



# 산화물 반도체 가스 센서의 습도 의존성 제거 기술

박지호, 윤지욱

전북대학교 신소재공학부 정보소재공학전공

## Humidity Dependence Removal Technology in Oxide Semiconductor Gas Sensors

Jiho Park and Ji-Wook Yoon

Division of Advanced Materials Engineering, College of Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

(Received May 13, 2024; Revised May 20, 2024; Accepted May 21, 2024)

**Abstract:** Oxide semiconductor gas sensors are widely used for detecting toxic, explosive, and flammable gases due to their simple structure, cost-effectiveness, and potential integration into compact devices. However, their reliable gas detection is hindered by a longstanding issue known as humidity dependence, wherein the sensor resistance and gas response change significantly in the presence of moisture. This problem has persisted since the inception of oxide semiconductor gas sensors in the 1960s. This paper explores the root causes of humidity dependence in oxide semiconductor gas sensors and presents strategies to address this challenge. Mitigation strategies include functionalizing the gas-sensing material with noble metal/transition metal oxides and rare-earth/rare-earth oxides, as well as implementing a moisture barrier layer to prevent moisture diffusion into the gas-sensing film. Developing oxide semiconductor gas sensors immune to humidity dependence is expected to yield substantial socioeconomic benefits by enabling medical diagnosis, food quality assessment, environmental monitoring, and sensor network establishment.

**Keywords:** Gas sensor, Oxide semiconductor, Moisture absorbent, Regenerative sensing surface, Moisture barrier layer, Humidity dependence mitigation

### 1. 서론

산화물 반도체(oxide semiconductor)는 산화성 가스(CO 등)나 환원성 가스( $\text{NO}_2$  등)에 노출되면 즉각적인 저항 변화를 나타내므로 가스 센서 응용에 가장 적합한 소재로 알려져 있다 [1]. 산화물 반도체는 다수 캐리어(majority carrier)의 종류에 따라 n형 산화물 반도체( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  등)와 p형 산화물 반도체( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$  등)로 구분되는데, 대기 중에서 200~400°C로 가열될

경우 대기 중 산소를 산소 이온( $\text{O}_{\text{ad}}^{2-}$  및  $\text{O}_{\text{ad}}^-$ ) 형태로 흡착하므로, 표면에 고저항성 전자 공핍층(electron depletion layer: EDL, n형 산화물 반도체에 해당)이나 고전도성 정공 과잉층(hole accumulation layer: HDL, p형 산화물 반도체에 해당)이 형성된다. 이때 대기 중에 가스가 존재할 경우 반도체 표면의 흡착 산소 이온과 가스 사이에 전하 이동을 포함하는 상호 작용이 발생하여 EDL과 HDL의 전하 밀도가 변하므로, 이로 인한 저항 변화를 통해 가스의 존재 유무 및 농도를 확인할 수 있다 [2].

산화물 반도체 가스 센서는 단순한 가스 감응 기구로 인해 기타 가스 센서 대비 간단한 구조, 비용 효율성 및 초소형 장치 통합 가능성 등의 장점을 가지며, 현재까지 독성, 폭발성, 인화성 가스 등을 검지하는 데 널리 활용되어 왔다

✉ Ji-Wook Yoon; [jwoon@jbnu.ac.kr](mailto:jwoon@jbnu.ac.kr)

Copyright ©2024 KIEEME. All rights reserved.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

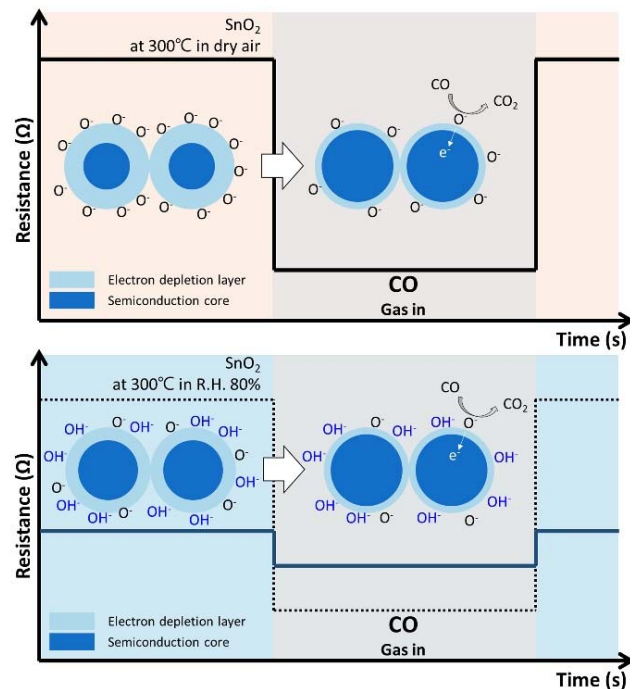
[3]. 또한 최근에는 삶의 질 향상에 대한 사람들의 관심과 기대로 인해 응용 분야가 의료 진단, 식품 품질 개선, 환경 모니터링 등으로 급격히 확장하고 있고, 사물인터넷(internet of things, IoTs) 및 이동통신 기술과 결합하여 센서 네트워크를 구축하는 데 응용하는 연구도 추진되고 있다 [4]. 그러나 산화물 반도체 가스 센서를 이용한 최첨단 기술의 구현은 예상에 비해 상당히 뒤쳐지고 있다. 이는 상기 기술 구현에 필요한 센서에 요구되는 성능 수준이 너무 높기 때문이다. 구체적으로는, 수 ppm 이하의 미량 가스도 검출할 수 있는 고민감도, 여러 가스가 혼재하는 상황에서 특정 가스만을 감지해 내는 선택적 가스 검출 특성, 습도에 관계없이 일정한 성능을 나타내는 고신뢰성 등이 요구된다 [5]. 이에 산화물 반도체 가스 센서의 가스 감도, 선택성, 습도 안정성을 향상하기 위한 연구가 진행 중에 있다.

사실 산화물 반도체 가스 센서의 감도 및 선택성을 높이는 연구는 최초 제안된 1960년대 이래 현재까지 꾸준히 연구되고 있는 주제이다. 많은 연구가 감응 소재를 나노화하거나 [6] 귀금속/산화물 촉매를 첨가 [7,8]하는 방향으로 진행되어 왔으며, 이 외에도 나노 소재로 구성된 가스 감지막을 다층화하거나 [9] 센서의 앞 단에 별도의 기능성 모듈을 도입하는 연구 [10] 등이 제안되었다. 상기 접근법은 산화물 반도체 가스 센서의 감도 및 선택성 향상에 많은 성과를 보여왔으나, 대부분 실제 센서가 사용되는 환경과는 다른 건조 분위기(dry condition)에서 수행되었다는 한계가 있었다. 따라서 센서를 현장에 적용했을 때 보고된 성능이 나타나지 않는 경우가 많았고, 이에 습한 분위기(humid condition)에서 센서 성능을 평가하는 연구의 필요성이 주목받기 시작했다. 결과적으로, 습기( $\text{H}_2\text{O}$  (g))가 포함된 환경에서 산화물 반도체 가스 센서의 동작 기구 및 성능을 확인하는 연구는 2010년대에 들어서야 본격화되었다.

습기는 대부분의 가스 센서 응용 분야에 존재하며, 일반적으로 검출하고자 하는 가스에 비해 농도가 매우 높다. 더욱이 농도가 지역, 계절 및 환경 조건(바람, 구름, 강우 등)에 따라 역동적으로 변한다. 예를 들어 1 atm, 25°C의 조건에서 상대 습도(relative humidity, RH) 20%에서의 습기 농도는 6,280 ppm이며, 동일 조건에서 RH 80%일 때의 습기 농도는 25,700 ppm까지 증가한다. 또한 습기도 일종의 가스이므로, 마치 검지하고자 하는 가스와 같이 산화물 반도체 표면과 반응하여 흡착 산소 이온을 소모한다(그림 1). 따라서 측정 환경의 습도 변화는 센서의 저항 및 가스 감도를 복잡하게 만들어 센서 신호의 신뢰성을 저하시키며, 동시에 센서의 가스 감지 능력을 크게 감소하게 한다 [11]. 이를 미루어 보면, 반응성이 우수한 감응 소재를 설계할수록 습기와의 반응성 또한 커질 것이므로, 우수한 가

스 감지 성능과 습도 안정성을 동시에 확보하는 것은 어렵게 해결 불가능해 보이는 아이러니한 문제인 것처럼 보인다. 그러나 산화물 반도체 가스 센서를 최첨단 기술 분야에 응용하기 위해서는 상기 아이러니를 정면 돌파할 수 있는 기술 개발이 반드시 필요하다.

최근 기계학습 등 인공지능 기법을 도입하여 센서 및 센서 어레이의 성능을 교정 및 고도화하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 상기 기술은 가스 노출에 따라 발생하는 센서 신호를 다각도로 분석 및 연산하여 신호의 원인을 역으로 추적하므로, 다소 작거나 불안정한 신호로도 정밀한 가스 분석을 가능하게 한다 [12]. 그러나 습도로 인한 센서 저항의 변화가 극심하고 감도가 잡음(noise) 수준으로 낮을 경우, 현장 적용 시 정확도가 떨어지며 검출 하한(detection limit)이 높아질 수밖에 없다. 이를 극복하려면 결국 다수의 센서, 복잡한 회로, 고도의 연산 장치 등이 보조되어야 하며, 이는 산화물 반도체 가스 센서의 가장 큰 장점인 간단한 구조, 비용 효율성, 초소형 장치 통합 가능성 등을 상실하는 결과를 초래할지도 모른다. 이에 저자는 인공지능이나 시스템 도움없이 습도 의존성을 제거하는 전략을 마련하는 것이, 산화물 반도체 가스 센서 고유의 장점을 유지하면서 성능을 고도화하는 데 반드시 필요하다고 판단한다.



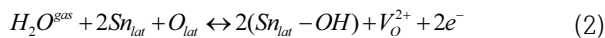
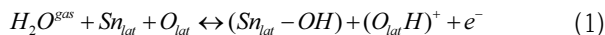
**Fig. 1.** Humidity dependence of oxide semiconductor gas sensor (the sensor resistance in air and the gas response decrease significantly once the sensor is exposed to excess moisture).

따라서 본고에서는 가스 감응 소재나 감지막 설계를 통해 산화물 반도체 가스 센서의 습도 의존성을 제거하거나 저감한 사례를 위주로 소개하고자 한다.

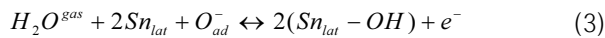
## 2. 본 론

### 2.1 산화물 반도체 가스 센서의 습도 의존성 원인

일반적으로 SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO와 같은 n형 산화물 반도체는 건조한 공기와 습한 공기에 교대로 반복 노출될 경우, 습한 공기에서 센서 저항의 가역적 감소가 관찰된다. 이는 습기와 감응 소재 간 특별한 화학 반응이 존재한다는 점을 시사하나, 해당 화학 반응은 여전히 미궁 속에 있다. 감응 소재로 가장 널리 사용되어 온 SnO<sub>2</sub>의 경우 습기와 감응 표면 간 상호 작용을 설명하는 몇 가지 모델이 제안된 바 있는데 [13-17], 첫 번째 모델은 Heiland와 Kohl [13]에 의해 제안되었다. 이들은 습기와 반응으로 SnO<sub>2</sub> 표면에 생성된 수산기(hydroxyl group)의 종류가 'rooted hydroxyl group (O<sub>lat</sub>H<sup>+</sup>)'과 'isolated hydroxyl group (Sn<sub>lat</sub>-OH)', 두 종류만이 존재한다는 가정 하에 아래와 같은 화학 반응을 제시하였다 [식 (1), (2)].



그러나 SnO<sub>2</sub>의 가스 감응 기구를 고려하면, SnO<sub>2</sub> 표면에 존재하는 흡착 산소 이온(O<sub>ad</sub><sup>-</sup>)의 역할을 반응에 포함하는 것이 합리적이다. 이를 고려하여 Barsan 등 [14]은 습기와 SnO<sub>2</sub> 표면 사이의 화학 반응을 아래와 같이 제안하였다 [식 (3)].

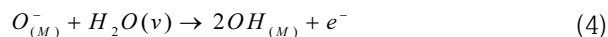


습기와 SnO<sub>2</sub> 사이에 발생하는 반응이 어떤 반응인지를 명확히 하기보다 먼저 주목할 만한 점은, 모든 반응에서 결국 여분의 전자가 생성된다는 점이다. 식 (1)과 (2)에서는 각각 O<sub>lat</sub>H<sup>+</sup>와 V<sub>O</sub><sup>2+</sup>가 전자 주개(electron donor) 역할을 하며, 식 (3)에서는 음전하를 띤 산소 이온이 산화물 반도체로 전자를 제공한다. 따라서 습기가 있는 환경에서 SnO<sub>2</sub> 센서의 저항이 감소하는 현상은, 습기와 SnO<sub>2</sub> 표면의 반응으로 추가적인 전자가 생성된다는 점으로 설명할 수 있

다. 어떤 반응이 실제 반응인지는 Koziej 등 [15]이 확산 반사 적외선 푸리에 변환 분광법(diffuse reflectance infrared Fourier transformed spectroscopy, DRIFT)을 이용하여 습한 분위기에서 산소 농도가 증가함에 따라 SnO<sub>2</sub> 표면의 수산기가 증가한다는 사실을 보고함으로써, 식 (3)이 습기와 SnO<sub>2</sub> 사이의 실제 표면 반응일 확률이 높아졌다. 그러나 이를 더욱 명확하게 하기 위해서는 보다 체계적인 후속 연구가 필요한 실정이다.

습한 환경에서는 센서의 저항이 감소할 뿐만 아니라, 일반적으로 센서의 감도 또한 크게 저하된다. 아직 추가 연구가 필요한 실정이나 현재까지 보고된 연구 결과에 따르면, 습기와 SnO<sub>2</sub>가 반응함에 따라 감응 표면 상에 생성되는 수산기가 가스 감도 저하에 결정적인 역할을 하는 것으로 보인다. Yamazoe 등 [16]은 SnO<sub>2</sub> 센서의 감도가 습기 하에서 크게 저하되는 현상을 SnO<sub>2</sub> 감응 표면에 생성된 수산기가 가스와의 반응을 통해 전자 2개를 생성할 수 있는 O<sub>ad</sub><sup>2-</sup>의 흡착을 방해하고, 이로 인해 SnO<sub>2</sub> 표면의 흡착 산소종이 O<sub>ad</sub><sup>-</sup> (가스와의 반응으로 전자 1개 생성)로만 구성되기 때문으로 제안한 바 있다. 본 결과는 센서 저항과 산소 분압(P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>1/4</sup>) 간 관계가 건조 분위기에서는 선형적이었다가, 습기에 노출되면 비선형적으로 변한다는 사실을 통해 뒷받침되었다. Barsan 등 [14]은 식 (3)을 기반으로 SnO<sub>2</sub> 표면에 흡착된 O<sub>ad</sub><sup>-</sup>에 대한 습기와 가스 사이의 경쟁적 반응이 습기 하에서 가스 감도가 저하되는 또 다른 원인이 될 수 있다고 제안한 바 있다. 두 그룹의 연구 결과를 종합하면, 습한 조건에서 SnO<sub>2</sub> 센서의 감도가 저하되는 현상은 수산기 형성으로 인해 1) 가스와의 반응으로 다수의 전자를 공급할 수 있는 O<sub>ad</sub><sup>2-</sup>의 표면 흡착이 억제되고, 2) 주요 흡착 산소종인 O<sub>ad</sub><sup>-</sup>에 대한 습기와 가스 간의 경쟁적 반응이 유발되기 때문으로 정리할 수 있다.

SnO<sub>2</sub> 외 다른 산화물 반도체 표면과 습기 사이의 화학 반응에 대해서는 아직 많은 연구가 진행되지 않았으나, 푸리에 변환 적외선 분광(fourier transform infrared spectrometry, FTIR), 승온 탈착(temperature-programmed desorption, TPD), 전자 스핀 공명(electron spin resonance, ESR), 전자 상자성 공명(electron paramagnetic resonance, EPR) 분석 등을 통해 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 표면에도 흡착 산소 이온이 존재한다는 사실이 확인된 바 있다 [18]. 여기에 건조 분위기에서 n형 산화물 반도체 표면에 존재하는 주요 산소 흡착종이 O<sub>ad</sub><sup>-</sup>라는 가정을 보탠다면, 습기가 있는 환경에서 산화물 반도체 가스 센서의 저항과 감도가 동시에 감소하는 현상은 아래 표면 반응 때문인 것으로 결론지을 수 있다 [식 (4)].



식 (4)는 일반적인 산화물 반도체 가스 센서의 구동 온도 (200~400°C)에서 발생하며, 이때 생성된 수산기는 흡착 산소 이온 대비 반응성이 낮고 탈착도 어렵다 [18]. 따라서 습도에 무관한 산화물 반도체 가스 센서의 개발은 원리적으로 매우 어려운 과제로 여겨져 왔다. 이에 대안으로 고습 분위기에서도 고감도를 나타낼 수 있는 센서를 개발하는 연구 방향이 새롭게 설정됐고, Pt-SnO<sub>2</sub> [19], Pt-WO<sub>3</sub> [20], Si-WO<sub>3</sub> [21], Au-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22] 등의 고감도 가스 센서가 개발되었다. 그러나 대부분의 가스 센서 응용 분야에서 주변 습도가 끊임없이 변한다는 사실은 변하지 않았으므로, 습도에 독립적인 감응 특성을 나타내는 산화물 반도체 가스 센서의 필요성은 여전히 매우 높다. 이에 2010년대 초반을 기점으로, 귀금속/전이금속 산화물, 희토류/희토류 산화물 등을 감응 소재에 기능화하거나, 습기 차단이 가능한 기능층(즉 습기 차단층)을 가스 감지막 상부에 도입하여 습기가 센서 성능에 미치는 영향을 최소화하는 연구가 진행되기 시작했다. 지금부터는 상기 방법론을 기반으로 산화물 반도체 가스 센서의 습도 의존성을 제거하거나 저감한 사례를 소개하고자 한다.

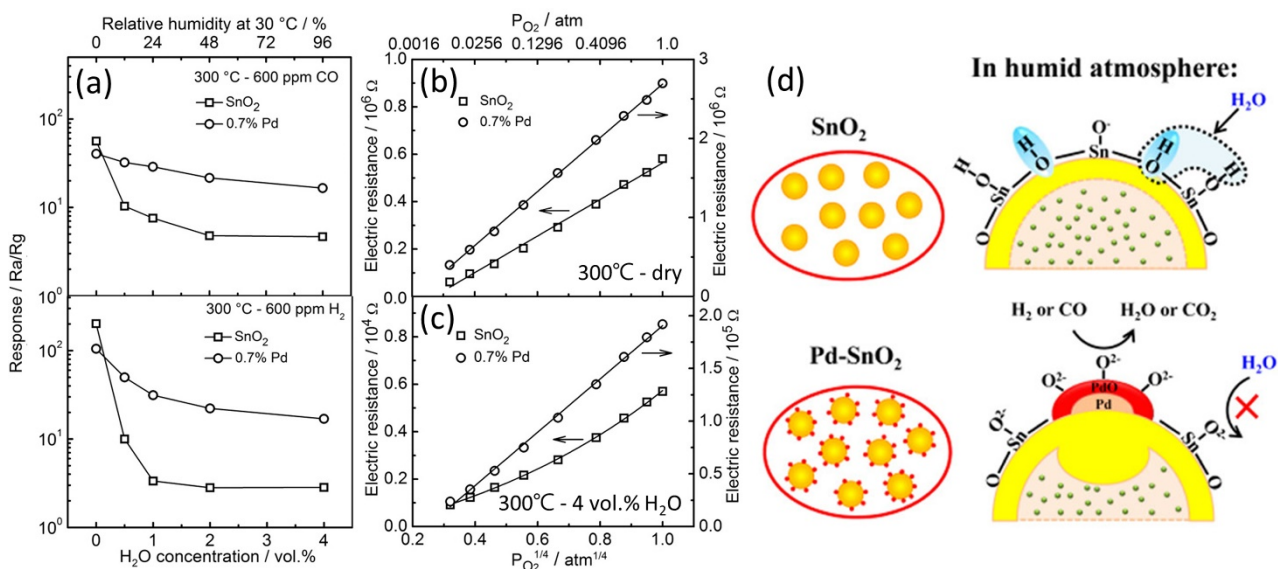
## 2.2 산화물 반도체 가스 센서의 습도 의존성 제거 방안

### 2.2.1 귀금속/전이금속 산화물 기능화

#### 2.2.1.1 Pd

Pd은 대표적인 산소 해리(dissociation) 촉매로 산화물 반도체 표면의 산소 이온 흡착을 활성화하여 가스 감도를 향상할 수 있는 촉매로 널리 알려져 있으나 [23], 산화물 반도체 가스 센서의 습도 의존성을 저감하는 데도 기여할 수 있음이 확인된 바 있다. Ma 등 [24]은 침전법 (precipitation)으로 합성한 SnO<sub>2</sub> 나노입자 표면에 0.1~0.7 mol%의 Pd을 기능화하여 Pd-SnO<sub>2</sub>를 제조하고, 건조 및 습도 분위기에서의 CO 및 H<sub>2</sub> 감응 특성을 평가했다 (그림 2). 순수한 SnO<sub>2</sub>는 건조 분위기에서 CO와 H<sub>2</sub>에 높은 감도를 보였으나, 습기에 노출될 경우 가스 감도가 급감하고, 습도가 증가함에 따라 감도가 더 크게 감소하는, 전형적인 습도 의존성을 나타냈다 [그림 2(a)]. 반면, Pd-SnO<sub>2</sub>는 향상된 습도 안정성을 나타냈으며, 특히 0.7 mol% Pd-SnO<sub>2</sub>의 경우 건조 및 습도 분위기에서의 가스 감도가 서로 유사하게 나타났다. 센서 저항 또한 가스 감도와 동일한 경향성을 보였는데, 이는 첨가된 Pd이 SnO<sub>2</sub> 센서의 습도 의존성을 저감하는 데 기여했음을 시사한다.

Pd에 의한 습도 의존성 저감 원리는 SnO<sub>2</sub> 및 Pd-SnO<sub>2</sub>



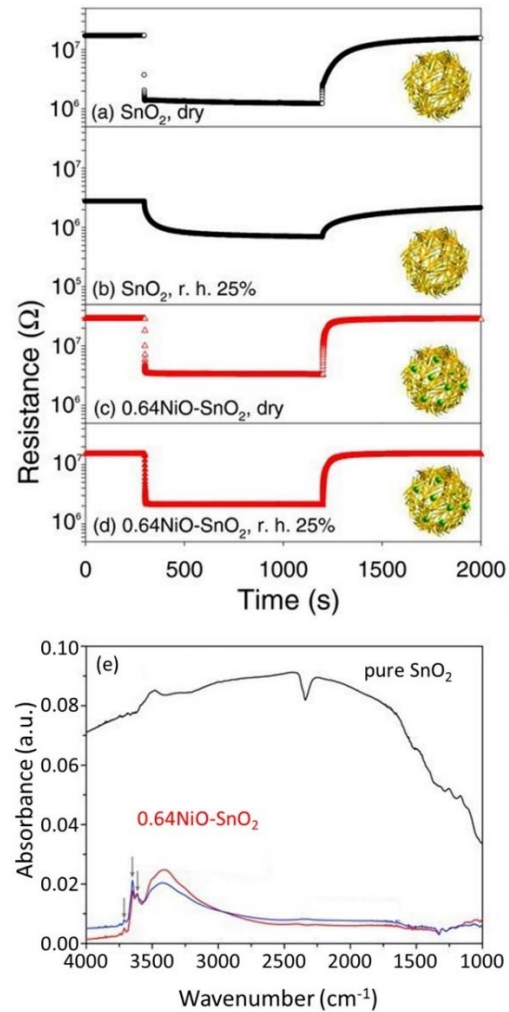
**Fig. 2.** (a) Gas responses of SnO<sub>2</sub> and 0.7% Pd-SnO<sub>2</sub> sensors to 600 ppm of CO and H<sub>2</sub> at 300°C under different H<sub>2</sub>O concentrations, (b-c) dependence of the electric resistance of SnO<sub>2</sub> and 0.7% Pd-SnO<sub>2</sub> sensors on the  $P_{O_2}^{1/4}$  at 300°C under dry (b) and 4 vol.% H<sub>2</sub>O (c), and (d) schematic of the gas-sensing model of neat SnO<sub>2</sub> and Pd-loaded SnO<sub>2</sub> under humid conditions (reprinted with permission from Ref. [24]. Copyright 2015, American Chemical Society).

센서의 저항과 산소 분압( $P_{O_2}^{1/4}$ ) 간 상관 관계가 건조 및 습도 분위기에서 서로 큰 차이를 나타낸다는 점을 통해 고찰되었다 [그림 2(b), (c)].  $SnO_2$ 는 표면 흡착 산소종의 종류에 따라 전기 저항과 산소 분압( $P_{O_2}^{1/4}$ ) 간 관계가 다르게 나타나는데, 주 흡착 산소종이  $O_{ad}^{2-}$ 일 경우에는 선형적,  $O_{ad}^-$ 일 경우에는 비선형적 양상이 나타난다. 이에 따르면,  $SnO_2$ 의 경우 주요 표면 산소 흡착종이 건조 분위기에서는  $O_{ad}^{2-}$ 이나 습기 노출 시  $O_{ad}^-$ 로 변하는 반면 [그림 2(b)], Pd- $SnO_2$ 의 경우 습도에 관계없이  $O_{ad}^{2-}$ 가 주요 표면 산소 흡착종으로 유지된다는 점을 유추할 수 있다 [그림 2(c)]. 따라서 상기 그룹은 Pd 표면에 형성된  $O_{ad}^{2-}$ 가 습기에 낮은 반응성을 보인다는 가정 하에, Pd에 의한 습도 의존성 저감 원리를  $O_{ad}^{2-}$  흡착이 유지됨에 따라 확장된 EDL로 인해  $SnO_2$  표면에 수산기가 형성되는 것이 억제됐기 때문으로 해석했다 [그림 2(d)]. 본 결과는 후속 연구 [25]를 통해 교차 검증되었으며, Pd의 크기 및 촉매 활성도 또한 습도 저감 능력에 큰 영향을 미친다는 점을 추가로 제시했다. 상기 연구 결과는 Pd를 감응 소재 표면에 기능화하고, 농도, 크기 등을 제어하여 활성 상태를 최적화하는 것이 센서의 습도 의존성 저감에 효과적인 전략이 될 수 있다는 점을 보여준다.

### 2.2.1.2 NiO/CuO

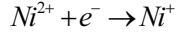
NiO는 대표적인 p형 산화물 반도체 중 하나로 n형 산화물 반도체 대비 높은 산소 흡착량을 가진다고 알려져 있다 [26]. Kim 등 [27]은 수열 합성(hydrothermal synthesis)을 통해 0.64 및 1.27 wt%의 NiO가 기능화된  $SnO_2$  계층 구조(hierarchical sphere)를 합성하고, 건조 및 습기 분위기에서 CO에 대한 감응 특성을 평가했다 [그림 3]. 순수한  $SnO_2$  계층 구조의 경우 건조 분위기에서는 CO에 대해 높은 감도 및 빠른 반응/회복 속도를 나타냈으나 [그림 3(a)], RH 25%에 노출 시 센서 저항이 감소하고, 동시에 상기 가스 감응 특성이 모두 저하되는 모습을 보였다 [그림 3(b)]. 반면 NiO- $SnO_2$ 는 순수한  $SnO_2$  대비 크게 향상된 습도 안정성을 나타냈는데 [그림 3(c), (d)], 이는 NiO가  $SnO_2$  센서의 습도 의존성 저감에 기여했음을 보여준다.

NiO가 센서의 습도 의존성을 저감하는 데 수행한 역할에 대한 이해는  $SnO_2$  및 NiO- $SnO_2$  계층 구조에 대한 DRIFT 분석을 통해 시도되었다 [그림 3(e)]. 순수한  $SnO_2$ 의 경우 RH 4%에 1시간 노출되었을 때 측정 파장 전 영역에서 매우 높은 흡수 신호(absorbance signal)가 나타났는데, 이는 습기와  $SnO_2$  표면의 흡착 산소 이온 사이의 반응으로 다수의 전자가 생성되었음을 의미하며, 센서 저항의 변화폭이 매우 컸다는 점을 통해 뒷받침된다. 반면,



**Fig. 3.** (a-d) Resistance changes of pure  $SnO_2$  (a-b) and 0.64NiO- $SnO_2$  (c-d) hierarchical spheres under dry (a, c) and RH 25% (b, d) conditions to 50 ppm CO at 400°C. (e) DRIFT absorbance spectra of pure  $SnO_2$  and NiO- $SnO_2$  hierarchical spheres during 1 h of RH 25% exposure at 300°C (reprinted with permission from Ref. [27]. Copyright 2011, Wiley).

NiO- $SnO_2$ 의 경우 동일 조건에 노출되었음에도 흡수 신호가 대부분의 측정 파장 대역에서 낮았으며, 실제 센서 저항의 변화폭도 작게 나타났다. 반면, 수산기에 해당하는 피크( $3,300\sim 3,600\text{ cm}^{-1}$ )는 상대적으로 높게 나타났는데, 이는 감응 소재와 습기 사이에 식 (4)에 해당하는 화학반응이 존재했다는 점을 보여주며, 상기 화학반응의 경우 센서의 저항 변화로 이어지지 않았음을 말해준다. 상기 그룹은 위 현상을 근거로 NiO- $SnO_2$ 의 경우 생성된 수산기 대부분이 NiO 표면에 존재한다고 해석했다. NiO는 아래의 반응을 통해 습기와 반응으로 생성된 전자가 감응 소재의 저항을 변화게 하는 현상을 방지할 수 있다.



(5)

이는 NiO가 흡수 수분 흡수제 같은 역할을 수행하여 수 산기 형성으로부터 SnO<sub>2</sub> 감응 표면을 보호했을 가능성을 시사하며, NiO-SnO<sub>2</sub> 센서의 저항, 가스 감도, 반응/회복 속도 등이 습기 존재 유무에 관계없이 비교적 일정할 수 있었던 이유를 설명한다. 본 결과는 NiO와 SnO<sub>2</sub> 분말을 혼합하여 제조한 NiO-SnO<sub>2</sub> 센서를 이용한 후속 연구 [28]를 통해 교차 검증되었다.

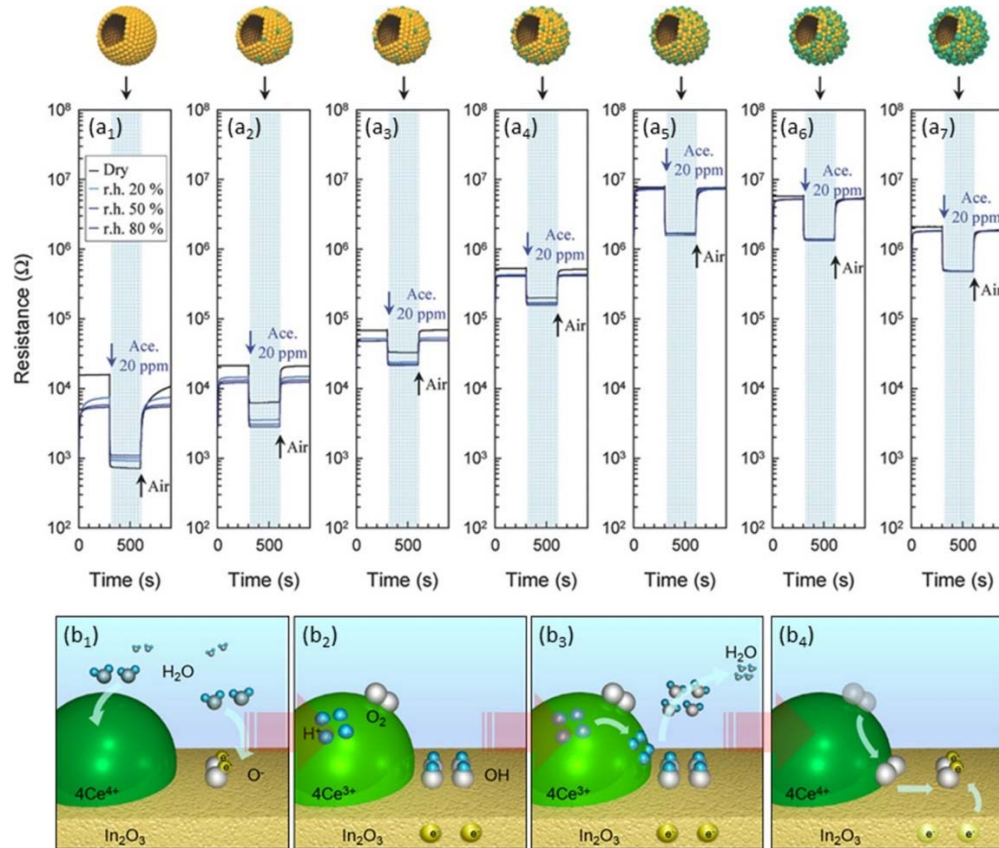
CuO 또한 p형 산화물 반도체로 d-셀에 전자가 존재하고, 다원자가(multi-valence) 특성이 있으며, 다량의 산소 흡착이 가능하다는 점에서 NiO와 매우 흡사한 성질을 나타낸다. Choi 등 [29]은 초음파 분무 열분해(ultrasonic spray pyrolysis)를 통해 CuO가 기능화된 SnO<sub>2</sub> 중공 구조(hollow sphere)를 합성하고, RH 0~80%에서 H<sub>2</sub>S에 대한 감응 특성을 평가했다. 그 결과 2.0 at% CuO-SnO<sub>2</sub>의

경우 습기의 존재 유무 및 농도에 관계없이 거의 일정한 가스 감도, 반응 속도 및 센서 저항을 나타냈다. 상기 논문은 감응 표면의 화학 상태에 대한 정보는 제공하지 않았으나, 앞서 언급한 CuO와 NiO의 유사성을 고려하면, CuO도 수분 흡수제로써 SnO<sub>2</sub>의 감응 표면을 보호하는 역할을 했을 가능성을 유추할 수 있다. 상기 결과는 p형 산화물 반도체가 산화물 반도체 가스 센서의 습도 의존성 저감에 적절한 첨가제일 가능성을 시사한다.

## 2.2.2 희토류/희토류 산화물 기능화

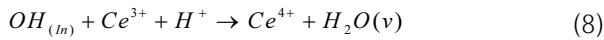
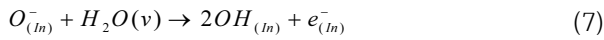
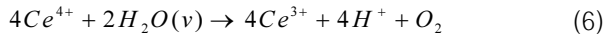
### 2.2.2.1 CeO<sub>2</sub>

앞선 사례는 산화물 반도체 가스 센서의 습도 의존성을 저감/제거하려면 습기에 인해 감응 표면에 수산기가 형성되는 현상을 방지해야 한다는 점을 강조한다. CeO<sub>2</sub>는 대표적인 희토류 산화물로, 양성자 교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 분야에서 수산



**Fig. 4.** (a) Resistance changes of (a<sub>1</sub>) pure, (a<sub>2</sub>) 1.04, (a<sub>3</sub>) 2.33, (a<sub>4</sub>) 4.97, (a<sub>5</sub>) 11.7, (a<sub>6</sub>) 22.4, and (a<sub>7</sub>) 39.9 Ce-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow spheres to 20 ppm acetone at 450°C under dry and humid conditions (RH 20%, 50%, and 80%) and (b) illustrations of the self-refreshing of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensing surface by CeO<sub>2</sub> nanoclusters; (b<sub>1</sub>) water vapor inflow, (b<sub>2</sub>) chemisorption, (b<sub>3</sub>) desorption, and (b<sub>4</sub>) oxygen ion regeneration (reprinted with permission from Ref. [31]. Copyright 2016, Wiley).

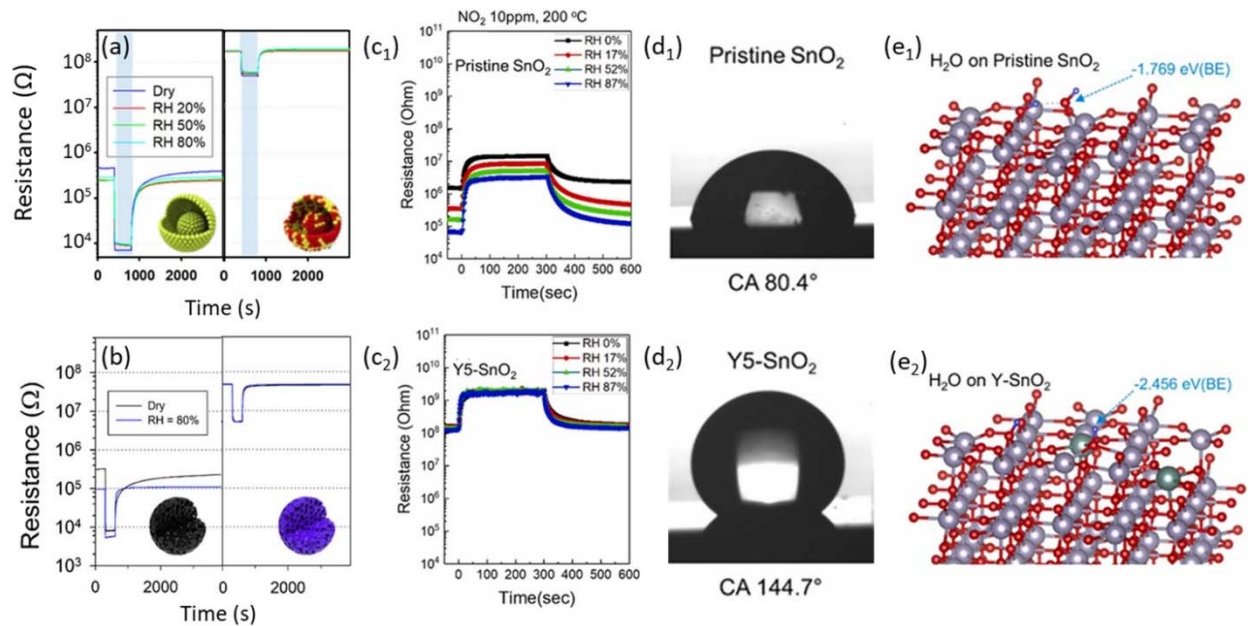
기를 효과적으로 제거할 수 있는 첨가제로 보고된 바 있다 [30]. Yoon 등 [31]은 초음파 분무 열분해로 제조한  $\text{In}_2\text{O}_3$  중공 구조 표면에 층상 조립법(layer-by-layer assembly)으로  $\text{CeO}_2$  나노입자를 기능화하여 1.04~39.9 wt%  $\text{CeO}_2$ - $\text{In}_2\text{O}_3$ 를 준비하고, RH 0~80%에서 아세톤에 대한 감응 특성을 평가했다 [그림 4(a)]. 순수한  $\text{In}_2\text{O}_3$ 는 습도 분위기에서 센서 저항과 가스 감도가 동시에 감소하는 전형적인 습도 의존성을 나타냈으나,  $\text{CeO}_2$ 가 기능화됨에 따라 습도 의존성이 점차 개선되는 모습을 보였고, 첨가량이 11.7 wt%에 도달할 경우 습도 의존성이 거의 사라지는 양상을 나타냈다. 위 현상은  $\text{CeO}_2$ - $\text{In}_2\text{O}_3$  계면과 습기 사이에 발생하는 연속적인 반응[식 (6)~(9)]로 습기에 노출되더라도,  $\text{In}_2\text{O}_3$  감응 표면의 흡착 산소 이온이 다시 재생되기 때문으로 해석되었다 [그림 4(b)].



$\text{CeO}_2$  첨가량이 11.7 wt% 이상 증가하면 습도 의존성이 다시 나타났는데, 이는  $\text{CeO}_2$  응집체 형성으로  $\text{In}_2\text{O}_3$  표면 덮음률(coverage)이 감소했기 때문으로 이해되었다. 본 결과는  $\text{CeO}_2$  나노 입자가 산화물 반도체 가스 센서의 습도 의존성을 저감하는 데 효과적인 첨가제라는 점을 보여주는 동시에, 상기 재생적 감응 표면 형성을 통해 센서의 습도 의존성을 완벽히 제거하려면, 감응 표면이 대부분  $\text{CeO}_2$ - $\text{In}_2\text{O}_3$  계면으로 구성되어야 함을 시사한다. 위 결과는 감응 소재를  $\text{In}_2\text{O}_3$ 에서  $\text{SnO}_2$ 로 변경해도 동일하게 나타났으며,  $\text{CeO}_2$ 가 감응 소재의 습도 의존성을 저감하는 데 범용적으로 활용할 수 있는 첨가제라는 점을 보여준다.

#### 2.2.2.2 Tb/Pr/Y

$\text{CeO}_2$ 의 습도 의존성 저감 효과가 보고된 이래, 습도 의존성 저감에 활용 가능한 Ce 이외의 희토류를 탐색하는 연구가 진행되었다. Kwak 등 [32]은 대표적인 희토류 중 하나인 Tb를 첨가제로 활용하면  $\text{SnO}_2$  난황 구조(yolk-shell sphere)의 습도 의존성을 제거할 수 있음을 보고했다 [그



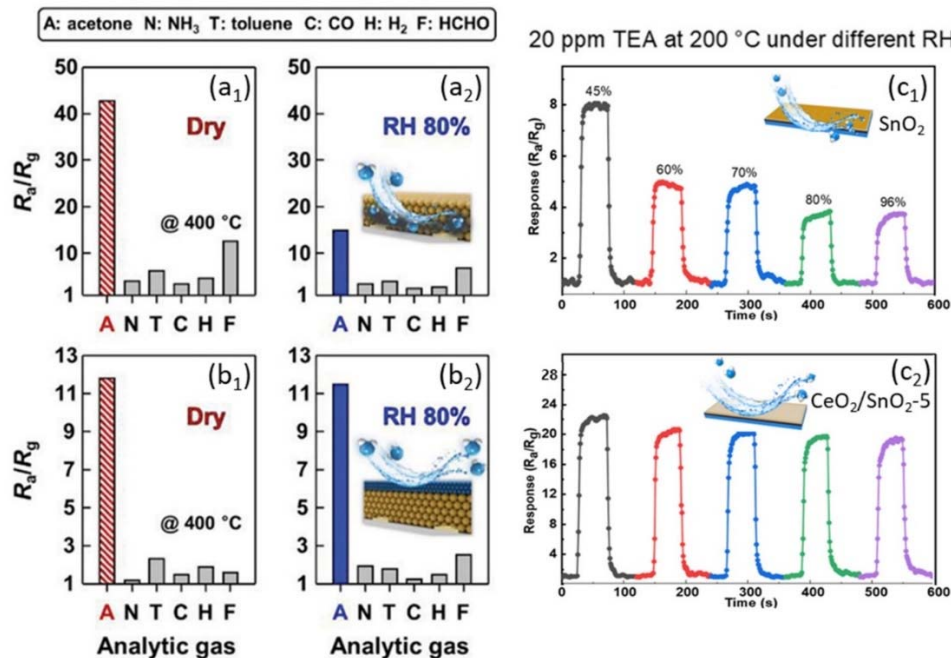
**Fig. 5.** (a) Resistance changes of the pure  $\text{SnO}_2$  and 15Tb- $\text{SnO}_2$  sensors to 20 ppm acetone at 450°C under dry and humid conditions (RH = 20, 50, and 80%) (reprinted with permission from Ref. [32]. Copyright 2018, American Chemical Society), (b) resistance changes of the pure  $\text{In}_2\text{O}_3$  and 12Pr- $\text{In}_2\text{O}_3$  macroporous spheres to 20 ppm acetone at 450°C and under dry and humid (RH = 80%) conditions (reprinted with permission from Ref. [33]. Copyright 2019, American Chemical Society), (c) resistance changes of pure  $\text{SnO}_2$  (c1) and Y5- $\text{SnO}_2$  (c2) to 10 ppm  $\text{NO}_2$  at 200°C under dry and humid conditions (RH = 17, 52, and 82%), (d) water repellency of  $\text{SnO}_2$  and Y5- $\text{SnO}_2$ , and (e) optimized (110) slab structures for  $\text{H}_2\text{O}$  adsorption in pure  $\text{SnO}_2$  (e1) and Y- $\text{SnO}_2$  (e2) (reprinted with permission from Ref. [35]. Copyright 2022, Elsevier).

림 5(a)]. 본 연구의 Tb는  $\text{CeO}_2$ 와는 달리 감응 소재( $\text{SnO}_2$ )에 도핑(doping)되었으나, 다원자가 특성( $\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{4+}$ )을 유지하고 있어 습기에 대한 재생적 감응 표면을 형성할 수 있었다. Kim 등 [33]은 또 다른 희토류 물질인 Pr ( $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ )을  $\text{In}_2\text{O}_3$  다공성 구조(macroporous sphere)에 도핑해도 Tb의 경우와 동일한 효과를 얻을 수 있음을 보고했다 [그림 5(b)]. 본 결과는 Pr을 도핑하여  $\text{Ce}_4\text{W}_9\text{O}_{33}$  센서의 습도 의존성을 제거하는 후속 연구 [34]로 검증되었다. Kim 등 [35]은 Y를 도핑하여  $\text{SnO}_2$  나노섬유(nanofiber)의 습도 의존성을 제거하는 결과를 보고했다 [그림 5(c)]. 습도 의존성 저감의 원인은 접촉각 측정과 밀도 범함수(density functional theory, DFT) 계산 결과를 바탕으로 첨가된 Y에 의해 감응 소재의 소수성이 강화되어 습기가 감응 소재로 접근하는 것이 어려워졌기 때문으로 해석되었다 [그림 5(d), (e)]. 상기 결과를 종합하면, 희토류는 산화물 반도체 가스 센서의 습도 의존성을 제거하는 데 매우 효과적인 첨가제라고 할 수 있고, 습도 의존성 제거 기구는 1) 희토류의 소수성으로 인해 습기가 감응 소재에 흡착하는 것이 어려워지고, 2) 일부 흡착이 발생하더라도 희토류의 다원자가 특성에 기반한 재생적 감응 표면 형성으로 인해 감응 표면의 화학 상태가 건조 분위기와 습

도 분위기에서 큰 차이를 나타내지 않았기 때문에 결론 지을 수 있다.

### 2.2.3 습기 차단층 도입

상기 결과를 미루어 보면, 센서의 습도 의존성을 저감할 수 있는 첨가제를 기능화하는 전략은 고신뢰성 산화물 반도체 가스 센서 개발에 효과적인 접근법인 것으로 보인다. 그러나 기능화된 첨가제가 감응 소재의 전도 경로에 영향을 미칠 수밖에 없으므로, 센서 저항이 높아지거나 가스 감도 및 선택성이 변경되는 등의 문제가 발생할 수 있다. Jeong 등 [36]은 가스 감응 소재로 구성된 가스 감지층 상부에 가스 감지층으로 습기가 유입되는 것을 막아 줄 수 있는 습기 차단층을 배치하면, 가스 감지층의 저항 및 가스 감응 특성을 유지하면서 센서의 습도 의존성을 제거하는 것이 가능하다는 연구 결과를 보고했다 [그림 6(a), (b)]. 상기 이중 층(bilayer) 센서는  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  다공성 구조로 구성된 가스 감지층과 희토류 산화물인  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 를 전자빔 증착(e-beam evaporation)하여 제작한 습기 차단층으로 구성된다. 제작된 이중 층 센서는 가스 감응 소재의 종류나  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 의 두께(200~600 nm)에 관계없이 모두 향상된 습도 안정성을 나타냈으며, 특히  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 의 두께가 400



**Fig. 6.** Gas responses of (a) pure  $\text{In}_2\text{O}_3$  and (b)  $0.4\text{Tb}_4\text{O}_7\text{-In}_2\text{O}_3$  sensors exposed to 10 ppm acetone (A), ammonia (N), toluene (T), carbon monoxide (C), hydrogen (H), and formaldehyde (F) at 400°C in dry (a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>) and RH 80% (a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>) levels (Reprinted with permission from Ref. [36]. Copyright 2021, Wiley), and (c) response-recovery curves of different sensors to 20 ppm TEA at 200°C under different RHs (reprinted with permission from Ref. [38]. Copyright 2022, American Chemical Society).

nm인 센서의 경우 가장 우수한 습도 안정성을 나타냈다.  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ 의 센서 저항과 가스 감응 특성은  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  층의 존재 유무에 큰 영향을 받지 않았는데, 이는 본 이중 층 구성 전략이 감응 소재의 가스 감응 특성을 변경하지 않으면서 센서의 습도 의존성만을 선택적으로 제거할 수 있는 전략이라는 점을 잘 보여준다. 본 결과는  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 의 소수성과  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  감응 소재 계면 사이에 형성된 재생적 감응 표면에 의한 것으로 해석되었다. Li 등 [37] 및 Zhu 등 [38] 또한 각각 전자빔 증착 및 라디오파 마그네트론 스퍼터링 (magnetron sputtering)으로 가스 감지막 상부에 희토류 산화물( $\text{CeO}_2$ ) 박막을 도입하여 습도 안정성을 갖는 가스 센서 구현이 가능함을 보고한 바 있다 [그림 6(c)]. 상기 연구 결과는 희토류 산화물을 이용한 이중 층 구성 전략이 센서의 습도 의존성을 제거하는 데 매우 적합하다는 점을 잘 보여준다.

### 3. 향후 발전 방향

연구 결과를 종합해 보면, 산화물 반도체 가스 센서의 습도 의존성을 저감할 수 있는 방법은 1) 감응 소재에 첨가제를 기능화하거나, 2) 가스 감지막 상부에 습기 차단층을 도입하는 것으로 정리할 수 있다. 이미 우수한 가스 감응 특성을 갖는 소재를 보유하고 있어 감응 소재의 성능 변화를 방지해야 하는 상황이라면, 습기 차단층을 도입하는 것이 습도 의존성 제거에 더 합리적인 방법일 수 있다. 그러나 현재 산업에서 산화물 반도체 가스 센서가 제작되는 과정을 고려하면, 이중 층 구조의 제작은 공정의 복잡성 및 수율 감소를 유발할 가능성이 높다. 따라서 센서 개발의 목적이 상용화이고 측정하고자 하는 가스가 명확하다면, 해당 가스 맞춤형 가스 감응 소재와 첨가제로 구성된 신규 소재 개발이 더 적합한 연구 방향일 수도 있다. 즉 기존 감응 소재의 성능 수준 및 개발 목적에 따라 두 접근법의 유효성은 서로 다르게 해석될 수 있다고 판단된다.

방습성 소재를 이용하여 습기를 흡수하거나 차단하는 개념은 어쩌면 패키징 분야에서는 이미 너무 진부한 주제일지 모른다. 따라서 저자는 습도 의존성 저감을 위한 첨가제나 습기 차단층 구성에 적합한 소재가 패키징 분야를 포함한 다른 분야에서 이미 널리 사용되고 있을 가능성에 대해 의심한다. 다만 산화물 반도체 가스 센서에 적용하려면 200~400°C에서 열적으로 안정해야 하므로, Pd, NiO, CuO, 희토류, 희토류 산화물이 먼저 보고된 것일지도 모르겠다.

상기 첨가제 중 센서의 습도 의존성 개선의 측면에서는,

희토류/희토류 산화물이 가장 우수한 성능을 나타냈다. 그러나 희토류는 희귀하고 비싸며 수입 의존도도 매우 높기 때문에, 향후에는 이를 대체할 수 있는 소재를 탐색하는 연구가 필요하리라 생각한다. 또한, Pd의 경우에서 소개한 바와 같이, 동일한 소재라도 크기, 결정성, 표면적, 화학 상태 등의 물성에 따라 습도 의존성 저감에 대한 효과가 다를 수 있다. 그러나 희토류를 이용한 연구의 경우, 첨가제의 물성과 습도 저감 특성 간 상관 관계가 연구되지 않았으며, 제안된 화학 반응이 실제 표면 반응인지도 아직 분명하지 않다. 이를 고려하면, 기 보고된 소재를 최적화하는 연구와 더불어, 습도 안정성 향상과 관련된 메커니즘을 명확히 규명하는 연구도 필요성이 매우 높다고 하겠다.

### 4. 결론

본고는 산화물 반도체 가스 센서가 습도 의존성을 나타내는 원인에 대해 고찰하고, 이를 저감 및 제거할 수 있는 방법에 대해 소개했다. 습기는 가스 센서 응용 분야 대부분에 존재하며, 농도가 매우 높은 동시에 끊임없이 변한다. 또한 감응 소재와 반응하여 잉여 전자와 화학적으로 안정한 수산기를 생성하므로, 센서 저항과 가스 감도가 변조되거나 크게 낮아진다. 따라서 습도 의존성을 제거하지 못한다면, 산화물 반도체 가스 센서를 이용한 고신뢰성 가스 감지는 사실상 매우 어렵다. 인공지능이나 시스템의 도움없이 센서의 습도 의존성을 제거하는 전략은 크게 1) 감응 소재에 첨가제를 기능화하는 방법과 2) 가스 감지막 상부에 습기 차단층을 도입하는 방법으로 분류할 수 있다. 기능화용 첨가제로는 Pd, NiO, CuO,  $\text{CeO}_2$ , Tb, Pr, Y 등이 보고된 바 있으며, 각각  $\text{O}_{\text{ad}}^{2-}$  흡착 활성화에 의한 EDL 확장(Pd), 선택적 수분 흡수(NiO/CuO), 소수성 강화 및 재생적 감응 표면 형성( $\text{CeO}_2$ , Tb, Pr, Y) 등으로 감응 표면에 수산기가 형성되는 현상을 억제하여 센서의 습도 의존성을 저감하는 것으로 해석된다. 습기 차단층을 도입하는 방법은 감응 소재의 가스 감응 특성을 유지한 채로 습도 의존성만을 선택적으로 제거할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 희토류 산화물( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CeO}_2$ )로 구성된 습기 차단층을 활용하는 것이 센서의 습도 의존성을 제거하는 데 효과적임이 보고되었으며, 이는 희토류 산화물이 가스 감지막과 별도로 존재하므로 감응 소재의 전도 경로에 직접적인 영향을 미치지 않기 때문으로 이해된다. 다만, 첨가제 기능화 방안에 비해 센서 제작 공정이 복잡해지는 문제가 있으므로, 각 방안의 장단점을 비교하여 개발 목적에 부합하는 전략을 택하는 것이 중요하다고 생각된다. 2010년대 초를 기

점으로, 본고에서 중점적으로 다룬 연구 결과 외에도 산화물 반도체 가스 센서의 습도 의존성을 저감하기 위한 전략이 다수 보고되었다. 위 연구 결과에 힘입어, 어쩌면 원천적으로 불가능할지도 모른다고 여겨졌던 산화물 반도체 가스 센서의 습도 의존성 문제가, 이제는 여러 도전적인 연구 주제 중 하나가 되어 가고 있다. 따라서 습도 의존성 문제는 더 이상 미궁에 빠져 있는 아이러니한 난제가 아니며, 이제는 극복 가능한 기술적 과제라고 판단된다. 궁극적으로 습도 안정성이 확보된 산화물 반도체 가스 센서의 개발은 향후 의료 진단, 식품 품질 개선, 환경 모니터링, 센서 네트워크 구축을 가능하게 할 것이며, 사회경제적으로 큰 파급 효과를 불러올 것이다.

## ORCID

Ji-Wook Yoon

<https://orcid.org/0000-0003-3981-7408>

## 감사의 글

This research was supported by Korea Institute of Marine Science & Technology Promotion (KIMST) funded by the Ministry of Oceans and Fisheries (RS-2023-00239826). This work was also carried out with the support of 'Cooperative Research Program for Agriculture Science and Technology Development (Project No.PJ016994)' Rural Development Administration, Republic of Korea.

## REFERENCES

- [1] J. H. Lee, *Sens. Actuators, B*, **140**, 319 (2009).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.04.026>
- [2] H. J. Kim and J. H. Lee, *Sens. Actuators, B*, **192**, 607 (2014).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>
- [3] A. Dey, *Mater. Sci. Eng. B*, **229**, 206 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>
- [4] K. Lim, Y. M. Jo, J. W. Yoon, J. S. Kim, D. J. Lee, Y. K. Moon, J. W. Yoon, J. H. Kim, H. J. Choi, and J. H. Lee, *Small*, **17**, 2100438 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.1002/smll.202100438>
- [5] J. S. Jang, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **35**, 11 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2022.35.1.2>
- [6] T. T. Liang, D. S. Kim, J. W. Yoon, and Y. T. Yu, *Sens. Actuators, B*, **346**, 130578 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130578>
- [7] J. W. Yoon, Y. J. Hong, G. D. Park, S. J. Hwang, F. Abdel-Hady, A. A. Wazzan, Y. C. Kang, and J. H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 7717 (2015).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00706>
- [8] B. Y. Kim, J. W. Yoon, J. K. Kim, Y. C. Kang, and J. H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 16605 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02412>
- [9] S. Y. Jeong, J. W. Yoon, T. H. Kim, H. M. Jeong, C. S. Lee, Y. C. Kang, and J. H. Lee, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 1446 (2017).  
doi: <https://doi.org/10.1039/c6ta09397c>
- [10] J. W. Yoon and J. H. Lee, *Lab Chip*, **17**, 3537 (2017).  
doi: <https://doi.org/10.1039/C7LC00810D>
- [11] N. Bârsan and U. Weimar, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, R813 (2003).  
doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/20/201>
- [12] J. Oh, S. H. Kim, M. J. Lee, H. Hwang, W. Ku, J. Lim, I. S. Hwang, J. H. Lee, and J. H. Hwang, *Sens. Actuators, B*, **364**, 131894 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131894>
- [13] G. Heiland and D. Kohl, *Chemical Sensor Technology* (Elsevier Science, Japan, 1988) p. 15.  
doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-98901-7.50007-5>
- [14] N. Barsan, D. Koziej, and U. Weimar, *Proc. 2007 International Semiconductor Conference* (IEEE, Sinaia, Romania, 2007) p. 59.  
doi: <https://doi.org/10.1109/SMICND.2007.4519648>
- [15] D. Koziej, N. Barsan, U. Weimar, J. Szuber, K. Shimanoe, and N. Yamazoe, *Chem. Phys. Lett.*, **410**, 321 (2005).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.05.107>
- [16] N. Yamazoe, K. Suematsu, and K. Shimanoe, *Thin Solid Films*, **548**, 695 (2013).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.139>
- [17] R. A. Shaukat, A. M. Tamim, G. T. Hwang, and C. K. Jeong, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **25**, 123 (2024).  
doi: <https://doi.org/10.1007/s42341-024-00508-5>
- [18] M. Egashira, M. Nakashima, S. Kawasumi, and T. Selyama, *J. Phys. Chem.*, **85**, 4125 (1981).  
doi: <https://doi.org/10.1021/j150626a034>
- [19] J. Shin, S. J. Choi, I. Lee, D. Y. Youn, C. O. Park, J. H. Lee, H. L. Tuller, and I. D. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 2357 (2013).  
doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201202729>
- [20] S. J. Choi, I. Lee, B. H. Jang, D. Y. Youn, W. H. Ryu, C. O. Park, and I. D. Kim, *Anal. Chem.*, **85**, 1792 (2013).  
doi: <https://doi.org/10.1021/ac303148a>
- [21] M. Righettoni, A. Tricoli, and S. E. Pratsinis, *Anal. Chem.*, **82**, 3581 (2010).  
doi: <https://doi.org/10.1021/ac902695n>
- [22] R. Xing, L. Xu, J. Song, C. Zhou, Q. Li, D. Liu, and H. W. Song, *Sci. Rep.*, **5**, 10717 (2015).  
doi: <https://doi.org/10.1038/srep10717>

- [23] S. Harbeck, A. Szatvanyi, N. Barsan, U. Weimar, and V. Hoffmann, *Thin Solid Films*, **436**, 76 (2003).  
doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00512-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00512-1)
- [24] N. Ma, K. Suematsu, M. Yuasa, T. Kida, and K. Shimanoe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 5863 (2015).  
doi: <https://doi.org/10.1021/am509082w>
- [25] N. Ma, K. Suematsu, M. Yuasa, and K. Shimanoe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 15618 (2015).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04380>
- [26] P. Rai, J. W. Yoon, H. M. Jeong, S. J. Hwang, C. H. Kwak, and J. H. Lee, *Nanoscale*, **6**, 8292 (2014).  
doi: <https://doi.org/10.1039/C4NR01906G>
- [27] H. R. Kim, A. Haensch, I. D. Kim, N. Barsan, U. Weimar, and J. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 4456 (2011).  
doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201101154>
- [28] K. I. Choi, M. Hübner, A. Haensch, H. J. Kim, U. Weimar, N. Barsan, and J. H. Lee, *Sens. Actuators, B*, **183**, 401 (2013).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.04.007>
- [29] K. I. Choi, H. J. Kim, Y. C. Kang, and J. H. Lee, *Sens. Actuators, B*, **194**, 371 (2014).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.111>
- [30] V. Prabhakaran, C. G. Arges, and V. Ramani, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **109**, 1029 (2012).  
doi: <https://doi.org/10.1073/pnas.1114672109>
- [31] J. W. Yoon, J. S. Kim, T. H. Kim, Y. J. Hong, Y. C. Kang, and J. H. Lee, *Small*, **12**, 4159 (2016).  
doi: <https://doi.org/10.1002/sml.201670153>
- [32] C. H. Kwak, T. H. Kim, S. Y. Jeong, J. W. Yoon, J. S. Kim, and J. H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 18886 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04245>
- [33] J. S. Kim, C. W. Na, C. H. Kwak, H. Y. Li, J. W. Yoon, J. H. Kim, S. Y. Jeong, and J. H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 25322 (2019).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06386>
- [34] J. S. Kim, K. B. Kim, H. Y. Li, C. W. Na, K. Lim, Y. K. Moon, J. W. Yoon, and J. H. Lee, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 16359 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.1039/d1ta02618f>
- [35] K. Kim, J. K. Park, J. Lee, Y. J. Kwon, H. Choi, S. M. Yang, J. H. Lee, and Y. K. Jeong, *J. Hazard. Mater.*, **424**, 127524 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127524>
- [36] S. Y. Jeong, Y. K. Moon, J. K. Kim, S. W. Park, Y. K. Jo, Y. C. Kang, and J. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2007895 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202007895>
- [37] H. Y. Li, C. S. Lee, D. H. Kim, and J. H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 27858 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b09169>
- [38] X. Zhu, X. Chang, S. Tang, X. Chen, W. Gao, S. Niu, J. Li, Y. Jiang, and S. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 25680 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.2c03575>