

열처리 시간에 따른 메조기공 타이타니아의 비표면적 향상 연구: 가스센싱 특성 변화

홍민희 · 박창순 · 박형호[†]

연세대학교 신소재공학과

Study on the Enhanced Specific Surface Area of Mesoporous Titania by Annealing Time Control: Gas Sensing Property

M.-H. Hong, Ch.-S. Park and H.-H. Park[†]

Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received March 416, 2015: Corrected June 9, 2015: Accepted June 26, 2015)

초 록: 낮은 열전도도 및 높은 비표면적 특성으로 흡착제 및 가스센서 등 여러 응용 분야로 연구되고 있는 규칙적 메조기공 세라믹 소재는 폐기공 메조기공 구조와 개기공 메조기공 구조로 나뉜다. 이중 폐기공 메조기공 세라믹 소재는 개기공 메조기공 세라믹 소재보다 높은 기계적 특성을 가짐에도 내부에 존재하는 기공을 이용한 비표면적 증가에 한계가 있어 응용에 제약을 가지고 있다. 본 연구팀은 규칙적 폐기공 메조기공 타이타니아(TiO_2)의 열처리 시간 변화에 따른 입자성장으로부터 폐기공 연결의 도입을 통하여 비표면적을 변화시키는 연구를 수행하고자 하였다. 열처리 시간 증가시 타이타니아 결정상의 변화는 없었으며 입자성장이 일어나게 되면서 기공구조의 무너짐 및 기공의 연결성 증가를 확인할 수 있었다. 24시간 열처리 시료의 경우, 기공률은 36.3%에 34.1%로 감소하였으나 기공의 연결도 증가로 인해 비표면적은 $48 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $156 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 증가하였다. 이러한 비표면적의 증가는 CO 가스의 감응도 측정을 통하여 감응도가 약 7.4배 증가하는 것으로부터 확인될 수 있었다.

Abstract: Mesoporous ceramic materials were applied in various fields such as adsorbent and gas sensor because of low thermal conductivity and high specific surface area properties. This structure could be divided into open-pore structure and closed-pore structure. Although closed-pore structure mesoporous ceramic materials have higher mechanical property than open-pore structure, it has a restriction on the application because the increase of specific surface area is limited. So, in this work, specific surface area of closed-pore structure TiO_2 was increased by anneal time. As increased annealing time, crystallization and grain growth of TiO_2 skeleton structured material in mesoporous structure induced a collapse and agglomeration of pores. Through this pore structural change, pore connectivity and specific surface area could be enhanced. After anneal for 24 hrs, porosity was decreased from 36.3% to 34.1%, but specific surface area was increased from $48 \text{ m}^2/\text{g}$ to $156 \text{ m}^2/\text{g}$. CO gas sensitivity was also increased by about 7.4 times due to an increase of specific surface area.

Keywords: Mesoporous, TiO_2 , annealing time, specific surface area, gas sensitivity

1. 서 론

기공체는 재료 안에 기공을 가지고 있는 구조를 뜻하며, 기공의 크기에 따라 미세기공, 메조기공, 거대기공으로 분류될 수 있다. 이 중 메조기공 구조는 2~50 nm 사이의 기공으로 이루어진 기공체를 뜻한다.¹⁾ 메조기공 구조는 1992년 모빌사에서 처음 개발 되었으며,²⁾ 기공으로 인하여 낮은 밀도, 높은 비표면적, 낮은 열전도도 등의 독특한 특성을 가지기 때문에 현재까지 지속적으로 연구되고

고 있다.³⁾ 다양한 연구 중에서도 규칙적 메조기공 타이타니아(TiO_2)의 경우 전기적 특성이 우수하고 자가집합공정(evaporation-induced self-assembly, EISA)으로 손쉽게 합성이 가능하여 가스센서, 연료전지 전극, 촉매 담체 등으로의 연구가 활발히 진행되고 있다.^{4,7)}

이 같은 응용분야는 높은 비표면적, 기공률, 반응면적 밀도가 매우 중요하기 때문에 높은 비표면적을 가지는 메조기공 구조체 적용의 필요성은 계속 증가하고 있다. 하지만 EISA 공정으로 합성된 규칙적 메조기공 타이타니

[†]Corresponding author

E-mail: hypark@yonsei.ac.kr

© 2015, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

아의 경우 활발한 연구에 비해 응용성은 떨어지고 있다. 이 같은 이유는 EISA 공정으로 합성된 규칙적 메조기공 타이타니아의 경우, 기계적 특성의 관점에서 폐기공 구조체가 주로 고려 되어지나 기공구조를 이용한 비표면적 증가에 한계를 가지기 때문에 응용성이 다소 떨어지는 것이다. 이 같은 이유로 폐기공으로 이루어진 메조기공 타이타니아의 기공을 표면으로 노출시키고 이들의 연결성을 향상시켜 응용성을 확보하여야 하는 연구가 필요하다. 폐기공 구조의 연결성을 향상시키는 방법으로는 결정립 성장을 이용한 기공 노출,⁸⁾ 열충격을 이용한 표면 크랙의 형성,⁹⁾ 과량의 계면활성제 이용¹⁰⁾과 같은 방법이 있다. 위의 방법 중 본 연구에서는 실험 방법이 간단한 결정립 성장을 통해 기공연결을 증가시키는 방법을 선택하였다. 즉 폐기공 기공구조를 갖는 규칙성 메조기공 타이타니아의 열처리 시간조절을 통하여 타이타니아의 결정화 및 입자 성장을 유도, 기공의 연결성을 증가시키고 이에 따른 가스센싱 특성을 관찰하여 열처리 시간에 따른 비표면적의 변화를 확인하고자 하였다.

타이타니아의 가스센싱 특성은 anatase 구조에서 가장 우수한 것으로 알려져 있어¹¹⁾ 결정립 성장시 메조포러스 타이타니아의 결정상을 anatase 구조로 유지하고자 하였으며 이를 위해 anatase 구조가 유지되는 열처리 온도에서 열처리 시간만을 변화시켜 결정립의 성장을 유도하였다. 열처리 시간이 증가하게 되면 지지재료의 입자 성장이 일어나서 기공구조를 침해하게 되고, 이로 인해 기공구조가 무너지게 되어 크기가 큰 기공이 생성되는 등 기공의 크기가 불규칙 하게 된다. 이러한 과정에서 Ostwald ripening effect와 같이 큰 기공 및 작은 기공들은 서로 연결되고, 이에 따라 비표면적이 증가하게 된다.¹²⁾ 본 연구에서는 이러한 열처리 조건에서의 변화로부터 규칙적 메조기공 타이타니아의 비표면적을 향상 시키고 이에 따른 물성 변화를 연구하였으며 가스센서 특성 측정으로부터 비표면적의 변화를 확인하고자 하였다.

2. 실험방법

규칙적 메조기공 타이타니아 박막을 형성하기 위하여, 자가집합 공정을 이용하였다. 자가집합 공정은, 실험과정 중 용매가 증발함에 따라 계면활성제가 임계농도(critical micelle concentration, CMC)에 다다르게 되고, 임계농도 이상에서 규칙적 마이셀 구조를 만드는 공정을 의미한다. 자가집합공정을 위한 타이타니아 전구체로 Titanium tetraisopropoxide ($Ti(O\text{Pri})_4$, TTIP, Aldrich, 97%)를 사용하였으며, 1-propanol (Duksan, 99.5%), P-123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, Aldrich, MW 5800), HCl (Duksan, 35%)을 각각 용매, 계면활성제, 촉매로 사용하였다. 규칙적 메조기공 타이타니아 박막의 형성을 위해 TTIP, 1-propanol, HCl, P-123의 몰 농도는 1:13:8.4:0.018로 유지 하였다.

졸은 P-123을 1-propanol에 녹여 1시간동안 스테링 한

후, HCl을 첨가, TTIP를 마지막으로 첨가하는 순서로 합성되었다. 완성된 졸을 15분간 숙성한 후, 3000 rpm에서 30초동안 스핀 코팅 하였다. 이후 가수분해 및 축중합 반응의 속도를 조절하기 위해 8°C에서 5일동안 숙성시키고 120°C에서 1시간, 450°C에서 12, 24, 48시간동안 열처리 하여 규칙적 기공구조를 가지는 메조기공 타이타니아 박막을 형성하였다.

규칙적 메조기공 타이타니아 박막의 결정성과 기공구조를 저각 및 고각 X-선 회절기(XRD: X-ray diffractometer: Rikaku, Ultima IV, $Cu K\alpha$ 1.5418 Å) 통해 분석하였으며, 입자 크기를 주사전자현미경(SEM: scanning electron microscopy: JEOL JSM-600F)과 라만 분광법(Raman spectroscopy, Jobin-Yvon T64000)을 통해 분석하였다. 이때 라만 분광분석은 분해도가 3~4 cm^{-1} 인 Ar ion 레이저(514.5 nm)를 사용하였다. 또한 엘립소 메트리(Ellipsometry, Gatan L117C, 632.8 nm He-Ne laser) 분석을 이용하여 굴절률을 분석하고 Lorentz-Lorenz equation을 이용하여 기공률을 분석하였다.¹³⁾ 기공의 연결성 증가에 의한 비표면적 변화는 BET (Brunauer, Emmett and Teller, Micromeritics Gemini III 2375) 법을 이용하여 분석하였다. CO 가스센싱 특성 분석을 위하여 Fig. 1과 같은 Pt 전극에 메조포러스 타이타니아 박막을 스핀 코팅 하였다. 이때 Pt 전극의 크기는 1 mm×1 mm이며 전극 사이의 간격은 5 μm , 전극의 두께는 200 nm이다. 메조포러스 타이타니아 가 적용된 가스센서의 센싱 특성은 100 ppm의 CO 가스를 약 1,000 sccm의 양으로 일정하게 주입하면서 source measurement unit (Keithley 2635A)를 이용하여 3 V의 전압과 350°C의 온도에서 저항변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

450°C에서 열처리한 규칙적 메조기공 타이타니아 박막의 결정성을 확인하기 위하여 20~60° 사이의 영역에서 XRD 회절패턴을 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 2(a)에 나타내었다. Fig. 2(a)와 같이, 규칙적 메조기공 타이타니아 박막은 anatase 구조를 가짐을 확인할 수 있다. 또한 열처리 시간이 12시간에서 48시간으로 증가함에 따라, 결정

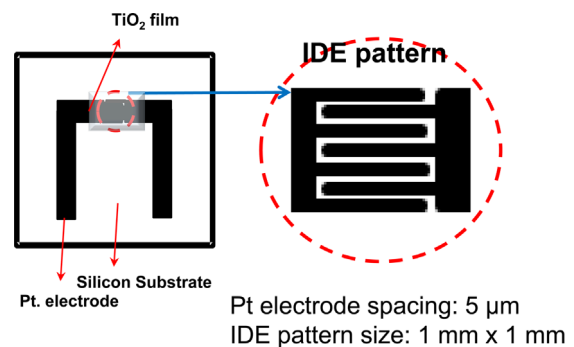


Fig. 1. The schematic presentation of substrate for gas sensor property analysis.

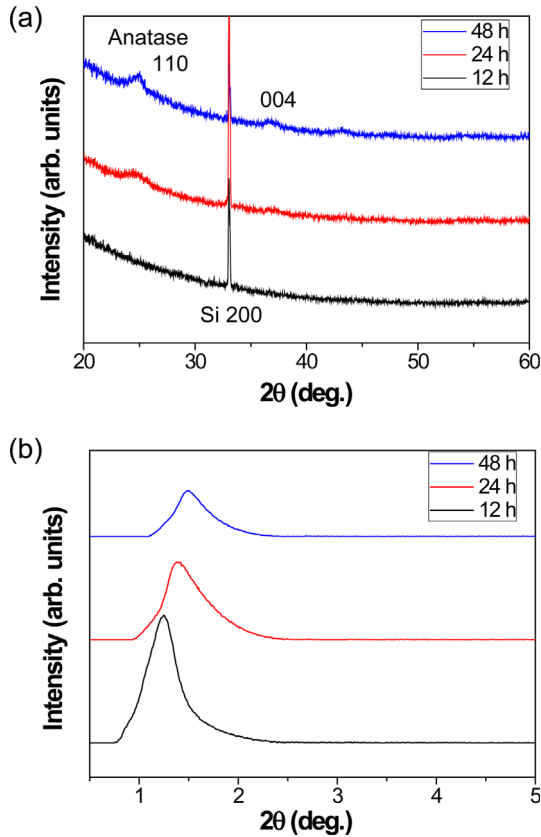


Fig. 2. (a) Wide-angle and (b) small-angle XRD patterns of mesoporous TiO₂ films with various annealing time.

성이 증가하게 되어 peak intensity가 높아짐을 확인할 수 있다.¹⁴⁾ 이러한 결정성 증가는 입자성장을 초래하게 되고, 아울러 기공구조를 무너뜨리게 되는 요인이 된다.^{7,15)} 열처리 시간 증가에 따른 입자크기의 변화는 Fig. 2(a)의 회절패턴의 반치폭(FWHM: full width at half maximum)을 이용한 입자크기 계산¹⁶⁾을 통해 24 시간에서 약 3.55 nm, 48시간에서 약 7.52 nm로 열처리 시간이 증가함에 따라 입자크기가 성장함을 확인할 수 있었다. 입자성장에 의한 기공구조 변화를 확인하기 위하여 Fig. 2(b)와 같이 저각 XRD 회절패턴을 분석하였다. 저각(1~5°)에서의 회절패턴 분석은 박막 내부에 수 nm 크기 간격으로 규칙성 가지는 구조가 존재 함을 확인해주는 방법으로, 규칙성이 높아질수록 peak intensity가 증가하게 된다.¹⁵⁾ Fig. 2(b)를 통해 알 수 있듯이, 열처리 시간이 증가함에 따라 peak intensity는 점차 낮아진다. 이는 열처리 시간이 증가에 의한 입자성장이 규칙적 기공구조의 무너짐을 발생시켰기 때문으로 판단된다. 규칙적 메조기공 타이타니아 박막의 저각 회절패턴은 약 1.25° 부근에서 관찰되며 이를 이용 하였을 때 열처리 시간 증가에 따라 기공간 거리 (interpore distance)는 약 7.1 nm에서 6.3 nm, 5.9 nm로 감소됨을 확인할 수 있다.

열처리 시간 증가에 따른 입자의 성장은 이웃된 기공에 의해 제한되기 때문에 기공구조 변화와 입자크기 변화는 밀접한 연관성을 가지고 있다. 일반적으로 P-123을

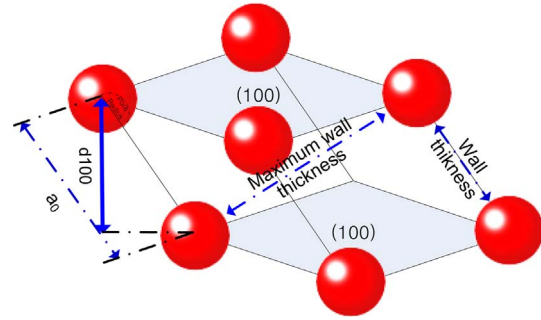


Fig. 3. The schematic presentation of hexagonal pore structure of ordered mesoporous TiO₂ film.

이용하여 규칙적 메조기공 산화물을 합성할 경우 기공크기(pore size)와 기공구조의 벽두께(wall thickness)의 비는 2:1로 알려져 있다.^{17,18)} 일반적인 pore size와 wall thickness의 비율과 Fig. 2(a)에서 관찰된 XRD 피크에서 계산된 interpore distance를 이용하면 규칙적 메조기공 타이타니아의 pore size, wall thickness와 기공구조내 최대 벽두께(maximum wall thickness)를 Fig. 3과 같이 계산할 수 있다.

먼저 메조기공 타이타니아의 기공구조가 HCP라 하였을 때, XRD 분석을 통해서 얻어지는 회절 패턴은 Fig. 3과 같이 기공 구조의 (100)면 에서 얻어지는 회절 패턴으로 XRD의 회절 패턴 2θ (theta) 값을 이용하여 (100)면의 면간 거리 (d₁₀₀)를 구할 수 있다. 이때 계산되는 (100)면의 면간 거리를 이용하면 HCP 격자 상수 a₀는 Fig. 3과 같이 2d/√3 으로 계산되며 또한 wall thickness와 pore size의 합으로 나타나게 된다. 계산된 격자상수 a₀와 wall thickness:pore size ≈ 1:2 라는 결과를 이용하면 24시간 열처리한 시료에서의 wall thickness는 약 2.4 nm이며 pore size는 약 4.8 nm로 계산된다. 이때 maximum wall thickness는 HCP 격자내 AB 층진면(packing plane)으로 형성되는 격자인, 즉 c축 방향으로 c/2에 해당하는 반격자(a half lattice)의 체대각선 길이에서 기공의 크기를 뺀 값에 해당된다. 이때 체대각선의 거리는 √3 a₀ (또는 2d₁₀₀)로 나타낼 수 있다. 이를 이용하면 maximum wall thickness의 거리는 약 7.8 nm로 계산된다. 이러한 계산으로부터 24시간 동안 열처리된 규칙적 메조기공 타이타니아 박막의 maximum wall thickness는 입자크기(3.55 nm) 보다 크게 관찰되지만 48시간 동안 열처리된 박막의 경우 maximum wall thickness (7.25 nm) 보다 입자 크기(7.52 nm)가 크게 계산된다. 이러한 결과로부터, 열처리 시간에 따른 입자성장이 기공구조의 규칙성을 방해하고 무너짐을 야기한다고 할 수 있다.

열처리 시간 증가에 따른 미세구조의 변화를 명확하게 확인하기 위하여 주사전자현미경을 이용하여 분석하고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)와 같이 열처리 시간이 증가함에 따라 입자 크기가 점차 커짐을 알 수 있으며, 그 크기를 보다 정확하게 확인하기 위하여 linear intercept method를 이용하여 분석하고 Fig. 4(b)와 같이 나

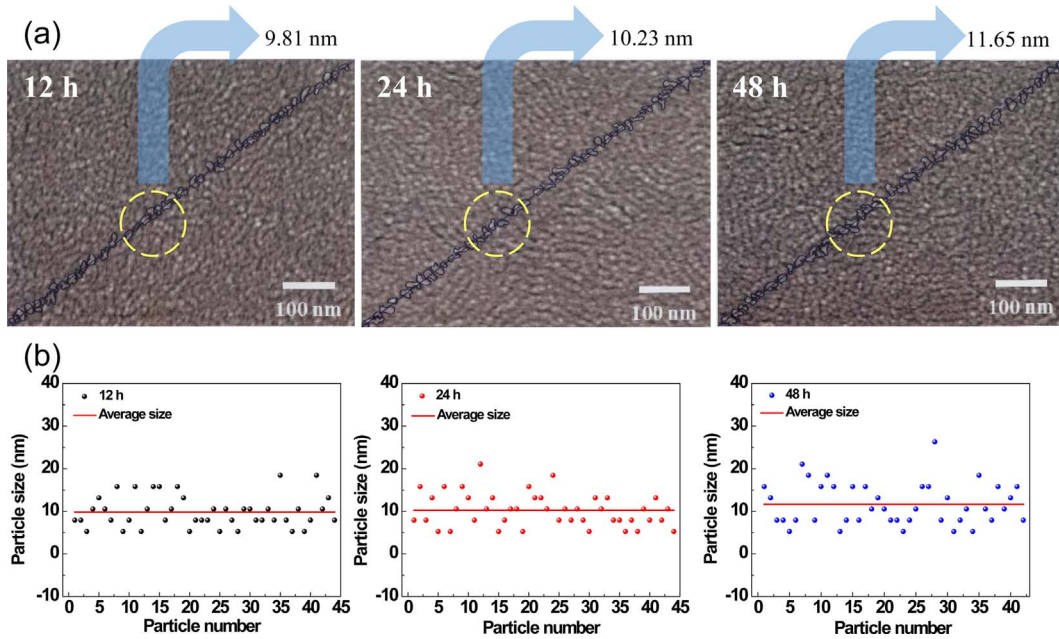


Fig. 4. (a) SEM images of mesoporous TiO₂ films with various annealing time and used for linear intercept method to calculate the particle size and (b) plot of calculated particle size distribution in mesoporous TiO₂ thin films with various annealing time by using linear intercept method.

타내었다.¹⁹⁾ 이러한 방법을 통해 평균 입자크기의 비교로부터 열처리 시간이 12시간에서 48시간으로 증가함에 따라 입자크기가 증가하는 것을 알 수 있다.

입자크기의 증가를 명확하게 확인하고자 라만 분광분석법을 이용하고 입자크기를 추가 분석하였으며 입자크기 계산을 위한 분광분석 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 결과를 알 수 있듯이, 열처리 시간이 증가함에 따라 FWHM과 피크의 위치가 감소하게 된다. 이는 열처리 시간이 증가함에 따라 결정화 정도가 증가하여 입자 성장이 일어났기 때문인 것으로 분석된다. 아래의 식을 이용하여 피크의 위치 이동 및 FWHM 변화 거동에 따른 입자크기를 계산할 수 있다. 피크의 위치(ω)와 FWHM(Γ)에 따른 입자 크기 계산 식은 다음과 같다.²⁰⁾

$$\omega = k_1 \left(\frac{1}{L^\beta} \right) + \omega_0 \quad \Gamma = k_2 \left(\frac{1}{L^\beta} \right) + \Gamma_0$$

(The intrinsic Raman line width of anatase particles)

$$\Gamma_0 = 1.7 \text{ cm}^{-1}$$

(The phonon dispersion curve of the E_g mode) $\omega_0 = 142 \text{ cm}^{-1}$

(Scaling parameter) $k_1 = 100, k_2 = 180, \beta = 1.5$

Table 1. Raman FWHM and peak position changes of mesoporous TiO₂ films with various annealing time

	12 h	24 h	48 h
FWHM	27.57	27.23	21.33
Peak shift (cm ⁻¹)	147.6	147.4	146.2

Table 2. Calculated particle size of mesoporous TiO₂ films with various annealing time (XRD, Raman, and SEM)

	12 h	24 h	48 h
XRD (FWHM)	-	3.55 nm	7.52 nm
Raman (FWHM)	4.26 nm	4.29 nm	5.41 nm
Raman (peak shift)	6.79 nm	6.89 nm	8.27 nm
SEM	9.81 nm	10.23 nm	11.65 nm

라만 분광분석을 통한 입자크기의 증가는 Table 2에 SEM, XRD 분석 결과와 같이 나타내었다. 열처리 시간 증가에 따른 입자크기의 증가는 라만 분광분석에서도 같은 거동을 나타냄을 확인 하였다.

입자크기 증가에 따른 기공 연결도의 증가를 확인하기 위하여 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 메조기공 타이타니아 박막의 미세구조를 확인하고 Fig. 5에 나타내었다. 투과전자현미경 분석 결과를 바탕으로, 12시간 열처리한 메조기공 타이타니아 박막은 부분적으로 규칙적인 기공구조를 가지고 있는 것을 알 수 있다. 열처리 시간이 24시간으로 증가함에 따라, 기공의 정렬도는 점차 감소하게 되며, 무너진 기공은 서로 연결되는 양상을 보이는 것을 확인할 수 있다. 열처리 시간이 48시간으로 증가함에 따라, 기공 정렬도는 더욱 무너져 불규칙한 기공 정렬을 나타낸다. 48시간 열처리의 경우, 비록 더 크고 긴 메조 기공 연결 구조를 가지고 있으나, 입자 성장으로 인해 대부분의 기공이 무너져 24시간동안 열처리 한 경우보다 기공 구조의 무너짐이 진행하여 기공률이 26.5%로 감소한 것으로 분석된다. 이상과 같이 XRD, 라만 분광분석,

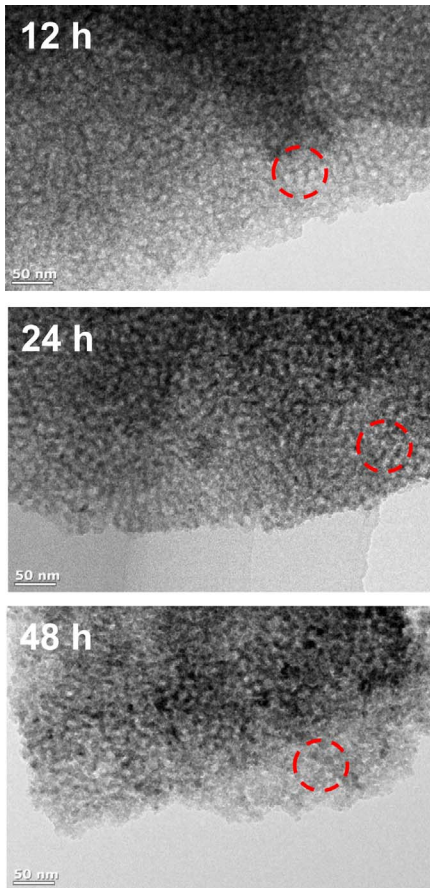


Fig. 5. TEM images of mesoporous TiO₂ films with various annealing time.

Table 3. Specific surface area, porosity properties of mesoporous TiO₂ films with various annealing time

	12 h	24 h	48 h
specific surface area (m ² /g)	48	156	65
porosity (%)	36.3	34.1	26.5

SEM과 같은 다양한 구조 분석을 통하여 열처리 시간 증가에 따라 폐기공의 연결도가 증가됨을 확인 하였다.

기공 연결도의 증가는 비표면적 증가로 이어지게 된다. 이 같은 결과는 높은 비표면적을 요구하는 반도체식 가스센서의 특성을 향상 시킬 것이다. 이를 확인하기 위하여 기공 연결도 증가에 따른 비표면적과 기공률 변화를 분석하고 Table 3에 나타내었다. 열처리 시간이 12시간에서 24시간으로 증가함에 따라 기공률은 36.3%에서 34.1%로 감소하고 비표면적은 48 m²/g에서 156 m²/g으로 크게 증가함을 알 수 있다. 이는 규칙적 기공구조가 무너지면서 내부 폐기공들의 연결성이 증가하였기 때문인 것으로 판단된다.^{21,22)} 열처리 시간의 따른 기공률의 감소는 입자 크기 성장에 의한 기공의 무너짐 때문이다.⁷⁾ 그러나 열처리 시간이 48시간으로 증가될 때는 비표면적이 65 m²/g으로 크게 감소하는 것을 알 수 있는데, 이는 지속된 입자성장으로 인하여 기공이 많이 무너지고 과도하게 성장

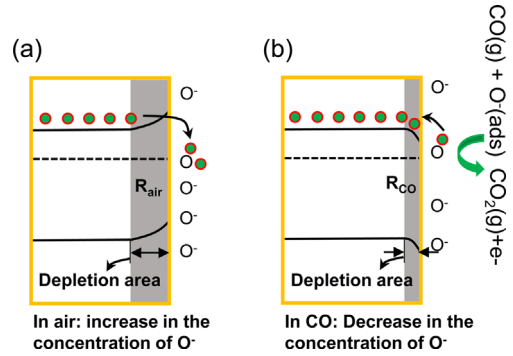


Fig. 6. The schematic presentation of band diagram of metal oxide surface in (a) air condition and (b) CO reducing gas condition.

되었기 때문이다.

Fig. 1과 같이 Pt 전극에 코팅된 메조기공 타이타니아 박막은 CO gas에 노출 시 저항이 감소하는 n-type 반도체의 특성을 가진다.²³⁾ N-type 반도체식 가스센서의 경우 Fig. 6과 같은 원리로 가스를 감지한다. N-type 반도체는 고온에서 공기에 노출될 경우 Fig. 6(a)와 같이 공기중의 산소를 흡착하여 흡착된 산소는 표면으로부터 전자를 빼앗아 공핍층을 형성한다. 저항값이 큰 전자 공핍층이 많아짐에 따라 높은 전위 장벽이 발생하게 되고 이에 따라 전기 전도도는 감소하고 센서의 저항은 증가하게 된다. 이후 Fig. 6(b)와 같이 CO gas에 노출되면, 표면에 흡착되었던 산소이온과 CO가 반응하여 CO₂로 산화되고 빼앗겼던 전자가 다시 내부로 주입되어 공핍층이 감소하고 이에 결과로 센서의 저항이 감소하게 된다. 이 같은 저항변화를 이용하는 반도체식 가스센서의 센싱 특성은 감응도, 반응시간, 회복시간으로 나타낸다. 감응도는 센서의 감응 가스에 노출되었을 때, 센서의 물리적, 화학적 변화를 나타내는 것으로 일반적으로 가스주입 전 저항(R_{air})과, 가스주입 후 저항(R_{CO})의 비로 표현된다. 반응시간 및 회복시간은 센서의 저항 변화시 최대값 및 최소값의 90%에 이르기까지의 시간을 반응시간 및 회복시간으로 정의하여 나타낸다.

열처리 시간 증가에 따른 메조기공 타이타니아 박막의 CO gas 센싱 특성은 Fig. 7에 나타낸 것과 같이 감응도 및 회복 시간은 비표면적 변화와 유사하게 변화함을 확인할

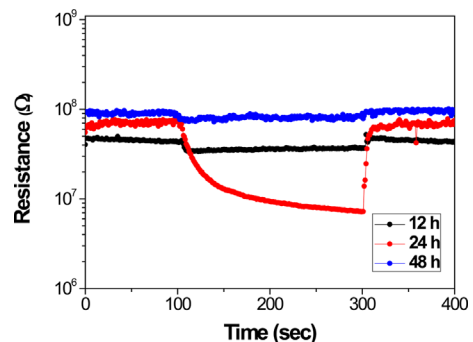


Fig. 7. CO gas sensing property of mesoporous titania thin film with various annealing time.

수 있다. 열처리 시간 변화에 따른 감응도 및 회복 시간의 증가는 비표면적 증가로 많은 양의 가스가 흡착되었기 때문으로 판단된다. 이러한 결과를 바탕으로, 열처리 조건 변화를 통하여 폐기공의 구조를 조절하고, 이를 통하여 비표면적의 향상을 도모할 수 있음을 확인하였다. 이러한 방법은 비표면적 특성이 매우 중요한 가스센서와 같은 응용분야에 많은 도움이 될 것이라 판단된다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 자가집합 과정을 이용한 규칙성 메조기공 타이타니아 박막을 형성하였으며, 열처리 조건 변화에 따른 물성변화를 분석하였다. 열처리 시간이 증가함에 따라 입자성장이 일어나게 되고, 규칙적 기공구조가 무너지게 되며 이러한 과정에서 기공들은 서로 연결되어 높은 비표면적 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 24시간 열처리를 통하여 비표면적이 증가함에 따라 가스센서의 감응도가 크게 증가함을 관찰하였으나 열처리 시간이 48시간과 같이 임계 시간 이상으로 길어지게 되면 입자 성장으로 인한 기공구조의 무너짐과 기공의 조대화 효과가 크게 나타나서 비표면적이 다시 감소하는 경향을 나타내기 때문에, 열처리 조건 확립이 기공구조의 조절에 매우 중요함을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통하여 폐쇄형 기공을 갖는 메조기공 구조의 가스센서로의 적용을 이끌어 내었으며, 메조기공 구조체의 응용 가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청의 기술혁신개발사업의 일환으로 수행하였음. [C0277323]

References

- G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, and J. Patrin, "Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures", *Chem. Rev.*, 102, 4093 (2002).
- 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 (1992).
- C. Misra, "Industrial Alumina Catalysts, ACS Monograph Series, vol. 184", pp. 133-136, American Chemical Society, Washington, DC (1986).
- P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semi crystalline frameworks", *Nature*, 396, 152 (1998).
- G.-B. Kang, S.-M. Kim, S.-I. Kim, Y.-T. Kim, and J.-H. Park, "Fabrication of Nanopatterned Oxide Layer on GaAs Substrate by using Block Copolymer and Reactive Ion Etching", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 16(4), 29 (2009).
- G.-B. Kang, S.-I. Kim, Y.-H. Kim, M.-C. Park, Y.-T. Kim, and C.-W. Lee, "Fabrication of Si Nano Dots by Using Diblock Copolymer Thin Film", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 14(2), 17 (2007).
- Ch.-S. Park, U. K. H. Bangi, and H.-H. Park, "Effect of Sulfur Dopants on the Porous Structure and Electrical Properties of Mesoporous TiO₂ Thin Films", *Mater. Lett.*, 106, 401 (2013).
- Ch.-S. Park, M.-H. Hong, and H.-H. Park, "Effect of Annealing Temperature on the Structural and Electrical Properties of Mesoporous La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 122, 608 (2014).
- T.-J. Ha, M.-H. Hong, Ch.-S. Park, and H.-H. Park, "Gas Sensing Properties of Ordered Mesoporous TiO₂ Film Enhanced by Thermal Shock Induced Cracking", *Sens. Actuator B-Chem.*, 181, 874 (2013).
- Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, A. Vantomme, and B.-L. Su, "Facile and Generalized Preparation of Hierarchically Mesoporous-Macroporous Binary Metal Oxide Materials", *Chem. Mater.*, 16, 5096 (2004).
- E. Sotter, X. Vilanova, E. Llobet, M. Stankova, and X. Correig, "Niobium-Doped Titania Nano powders for Gas Sensor Applications", *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 7, 1395 (2005).
- W. Ostwald, *Lehrbuch der allgemeinen chemie*, Vol. 2, Part 1. Leipzig, Germany (1896).
- M. R. Baklanov and K. P. Mogilnikov, "Non-destructive characterisation of porous low-k dielectric films", *Microelectron. Eng.*, 64, 335 (2002).
- P. Xu, J. Yang, T. Qiu, and X. Chen, "Effect of annealing on microstructure and properties of Si₃N₄-AlN composite ceramics", *J. Cent. South Univ. Technol.*, 18, 960 (2011).
- 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, 527 (2008).
- Patterson, A. L., "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination", *Physical review*, 56, 978 (1939).
- T.-J. Ha, H.-H. Park, E. S. Kang, S. Shin, and H. H. Cho, "Variations in mechanical and thermal properties of mesoporous alumina thin films due to porosity and ordered pore structure", *J. Colloid Interface Sci.*, 345, 120 (2010).
- T.-J. Ha, H.-G. Im, S.-J. Yoon, H. W. Jang, and H.-H. Park, "Pore Structure Control of Ordered Mesoporous Silica Film Using Mixed Surfactants", *J. Nanomater.*, 2011, 326472 (2011).
- H. Abrams, "Grain size measurement by the intercept method", *Metallography*, 4(1), 59 (1971).
- A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chanèac, F. Villain, E. Tronc, and J.-P. Jolivet, "Size tailoring of TiO₂ anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy", *J. Mater. Chem.*, 4, 877 (2003).
- J. A. Cartwright and L. Lonergan, "Volumetric contraction during the compaction of mudrocks: a mechanism for the development of regional-scale polygonal fault systems", *Basin Res.*, 8, 183 (1996).
- W. H. Liu, X. M. Zhang, J. G. Tang, and Y. X. Du, "Simulation of void growth and coalescence behavior with 3D crystal plasticity", *Comput. Mater. Sci.*, 40, 130 (2007).
- N. Savage, B. Chwieroth, A. Ginwalla, B. R. Patton, S. A. Akbar, and P. K. Dutta, "Composite n-p semiconducting titanium oxides as gas sensors", *Sens. Actuator B-Chem.*, 79, 17-27 (2001).