



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0016897
(43) 공개일자 2025년02월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) G01N 33/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/125 (2013.01)
G01N 33/0037 (2024.05)
(21) 출원번호 10-2023-0097465
(22) 출원일자 2023년07월26일
심사청구일자 2023년07월26일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이승현
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 전자정보대학 (서천동, 경희대학교)
벤카테산 아나두라이
경기도 수원시 장안구 화산로141번길 10-14, B01호 (천천동)
(74) 대리인
김중선, 이형석

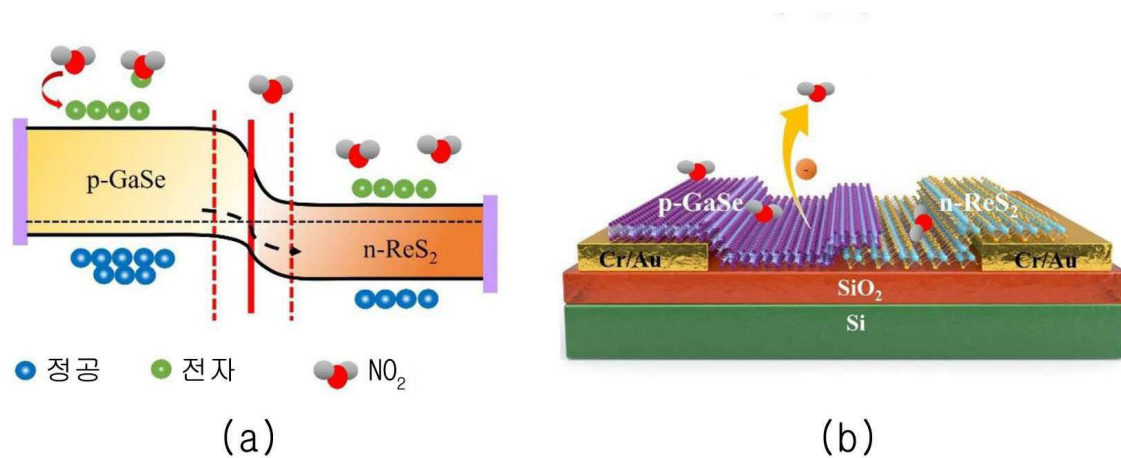
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 이산화질소 검출 센서 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 기관; 상기 기관 상의 양단에 이격 배치된 금속 전극; 상기 금속 전극의 일측 상에 형성된 n형 TMDC(Transition metal dichalcogenide)층; 상기 금속 전극의 타측 상에 형성된 p형 TMDC층;을 포함하는, 이산화질소 검출 센서 및 이의 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345347193
과제번호	2018R1A6A1A03025708
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	융복합 에너지 자율형 다기능 센서 플랫폼 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간	2022.03.01 ~ 2024.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

기관;

상기 기관 상의 양단에 이격 배치된 금속 전극;

상기 금속 전극의 일측 상에 형성된 n형 TMDC(Transition metal dichalcogenide)층;

상기 금속 전극의 타측 상에 형성된 p형 TMDC층;을 포함하는, 이산화질소 검출 센서.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 n형 TMDC층 및 상기 p형 TMDC층은 상기 이격 배치된 금속 전극 사이 공간에서 헤테로 접합되는, 이산화질소 검출 센서.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 이산화질소 검출 센서는 상기 n형 TMDC층 및 상기 p형 TMDC층에 이산화질소 분자가 흡착됨에 따라 변화되는 전류를 감지하는 것인, 이산화질소 검출 센서.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 n형 TMDC층은 ReS_2 , ReO_2 및 ReSe_2 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 물질인, 이산화질소 검출 센서.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 p형 TMDC층은 GaSe , WSe_2 및 NbSe_2 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 물질인, 이산화질소 검출 센서.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 n형 TMDC층 및 상기 p형 TMDC층의 두께는 각각 1 내지 100 nm인, 이산화질소 검출 센서.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 이산화질소 검출 센서는 33 °C 및 250 ppm의 이산화질소 농도 조건에서 38 초 이내에 이산화질소 검출 결과를 나타내는, 이산화질소 검출 센서.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 이산화질소 검출 센서의 검출한계는 556 ppb인, 이산화질소 검출 센서.

청구항 9

기판 상의 양단에 금속 전극을 이격하여 형성하는 단계;
상기 금속 전극의 일측 상에 n형 TMDC층을 형성하는 단계; 및
상기 금속 전극의 타측 상에 p형 TMDC층을 형성하는 단계;를 포함하는, 이산화질소 검출 센서의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
상기 금속 전극을 형성하는 단계는
상기 기판 상에 희생층을 형성하는 단계;
상기 희생층을 에칭하는 단계;
상기 에칭된 희생층 상에 금속을 증착시키는 단계; 및
상기 희생층을 제거하는 단계;를 포함하는, 이산화질소 검출 센서의 제조 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,
상기 n형 TMDC층을 형성하는 단계는,
고분자 스탬프 상에 상기 n형 TMDC층을 1차 전사시키는 단계; 및
상기 1차 전사된 n형 TMDC층을 상기 금속 전극 상에 2차 전사시키는 단계;를 포함하는, 이산화질소 검출 센서의 제조 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,
상기 p형 TMDC층을 형성하는 단계는,
고분자 스탬프 상에 상기 p형 TMDC층을 1차 전사시키는 단계; 및
상기 1차 전사된 p형 TMDC층을 상기 금속 전극 상에 2차 전사시키는 단계;를 포함하는, 이산화질소 검출 센서의 제조 방법.

청구항 13

제 9항에 있어서,
상기 p형 TMDC층의 일부는 상기 이격하여 형성된 금속 전극의 사이 공간에서 상기 n형 TMDC층의 일부와 헤테로 접합되도록 형성되는 것인, 이산화질소 검출 센서의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이산화질소 검출 센서 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 전이금속 디칼코게나이드 화합물을 포함하는 이산화질소 검출 센서 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이산화질소(NO_2)는 가장 위험한 오염 물질 중 하나로, 이산화질소에 노출되면 3 ppm의 낮은 농도에도 눈과 폐에 자극을 주고 호흡기 감염에 대한 저항력을 떨어뜨리며, 심하면 사망에 이르게 할 수 있다. 또한 NO_2 는 주변 대기

의 다른 화학 물질과 반응하여 생태계에 유해한 오염물질인 산성비와 오존을 생성할 수 있다. 따라서 높은 선택성 및 낮은 검출한계를 가지는 NO₂ 검출용 휴대용 센서가 매우 중요하다.

[0003] 지난 연구들에서 촉매, 전기 화학, 공진, 금속 산화물 반도체, 적외선, 크로마토그래피, 광 이온화, 화학 발광 등 다양한 작동 메커니즘을 가진 다양한 유형의 가스 센서가 개발되었다. 이러한 기술 중 상당수는 오늘날의 센서 네트워크나 휴대용 디바이스에 적합하지 않은 부피가 큰 장비를 필요로 한다.

[0004] 금속 산화물 반도체를 적용한 가스 센서는 소자 구조가 단순하고 응답시간이 빠르며 저렴한 비용으로 인해 광범위하게 연구되고 있다. 그러나 낮은 선택성 및 200 °C 이상의 높은 작동 온도로 인해 현장에서 실질적 적용이 어려운 실정이었다.

[0005] 종래에 실내 공기의 질을 측정하기 위한 가스 센서로 나노 물질 기반 가스 센서에 대한 연구가 주를 이루었다. 많은 종류의 나노 물질 기반 가스 센서 중에서 높은 가스 감도를 얻기 위한 가장 보편적인 접근법은 산화주석(SnO₂)과 산화아연(ZnO)으로 이루어진 나노 입자들을 감지물질로서 사용하는 것이다. 그런데 종래기술에서는 이들 금속 산화물의 표면에 가스 분자를 화학적으로 흡착시키는 방식을 통해 가스를 감지하고, 이러한 방식이 고온 환경에서만 작동이 가능하기 때문에 실온 환경에서의 가스 감지 센서로 이용하기에는 적절치 않은 문제가 있었다.

[0006] 한편, 2차원 나노 물질 기반의 가스 센서가 실온 환경에서의 가스 센싱을 위해 연구된 바 있다(비특허문헌 1 참조). 많은 2D 나노 물질 중 특히 MoS₂는 높은 표면 대 체적 비율 및 고유한 반도체 특성으로서 가스 감지 물질로서 많은 관심을 끌고 있다. 적은 양의 MoS₂를 사용하고도 상온에서 NO, NO₂, NH₃를 비롯한 각종 휘발성 유기 화합물 검출 특성이 우수한 것으로 알려져 있다.

[0007] 그런데 종래의 연구에 따른 MoS₂ 기반의 가스 센서 역시 가스 감지 작용 이후, 복원 과정에서는 고온의 환경이 주어져야 원래의 가스 센서 상태로 회복되는 것으로 알려져 있어 상온에서의 사용상에 제약이 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1 : M. Donarelli, S. Prezioso, F. Perrozzi, F. Bisti, M.Nardone, L. Giancaterini, C. Cantalini, and L.Ottaviano, "Response to NO₂ and other gases of resistive chemically exfoliated MoS₂-based gas sensors"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 낮은 온도에서도 높은 이산화질소 응답성을 나타내는 이산화질소 검출 센서 및 이의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 본 발명은 기판; 상기 기판 상의 양단에 이격 배치된 금속 전극; 상기 금속 전극의 일측 상에 형성된 n형 TMDC(Transition metal dichalcogenide)층; 및 상기 금속 전극의 타측 상에 형성된 p형 TMDC층;을 포함하는, 이산화질소 검출 센서를 제공한다.

[0011] 여기서 상기 n형 TMDC층 및 상기 p형 TMDC층은 상기 이격 배치된 금속 전극 사이 공간에서 헤테로 접합될 수 있다.

[0012] 여기서 상기 이산화질소 검출 센서는 상기 n형 TMDC층 및 상기 p형 TMDC층에 이산화질소 분자가 흡착됨에 따라 변화되는 전류를 검출할 수 있다.

[0013] 여기서 상기 n형 TMDC층은 ReS₂, ReO₂ 및 ReSe₂로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 물질일 수 있다.

- [0014] 여기서 상기 p형 TMDC층은 GaSe, WSe₂ 및 NbSe₂로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 물질일 수 있다.
- [0015] 여기서 상기 n형 TMDC층 및 상기 p형 TMDC의 두께는 각각 1 내지 100 nm일 수 있다.
- [0016] 여기서 상기 이산화질소 검출 센서는 33 ℃ 및 250 ppm의 이산화질소 농도 조건에서 38 초 이내에 이산화질소 검출 결과를 나타낼 수 있다.
- [0017] 여기서 상기 이산화질소 검출 센서의 검출한계는 556 ppb일 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 기판 상의 양단에 금속 전극을 이격하여 형성하는 단계; 상기 금속 전극의 일측 상에 n형 TMDC층을 형성하는 단계; 및 상기 금속 전극의 타측 상에 p형 TMDC층을 형성하는 단계;를 포함하는, 이산화질소 검출 센서의 제조 방법을 제공한다.
- [0019] 여기서 상기 금속 전극을 형성하는 단계는, 상기 기판 상에 희생층을 형성하는 단계; 상기 희생층을 에칭하는 단계; 상기 에칭된 희생층 상에 금속을 증착시키는 단계; 및 상기 희생층을 제거하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0020] 여기서 상기 n형 TMDC층을 형성하는 단계는, 고분자 스탬프 상에 상기 n형 TMDC층을 1차 전사시키는 단계; 및 상기 1차 전사된 n형 TMDC층을 상기 금속 전극 상에 2차 전사시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0021] 여기서 상기 p형 TMDC층을 형성하는 단계는, 고분자 스탬프 상에 상기 p형 TMDC층을 1차 전사시키는 단계; 및 상기 1차 전사된 p형 TMDC층을 상기 금속 전극 상에 2차 전사시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0022] 여기서 상기 p형 TMDC층의 일부는 상기 이격하여 형성된 금속 전극의 사이 공간에서 상기 n형 TMDC층의 일부와 헤테로 접합되도록 형성될 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 이산화질소 검출 센서는 낮은 온도에서도 이산화질소에 대한 높은 응답성 및 선택성을 나타낼 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명의 이산화질소 검출 센서는 헤테로 접합된 n형 TMDC층 및 p형 TMDC층을 포함함에 따라, 이산화질소에 대한 우수한 응답 시간 및 회복 시간을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 n형 TMDC층 및 p형 TMDC층의 에너지 레벨을 도시한 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 이산화질소 검출 센서의 이산화질소 검출 메커니즘을 도시한 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 이산화질소 검출 센서를 촬영한 FE-SEM 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 이산화질소 검출 센서의 제조 과정을 도시한 순서도이다.
- 도 5는 본 발명의 이산화질소 검출 센서의 제조 과정을 도시한 모식도이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 이산화질소 검출 센서의 EDS 원소 맵핑 이미지이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 이산화질소 검출 센서의 온도 및 이산화질소 농도에 따른 응답률을 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 이산화질소 검출 센서의 응답 시간 및 회복 시간을 나타내는 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 이산화질소 검출 센서의 응답률을 나타내는 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 이산화질소 검출 센서의 이산화질소 및 암모니아 농도에 따른 응답률을 나타내는 그래프이다.
- 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 이산화질소 검출 센서의 재현성을 나타내는 그래프이다.
- 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 이산화질소 검출 센서의 장기 안정성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0028] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0029] 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 요지를 통하여 다양한 응용을 할 수 있으므로, 본 발명의 권리범위는 이하의 실시예로 한정되지 않는다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항을 기초로 하여 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자가 종래 기술을 이용하여 용이하게 치환 또는 변경하는 것이 자명한 부분에까지 미친다.
- [0030] 이하, 필요한 경우에 첨부하는 도면을 참조하면서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0032] <이산화질소 검출 센서>
- [0033] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 본 발명은 기관; 상기 기관 상의 양단에 이격 배치된 금속 전극; 상기 금속 전극의 일측 상에 형성된 n형 TMDC(Transition metal dichalcogenide)층; 및 상기 금속 전극의 타측 상에 형성된 p형 TMDC층;을 포함하는, 이산화질소 검출 센서를 제공한다.
- [0034] 여기서 상기 n형 TMDC층은 ReS_2 , ReO_2 및 ReSe_2 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 물질일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0035] 여기서 상기 p형 TMDC층은 GaSe , WSe_2 및 NbSe_2 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 물질일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 여기서 상기 n형 TMDC층 및 상기 p형 TMDC층은 상기 이격 배치된 금속 전극 사이 공간에서 헤테로 접합될 수 있다.
- [0037] 상기 헤테로 접합(Heterojunction)은 서로 다른 결정 반도체의 2개의 층 또는 영역 사이의 접점(interface)을 말한다. 격자상수, 에너지갭 등 처럼 물질 고유한 값이 서로 다른 두 반도체 물질을 목적에 따라 달리 결합한 것이다.
- [0038] 도 1은 본 발명의 n형 TMDC층 및 p형 TMDC층의 에너지 레벨을 도시한 모식도이다. 보다 구체적으로 도 1a는 평형 이전의 각 층의 에너지 레벨을 도시한 것이고, 도 1b는 평형 이후 에너지 레벨을 도시한 것이다. 예시적으로 상기 n형 TMDC층은 ReS_2 이며, 상기 p형 TMDC층은 GaSe 이다.
- [0039] 도 1을 참조하여 설명하면, 상기 ReS_2 와 GaSe 가 접합되게 되면, 에너지 레벨이 평형을 이루기 이전에는 GaSe/ReS_2 계면 근처의 n형 ReS_2 의 전자는 p형 GaSe 로 확산되며, 그 결과 ReS_2 측에 공핍층과 양전하 영역이 형성될 수 있다. 한편, 계면 근처의 GaSe 정공은 ReS_2 의 표면으로 확산되어 음전하 영역을 남길 수 있다. 이러한 전자-정공 확산은 페르미 레벨이 균형 상태에 도달할 때까지 계속될 수 있으며, 그 결과, p-n 계면에 가장 가까운 영역에 내부 전기장이 생성되어 추가 캐리어 확산을 위한 잠재적 장벽으로 작용할 수 있다. 이러한 ReS_2/GaSe 계면에서의 잠재적 장벽은 ReS_2/GaSe 헤테로 나노 구조의 공기 중에서의 낮은 전도도를 향상시키는 효과를 기대할 수 있다.
- [0040] 여기서 상기 이산화질소 검출 센서는 상기 n형 TMDC층 및 상기 p형 TMDC층에 이산화질소 분자가 흡착됨에 따라 변화되는 전류를 검출할 수 있다.

- [0041] 도 2는 본 발명의 이산화질소 검출 센서의 이산화질소 검출 메커니즘을 도시한 모식도이다. 보다 구체적으로, 도 2a는 이산화질소 검출 메커니즘을 에너지 레벨의 관점에서 도시한 모식도이고, 도 2b는 이산화질소 검출 센서 상에서의 이산화질소 검출 메커니즘을 설명한 모식도이다.
- [0042] 도 2를 참조하여 설명하면, 본 발명의 이산화질소 검출 센서는 NO₂에 노출되면, 전자 친화성이 강한 상기 NO₂가 ReS₂/GaSe 층 표면에 존재하는 전자를 수용하고, 상기 ReS₂/GaSe 층 상의 전자 및 정공 농도의 변화를 유발하게 되어, 상기 NO₂를 검출할 수 있다. 이 때, NO₂ 분자는 전자 수용체 역할을 하며, GaSe 층에서 전자를 쉽게 포획할 수 있기 때문에 ReS₂/GaSe 구조의 저항(잠재적 장벽)이 급격히 감소하여 NO₂ 노출 시 출력 전류가 증가되게 된다. 또한, 표면적이 큰 ReS₂/GaSe 헤테로 접합 구조를 가지는 본 발명의 이산화질소 검출 센서는 NO₂ 가스 분자에 더 많은 흡착 부위를 제공함에 따라, 전하 이동이 향상되고 활성 사이트가 증가되어 본 발명의 이산화질소 검출 센서의 감지 성능이 보다 향상되는 효과를 기대할 수 있다.
- [0043] 여기서 상기 n형 TMDC층 및 상기 p형 TMDC의 두께는 각각 1 내지 100 nm인 것이 바람직하며, 이산화질소 농도에 따른 전류의 변화폭을 최대화할 수 있다는 관점에서, 2 내지 50 nm인 것이 보다 바람직하다.
- [0044] 도 3은 본 발명의 이산화질소 검출 센서를 촬영한 FE-SEM 이미지이다. 도 3을 참조하면, 본 발명의 이산화질소 검출 센서는 잔류물이 전혀 없는 깨끗한 표면을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 기판 상에 상기 n형 TMDC 층 및 p형 TMDC층을 형성할 때, 건식 전사 공정에 따라 수행되는 것에 의한 것이다. 본 발명의 제조 방법에 관한 보다 구체적인 내용은 하단의 <이산화질소 검출 센서의 제조 방법> 단락에서 상세히 설명하도록 한다.
- [0045] 여기서 상기 이산화질소 검출 센서는 33 ℃ 및 250 ppm의 이산화질소 농도 조건에서 38 초 이내에 이산화질소 검출 결과를 나타낼 수 있다. 또한 본 발명의 이산화질소 검출 센서는 33 ℃의 낮은 온도에서 약 51%의 응답률을 나타낼 수 있다. 본 발명의 이산화질소 검출 센서는 헤테로 접합된 n형 TMDC층 및 p형 TMDC층을 포함함에 따라, 실온에서도 이산화질소를 검출할 수 있으며, 빠른 응답 시간, 이산화질소에 대한 높은 응답성 및 선택성을 나타낼 수 있다.
- [0046] 본 발명의 이산화질소 검출 센서의 검출 한계는 하기의 수학적 식 1에 따라 산출할 수 있다.

수학적 식 1

[0047] 검출 한계(Limit of Detection, LOD) = $3 \times (RMS_{noise} / Slope)$

[0048] 상기 수학적 식 1에서, RMSnoise는 센서의 노이즈 값으로서, 기준 레벨에서 상대적 센서 응답의 편차를 제공근 평균 편차를 사용하여 계산한 것이며, slope는 분석 방법에서 생성된 정량화 곡선의 기울기(선형 회귀 곡선의 기울기)이다.

[0049] 상기 수학적 식 1에 따라 산출된 본 발명의 이산화질소 검출 센서의 검출한계는 556 ppb일 수 있다.

[0051] <이산화질소 검출 센서의 제조 방법>

[0052] 또한, 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 이산화질소 검출 센서의 제조 방법을 제공한다.

[0053] 도 4는 본 발명의 이산화질소 검출 센서의 제조 과정을 도시한 순서도이다. 도 4를 참조하면, 본 발명의 이산화질소 검출 센서의 제조 방법은 기판 상의 양단에 금속 전극을 이격하여 형성하는 단계; 상기 금속 전극의 일측 상에 n형 TMDC층을 형성하는 단계; 및 상기 금속 전극의 타측 상에 p형 TMDC층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0054] 상기 금속 전극을 형성하는 방법은 어느 한 가지 방법으로 특별히 제한되는 것은 아니나, 바람직한 예시로서 리프트 오프(Lift-Off) 공정에 따라 수행될 수 있다. 상기 리프트 오프 공정이란 희생 물질을 이용하여 패터닝하는 방식으로 저온 패터닝 공정 기술이다. 즉, 상기 금속 전극을 형성하는 단계는, 보다 구체적으로, 상기 기판 상에 희생층을 형성하는 단계; 상기 희생층을 에칭하는 단계; 상기 에칭된 희생층 상에 금속을 증착시키는 단계; 및 상기 희생층을 제거하는 단계;를 포함할 수 있다.

- [0055] 상기 희생층에 포함되는 물질은, 일반적인 포지티브 포토레지스트일 수 있으며, 에칭액에 의해 에칭 가능한 물질이면, 그 어떠한 것이어도 무방하다. 보다 구체적인 예시로는, 노볼락 수지, HMMM(hexa methoxy methyl melamine), SU-8계열 등일 수 있다.
- [0056] 상기 n형 TMDC층 및 p형 TMDC층을 형성하는 단계는 건식 전사 공정에 따라 수행될 수 있다.
- [0057] 보다 구체적으로, 상기 n형 TMDC층을 형성하는 단계는, 고분자 스탬프 상에 상기 n형 TMDC층을 1차 전사시키는 단계; 및 상기 1차 전사된 n형 TMDC층을 상기 금속 전극 상에 2차 전사시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0058] 또한 상기 p형 TMDC층을 형성하는 단계 역시 상기 n형 TMDC층을 형성하는 단계와 동일한 방법으로 수행될 수 있다. 다만, 상기 p형 TMDC층을 형성할 때, 상기 p형 TMDC층의 일부가 상기 이격하여 형성된 금속 전극의 사이 공간에서 상기 n형 TMDC층의 일부와 헤테로 접합되도록 형성될 수 있다.
- [0059] 상기 고분자 스탬프는 상기 n형 TMDC층 및 상기 p형 TMDC층을 물리적, 화학적 손상없이 금속 전극 상으로 전사시키는 것이 용이한 것이면, 특별히 제한되지 않는다. 상기 고분자 스탬프로 이용 가능한 물질로는 예컨대, PC(Polycarbonate), PDMS(Polydimethylsiloxane), 폴리부타디엔, 니트릴폴고무, 아크릴 고무, 부틸 고무, 폴리이소프렌, 폴리스티렌-부타디엔 공중합체, 폴리우레탄 및 폴리이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따라, PC/PDMS인 것이 바람직할 수 있다.
- [0060] 도 5는 본 발명의 이산화질소 검출 센서의 제조 과정을 도시한 모식도이다. 보다 구체적으로 Si/SiO₂는 기판, Cr/Au는 금속 전극, n-ReS₂는 n형 TMDC층, p-GaSe는 p형 TMDC층의 예시이다. 도 5를 참조하면, 본 발명의 이산화질소 검출 센서의 제조 방법은 먼저, 다층의 ReS₂ 나노 플레이크를 기계적으로 박리하여 미리 패턴화된 Cr/Au 전극의 일면으로 전사시키는 것을 확인할 수 있다. 그런 다음 다층 GaSe 나노 플레이크를 반대편 전극으로 전사시키고, 상기 양단의 Cr/Au 전극의 사이 공간에서 ReS₂ 플레이크와 겹쳐지도록 형성하는 것을 확인할 수 있다.
- [0061] 상술한대로, 상기 n형 TMDC층과 상기 p형 TMDC층이 상기 이격하여 형성된 금속 전극의 사이 공간에서 헤테로 접합을 형성함에 따라, p-n 계면에 가장 가까운 영역에 내부 전기장이 생성될 수 있다. 상기 생성된 내부 전기장은 추가 캐리어 확산을 용이하게 하여, 본 발명의 이산화질소 검출 센서의 감지 성능을 향상시키는 효과를 기대할 수 있다.
- [0062] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 발명에서의 기판사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.
- [0064] {실시예 및 평가}
- [0065] <실시예>
- [0066] 실시예
- [0067] ReS₂를 SiO₂/Si⁺⁺ 기판 상에 포토리소그래피를 이용하여 Cr 10 nm 및 Au 40 nm를 증착시켜, 금속 전극을 형성하였다.
- [0068] 이후, 스카치 테이프를 벌크 ReS₂ 결정에 붙인 다음, 상기 테이프 상에 평면 ReS₂ 시트가 형성될 때까지 반복적으로 벗겨냈다. 그런 다음 PDMS/PC 스탬프로 평면 ReS₂ 시트를 덮은 후, 천천히 벗겨내어 ReS₂를 PDMS/PC 스탬프 상으로 전사시켰다. 동일한 방식으로 GaSe를 별도의 PDMS/PC 스탬프 상으로 전사시켰다.
- [0069] PDMS/PC 스탬프 상으로 전사된 ReS₂를 SiO₂/Si⁺⁺ 기판 상에 형성된 일측의 금속 전극 상에 전사시킨 다음, 별도의 PDMS/PC 스탬프 상에 전사된 GaSe를 타측의 금속 전극 상에 전사시켰다. 이때 GaSe의 일부가 이전에 전사된 ReS₂의 일부와 당도록 전사하였다.

[0071] <평가>

[0072] 1. 물리적 특성 평가

[0073] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 이산화질소 검출 센서의 EDS 원소 맵핑 이미지이다. 보다 구체적으로, 도 6a는 Re의 EDS 맵핑 이미지이고, 도 6b는 S의 EDS 맵핑 이미지이고, 도 6c는 Ga의 EDS 맵핑 이미지이고, 도 6d는 Se의 EDS 맵핑 이미지이다. 도 6을 참조하면, 본 발명의 이산화질소 검출 센서는 Re, S, Ga 및 Se 원소가 균일하게 분포된 것을 확인할 수 있다.

[0075] 2. 센서 성능 평가

[0076] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 이산화질소 검출 센서의 온도 및 이산화질소 농도에 따른 응답률을 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로 도 7a는 작동 온도가 33 °C일 때의 이산화질소 농도에 따른 응답률을 나타내고, 도 7b는 작동 온도가 70 °C일 때의 이산화질소 농도에 따른 응답률을 나타낸다. 상기 도 7에 나타난 응답률은 하기 수학적식 2에 따라 산출하였다.

수학적식 2

$$\text{응답률(Response, \%)} = \frac{|R_g - R_0|}{R_0} \times 100$$

[0077]

[0078] 상기 수학적식 2에서, R_g 는 본 발명에 이산화질소 검출 센서가 설치된 챔버 내부에 NO_2 존재 시에 센서 응답값이고, R_0 는 상기 챔버 내부에 NO_2 가 없을 때의 센서 응답값이다.

[0079] 도 7을 참조하면, NO_2 농도가 3 ~ 250 ppm의 농도 범위에서 센싱 성능을 확인하였고, 본 발명의 이산화질소 검출 센서는 작동 온도가 33 °C 및 70 °C 모두에서, NO_2 의 농도가 증가함에 따라 응답률이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 NO_2 농도가 높을수록 더 많은 분자가 ReS_2/GaSe 헤테로 접합 구조와 상호 작용하게 되고, ReS_2/GaSe 층의 표면에서 더 많은 전자를 수용함에 따라, 센서 저항이 더욱 낮아지는 것에 기인한다. 보다 구체적으로, 본 발명의 이산화질소 검출 센서는 작동 온도가 33 °C일 때, NO_2 농도 3 ppm에서의 응답률은 약 17%, 250 ppm에서의 응답률은 약 51%로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 한편 상기 작동 온도가 70 °C일 때, NO_2 농도 3 ppm 및 250 ppm에서의 응답률은 각각, 약 34% 및 약 70%로, 작동 온도 33 °C 대비 향상된 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 70 °C의 고온으로 인해, ReS_2/GaSe 층에서 자유 전자가 생성되는 양이 증가되고, NO_2 분자가 이러한 전자를 흡착하여 ReS_2/GaSe 층의 정공 농도를 증가시키는 것에 기인한다.

[0080] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 이산화질소 검출 센서의 응답 시간 및 회복 시간을 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로 도 8a는 본 발명의 이산화질소 검출 센서의 응답 시간을 나타내는 그래프이고, 도 8b는 본 발명의 이산화질소 검출 센서의 회복 시간을 나타내는 그래프이다.

[0081] 도 8a를 참조하면, 작동 온도 33° C와 70° C 모두에서 NO_2 의 농도가 증가함에 따라 응답 시간이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 상술한대로, 이러한 결과는 70 °C의 고온으로 인해, ReS_2/GaSe 층에서 자유 전자가 생성되고, 상기 고온에서 운동에너지가 상승된 NO_2 분자가 생성된 자유전자를 빠르게 전자를 흡착함에 따라, 33° C에 비해 소자가 NO_2 에 대한 응답 시간이 더 짧게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한 도 8b를 참조하면, 본 발명의 이산화질소 검출 센서는 작동 온도 33° C와 70° C 모두에서 NO_2 의 농도가 증가함에 따라 회복 시간이 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 33° C에 비해 70° C에서 회복 시간이 증가한 것을 확인할 수 있다. 보다 구체적으로 작동 온도가 33° C일 때, 250ppm의 이산화질소 농도에 대한 회복 시간은 ~174초로 나타났으며, 작동 온도가 70° C일 때, 300초의 회복 시간을 보였다. 특히 33° C에서 본 발명의 이산화질소 검출 센서는 250ppm의 농도에서

4분 미만의 응답 시간과 회복 시간을 보여 기존에 발표된 연구와 비교하여 우수한 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0082] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 이산화질소 검출 센서의 응답률을 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로, 도 9a는 본 발명의 이산화질소 검출 센서의 이산화질소에 대한 응답률을 랭뮤어 등온선과 비교한 그래프이고, 도 9b는 본 발명의 이산화질소 검출 센서의 선형 회귀 분석을 수행한 그래프이다. 상기 랭뮤어 등온선이란, 랭뮤어 흡착 등온식의 결과를 그래프로 나타낸 것으로서, 상기 랭뮤어 흡착 등온식은 고체 표면에 기체가 흡착하는 경우의 흡착량에 관한 식을 말한다. 상기 랭뮤어 흡착 등온식은 하기 수학식 3으로 표현된다.

수학식 3

$$\frac{x}{m} = \frac{abp}{1 + ap}$$

[0083]

[0084] 상기 수학식 3에 있어서, 상기 m은 흡착매의 무게, 상기 p는 기체의 압력, 상기 a는 기체 분자의 고체면으로의 흡착력에 관한 상수, 상기 b는 포화 흡착량을 나타내는 상수이다.

[0085] 도 9a 및 상기 수학식 2를 참조하면, 본 발명의 이산화질소 검출 센서에서의 이산화질소 응답률은 상기 랭뮤어 등온선 모델과 일치하는 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 이산화질소 검출 센서는 표면에 이산화질소를 흡착하기 위한 균일 흡착점이 분포되어 있는 것을 의미한다. 또한 도 9b를 참조하면, 본 발명의 이산화질소 검출 센서에서의 이산화질소 응답률과 NO₂ 농도는 선형 관계에 있는 것을 확인할 수 있다.

[0087] 3. 선택성 및 안정성 평가

[0088] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 이산화질소 검출 센서의 이산화질소 및 암모니아 농도에 따른 응답률을 나타내는 그래프이다. 도 10을 참조하면, 농도 250ppm의 NH₃의 경우, 작동 온도가 60 ℃임에도 불구하고 반응성은 약 5%로 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 반면, 동일한 온도에서 NO₂의 경우, 3 ppm의 농도에서 약 20 %의 응답률을 나타내며, 50 ppm의 농도의 경우 30 % 이상의 응답률을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 즉 본 발명의 이산화질소 검출 센서는, 이산화질소에 대해 높은 응답성 및 선택성을 가지는 것을 의미한다.

[0089] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 이산화질소 검출 센서의 재현성을 나타내는 그래프이다. 작동 온도는 33 ℃이고, NO₂ 농도는 250 ppm에서 총 3 번의 응답률을 관찰하였다. 도 11을 참조하면, 본 발명의 이산화질소 검출 센서는 사이클마다 변동이 적은 응답률을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 즉 본 발명의 이산화질소 검출 센서는 약 33 ℃의 낮은 작동 온도에서도 타겟 가스(이산화질소)에 대하여 높은 가역적 응답을 나타낼 수 있다.

[0090] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 이산화질소 검출 센서의 장기 안정성을 나타내는 그래프이다. 본 발명의 이산화질소 검출 센서의 장기적인 센싱 안정성을 확인하기 위해, 20일 동안 개방된 환경에서 본 발명의 이산화질소 검출 센서를 보관한 다음, 그 후 33 ℃의 작동 온도에서 250 ppm의 이산화질소 농도에 대한 응답률을 검토하였다. 도 12를 참조하면, 본 발명의 이산화질소 검출 센서는 상기 250 ppm의 이산화질소 농도에 대하여, 최대 42 %의 응답률을 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 이는 본 발명의 이산화질소 검출 센서가 장기적으로도 우수한 안정성을 가지는 것을 의미하는 결과이다.

[0092] 본 발명의 이산화질소 검출 센서는 낮은 온도에서도 이산화질소에 대한 높은 응답성 및 선택성을 나타낼 수 있다.

[0093] 또한, 본 발명의 이산화질소 검출 센서는 헤테로 접합된 n형 TMDC층 및 p형 TMDC층을 포함함에 따라, 이산화질소에 대한 우수한 응답 시간 및 회복 시간을 나타낼 수 있다.

[0094] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가

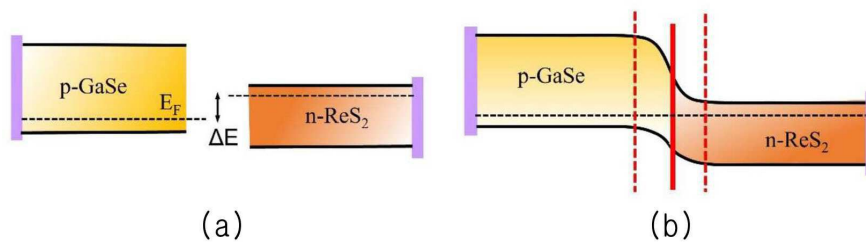
능할 것이다.

[0095]

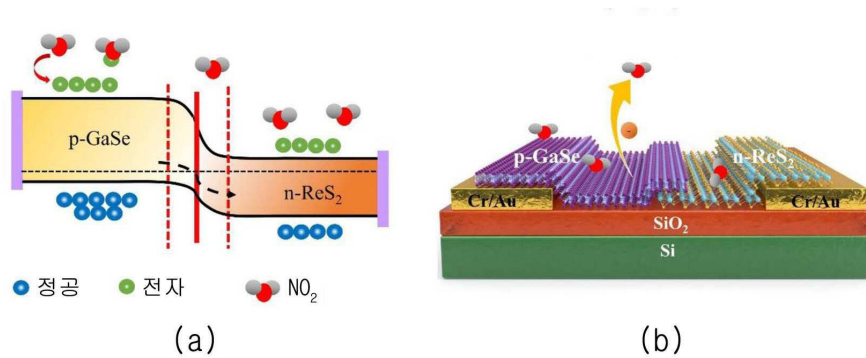
따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

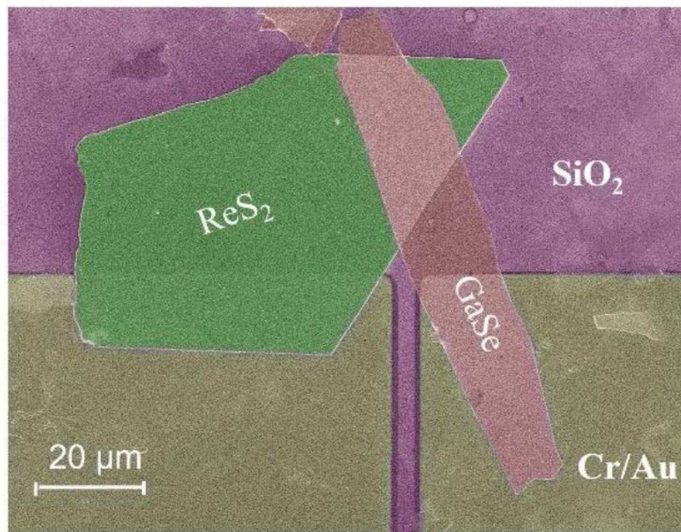
도면1



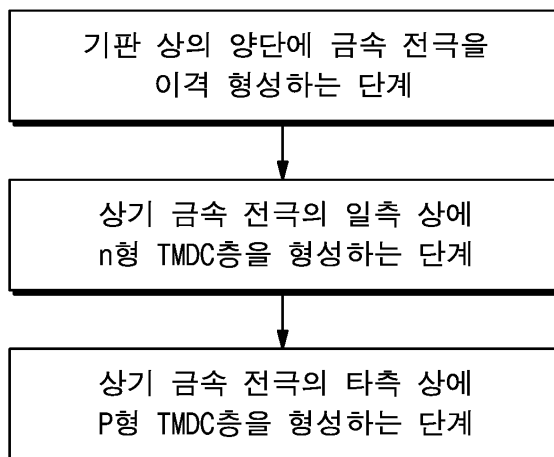
도면2



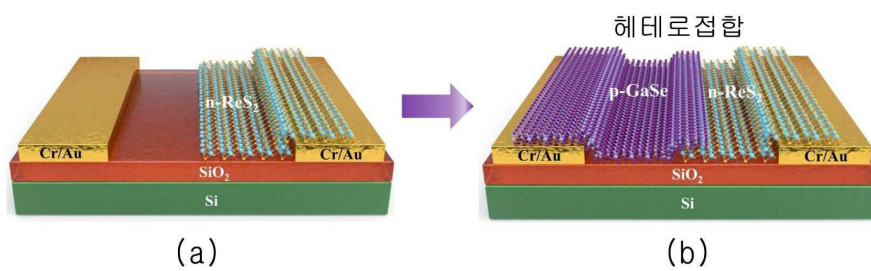
도면3



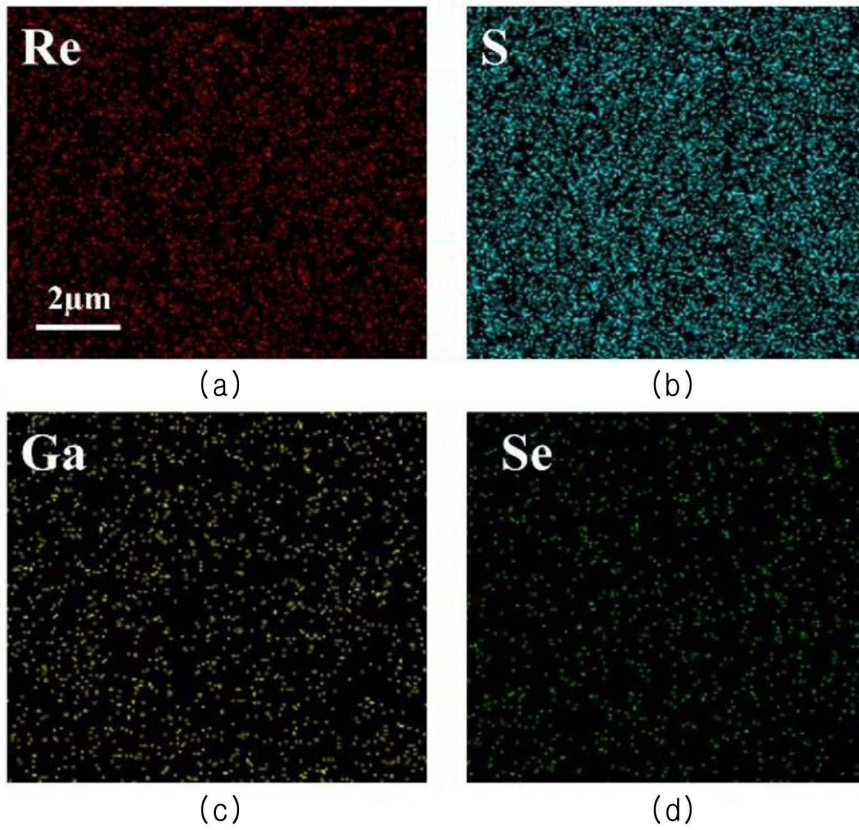
도면4



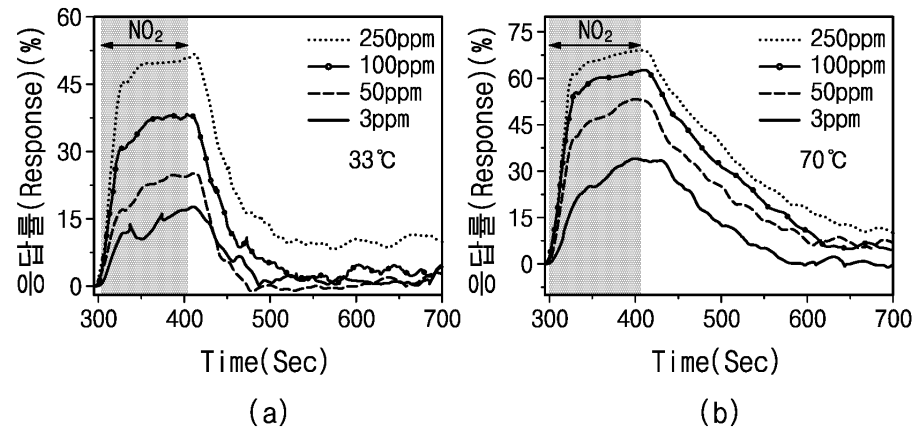
도면5



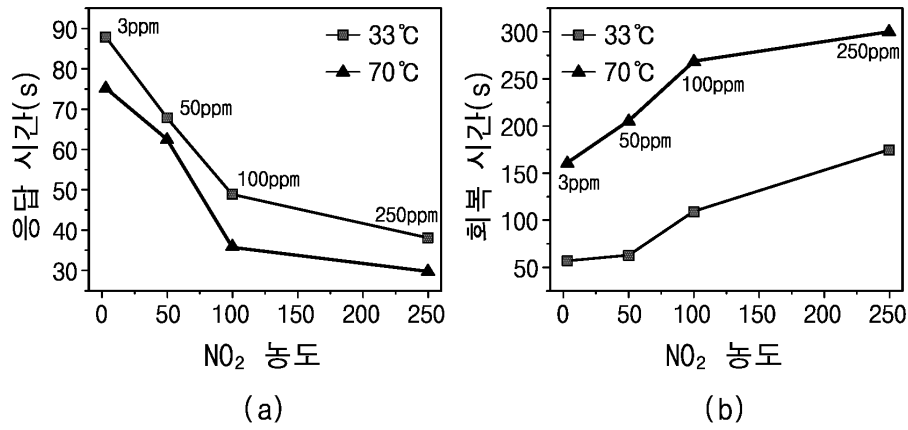
도면6



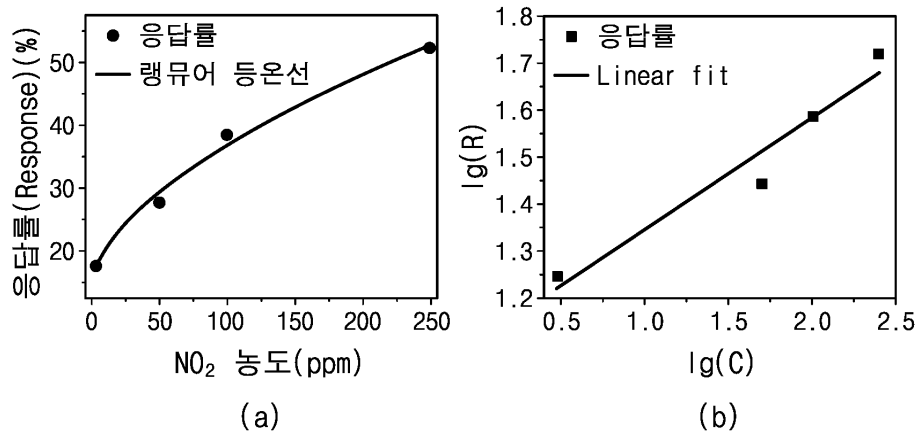
도면7



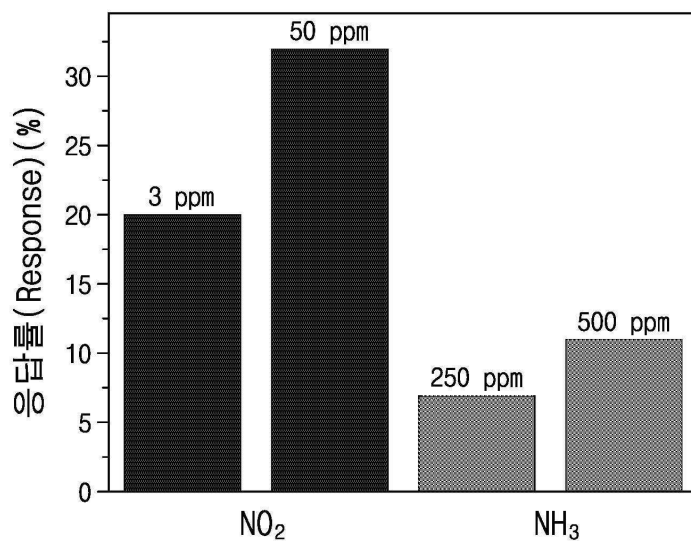
도면8



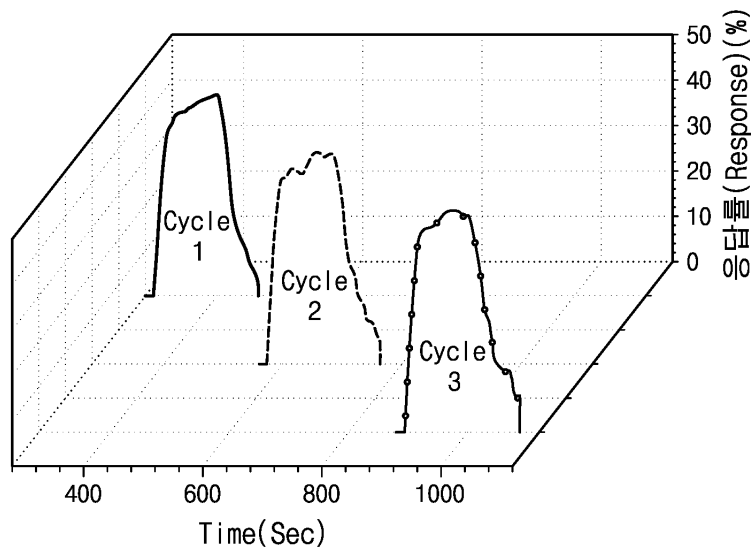
도면9



도면10



도면11



도면12

