

나노구조 반도체형 가스센서

글 _ 이종훈 || 고려대학교 신소재공학부
jongheun@korea.ac.kr

1. 서 론

1960년대 일본 큐슈대학의 Seiyama 교수가 산화물 반도체형 가스센서를 제안한 이래 현재까지 SnO₂, ZnO, In₂O₃, Fe₂O₃, WO₃를 기반으로 한 가스 감응물질이 활발히 연구되어 왔다. Fig. 1은 대표적인 가스센서인 SnO₂의 CO 감응기구이다. SnO₂는 n-형 반도체로 300-500 °C로 가열되면 표면에 산소가 흡착되고 흡착산소는 SnO₂ 입자표면으로부터 전자를 빼앗아 음전하를 띄게 된다. 이는 산화물 표면에 전자공핍층(electron depletion layer)을 형성하며, 입자사이의 입계에는 전위장벽층(potential barrier)을 형성한다. (Fig. 1(a)) 감응물질 주위에 CO와 같은 환원성 가스가 존재하면 흡착산소와 반응하여 산화하고, 전자는 다시 SnO₂ 입자내로 주입되어 센

서의 저항이 급격히 감소하게 된다. (Fig. 1(b)) 반대로 NO_x와 같은 산화성 가스가 존재하면 음전하를 나타내는 표면산소의 농도가 증가하므로, SnO₂의 저항이 반대로 증가하는 결과를 나타낸다. (Fig. 1(c)) 따라서, 환원성 가스의 농도에 비례한 저항감소, 산화성가스의 농도에 비례한 저항증가를 센서의 신호로 얻을 수 있다.

이는 가스 감응을 위해 산소의 표면흡착, 표면흡착산소와 환원성(또는 산화성)가스와의 화학반응이 필수적임을 의미한다. 따라서, 가스센서의 감도(저항변화)를 높이기 위해서는 센서물질의 입자크기를 줄여 표면적을 극대화하는 것이 관건이다. Fig. 2는 입자의 크기(d_p)가 전자공핍층 두께(d_{EDL})의 2배정도 또는 그 이하가 되면 감도(R_a/R_g : 공기중 저항/가스중 저항)가 급격히 증가하는 소위 '나노효과'를 나타냄을 보여준다. 실제와 이와 같은 현상은 Yamazoe 등에 의해 실험적으로 검증되었다.¹⁾

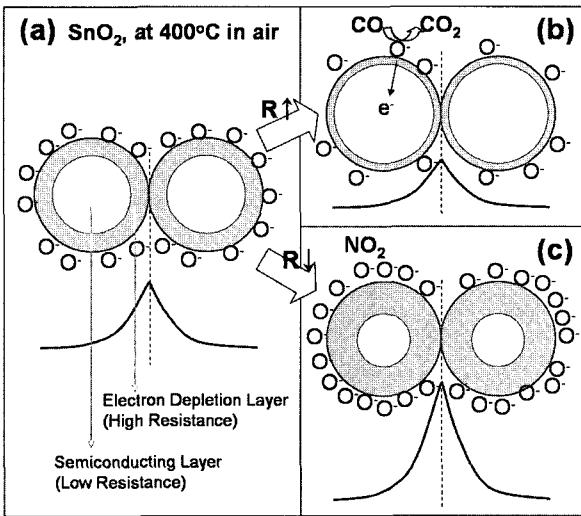


Fig. 1. SnO₂ 가스센서의 CO 가스 감응기구.

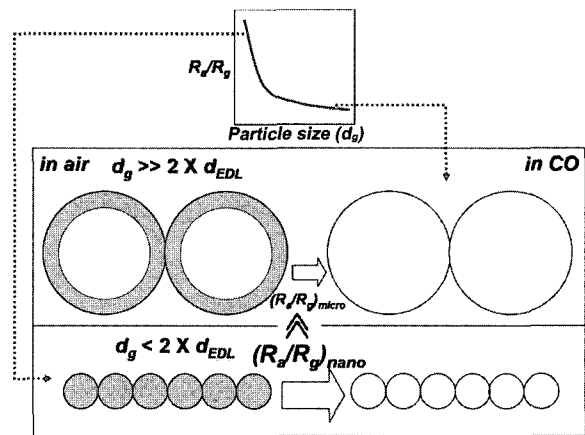


Fig. 2. 산화물 반도체형 가스센서에서 입자의 크기가 가스감도에 미치는 영향.

전자공핍층 두께 수준인 수-수십 nm 까지 입자크기를 줄이면 가스감도는 매우 높아지지만, 센서의 제조·동작 면에서 여러 가지 부작용이 발생한다. 첫째, 입자의 응집이 매우 커진다. van der Waals 결합력은 r^{-6} 에 비례하므로 입자의 크기가 나노미터 영역이 되면 입자입자간의 응집을 피하는 것은 거의 불가능하다. 나노미터 크기의 입자가 응집되어 나노기공이 존재할 경우 가스확산이 늦

어지므로, 응답속도가 늦어지는 문제가 부가적으로 발생하기도 한다. 두 번째 문제점은 센서의 장기안정성이다. 입자가 수 nm 일 경우 400 °C 정도의 센서동작온도에서 입성장이 일어나기 쉬우며, 이에 따라 센서의 공기 중 저항값(R_a)와 감도(R_g/R_g)가 변화되는 문제가 발생한다. 높은 가스감도를 얻으면서도 입성장에 의한 열화를 방지하기 위해, 수-수십 nm 크기의 감응물질 입자에 입성장을

Table 1. 1차원 나노구조(나노선, 나노튜브, 나노로드)에 의한 반도체형 가스센서

Materials	Detecting Gas	Sensor Structure	Sensing Temp.(°C)	Sensitivity(R_g/R_g or R_g/R_a or $\Delta R/R_0$)	Ref.
CNT	NO ₂ , NH ₃	single SWCNT transistor	rt.	10 (2 ppm NO ₂) 10 (0.1% NH ₃)	5
	NO ₂	CNT thin film	165 °C	1.04 (100 ppm NO ₂)	6,7,8
	H ₂	single SWCNT		2 (400 ppm H ₂)	9
	H ₂	CNT thin film		1.18 (0.5% H ₂)	10
	O ₂	single SWCNT, 4-probe resistance	17 °C	$\Delta R/R_0=10-15\%$ by air-vac change	11
	NH ₃	MWCNT thin film	25 °C	$\Delta R/R_0=10-15\%$ (200 ppm NH ₃)	12
SWCNT-polypyrrole	NO ₂	network		$\Delta R/R_0=150\%$ (500 ppm NO ₂)	13
SnO ₂ -coated CNT	NO, NO ₂	network	300 °C	$R_g/R_a=11$ (50 ppm NO) $R_g/R_a=22$ (50ppm NO ₂)	14
Co ₃ O ₄	H ₂ , C ₂ H ₅ OH		rt.	$R_g/R_g=2.5$ (50 ppm H ₂) $R_g/R_g=3.0$ (50ppm C ₂ H ₅ OH)	15
In ₂ O ₃	NH ₃	single nanowire		~2 (1% NH ₃)	16
	C ₂ H ₅ OH	nanowire network	370 °C	$R_g/R_g=112$ (100 ppm C ₂ H ₅ OH)	17
MoO ₃	CO, CH ₃ OH	nanorods network	200 °C	$\Delta R/R_0=160\%$ (100 ppm CH ₃ OH)	18
Si	NH ₃	nanowires network		~7000 (1000 ppm NH ₃)	19
	CO	aligned nanowires	227 °C	~2.75 (0.1% CO)	20
SnO ₂	O ₂	single nanowire	121-302 °C		20
	H ₂ , CO, C ₂ H ₄ O	nanotubes network	350-500 °C	$R_g/R_g=16$ (100 ppm H ₂ @450 °C) $R_g/R_g=10$ (100 ppm CO @400 °C) $R_g/R_g=8.5$ (20 ppm C ₂ H ₄ O @350 °C)	21
	CO, H ₂	nanowires	rt.	$R_g/R_g=-4$ (20 ppm CO) $R_g/R_g=-3$ (500 ppm H ₂)	22
	CO, NO ₂	nanobelts network	400 °C	$R_g/R_g=41.6$ (250 ppm C ₂ H ₅ OH) $R_g/R_g=15.5$ (0.5 ppm NO ₂)	23
CNT-doped SnO ₂	NO ₂	network	rt.	$R_g/R_a=-60$ (600 ppm NO ₂)	24
Ru-SnO ₂	NO ₂	nanowires network	rt.	$R_g/R_a=-12$ (200 ppm NO ₂)	25
Pd-SnO ₂	H ₂	single nanowire FET	200-250 °C	$R_g/R_g=-4$ (1000ppm H ₂)	26
TiO ₂	H ₂	nanotubes array	290 °C	$R_g/R_g=1400$ (1000ppm H ₂)	27, 28
V ₂ O ₅	C ₂ H ₅ OH	nanobelts array	200 °C	$R_g/R_g=-3$ (1000ppm C ₂ H ₅ OH)	29
	1-Butylamine	nanowires network	rt.	$\Delta R/R_0=43\%$ (10 ppm 1-Butylamine)	30
ZnO	C ₂ H ₅ OH	nanowires network	300 °C	$R_g/R_g=-15$ (50ppm C ₂ H ₅ OH)	31
	C ₂ H ₅ OH	nanorods network	332 °C	$R_g/R_g=18.9$ (200ppm C ₂ H ₅ OH)	32
	H ₂ S	nanorods network	rt.-400	$R_g/R_g=1.7$ (0.05 ppm H ₂ S @ rt.)	33
	NH ₃	nanobelts network	rt.	$\Delta R/R_0=300\%$ (500 ppm NH ₃)	34
	O ₂	nanowire FET	17-200 °C	S as a function of NW radius	35
	O ₂	single nanowire FET			36
ZnSnO ₃	C ₂ H ₅ OH	nanorods network	300 °C	$R_g/R_g=40$ (500ppm C ₂ H ₅ OH)	37



방지하는 수 nm의 다른 산화물을 분산하는 방법이 채용되기도 하지만,¹⁾ 입자의 응집문제와 나노 영역의 분산문제는 기술적인 문제로 남는다.

최근 카본 나노튜브(CNT: Carbon Nanotube), 산화물 나노튜브(nanotube), 산화물 나노로드(nanorod), 산화물 나노선(nanowire), 나노 sheet, 나노두께의 중공입자(hollow sphere) 형태의 나노구조가 합성되고 있으며, 이들을 이용한 새로운 개념의 전자 소자가 활발히 제시되고 있다.^{2,4)} 본 고에서는 나노튜브, 나노로드, 나노선 등의 1차원 나노구조를 이용한 반도체형 가스센서의 구조, 감응특성, 동작원리 등을 고찰하고 기존의 나노입자를 이용한 가스센서 특성과 비교·분석하고자 한다.

2. 본 론

1차원 나노구조를 이용한 가스센서에 대한 연구는 2000년 이후 활성화되기 시작했으며, 현재 빠른 속도로 연구가 진전되고 있다. Table 1에 2000년부터 지금까지 발표된 1차원 나노구조 가스센서를 감응물질, 감응가스로 분류하고 센서구조, 감응온도, 감도 등을 요약했다. 현재까지 CNT, SnO₂, ZnO, In₂O₃ 나노구조를 이용한 센서가 다수 발표되었으며, 이외에 Co₃O₄, MoO₃, TiO₂, ZnSnO₃ 등의 나노구조가 가스 감응물질로 활용되었다.

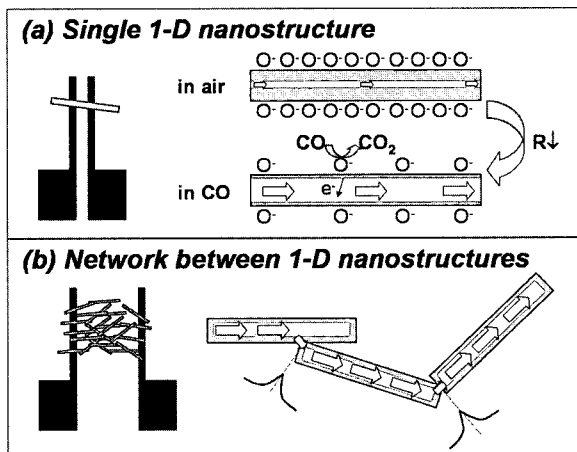


Fig. 3. 1차원 나노구조 반도체의 CO 가스 감응기구.

2.1 1차원 나노구조의 가스 감응기구

Fig. 3은 1차원 나노구조의 가스감응 기구를 개괄적으로 나타낸다. 산소의 흡착에 의한 전자공핍층의 생성, 가스와의 반응에 의한 전기전도도의 변화등 기본적인 가스 감응 개념은 산화물 나노입자를 이용한 가스센서와 유사하다. 차이점은 길이/직경의 비가 매우 큰 1차원 나노구조의 형상에서 찾을 수 있다. 산화물 나노선의 경우 일반적으로 직경이 5-50 nm 정도이고, 길이는 수 μm 정도이다. 따라서, 잘 발달되어 있는 반도체 및 나노공정 기술을 활용하면 단일 나노선을 전극위에 위치시킬 수 있다. 단일 나노선은 단결정체이므로 전류의 path에서 전위장벽을 형성하는 입계가 없다. 따라서, 가스노출에 의한 전도도의 변화는 전위장벽이 중요한 역할을 하는 나노입자와 다른 양상을 나타낸다.

SnO₂ 단일 나노선으로 가스센서를 형성한 경우 감응 기구가 Fig. 3(a)에 나타나 있다. 300-400 °C의 온도가 되면 나노선 표면에 산소가 흡착하여 음전하를 띄게 되므로 표면에서부터 전자공핍층이 생성된다. 나노선의 직경이 전자공핍층 두께의 2배보다 크면, 반도체의 core층과 고저항의 shell층으로 나뉘는 core-shell구조를 나타내게 된다. 공기 중에서는 저항이 큰 shell층의 단면적이 증가하고 저항이 작은 core층의 단면적이 감소되므로 단일

Configuration	Equivalent circuit
(a) Network between particles 	
(b) Single 1-D nanostructure 	
(c) Network between 1-D nanostructures 	

Fig. 4. 나노입자, 단일나노선, 나노선 네트워크에 대한 가스감응의 등가회로

나노선 전체의 저항이 증가한다. 단일나노선에 CO가스가 노출될 경우, CO가 O와 반응하고 전자를 주입하게 되므로 고저항의 shell층 두께가 얇아진다. 따라서, 나노선의 저항이 감소한다.

단일나노선과 나노입자의 경우를 등가회로로 비교한 그림이 Fig. 4이다. 단일나노선의 경우 반도체의 core층과 고저항의 shell층이 병렬로 연결된 모양을 나타낸다.(Fig. 4(b)) 따라서, 나노선의 전체저항은 $(1/R_{core} + 1/R_{shell})^{-1}$ (R_{core} : core층 저항, R_{shell} : shell층 저항)으로 계산될 수 있다. 반면에 나노입자의 경우에는 입자의 크기가 매우 작아졌을 경우 병렬회로 성분이 중요해지기는 하지만, 정성적으로 반도체의 입내상과 고저항의 입계상이 직렬로 연결되어 있는 직렬모델로 설명가능하다. (Fig. 4(a))

이상과 같은 등가회로의 상이점은 입자의 크기가 가스 감응성에 미치는 영향에도 차이를 발생시킨다. 직렬등가회로인 나노입자의 경우, 입자크기가 상당히 증가해도 시편전체의 저항은 고저항의 입계상에 의해 결정된다. 따라서, 입계상의 저항이 가스노출에 따라 급격하게 변화함에 따라 시편전체의 저항이 같이 변화된다. 반면에 단일 나노선의 직경이 매우 커지면 (나노선의 직경 $\gg 2d_{EDL}$) 나노선 대부분은 전도성이 우수한 core층으로 이루어지고, 저항이 변화되는 shell층의 분율은 상대적으로 감소한다. 따라서, 가스노출에 의해 shell층의 저항이 크게 변화해도 단일나노선 전체의 저항에는 큰 영향을 미치지 못하게 된다. 이는 단일나노선을 가스센서로 이용할 경우 나노선의 직경이 $2d_{EDL}$ 두께와 필적할 정도로 작아야 됨을 의미한다.

여러 나노선의 network를 이룬 상태로 가스센서로 제조할 경우에는 나노선사이의 연결부위에 전위장벽층이 존재하게 된다. (Fig. 3(b)) 나노선내의 core-shell 병렬회로가 나노선간의 입계상과 직렬로 연결되는 등가회로를 고려할 수 있다. (Fig. 4(c)) 따라서, 나노선의 입경이 비교적 큰 경우에도 가스 감응성을 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 그러나, 시편의 형상이외에도 나노선의 우선배향성, 표면특성 등의 특성도 가스감응성에 영향을 미칠 수 있다.

2.2 CNT를 이용한 NO₂, NH₃ 센서

2000년 Kong 등은 single wall 탄소 나노튜브(SWCNT) 1개를 두 전극에 연결한 FET(Field Effect Transistor)형 가스센서를 제작하고 이의 특성을 평가했다.⁵⁾ 제조된 SWCNT는 p-형 반도체로 평가되었으므로, 산화성 가스인 NO₂에 대해서는 저항이 감소하고, 환원성 가스인 NH₃에 대해서는 저항이 증가하는 현상을 나타내었다. 일반적으로 기존의 반도체형 가스 센서의 경우 가스의 노출에 따른 저항의 변화를 신호로 이용한다. FET형 가스 센서의 경우 반도체소자에서와 마찬가지로 게이트 전압 (V_g)의 신호 크기에 따라 source drain간의 전류(I_{SD})를 조절할 수 있다. 이 논문에서는 게이트 전압이 양일때 NO₂를, 게이트전압이 음일때 NH₃를 각각 감지할 수 있다고 보고하고 있다. 예를 들면, 상온에서 V_g 가 +4V일 때 200 ppm NO₂에 대해 감도 ($I_{SD(g)}/I_{SD(air)}$)가 100-1000이 되고, V_g 가 -4V일때 1%의 NH₃에 대한 감도가 약 100이 된다고 보고했다. 해당 논문은 단일 CNT로 FET 소자형 가스센서를 처음으로 구현했으며, 높은 가스감도, 게이트 전압의 변화에 따른 2종 가스의 검지를 실현하는 등 1차원 나노구조를 화학센서로 응용하는 새로운 가능성을 제시했다는 데 의미가 있다.

이후 여러 연구자들이 CNT를 이용하여 NH₃, H₂ 센서를 만드는 연구를 시행했다.^{6-10,12,13)} Table 1에 나타난 바와 같이 CNT를 이용한 경우 대부분 감응온도가 상온에서 165 °C 정도였는데, 이는 기존의 반도체형 가스의 동작온도인 300-400 °C에 비해 매우 낮다. 센서의 낮은 온도는 센서동작을 위한 히터전력이 적게 소요된다는 측면에서는 유리하지만, 센서신호의 반응속도, 특히 순수한 공기로 분위기가 바뀌었을 때의 저항 회복속도가 매우 느리다는 점은 앞으로 개선되어야 될 것으로 판단된다.

2.3 TiO₂ 나노튜브를 이용한 H₂ 센서

현재까지 TiO₂는 SnO₂에 비해 공기중 저항이 크고, 센서의 감도가 작은 것으로 알려져 있다. 2002년에 Shimizu 등은^{38,39)} Ti 금속을 음극산화(anodic oxidation) 할 경우 Ti 금속표면에 TiO₂ 나노구조를 형성할 수 있으며, 제조된 TiO₂ 나노구조는 H₂에 대해 높은 감응성을 나타내는 것으로 보고했다. Ti 금속표면의 TiO₂ 나노구조

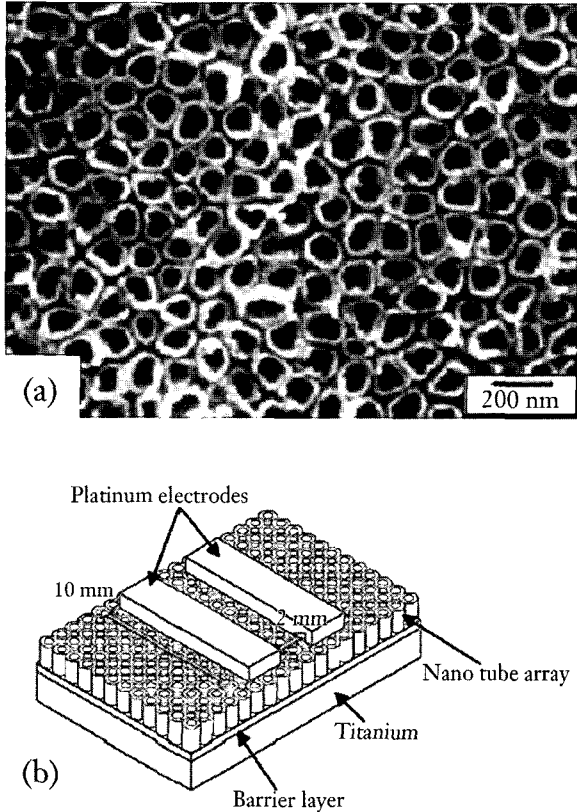


Fig. 5. Grimes 교수에 의해 설계된 TiO₂ 나노튜브 H₂ 센서의 (a) 표면미세구조²⁷⁾ 및 (b) 센서구조²⁸⁾

는 음극산화시 이용된 전해질 용액, 인가전압, 전압인가 시간 등에 의해 크게 의존하고, TiO₂ 나노구조 조절 및 전극물질의 선택이 가스의 감도에 영향을 미치는 것으로 받아들여지고 있다.

Grimes 등은 두께 0.25 mm의 Ti 금속을 0.5% 불산에 넣고 Pt 상대극 사이에 10, 14, 20V를 인가하여 1) 외경 76 nm, 내경 27 nm, 길이 400 nm, 2) 외경 53 nm, 내경 22 nm, 길이 260 nm, 3) 외경 22 nm, 13 nm, 길이 200 nm의 3가지 크기의 TiO₂ 나노튜브 array를 제조하고 이들의 H₂ 감응성을 평가했다.^{27,28,40)} (Fig. 5 참조) 290 °C의 동작온도에서 나노튜브의 직경이 76, 53, 22 nm로 감소함에 따라, H₂ 1000 ppm에 대한 감도(R_a/R_g)가 200배 정도 증가하였으며, 나노튜브의 직경이 22 nm일 경우에는 H₂ 1000 ppm에 대한 감도가 10,000이 됨을 보고했다. 분위기 가스가 질소였으며, 산소 중에서는 가스의 감

도가 줄어드는 것으로 보고했다. 따라서, 가스의 감응기구를 SnO₂와 같이 음으로 대전된 표면산소와 수소가스와의 반응에 의한 전자주입으로 간주하기 어렵다. Grimes 등은 백금 전극의 도움을 받아 spill over된 수소원자가 화학흡착할 때 TiO₂ 나노튜브 표면에 전자축적층(electron accumulation layer)이 생성된다고 제시했다. 이와 같은 가스 감응 기구에서도, 입자 또는 산화물 튜브의 크기가 나노영역이 되면 가스의 감도가 급격히 증가하는 '나노효과'를 예측할 수 있다. 이는 나노크기의 입자 또는 튜브가 되면, 표면을 통한 전도가 매우 용이해지기 때문이다. 따라서, 배열된 나노튜브의 직경(또는 두께)이 줄어들수록 가스감도가 현저히 증가하는 실험결과는 수소가스에 의한 표면 전자축적층 생성 및 이에 의한 전도도 증가로 해석가능하다.

전윤기 등은 Ti 금속을 600-1000 °C에서 열산화하여 TiO₂ 박막을 형성하고, 이들의 H₂ 감응성을 평가했다.⁴¹⁾ 박막의 미세구조와 H₂ 감응성은 열처리 온도에 의해 크게 좌우되었으며, 열처리 온도가 900 °C 일 경우 TiO₂ 박막은 층상구조를 나타내었고 H₂ 감도가 가장 크게 나타났다. 감응온도 300 °C에서 H₂ 1,000 ppm에 대해 100,000, H₂ 10,000 ppm에 대해 1,200,000의 감도를 나타내었는데, 이는 보고된 H₂ 센서의 감도 중에서 가장 높은 수치이다. 따라서, 상기 TiO₂ 나노튜브의 높은 H₂ 감응성이 나노튜브만의 특징이라고 볼 수 없다. 그러나, 나노튜브의 크기감소에 의한 감도증가는 나노구조 센서의 설계시 고려해야 되는 중요인자를 설명한다.

Grimes 등은 TiO₂가 광촉매특성을 나타내는 점에 착안하여, TiO₂ 나노튜브 센서를 모터 오일에 노출시켜 열화시킨 후, 자외선을 인가하여 H₂ 감응특성이 광촉매반응에 의해 회복됨을 보이기도 했다.⁴²⁾ 이는 TiO₂ 나노튜브 가스센서의 경우 TiO₂의 광촉매 특성이 센서의 동작안정성을 높이는 데에도 활용될 수 있음을 보여주는 결과이다.

2.4 V₂O₅ 나노벨트, 나노선

V₂O₅ 나노선은 층상구조를 가지고 있어서 다른 이온이 층간에 intercalation 되기 쉽다. 따라서, Li-ion 전지의

전극재료의 후보물질로 활발히 연구되고 있다.⁴³⁾ Liu 등은²⁹⁾ 수열합성법으로 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 나노벨트를 합성하고, 합성된 나노벨트의 구조를 intercalation, 열처리 등으로 변화시켜 가며 C_2H_5OH 의 감도를 측정했다. $400^\circ C$ 에서 열처리해서 V_2O_5 나노로드로 변환시키거나, 층간에 CTAB (cetyltrimethylammonium bromide)를 intercalation 시켰을 경우 C_2H_5OH 에 대한 감도가 증가되었으며, $200^\circ C$ 에서 C_2H_5OH 1000 ppm에 대해 감도가 3 정도로 나타남을 보고했다. 중요한 점은 합성된 V_2O_5 -based 센서가 CO, H_2 에 대해서는 감도를 나타내지 않고, H_2S , NH_3 , C_3H_8 , NO_x 에 대해서도 낮은 감도를 나타내는 선택성을 나타냈다는 것이다. 일반적으로, 산화물 반도체형 가스센서의 경우 선택성을 향상시키기 위해서 다른 산화물을 단순혼합하거나 귀금속 첨가제를 함침하는데 비해, V_2O_5 나노선 센서의 경우 층간에 intercalation 하여 감도가 향상된다는 점이 새롭다.

Raible 등은³⁰⁾ Si 기판위에 V_2O_5 나노선 네트워크를 형성하여 1-Butylamine, Ammonia, 1-Propanol, Toluene 에 대한 가스 감도를 측정했다. 다른 가스에 대한 감도는 거의 나타나지 않고 1-Butylamine에 대해서 선택적으로 저항이 변화됨을 보고했으며, 15 ppb의 매우 낮은 농도까지 검출됨을 보여주었다.

2.5 SnO₂ 나노선을 이용한 가스센서

SnO_2 는 가스센서 물질로 1960년대 이후 가장 꾸준히 연구된 물질이고, 1차원 나노구조를 이용한 가스센서도 현재 활발히 연구되고 있다. Wang등은²²⁾ $SnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 와 PVP를 ethylene glycol 내에서 혼합한 후 $195^\circ C$ 에서 3시간 refluxing하는 방법으로 직경 50 nm 길이 30 μm 의 나노선을 합성하였으며, 이를 이용하여 상온에서 동작 가능한 가스센서를 제조했다. 6% C_2H_5OH 에 대해서는 감도(R_a/R_g)가 8,000을 나타냈으며, 20 ppm CO 및 500 ppm H_2 에 대해서 각각 3과 4의 감도를 나타내었다. 일반적으로 SnO_2 가스센서는 $300-400^\circ C$ 에서 동작된다. 따라서, 상온에서 우수한 가스 감응성을 나타내는 새로운 감응기구는 더 연구할 필요가 있을 것으로 보인다. Kolmakov 등은²⁶⁾ 음극산화에 의해 나노 다공질외의 알루

미나 template을 만들고, 이 기공 내에 0.05M의 $SnCl_2 \cdot H_2O$ 를 electrodeposition한 후 template을 에칭하여 제거하는 방법으로 잘 배열된 SnO_2 나노선 센서를 만들었다. 그러나 CO감도는 일반적인 나노센서에 비해서 우수한 특성을 나타내지 않았다.

2.6 ZnO 나노구조를 이용한 가스센서

ZnO는 SnO_2 와 더불어 중요한 가스센서 물질이며 광반도체, 광센서 등 여러 부문에서 응용이 기대되고 있다. 따라서, ZnO 나노구조의 합성에 대한 연구가 많이 진행되었고, 이를 이용한 가스센서의 연구도 활발하다. Wan 등은³¹⁾ 직경 25 nm 의 ZnO 나노선을 에탄올에 분산한 후 마이크로 히터와 전극이 패터닝된 Si 기판위에 spin coating하여 센서를 제조했다. $300^\circ C$ 에서 C_2H_5OH 200 ppm의 감도(R_a/R_g)가 47, C_2H_5OH 1 ppm의 감도가 1.9로 보고되었다. 이는 통상적인 ZnO 가스센서의 C_2H_5OH 200 ppm의 감도 2 보다 매우 큰 값이다. Jiaqing등도³²⁾ 금속 Zn, CTAB 등의 혼합수용액을 수열합성하는 방법으로 ZnO 나노로드를 제조하고, C_2H_5OH 에 대한 감응성을 측정했다. C_2H_5OH 200 ppm에 대해 18.9의 높은 감응성을 보고했다.

Wang 등은³³⁾ SDS(sodium dodecyl sulfate), heptane, 에탄올, $Zn(OH)_4^{2-}$ 혼합용액의 수열합성으로 직경 60-100 nm, 길이 0.2-1.3 μm 의 나노로드를 합성하고, H_2S 의 감응성을 평가했다. 기존의 보고와 같이 C_2H_5OH 에 대해 높은 감도($350^\circ C$ 에서 C_2H_5OH 10ppm에 대한 감도 6.7)를 나타냈으며, 미량의 H_2S 에 대해서도 반응하는 것으로 나타났다. 상온에서 H_2S 10 ppb에 대해 감도(R_a/R_g)가 1.7로 보고되었는데 이는 ZnO 나노선, 나노로드가 C_2H_5OH 과 H_2S 감응에 효과적으로 이용될 수 있음을 보여준다.

Fan 등은³⁵⁾ CVD 방법으로 제조한 ZnO 나노선을 isopropanol 에 초음파로 분리시키고, 나노선을 포함하는 용액을 SiO_2/p -type Si 위에 올렸다. 이후 Photolithography 방법에 의해 전극 array를 올려 FET를 형성했다. 흥미로운 결과는 기판위에 올리는 ZnO 나노선의 직경이 20 nm에서 250 nm로 증가됨에 따라 주위 산소에 대한 저항변화(감도)가 감소한다는 것이다. 이는 주위 산소가



ZnO 나노선 표면과 반응하여 저항을 변화시키는데, 나노선의 두께가 두꺼워질 경우 저항변화의 폭이 감소하기 때문에 해석된다. 이 산소센서의 결과를 ZnO 나노선 가스센서에 적용할 경우, ZnO 나노선 표면은 주위 산소와 민감하게 반응하여 고저항의 전자공핍층(shell층)을 형성하며, 나노선의 두께가 얇을수록 shell층의 저항변화가 전체저항변화에 큰 폭으로 기여함을 의미한다. 이는 나노선의 두께가 얇을수록 가스감도가 큰 폭으로 증가한다는 가스감응 기구를 뒷받침한다.

3. 결론

나노선, 나노로드, 나노튜브 등 1차원 나노구조를 이용한 반도체형 가스센서의 동작원리, 연구동향 등을 분석하고 기존의 나노입자를 이용한 가스센서의 특성과 비교·분석했다. 단일 나노선을 이용한 가스센서의 경우 전위장벽을 형성할 수 있는 입계가 존재하지 않으므로 새로운 감응기구의 해석이 필요할 것으로 보인다. 단일 나노선 센서는 제조하기 어려운 편이지만, 실험변수가 단순화·모델화되기 용이하다. 따라서, 나노선의 두께 변화에 따른 단일 나노선 가스센서의 감응성을 연구할 경우 가스감응 기구를 규명하는 데 도움이 될 것으로 판단된다. 나노선 네트워크의 경우, 나노선을 이용한 센서 상용화에 적합한 접근방법이다. 이 경우 기존의 나노입자 센서가 나타내지 못하는 가스감도, 가스 선택성 등을 나노구조의 설계에서 부여하는 것이 관건이다. 나노선을 이용한 가스센서는 현재 연구가 시작된 단계로 나노선의 합성, 배열, 패터닝 등의 나노공정기술 개발이 확보되고 있다. 이를 이용하여 가스 감응특성을 체계적으로 연구하고 발전시킬 경우 초소형의 나노센서, 전자코(Electronic nose)가 실현되는 등 파급효과가 클 것으로 판단된다.

참고문헌

1. N. Yamazoe and N. Miura, "Some Basic Aspects of Semiconductor Gas Sensor," pp.19-42 in Chemical Sensor Technology Vol.4, edited by S. Yamauchi and N. Yamazoe, Kodansha-Elsevier, Tokyo (1992).
2. F. Patolsky and C. M. Lieber, "Nanowire nanosensors,"

- Materials Today*, April, 20-28 (2005).
3. Z. L. Wang, "Nanostructures of zinc oxide," *Materials Today*, June, 26-33 (2004).
4. C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj and M. Nath, "Nanotubes," *Chem. Phys. Chem.*, **2**, 78-105 (2001).
5. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chaplinem, S. Peng, K. Cho and Jongjie Dai, "Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors," *Science*, **287**, 622-5 (2000).
6. L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, C. Cantalini, L. Lozzi and S. Santucci, "Sensors for sub-ppm NO₂ gas detection based on carbon nanotube thin films," *Appl. Phys. Lett.*, **82**(6), 961-3 (2003).
7. C. Cantalini, L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, L. Lozzi and S. Santucci, "Carbon nanotubes as new materials for gas sensing applications," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **24**, 1405-8 (2004).
8. C. Cantalini, L. Valentini, L. Lozzi, I. Armentano, J. M. Kenny, and S. Santucci, "NO₂ gas sensitivity of carbon nanotubes obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Sensors and Actuators B*, **93**, 333-7 (2003).
9. J. Kong, M. G. Chapline, and H. Dai, "Functionalized Carbon Nanotubes for Molecular Hydrogen Sensors," *Adv. Mater.*, **13**(18), 1384-6 (2001).
10. I. Sayago, E. Terrado, E. Lafuente, M. C. Horrilo, W. K. Maser, A. M. Bentino, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, M. T. Martinez and J. Gutierrez, "Hydrogen sensor based on carbon nanotubes thin films," *Synthetic Metals*, **148**, 15-9 (2005).
11. P. G. Collins, K. Bradly, M. Ishigami, and A. Zettl, "Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes," *Science*, **287**, 1801-4 (2000).
12. S. G. Wang, Q. Zhang, D. J. Yang, P. J. Sellin and G. F. Zhong, "Multi-walled carbon nanotube-based gas sensors for NH₃ detection," *Diamond & Related Materials*, **13**, 1327-32 (2004).
13. K. H. An, S. Y. Jeong, H. R. Hwang and Y. H. Lee, "Enhanced Sensitivity of a Gas Sensor Incorporating Single-Walled Carbon Nanotube-Polypyrrole Nanocomposite," *Adv. Mater.*, **16**(12), 1005-9 (2004).
14. Y. X. Liang, Y. J. Chen and T. H. Wang, "Low-resistance gas sensors fabricated from multiwalled carbon nanotubes coated with a thin tin oxide layer," *Appl. Phys. Lett.*, **85**(4), 666-8 (2004).
15. W.-Y. Li, L.-N. Xu and J. Chen, "Co₃O₄ Nanomaterials in Lithium-Ion Batteries and Gas Sensors," *Adv. Func. Mater.*, **15**(5), 851-7 (2005).
16. D. Zhang, C. Li, X. Liu, S. Han, T. Tang, and C.

- Zhou, "Doping dependent NH_3 sensing of indium oxide nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, **83**(9), 1845-7 (2003).
17. C. Xiangfeng, W. Caihong, J. Dongli, and Z. Chenmou, "Ethanol sensor based on indium oxide nanowires prepared by carbothermal reduction reaction," *Chemical Physics Letters*, **399**, 461-4 (2004).
18. E. Comini, L. Yubao, Y. Bando and G. Sberveglieri, "Gas sensing properties of MoO_3 nanorods to CO and CH_3OH ," *Chemical Physics Letters*, **407**, 378-371 (2005).
19. X. T. Zhou, J. Q. Hu, C. P. Li, D. D. D. Ma, C. S. Lee and S. T. Lee, "Silicon nanowires as chemical sensors," *Chemical Physics Letters*, **369**, 220-4 (2003).
20. A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng and M. Moskovits, "Detection of CO and O_2 Using Tin Oxide Nanowire Sensors," *Adv. Mater.*, **15**(12), 997-1000 (2003).
21. J. Huang, N. Matsunaga, K. Shimano, N. Yamazoe, and T. Kunitake, "Nanotubular SnO_2 Templated by Cellulose Fibers: Synthesis and Gas Sensing," *Chem. Mater.*, **17**, 3513-8 (2005).
22. Y. Wang, X. Jiang, and Y. Xia, "A Solution-Phase Precursor Route to Polycrystalline SnO_2 nanowires That Can Be Used for Gas Sensing under Ambient Condition," *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16176-7 (2003).
23. E. Comini, G. Fagilia, G. Sberveglieri, Z. Pan and Z. L. Wang, "Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts," *Appl. Phys. Lett.*, **81**(10), 1869-71 (2002).
24. B. -Y. Wei, M. -C. Hsu, P. -G. Su, H. -M. Lin, R. -J. Wu, H. -J. Lai, "A novel SnO_2 gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperatures," *Sensors and Actuators B*, **101**, 81-9 (2004).
25. N. S. Ramgir, I. S. Mulla, and K. P. Vijayamohan, "A room temperature nitric oxide sensor actualized from Ru-doped SnO_2 nanowires," *Sensors and Actuators B*, **107**, 708-13 (2005).
26. A. Kolmakov, D. O. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer and M. Moskovits, "Enhanced Gas Sensing by Individual SnO_2 Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles," *Nano Letters*, **5**(4), 667-3 (2005).
27. O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, E. C. Dickey, and C. A. Grimes, "Extreme Changes in the Electrical Resistance of Titania Nanotubes with Hydrogen Exposure," *Adv. Mater.*, **15**(7-8), 624-7 (2003).
28. O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, C. A. Grimes, "Hydrogen sensing using titania nanotubes," *Sensors and Actuators B*, **93**, 338-44 (2003).
29. J. Liu, X. Wang, Q. Peng, and Y. Li, "Vanadium Pentoxide Nanobelts: Highly Selective and Stable Ethanol Sensor Materials," *Adv. Mater.*, **17**(6), 764-7 (2005).
30. I. Raible, M. Burghard, U. Schecht, A. Yasuda, and T. Vossmeier, " V_2O_5 nanofibres: novel gas sensors with extremely high sensitivity and selectivity to amines," *Sensors and Actuators B*, **106**, 730-5 (2005).
31. Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, and T. H. Wang, "Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors," *Appl. Phys. Lett.*, **84**(18), 3654-6 (2004).
32. X. Jiaqiang, C. Yuping, C. Daoyong, and S. Jianian, "Hydrothermal synthesis of gas sensing characters of ZnO nanorods," *Sensors and Actuators B*. (in press).
33. C. Wang, X. Chu and M. Wu, "Detection of H_2S down to ppb levels at room temperature using sensors based on ZnO nanorods," *Sensors and Actuators B* (in press).
34. X. Wen, Y. Fang, Q. Pang, C. Yang, J. Wang, W. Ge, K. S. Wong and S. Yang, "ZnO Nanobelt Arrays Grown Directly from and on Zinc Substrates: Synthesis, Characterization, and Applications," *J. Phys. Chem. B*. (in press).
35. Z. Fan, D. Wang, P.-C. Chang, W.-Y. Tseng, and J. G. Lu, "ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing properties," *Appl. Phys. Lett.*, **85**(24), 5923-5.
36. Q. H. Li, Y. X. Liang, Q. Wan and T. H. Wang, "Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors," *Appl. Phys. Lett.*, **85**(26), 6389-91 (2004).
37. X. Y. Xue, Y. J. Chen, Y. G. Wang and T. H. Wang, "Synthesis and ethanol sensing properties of ZnSnO_3 nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, (in press).
38. Y. Shimizu, N. Kawano, T. Hyodo, and M. Egashira, "High H_2 sensing performance of anodically oxidized TiO_2 film contacted with Pd," *Sensors and Actuators B*, **82**, 195-201 (2002).
39. T. Iwanaga, T. Hyodo, Y. Shimizu, and M. Egashira, " H_2 sensing properties and mechanism of anodically oxidized TiO_2 film contacted with Pd electrode," *Sensors and Actuators B*, **93**, 519-25 (2003).
40. D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey, "Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation," *J. Mater. Res.*, **16**, 3331-4 (2001).

41. Y. -K. Jun, H. -S. Kim, J. -H. Lee, and S. -H. Hong, "High H₂ sensing behavior of TiO₂ films formed by thermal oxidation," *Sensors and Actuators B*, **107**, 264-70 (2005).
42. G. K. Mor, M. A. Carvalho, O. K. Varghese, M. V. Pishko and C. A. Grimes, "A room-temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination," *J. Mater. Res.*, **19**(2), 628-34 (2004).
43. H. Y. Xu, H. Wang, Z. Q. Song, Y. W. Wang, H. Yan and M. Yoshimura, "Novel chemical method for synthesis of LiV₃O₈ nanorods as cathode materials for lithium ion batteries," *Electrochimica Acta*, **49**(2), 349-53 (2004).

●● 이종혼



- 1987년 서울대학교 무기재료공학과 (학사)
- 1989년 서울대학교 대학원 무기재료공학과 (석사)
- 1993년 서울대학교 대학원 무기재료공학과 (박사)
- 1999년 삼성종합기술원 전기화학 Lab., 선임연구원
- 2000년 일본 과학기술청 무기재료 연구소, STA fellow
- 2003년 서울대학교 공과대학 재료공학부, BK 연구교수
- 2003년 현재 고려대학교 공과대학 신소재 공학부, 부교수