

지능형 센서용

세라믹 나노구조 박막 소재 기술

장호원 선임연구원, 윤석진 책임연구원 (한국과학기술연구원 박막재료연구센터)

1. 서론

지능형 3차원 세라믹 박막 소재 및 집적화 기술은 3차원 형상의 지능형 세라믹 박막 소재를 형성하는 기술과, 개발된 각 소재로 구성된 세라믹 다층 박막에 부분식각 및 선택적 패터닝의 반도체 제조공정을 적용하여 다기능 복합소자를 단일 기판 상에 집적화하는 기술로 구성된다. 다양한 기능성 세라믹 박막 소재의 형상·구조 제어 및 집적화를 통해 센서용 소재의 고감응성, 보다 정확한 정보전달 및 인식기능을 확보하고자 하는 기술이다. 이미 알려진 나노 기술을 이용하여 기존 센서 소재의 감응성은 크게 개선할 수 있으나, 여전히 선택성과 신뢰성이 낮다는 문제점이 있다 [1]. 이러한 문제점들은 In-situ 3차원 형상 세라믹 박막소재 제조 기술, 패터닝을 통한 3차원 나노 형상 제어 기술 및 다층 세라믹 박막 소재 집적화 기술로 해결될 수 있을 것으로 사료된다. 보다 구체적인 설명하면, 기존의 나노 입자 형성 기술에서 한발 더 나아가 개방형 엠보싱 (Hollow Hemispheres) 구조 세라믹 박막 제조 기술, 개방형 엠보싱의 직경 및 두께 제어 기술 및 메조 기공 채널 형성기술 등을 확보하고, 여기에 다기능 복합화를 위한 다층 박막 집적화 기술을 접목하게 되면 현재의 센서 기술의 한계를 뛰어넘는 고감응성, 고정밀성, 선택성, 신속반응성 및 복합 기능성의 센서 제조 기술을 확보할 수 있을 것으로 예상된다 [2-5].

이에 본고에서는 가스센서용 3차원 형상 박막 소재의 최근 연구 동향을 소개하고, 각 개발기술의 특징, 장단점 및 극복되어야 할 문제점 등을 비교 분석한 후 최종적으로 본 연구 기술개발이 추구하는 방향에 대하여 논의하고자 한다.

2. 기술개발 동향

본고에서는 대면적의 Si 기판을 이용한 3차원 형상의 세라믹 박막제조 기술 또는 대면적 Si 반도체 제조공정에 적용 가능한 기술로 한정하여 기존의 나노 입자, 나노선, 나노 막대 등을 이용한 Bottom-up 접근 방식을 배제하고, 대량 생산이 가능하면서 고밀도의 3차원 형상의 나노구조 박막을 형성할 수 있는 기술의 최근 연구 및 기술개발 동향을 소개한다.

2.1 레이저 입사 (Laser Irradiation)를 이용한 상온 나노구조 박막 제조

높은 에너지의 UV 레이저를 반도체와 같이 레이저의 파장보다 작은 밴드갭을 가지는 물질의 표면에 입사하게 되면 순간적으로 물질 표면의 온도가 녹는 점보다 높아진다. 이때 주위 환경에 따라 물질이 공기 중으로 증발하거나 용매에 녹아나 레이저 입사 전에 평탄했던 물질 표면은 입사 후 3차원의 나노구조 형상을 띠게 된다. 최근 University of Massachusetts Lowell의 M. Y. Shen 그룹은 이러한 레이저

펄스 입사를 이용하여 Si 기판 표면에 나노스피이크 3차원 형상을 얻고, 이것을 바탕으로 SnO₂ 박막 가스 센서를 제조한 결과 상온에서 고감응도를 얻게 되었다고 보고하였다 [6]. 그림 1에서와 같이 Femtosecond 레이저 펄스를 입사한 Si 표면에는 돌기 모양의 나노스피이크가 형성된다. 그 위에 SnO₂ 가스 센싱 박막을 형성하게 되면 평면 박막에 비해 표면적이 크게 증가하여 상온 가스 센싱이 가능한 고감응성을 얻을 수 있다. 이러한 레이저 입사를 이용한 나노구조체 박막 형성은 공정이 매우 간단하면서도 높은 비표면적을 얻을 수 있고, 스캐닝과 패터닝을

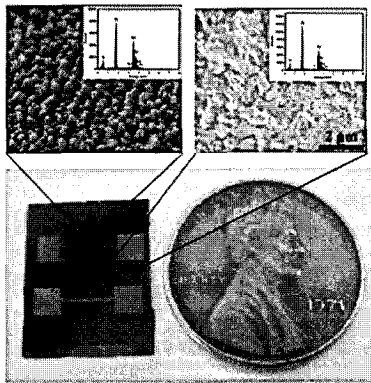
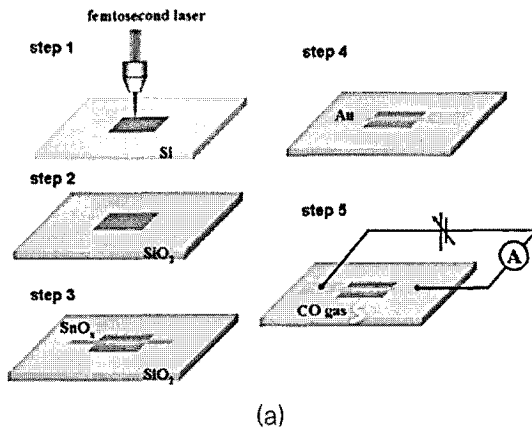


그림 1. (a) 레이저 입사를 이용한 나노구조 박막 가스 센서 제조공정, (b) 제조된 센서와 박막 표면 사진.

통해 선택 영역만을 가공할 수 있다는 장점이 있어 대량생산 적용이 용이하고 비교적 낮은 공정 단가를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 하지만 레이저 입사의 원리상 기판의 3차원 나노 형상 제어가 쉽지 않고, 가스 센싱 박막이 기판을 완전히 덮기 위해서 상대적으로 박막의 두께가 두꺼워야 하기 때문에 그에 따른 비표면적 감소와 감도 저하가 있다는 단점이 있다.

2.2 AAO (Anodized Aluminium Oxide) 템플릿 (Template)을 이용한 나노구조 박막 제조

AAO는 자기 정렬된 나노 크기의 가공이 육각형으로 배열된 구조를 가지면서 반도체 제조 공정과

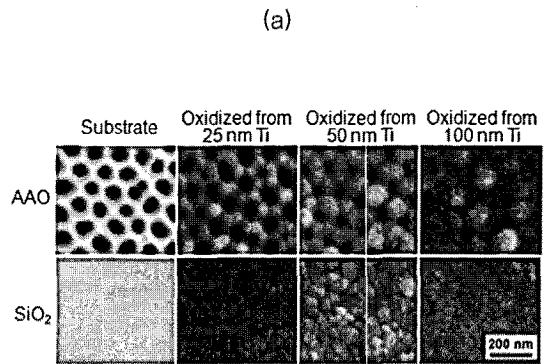
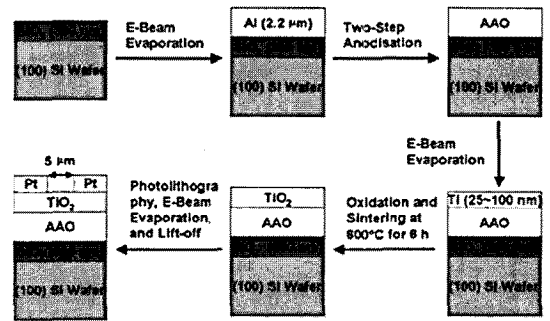
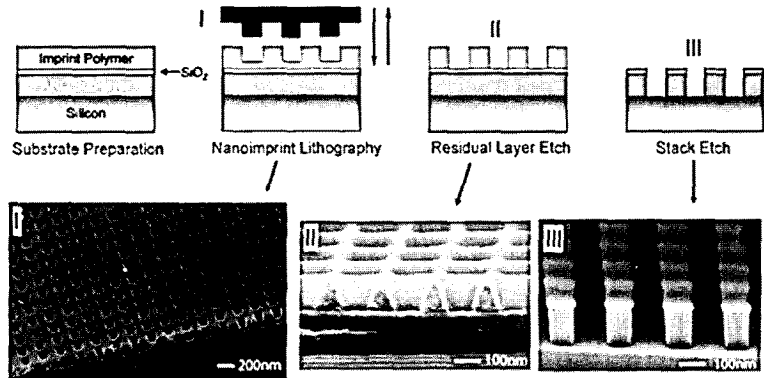


그림 2. (a) AAO를 이용한 나노구조 박막 가스 센서 제조공정, (b) 제조된 센서 박막의 표면 사진.

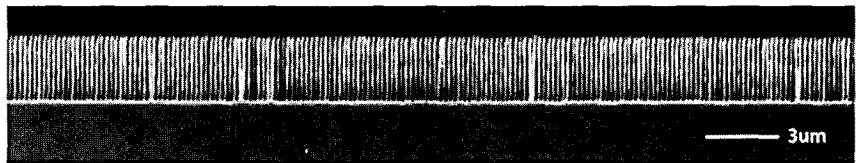
융합이 용이해 각종 박막의 나노 템플릿으로 많이 쓰이고 있다. 그림 2는 켄터키 대학의 Z. Chen 그룹에서 발표한 것으로 AAO 나노 템플릿을 이용하여 TiO_2 나노구조 박막 가스 센서를 제조 과정과 박막 형상 및 센서 동작 특성을 보여준다 [7]. AAO 템플릿을 이용하여 나노 기공을 갖는 TiO_2 박막 가스 센서를 제작한 결과 SiO_2 기판을 이용한 박막 가스 센서에 비하여 수소가스에 대한 감도가 수십 배 이상 증가함을 관찰하였다. 이러한 AAO하게 되면 규칙적으로 배열된 나노 기공을 얻을 수 있기 때문에 비표면적 증가가 매우 크고 나노 형상의 재현성도 뛰어나다는 장점이 있다. 하지만 대면적 실리콘 기판에서 균일한 기공을 가지는 AAO 템플릿을 얻기가 매우 힘들며, 제조 공정이 복잡하다는 단점이 있다. 그럼에도 불구하고 AAO를 얻기 위한 Al 금속 박막의 단가가 매우 낮다는 것은 여전히 간과할 수 없는 부분이다.

2.3 나노임프린트 리소그래피 (Nanoimprint Lithography)를 이용한 나노구조 박막 제조

나노임프린트 리소그래피는 최소 선폭 10 nm 크기의 패턴을 형성할 수 있는 차세대 리소그래피로 각광받고 있다. 기존의 리소그래피 마스크처럼 임프린트 몰드 (Mold)를 반영구적으로 상용할 수 있고 여러 가지 형태의 나노 패턴이 가능하기 때문에 대량생산에 용이하며 10 nm 이하의 선폭 또한 구현이 가능하다 [8].



(a)



(b)

그림 3. (a) 나노임프린트 리소그래피를 이용한 나노구조 박막 제조과정, (b) 제조된 박막의 단면 사진.

그림 3은 프린스턴 대학의 Prof. Chou 그룹에서 발표한 나노임프린트 리소그래피를 통해 나노기둥 (Nanopillar)을 제작하는 공정과 제조된 나노기둥 어레이의 단면사진을 보여준다 [9]. 지름 40 nm 이하 가로세로비 50:1 이상의 실리콘 나노기둥 어레이를 웨이퍼 크기 수준으로 대량생산할 수 있음을 보여주었다. 이러한 나노 기둥을 가스 센서에 이용하게 된다면, 비표면적의 획기적 증가로 매우 큰 가스 감응성 획득이 확실시 되나 아직까지 동일 그룹에서 가스 센서로의 활용은 보고되지 않았다. 한편 Sandia 국립연구소의 A. A. Talin 그룹은 그림 4에서와 같이 Top-down 접근방식의 대면적용 나노임프린트 리소그래피를 이용하여 실리콘 나노선을 제작하고 이를 화학적 센서에 이용하여 암모니아 가스, 니트로벤젠, 페놀 등의 화학물 농도에 따라 상온 감응도가 변화를 하는 것을 보여주었다 [10]. 이러한 나노임프린트 리소그래피를 이용하게 되면 대량생산이 가능하고 형

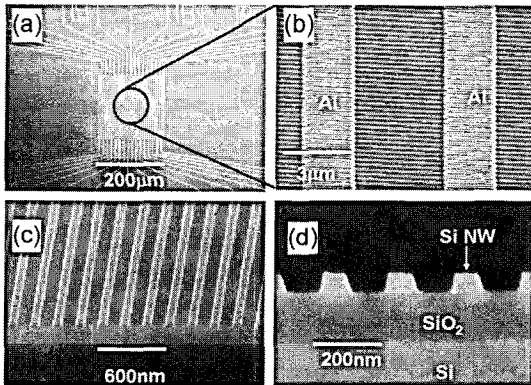
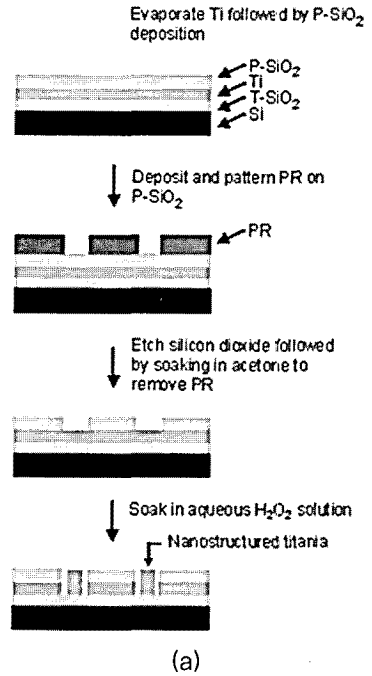


그림 4. (a-d) 나노임프린트 리소그래피를 이용하여 제조된 나노구조 박막 가스 센서의 단면 및 평면 사진

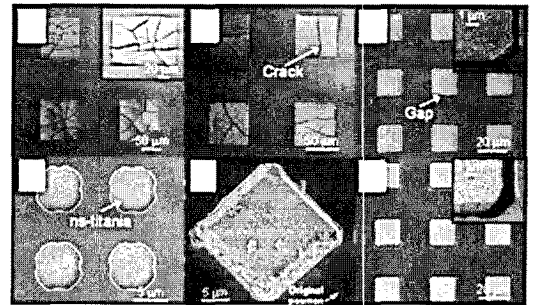


(a)

상 제어가 매우 용이하다는 반면에 최소 2회 이상의 건식 식각이 포함된 복잡한 제조공정 때문에 제조단가가 크게 향상된다는 단점이 있다.

2.4 습식 산화 (Wet Chemical Oxidation)를 이용한 나노구조 박막 제조

University of California-Santa Barbara의 Macdonald 교수팀은 그림 5에서와 같이 패터닝과 습식산화물을 통해 다공성의 TiO_2 나노구조 박막을 제조할 수 있다는 연구결과를 보고하였다 [11]. 과산화수소를 이용하여 증착된 Ti 박막을 산화하였고, 이때 산화된 Ti 박막에 Crack이 발생하는 문제점을 Ti 박막의 패터닝을 통해 해결하였다. Ti 박막 패턴의 크기를 $20 \mu m$ 이하로 했을 때 산화된 Ti 박막에 존재하는 응력이 Crack 발생에 필요한 응력 이하로 낮아지게 됨에 따라 Crack 발생이 억제되고 따라서 다공성의 TiO_2 나노구조 박막과 하부의 Ti 금속박막층과의 박리 또한 억제될 수 있었다. 제작된 TiO_2 나노구조 박막에 존재하는 기공의 크기는 $50 \text{ nm} - 200 \text{ nm}$ 이고, 기공간의 벽 두께는 $25 \text{ nm} - 50 \text{ nm}$ 였다. 습식 산화된 박막은 비정질이었으나 300도 열처리를 통해 Anatase 상으로 결정화되었다. 제작된 TiO_2 나노박막을 가스센서에 적용한 결과 산소에 매우 민감하게 반응하는 것을 확인하였다. 이러한 습식산화를 이용한 나노구조 박막 제조 방법은 공정이 간결하다



(b)

그림 5. (a) 습식 산화를 이용한 나노구조 박막 제조공정, (b) 제조된 박막의 평면 및 측면 사진.



는 것과 비용절감이 크다는 이점이 있다. 하지만 대면적에서 균일성을 확보하기가 쉽지 않고 기공의 크기 제어가 어렵다는 단점이 있다.

2.5 콜로이드 템플릿 (Colloidal Template)을 이용한 나노구조 박막 제조

최근 균일 크기로 분포된 나노구형체 (Nanosphere)와 그것으로 얻어진 개방형 (Hollow) 나노구형체는 광학, 전자기학, 촉매학, 센서 등 여러 분야로의 응용이 급격히 확대되고 있다. 그 이유는 저가의 고분자 물질 구성된 나노구형체를 포함한 콜로이드 용액을 분산 또는 스핀코팅을 통해 기판 위에 흡착시켜 손쉽게 나노템플릿을 얻을 수 있고 또한 그 위에 박막을 형성한 후 산소 분위기에서 열처리 하게 되면 고분자 나노구형체가 완벽히 제거되므로 개방형의 나노구조체 박막을 손쉽게 얻을 수 있기 때문이다 [12]. 그림 6은 소재원천기술개발사업 (총괄과 제명 : In-situ 공정에 의한 나노구조체 지능형 소재 기술)을 수행 중인 한국과학기술연구원에서 발표한 것으로 콜로이드 템플릿을 이용한 3차원 개방형 엠보싱 구조의 박막 가스 센서 제조과정을 보여준다 [3]. 제작된 개방형 엠보싱 나노구조는 평면 박막 대비 표면적이 3.6배 넓기 때문에 ppm 농도의 NO₂ 가스에 대하여 2배 이상 높은 감응성을 나타냈다. 최근 본 연구그룹에서는 그림 7에서 볼 수 있듯이 이중층의 TiO₂ 개방형 엠보싱 구조 박막 센서를 제조하여 단일층 구조와 비교했을 때 CO₂ 가스 감응성을 단일층 엠보싱 구조 박막과 대비하여 10배 이상 증대시킬 수 있었다. 이러한 콜로이드 템플릿을 이용하게 되면 형상 조절이 용이하면서 비표면적이 큰 나노구조 박막을 손쉽게 얻을 수 있고 다층 나노구조 제조가 용이하다는 장점이 있다. 하지만, 기판과 박막 사이의 접착력이 낮고 또한 단일층이면서 조밀한 (Close-packed) 대면적 템플릿을 얻기가 쉽지 않으며 반응속도가 상대적으로 감소한다. 문제점들이 극복해야 할 과제로 남아있다.

2.6 경사각 증착 (Oblique Angle Deposition)을 이용한 나노구조 박막 제조

경사각 증착은 일반적으로 쓰이는 기판과 타깃이

서로 마주보는 형태의 하이 앵글 증착과는 달리 기판이 타깃에 대하여 매우 큰 경사각을 가지고 기울어져 있는 형태이다. 때문에 증착된 박막은 상대적으로 밀도가 낮으면서 방향성을 가지는 나노주상 (Nanocolumn) 형상을 띠게 되고 [13], 평면 박막과 대비하여 수십 배 이상의 비표면적 증가를 얻을 수 있다. 그림 8은 Carleton University의 D. Celo 그룹에서 발표한 것으로 경사각 증착을 통해 가스 센서용 나노구조 박막을 제조하고 이를 이용하여 상온에서 CO₂ 가스를 감지할 수 있음을 보여 준다 [14]. 45° 각도를 가지고 한쪽방향으로 배열된 TiO₂ 나노주상

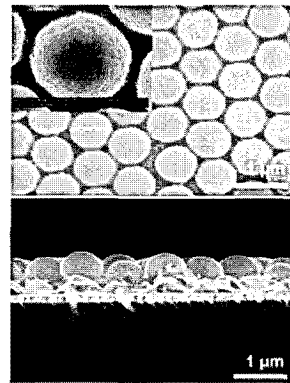
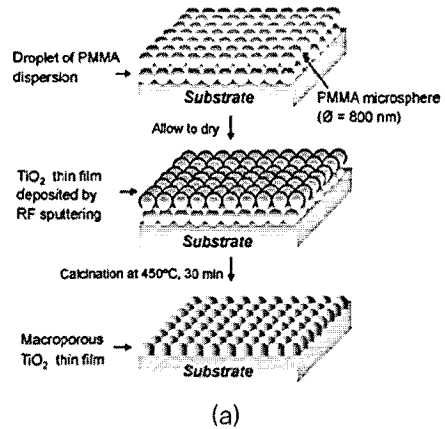
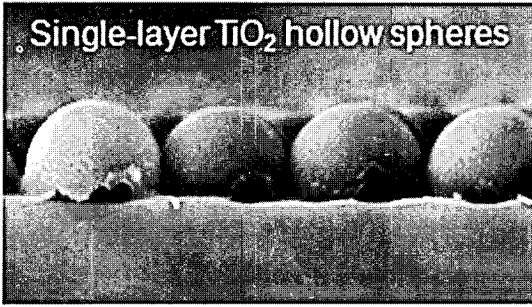
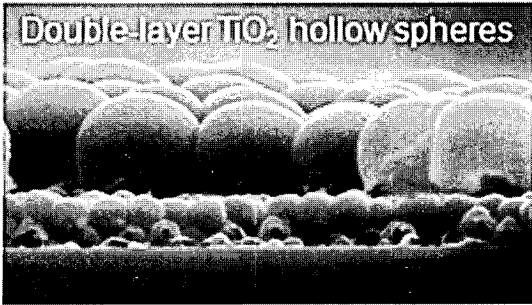


그림 6. (a) 콜로이드 템플릿을 이용한 나노구조 TiO₂ 박막 제조과정, (b) 나노구조 박막의 평면 및 단면 사진.



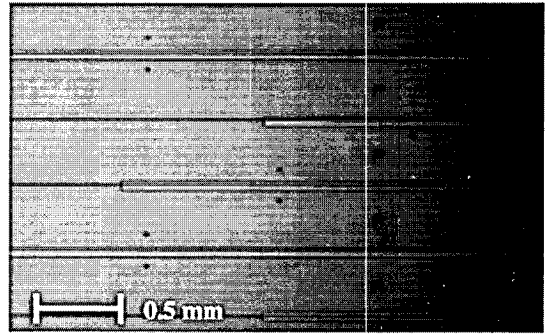
(a)



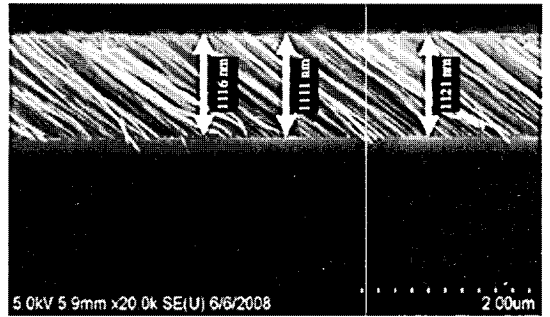
(b)

그림 7. 단일층 및 이중층 개방형 엠보싱 구조의 TiO₂ 박막 사진.

박막의 두께는 1.2 μm이며 공극률은 66 %, 굴절률은 1.51을 나타냈다. 가장 주목할 만한 점은 나노주상의 가로세로비가 100:1을 넘는다는 것이다. 정확한 측정이 요구되지만, 평면 박막 대비 비표면적이 100배 이상 증가되었음을 예상할 수 있다. 이러한 경사각 증착을 이용한 3차원 나노구조 박막 형성은 패터닝, 식각과 같은 추가적인 공정이 불필요하기 때문에 진정한 In-situ 박막 형성 기술이라 할 수 있다. 공정의 간편성, 저렴한 제조단가, 대량생산 용이성, 월등한 비표면적 증가 등 여러 측면에서 앞에서 소개했던 여러 나노구조 박막 가스 센서 제조기술에 비추어 상당한 비교우위를 점하고 있는 기술이다. 그러나 대면적 실리콘 기판 위에서 균일한 박막 두께를 확보할 수 있는가는 의문점은 확인되어야 할 과제로 남아 있다.



(a)



(b)

그림 8. (a) 박막 센서용 공정 웨이퍼, (b) 경사각 증착을 이용하여 공정 웨이퍼에 증착된 나노구조 TiO₂ 박막의 단면 사진.

3. 결론

기존의 평면 박막 가스 센서 기술의 한계를 뛰어넘는 고감응성, 고정밀성, 선택성, 신속반응성 및 복합 기능성의 나노구조 박막 가스 센서 제조 기술은 세계 여러 나라 선진 그룹에서 앞다투어 확보하고자 하는 중요 핵심기술이다. 앞에서 소개한 여러 가지 나노구조 박막 가스 센서 제조 기술들은 상용화 기술면에서 그 장점과 단점이 동시에 가지고 있다. 하지만 공정의 간결성 및 신뢰성, 비표면적 증대, 형상제어 용이성, 대면적 균일성, 대량생산 용이성 등 여러 측면을 고려했을 때 콜로이드 템플릿



과 경사각 증착을 이용한 나노구조 박막 제조 기술이 다른 제조 기술에 비해 비교우위에 있음을 알 수 있다. 본 연구 기술개발팀에서는 이미 폴로이드 템플릿을 이용한 TiO₂ 나노구조 박막 센서 제조 기술을 확보하여 원천 특허 출원 중이며 현재는 기판과 박막의 낮은 접착력을 증가시켜 소자 신뢰성을 향상시키고 다층 박막 집적화를 보다 안정적으로 확보할 수 있는 기술에 대하여 연구 중에 있다. 아울러 경사각 증착을 이용한 나노구조 박막 제조 기술에 대한 연구에 착수하여 진정한 In-situ 공정에 의한 나노구조체 지능형 소재 기술을 확보에 초점을 두고 있다. 향후 최적의 나노구조 박막 제조 기술이 확보되면 개별 박막 재료에 적용하여 다양한 박막 재료로 구성된 센서 어레이를 제작하여 현재 박막 센서 기술에서 가장 큰 문제점으로 지적되고 있는 비선택적 가스 감응을 극복하여 고도의 가스 선택성을 가지는 집적화된 박막 센서 어레이 제조 기술을 확보할 것이다.

감사의 글

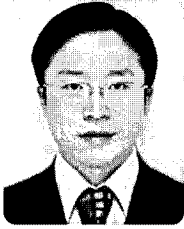
본 보고서는 지식경제부 소재원천기술개발사업(과제번호: K0004114)의 지원으로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] J. H. Lee, "Gas Sensors Using Hierarchical and Hollow Oxide Nanostructures: Overview," *Sens. Actuators B*, Vol. 140, No. 1, p. 319-336, 2009.
- [2] I. D. Kim, A. Rothschild, T. Hyodo, and H. L. Tuller, "Microsphere Templating as Means of Enhancing Surface Activity and Gas Sensitivity of CaCu₃Ti₄O₁₂ Thin Films," *Nano Letters*, Vol. 6, No. 2, p. 193-198, 2006.
- [3] I. D. Kim, A. Rothschild, D. J. Yang, and H. L. Tuller, "Macroporous TiO₂ Thin Film Gas Sensors Obtained Using Colloidal Templates," *Sens. Actuators B*, Vol. 130, No. 1, p. 9-13 (2008).
- [4] S. C. Yang, D. J. Yang, J. Kim, J. M. Hong, H. G. Kim, I. D. Kim, and H. Lee, "Hollow TiO₂ Hemispheres Obtained by Colloidal Templating for Application in Dye-Sensitized Solar Cells," *Adv. Mater.*, Vol. 20, No. 5, p. 1059-1064, 2008.
- [5] Y. E. Chang, D. Y. Youn, G. Ankonina, D. J. Yang, H. G. Kim, A. Rothschild, and I. D. Kim, "Fabrication and Gas Sensing Properties of Hollow SnO₂ Hemispheres," *Chem. Commun.*, Vol. 27, p. 4019-4021, 2009.
- [6] H. B. Huo, C. Wang, F. D. Yan, H. Z. Ren, and M. Y. Shen, "Room Temperature SnO₂ Thin Film Gas Sensor Fabricated on Si Nanospikes," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. 9, No. 8, p. 4817-4819, 2009.
- [7] C. Lu and Z. Chen, "High-temperature Resistive Hydrogen Sensor Based on Thin Nanoporous Rutile TiO₂ Film on Anodic Aluminum Oxide," *Sens. Actuators B*, Vol. 140, No. 1, p.109-115, 2009.
- [8] M. D. Austin, H. Ge, W. Wu, M. Li, Z. Yu, D. Wasserman, S. A. Lyon, and S. Y. Chou, "Fabrication of 5 nm Linewidth and 14 nm Pitch Features by Nanoimprint Lithography," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 26, p. 5299-5301, 2004.
- [9] K. J. Morton, G. Nieberg, S. Bai, and S. Y. Chou, "Wafer-scale Patterning of Sub-40 nm Diameter and High Aspect Ratio (> 50:1) Silicon Pillar Arrays by Nanoimprint and Etching," *Nanotechnology*, Vol. 19, No. 34, p. 345301, 2008.
- [10] A. A. Talin, L. L. Hunter, F. Léonard, and B. Rokad, "Large Area, Dense Silicon Nanowire Array Chemical Sensors," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 89, No. 15, p. 153102, 2006.
- [11] A. S. Zuruzi and N. C. Macdonald, "Facile Fabrication and Integration of a Patterned Nanostructured TiO₂ for Microsystems Applications", *Adv. Func. Mater.* Vol. 15, No. 3, p. 396-402, 2005.
- [12] F. Caruso, R. A. Caruso, and H. M?hwald, "Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating," *Science*, Vol. 282, No. 5391, p. 1111-1114, 1998.
- [13] K. Robbie and M. J. Brett, "Sculptured Thin Films and Glancing Angle Deposition: Growth Mechanics," *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 15, No. 3, p. 1460-1465, 1997.

[14] D. Celo¹, E. Post, M. Summers, T. Smy, M. J. Brett, and J. Albert, "Interferometric Sensing Platform with Dielectric Nanostructured Thin Films," *Opt. Express*, Vol. 17, No. 8, p. 6655-6664, 2009.

저|재|약|력



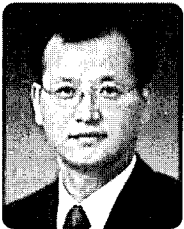
성 명 : 장호원

◆ 학 력

- 1999년 포항공과대학교 공과대학 재료금속 공학과 공학사
- 2001년 포항공과대학교 대학원 재료금속 공학과 공학석사
- 2004년 포항공과대학교 대학원 신소재 공학과 공학박사

◆ 경 력

- 2004년 - 2005년 포항공과대학교 신소재공학과 박사 후 연구원
- 2006년 - 2009년 University of Wisconsin-Madison 박사후 연구원
- 2009년 - 현재 한국과학기술연구원 선임연구원



성 명 : 윤석진

◆ 학 력

- 1983년 연세대학교 공과대학 전기공학과 공학사
- 1985년 연세대학교 대학원 전기공학과 공학석사
- 1992년 연세대학교 대학원 전기공학과 공학박사

◆ 경 력

- 1995년 Pennsylvania State University 박사후 연구원
- 1988년 - 현재 한국과학기술연구원 책임연구원
- 2003년 - 2009년 한국과학기술연구원 박막재료연구 센터장
- 2008년 한국과학기술연구원 영년직 연구원

