

# 반도체 나노선 기반 전계효과 트랜지스터 방식 가스 센서의 기술 동향

최명식 박사과정, 김현우 교수 (한양대학교 신소재공학과)

## 1. 서론

현대 사회에서 가스 센서는 안전 관리 장치 중 중요한 요소로 손꼽힌다. 그 이유는 인간이 갖고 있는 신체 기관으로는 유독 가스의 정확한 종류와 정량적인 농도를 알기엔 한계가 있고, 우리 생활 환경에서 많은 종류의 유독하고 위험한 가스가 존재하고 있기 때문이다. 이에 따라 일반 가정, 상업 공간, 산업 현장에서 가스 센서의 필요성이 증가하고 있고 소재의 물리적, 화학적 특성을 이용한 가스 센서의 개발이 활발히 진행되고 있다 [1].

가스 센서는 여러 분야에서 활용되고 있다. 일상생활에서 쓰이는 가스 센서의 대표로 음주 측정기가 있다. 알코올 센서를 이용한 음주 측정기는 운전자의 음주 상태를 측정하여 음주 운전으로부터 일어나는 교통 사고를 예방하는데 사용되고 있다. 또한, 산업 현장과 일상 생활에서는 유독한 가스와 가연성 가스의 누출 모니터링에 사용되고 자동차 분야에서는 연소 장치 및 배기 가스 검출에 사용된다. 의료 분야에서는 CO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub> 센서를 이용하여 환자의 호흡기 체계 모니터링에 사용되고 있다. 또한, 앞으로 스마트 빌딩, 환경 친화 에너지 장치, 무선 센서 네트워크 시스템 등 많은 곳에 응용될 것으로 기대된다. 글로벌 가스 센서 시장은 2018년 23억 달

러 (USD)를 달성할 것으로 예상된다 [2].

가스 센서 분야에서는 목표 가스 분자를 감지하는 active element가 집중적으로 연구되고 있다. 예를 들면, 몇 가지 반도체 물질의 resistance는 가스 분자의 존재로 인해 급격한 변화를 보이는데 이 부분을 집중적으로 연구하고 있다. 반도체 물질의 전도도는 carrier concentration과 carrier mobility에 의해 결정되고 가스 분자의 흡착은 이 두 가지 요소에 영향을 주어 가스 센싱을 할 수 있도록 만든다. Oxygen vacancies의 존재 때문에 넓은 band gap을 가진 SnO<sub>2</sub>, ZnO 등의 물질은 반도체적 성질을 갖고 n-type 거동을 보인다. Oxygen vacancies는 shallow states 이고 n-type donors 역할을 한다. 인접한 양이온의 bonding electrons는 쉽게 없어지고 conduction band로 이동한다. 따라서 free electron concentration이 높다. 입자들은 oxygen vacancy보다 oxide surface에 묶여 있는 것을 선호한다. 몇몇 oxygen과 같은 분자들은 oxide surface에 charge acceptors로써 존재한다. 이와 같이 conduction band의 free electron은 공기중의 oxygen chemisorption에 의하여 흡착되고 고정된다. 따라서 oxide의 전도도 또한 낮아진다. 그 결과 산소 내부의 free electron은 표면에 묶여진 electron과 균형을 이룬다. 이 균형은 산화성

가스 또는 환원성 가스의 노출 정도에 의해 달라진다. 산소의 resistance는 가스 분자의 흡·탈착에 의해 조절되고 이 변화는 가스 감지에 사용된다. 무기물 반도체의 resistance 변화에는 carrier concentration의 변화가 중요한 변수로 작용하고 유기물 반도체는 carrier mobility가 중요한 요소로 작용한다 [3].

저항식 가스센서의 주요 신호는 sensing element의 표면에서 일어나는 화학 반응으로부터 온다. 그러므로 active material은 부피 대비 표면적이 넓을수록 가스 감지에 더 좋다. Single-walled carbon nanotubes 같은 물질은 높은 부피 대비 표면적 비율을 가지고 있어 높은 산소 감도 특성을 보인다. 매우 작은 크기의 multi-crystalline grains로 구성된 metal-oxide 박막들은 오래전부터 가스 센서 물질로 사용 되어왔다. 1991년 Yamazoe 연구팀은 SnO<sub>2</sub>의 grains를 축소하여 센서 특성을 향상시키는 결과를 얻었다. 대기 상태에서 metal oxide의 나노 grains는 마이크로 grains보다 낮은 carrier concentration을 가진다. 이로 인해 target 가스에 노출되었을 때의 전도도 변화가 더 크게 나타났다. 여기에는 두 가지 이유가 있다. 첫 번째는 나노 grains의 박막이 electrons의 감소로 인해 매우 낮은 base carrier concentration을 가진다. 두 번째는 많은 electrons가 높은 부피 대비 표면적 비율을 가짐으로 인해 conduction band로 이동하여 활성화가 된다. 이러한 점으로 보아 작은 크기의 나노 물질 구조가 가스 센서로서 높은 감도를 나타내는데 중요한 역할을 한다고 볼 수 있다 [4].

일차원 반도체 나노구조는 일반적으로 vapor transport, hydrothermal methods 등의 방법으로 합성할 수 있고, lithography, nanoimprint methods 등의 방법으로도 또한 제작할 수 있다. 일차원 반도체 나노구조는 독특한 전기적, 광학적, 기계적 특성을 가지고 있어 이로 인해 여러 방법들로 연구되고

있다. 나노선의 부피 대비 표면적 비율은 대략  $2/r$ 로 추정된다. 여기서  $r$ 은 나노선의 지름을 나타낸다. 지름이 줄어들면 부피대비 표면적 비율은 급격히 증가한다. 게다가 나노선은 grains에 비해 높은 가로세로 비율을 갖고 있어 carrier가 길이 방향으로 이동하기 때문에 낮은 resistance를 가진다. 최근에 이러한 나노선 기반 가스 센서의 연구가 활발히 진행되고 있다. 높은 감도와 낮은 resistance을 가지는 가스 센서는 실제 어플리케이션을 위해 반드시 필요한 요소이며, 이는 반도체식 나노선을 이용하여 적용할 수 있다. 또한 나노선은 소형화된 가스센서 적용에 적합하다 [5].

작동 메커니즘과 소자 구조에 의하면, 반도체 나노선 가스센서는 전도성 (conductance)이 변하는 타입과 전계효과트랜지스터 (Field Effect Transistor; FET) 타입으로 분류된다. 전도성이 변하는 가스 센서는 센싱 물질이 목표 가스에 노출되었을 때의 resistance 변화에 의존한다. 여기에 센싱 물질의 반응성을 증가시키기 위하여 local heater를 장착하여 온도를 증가시킨다. 이전에 주로 사용되어 온 taguchi type 가스 센서는 센싱 물질이 metal oxide 박막인데 비해 현재는 물질을 나노선으로 교체하여 연구하고 있다. FET 가스 센서는 목표 가스에 센싱 channel이 노출되었을 때의 FET parameter 변화로 측정한다. FET parameter는 전류 변화를 측정하는 방법과 threshold voltage나 sub-threshold swing을 측정하는 방법이 있다. 이는 resistance 변화를 감지하는 전도성 가스센서와는 다르다. FET 가스 센서에는 흥미로운 특징이 있는데 첫 번째는 FET 센서는 상온에서 작동이 가능한 반면 저항변화 센서는 200~400℃에서 작동하는 점이다. 두 번째는 감도나 선택적인 센싱을 위하여 표면에 다양한 센싱 물질들의 적용이 가능하다는 점이다. 세 번째는 매우 작은 크기와 마이크로 제조 기술을 이용하여 더욱 강력한 센싱 성능을 가지는 모양으로 나노선

을 배열할 수 있다는 점이다.

본고에서는 반도체 나노선 기반 FET 가스 센서에 대해 기술하려 한다. 그림 1에서는 더 높은 감지를 위해 나노선의 carrier concentration 조절을 하는 세번째 게이트 전극을 사용한다. 감지 재료 물질로는 단일 나노선 또는 네트워크 박막이 사용됐다. FET는 타겟 가스의 종류와 가스 분자 농도를 측정한다. 게다가 나노선 FET 가스 센서는 MEMS 기술을 이용하여 매우 작은 스마트 시스템에 적용될 수 있을 만큼 작게 만들 수 있다. 섹션 2에서는 반도체식 나노선 기반 FET의 메커니즘을 간략히 다뤘다. 섹션 3는 최근 연구 동향에 대해 기술하였다. 마지막 섹션에서는 향후 연구 방향에 대해 기술하였다. FET 가스 센서는 보통 MOSFET을 의미하는데 Si 또는 SiC channel을 주로 이용한다. 반면 여기서 다루는 channel은 나노선을 기반으로 한 FET 가스 센서이다 [6,7].

## 2. 반도체 나노선 기반 FET 가스센서 제조 및 작동 메커니즘

### 2.1 구조 및 제작

나노선 FET에 기반을 둔 가스 센서는 일반적으로 그림 1에 있는 구조를 가지고 있다. MOSFET 센서는 센싱 영역으로 들어가는 분자들이 positively 또는 negatively charge 되면서 전기장에 직접적인 영향을 주는 원리에 의해 작동한다. 각각의 charge된 입자들은 트랜지스터에 직접적으로 영향을 주는데 이러한 방식은 MOSFET 신호 내의 변화를 만들어서 패턴 인식으로 해석된다. top-gate MOSFET 가스센서와 다르게 나노선 FET 가스센서는 보통 bottom-gate 구조를 이용한다. 이러한 구조를 이용하여, channel은 센싱 요소로서 타겟 가스 분자의 접근이 가능하게

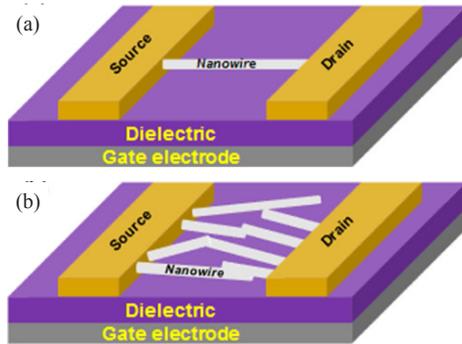


그림 1. 나노선 기반 FET 가스센서 모식도. (a) 단일 나노선을 사용한 채널, (b) 네트워크된 나노선을 사용한 채널.

된다. 단일 나노선 또는 나노선 네트워크 필름은 센싱 물질로서 작동한다. 이러한 디바이스들의 제작 과정은 나노선 합성 과정과 FET 디바이스 제작과정으로 나뉜다 [6].

나노선을 합성하기 위한 방법은 크게 top-down 방법과 bottom-up 방법으로 나눌 수 있다. Top-down 방법은 나노선을 박막으로부터 얻을 수 있다, 반면에 bottom-up 방법은 나노선을 원자 또는 분자 precursors로부터 얻을 수 있다. 실리콘 나노선은 top-down 방법을 통해 얻을 수 있는 전형적인 물질이다. 그러나 실리콘을 제외하고, metal oxide와 같은 다른 반도체 나노선은 top-down 방법으로 합성하기가 어렵다. 이러한 나노선들은 주로 vapor phase 또는 liquid phase growth method 등 여러 bottom-up 방법을 통해 제작된다. Chemical vapor deposition (CVD)와 vapor transport growth는 두 가지 주요 vapor phase method인 반면 template-assisted deposition과 hydrothermal synthesis는 전형적인 liquid phase method이다. 이러한 연구는 이미 많은 연구를 통해 증명되었다 [8].

나노선 FET 가스 센서는 나노선의 합성 방법에 따라 제작 방법이 달라진다. 이러한 이유는 나노선을 기관으로부터 다른 곳으로 옮

기는 것이 필요하기 때문이다. 리소그래피 공정으로 합성된 Si 나노선을 이용하는 것과 같은 top-down 방법의 경우, 나노선 합성은 디바이스 제작 과정과 밀접한 관련이 있다. 이와 반대로, 만일 나노선이 bottom-up 방법으로 합성된다면, 나노선을 최종 디바이스 기판으로 옮겨져야만 한다. 이것은 매우 어려운 공정이고 여전히 많은 연구가 필요하다. 가장 간단한 방법은 나노선을 액체에 분산시킨 후에 기판위에 떨어트리듯 뿌리는 것이다. 이러한 접근 방법은 나노선을 어떠한 컨트롤이나 순서 없이 그냥 기판 위에 놓는 것이다. Dielectrophoretic alignment와 같은 다른 방법들이 나노선 옮기는 프로세스를 향상시키기 위해 개발되고 있다. 전극은 보통 리소그래피를 이용한 금속 증착으로 제작된다. 포토 리소그래피와는 다르게 전자빔 리소그래피는 좀 더 정확도가 높은 패턴을 얻을 수 있다. FIB (Focused Ion Beam)/EB (Electron Beam) 시스템은 이온이나 전자빔을 이용하여 메탈 유기물 precursors의 분해를 유도하고 메탈을 미리 설정한 모양으로 위치시킨다.

위의 방법들 외에도, 금속 촉매를 이용하여 나노선을 응용된 형태로 만들 수 있다. 예를 들어 나노선에 nanoparticles 또는 branch를 부착하는 형태이다. 이 과정은 나노선을 성장시킨 후 직접적으로 이루어 질 수도 있고 또는 최종 기판으로 나노선을 옮긴 후에 이루어 지기도 한다. 전자의 경우는 제한이 별로 없고 화학적 방법과 물리적 방법이 모두 적용 가능하다. 후자의 경우는 evaporation 또는 sputtering과 같은 물리적 방법이 선호되는데 그 이유는 최종 디바이스와의 접촉력을 확실하게 하기 위해서다.

## 2.2 작동 메커니즘

나노선 FET 가스 센서는 가스 분자가 나노선 표면에 흡·탈착되어 FET의 channel 전

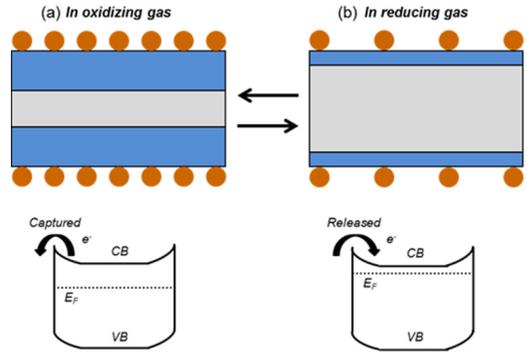


그림 2. n-type 나노선의 (a)산화성 가스, (b) 환원성 가스 반응 메커니즘 모식도와 에너지 band gap 모식도.

도도를 변화시키는 원리로 작동한다. 이러한 변화는 carrier concentration, carrier mobility, 사용된 재료에 의하여 변화한다. 반도체의 전도도는 free carriers concentration과 mobility와 관련이 있다고 알려져 있다. 실리콘 또는 다른 복합 반도체와 같은 완벽한 결정의 경우, free carriers는 다른 위치로 이동한다. 결정 balance는 보통 lattice vibration에 의해 균열이 가게 되고 이는 carrier의 mobility를 제한한다. 이러한 물질에서 drift와 conductance에 의한 carrier는 주로 carrier concentration에 의해 이동된다.

Metal oxide의 경우, 가스 분자에 의한 carrier concentration의 조절은 가스센싱의 주요 메커니즘이다. 그림 2는 n-type oxide 나노선이 산화성 가스와 환원성 가스에 있을 때의 예시이다. 산화성 가스의 분위기에서, conduction band에 있는 free electrons의 일부는 표면으로 잡아당겨지고 free electrons의 농도가 감소한다. 이와 반대로 환원성 가스 분위기에서, 표면의 반응 때문에 몇몇 표면에 잡혀있던 electrons는 conduction band로 풀려나서 free carrier가 된다. 그러므로 oxide 나노선의 전도성은 표면 화학 프로세스로 조절될 수 있다 [5].

FET 가스센서에서 이러한 프로세스는 gate voltage로 조절이 가능하다. 일반적인 전도성을 측정하는 가스 센서와는 다르게, 나노선 FET 가스 센서에서의 free carrier concentration는 센싱 능력을 향상시키기 위해 조절이 가능하다. 먼저, mobility 특성은 선택성을 위한 가스의 타입에 의존한다. 게다가, 감도는 gate voltage를 최대 전도 레벨의 값으로 세팅하여 최대의 전도성 변화를 통해 확인할 수 있고 threshold voltage와 sub-threshold swing 등도 센싱 프로세스를 확인하기 위해 사용될 수 있다.

### 2.3 장점

가스 센서에서 중요한 요소는 sensitivity, selectivity, response time, stability 등이 있다. 반도체 나노선은 이러한 요소들에 좋은 특성을 보이는 독특한 시스템이다. 먼저, 나노선의 표면은 가스 환경에 완전히 노출되어 있다. 높은 부피 대비 표면적 비율을 가지는 것으로 인해 높은 sensitivity를 기대할 수 있다. 낮은 레벨의 기본 전도성을 조절함으로써, 매우 높은 sensitivity를 얻을 수 있다. 게다가, selectivity를 위해서 금속 나노파티클을 나노선 표면에 쉽게 붙일 수 있다. Heating, light irradiation 뿐만 아니라 gate voltage를 사용함으로써, 완전히 노출된 나노선 FET 센서의 response time은 향상될 수 있다 [9].

## 3. 반도체 나노선 기반 FET 가스센서

SnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 비롯한 다양한 반도체 나노선들은 FET 가스 센서로의 응용을 위해 많은 연구가 진행되었다. FET 가스 센서에 사용된 물질의 종류에 따라 네 개의 부분으로 나누어 SnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si 나노선의 순서로 설명할 것이다.

### 3.1 SnO<sub>2</sub>나노선 기반 FET 가스센서

SnO<sub>2</sub>를 기반으로 한 가스 센서는 최근 가장 널리 쓰이는 solid state sensor이다. 1962년에 Taguchi 연구팀은 porous SnO<sub>2</sub> 물질을 이용한 가스 센서에 대해 일본 특허를 신청했고, 이는 SnO<sub>2</sub> 가스 센서의 시초가 되었다. 수많은 시도 끝에 SnO<sub>2</sub> 기반 가스 센서는 1968년 시장에 출시되었다. 나노 결정의 지름이 줄어들어 따라 더 큰 resistance 차이가 나타난다고 알려져 있다. Single-crystalline SnO<sub>2</sub> 나노선을 합성할 수 있게 되자, 마이크로 제조 기술에 힘입어 이 물질을 FET 가스 센서에 응용하는 연구가 가능하게 되었다. FET 가스 센싱에 관한 많은 연구는 SnO<sub>2</sub> 나노선을 이용해 이루어졌다고도 할 수 있다.

Moskovits 연구팀은 그림 3(a)에서 보여지는 바와 같이, 일반적인 SnO<sub>2</sub> 나노선 FET 가스 센서에서 oxidation의 속도와 정도, 그리고 나노선의 표면에서 이루어지는 환원 반응이 gate voltage를 통해 나노선 속의 electron concentration을 변화시키면서 조절할 수 있다고 발표했다. 이것은 나노선 FET 가스 센서만의 특징적인 요소이다 [10].

디바이스의 response는 서로 다른 세 가지의 가스 분위기에서 실험값을 얻었다. N<sub>2</sub> 가스만을 포함하고 있을 경우에는, 그림 3(b)와 같이 나노선의 표면에서 oxygen이 열에 의해 떨어져나와 surface vacancy를 형성한다. oxygen 흡착에 의해 묶여진 electrons는 열에 의해 conduction band로 이동하여 전류를 증가시킨다. t1에서 가스 기류에 oxygen이 유입되면 oxygen이 SnO<sub>2</sub> 표면의 vacancy site에 흡착되고, vacancy 근처에 모여 있어 conduction band로의 활성화가 용이한 electrons는 다시 갇히게 된다. 이 electrons는 더 이상 conductance에 기여할 수 없기 때문에 전류는 감소한다. t2에서는 CO 가스가 유입되는데, 이는 oxygen ion과 표면에서 반

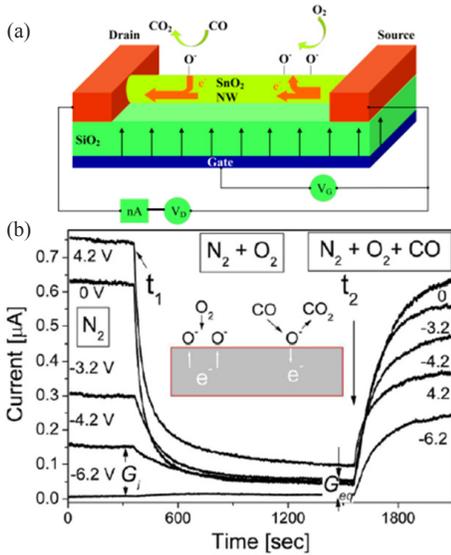


그림 3. (a) SnO<sub>2</sub> 나노선 FET 가스센서 모식도, (b) 세 가지 가스 분위기에서의 current-time 그래프 [10].

응하여 새로운 donor state로 작용할 oxygen vacancy를 형성한다. 나노선 channel에 흐르는 전류는 다시 증가한다. 이를 통해 gate voltage를 이용하면 gas response curve를, 특히 decaying과 rising 구간에서의 gas response curve를 조정할 수 있음을 알 수 있다. Oxygen과 표면에서 화학반응을 할 수 있는 electrons의 개수를 변화시킴에 따라 산화 속도와 oxygen 흡착의 정도를 조절할 수 있다. Gate voltage가 적절하다면 디바이스의 sensitivity는 매우 높을 것이다. 이들의 결과는 나노선 속의 carrier concentration을 조절하는 것이 표면에서의 화학반응에 영향을 미치며, 나노선 FET 가스 센서에서 중요함을 보여줬다.

산화물에 catalytic metal nanoparticles를 부착하는 것은 산화물의 표면을 활성화하는 데에 매우 효율적인 방법이다. 따라서, 순수한 SnO<sub>2</sub> 나노선의 센싱 특성은 metal decoration을 통해 더욱 더 향상될 수 있다.

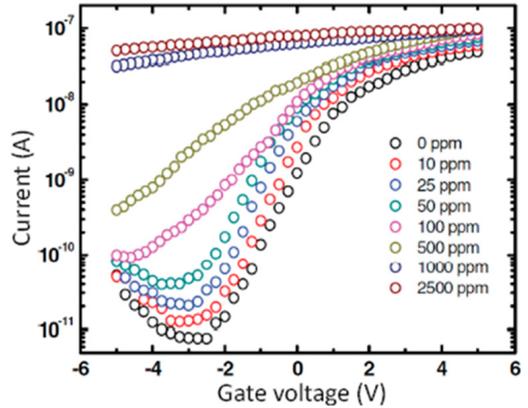


그림 4. 100℃에서 Pd nanoparticles가 부착된 SnO<sub>2</sub> 나노선의 다양한 H<sub>2</sub> 분압에서 측정된 transfer characteristics [11].

Pd-nanoparticle이 부착된 SnO<sub>2</sub> 나노선을 channel로 이용하여, Moskovits 연구팀은 디바이스가 depletion region에서 작동할 때 H<sub>2</sub>에 대한 이례적으로 높은 감도를 얻었다. 그림 4는 Pd nanoparticles가 부착된 SnO<sub>2</sub> 나노선에 대해 100℃에서 다양한 H<sub>2</sub> 분압에서의 transfer characteristics를 보여준다 [11].

-3 V의 gate voltage에서, channel 전류는 H<sub>2</sub>의 영향을 많이 받는다. H<sub>2</sub> 분압이 0부터 2,500 ppm까지 증가함에 따라 전류는 약 105배 증가했다. 이러한 변화는 매우 큰 것이다. Transfer curves에서 보면, 서로 다른 조건에서의 carrier concentration를 알 수 있다. 디바이스의 H<sub>2</sub>에 대한 response는 나노선 channel에서의 carrier concentration 증가와 직접적으로 연관되어 있음을 알 수 있다. H 원자들은 다양한 표면 공간에서 반응하여 나노선의 표면 밑으로 확산 할 수 있고, free carrier density를 증가시키는 donor site를 형성 할 수 있다. 그림 4의 그래프에서 보면, gate voltage가 threshold voltage와 같은 값일 때 디바이스가 최대의 response를 보인다는 것을 알 수 있다. 이 연구는 SnO<sub>2</sub> 나노선 FET 가스 센서에서 gate와 metal catalytic

nanoparticles의 부착이 센서의 response를 효과적으로 증가시킬 수 있음을 보여준다.

$\text{SnO}_2$  나노선 FET 가스 센서를 보면, gate voltage에 따라 가스에 대한 response가 변화하는 것을 이용해 센싱 성능을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 이는 channel의 기본 조건이 고정되어있는 일반적인 two-terminal conductometric 가스 센서와는 확연히 다르다. 또한, gate voltage의 조절과 catalytic metal 부착의 효과를 합하면 매우 높은 sensitivity를 얻을 수 있다. 더 나아가, 나노선 channel의 gate와 온도를 조절하여 가스 selectivity 특성을 향상시킬 수 있다. 이러한 결과들은 나노선 FET 가스 센서에서의 활성 channel은 gate voltage의 변화, catalytic metal nanoparticle의 부착, 그리고 온도에 의해 조절될 수 있고, 성능을 향상시킬 수 있음을 나타낸다.

### 3.2 ZnO 나노선 기반 FET 가스센서

$\text{SnO}_2$ 와 같이 ZnO의 resistance는 가스 분자에 매우 민감하여 기존의 multi-crystalline film 가스 센서가 집중적으로 연구되었다. ZnO 나노선 FET 가스 센서에 대한 다양한 연구가 발표되었지만, 대부분  $\text{SnO}_2$  나노선과 유사하다.

Wang 연구팀은 단일 ZnO 나노선을 이용하여 FET 가스 센서를 제작하고 ultraviolet light를 조사하여 oxygen 센싱 특성을 연구했다. 그림 5(a)에 나타나듯, channel current는 oxygen pressure에 따라 변한다. Oxygen에 대한 FET 가스 센서의 response는 threshold voltage의 이동과 channel current의 변화로 나타난다. Oxygen pressure가 증가함에 따라 current는 감소했고 threshold voltage는 양의 방향으로 이동했다. 또한, oxygen pressure가 증가함에 따라 선형 구간의 기울기가 감소했다. 이러한 결

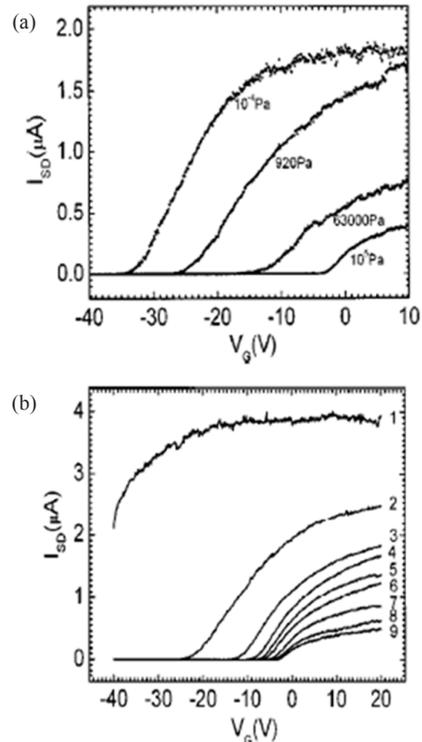


그림 5. (a) 각기 다른 oxygen pressure에 따른 채널 current의 변화, (b) ultraviolet light 조사량에 따른 채널 current의 변화 [12].

과의 원인으로 oxygen pressure에서 나노선 표면을 덮는 oxygen ion 양의 증가를 꼽을 수 있다. 또한, 그림 5(b)에 보여지는 바와 같이, gate voltage와 더불어 ultraviolet light를 조사하는 것이 transfer 특성에 큰 영향을 미친다는 것을 발견했다. 그림 5(b)의 curve 1에서 보이듯, ultraviolet light를 조사하면 photo-generated carrier와 표면에 있는 oxygen ion의 빛 유도로 인한 흡착에 의해 oxygen pressure가 105 Pa일 때의 전류가 매우 증가한다. Curve 2는 ultraviolet light가 꺼지고 1분 뒤의 측정 결과이다. 디바이스가 회복하기 위해서는 거의 30분 가량 소요되었다. 이러한 결과는 band gap 이상의 illumination이 oxide 나노선 channel에 강한 영향을 끼

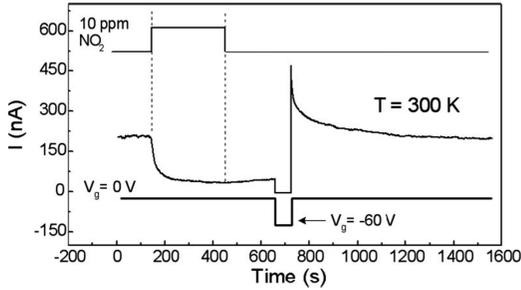


그림 6. 10 ppm NO<sub>2</sub> 가스 and gate potential에 대한 pulse를 나타낸 그래프 [13].

치며, 이는 나노선 FET 가스 센서를 조절하는 또 다른 방법으로 사용될 수 있음을 말해준다 [12].

나노선 channel의 빠른 refresh, 특히 나노선 표면의 빠른 refresh는 상용화에 있어서 매우 중요하다. 나노선 화학 센서를 낮은 온도에서 원상태로 되돌려놓는 것은 매우 어렵는데, 이는 보통 열에너지가 탈착을 위한 활성 에너지보다 작기 때문이다. 하지만, Lu 연구팀은, 그림 6에 보여지듯, gate potential이 가스 sensitivity에 상당한 영향을 끼치는 것에 더불어 나노선 센서를 refresh하는 데에 효과적으로 쓰일 수 있다는 사실을 알아냈다. 10 ppm NO<sub>2</sub> 가스와 gate potential에 대한 pulse가 각각 위와 아래의 curve로 보여진다. NO<sub>2</sub> pulse에 노출되자 나노선의 가로지르는 전류가 점차 감소했다. NO<sub>2</sub> 가스를 끈 뒤에도 전류는 낮은 값을 보이며 매우 천천히 증가한다. -60 V의 gate potential을 가함으로써 전류는 급격히 증가했다가 점차 원래의 전도도 상태로 돌아간다. Refresh 공정은 큰 negative gate potential을 통해 빠르게 진행되었다. 이러한 결과는 gate potential에 대한 이해를 도와준다 [13].

### 3.3 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노선 기반 FET 가스센서

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또한 가스 센서에 널리 쓰이는 물질이

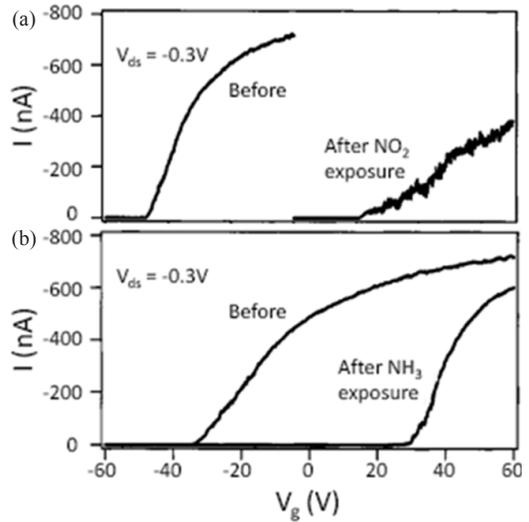


그림 7. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노선 기반 FET 가스 센서의 (a) NO<sub>2</sub> 가스와 (b) NH<sub>3</sub> 가스에 대한 transfer characteristic [9].

고 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노선 FET 가스 센서에 대한 연구가 많이 진행되었다. Zhou 연구팀은 첫 번째로 단일 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노선을 이용한 상온 가스 센서를 연구했다. -0.3 V의 bias에서 100 ppm NO<sub>2</sub> 가스에 노출되면, 그림 7(a)에 보여지듯, transfer characteristic curve의 모양이 크게 바뀌고 threshold voltage가 -48에서 20 V로 이동한다. 이는 NO<sub>2</sub> 가스에 의해 나노선의 free carrier concentration이 급격하게 감소함을 의미한다. 그림 7(b)에서 보이듯, NH<sub>3</sub> 가스에 대해서도 유사한 현상이 관찰된다. NO<sub>2</sub> 가스와 NH<sub>3</sub> 가스에 대한 transfer characteristic은 매우 다름을 눈여겨보아야한다. Working gate voltage가 적절하면 NH<sub>3</sub> 가스 감지에 대한 sensitivity는 105까지도 도달할 수 있다 [9].

selectivity를 구현하기 위해 Liao 연구팀은 nanoparticles의 부착을 통해 더욱 향상된 성능으로 작동하는 나노선 FET 가스 센서를 설계했다. 그림 8(a)에서 보여지듯, 나노선과 일반적인 n-type 산화물 가스 센서는 그 표면에

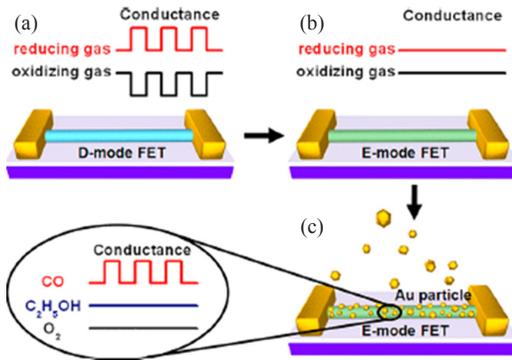


그림 8. (a) 일반적인 산화성 기체와 환원성 기체에 반응하여 conductance가 변화하는 FET 가스 센서, (b) 나노선 채널 조절로 인한 response가 제어된 FET 가스 센서, (c) metal nanoparticles를 부착하여 selectivity가 증가된 FET 가스 센서 [14].

흡착된 가스 분자 사이의 electron transfer에 의해 작동하기 때문에 환원성 분자와 산화성 분자에 대해 각각 conductance의 증가와 감소로 반응할 수 있다. 나노선 channel이 더욱 향상된 성능으로 작동하도록 조절된다면, depletion region을 증가시켜 산화성 가스를 감지할 수 없을 것이다. 나노선 channel의 depletion region을 극한으로 증가시키면, 환원성 가스마저도 감지할 수 없을 것이다. 따라서, 그림 9(b)에서 보여지듯, 디바이스는 산화성 기체와 환원성 기체 모두에 대해 반응을 보이지 않는다. 하지만, 나노선의 표면을 Au, Pt, Ag와 같은 특정 catalytic metal nanoparticles를 부착함으로써 각각 CO, H<sub>2</sub>, ethanol 기체에 대한 sensitivity와 selectivity를 구현할 수 있다. Au가 부착된 경우의 그림이 그림 8(c)에 있다. Mg를 부착한 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노선을 이용한 가스 센서에 대한 실험의 경우, 특정한 한 종류의 기체에 대한 효과적인 response와 더불어 높은 sensitivity, 적은 전력 소비, 그리고 빠른 response time 등을 보였다. 디바이스는 상온에서 작동할 수 있으며 CO와 같은 환원성 기체에 대해서는

sub-ppm-level까지 감지가 가능하다 [14].

### 3.4 Si 나노선 기반 FET 가스센서

FET 가스 센서에서 Si 나노선도 channel로 사용할 수 있다. 표면에 산화물 절연막이 있어 FET와 유사한 형태로 작동한다. 나노선의 표면에 있는 electrostatic potential이 추가 게이트의 channel에 있는 free carrier concentration을 조절한다. 어느 정도의 receptors는 본래 갖고 있는 selectivity에 의하여 감지하는 목표 분자의 감지를 위해서 표면에 기능화가 될 수 있다. 대부분의 경우 나노선의 합성과 디바이스의 제작은 나노선의 이동을 이동하여 합성하기 힘든 산화물 나노선같이 기판을 분리하여 제작한다. 대부분의 Si 나노선은 리소그래피 기술로 만들어지는 것이 특별한 점이라 할 수 있다.

Silicon-on-insulator (SOI) wafer와 nanoimprint 리소그래피는 Talin 연구팀이 제안한 top-down 방식을 이용하여 Si 나노선 FET 가스 센서를 제작한다. P-type의 대면적화, 고집적화된 센서 array를 SEM image를 통하여 나타냈다 (그림 9(a)~(d)). Si 나노선은 76 nm 지름을 갖고 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리를 이용하여 oxidize 시켰다. 나노선 channel은 박막 디바이스와 유사한 mobility를 갖는다. Si 나노선 FET 가스 센서의 NH<sub>3</sub> 기체에 대한 response를 그림 9(e)에 나타냈다. NH<sub>3</sub> 기체의 환원 특성 때문에 threshold voltage는 음의 방향으로 약 5.4 V를 나타냈다. 반면 박막 디바이스는 더 작은 threshold voltage shift를 나타냈다 [15].

Park 그룹은 FinFET와 유사한 제작 공정을 사용하여 two side gates를 갖는 n-type Si 나노선 FET을 제작하였다 (그림 10). 나노선은 열처리와 H bonds과의 부동태화하여 산화시켰다. 디바이스의 채널은 넓이 100nm, 길이 1 μm를 갖는다. Side-gates는

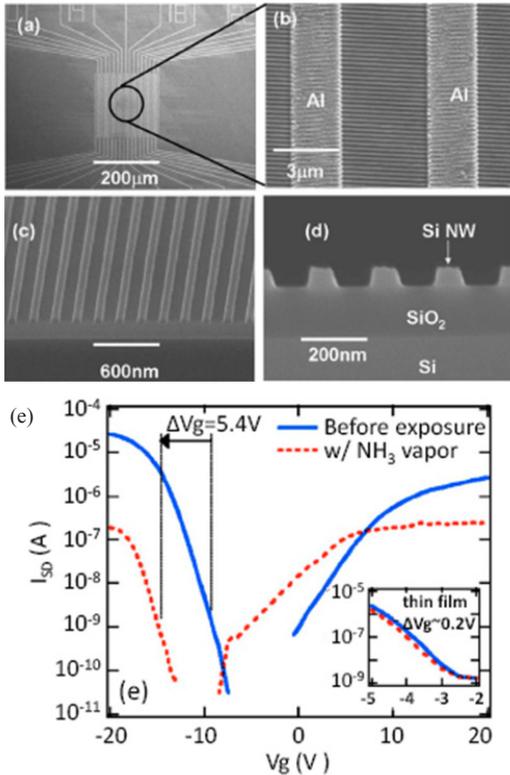


그림 9. (a-d) Si 나노선 기반 센서 array SEM 사진, (e) Si 나노선 FET 가스 센서의 NH<sub>3</sub> 가스에 대한 response [15].

열에 의해 성장된 약 5 nm의 두께의 SiO<sub>2</sub>에 의하여 나노선 채널로부터 절연된다. H<sub>2</sub> 가스의 selectivity와 sensitivity를 증가시키기 위해서 나노선 top surface에 1 nm 이하 두께의 Pd layer를 증착시켰다. 센서 작동하는 동안 two side gates는 같은 voltage를 적용 받는다.

그림 10(b)의 transfer curve는 threshold voltage의 증가와 channel current의 감소를 보여준다. 이는 Pd가 부착된 채널로부터 electrons의 추출이 증가됨을 나타낸다. 그림 10(c)~(d)는 Pd가 부착된 센서가 gate voltage가 H<sub>2</sub> 가스 센싱 특성에 영향을 주는 것을 나타낸다. 가장 높은 감도는 sub-

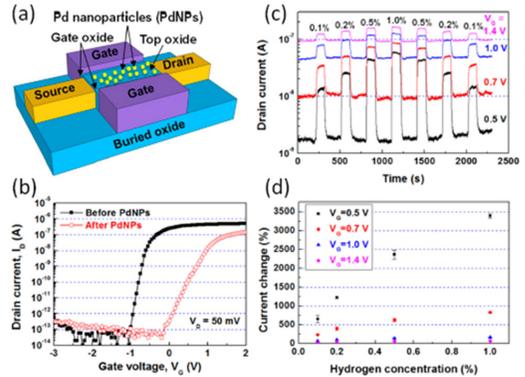


그림 10. (a) Pt nanoparticles가 부착된 Si 나노선 기반 FET 가스 센서 모식도, (b) threshold voltage와 채널 current의 상관 관계를 나타낸 transfer curve 그래프, (c-d) Pd nanoparticles가 부착된 채널의 H<sub>2</sub> 가스에 대한 센싱 특성 [16].

threshold region ( $V_G=0.5$  V)일 때 나타났다. 반면에 pristine Si 나노선 디바이스는 H<sub>2</sub> 가스에 대하여 1% 이하의 감도를 나타냈다. 그리고 H<sub>2</sub> 가스는 Pd 표면에서 H 원자로 분리되고 Pd particle에 확산된다. 계면에서 수소에 의한 dipole layer가 생성된다. Positive dipole layer는 전도도의 증가를 불러온다. Gate voltage로 인한 response는 높은 전자 농도 상태보다 낮은 전자 농도 상태에서 더 높은 response를 얻을 수 있다 [16].

#### 4. 맺음말

최근 많은 연구에서 반도체 나노선 기반 FET 가스 센서에 대해 진행되어져 왔다. 활성 가스 분자는 나노선의 전도도에 영향을 주었다. 산소에 있는 free carrier density나 유기물에 있는 carrier mobility 조절을 통하여 영향을 주었다. 그에 반하여 two terminal을 갖는 일반적인 나노선 가스 센서는 gate electrode로 free carrier density를 조정하

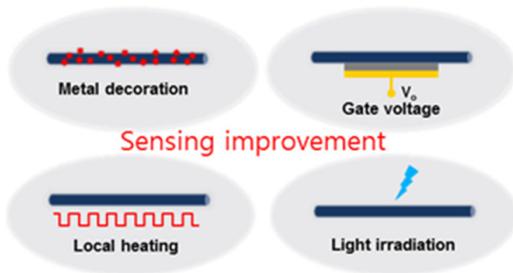


그림 11. 센싱 특성 향상을 위한 주요 방법들의 모식도.

였다. 이 방법으로는 나노선의 free carrier concentration과 활성 분자의 표면 화학 흡착 정도를 조절하여 가스 센싱 특성의 향상을 불러왔다. 이러한 연구는 가스 센서의 적용에 중요한 free carrier concentration과 표면 화학적 성질의 연관성에 대한 나노선 기반 반도체식 가스센서를 이해하기 쉽게 도와준다. 본 기고문을 바탕으로 향후 연구 방향에 대해 두 가지 언급하겠다.

첫 번째로 기본 메커니즘의 조절에 관한 연구 방향이다. 나노선 FET 가스 센서는 나노선 표면에서의 화학 과정이 이동 특성에 영향을 줄 수 있다. 따라서 gate voltage의 적당한 선택에 의하여 나노선의 carrier concentration의 변화로 센싱 특성을 향상시킬 수 있다. 게다가 나노선 channel을 추가하므로써 sensitivity, selectivity, response time, stability 등 의 향상이 가능하다. 또한 metal nanoparticle의 부착, 빛 조사, 히터 장착 등의 방법으로도 효율을 높일 수 있다. Metal nanoparticle의 부착과 히터 장착은 나노선의 표면 에너지를 증가시킬 수 있고, 빛 조사는 carrier concentration의 증가시키고 표면 상태를 본래의 상태로 환원할 수 있다.

두 번째로 디바이스의 제작 관련 연구 방향이다. 나노선을 제외한 모든 FET 가스 센서는 일반적인 마이크로 제조 기술을 이용하여 만들 수 있다. 나노선의 alignment와 patterning의 조절은 나노선 FET 가스 센서

제작에 매우 중요하다. 나노선의 합성은 크게 top-down과 bottom-up 방식으로 나눈다. Top-down 방식은 더 작은 사이즈의 디바이스 크기를 제작할 수 있어야하고 센싱 특성 향상에 대해 더 많은 연구가 필요하다. Bottom-up 방식은 빠른 공정 속도 확보와 고품질 나노선의 대면적화를 위하여 여전히 연구되어야 하는 부분이다.

### 참고 문헌

- [1] Xu, C.N.; Tamaki, J.; Miura, N.; Yamazoe, N. Grain-size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements. *Sens. Actuators B Chem.* 1991, 3, 147-155.
- [2] Gas sensors market—global industry size, share, trends, analysis and forecast, 2012-2018. A report by Transparency Market Research—Albany, NY, USA, 2013.
- [3] Oyabu, T.; Osawa, T.; Kurobe, T. Sensing characteristics of tin oxide thick-film gas sensor. *J. Appl. Phys.* 1982, 53, 7125-7130.
- [4] Yamazoe, N. New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sens. Actuators B Chem.* 1991, 5, 7-19.
- [5] Huang, J.; Wan, Q. Gas sensors based on semiconducting metal oxide one-dimensional nanostructures. *Sensors* 2009, 9, 9903-9924.
- [6] Lundström, I.; Armgarth, M.; Spetz, A.; Winquist, F. Gas sensors based on catalytic metal-gate field-effect devices. *Sens. Actuators* 1986, 10, 399-421.
- [7] Spetz, A.L.; Skoglundh, M.; Ojamae, L. FET Gas-Sensing Mechanism, Experimental and Theoretical Studies. In *Solid State Gas Sensing*; Comini, E., Ed.; Springer: New York, NY, USA, 2009; pp. 1-27.
- [8] Yu, H.-D.; Regulacio, M.D.; Ye, E.; Han, M.-Y. Chemical routes to top-down nanofabrication. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 6006-6018.
- [9] Li, C.; Zhang, D.; Liu, X.; Han, S.; Tang, T.; Han, J.; Zhou, C. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires as chemical sensors. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 1613-1615.
- [10] Zhang, Y.; Kolmakov, A.; Chretien, S.;

Metiu, H.; Moskovits, M. Control of catalytic reactions at the surface of a metal oxide nanowire by manipulating electron density inside it. *Nano Lett.* 2004, 4, 403-407.

- [11] Mubeen, S.; Moskovits, M. Gate-tunable surface processes on a single-nanowire field-effect transistor. *Adv. Mater.* 2011, 23, 2306-2312.
- [12] Li, Q.H.; Liang, Y.X.; Wan, Q.; Wang, T.H. Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors. *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85, 6389-6391.
- [13] Fan, Z.; Lu, J.G. Gate-refreshable nanowire chemical sensors. *Appl. Phys. Lett.* 2005, doi:10.1063/1.1883715.
- [14] Zou, X.; Wang, J.; Liu, X.; Wang, C.; Jiang, Y.; Wang, Y.; Xiao, X.; Ho, J.C.; Li, J.; Jiang, C.; et al. Rational design of sub-parts per million specific gas sensors array based on metal nanoparticles decorated nanowire enhancement-mode transistors. *Nano Lett.* 2013, 13, 3287-3292.
- [15] Talin, A.A.; Hunter, L.L.; Léonard, F.; Rokad, B. Large area, dense silicon nanowire array chemical sensors. *Appl. Phys. Lett.* 2006, doi:10.1063/1.2358214.
- [16] Ahn, J.-H.; Yun, J.; Choi, Y.-K.; Park, I. Palladium nanoparticle decorated silicon nanowire field-effect transistor with side-gates for hydrogen gas detection. *Appl. Phys. Lett.* 2014, doi:10.1063/1.4861228.

저자약력



성명 : 최명식

◆ 학력

- 2014년  
인하대학교 공과대학  
신소재공학과 공학사
- 2016년  
인하대학교 대학원  
신소재공학과 공학석사
- 현재  
한양대학교 대학원  
신소재공학과 박사과정 재학



성명 : 김현우

◆ 학력

- 1986년  
서울대학교 공과대학  
금속공학과 공학사
- 1988년  
서울대학교 대학원  
금속공학과 공학석사
- 1994년  
Massachusetts Institute of  
Technology 전자재료분야  
공학박사

◆ 경력

- 1994년 - 2000년  
삼성전자 반도체연구소  
선임연구원
- 2000년 - 2011년  
인하대학교 신소재공학부 교수
- 2009년 - 2009년  
University of Michigan, Dept.  
of EECS, Research scholar
- 2009년 - 2010년  
Michigan State University,  
Dept. of Chemistry, Adjunct  
visiting associate professor
- 2011년 - 현재  
한양대학교 신소재공학부 교수