



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0069033  
(43) 공개일자 2023년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G01N 29/02 (2006.01) G01N 29/036 (2006.01)  
B82Y 15/00 (2017.01) B82Y 40/00 (2017.01)  
(52) CPC특허분류  
G01N 29/022 (2013.01)  
G01N 29/036 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2022-0150333  
(22) 출원일자 2022년11월11일  
심사청구일자 2022년11월11일  
(30) 우선권주장  
1020210154709 2021년11월11일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
서강대학교산학협력단  
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)  
(72) 발명자  
윤광석  
서울특별시 서초구 신반포로23길 41 신반포2지구  
아파트 113동 604호  
김상훈  
서울특별시 마포구 백범로 35 서강대학교  
(74) 대리인  
신진현

전체 청구항 수 : 총 8 항

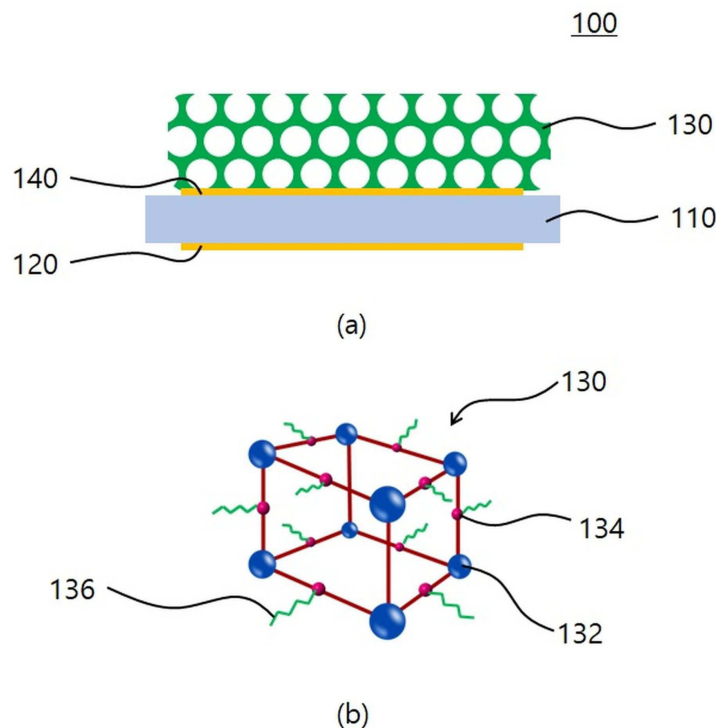
(54) 발명의 명칭 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서 및 그 제조방법

(57) 요약

다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서에 관한 기술이 개시된다. 상기 다공성 금속 유기 골격체(porous MOF) 구조의 가스센서는 진동자, 상기 진동자에 마련되는 제1전극 및 상기 제1전극과 이격되어 상기 진동자에 마련되는 다공성의 금속 유기 골격체를 포함한다. 상기 다공성의 금속 유기 골격체의 유기 링커에는 소수성 작용기가

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



마련된다. 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서 제조방법에 관한 기술이 개시된다. 상기 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서 제조방법은 제1전극이 마련되어 있는 진동자를 준비하는 진동자 준비과정, 상기 제1전극과 이격되게 상기 진동자 상에 복수의 나노비드들을 적층하는 나노비드 적층과정, 금속 유기 골격체가 분산되어 있는 용액-이하 금속 유기 골격체 분산액이라 함-을 준비하는 금속 유기 골격체 분산액 준비과정, 상기 금속 유기 골격체 분산액을 상기 복수의 나노비드들 사이의 공간에 주입하는 금속 유기 골격체 분산액 주입과정 및 상기 금속 유기 골격체 분산액 주입과정 이후에 수행되는 건조과정을 포함한다.

본 명세서에서 개시하는 기술은 소수성 특성을 보이는 다공성 MOF를 통해 다양한 습도의 환경에서도, 습도로 인한 오차가 매우 작은 효과를 제공해 줄 수 있다. 또한, 본 명세서에서 개시하는 기술은 다공성 구조인 역오펜 구조체로 형성된 MOF로 인하여 단위 질량당 매우 높은 수준의 가스 포집 성능을 가지는 효과를 제공해 줄 수 있다.

(52) CPC특허분류

B82Y 15/00 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

G01N 2291/014 (2013.01)

G01N 2291/021 (2013.01)

G01N 2291/0426 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                    |
|-------------|------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1711126448                         |
| 과제번호        | 2018-0-01421-004                   |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                          |
| 과제관리(전문)기관명 | 정보통신기획평가원                          |
| 연구사업명       | 대학ICT연구센터지원사업                      |
| 연구과제명       | 인공지능 서비스 실현을 위한 지능형 반도체 설계 핵심기술 개발 |
| 기 여 율       | 30/100                             |
| 과제수행기관명     | 서강대학교산학협력단                         |
| 연구기간        | 2018.06.01 ~ 2021.12.31            |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|                  |                                              |
|------------------|----------------------------------------------|
| 과제고유번호           | 1711111144                                   |
| 과제번호             | 2019R1A2B5B01070298                          |
| 부처명              | 과학기술정보통신부                                    |
| 과제관리(전문)기관명      | 한국연구재단                                       |
| 연구사업명            | 이공분야기초연구사업                                   |
| 연구과제명            | 섬유 형태의 슈퍼커패시터를 활용한 스위치 슈퍼커패시터 회로 및 이를 이용한 자가 |
| 발전 기반의 의복형 센서 개발 |                                              |
| 기 여 율            | 70/100                                       |
| 과제수행기관명          | 서강대학교 산학협력단                                  |
| 연구기간             | 2019.03.01 ~ 2022.02.28                      |

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

진동자;

상기 진동자에 마련되는 제1전극; 및

상기 제1전극과 이격되어 상기 진동자에 마련되는 다공성의 금속 유기 골격체를 포함하되,

상기 다공성의 금속 유기 골격체의 유기 링커에는 소수성 작용기가 마련되는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1전극과 이격되어 상기 진동자에 마련되는 제2전극을 더 포함하되,

상기 다공성의 금속 유기 골격체는 상기 제2전극 상에 마련되는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성의 금속 유기 골격체는 역오팔 구조로 마련되는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서.

#### 청구항 4

제1전극이 마련되어 있는 진동자를 준비하는 진동자 준비과정;

상기 제1전극과 이격되게 상기 진동자 상에 복수의 나노비드들을 적층하는 나노비드 적층과정;

금속 유기 골격체가 분산되어 있는 용액-이하 금속 유기 골격체 분산액이라 함-을 준비하는 금속 유기 골격체 분산액 준비과정;

상기 금속 유기 골격체 분산액을 상기 복수의 나노비드들 사이의 공간에 주입하는 금속 유기 골격체 분산액 주입과정; 및

상기 금속 유기 골격체 분산액 주입과정 이후에 수행되는 건조과정을 포함하는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서 제조방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 나노비드 적층과정 이전에 수행되며, 상기 제1전극과 이격되게 상기 진동자 상에 제2전극을 마련하는 제2전극 마련과정을 더 포함하되,

상기 복수의 나노비드들은 상기 제2전극 상에 적층되는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서 제조방법.

#### 청구항 6

제4항에 있어서,

상기 나노비드 적층과정은 적어도 1회 이상의 Langmuir Blodgett 방법에 의해 수행되는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서 제조방법.

#### 청구항 7

제4항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체 분산액 주입과정은

상기 금속 유기 골격체 분산액을 유기용매에 희석하는 희석과정; 및

상기 유기용매에 희석된 상기 금속 유기 골격체 분산액을 상기 복수의 나노비드들 사이의 상기 공간에 스며들게 하는 침투과정을 포함하는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서 제조방법.

## 청구항 8

제4항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체 분산액 준비과정은 상기 금속 유기 골격체 분산액의 상기 금속 유기 골격체를 소수성화 하는 소수성화 과정을 더 포함하는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 명세서에 개시하는 기술은 대체로 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 소수성 작용기가 마련된 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 최근에 산업현장, 자동차 등에서 유해 가스를 포함한 다양한 가스들이 많이 배출되고 있다. 이들 가스들은 지구 온난화 문제 뿐만 아니라 사람의 건강을 위협하고 있다. 이러한 위협에 효과적으로 대응하기 위해서는 이들 가스들의 신속하고 정확한 측정을 통한 대응책 마련이 필요하다.

[0003] 가스를 측정하는 가스센서와 관련된 기술로는 센서 표면에 마련된 박막에 가스가 부착될 때 발생하는 저항 변화 등과 같은 전기적인 특성변화를 통해 가스 농도를 측정하는 방법, QCM(Quartz Crystal Microbalance)으로 알려져 있는 수정 미세질량 저울 표면에 가스 흡착에 용이한 박막을 마련하여 수정의 공진주파수 등의 물리적 특성 변화를 통해 가스 농도를 측정하는 방법 등 다양한 방법이 현재 시도되고 있다.

[0004] 가스 흡착에 따라 수정과 같은 진동자의 공진주파수 등의 물리적 특성변화를 통한 가스 농도 측정방법은 미량의 시료분석에 효과적이다.

[0005] 진동자의 공진주파수의 변화를 통해 가스 등과 같은 미량의 시료를 분석하는 기술과 관련된 종래기술로는 대한 민국공개특허 제10-2008-0084218호 “나노 다공성 전극을 이용한 고감도 마이크로밸런스 및 그 제조방법” 등이 있다. 종래기술은 진동자의 전극물질 위에 또는 진동자의 표면에 나노 크기의 다공성 표면이 형성된 구조의 메탈 박막 전극을 구비한 기술을 개시하고 있다. 종래기술은 메탈 박막 전극의 종류에 상관없이 공기 중의 습기의 영향을 배제하기 어렵고, 스퍼터링 등의 방식으로 박막 전극을 증착함으로써 증착되는 박막의 높이에 한계가 있다는 문제점이 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 본 명세서에서 개시하는 기술은 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 도출된 것으로서, 금속 유기 골격체의 유기 링커에 소수성 작용기를 도입함으로써 금속 유기 골격체의 종류에 상관없이 소수성을 부여함으로써 가스 감지시 공기 중의 습기의 영향을 배제할 수 있고, 복수의 나노비드들의 적층을 통해 금속 유기 골격체 구조를 마련함으로써 금속 유기 골격체의 크기, 공극 등의 크기를 자유롭게 조절할 수 있는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서 및 그 제조방법에 관한 기술을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 일 실시 예에 있어서, 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서에 관한 기술이 개시(disclosure)된다. 상기 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서는 진동자, 상기 진동자에 마련되는 제1전극 및 상기 제1전극과 이격되

어 상기 진동자에 마련되는 다공성의 금속 유기 골격체를 포함한다. 상기 다공성의 금속 유기 골격체의 유기 링커에는 소수성 작용기가 마련된다.

[0008] 상기 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서는 상기 제1전극과 이격되어 상기 진동자에 마련되는 제2전극을 더 포함할 수 있다. 상기 다공성의 금속 유기 골격체는 상기 제2전극 상에 마련될 수 있다.

[0009] 상기 다공성의 금속 유기 골격체는 역오팔 구조로 마련될 수 있다.

[0010] 다른 실시 예에 있어서, 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서 제조방법에 관한 기술이 개시된다. 상기 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서 제조방법은 제1전극이 마련되어 있는 진동자를 준비하는 진동자 준비과정, 상기 제1전극과 이격되게 상기 진동자 상에 복수의 나노비드들을 적층하는 나노비드 적층과정, 금속 유기 골격체가 분산되어 있는 용액-이하 금속 유기 골격체 분산액이라 함-을 준비하는 금속 유기 골격체 분산액 준비과정, 상기 금속 유기 골격체 분산액을 상기 복수의 나노비드들 사이의 공간에 주입하는 금속 유기 골격체 분산액 주입과정 및 상기 금속 유기 골격체 분산액 주입과정 이후에 수행되는 건조과정을 포함한다.

[0011] 상기 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서 제조방법은 상기 나노비드 적층과정 이전에 수행되며, 상기 제1전극과 이격되게 상기 진동자 상에 제2전극을 마련하는 제2전극 마련과정을 더 포함할 수 있다. 상기 복수의 나노비드들은 상기 제2전극 상에 적층될 수 있다.

[0012] 상기 나노비드 적층과정은 적어도 1회 이상의 Langmuir Blodgett 방법에 의해 수행될 수 있다.

[0013] 상기 금속 유기 골격체 분산액 주입과정은 상기 금속 유기 골격체 분산액을 유기용매에 희석하는 희석과정 및 상기 유기용매에 희석된 상기 금속 유기 골격체 분산액을 상기 복수의 나노비드들 사이의 상기 공간에 스며들게 하는 침투과정을 포함할 수 있다.

[0014] 상기 금속 유기 골격체 분산액 준비과정은 상기 금속 유기 골격체 분산액의 상기 금속 유기 골격체를 소수성화하는 소수성화 과정을 더 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

[0015] 본 명세서에서 개시하는 기술은 금속 유기 골격체의 유기 링커에 소수성 작용기를 도입함으로써 금속 유기 골격체의 종류에 상관없이 소수성을 부여함으로써 가스 감지시 공기 중의 습기의 영향을 배제할 수 있는 효과를 제공할 수 있다.

[0016] 또한, 본 명세서에서 개시하는 기술은 진동자 상에 복수의 나노비드들을 적층한 후 상기 복수의 나노비드들 사이의 공간에 금속 유기 골격체 분산액을 주입하고 건조과정을 통해 상기 복수의 나노비드들을 승화시켜 다공성 금속 유기 골격체 구조를 마련함으로써 금속 유기 골격체의 크기, 공극 등의 크기를 자유롭게 조절할 수 있는 효과를 제공할 수 있다.

[0017] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0018] 전술한 내용은 이후 보다 자세하게 기술되는 사항에 대해 간략화된 형태로 선택적인 개념만을 제공한다. 본 내용은 특허 청구 범위의 주요 특징 또는 필수적 특징을 한정하거나, 특허청구범위의 범위를 제한할 의도로 제공되는 것은 아니다.

### 도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 명세서에서 개시하는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서를 설명하기 위한 도면이다.

도 2는 본 명세서에서 개시하는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서 제조방법을 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 본 명세서에서 개시하는 복수의 나노비드들의 SEM 이미지를 보여주는 도면이다.

도 4는 본 명세서에서 개시하는 역오팔 구조의 다공성 금속 유기 골격체 구조의 SEM 이미지를 보여주는 도면이다.

도 5는 본 명세서에서 개시하는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서에 소수화 과정을 거치기 전과 후의 가스 흡착 거동을 설명하기 위한 도면이다.

도 6은 종래의 가스센서와 본 명세서에서 개시하는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서의 가스 반응성을

비교하여 설명하는 도면이다.

도 7은 본 명세서에서 개시하는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서에 소수화 과정을 거치기 전과 후의 다양한 습도 환경에서의 가스 반응성 실험 결과를 보여주는 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 명세서에 개시된 실시 예들을 도면을 참조하여 상세하게 설명하고 자 한다. 본문에서 달리 명시하지 않는 한, 도면의 유사한 참조번호들은 유사한 구성요소들을 나타낸다. 상세한 설명, 도면들 및 청구항들에서 상술하는 예시적인 실시 예들은 한정을 위한 것이 아니며, 다른 실시 예들이 이용될 수 있으며, 여기서 개시되는 기술의 사상이나 범주를 벗어나지 않는 한 다른 변경들도 가능하다. 본 기술분야의 통상의 기술자는 본 개시의 구성요소들, 즉 여기서 일반적으로 기술되고, 도면에 기재되는 구성요소들을 다양하게 다른 구성으로 배열, 구성, 결합, 도안할 수 있으며, 이것들의 모두는 명백하게 고안되며, 본 개시의 일부를 형성하고 있음을 용이하게 이해할 수 있을 것이다. 도면에서 여러 층(또는 막), 영역 및 형상을 명확하게 표현하기 위하여 구성요소의 폭, 길이, 두께 또는 형상 등은 과장되어 표현될 수도 있다.
- [0021] 일 구성요소가 다른 구성요소에 "마련"이라고 언급되는 경우, 상기 일 구성요소가 상기 다른 구성요소에 직접 마련되는 경우는 물론, 이들 사이에 추가적인 구성요소가 개재되는 경우도 포함할 수 있다.
- [0022] 개시된 기술에 관한 설명은 구조적 내지 기능적 설명을 위한 실시 예에 불과하므로, 개시된 기술의 권리범위는 본문에 설명된 실시 예에 의하여 제한되는 것으로 해석되어서는 아니 된다. 즉, 실시 예는 다양한 변경이 가능하고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 개시된 기술의 권리범위는 기술적 사상을 실현할 수 있는 균등물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0023] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함하는 것으로 이해되어야 하고, “포함하다” 또는 “가지다” 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0024] 여기서 사용된 모든 용어들은 다르게 정의되지 않는 한, 개시된 기술이 속하는 분야에서 통상의 기술자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미를 지니는 것으로 해석될 수 없다.
- [0025] 도 1은 본 명세서에서 개시하는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서를 설명하기 위한 도면이다. 도 1의 (a)는 소수성 작용기를 포함하는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서의 단면도이다. 도 1의 (b)는 소수성 작용기를 포함한 다공성 금속 유기 골격체의 구조를 설명하기 위한 도면이다. 도 2는 본 명세서에서 개시하는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서 제조방법을 설명하기 위한 도면이다. 도 2의 (a)는 제1전극과 제2전극이 마련된 진동자를 보여주는 도면이다. 도 2의 (b)는 제2전극 상에 복수의 나노비드들을 적층한 모습을 보여주는 도면이다. 도 2의 (c)는 복수의 나노비드들 사이의 공간에 소수성화 과정을 거친 금속 유기 골격체 분산액을 주입한 모습을 보여주는 도면이다. 도 2의 (d)는 건조과정을 통하여 복수의 나노비드들을 제거하여 얻어지는 소수성 작용기를 포함한 다공성 금속 유기 골격체를 보여주는 도면이다. 도 3은 본 명세서에서 개시하는 복수의 나노비드들의 SEM 이미지를 보여주는 도면이다. 도 3의 (b)는 도 3의 (a)의 부분 확대도이다. 도 4는 본 명세서에서 개시하는 역오팔 구조의 다공성 금속 유기 골격체 구조의 SEM 이미지를 보여주는 도면이다. 도 4의 (a) 내지 (d)는 금속 유기 골격체와 유기용매 분산체의 부피비율을 각각 1:4, 1:3, 1:2 및 1:1로 하였을 때 얻어진 다공성 금속 유기 골격체 구조의 SEM 이미지를 보여주는 도면이다. 도 5는 본 명세서에서 개시하는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서에 소수화 과정을 거치기 전과 후의 가스 흡착 거동을 설명하기 위한 도면이다. 도 5의 (a)는 소수화 과정을 거치기 전의 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서의 가스흡착 거동을 설명하기 위한 도면이다. 도 5의 (b)는 소수화 과정을 거친 후의 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서의 가스흡착 거동을 설명하기 위한 도면이다. 도 6은 종래의 가스센서와 본 명세서에서 개시하는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서의 가스 반응성을 비교하여 설명하는 도면이다. 도 6에는 진동자 자체, 진동자 상에 박막 형상의 금속 유기 골격체를 마련한 경우, 진동자 상에 1층의 다공성 금속 유기 골격체를 마련한 경우 및 진동자 상에 3층의 다공성 금속 유기 골격체를 마련한 경우의 가스 반응성이 비교되어 있다. 도 7은 본 명세서에서 개시하는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서에 소수화 과정을 거치기 전과 후의 다양한 습도 환경에서의 가스 반응성 실험 결과를 보여주는 도면이다. 도 7의 (a) 및 (b)는 각각 소수성화 과정을 거치기 전 및 소수성화

과정을 거친 후의 본 명세서에서 개시하는 역오팔 구조의 금속 유기 골격체를 이용한 QCM 센서의 다양한 습도 환경에서의 가스 반응성 실험결과를 보여주는 도면이다.

- [0026] 이하 도면을 참조하여 본 명세서에서 개시하는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서에 대하여 설명하기로 한다. 이하 설명의 편의상 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서는 간단히 가스센서로 칭하기로 한다.
- [0027] 도면을 참조하면, 가스센서(100)는 진동자(110), 제1전극(120) 및 다공성의 금속 유기 골격체(130)를 포함한다. 몇몇 다른 실시 예들에 있어서, 가스센서(100)는 선택적으로(optionally) 제2전극(140)을 더 포함할 수 있다.
- [0028] 진동자(110)는 전원이 인가되면 고유의 공진주파수로 진동한다. 진동자(110)로는 수정진동자가 사용될 수 있으나, 전원이 인가될 때 진동할 수 있는 압전물질은 모두 진동자로 사용될 수 있다. 이하 본 명세서에서는 수정진동자를 활용하여 설명하기로 한다. 이러한 설명이 본 명세서에서 개시하는 발명의 권리범위를 한정할 의도가 아님을 밝혀둔다.
- [0029] 수정(Quartz)는 일반적으로  $\text{SiO}_2$ 로 이루어져 있는 단결정을 통칭하며, 일정한 방향으로 힘을 가하면 압전효과에 의해 전기를 발생시키거나 외부에서 공급된 전기에 의해 기계적인 움직임을 발생시킬 수 있다. Quartz 결정은 일반적으로 디스크(disk) 형태로 절단되어 QCM으로 제작될 수 있는데, 절단시의 결정내의 방향 (Orientation)으로 결정되는 결정의 전단 계수(Shear modulus)와 디스크의 면적에 의해 QCM의 공진주파수가 결정된다. 대기중에서 QCM 표면에 질량을 갖는 물질 혹은 분자 등이 흡착되거나 유체내에서 점도 혹은 밀도의 변화로 인하여 QCM의 공진주파수가 변화하며, Sauerbrey equation에 의해 변화한 주파수( $\Delta f$ )로써 변화하는 질량( $\Delta m$ )을 추적할 수 있다. 일반적인 QCM의 구조는 Quartz 평판 양면에 전기적 신호를 위해 전극이 있는 단순한 구조이며, 특정 물질 혹은 분자에 대한 민감도를 갖게 하기 위하여 양쪽 전극부위 전부 또는 어느 하나에 억셉터(acceptor) 혹은 반응성 물질(Sensing material)을 코팅할 수 있다.
- [0030] 제1전극(120)은 진동자(110)에 마련된다. 도면에는 진동자(110)의 하면에 마련되는 제1전극(120)이 예로서 표현되어 있다. 진동자(110)에 전원을 인가할 수 있는 한 제1전극(120)의 위치에는 제한이 없다. 제1전극(120)의 소재로는 금이 사용될 수 있으나, 진동자(110)에 전원을 인가할 수 있는 한 제1전극(120)의 소재에는 그 제한이 없다. 제1전극(120)은 통상적인 박막증착방법을 통하여 진동자(110)에 마련될 수 있다.
- [0031] 다공성의 금속 유기 골격체(130, porous metal organic framework, porous MOF)는 제1전극(120)과 이격되어 진동자(110)에 마련된다. 다공성의 금속 유기 골격체(130)의 유기 링커(134, organic linker)에는 소수성 작용기(136, hydrophobic functional group)가 마련된다. 일례로, 도면에 도시한 바와 같이, 다공성의 금속 유기 골격체(130)는 역오팔(inverse opal) 구조로 마련될 수 있다.
- [0032] 일반적인 MOF(도 3, 130a)는 금속 이온 즉, 금속 클러스터(132)와 유기 리간드 즉, 유기 링커(134)의 강한 결합을 바탕으로 합성되는 결정물질이며, 금속 클러스터(132)와 유기 링커(134)의 조합을 바탕으로 다양한 망구성을 가진 구조체로 합성이 가능하다. 본 명세서에서는 MOF로서 Sn(Tin; Metal core)와  $\text{H}_3\text{BTC}$ (Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid; Organic ligand)를 결합시켜, 후술하는 방법으로 제작된 Sn-BTC가 예로서 사용하였으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 소수성 작용기(136)는 물과 친화력이 적은 성질을 가지는 작용기를 말한다. 본 명세서에서는 유기 링커(134)에 마련되는 소수성 작용기(136)로서 사슬 구조의 알킬기를 예로서 사용하였으나, 소수성을 가지는 한 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0034] 제2전극(140)은 제1전극(120)과 이격되어 진동자(110)에 마련될 수 있다. 다공성의 금속 유기 골격체(130)는 제2전극(140) 상에 마련될 수 있다. 도면에는 진동자(110)의 상면에 마련되는 제2전극(140)이 예로서 표현되어 있다. 진동자(110)에 전원을 인가할 수 있는 한 제2전극(140)의 위치에는 제한이 없다. 제2전극(140)의 소재로는 금이 사용될 수 있으나, 진동자(110)에 전원을 인가할 수 있는 한 제2전극(140)의 소재에는 그 제한이 없다. 제2전극(140)은 통상적인 박막증착방법을 통하여 진동자(110)에 마련될 수 있다.
- [0035] 이하 도면을 참조하여 본 명세서에서 개시하는 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서 제조방법에 대하여 설명하기로 한다. 이하 설명의 편의상 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서 제조방법은 간단히 가스센서 제조방법으로 칭하기로 한다. 상기 가스센서 제조방법에 대한 설명에 있어서 가스센서(100)와 공통된 내용은 설명의 편의상 생략하여 설명하기로 한다.
- [0036] 상기 가스센서 제조방법은 진동자 준비과정, 나노비드 적층과정, 금속 유기 골격체 분산액 준비과정, 금속 유기 골격체 분산액 주입과정 및 건조과정을 포함한다. 몇몇 다른 실시 예들에 있어서, 상기 가스센서 제조방법은 제

2전극 마련과정을 더 포함할 수 있다.

- [0037] 도 2에는 진동자(110)의 상부 및 하부에 각각 제1전극(120) 및 제2전극(140)이 마련되고, 제2전극(140) 상에 소수성 작용기를 포함하는 다공성의 금속 유기 골격체(130)가 마련된 가스센서(100)가 예로서 표현되어 있다. 도 2에 도시한 바와 달리, 소수성 작용기를 포함하는 다공성의 금속 유기 골격체(130)는 제2전극(140)을 통하지 않고 직접 진동자(110) 상에 마련될 수도 있다. 이하 설명의 편의상 제2전극(140) 상에 마련되는 소수성 작용기를 포함하는 다공성의 금속 유기 골격체(130)가 마련된 가스센서(100)를 위주로 본 명세서에서 개시하는 기술을 설명하기로 한다. 이러한 설명이 본 명세서에서 개시하는 기술의 권리범위를 제한할 의도가 아님을 분명히 밝혀둔다.
- [0038] 상기 진동자 준비과정에서는 제1전극(120)이 마련되어 있는 진동자(110)를 준비한다. 진동자(110)로는 제1전극(120)이 마련되어 있는 수정 플레이트(quartz plate)가 예로서 사용될 수 있다.
- [0039] 상기 제2전극 마련과정은 상기 나노비드 적층과정 이전에 수행될 수 있다. 소수성 작용기를 포함하는 다공성의 금속 유기 골격체(130)를 직접 진동자(110) 상에 마련하는 경우에는 상기 제2전극 마련과정은 생략될 수 있다. 상기 제2전극 마련과정에서는 제1전극(120)과 이격되게 진동자(110) 상에 제2전극(140)을 마련할 수 있다. 이 경우, 복수의 나노비드들(150)은 제2전극(140) 상에 적층될 수 있다.
- [0040] 상기 나노비드 적층과정에서는 제1전극(120)과 이격되게 진동자(110) 상에 복수의 나노비드들(150)을 적층한다. 일례로, 상기 나노비드 적층과정은 적어도 1회 이상의 Langmuir Blodgett 방법에 의해 수행될 수 있다. 상기의 예시는 이해를 위한 예시로서 제1전극(120)과 이격되게 진동자(110) 상에 복수의 나노비드들(150)을 적층할 수 있는 한 복수의 나노비드들(150)의 적층 방법에는 그 제한이 없다. 도 2에는 제2전극(140) 상에 복수의 나노비드들(150)을 적층함으로써 진동자(110) 상에 복수의 나노비드들(150)을 적층하는 경우를 예로서 표현하고 있다. 도면에 도시한 바와 달리, 복수의 나노비드들(150)은 직접 진동자(110) 상에 적층될 수 있으며, 이 경우 제2전극(140)은 생략될 수 있다.
- [0041] 상기 복수의 나노비드들(150)로는 폴리스티렌(Polystyrene, PS) 나노 비드들이 예로서 사용될 수 있으나, 후술하는 건조과정에서 승화할 수 있는 한 나노 비드들의 소재에는 그 제한이 없다. 복수의 나노 비드들(150)은 진동자(110) 상에 Langmuir Blodgett methods를 이용하여 한 층 또는 다층 구조로 적층될 수 있다. 복수의 나노 비드들(150)의 크기는 예로서 수백 나노미터부터 수백 마이크로미터의 직경을 가질 수 있다. 복수의 나노 비드들(150)의 각각의 크기는 동일할 수도 있고 서로 다를 수도 있다.
- [0042] 상기 금속 유기 골격체 분산액 준비과정에서는 금속 유기 골격체가 분산되어 있는 용액-이하 금속 유기 골격체 분산액(160)이라 함-을 준비한다. 금속 유기 골격체 분산액(160)은 예로서 용매열 반응법(Solvothermal synthesis) 과정을 통하여 준비할 수 있다.
- [0043] 상기 금속 유기 골격체 분산액 주입과정에서는 금속 유기 골격체 분산액(160)을 복수의 나노비드들(150) 사이의 공간에 주입한다.
- [0044] 상기 금속 유기 골격체 분산액 주입과정은 금속 유기 골격체 분산액(160)을 유기용매에 희석하는 희석과정 및 상기 유기용매에 희석된 금속 유기 골격체 분산액(160)을 복수의 나노비드들(150) 사이의 상기 공간에 스며들게 하는 침투과정을 포함할 수 있다.
- [0045] 금속 유기 골격체 분산액(160)은 예로서 용매열 반응법을 통하여 준비될 수 있다. 준비된 금속 유기 골격체 분산액(160)은 예로서 얻고자 하는 역오팔 구조체의 벽 두께에 따라 시너(Thinner)와 같은 유기용매로 희석할 수 있다. 이 경우 유기용매로는 에탄올이 예로서 사용될 수 있다. 유기용매로 희석된 금속 유기 골격체 분산액(160)은 예로서 Dip coating, Drop-casting, Spin-coating 혹은 용매를 천천히 스며들게 하는 방법 등을 통하여 복수의 나노비드들(150) 사이의 공간에 주입할 수 있다.
- [0046] 한편, 상기 금속 유기 골격체 분산액 준비과정은 금속 유기 골격체 분산액(160)의 금속 유기 골격체(130a)를 소수성화 하는 소수성화 과정을 더 포함할 수 있다. 상기 소수성화 과정은 예로서 옥타데실아민((Octadecylamine))을 용해시킨 톨루엔 등의 유기용매에 MOF를 침습시켜 소수성 작용기 활성화를 통하여 수행될 수 있다.
- [0047] 상기 건조과정은 상기 금속 유기 골격체 분산액 주입과정 이후에 수행된다. 상기 건조과정에서 용액은 복수의 나노비드들(150) 어레이의 빈 공간에 침투하게 되고, 상온에서 완전 건조 이후 고온에서 내부의 복수의 나노비드들(150)을 모두 승화시킬 수 있다. 복수의 나노비드들(150)이 제거되면, 역오팔 MOF 구조체만 남게 되며, 제

거된 복수의 나노비드들(150)가 차지하고 있던 공간으로 인하여 다공질을 갖게 된다.

- [0048] 상기 건조과정은 예로서 전기로(furnace), 오븐(Oven) 혹은 핫 플레이트(Hot plate)를 이용한 가열과정을 통하여 수행될 수 있다.
- [0049] 도 3은 역오팔 구조의 형판(template)으로 사용될 복수의 나노비드들(150) 어레이인 자가 정렬된 PS 나노비드들의 SEM 이미지이다. 이미지의 PS 나노비드들 각각의 직경은 약 500nm이다. 적용 가능한 PS 나노비드들의 크기는 수십 nm부터 수십  $\mu$ m의 직경으로 대체가 가능하며, 증착의 횟수를 반복하여 여러 층의 구조로 stack 할 수 있다.
- [0050] PS 나노비드들의 자가 정렬은 예로서 물 계면상의 물리적으로 단분자막(Langmuir 막)을 형성하는 Langmuir-Blodgett(LB) 기법을 이용한 방식으로 수행될 수 있다.
- [0051] 도 4는 PS 나노비드들 어레이가 제거된 역오팔 MOF 구조체의 SEM 사진이다. PS 나노비드들 어레이에 스며들게 하는 금속 유기 골격체 분산액(160)은 유기용매에 희석하여 준비한다. 이때 유기용매와의 희석 비율에 따라 역오팔 MOF 구조체의 형상이 다르게 나타날 수 있다. 농도가 묽을수록 벽 두께가 얇고, 농도가 짙을수록 벽 두께가 두껍게 나타난다. 소수성 특성은 옥타데실아민(Octadecylamine)을 이용하여 유기 링커(134)에 알킬 작용기(Alkyl group)를 형성하였다.
- [0052] 이하 본 명세서에서 개시하는 가스센서(100)의 동작원리 및 기존의 소자와의 차이점에 대하여 설명하기로 한다.
- [0053] QCM은 고유한 진단계수와 면적으로 인하여 외부에서 인가된 교류 전원으로 특정 주파수에서 공진을 하게 된다. 해당 공진주파수는 Sauebrey equation에 따라 수정(quartz) 표면에 부하가 걸리면, 부하의 양에 정비례하여 공진주파수가 감소하게 된다. QCM 표면의 다공성 역오팔 MOF 구조는 외부의 특정 가스를 매우 빠르게 확산시켜 구조체 내부에 가스를 흡수시키게 되고, 흡수된 가스의 양은 QCM의 공진주파수를 변화시킨다.
- [0054] QCM에 형성한 역오팔 구조의 MOF는 주위 환경에 습도에 따라 측정 신호의 오차가 발생할 수 있다. MOF의 강한 흡착거동과 표면에너지에 따른 친수성 성질로 인하여, MOF의 active site가 도 5의 (a)와 같이 물 분자에 의하여 점거될 수 있다. 의도하지 않은 물분자로 인하여 기체가 MOF에 흡착되기 힘들거나, 신호에 오차가 발생하게 된다. 도 5의 (b)는 소수성 특성을 갖는 MOF로 이루어진 역오팔 구조의 도식이다. 소수성 특성을 갖는 MOF는 물 분자가 흡수되기 어려워, 의도하지 않은 습기에 의하여 신호 왜곡이 적어질 수 있다.
- [0055] QCM은 검출하고자 하는 특정 대상에 대한 민감도를 위해 예민한 센싱 물질 혹은 액셉터를 사용하거나, QCM 자체의 표면 거칠기를 조절하는 식의 연구개발이 기존에는 이루어졌다. 본 명세서에서 개시하는 기술에서는 특정 가스에 대한 민감성이 뛰어난 여러 MOF로 교체하여 적용이 가능한 구조와 공정방법을 제안한다. 기존의 얇은 박막 형태로 코팅된 센싱물질에 비하여 3차원 다공성 구조체로 제작된 제안하는 구조체는 수십~수천배까지 증대된 표면적을 가지므로 센서의 민감도 혹은 반응속도에 매우 유리한 구조이다. 도 6은 200 ppm의 아세톤 가스에 대한 소자의 반응성을 비교한 도면이다. 아세톤 가스에 대해 MOF가 적용되지 않은 Bare crystal(검은색)은 약 7Hz의 변화량을 보인 반면, 박막 형태로 증착된 MOF(파란색)의 경우 약 720Hz의 변화량을 보였다. 그리고 역오팔 구조가 적용된 경우, 1층의 역오팔 구조는 약 1300Hz 그리고 3층의 역오팔 구조는 약 1800Hz의 주파수 변화량을 보였다.
- [0056] 산화금속 혹은 유기물, 반도체 특성을 갖는 가스 센서에 사용되는 물질들은 추가적인 촉매 혹은 촉매금속을 적용함으로써 센서의 성능을 매우 향상시킬 수 있다. 박막 혹은 단결정 물질이 도포된 센서에 비하여 투과하기 매우 용이한 다공성의 구조체는 Atomic layer deposition (ALD) 혹은 Electroplating 등의 금속 증착법을 이용하여 소자의 결면 만이 아닌 다공질 내부의 모든 표면까지 촉매 증착을 위한 후속공정에 용이한 장점을 가진다.
- [0057] 본 명세서에서 개시하는 기술은 PS 나노비드들을 수십 나노미터부터 수백 마이크로미터까지 다양한 크기로 적용할 수 있다. 본 명세서에서 개시하는 기술은 PS 나노비드들 어레이 사이의 빈 공간에 MOF 분산액을 침투시켜, 역오팔 MOF 구조체를 형성하는 과정을 거치기 때문에, MOF의 결정 크기 혹은 사용자가 원하는 표면적의 정도에 따라 PS 나노비드들을 선택하여 구조체의 다공질 크기를 설계할 수 있는 자유도가 높다.
- [0058] 습도에 대한 측정 오차를 방지하기 위하여 소수성 특성을 갖는 물질을 MOF 소재로 적용하는 경우와 다르게, 본 명세서에서 개시하는 기술은 MOF의 유기 링커에 직접 소수성 효과를 보일 수 있도록 활성화 과정을 진행하였다. 유기 링커에 긴 사슬 구조의 알킬기를 형성해 줌으로써, MOF 결정이 소수성 특성을 보일 수 있다. 그리고 해당 과정은 어떠한 MOF에도 적용할 수 있으므로 본 명세서에서 개시하는 기술은 다양한 활용을 기대할 수 있는 효과를 가질 수 있다.

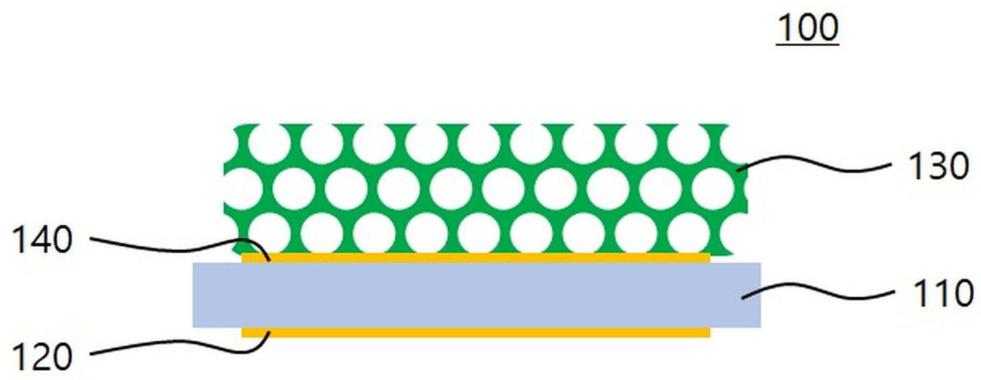
- [0059] 도 7의 (a)에 도시한 바와 같이, 소수성 처리되지 않은 MOF는 습도가 높아질수록 QCM의 초기 발진 주파수가 낮아지며, 가스에 대한 반응성 감소가 확인되었다. 그러나, 도 7의 (b)에 도시한 바와 같이, 소수성 처리된 MOF가 적용된 QCM 센서는 다양한 습도환경에서 일정한 수준의 가스 반응성과 매우 적은 오차를 보임이 확인되었다.
- [0060] 정리하면, 본 명세서에서 개시하는 기술에서는 진동자(110)의 일레인 QCM 표면에 가스 분자 포집에 매우 뛰어난 금속 유기 골격체(130a, MOF)에 소수성 물질(136)로 활성화를 진행한 뒤, 역오팔 구조체(Inverse opal structure) 형태로 소수성 작용기를 포함한 다공성 금속 유기 골격체(130, porous MOF)를 형성하였다.
- [0061] 이를 통해 본 명세서에서 개시하는 기술은 소수성 특성을 보이는 MOF를 통해 다양한 습도의 환경에서도, 습도로 인한 오차가 매우 작은 효과를 제공해 줄 수 있다. 또한, 본 명세서에서 개시하는 기술은 다공성 구조인 역오팔 구조체로 형성된 MOF로 인하여 단위 질량당 매우 높은 수준의 가스 포집 성능을 가지는 효과를 제공해 줄 수 있다.
- [0062] 상기로부터, 본 개시의 다양한 실시 예들이 예시를 위해 기술되었으며, 아울러 본 개시의 범주 및 사상으로부터 벗어나지 않고 가능한 다양한 변형 예들이 존재함을 이해할 수 있을 것이다. 그리고 개시되고 있는 상기 다양한 실시 예들은 본 개시된 사상을 한정하기 위한 것이 아니며, 진정한 사상 및 범주는 하기의 청구항으로부터 제시 될 것이다.

### 부호의 설명

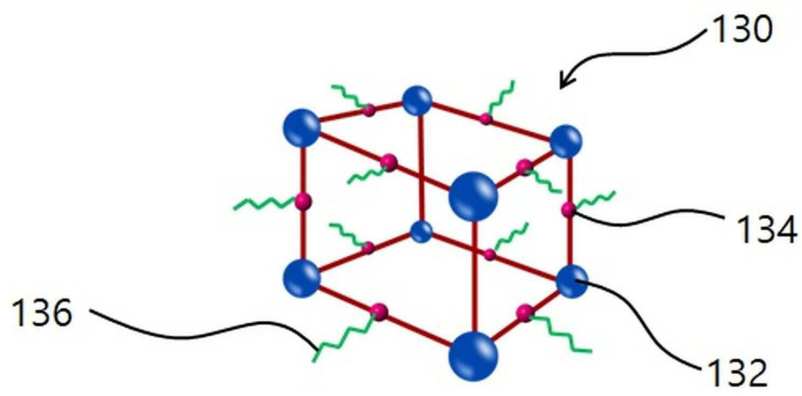
- [0063] 100: 다공성 금속 유기 골격체 구조의 가스센서
- 110: 진동자
- 120: 제1전극
- 130: 소수성 작용기를 포함한 다공성 금속 유기 골격체
- 130a: 소수성 작용기를 미포함한 다공성 금속 유기 골격체
- 132: 금속 클러스터(metal cluster)
- 134: 유기 링커(organic linker)
- 136: 소수성 작용기(hydrophobic functional group)
- 140: 제2전극
- 150: 복수의 나노비드들
- 160: 금속 유기 골격체 분산액

도면

도면1



(a)

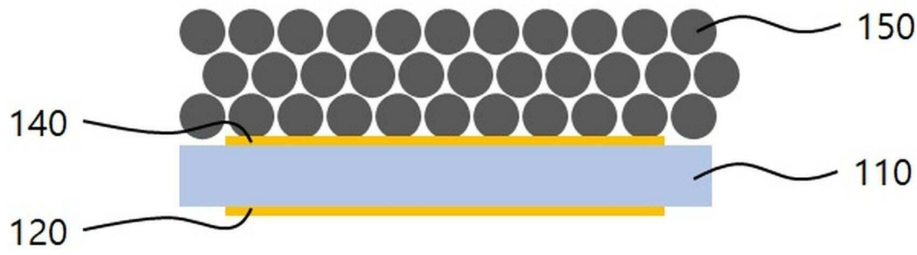


(b)

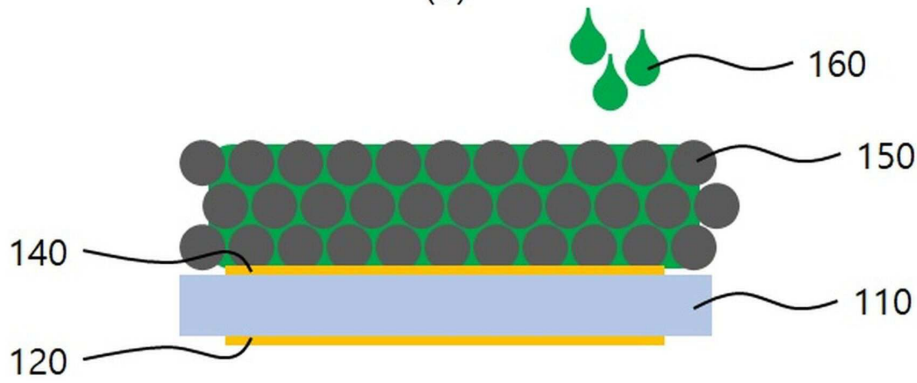
도면2



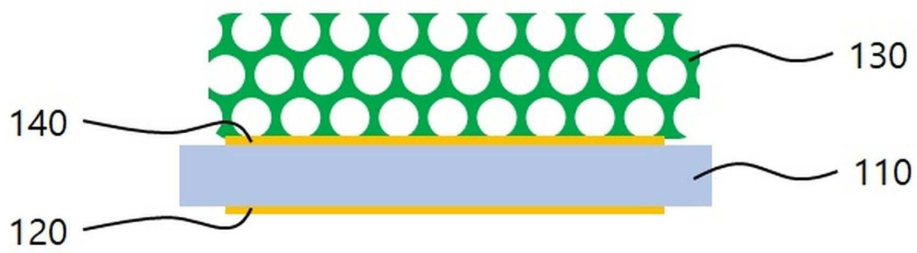
(a)



(b)

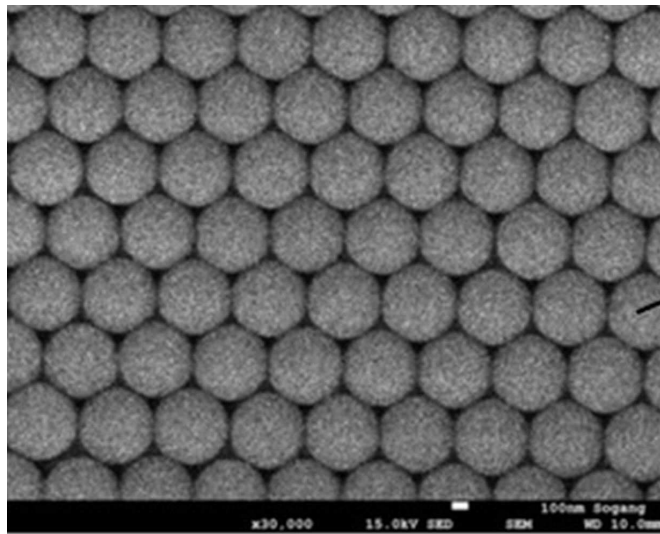


(c)

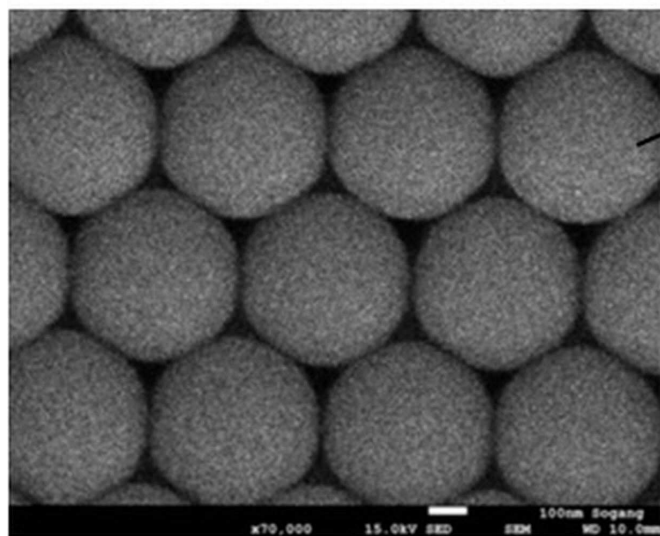


(d)

도면3

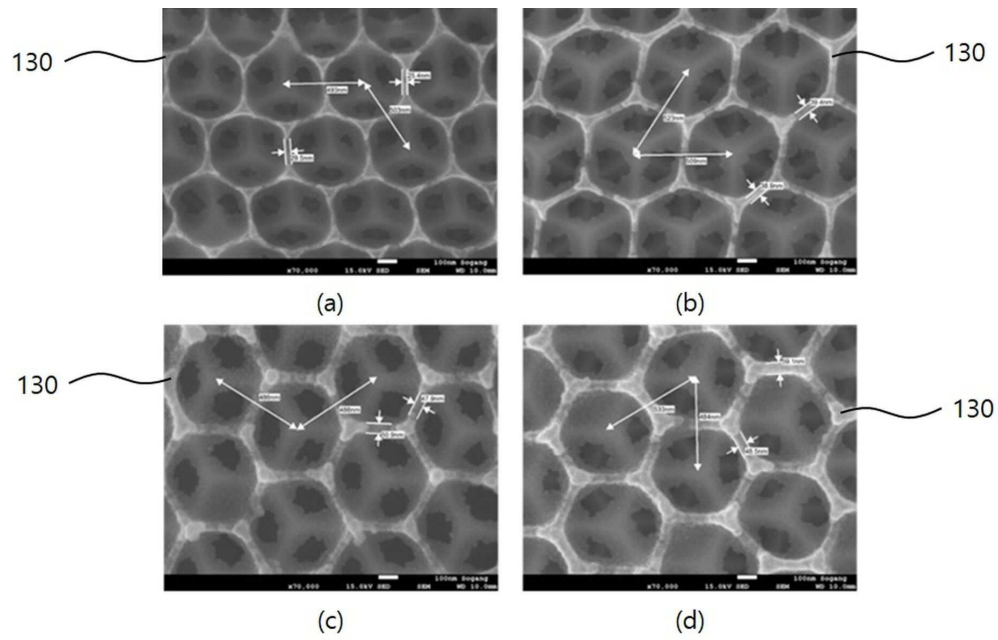


(a)

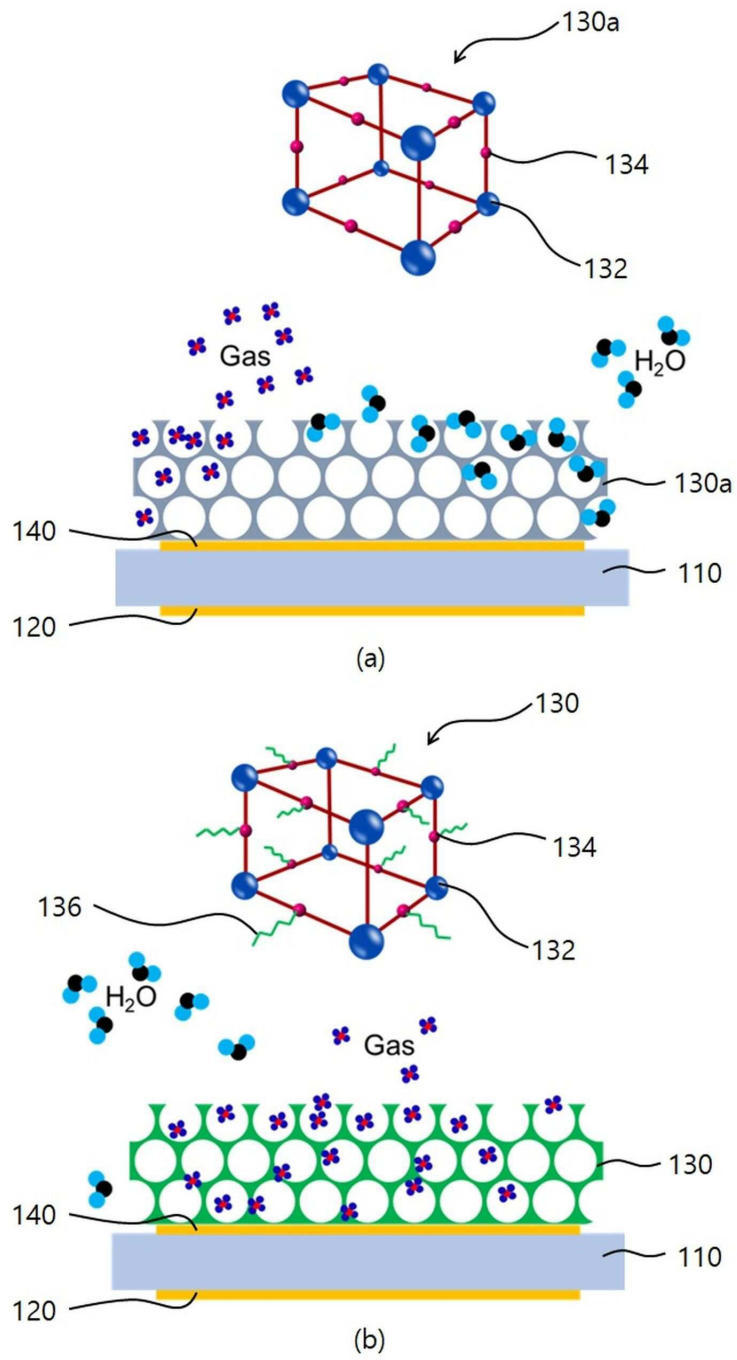


(b)

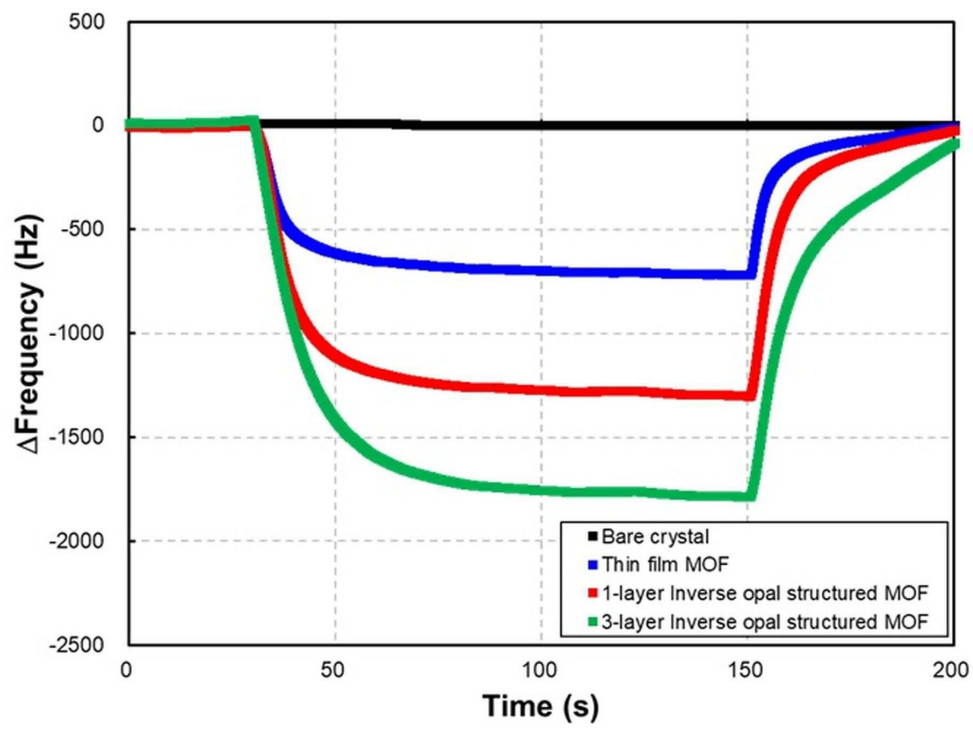
도면4



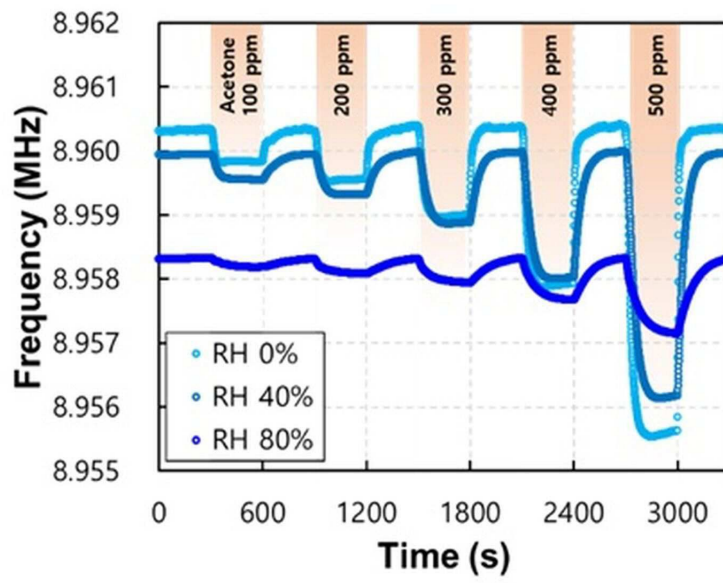
도면5



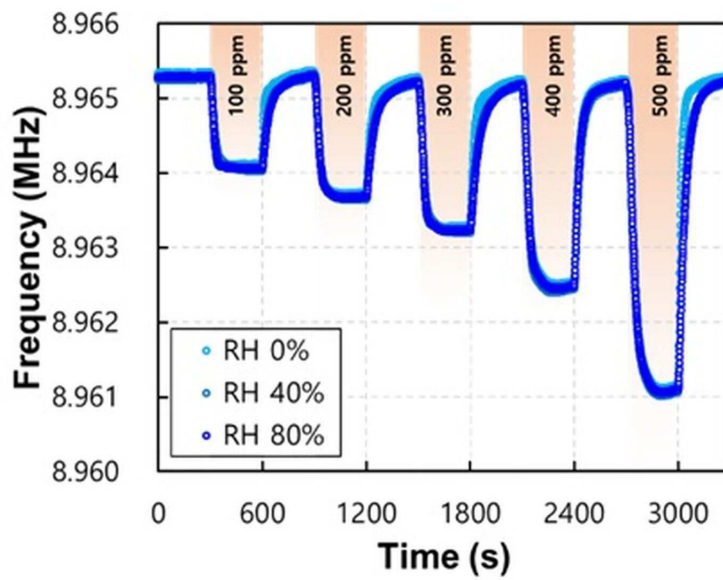
도면6



도면7



(a)



(b)