

센서응용을 위한 세라믹 나노기공 구조체 형성 및 소재기술

글 _ 하태정, 정신영, 박형호
연세대학교 신소재공학과

1 서론

최근 센서가 소형화, 다기능화 되면서 감지효율의 향상이 필요하게 되었다. 이는 작은 변화량에도 신뢰성 있게 그 변화를 감지해야 하기 때문이다. 온도센서의 경우는 열감지층의 열감지효율 뿐만 아니라 열감지층에 열이 효율적으로 전달되는 것 또한 매우 중요하다. 이것을 해결하기 위해서는 열감지층 주위에 열의 흐름을 억제하여 열감지층으로 열을 집중시킴으로써 가능하다. 이는 열감지층의 주변에 외부층으로 혹은 열감지층 내부에 폐쇄형 나노기공 구조체를 형성하여 단열 효과를 유도, 열감지층으로의 열전달효율을 높임으로 가능하다. 또한 가스센서에서는 가스 감지특성 향상을 위하여 비표면적 증가가 중요한데 이 경우도 나노기공 구조체의 형성을 통하여 비표면적을 증가시킴으로 가스센서의 효율을 높일 수 있다.

International Union of Pure and Applied Chemistry

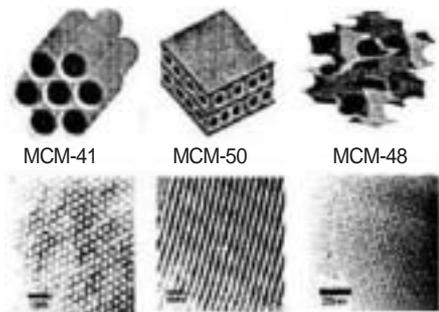


Fig. 1. 모빌사에서 개발된 다양한 M41S군.

(IUPAC) 정의에 의하면 메조기공 (mesopore)은 기공지름이 2~50 nm인 것으로 정의하고 있다.¹⁾ 1992년 미국의 모빌 (Mobil)사에서 M41S 군이라 명명된 새로운 메조 다공성 물질을 발표한 이후(Fig. 1), 이 물질의 폭넓은 응용성이 기대되어 수년간 많은 연구진들에 의해 메조 다공성 물질이 연구 개발되어 왔다.²⁾ 다공성 박막을 통한 단열특성의 응용은 우주 항공 분야, 반도체 분야 등 여러 분야에서 연구되고 있으며, 다공성 박막을 열전재료로 지배 계수의 향상을 위하여 연구하는 사례는 국내외에 몇몇 있었지만, 이를 온도센서의 성능향상을 위하여 연구한 사례는 없었다. 센서 분야에서는 기존에 센서 재료로 쓰이던 반도체 산화물을 메조다공성 물질로 제조하여 감도 향상을 위한 연구가 진행 중이며, 다공성 물질이 가지는 넓은 비표면적을 이용하여 센서의 감도를 높이려는 시도로 SnO₂, TiO₂, ZnO 등이 대표적으로 연구되고 있다. 일본의 나가사키 대학의 Shimizu 연구진은 약 300 m²g⁻¹의 비표면적을 가지는 mesoporous SnO₂와 TiO₂를 합성하여 수소 가스 검출의 감지 능력의 향상을 보고하였으며, 독일의 Justus Liebig 대학의 M. Tiemann 연구진은 mesoporous ZnO를 합성하여 CO 가스와 NO₂ 가스를 검출하는 우수한 센서를 보고하였다.³⁾

이러한 기술이 개발되어 온도센서 및 가스센서에 적용이 된다면 센서의 검출 성능 향상으로 초소형 센서 제작이 가능하게 되며, 이로 인해 여러 가지 검출능력을 가지는 다기능 복합 센서 어레이가 개발될 수 있다. 또한 초소형 센서는 휴대용 센서 그 이상의 효과를 가질 수 있는

데, 의복에 부착하여 smart cloths, 도구에 부착하여 smart tools 를 구현할 수 있으며, 기존의 건물에 embedding 시킴으로 신축에 의하지 않고 리모델링에 의한 smart building을 구축할 수 있다. 따라서 미래사회의 유비쿼터스 시스템 구축에 핵심 기술이 될 것으로 전망된다.

2. 본론

2.1. 온도센서용 폐쇄형 메조기공 구조체의 설계

박막형 온도센서는 작은 양의 열로도 온도 변화를 감지해야 하므로 일반적으로 사용하는 온도센서의 구조에서 열감지층 하부에 메조기공 실리카 박막을 형성하여 하부로 방출되는 열을 열감지층으로 모아줌으로써 열감

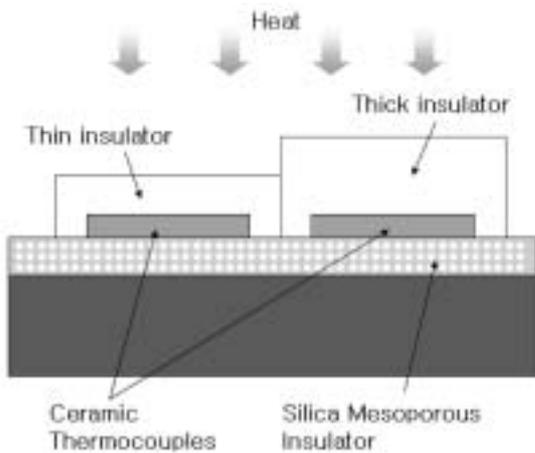


Fig. 2. 폐쇄형 메조기공 실리카 박막이 적용된 온도센서.

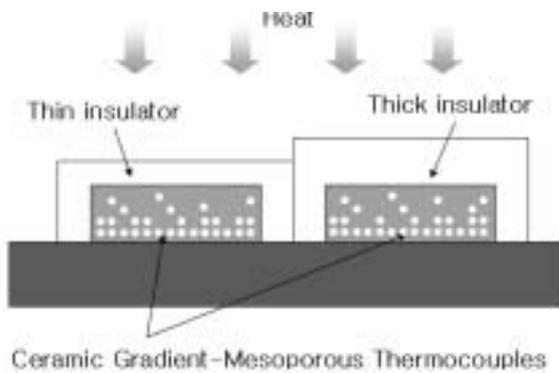


Fig. 3. 폐쇄형 메조기공 열감지층 박막이 적용된 온도센서.

지 효율을 증가시킨다. 조밀한 실리카는 열전도도가 1.38 W/mK 인데 반하여 기공을 40 %를 가지는 메조기공 실리카는 열전도도가 0.35 W/mK로서 1/4 정도의 감소를 보인다. 이렇게 우수한 단열 특성을 보이는 메조기공 실리카 박막을 Fig. 2처럼 열감지층 하부 구조에 적용하였을 때 열감지에 있어서 큰 특성 향상이 예상된다.

또한 Fig. 3처럼 열감지층 자체를 폐쇄형 메조기공구조 박막으로 형성하여 단열 및 열감지를 동시에 수행할 수 있는 온도센서의 구현이 가능하다.

2.2. 온도센서용 단열층으로서의 폐쇄형 메조기공 실리카 (SiO₂) 박막의 제조 및 기공 제어

규칙성 메조기공 실리카 박막은 TEOS (tetraethoxysilane)와 MTES (methyltriethoxy-silane)를 실리카 전구체로 사용하고, Brij-76[®]을 계면활성제로 사용하여 EISA 공정(Fig. 4)을 이용한 졸겔법으로 합성된다.⁴⁾ EISA 공정은 evaporation-induced self-assembly로서 자가집합 공정의 일종이며, EISA 공정은 졸겔법의 한 과정으로 이루어진다. 즉 용액 내에서 증발에 의한 농도 변화를 구동력으로 하여 계면활성제가 마이셀을 이루고 마이셀들이 특별한 외력없이 규칙적으로 집합하게 하는 과정이다.

이렇게 EISA 공정을 이용하여 합성된 졸을 스핀 코팅을 하여 박막화 하며, 열처리를 통한 계면활성제의 열분

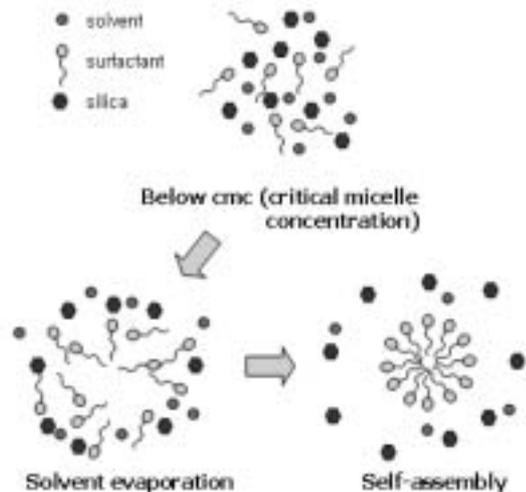


Fig. 4. EISA 공정에 의한 기공 구조 형성.

해로 박막 내에 기공을 형성한다.

메조기공 구조체는 계면활성제의 종류와 전구체 조성, 기타 졸 조성 변화에 따라 다양한 기공 구조를 가질 수 있다. 이러한 조건 변화에 따라 가질 수 있는 기공 구조는 크게 1차원의 라멜라 구조, 2차원의 2D hexagonal 구조, 3차원의 cubic 구조 등이 있다. 실리카 전구체 조성 변

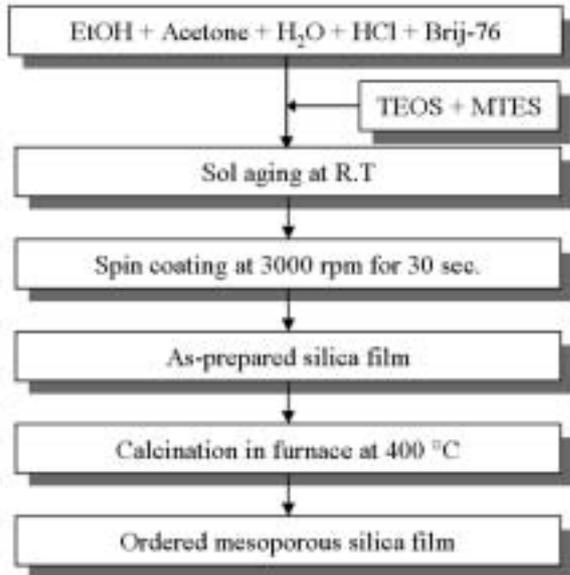


Fig. 5. 규칙성 메조기공 실리카 박막의 합성 과정.

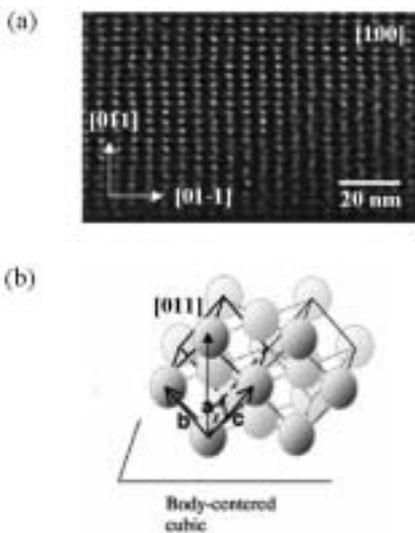


Fig. 6. 규칙성 메조기공 실리카 박막의 (a) 미세구조 및 (b) 기공결정구조.

화에 따라 규칙성 메조기공 실리카 박막을 제조하였을 때 기공구조가 2D hexagonal 구조에서 3D BCC 구조로 변화한다(Fig. 5). 실리카 전구체로는 주로 TEOS와 MTES를 혼합하여 사용하는데, 그 몰 비 변화에 따라 기공 구조의 변화가 나타난다. TEOS와 MTES의 몰 비가 0.8 : 0.2 까지는 2D hexagonal 구조가 유지되다가 0.75 : 0.25 의 몰 비에서는 BCC 구조로 구조 변화가 관찰된다 (Fig. 6).

Fig. 7은 스침각 X선 산란 (GISAXS)의 회절 패턴으로 기공 구조를 분석 할 수 있는 측정법인데, TEOS와 MTES의 몰 비가 (a) 0.9 : 0.1, (b) 0.85 : 0.15, (c) 0.8 : 0.2 까지는 2D hexagonal, (d) 0.75 : 0.25 에서는 BCC 구조가 나타남을 알 수 있다.⁵⁾

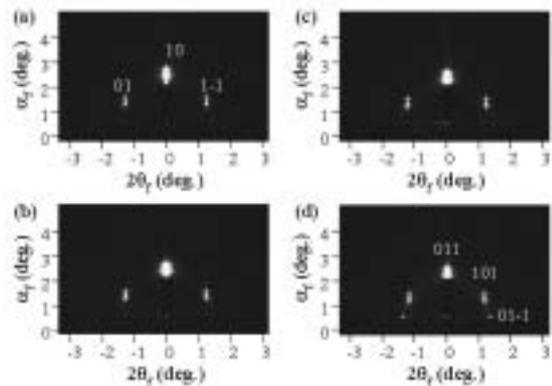


Fig. 7. 실리카 전구체 조성 변화에 따른 기공 구조의 변화 (TEOS:MTES 몰 비; (a) 0.9:0.1, (b) 0.85:0.15, (c) 0.8:0.2, (d) 0.75:0.25)

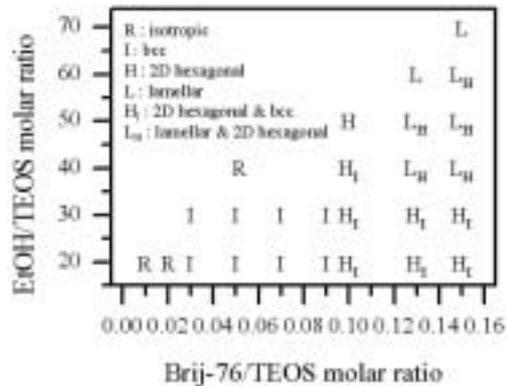


Fig. 8. 졸 조성 변화에 따른 기공구조의 변화.

실리카 전구체의 조성 변화 뿐만 아니라 계면활성제, 용매, 촉매 등의 조성 변화로도 기공 구조를 제어할 수 있다. Fig. 8은 계면활성제와 용매의 조성 변화에 따라 나타나는 규칙성 메조기공 실리카 박막의 기공 구조의 변화를 나타낸 것이다. 계면활성제의 조성이 낮을 때에는 불규칙적인 구조가 나타나지만, 계면활성제의 조성이 늘어날수록 BCC 구조, 2D hexagonal 구조, 라멜라 구조로 변화한다.^{6,8)} 계면활성제의 조성이 큰 영역에서는 혼합상이 나타날 수 있는데, 용매의 조성을 높이면 단일상으로 제어가 가능하다.^{9,10)} 온도센서의 단열층 또는 열감지층으로의 적용에는 메조기공 박막의 단일 특성을 이용하는 것이기 때문에 기공이 연결되어 있는 1차원 구조나 2차원 구조보다는 폐쇄형 기공 구조인 3차원 BCC 구조가 적합하다.

EISA 공정에 의한 메조기공 박막의 경우 계면활성제의 농도 변화에 의하여 기공율도 조절 할 수 있다(Fig. 9). 계면활성제의 농도가 높을 경우 계면활성제에 의하여 생성되는 마이셀의 농도 또한 높아지기 때문에 기공의 양도 많아지게 된다. BCC 기공 구조가 나오는 영역에서는 계면활성제의 일정 농도까지는 계면활성제의 농도에 따라 선형적으로 기공율이 증가하게 된다. 하지만 계면활성제의 농도가 0.07 이상에서는 기공율의 증가가 둔화되는데 이는 너무 높은 기공율에서는 기공 구조의 붕괴가 일어나기 때문이다.¹¹⁾ 따라서 기계적 강도의 하락이 일어

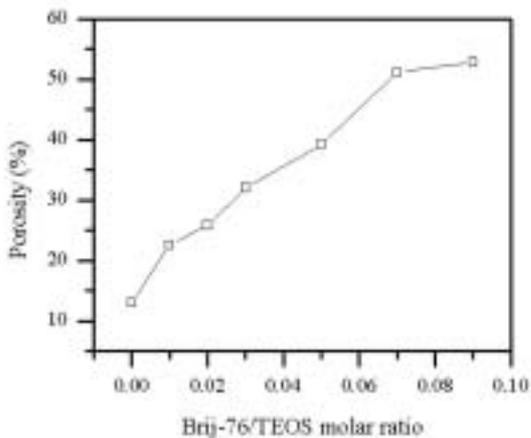


Fig. 9. 계면활성제의 농도 변화에 따른 기공율의 변화.

나지 않을 정도의 계면활성제의 농도 조절이 요구된다.

2.3. 온도센서용 단열층으로서의 폐쇄형 메조기공 알루미늄 (Al₂O₃) 박막의 제조 및 기공 제어

규칙성 메조기공 알루미늄 박막은 Al(OBu)^s₃ (aluminum sec-butoxide)를 알루미늄 전구체로 사용하고, Pluronic P-123을 계면활성제로 사용하여 EISA 공정을 이용한 졸겔법으로 합성된다. 스핀 코팅으로 형성된 박막은 열처리를 통한 계면활성제의 열분해로 내부에 기공

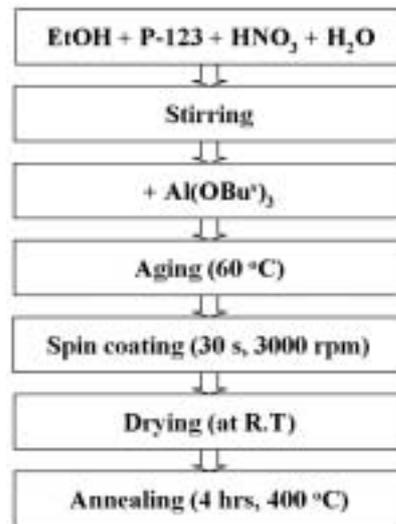


Fig. 10. 규칙성 메조기공 알루미늄 박막의 합성 과정.

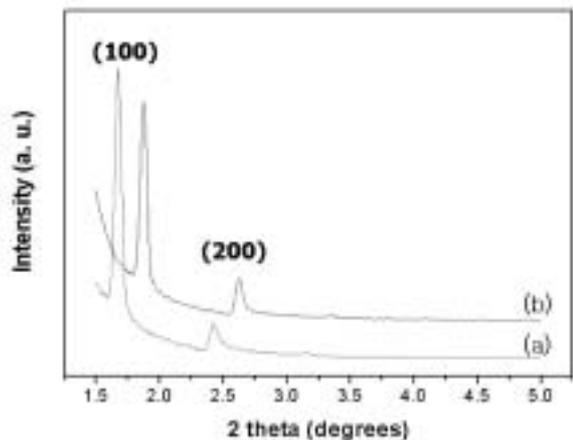


Fig. 11. 규칙성 메조기공 알루미늄 박막의 XRD 패턴에서의 기공 peak: (a) 열처리 전, (b) 열처리 후.

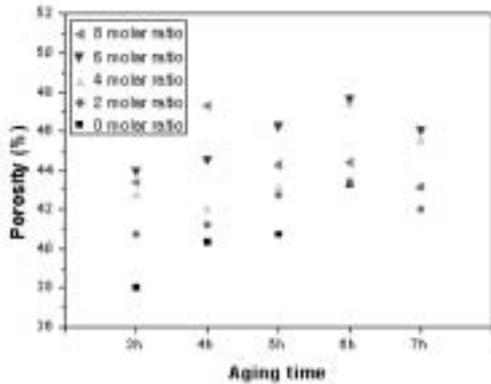


Fig. 12. 물 농도와 숙성 시간 변화에 따른 규칙성 메조기공 알루미늄 박막의 기공율 변화.

이 형성되게 된다.

Fig. 10의 과정과 같이 합성된 규칙성 메조기공 알루미늄 박막의 X선 회절 패턴 측정을 통하여 저각 분석을 하면 Fig. 11과 같이 기공 구조가 규칙적으로 분포함을 알 수 있다.¹²⁾

졸겔법은 가수분해 반응과 축중합 반응에 의하여 반응 정도 및 반응 속도가 결정되는데, 초기 첨가된 물의 조성을 변화하여 가수분해 반응의 조절로 기공 구조를 제어할 수 있다. Fig. 12와 같이 물의 농도와 숙성 시간의 조

Table 1. 계면활성제의 농도 변화에 따른 기공율 변화

물 비	0	0.07	0.14	0.21	0.28
기공율	11 %	27 %	43 %	35 %	30 %

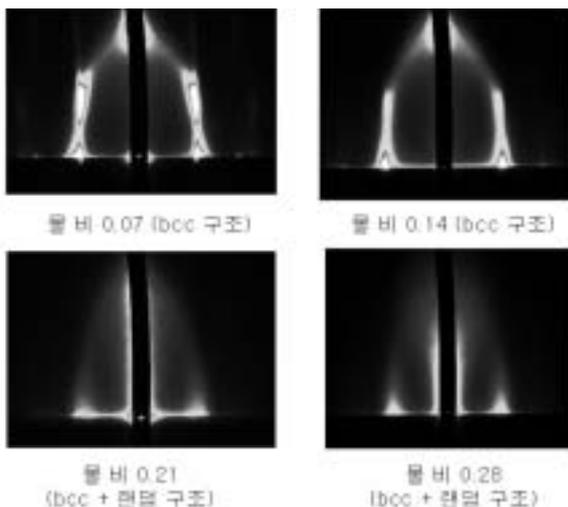


Fig. 13. 계면활성제 농도 변화에 따른 규칙성 메조기공 알루미늄 박막의 기공 구조 변화.

절을 통하여 기공 구조의 규칙성과 기공율을 제어할 수 있다.

메조기공 실리카 박막에서와 마찬가지로 메조기공 알루미늄 박막에서도 EISA 공정을 적용하기 때문에 계면활성제의 농도 변화를 통하여 기공율을 조절할 수 있다. 물 비를 Table 1과 같이 조절하였을 때 0.14 물 비까지는 기공율이 상승하다가 이후 감소하는 것을 관찰할 수 있는데 이는 기공구조의 붕괴에 기인한 것이다.

Fig. 13의 GISAXS 패턴을 통하여 분석해 보면 계면활성제의 물 비가 0.14까지는 BCC 기공 구조를 나타내지만 그 이상이 되면 랜덤 구조가 나타남을 알 수 있다.

기공율과 기공 구조 결과를 종합적으로 분석하여 볼 때, 충분한 기공율을 가지기 위해서는 계면활성제의 농도가 높아야 하지만, 일정 농도 이상부터는 기공 구조 붕괴에 의하여 불규칙적 구조가 나타나면서 기공율의 하락이 나타남을 알 수 있다. 따라서 가장 높은 기공율과 규칙성을 나타내는 0.14의 물 비에서의 메조기공 알루미늄 박막이 단일 박막으로 적합하다.

2.4. 온도센서용 열감지층으로서의 폐쇄형 메조기공 타이타니아 (TiO₂) 박막의 제조 및 기공 제어

메조기공 타이타니아 박막은 TTIP(titanium tetraisopropoxide)를 타이타니아 전구체로 사용하고, Pluronic P-123을 계면활성제로 사용하여 EISA 공정을 이용한 졸겔법으로 합성한다. 스핀 코팅으로 형성된 박막의 열처리를 통한 계면활성제의 열분해로 박막 내부에 기공이 형성되며 구체적인 합성 과정은 Fig. 14와 같다.

메조기공 타이타니아 박막에서도 EISA 공정을 적용하였기 때문에 계면활성제의 농도 변화를 통하여 기공율을 조절할 수 있다. 물 비를 Table 2처럼 조절하였을 때 0.24 물비까지는 기공율이 선형적으로 상승하다가 이후 상승률이 둔화된 것을 관찰할 수 있다. 이는 불규칙적 기공 구조에 기인하는 것이며, 앞서 기술된 메조기공 실리

Table 2. 계면활성제의 농도 변화에 따른 메조기공 타이타니아 박막의 기공율 변화

물비	0	0.08	0.16	0.24	0.32
기공율	5 %	16 %	24 %	31 %	33 %

카나 알루미늄 박막에 비해 기공율이 낮는데 이 또한 불규칙적 기공구조가 나타났기 때문이다.

Fig. 15의 GISAXS 패턴 측정을 분석하여 보면 전반적으로 계면활성제의 조성에 관계없이 랜덤형 기공구조가 나타나는 것을 알 수가 있다. 따라서 기공율과 기공구조 결과를 종합하여 불 때 박막 내부에 기공이 형성되는 하였지만 규칙적인 기공구조를 이루지 못하였음을 알 수 있다. 또한, 불규칙적 기공구조를 가질 때가 더 낮은 기공율을 보이는데 이는 마이셀이 최밀충진을 하기 때문이다.

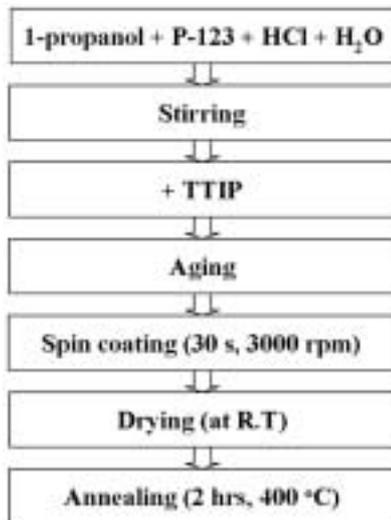


Fig. 14. 메조기공 타이타니아 박막의 합성 과정.

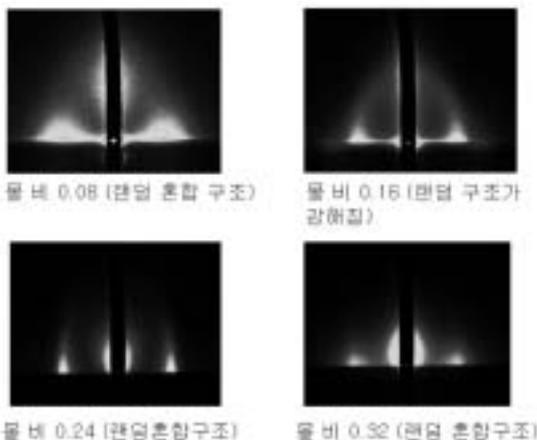


Fig. 15. 계면활성제 농도 변화에 따른 메조기공 타이타니아 박막의 기공 구조 변화.

타이타니아의 경우 불규칙적 기공구조가 나타나는 이유는 타이타니아 전구체의 경우 가수분해반응이 다른 전구체에 비하여 빠르게 일어나기 때문이며, 이로 인해 기공을 규칙적으로 형성할 시간이 충분하지 않기 때문이다. 가수분해반응은 숙성과정 동안 주로 일어나는데 숙성시간, 온도 및 분위기 조절을 통한 제어가 가능하다.

2.5. 가스센서용 개방형 메조기공 채널 형성

가스센서 적용을 위해서는 개방형 메조기공 채널의 형성이 필수적이다. 규칙성 메조기공 채널은 채널의 템플릿이 증력에 의해 눌기 때문에 일반적인 방법으로는 수직형 메조기공 채널을 제조하기가 어렵다. 따라서 수직형 메조기공 채널을 만들기 위하여 외력을 이용하는 방법으로 많은 연구가 진행되고 있으며, 전기장, 자기장 등을 이용하면 부분적으로 수직형 기공채널이 형성되나 일부에 지나지 않기 때문에 효율면에서 떨어진다. 이 가운데 다음 2 가지 방법이 효율적인 수직개방형 메조기공 채널 형성에 유리한 것으로 알려져 있다.

· 블록 공중합체 이용법

일반적인 계면활성제를 이용하는 대신 친수성 블록과 소수성 블록이 결합된 블록 공중합체 (예: PS-b-PEO)를 이용하면 블록 단위로 self-assembly가 일어나기 때문에 기공채널의 수직적 배열이 가능하다. PS-b-PEO의 self-assembly에 의해 형성된 polymer film에 산화물 전구체를 삽입해야 수직형 기공구조를 가지는 산화물 박막이 형성되는데, 이를 위한 방법으로 전구체 혼합법, 초임계유체 이용법 등이 있다.

전구체 혼합법은 블록 공중합체의 친수성 블록에 혼합이 쉬운 산화물 전구체를 사용하여 친수성 영역에 산화물 전구체를 위치시켜 블록 공중합체의 self-assembly에 의하여 형성된 나노구조를 이용하는 방법으로 열처리로 polymer를 열분해 시 수직형 기공채널 산화물 방법을 얻을 수 있다. 이 방법에서는 친수성 polymer에서 잘 혼합될 수 있는 전구체를 만드는 것이 핵심이다.

초임계유체 이용법은 산화물 전구체를 초임계유체 CO₂에 용해시켜 이를 친수성 영역에 삽입하는 방법으로,



Fig. 16. 양극산화법에 의해 형성되는 수직형 기공채널 구조

전구체를 초임계유체에 용해시키는 것이 핵심이다.

· 양극산화법

양극산화법은 일종의 전기화학법으로, 전해질 내에서 양극의 산화를 이용하기 때문에 중력의 영향을 받지 않는다. 일반적인 조건에서는 Fig. 16처럼 barrier-type이 코팅되지만, 산화와 환원의 평형조건에서는 산화막의 증착과 특정 부분에서의 식각이 동시에 일어나기 때문에 수직형 기공채널 구조가 형성된다.

3. 결론

박막형 온도센서의 구조에서 열감지층 하부 단열층으로 규칙성 메조기공 산화물 박막의 적용으로 단열특성이 향상되어 감지특성의 증가를 기대할 수 있다. 규칙성 메조기공 실리카 박막, 규칙성 메조기공 알루미늄 박막 및 메조기공 타이타니아 박막의 형성과 적용으로 절연과 단열을 동시에 이루는 센서소재의 구현이 가능하다. 규칙성 메조기공 산화물 박막의 기공 구조가 박막의 단열 특성에 영향을 미치기 때문에 기공의 크기와 분포를 조절할 수 있는 메조기공 산화물 박막의 형성기술 확립이 중요하다. 제어 요소는 전구체 농도, 계면활성제 농도, 용매 및 촉매의 농도, 숙성시간 등이며, 모든 요소가 최적의 조성 및 조건을 가질 때 규칙성이 뛰어난 기공 구조를 얻을 수 있다.

수직개방형 메조기공 채널 박막을 형성할 수 있는 방법으로 블록 공중합체 이용법과 양극산화법이 있는데 이를 통하여 가스센서의 반응면적을 증가시킴으로 센서의

성능을 향상시킬 수 있는 새로운 소재의 형성이 가능하다.

감사의 글

본 기술 보고서는 지식경제부 소재원천기술개발사업 및 부품소재기술개발사업의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. Kruk, and M. Jaroniec, " Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials", *Chem. Mater.*, **13** [10] 3169-83 (2001).
2. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-crystal Template Mechanism", *Nature*, **359** 710-12 (1992).
3. Y Shimizu, A Jono, T Hyodo, M Egashira "Preparation of Large Mesoporous SnO₂ Powder for Gas Sensor Application", *Sensors & Actuators: B. Chemical*, **108** [1-2] 56-61 (2005).
4. C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, and H. Fan, "Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy", *Adv. Mater.*, **11** [7] 579-85 (1999).
5. A. Gibaud, D. Grosso, B. Smarsly, A. Baptiste, J. F. Bardeau, F. Babonneau, D. A. Doshi, Z. Chen, C. J. Brinker, and C. Sanchez, "Evaporation-Controlled Self-Assembly of Silica Surfactant Mesophases", *J. Phys. Chem. B*, **107** [25] 6114-18 (2003).
6. P. Sakya, J. M. Seddon, R. H. Templer, R. J. Mirkin, and G. J. T. Tiddy, "Micellar Cubic Phases and Their Structural Relationships: The Nonionic Surfactant System C₁₂EO₁₂/Water", *Langmuir*, **13** [14] 3706-14 (1997).
7. F. Kleitz, L. A. Solvyov, G. M. Anikumar, S. H. Choi, and R. Ryoo, "Transformation of Highly Ordered Large Pore Silica Mesophases (Fm3m, Im3m and P6mm) in a Ternary Triblock Copolymer-butanol-water System", *Chem. Comm.*, 1536-37 (2004).
8. J. M. Kim, Y. Sakamoto, Y. K. Hwang, Y. U. Kwon, O. Terasaki, S. E. Park, and G. D. Stucky, "Structural Design of Mesoporous Silica by Micelle-Packing Control Using Blends of Amphiphilic Block Copolymers", *J. Phys. Chem. B*, **106** [10] 2552-58



(2002).

9. S.-B. Jung, T.-J. Ha, and H.-H. Park, "Investigation of the Properties of Organically Modified Ordered Mesoporous Silica Films", *J. Colloid Interface Sci.*, **320** [2] 527-34 (2008).

10. S.-B. Jung, T.-J. Ha, J.-B. Seon, and H.-H. Park, "Phase Behavior of Ordered Mesoporous Silica Film Prepared by Brij-76 Block Copolymer", *Microp. and Mesop. Mater.*, **111** [1-3] 188-93 (2008)

11. S.-B. Jung and H.-H. Park, "Concentration-dependent Mesostructure of Surfactant-templated Mesoporous Silica Thin Film", *Thin Solid Films*, **494** [1-2] 320 - 24 (2006).

12. T.-J. Ha, H.-H. Park, S.-J. Yoon, and J.-S. Kim, "A Study on the Structural and Mechanical Properties of Ordered Mesoporous Al₂O₃ film", *Appl. Surf. Sci.*, doi:10.1016/j.apsusc.2009.05.130 (2009).

●● 하태정



- 2006 연세대학교 재료공학 학사
- 2008 연세대학교 세라믹공학 석사
- 2008-현재 연세대학교 신소재공학 박사 과정 중

●● 박형호



- 1981 한양대학교 금속공학 학사
- 1984 한국과학기술원 재료공학 석사
- 1988 (불)보르도 I 대학 재료과학 박사
- 1988-1989 (불) 보르도 I 대학 CNRS 연구소 post-doc.
- 1989-1995 한국전자통신연구원 선임연구원
- 1995-현재 연세대 신소재공학과 교수

●● 정신영



- 2009 인하대학교 신소재공학 학사
- 2009-현재 연세대학교 신소재공학 석박통합 과정 중