

자동차 실내 공기질 가스 센서 소재 기술 연구 동향

Recent Trend of Gas Sensor Materials for Automotive
Indoor Air Quality

엄태훈 · 장호원 | Tae Hoon Eom · Ho Won Jang

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University
1, Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea
E-mail: hwjang@snu.ac.kr

1. 서론

4차 산업혁명의 핵심 기술인 internet of things(IOT) 기술은 무선 통신 기술을 통해 사물을 인터넷으로 연결하는 기술을 뜻한다.¹ 그 중에서도 특정 정보를 감지하여 전기적 신호로 변환시켜주는 센서는 정보를 얻어 데이터를 전송하게 된다. 다양한 기능의 물리 센서 혹은 화학 센서 등이 개발되었고 우리 일상 생활에 적합한 용도로 개발이 진행 중이다. 그 중에서도 공기 중의 가스를 감지하는 가스 센서는 식품 가공, 자동차, 환경 감지 등 산업 전반에 광범위하게 응용되고 있다. 하루에 전세계적으로 수억 명이 자동차를 이용하고 있고 자동차 외부의 공기보다 실내의 공기에 6배나 많은 오염, 유해 물질들이 포함되어 있다고 알려져 있다. 보행자가 길을 걸을 때 보다 자동차 내의 운전자에게 노출된 유해 물질의 양이 많기 때문에 자동차 실내 공기질을 위한 가스 센서의 필요성이 증가하고 있다.

자동차용 가스 센서 시장이 꾸준히 확대되는 가운데 2017년 11월에 열린 '유엔 유럽경제위원회 자동차 기준 국제조화 회의' 총회에서 신차 실내 공기질 국제기준이 채택되어 고성능의 자동차 실내용 가스 센서의 개발이 필수적이게 되었다. 그림 1과 같이 새로 생산된 자동차의 시트, 천장재, 바닥재와 같은 실내 내장재에서 휘발성 유기화합물(VOC)이 방출이 되기 때문이다. VOC란 비점이 낮아서 대기 중으로 쉽게 증발되는 유기화합물로 인체에 유해한 물질이 대부분이다. 따라서 공기 중의 벤젠, 에탄올, 톨루엔과 같은 VOC를 감지하고 검출하는 장치가 필요하게 된다. 가스 센서는 검출 방식에 따라 크게 전기화학식, 접촉 연소식, 반도체식, 광학식 가스센서로 나뉜다. 이 중에 반도체식 가스센서란 세라믹 물질 표면과 가스 물질 사이의 반응을 전기전도도 변화를 이용해 감지하는 센서를 뜻한다. 수 많은 세라믹 물질 중 높은 표면적, 저렴한 비용, 유연성 등 우수한 특성을 가진 산화물과 2차원 소재들이 쓰인다.

본 특집에서는 자동차용 실내 공기질 감지에 적합한 가스 센서들을 소개하고자 한다. 또한 가스센서에 사용되는 대표적인 산화물과 2차원 구조 물질들의 나노 구조, 제작 방법 등을 중점적으로 소개한다. 나아가 p-n 이종접합, p-p 이종접합과 같은 방법으로 어떻게 가스 센서의 감도를 향상하는지에 대해 설명하고 가스 센서의 성능을 평가하는 지표들에 대해 소개하고자 한다.

Author



엄태훈

2017 동국대학교 화학공학공학과 (학사)
2018 동국대학교 화학공학과 (석사)
2018-현재 서울대학교 재료공학부 (박사과정)



장호원

2004 포항공과대학교 신소재공학과 (박사)
2004-2005 포항공과대학교 신소재공학과 (Post-Doc.)
2006-2009 University of Wisconsin-Madison (Post-Doc.)
2009-2012 Korea Institute of Science and Technology 선임연구원
2012-현재 서울대학교 재료공학부 교수

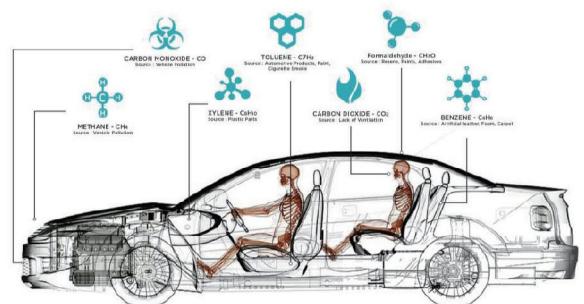
2. 본론

2.1 금속 산화물 가스 센서

금속 산화물은 주 전하 운반자에 따라 n-type 혹은 p-type 으로 나뉜다. N-type 반도체와 p-type 반도체 물질이 가스를 감지하는 메커니즘이 그림 2에 표현되어 있다. 금속 산화물 반도체 물질이 표적 gas와 표면에서 반응을 하는데 이때 비표면적에 따라 가스 감도가 결정이 된다. 그리고 n-type 반도체의 경우 환원성 gas에 노출이 되면 표면에 흡착된 산소분자와 반응하여 전자를 생성하게 되어 전하 농도가 증가함에 따라 포텐셜 장벽이 낮아지고 전자의 이동이 원활해져 저항이 감소하게 된다.² 반대로 산화성 gas에 노출이 되면 포텐셜 장벽이 높아지고 저항이 증가하게 된다. P-type 반도체는 n-type과 반대의 경향을 보인다. 다양한 n-type 반도체, p-type 반도체, p-n 접합, p-p 접합 기반 가스 센서를 소개하고자 한다.

2.1.1 SnO₂ 가스 센서

SnO₂는 n-type 산화물로 3.6 eV의 밴드갭을 가진 대표적



EVERYDAY WE TRAVEL IN A GAS CHAMBER

그림 1. 자동차 내부에서 배출되는 다양한 가스(Source: OIZOM, "Air Quality inside your car-Insight on air-pollution", 2016).

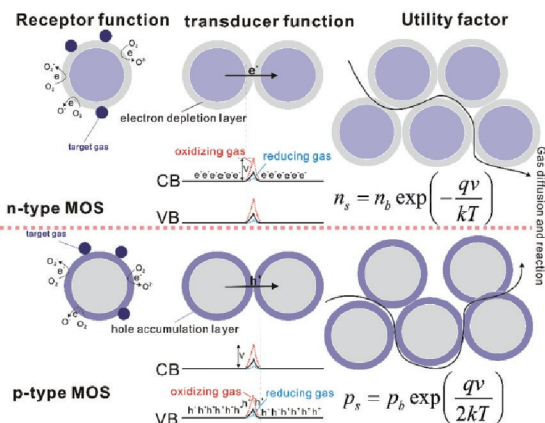


그림 2. N-type 금속 산화물 반도체와 p-type 금속 산화물 반도체의 가스 감지 메커니즘.²

인 산화물 반도체다. SnO₂의 표면에서 산소와의 반응을 통해 Sn⁴⁺ 상태에서 Sn²⁺ 상태로 전환되는 가역 반응에 의해 전기적 특성이 변하게 된다. 그림 3은 SiO₂/Si 기판 위에 electron beam evaporator로 SnO₂ nanobamboo를 증착한 모습이다. Glancing-angle deposition (GLAD) 기술을 적용하여 다양한 1차원 금속 산화물 구조를 증착하고 가스를 감지하는 능력을 향상시킨다.³ SnO₂ nanorod 증착을 위해 기판을 80도의 각도로 40 rpm 속도로 회전시키고 그 위에 2 nm의 금 박막을 0도의 각도로 증착한다. 하지만 SnO₂ nanorod의 윗부분만 금으로 코팅이 되기 때문에 SnO₂ nanorod를 두껍게 증착하고 그 위에 금 박막을 얇게 증착하고 이 과정을 총 높이가 500 nm가 될 때까지 반복한다. SnO₂ nanorod는 약 67 nm의 직경으로 성장되고 5개의 SnO₂ nanorod와 금 박막이 샌드위치 구조를 이루고 있어 모습이 대나무와 흡사해 SnO₂ nanobamboo라고 칭하였다. SnO₂ nanorod 자체를 가스 감지 물질로 사용하는 것보다 금속을 추가적으로 증착하여 검출 gas에 대한 감도가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

그림 4는 C₂H₅OH, CH₃COCH₃, C₇H₈ gas에 대한 SnO₂ nanobamboo의 감도를 나타낸 그래프다. 가스의 농도는

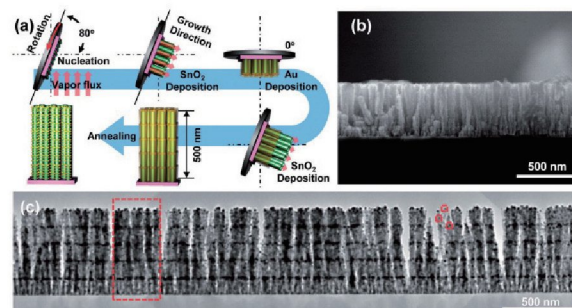


그림 3. (a) 금으로 표면처리한 SnO₂ 증착과정, (b) 단면 field-emission-scanning electron microscopy (FESEM) 이미지 (c) transmission electron microscopy (TEM) 이미지.³

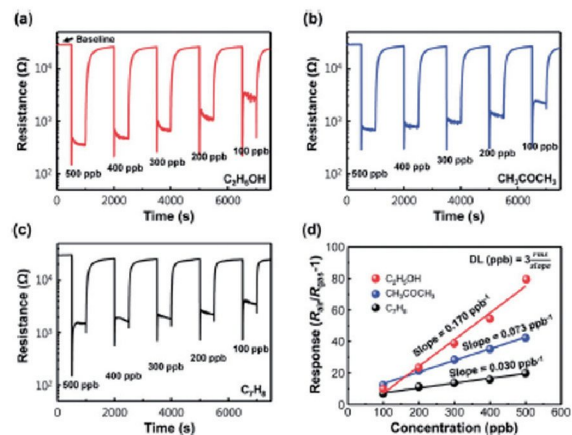


그림 4. VOC에 대한 SnO₂ nanobamboo의 감도: (a) C₂H₅OH, (b) CH₃COCH₃, (c) C₇H₈, (d) 표준화 곡선.³

100 ppb부터 500 ppb까지 아주 작은 값이고 각 가스의 농도가 증가할수록 감도가 좋다는 것을 알 수 있다. 그리고 그 관계를 농도에 관한 그래프로 나타내면 각 가스에 대한 감도를 기울기 값으로 알 수 있다. C_2H_5OH 에 대한 감도는 0.170 ppb^{-1} , CH_3COCH_3 에 대한 감도는 0.073 ppb^{-1} , C_7H_8 에 대한 감도는 0.030 ppb^{-1} 을 나타낸다. 가스의 농도가 아주 작은 단위인 ppb 단위에서도 우수한 감도를 보여 자동차 실내에서 나오는 톨루엔과 같은 유해 물질을 검출하기 적합하다고 판단된다.

금속 산화물은 합성 온도, 시간, 분위기 등 조건을 조정하여 다양한 형태의 나노 구조를 합성할 수 있다. 각각 다른 구조에 따른 에탄올 가스에 대한 감도를 그림 5에 나타냈다. SnO_2 가 100 ppm 에탄올 가스에 노출이 되었을 때 감도는 형태가 nanocube일 때와 nanorod일 때 전혀 다른 값을 보였으며 같은 nanorod여도 길이가 길어짐에 따라 감도가 증가한다.⁴ 앞서 설명하였듯이 SnO_2 nanorod에 금속을 추가로 적용하였을 때 감도가 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

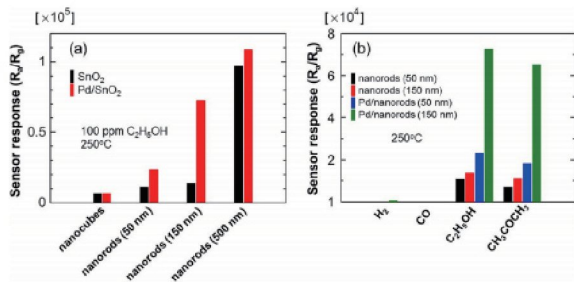


그림 5. (a) 다양한 형태의 SnO_2 나노 구조의 에탄올 감도, (b) Pd 코팅 유무에 따른 다양한 VOC 가스 감도.⁴

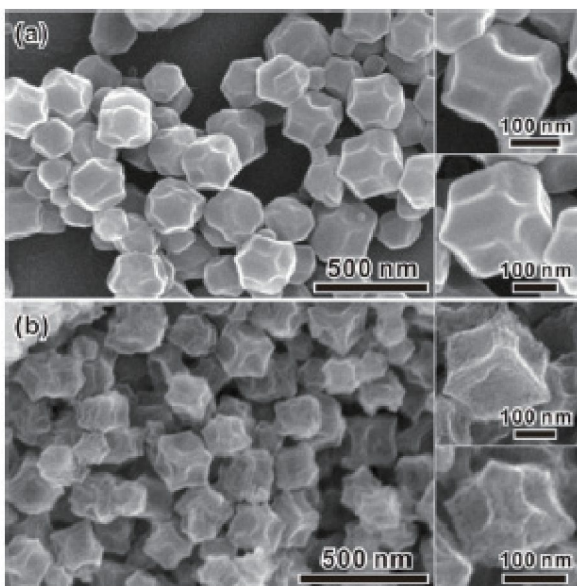


그림 6. Co_3O_4 concave nanocube의 FESEM 이미지: (a) 하소 과정 전, (b) 300 °C에서 하소 후.⁵

2.1.2 Co_3O_4 가스 센서

대표적인 p-type 산화물 반도체인 Co_3O_4 는 2 eV의 밴드 갭을 가지고 있고 우수한 특성 덕분에 배터리, 촉매, 가스 센서 등 여러 분야에 응용이 되고 있다.

그림 6는 metal-organic frameworks(MOFs) template을 이용해 Co_3O_4 를 합성한 모습이다. 이 방법은 다공성과 표면적을 향상시켜 금속 산화물을 합성하기 용이한 방법으로 많이 쓰이고 있는 합성법이다.⁵ 성장한 Co_3O_4 는 정육면체 모양을 하고 있고 우수한 결정성을 보인다. Co_3O_4 가 우수한 VOC 가스 감도를 보이지만 더 향상시키기 위해 다양한 방법들이 연구되고 있다.

서로 다른 특성을 가진 두 물질을 접합시켜 이종접합을 만들면 표적 가스의 흡착을 촉진시키고 흡착에 따른 저항 변화를 야기함으로써 표적 가스에 대한 감도를 향상시킨다. 그림 7은 MoS_2/Co_3O_4 의 NH_3 가스 감지 메커니즘과 p-n 이종접합 밴드 다이어그램이다. 공기 중에서 Co_3O_4 표면의 정공의 농도가 증가하고 MoS_2 표면의 전자의 농도는 감소한다.⁶ 증가한 정공은 MoS_2 로부터 Co_3O_4 로 이동하여 결핍층이 줄어들고 이는 저항의 감소를 일으킨다. 반대로 암모니아에 노출이 되면 흡착된 O_2 와 암모니아 분자들에서 방출된 자유 전자와 Co_3O_4 의 정공이 결합하여 결핍층이 늘어나게 되고 저항이 증가하게 된다. 표면에서 일어나는 반응으로 인해 저항이 변화하게 되고 저항의 변화폭이 커지면서 가스 센서의 감도도 증가하게 된다.

p-n 이종접합의 경우 주 전하 운반자들의 재결합이 일어나고 전하 운반자들의 수가 감소한다. 반면 p-p 이종접합에서는 넓은 밴드갭 물질에서 좁은 밴드갭 물질로 주 전하 운반자가 이동이 가능하고 전하 운반자의 감소없이 분리되어 있는 상태를 유지한다.⁷ 따라서 산화물 반도체와 가스 분자

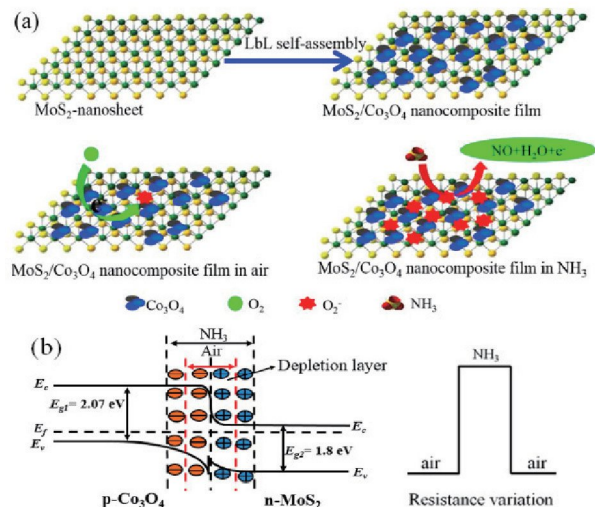


그림 7. (a) NH_3 감지 메커니즘, (b) MoS_2/Co_3O_4 p-n 이종접합 밴드 다이어그램.⁶

사이에 더 많은 반응이 일어나게 된다. E-beam evaporator로 Co_3O_4 를 증착하는 과정에서 기판의 입사각을 바꾸어 증착을 하면 증기 유량의 각이 바뀌고 이로 인해 초기 핵의 다공성, 밀도, 직경 등 다양한 특성이 변화하게 된다. 앞서 설명한 GLAD 방법과 같은 방식으로 그림 8에서 확인 가능하다. 입사각이 작을 경우 초기 핵의 크기는 작아지고 큰 밀도를 갖게 되고 반대로 입사각이 큰 경우 초기 핵의 크기는 커지고 작은 밀도를 갖게 된다. NiO로 표면처리를 위해 증착된 Co_3O_4 nanorod 위에 Ni를 E-beam evaporator로 GLAD를 이용해 증착한다. 이 때 Ni이 NiO로 뭉치는 것을 활성화하기 위해 열처리를 산화과정을 통해 진행한다. NiO를 직접 증착하면 열처리 과정에서 뭉침 현상이 감소한다는 단점 때문에 Ni를 산화시키는 것이다.

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ p-p 이종접합 밴드 다이어그램이 그림 9에 나타나 있다. Co_3O_4 의 전자가띠 에너지는 -6.30 eV고 NiO의 전자가띠 에너지는 -5.50 eV다. 또한 Co_3O_4 와 NiO 둘 다 p-type 반도체이기 때문에 정공이 주 전하 운반자가 되고 두 물질의 전자가띠 에너지의 차이 때문에 Co_3O_4 에서 NiO로 정공이 이동하게 되고 Co_3O_4 에 정공 결핍층이 생성되고 NiO에 정공 축적층이 생성된다. Co_3O_4 와 NiO 사이의 p-p 이종접합 때문에 Co_3O_4 의 정공 농도는 작아지고 이로 인해 저항의 변화폭이 증가하고 Co_3O_4 만을 사용하였을 때 보다 감도가 증가하게 되는 것이다.

NiO로 표면처리한 Co_3O_4 nanorod의 VOC 가스에 대한 감도는 CH_3COCH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_7H_8 , CH_3CHO , C_6H_6 , CO 가스에 대해 평가되었다. Co_3O_4 nanorod 자체의 다양한 가스에 대한 감응 정도와 NiO로 표면처리한 Co_3O_4 nanorod가 반응 정도는 그림 10에 나타난 것처럼 상이하다. 그림 10a

가 Co_3O_4 nanorod 자체의 감도 그래프, 그림 10b가 NiO로 표면처리한 Co_3O_4 nanorod의 감도 그래프에 해당된다. NiO가 추가되었을 때 저항의 변화가 더 큰 것을 알 수 있고 그 중에서도 벤젠의 경우 NiO가 추가되었을 때 감도가 추가되기 전보다 16.8배 더 크게 나타났다.

2.1.3 NiO 가스 센서

NiO는 p-type 반도체 중 하나로 3.7 eV의 밴드갭 에너지와 우수한 화학적, 전기적 성질을 가지고 있다. NiO 자체로도 가스 감지 능력이 우수하지만 다양한 금속을 도핑함으로써

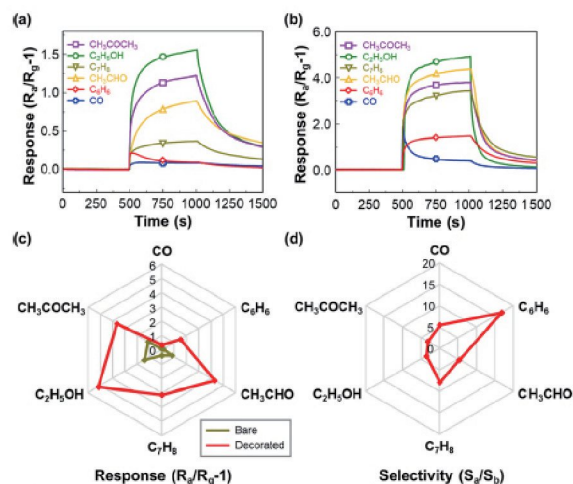


그림 10. (a) Co_3O_4 nanorod의 VOC 감도 (b) NiO로 표면처리한 Co_3O_4 nanorod의 VOC 감도 (c) 극좌표로 나타낸 감도 (d) 극좌표로 나타낸 선택도. Reproduced with permission of ACS Applied Materials & Interfaces, Copyright (2017) American Chemical Society.

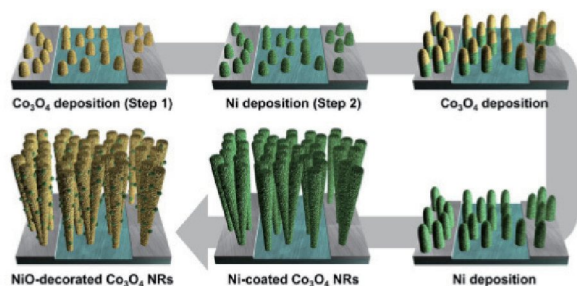


그림 8. GLAD 방법을 이용한 NiO로 표면처리한 Co_3O_4 nanorod 증착 과정.⁷

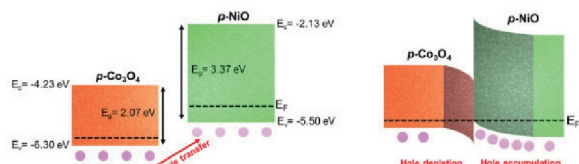


그림 9. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 이종접합 밴드 다이어그램.⁷

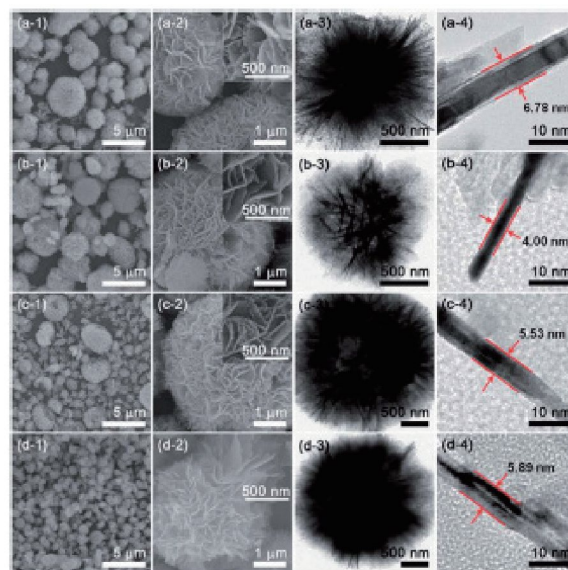


그림 11. Cr을 도핑한 NiO의 SEM, TEM 이미지: (a) NiO, (b) 1.15Cr-NiO, (c) 1.86Cr-NiO, (d) 2.56Cr-NiO.⁸

감도를 향상시키는 연구가 활발히 진행 중이다. 그림 11는 Cr을 도핑한 NiO의 SEM, TEM 이미지다. NiO와 Cr을 도핑한 NiO는 용매열 합성 방법으로 성장이 되고 용매는 에탄올과 증류수 혼합물을 사용한다.⁹ 그 후에 600 °C에서 열처리 과정에서 Ni(OH)₂의 탈수 작용을 통해 NiO를 생성한다. 그림 11의 왼쪽 줄 이미지들을 보면 나노시트로 뭉쳐진 나노볼 형태가 600 °C에서 열처리 후엔 나노기공성 형태로 바뀐 것을 알 수 있다. 생성된 NiO 자체의 평균 직경은 $2.22 \pm 0.83 \mu\text{m}$, 1.15Cr-NiO는 $2.08 \pm 0.83 \mu\text{m}$, 1.86Cr-NiO는 1.81 ± 0.92 , 2.56Cr-NiO는 $1.38 \pm 0.67 \mu\text{m}$ 로 측정되고 Cr의 비율이 증가할수록 평균 직경이 짧아진 것을 확인하였다. 두께의 경우 Cr이 도핑되기 전이 가장 두껍고 Cr의 비율이 증가할수록 두꺼워지는 것을 확인하였다. 그림 12의 저항-시간 그래프를 살펴보면 5 ppm의 *o*-xylene에 노출이 되면 저항이 증가하고 반대로 공기에서는 저항이 감소하는 것을 볼 수 있다. 그리고 크롬의 비율이 높아질수록 저항의 변화가 큰 것을 알 수 있다. 공기에서의 저항값을 R_a , *o*-xylene에서의 저항값을 R_g 라고 하면 크롬이 도핑되기 전의 R_g/R_a 값은 1.79인 반면, 2.56Cr-NiO의 경우 21.71로 증가한다. *o*-Xylene 외에 에탄올 가스의 경우도 같은 경향성을 보인다.

2.2 2차원 소재 기반 가스 센서

2차원 물질(2D material)은 원자들이 단일 원자층 두께로 평면 결정구조를 이루는 물질을 뜻한다.⁹ 반데르발스 이중접합구조도 2차원 소재 중 하나로 서로 다른 2차원 소재를 겹겹이 쌓아 올린 구조를 나타낸다. 대표적인 물질로는 그래핀, 전이금속 칼코겐화합물, 육방정계 질화붕소 등이 있다.

2.2.1 그래핀 가스 센서

그래핀은 탄소 원자로 구성되어 육각형 모양으로 2차원 평면을 이루고 있다. 전기 전도도가 매우 우수하고 기계적 강도와 유연성 역시 우수하여 많은 분야에서 사용되고 있다.

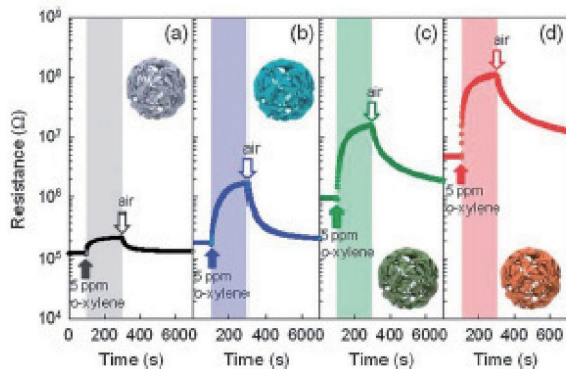


그림 12. 5 ppm *o*-xylene에 노출되었을 때 저항-시간 그래프: (a) NiO, (b) 1.15Cr-NiO, (c) 1.86Cr-NiO, (d) 2.56 Cr-NiO.⁸

그림 13을 보면 3개의 층으로 구성된 그래핀이 화학기상 증착 방법으로 패터닝을 한 상태로 구리 호일 위에 증착이 되어 있다.¹⁰ 그 위에 PMMA를 코팅하고 그래핀을 이동시키기 위해 구리 호일을 식각한다. 그래핀을 PMMA와 함께 폴리이미드 기판으로 이동시킨다. 그래핀 채널의 넓이는 5 μm 로 전류를 밀집하는 효과를 나타내어 그래핀의 자가 활성화를 가능하게 한다.

가스 감응 특성은 그래핀 패터닝에 의해 크게 변화한다. 5 ppm의 NO₂에 대한 가스 감응 곡선이 그림 14에 나타나 있다. 패터닝이 없는 그래핀의 경우 인가 전압이 증가하여도 감도의 변화가 거의 없는 반면 패터닝이 된 그래핀의 경우 인가 전압에 따라 감도가 크게 향상되는 것을 확인할 수 있다. 또한 패터닝이 없는 그래핀 가스 센서는 10 V의 인가 전압에서도 NO₂ 가스 감도가 증가하지 않는다. 그래핀은 금속의 물성을 갖기 때문에 온도가 올라가면 저항이 증가한다. 60 V의 인가 전압에서 패터닝을 한 그래핀의 경우 활성 영역의 온도가 73.4 °C인 반면 패터닝이 없는 그래핀의 경우 30 °C에 그친다. 이는 패터닝이 된 그래핀의 자가 활성화 효과 때문에 저항이 증가하고 활성 영역의 온도가 높은 것으로 볼 수 있다.

그래핀은 그래핀 자체 형태로도 많이 사용이 되지만 graphene oxide(GO) 또는 reduced graphene oxide(rGO)의 형태로도 응용이 된다. GO 역시 우수한 반응성, 높은 단위 부피당 표면적을 나타내어 가스 센서 물질로 광범위하게 사용이 되

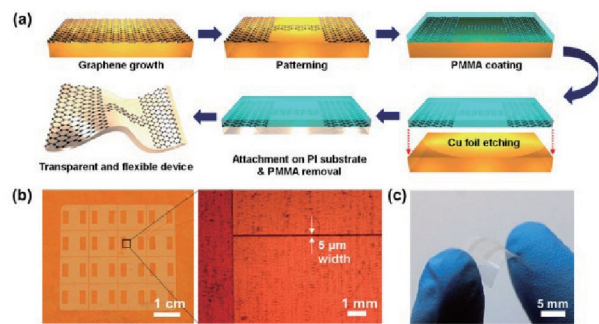


그림 13. (a) 그래핀 기반 유연 가스 센서의 제작 과정, (b) 구리 호일에 패터닝된 그래핀, (c) 그래핀 가스 센서의 실제 모습.¹⁰

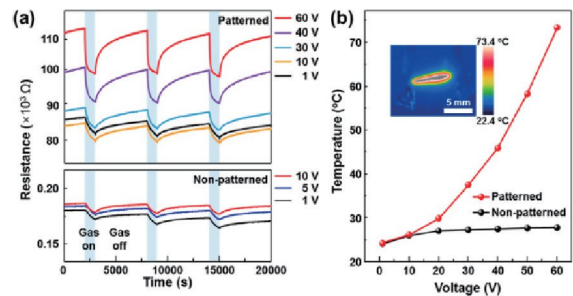


그림 14. (a) 그래핀에 패터닝을 하기 전과 후의 감응 곡선 비교, (b) 인가 전압에 따른 온도 변화.¹⁰

고 있다. 그림 15는 GO의 가스 반응성을 향상시키기 위해 불소 원자를 도핑한 그림이다. 전통적으로 가장 많이 사용되는 Hummer's method로 GO를 합성하고 XtalFluor-E와의 반응을 통해 화학적으로 불소를 도핑한다.¹¹ 합성된 불소화GO는 drop-casting 방법으로 interdigitated electrode(IDE) 전극 위에 코팅이 되어 가스 감응 물질의 역할을 하게 된다. FESEM 이미지를 살펴보면 GO의 높은 다공성과 표면적으로 인해 가스 감도가 우수한 것을 알 수 있다.

GO 기반 가스센서의 특성을 그림 16을 통해 평가해보면 500 ppm NH₃에 대해 반응하는 반응시간과 회복시간이 짧고 감도가 우수한 것을 확인할 수 있다. 그리고 NH₃, NO₂, H₂, C₂H₅OH, C₇H₈, CH₃COCH₃와 같이 여러 가스들 중에서도 NH₃에 대한 선택도가 가장 높았다. NH₃ 가스를 감지할 수 있는 농도의 범위도 20 ppm에서 500 ppm까지 매우 넓다.

2.2.2 MoS₂ 가스 센서

전이금속 칼코겐화합물은 전이금속인 Mo, W 등과 칼코

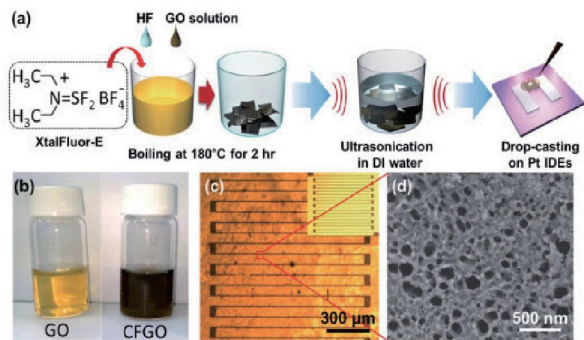


그림 15. (a) GO에 불소화를 하여 CFGO를 합성하는 과정, (b) GO와 CFGO의 실제 모습, (c) 가스 센서 광학 이미지, (d) FESEM 이미지.¹¹

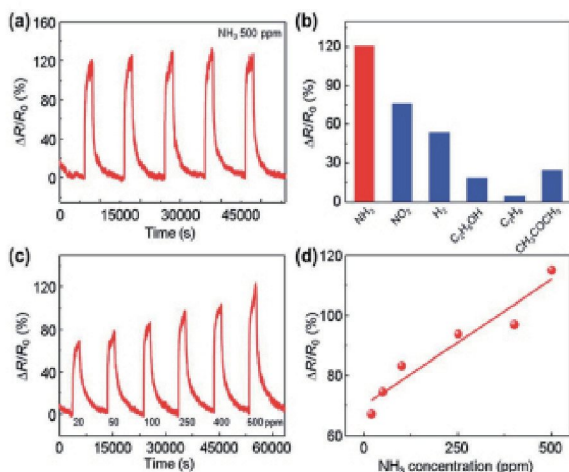


그림 16. (a) NH₃ 농도 500 ppm에서의 감도, (b) 다양한 가스에서의 감도, (c) 다양한 NH₃ 농도에서 감도의 변화, (d) NH₃ 농도와 감도의 관계를 나타낸 선형 회귀 곡선.¹¹

겐화합물인 S, Se 등으로 이루어진 화합물이다. 가운데 층에 전이금속이 있고 위 아래로 칼코젠 원소가 자리하고 있고 강한 공유결합으로 물리적, 화학적으로 강한 안정성을 보인다. MoS₂, MoSe₂, WS₂, WSe₂, VS₂ 등 수 많은 2차원 소재들이 연구되고 있고 MoS₂에 관한 연구는 그 중에서도 가장 많이 진행되었고 현재도 꾸준히 진행 중이다. 2011년부터 지금까지 발표된 2차원 물질 기반 가스 센서 연구물의 75%는 MoS₂ 가스 센서고 나머지가 WS₂, SnS₂ 등 기타 물질 기반 가스센서다.⁹

MoS₂는 2차원 물질이기 때문에 여러 층으로 이루어져 있고 1.2 eV의 밴드갭 에너지를 가지고 있다. 따라서 층을 분리하는 기술이 많이 연구되고 있는데 물리적 박리와 화학적 박리가 있다. 그림 17a를 살펴보면 스카치 테이프를 사용한 물리적 박리를 통해 MoS₂를 IDE 위에 접착을 하였다.¹² 반대로 화학적 박리에서는 초음파처리를 통해 층을 분리하고 drop-casting 방법으로 IDE 위에 코팅을 하였다. 두 방법의 차이점을 atomic force microscopy(AFM)과 SEM 이미지로 확인할 수 있는데 형태와 두께 모두 다른 것이 확인되었고 화학적 박리로 했을 경우 더 작은 입자 사이즈의 MoS₂가 생성되었다.

박리된 MoS₂는 산소 감지 센서에 응용이 가능하다. 공기 중 산소의 농도가 매우 적어지면 몸을 움직일 수 없게 되고 사망의 가능성도 있게 된다. 따라서 실내의 산소 농도를 감지

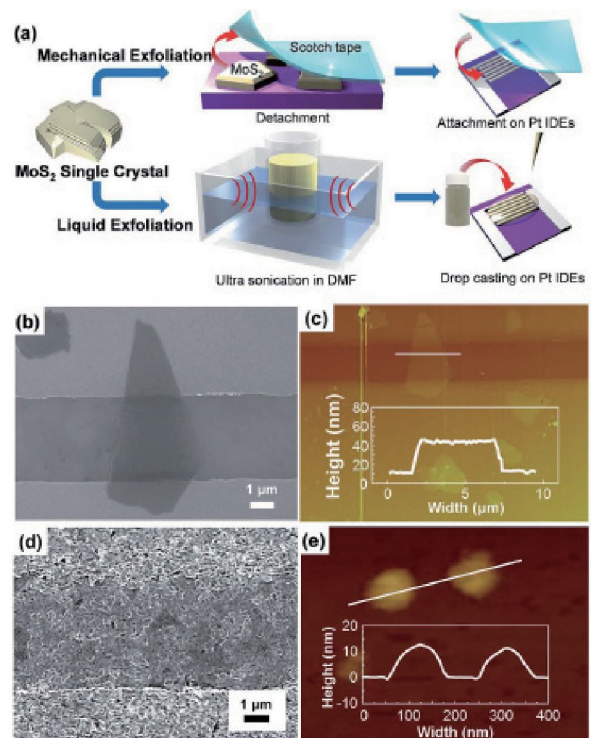


그림 17. (a) MoS₂의 박리 과정, (b), (c) 물리적으로 박리된 MoS₂의 SEM 이미지와 AFM 이미지, (d), (e) 화학적으로 박리된 MoS₂의 SEM 이미지와 AFM 이미지.¹²

하는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다. MoS_2 가스 센서의 감도는 산소 가스에 노출되기 전과 후의 저항의 변화로 판단되었다. 초기 질소 분위기에서의 저항을 R_{N_2} , 100% 산소 분위기에서의 저항을 R_{O_2} 라고 지칭하였다. 물리적으로 박리한 MoS_2 와 화학적으로 박리한 MoS_2 의 가스 센서로서 특성을 그림 18에서 보면 물리적 박리의 경우 200 °C와 300 °C에서는 감응 현상을 보이지 않고 온도가 400 °C에 도달해서야 반응을 보인다. 하지만 화학적 박리의 경우 300 °C에서도 반응을 보였고 400 °C에서는 월등히 우수한 감도가 나타났다. 그림 18c는 박리 방법에 따른 가스 센서의 성능을 표현한다. 물리적 박리의 경우 400 °C에서 $R_{\text{O}_2}/R_{\text{N}_2}$ 의 값이 1.5인 반면 화학적 박리의 경우 400 °C에서 5,700이라는 높은 값을 보인다. 이는 단위 부피당 표면적이 화학적 박리 이후가 넓어서 더 많은 가스 분자들이 흡착하여 감도가 증가한 것이다.

그림 19를 보면 Pt-IDE가 증착된 SiO_2/Si 기판에 SiO_2 nanorod를 앞서 설명한 GLAD 방법을 이용해 증착을 한다.¹³ MoS_2 전구체를 Pt-IDE에 스피ن코팅으로 코팅을 한다. 코팅후에 화학기상증착 방법으로 SiO_2 nanorod 위에 MoS_2 층이 증착된다. SiO_2 nanorod의 길이와 직경은 증착시간이 길어질수록 커지고 다공성 역시 증가한다. 그림 20은 MoS_2 가 코팅된 SiO_2 nanorod의 가스 감지 특성을 나타낸다. SiO_2 nanorod에 MoS_2 를 코팅하였을 때 저항의 변화를 살펴보면 120 nm 두께일 때 저항이 감소하다가 두께가 250 nm, 500

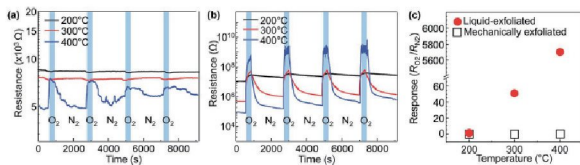


그림 18. (a) 물리적 박리 MoS_2 의 감응 곡선, (b) 화학적 박리 MoS_2 의 감응 곡선, (c) 산소 100% 조건에서 MoS_2 의 감도.¹²

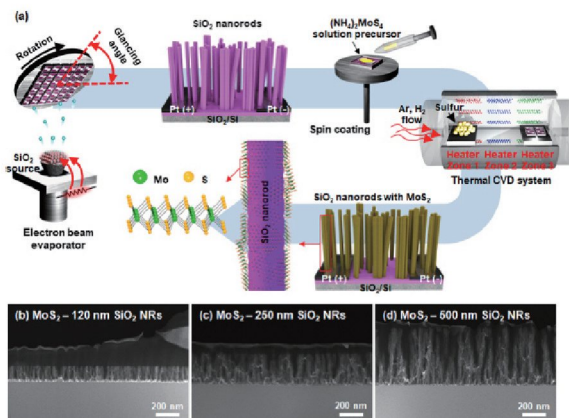


그림 19. (a) MoS_2 가 코팅된 SiO_2 nanorod 성장과정, (b) 120 nm, (c) 250 nm, (d) 500 nm 두께의 MoS_2 가 코팅된 SiO_2 nanorod의 단면 TEM 이미지.¹³

nm일 때 저항이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 합성에 사용된 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 가 120 nm, 250 nm의 경우 잔여 용액이 스핀 코팅 후에 SiO_2 아래 부분에 남아 있어서 MoS_2 박막과 같은 역할을 하여서 저항이 작은 것이다. 50 ppm NO_2 에 노출되었을 때 MoS_2 의 두께가 증가할수록 센서의 감도가 증가하고 MoS_2 가 코팅되기 전보다 500 nm의 MoS_2 가 코팅된 후에 90배 증가하는 것을 알 수 있다.

그림 21을 보면 MoS_2 에서 S 공공이 생기는 지역을 edge site라고 하고 edge site가 d-오비탈의 밀도가 높기 때문에 가스 감지의 촉매작용을 한다고 알려져 있다. 이는 MoS_2 층에서 S 원자를 제거하는데 필요한 에너지가 6.1 eV고 Mo 원자를 제거하는데 필요한 에너지가 13.9 eV이기 때문에 MoS_2 가 성장할 때 S 공공이 형성이 열역학적으로 많이 일어나게 된다.¹⁴ 따라서 노출된 edge site가 많아질수록 금속의 성질이 강해지고 가스 감도가 향상된다. MoS_2 자체는 노출된 edge site의 수가 제한적인 반면 SiO_2 nanorod에 MoS_2 가 코팅되면 노출된 edge site가 많아진다.

3. 결론

4차 산업혁명의 시대에 접어들면서 기술이 발전함에 따라 다양한 전자 기기들이 개발되고 있다. 그 중에서도 인간의 건강에 밀접한 관련이 있는 기기들의 필요성이 증가하고 있다. 일상 생활에서 사용하는 물건에서 다양한 유해 물질이 검출이 되고 있고 자동차 내부 역시 수 많은 유해 가스가 방출이 된다고 알려져 있다. 따라서 이러한 자동차 실내 공기질 센서 장비들의 개발이 필수적이다. 여러 가지 가스 센서의 종류 중 자동차 내부 공기질 감지에 적합한 종류는 산화물 혹은 2차원 물질 기반 가스 센서다. 수 십년 동안 연구되어 왔던 산

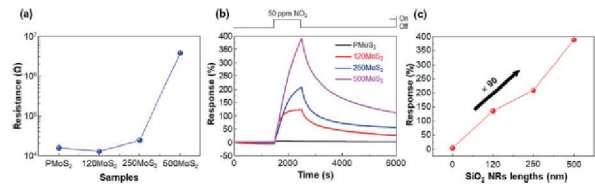


그림 20. (a) 공기 중에서 MoS_2 가 코팅된 SiO_2 nanorod의 저항 변화, (b) 감응 특성, (c) SiO_2 nanorod의 길이에 따른 감도.¹³

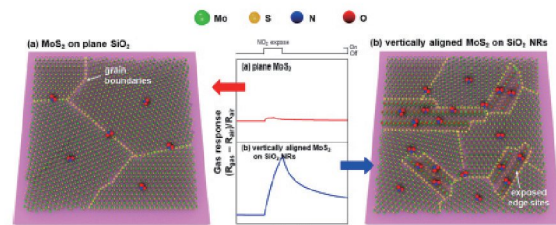


그림 21. (a) SiO_2 기판 위에 코팅된 MoS_2 , (b) SiO_2 nanorod에 코팅된 MoS_2 의 개략도.¹³

화물들은 저렴한 가격, 높은 안정성, 간단한 공정 등으로 가스 센서 물질로 각광을 받아왔다. 2차원 물질 역시 그래핀의 개발과 함께 가스 센서에 상당수 사용되어 왔다. 가스 센서의 감도, 안정성, 선택도가 과거에 비해 향상이 되었고 일상 생활에서 광범위하게 응용되고 있다. 하지만 가스의 흡착 메커니즘에 관한 이론적 시뮬레이션에 관한 연구가 아직 부족한 상황이다. 또한 자동차 실내 내장재에서 검출되는 유해 가스는 극소량이기 때문에 가스 센서의 우수한 감도를 필요로 한다. 따라서 각종 시뮬레이션과 새로운 물질과의 연계를 통해 가스 센서의 감도와 선택도를 향상하면 자동차 실내 공기질 센서로서 유용하게 활용이 될 것이다.

참고문헌

1. Q. Zhu, R. Wang, Q. Chen, Y. Liu, and W. Qin, *Embedded and Ubiquitous Computing (EUC 2010), IEEE/IFIP 8th International Conference on Hong Kong*, 347 (2010).
2. J. Zhang, Z. Qin, D. Zeng, and C. Xie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 6313 (2017).
3. J.-M. Jeon, Y.-S. Shim, S. D. Han, D. H. Kim, Y. H. Kim, C.-Y. Kang, J.-S. Kim, M. Kim, and H. W. Jang, *J. Mater. Chem. A.*, **3**, 17939 (2015).
4. T. Kida, K. Suematsu, K. Hara, K. Kanie, and A. Muramatsu, *ACS. Appl. Mater. Inter.*, **8**, 35485 (2016).
5. Y. Lü, W. Zhan, Y. He, Y. Wang, X. Kong, Q. Kuang, Z. Xie, and L. Zheng, *ACS. Appl. Mater. Inter.*, **6**, 4186 (2014).
6. D. Zhang, C. Jiang, P. Li, and Y. e. Sun, *ACS. Appl. Mater. Inter.*, **9**, 6462 (2017).
7. J. M. Suh, W. Sohn, Y.-S. Shim, J.-S. Choi, Y. G. Song, T. L. Kim, J.-M. Jeon, K. C. Kwon, K. S. Choi, and C.-Y. Kang, *ACS. Appl. Mater. Inter.*, **10**, 1050 (2017).
8. H.-J. Kim, J.-W. Yoon, K.-I. Choi, H. W. Jang, A. Umar, and J.-H. Lee, *Nanoscale.*, **5**, 7066 (2013).
9. T. H. Kim, Y. H. Kim, S. Y. Park, S. Y. Kim, and H. W. Jang, *Chemosensors*, **5**, 15 (2017).
10. Y. H. Kim, S. J. Kim, Y.-J. Kim, Y.-S. Shim, S. Y. Kim, B. H. Hong, and H. W. Jang, *ACS Nano.*, **9**, 10453 (2015).
11. Y. H. Kim, J. S. Park, Y.-R. Choi, S. Y. Park, S. Y. Lee, W. Sohn, Y.-S. Shim, J.-H. Lee, C. R. Park, and Y. S. Choi, *J. Mater. Chem. A.*, **5**, 19116 (2017).
12. Y. H. Kim, K. Y. Kim, Y. R. Choi, Y.-S. Shim, J.-M. Jeon, J.-H. Lee, S. Y. Kim, S. Han, and H. W. Jang, *J. Mater. Chem. A.*, **4**, 6070 (2016).
13. Y.-S. Shim, K. C. Kwon, J. M. Suh, K. S. Choi, Y. G. Song, W. Sohn, S. Choi, K. Hong, J.-M. Jeon, and S.-P. Hong, *ACS. Appl. Mater. Inter.*, **10**, 31594 (2018).
14. A. Agrawal, R. Kumar, S. Venkatesan, A. Zakhidov, Z. Zhu, J. Bao, M. Kumar, and M. Kumar, *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 093102 (2017).