

# 중공구조를 이용한 실시간 감응 가스센서

글 \_ 김선중, 이종훈\*  
고려대학교 신소재공학과

## 1 서론

SnO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화물 반도체는 환원성, 폭발성, 유독성 가스와 반응하여 저항이 변화하는 가스 감응특성을 나타낸다.<sup>1-5)</sup> 대표적인 n-형 산화물 반도체인 SnO<sub>2</sub>의 가스 감응 원리는 Fig. 1과 같다.<sup>2,4)</sup> 산화물 반도체가 200-500 °C의 고온에 노출되면 공기중의 산소가 산화물 표면에 흡착되고, 이 흡착산소는 산화물 표면으로부터 전자를 빼앗아 산화물 표면에 전자공핍층을 형성하게 된다. 입계에 생긴 전위장벽으로 센서의 저항이

증가하게 된다 (Fig. 1(a)). 센서가 CO와 같은 환원성 가스에 노출되면 산화물 표면의 흡착산소와 반응하여 산화되고 흡착산소에 빼앗겼던 전자가 다시 산화물 내부로 주입되면서 저항이 감소하게 된다 (Fig. 1(b)). 반대로, NO<sub>2</sub>와 같은 산화성 가스에 노출될 경우 음으로 대전된 상태의 표면흡착 산소량이 늘어나 센서의 저항이 증가하게 된다 (Fig. 1(c)). 따라서 환원성 및 산화성 가스의 농도에 비례한 전기저항의 증감을 가스 감응 신호로 측정할 수 있다.

가스센서의 상용화를 위해서는 가스 감응성, 가스 감

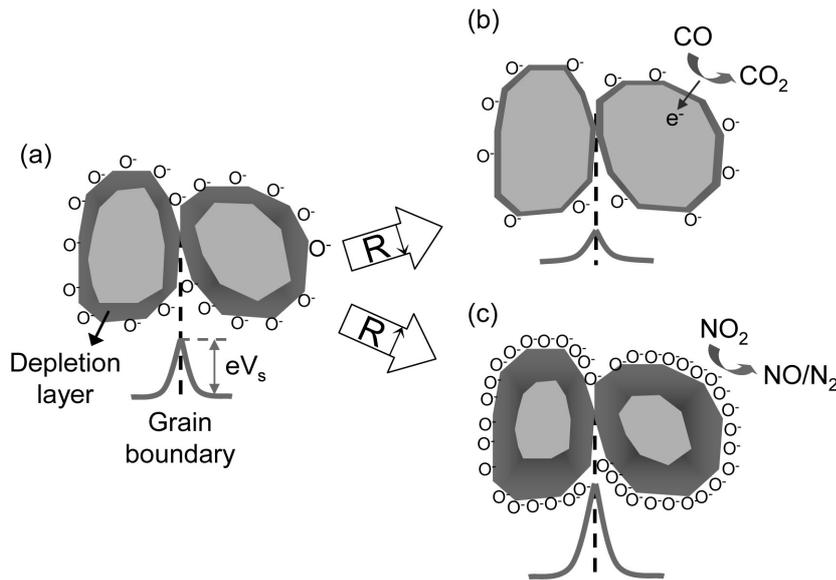


Fig. 1. Gas sensing mechanism of metal oxide semiconductors.



응속도, 선택성(여러 가지 가스가 유입될 때 원하는 가스 에 대한 감응성만을 측정하는 특성), 안정성 및 내구성 등의 요건이 필수적이다. 산화물 반도체형 가스센서는 IR, SAW 방식 가스센서 등에 비해 제작이 간편하여 제조단가가 낮고, 비교적 높은 가스 감응성을 보이며, 가스 감응성의 조절이 용이해 활발히 연구되고 있다.<sup>23)</sup>

반도체형 가스센서의 가스 감응은 산화물 표면과 주변 가스와의 화학적 반응에 기인한 것이므로 나노 크기의 감응물질 입자를 합성하여 비표면적을 넓히려는 연구가 많이 진행되어 왔다. Yamazoe 등은<sup>3)</sup> Fig. 2와 같이 입자의 지름이 전자공핍층 두께의 2배 이하가 될 경우 가스 감응성이 크게 증가한다고 보고한 바 있다. 그러나, 입자 크기가 수-수십 nm 정도가 되면 반 데르 발스 인력으로 입자간 응집이 심화된다. 나노 크기의 일차입자가 수  $\mu\text{m}$  이상의 이차입자를 형성하고, 이 이차입자가 치밀할 경우 피검가스가 이차입자 내부로 확산하는 데 장시간이 소요된다. 따라서, 가스 반응속도 및 회복속도가 저하된다는 문제가 발생한다. 가스 센서의 응용적 관점에서 보면 폭발성 및 유독성의 가스를 낮은 농도 까지 검출하기 위해서 높은 가스 감도가 필수적이다. 그러나, 매우 위험한 가스에 노출되었을 때 센서의 응답이 매우 빠르지 않을 경우도 치명적인 위험을 불러올 수 있다. 따라서, 보

다 빠른 가스반응 및 회복속도를 가지는 실시간 감응 가스센서의 필요성이 점차 증대되고 있다.

산화물 반도체의 가스 감응특성을 향상시키기 위해 다양한 나노구조체 산화물을 합성하고 이를 가스 감응 물질로 적용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 지금까지 나노선<sup>6-10)</sup>, 나노막대<sup>11,12)</sup>, 나노튜브<sup>13,14)</sup> 등의 1차원 나노구조, 나노시트<sup>15)</sup> 등의 2차원 나노구조, 중공구조<sup>16-18)</sup>, 계층구조<sup>19,20)</sup> 등 3차원 나노구조 등 다양한 나노구조체 산화물을 가스센서에 적용한 연구가 보고된 바 있다.

나노 중공구조는 속이 빈 구조를 나타내어 피검 가스가 나노 구조 내부로 확산되기 용이하므로 실시간 가스 감응에 유리할 것으로 판단된다. 본 논문에서는 비표면적이 크고 높은 기공도를 가지는 산화물 중공구조의 여러 가지 합성방법을 조사하고 이를 응용한 실시간 감응 가스센서에 대해서 고찰하고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1. 중공구조 합성방법

산화물 중공구조는 약물전달, 촉매, 염료감응형 태양전지, 이차전지, 가스센서 등 다양한 분야에 응용이 가능한 기능성 나노구조체이다.<sup>21,22)</sup> 일반적으로 산화물 중공구조를 합성하는 방법은 sacrificial template(core)을 이용하여 표면을 산화물로 코팅한 후 template (core)을 제거하는 방법과 template을 사용하지 않고 자기조립법에 의해 합성하는 방법이 있다. Fig. 3은 여러 가지 산화물 중공구조 합성방법에 대한 모식도를 나타낸다.

#### 2.1.1. template을 이용한 중공구조의 합성

일반적으로 template을 이용한 산화물 중공구조의 합성 방법은 다음과 같은 과정을 따른다: ① template의 합성, ② template 표면 개질, ③ template 위에 원하는 산화물 또는 그 전구체를 코팅, ④ 산 또는 열처리에 의한 template의 선택적 제거. 이 방법은 사용되는 template의 종류와 제거방법, 산화물 코팅방법에 따라 다양한 방법으로 분류되며 template의 종류로는 silica, polymer, carbon 입자 등의 hard template와 vesicle, emulsion, micelle

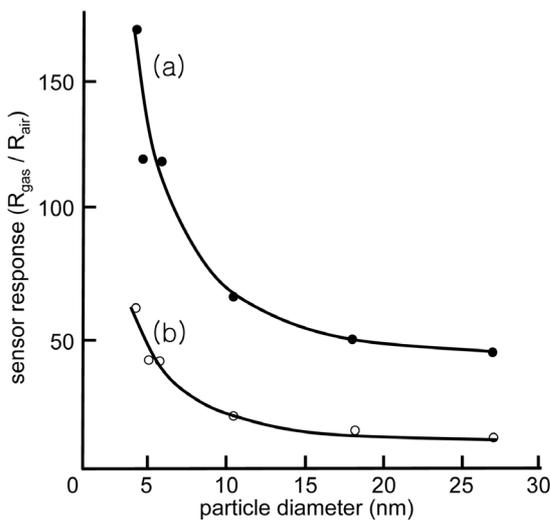


Fig. 2. Effect of SnO<sub>2</sub> particle diameter on the sensor response (R<sub>g</sub>/R<sub>a</sub>): (a) 800 ppm of H<sub>2</sub>; (b) 800 ppm of CO in air at 300°C (redrawn from Ref. [3])

등의 soft template가 있다. 산화물 코팅방법에는 layer-by-layer 증착법, 가수분해 조절에 의한 증착법 등 다양한 방법이 시도되고 있다.

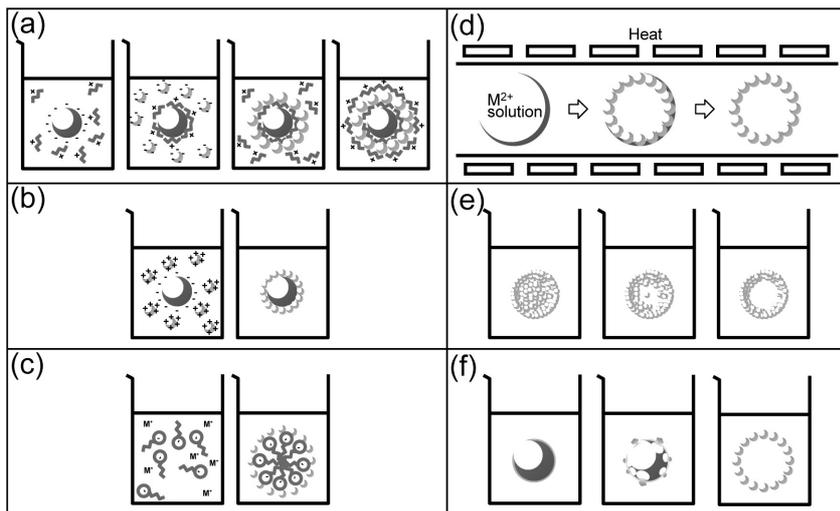
**2.1.1.1. Layer by Layer 방법에 의한 중공구조의 합성**

Layer by Layer(이하 LbL) 방법은 1998 년 F. Caruso 교수에 의해 개발된 방법이다.<sup>21)</sup> Polystyrene(PS) latex template에 Poly(diallyldimethylammonium chloride)(PDADMAC)와 같이 양(+)으로 대전된 polyelectrolyte와 코팅하고자 하는 물질이 포함된 음(-)으로 대전된 무기물질(또는 복합물질)을 교대로 코팅한 후 template를 유기용매나 열처리를 통해 선택적으로 제거하여 중공구조를 합성한다 (Fig. 3(a)). 코팅 횟수에 따라 shell의 두께 조절이 가능하며 다양한 물질에 적용이 가능하고, template를 약물 캡슐 등으로 대체 가능하기 때문에 바이오 재료 분야로도 응용 가능성이 높은 방법이다. 한편 Guo 등<sup>23)</sup>은 anodic aluminum oxide (AAO)를 template로 이용하여 LbL 방법으로 nanotube를 합성했다. 이는 LbL 방법을 이용할 경우 구형의 중공구조 이외에 다양한 나노 구조를 합성할 수 있음을 보여준다. 그러나, 합성과정이 비교적 복잡하고 200 nm 이하 크기의 중공구조를 합성하기 어려운 문제가 있다.

**2.1.1.2. Heterocoagulation 및 가수분해 조절에 의한 중공구조의 합성**

Heterocoagulation에 의한 중공구조의 합성방법은 LbL 방법과 유사한 방법으로, 대전된 core template와 반대전하로 대전된 콜로이드 입자 사이의 정전기적 인력을 이용하는 방법이다 (Fig. 3(b)). LbL 방법과 달리 여러단계의 합성 과정이 필요 없고 반응이 신속한 장점이 있다. 그러나, 이차 입자간의 응집, 반응속도, 산화물 코팅층의 두께 등을 조절하기 어려운 단점이 있다. Imhof 등<sup>24)</sup> 양으로 대전시킨 Polystyrene(PS) latex 위에 titanium tetraisopropoxide(TTIP)를 가수분해시켜 코팅한 뒤 toluene 및 열처리를 통해 PS core를 제거하여 약 10%의 rutile 상을 포함하는 anatase titania 중공구조를 합성한 바 있다. 가수분해된 TTIP의 표면은 약한 음전하(pH ~5)를 띠고 있기 때문에 양으로 대전된 PS 표면에 잘 코팅되었지만 지나치게 빠른 반응속도를 느리게 하기 위해 1%의 poly(vinylpyrrolidone) 첨가가 필요했다.

가수분해 조절 방법은 아주 약한 전하를 띠거나 전하를 거의 가지지 않는 template 표면 위에 원하는 물질의 수화물을 코팅한 뒤 산화시키고 template을 제거하는 방법이다. 가수분해 조절 방법은 입자의 불균일 핵생성을 이용한 방법으로 반응속도가 너무 빠를 경우 입자가



**Fig. 3.** Schematic illustration of preparing metal oxide hollow sphere: (a) Layer-by-Layer method; (b) heterocoagulation method; (c) self assembly; (d) ultrasonic spray pyrolysis; (e) Ostwald ripening; (f) Kirkendall effect.



template 표면에 코팅되지 않고 용액 중에 침전되므로 pH 조절 등을 통한 반응속도 조절이 중요하다. Lee 등은<sup>25)</sup> Ni 입자를 template로 하는 가수분해 조절과 수열반응을 통해 BaTiO<sub>3</sub> 중공구조를 합성했다. Diethylamine이 첨가된 butanol 용액에 구형의 Ni 입자를 분산시키고 TiCl<sub>4</sub> 수용액을 첨가한 뒤 가수분해시켜 Ni 입자 위에 titanium 수화물을 코팅하였다. 코팅된 분말에 다시 Ba(OH)<sub>2</sub>를 첨가한 뒤 수열합성으로 Ni-BaTiO<sub>3</sub> core-shell 미분말을 얻고, 산처리하여 최종적으로 BaTiO<sub>3</sub> 중공구조를 합성한 바 있다.

### 2.1.2. Template를 이용하지 않는 중공구조 합성법

template을 이용한 중공구조의 합성은 입자크기 및 shell의 두께, 분산성의 조절이 쉬운 장점이 있지만 template을 준비하는데 시간, 비용이 많이 들고 일반적으로 과정이 복잡하며 template을 선택적으로 제거하는 과정에서 중공구조의 오염 및 손상이 발생할 가능성이 있다. 따라서 template 없이 중공구조를 합성하고자 하는 연구도 활발히 진행되어 왔다.

#### 2.1.2.1. 수열합성에 의한 자기 조립 중공구조의 합성

수열합성법은 autoclave에 원료물질을 넣고 고온, 고압에서 반응시켜 원하는 산화물을 얻는 합성법으로 높은 결정성, 고상반응으로 얻기 힘든 미세한 크기, 고른 입도 분포의 다양한 나노 구조의 입자를 합성할 수 있다. 특히 수열합성을 이용한 탄소 축합반응으로 생성된 마이크로탄소구에 금속 수화물을 코팅하거나 surfactant로 형성한 reverse-micelle 위에 금속 이온을 결합시켜 중공구조를 얻는 방법은 지금까지 많이 연구되어 왔다 (Fig.3(c)). Zhao 등은<sup>26)</sup> 수용액에서 dodecanethiol micelle을 매개로 하여 L-cysteine을 첨가하여 가교를 형성한 뒤 수열 합성하여 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 중공구조를 합성하고 열처리를 통해 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 중공구조를 합성한 바 있다.

#### 2.1.2.2. 초음파 분무 열분해법을 이용한 중공구조의 합성

초음파 분무 열분해법은 일반적으로 금속 이온을 포함

한 용액을 초음파로 에어로졸화한 뒤, 고온에서 열분해시켜 구형의 산화물 입자를 얻는 합성방법이다 (Fig. 3(d)). 액적의 용매가 급격히 증발할 경우 액적표면의 용질농도가 내부보다 높아진다. 이 경우 용질은 액적 내부로 확산하게 되는데, 용질의 용해도가 높을 경우 대부분의 용매가 증발될 때까지 이온상태로 존재하게 되므로 속이 찬(solid) 구형의 입자를 형성하게 된다. 그러나, 용질의 용해도가 낮고 용매의 증발속도가 빠를 경우, 용질이 내부로 확산되기 전에 액적 표면 부분에 국부적으로 침전을 형성시키므로 중공(hollow)구조를 발생시킨다. Eslamian 등은<sup>27)</sup> zirconium hydroxychloride (ZrO(OH)Cl) 용액을 초음파 분무 열분해하여 ZrO<sub>2</sub> 분말을 합성하였으며 70-300°C에서 구형의 미분말을, 400°C에서 중공구조의 ZrO<sub>2</sub> 분말을 합성한 바 있다. 초음파 분무 열분해법은 비교적 간단한 공정으로 중공구조를 합성할 수 있는 장점이 있으나 중공의 shell층 두께를 조절하기 어려운 단점이 있다.

#### 2.1.2.3. Ostwald ripening을 이용한 중공구조의 합성

'Ostwald ripening'은 상대적으로 크기가 다른 입자가 공존할 때, 곡률반경에 따른 용해도 차이로 인해 입자크기가 큰 입자가 작은 입자를 흡수하여 더 커지는 현상을 말한다. 나노 크기의 일차입자가 응집되어 있는 이차입자에서, 외곽에 더 큰 입자가 위치하거나 조밀하게 모여 있을 경우 이러한 'Ostwald ripening' 현상을 이용한 중공구조의 합성이 제시된 바 있다 (Fig. 3(e)). Yang 등은<sup>28)</sup> TiF<sub>4</sub> 용액을 140-220°C에서 수열 합성하여 anatase TiO<sub>2</sub>를 합성하였으며, 반응시간이 길어질수록 중공구조 내부의 중공이 더욱 넓게 형성된다고 보고했다. 이 방법은 template 없이 비교적 간단하게 중공구조를 합성할 수 있으나 상대적으로 조밀한 shell을 갖게 되어 투과성이 떨어지는 중공구조가 합성되므로 가스센서로는 응용하기 어려운 단점이 있다.

#### 2.1.2.4. Kirkendall effect를 이용한 중공구조의 합성

'Kirkendall effect'는 서로 다른 두 물질이 접합되어 있을 때 계면에서 상호확산시 확산되는 정도가 다른 현상

을 말한다. 구형의 금속입자 외부에 산화물층이 있을 경우 금속이온이 산화물층을 통해 외부로 확산되는 속도가 산소가 산화물층을 통해 금속층으로 확산하는 속도보다 매우 빠를 경우 내부에 void나 기공이 생기게 되는데 이러한 효과를 이용하여 중공구조를 합성하는 방법이다 (Fig. 3(f)). Liu 등은<sup>29)</sup> Kirkendall effect를 이용해 ZnO 중공구조를 합성했다. 금속 Zn 입자를 물에 분산시킨 뒤, 여기에 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 NaOH를 혼합하여 만든 zincate ion (ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup>)을 첨가한 뒤 수열 합성하여 민들레 홀씨 모양의 ZnO 중공구조를 합성한 바 있다.

## 2.2. 중공구조를 이용한 가스센서

상기의 다양한 방법으로 합성된 산화물 중공구조 물질을 가스센서에 적용시 고려해야 할 요건 및 얻을 수 있는 장점, 그리고 지금까지 보고되어 온 산화물 중공구조를 이용한 가스센서에 대해서 고찰하고자 한다.

### 2.2.1. 가스센서에 적용 시 조절 가능한 중공구조의 특성

중공구조는 응집입자에 비해서 비표면적이 크고 기공도가 높다는 장점이 있으며 합성시 shell의 두께, 투과성 및 표면형태 등의 요인을 조절함으로써 더욱 향상된 가스감응성을 기대할 수 있다. 일반적으로 중공구조의 shell은 미세한 크기의 일차입자들이 모여서 이루어져 있다. 가스감응시 이러한 일차입자들이 반응하여 가스감응성이 결정되는 것이므로 중공구조 shell의 두께가 두껍고 조밀할수록 가스감응성 및 감응속도는 저하되게 된다. 따라서 보다 높은 감응성과 빠른 감응속도를 보이는 물질 구조를 설계하기 위해선 shell을 형성하는 입자층이 얇고 투과성이 높은 중공구조가 바람직하다. 한편 일반적으로 매끄러운 입자표면은 비표면적이 상대적으로 작기 때문에 반응사이트를 높이기 위해 고슴도치 바늘 또는 파편 모양으로 이루어진 shell 표면을 갖는 중공구조를 합성하는 것도 바람직하다.

### 2.2.2. 중공구조의 가스센서 적용 예

Hieda 등은<sup>30)</sup> polymethylmethacrylate(PMMA)를 template로 이용하여 SnCl<sub>2</sub>와 SnCl<sub>4</sub>를 초음파 분무 열분해

법으로 SnO<sub>2</sub> 중공구조를 합성했다. 합성된 중공구조는 비교를 위해 열분해로 합성한 SnO<sub>2</sub> 입자에 비해 비표면적이 2.9-3.5 배 컸으며 H<sub>2</sub> 1000 ppm에 대해 가스감응성 측정결과 열분해 SnO<sub>2</sub> 입자에 비해 더욱 빠른 감응 및 회복속도를 보였다.

Kim 등은<sup>31)</sup> Pt 전극이 올려진 알루미늄 기판위에 poly(methyl methacrylate)(PMMA)가 분산된 수용액으로 PMMA 막을 형성시킨 뒤 그 위에 pulsed laser deposition(PLD)를 이용하여 CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO)를 코팅하고 열분해하여 엠보싱 중공구조의 센서박막을 형성했다. H<sub>2</sub> 1000 ppm, CO 1000 ppm, CH<sub>4</sub> 1%의 건조혼합가스에 대해 200-400°C에서 가스 감응성을 측정 한 결과, 합성된 엠보싱 중공구조는 동일물질 균질막에 비해 H<sub>2</sub> 가스에 높은 감응성을 나타내었다.

Guo 등은<sup>32)</sup> 탄소 구를 template로 이용하여 In<sup>3+</sup>을 코팅한 후 열처리하여 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 중공구조를 합성했다. 합성된 중공구조의 에탄올에 대한 가스감응성 측정 결과, 최적 조건인 200°C에서 감도 53, 반응시간 15초, 회복시간 20초로 빠른 반응 및 회복시간을 보였다.

Park 등은<sup>33)</sup> sodium dodecyl benzenesulfonate(SDBS)가 첨가된 methanol을 용매로 하는 solvothermal 합성법으로 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 중공구조를 합성하였다. 합성된 중공구조는 100°C에서 아세톤 1000 ppm에 대한 가스감응성 측정결과 감응성 7.5 및 90% 반응속도, 회복속도가 각각 1-3초, 4-8초로 매우 빠른 반응 및 회복속도를 보였다.

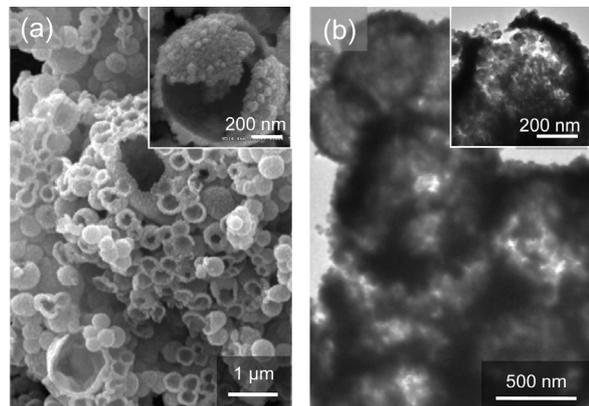


Fig. 4. The microstructure of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow sphere by self-assembly method (a)SEM image; (b) HR-TEM image: according to ref [34].



Choi 등은<sup>34)</sup> 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate(SDS)와 L(+)-lysine monohydrate를 첨가한 solvothermal 합성법에 의해 자기조립된  $\text{In}_2\text{O}_3$  중공구조를 합성했다.(Fig. 4) 합성된 중공구조는 Fig. 5와 같이  $400^\circ\text{C}$ 에서 CO 10-30 ppm에 대해 나노입자 응집체에 비해 매우 빠른 반응 및 회복속도를 보였다. 특히 CO 30 ppm에 대해서는 비교군으로 합성된  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노입자 응집체가 162초인 것에 비해 중공구조는 6초로 월등히 빠른 반응속도를 보였다.

위의 결과들은 산화물 반도체 중공구조가 나노입자의 응집체에 비해 높은 가스감도와 빠른 감응속도를 나타냄을 잘 보여 준다. Fig. 6은 산화물 중공구조가 가스감응에 유리한 이유를 모식적으로 나타내고 있다. 치밀한 나노입자의 응집체의 경우 피검가스가 이차입자의 내부로 확산되기 어렵고, 확산이 된다고 하더라도 장시간이 소요된다. 이차입자의 표면부근에 위치한 일차입자들의 저항만이 변화되므로 전체적으로 가스의 노출에 의한 저항

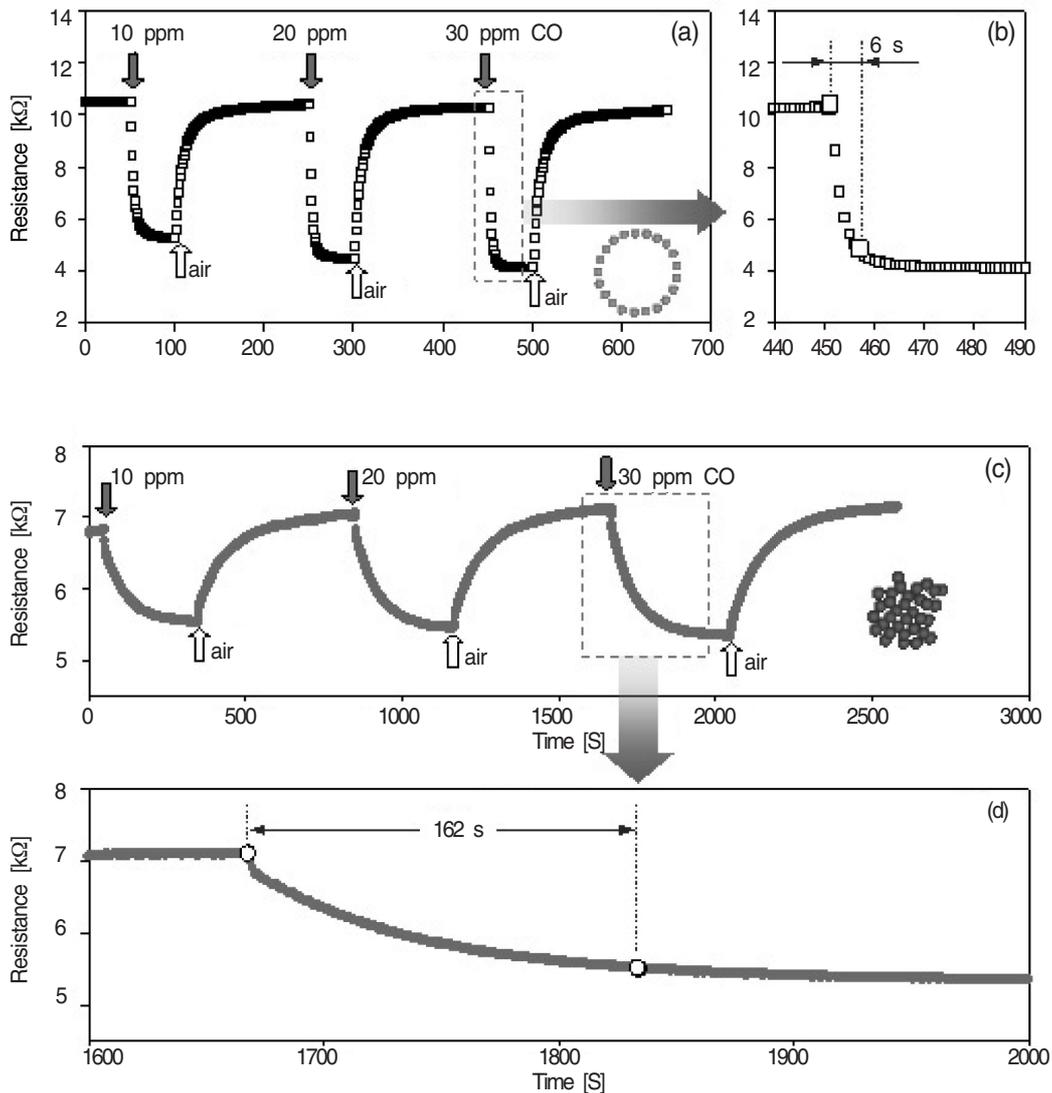


Fig. 5. Dynamic CO gas response transient of  $\text{In}_2\text{O}_3$  hollow spheres(a),(b) and agglomerated nanoparticles (c),(d) at  $400^\circ\text{C}$ , according to ref [34].

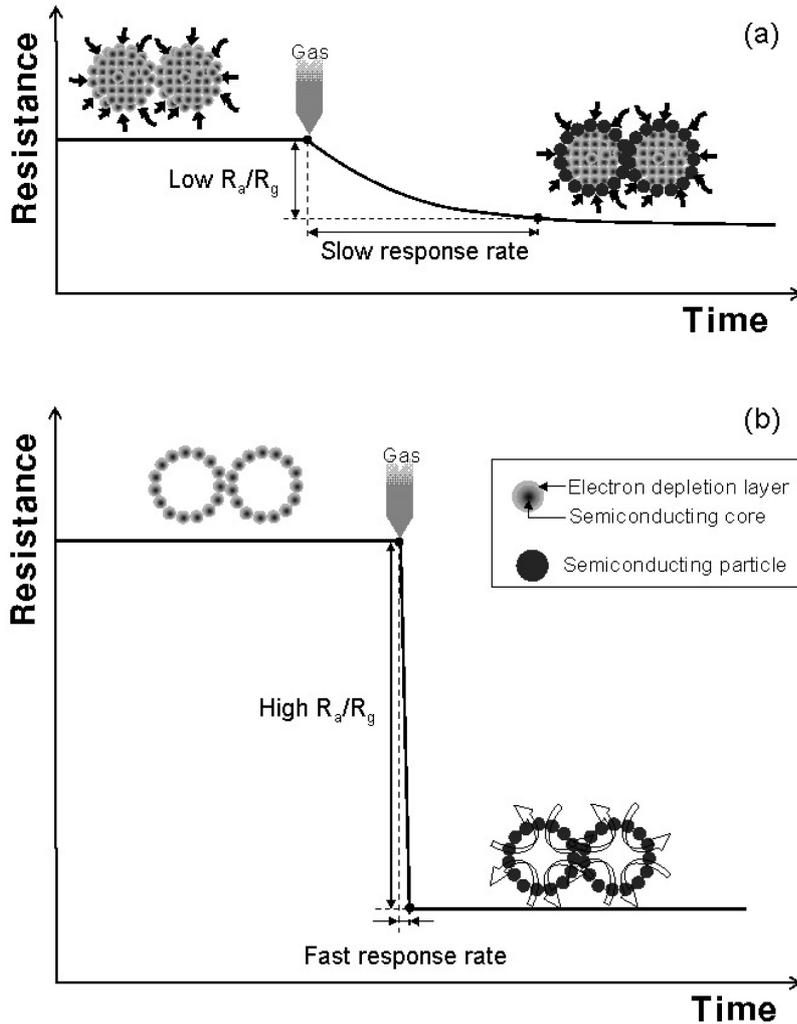


Fig. 6. Schematic diagram of gas response in (a) agglomerated particles and (b) hollow spheres.

변화가 작다. 따라서, 가스 감도가 낮고 반응속도가 느린 문제가 있다. 반면, 산화물 중공구조의 경우 shell층의 두께가 얇기 때문에 중공입자내에 있는 모든 일차입자의 저항이 변화하게 되어 가스의 감도가 커진다. 또, 가스의 확산이 빠른 시간 내에 일어나기 때문에 가스 감응속도도 매우 빨라지게 된다. 가스감응을 위해서는 표면반응속도도 빨라져야 하는데, 이를 위해서는 중공구조의 표면에 표면반응을 촉진하는 촉매를 첨가하는 방법도 도입될 수 있다.

이상과 같이 중공구조는 검지하고자 하는 가스가 감응물질 전체에 빠르게 확산될 수 있으므로, 높은 가스감도

및 빠른 응답속도를 가진 가스센서 설계에 매우 유리하다. 이는 유독성 및 폭발성 가스의 실시간 감응과 실시간 감응 인공후각에 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

### 3. 결론

산화물 반도체형 가스센서는 산업, 환경, 의료, 군사, 보안 등 다양한 분야로의 파급 가능성이 큰 소자이며 이러한 응용을 위해서는 가스감응성의 향상, 빠른 가스응답 및 회복특성이 필수적이다. 지금까지 나노크기의 미

립자를 통해 높은 가스감응성을 얻고자 하는 연구는 비교적 많이 진행되어 왔다. 그러나, 입자를 나노크기로 제조하면 반데르발스 인력에 의한 응집으로 가스 확산이 어려워지므로 가스 응답속도가 느려지는 문제가 발생한다. 이를 해결하기 위한 방안으로 많은 나노구조체가 제시되었는데 이 중에서 중공구조는 비표면적이 크면서도 일차입자의 응집을 최소화할 수 있으므로 가스센서의 응용에 매우 유리할 것으로 기대된다. 문헌연구결과 중공구조는 나노 입자의 응집체에 비해서 높은 가스감도와 빠른 응답속도를 나타내고 있는데, 이는 피검가스의 확산이 용이하고 전체 감응물질이 가스감응 반응에 참여하기 때문으로 해석된다. 중공구조를 활용한 실시간 가스감응 기술은 유독성 가스의 신속 검출 및 실시간 감응 인공후각 구현을 위한 원천 소재 기술로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업으로 진행중으로, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. N. Yamazoe, "Toward Innovations of Gas Sensor Technology," *Sens. Actuators B*, **108** 2-14 (2005).
2. M.E. Franke, T.J. Koplin, and U. Simon, "Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter?," *Small*, **2** 36-50 (2006).
3. N. Yamazoe, G. Sakai, and K. Shimanoe, "Oxide Semiconductor Gas Sensors," *Catal. Surv. Asia*, **7** 63-75 (2003).
4. N. Barsan and U. Weimar, "Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors," *J. Electroceram.*, **7** 143-67 (2001).
5. G. Eranna, B.C. Joshi, D.P. Runthala, and R.P. Gupta, "Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors - A Comprehensive Review," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **29** 111-88 (2004).
6. A. Kolmakov and M. Moskovits, "Chemical Sensing and Catalysis by One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures," *Annu. Rev. Mater. Res.*, **34** 151-80 (2004).
7. Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P.

- Li, and C.L. Lin, "Fabrication and Ethanol Sensing Characteristics of ZnO Nanowire Gas Sensors," *Appl. Phys. Lett.*, **84** 3654-56.
8. N.V. Hieu, H.-R. Kim, B.-K. Ju, and J.-H. Lee, "Enhanced Performance of SnO<sub>2</sub> Nanowires Ethanol Sensor by Functionalizing with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Sens. Actuators B*, **133** 228-34 (2008).
9. Y.-S. Kim, I.-S. Hwang, S.-J. Kim, C.-Y. Lee, and J.-H. Lee, "CuO Nanowire Gas Sensors for Air Quality Control in Automotive Cabin," *Sens. Actuators B*, **135** 298-303 (2008).
10. I.-S. Hwang, Y.-S. Kim, S.-J. Kim, B.-K. Ju, and J.-H. Lee, "A Facile Fabrication of Semiconductor Nanowires Gas Sensor using PDMS Patterning and Solution Deposition", *Sens. Actuators B*, **136** 224-29 (2009).
11. Y.S. Kim, S.-C. Ha, K. Kim, H. Yang, S.-Y. Choi, Y.T. Kim, J.T. Park, C.H. Lee, J. Choi, J. Paek, and K. Lee, "Room-temperature Semiconductor Gas Sensor Based on Nonstoichiometric Tungsten Oxide Nanorod Film," *Appl. Phys. Lett.*, **86** 213105 (2005).
12. P.-S. Cho, K.-W. Kim, and J.-H. Lee, "NO<sub>2</sub> Sensing Characteristics of ZnO Nanorods Prepared by Hydrothermal Method," *J. Electroceram.*, **17** 975-78 (2006).
13. J. Chen, L. Xu, W. Li, and X. Gou, "α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotubes in Gas Sensor and Lithium-Ion Battery Applications," *Adv. Mater.*, **17** 5 582-86 (2005).
14. O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, and C.A. Grimes, "Hydrogen Sensing Using Titania Nanotubes," *Sens. Actuators B* **93** 338-44 (2003).
15. T. Kida, A. Nishiyama, M. Yuasa, K. Shimanoe, and N. Yamazoe, "Highly Sensitive NO<sub>2</sub> Sensors Using Lamellar-structured WO<sub>3</sub> Particles Prepared by an Acidification Method," *Sens. Actuators B*, **135** 568-74 (2009).
16. R.W.J. Scott, S.M. Yang, G. Chabanis, N. Coombs, D.E. Williams, and G.A. Ozin, "Tin Dioxide Opals and Inverted Opals: Near-Ideal Microstructures for Gas Sensors," *Adv. Mater.*, **13** 1468-72 (2001).
17. C.J. Martinez, B. Hockey, C.B. Montgomery, and S. Semancik, "Porous Tin Oxide Nanostructured Microspheres for Sensor Applications," *Langmuir*, **21** 7937-44 (2005).
18. C. Wang, C. Xiangfeng, and W. Mingmei, "Highly Sensitive Gas Sensors Based on Hollow SnO<sub>2</sub> Spheres Prepared by Carbon Sphere Template Method," *Sens. Actuators B*, **120** 508-13 (2007).

19. Y. Zhang, X. Hea, J. Li, H. Zhang, and X. Gao, "Gas-Sensing Properties of Hollow and Hierarchical Copper Oxide Microspheres," *Sens. Actuators B*, **128** 293-98 (2007).
20. H.-R. Kim, K.-I. Choi, J.-H. Lee, and S.A. Akbar, "Highly Sensitive and Ultra-fast Responding Gas Sensors Using Self-assembled Hierarchical SnO<sub>2</sub> Spheres," *Sens. Actuators B*, **136** 138-43 (2009).
21. F. Caruso, R.A. Caruso, and H. M wald, "Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating," *Science*, **282** 1111-14 (1998).
22. X.W. Lou, L.A. Archer, and Z. Yang, "Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications," *Adv. Mater.*, **20** 3987-4019 (2008).
23. Y.-G. Guo, J.-S. Hu, H.-P. Liang, L.-J. Wan, and C.-L. Bai, "TiO<sub>2</sub>-Based Composite Nanotube Arrays Prepared via Layer-by-Layer Assembly," *Adv. Funct. Mater.*, **15** 196-202 (2005).
24. A. Imhof, "Preparation and Characterization of Titania-Coated Polystyrene Spheres and Hollow Titania Shells," *Langmuir*, **17** 3579-85 (2001).
25. J.-Y. Lee, J.-H. Lee, S.-H. Hong, Y. K. Lee and J.-Y. Choi, "Coating of BaTiO<sub>3</sub> Nano-Layer on Spherical Ni Powders for MLCC," *Adv. Mater.*, **15** 1655-58 (2003).
26. P. Zhao, T. Huang, and K. Huang, "Fabrication of Indium Sulfide Hollow Spheres and Their Conversion to Indium Oxide Hollow Spheres Consisting of Multipore Nanoflakes," *J. Phys. Chem. C*, **111** 12890-97 (2007).
27. M Eslamian, M Ahmed, and N Ashgriz, "Modelling of Nanoparticle Formation During Spray Pyrolysis," *Nanotechnology*, **17** 1674-85 (2006).
28. H.G. Yang and H.C. Zeng, "Preparation of Hollow Anatase TiO<sub>2</sub> Nanospheres via Ostwald Ripening," *J. Phys. Chem. B*, **108** 3492-95 (2004).
29. B. Liu and H.C. Zeng, "Fabrication of ZnO "Dandelions" via a Modified Kirkendall Process," *J. Am. Chem. Soc.*, **126** 16744-746 (2004).
30. K. Hieda, T. Hyodo, Y. Shimizua and M. Egashira, "Preparation of Porous tin Dioxide Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis and their Application to Sensor Materials," *Sens. Actuators B*, **133** 144-50 (2008).
31. I.-D. Kim, A. Rothschild, T. Hyodo, and H.L. Tuller, "Microsphere Templating as Means of Enhancing Surface Activity and Gas Sensitivity of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> Thin Films," *Nano Lett.*, **6** 193-98 (2006).
32. Z. Guo, J. Liu, Y. Jia, X. Chen, F. Meng, M. Li, and J. Liu, "Template Synthesis, Organic Gas-sensing and Optical Properties of Hollow and Porous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanospheres," *Nanotechnology*, **19** 345704 (2008).
33. J. Park, X. Shen, and G. Wang, "Solvothetical Synthesis and Gas-sensing Performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Hollow Nanospheres," *Sens. Actuators B*, **136** 494-98 (2009).
34. K.-I. Choi, H.-R. Kim, and J.-H. Lee, "Enhanced CO Sensing Characteristics of Hierarchical and Hollow In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microspheres," *Sens. Actuators B*, **138** 497-503 (2009).

●● 이종흔



- 1987년 서울대학교 무기재료공학과 졸업 (공학사)
- 1989년 서울대학교 대학원 무기재료공학과 졸업(공학석사)
- 1993년 서울대학교 대학원 무기재료공학과 졸업(공학박사)
- 1993년 삼성종합기술원 선임연구원
- 1999년 National Institute for Research in Inorganic Materials, Japan, STA fellow
- 2000년 서울대학교 BK21 연구교수
- 2003년 고려대학교 신소재공학부 부교수
- 2008년 고려대학교 신소재공학부 교수

●● 김선중



- 2006년 고려대학교 공과대학 재료공학부 졸업 (공학사)
- 2006년 고려대학교 대학원 신소재공학과 졸업 (공학석사)
- 2008년~ 현재 고려대학교 신소재공학과 박사과정