Ultra Violet (UV) Sensor based on Oxide Ceramic Materials

Hak Ki Yu[†]

Dept. of Materials Science & Engineering, Ajou University,
Suwon 16499, Korea

산화물 세라믹 재료 기반 자외선 센서

류학기[†]

아주대학교 신소재공학과

(Received February 17, 2019; Accepted March 5, 2019)

Abstracts

Research on ultraviolet (UV) light detection has attracted considerable attention from scientific researchers in related fields. It can be said that it is a very important time to accurately monitor the UV irradiation amount according to the wavelength region in real time. The oxide is very diverse in its kind and has the advantage of being able to efficiently control the band gap through band gap engineering. In addition, it is very stable in response to heat and atmospheric oxygen when UV is absorbed. Also, there is a known method that can effectively manufacture oxide nanoparticles and nanorods through various synthesis methods, and researches for improving the sensitivity of UV sensors have been carried out using this method. In this paper, we introduce the materials that can be used as UV sensors among various wide band oxide materials, and review the results of researches of various UV sensors using nano materials.

Keywords: UV-sensor, metal oxide, nano-materials

1. 서론

자외선 방사는 인류의 생존과 발전에 커다란 영향을 미치기 때문에, 그 존재가 발견이 된 이래로 기존 태양 복사의 가장 중요한 구성 요소 중 하나로 간주 되어왔다. 적당

한 시간의 자외선 피부 노출은 비타민 D의 합성을 촉진하고 구루병을 치료하거나 예방하는 등 건강에 도움을 주지만, 과도한 자외선은 백내장 및 피부암 과 같은 다양한 질병을 유발할 수 있으며, 노화를 촉진하기도 한다. 또한 작물의 생산량과 건축물의 수명 또한 UV 복사에 의해 크

게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 대부분의 자외선은 성층권의 오존에 의해 흡수 될 수 있기 때문에 실질적인 오존 모니터링은 1980년대 초반이 되어서야 수행되어왔다. 최근에는 인류에 의해 인위적으로 유발된 성층권 오존 감소로(남극 성층권의 오존 파괴) 인하여 지표에 도달하는 자외선 복사가 증가되는 문제점이 심각하게 나타나고 있는 실정이다.

최근 조사에 따르면 오존층의 부피가 1% 감소하면 지표면에서 자외선이 2% 증가하여 피부암 발생률이 3% 증가한다는 보고가 있다. 이러한 이유로, 자외선 광 검출에 관한 연구는 관련 분야의 과학 연구자들로부터 상당한 주목을 끌고 있다. 이와 관련하여, 자외선은 크게 파장에 의해 320 ~ 400 nm의 파장 범위를 갖는 UV-A 밴드, 280 ~ 320 nm의 파장 범위를 갖는 UV-B 밴드, 100 ~ 280 nm 파장 범위의 UV-C 밴드 이렇게 3가지 영역으로 구분할 수 있다. 그 가운데 잠재적으로 인체에 미치는 영향이 가장 큰 밴드는 UV-A, UV-B 영역이며, 국제 비이온화 방사 보호 위원회(International Commission of Non-Ionizing Radiation Protection: ICNIRP)에서는 인간에 대한 자외선 노출 한도를 규정하고 있다.¹⁾ 따라서 파장의 영역에 따른 UV 조사량을 실시간으로 정확하게

모니터링 하는 일은 매우 중요한 시기에 도달했다고 할 수 있다.

UV 센서에서 가장 중요한 부분은 UV를 광학적으로 감지하는 활성 층의 재료 선택에 있다고 할 수 있다. 첫째로, Si와 같은 밴드갭이(1.14eV) 매우 작은 재료를 이용하여 광흡수를 용이하게 하며, UV-A 혹은 UV-B와 같은 영역의 선별을 위하여 반도체 표면에 Ag와 같은 금속막을 코팅하여 특정 자외선 파장영역 이외의 빛은 반사시키는 방법이었다.²⁾ 이러한 방법은 기존의 반도체 공정을 사용할 수 있는 장점이 있지만, 대기 노출에 따른 금속막 코팅재료의 열화(산화 및 열적 파괴) 및 UV-선택 파장의 제한 등의 문제가 있다. 궁극적으로 선택적 UV 파장에 민감하게 반응하는 센서를 제작하기 위해서는, wide-gap ($> 3.1\text{eV}$, $< 400\text{ nm}$) 반도체를 활용하는 방법이 필요하다. 이러한 접근의 경우 두 가지 사안을 고려해야 하는데, 첫째는 UV-A 혹은 UV-B를 분해할 수 있는 센서의 선택도 이다. 이 경우에는 wide-gap 반도체의 합금화를 통해 band-gap engineering을 이용하여 해결할 수 있다. 둘째는 센서의 민감도인데, wide-gap의 경우 도핑을 통한 전하 농도의 증가를 유도하기 어렵기 때문에, 결함이 적은 나노 사이즈(나노 판상, 나노 막대)의 재

Fig. 1. (a) 태양 조사 스펙트럼. (b) 남극 대륙의 오존 구멍. (c) 딱딱한 산호초 위에서 수영하는 파란 줄무늬 물떼새의 무리. 삽 입은 피부 암이 있는 표정 버섯 표범 (plectropomus leopardus)임. (d) UV 파장에 따른 인간의 자외선 노출 한계.¹⁾

Visible-blind									
10 nm		200 nm		280 nm		320 nm		400 nm	
		Solar-blind							
UVC				UVB (eV) $3.88 \leq E_g < 4.43$		UVA (eV) $3.10 \leq E_g < 3.88$		Visible & IR (eV) $E_g < 3.10$	
VUV (eV) $6.20 \leq E_g < 12.4$		DUV (eV) $4.43 \leq E_g < 6.20$							
MgF ₂	10.8	HfO ₂	5.93	-----	-----	ZnS	3.70	6H-SiC	2.86
BeO	10.6	GeO ₂	5.60	-----	-----	NiO	3.70	ZnSe	2.70
GaF ₂	10.0	LaAlO ₃	5.60	-----	-----	In ₂ O ₃	direct 3.60	In ₂ O ₃	Indirect 2.50
SiO ₂	9.00	diamond	5.50	-----	-----	Zn ₂ SnO ₄	3.60	GaS	2.50
ZrO ₂	7.80	α -Si ₃ N ₄	5.10	-----	-----	SnO ₂	3.60	CdS	2.50
MgO	7.78	β -Ga ₂ O ₃	4.90	-----	-----	Nb ₂ O ₅	3.40	V ₂ O ₅	2.35
Al ₂ O ₃	6.95	Yb ₂ O ₃	4.90	-----	-----	GaN	3.39	Cu ₂ O	2.17
AlN	6.20	Nd ₂ O ₃	4.70	-----	-----	ZnO	3.37	Fe ₂ O ₃	2.10
-----	-----	Zn ₂ GeO ₄	4.68	-----	-----	WO ₃	3.25 (2.70)	NiCo ₂ O ₄	2.10
-----	-----	Ta ₂ O ₅	4.65	-----	-----	CeO ₂	3.20	GaSe	2.10
-----	-----	MgS	4.45	-----	-----	4H-SiC	3.20	MoS ₂	Single layer 1.80
-----	-----	In ₂ Ge ₂ O ₇	4.43	-----	-----	TiO ₂	3.20		Bulk 1.60
(semiconductor alloy) MgNiO / MgZnO / BeMgZnO / MgZnS / AlGaN / ZrTiO ₂ / InGaZnO								GaAs	1.43
								Si	1.12

Fig. 2. 밴드 갭이 다른 UV 검출기 제조를 위한 다양한 후보 재료¹⁾

료를 합성하여 활용하게 되면 민감도 향상을 기대할 수 있을 것이다.

현재까지 알려진 wide-gap 반도체들은 크게 탄화물 계열(SiC), 질화물 계열(GaN, AlN), 그리고 산화물 계열(ZnO, TiO₂ 외 다수)로 구분할 수 있는데, 제시한 재료의 예시에서 확인할 수 있듯이 탄화물 및 질화물 계열은 재료의 선택이 매우 제한적이다. 반면 산화물은 그 종류가 매우 다양하며, 합금화를 통해 밴드 갭의 크기를 효율적으로 조절할 수 있는 장점이 있다. 뿐만 아니라, UV가 흡수될 때 발생하는 열 및 대기의 산소와의 반응에 매우 안정적이므로 향후 UV 센서 개발에 있어 매우 다양한 연구 가치가 있을 것으로 판단된다. 또한 다양한 합성 방법으로 통해 산화물 나노 판상 및 나노 막대 등을 효과적으로 제작할 수 있는 방법이 알려져 있어 이를 활용하여 UV 센서의 민감도 또한 향상시키는 연구가 많이 진행되고 있다. 본 논문에서는 다양한 wide band gap 산화물 재료 가운데 UV 센서로 활용이 가능한 재료를 소개하고 이를 활용한 다양한 나노 소재적용 UV 센서 연구 결과를 리뷰하고자 한다.

2. 산화 아연(ZnO) 기반 UV 센서

ZnO는 대표적인 wide-gap 산화물 반도체로서, 다양한 광전소자(발광다이오드, 태양전지, 광검출기 등)로 많이 응용되어왔다. 특히, ZnO는 Wurtzite 결정구조를 가지며, c-축 방향(0002)면으로 아연이온과 산소이온이 교차로 적층 되어 높은 극성 특성을 가진다. 이로 인해, c-축 방향으로 성장을 조절하기 용이해 다양한 나노 구조체를 제작할 수 있다.³⁾ 나노 구조체를 제작하는 방법에 있어서도 진공 증착법, 기상화합법을 비롯하여 섭씨 100도씨 이하의 온도의 영역에서 합성이 가능한 수열합성법 등 다양한 방법이 가능하다. 이로 인해 유연소자제작에도 널리 활용이 되고 있는 추세이다. 다만, ZnO는 산과 같은 용액에 부식이 매우 빠르기 때문에 다양한 대기 환경에서 장시간 사용되는 UV 센서의 경우 효과적인 보호막 제작이 동반될 필요가 있다.

2011년 Advanced Functional Material에 출판된 논문에 따르면, 수직 합성된 ZnO (0002)나노 막대를 일정 방향으로 눕혀 센서를 제작하게 되면 ZnO의 밀도에 따

Fig. 3. (a)~(d) ZnO 나노 막대의 배열을 통해 배열된 나노막대의 개수에 따른 UV 센서 민감도 측정 결과⁴⁾

라 UV-A의 민감도를 조절할 수도 있으며 유연한 소자 제작 또한 가능함이 알려졌다. 뿐만 아니라, 나노 구조체를 활용하여 100 nW/cm²의 매우 낮은 UV-A도 쉽게 검출함을 실험적으로 증명 하였다.⁴⁾

뿐만 아니라, ZnO 나노 막대를 합성함에 있어 UV 센서 전극을 촉매(Au 전극 혹은 그래핀 전극)로 활용하여 전극 쪽에서만 성장이 개시되어 나노 막대 사이 자발적 연결을 유도하는 방법 또한 개발되었다.⁵⁻⁷⁾ 이 경우 센서 제작을 위해 추가적인 나노 막대의 전사공정이 필요하지 않는 장점이 있다.

3. TiO₂ 기반 UV 센서

TiO₂는 대표적인 광촉매 산화물로서 exciton 결합에너지가 낮아 UV 흡수 시 전자-정공을 효과적으로 분리해주는 역할을 하는 재료이다. 이를 활용하여 UV-센서(UV-A)를 제작하는 연구가 활발히 진행되었는데, 초기에는 박막형 UV-sensor로 연구가 진행이 되었지만,⁸⁾ TiO₂ 층을 얇게 활용하여 민감도를 증가시키는 방향으로 연구가 진행되고 있으며, 원자단위 증착법(ALD)을 이용

하거나, 나노 입자 코팅(나노 막대, 나노 입자) 방법을 통해 이를 달성하고자 하고 있다.⁹⁻¹¹⁾

Fig. 4. (좌) Au (우) Graphene 전극상에 선택적으로 성장한 ZnO 나노 막대⁵⁻⁶⁾

Fig. 5. sol-gel 법으로 제작된 TiO_2 박막의 (좌) 광학 사진 과 (우) UV-vis 스펙트럼⁹⁾

Fig. 6. 수열합성법을 이용하여 FTO 유리 기판상에 성장된 (좌) TiO_2 나노 구조체 전자현미경 사진 (우) UV-센서 측정 결과⁹⁾

4. Nb_2O_5 기반 UV 센서

앞서 언급한 ZnO , TiO_2 와 같은 산화물은 주로 UV-A 와 보라색 영역 가시광선의 경계에 해당하는 band-gap 을 가지기 때문에 UV-A를 측정하는 센서로는 유용하나 보다 짧은 파장의 UV-B를 분해하는데 한계가 있다. 근 래 이러한 문제를 해결하게 위해 보다 band-gap이 큰 산화물 재료들이 실험적으로 제안 되었으며, 그 가운데 우선적으로 Nb_2O_5 에 해당하는 연구 결과를 소개하고자 한다.

Nb_2O_5 는 3.5~4.8 eV에 해당하는 band-gap을 가지 며, UV-A와 UV-B를 효과적으로 분해할 수 있는 이상 적인 재료이다. Nb원자가 octahedral site에 위치하며, 6개의 산소로 둘러싸인 층이 적층으로 쌓이는 monoclinic

Fig. 7. TiO_2 나노 막대 가지체를 이용한 UV 센서 효율 향상¹⁰⁾

구조를 가진다. 2011년 Nb_2O_5 나노 판상을 이용하여 UV 센서로의 활용을 최초로 보고하였으며,¹²⁾

비슷한 연구 결과를 Nb_2O_5 구형 판상을 제작하여 보고 한 결과도 있다.¹³⁾ 하지만 밴드갭이 큰 산화물의 경우, 전 하의 농도가 낮은 관계로 UV 조사 시 민감도가 낮은 특 성을 보였다(~ pA 영역). 2018년 이를 해결하기 위해 고 밀도의 Nb_2O_5 나노 막대를 c-plane sapphire에 증착하 여 증착과 동시에 서로 연결되어 전류의 밀도를 증가시켜

Fig. 8. Nb₂O₅ nano-beam을 이용한 UV sensor¹²⁾

Fig. 9. Nb₂O₅ nano-plate를 이용한 UV-sensor 결과¹³⁾

센서의 민감도를 향상(~ nA 영역) 시킨 연구결과도 보고 되었다.¹⁴⁾

5. WO₃ 기반 UV 센서

WO₃는 최근 연구되고 있는 산화물 광촉매의 대표 재료로, 3.0 eV이상의 band-gap을 가지며, UV 조사 시 전기 전도도가 매우 민감하게 변하는 특성이 있어 UV 센

서로 연구되기 시작한 재료이다. Nb₂O₅와 같이 W 원자 주위를 6개의 산소가 둘러싼 층상 구조가 적층되어 있는 monoclinic 구조이기 때문에, 판상으로 제작이 용이한 특성이 있다. 자체적으로 n-형 특성을 가져 전기 전도도가 우수하기 때문에 단일 나노 막대로 UV 조사 시 nA 영역의 높은 전류흐름을 보이는 연구결과가 보고 되었다.¹⁵⁾

이러한 WO₃ 나노 막대를 이용한 UV-sensor의 민감도를 보다 향상시키기 위하여 Langmuir Blodgett 방법

Fig. 10. Sapphire 기판에 자체 연결된 Nb_2O_5 nano-rod를 이용한 UV (254nm & 365 nm) 센서 결과^[14]

Fig. 11. WO_3 단일 나노 막대를 이용한 UV-sensor 결과^[15]

Fig. 12. Langmuir Blodgett 방법을 이용한 WO_3 나노 막대의 배열 및 밀도조절 UV-sensor 소자^[16]

Fig. 13. WO_3 의 monoclinic 적층 구조에서 단일 층을 분리하여, 원자단위 두께의 UV-sensor^[17]

을 이용해(나노 막대의 배열 및 밀도조절) 소자를 제작한 결과도 최근 보고되었다.^[16] 뿐만 아니라, 최근 2차원 전극 재료(그래핀, 전이금속칼코제나이드: TMDCs)의 개발 연구 추세와 함께, WO_3 의 monoclinic 적층 구조에서 단일 층을 분리하여, 원자단위 두께의 UV-sensor를 제작한 결과도 보고되었으며, 향후 유연소자 및 다양한 응용이 기대 되고 있다.^[17]

6. 전망과 기대

UV를 활용하여 인류에게 이로움을 주는 다양한 과학

분야뿐만 아니라, 지구 환경 변화에 따른 급작스런 생활 UV 조사량 증가에 따른 생물체 보호차원에 이르기까지 UV를 탐지하는 UV 센서 기술은 매우 중요해 지고 있는 추세이다. UV 센서의 핵심기술은 조사되는 UV의 정확한 파장 인식과(선택도), 극소량까지 측정할 수 있는 정밀함(민감도)인데, 선택도는 다양한 금속 산화물의 합금화를 통해 band-engineering을 통하여, 그리고 민감도는 결정성이 우수한 나노 구조체의 합성과 배열을 통하여 이를 달성할 수 있을 것으로 기대한다. 나아가, 이러한 UV 센서의 array 기술을 개발하여, 다양한 파장별 UV 조사량을 대량으로 분석할 수 있는 기술적 체계가 이루어 질

필요가 있으며, IoT 기술 동향에 맞게 유연하며, 소형의 저전력형 UV-센서 소재 개발도 지속적으로 연구되어야 한다.

참고문헌

1. H. Chen, K. Liu, L. Hu, A. A. Al-Ghamdi, and X. Fang, "New concept ultraviolet photodetectors", *Mater. Today*, **18**, 493-502 (2015).
2. W.S. Ho, C.-H. Lin, P. -S. Kuo, W. W. Hsu, and C. W. Liu, "Metal Oxide Semiconductor UV Sensor", *IEEE Sensors conference*, 1584-1587 (2008).
3. H. K. Yu, J. M. Baik, and J. -L. Lee, "Self-connected and habitually tilted piezoelectric nanorod array", *ACS nano*, **5**, 8828-8833 (2011).
4. S. Bai, W. Wu, Y. Qin, N. Cui, D. J. Bayerl, and X. Wang, "High-Performance Integrated ZnO Nanowire UV Sensors on Rigid and Flexible Substrates", *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 4464-4469 (2011).
5. D. Gedamu, I. Paulowicz, S. Kaps, O. Lupan, S. Wille, G. Haidarschin, Y. K. Mishra, and R. Adelung, "Rapid Fabrication Technique for Interpenetrated ZnO Nanotetrapod Networks for Fast UV Sensors", *Adv. Mater.*, **26**, 1541-1550 (2014).
6. A. Lee, J. Park, K. S. Choi, J. Lee, I. Yoo, I. S. Cho, B. Ahn, H. Seo, J. -Y. Choi, and H. K. Yu, "Position selective metal oxide nano-structures using graphene catalyst for gas sensors", *Carbon*, **125**, 221-226 (2017).
7. A. Lee, J. -Y. Choi, and H. K. Yu, "Mimicking of Five Human Senses using Nanostructured ZnO Single Material", *Nanotechnology*, **29**, 475501 (2018).
8. M. Morozova, P. Kluson, J. Krysa, P. Dzik, M. Vesely, O. Solcova, "Thin TiO₂ films prepared by inkjet printing of the reverse micelles sol-gel composition", *Sens. Actuators B Chem.*, **160**, 371-378 (2011).
9. C. Cao, C. Hu, X. Wang, S. Wang, Y. Tian, H. Zhang, "UV sensor based on TiO₂ nanorod arrays on FTO thin film", *Sens. Actuators B Chem.*, **156**, 114-119 (2011).
10. W. S. Lee, Y. -S. Park, and Y. -K. Cho, "Hierarchically Structured Suspended TiO₂ Nanofibers for Use in UV and pH Sensor Devices", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 12189-12195 (2014).
11. A. M. Selman, Z. Hassan, "Highly sensitive fast-response UV photodiode fabricated from rutile TiO₂ nanorod array on silicon substrate", *Sens. Actuators A Phys.*, **221**, 15-21 (2015).
12. X. Fang, L. Hu, K. Huo, B. Gao, L. Zhao, M. Liao, P. K. Chu, Y. Bando, and D. Golberg, "New Ultraviolet Photodetector Based on Individual Nb₂O₅ Nanobelts", *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3907-3915 (2011).
13. H. Liu, N. Gao, M. Liao, and X. Fang, "Hexagonal-like Nb₂O₅ Nanoplates-Based Photodetectors and Photocatalyst with High Performances", *Sci. Rep.*, **5**, 7716 (2015).
14. K. W. Kim, B. J. Kim, S. H. Lee, T. Nasir, H. -K. Lim, I. J. Choi, B. J. Jeong, J. Lee, H. K. Yu, and J. -Y. Choi, "Triangular radial Nb₂O₅ nanorod growth on c-plane sapphire for ultraviolet-radiation detection", *RSC Advances*, **8**, 31066-31077 (2018).
15. K. Huang, Q. Zhang, F. Yang, and D. He, "Ultraviolet Photoconductance of a Single Hexagonal WO₃ Nanowire", *Nano Res.*, **3**, 281-287 (2010).
16. W. Cheng and M. Niederberger, "Evaporation-Induced Self-Assembly of Ultrathin Tungsten Oxide Nanowires over a Large Scale for Ultraviolet Photodetector", *Langmuir*, **32**, 2474-2481 (2016).
17. Z. Hai, M. K. Akbari, C. Xue, H. Xu, S. Depuydt, S. Zhuikov, "Photodetector with superior functional capabilities based on monolayer WO₃ developed by atomic layer deposition", *Sens. Actuators B Chem.*, **245**, 954-962 (2017).

● ● 류 학 기

- 2003년 포항공과대학교 신소재공학과 학사
- 2010년 포항공과대학교 신소재공학과 박사
- 2011년-2014년 Max Planck Institute (MPI) 박사 후 연구원
- 2015년-2018년 아주대학교 공과대학 신소재공학과 조교수
- 2019년 - 현재 아주대학교 공과대학 신소재공학과 부교수