



초고감도 전자코 개발
**유해환경의 모니터,
 개인 질병 관리하는 초감도
 ‘전자코’**

유해환경물질에 의한 대기오염 및 가스 살포를 통한 테러의 위협, 최근 이슈가 되고 있는 호흡기 배출되는 가스의 정밀 분석을 통한 질병진단까지 인간의 건강과 주변 환경을 정밀하게 검출하고 제어하는 초고감도 센서에 대한 필요성은 더욱 높아지고 있다.

전자코, 매우 정밀한 후각 시스템

특히 인간의 감각기능(코, 눈, 입, 혀)을 대체할 수 있는 전자시스템의 개발과 이들의 잠재적 응용에 대한 관심이 폭발적으로 증대되고 있다. 이 중에서 전자코(electronic nose)는 냄새를 구별하고, 각 냄새의 화학적 구성 성분 가스들을 정밀하게 분석해 내는 전자 장치를 일컫는다. 전자코는 냄새를 검출하는 화학센서 어레이와 센서에서 읽혀진 신호를 취득하고, 프로그램 처리하는 패턴인식 시스템으로 구성된다.

폐암이나 유방암을 앓고 있는 환자를 대상으로 뛰어난 후각을 가진 훈련 받은 개가 환자의 호흡에서 건강한 사람과 다른 화학물질이 더 배출되는 특징을 감지해, 85~97%의 정확도로 암을 초기 단계에 찾아낸 보고들이 종종 보도되고 있다. 전자코는 매우 정밀한 후각 시스템이라 할 수 있다. CT 스캐너의 암진단 정확도가 90% 정도 수준인 점을 고려하면, 전자코를 이용한 질병진단 센서를 통해 70~90% 수준의 정확도를 보여주는 연구결과들이 보고

글 김일두

한국과학기술원
 신소재공학과 교수
 idkim@kaist.ac.kr



글쓴이는 한국과학기술원에서 박사학위를 받았다. 한국과학기술연구원 광전자재료연구센터 선임연구원, 한국과학기술원 조교수 등을 지냈다.

되는 것은 매우 놀라운 성과다.

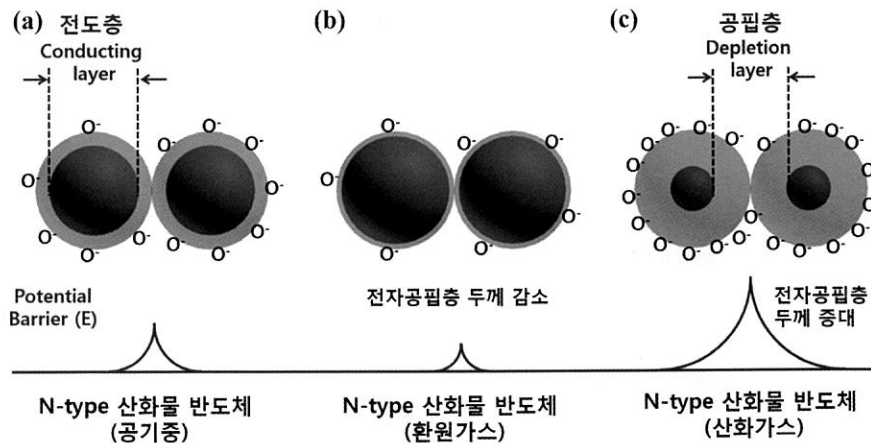
우수한 선택도 특성이 전자코 정밀도 높여

가스들의 농도를 측정하는 방법에는 질량분석기를 이용한 가스 분자의 무게 분석법, 가스 흡·탈착에 따른 저항변화 분석법, 전기화학적으로 가스 농도 변화에 따른 전류 내지는 기전력의 변화를 분석하는 방법, 광학적인 색상 변화 분석법 등 다양하다. 이들 중에서 가스의 흡착 및 산화·환원 반응에 의한 금속산화물의 비저항의 변화를 측정하는 저항변화식(chemiresistive) 가스센서는 그 원리가 간단하고 제조비용이 상대적으로 매우 저렴하여 가장 널리 이용되고 있는 전자코 시스템 중의 하나다.

전자코는 화학센서의 일종이기 때문에 4S로 대표되는 민감도(Sensitivity), 선택도(Selectivity), 속도(Speed) 그리고 안정성(Stability)이 매우 중요한 인자다. 정밀한 진단을 위해서는 sub-ppb급의 초고감도 센싱 특성이 확보되어야 한다. 다종의 가스들이 동시에 존재하는 환경에서 원하는 타깃 가스를 정확하게 분석하는 우수한 선택도 특성을 가지는 것이 전자코의 정밀도를 높이는데 필수적이다.

저항변화식 가스센서의 감지소재로 탄소나노튜브와 그래핀을 이용한 경우도 종종 보고가 되고 있지만, 일반적으로 2.5~3.7eV의 밴드갭(bandgap)을 갖는 TiO₂, ZnO, SnO₂, WO₃ 등과 같은 금속산화물 반도체 소재들이 이용된다. 이러한 금속산화물 반도체 소재들이 입자 형태를 띠는 경우, <그림 1>에서와 같이 금속산화물 입자 표면에 화학적으로 유도된 저항의 변화가 발생한다. 대기중에 있는 산소가스들이 금속산화물 입자 표면에 흡착이 되면서, 흡착된 산소 중(O₂⁻(ads) 또는 O⁻(ads))에 의해 전도대 내의 전자들이 표면으로 이동하게 되어, 입자 표면에는 전자들이 부족한 전자공핍층이 형성된다.

이러한 전자공핍층은 전자의 흐름에 대한 장벽층 역할을 하게 되며, 전자공핍층의 두께 변화에 따라서 큰 저항의 변화가 발생하게 된다. 대기중에 노출된 금속산화물 표면에 H₂, CO와 같은 환원가스와 NO_x, Cl₂와 같은 산화가스가 흡착되면, 각각 전자공핍층의 두께가 얇아지거



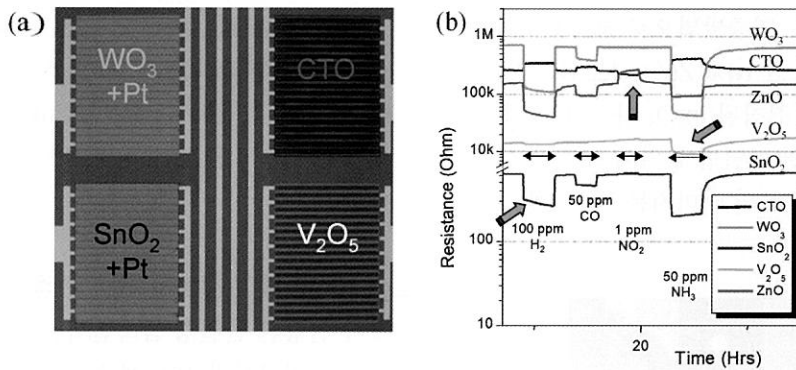
▶▶ 그림 1. 금속산화물 나노입자 센서의 동작원리. (a) 금속산화물 나노입자 표면에 전자공핍층의 형성으로 인한 장벽층의 형성 (b) 금속산화물 나노입자 센서가 환원가스(H₂, CO 등)에 노출되면 전자공핍층 두께 감소로 인한 포텐셜 배리어 감소(전기저항 감소) (c) 금속산화물 나노입자 센서의 산화가스(NO₂, Cl₂) 노출시의 전자공핍층 두께 증가로 인한 포텐셜 배리어 증가(전기저항 증가)

나 두꺼워지면서 저항이 감소하거나 증가되는 원리로 센서 동작이 이루어지게 된다.

금속산화물 반도체를 어레이 형태로 정확도 높여

이러한 금속산화물 반도체의 산화·환원 가스 흡착에 따른 저항변화 반응(R_{gas}/R_{air} : 공기 중에서의 저항대비 타깃 가스에서의 상대 저항비) 정도는 금속산화물 반도체의 종류에 따라 다르다. 따라서 다양한 반응가스의 정밀한 정성·정량 분석을 위해서는 다종의 금속산화물 반도체를 어레이 형태로 만들어서 그 정확도를 높이는 것이 전자코의 상용화에 필수적이다.

〈그림 2〉는 어레이센서의 한 예시로 대표면적인 감지소재인 SnO_2 , CTO, V_2O_5 , WO_3 4종의 금속산화물을 이용하여 H_2 , CO, NH_3 , NO_2 의 가스에 대한 저항의 변화를 검출한 결과를 보여 주고 있다. 상기 센서는 진공증착 공정을 이용하여 제조된 박막센서로 반도체 소재 증착공정을 활용하여 대량 생산이 가능하다. 공정의 정확도가 높다는 장점이 있는 반면, 수백 nm의 얇은 박막으로 감지소재가 구성된다.



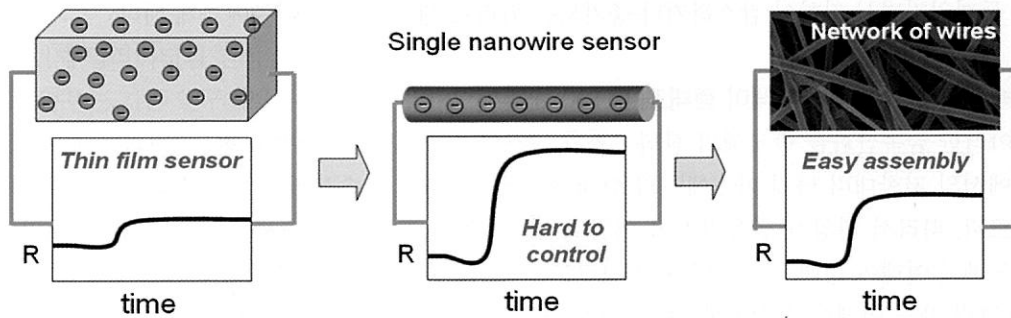
▶▶ 그림 2. 금속산화물 반도체어레이를 이용한 다중가스 분석 (Multi-analyte sensing analysis)

따라서 기체와의 반응이 주로 표면에 국한돼 있다는 제약으로 인해 초고감도(sub-ppb level) 센서 제작에는 근본적인 어려움이 있다. 전자공핍층의 형성에 의해 저항 변화가 유도되기 때문에 비 표면적이 넓은 나노구조체의 활용이 중요하다. 나노입자, 중공 볼 구조, 나노선, 나노튜브, 나노섬유 및 이들이 조합되어 구성된 계층구조를 가지는 표면적이 매우 넓은 나노구조 소재들이 널리 이용되고 있다.

나노와이어 네트워크 이용한 연구 활발

특히 최근 들어 1차원 나노와이어, 나노튜브 및 나노파이버를 이용한 전자코 응용 기술이 활발히 진행되고 있다. 이러한 1차원 구조물은 길이 방향으로 빠른 전자전달 특성을 갖는 장점이 있다. 〈그림 3〉은 비표면적이 크고, 전자공핍층의 밀도가 높은 나노선 구조가 진공증착 방법으로 제조된 치밀한 박막구조에 비해 훨씬 더 우수한 감도 특성을 보여주는 결과의 모식도이다.

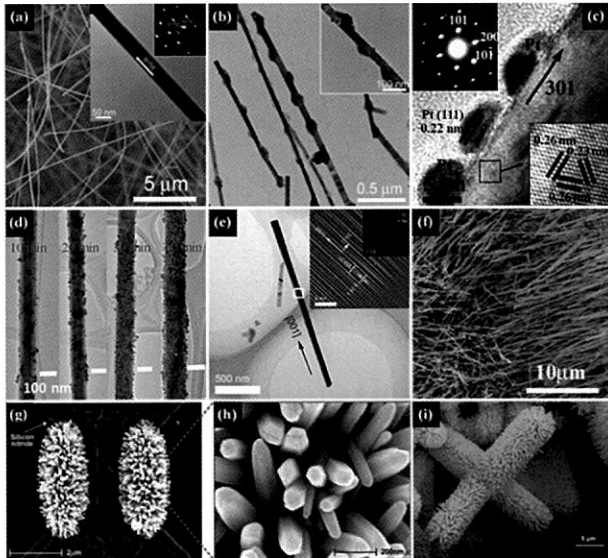
그러나 단일 나노와이어를 개별 센서 위에 위치시키는 과정에서 생길 수 있는 통계적인 나노선 길이 변화나 나노선과 전극 간의 접촉에서 발생하는 과도한 노이즈 레벨 문제점을 해결



▶▶ 그림 3. 1차원 나노와이어 센서와 박막 센서와의 성능 비교.

하기 위해 최근에는 단일 나노선 센서가 아닌 나노와이어 네트워크를 이용한 전자코 연구 개발이 활발히 이루어지고 있는 실정이다(그림 3 참조).

〈그림 4〉는 전자코 센서에 적용이 가능한 대표적인 금속산화물 나노선들의 예시를 보여주는 그림이다. 열증발법으로 제조된 n-type ZnO 나노선(그림 4a), p-type Co₃O₄ 나노입자들이 붙어있는 n-type ZnO 나노선(그림 4b), Pt 나노촉매가 결합된 SnO₂ 나노선(그림 4c), Au 나노촉매가 결합된 In₂O₃ 나노선(그림 4d), Nb₂O₅ 나노선(그림 4e), p-type CuO 나노선(그림 4f), 국소열 가열법에 의해 제조된 ZnO 및 확대된 ZnO 나노선(그림 4g 및 4h), ZnO 나노클러스터(그림 4i)의 이미지를 그림 4에서 확인할 수 있다.



▶▶ 그림 4. (a) 알루미늄 기판 위에 직접 성장시킨 결정화된 ZnO 나노섬유의 SEM image, (b) Co₃O₄가 첨가된 ZnO 나노섬유의 SEM image, (c) Pt가 첨가된 SnO₂ 나노섬유의 TEM image, (d) 서로 다른 농도의 Au가 첨가된 In₂O₃ 나노섬유의 TEM image, (e) 단일 Nb₂O₅ 나노섬유의 TEM image와 표시된 구역의 고배율 TEM image 및 결정 구조, (f) CuO 나노선의 SEM image, (g) 국소적 열처리에 의해 합성된 ZnO 나노와이어의 SEM image; (h) (g)의 확대된 SEM image, (i) 단축으로 성장한 ZnO 나노선의 SEM image

1차원 나노선 센서어레이 정밀히 가스 분석

〈그림 4〉에서 설명된 단결정 금속산화물 나노선 이외에도, 최근에는 전기방사법으로 제조된 다결정 나노섬유 소재가 전자코 감지소재로 크게 주목 받고 있다. 특히 전기 방사법을 이용하면 다종의 복잡한 조성비를 갖는 금속산화물 반도체 나노섬유 소재를 대량으로 제조하는 것이 가능하다. 전기방사 장치는 액상의 점성을 지닌 전구체를 밀어낼 수 있는 실린지 펌프, DC 파워 서플라이, 나노파이버를 뽑아 내기 위한 바늘 및 집지된 하부 기관으로 구성된다.

고분자는 세라믹 전구체를 담지하는 거푸집 역할을 하게 되며, 전구체·고분자 복합 나노섬유 방사 후에, 고온 열처리를 통해 거푸집 역할을 하는 고분자를 제거시킨다. 이어 금속염 전구체를 산화시켜 금속산화물 나노섬유를 형성하게 된다. 이러한 전기방사법은 〈그림 5〉와 같이 전구체의 종류를 바꿔줌에 따라 매우 다양한 금속산화물 반도체 나노섬유를 합성할 수 있기 때문에 다중어레이를 구성하는 소재로 매우 적합하다.

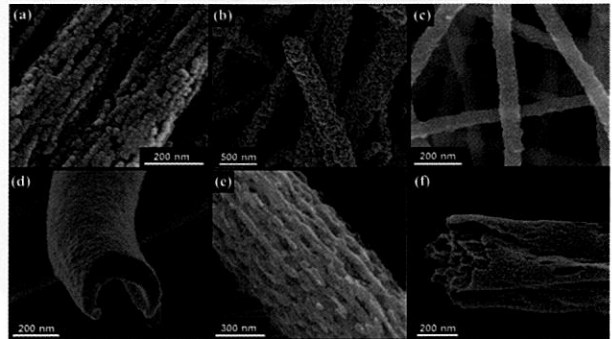
〈그림 4〉와 〈그림 5〉에서 언급된 다종의 1차원 나노선 또는 나노섬유는 〈그림 6a〉와 같이 저항의 변화를 측정할 수 있는 센서전극 위에 네트워크 형상으로 코팅되어 나노선 센서를 구성하게 된다. 이러한 센서들은 적게는 4종, 많게는 20종의 어레이를 구성하게 되며, 이를 통해 다종의 가스들이 동시에 존재하는 환경 하에서 정밀하게 타깃 가스를 분석할 수 있다.

질병 진단 전자코, 모바일 기기 형태로 진화

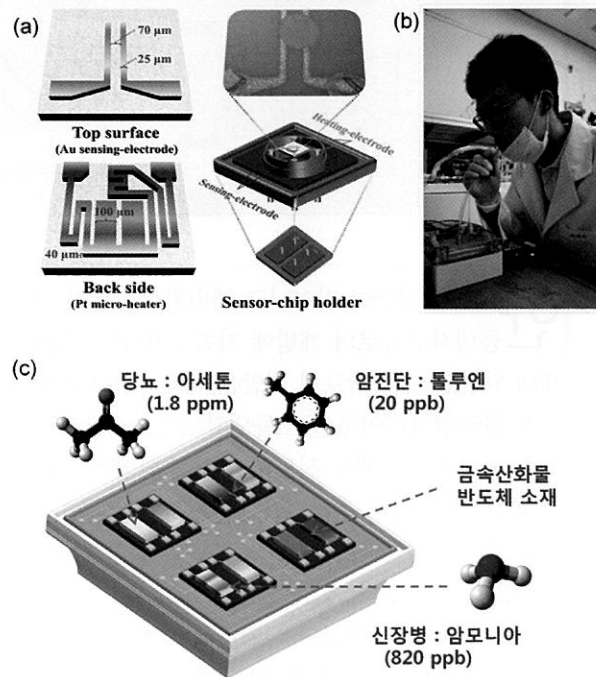
최근 1차원 나노선 내지는 나노섬유로 구성된 초고감도 가스센서 어레이는 인체에서 배출되는 날숨 속 휘발성 유기화합물(VOC) 가스들을 분석하여 질병을 진단하는 질병진단 센서로 진화하고 있다. 인간의 날숨에는 200여 종의 휘발성 유기화합물 가스들이 포함되어 있는 것으로 보고되고 있다. 날숨 속에 포함된 휘발성 유기화합물 가스들은 특정 질병에 대한 생체표지인지 역할을 하는데 암과 신장병, 당뇨병을 가진 환자의 경우 각각 톨루엔과 암모니아, 아세톤의 가스 농도가 정상인보다 더 높게 날숨에서 배출된다.

특히 이러한 날숨 속 휘발성 유기화합물 가스들을 실시간으로 진단하기 위해서는, 사람들이 날숨으로 불 수 있는 15초 이내에 가스 반응이 완료되어, VOC 가스 농도를 정확하게 분석하는 것이 중요하다. 이러한 고속반응 및 ppb 레벨 측정이 가능한 초고감도 나노센서들이 개발되면, 〈그림 6b〉에서와 같이 날숨 가스를 실시간으로 분석하여, 〈그림 6c〉에서 보이듯이, 당뇨, 암, 신장병 등을 한번의 날숨가스 주입으로 동시에 진단하는 것이 가능해질 수 있다. 따라서 전자코의 개발은 유해환경의 모니터링뿐만 아니라, 개인의 질병을 관리하는 데도 유용하게 사용될 수 있다.

환경유해 물질의 모니터링과 날숨에 포함된 휘발성 유기화합물 가스를 분석하여 당뇨, 암, 신장병 등과 같은 질병을 정밀하게 진단하는 센서(전자코)는 스마트폰과 같은 휴대형 기기와 접목되어 집적화가 이루어지거나, 모바일 기기 형태로 진화해 나갈 것이라 판단된다. 높은 정밀도와 고속 진단이 가능한 전자코 개발을 위해서는 감지소재의 고성능화와 어레이 제작기술, 신호처리 기술이 동시에 완성되어야 하며, 인간의 후각 기능을 대신할 수 있는 초고감도 전자코의 상용화가 센서 기술의 발달과 함께 이루어질 것이다. **ST**



▶▶ 그림 5. 전기방사법으로 제조된 (a) SnO₂ 나노섬유, (b) WO₃ 나노섬유, (c) SrTi_{0.65}Fe_{0.35}O_{3-δ} 나노섬유, (d) WO₃ 나노튜브, (e) Zn₂SnO₄ 나노섬유, (f) 다공성 SnO₂ 나노섬유



▶▶ 그림 6. (a) 나노선 및 나노섬유 센서소재가 코팅된 센서전극 (b) 날숨가스 주입 및 날숨 속 휘발성 유기화합물 가스 분석 (c) 멀티-어레이를 이용한 질병진단 센서