한 센서의 CO₂ 반응성

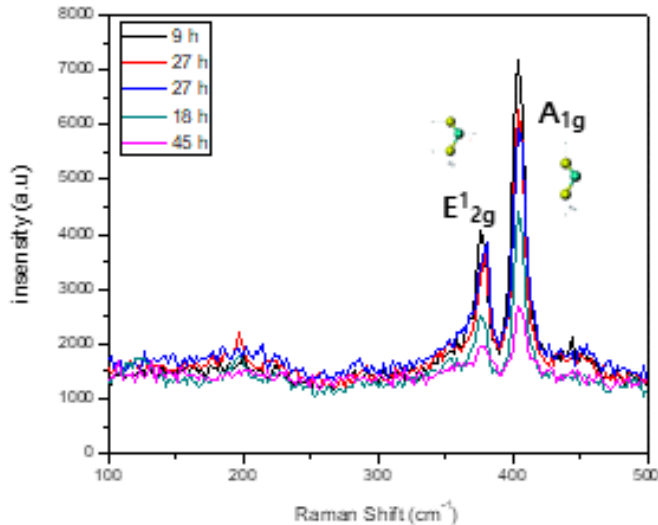


그림 69. 수열 합성 시간에 따른 MoS₂ 박막 Raman Spectrum

실험에서는 Sulfur의 양에 따라 제작된 MoS₂의 표면 형상이 변화함을 확인했다. 이를 위해 수열합성의 시간을 조절하여 다양한 입경의 파우더를 추출해서 시간을 9, 18, 27, 36, 45 시간 동안 다르게 진행했다. 짧은 성장 시간일수록 높은 표면적과 화학적 반응성을 갖는 MoS₂가 형성되었습니다. 이는 광학적 및 전자적 특성에서 뛰어난 의미를 가지며 다른 측면에서는 성장 시간이 증가할수록 MoS₂의 층이 더 두꺼워지며, 이는 더 안정적인 구조적 특성과 낮은 결합률을 가져옵니다. 뿐만 아니라 실험 조건과 온도, 용매, 농도 등의 다른 요소는 MoS₂의 성장에 영향을 미칩니다. 이에 따라 센서에 적합한 MoS₂의 구조를 합성하기 위해 성장시간의 최적 조건과 변수 조절이 필요하다. 실험에서는 모든 수열합성 시간에서 MoS₂의 고유 픽을 관찰했으며, 시간이 증가함에 따라 Raman Intensity의 크기가 감소하는 경향을 확인했다.

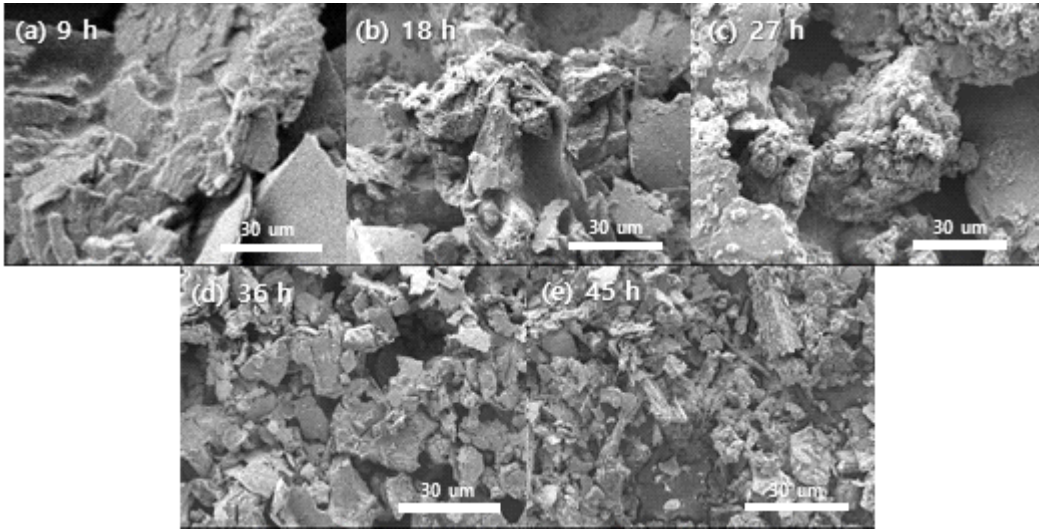


그림 70. 수열합성 시간에 따른 MoS₂ 박막 파우더 직경 크기

그림 70은 수열합성 성장시간에 따른 FE-SEM 이미지를 보여준다. 이는 성장시간이 증가함에 따라 파우더의 직경 크기가 작아지는 것을 보여주며, 이러한 크기 변화는 CO₂를 인가했을 때 센서의 반응과 연관이 있게 된다. 표면적이 증가함에 따라 센서의 흡착 능력이 향상되었고, 결과적으로 가스를 외부로 배출할 때 탈착 능력도 증가하였다.

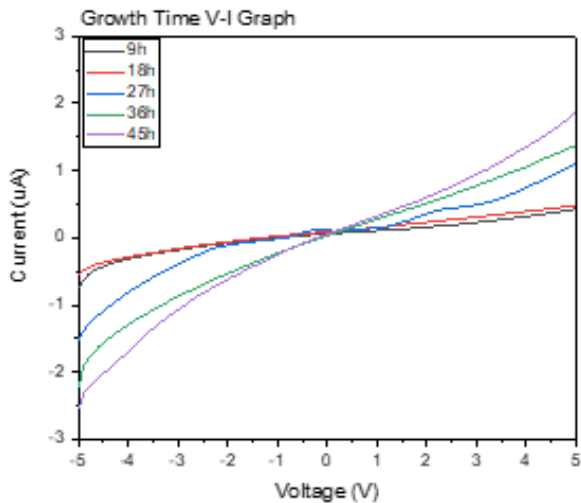


그림 71. 수열합성 시간에 따른 MoS₂ 박막을 이용한 센서들의 전류 - 전압 곡선

제작된 파우더의 크기와 형태는 가스 센서의 전기적 특성과 표면적 및 반응성에 영향을 미친다. 전류적인 특성을 확인하기 위해 TFT(Thin Film Transistor)를 제작하여 확인해 보았다. 그림 71은 수열합성 성장 시간에 따른 V-I Curve를 보여줍니다. 채널 영역에 미치는 이황화 몰리브덴은 채널 길이와 폭, 전자의 이동도, On/Off 비율 등과 같은 전기적 특성을 결정하게되고, 제작된 MoS₂ 파우더의 크기가 작을수록 전류적인 특성이 개선된다는 것을 확인하였습니다.

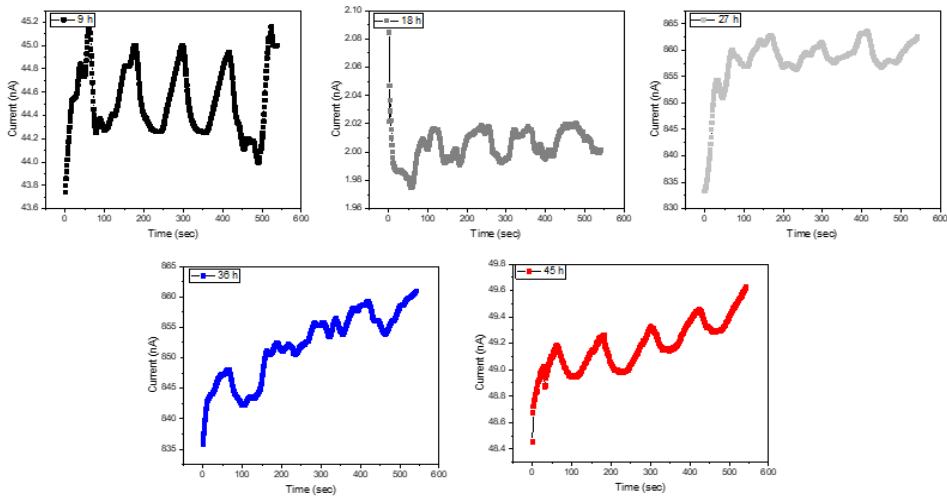


그림 72. 수열합성 시간에 따른 MoS₂ 박막을 이용한 센서들의 CO₂ 반응성

다만, CO₂ 가스를 인가했을 때는 반대의 결과가 나타났다. ([그림 72]). 분말 사이즈가 작을수록 전류 전압의 크기는 우수해졌지만, 가스 센싱의 반응성 측면에서는 파우더의 크기가 클수록 센서의 능력이 향상되었다. 라만과 SEM 결과에서 보듯이 45시간 성장된 시편의 경우 입자들의 크기가 작아졌으며 라만 피크의 세기도 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 시간에 너무 길어짐에 따라 소스의 공급이 줄어들게되고 이로 인해 성장보다는 에칭이 됨에 따라 박막내에 S 결함 등이 증가되었기 때문으로 판단할 수 있다. 9시간 동안의 수열합성 과정을 진행한 센서의 경우, Rise time은 23초, Fall time은 26초의 빠른 CO₂ 반응성을 갖는 결과를 확인했습니다. 성장시간을 단순히 증가시키는 시켜 두께가 증가되어 흡착이 증가될 것으로 기대되었지만 결과적으로는 시간을 증가시킬수록 박막의 품질 저하가 발생하고 이러한 것들이 CO₂ 반응성을 크게 저하시키는 것을 알 수 있다.

6. 교반 유, 무에 따른 MoS₂ 박막의 변화와 이를 이용한 센서의 CO₂ 반응성

파우더의 크기가 작을수록 전류적인 특성이 개선되는 점을 고려하여, 호모게나이저 [LAB Tron, H-21]를 사용하여 추출된 분말을 더 잘게 분쇄 시켜주었다.

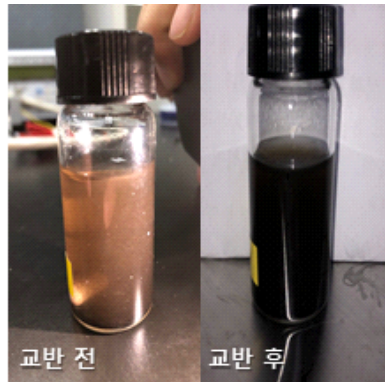


그림 73. 교반 전, 후 이미지

그림 73은 교반 전과 후의 이미지를 나타내고 있는데, 교반 후에는 눈으로도 뚜렷한 차이가 있었습니다. 교반 후의 분말은 물과 더 잘 혼합되어 더 짙은 검정색의 분말액을 형성했으며, 같은 무게와 물의 비율을 기준으로 10000 rpm의 속도로 10분간 교반하는 과정을 거쳤다.

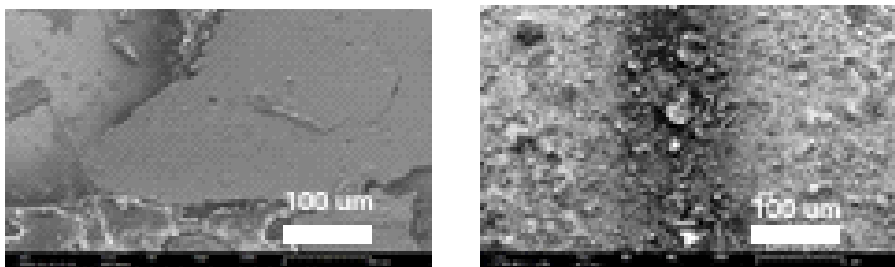


그림 74. 교반 전, 후 파티클 사이즈 이미지

또한, 그림 74는 교반 전과 후의 입자 크기 이미지를 보여주는데, 교반 이전의 이황화 몰리브덴의 크기는 1000 마이크로미터로 측정되었지만, 교반을 거친 파우더의 크기는 50 마이크로미터로 축소되었습니다.

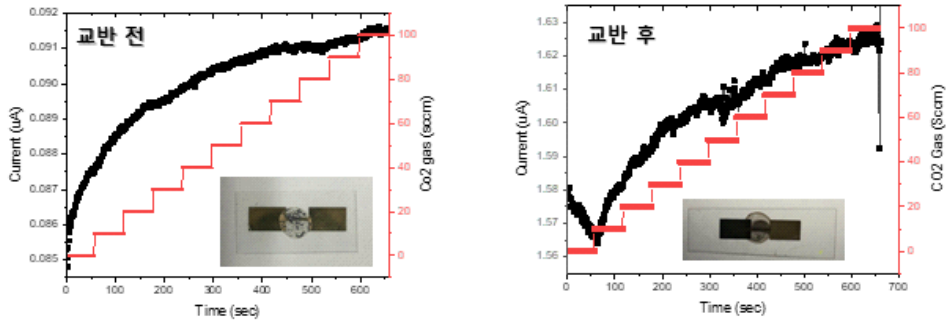


그림 75. CO₂를 선형적으로 증가했을 때 전류 값의 변화

MoS₂ 교반 전후 제작된 센서들의 CO₂ 반응성 비교 분석하였다. 그림 75는 CO₂ 가스를 500 ppm 씩 증가시키면서 얻은 데이터를 보여주며, 둘 다 CO₂ 인가에 의해 전류가 증가되는 모습을 보였다. 하지만 교반 전후 시편의 경우 CO₂ 인가시 급격히 전류가 증가되다가 포화되는 모습을 보였다. 이러한 현상은 분산 전에는 입자가 크기 때문에 표면적이 작아져 빠르게 포화가 일어나는 것을 알 수 있고 또한 입자들 사이에 계면이 존재하기 때문에 흡착/탈착이 원활하지 않은 것으로 판단된다.

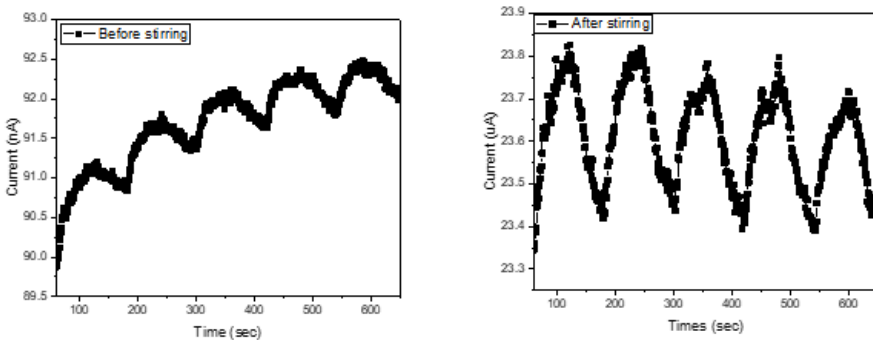


그림 76. 교반 전, 후 가스 In / Out 그래프 특성

그림 76에서 제작된 센서에 CO₂ 반응속도를 확인하기 위해 주기적으로 5000 ppm 을 인가해가며 측정을 하였다. 위 그림에서 보는 것과 같이 CO₂ 인가시 주기적인 반응을 보였다. 하지만 앞선 결과와 같이 교반 전 센서는 전류가 지속적으로 상승하였다. 이러한 현상은 앞선 스퍼터링과 같은 현상으로 입자들이 뭉쳐있게되면 계

면이 많이 형성되고 또한 grain boundary 등 결함이 많이 때문에 탈착이 어려워지
기 때뵤므로 판단된다. 이러한 문제는 교반을 함으로 해결되었다. 반응속도는 흡착,
탈착 각각 17초와 10초 였다.

제 3절 n형, p형 도핑에 따른 MoS₂ 박막을 이용한 센서의 CO₂ 반응성

1. BVD(Benzyl viologen dichloride, N-Type)를 이용한 MoS₂ 박막의 n형 도핑 및 이를 이용한 센서의 CO₂ 반응성

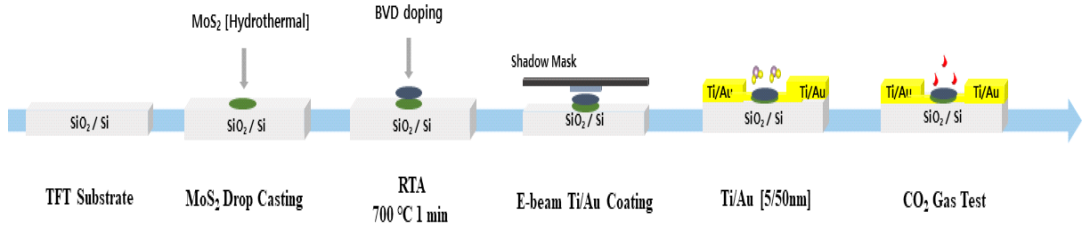


그림 77. BVD Doping 과정

앞서 진행된 실험에서는 MoS₂의 크기, 두께, 입경 및 사이즈를 조절하고, MoS₂에 도핑제를 추가하여 센서의 감도를 향상 시키기 위한 시도를 수행했다. 먼저, N-Type 도핑제를 사용하여 제작된 MoS₂에 대한 센서의 특성을 비교하기 위해 실험을 진행했다. 센서 제작은 그림 77과 같이 진행 되었으며, SiO₂/Si 기판에 MoS₂를 Drop Coating 방법을 사용하여 도포 하였습니다. 이후, MoS₂ 표면에 BVD(Benzyl viologen dichloride)를 도포하고 RTA(Rapid Thermal Annealing) 장비를 사용하여 700도에서 1분 동안의 Diffusion 과정을 진행했다. 이어서 Shadow 마스크를 사용하여 E-Beam을 적용하여 Ti/Au를 증착시키고, CO₂ 가스 성능 테스트를 수행했다. BVD 도핑은 MoS₂에 Surface Charge Transfer(SCT)로 진행됐다. 열처리를 통해서 표면에서 전하 이동 시켰고, 이는 MoS₂와 BVD의 물질 간의 전기적인 특성 차이 때문에 발생하며 에너지 준위의 차이에 기인하게 된다.[15,,16,17]

먼저 TFT(Thin Film Transistor)를 제작하여, 트랜지스터의 특성을 확인했다.

그림 78과 같이 Gate Voltage를 -20 V에서 +20 V까지 인가했을 때 + 전압이 인가되었을때 Drain current 가 증가되는 것을 확인할 수 있다. 이는 + 전압에 전자들이 계면에 모이는 것으로 MoS₂ 박막에 n형으로 합성되었음을 보여준다. 이러한 결과는 V_{ds}-I_d Curve 에서도 확인할 수 있다.

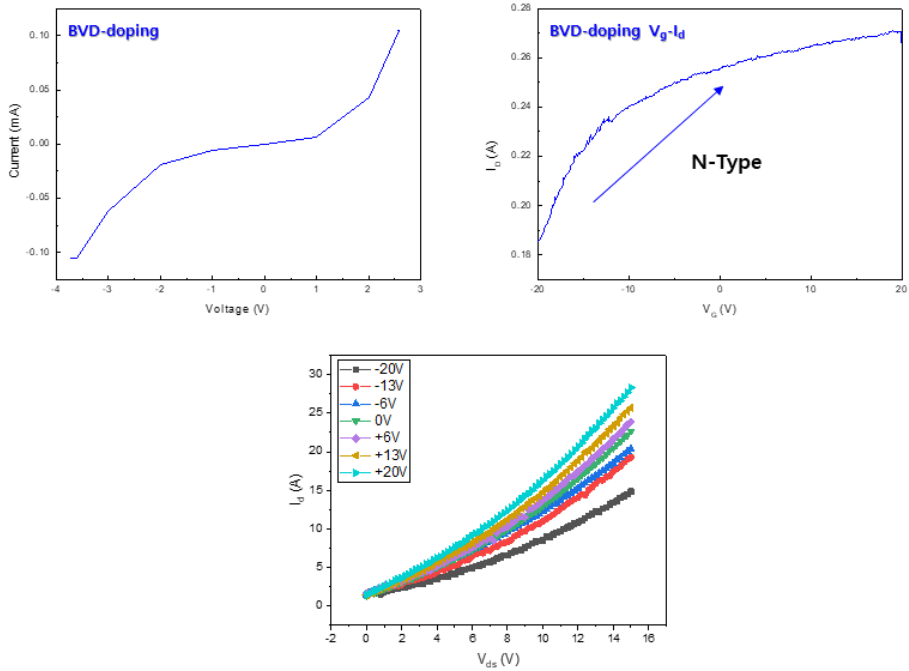


그림 78. BVD 도핑 후에 MoS₂ 박막을 이용한 TFT 구조의 V-I Curve, V_g-I_d Curve, V_{ds}-I_d Curve 특성

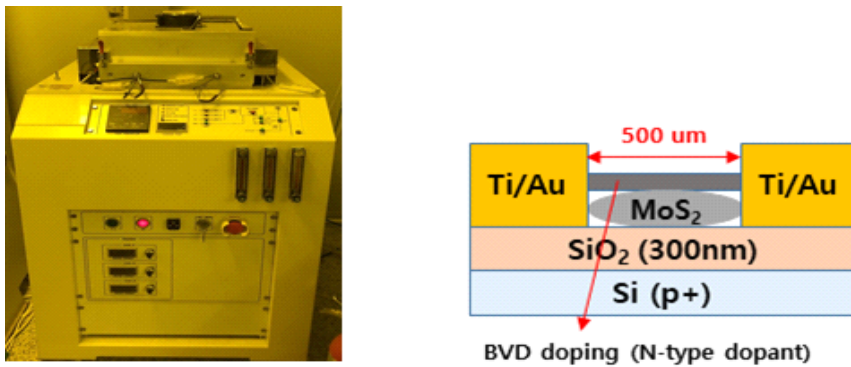


그림 79. RTA 방식과 BVD 도핑된 센서 단면도

그림 79는 Au/BVD/MoS₂ 센서의 단면도이다.

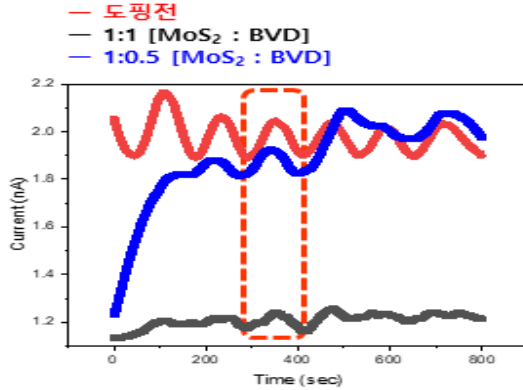


그림 80. 제작된 센서들의 CO₂ 가스 반응

MoS₂와 BVD 파우더를 비율 별로 [1:1, 1:0.5, 도핑 전]으로 나눠서 도핑하여 센서를 제작한 후에 CO₂를 5000 ppm 씩 인가해 보았다. 결과적으로 센서의 반응은 도핑 전의 전류 값의 차이가 가장 큼을 보였다.

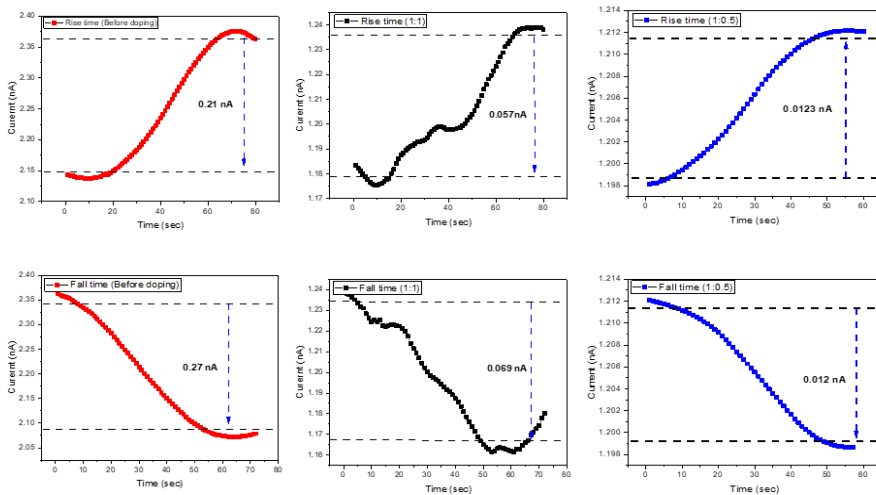


그림 81. BVD 도핑된 MoS₂을 이용한 센서들의 CO₂ In / Out 시 전류 값 차이 특성

이는 도핑이 되기 전의 센서의 반응성이 좋은 것을 의미하며, Surface에 도핑을 진행하기 때문에, MoS₂가 N-Type으로 바뀐다. 고로 Negative Charge MoS₂에 O₂가 달라붙으면서 CO₂의 흡착을 방해하는 요인으로 작용 됐다. 결론적으로 다음 연구로는 P-Type의 도핑 유도를 제안하게 됐다.

2. Nb(Niobium, P-Type) 이용한 MoS₂ 박막의 n형 도핑 및 이를 이용한 센서의 CO₂ 반응성

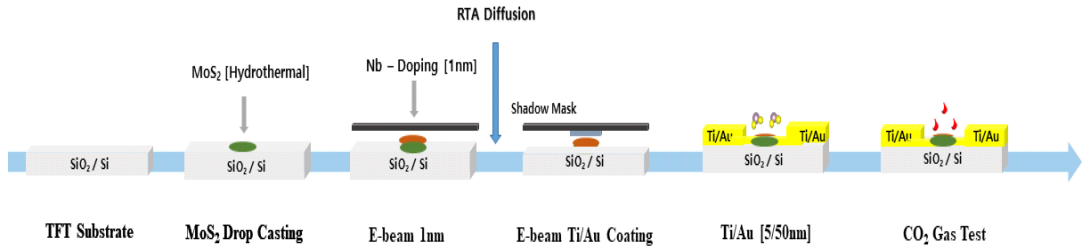


그림 82. Nb Doping 과정

Nb 도핑(P-Type)[7,18,19]은 SiO₂/Si 기판에 BVD (Benzyl viologen dichloride)도핑에 사용된 동일한 조건으로 추출된 MoS₂에 Drop Coating을 진행했다. 이후, E-Beam을 사용하여 고체 형태의 니오븀(Nb)을 1 nm 두께로 증착시킨 후, RTA(Rapid Thermal Annealing)을 통해 온도와 시간을 변수로 설정하여 센서의 성능을 극대화할 수 있도록 확산(Diffusion) 과정을 진행했습니다. 그 후, 다시 Shadow mask를 이용하여 Ti/Au를 증착시켜 CO₂ 가스 센서를 테스트했다.

2D Nb 도핑 MoS₂로 P타입의 TFT의 센서를 제작하여 정공 이동도와 접촉 저항을 측정하여 P형 전도성을 갖는 2D MoS₂의 센서를 제작하여 테스트 하였다. 그림 83와 같이 V-I Curve, V_g-I_d Curve, V_{ds}-I_d Curve를 통해서 트랜지스터의 특성을 확인했다. Gate Voltage가 -20 V에서 +20 V로 증가할수록 Drain Current는 아래로 감소하는 형태를 보였다. 음의 게이트 전압에서 전류가 증가하는 것은 양공이 표면에 모이는 것으로 이는 p형 박막이 형성됨을 간접적으로 보여준다. 뿐만 아니라 V_{ds} - I_d Curve를 측정하여, 특성 분석을 한 결과, P-Type 형태를 보였다.

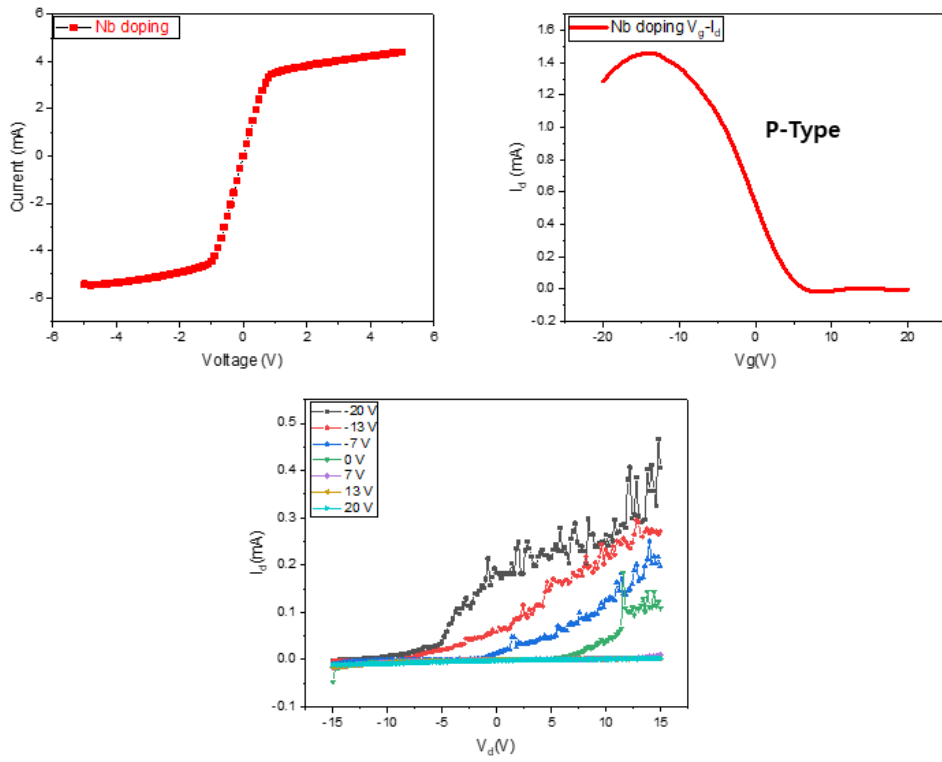


그림 83. Nb 도핑 후에 V-I Curve, V_g - I_d Curve, V_{ds} - I_d Curve 특성

Nb 도핑은 코팅된 MoS_2 에 E-Beam(Electron Beam) [그림 84]을 이용해서 직접 증착시켰다. 1nm의 두께로 코팅을 진행 후에 RTA를 통해서 확산시켰다.

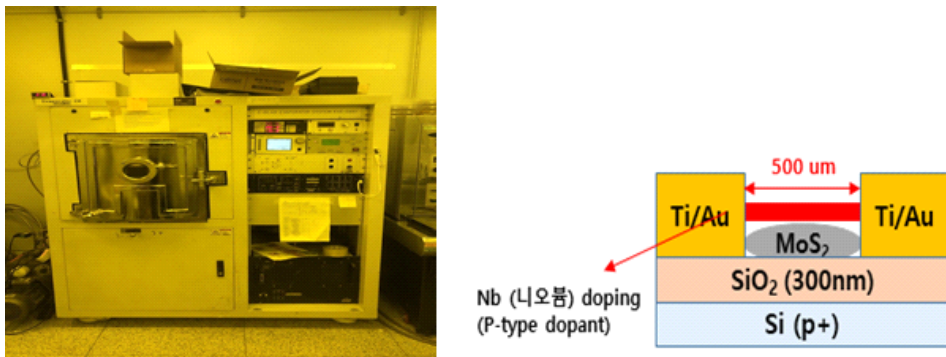


그림 84. E-Beam (Electron Beam)과 제작된 센서의 단면도

그림 84와 같이 Nb를 도핑해서 센서를 제작했다.

MoS₂에 직접 Nb를 도핑하게 되면 Nb이 MoS₂ 박막 사이로 침투하여 VB의 위치가 금속층의 E_f 층가 매우 가까워지게 된다. 그럼 SBH가 크게 감소하여 오믹을 형성하기 된다. 금속과 MoS₂ 사이에 오믹이 형성되면 가스 흡착에서 발생된 잉여 전자나 양공을 쉽게 방출되도록 하기 때문에 전류 응답이 크게 개선될 수 있다.

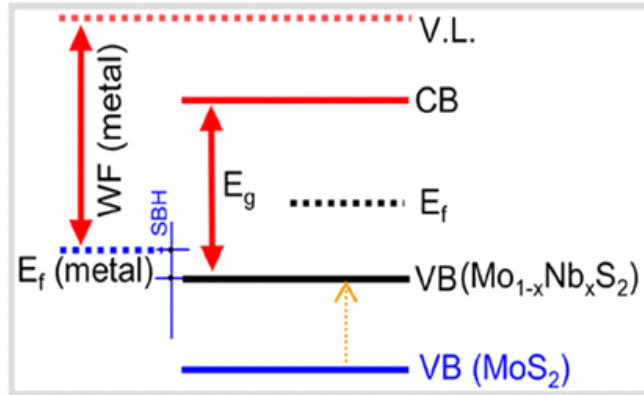


그림 85. Nb 도핑된 MoS₂와 Au 금속 사이의 밴드 구조

확산과정은 온도에 따라 민감하게 반응하게 되며, 불순물 확산 계수(Diffusion coefficient)는 온도가 증가함에 따라서 지수적으로 증가하게 된다. 온도가 증가할수록 원자의 열적 에너지가 증가하여 확산이 더 빨리 일어나게 된다. Nb 도핑을 진행한 후에 불순물 원소들은 기존 도포되어있던 MoS₂와 결합[11]을 하면서 확산하게 되는데 이때 전자와 정공의 수를 조정하여 반도체의 전기적인 특성을 변형시켰다.. 본 연구에서는 RTA(Rapid Thermal Annealing)장비를 통해서 불순물을 확산시켰다. Nb 도핑은 층간 확산과, 치환적 확산으로 이루어지며, MoS₂의 층 사이에 확산되어 각 층간의 거리를 늘릴 수 있으며, 층간 상호작용을 변화시키고 물리적, 전기적인 특성에 영향을 줄 수 있게 된다. 치환적 확산은 Nb 이온이 Mo 원자를 대체하는 형태로 MoS₂ 층 내에 확산[21]될 수 있으며, 전기적인 특성에 직접적인 영향을 미치게 되므로, 확산 온도와 시간은 Nb 도핑의 깊이와 분포 또는 MoS₂의 결정 구조와 결합에 영향을 미치게 되며, 결정성이 저하될 수 있는 단점이 있으므로 도핑의 조건을 찾는 것이 중요하다. N₂ 분위기에서 확산을 진행했고, 온도는 400도에서 800도까지 진행하여, 확산과 시간에 따라서 CO₂의 반응력을 테스트해

보았다. 그림 86은 열처리를 통한 p-MoS₂:Nb 활성화 및 이를 이용한 CO₂의 반응성(Sensitivity)를 평가한 그래프다.

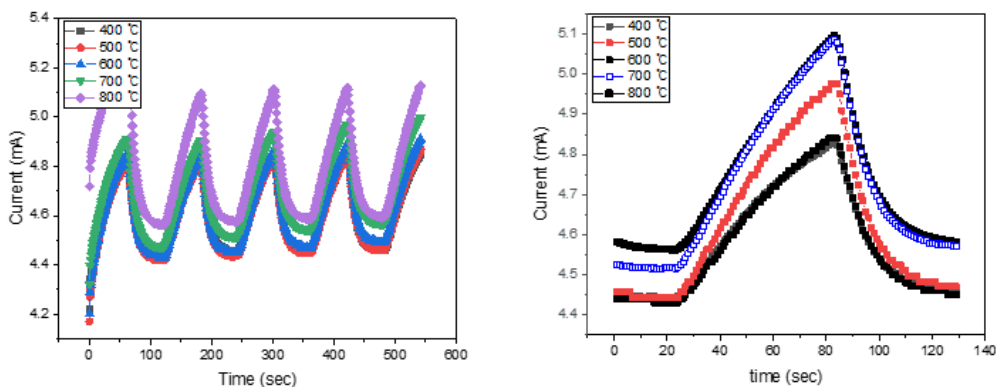


그림 86. 열처리를 통한 p-MoS₂:Nb 활성화 및 이를 이용한 센서의 CO₂ 반응성
 확산[22]은 불순물의 농도가 기판 표면에서 가장 높고, 깊이에 따라 급격하게 감소
 하게 된다. 700도에서 반응성이 가장 우수했으며, 700도에서 Rise time 29s, Fall
 time 11s의 결과를 얻었다.

	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
Rise time	41 s	35 s	32 s	29 s	34 s
Fall time	19 s	17 s	14 s	11 s	16 s

표 8. 열처리를 통한 p-MoS₂:Nb 활성화 및 이를 이용한 센서의 CO₂ 반응시간

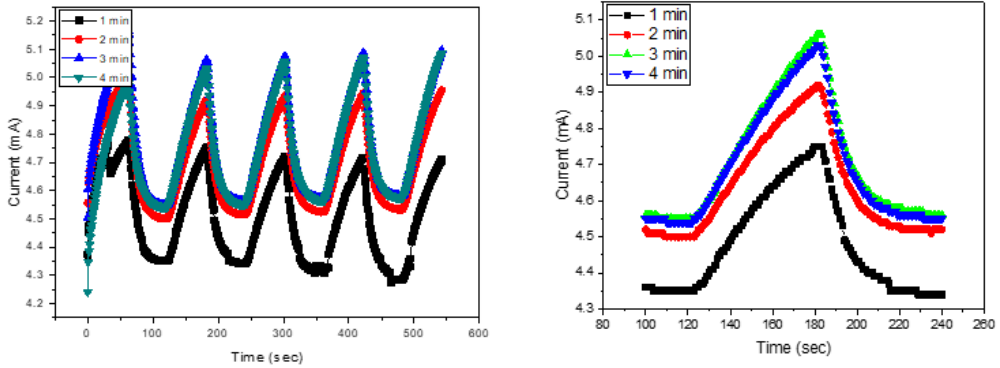


그림 87. 열처리를 통한 p-MoS₂:Nb 활성화 및 이를 이용한 센서의 CO₂ 흡착 그래프 특성

뿐만 아니라 도핑된 센서를 열처리 시간을 1분에서 4분으로 증가 시켜 가며 Nb 활성화를 높임으로 센서 반응성 개선이 기대되어 이를 수행한 MoS₂ 박막을 이용하여 센서를 제작 후 CO₂ 가스 센싱 테스트를 진행했다. 열처리 시간이 증가할수록 전류 값의 차이는 증가하지만, 그에 따라 상승, 하강의 시간이 증가했다 도핑하여 센서의 Current Value의 값에 비해서 반응하는 시간이 증가했다. 센서의 반응시간은 1분의 열처리를 통해 확산과정을 거친 센서의 경우 Rise time 29s, Fall time 11s의 시간으로 가장 빨랐으며, Current Gap은 0.38 mA로 측정됐다.

	1 min	2 min	3 min	4 min
Rise time	29 s	30 s	34 s	39 s
Fall time	11 s	16 s	17 s	19 s
Current gap	0.38 mA	0.41 mA	0.42 mA	0.45 mA

표 9. 확산 시간에 따른 반응시간 및 전류 값 특성

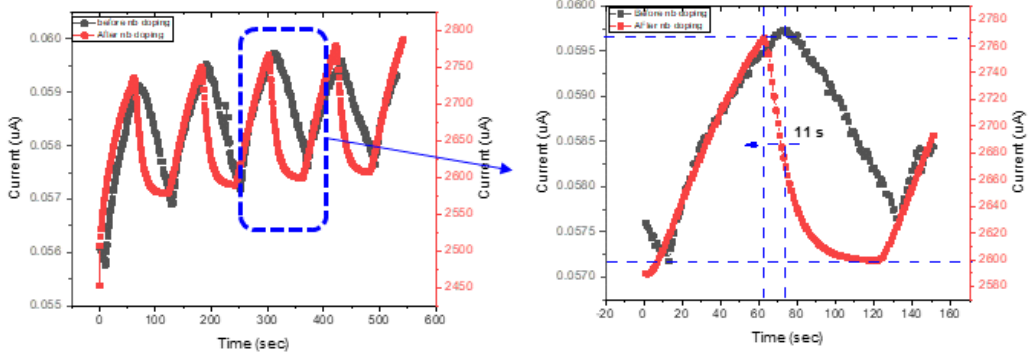


그림 88. Nb 도핑 전, 후 MoS₂ 박막을 이용한 센서의 반응속도 및 응답성 그래프

그림 88은 Nb 도핑이 이루어진 후의 RTA 처리를 거친 센서와 처리 전 센서의 CO₂ 감지 데이터를 비교한 데이터다. 가스를 주입하기 전후의 센서 반응을 통해 CO₂ 주입 시 전류값(Conductance)의 변화를 관찰했다. 도핑되지 않은 센서의 전류값은 마이크로암페어(μ A) 단위로 측정되었으나, Nb 도핑 후에는 밀리암페어(mA) 단위로 증가하였고, 이는 Nb 도핑을 통해 센서의 CO₂에 대한 반응성이 향상됨을 나타낸다.

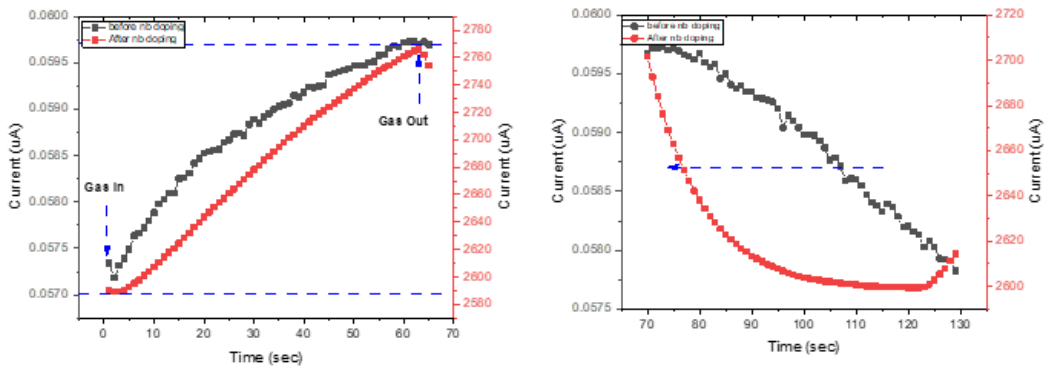


그림 89. 도핑 전, 후 Rise Time, Fall Time 측정 데이터

가스가 주입되는 순간부터 제거되는 순간까지 센서의 동적 반응을 나타낸다. [그림 89] 가스 주입과 함께 전류값이 점진적으로 증가하다가, 가스를 제거하면 그에 따라 전류값도 점차 감소하는 경향을 보여준다. 가스의 농도는 0 ppm에서 시작해 5000 ppm까지 선형적으로 증가했으며, 도핑 처리된 센서 역시 가스가 주입될 때 전류값이 선형적으로 증가하고, 가스가 제거될 때 선형적으로 감소하는 반응을 보였다. 따라서 n형 도핑 보다는 p형 도핑이 SBH 감소를 통한 오믹 형성 및

negative 특성을 갖는 CO₂의 흡착을 늘려 CO₂에 흡착에 대한 전류 변화를 크게 하는 것을 알 수 있었다.

제 4장 결론

본 연구에서는 인간 호흡 시 방출되는 이산화탄소(CO_2) 가스를 모니터링하기 위한, 기능성 나노재료로 제작된 CO_2 가스 센서의 개발에 초점을 맞추고 있다. 가스 센서의 성능을 향상시키기 위해 이차원 나노물질을 활용하였으며, 센서 성능에 영향을 미칠 수 있는 다양한 환경 조건들을 탐색했다. 스퍼터링(Sputtering, PVD)과 수열합성(Hydrothermal synthesis)의 두 가지 방법을 사용하여 센서를 제작하고, 이를 통해 스퍼터링으로 제작된 이산화탄소 가스 센서의 한계점과 CO_2 의 영향을 주는 주요 요인들을 분석하였다. 수열 합성 방법을 통해 다양한 변수(비율, 온도, 시간, 도핑, 파장 등)에 대한 실험을 진행함으로써, 센서의 능력을 평가하고 이산화탄소 가스 센서의 성능을 개선시켰다. 니오븀(Nb) 도핑 과정을 통해 기존의 MoS_2 물질의 밴드 갭에 변화를 주어 2D TMDc 기반 가스 센서의 감도를 향상시켰다. 이를 통해 도핑되지 않은 단층 MoS_2 에 비해 CO_2 의 물리 흡착이 보다 빠른 반응과 회복 시간을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한, CO_2 환경에서 반응 시간과 전류 값의 차이를 개선시켜 센서의 민감도와 반응성을 높였다. 최종적으로, 본 연구는 p- MoS_2 :Nb를 기반으로 한 센서를 제작하여 이산화탄소 감지 성능을 테스트하였다. 이를 통해 기존의 스퍼터링 방식으로 제작된 센서의 한계를 극복하고, 수열합성을 통한 도핑 과정이 비 접촉성 CO_2 감지에 있어서 감도 향상과 반응성 개선에 기여함을 입증하였다. 이러한 결과는 2D TMDc 물질을 기반으로 한 MoS_2 센서가 향후 다양한 산업 분야, 광학 및 농업 센서에 널리 적용될 수 있는 가능성을 시사한다.

[참고문헌]

- [1] Sunho Lee; et al "Recent Advances in Water-Splitting Electrocatalysts Based on Electrodeposition." *Materials* 31, 3044 (2023)
- [2] Wang, Zengyao, et al. "Magnetic ϵ -Phosphorene for Sensing Greenhouse Gas Molecules." *Molecules* 28, 5402 (2023)
- [3] Gan, Xiaorong, et al. "2H/1T phase transition of multilayer MoS₂ by electrochemical incorporation of S vacancies." *1*, 4757-4765 (2018)
- [4] Kano, Shinya, et al. "Respiratory monitoring by ultrafast humidity sensors with nanomaterials: A review." *Sensors* 22. 1251 (2022)
- [5] Kim, Youngjun, et al. "Improved sensitivity in Schottky contacted two-dimensional MoS₂ gas sensor." *11*, 38902-38909 (2019)
- [6] Hassan, Jahan Zeb, et al. "2D material-based sensing devices: an update." *Journal of Materials Chemistry A*. 11, 6016-6063 (2023).
- [7] Ramaraj, Sankar Ganesh, et al. "RF sputtered Nb-Doped MoS₂ thin film for effective detection of NO₂ gas molecules: theoretical and experimental studies." *7*, 10492-10501 (2022)
- [8] Nikolic, Maria Vesna, et al. "Semiconductor gas sensors: Materials, technology, design, and application." *Sensors* 20, 6694 (2020)
- [9] Dhall, Shivani, et al. "A review on environmental gas sensors: Materials and technologies." *Sensors International* 2, 100116 (2021)

- [10] Raju, Parameswari, and Qiliang Li. "Semiconductor materials and devices for gas sensors." *Journal of The Electrochemical Society* 169, 057518 (2022)
- [11] Vinogradov, Sergey. "Avalanche Photodiodes and Silicon Photomultipliers of Non-Planar Designs." *Sensors* 23, 5369 (2023)
- [12] 이선호, and 권기창. "금속산화물 기반 반도체식 가스센서의 연구개발 동향 및 전략." *세라미스트* 26 (2023)
- [13] Aliaga, Juan, et al. "Electrochemical hydrogen evolution over hydrothermally synthesized re-doped MoS₂ flower-like microspheres." *Molecules* 24, 4631 (2019)
- [14] Zhou, Yong, et al. "Humidity-enabled ionic conductive trace carbon dioxide sensing of nitrogen-doped Ti₃C₂T_x MXene/polyethyleneimine composite films decorated with reduced graphene oxide nanosheets." *Analytical Chemistry* 92, 16033-16042 (2020)
- [15] Singh, Shreya, et al. "MoS₂ - nanosheets-based catalysts for photocatalytic CO₂ reduction: A review." *ACS Applied Nano Materials* 4, 8644-8667 (2021)
- [16] Cojocaru, Bogdan, et al. "Nanoscale insights into doping behavior, particle size and surface effects in trivalent metal doped SnO₂." *Scientific reports* 7, 9598 (2017)
- [17] Evans, Caitlin A., et al. "Global knowledge gaps in the prevention and control of bovine viral diarrhoea (BVD) virus." *Transboundary and emerging diseases* 66, 640-652 (2019)
- [18] Laskar, Masihur R., et al. "p-type doping of MoS₂ thin films using Nb." *Applied Physics Letters* 104, 092104 (2014).

- [19] Song, Baokun, et al. "2D niobium-doped MoS₂: tuning the exciton transitions and potential applications." ACS Applied Electronic Materials 3, 2564-2572 (2021)
- [20] Vu, Van Tu, et al. "Synthesis of a selectively Nb-doped WS₂ - MoS₂ lateral heterostructure for a high-detectivity PN photodiode." ACS nano 16, 12073-12082 (2022)
- [21] Uddin, Shiekh Zia, et al. "Neutral exciton diffusion in monolayer MoS₂." ACS nano 14, 13433-13440 (2020)
- [22] Xu, B., et al. "Adsorption and diffusion of lithium on 1T-MoS₂ monolayer." Computational materials science 93, 86-90 (2014)