유/무기 하이브리드 소재의 다차원 집적화 : 초고감도 센서 응용

김일두 · 홍재민 · 조성무 · 김동영

1. 서론

과도한 CO_2 생성에 의한 지구 온난화와 유해환경물질에 의한 대기오염 및 가스 살포를 통한 테러의 위협 등은 인간의 주변 환경에 대한 검출/제어 시스템에 대한 필요성을 고조시키는 계기가 되고 있으며, 인간의 감각기능(눈, 코, 혀)을 대체할 수 있는 시스템의 개발과 잠재적 응용에 대한 관심이 더욱 증대되고 있다(**그림 1**). 이러한 검출/제어 시스템의 개발을 위해서는 보다 혹독한 조건하에서도 안정적으로 작동하고 극미량의 유해물질에 대해서도 빠르게 응답할 수 있는 초고감도 센서가 요구된다. 특히 유해환경물질 검출용 화학센서(chemical sensors)의 중요 인자는 4S로 대표되는 민감도(sensitivity), 선택도(selectivity), 속도(speed) 그리고 안정성(stability)의 확보라 할 수 있다. 이러한 화학센서들 중 가스센서 분야는 벌크 및 후막의 형태로 소자화 되어 널리 이용이 되고 있으나, 최근들어 소형화, 집적화에 대한 요구가 증대됨에 따라서 정확하고, 미세한 영역(sub-ppm level)까지 검출이 가능한 박막 및 MEMS 기반의 센서 소자 형태로 발전하고 있는 추세이다.[1-3] 본고에서는 고체화학센서(solid-state chemical sensor)의 한 분야인 금속산화물 반도체를 이용한 가스센서의 현주소와 발전방향에 대해 고찰해 보고자 한다. 특히 유기 템플레이트(organic template)를 이용한 다공성(macroporous) 금속산화물 박막 제조[4] 및 유/무기 하이브리드 소재를 전기방사(electrospinning)하여 얻어진 1차원 금속산화물 나노선을[5] 이용한 초고감도 가스센서 개발에 대해 살펴보고자 한다.

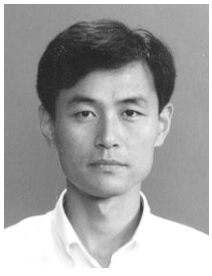
2. 다공성 구조의 박막형 가스센서

2.1 센서 감지 원리

금속산화물 반도체를 이용한 센서의 가스감지 과정은 산화물 표면에서 일어나는 기체흡착 및 산화/환원 반응에 의한 비저항의 변화를 측정함으로써 이루어진다[6]. **그림 2(a)**는 금속산화물 반도체 표

김일두

1997	한양대학교 무기재료공학과(학사)
1999	KAIST 재료공학과(석사)
2001	Institute for new materials(INM) 독일, 방문연구원
2002	KAIST 재료공학과(박사)
2003~2005	Massachusetts Institute of Technology 재료공학과(Post-Doc.)
2005~현재	KIST 광전자재료연구센터 선임연구원
2006~현재	Editorial Board Member(Coordinating Editor), Journal of Electroceramics



홍재민

1985	서울대학교 공업화학화(학사)
1987	서울대학교 공업화학과(석사)
1993	서울대학교 공업화학과(박사)
1995~1996	Colorado State University 화학과 (Post-Doc.)
2000	Stanford University Visiting Scholar
1996~현재	KIST 광전자재료연구센터 책임연구원

조성무

1982	서울대학교 농화학과(학사)
1984	연세대학교 화학과(석사)
1991	연세대학교 화학과(박사)
1995~1997	Carnegie Mellon University 화학과 (Post-Doc.)
1987~현재	KIST 재료연구부 책임연구원

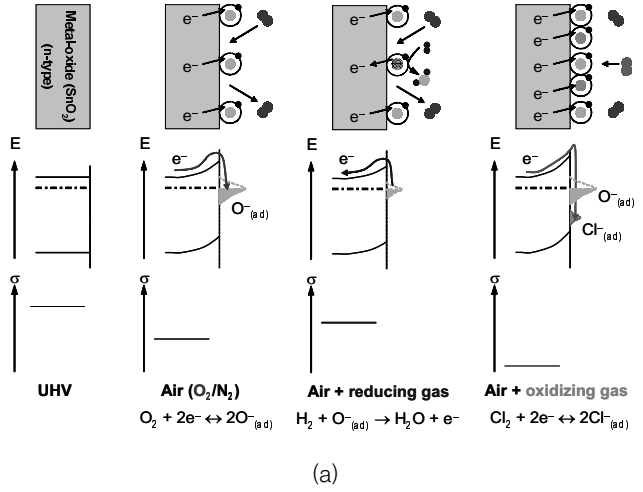
김동영

1979	서울대학교 공과대학 섬유공학과(학사)
1980	서울대학교 공과대학 섬유공학과(석사)
1990	University of Massachusetts Lowell 화학과(박사)
1991~현재	KIST 광전자재료연구센터 책임연구원

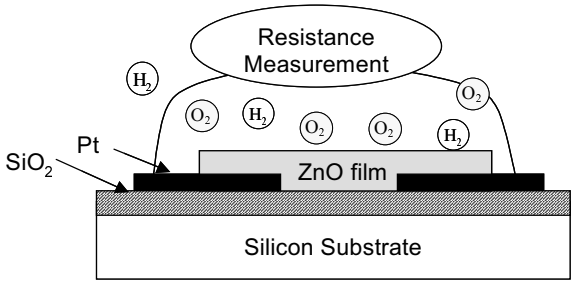
Multi-Dimensional Integration of Organic/Inorganic Hybrid Materials: Application Toward Ultra-Sensitive Sensors

한국과학기술연구원 광전자재료연구센터(Il-Doo Kim, Jae-Min Hong, Seong-Mu Jo, and Dong Young Kim, Optoelectronic Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea) e-mail: idkim@kist.re.kr

그림 1. 지구온난화, 유해환경물질에 의한 대기오염 및 테러위협에 대한 감지 시스템의 중요성.



(a)

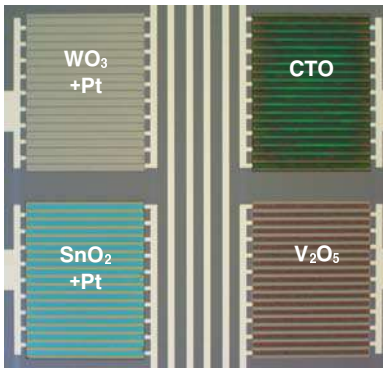


(b)

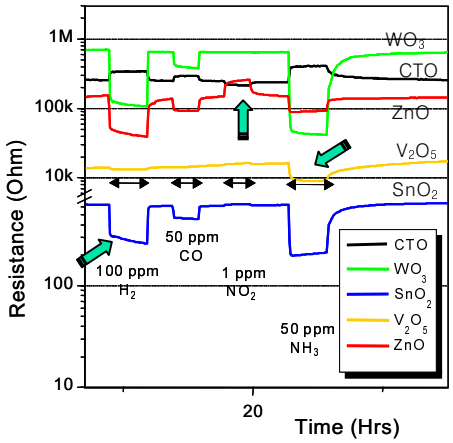
그림 2. (a) 외부 가스에 대한 금속산화물 반도체 센서의 반응 원리, (b) ZnO 금속산화물 반도체를 이용한 가스센서의 모식도.

면에 유해가스(산화/환원 가스)가 흡착되는 경우의 반응 원리를 나타내는 모식도이며, 주된 가스 센싱 메커니즘은 반도체 재료 내에 화학적으로 유도된 저항의 변화를 포함한다.

예를 들어, **그림 2(a)**에서 보여지듯이 SnO_2 산화물의 경우 약 3.4~4.0 eV의 밴드갭을 형성하고 있다. 그러나 Air에 노출이 되는 경우 화학적으로 흡착된 산소 종(chemisorbed oxygen species ($O_2^-{}_{(ads)}$ or $O^-{}_{(ads)}$))에 의해 전도대 내의 전자들이 표면으로 이동하게 된다. 이때 전자 공핍층(electron depletion layer)이 형성되고 밴드 밴딩(band bending)을 유도하게 된다. 이러한 밴드밴딩이 형성된 금속산화물 표면에 H_2와 같은 환원가스가 다시 흡착이 되는 경우 흡착된 산소종에서 전자의 재이동이 발생하여 SnO_2의 전기전도도가 증가하게 된다. 반대로 Cl_2와 같은 산화가스가 흡착이 되는 경우 전도대에서 전자들이 더 빠져나가게 됨으로써, SnO_2의 전



(a)



(b)

그림 3. 금속산화물 반도체 어레이를 이용한 다종가스 분석(multi- analyte analysis) (a) 가스센서 어레이 구조, (b) 다양한 가스에 대한 저항 변화.

기전도도가 감소하게 되는 것이다. 이러한 저항의 변화는 SnO_2, 뿐만 아니라 ZnO, WO_3, 및 TiO_2와 같은 다양한 금속산화물 반도체에 동일하게 적용이 되는 것이며(**그림 2(b)**, ZnO 박막센서), 외부 유해환경가스(H_2, O_2, CO, NO_x, alcohol, SO_x, DMMP, 페놀, acetone, formaldehyde)와의 반응을 통해서 저항의 변화를 측정하게 하는 것이 반도체 가스 센서의 기본 원리가 된다.

2.2 박막형 가스센서 어레이

금속산화물 반도체의 산화/환원 가스 반응 정도는 금속산화물 반도체의 종류에 따라 선택적으로 다르기 때문에, 다양한 반응가스의 정성 분석을 위해서는 다종의 금속산화물 반도체를 어레이(array) 형태로 만들어서 그 정확도를 높혀야 한다. **그림 3**은 한 예로 SnO_2, CTO, V_2O_5, WO_3 4종의 금속산화물을 이용하여 H_2, CO, NH_3, NO_2의 가스에 대한 저항의 변화를 검출한 결과를 보여주고 있다.[3]

이러한 박막 및 MEMS 기반의 센서는 반도체 공정을 활용하여 대량 생산이 가능하고, 공정의 정확도가 높다는 장점이 있는 반면, 수백 nm의 얇은 박막으로 구성이 되어 있기 때문에 기체와의 반응이 주로 표면에 국한되어져 있다는 제약으로 인해 초고감도(sub-ppb level) 센서 제작에는 근본적인 어려움이 있다. 이를 극복하려는 한 방법으로 그레인 바운더리(grain boundary)를 통한 기체확산을 높여주기 위해 나노그레인을 가진 박막을 형성하거나, 미세 다공성 박막(mesoporous thin film)을 형성하여 센서의 감도를 높

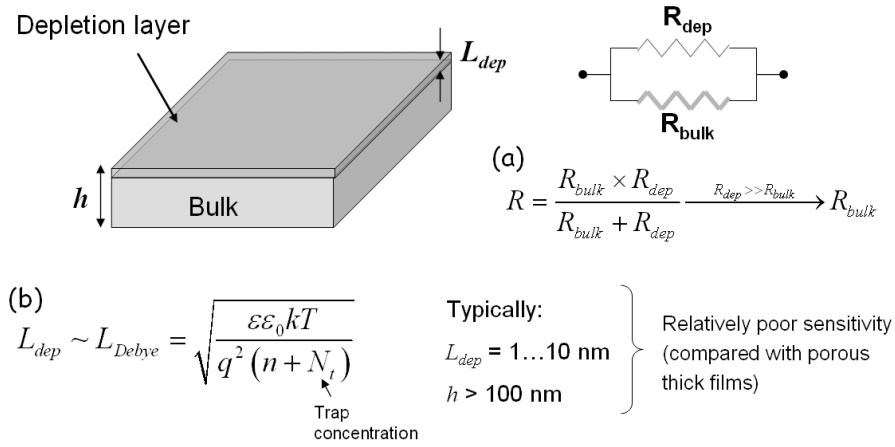


그림 4. 박막형 가스센서의 한계점(표면적 증대법).

이려는 노력들이 이루어지고 있다.[7-9]

2.2 박막형 가스센서의 한계점

고감도의 센서 특성을 얻기 위해서는 가스 확산도(gas diffusivity)를 높이고 가스-표면 반응면적(gas-surface reaction area)을 넓혀 주어야 한다. 일반적으로 스크린 프린팅 기술로 만들어지는 후막형 금속산화물 가스센서에 비해 스퍼터링(sputtering)이나 이빔 이베퍼레이션(electron-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 및 CVD(chemical vapor deposition)법에 의해 만들어지는 박막형 가스센서는 기공이 거의 없는 고밀도의 막이 표면에 형성이 된다. 앞서 설명하였듯이 기체반응에 대한 민감도(sensitivity)는 박막의 표면에서의 기체의 화학적인 흡착에 의해 결정이 된다.

기체에 민감한 표면 공핍층(gas-sensitive surface depletion layer, **그림 2(a)** 참조)은 표면에서 박막 내부 방향으로 1~10 nm 두께까지 형성이 된다. 일반적으로 박막 센서의 두께가 100~500 nm로 구성 되기 때문에, 전체적인 센서의 저항은 **그림 4**의 식 (a)에서 처럼 얇은 표면 공핍층이 아닌 기체 반응에 민감하지 않은 전체 벌크 영역(R_{bulk})에 의해 크게 좌우가 된다. 박막형 가스센서의 민감도가 미세기공을 가진 후막 필름에 비해 상대적으로 낮게 나타나는 이유도 여기에 있다. 결국 고밀도의 미세구조(dense microstructure)를 가진 박막의 기체반응 민감도를 증진시키기 위해서는 표면 공핍층(suface depletion layer)을 박막 내부로 더 깊게 확장시켜 주거나, 박막의 두께를 줄이는 두가지 방법이 있으며, 이를 통해 부피 대비 표면적을 늘리는 효과를 기대할 수 있다. 먼저 표면 공핍층을 박막 내부로 깊게 확장 시키기 위해서는 벌크 결함 농도(bulk defect concerntatin)를 감소시키거나, 높은 유전상수의 물질을 선택해야 한다. 이는 **그림 4**의 식 (b) (여기서 n, N_t는 각각 carrier와 트랩 농도(trap concentration)를 나타내며, ε는 유전상수를 나타냄)에서 처럼 공간전하층의 폭(width of space-charge layer)이 유효 드바이 길이(effective Debye length)와 같기 때문이며, L_{dep}를 높여주기 위해서는 트랩농도(N_t)를 낮추는 것이 필요하다. 결국 결함농도가 적은 순수한 박막의 경우 더 큰 L_{dep}를 얻을 수 있게 되는 것이다. 그러나 높은 유전상수의 선택이나 결함농도가 적은 순수한 물질의 선정은 재료 선택의 한계로 인해 제약이 따르게 된다. 다른 해결책으로서 박막의 두께를 공핍층(depletion layer)의 두께까지 낮추는 방법이 있다. 이 경우는 박막의 두께가 공핍층의 두께인 10 nm 정도까지 낮춰지는 경우를 고려하는 것으로서, 하부 기판과 접촉을 이루는 박막/기판 간의 계면 반응이 더욱 중요하게 된다. 결국 기체와의 반응성이 높은 표면의 공핍층 영역과, 기체와의 반응성이 좋지않은 박막/기판의 계면의 존재로 인해 전체적인 효과가 반감이 될 수 있다. **그림 5**에서 처럼 박막/기판 사이의 반응이 민감하지 않은 'dead layer'의 형성을 확인할 수 있다. 따라서 기판과 센싱 물질 사이의 계면 반응을 최소화 하고 반응 면적 증대를 통한 높은 민감도를 얻기 위해서는 새로운 공정 접근 방식이 요구가 된다.

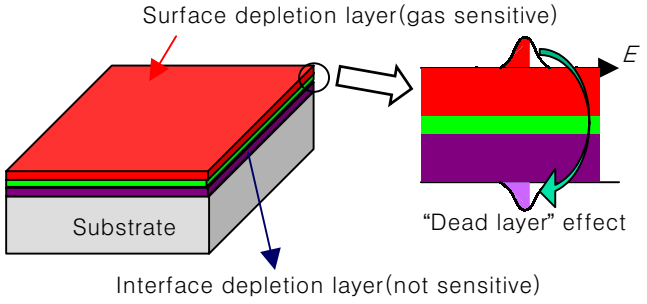


그림 5. 초박막 가스 센서에 있어서 'dead layer' 효과를 도시하는 모식도.

지금까지 초고감도 센서를 구현하기 위해서 극복해야 할 문제점들에 대해서 알아 보았다. 이를 극복하기 위해서는 반응성이 높은 소재(materials)의 개발 뿐만 아니라 근본적인 2차원 박막 센서의 한계를 극복하기 위한 공정전략(processing strategy)이 동시에 수반 되어져야 한다. 다음 절에서는 유/무기 하이브리드 소재와 새로운 공정기법을 통해 다차원(multi-dimension)의 센서 소자를 구현하는 방법에 대해서 구체적으로 살펴보고자 한다.

2.3 초고감도 센서를 위한 템플레이트(Template) 기술

지난 수년여에 걸쳐서, 다양한 재료의 준-정열된(quasi-ordered) 서브마이크로 구조체의 제조를 위해 자기배열된 빌딩블록(self assembled building block)으로 콜로이달 템플레이트(colloidal template)를 이용하여 왔다.[10-12] 이러한 접근방법은 포토닉 결정(photonic crystal) 뿐만 아니라 촉매(catalyst)나 다른 화학센서(chemical sensor)의 제조를 위한 수단으로써 많은 주목을 받았었

다. 그러나 이러한 접근 방법은 3성분계 이상의 복잡한 화합물의 안정적인 제조에는 그 한계점을 가지고 있었다. 이는 대부분의 공정이 액상의 전구체(precursor)를 이용하여 콜로이달 템플레이트 사이의 공극을 채우고, 열처리를 통해 콜로이달 템플레이트를 제거하는 화학적 접근법(wet chemistry route)을 이용했기 때문이다. 이를 극복하기 위해서는 준-정열을 이루는 콜로이달 템플레이트 위에 물리적 증착법(physical vapor deposition, PVD)을 이용하여 기능성 세라믹 박막(functional ceramic thin film)을 증착하고, 고온 열처리 공정을 통해 콜로이달 템플레이트 희생층(sacrificial layer)을 제거해주고, 기능성 박막의 결정화를 이루는 새로운 공정 기법이 필요하다.

그림 6은 다공성 박막(macroporous thin film)을 제조하기 위한 공정 과정의 모식도를 보여주고 있다. 800 nm의 PMMA 비드가 분산된 수용액을 Pt IDC(interdigital capacitor, 800 μm gap and width of finger)가 형성된 Al_2O_3 기판위에 도포 한 후에 건조를 시킨다. 이때 PMMA의 녹는점이 낮기 때문에, 상온에서 금속산화물 반도체인 $CaCu_3Ti_4O_{12}$(CCTO)를 pulsed laser deposition (PLD) 공정을 이용하여 증착을 하였다. 상온에서 증착된 CCTO 박막을 결정화 시키기 위해 600 ℃ 이상의 온도에서 열처리를 실시하며, 이때 희생층으로 사용된 고분자 템플레이트인 PMMA의 분해가 이루어진다. 최종적으로 PMMA 분해 과정 중에 형성된 'burst hole'을 지닌 반구 구조(hemisphere structure)의 2차원 다공성 CCTO 박막이 형성이 된다. CCTO는 벌크(bulk)의 유전상수 값이 10만이 넘는 산화물로 자연계에 존재하는 물질들 중에서 가장 높은 유전상수를 가지고 있다.[13,14] 이는 전도성 특성을 가진 그레인(grain)과 절연성 특성을 지닌 그레인 바운더리(grain boundary)가 연속적으로 연결되어 있기 때문에, 그레인 바운더리와 같은 계면에서 공간전하(space charge)의 축적에 의해 높은 유전상수 값을 가지게 되는 것이며, IBLC(internal barrier layer capacitance) 모델에 의해 그 이유가 잘 설명이 되고 있다.[15-17] 이러한 물질은 그레인 바운더리가 전기적인 포텐셜 장벽(electrical potential barrier)의 역할을 하기 때문에, CCTO 그레인 크기의 변화에 따라 다른 절연파괴(breakdown strength) 특성을 보이고 있다.[13] 결국 그레인 바운더리가 가스의 종(gas specis)을 흡착하게 되는 경우, 그레인 바우더리 내에 포텐셜 장벽(potential barrier)에 변화가 발생하게 되고, 급격한 저항 변화가 관찰될 것으로 예상이 된다. 이러한 관점에서 CCTO는 아주 좋은 센서로 응용 가능성이 높다고 판단이 되어 센서 소재로 응용하게 되었다.

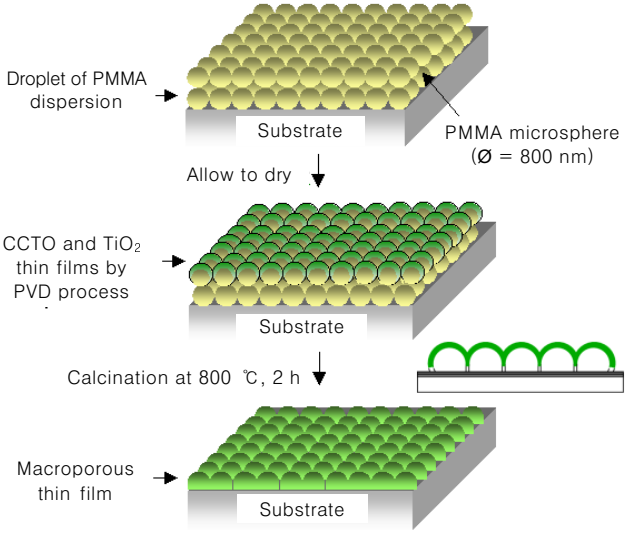
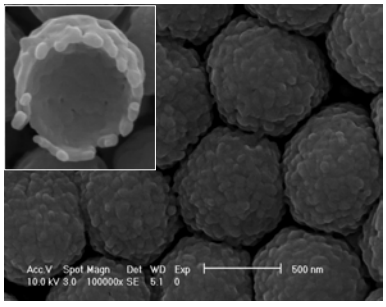


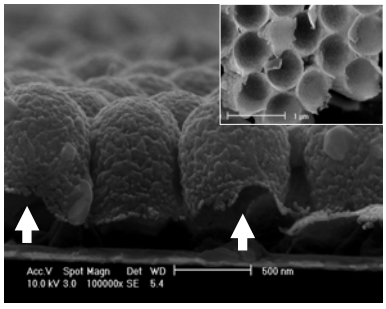
그림 6. 다공성 박막을 제조하기 위한 공정과정.

고온열처리를 거쳐 최종적으로 얻어진 다공성 CCTO 반구 구조(macroporous CCTO hemisphere structure)는 **그림 7**의 표면 SEM 사진에 잘 나타나 있다. 템플레이트로 사용되어진 PMMA (800 nm)의 크기와 거의 같은 800 nm 사이즈의 2차원 반구 형태(2D hollow hemisphere)의 다공성 CCTO 박막이 잘 형성되어져 있음을 확인할 수 있다. **그림 7(a)**의 인셋(inset) 사진은 미세한 그레인으로 구성된 CCTO의 반구의 뒷면의 모습으로 반구 두께가 약 100 nm 보다 다소 작게 형성됨을 알 수 있다. 이러한 shell의 두께는 CCTO 박막의 증착 시간을 조절함으로써, 쉽게 변화시킬 수 있다. 특히 shell의 두께를 **그림 4**에서 언급한 것처럼, 10 nm 미만의 Debye length 정도로 형성을 한다면 더 높은 민감도를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. **그림 7(b)**는 PMMA의 분해 과정에서 생성된 'burst hole'의 모습을 보여주고 있다. 이러한 burst hole의 네트워크를 통해 기체들이 다공성 구조의 내부까지 손쉽게 침투할 수 있으며, 반구의 겉면 뿐만 아니라 안쪽 면에서도 기체 반응이 일어날 수 있으므로 적어도 4배 이상의 급격한 표면적 증가를 기대할 수 있다.

PMMA와 같은 고분자 비드 분산을 위한 화학적 접근법(chemical systhesis route)과 금속산화물반도체의 증착을 위한 물리적 접근법(physical synthesis route)을 동시에 활용하여 얻어진 새로운 공정전략(processing strategy)은 표면적의 증대뿐만 아니라 기판과 계면 사이에서 생성되는 기체 반응에 민감하지 않는 계면층



(a)



(b)

그림 7. 다공성 CCTO 박막의 (a) 표면, (b) 단면 SEM 사진, Inset은 반구 구조의 안쪽면의 SEM 사진으로 CCTO 그레인 구조의 강조 모습.

의 형성을 근본적으로 막아 줌으로써 일반적인 박막센서가 가지는 문제점을 동시에 해결해 줄수 있는 유일한 해결책 중의 하나라 할 수 있다.

2.4 다공성 CCTO 박막의 가스 센싱 특성

2차원의 다공성 반구 구조를 가진 CCTO 박막의 sensitivity를 확인하기 위해서, H_2, CO, CH_4에 대해 센서 특성 평가를 실시하였다. 다공성 구조의 기체반응 우수성을 증명하기 PMMA 처리를 하지 않은 평면의 콘트롤 CCTO 박막(control CCTO film)도 함께 비교하였다. 측정은 tube furnace 내에서 이루어졌으며, Pt-Rh (type S) thermocouple을 이용하여 온도를 측정하였다. 1000 ppm H_2 in air, 1000 ppm in CO in air, 1% CH_4 in air (BOC gases, Riverton, NJ)의 가스를 MFC(mass flow controller)에 연결하여 가스를 흘려 주었다. **그림 8**은 다공성 구조의 CCTO 박막과 콘트롤 CCTO 박막에 대하여 각각 100 ppm에서 1000 ppm으로 H_2의 농도 증가에 대한 저항의 변화 특성을 보여주고 있다. 다공성 CCTO 박막은 H_2의 농도 증가에 따라서 저항의 변화가 빠르게 응답하고 있음을 알 수 있으며, 이에 비해 콘트롤 CCTO 박막은 기체 응답이 거의 없음을 알 수 있다. 이는 앞서 언급 하였듯이, 2차원의 다공성 구조에서 높은 표면적의 증대 및 빠른 기체 확산을 기대할수 있고, 무엇보다도 하부기판과 박막 사이의 계면 효과에 의한 기체 반응 저하를 최소화 시켜 줌으로써, 증가된 표면 활동도(enhanced surface activity)를 기대할 수 있기 때문이다.

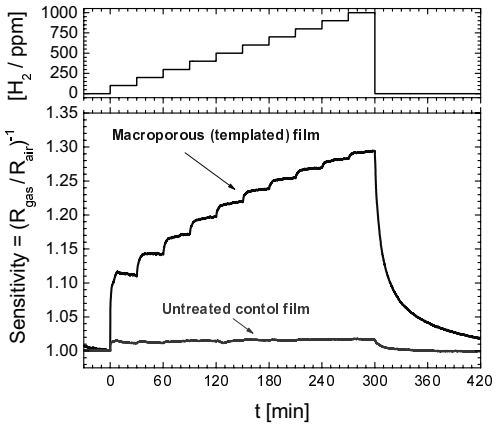


그림 8. H_2의 농도변화 (100~1000 ppm)에 따른 다공성(templated) CCTO 박막과 콘트롤(untemplated) CCTO 박막의 민감도 반응 비교.

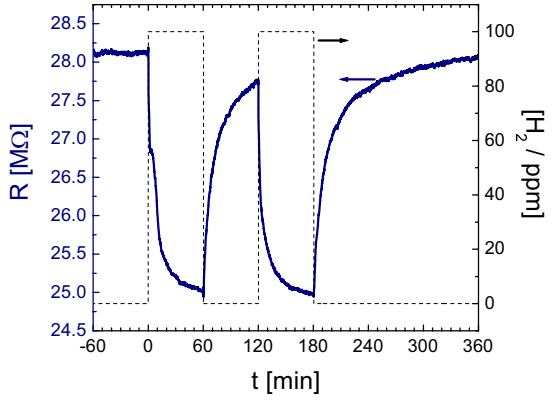


그림 9. 100 ppm의 주기적인 H_2 펄스 노출에 대한 다공성 CCTO 박막의 저항 반응.

그림 9는 100 ppm의 주기적인 H_2 펄스 노출에 대한 저항의 반응을 보여주는 그림이다. H_2의 변화에 따라 저항 반응이 빠른 속도로, 가역적으로 일어나고 있음을 알수 있으며, 반응 온도가 200 ℃ 정도의 낮은 온도에서도 상당히 빠른 반응이 관찰되는 점은 주목할 만한다. H_2에 비해 CO나 CH_4에 대해서는 상대적으로 낮은 저항 변화를 보여줌으로, 기체 반응의 선택성 또한 부분적으로 보여주고 있다.

2.5 다공성 TiO_2 박막의 제조

지금까지는 $CaCu_3Ti_4O_{12}$(CCTO), 4성분계의 복잡한 화합물(complex compounds)에 대해서 2차원 다공성 반구 구조(2 dimensional macroporous hemisphere structure)를 제조하는 새로운 공정에 대해서 소개를 하였다. 특히 유기 템플레이트(organic template, PMMA)를 이용하여 다공성 무기 산화막을 제조할 수 있는 유/무기 하이브리드 공정전략을 바탕으로한 초고감도 센서 제조 방법을 고찰해 보았다. 본 절에서는 공정전략의 다양한 응용을 위해 보다 잘 알려진 센서 소재중의 하나인 TiO_2에 적용하는 예에 대해서 소개하고자 한다.[18] 이러한 노력은 TiO_2에만 국한 되는 것이 아니라, SnO_2, ZnO, WO_3 등 다양하게 적용이 가능하며, PVD(physical vapor deposition) 뿐만 아니라 저온(상온) 공정을 이용하는 CVD(chemical vapor deposition) 증착을 통해서도 다공성 2D hollow hemisphere 구조의 박막을 제조하는 것이 가능하다. 이러한 다공성 구조는 앞서 설명하였듯이 CCTO와 같은 4성분계의 복잡한 화합물에서도 잘 형성되는 것으로 미루어, 모든 종류의 금속 산화물에 범용적으로 적용이 가능한 공정임을 예측할 수 있다. 다공성 TiO_2를 제조하기 위해 **그림 6**과 같은 동일한 공정을 이용하였으며, TiO_2 박막의 증착은 RF 스퍼터링(sputtering)을 이용하여 상온에서 이루어졌다. 그리고 450 ℃에서 열처리를 통해 다공성 TiO_2 박막을 형성하였다. **그림 10**은 다공성 TiO_2 박막의 표면과 단면 SEM 사진을 보여주고 있다. **그림 10(a)**는 템플레이트로 사용되어

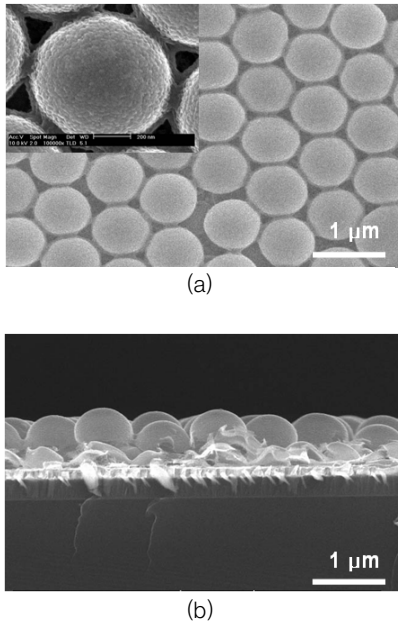
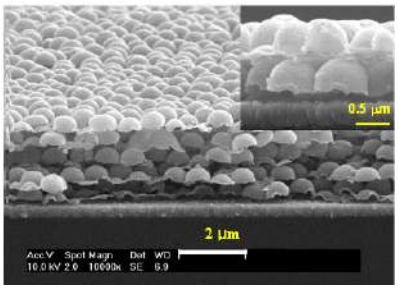
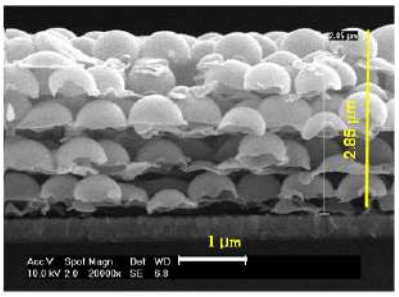


그림 10. 다공성 TiO_2 박막의 (a) 표면, (b) 단면 SEM 사진.



(a)



(b)

그림 11. 다층(5층) TiO2 박막의 (a) 표면(Inset은 2층으로 구성된 다공성 TiO_2 박막의 단면 강조), (b) 단면 SEM 사진.

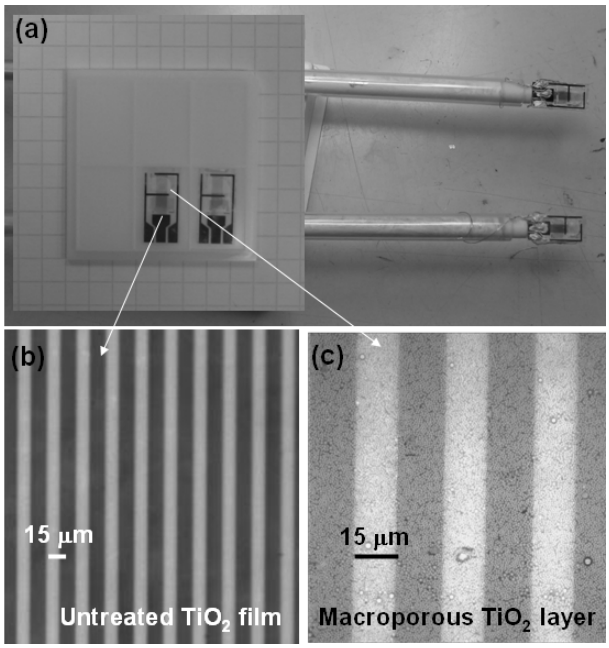


그림 12. (a) IDE(Interdigital Electrode) 구조위에 만들어진 TiO_2 센서 테스트 소자, (b) Untereated(control) TiO_2 박막, (c) 다공성 TiO_2 박막.

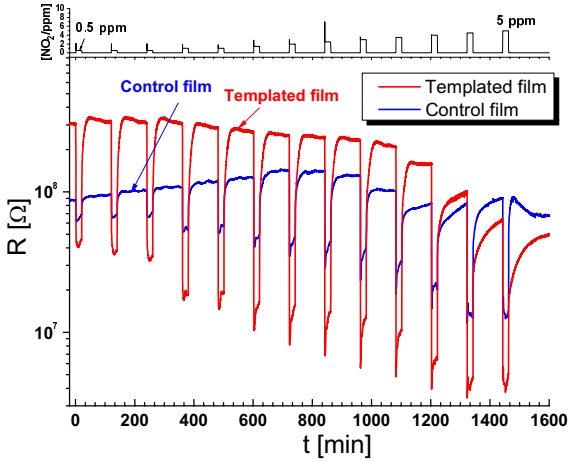


그림 13. 저항 응답 반응, 다공성 TiO_2 박막과 콘트롤(control) 박막의 NO_2 농도(500 ppb~5 ppm) 변화에 따른 저항 변화 특성(측정온도: 300 ℃).

진 PMMA(800 nm)와 유사한 크기를 가진 TiO_2 다공성 반구가 450 ℃ 열처리 후에 잘 형성되어 있음을 보여주고 있다. 또한 인셋에서 나노그레인 구조의 다공성 TiO_2 박막이 형성되어 있음을 확인할 수 있다. **그림 10(b)**는 단면의 SEM 사진으로 2차원 다공성 구조가 모노레이어(monolayer)로 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

이런한 유/무기 하이브리드 공정 기법을 이용하는 경우, 열처리를 통한 결정화 과정을 제외하고는 모두 상온에서 공정이 진행되므로 반복적인 템플레이팅(templating) 또한 가능하다. 2차원의 다공성 반구 구조가 규칙적인 배열(Quasi-order structure)을 지닐 수 있다는 점을 바탕으로, 2차원의 다공성 구조를 3차원으로 적층 하는 것이 가능한 것이다. 이는 **그림 11**에 잘 나타나 있으며, TiO_2 박막을 2층부터 5층까지 안정적으로 쌓아 올릴 수 있는 사진을 보여주고 있다. 또한 템플레이트로 사용된 마이크로 비드의 사이즈에 따라 다양한 크기의 다공성 반구 구조 또한 얻을 수 있음을 예측할 수 있으며, 수십 nm에서 수 마이크로 크기의 다공성 반구 구조를 얻는데 성공하였다.[19]

이러한 방법은 앞서 언급하였듯이 마이크로 템플레이트를 기판위에 분산시키는 chemical systhesis route와 고밀도의 박막을 증착하는 physical synthesis route의 조합을 통해 얻어지는 방법이다. 이렇게 얻어진 다공성 TiO_2 박막의 NO_2 가스에의 응답 속도를 확인하기 위해 센서 소자를 구현하였으며, 2차원의 다공성 TiO_2 박막의 가스센서로서의 우수성을 비교하기 위해 콘트롤 TiO_2 박막(untreated control TiO_2 film)과 동일하게 IDC 구조 위에 제조하여 기체반응 특성을 확인하였다. XRD 결과를 통해서 열처리 후에 다공성 TiO_2 박막이 (101) 우선배향과 (200) 배향을 가진 다결정 아나타제 TiO_2 구조(anatase TiO_2 structure)를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. **그림 12**는 15 μm의 패터닝 간격과 핑거 폭을 가지는 IDE 기판위에 800 nm의 PMMA 마이크로 비드를 이용하여 얻어진 다공성 TiO_2 박막과 처리되지 않은 콘트롤 TiO_2 박막에서의 센서 특성을 측정하기 위한 소자의 모습을 보여주고 있다.

그림 13은 다공성 TiO_2와 콘트롤 TiO_2 박막의 NO_2 가스 농도 변화(0.5에서 5 ppm)에 대한 300 ℃ 저항 응답 결과이다. 그림에서 보여지듯이, 다공성 구조의 TiO_2 박막이 콘트롤 박막보다 저항이 더욱 민감하게 변화됨을 알 수 잇다. 500 ppb의 NO_2에 노출시 콘트롤 박막의 경우는 330%의 저항 변화가 관찰이 되었고, 다공성 구조의 TiO_2 박막은 780%의 저항의 증가가 관찰이 되었다. 더욱이 콘트롤 박막의 경우 2 ppm 이상의 NO_2에서 포화가 관찰이 되는 반면, 다공성 구조의 경우는 이런 포화상태는 관찰이 되지 않았다. CCTO와 마찬가지로, 이러한 특성은 고다공성 구조 및 계면영향을 최소화하는 공정전략에 의해 얻어지는 것이라고 판단된다.[18]

3. 1차원 나노구조의 가스센서 제조

지금까지 2차원 및 3차원 다공성 반구 구조(macroporous hemisphere structure)를 유/무기 하이브리드 공정을 이용하여 제조하는 방법과 이를 이용한 초고감도 가스센서 제조 방법에 대해 고찰해 보았다. 다공성의 2차원 구조가 기존의 문헌에서 보고되고 있는 고밀도의 미세구조를 가진 박막형 가스센서에 비해 감도(sensitivity) 면에서 탁월한 우수성을 가질 수 있음은 분명하지만, single-ppb (~ppb) level에서도 높은 정확성과 재현성을 지닌 가스검출 소자를 구현하기 위해서는 1차원의 구조(one dimensional structure)에 대한 고려도 이루어져야 한다. 2절에서 다루어졌던 마이크로 차원(micro-size dimension)을 보다 축소시키는 진정한 의미의 나노미터레벨(nano-meter level)의 환경감지소자 개발이 요구가 되며, 이를 위해서는 chemiresistor의 특성을 지닌 금속산화물의 나노선화 제조기술이 절실히 필요하다. **그림 14**는 이러한 2차원 박막센서의 한계점을 극복하기 위한 또 다른 대안으로 제시되고 있는 나노선 센서에 대한 반응성을 간결하게 모식적으로 설명하고 있다. 본 절에서는 나노와이어 및 나노파이버를 이용한 센서소자 구현에 대해 고찰해 보도록 하겠다.

최근들어 1차원 나노와이어(nanowire) 및 나노파이버(nanofiber)의 제조 기술과 다양한 응용에 대한 연구들이 활발히 이루어지고 있다.[20,21] **그림 14**에서처럼 고밀도의 2차원 박막을 이용하는 경우 반응 가스에 대해 시간에 따른 저항 변화가 single-ppm 이하의 농도에서는 잘 관찰 되지 않는 경우가 대부분이다. 이는 앞절에서 설명하였듯이 제한된 반응 면적과 치밀한 2차원 구조로 인해 반응 기체의 빠른 확산과 투과가 제약을 받기 때문이다. 이러한 특성은 1차원의 나노와이어를 이용하는 경우 크게 개선이 될 수 있다. 이는 1차원의 나노와이어 또는 나노파이버가 가지는 구조적인 특성으로 설명이 될 수 있다.[5] 이러한 나노선 제조기술에 대해서는 카본나노튜브,[22,23] 실리콘 나노와이어[24-26] 및 다양한 종류의 금속산화물 나노와이어들의 합성 기술 등을 통해 주목할만한 센싱 특성이 존재한다는 것이 보고가 되고 있다. 이러한 1차원의 나노구조물은 SnO_2 나노벨트의 네트워크와[27,28] 열 증발법에 의해 제조된 ZnO 나노와이어를[29] 포함하며, top down과 bottom up 방식의 나노공정의 조합을 통해 어셈블리(assembly)가 이루어지고 있다.[30-32] 무엇보다도 이러한 1차원 구조물은 분석되는 분자들의 빠른 질량전달과 계면 특성을 줄일 수 있는 장점이 있다. 그러나 카본나노튜브와 반도체 나노와이어의 이용이 고감도의 검출을 위해 매우 유망한 방법이기는 하지만, 1차원의 나노구조물을 센싱 디바이스에 접목 시키는 것은 나노와이어의 재현적인 성장, 어셈블리 및 기판과의 안정적인 콘택(contact)의 관점에서 근본적인 약점을 가지고 있다.[33] 최근들어 싱글 나노와이어 사이의 통계적인 변화나 과도한 노이즈 레벨 문제점을 해결하기 위해 멀티플 나노와이어에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있는 실정이다.[34,35] 1차원 구조물의 제조를 위해 지금까지 다양한 방법이 소개가 되었지만, 전기방사법을 이용한 1차원 나노구조물의 제조 및 이를 이용한 초고감도 센서에 대해 소개해 보고자 한다. 특히 전기방사법을 이용하는 경우 저렴한 공정가격으로 나노파이버의 네트워크 구조를 대면적으로 얻을 수 있다는 큰 장점이 있다. 빠른 응답속도와 높은 민감도를 얻기 위해 가스 확산성이 우수한 다공 구조를 가진 1차원 나노파이버 네크워크(nanofiber mats)를 전기방사법으로 제조할 수 있다면, single-ppb level의 검출이 가능한 초고감도 가스 센서의 실용화 또한 기대할 수 있을 것이다.

3.1 전기방사법을 이용한 나노파이버 제조

최근들어, 3 nm~1 μm 이상의 1차원 나노구조(나노섬유)를 경제적이고도 효과적으로 제조할 수 있는 한 방법으로 전기방사(electrospinning)법이 주목을 받고 있다. 특히 전기 방사법을 이용하면 고분자 뿐만 아니라 산화물이나 고분자/세라믹 복합체의 나노파이버를 제조하는 것이 가능하다. 이러한 나노파이버는 넓은 표면적과, 작은 기공크기를 가지고 되고, 1차원 파이버 구조를 통한 빠른 물질 이동을 통해 기존의 2차원의 박막이나 3차원의 후막/벌크 소재가 지니지 못한 장점들을 가질 수 있다.[21,26] 이러한 특성을 이용하여 조직공학, 약물전달, 멤브레인, 필터, 태양전지, 화학 및 바이오 센서 등에 널리 적용이 되고 있는 것이다.[21] **그림 15**는 전기방사 장치의 모식도를 보여주고 있다. 연속적인 유기/무기(organic/inorganic) 나노파이버가 높은 전기장 하에서 연신이 되어 접지된 하부 기판위에 형성이 되는 것이 기본 원리이다. **그림 15**에서 처럼 전기방사는 액상의 점성을 지닌 전구체를 밀어 낼 수 있는 syringe pump, DC 파워 서플라이(power supply), 나노파이버를 뽑아 내기 위한 바늘(needle) 및 접지된 하부 기판이 필요하다. Syringe pump에서 뿜어져 나온 고분자 용액(고분자, 유/무기 하이브리드 전구체 등)은 중력과 표면장력 사이에 평형을 이루며 반구형 방울을 형성하며 매달려 있게 되는데, 전기장이 부여될 때 반구형 방울 표면에 전하 또는 쌍극자 배향이 공기층과 용액의 계면에 유도되고 전하 또는 쌍극자 반발로 표면장력과 반대되는 힘을 발생시킨다. 따라서, 모세관 끝에 매달려 있는 용액의 반구형 표면은 Taylor cone으로 알려진 원추형 모양으로 늘어나게 되고, 어떤 임계 전압에서 이 반발 정전기력이 표면장력을 극복하게 되면서 하전된 고분자 용액의 jet가

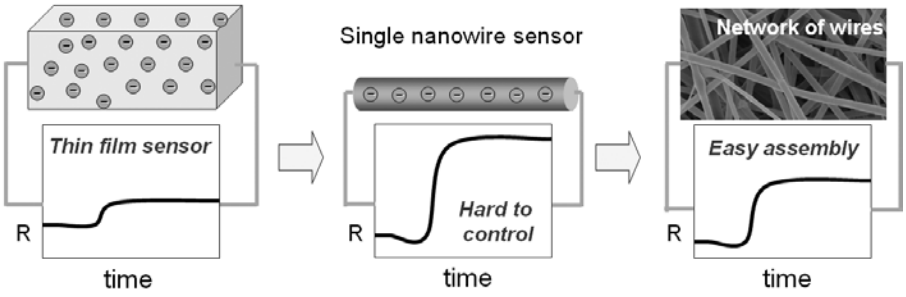


그림 14. 1차원 나노와이어 센서와 박막 센서와의 성능 비교.

Taylor corn 끝에서 방출된다. 이 jet는 점도가 낮은 용액의 경우 표면장력 때문에 미세 방울로 붕괴된다. 그러나, 점도가 높은 용액의 경우 jet는 붕괴되지 않고 집전판을 향하여 공기 중을 날아가면서 용매가 증발하게 되고 집전판에는 하전된 고분자 연속상 섬유가 쌓이게 된다. 특히, 무기산화물-고분자 혼합 용액으로부터의 전기방사는 수분에 의해 반응이 진행되므로 방사장치 주위의 온도 및 습도가 중요한 공정변수로 작용한다.[37,38]

3.2 TiO_2 나노파이버의 제조

그림 16은 TiO_2 나노파이버를 제조하는 모식도를 보여주고 있다. 금속산화물을 포함하는 전구체와 점도가 높은 고분자를 잘 섞어서 고분자/금속산화물전구체 복합 파이버를 제조하고, 고분자를 고온 열처리를 통해 제거해 줌으로써, 반도체 특성을 지닌 금속산화물 나노파이버를 제조할 수 있다. 본 내용에서는 TiO_2 파이버를 제조하기 위해, 고분자로 PVAc(폴리비닐아세테이트 Mw 850,000 g/mol)

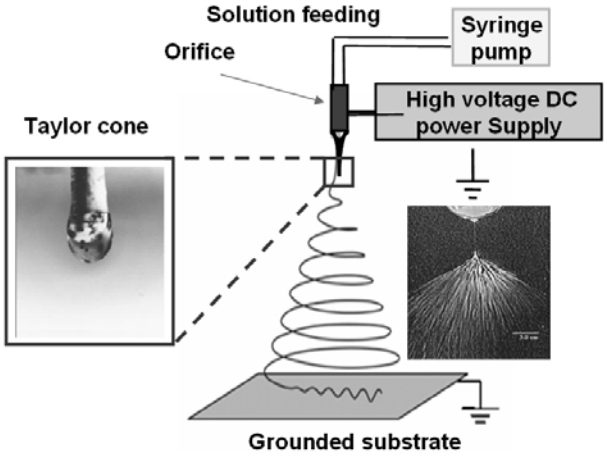


그림 15. 1차원 나노선 제조를 위한 전기방사 장치의 기본 모식도.

를 이용하였고, TiO_2 형성을 위한 전구체로서 titanium,(IV) propoxide(6 g), 그리고 용매로써 디메틸포름아마이드(37.5 mL)를 이용하였다. 반응이 이루어진 전구체(precursor)를 시린지(syringe)에 옮겨 담고, 전기방사 장비에 장착한 후, 시린지 끝에 달린 팁(tip)과 기판(substrate, 이 경우 센서 전극) 사이에 15 kV 전압을 걸어 200~500 nm 두께의 파이버를 IDE 구조가 형성된 기판 위에 얻는다. 이때 flow rate는 15 μL/min, 팁과 기판 사이의 거리는 10 cm 정도이다. 전기 방사 후에는 최종적으로 TiO_2/PVAc의 복합 나노파이버가 얻어지게 되고, 이에 120 ℃에서 10분 간 열압착 과정을 거쳐 기판과의 접착성을 증대시킨다.

그림 17은 전기방사된 (a) TiO_2/PVAc의 복합 나노파이버, 120 ℃에서 10분간 열압착 된 TiO_2/PVAc 복합 나노파이버, (c) 450 ℃에서 열압착 없이 열처리 후에 얻어진 TiO_2 나노파이버, (d) 450 ℃에서 열압착 후에 열처리된 TiO_2 나노파이버의 SEM 사진을 보여주고 있다. **그림 17(a)**에서 보여지듯이 TiO_2/PVAc 복합 나노파이버는 200~500 nm의 직경을 가지고 있으며, **그림 17(b)**에서 처럼 PVAc의 유리전이온도 이상에서의 열압착 후에는 PVAc의 부분/전체 용융에 의해 서로 연결된 구조의 모습을 보여주고 있다. **그림 17(c)**는 열압착이 없이 열처리된 나노파이버의 내부 구조인데, 길이 방향으로 늘어져 있는 fibrilar 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 열압착 과정을 통해 fibrilar 구조의 외부 껍질을 제거시켜줌으로써, 내부의 나노 로드들이 외부로 노출되고, 고다공성의 표면구조를 얻게 된다. 또한 열압착 과정 중 고분자의 용융을 통해, 기판과 나노파이버 간의 접착성이 급격히 향상이 되어 안정성이 높은 센서소자를 제작할 수 있다. 열압착 여부에 따른 TiO_2 나노파이버 비표면적의 변화를 확인하기 위해 BET 분석을 실시한 결과, 열압착 과정을 거치지 않은 나노파이버가 31.22 m^2/g의 비표면적을 보여주었고, 열압착 과정을 통해 나노로드로 구성된 파이버 네트워크의 경우 138.23 m^2/g의 값을 보여주었

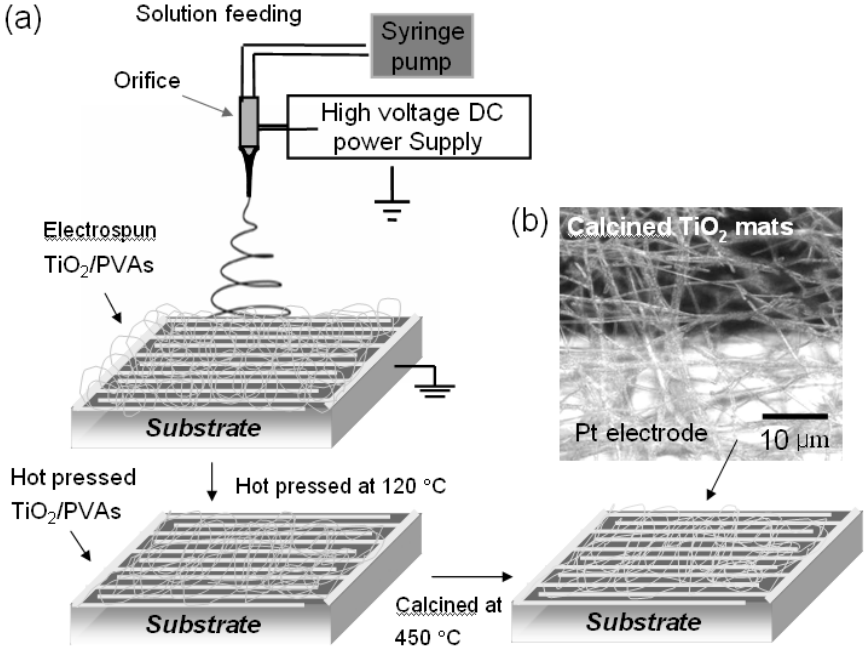


그림 16. TiO_2 나노파이버 제조공정 모식도.

다. 또한 bimodal 구조의 porosity를 보여줌으로써, 기체확산과 반응면적의 증대에 아주 좋은 최적의 구조라 할 수 있다.[5]

3.3 TiO_2 나노파이버를 이용한 가스센서 제조

나노로드 구조의 번들(bundle) 형태로 이루어진 TiO_2 나노파이버 네트워크를 이용한 가스센서의 우수성을 확인하기 위해 300 ℃의 온도에서 NO_2 가스를 500 ppb에서 50 ppm까지 변화시켜 가면서 저항 변화를 온도별로 관찰 하였다. **그림 18(a)**는 10분 펄스 주기로 반복적인 NO_2 노출에 대한 저항의 변화를 나타내고 있으며, **그림 18(b)**는 공기중에 500 ppb의 NO_2에 노출시에 민감도와 온도의 변화를 나타내는 그림이다. 대기중의 기본저항인 Ro를 기준으로 500 ppb의 극미량의 NO_2 존재시에 저항 값이 833%가 증가됨을 알 수 있다. 이 결과 값은 기존에 보고된 TiO_2로 만들어진 고감도 센서의 결과에 비해 100배 이상 높은 값이며, R/Ro 외삽할 경우 1 ppb 미만의 농도까지 검출이 가능하다.[5]

테러용 신경가스 용도(simulant for sarine in CWA detectors)로 사용이 되는 DMMP에 대해서도 **그림 19**에서 처럼 300 ℃의 온도에서 8~800 ppm까지 농도를 변화 시켰을때 TiO_2 나노파이버 네크워크 구조를 가진 센서 소자의 경우 아주 높은 민감도를 보여주었다. 전기 방사법을 이용한 1차원의 금속산화물의 제조는 앞서 설명하였듯이 TiO_2 뿐만 아니라 ZnO, TiO_2, WO_3 등 다양한 소재에 대해 적용이 가능하며, 특히 다종의 가스를 동시에 정성적으로 분석해 내기 위해서는, 금속산화물 나노선 또한 어레이 형태로 이루어져야 한다.

4. 결론

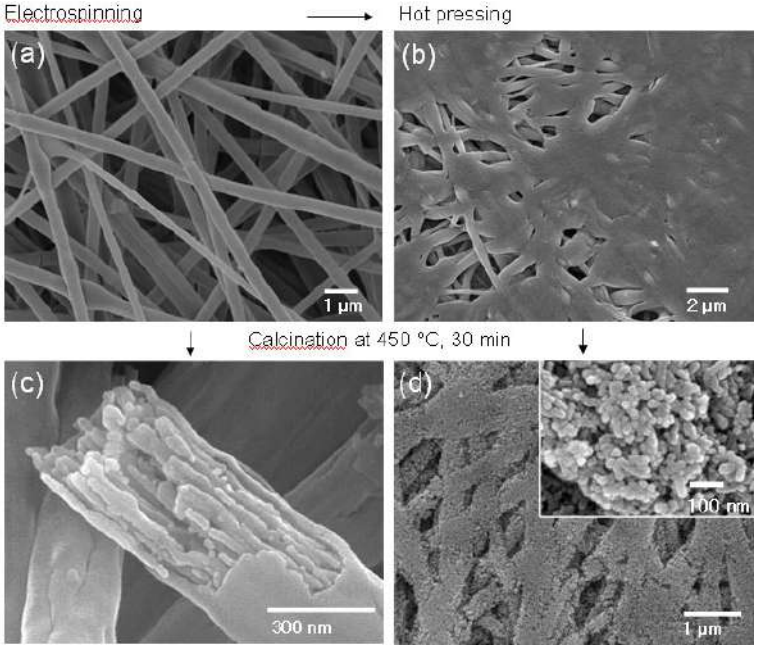


그림 17. TiO_2 나노파이버 SEM 사진, (a) TiO_2/PVAc 복합 나노파이버, (b) 열압착 과정 후에 관찰된 TiO_2/PVAc 복합 나노파이버, (c) 열압착 없이 450 ℃ 열처리 후에 얻어진 TiO_2 나노파이버, (d) 120 ℃에서 10분 열압착 후에 450 °C 열처리 과정을 거친 후에 얻어진 TiO_2 나노로드 네트워크.

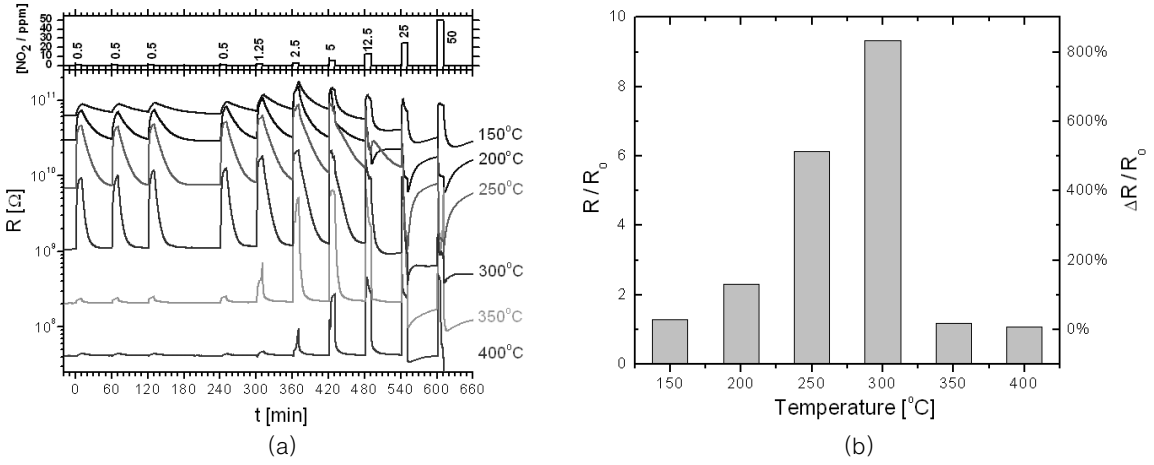


그림 18. (a) 다양한 온도에 대하여 NO_2 농도 증가에 따른 저항 변화, (b) 500 ppb NO_2 노출에 대한 민감도 vs 온도 히스토그램(histogram).

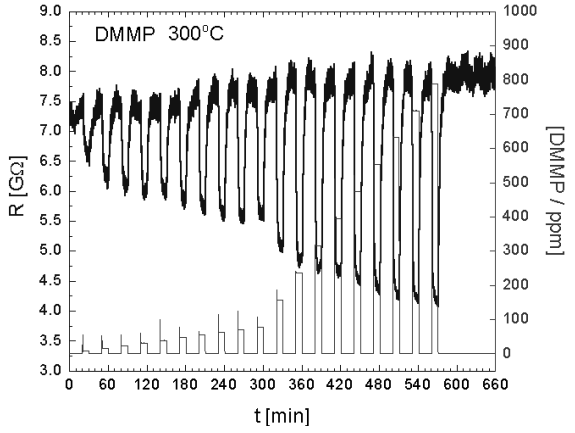


그림 19. DMMP 가스(8 to 800 ppm)에 대해 300 ℃에서 측정된 TiO_2 나노파이버 가스센서의 저항 응답.

환경오염 물질의 증가에 따른 국민건강 악화와 화학무기 사용에 의한 안보 위협은 환경유해 물질의 모니터링과 예방의 중요성을 더욱 고조시키고 있으며, 초고감도 센서 구현을 위해 나노미터 크기에서 일어날 수 있는 감지성능 향상을 위한 소재의 접근방법과 이들 감지소자를 집적화하는 기술 개발에 대한 필요성에 대한 인식이 확대되고 있다. 현재 많은 연구가 진행되고 있는 박막센서나 MEMS 기반의 센서가 초소형화와 집적화를 위한 숙제를 어느 정도 해결한 것은 사실이나, 부피 대 표면적의 비가 작다는 점과 외부 기체에 반응할 수 있는 공핍층의 형성이 표면에 국한되어 있다는 점은 single-ppm 이하 레벨의 감지소자를 제조하는데 여전히 제약이 되고 있다. 이를 해결하기 위한 방법으로써, 본 총설에서는 고분자/세라믹 융합 소재와 기술을 이용하는 두가지 해결책을 제시하고자 한다. 첫째는 유기 템플레이트를 이용하여 금속산화물 반도체를 다공성 반구 구조(macroporous hemisphere structure)로 제조하는 것이며, 둘째는 전기방사법을 이용하여 금속산화물 나노선을 네트워크 구조로 만들어서 센서 소재로 활용하는 것이다. 두 접근법 모두, 표면적의 급격한 증대와 빠른 기체확산 경로의 확보를 통해 민감도(sensitivity)와 반응속도를 크게 향상 시킬 수 있다. 특히 500 ppb의 NO_2 기체에 대해 templating 기술을 이용하여 얻어진 다공성 TiO_2 구조와 전기방사를 통해 얻어진 1차원 TiO_2 나노파이버의 네트워크 구조를 이용하여 만들어진 테스트 소자의 경우 각각 780%와 833% 급격한 저항의 증가를 보여주었다. 특히 새로운 공정전략인 2차원 다공성 구조 제조법은 3차원으로의 적층뿐만 아니라 수 나노미터에서 수 마이크로미터 크기까지 다공성 반구 구조의 손쉬운 크기 조절을 통해 다양한 종류의 금속산화물에 대해 구조-특성의 상관관계를 체계적으로 이해하는데 많은 도움을 줄 수 있어 다양한 응용성이 기대되는 기술이다.

참고문헌

1. S. Semancik and R. Cavicchi, *Acc. Chem. Res.,* **31**, 279 (1998).
2. I. Simon, N. Barsan, M. Bauer, and U. Weimar, *Sens. Act. B Chem.,* **73**, 1 (2001).
3. J. Wollenstein, J. A. Plaza, C. Cane, Y. Min, H. Bottner, and H. L. Tuller, *Sens. Act. B. Chem.,* **93**, 350 (2003).
4. I. D. Kim, A. Rothschild, T. Hoydo, and H. L. Tuller, *Nano. Lett.,* **6**, 193 (2006).
5. I. D. Kim, A. Rothoschild, B. H. Lee, D. Y. Kim, S. M. Jo, and H. L. Tuller, *Nano Lett.,* **6**, 2009 (2006).
6. Y. Min, H. L. Tuller, S. Plazer, J. Wollenstein, and H. Bottner, *Sens. Act. B Chem.,* **93** , 435 (2003).
7. R. W. J. Scott, S. M. Yang, G. Chabanis, N. Coombs, D. E. Williams, and G. A. Ozin, *Adv. Mater.,* **13**, 1468 (2001).
8. T. Hyodo, K. Sasahara, Y. Shimizu, and M. Egashira, *Sens. Actuators,* **B 106**, 580 (2005).
9. C. J. Martinez, B. Hockey, C. B. Montgomery, and S. Semancik, *Langmuir*, **21**, 7937 (2005).
10. O. D. Velve, T. A. Jede, R. F. Lobo, and A. M. Lenhoff, *Nature*, **289**, 447 (1997).
11. B. T. Holland and C. F. Blanford, A. Stein, *Science*, **281**, 538 (1998).
12. S. H. Park and Y. Xia, *Adv. Mater.,* **10**, 1045 (1998).
13. S. Y. Chung, I. D. Kim, and S. J. L. Kang, *Nater. Mater.,* **3**, 774, (2004).
14. I. D. Kim, A. Rothschild, and H. L. Tuller, *Appl. Phys. Lett.,* **88**, 072902 (2006).
15. C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, and A. P. Ramirez, *Science*, **293**, 673 (2001).
16. D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, and A. R. West, *Appl. Phys. Lett.,* **80**, 2153 (2002).
17. T. B. Adams, D. C. Sinclair, and A. R. West, *Adv. Mater.,* **18**, 1321 (2002).
18. I. D. Kim, Avner Rothschild, Dae-Jin Yang, and Haryy L. Tuller, *Sen. Actuator*, B (Submitted, 2006).
19. D. J. Yang, Ho-Gi Kim, and I. D. Kim (Unpublished).
20. S. Ramakrishna, K. Fugihara, W. E. Teo, Thomas Yong, Z. Ma, and R. Ramaseshan, *MaterialsToday*, **9**, 40 (2006).
21. F. Patolsky and C. M. Lieber, *Materials Today*, **8.** 20 (2005).
22. J. Kong, N. R. Franklin, C. W. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. J. Cho, and H. J. Dai, *Science*, **287**, 622 (2003).
23. P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai, S. Peng, and K. J. Cho, *Nano Lett.,* **3**, 347 (2003).
24. Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber, *Science*, **293**, 1289 (2001).
25. F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang, and C. M. Lieber, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.,* **101**, 14017 (2004).
26. G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang, and C. M. Lieber, *Nat. Biotechnol.,* **23**, 1294 (2005).
27. M. Law, H. Kind, B. Messer, F. Kim, and P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **41**, 2405 (2002).
28. E. Comini, G. Faglia, G. Sbseveglieri, Z. Pan, and Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.,* **81**, 1869, (2001).
29. Q. Wan, G. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, and C. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.,* **84**, 3654 (2004).
30. A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, and M. Moskovits, *Adv. Mater.,* **15**, 997 (2003).
31. D. Zhang, Z. Lui, C. Li, T. Tang, X. Liu, S. Han, B. Lei, and C.

Zhou, *Nano Lett.,* **4**, 1919 (2004).
32. A. Kolmakov, D. O. Kelnov, Y. Lilach, S. Setmmer, and M. Moskovits, *Nano Lett.,* **5**, 667 (2005).
33. A. Kolmakov and M. Moskovits, *Annu. Rev. Mater. Res.,* **34**, 151 (2004).
34. S. V. Kalinin, J. Shin, S. Jesse, D. Geohegan, A. P. Baddorf, Y. Lilach, M. Moskovits, and A. Kolmakov, *J. Appl. Phys.,* **98**, 044503 (2005).
35. E. S. Show, J. P. Novak, M. D. Lay, and F. K. Perkins, *Appl. Phys. Lett.,* **85**, 4172 (2004).
36. D. Li and Y. Xia, *Adv. Mater.,* **16**, 1151 (2004).
37. S. M. Jo, M. Y. Song, Y. R. Ahn, C. R. Park, and D. Y. Kim, *J. Macromol. Sci. Appl. Chem.,* **11**, 1529 (2005).
38. S. W. Choi, S. M. Jo, W. S. Lee, and Y. R. Kim, *Adv. Mater.,* **15**, 2027 (2003).