



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월24일
(11) 등록번호 10-1621021
(24) 등록일자 2016년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
G01N 27/26 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0169200
(22) 출원일자 2014년11월28일
심사청구일자 2014년11월28일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140018573 A*
KR1020100138089 A
KR1020130086859 A
JP2012522242 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
이종무
경기도 고양시 일산동구 산두로 128 (정발산동, 밤가시마을9단지드림팰리스)912-303
박성훈
인천 부평구 부일로113번길 11, 105동 307호 (부개동, 대동아파트)
(74) 대리인
이원희
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 8 항

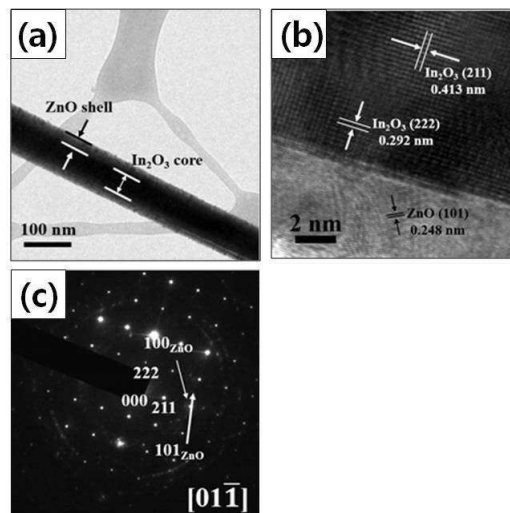
심사관 : 이경철

(54) 발명의 명칭 코어-셸 나노와이어를 포함하는 센서 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 기재; 상기 기재 상에 형성된 제1 금속 산화물을 포함하는 코어(core), 및 제2 금속 산화물을 포함하는 셸(shell)로 이루어진 코어-셸 나노와이어(nanowire); 및 상기 코어-셸 나노와이어 상에 전극층을 포함하며, 상기 나노와이어 중 셸의 두께는 디바이 길이(Debye length)의 1.1 내지 2.9 배인 것을 특징으로 하는 코어-셸 나노 와이어를 포함하는 센서를 제공한다. 본 발명에 따라 제조되는 코어-셸 나노와이어는, 기존의 나노와이어나 나타내는 가스 검출 특성의 한계 이상의 검출 특성을 나타내게 되며, 최적의 코팅층을 및 코어 셸 구조의 제작에서 셸의 두께를 결정하는 최적의 두께를 알아낼 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

김수현

서울 은평구 진관2로 60, 332동 502호 (진관동, 은평뉴타운마고정)

박수영

서울 영등포구 경인로77길 34

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 49677-1

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중점연구소지원사업

연구과제명 그린 생체모방형 임플란터블 전자칩 및 U-생체정보처리 플랫폼 융합기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

기재;

상기 기재 상에 형성된 산화인듐(In_2O_3)을 포함하는 코어(core), 및 산화아연(ZnO)을 포함하는 셸(shell)로 이루어진 코어-셸 나노와이어(nanowire); 및

상기 코어-셸 나노와이어 상에 전극층을 포함하며,

상기 나노와이어 중 셸의 두께는 셸 디바이 길이(Debye length)의 1.1 내지 2.9 배인 것을 특징으로 하는 코어-셸 나노 와이어를 포함하는 센서.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 셸의 두께는 셸 디바이 길이의 1.5 내지 2.5배의 값을 가지는 것을 특징으로 하는 코어-셸 나노 와이어를 포함하는 센서.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 셸의 두께는 셸 디바이 길이의 1.9 내지 2.1배의 값을 가지는 것을 특징으로 하는 코어-셸 나노 와이어를 포함하는 센서.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 코어-셸 나노 와이어를 포함하는 센서는 수소(H_2), 일산화탄소(CO), 메탄(CH_4), 암모니아(NH_3), 메탄올(CH_3OH), 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 프로판(C_3H_8), 황화수소(H_2S), 벤젠(benzene), 디메틸아민(dimethylamine), 트리에틸아민(triethylamine), 톨루엔(toluene) 및 자일렌(xylene)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 기체를 감지하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 나노 와이어를 포함하는 센서.

청구항 6

삭제

청구항 7

기재 상에 산화인듐(In_2O_3)을 포함하는 코어를 형성하는 단계(단계 1);

상기 코어 상에 산화아연(ZnO)을 포함하는 셸을 형성함으로써 코어-셸 나노 와이어를 포함하는 센싱부를 형성하는 단계 (단계 2); 및

상기 센싱부 상에 전극층을 형성하는 단계(단계 3);를 포함하며,

상기 셸의 두께는 셸 디바이 길이의 1.1 내지 2.9 배의 값인 것을 특징으로 하는 코어-셸 나노 와이어를 포함하는 센서의 제조 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 단계 2의 셀은 원자층 증착법을 통해 형성되는 것을 특징으로 하는 코어-셸 나노 와이어를 포함하는 센서의 제조 방법.

청구항 9

제 7항에 있어서, 상기 셀의 두께는 원자층 증착법의 수행 횟수(cycle 수)를 통해 조절되는 것을 특징으로 하는 코어-셸 나노 와이어를 포함하는 센서의 제조 방법.

청구항 10

제 7항에 있어서, 상기 셀의 두께는 셀 디바이 길이의 1.5 내지 2.5 배의 값을 가지는 것을 특징으로 하는 코어-셸 나노 와이어를 포함하는 센서의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 코어-셸 나노와이어를 포함하는 센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지난 수년간, 1차원 나노 구조를 바탕으로 제작된 센서는 기존의 센서에 비하여 높은 반응성과 검출 속도로 인하여 많은 관심을 받아 왔다. 1차원 나노 구조 물질이 이러한 특성을 나타내는 이유는 나노 구조의 물질이 갖는 높은 부피 대 표면적과 1차원 물질들이 서로 다중 결합되었을 때 중첩된 부분에서의 에너지 장벽 때문이다.

[0003] 상기와 같은 이유로 1차원 나노구조의 물질과 관련된 수많은 연구가 이루어지고 있으며, 더 나아가 상기 물질의 가스 검출 특성을 더욱 향상시키기 위한 다양한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 기존의 센서에 대하여 그 감도를 더욱 향상시키고자 하는 특성으로는, 가스 검출 센서의 민감성과 반응 속도, 선택도, 그리고 검출 가능한 가스 농도의 한계치 등이 있다. 또한 상기 언급된 특성들을 향상시키기 위한 1차원 나노 구조체를 가공하는 방법으로는, 형상의 변형, 코어-셸(core-shell)구조, 금속 기능화 등의 방법이 있으며, 이러한 가공에 의하여 각각 다른 원리로 검출 센서의 특성이 향상되는 효과를 기대할 수 있다.

[0004] 상기의 방법 중 코어-셸 구조를 바탕으로 수행한 연구 중에서, Singh 그룹에서는 1차원 나노 구조 중 코어-셸 구조가 갖는 가스 검출 특성에 대하여 연구하였다(Sens. Actuators, B 2011, 160, 1346,1351). 상세하게는, 산화 인듐 코어와 산화 아연 셸으로 구성된 나노와이어(nanowire)를 나노 구조 표면에 가스가 공급되면 산화 인듐과 산화 아연의 코어-셸 계면에서 공핍층이 형성됨을 주장하였고, 그 이유 코어와 셸이 각기 다른 물질로 구성되어 서로 다른 일함수를 갖고 있기 때문으로 설명하였다.

[0005] 또한, 상기 연구에서는 코어-셸 구조의 나노와이어 센서에서 최적의 셸 두께에 대해서는 개시한 바가 없으며, 다만, 코어-셸 계면과 표면에서의 공핍층(depletion layer)의 영향과 다중 연결된 나노와이어 계면에서의 에너지 장벽에 의해서 가스 검출 특성이 나타난다고 설명하였다.

[0006] 한편, 산화 인듐(In_2O_3)은 일반적으로 n-타입의 특성을 나타내는 산화물 반도체이며, 3.55 ~ 3.75 eV의 직접 천이형 밴드갭을 갖는다. 1차원 산화 인듐 나노 구조 및 이를 이용한 가스 검출 센서에 관해 다양하게 연구되어 왔고, 산화인듐을 오존, 이산화질소, 일산화탄소 및 수소 등의 검출에 응용되어 왔으나, 에탄올의 검출에 있어서

는 제한적인 연구만이 이루어져 왔다. 일반적으로 순수한 산화 인듐 나노와이어 가스 검출 센서의 경우, 100 ppm 이하의 에탄올 농도에서는 300 % 이하의 반응성을 나타낸다. 또한, 선행 문헌에서는 단순한 산화 인듐의 경우, 에탄올 가스에 대한 선택적 반응성이 높지 않은 것으로 나타나있고, 일산화탄소나 수소에 대한 반응성이 매우 높게 나타나는 것으로 알려져 있다.

[0007] 이에, 본 발명에서는 에탄올 검출 특성을 향상시키는 방법에 대하여 연구하던 중 코어-셸 나노와이어를 포함하는 센서 및 이의 제조방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 코어-셸 나노와이어를 포함하는 센서 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기의 목적을 달성하기 위해, 본 발명은,

[0010] 기재;

[0011] 상기 기재 상에 형성된 제1 금속 산화물을 포함하는 코어(core), 및 제2 금속 산화물을 포함하는 셸(shell)로 이루어진 코어-셸 나노와이어(nanowire); 및

[0012] 상기 코어-셸 나노와이어 상에 전극층을 포함하며,

[0013] 상기 나노와이어 중 셸의 두께는 디바이 길이(Debye length)의 1.1 내지 2.9 배인 것을 특징으로 하는 코어-셸 나노 와이어를 포함하는 센서를 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은,

[0015] 기재 상에 제 1 금속 산화물을 포함하는 코어를 형성하는 단계(단계 1);

[0016] 상기 코어 상에 제 2 금속 산화물을 포함하는 셸을 형성함으로써 코어-셸 나노 와이어를 포함하는 센싱부를 형성하는 단계 (단계 2); 및

[0017] 상기 센싱부 상에 전극층을 형성하는 단계(단계 3);를 포함하며,

[0018] 상기 셸의 두께는 디바이 길이의 1.1 내지 2.9 배의 값인 것을 특징으로 하는 코어-셸 나노 와이어를 포함하는 센서의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따라 제조되는 코어-셸 나노와이어는, 기존의 나노와이어나 나타내는 가스 검출 특성의 한계 이상의 검출 특성을 나타내게 되며, 최적의 코팅층을 및 코어 셸 구조의 제작에서 셸의 두께를 결정하는 최적의 두께를 알아낼 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명에 따른 센서에 포함되는 코어-셸 나노와이어는, 상기 셸의 두께가 셸 디바이 길이의 1.1 내지 2 배를 나타냄으로써, 단일 물질로 구성된 나노 구조체 또는 합금 나노 구조체에 비해 향상된 감응성을 가지는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 실시예 1에서 제조된 산화인듐/산화아연 나노와이어를 주사전자현미경을 통해 관찰한 사진이고;
 도 2(a)와 도 2(b)는 실시예 1에서 제조된 산화인듐/산화아연 나노와이어를 투과전자현미경을 통해 관찰한 사진이고, 도 2(c)는 제한 시야 전자빔 회절(SAED, Selected Area Electron Diffraction)분석한 사진이고;
 도 3은 실시예 1에서 제조된 산화인듐/산화아연 나노와이어를 X-선 회절분석하여 나타낸 그래프이고;
 도 4는 실시예 2에서 제조된 산화인듐/산화아연 나노와이어를 포함한 센서의 에탄올 검출 반응 특성을 셀의 두께에 따른 변화를 나타낸 그래프이고;
 도 5는 비교예 2에서 제조된 단순 합성된 산화인듐 나노와이어를 포함하는 센서와, 실시예 2에서 제조된 산화인듐/산화아연 나노와이어를 포함한 센서의 에탄올 검출 반응 특성을 나타낸 그래프이고;
 도 6(a)와 도 6(b)는 산화 아연과 산화 인듐의 이종간 접합시의 평형 전 후 상태에서의 에너지 밴드 다이어그램을 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [0023] 본 발명은,
- [0024] 기재;
- [0025] 상기 기재 상에 형성된 제1 금속 산화물을 포함하는 코어(core), 및 제2 금속 산화물을 포함하는 셸(shell)로 이루어진 코어-셸 나노와이어(nanowire); 및
- [0026] 상기 코어-셸 나노와이어 상에 전극층을 포함하며,
- [0027] 상기 나노와이어 중 셸의 두께는 디바이 길이(Debye length)의 1.1 내지 2.9 배인 것을 특징으로 하는 코어-셸 나노 와이어를 포함하는 센서를 제공한다.
- [0028] 기존의 센서에 대하여 그 감도를 더욱 향상시키고자 하는 특성으로는, 가스 검출 센서의 민감성과 반응 속도, 선택도, 그리고 검출 가능한 가스 농도의 한계치 등이 있으며, 상기 언급된 특성들을 향상시키기 위한 1차원 나노 구조체를 가공하는 방법으로는, 형상의 변형, 코어-셸(core-shell)구조, 금속 기능화 등의 방법이 있다. 본 발명에서는 상기 방법 중에서 코어-셸 구조의 나노와이어 및 이를 포함한 가스 검출 센서를 제조하였으며, 상기 셸의 두께가 셸 디바이 길이의 1.1 내지 2배 일때, 단일 물질로 구성된 나노 구조체 또는 합금 나노 구조체에 비해 향상된 감응성을 나타내었다.
- [0029] 이하, 본 발명에 따른 코어-셸 나노와이어를 포함하는 센서에 대하여 상세히 설명한다.
- [0030] 본 발명에 따른 코어-셸 나노와이어를 포함하는 센서에 있어서, 상기 제 1 금속 산화물 및 상기 제 2 금속 산화물은 서로 상이한 금속의 산화물일 수 있으며, 상기 제 1 금속 산화물 및 상기 제 2 금속 산화물은 각각 독립적으로 Ti, Sn, Zn, Mn, Mg, Ni, W, Co, Fe, Ba, In, Zr, Cu, Al, Bi, Pb, Ag, Cd, Y, Mo, Rh, Pd 및 Sb등을 사요할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.
- [0031] 또한, 상기 코어에 포함되는 상기 제 1 금속 산화물 및 상기 셸에 포함되는 상기 제 2 금속 산화물로서 서로 상이한 금속의 산화물을 이용함으로써, 상기 코어-셸 나노 와이어의 상기 코어와 상기 셸의 계면에 헤테로 접합(heterojunction)이 형성되도록 할 수 있다.
- [0032] 상기 헤테로 접합은 코어-셸 나노 구조체를 포함하는 센서의 감응성 향상에 기여할 수 있으며, 예를 들어, 상기 제 1 금속 산화물 및 상기 제 2 금속 산화물은 서로 상이한 에너지 밴드 구조(energy band structure)를 가지는

것일 수 있으며, 이로 인해 코어-셸 나노 와이어에서, 공핍층(depletion layer)이 형성될 수 있다.

- [0033] 상기 공핍층(depletion layer)은 전하 운반체가 결핍되어 있는 공간을 의미하는 것으로서, 예를 들어 p-타입 반도체의 경우 전하 운반체인 정공이 결핍되어 있는 공간을 의미하는 것일 수 있고, n-타입 반도체의 경우 전하 운반체인 전자가 결핍되어 있는 공간을 의미하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 또한, 상기 코어-셸 나노 와이어 중 상기 셸의 두께는 상기 셸 물질 디바이 길이(Debye length)의 1.1 내지 2.9 배일 수 있으며, 1.5 내지 2.5배가 바람직하고, 1.9 내지 2.1배일 때 더 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 상기 디바이 길이(Debye length)는 플라스마 내부에서 주어진 음의 입자인 자유 전자가 주위의 양의 입자에 의해 차폐되어 외부와 관계없이 그 자신의 운동 에너지에 의해 운동할 수 있는 거리를 의미하는 것으로서, 본 발명에서는 전하가 일정 부분 없어지는 거리를 의미하는 것으로서, 예를 들어, n-타입 셸의 표면에 산소가 흡착될 경우 n-타입 반도체의 전하 운반체인 전자가 산소로 이동됨으로써 상기 n-타입 셸의 표면에는 전자가 없어지는 부분이 발생하게 되는데, 이와 같이 산소 흡착으로 인한 전자의 이동이 일어날 수 있는 최소한의 거리를 일컬어 상기 "디바이 길이"라는 용어를 사용할 수 있다.
- [0036] 예를 들어, 임의의 셸 물질의 디바이 길이는, 상기 셸 물질이 가지는 유전상수 등의 고유한 성질 및 코어 물질과의 헤테로 접합에서 비롯된 밴드 구부러짐 현상에 따라 발생하는 포텐셜 장벽(potential barrier)의 높이에 따라 달라질 수 있다.
- [0037] 일반적으로 표면 공핍층의 두께는 디바이 길이(Debye, λ_D)와 같게 나타난다고 알려져 있다. 그러나 코어-셸 구조에서의 실질적인 공핍층의 두께는 셸의 디바이 길이와 코어와 셸의 계면에 의해 셸에서 발생하는 디바이 길이의 합에 해당하는 값일 수 있다.
- [0038] 예를 들어, 본 발명에 따른 코어-셸 나노 와이어에 있어서, 상기 코어는 산화인듐(In_2O_3)이고, 상기 셸은 산화아연(ZnO)이며, 에탄올 가스를 감지할 수 있는 산화인듐-산화아연 나노와이어의 공핍층의 두께는, 산화 아연의 표면에서의 공핍층의 두께인 산화아연의 디바이 길이인 $\lambda_D(\text{ZnO})$ 와, 산화 인듐과 산화 아연계면에 의해 산화아연에서 발생하는 디바이 길이의 합($\lambda_D(\text{In}_2\text{O}_3) + \lambda_D(\text{ZnO})$)에 해당하는 값이다.
- [0039] 만일 산화 아연의 두께가 $\lambda_D(\text{ZnO})$ 의 2 배보다 두꺼운 경우, 나노와이어 공기에 노출이 되면 산소 입자는 산화 아연의 전도대에서 전자를 추출해 내고 표면에서 $\lambda_D(\text{ZnO})$ 만큼의 공핍층이, 계면에서 $\lambda_D(\text{ZnO})$ 만큼의 공핍층이 발생할 것이나, 그 둘 사이에는 전자가 통하는 채널이 형성되어 있을 것이다.
- [0040] 그러나, 만약 산화 아연의 두께가 $\lambda_D(\text{ZnO})$ 의 2 배의 길이보다 작게 코팅될 경우, 나노 와이어 표면의 공핍층과 계면 사이의 공핍층이 서로 맞닿아 있게 되어, 산화 아연 층은 완전히 절연상태로 존재하게 되고, 더욱 높은 저항 값을 나타내게 된다. 반면에, 코어 셸 구조의 나노와이어가 에탄올과 같은 환원성 가스와 반응시 전자는 셸 층의 전도대에 재공급되어 저항을 낮출 수 있다.
- [0041] 따라서, 셸층의 두께가 증가함에 따라, 환원성 가스의 공급시 셸 층의 전도대로 공급되는 전자의 양 역시 증가하게 되며, 이는 저항 감소될 수 있으며, 셸층의 두께가 $2\lambda_D(\text{ZnO})$ 와 동일하게 된다면, 셸 층은 최대의 전자를 공급받게 될 것이다.
- [0042] 즉, 공기에 노출시 최대의 저항값을 갖게 되는 나노와이어는 환원성 가스와의 접촉시 최대의 전자를 공급받게 되어 결과적으로 최대치의 가스 검출 반응성을 나타낼 것이다. 반면에, 만약 셸 층의 두께가 $2\lambda_D(\text{ZnO})$ 보다 더 두꺼워지면, 환원성 가스와의 접촉으로 인하여 공급받게 되는 전자의 양은 단지 $\lambda_D(\text{ZnO})$ 두께에 국한될 것이고 저항의 감소 역시 제한적일 수 밖에 없다. 따라서, 이를 이용한 가스 검출 능력 역시 감소할 것이다.
- [0043] 그러므로 본 발명에 따른 코어-셸 나노 와이어 중 상기 셸의 두께는 셸 물질 디바이 길이의 1.1 내지 2.9 배인 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 1.5 내지 2.5배이고, 더욱 바람직하게는 1.9 내지 2.1배이다.
- [0044] 또한, 상기 코어-셸 나노 와이어를 포함하는 센서는 수소(H_2), 일산화탄소(CO), 메탄(CH_4), 암모니아(NH_3), 메탄

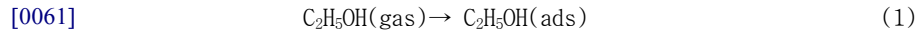
올(CH_3OH), 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 프로판(C_3H_8), 황화수소(H_2S), 벤젠(benzene), 디메틸아민(dimethylamine), 트리에틸아민(triethylamine), 톨루엔(toluene) 및 자일렌(xylene)등을 감지할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0045] 또한, 본 발명은,
- [0046] 기재 상에 제 1 금속 산화물을 포함하는 코어를 형성하는 단계(단계 1);
- [0047] 상기 코어 상에 제 2 금속 산화물을 포함하는 셸을 형성함으로써 코어-셸 나노 와이어를 포함하는 센싱부를 형성하는 단계 (단계 2); 및
- [0048] 상기 센싱부 상에 전극층을 형성하는 단계(단계 3);를 포함하며,
- [0049] 상기 셸의 두께는 디바이 길이의 1.1 내지 2.9 배의 값인 것을 특징으로 하는 코어-셸 나노 와이어를 포함하는 센서의 제조 방법을 제공한다.
- [0050] 이하, 본 발명에 따른 코어-셸 나노와이어를 포함하는 센서의 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.
- [0051] 상기 단계 1은 기재 상에 제 1 금속 산화물을 포함하는 코어를 형성하는 단계이며, 금속 산화물 반도체를 사용할 수 있고, TiO_2 , SnO_2 , ZnO , MnO_2 , MgO , NiO , WO_3 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , BaTiO_3 , In_2O_3 , ZrO_2 , CuAlO_2 및 Bi_2O_3 또한 금속 산화물 복합체등을 사용하여 열 기화 증착법 및 스퍼터링법 등을 통해 나노 와이어를 형성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0052] 다음으로, 상기 단계 2는 상기 코어 상에 제 2 금속 산화물을 포함하는 셸을 형성함으로써 코어-셸 나노 와이어를 포함하는 센싱부를 형성하는 단계로써, 이때, 상기 단계 2의 셸은 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition; ALD)을 통해 형성될 수 있다.
- [0053] 상기 원자층 증착법의 수행 횟수(cycle 수)를 조절함으로써 상기 셸의 두께를 조절할 수 있다. 이때, 상기 셸의 두께는 상기 금속 산화물의 디바이 길이의 1.5 내지 2.5 배 또는 1.9 내지 2.1 배의 값을 가질 수 있다.
- [0054] 그 다음으로, 상기 센싱부 상에 전극층을 형성하는 단계이다. 상기 전극층은 Au, Pt, Cu 등의 금속을 포함하는 단층의 전극층, 또는 상기 단층의 전극층에 추가적으로 Ti, Ni, Cr등의 금속을 포함하는 다층의 전극층일 수 있다.
- [0055] 상기 전극층에 포함되는 금속 중 Au, Pt, 또는 Cu는 실질적으로 전극으로서 작용하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 상기 전극층에 포함되는 금속 중 Ti, Ni, 또는 Cr는 전극층과 센서의 다른 부분과의 접합성 향상을 위해 추가적으로 포함될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 또한 상기 전극층은 스퍼터링 방법, 또는 증발 방법 등 전극 형성을 위해 통상적으로 이용되는 방법에 따라 형성된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 상기 제조방법을 통해 제조된 코어-셸 구조의 나노와이어를 사용한 가스 검출 특성은 전위 장벽 조절에 의한 캐리어 이동 모델과 표면 공핍 모델의 조합으로 설명할 수 있다. 이러한 조건들의 조절을 통해서 최적의 요소들을 조합하여 가스 검출 특성이 극대화 되도록 센서를 제작할 수 있으며, 특히 최적의 셸 층의 두께를 밝혀내고 그 원리에 대해서 설명할 수 있다.
- [0058] 예를 들어, 산화인듐 코어 및 산화아연 셸을 포함하는 나노와이어에 있어서, 산화 인듐 나노와이어가 공기 중에 노출되었을 때, 산화 인듐의 전도대에 존재하는 전자들이 표면의 산소 입자에 이끌려 산소 원자에 흡착되게 된

다. 그리하여, 산소 입자들은 이온 상태의 화학종인 O^-, O^{2-} , 그리고 O_2^- 등의 이온 형태로 변화하게 된다.

[0059] 또한, 표면에서의 산소 이온이 증가함에 따라 나노와이어의 전위 장벽 역시 증가하게 되며 그 결과 저항이 증가하게 된다. 그러나 이후 나노와이어의 표면에 에탄올 가스가 공급되게 되면 이 가스가 환원제의 역할을 수행할 수 있다.

[0060] 에탄올 가스는 나노와이어의 표면에서 산소와 반응하여 CO_2 혹은 H_2O 등의 가스로 변화하며, 이 과정에서 전자가 생성되어 나노와이어에 공급하게 된다. 이 전자에 의해 나노와이어 표면에 형성되었던 공핍층이 감소하여 저항은 다시 감소하게 된다. 에탄올 가스가 공급되어 나노와이어 표면에 전자를 공급하는 과정은 다음과 같다.



[0063] 상기 결과는 나노와이어 내부의 캐리어 농도를 증가시키게 되고, 이에 따라 공핍층의 두께를 감소시킨다. 즉, 고갈된 전자들이 다시 전도대로 돌아오게 되어 센서를 구성하는 나노와이어의 저항을 감소시키게 되는 것이다. 이러한 산화 인듐 나노와이어의 산소의 흡착 특성과 매우 높은 부피 대 표면적 비는 가스 검출 특성을 매우 높여주는 특성으로 작용하게 된다.

[0064] 도 6(a)와 도 6(b)는 산화 아연과 산화 인듐의 이중간 접합시의 평형 전 후 상태에서의 에너지 밴드 다이어그램을 나타낸 모식도이다. 산화 인듐과 산화 아연의 전자 친화도는 각각 3.5 eV와 4.35 eV로 알려져 있다. 또한, 산화 인듐과 산화 아연의 경우 에너지 밴드 갭은 각각 3.6 eV와 3.37 eV이다. 또한 산화 인듐과 산화 아연의 Debye 길이는 각각 25 nm와 21.7 nm 이다.

[0065] 산화 인듐과 산화 아연의 경우 정확한 페르미 레벨은 알려져 있지 않으나, 대략적인 값으로는 산화 인듐이 산화 아연보다 다소 높을 것으로 판단된다. 각각의 도핑되지 않은 상태의 물질은 산화아연과 산화 인듐 모두 n 타입의 반도체 특성을 나타낸다. 양쪽 모두 n 타입인 반도체 물질인 산화 인듐과 산화 아연이 이중간 접합을 이룰 경우, 전자는 산화 인듐으로부터 산화 아연 쪽을 향해 흐르게 될 것이며, 이러한 현상은 두 물질의 페르미 레벨이 동일하게 될 때까지 일어날 것이다.

[0066] 두 물질은 이중간 접합을 이루고 있으므로, 두 물질 사이에는 계면이 존재하고 두 물질 사이의 계면을 중심으로 에너지 장벽이 발생할 것이다. 이 부근에서는 매우 고밀도의 결합이 존재하며 이로 인하여 높은 표면 에너지가 존재하게 된다. 따라서 이 부근에서는 재료의 표면과 비슷한 수준의 에너지 증가가 나타나게 되며 이는 산화 인듐과 산화 아연의 격자 불일치로 인해 나타나게 된다. 또 다른 현상으로는 두 물질이 서로 접합하며 발생하는 전자의 구속 현상이다. 이러한 현상은 산화 인듐과 산화 아연의 접합면 양쪽 인근에서 두 물질의 계면의 표면 준위에 의해서 나타난다.

[0067] 상기한 바와 같이, 산화 인듐과 산화 아연의 계면 사이에서는 다음의 두 가지 현상이 나타나는데, 산화 인듐과 산화 아연 두 물질의 페르미 에너지 레벨의 차이에 의해 계면 사이를 전자가 이동하는 현상과 계면 층에서의 표면 준위에 의한 전자의 구속 현상이다. 이러한 캐리어의 구속은 계면을 사이에 두고 산화 인듐과 산화 아연 양쪽 영역에 모두 공핍층을 형성하는 요인으로 작용한다. 따라서 평형 상태의 산화 인듐과 산화 아연 접합의 실질적인 에너지 밴드 다이어그램은 도 6(c)에서 나타난 것과 같이 다결정질 실리콘의 계면에서와 비슷하게 나타나게 된다.

[0068] 따라서, 코어 쉘 구조에 있어, 저항을 변화시키는 요인은 다음의 세 가지 요인으로 설명이 가능하다. 먼저, 코어 쉘 구조의 표면에서의 공핍층과 이중간 접합부 계면에서의 공핍층의 조합으로 발생하는 공핍층이 있다. 또한, 이중간 접합에서 발생하는 전위 장벽에 의해서 발생하는 캐리어 이동의 조절 현상 및 나노와이어 사이에 발생하는 전위 장벽에 의한 캐리어 이동 조절 현상이다.

[0069] 본 발명에서는 상기 저항을 변화시키는 요인 세 가지를 바탕으로 에탄올 검출 센서의 효율을 극대화 시키는 실

시예를 수행하였으며, 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0070] <실시예 1> 산화인듐/산화아연 나노와이어의 제조

[0071] 단계 1 : 금이 코팅된 Si 기판을 사용하고, 인듐 파우더를 사용하여 열 기화 증착법을 통해 산화 인듐 나노와이어를 합성하였다.

[0072] 상세하게는, 먼저 산화 인듐 나노와이어를 합성하기 위하여, 3 nm의 금이 코팅된 c 축 성장된 사파이어 웨이퍼를 기판으로 사용하였다. 이 기판은 산화 인듐 나노와이어가 성장하기 위한 지지대로 사용되었다. 3 nm의 금을 기판 위에 코팅하기 위해서는 금을 타겟으로 하는 dc 스퍼터를 사용하였다. 이후 99.99%의 순수한 인듐 파우더를 알루미늄 도가니에 넣고 금이 코팅된 면을 아래로 하게 한 후 파우더가 담긴 도가니 위에 얹어 놓았다. 인듐 파우더와 사파이어 기판 사이의 거리는 약 5 mm가 되도록 하였다. 상기 도가니를 수평 석영 관상로의 중심에 장입하고, 진공을 유지하였다. 이때, 진공은 1 mTorr가 되도록 하였다. 진공을 유지하며 로의 온도를 800 °C까지 분당 10 °C의 승온 속도를 유지하며 승온시켰다.

[0073] 그 다음, 설정한 온도에 다다르면, 질소 100 sccm을 흘려주고, 산소 0.1 sccm을 흘려주어, 0.1 % 농도의 산소가 흐르도록 하였다. 이 때, 산소는 인듐을 산화시켜 산화 인듐이 되는 역할을 하며, 질소는 캐리어 가스의 역할을 수행한다. 급격한 반응을 억제하기 위하여, 산소의 농도는 0.1 ~ 1 %로 제어하였다. 이 반응이 일어나기 위한 압력으로는 0.5 Torr ~ 5 Torr로 제한하였다.

[0074] 이 상태를 1시간 동안 유지한 후, 가스의 공급을 중단하고 다시 1 mTorr의 진공을 만든 후, 로를 상온까지 냉각시켜 주었다. 냉각시에는 약 2시간 동안 로냉시켜 주었다. 상온이 되면, 관상로에 진공을 제거한 후, 시편을 꺼내었다. 시편의 금을 코팅한 부분에는 밝은 노란 빛을 띄는 뿌연 박막이 코팅되어 있음을 확인할 수 있다.

[0075] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조된 박막이 코팅된 기판을 바탕으로 원자층 증착법(ALD) 법을 사용하여 산화 아연을 코팅하였다.

[0076] 상세하게는, 아연의 전구체로 디에틸 아연(Diethylzinc, DEZn)을 사용하였고, 산소의 원료로 DI Water를 사용하였다. 원자층 증착법을 이용한 코팅을 위해서, 두 물질을 분리하여 순차적으로 주입하였는데, 두 물질을 주입시 중간에는 질소 퍼지를 시켜 두 물질이 챔버(Chamber) 내에서 혼입되는 것을 방지하였다.

[0077] 먼저, 챔버의 진공을 1 mTorr로 하고, 온도를 150 °C로 승온한 후, 디메틸 아연을 0.15초 주입하였다. 그 다음, 질소를 3초간 퍼지한 후 DI Water를 0.2초간 주입하고, 3초간 질소 퍼지 하였다. 상기 작업이 진행되는 동안, 챔버 내의 압력은 0.1 Torr로 유지하였으며, 여러 가지 두께를 합성하기 위하여 각 10 cycle 씩 증가시키며 0에서 100 cycle 까지 총 11개의 시편을 제작하였다.

[0078] 단계 3: 상기 단계 2에서 제조된 각 cycle로 코팅된 나노와이어를 저배율 투과전자현미경 사진 촬영을 통하여 cycle 별로 코팅된 산화아연 쉘의 두께에 대해서 조사하였다. 상기 시편의 두께 중 가장 실험에 적합한 영역대의 쉘의 두께를 추출하여 0, 30, 40, 50, 60, 70, 80 cycle의 0 nm, 17 nm, 27 nm, 34 nm, 44 nm, 53 nm 두께의 산화아연이 코팅된 나노와이어를 제조하였다.

[0079] <실시예 2> 산화인듐/산화아연 나노와이어를 포함한 센서의 제조

[0080] 실시예 1에서 제조된 산화인듐/산화아연 나노와이어를 포함하는 가스 검출 센서를 제조하기 위하여 IDE(Interdigital Electrode) 패턴 칩을 제작하였다.

[0081] 칩의 제작을 위하여 먼저, 1 cm²의 SiO₂/Si(200nmoxide)기판에 포토리소그래피(photolithography) 공정을 통하여 IDE 패턴을 형성하였다. 이때, 패턴의 선폭은 20 μm로 하였다. 패턴의 전극 재료로는 접착층으로 200 nm의 Ni와 전극층으로 50 nm의 Au를 코팅하였다.

[0082] 상기 IDE 패턴에 상기 실시예 1에서 제조된 나노와이어를 분산시켜 채널을 형성하였고, 상기 나노와이어가 합성

된 기판을 IPA(Iso Propyl Alcohol) 5ml와 DI Water 5ml 혼합용액에 넣고 30초간 초음파 교반하였다. 그 다음, 나노와이어가 교반된 현탁액 1 ml를 IDE 칩에 떨어뜨린 후 건조시켰다. 이 후, IDE 패턴 사이에 나노와이어가 다중 연결되어 채널을 형성하였으며, 산화인듐/산화아연 나노와이어를 포함한 센서를 완성하였다.

[0083] <비교예 1>

[0084] 상기 실시예 1에서 단계 1만을 수행하여 산화인듐 나노와이어를 합성하였다.

[0085] <비교예 2>

[0086] 상기 실시예 2에 있어서, 상기 비교예 1에서 제조된 산화인듐 나노와이어를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일하게 수행하여 산화인듐이 포함된 센서를 완성하였다.

[0087] <실험예 1> 산화 인듐/산화 아연 나노와이어의 물성 분석

[0088] 상기 실시예 1에서 제조된 산화인듐/산화아연 나노와이어의 형상을 관찰하기 위해, 주사전자현미경을 통해 분석하였으며, 이를 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 상기 산화인듐/산화아연 나노와이어는 약 150 nm의 직경과 10 내지 30 μm 의 길이를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0089] 또한, 상기 나노와이어의 겉보기 형상만을 파악할 수 있는 한계가 있어 투과전자현미경을 통하여 분석하였으며, 이를 도 2에 나타내었다.

[0090] 도 2(a)는 저배율 투과전자현미경 사진을 나타낸 것으로, 코어 쉘 구조의 나노와이어 형태를 관찰할 수 있다. 또한, 도 2(b)는 고배율 투과전자현미경 사진을 나타낸 것으로 산화인듐층과 산화아연층이 확연하게 구별되어있는 것을 확인할 수 있으며, 두 층의 계면을 기점으로 서로 다른 격자 패턴이 나타나 있고, 산화아연층은 다결정, 산화인듐층은 단결정으로 형성되었음을 확인할 수 있었다. 격자 패턴의 경우 산화 인듐층은 0.413 nm, 0.292 nm의 격자간 거리를 보였으며, 이는 (211), (222)의 산화 인듐 면을 나타낸다. 반면에, 산화 아연층은 0.248 nm의 (101)면을 나타내는 것이 확인할 수 있다.

[0091] 이어서, 상기 나노와이어의 결정이 어떤 형태로 구성되어 있는지 확인하기 위하여, 제한 시야 전자빔 회절(SAED, Selected Area Electron Diffraction)분석 하였으며, 이를 도 2(c)에 나타내었다. 도 2(c)에 나타낸 바와 같이, 잘 정렬된 점과 링 형태의 선이 나타났는데, 각각의 점은 산화 인듐을 나타낸 것이고, 링은 산화 아연을 나타낸다. 산화 아연의 경우 다결정질로 형성되어 링 형태의 결과를 나타내었다.

[0092] 또한, 상기 산화인듐/산화아연 나노와이어가 물질의 산화 아연 코팅 전 후에 어떠한 결정 변화가 나타나는지에 대해서도 확인하기 위해 X-선 회절분석을 하였으며, 상기 나노와이어의 XRD 패턴을 도 3에 나타내었다. 도 3의 그래프에 나타나 있는 대부분의 XRD 패턴 피크는 JCPDS No. 89-4595의 BCC 산화인듐(In_2O_3)을 나타내는 피크이다. 또한 JCPDS No.89-1397의 산화아연(ZnO) 피크도 나타났으며, 이는 산화 인듐이 코어를 이루고 산화 아연이 쉘을 이루는 구조 때문인 것으로 판단할 수 있다.

[0093] <실험예 2> 에탄올 검출 특성 시험.

[0094] 본 발명에 따라 제조된 센서를 사용하여 에탄올 가스 검출 특성을 알아보기 위하여, 상기 실시예 2에서 제조된 0 nm, 17 nm, 27 nm, 34 nm, 44 nm, 53 nm 두께의 산화아연/나노와이어를 기반으로 한 센서를 1000 ppm의 에탄올 가스에 대하여 반응성 조사를 수행하였다. 상기 실험의 온도를 300 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온시켰고, 습도를 50 %RH로 제어하였으며, 검출 반응 특성을 위해 공급한 에탄올 가스는 1000 ppm, 200 sccm으로 유지하였다. 회복시에는 200 sccm의 공기를 주입하였다.

[0095] 상기 분석결과를 도 4에 나타내었으며, 도 4(a) 및 (b)는 산화인듐/산화아연 나노와이어의 쉘의 두께 변화에 따

른 검출 반응 특성의 변화를 나타낸 그래프이다.

[0096] 상기 도 4의 그래프에 따르면, 산화 인듐의 에탄올 가스 검출 능력은 나노와이어 표면에 코팅된 산화 아연의 두께에 매우 민감하게 의존한다는 것을 알 수 있다. 이는 산화 아연층에 형성되는 공핍층의 크기가 코팅층의 두께에 따라 달라지기 때문으로 추정할 수 있다.

[0097] 또한, 상기 실험에서 가장 높은 반응성을 나타낸 코팅층은 두께가 약 44 nm일 때로 나타났으며, 이 두께는 산화 아연의 디바이(Debye) 길이의 두 배와 거의 근접한 길이에 해당한다. 산화 아연의 디바이(Debye) 길이(λ_D)는 약 21.7 nm이며, 따라서 이 길이의 2배인 43.4 nm는 코팅된 두께인 44 nm와 0.6 nm정도와 차이가 나는 거의 같은 두께라 할 수 있다. 상기 결과는 코어 쉘 구조에 있어 가장 높은 반응성을 나타내는 쉘의 두께가 Debye 길이의 2배에서 나타난다는 것을 강하게 나타낸다. 즉, 코어 쉘 구조의 나노와이어에서 가스의 공급시 Debye 길이의 2배만큼의 두께에서 표면의 공핍층이 극대화되는 것을 알 수 있다.

[0098] 상기 수행한 결과를 분석하여 44 nm의 두께일 때 최적의 검출 반응이 나타난다는 결과를 바탕으로, 비교예 2에서 제조된 단순 합성된 산화인듐 나노와이어를 포함하는 센서와 실시예 2에서 제조된 44 nm 두께의 산화아연이 코팅된 산화인듐/산화아연 나노와이어를 포함한 센서를 이용하여 여러 가지 농도의 에탄올 가스에 대하여 가스 검출 반응 특성을 분석하였으며, 이를 도 5 및 표 1에 나타내었다.

[0099] 도 5(a)는 단순 합성된 산화인듐 나노와이어, 도 5(b)는 산화인듐/산화아연 나노와이어를 포함한 센서의 에탄올 검출 반응 특성을 나타낸 그래프이다.

[0100] 상기 검출 반응 실험을 하기 위해 챔버(chamber)의 온도를 300 °C로 유지하였고, 검출 반응을 위해 공급한 에탄올 가스의 농도는 200, 400, 600, 800, 1000 ppm으로 하였다. 각각의 에탄올 가스 공급시 저항이 감소하는 변화를 나타내었고, 이후 공기 가스를 흘려주어 회복시켰을 때, 저항이 다시 원 상태로 증가하여 복귀하는 특성을 나타내었다. 검출 반응을 반복해도 회복시에는 그 저항이 초기 상태로 회복되며, 히스테리시스 현상을 나타내지는 않았다.

표 1

에탄올 농도(ppm)	반응성(Response), R_a/R_g (%)	
	비교예 2 (단순 산화인듐 나노와이어)	실시예 2 (산화인듐/산화아연 나노와이어)
200	7.47 ± 2.0	18.80 ± 2.0
400	13.15 ± 2.0	36.73 ± 2.0
600	17.52 ± 2.0	58.77 ± 2.0
800	22.10 ± 2.0	106.38 ± 2.0
1000	29.98 ± 2.0	196.15 ± 2.0

[0102] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 가스 검출의 반응성을 확인하기 위하여 정의한 계산 식은 $(R_a/R_g)*100\%$ 로 하였으며, 이 때, R_a 는 공기를 공급할 때의 저항, R_g 는 실험 가스를 공급하였을 때의 저항을 나타낸다.

[0103] 도 5 및 표 1에 나타난 바와 같이, 단순 합성된 산화 인듐 나노와이어를 포함한 센서인 비교예 2는 에탄올 가스의 농도가 200 ppm에서 1000 ppm 까지 변화함에 따라 약 750 내지 3000 %의 변화 값을 나타내었다. 반면, 실시예 2인 산화 인듐/산화아연 쉘의 나노와이어를 포함한 센서는 1,880 내지 19620 %의 변화를 나타내었다. 상기 결과를 통해 산화 아연층의 유무에 따라, 나노와이어의 에탄올 가스 검출 능력은 1000 ppm일 때를 기준으로 약 6배 이상의 차이를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

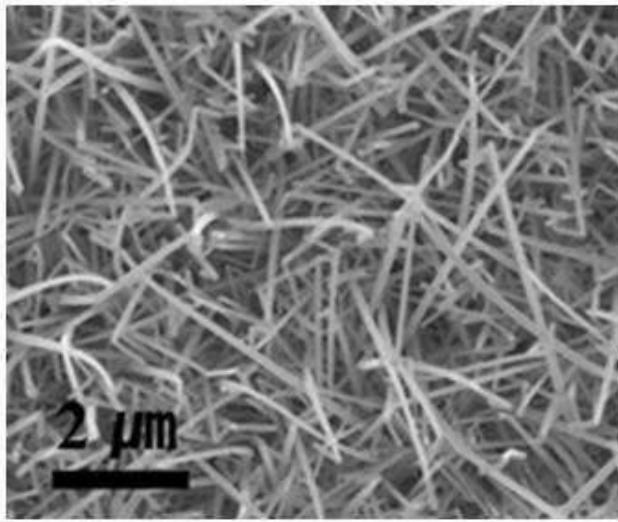
[0104] 또한, 본 발명에 따라 제조된 산화인듐/산화아연 나노와이어는 기존의 단순 합성된 산화인듐 나노와이어 또는 산화아연 나노와이어가 나타내는 에탄올 검출 특성의 한계 이상의 검출 특성을 나타내게 되며, 최적의 코팅층을

및 코어 셀 구조의 제작에서 셀의 두께를 결정하는 최적의 두께를 알아낼 수 있었다. 또한, 기존의 학설에서 주장하던 최적의 두께보다 실질적으로 최적의 두께가 더 두껍다는 것을 알아내어 더욱 증대된 기능의 가스 검출 센서를 제조할 수 있다.

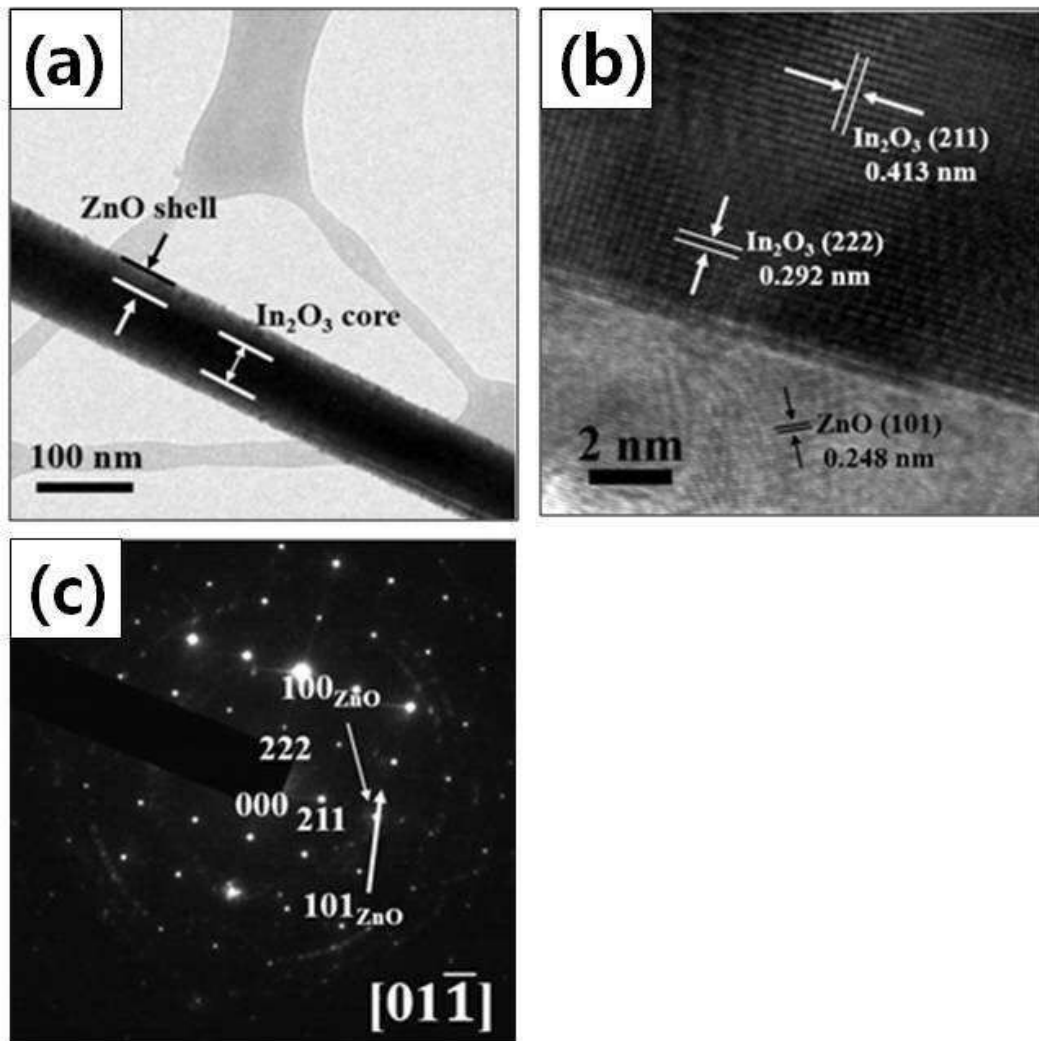
[0105] 더 나아가 산화인듐 코어와 산화아연 셀을 이용하여 에탄올 가스 검출 이외, 다른 물질과 다른 가스를 연구함에 있어서도 새로운 셀의 두께를 이용할 경우 더욱 증대된 가스 검출 센서를 제작 가능할 것으로 기대할 수 있다.

도면

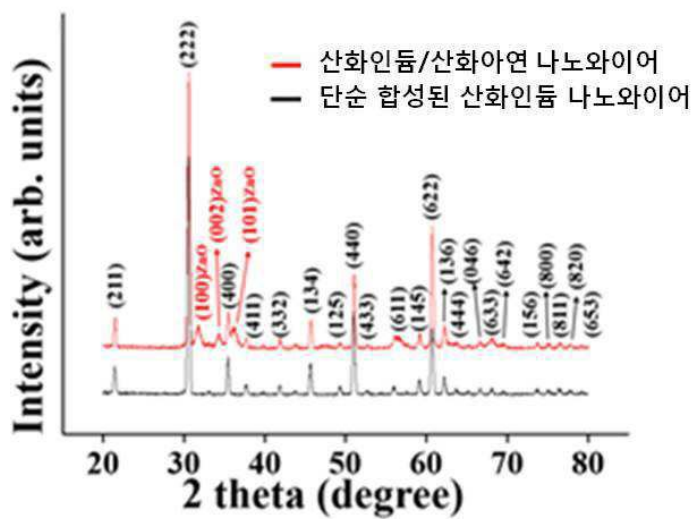
도면1



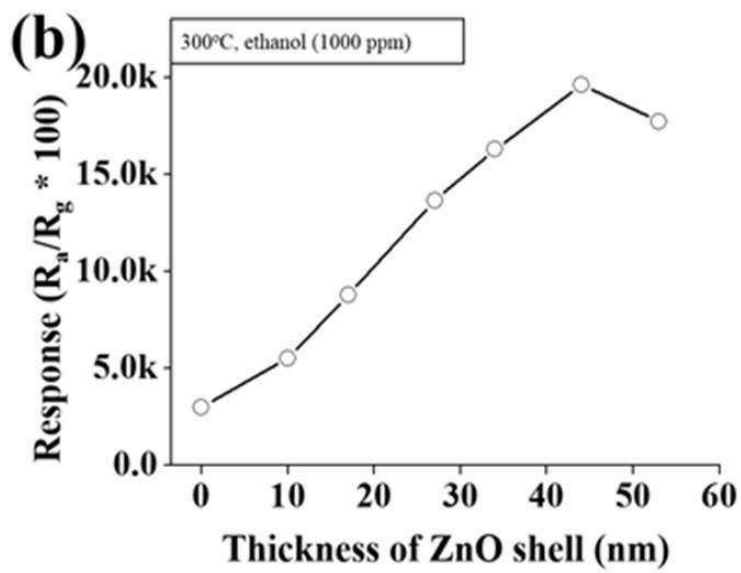
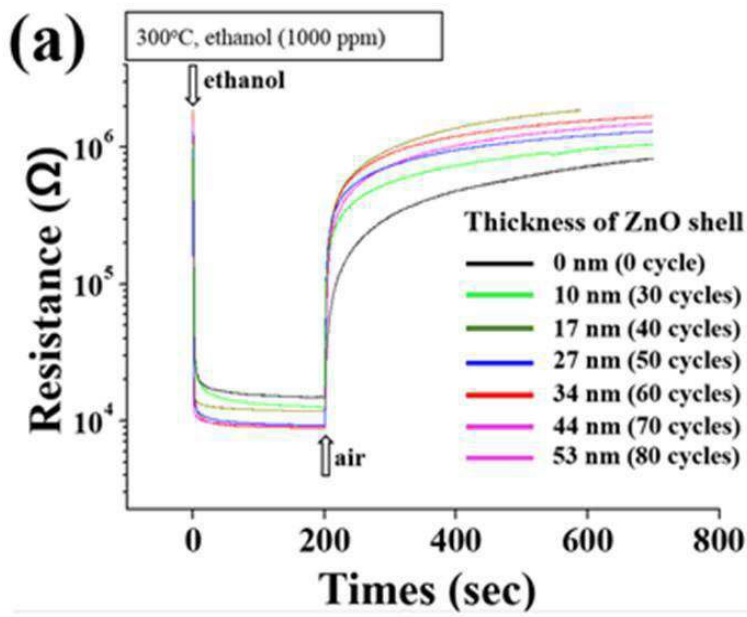
도면2



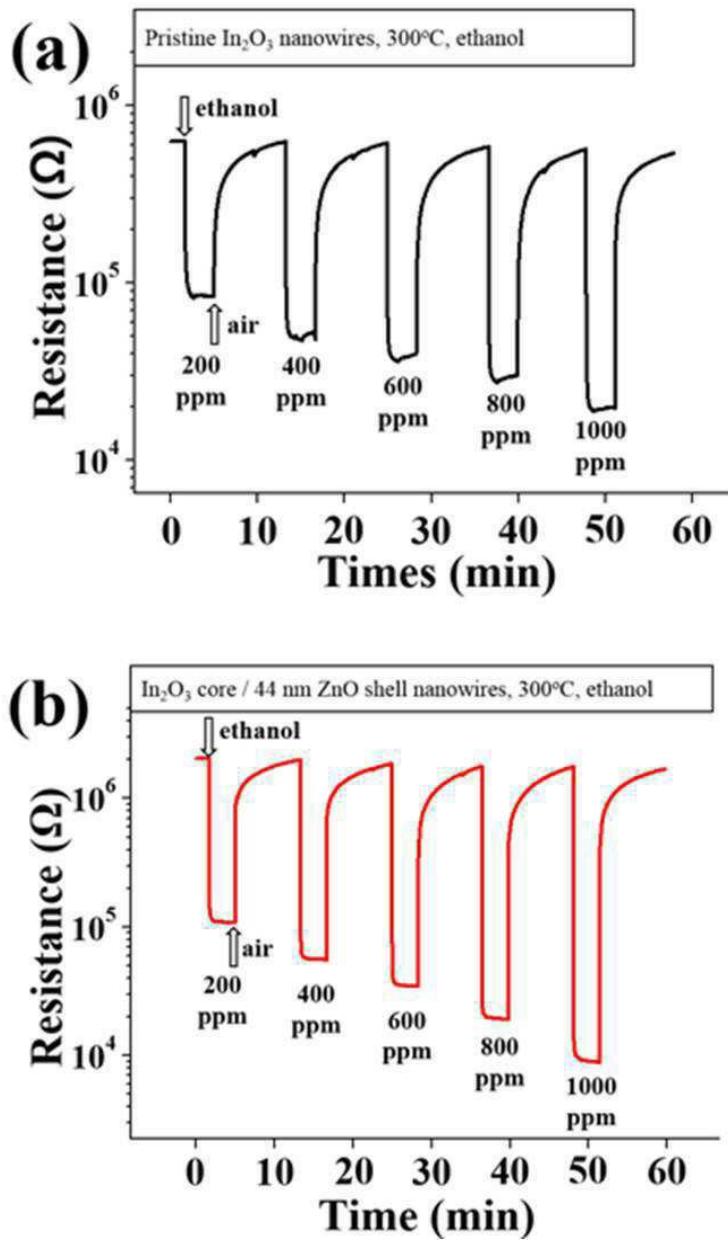
도면3



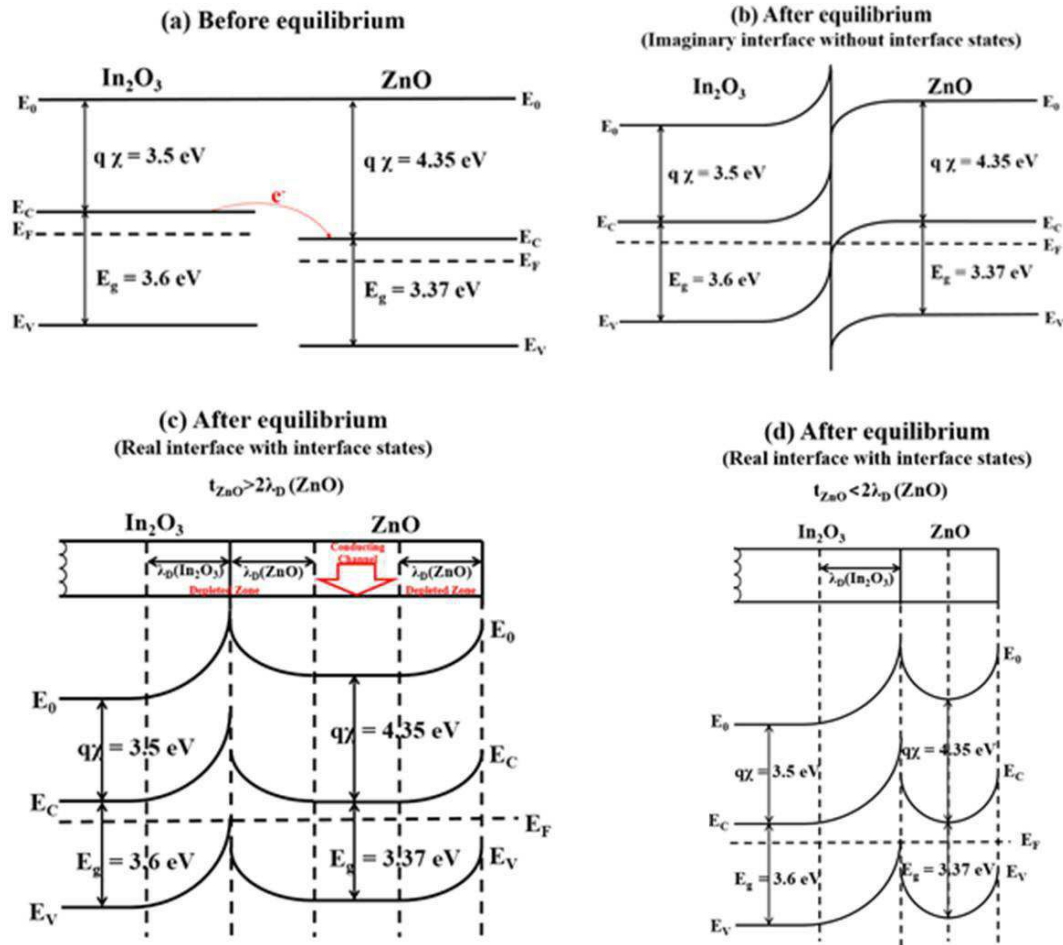
도면4



도면5



도면6



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1, 제5행

【변경전】

디바이 길이(Debye length)의

【변경후】

셀 디바이 길이(Debye length)의

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 3, 제1행

【변경전】

디바이 길이의

【변경후】

셀 디바이 길이의

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 10, 제1행

【변경전】

상기 금속 산화물의 디바이 길이의

【변경후】

셀 디바이 길이의

【직권보정 4】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 7, 제5행

【변경전】

디바이 길이의

【변경후】

셀 디바이 길이의

【직권보정 5】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 4, 제1행

【변경전】

디바이 길이의

【변경후】

셀 디바이 길이의