(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0102780
(43) 공개일자 2014년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/403 (2006.01) *G01N 27/414* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0015359
(22) 출원일자 2013년02월13일
심사청구일자 2013년02월13일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
김상섭
경기 부천시 원미구 부흥로 237, 1315동 702호 (중동, 한신그린타운)
최선우
경북 김천시 평화중앙5길 6-3, (평화동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

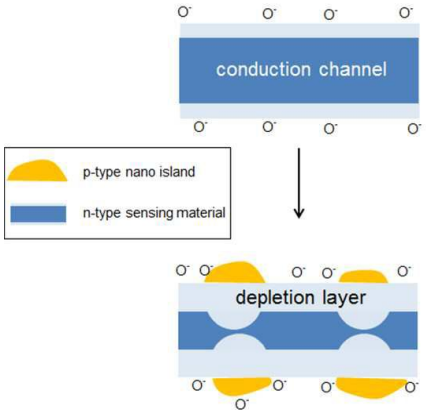
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **산화물 반도체 나노섬이 부착된 산화물 반도체 나노와이어를 포함하는 가스 감지 센서 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 산화물 반도체 나노섬이 부착된 산화물 반도체 나노와이어를 포함하는 가스 감지 센서 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 산화물 반도체 나노와이어, 및 상기 나노와이어 표면에 불연속적으로 부착된 산화물 반도체 나노섬(nano islands)을 가스 감지 물질로서 포함하여 극미량의 산화성 가스 또는 환원성 가스를 감지하는 가스 감지 센서를 제공한다. 본 발명에 따른 가스 감지 센서는 표면에 비연속적인 나노섬(nano island)이 형성된 나노와이어를 가스 감지 물질로서 포함하며, 이를 통해 나노선 코어의 전도채널(conducting channel)의 모듈레이션을 극대화시킬 수 있어 극미량의 가스를 감지해낼 수 있다. 또한, p-n 접합에 의한 전도캐리어(conducting carrier)의 이동을 이용한 조합, 또는 일함수 차이에 따른 전도캐리어의 이동을 이용한 조합을 통해 극미량의 산화성 가스 또는 환원성 가스를 감지해낼 수 있다.

대 표 도 - 도1a



(72) 발명자

카토치 아카쉬

인천 남구 인하로 100, 5서 251B (용현동, 인하대학교)

선건주

인천 계양구 임학안로 29, 2동 604호 (임학동, 한일아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

산화물 반도체 나노와이어, 및 상기 나노와이어 표면에 불연속적으로 부착된 산화물 반도체 나노섬(nano islands)을 가스 감지 물질로서 포함하는 가스 감지 센서에 있어서, 상기 나노와이어 및 나노섬은

1) n형 산화물 반도체 나노와이어 및 p형 산화물 반도체 나노섬;

2) p형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬; 또는

3) n형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬이되, 상기 나노섬의 n형 산화물 반도체와 나노와이어의 n형 산화물 반도체의 일함수가 상이;

한 것을 특징으로 하는 가스 감지 센서.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 나노와이어 및 나노섬이 n형 산화물 반도체 나노와이어 및 p형 산화물 반도체 나노섬인 경우, 환원성 가스를 감지하는 것을 특징으로 하는 가스 감지 센서.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 나노와이어 및 나노섬이 p형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬인 경우, 산화성 가스를 감지하는 것을 특징으로 하는 가스 감지 센서.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 나노와이어 및 나노섬이 n형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬이며, 상기 나노섬의 n형 산화물 반도체는 나노와이어의 n형 산화물 반도체보다 일함수가 큰 경우 환원성 가스를 감지하는 것을 특징으로 하는 가스 감지 센서.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 나노와이어 및 나노섬이 n형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬이며, 상기 나노섬의 n형 산화물 반도체는 나노와이어의 n형 산화물 반도체보다 일함수가 작은 경우 산화성 가스를 감지하는 것을 특징으로 하는 가스 감지 센서.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 n형 산화물 반도체는 ZnO, SnO_2, In_2O_3, WO_3, Fe_2O_3, 및 TiO_2로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 산화물 반도체인 것을 특징으로 하는 가스 감지 센서.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 p형 산화물 반도체는 Co_3O_4, CoO, NiO, Ni_2O_3, MnO_2, Mn_3O_4, CuO, Cr_2O_3, 및 Bi_2O_3로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 산화물 반도체인 것을 특징으로 하는 가스 감지 센서.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 나노와이어의 직경은 20 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 가스 감지 센서.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 나노섬의 직경은 10 내지 30 nm인 것을 특징으로 하는 가스 감지 센서.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 나노와이어의 전체 표면적에 대한 나노섬이 부착된 면적의 합(나노섬이 부착된 면적의 합/나노와이어의 전체 표면적)은 0.2 내지 0.5인 것을 특징으로 하는 가스 감지 센서.

청구항 11

산화물 반도체 나노와이어 표면에 산화물 반도체 입자를 나노섬 구조로 형성시키되, 상기 나노와이어 및 나노섬이

1) n형 산화물 반도체 나노와이어 및 p형 산화물 반도체 나노섬;

2) p형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬; 또는

3) n형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬이되, 상기 나노섬의 n형 산화물 반도체와 나노와이어의 n형 산화물 반도체의 일함수가 상이;하도록 산화물 반도체 나노와이어 표면에 산화물 반도체 입자를 형성시키는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 표면에 산화물 반도체 입자가 형성된 산화물 반도체 나노와이어를 가스 감지 물질로서 전극이 형성된 기판상에 구비시키는 단계(단계 2)를 포함하는 가스 감지 센서의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 단계 1의 산화물 반도체 입자는 열 증착법, 스퍼터링, 용액법, 및 방사선 분해(Radiolysis)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 공정을 통해 나노와이어 표면에 형성되는 것을 특징으로 하는 가스 감지 센서의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 단계 2의 가스 감지 물질은 액상 내로 분산된 후, 전극이 형성된 기판상에 코팅되는 것을 특징으로 하는 가스 감지 센서의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 단계 2의 기판은 알루미나, 유리, 및 산화실리콘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 절연기판 것을 특징으로 하는 가스 감지 센서의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산화물 반도체 나노섬이 부착된 산화물 반도체 나노와이어를 포함하는 가스 감지 센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 산업사회가 고도화됨에 따라 생산현장에서부터 일반가정에 이르기까지 각종 가스의 사용이 폭증하고 그 종류도 날로 다양해지고 있으며, 이러한 가스를 감지하는 가스센서는 주로 가연성 또는 독성가스를 조기에 감지하여 신속한 대응을 하기 위한 감지소자로서 그동안 여러 가지 검출 방법을 이용한 수많은 가스 센서가 연구 개발되었다. 특히, 환경, 테러, 보건영역에서 초극미량의 독성, 폭발성 가스 및 휘발성 가스를 선제적으로 검지할 수 있는 초고감도 센서재료의 개발이 매우 중요하며, 이에 관련된 원천기술의 확보가 국·내외적으로 중요한 이슈가 되고 있으며, 지하철, 공공건물 등 밀폐된 지역과 인구 밀집 지역에서는 대기 오염도를 실시간으로 연속 측정하여 허용한도를 넘었을 경우 이를 경고해 줄 수 있는 시스템을 갖추는 것이 요구되고 있다. 또한, 월등한 감지성을 나타냄으로써 극미량의 기체도 검출할 수 있는 고감도 센서가 개발되는 경우, 국방용, 특수 목적용으로 응용 가능할 뿐만 아니라, 다양한 사업 현장에서 이용됨으로써 더욱 안전한 사회를 만드는데 일조할 수 있다. 아울러, 각종 유기휘발성 물질(VOC; volatile organic compound)을 포함하는 환원성 기체의 경우, 인체에 상당히 유해하고, 폭발의 위험성도 높기 때문에, 고감도의 센서를 개발함으로써 극미량의 환원성 기체에 대한 검출이 가능해질 경우, 고감도 센서의 활용성은 매우 높을 것으로 예상된다.

[0003] 예를 들어, 환원성 기체의 일종인 CO의 경우, 이를 흡입하면 혈액 내에서 카르복시-헤모글로빈을 형성하여 산소 운반을 방해하고 적혈구의 기체 교환 능력을 감소시킴으로써 사망의 원인이 될 수도 있기 때문에, ppb 레벨 내지 수백 ppm 레벨의 극미량 검출이 요구되는 물질로서, CO와 같은 환원성 기체를 검출해낼 수 있는 고감도 센서의 수요가 증가할 것으로 예상되고 있다.

[0004] 한편, 상기와 같은 센서의 감지물질에 있어서, 밴드갭(band-gap)이 3.0-4.8 eV 사이의 값을 나타내는 ZnO, SnO_2, WO_3, TiO_2 등의 산화물 반도체는 산화물의 표면에 외부의 가스(NOx, CO, H_2, HC, SOx 등)가 흡착되면, 산화/환원 과정을 통해 금속산화물의 저항이 바뀌는 특성이 있다. 이때, 저항의 변화폭이 클수록 금속산화물을 포함하는 센서의 감지 특성(Sensitivity)이 향상되며, 이러한 특성을 더욱 극대화시키기 위해 금속산화물의 표면적을 넓히거나 금속 나노입자를 표면에 부착하여 유해가스를 감지하는 기술이 연구되고 있다.

[0005] 즉, 예를 들어 대한민국등록특허 제1027074호에서는 금속산화물층을 갖는 나노구조물기체센서, 나노구조물 기체센서 어레이 및 그 제조방법을 개시하고 있으며, 특히 센싱부에 나노 구조체형태의 금속 산화물을 포함하여 고감도 특성을 나타내는 나노 화학 센서가 개시된 바 있다.

[0006] 현재 미량의 유해물질을 감지해낼 수 있는 초고감도 특성 및 빠른 반응속도를 나타낼 수 있는 가장 이상적인 센서는 1차원 구조의 금속산화물 나노와이어(nanowire)를 이용한 센서이다. 이는, 기존의 벌크(bulk) 또는 박막형태의 반도체성 물질을 센싱부에 함유하는 화학 센서에 비해, 상기 나노 구조체 형태의 금속 산화물을 이용하는 나노 화학 센서의 체적 대비 표면적이 높기 때문에, 보다 높은 감지성을 기대할 수 있기 때문이다.

[0007] 그러나, 개별적으로 나노와이어만을 이용한 센서의 경우 높은 감도(sensitivity)는 확보할 수 있는 반면, 접촉저항이 불안정하여 노이즈가 발생할 있고 재현성이 높은 디바이스의 제작이 어렵다. 또한, 전기적인 접촉(contact) 문제와 나노와이어를 어셈블리(assembly) 하는 문제점도 해결할 필요성이 요구된다. 따라서, 개별 나노와이어를 이용한 센서 소자보다는 높은 재현성과 전기적 신호의 안정성을 보장할 수 있는 나노와이어 네트워크(network of nanowires) 구조인 센서제조가 연구되고 있다.

[0008] 나아가, 이러한 나노와이어 네트워크를 이용한 센서의 추가적인 감도 증진과 선택성의 부여를 위해 금속촉매를 함께 이용하는 기술이 개시된 바 있다. 즉, 금속산화물이 미세한 나노입자를 포함하여 이루어진 네트워크 구조의 표면에 금속 촉매 입자가 균일하게 분포된 구조를 나타냄에 따라 비표면적이 크게 증대될 수 있고, 금속촉매에 의해 가스감지 특성을 더욱 증진시키는 것이 가능한 것으로 알려져 있다

[0009] 그러나, 현재까지 극미량 기체에 대하여 충분히 높은 감지성을 가지는 고감도의 센서는 보고된 바 없는 것으로

알려져 있으며, 이에 대한 연구필요성이 급격히 대두되고 있는 실정이다.

[0010] 이에, 본 발명자들은 미량의 기체를 고감도로 감지해낼 수 있는 센서에 대한 연구를 수행하던 중, 산화물 반도체 나노와이어 및 상기 나노와이어 표면에 불연속으로 부착되는 산화물 반도체 나노섬(nano island)을 포함하여 극미량의 산화성 가스 또는 환원성 가스를 고감도로 감지해낼 수 있는 센서를 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 산화물 반도체 나노섬이 부착된 산화물 반도체 나노와이어를 포함하는 가스 감지 센서 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0013] 산화물 반도체 나노와이어, 및 상기 나노와이어 표면에 불연속적으로 부착된 산화물 반도체 나노섬(nano islands)을 가스 감지 물질로서 포함하는 가스 감지 센서에 있어서, 상기 나노와이어 및 나노섬은

[0014] 1) n형 산화물 반도체 나노와이어 및 p형 산화물 반도체 나노섬;

[0015] 2) p형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬; 또는

[0016] 3) n형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬이되, 상기 나노섬의 n형 산화물 반도체와 나노와이어의 n형 산화물 반도체의 일함수가 상이;

[0017] 한 것을 특징으로 하는 가스 감지 센서를 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은

[0019] 산화물 반도체 나노와이어 표면에 산화물 반도체 입자를 나노섬 구조로 형성시키되, 상기 나노와이어 및 나노섬이

[0020] 1) n형 산화물 반도체 나노와이어 및 p형 산화물 반도체 나노섬;

[0021] 2) p형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬; 또는

[0022] 3) n형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬이되, 상기 나노섬의 n형 산화물 반도체와 나노와이어의 n형 산화물 반도체의 일함수가 상이;하도록 산화물 반도체 나노와이어 표면에 산화물 반도체 입자를 형성시키는 단계(단계 1); 및

[0023] 상기 단계 1에서 표면에 산화물 반도체 입자가 형성된 산화물 반도체 나노와이어를 가스 감지 물질로서 전극이 형성된 기판상에 구비시키는 단계(단계 2)를 포함하는 가스 감지 센서의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 가스 감지 센서는 표면에 비연속적인 나노섬(nano island)이 형성된 나노와이어를 가스 감지 물질로서 포함하며, 이를 통해 나노선 코어의 전도채널(conducting channel)의 모듈레이션을 극대화시킬 수 있어 극미량의 가스를 감지해낼 수 있다. 또한, p-n 접합에 의한 전도캐리어(conducting carrier)의 이동을 이용한 조합, 또는 일함수 차이에 따른 전도캐리어의 이동을 이용한 조합을 통해 극미량의 산화성 가스 또는 환원성 가스를 감지해낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1a 및 1b는 본 발명에 따른 가스 감지 센서의 일 실시예에 따른 전도채널 변화를 나타낸 그림이고;

도 2a 및 2b는 본 발명에 따른 가스 감지 센서의 또 다른 실시예에 따른 전도채널 변화를 나타낸 그림이고;

도 3a 및 3b는 본 발명에 따른 가스 감지 센서의 또 다른 실시예에 따른 전도채널 변화를 나타낸 그림이고;

도 4a 및 4b는 본 발명에 따른 가스 감지 센서의 또 다른 실시예에 따른 전도채널 변화를 나타낸 그림이고;

도 5 및 도 6은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 가스센서를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;

도 7 및 도 8은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 가스센서를 투과전자현미경으로 관찰한 사진이고;

도 9는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 가스센서는 X-선 회절분석한 그래프이고;

도 10 및 도 11은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 가스센서의 반응가스 농도에 따른 감응성을 분석한 반응곡선 그래프이고;

도 12는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 가스센서와 비교예 1에서 제조된 센서의 응답속도를 비교하여 나타낸 그래프이고;

도 13 및 도 14는 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 가스센서를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;

도 15 및 도 16은 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 가스센서를 투과전자현미경으로 관찰한 사진이고;

도 17은 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 가스센서는 X-선 회절분석한 그래프이고;

도 18 및 도 19는 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 가스센서의 반응가스 농도에 따른 감응성을 분석한 반응곡선 그래프이고;

도 20은 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 가스센서와 비교예 1에서 제조된 센서의 응답속도를 비교하여 나타낸 그래프이고;

도 21 및 도 22는 본 발명에 따른 실시예 3에서 제조된 가스센서의 반응가스 농도에 따른 감응성을 분석한 반응곡선 그래프이고;

도 23은 본 발명에 따른 실시예 3에서 제조된 가스센서와 비교예 1에서 제조된 센서의 응답속도를 비교하여 나타낸 그래프이고;

도 24는 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 가스센서의 반응가스 별 감응성을 분석한 반응 곡선 그래프이고;

도 25는 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 가스센서와 비교예 1에서 제조된 센서의 응답속도를 비교하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명은

[0027] 산화물 반도체 나노와이어, 및 상기 나노와이어 표면에 불연속적으로 부착된 산화물 반도체 나노섬(nano islands)을 가스 감지 물질로서 포함하는 가스 감지 센서에 있어서, 상기 나노와이어 및 나노섬은

[0028] 1) n형 산화물 반도체 나노와이어 및 p형 산화물 반도체 나노섬;

[0029] 2) p형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬; 또는

[0030] 3) n형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬이되, 상기 나노섬의 n형 산화물 반도체와 나노와이어의 n형 산화물 반도체의 일함수가 상이;

[0031] 한 것을 특징으로 하는 가스 감지 센서를 제공한다.

[0032] 이때, 본 발명에 따른 상기 가스 감지 센서에 있어서, 상기 나노와이어(Nanowire)는 나노선, 나노침, 나노관, 나노벨트 등을 포함하는 1차원 구조를 갖는 나노 구조물을 통칭한다.

[0033] 이하, 본 발명에 따른 가스 감지 센서를 상세히 설명한다.

[0034] 본 발명에 따른 가스 감지 센서는 산화물 반도체 나노와이어, 및 상기 나노와이어 표면에 불연속적으로 부착된 산화물 반도체 나노섬(nano islands)을 가스 감지 물질로서 포함한다.

[0035] 즉, 본 발명에 따른 가스 감지 센서는 고감응, 짧은 반응시간, 회복시간 등의 우수한 센서 특성을 나타낼 수 있도록, 가스 감지 물질로서 표면으로 불연속적인 나노섬(discrete nano islands)을 형성시킨 산화물 반도체 나노와이어를 이용하는 센서로서, 원천적으로 우수한 감응특성 지니고 있는 산화물 반도체 나노와이어 표면에 산화물 반도체 나노섬을 불연속적으로 형성시킴에 따라 극미량의 화학가스를 검출할 수 있다.

[0036] 이때, 본 발명에 따른 가스 감지 센서에 있어서 상기 나노와이어 및 나노섬은

[0037] 1) n형 산화물 반도체 나노와이어 및 p형 산화물 반도체 나노섬이거나,

[0038] 2) p형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬이거나, 또는

[0039] 3) n형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬이되, 상기 나노섬의 n형 산화물 반도체와 나노와이어의 n형 산화물 반도체의 일함수가 상이하도록 구성된다.

[0040] 이하, 상기 나노와이어 및 나노섬이 상기 1), 2), 및 3)에 해당하는 각각의 경우에 대하여 설명한다.

[0041] 1) n형 산화물 반도체 나노와이어 및 p형 산화물 반도체 나노섬인 경우

[0042] 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 가스 감지 센서의 나노와이어 및 나노섬은 n형 산화물 반도체 나노와이어 및 p형 산화물 반도체 나노섬일 수 있으며, 이를 도 1a 및 도 1b의 그림을 통해 개략적으로 나타내었다.

[0043] 도 1a에 도시한 바와 같이, p형 산화물 반도체 나노섬과, n형 산화물 반도체 나노와이어의 조합은 나노섬의 촉매효과와 나노섬과 나노와이어 사이의 전자이동이 n형 나노와이어로부터 p형 나노섬 방향으로 발생하며, 이에 따라 대기 중의 산소흡착에 의해 줄어든 나노와이어의 전도채널(conduction channel)은 더욱 줄어들게 된다.

[0044] 이때, 도 1b에 도시한 바와 같이, 나노섬 형성에 따른 전도채널 감소로 인하여 가스 감지 물질인 나노와이어의 저항이 매우 높아지고, 나노와이어의 구조적 한계(나노와이어의 크기, 형태 등)로 인하여 산화성 가스에 대한 저항 변화보다 환원성 가스에 대한 저항 변화가 훨씬 커지게 될 것을 알 수 있다.

[0045] 따라서 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 가스 감지 센서의 나노와이어 및 나노섬은 n형 산화물 반도체 나노와이어 및 p형 산화물 반도체 나노섬인 경우에는 극미량의 환원성 가스를 더욱 용이하게 감지할 수 있다.

[0046] 이때, 상기 n형 산화물 반도체로는 ZnO, SnO_2, In_2O_3, WO_3, Fe_2O_3, TiO_2 등을 이용할 수 있다. 그러나, 상기 n형 산화물 반도체가 이에 제한되는 것은 아니며, 가스 감지 물질로서 사용될 수 있는 산화물 반도체를 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0047] 또한, 상기 p형 산화물 반도체로는 Co_3O_4, CoO, NiO, Ni_2O_3, MnO_2, Mn_3O_4, CuO, Cr_2O_3, Bi_2O_3 등을 이용할 수 있다. 그러나, 상기 p형 산화물 반도체가 이에 제한되는 것은 아니며, 가스 센서로 적용될 수 있는 산화물 반도체를 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0048] 본 발명에 따른 가스 감지 센서의 나노와이어 및 나노섬은 n형 산화물 반도체 나노와이어로 SnO_2를, p형 산화물 반도체 나노섬으로 Cr_2O_3를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 본 발명에 따른 가스 감지 센서의 나노와이어 및 나노섬이 SnO_2와 Cr_2O_3의 조합으로 이루어지는 경우, 수소(H_2), 일산화탄소(CO)와 같은 환원성 가스 감지를 더욱 우수한 감지능으로 감지해낼 수 있다.

[0049] 한편, 상기 나노와이어의 직경은 20 내지 100 nm인 것이 바람직하며, 상기 나노섬의 직경은 10 내지 30 nm인 것이 바람직하다.

[0050] 만약, 상기 나노와이어의 직경이 상기 범위 미만인 경우에는 나노와이어 전도채널 모듈레이션 효과의 극대화를 기대할 수 없는 문제가 있고, 나노섬의 직경이 상기 범위를 초과하는 경우에는 나노섬과 나노섬간의 접촉이 발생, 센서 소자의 저항 손실로 작용하게 되어 극미량의 가스 검출에 취약한 문제가 있다.

[0051] 본 발명에 따른 가스 감지 센서에 있어서, 상기 나노와이어의 전체 표면적에 대한 나노섬이 부착된 면적의 합(나노섬이 부착된 면적의 합/나노와이어의 전체 표면적)은 0.2 내지 0.5인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 상기 비율이 0.4 내지 0.5일 수 있다. 만약, 상기 면적의 비율이 상기 범위를 만족하지 못하는 경우에는 가스 감지능이 저하되는 문제가 있다.

[0052] 2) p형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬인 경우

[0053] 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 가스 감지 센서의 나노와이어 및 나노섬은 p형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬일 수 있으며, 이를 도 2a 및 도 2b의 그림을 통해 개략적으로 나타내었다.

[0054] p형 산화물 반도체 나노와이어가 사용되는 경우 n형 산화물 반도체 나노와이어와는 달리 다수의 전하를 차지하는 정공(hole)에 의해 저항변화가 나타나며, 이에 따라 가스흡착에 따른 전도 채널의 변화는 나노와이어의 중심이 아닌 나노와이어의 표면 부근에 형성되는 전하(정공) 축적층(accumulation layer)에 의해 나타난다.

[0055] 즉, 도 2a에 나타낸 바와 같이, n형 산화물 반도체 나노섬과, p형 산화물 반도체 나노와이어의 조합은 나노섬에서 나노와이어로의 전자 이동이 발생하여 나노와이어 표면의 정공 축적층은 줄어들게 되고, 이에 따라 가스 감지 물질인 나노와이어의 저항값이 높아지게 된다.

[0056] 이때, 도 2b에 나타낸 바와 같이, 가스 감지 물질인 나노와이어가 환원성 가스에 노출되면 정공 축적층은 줄어들게 되며, 나노와이어의 직경이 제한적이기 때문에 정공 축적층의 변화에 한계가 있는바, 이로 인하여 센서소재의 저항변화가 작아진다. 반면, 가스 감지 물질인 나노와이어가 산화성 가스에 노출되면 정공 축적층의 변화가 상대적으로 크기 때문에 저항변화가 훨씬 커지게 될 것을 알 수 있다.

[0057] 따라서 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 가스 감지 센서의 나노와이어 및 나노섬은 p형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬인 경우에는 극미량의 산화성 가스를 더욱 용이하게 감지할 수 있다.

[0058] 이때, 상기 n형 산화물 반도체로는 ZnO, SnO_2, In_2O_3, WO_3, Fe_2O_3, TiO_2 등을 이용할 수 있다. 그러나, 상기 n형 산화물 반도체가 이에 제한되는 것은 아니며, 가스 감지 물질로서 사용될 수 있는 산화물 반도체를 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0059] 또한, 상기 p형 산화물 반도체로는 Co_3O_4, CoO, NiO, Ni_2O_3, MnO_2, Mn_3O_4, CuO, Cr_2O_3, Bi_2O_3 등을 이용할 수 있다. 그러나, 상기 p형 산화물 반도체가 이에 제한되는 것은 아니며, 가스 센서로 적용될 수 있는 산화물 반도체를 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0060] 한편, 상기 나노와이어의 직경은 20 내지 100 nm인 것이 바람직하며, 상기 나노섬의 직경은 10 내지 30 nm인 것이 바람직하다.

[0061] 만약, 상기 나노와이어의 직경이 상기 범위 미만인 경우에는 나노와이어 전도채널 모듈레이션 효과의 극대화를 기대할 수 없는 문제가 있고, 나노섬의 직경이 상기 범위를 초과하는 경우에는 나노섬과 나노섬간의 접촉이 발생, 센서 소자의 저항 손실로 작용하게 되어 극미량의 가스 검출에 취약한 문제가 있다.

[0062] 본 발명에 따른 가스 감지 센서에 있어서, 상기 나노와이어의 전체 표면적에 대한 나노섬이 부착된 면적의 합(나노섬이 부착된 면적의 합/나노와이어의 전체 표면적)은 0.2 내지 0.5인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 상기 비율이 0.4 내지 0.5일 수 있다. 만약, 상기 면적의 비율이 상기 범위를 만족하지 못하는 경우에는 가스

감지능이 저하되는 문제가 있다.

[0063] 3) n형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬이되, 나노섬의 n형 산화물 반도체와 나노와이어의 n형 산화물 반도체의 일함수가 상이한 경우

[0064] 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 가스 감지 센서의 나노와이어 및 나노섬은 n형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬일 수 있으며, 이때 상기 나노섬의 n형 산화물 반도체와 나노와이어의 n형 산화물 반도체의 일함수는 상이하도록 구성될 수 있다.

[0065] 이와 같이 나노섬과 나노와이어의 일함수가 상이한 경우는

[0066] (1) 나노섬의 일함수가 나노와이어보다 큰 경우; 또는

[0067] (2) 나노와이어의 일함수가 나노섬보다 큰 경우;가 있다.

[0068] 이와 같이 나노섬 및 나노와이어의 산화물 반도체 일함수가 상이한 경우에도 전자 이동이 발생하게 된다. 즉, p-n 접합(junction)에 따른 전자 이동이 아닌 반도체 나노섬과 반도체 나노와이어간의 일함수 값 차이에 따른 전자 이동과, 나노섬의 촉매효과를 동시에 활용할 수 있다.

[0069] 이때, 상기 (1)의 경우인 나노섬 및 나노와이어를 도 3a 및 도 3b의 그림을 통해 개략적으로 나타내었으며,

[0070] 상기 (2)의 경우인 나노섬 및 나노와이어를 도 4a 및 도 4b의 그림을 통해 개략적으로 나타내었다.

[0071] 이하, 상기 (1), 및 (2)의 경우에 해당하는 가스 감지 센서를 상세히 설명한다.

[0072] (1) 나노섬의 일함수가 나노와이어보다 큰 경우

[0073] 반도체 물질간의 접합에서는 일함수 값이 작은 물질에서 큰 물질로 전자 이동이 발생하게 된다. 이때, 도 3a에 나타낸 바와 같이, 나노섬의 일함수 값이 나노와이어의 일함수 값보다 큰 경우 나노와이어에서 나노섬으로의 전자 이동이 발생하여 나노와이어의 전도 채널이 줄어들게 되어 저항값이 매우 높아지게 된다.

[0074] 이때, 도 3b에 나타낸 바와 같이 전도 채널이 형성된 나노와이어 주위로 산화성 가스를 주입하게 되면 전도채널의 변화가 나노섬으로 인해 야기된 공핍층(depletion layer)에 의해 제한되어 저항 변화가 작지만, 환원성 가스를 주입하게 되면 전도채널의 변화가 확연히 늘어나게 되어 저항 변화가 상대적으로 훨씬 커지게 될 것을 알 수 있다.

[0075] 따라서 상기한 바와 같이, n형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬로 이루어지되, 나노섬의 일함수가 나노와이어보다 큰 경우에는 극미량의 환원성 가스를 더욱 용이하게 감지할 수 있다.

[0076] (2) 나노와이어의 일함수가 나노섬보다 큰 경우

[0077] 도 4a에 나타낸 바와 같이, 나노와이어의 일함수가 나노섬의 일함수보다 큰 경우에는 전자 이동의 방향이 (1)의 경우와는 반대로 나타나게 된다. 즉, 도 4a에 나타낸 바와 같이, 나노섬에서의 전자가 나노와이어로 이동하게 되며, 이에 따라 나노와이어의 전도 채널이 공급받은 전자만큼 증가하게 되어 저항이 낮아지게 된다.

[0078] 이때, 도 4b에 나타낸 바와 같이, 나노와이어 주위에 환원성 가스를 주입하는 경우에는, 나노와이어 표면의 산소로부터 획득한 전자로 인한 공핍층의 변화가 나노와이어의 제한적인 직경으로 인하여 제한되어 충분한 환원성 가스를 주입하더라도 저항 변화에 한계가 있다. 반면, 산화성 가스를 주입하는 경우에는, 전자 이탈에 의한 공핍층 변화가 제한 없이 일어날 수 있기 때문에 상대적으로 훨씬 커지게 될 것을 알 수 있다.

[0079] 따라서 상기한 바와 같이, n형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬로 이루어지되, 나노와이어의 일함수가 나노섬보다 큰 경우에는 극미량의 산화성 가스를 더욱 용이하게 감지할 수 있다.

[0080] 한편, 상기 n형 산화물 반도체로는 ZnO, SnO_2, In_2O_3, WO_3, Fe_2O_3, TiO_2 등을 이용할 수 있다. 그러나, 상기 n형 산화물 반도체가 이에 제한되는 것은 아니며, 가스 감지 물질로서 사용될 수 있는 산화물 반도체를 일함수 값의 차이를 고려하여 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0081] 한편, 상기 나노와이어의 직경은 20 내지 100 nm인 것이 바람직하며, 상기 나노섬의 직경은 10 내지 30 nm인 것이 바람직하다.

[0082] 만약, 상기 나노와이어의 직경이 상기 범위 미만인 경우에는 나노와이어 전도채널 모듈레이션 효과의 극대화를 기대할 수 없는 문제가 있고, 나노섬의 직경이 상기 범위를 초과하는 경우에는 나노섬과 나노섬간의 접촉이 발생, 센서 소자의 저항 손실로 작용하게 되어 극미량의 가스 검출에 취약한 문제가 있다.

[0083] 본 발명에 따른 가스 감지 센서에 있어서, 상기 나노와이어의 전체 표면적에 대한 나노섬이 부착된 면적의 합(나노섬이 부착된 면적의 합/나노와이어의 전체 표면적)은 0.2 내지 0.5인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 상기 비율이 0.4 내지 0.5일 수 있다. 만약, 상기 면적의 비율이 상기 범위를 만족하지 못하는 경우에는 가스 감지능이 저하되는 문제가 있다.

[0084] 본 발명에 따른 가스 감지 센서는 상기한 바와 같이 p-n접합, 또는 일함수 차이를 이용한 가스 감지 물질을 포함하며, 이는 종래기술에서의 도핑, 합금 첨가 등과는 본질적으로 다른 접근 방법이다. 즉, 나노와이어 표면의 에너지 밴드 구조를 비연속적인 나노섬 구조를 도입을 통해 제어함으로서 고감도, 및 빠른 응답성의 특징을 나타내는 가스 감지 물질을 포함할 수 있어, 극미량의 가스를 용이하게 감지해낼 수 있다.

[0085] 또한, 본 발명은

[0086] 산화물 반도체 나노와이어 표면에 산화물 반도체 입자를 나노섬 구조로 형성시키되, 상기 나노와이어 및 나노섬이

[0087] 1) n형 산화물 반도체 나노와이어 및 p형 산화물 반도체 나노섬;

[0088] 2) p형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬; 또는

[0089] 3) n형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬이되, 상기 나노섬의 n형 산화물 반도체와 나노와이어의 n형 산화물 반도체의 일함수가 상이;하도록 산화물 반도체 나노와이어 표면에 산화물 반도체 입자를 형성시키는 단계(단계 1); 및

[0090] 상기 단계 1에서 표면에 산화물 반도체 입자가 형성된 산화물 반도체 나노와이어를 가스 감지 물질로서 전극이 형성된 기판상에 구비시키는 단계(단계 2)를 포함하는 가스 감지 센서의 제조방법을 제공한다.

[0091] 이하, 본 발명에 따른 가스 감지 센서의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0092] 본 발명에 따른 가스 감지 센서의 제조방법에 있어서, 단계 1은 산화물 반도체 나노와이어 표면에 산화물 반도체 입자를 나노섬 구조로 형성시키는 단계이다.

[0093] 이때, 상기 단계 1은 하기와 같이

[0094] 1) n형 산화물 반도체 나노와이어 및 p형 산화물 반도체 나노섬이거나,

[0095] 2) p형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬이거나, 또는

[0096] 3) n형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬이되, 상기 나노섬의 n형 산화물 반도체와 나노와이어의 n형 산화물 반도체의 일함수가 상이하도록 산화물 반도체 나노와이어 표면에 산화물 반도체 입자를 나

노섬 구조로 형성시킨다.

[0097] 이때, 상기 1), 2) 및 3) 각각의 경우에 대한 설명은 전술한 바와 동일하기 때문에 이에 대한 설명은 생략한다.

[0098] 한편, 상기 단계 1에 있어서, 나노섬 구조의 형성은 산화물 반도체 입자를 열 증착법, 스퍼터링, 용액법, 방사선 분해(Radiolysis) 등의 공정을 통해 나노와이어 표면에 불연속적으로 형성시킴으로서 수행될 수 있다.

[0099] 그러나, 상기 나노섬 구조의 형성이 이에 제한되는 것은 아니며, 나노와이어 표면에 나노입자를 불연속적으로 형성시킬 수 있는 공정을 적절히 선택하여 상기 단계 1의 나노섬 구조를 형성시킬 수 있다.

[0100] 한편, 상기 단계 1에 있어서, n형 산화물 반도체로는 ZnO, SnO_2, In_2O_3, WO_3, Fe_2O_3, TiO_2 등을 이용할 수 있다. 그러나, 상기 n형 산화물 반도체가 이에 제한되는 것은 아니며, 가스 감지 물질로서 사용될 수 있는 산화물 반도체를 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0101] 또한, 상기 p형 산화물 반도체로는 Co_3O_4, CoO, NiO, Ni_2O_3, MnO_2, Mn_3O_4, CuO, Cr_2O_3, Bi_2O_3 등을 이용할 수 있다. 그러나, 상기 p형 산화물 반도체가 이에 제한되는 것은 아니며, 가스 센서로 적용될 수 있는 산화물 반도체를 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0102] 상기 단계 1에 있어서, 상기 나노와이어의 직경은 20 내지 100 nm인 것이 바람직하며, 상기 나노섬의 직경은 10 내지 30 nm인 것이 바람직하다.

[0103] 만약, 상기 나노와이어의 직경이 상기 범위 미만인 경우에는 나노와이어 전도채널 모듈레이션 효과의 극대화를 기대할 수 없는 문제가 있고, 나노섬의 직경이 상기 범위를 초과하는 경우에는 나노섬과 나노섬간의 접촉이 발생, 센서 소자의 저항 손실로 작용하게 되어 극미량의 가스 검출에 취약한 문제가 있다.

[0104] 또한, 상기 단계 1에 있어서, 상기 나노와이어의 전체 표면적에 대한 나노섬이 형성된 면적의 합(나노섬이 형성된 면적의 합/나노와이어의 전체 표면적)은 0.2 내지 0.5인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 상기 비율이 0.4 내지 0.5일 수 있다. 만약, 상기 면적의 비율이 상기 범위를 만족하지 못하는 경우에는 가스 감지능이 저하되는 문제가 있다.

[0105] 본 발명에 따른 가스 감지 센서의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 표면에 산화물 반도체 입자가 형성된 산화물 반도체 나노와이어를 가스 감지 물질로서 전극이 형성된 기판상에 구비시키는 단계이다.

[0106] 상기 단계 2에서는 단계 1에서 표면에 산화물 반도체 입자가 형성된 산화물 반도체 나노와이어를 가스 감지 물질로서 전극이 형성된 기판상에 구비시키며, 이때 상기 기판으로는 알루미나, 유리, 산화실리콘 등의 절연 재질인 기판을 사용할 수 있다.

[0107] 아울러, 상기 단계 2의 전극은 Pt, Ti 등의 금속들을 전극물질로서 사용할 수 있으나, 상기 전극이 이에 제한되는 것은 아니며, 가스 센서에 통상적으로 사용되는 전극물질을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0108] 한편, 상기 단계 2의 가스 감지 물질인 나노와이어는 액상 내로 분산된 후, 전극이 형성된 기판상에 코팅되어 구비될 수 있다. 즉, 용액공정을 통해 가스 감지 물질인 나노와이어를 기판 상에 쉽게 구비시킬 수 있어 가스 감지 센서의 제조에 고가의 또는 복잡한 장비가 요구되지 않는 장점이 있다.

[0109] 그러나, 상기 단계 2의 가스 감지 물질의 구비가 상기 공정에 의해 제한되는 것은 아니며, 나노와이어를 기판상에 구비시킬 수 있는 공정들을 적절히 선택하여 수행될 수 있다.

[0110] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0111] <실시예 1> 가스 감지 센서의 제조 1

[0112] SnO_2 나노와이어 표면에 Cr_2O_3 나노섬을 불연속적으로 형성시켰다.

[0113] 이때, 상기 나노섬의 형성은 하기와 같은 공정으로 수행되었다.

[0114] PIEs (Au 3 nm/Pt 200 nm/Ti 50 nm)가 형성된 SiO(300 nm)/Si 기판 상에 기상-액상-고상법(VLS)을 적용하여 5분간 SnO_2 나노선을 선택적으로 PIEs 기판 상에 성장시켰다. 이때, PIEs 기판의 최상단에 위치하는 Au 층은 나노선 성장의 촉매로 사용되고, Pt 층은 전극으로서 활용된다. 그리고 Ti 층은 기판과 전극 (Pt)층과의 접합을 향상시키기 위하여 사용된 것이다.

[0115] 아울러, 상기 SnO_2 나노선이 성장된 기판으로 크롬(Cr) 타겟이 장착된 DC 스퍼터링을 이용하여 크롬을 30초간 증착한 후, 700 ℃의 산소 분위기 하에서 2시간 동안 열처리를 하여 최종적으로 Cr_2O_3 나노섬이 형성된 SnO_2 나노와이어를 기판 상에 구비시켜 가스 감지 센서를 제조하였다.

[0116] <실시예 2> 가스 감지 센서의 제조 2

[0117] 상기 실시예 1에서 크롬(Cr) 타겟 대신 티타늄(Ti) 타겟을 장착하여 스퍼터링을 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 SnO_2 나노와이어 표면에 TiO_2 나노섬이 불연속적으로 형성된 나노와이어를 기판 상에 구비시켜 가스 감지 센서를 제조하였다.

[0118] <실시예 3> 가스 감지 센서의 제조 3

[0119] 상기 실시예 1에서 크롬(Cr) 타겟 대신 텅스텐(W) 타겟을 장착하여 스퍼터링을 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 SnO_2 나노와이어 표면에 WO_3 나노섬이 불연속적으로 형성된 나노와이어를 기판 상에 구비시켜 가스 감지 센서를 제조하였다.

[0120] <실시예 4> 가스 감지 센서의 제조 4

[0121] NiO 나노섬유 표면에 TiO_2 나노섬을 불연속적으로 형성시켰다.

[0122] 이때, 상기 나노섬의 형성은 하기와 같은 공정으로 수행되었다.

[0123] 전기방사용액을 제조하기 위하여, 용매인 증류수 22 g에 전구체 물질로서 니켈 아세테이트(nickel acetate) 1 g을 녹이고, 전기방사를 위한 적절한 점도 유지를 위해 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol) 2 g을 같이 첨가하여 약 60 - 70 ℃의 온도에서 4 시간 이상 교반하였다.

[0124] 준비된 전기방사용액은 0.05 ml/h의 유량, 인가전압 (+)15 kV/(-) 5 kV로 약 10분간 전기방사하여 p형 NiO 나노섬유를 제조하였다.

[0125] 제조된 p형 NiO 나노섬유를 Ti 타겟이 장착된 DC 스퍼터링을 이용하여 30초간 티타늄(Ti)을 증착한 후, 700 ℃의 산소 분위기 하에서 2시간 동안 열처리를 하여 TiO_2 나노섬이 형성된 NiO 나노섬유를 제조하였다.

[0126] 제조된 TiO_2 나노섬이 형성된 NiO 나노섬유로는 스퍼터링을 이용하여 IDEs(interdigital electrodes) 전극을 형성시켰으며, 상기 IDEs 전극은 Pt (200 nm)/ Ti (50 nm) 구조로 형성하였다.

[0127] 이를 통해 최종적으로 가스 감지 센서를 제조하였다.

[0128] <비교예 1>

[0129] SnO_2 나노와이어 표면에 나노섬을 형성시키지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 가스 감지 센서를 제조하였다.

[0130] <실험예 1> p-n접합 구조인 가스 감지 센서의 분석 1

[0131] 상기 실시예 1에서 제조된 가스 감지 센서의 특성을 분석하기 위하여 하기와 같은 분석들을 수행하였다.

[0132] (1) 주사전자현미경 및 투과전자현미경 관찰

[0133] 상기 실시예 1에서 제조된 가스 감지 센서에 있어서, 가스 감지 물질인 SnO_2 나노와이어의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경 및 투과전자현미경을 이용하여 관찰하였고, 그 결과를 도 5 내지 8에 나타내었다.

[0134] 도 5 내지 8에 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 1에서 제조된 가스 감지 센서에 있어서, 가스 감지 물질인 SnO_2 나노와이어 표면에는 불연속적으로 Cr_2O_3가 부착되어 있는 것을 알 수 있다.

[0135] 이를 통해 본 발명에 따른 가스 감지 센서는 나노와이어, 및 나노와이어 표면에 불연속적으로 형성된 나노섬을 가스 감지 물질로서 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0136] (2) X-선 회절 분석

[0137] 상기 실시예 1에서 제조된 가스 감지 센서에 있어서, 가스 감지 물질인 SnO_2 나노와이어의 상(phase)을 분석하기 위하여, X-선 회절 분석장치를 이용하여 상 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0138] 도 9에 나타낸 바와 같이, 가스 감지 물질인 SnO_2 나노와이어 표면에 부착된 Cr_2O_3에 해당하는 피크가 검출되는 것을 알 수 있다.

[0139] (3) 가스 농도에 따른 감응성 분석

[0140] 상기 실시예 1에서 제조된 가스 감지 센서에 있어서, 가스 농도에 따른 감응성을 분석하기 위하여 CO, H_2, NO_2, O_2의 가스 농도를 변화시키며 센서의 저항값 변화를 측정하였고, 그 결과를 도 10 및 도 11에 나타내었다.

[0141] 도 10에 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 1에서 제조된 가스 감지 센서는 환원성 가스에 대한 저항 변화가 산화성 가스에 대한 저항 변화보다 큰 것을 알 수 있다.

[0142] 또한, 도 11에 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 1에서 제조된 가스 감지 센서는 Cr_2O_3 나노섬을 형성시킴으로 인해 환원성 가스(CO, H_2)에 대한 감응 특성 향상이 산화성 가스 (NO_2, O_2) 감응 특성에 비해 현저히 뛰어난 것을 알 수 있다.

[0143] (4) 나노섬의 형성 유무에 따른 감응성 분석

[0144] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 가스 감지 센서의 반응가스별 반응속도를 분석하기 위하여, CO, H_2, NO_2, O_2 가스의 농도에 따른 센서의 저항값 변화를 측정하여 감응성 R을 측정하였다.

[0145] 이때, 상기 감응성 R의 측정은 1 내지 50 ppm의 가스 농도, 300 ℃의 온도조건에서 저항값 변화를 측정하여 수행되었다. 아울러, 상기 감응성 R은 $R=R_g/R_a$ 또는 $R=R_a/R_g$로 정의하며, 상기 R_g는 반응가스가 있는 경우의 저항값을 나타내고, R_a는 반응가스가 없는 경우 초기의 저항값을 나타낸다. 상기 감응성 분석의 결과는 도 12에 나타내었다.

[0146] 도 12에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 가스 감지 센서는 환원성 가스인 CO, H_2에 대한 감응도가 산화성 가스인 NO_2, O_2와 비교하여 최소 약 3배, 최대 약 10배 정도 빠른 것을 알 수 있다. 아울러, 가스 농도가 10 ppm 이하의 극미량인 경우에도 환원성 가스를 고감도로 감지해낼 수 있는 것을 알 수 있다.

[0147] 반면, 비교예 1에서 제조된 가스 감지 센서는 산화성 가스인 NO_2에 대한 감응도가 환원성 가스인 CO보다 수십배 높은 것을 알 수 있으며, 특히 10 ppm 미만의 극미량인 CO 가스가 존재하는 경우 감응도가 매우 낮은 것을 알 수 있다.

[0148] 이를 통해, 본 발명에 따른 가스 감지 센서가 n형 산화물 반도체 나노와이어 및 p형 산화물 반도체 나노섬을 가스 감지 물질로서 포함함에 따라 극미량의 환원성 가스를 높은 감응도로 감지해낼 수 있음을 확인하였다.

[0149] <실험예 2> 일함수 차이를 이용하여 제조된 n-n 접합 구조인 가스 감지 센서의 분석 1

[0150] 상기 실시예 2에서 제조된 가스 감지 센서의 특성을 분석하기 위하여 하기와 같은 분석들을 수행하였다.

[0151] (1) 주사전자현미경 및 투과전자현미경 관찰

[0152] 상기 실시예 2에서 제조된 가스 감지 센서에 있어서, 가스 감지 물질인 SnO_2 나노와이어의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경 및 투과전자현미경(TEM/EDX)을 이용하여 관찰하였고, 그 결과를 도 13 내지 16에 나타내었다.

[0153] 도 13 내지 16에 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 2에서 제조된 가스 감지 센서에 있어서, 가스 감지 물질인 SnO_2 나노와이어 표면에는 불연속적으로 TiO_2가 부착되어 있는 것을 알 수 있다.

[0154] 이를 통해 본 발명에 따른 가스 감지 센서는 나노와이어, 및 나노와이어 표면에 불연속적으로 형성된 나노섬을 가스 감지 물질로서 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0155] (2) X-선 회절 분석

[0156] 상기 실시예 2에서 제조된 가스 감지 센서에 있어서, 가스 감지 물질인 SnO_2 나노와이어의 상(phase)을 분석하기 위하여, X-선 회절 분석장치를 이용하여 상 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 17에 나타내었다.

[0157] 도 17에 나타낸 바와 같이, 가스 감지 물질인 SnO_2 나노와이어 표면에 부착된 TiO_2에 해당하는 피크가 검출되는 것을 알 수 있다. 또한, TiO_2는 상변화가 발생하는 천이온도가 존재하는데, 해당 XRD 피크 결과 루타일(rutile) 상의 TiO_2가 형성 되었음을 알 수 있다.

[0158] (3) 가스 농도에 따른 감응성 분석

[0159] 상기 실시예 2에서 제조된 가스 감지 센서에 있어서, 가스 농도에 따른 감응성을 분석하기 위하여 CO, H_2, NO_2, O_2의 가스 농도를 변화시키며 센서의 저항값 변화를 측정하였고, 그 결과를 도 18 및 도 19에 나타내었다.

[0160] 도 18에 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 2에서 제조된 가스 감지 센서는 산화성 가스에 대한 저항 변화가 환원성 가스에 대한 저항 변화 보다 큰 것을 알 수 있다.

[0161] 또한, 도 19에 나타낸 바와 같이, 가스의 농도가 1 ppm인 경우를 비교하였을때, 상기 실시예 2에서 제조된 가스 감지 센서로 TiO_2 나노섬이 형성됨에 따라 산화성 가스(NO_2, O_2) 감응 특성 향상이 환원성 가스 (CO, H_2) 감응 특성에 비해 현저히 뛰어난 것을 알 수 있다.

[0162] (4) 나노섬의 형성 유무에 따른 감응성 분석

[0163] 상기 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 가스 감지 센서의 반응가스별 반응속도를 분석하기 위하여, CO, H_2, NO_2, O_2 가스의 농도에 따른 센서의 저항값 변화를 측정하여 감응성 R을 측정하였다.

[0164] 이때, 상기 감응성 R의 측정은 1 내지 50 ppm의 가스 농도, 300 ℃의 온도조건에서 저항값 변화를 측정하여 수행되었다. 아울러, 상기 감응성 R은 $R=R_g/R_a$ 또는 $R=R_a/R_g$로 정의하며, 상기 R_g는 반응가스가 있는 경우의 저항값을 나타내고, R_a는 반응가스가 없는 경우 초기의 저항값을 나타낸다. 상기 감응성 분석의 결과는 도 20에 나타내었다.

[0165] 도 20에 나타낸 바와 같이, 실시예 2에서 제조된 가스 감지 센서는 비교예 1에서 제조된 가스 감지 센서와 비교하여 산화성 가스인 NO_2에 대한 감응도가 더욱 우수한 것을 알 수 있다.

[0166] <실험예 3> 일함수 차이를 이용하여 제조된 n-n 접합 구조인 가스 감지 센서의 분석 2

[0167] 상기 실시예 3에서 제조된 가스 감지 센서의 특성을 분석하기 위하여 하기와 같은 분석들을 수행하였다.

[0168] (1) 가스 농도에 따른 감응성 분석

[0169] 상기 실시예 3에서 제조된 가스 감지 센서에 있어서, 가스 농도에 따른 감응성을 분석하기 위하여 CO, H_2, NO_2, O_2의 가스 농도를 변화시키며 센서의 저항값 변화를 측정하였고, 그 결과를 도 21 및 도 22에 나타내었다.

[0170] 도 21에 나타낸 바와 같이, 환원성 가스에 대한 저항 변화가 산화성 가스에 대한 저항 변화 보다 큰 것을 알 수 있다.

[0171] 또한, 도 22에 나타낸 바와 같이, 가스의 농도가 1 ppm인 경우를 비교하였을때, Fe_2O_3 나노섬을 형성시킴으로 인해 환원성 가스(CO, H_2) 감응 특성 향상이 산화성 가스(NO_2, O_2) 감응 특성에 비해 현저히 뛰어난 것을 알 수 있다.

[0172] (2) 나노섬의 형성 유무에 따른 감응성 분석

[0173] 상기 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 가스 감지 센서의 반응가스별 반응속도를 분석하기 위하여, CO, H_2, NO_2, O_2 가스의 농도에 따른 센서의 저항값 변화를 측정하여 감응성 R을 측정하였다.

[0174] 이때, 상기 감응성 R의 측정은 1 내지 50 ppm의 가스 농도, 300 ℃의 온도조건에서 저항값 변화를 측정하여 수행되었다. 아울러, 상기 감응성 R은 $R=R_g/R_a$ 또는 $R=R_a/R_g$로 정의하며, 상기 R_g는 반응가스가 있는 경우의 저항값을 나타내고, R_a는 반응가스가 없는 경우 초기의 저항값을 나타낸다. 상기 감응성 분석의 결과는 도 23에 나타내었다.

[0175] 도 23에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 3에서 제조된 가스 감지 센서는 환원성 가스인 CO, H_2에 대한 감응도가 높은 것을 알 수 있으며, 특히 환원성 가스 중 CO의 경우, 비교예 1의 센서와 비교하여 약 20 배 정도 감응도가 높은것을 알 수 있다. 아울러, 가스 농도가 5 ppm 이하의 극미량인 경우에도 환원성 가스를 고감도로 감지해낼 수 있는 것을 알 수 있다.

[0176] 이를 통해, 본 발명에 따른 가스 감지 센서가 n형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬을 가스 감지 물질로서 포함하더라도 일함수 차이를 이용하여 극미량의 환원성 가스를 고감도로 감지해낼 수 있음을 확인하였다.

[0177] <실험예 4> p-n접합 구조인 가스 감지 센서의 분석 1

[0178] 상기 실시예 4에서 제조된 가스 감지 센서의 특성을 분석하기 위하여 하기와 같은 분석들을 수행하였다.

[0179] (1) 가스 농도에 따른 감응성 분석

[0180] 상기 실시예 4에서 제조된 가스 감지 센서에 있어서, 가스 농도에 따른 감응성을 분석하기 위하여 CO, H_2, NO_2, O_2의 가스 농도를 변화시키며 센서의 저항값 변화를 측정하였고, 그 결과를 도 24에 나타내었다.

[0181] 도 24에 나타낸 바와 같이, 가스의 농도가 1 ppm인 경우를 비교하였을때, 산화성 가스에 대한 저항 변화가 환원성 가스에 대한 저항 변화 보다 큰 것을 알 수 있다.

[0182] (2) 나노섬의 형성 유무에 따른 감응성 분석

[0183] 상기 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 가스 감지 센서의 반응가스별 반응속도를 분석하기 위하여, CO, H_2, NO_2, O_2 가스의 농도에 따른 센서의 저항값 변화를 측정하여 감응성 R을 측정하였다.

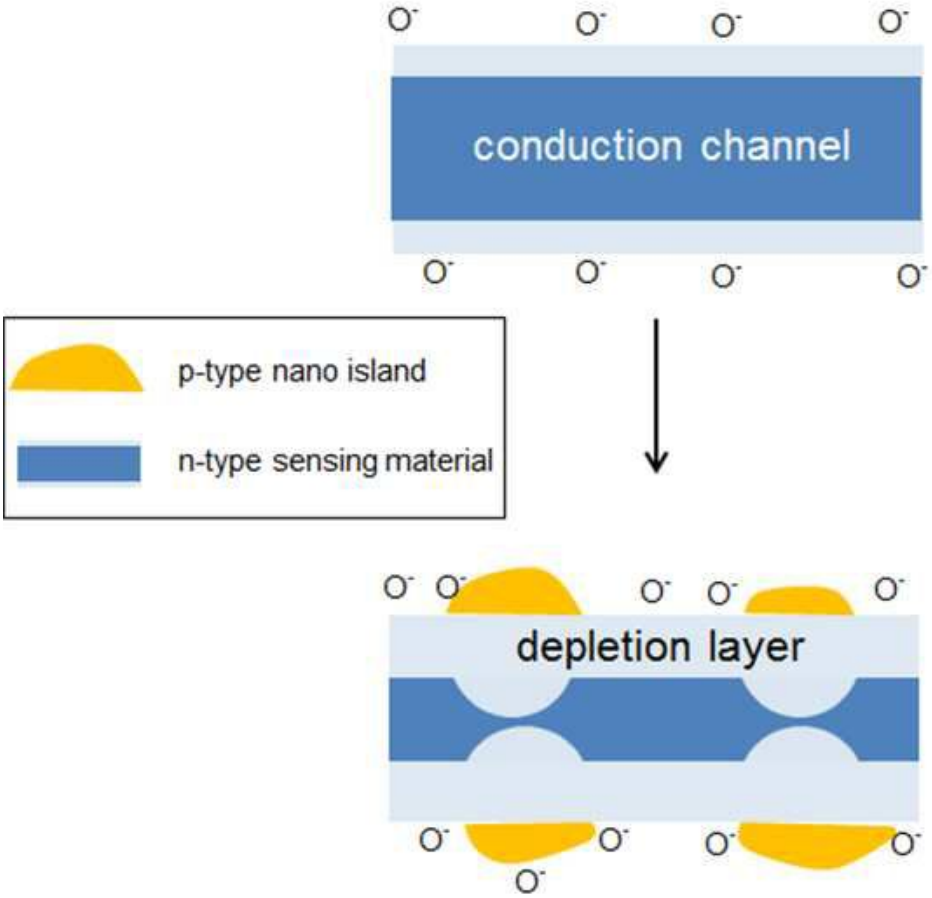
[0184] 이때, 상기 감응성 R의 측정은 1 ppm의 가스 농도, 300 ℃의 온도조건에서 저항값 변화를 측정하여 수행되었다. 아울러, 상기 감응성 R은 $R=R_g/R_a$ 또는 $R=R_a/R_g$로 정의하며, 상기 R_g는 반응가스가 있는 경우의 저항값을 나타내고, R_a는 반응가스가 없는 경우 초기의 저항값을 나타낸다. 상기 감응성 분석의 결과는 도 25에 나타내었다.

[0185] 도 25에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 가스 감지 센서는 환원성 가스인 CO와 비교하여 산화성 가스인 NO_2에 대한 감응도가 더욱 높은 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 1의 센서와 비교하였을 때에도, 산화성 가스인 NO_2에 대한 감응도가 약 15 배 정도 높은 것을 알 수 있다.

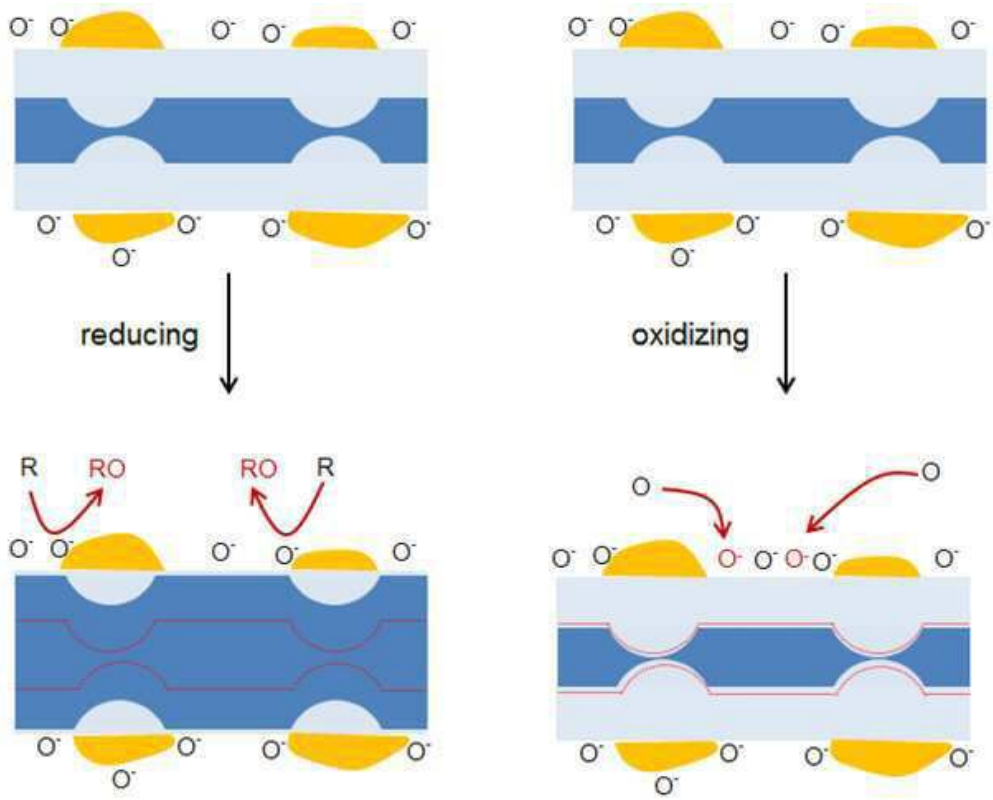
[0186] 이를 통해, 본 발명에 따른 가스 감지 센서가 p형 산화물 반도체 나노와이어 및 n형 산화물 반도체 나노섬을 가스 감지 물질로서 포함함에 따라 극미량의 산화성 가스를 고감도로 감지해낼 수 있음을 확인하였다.

도면

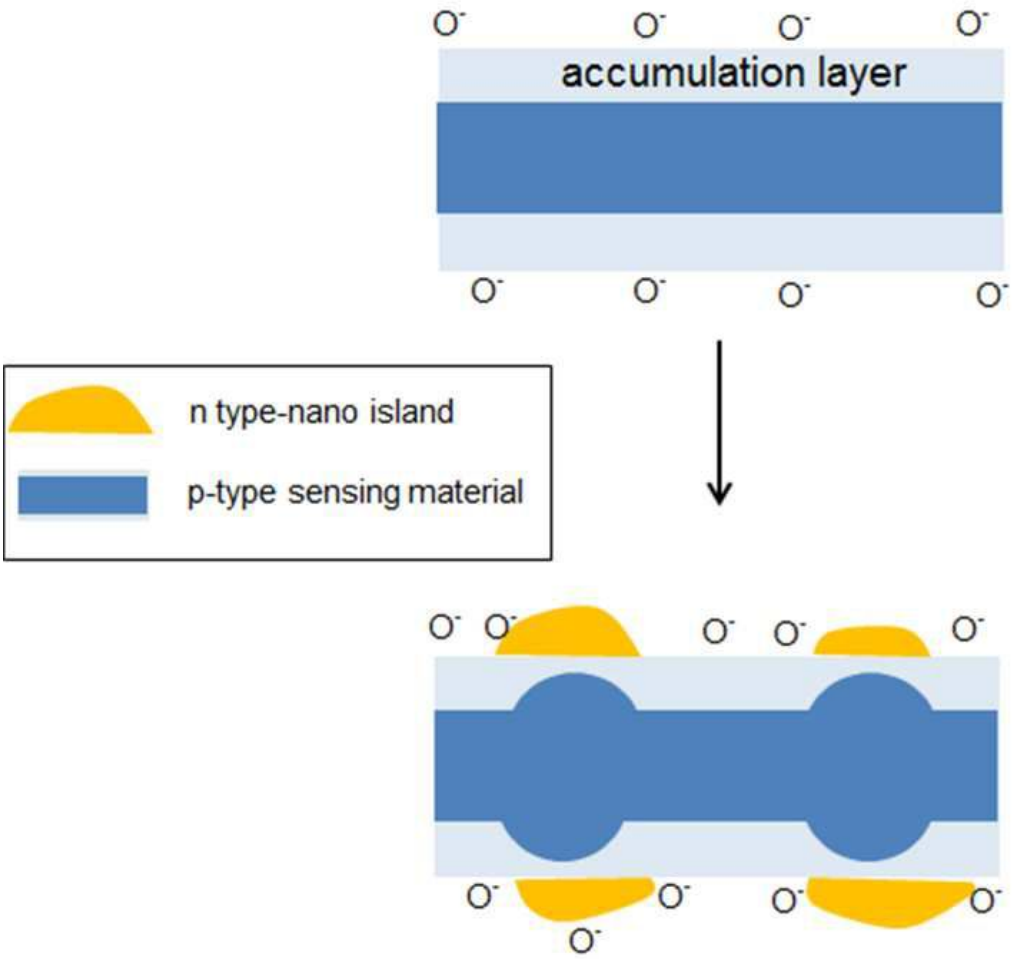
도면1a


conduction channel
p-type nano island
n-type sensing material
depletion layer

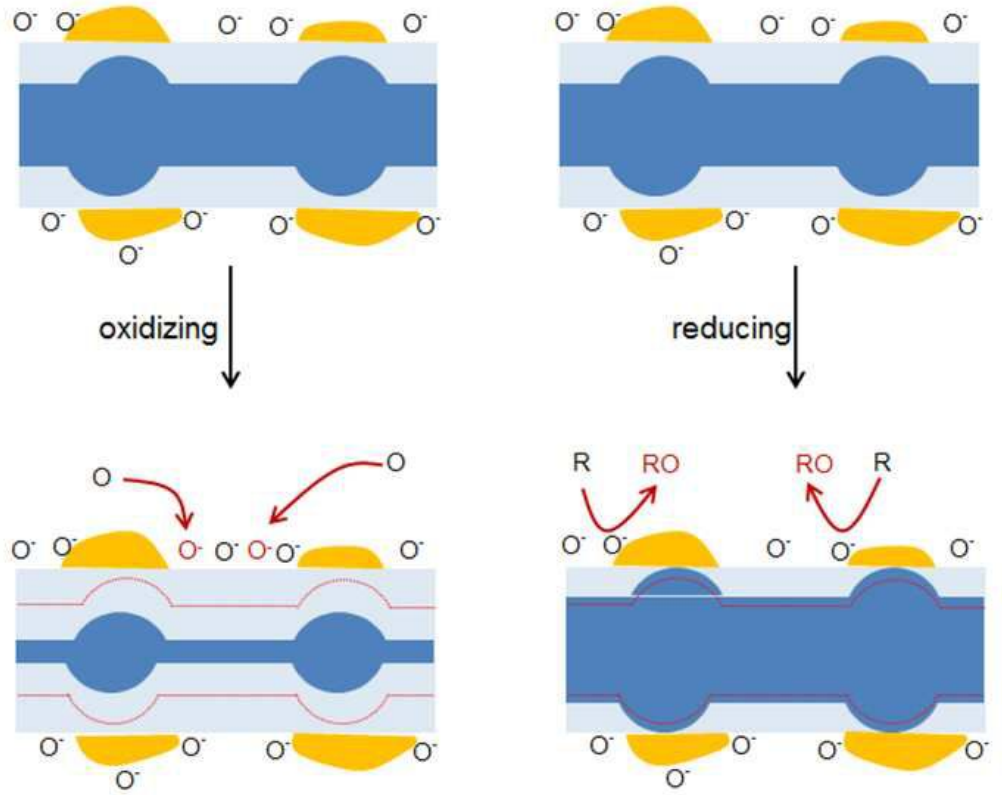
도면1b



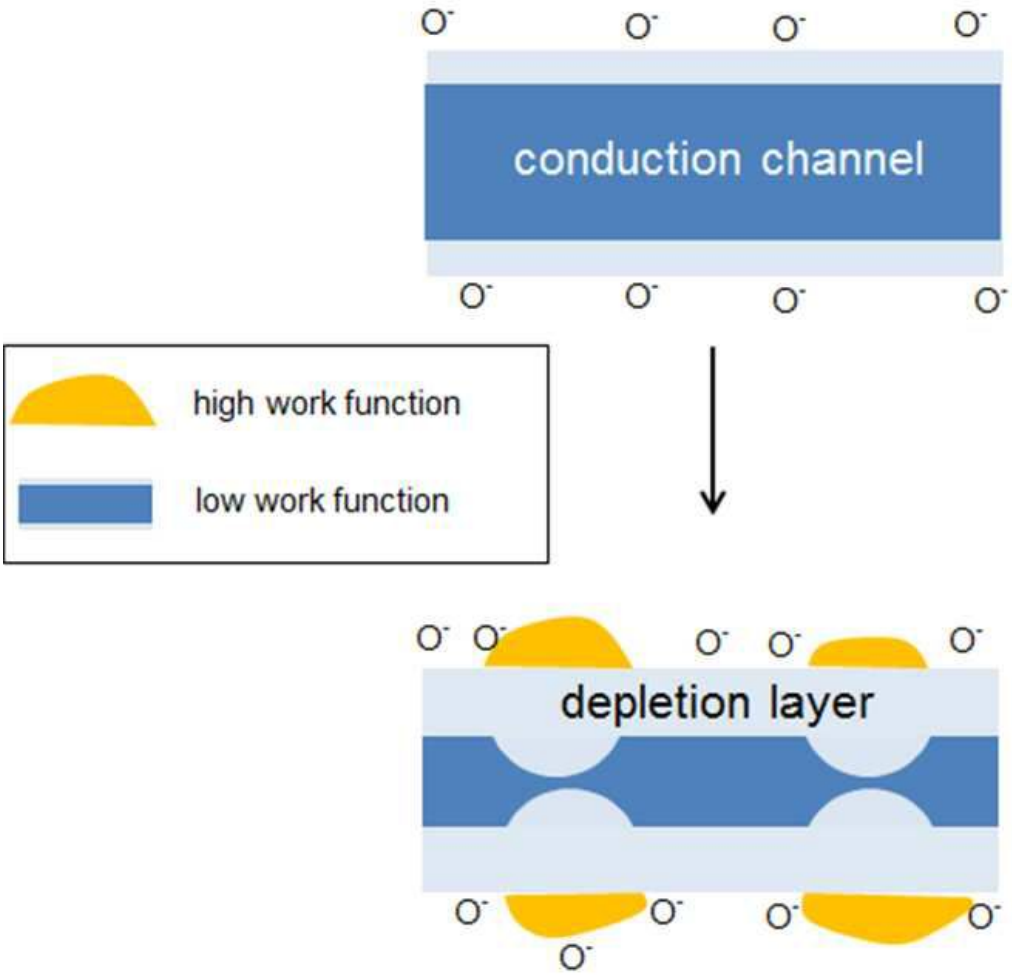
도면2a


accumulation layer
n type-nano island
p-type sensing material

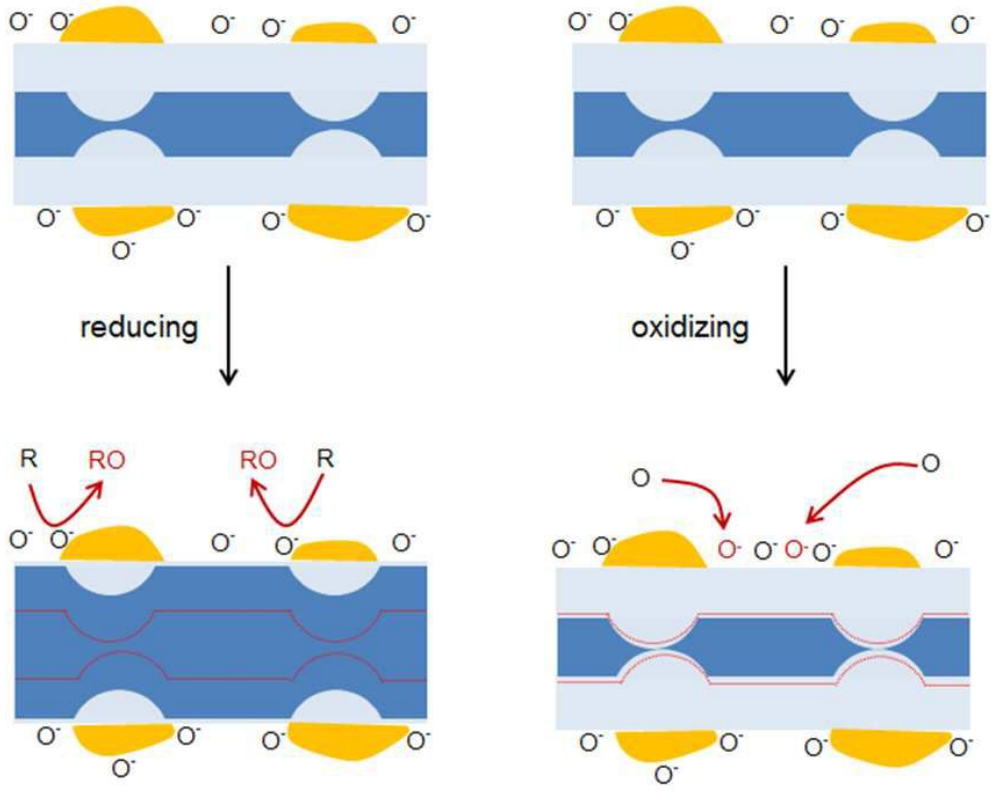
도면2b



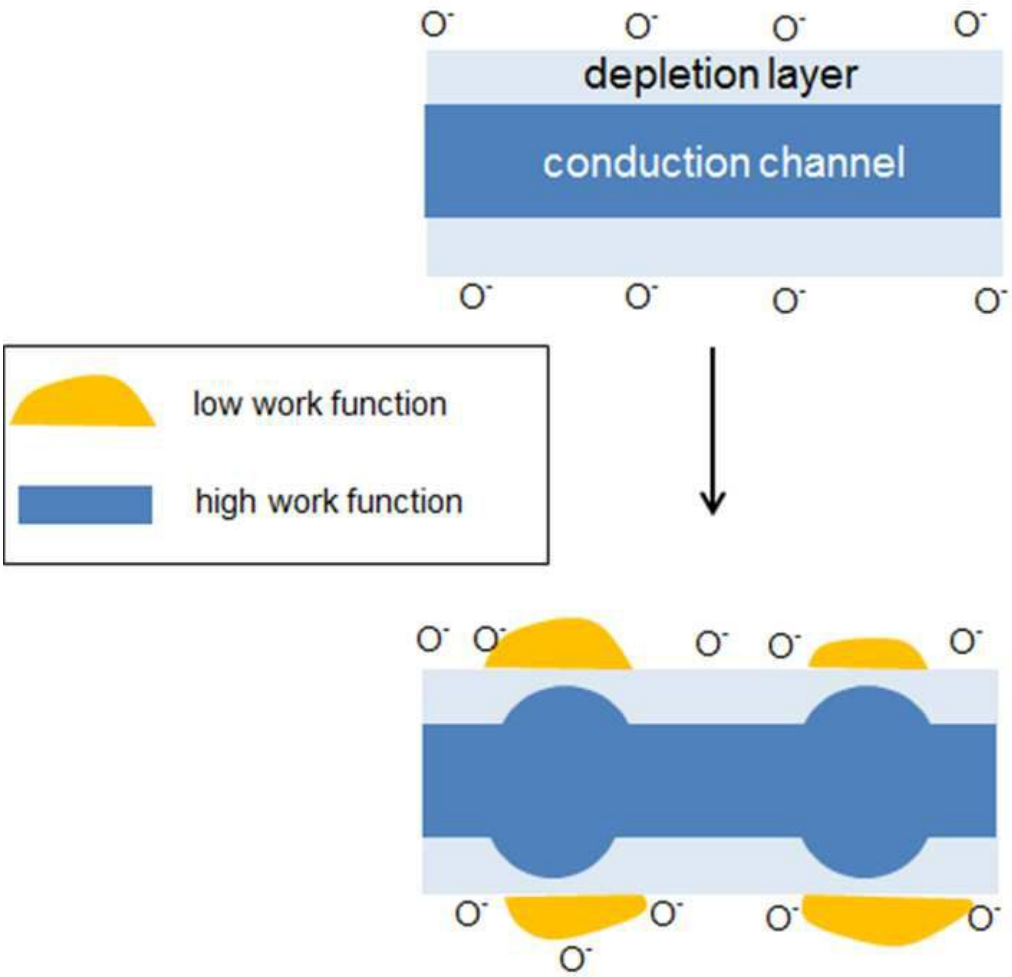
도면3a


conduction channel
high work function
low work function
depletion layer

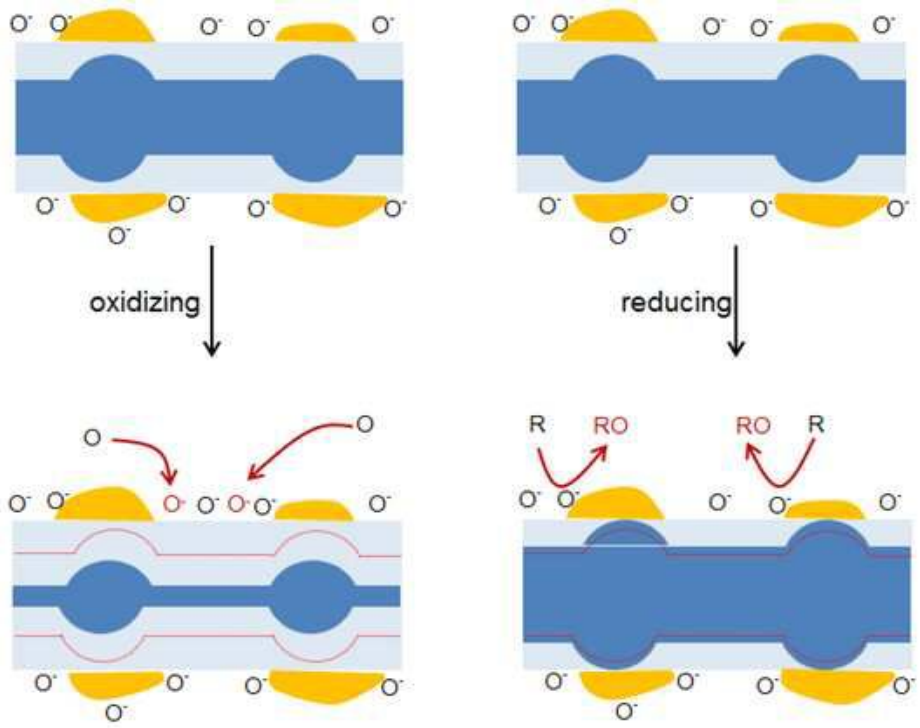
도면3b



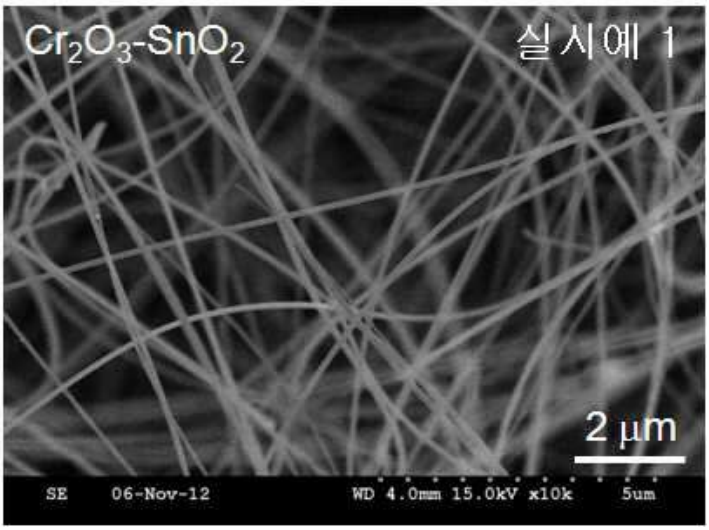
도면4a


depletion layer
conduction channel
low work function
high work function

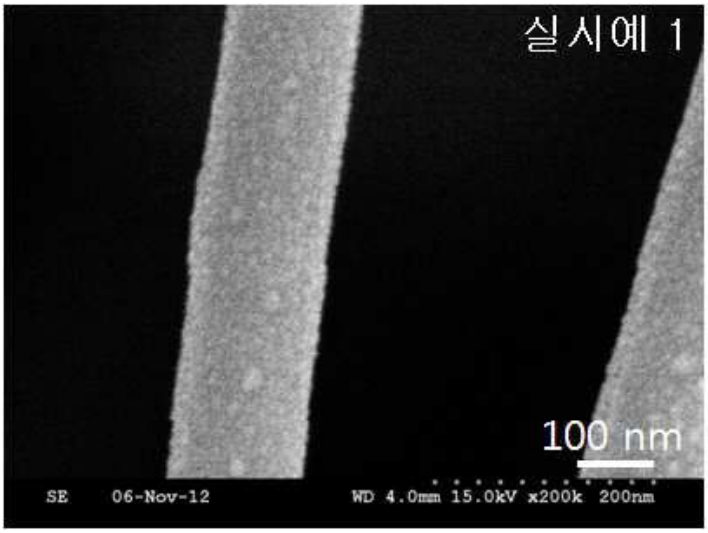
도면4b


oxidizing
reducing
R
RO
RO
R

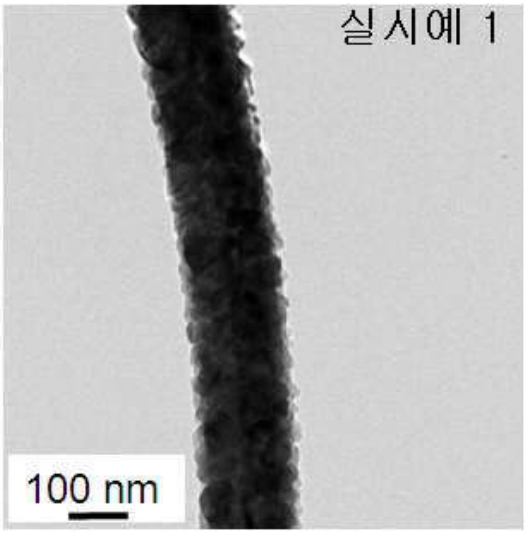
도면5


Cr2O3-SnO2
실시예 1
2 μm
SE 06-Nov-12 WD 4.0mm 15.0kV x10k 5um

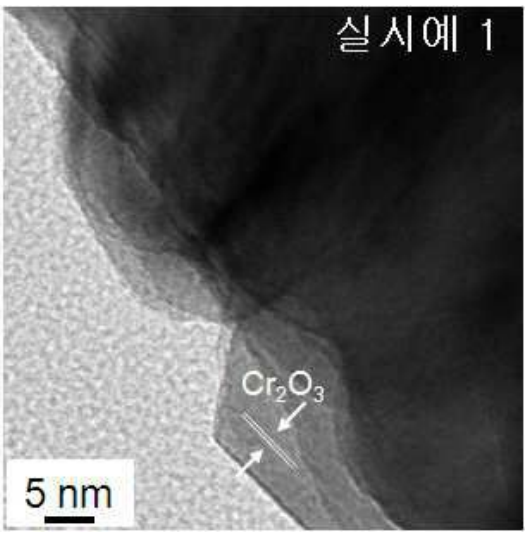
도면6


실시예 1
100 nm
SE 06-Nov-12 WD 4.0mm 15.0kV x200k 200nm

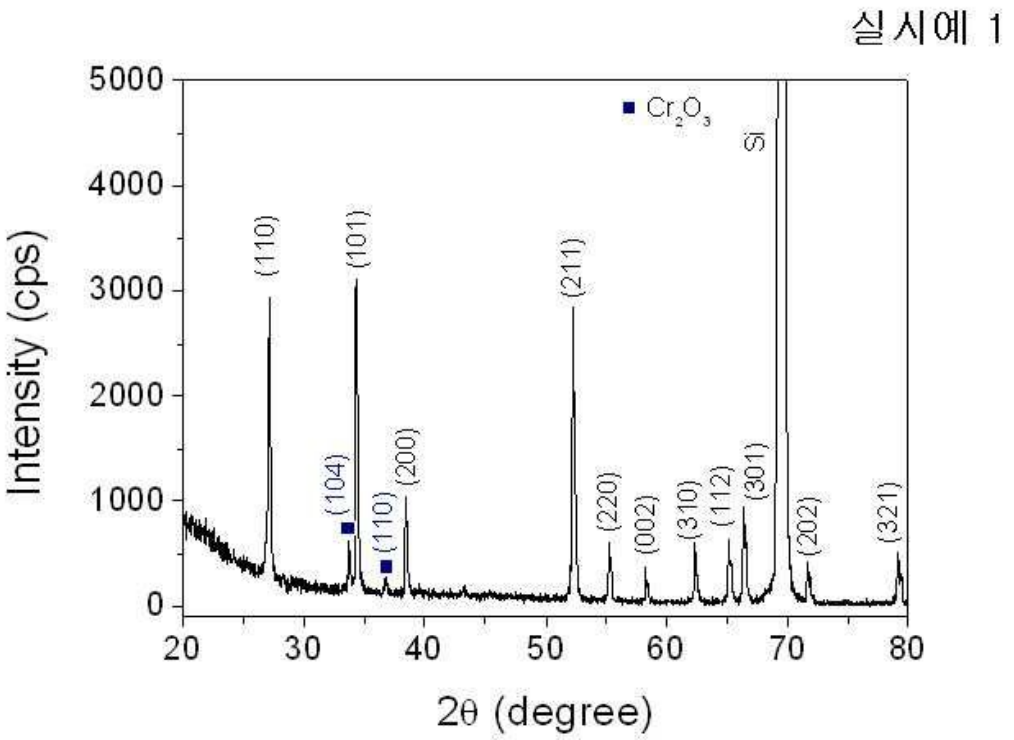
도면7


실시예 1
100 nm

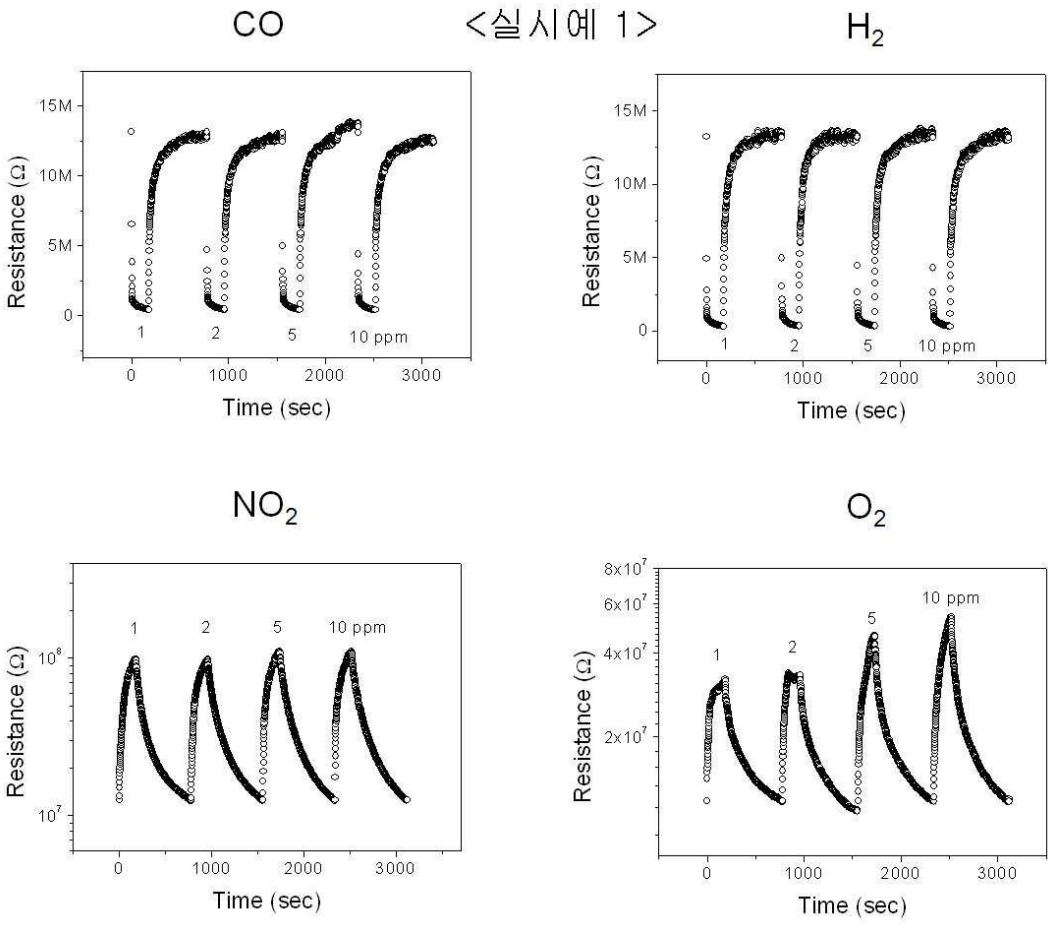
도면8


실시예 1
Cr_2O_3
5 nm

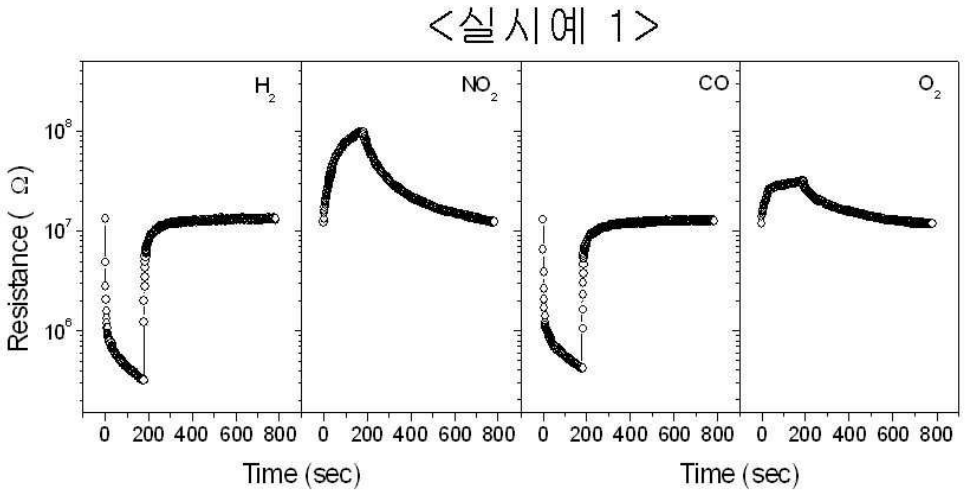
도면9


실시예 1
Intensity (cps)
2θ (degree)
■ Cr_2O_3
Si
(110)
(101)
(104)
(110)
(200)
(211)
(220)
(002)
(310)
(112)
(301)
(202)
(321)

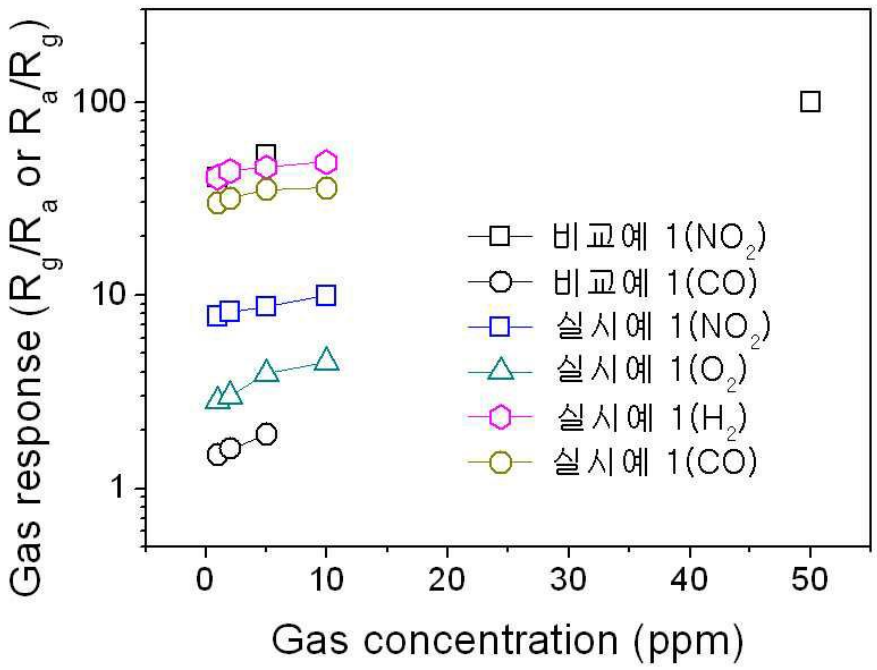
도면10


CO
<실시예 1>
H_2
NO_2
O_2
Resistance (Ω)
Time (sec)
1
2
5
10 ppm

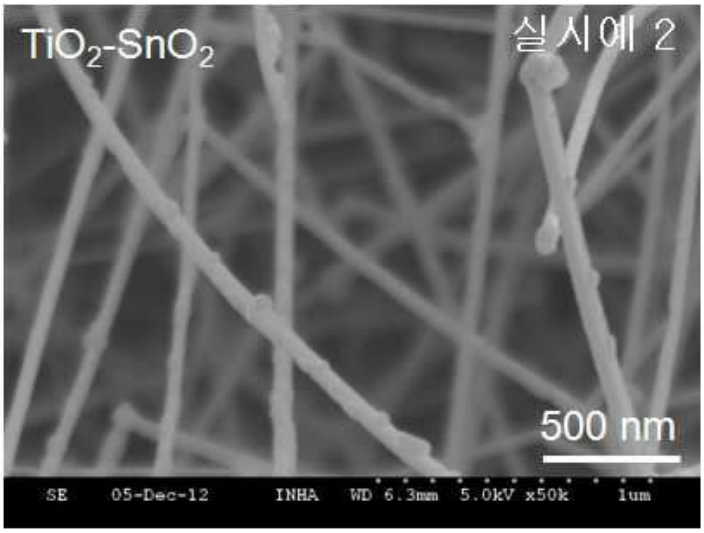
도면11


<실시예 1>
H2
NO2
CO
O2
Resistance (Ω)
10^8
10^7
10^6
0 200 400 600 800
Time (sec)

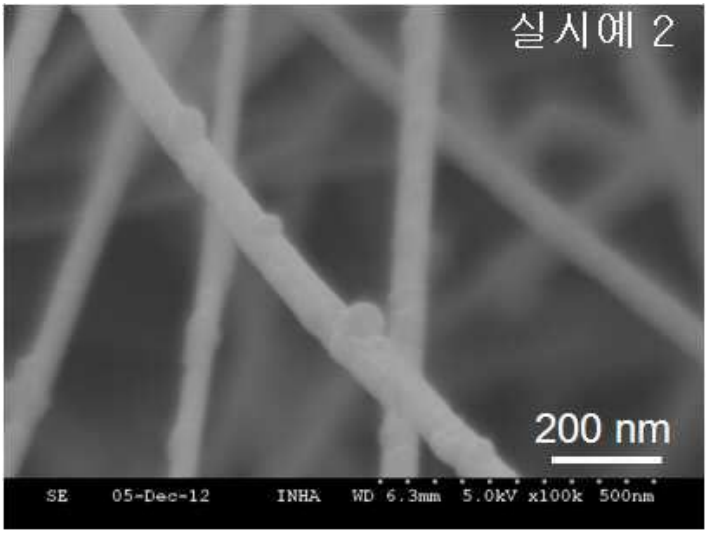
도면12


Gas response (Rg/Ra or Ra/Rg)
100
10
1
0 10 20 30 40 50
Gas concentration (ppm)
비교예 1(NO2)
비교예 1(CO)
실시예 1(NO2)
실시예 1(O2)
실시예 1(H2)
실시예 1(CO)

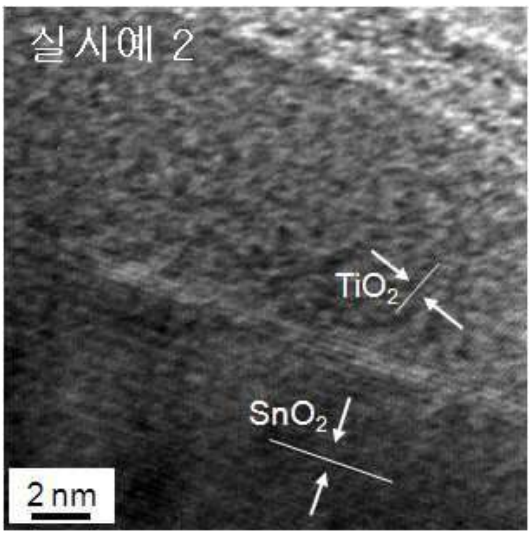
도면13



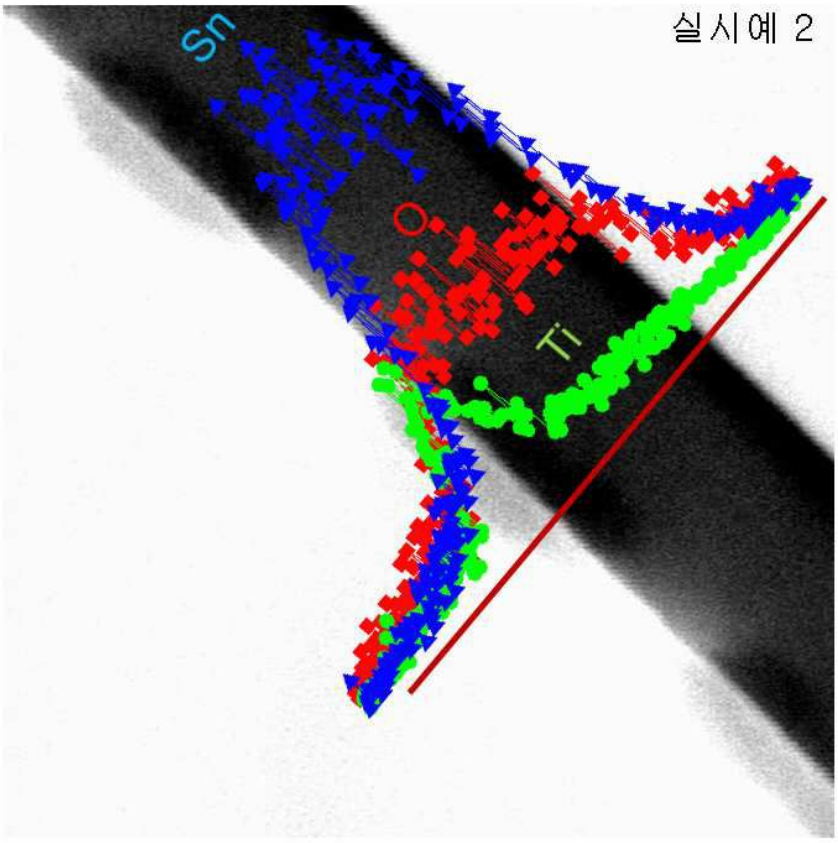
도면14



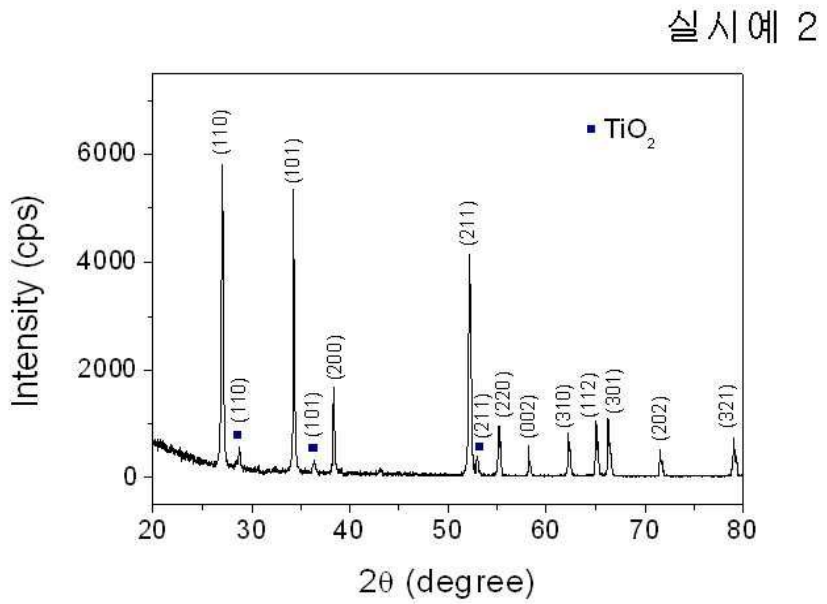
도면15



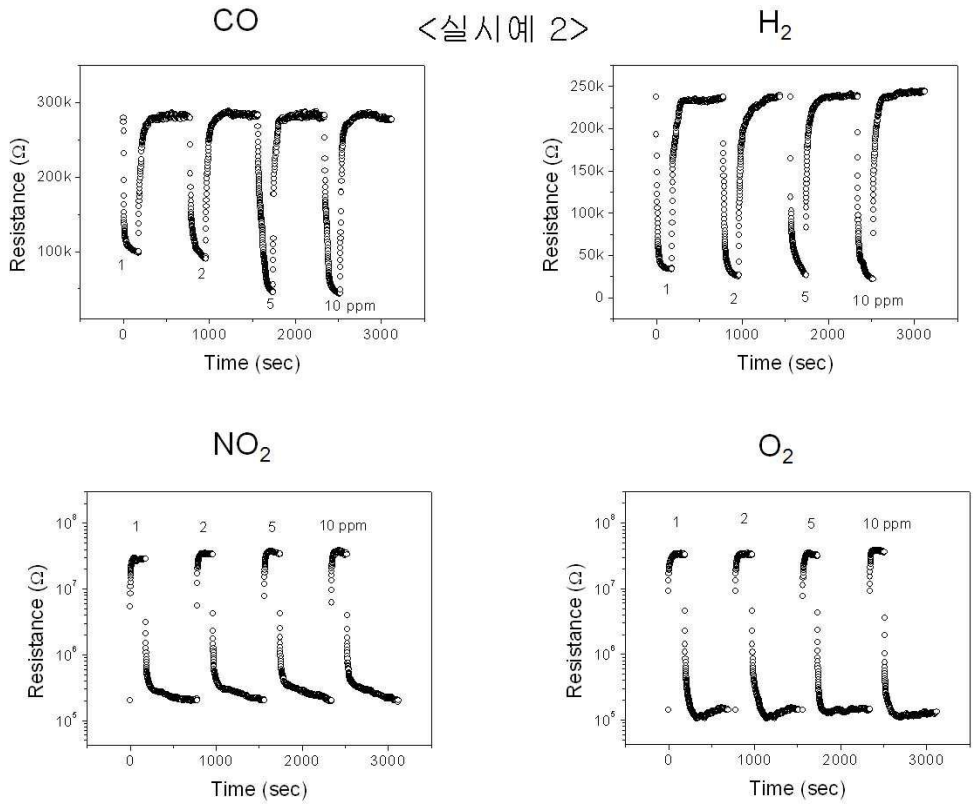
도면16


실시예 2
Sn
O
Ti

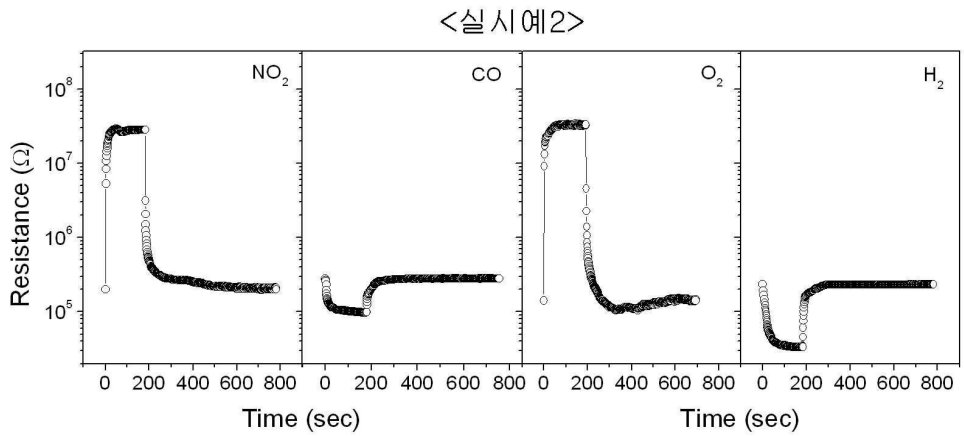
도면17


실시예 2
TiO2
Intensity (cps)
2θ (degree)
(110)
(101)
(200)
(211)
(220)
(002)
(310)
(112)
(301)
(202)
(321)

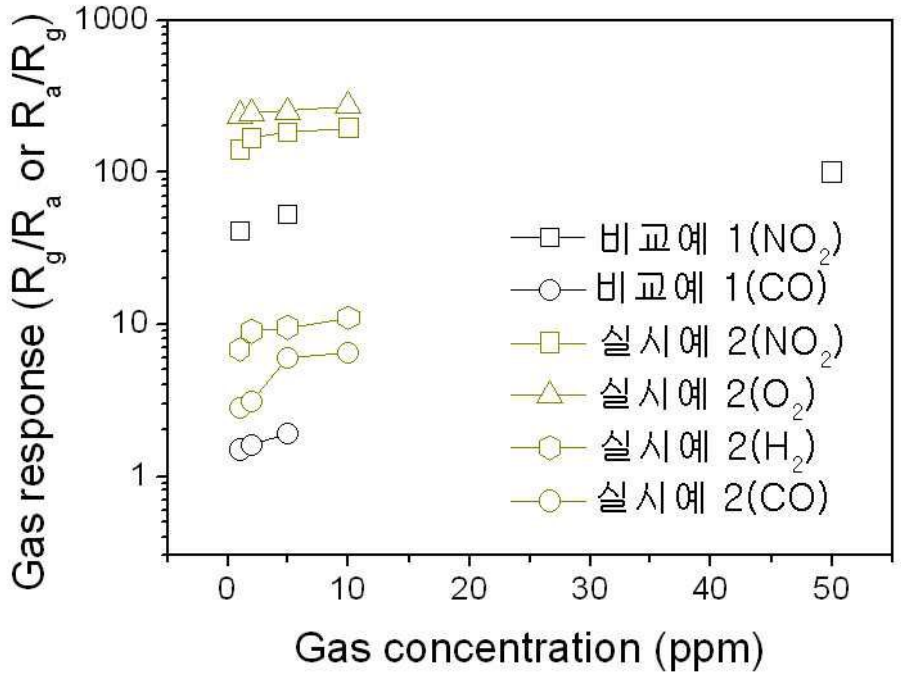
도면18


CO
<실시예 2>
H2
NO2
O2
Resistance (Ω)
Time (sec)
1
2
5
10 ppm

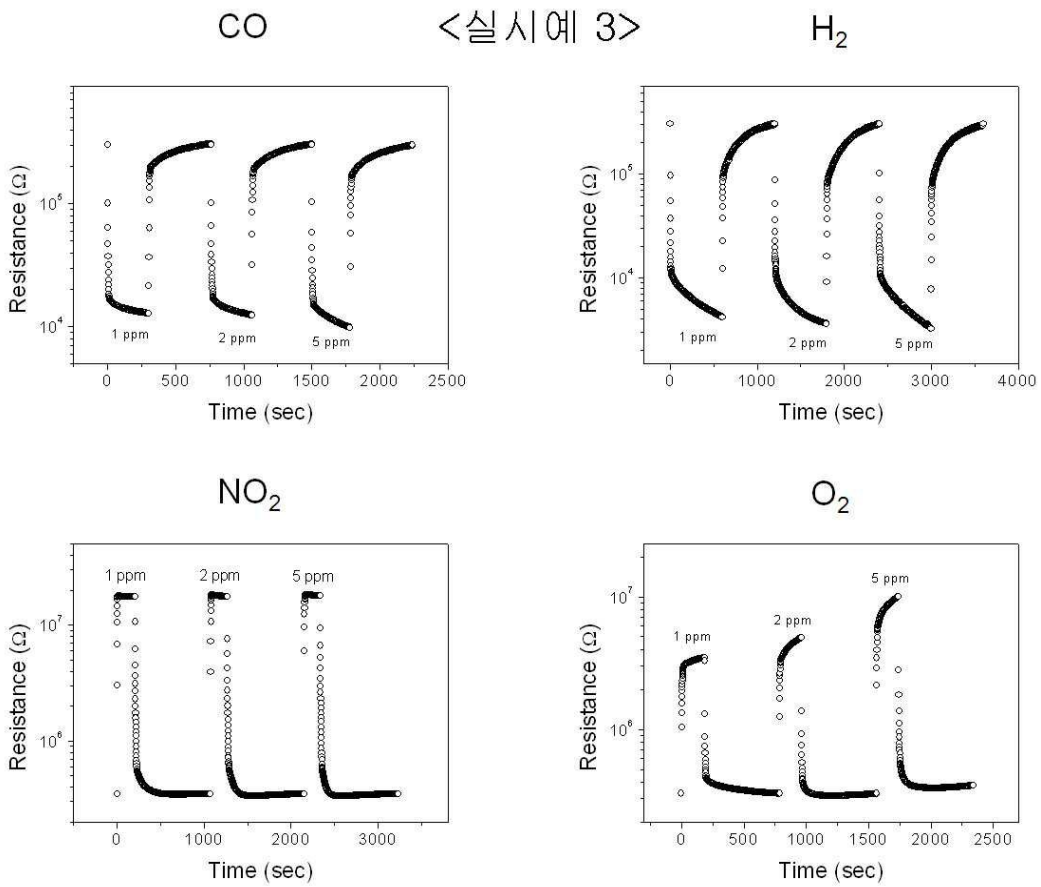
도면19


<실시예2>
NO2
CO
O2
H2
Resistance (Ω)
Time (sec)

도면20

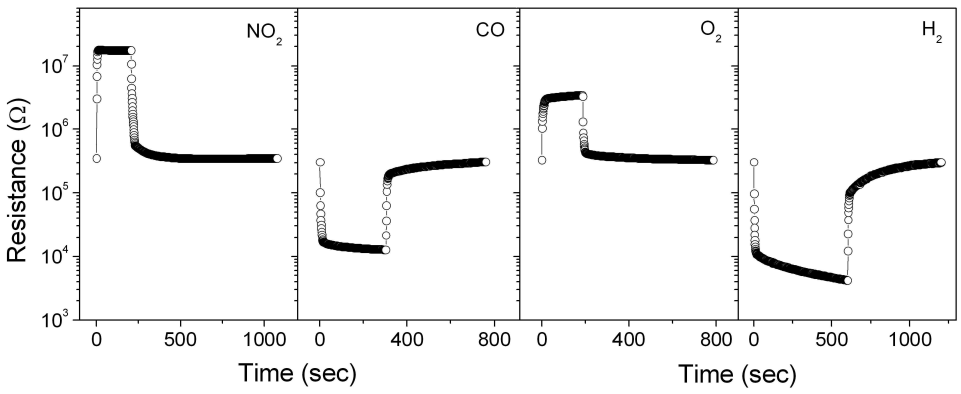

Gas response (R_g/R_a or R_a/R_g)
1000
100
10
1
0
10
20
30
40
50
Gas concentration (ppm)
비교예 1(NO_2)
비교예 1(CO)
실시예 2(NO_2)
실시예 2(O_2)
실시예 2(H_2)
실시예 2(CO)

도면21

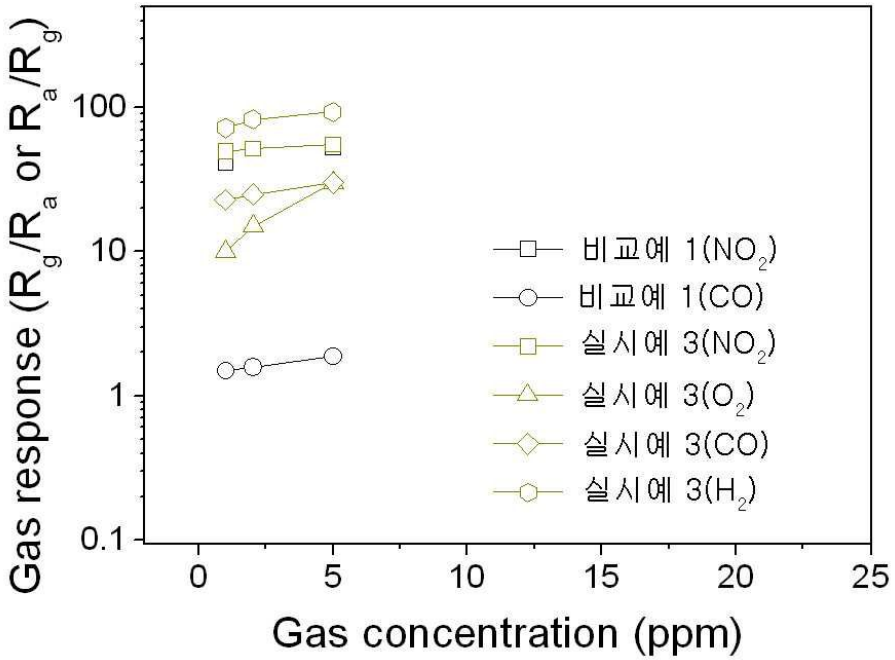

CO
<실시예 3>
H_2
Resistance (Ω)
Time (sec)
1 ppm
2 ppm
5 ppm
NO_2
O_2

도면22

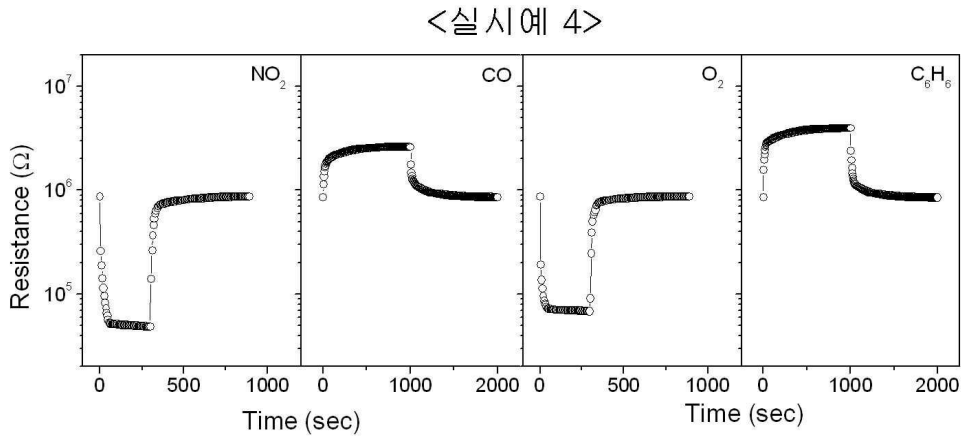
<실시예 3>



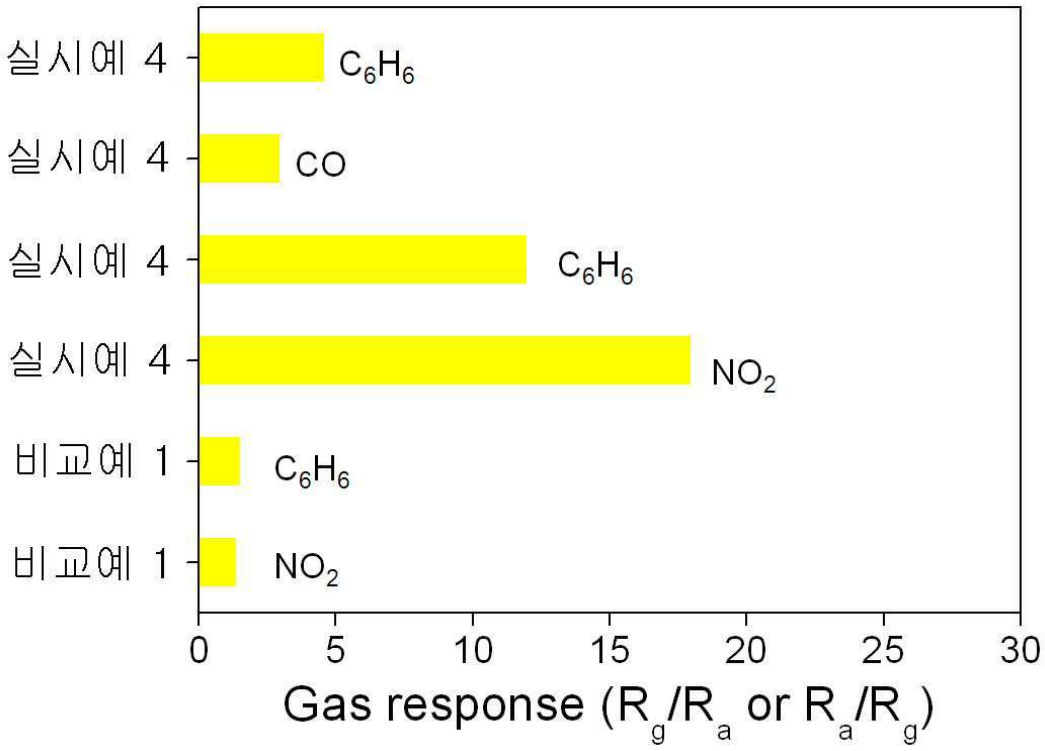
도면23



도면24


<실시예 4>
NO2
CO
O2
C6H6
Resistance (Ω)
10^7
10^6
10^5
0
500
1000
2000
Time (sec)

도면25


실시예 4
C6H6
실시예 4
CO
실시예 4
C6H6
실시예 4
NO2
비교예 1
C6H6
비교예 1
NO2
0
5
10
15
20
25
30
Gas response (Rg/Ra or Ra/Rg)