

## 산화물 반도체형 가스센서의 선택성 향상을 위한 필터 연구 동향 및 전략

정성용<sup>1,+</sup>

## Recent Advances and Trends in Filters for Highly Selective Metal Oxide Gas Sensors

Seong-Yong Jeong<sup>1,+</sup>

### Abstract

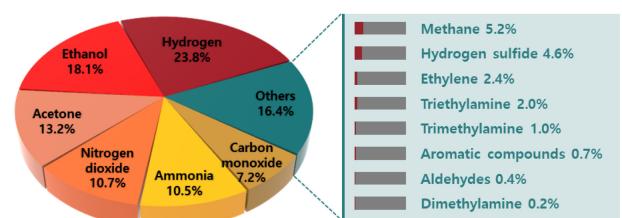
Metal-oxide-based semiconductor gas sensors are widely used because of their advantages, such as high response and simple sensing mechanism. Recently, with the rapid progress in sensor networks, computing power, and microsystem technology, sensor applications are expanding to various fields, such as food quality control, environmental monitoring, healthcare, and artificial olfaction. Therefore, the development of highly selective gas sensors is crucial for practical applications. This article reviews the developments in novel sensor design consisting of sensing films and physical and chemical filters for highly selective gas sensing. Unlike conventional sensors, the sensor structures with filters can separate the sensing and catalytic reactions into independent processes, enabling selective and sensitive gas sensing. The main objectives of this study are directed at introducing the role of various filters in gas-sensing reactions and promising sensor applications. The highly selective gas sensors combined with a functional filter can open new pathways toward the advancement of high-performance gas sensors and electronic noses.

**Keywords:** Gas sensors, Oxide semiconductors, Chemiresistors, Selectivity, Filter

### 1. 서 론

금속 산화물 기반 반도체식 가스센서는 높은 감도와 빠른 검지 특성을 가지고 있으며, 가역적인 가스 감응 특성을 나타내고, 초소형화가 가능하기 때문에 휴대성과 경제성 등의 우수한 장점을 가지고 있다 [1-9]. 이에 초기의 산화물 반도체형 가스센서는 사람의 생명과 직접적으로 연관되는 위험가스를 검출하는데 주로 활용되어 왔다. 그러나 최근에는 삶의 질 향상에 대한 사람들의 관심이 급격하게 증가하고 4차 산업혁명으로 수많은 센서들이 사물인터넷(IoT, internet of things)을 통해 서로 연결되고, 컴퓨팅 기술 및 머신러닝 알고리즘이 발전됨에 따라 자율주행차, 식품신선도 평가, 과일 숙성도 모니터링, 개인형 헬스케어, 스마트홈 등의 새로운 분야로 가스센서의 활용성이 점차 확대되고 있다. 이에 기존보다 더 높은 수준의 고성능 가스센서의 개발이 요구되고 있다.

그러나 산화물 반도체형 가스센서는 지난 수십 년간 광범위한 연구가 진행되어 왔음에도 불구하고  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$  등의 제한적인 종류의 감응소재만을 사용하고 수소( $\text{H}_2$ ), 에탄올(ethanol), 아세톤(acetone), 산화질소( $\text{NO}_x$ ), Ammonia( $\text{NH}_3$ ) 등 5-6종의 가스만을 주로 검지하므로 다양한 가스의 검지에 한계를 나타내는 문제가 있다 (Fig. 1)[1]. 이에 현재까지 많은 연구자들에 의해 산화물 반도체 감응소재 표면에 가스와 화학적으로 친화도가 높은 촉매를 첨가해서 가스의 감도나 선택성을 향상시키려는 연구가 많이 진행되었다. 그러나, 이 경우 촉매의 조성, 규



**Fig. 1.** Studies on metal oxide chemiresistors for a specific gas detection [Web of Science Core Collection Search: “TS = (gas sens\*), TS = (metal oxide), and (specific gas)” have been used for searching on January 12, 2024 (specific gas = hydrogen, ethanol, nitrogen oxide, carbon monoxide, ammonia, acetone, methane, hydrogen sulfide, triethylamine, trimethylamine, aromatic compounds (benzene, toluene, and xylene), aldehyde, ethylene, and dimethylamine)].

<sup>1</sup>공주대학교 신소재공학부 (Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University)

Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungnam, 31080, Republic of Korea

<sup>+</sup>Corresponding author: syjeong@kongju.ac.kr

(Received: Jan. 15, 2024, Revised: Jan. 21, 2024, Accepted: Jan. 23, 2024)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://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.

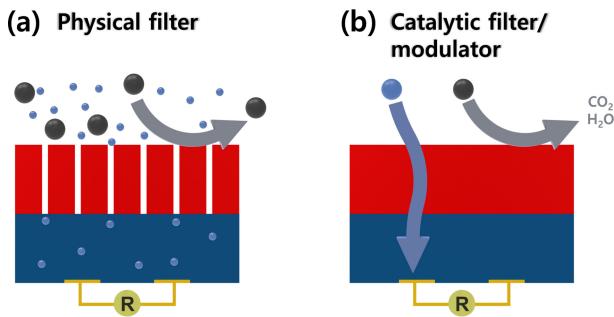


Fig. 2. Gas sensor with (a) physical filter and (b) catalytic filter/modulator.

일도, 응집 등의 조절이 쉽지 않아서 검출이 필요한 피검가스 이외에도 다른 방해가스들의 감도도 함께 증가되어 선택성 가스센서 설계가 굉장히 어려운 문제가 있다. 또한, 촉매와 감응소재의 일함수(workfunction) 차이에 의해 전하이동(charge transfer)이 발생할 수 있어 센서의 측정저항(baseline resistance)이 수십~수만배 증가하는 경우가 많아 전자 회로 설계가 어려울 뿐만 아니라 값싼 일반 전자 회로를 사용하여 센서의 저항을 측정하기에 힘든 문제가 있었다.

이러한 문제점을 극복하기 위해서 산화물 반도체 감응소재/감응막 위에 다양한 기능의 필터층을 코팅해서 센서의 성능을 향상시키는 기술이 연구되고 있다 [10-22]. 감응층과 필터층이 분리된 센서구조는 특정 방해가스가 하단의 감응영역에 도달하기 이전에 물리적/화학적으로 필터링해서 선택성을 조절하는 방법이다 (Fig. 2).

예를 들어, 물리적 필터링은 미세 기공을 갖는 다공성 소재를 이용해서 기공의 크기보다 작은 운동 직경을 갖는 가스분자는 통과시키고 기공의 크기보다 큰 운동 직경을 갖는 가스분자는 선별적으로 여과하여 선택성을 향상시킬 수 있으며, 화학적 필터링은 촉매 활성이 우수한 소재를 이용해서 반응성이 높은 가스는 반응성이 더 낮거나 없는 가스로 산화 제거할 뿐만 아니라 반응성이 낮은 가스는 부분 산화(partial oxidation) 시켜 반응성이 높은 가스 종으로 개질(reforming)하여 선택성을 향상시킬 수 있다. 상기의 센서구조는 감응층과 필터층이 분리되어 있어서 독립적인 가스 감응 조절이 유리해서 그동안 경험하지 못했던 새로운 기능의 가스센서를 설계하는데 활용 가능성이 높을 것으로 기대된다. 또한, 물리적/화학적인 가스 반응이 센서의 감응층 상단에서만 발생하기 때문에 센서의 하단부의 전기전도에 영향을 주지 않아 센서의 기저저항이 변하지 않는 장점도 있다. 따라서, 감응소재와 필터가 결합된 센서구조는 추후 차세대 전자코 구현을 위한 고선택적 센서 설계 방법으로 사용되어 다양한 분야에서 인간의 삶을 더 편리하게 해줄 것으로 기대된다. 이에 본 고에서는 산화물 반도체에 물리적/화학적 필터를 결합해 고감도 고선택성 가스 센서를 설계하는 기술 동향에 대해서 소개하고, 상기의 센서구조 관점에서 향후 고성능 전자코 개발을 위한 전략들을 논의하고자 한다.

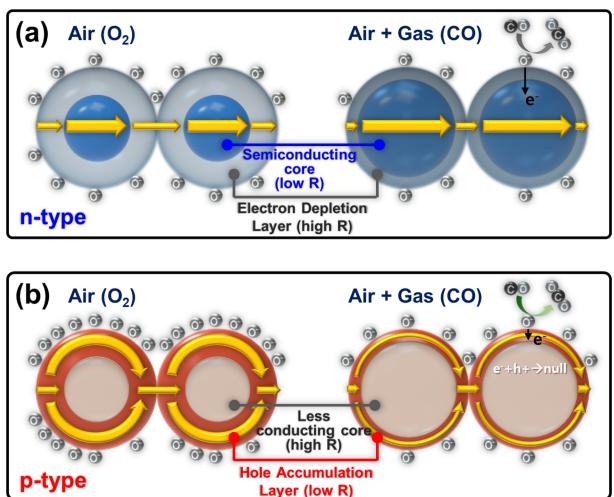


Fig. 3. Gas sensing mechanisms of (a) n-type and (b) p-type oxide semiconductor gas sensors.

## 2. 본 론

### 2.1 금속 산화물 기반 반도체식 가스센서의 감응원리

금속 산화물 기반 반도체식 가스센서는 감응소재와 특정 가스의 상호작용에 따른 센서의 신호 변화를 측정하는 간단한 원리를 통해 동작한다. 산화물 반도체형 가스센서는 주 전하이동자의 종류에 의해서 n-형 산화물 반도체와 p-형 산화물 반도체로 구분되어 지며 상이한 가스 감응 원리를 가지고 있다. 예를 들어, 전자가 주 이동자인 n-형 산화물 반도체는 200-450°C의 고온에서 공기중 산소를 표면에 흡착하여 전기음성도가 큰 산소에게 전자를 빼게 되고 산화물 표면에 전자공핍층(electron depletion layer)이 형성되게 된다 (Fig. 3(a) 좌측). 따라서, 산화물 반도체 내부는 전자가 풍부하고 표면 근처는 전자가 거의 없는 코어-쉘 구조의 형성되며, 산화물 반도체의 표면은 음전하 ( $O_2^-, O^-, O^{2-}$ )를 띠게 된다. 이러한 산화물 반도체 표면에 환원성 가스(에탄올, 일산화탄소, 아세톤 등)가 유입되면 음으로 대전되어 있던 흡착 산소와 반응하여 산화되어 떨어져 나가게 되고 전자가 다시 산화물 표면으로 주입되게 된다 (Fig. 3(a) 우측). 따라서, 산화물 반도체 감응소재의 전자공핍층의 두께가 얇아지고 저항 신호가 감소하게 된다. 이때의 저항 변화 ( $R_a/R_g$ , 공기 중 저항/가스중 저항)를 가스 감도로 정의한다. 이때, 저항의 변화 폭은 가스의 농도에 비례하여 변하므로 가스의 감도는 가스의 존재와 농도를 측정하는 척도로 활용될 수 있다. 이와 달리 정공이 주 이동자인 p-형 산화물 반도체는 산소 흡착 및 이온화에 의해서 표면에는 정공과잉층(hole accumulation layer)이 형성되고 내부에는 전도성이 낮은 코어가 형성되게 된다 (Fig. 3(b) 좌측). 이러한 p-형 산화물 반도체에 환원성 가스가 유입되면 흡착 산소와 반응하여 전자가 발생하게 되고, 이 전자가 정공과

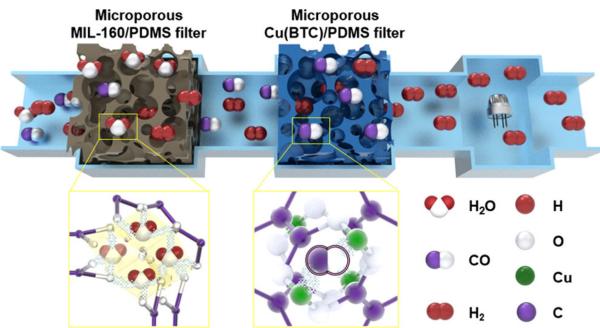
재결합(electron-hole recombination)하여 정공과 임증의 농도가 감소해 저항이 증가하게 된다 (Fig. 3(b) 우측). 이때의 저항 변화( $R_g/R_a$  가스중 저항/공기중 저항)를 p-형 산화물 반도체 가스 센서의 감도로 정의한다. 상기 기술한 n-형과 p-형 산화물 반도체 모두 산소 흡착 및 이온화에 의해 전기전도가 변하는 간단한 감응기구에 의해서 미량의 가스를 손쉽게 검출할 수 있는 장점이 있지만, 다양한 종류의 가스를 선택적으로 검출하는 데에는 어려움이 있다.

## 2.2 분자체거름 필터를 통한 저분자량 가스 선택성 향상

이중층 센서 구조에서 미세 기공을 갖는 제올라이트(zeolite), 금속유기구조체(metal organic framework), 산화그레핀(graphene oxide) 등의 다공성 구조는 센서 소자 또는 감응막 상단에 코팅하여 가스 분자의 운동 직경에 따른 선별적 여과를 통해 선택성을 향상시키는 물리적 필터로서 활용될 수 있다. 예를 들어, 미세 기공을 갖는 다공성 소재를 가스 감응소재와 결합할 경우, 기공의 크기보다 작은 크기의 운동 직경을 갖는 가스(e.g., 저분자량 가스)에 대한 선택성을 향상시킬 수 있다. 이것은 가스 분자의 운동 직경 크기가 다공성 막의 미세 기공의 크기 보다 큰 경우에는 필터층을 통과할 수 없기 때문이다.

### 2.2.1 분리형 분자체거름 필터 이용 가스센서

Günther 등[10]은 미세 다공성 구조의 zeolite Mobile-Five(MFI)를  $\text{Al}_2\text{O}_3$  지지체에 코팅해 멤브레인을 제작했고, 이를 이용해  $\text{Pd-SnO}_2$  가스 센서의 감응 특성을 비교하는 연구를 진행했다. Zeolite MFI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  멤브레인은  $\text{Pd-SnO}_2$  감응막과 접촉되지 않고 별도로 분리되어 준비되었다. 가스 분리 필터가 없는  $\text{Pd-SnO}_2$  센서는 포름알데히드, 아이소프렌, 에탄올 등의 대부분의 가스에 대해서 큰 가스감도를 나타내므로 특정 가스에 대해서 선택성이 부족했다 (Fig. 4(a)). 그러나, 가스센서를 zeolite MFI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  멤브레인을 결합하면 작은 운동 직경의 포름알데히드( $3.7 \text{ \AA}$ )의 선택성이 상대적으로 큰 운동 직경을 갖는 방해가스( $3.8 \text{ \AA}$ - $8.4 \text{ \AA}$ )에 비해서 크게 향상되는 결과가 확인되었다 (Fig. 4(b)). 이는 저분자량의 포름알데히드 보다 큰 운동 직경의 방해가스가 zeolite MFI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  멤브레인에서 선별적으로 여과되어  $\text{Pd-SnO}_2$  감응막에 도달하지 못하기 때문으로, 미세 기공성의 멤브레인을 센서의 상단부에 코팅하는 방식이 운동 직경이 큰 가스를 물리적으로 차단해 저분자량 가스의 선택성을 확보하는 유리한 방식임을 잘 보여준다. 또한, Hwang 등[11]은 미세기공을 갖는 PMDS에 금속유기구조체(MIL-160, Cu(BTC))를 각각 코팅하여 가스를 선별적으로 여과하는 센서 구조를 제안하였고, 이를 통해 습도가 높은 환경에서 일산화탄소와 수소의 혼합물을 미세 다공성 MIL-160/PDMS 필터에 의해 물( $\text{H}_2\text{O}$ ) 분자가 차단되고 Cu(BTC)/PDMS 필터에 의해 일산화탄소가 흡착되어  $\text{SnO}_2$ 기반의 상용 가스센서(MQ-5)의 수소 선택성과 수분 안정성이 향상

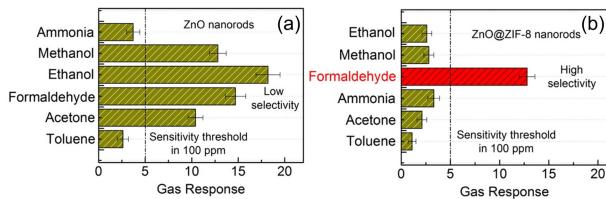


**Fig. 4.** Schematic image of gas sensing chamber and gas filtering mechanism for commercial  $\text{SnO}_2$ -based sensor with MIL-160/PDMS and Cu(BTC)/PDMS filters. Reprinted with permission from Ref. [11] Copyright (2020) American Chemical Society.

될 수 있음을 보고했다 (Fig. 4). 그러나 감응막과 접촉되지 않고 별도로 분리된 분자체거름 필터가 있는 센서는 외부의 열이나 충격에 대한 인자에 영향을 덜 받는 장점이 있지만, 큰 부피로 인해 센서의 소형화가 상대적으로 어려운 문제가 있다. 최근 공유결합성 유기구조체(covalent organic framework)도 금속유기구조체와 유사하게 다공성(마이크로- 및 메조- 다공성) 물질로서 다른 운동 직경의 가스 분자를 선택적으로 흡착 및 여과하는 소재로서 각광을 받고 있다 [12]. 그러나, 아직은 초기 연구 단계로 필터 소재로 이용하기보다는 가스센서의 감응소재로서 활용성 가능성을 확인하는 연구가 주를 이루고 있다 [13,14].

### 2.2.2 결합형 분자체거름 필터 이용 가스센서

센서는 분자체거름층을 감응소재 및 감응막 상단에 직접 코팅함으로써 구조 단순화를 통해 소형화 될 수 있다. Zhou 등[15]은  $\text{ZnO}$  나노로드에 서로 다른 기공 크기를 갖는 zeolitic imidazolate framework(ZIF)을 코팅하여 가스 분자의 운동 직경에 따른 감응 패턴 변화를 비교했으며, 분자체거름 효과를 통해서 수소에 대한 선택성을 향상시킨 연구 결과를 발표하였다. 예를 들어, ZIF-71(기공크기  $\sim 4.8 \text{ \AA}$ )이  $\text{ZnO}$  나노로드에 코팅될 경우 에탄올과 아세톤의 감도가 수소보다 높아 순수한  $\text{ZnO}$  센서와 유사한 감응 패턴을 나타낸 반면 ZIF-8(기공크기  $\sim 3.4 \text{ \AA}$ )가 코팅된  $\text{ZnO}$ 센서는 운동 직경이 상대적으로 큰 방해가스의 감도가 최소화되어 수소에 대한 고선택이 확보되었다. 또한, Tian 등[16]도  $\text{ZnO}$  나노로드에 ZIF-8을 코팅하면 큰 운동 직경의 방해가스인 에탄올, 메탄올, 아세톤, 틀루엔의 감도가 급격히 감소하므로 포름알데히드의 선택성이 크게 향상될 수 있음을 보고했다 (Fig. 5). 유사한 개념으로 Kim 등[17]에 의해 ZIF-8 필터 층은 인듐주석산화물(indium tin oxide, ITO)이 도포된 나노섬유 양(yarn) 멤브레인에 코팅되어서도 운동 직경이 큰 디메틸설파이드( $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ ), 에탄올( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), 산소( $\text{O}_2$ )등의 방해가스 감응 영역으로 이동하지 못하게 차단하고, 운동 직경이 작은 일산화

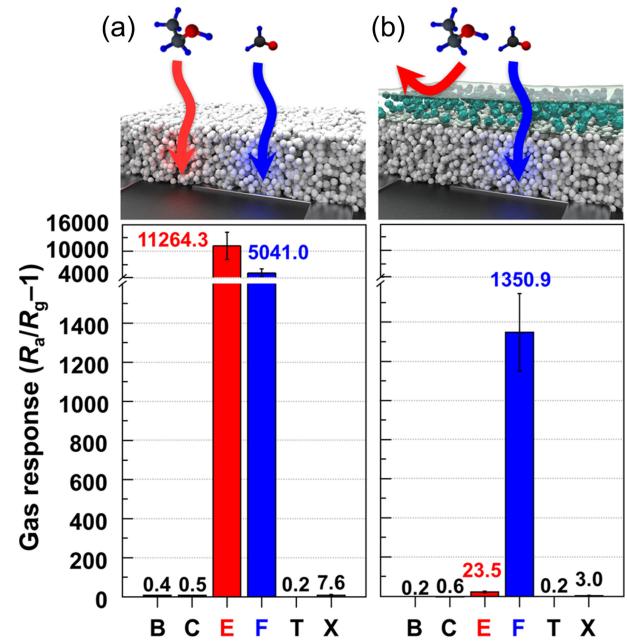


**Fig. 5.** Gas responses of pure ZnO nanorods and ZIF-8 coated ZnO nanorods to 100 ppm ammonia, methanol, ethanol, formaldehyde, acetone, and toluene at 300°C. Reprinted with permission from Ref. [16]. Copyright (2015) American Chemical Society.

질소(NO)만 선별적으로 여과시켜 선택성을 높일 수 있음을 보고하였다. 이러한 결과들은 분자체거름층을 감응소재/감응막에 코팅하는 방법이 선택적 저분자량 가스센서 개발에 잠재력이 있음을 잘 보여준다.

또한, 가스 센서의 선택성은 필터층과 감응층의 층매의 추가 기능화에 의해서 조절될 수도 있다. 이러한 층매는 센서의 동작 온도에 의해서 활성도가 영향을 받을 수 있으며 이를 통해서 선택성 조절을 가능하게 할 수 있다. Mann 등[18]은 Cr이 첨가된 zeolite Y 필터가 alkane 계의 가스에 대한  $\text{Cr}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$  센서의 선택성을 크게 바꿀 수 있음을 제안했으며, Binions[19,20]등으로 서로 다른 층매 활성, 산성도, 기공크기를 갖는 다양한 zeolite 필터(H-ZSM-5, Cr-ZSM-5, H-LTA, Cr-LTA, H-A, H-Y)를 사용하여  $\text{Cr}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$  센서의 선택성과 감응패턴을 조절할 수 있다고 보고했다. 또한, Weber 등[21]은 Pd 나노입자로 도포된 ZnO 나노선(감응소재)을 ZIF-8 필터층으로 추가 코팅하면 수소에 선택성을 확보할 수 있을 뿐만 아니라 가스 감도도 추가 향상될 수 있다는 연구 결과를 발표했다.

상기의 결과들은 내부 기공의 크기가 Å인 분자체거름층을 감응소재에 코팅하는 방식이 큰 운동 직경의 방해 가스를 감응 영역으로의 침투를 막아서 저분자량 가스에 대한 선택성이 높은 센서를 제조하는 효과적인 방법임을 잘 보여준다. 그러나, 분자체거름층이 두꺼워지면 반응속도가 느려지고 감도가 낮아질 수 있기 때문에 대부분 분자체거름을 위한 소재를 박막의 형태로 코팅하여 제작하는데, 이때 감응소재와 분자체거름층에서 다른 종류의 양이온이 사용되면 접합계면의 접착강도가 현저히 떨어져 크랙이 발생할 수 있어 소재의 조절이 어려운 문제가 있다. 특히, 이를 해결하기 위해서 MOF 및 Zeolite로 구성된 나노입자를 합성하여 산화물 반도체 감응막 상단에 코팅하는 경우, 입자 사이에 수십 나노 이상의 거대기공이 존재하므로 저분자량의 가스를 선택적으로 검출할 수 없게 된다. 따라서, 분자체거름을 이용한 저분자량 가스의 선택적인 검지를 위해서는 크랙이 발생하지 않으며 다양한 조성 및 크기의 분자체거름망 소재(MOF 및 Zeolite)를 균일하게 코팅하는 방법이 중요하다. 실제로 Jo 등[22]은 ZIF-7과 고분자인 PEBA(Poly(ether-block-amide))를 혼합하여 혼합기질막(Mixed-Matrix Membrane)형태

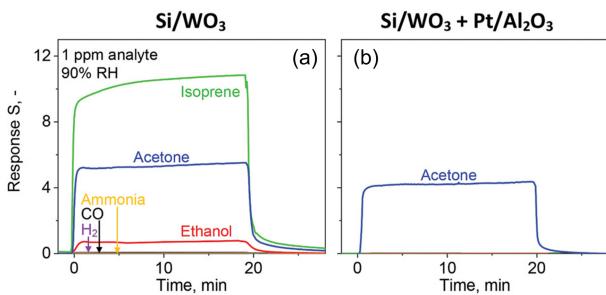


**Fig. 6.** Gas response of (a) pure  $\text{TiO}_2$  and (b) ZIF-7/PEBA mixed-matrix membrane-coated  $\text{TiO}_2$  sensors to 5 ppm benzene [B], carbon dioxide [C], ethanol [E], formaldehyde [F], toluene [T], and p-xylene [X] at 23°C under UV illumination (wavelength: 365nm). Reprinted with permission from Ref. [22]. Copyright (2021) Springer Nature.

로 감응물질인  $\text{TiO}_2$ 막 상단에 균일하게 도포하면, 방해가스를 효과적으로 제거하고 포름알데히드만을 하단의 감응영역쪽으로 투과시켜 선택성을 향상시킬 수 있음을 규명했다 (Fig. 6). 상기의 방법은 분자체거름 소재가 일정 분율 이상 포함된 혼합기질막을 제작할 경우 유연성을 유지하면서도 분자체거름 현상을 구현할 수 있고, 거대기공을 방지할 수 있으며, 산화물의 종류에 관계없이 다양한 분자체거름 소재를 크랙 없이 산화물에 접합할 수 있는 장점이 있다. 이는, 감응소재와 분자체거름층 소재의 무한한 조합이 가능함을 의미하며, 이를 통해 산업적 응용성이 있는 다양한 저분자량 가스에 대한 선택적 센서 개발이 가능할 수 있으므로 기대된다.

### 2.3 층매 필터를 통한 저반응성 가스 선택성 향상

층매 필터는 산화물 반도체 감응막 상단에 코팅되어 가스가 감응막 하단으로 확산해 반응하기 이전에 가스의 반응성 조절을 통해 선택성을 향상시키는 화학적 필터로서 활용될 수 있다. 예를 들어, 반응성이 높은 가스는 층매 필터를 통과하면서 반응성이 더 낮거나 없는 가스로 층매산화 될 수 있으며, 이와 반대로 화학적으로 안정해 반응성이 낮은 가스는 층매 필터를 통과하면서 부분적으로 산화(partial oxidation)되면서 반응성이 높은 가스 종으로 개질(reforming) 될 수 있다. 이러한 이유로 우수한 층매 활성을 나타내는 층매가 필터의 소재로 폭넓게 연구되어 왔다.

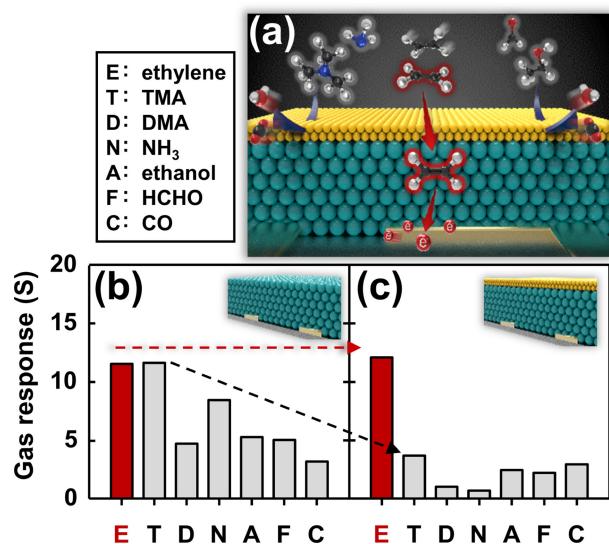


**Fig. 7.** Gas response of (a) Si-doped  $\epsilon$ -WO<sub>3</sub> sensor and (b) Si-doped  $\epsilon$ -WO<sub>3</sub> sensor with Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> packed bed to 1 ppm isoprene (green), acetone (blue), ethanol (red), H<sub>2</sub> (purple), ammonia (yellow), or CO (black). Reprinted with permission from Ref. [23]. Copyright (2020) WILEY-VCH.

### 2.3.1 다공성 측매 필터

측매 필터를 활용하는 초기연구는 반응성이 높은 가스를 산화시켜 제거하는 방식을 통해서 퍼검가스의 선택성을 높이는 방법으로 주로 활용되었다. Weber 등[23]은 Pt 나노클러스가 첨가된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자로 이루어진 측매를 감응막과 분리된 형태의 필터로 활용하여 선택적 가스 감지에 미치는 영향을 확인했다. 측매 필터 없이 Si이 도핑된  $\epsilon$ -WO<sub>3</sub> 센서는 모든 분석 가스에 대해 높은 가스 감도를 나타냈지만, Pt이 첨가된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자로 이루어진 측매 필터가 결합된 센서는 아세톤을 제외한 모든 방해 가스가 필터층에서 측매 산화 제거되어 감도가 최소화되었다 (Fig. 7). 그러나, 앞서 설명한 것처럼 감응막/감응소재와 분리된 형태의 필터를 사용하는 센서는 소형화, 간단한 소자 구조, 염가와 같은 가스 센서의 장점을 저해할 수 있다. 따라서, 산화물 가스 센서의 고유한 장점을 활용하기 위해서는 설계가 단순화되어야 한다.

Hubálek 등[24] WO<sub>3</sub>에 Pt가 첨가된 다공성 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층을 코팅해 벤젠의 선택성이 증가했다고 보고했으며, Jansat 등[25]은 RuO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> 층이 코팅된 SnO<sub>2</sub> 센서를 통해 측매 필터가 일산화탄소(CO) 및 이산화질소(NO<sub>2</sub>)의 감도를 최소화해서 프로판(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)에 대한 높은 선택적 감지를 가능하게 했다고 보고했다. 또한, Sahm 등[26]은 Pd 가 첨가된 SnO<sub>2</sub> 단일층의 센서는 에탄을 감도가 가장 높았지만, Pd가 첨가된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 필터를 감응막 상단에 코팅한 후 에탄을 감도가 메탄(CH<sub>4</sub>)의 감도 보다 낮아졌다고 보고했다. 이와 비슷하게, Ryzhikov 등[27]과 Fleischer 등[28]도 각각 수소 또는 프로판의 측매 산화를 통해 방해 가스의 선택성을 향상시킬 수 있다고 보고했다. 상기 결과들은 다양한 다공성 측매 필터를 사용해서 하단의 감응영역으로 방해 가스가 도달하기 전에 반응성이 없거나 낮은 종인 가스(e.g., CO<sub>2</sub> 또는 H<sub>2</sub>O)로 산화 제거해 센서의 선택성을 향상시킬 수 있음을 잘 보여준다. 그러나, 대부분의 연구에서 측매 필터의 두께운 코팅 두께에 의한 퍼검가스의 산화도 동시에 발생해서 센서의 감도가 낮아져서 미량의 가스를 검지하기 어려운 문제가 있다.



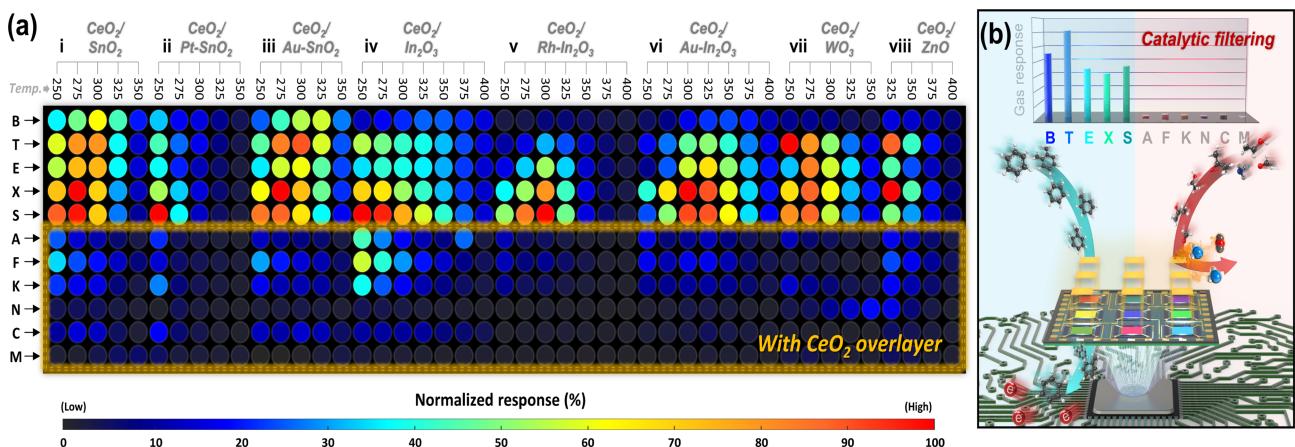
**Fig. 8.** (a) Schematic image of gas sensing mechanism at 375 °C. Gas response of (b) pure SnO<sub>2</sub> and (c) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated- SnO<sub>2</sub> sensor to 2.5 ppm ethylene [E], TMA [T], DMA [D], NH<sub>3</sub> [N], ethanol [A], HCHO [F], CO [C]. Reproduced with permission from Ref. [29]. Copyright (2020) WILEY-VCH.

### 2.3.2 박막형 측매 필터

미량의 측매로 가스의 반응성을 제어하기에 충분하다면 센서의 선택성은 나노미터 수준의 두께를 갖는 측매 필터의 코팅으로도 조절될 수 있다. 산화물에 이러한 나노 두께의 측매층 코팅은 감응 영역으로의 분석 가스의 이동을 방해하지 않기 때문에 높은 감도와 동시에 빠른 반응속도를 나타내는 센서를 설계 가능하게 한다.

본 저자는 순수한 SnO<sub>2</sub> 중공구조로 이루어진 센서(두께: ~21 μm)는 특정 가스에 대해서 선택성을 나타내지 못했지만, 이 센서에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 측매층을 ~300 nm정도 코팅하면 다양한 방해가스(트리메틸아민(C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>N), 디메틸아민((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH), 암모니아(NH<sub>3</sub>), 에탄올(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), 포름알데히드(HCHO), 일산화탄소(CO))에 대한 감도를 최소화시켜 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)을 선택적으로 검지할 수 있음을 제안하였다 (Fig. 8) [29]. 이는 측매 필터층을 나노 두께로 얇게 코팅하더라도 방해가스가 반응성이 없거나 낮은 종인 가스(e.g., CO<sub>2</sub> 또는 H<sub>2</sub>O)로 충분히 산화 제거돼 센서의 선택성이 확보될 수 있음을 잘 보여준다.

박막형 측매 필터의 특유의 장점은 반응성이 낮은 가스를 부분적으로 산화(partial oxidation)시켜 높은 반응성의 종으로 개질(reforming)해 센서의 감도를 추가 조절할 수 있다는 것에 있다. 따라서, 낮은 반응성의 가스들에 대해서 고감도를 확보하는 유리한 방법이 될 수 있다. Moon 등[30]은 SnO<sub>2</sub> 감응막 상단부에 전자빔증착기(e-beam evaporator)를 이용해서 Au를 코팅(공칭 두께: 0.5 nm)하고 열처리하여 나노클러스터로 만들어주면, 자일렌과 톨루엔이 반응성이 더 높은 가스로



**Fig. 9.** (a) Gas response for diverse sensors ([i] CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, [ii] CeO<sub>2</sub>/Pt-SnO<sub>2</sub>, [iii] CeO<sub>2</sub>/Au-SnO<sub>2</sub>, [iv] CeO<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [v] CeO<sub>2</sub>/Rh-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [vi] CeO<sub>2</sub>/Au-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [vii] CeO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>, [viii] CeO<sub>2</sub>/ZnO). Schematic image for the detection mechanism of the bilayer sensors. Reproduced with permission from Ref. [30]. Copyright (2023) Springer Nature.

개질되어서 감도와 선택성이 큰 폭으로 향상될 수 있음을 실험적으로 증명했다. 또한, Jeong 등[31]은 p-형의 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 감응막 상단에 TiO<sub>2</sub>와 SnO<sub>2</sub> 측매층을 코팅(TiO<sub>2</sub> 두께: 20 nm, SnO<sub>2</sub> 두께: )하는 경우, 에탄올은 측매층을 통과하면서 산화 제거되어 낮은 감도를 나타내는 동시에 자일렌과 톨루엔은 개질되어 감도가 향상되므로 우수한 선택성을 나타낼 수 있음을 보고했다. 특히, 상기의 센서 구조는 벤젠과 같은 안정한 분자구조로 인해 낮은 반응성의 가스를 검지해서 선택성을 확보하는데 유망한 기술이 될 수 있다. 낮은 반응성의 벤젠을 검지하기 하기 위해서 측매활성이 우수한 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 측매층 코팅은 Pd-SnO<sub>2</sub> 난황구조(Yolk-shell sphere) 감응막 상단에서 함께 상승효과를 유도하여 벤젠의 리포밍을 촉진시켜 높은 감도를 얻을 수 있다. 그리고, 이와 동시에 대부분의 방해가스는 측매 산화시킬 수 있으므로, 우수한 벤젠 선택성을 확보하는 방법으로 활용될 수 있다 [32]. 또한, 본 저자는 Rh-SnO<sub>2</sub> 가스센서 감응막에 400 nm 두께의 CeO<sub>2</sub> 측매층을 코팅해 이중층 구조로 만들면, 낮은 반응성의 방향족 탄화수소(벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌, 스타이렌)는 산화되지 않고 감응막 안쪽으로 투과되지만 고반응성의 방해가스(에탄올, 포름알데히드, 암모니아, 일산화탄소, 메탄)와 수증기(H<sub>2</sub>O)로 산화 제거됨으로 방향족 탄화수소만을 고감도/고선택적으로 검출할 수 있음을 보고했다 (Fig. 9) [33]. 특히, 방향족 탄화수소 이외의 높은 반응성의 방해가스만을 효과적으로 제거하는 CeO<sub>2</sub> 측매층 코팅은 다양한 감응물질(SnO<sub>2</sub>, 측매가 첨가된 SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 측매가 첨가된 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO)의 센서에 적용 가능하므로 방향족 탄화수소에 대한 센서의 선택성을 향상시키는 범용적인 방법으로 활용 가능할 것으로 판단된다.

상기의 센서 구조[29-35]는 감응층과 측매층의 수많은 조합이 가능하기 때문에 신기능의 인공후각을 위한 다양한 후각 수용체 소재를 설계하는 기술로서 널리 활용될 것으로 기대된다.

## 2.4 필터가 결합 가스센서 연구의 미래 전망

차세대 인공후각의 실현을 위해서는 수백 종 이상의 가스에 대해 선택성이 있는 감응소재를 설계하는 것이 필수적이다. 따라서, 고성능 인공후각은 수많은 센서들의 조합에 의해서 실현될 수 있으므로 센서의 구조와 제작이 간단하고, 공기상태의 저항이 높지 않고 유사해야 하며, 가스 감도 맞춤조절을 통한 선택성 설계가 용이해야 한다. 또한, 산화물 반도체형 가스센서로 구성된 인공후각을 구현하기 위해서는 외부 습기의 변화에 따라 센서의 측정 결과가 영향을 받지 않아야 한다. 따라서, 수분차단 효과가 있는 소수성의 재료들을 감응막 상단에 코팅(Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, ZIF-CoZn)해서 수분에 대한 센서의 의존성을 낮추는 연구가 현재 진행중에 있다 [36,37]. 이외에도, 소수성 특성을 나타내는 PMMA (polymethylmethacrylate)는 CNT(carbon nanotube) 기반 센서나 ZnO 다이오드 상단에 코팅되어서도 수분을 선택적으로 차단하는 효과가 있음이 입증되었다 [38,39]. 따라서, PMMA도 추후 빛을 이용하여 동작하는 산화물 반도체형 가스센서에 적용이 되어서도 수분을 필터링하는 소재로서 활용가능성이 높을 것으로 판단된다. 이러한 점에서 다기능의 필터층이 결합된 센서는 인공후각을 설계하기 위한 가장 간편하면서도 강력한 플랫폼이 될 것이라고 판단된다. 추후, 이중층 구조가 아닌 선택성 조절층과 수분 차단층이 결합된 다중감응막 구조에 대한 연구가 진행되면 고감도, 고선택성, 고신뢰성 가스센서 설계가 가능해 한층 더 고도화된 인공후각 구현이 가능할 것으로 기대된다.

## 3. 결 론

본 고에서는 산화물 반도체형 가스센서의 선택성 향상을 위한 필터 연구에 대한 최신 동향 및 설계 방안에 대해서 고찰하

고, 차세대 인공후각 구현을 위한 센서 설계 관점에 대해서도 논의하였다. 저분자량 가스에 대한 고선택성 가스센서는 미세 기공을 갖는 다공성 재료를 센서 소자 또는 감응막 상단에 코팅하여 가스 분자의 운동 직경에 따른 물리적 여과를 통해 설계될 수 있고, 저반응성의 가스에 대한 고선택성 가스센서는 촉매활성이 우수한 소재를 필터층으로 활용하여 가스가 감응막 하단으로 확산해 반응하기 이전에 산화 및 개질시켜 제작될 수 있음을 고찰하였다. 센서의 습기에 대한 의존성 또한 소수성의 소재를 감응막 상단에 코팅하는 방식을 통해서 최소화될 수 있음에 대해서 논의하였다. 상기의 필터와 결합된 센서의 성능은 조성, 두께, 촉매, 구조 등 다양한 인자에 의해서 추가 조절될 수 있으며, 촉매층과 감응층간의 수많은 조합이 가능하므로 다양한 가스에 대응할 수 있는 차세대 인공후각 설계 기술로서 널리 활용될 것으로 기대된다.

### 감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2021R1C1C2009461).

### REFERENCES

- [1] J.-H. Lee, "Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 140, No. 1, pp. 319-336, 2009.
- [2] S.-Y. Jeong, J.-S. Kim, and J.-H. Lee, "Rational Design of Semiconductor-Based Chemiresistors and Their Libraries for Next-Generation Artificial Olfaction", *Adv. Mater.*, Vol. 32, No. 51, pp. 2002075(1)-2002075(47), 2020.
- [3] N. Yamazoe, "Toward Innovations of Gas Sensor Technology", *Sens. Actuator B Chem.*, Vol. 108, No. 1-2, pp. 2-14, 2005.
- [4] F. Röck, N. Barsan, and U. Weimar, "Electronic nose: current status and future trends", *Chem. Rev.*, Vol 108, No. 2, pp. 705-725, 2008.
- [5] A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, and M. Moskovits, "Detection of CO and O<sub>2</sub> Using Tin Oxide Nanowire Sensors", *Adv. Mater.*, Vol. 15, No. 12, pp. 997-1000, 2003.
- [6] A. Sanger, S. B. Kang, M. H. Jeong, M. J. Im, I. Y. Choi, C. U. Kim, H. Lee, Y. M. Kwon, J. M. Baik, H. W. Jang, and K. J. Choi, "Morphology-Controlled Aluminum-Doped Zinc Oxide Nanofibers for Highly Sensitive NO<sub>2</sub> Sensors with Full Recovery at Room Temperature", *Adv. Sci.*, Vol. 5, No. 9, pp. 1800816(1)-1800816(8), 2018.
- [7] J. Shin, S.-J. Choi, I. Lee, D.-Y. Youn, C. O. Park, J.-H. Lee, H. L. Tuller, and I.-D. Kim, "Thin-Wall Assembled SnO<sub>2</sub> Fibers Functionalized by Catalytic Pt Nanoparticles and their Superior Exhaled-Breath-Sensing Properties for the Diagnosis of Diabetes", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 23, No. 19, pp. 2357-2367, 2013.
- [8] A. Mirzaei, J.-H. Kim, H. W. Kim, and S. S. Kim, "Resistive-Based Gas Sensors for Detection of Benzene, Toluene and Xylene (BTX) Gases: A Review", *J. Mater. Chem. C*, Vol. 6, No. 16, pp. 4342-4370, 2018.
- [9] K. B. Kim, Y. K. Moon, T.-H. Kim, B.-H. Yu, H.-Y. Li, Y. C. Kang, and J.-W. Yoon, "Highly Selective and Sensitive Detection of Carcinogenic Benzene using A Raisin Bread-Structured Film Comprising Catalytic Pd-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Gas-Sensing SnO<sub>2</sub> Hollow Spheres", *Sens. Actuator B Chem.*, Vol. 386, p. 133750, 2023.
- [10] A. T. Güntner, S. Abegg, K. Wegner, and S. E. Pratsinis, "Zeolite Membranes for Highly Selective Formaldehyde Sensors", *Sens. Actuator B Chem.*, Vol. 257, pp. 916-923, 2018.
- [11] K. Hwang, J. Ahn, I. Cho, K. Kang, K. Kim, J. Choi, K. Polychronopoulou, and I. Park, "Microporous Elastomer Filter Coated with Metal Organic Frameworks for Improved Selectivity and Stability of Metal Oxide Gas Sensors", *ACS Sens.*, Vol. 12, pp. 13338-13347, 2020.
- [12] Z. Wang, S. Zhang, Y. Chen, Z. Zhang, and S. Ma, "Covalent Organic Frameworks for Separation Applications", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 49, No. 3, pp. 708-735, 2020.
- [13] X. Liu, D. Huang, C. Lai, G. Zeng, L. Qin, H. Wang, H. Yi, B. Li, S. Liu, M. Zhang, R. Deng, Y. Fu, L. Li, W. Xue, and S. Chen, "Recent Advances in Covalent Organic Frameworks (COFs) as A Smart Sensing Material", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 48, No. 20, pp. 5266-5302, 2019.
- [14] W. C. Ko, M.-S. Kim, Y. J. Kwon, J. Jeong, W. R. Kim, H. Choi, J. K. Park, and Y. K. Jeong, "Two-Dimensional Semiconducting Covalent Organic Nanosheets for Highly Sensitive and Stable NO<sub>2</sub> Sensing Under Humid Conditions", *J. Mater. Chem. A*, Vol. 8, No. 37, pp. 19246-19253, 2020.
- [15] T. Zhou, Y. Sang, X. Wang, C. Wu, D. Zeng, and C. Xie, "Pore Size Dependent Gas-Sensing Selectivity Based on ZnO@ZIF Nanorod Arrays", *Sens. Actuator B Chem.*, Vol. 258, pp. 1099-1106, 2018.
- [16] H. Tian, H. Fan, M. Li, and L. Ma, "Zeolitic Imidazolate Framework Coated ZnO Nanorods as Molecular Sieving to Improve Selectivity of Formaldehyde Gas Sensor", *ACS Sens.*, Vol. 1, pp. 243-250, 2016.
- [17] D.-H. Kim, S. Chong, C. Park, J. Ahn, J.-S. Jang, J. Kim, and I.-D. Kim, "Oxide/ZIF-8 Hybrid Nanofiber Yarns: Heightened Surface Activity for Exceptional Chemiresistive Sensing", *Adv. Mater.*, Vol. 34, No. 10, p. 2105869, 2023.
- [18] D. P. Mann, T. Paraskeva, K. F. E. Pratt, I. P. Parkin, and D. E. Williams, "Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors Utilizing A Cr-Zeolite Catalytic Layer for Improved Selectivity", *Meas. Sci. Technol.*, Vol. 16, No. 5, pp. 916-1200, 2005.
- [19] R. Binions, A. Afonja, S. Dungey, D. W. Lewis, I. P. Parkin, and D. E. Williams, "Discrimination Effects in Zeolite Modified Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors", *IEEE Sens. J.*, Vol. 11, No. 5, pp. 1145-1151, 2010.
- [20] P. Varsani, A. Afonja, D. E. Williams, I. P. Parkin, and R. Binions, "Zeolite-Modified WO<sub>3</sub> Gas Sensors – Enhanced Detection of NO<sub>2</sub>", *Sens. Actuator B Chem.*, Vol. 160, No. 1, pp. 475-482, 2011.
- [21] M. Weber, J.-H. Kim, J.-H. Lee, J.-Y. Kim, I. Iatsunskyi, E.

- Coy, M. Drobek, A. Julbe, M. Bechelany, and S. S. Kim, "High-Performance Nanowire Hydrogen Sensors by Exploiting the Synergistic Effect of Pd Nanoparticles and Metal–Organic Framework Membranes", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 10, No. 40, pp. 34765-34773, 2018.
- [22] Y. K. Jo, S.-Y. Jeong, Y. K. Moon, Y.-M. Jo, J.-W. Yoon, and J.-H. Lee, "Exclusive and Ultrasensitive Detection of Formaldehyde at Room Temperature using A Flexible and Monolithic Chemiresistive Sensor", *Nat. Commun.*, Vol. 12, No. 1, pp. 4955(1)-4955(9), 2021.
- [23] I. C. Weber, H. P. Braun, F. Krumeich, A. T. Guntner, and S. E. Pratsinis, "Superior Acetone Selectivity in Gas Mixtures by Catalyst-Filtered Chemoresistive Sensors", *Adv. Sci.*, Vol. 7, No. 19, pp. 2001503(1)-2001503(9), 2020.
- [24] J. Hubálek, K. Malysz, J. Prášek, X. Vilanova, P. Ivanov, E. Llobet, J. Brezmes, X. Correig, and Z. Sverák, "Pt-Loaded  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalytic Filters for Screen-Printed  $\text{WO}_3$  Sensors Highly Selective to Benzene", *Sens. Actuator B Chem.*, Vol. 101, No. 3, pp. 277-283, 2004.
- [25] S. Jansat, K. Pelzer, J. García-Antón, R. Raucoyles, K. Philippot, A. Maisonnat, B. Chaudret, Y. Guari, A. Mehdi, C. Reyé, and R.J.P. Corriu, "Synthesis of New  $\text{RuO}_2@\text{SiO}_2$  Composite Nanomaterials and their Application as Catalytic Filters for Selective Gas Detection", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 17, No. 16, pp. 3339-3347, 2007.
- [26] T. Sahm, W. Rong, N. Bârsan, L. Mädle, and U. Weimar, "Sensing of  $\text{CH}_4$ , CO and Ethanol with in Situ Nanoparticle Aerosol-Fabricated Multilayer Sensors", *Sens. Actuator B Chem.*, Vol. 127, No. 10, pp. 63-68, 2007.
- [27] A. Ryzhikov, M. Labeau, and A. Gaskov, " $\text{Al}_2\text{O}_3$ (M = Pt, Ru) Catalytic Membranes for Selective Semiconductor Gas Sensors", *Sens. Actuator B Chem.*, Vol. 109, No. 1, pp. 91-96, 2005.
- [28] M. Fleischer, S. Kornely, T. Weh, J. Frank, and H. Meixner, "Selective Gas Detection with High-Temperature Operated Metal Oxides using Catalytic Filters", *Sens. Actuator B Chem.*, Vol. 69, No. 1-2, pp. 205-210, 2000.
- [29] S.-Y. Jeong, Y. K. Moon, T.-H. Kim, S.-W. Park, K. B. Kim, Y. C. Kang, and J.-H. Lee, "A New Strategy for Detecting Plant Hormone Ethylene Using Oxide Semiconductor Chemiresistors: Exceptional Gas Selectivity and Response Tailored by Nanoscale  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Catalytic Overlayer", *Adv. Sci.*, Vol. 7, No. 7, pp. 1903093(1)-1903093(11), 2020.
- [30] Y. K. Moon, S.-Y. Jeong, Y.C. Kang, and J.-H. Lee, "Metal Oxide Gas Sensors with Au Nanocluster Catalytic Overlayer: Toward Tuning Gas Selectivity and Response using A Novel Bilayer Sensor Design", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 11, No. 35, pp. 32169-32177, 2019.
- [31] H.-M. Jeong, S.-Y. Jeong, J.-H. Kim, B.-Y. Kim, J.-S. Kim, F. Abdel-Hady, A. A. Wazzan, H. A. Al-Turaif, H.W. Jang, and J.-H. Lee, "Gas Selectivity Control in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Sensor via Concurrent Tuning of Gas Reforming and Gas Filtering using Nanoscale Hetero-Overlayer of Catalytic Oxides", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 9, No. 47, pp. 41397-41404, 2017.
- [32] S.-Y. Jeong, J.-W. Yoon, T.-H. Kim, H.-M. Jeong, C.-S. Lee, Y. C. Kang, and J.-H. Lee, "Ultra-Selective Detection of Sub-ppm-Level Benzene using Pd– $\text{SnO}_2$  Yolk–Shell Micro-Reactors with A Catalytic  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Overlayer for Monitoring Air Quality", *J. Mater. Chem. A*, Vol. 5, No. 4, pp. 1446-1454, 2017.
- [33] S.-Y. Jeong, Y. K. Moon, J. Wang, and J.-H. Lee, "Exclusive Detection of Volatile Aromatic Hydrocarbons using Bilayer Oxide Chemiresistors with Catalytic Overlays", *Nat. Commun.*, Vol. 14, No. 1, pp. 233(1)-233(13), 2023.
- [34] Y. K. Moon, J. H. Kim, S.-Y. Jeong, S. M. Lee, S. J. Park, T. H. Kim, J.-H. Lee, and Y. C. Kang, "Exclusive Detection of Ethylene using Metal Oxide Chemiresistors with A Pd– $\text{V}_2\text{O}_5$ – $\text{TiO}_2$  Yolk–Shell Catalytic Overlayer via Heterogeneous Wacker Oxidation", *J. Mater. Chem. A*, Vol. 11, pp. 666-675, 2023.
- [35] Y. K. Moon, S.-Y. Jeong, Y.-M. Jo, Y. K. Jo, Y. C. Kang, and J.-H. Lee, "Highly Selective Detection of Benzene and Discrimination of Volatile Aromatic Compounds Using Oxide Chemiresistors with Tunable Rh– $\text{TiO}_2$  Catalytic Overlays", *Adv. Sci.*, Vol. 8, No. 6, pp. 2004078(1)-2004078(10), 2021.
- [36] S.-Y. Jeong, Y. K. Moon, J. K. Kim, S.-W. Park, Y. K. Jo, Y. C. Kang, and J.-H. Lee, "A General Solution to Mitigate Water Poisoning of Oxide Chemiresistors: Bilayer Sensors with  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  Overlayer", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 31, No. 6, pp. 2007895(1)-2007895(10), 2021.
- [37] M.-S. Yao, W.-X. Tang, G.-E Wang, B. Nath, and G. Xu, "MOF Thin Film-Coated Metal Oxide Nanowire Array: Significantly Improved Chemiresistor Sensor Performance", *Adv. Mater.*, Vol. 28, No. 26, pp. 5229-5234, 2016.
- [38] H. G. Girma, K. H. Park, D. Ji, Y. Kim, H. M. Lee, S. Jeon, S.-H. Jung, J. Y. Kim, Y.-Y. Noh, and B. Lim, "Room-Temperature Hydrogen Sensor with High Sensitivity and Selectivity using Chemically Immobilized Monolayer Single-Walled Carbon Nanotubes", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 33, No. 18, pp. 2213381(1)-2213381(9), 2023.
- [39] S. Jang, S. Jung, and K. H. Baik, "Hydrogen Sensing Performance of  $\text{ZnO}$  Schottky Diodes in Humid Ambient Conditions with PMMA Membrane Layer", *Sensors*, Vol. 20, No. 3, pp. 835(1)-835(7), 2020.