



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0124121
(43) 공개일자 2012년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/26 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
(21) 출원번호 10-2011-0041792
(22) 출원일자 2011년05월03일
심사청구일자 2011년05월03일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
김상섭
경기도 부천시 원미구 부흥로 237, 1315동 702호 (중동, 그린타운)
최선우
경상북도 김천시 평화중앙5길 6-3 (평화동)
정성현
인천광역시 남구 인하로134번길 21-1, 101호 (용현동)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

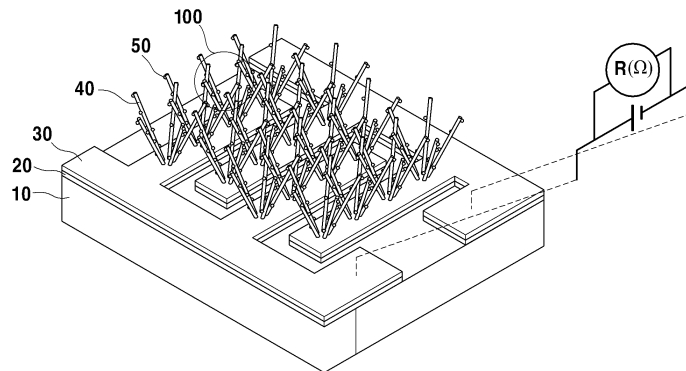
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 화학 나노센서의 제조방법

(57) 요약

본원은, 금속 나노입자가 형성된 산화물 나노선을 포함하는 화학 나노센서의 제조방법에 관한 것으로서, 상기 방법에 의하여 제조된 화학 나노센서는 금속 나노입자의 표면적(S_m)과 상기 산화물 나노선의 표면적(S_{NW})의 비(S_m/S_{NW})를 제어함으로써 화학 나노센서의 기체 분자에 대한 감응성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0025973

부처명 교육과학기술부

연구사업명 방사선기술개발사업

연구과제명 Radioysis와 system-on-chip 공정을 결합한 VOCs 선택검지 시스템 개발

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2010.07.16 ~ 2013.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

기판에 형성된 전극 상에 촉매층을 형성하고;

상기 촉매층 상에 산화물 나노선을 형성하고; 및,

상기 산화물 나노선이 형성된 상기 기판을 금속염 전구체-함유 용액에 침지시킨 후 상기 금속염 전구체-함유 용액에 감마선을 조사함으로써, 상기 산화물 나노선 상에 금속 나노입자를 형성하는 것:

을 포함하며,

상기 감마선의 조사선량(D), 상기 감마선의 조사 시간(t), 또는 상기 금속염 전구체-함유 용액의 금속염 전구체 농도(C)를 조절함으로써 상기 산화물 나노선 상에 형성되는 상기 금속 나노입자의 크기 또는 형성 밀도가 제어되는 것인,

화학 나노센서의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 감마선의 조사선량(D), 상기 감마선의 조사 시간(t), 또는 상기 금속염 전구체-함유 용액의 금속염 전구체 농도(C)를 조절함으로써 하기 식 1 로 나타나는 상기 금속 나노입자의 표면적(S_{np})과 상기 산화물 나노선의 표면적(S_{nw})의 비(S_f)가 제어되는 것인, 화학 나노센서의 제조방법:

[식 1]

$$S_f = (4\pi r^2/2) \times \rho;$$

식 중, r 은 금속 나노입자의 반지름을 나타내고, ρ 는 산화물 나노선 상에 형성된 금속 나노입자의 형성 밀도를 나타냄.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 금속 나노입자의 표면적(S_{np})과 상기 산화물 나노선의 표면적(S_{nw})의 비(S_f)가 증가함에 따라 감지하는 반응 가스에 대한 감도가 향상되는 것인, 화학 나노센서의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 금속염 전구체는, Pd, Au, Pt, Ag, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 화학 나노센서의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 산화물 나노선은, Sn, Zn, Ni, Cu, Co, W, Mg, Cu, In, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는

금속의 산화물을 포함하는 것인, 화학 나노센서의 제조방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 금속염 전구체-함유 용액의 금속염 전구체 농도(C)가 감소함에 따라 상기 금속 나노입자의 표면적(S_{np})과 상기 산화물 나노선의 표면적(S_{nw})의 비(S_f)가 증가하는 것인, 화학 나노센서의 제조방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 감마선의 조사선량(D)이 증가함에 따라 상기 금속 나노입자의 표면적(S_{np})과 상기 산화물 나노선의 표면적(S_{nw})의 비(S_f)가 증가하는 것인, 화학 나노센서의 제조방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서,

상기 감마선의 조사 시간(t)이 감소함에 따라 상기 금속 나노입자의 표면적(S_{np})과 상기 산화물 나노선의 표면적(S_{nw})의 비(S_f)가 증가하는 것인, 화학 나노센서의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 산화물 나노선은, 상기 촉매층 상에서 VLS(Vapor-Liquid-Solid) 성장법으로 성장하는 것인, 화학 나노센서의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 촉매층은 Au, Pt, Ni, Ag, Fe, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 화학 나노센서의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본원은, 금속 나노입자가 형성된 산화물 나노선을 포함하는 화학 나노센서의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 화학 센서의 기본원리는 화학종 성분과 반도체 표면의 화학적인 상호작용에 의해 반도체 표면의 전도 전자의 밀도변화를 이용하는 것이다. 보편적으로 사용되고 있는 n형 반도체 화학 센서는, O_2 , NO_2 와 같은 산화성 화학종 분자에 노출되었을 때, 상기 산화성 화학종 분자가 반도체 표면에 흡착되며, 흡착 분자로 인해 상기 반도체 재료에서 전자를 잃게 되어 반도체 표면에 공핍 영역(depletion layer)이 형성되고, 이로

인해 반도체의 저항이 증가하게 된다. 반면, H_2 , CO 등과 같은 환원성 화학종 분자에 노출되었을 때, 환원성 화학종 분자가 반도체 표면에 흡착되며, 흡착된 환원성 화학종 분자가 이미 반도체 표면에 흡착되어 있는 산소와 결합을 하여 H_2O 나 CO_2 의 형태로 탈착하게 되고, 이로부터 O_2 분자에 묶여있는 전자는 반도체의 전도대(conduction band)로 이동하게 되며, 이로 인해 반도체의 저항이 감소하게 된다.

[0003] 나노선(nanowire)은 직경이 나노미터(nm) 단위이고, 길이는 직경에 비해 훨씬 큰 수백 나노미터, 마이크로미터(μm) 또는 밀리미터(mm) 단위를 갖는 선형 재료를 의미한다. 이와 같은 나노선은 실리콘(Si), 주석 산화물(SnO_2), 갈륨 질화물(GaN) 또는 아연 산화물(ZnO) 등을 이용하여 제조할 수 있으며, 이론적으로 수 나노미터(nm) 두께의 선 또는 블록으로 만들어져 미세 공정에 활용될 수 있기 때문에, 트랜지스터, 메모리, 감지 센서 등의 전자 소자 분야뿐만 아니라 의료, 환경 등 전자 이외의 다양한 분야까지도 널리 응용될 수 있다. 1차원 금속 산화물 나노선이 전기적, 화학적 감지 특성이 있음이 알려지면서 나노형 전계효과 트랜지스터(field effect transistor, FET) 방식의 센서에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0004] 이에, 상기 나노선의 전기적, 화학적 감지 특성을 이용한 화학 나노센서 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은, 금속 나노입자가 형성된 산화물 나노선을 포함하는 화학 나노센서, 및 이의 제조방법을 제공하고자 하며, 상기 화학 나노센서의 제조 과정에서 특정 공정 변수를 조절함으로써 상기 산화물 나노선 상에 형성되는 상기 금속 나노입자의 크기 또는 형성 밀도를 제어할 수 있다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 일 측면은, 기판에 형성된 전극 상에 촉매층을 형성하고; 상기 촉매층 상에서 산화물 나노선을 형성하고; 및, 상기 산화물 나노선이 형성된 상기 기판을 금속염 전구체-함유 용액에 침지시킨 후 상기 금속염 전구체-함유 용액에 감마선을 조사함으로써, 상기 산화물 나노선 상에 금속 나노입자를 형성하는 것: 을 포함하며, 상기 감마선의 조사선량(D), 상기 감마선의 조사 시간(t), 또는 상기 금속염 전구체-함유 용액의 금속염 전구체 농도(C)를 조절함으로써 상기 산화물 나노선 상에 형성되는 상기 금속 나노입자의 크기 또는 형성 밀도가 제어되는 것인 화학 나노센서의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본원에 의하여, 각 산화물 나노선은 전극과 병렬회로를 이루게 되어 다중 나노선을 구성하는 개별 나노선의 평균값(average value)이 전체 소자에 반영되는 효과로 말미암아 신뢰성이 매우 우수한 감지 센서의 구현이 가능하다. 특히, 감마선 조사를 통하여 산화물 나노선 상에 금속 나노입자를 형성함으로써, 균일한 금속 나노입자를 나노선 전면에 부착시킬 수 있는 장점이 있다. 또한, 감마선 조사 조건(감마선의 조사선량 또는 감마선의 조사 시간) 및 금속염 전구체-함유 용액의 금속염 전구체 농도를 조절함으로써 상기 산화물 나노선 상에 형성되는 상기 금속 나노입자의 크기 또는 형성 밀도를 제어할 수 있고, 이에 따라 화학 나노센서의 신뢰성, 감응도, 및 재현성이 향상되는 효과를 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은, 본원의 일 구현예에 따른 화학 나노센서의 모식도이다.

도 2a 내지 도 2c 는, 본원의 일 구현예에 따른 화학 나노센서의 제조과정의 흐름도이다.

도 3 의 (a) 내지 (d) 는, 본원의 일 구현예에 따른 금속 나노입자가 형성되는 과정을 나타낸 흐름도이다.

도 4 의 (a) 및 (b) 는, 산화물 나노선 상에서의 가스 흡착경로를 나타낸 모식도이다.

도 5 의 (a) 는, 금속 나노입자가 규칙적으로 산화물 나노선 표면 전체에 고르게 형성된다고 가정한 경우의 S_f 를 측정하기 위한 개략도이고, 도 5 의 (b) 는, 본원의 일 구현예에 따른 금속 나노입자가 산화물 나노선 표면에 불규칙적으로 형성되는 경우의 S_f 를 측정하기 위한 개략도이다.

도 6 의 (a) 내지 (d) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Pd 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 SEM 사진이다.

도 7 은, 본원의 일 실시예에 따른 Pd 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선에 있어서, Pd 전구체의 농도에 따른 Pd 나노입자의 크기 및 형성 밀도를 나타내는 그래프이다.

도 8 의 (a) 내지 (e) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Pd 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 SEM 사진이다.

도 9 는, 본원의 일 실시예에 따른 Pd 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선에 있어서, 감마선 조사 시간에 따른 Pd 나노입자의 크기 및 형성 밀도를 나타내는 그래프이다.

도 10 의 (a) 내지 (d) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Pd 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 SEM 사진이다.

도 11 은, 본원의 일 실시예에 따른 Pd 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선에 있어서, 감마선 조사선량에 따른 Pd 나노입자의 크기 및 형성 밀도를 나타내는 그래프이다.

도 12 의 (a) 및 (b) 는, SnO_2 나노선의 SEM 사진이고, 도 12 의 (c) 및 (d) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Pt 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 SEM 사진이다.

도 13 의 (a) 내지 (d) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Au 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 SEM 사진이다.

도 14 의 (a) 내지 (e) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Au 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 SEM 사진이다.

도 15 의 (a) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Pd 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 SEM 사진이고, 도 15 의 (b) 및 (c) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Pd 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 TEM 사진이다.

도 16 의 (a) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Pt 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 SEM 사진이고, 도 16 의 (b) 및 (c) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Pt 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 TEM 사진이다.

도 17 의 (a) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Au 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 SEM 사진이고, 도 17 의 (b) 및 (c) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Au 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 TEM 사진이다.

도 18 의 (a) 내지 (c) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Au 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 SEM 사진이다.

도 19 의 (a) 내지 (c) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Pt 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 SEM 사진이다.

도 20 의 (a) 내지 (c) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Pd 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 SEM 사진이다.

도 21 의 (a) 및 (b) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Au 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 NO_2 가스에 대한 감응 특성을 나타낸 그래프이다.

도 22 의 (a) 내지 (d) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Pt 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 NO_2 가스에 대한 감응 특성을 나타낸 그래프이다.

도 23 의 (a) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Au 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 NO_2 가스에 대한 감응 특성을 나타낸 그래프이고, 도 23 의 (b) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Pt 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 NO_2 가스에 대한 감응 특성을 나타낸 그래프이고, 도 23 의 (c) 는, 본원의 일 실시예에 따른 Pd 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 NO_2 가스에 대한 감응 특성을 나타낸 그래프이고, 도 23 의 (d) 는, 본원의 일 실시예에 따른

Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 CO 가스에 대한 감응 특성을 나타낸 그래프이다.

도 24 는, 본원의 일 실시예에 따른 금속 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 S_f 값에 따른 NO₂ 가스에 대한 감응 특성을 나타낸 그래프이다.

도 25 는, 본원의 일 실시예에 따른 Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 감마선 조사선량(D)에 따른 Pt 나노입자 지름(d)의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 26 은, 본원의 일 실시예에 따른 Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 감마선 조사선량(D)에 따른 Pt 나노입자의 형성 밀도(ρ)의 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0011] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0012] 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.
- [0013] 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. 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 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.
- [0014] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 화학 나노센서의 모식도이고, 도 2a 내지 도 2c 는 본원의 일 구현예에 따른 화학 나노센서의 제조방법의 흐름도이고, 도 3 은 본원의 일 구현예에 따른 화학 나노센서의 제조 과정에 있어서 금속 나노입자가 형성되는 과정을 나타낸 흐름도이다. 이하에서는, 도 1 내지 도 3 을 참조하여 본원의 일 구현예에 따른 화학 나노센서의 제조 방법에 대해 상세히 설명한다.
- [0015] 본원의 일 측면은, 기판(10)에 형성된 전극(20) 상에 촉매층(30)을 형성하고; 상기 촉매층(30) 상에서 산화물 나노선(40)을 형성하고; 및, 상기 산화물 나노선(40)이 형성된 상기 기판(20)을 금속염 전구체-함유 용액(60)에 침지시킨 후 상기 금속염 전구체-함유 용액(60)에 감마선(70)을 조사함으로써 상기 산화물 나노선(40) 상에 금속 나노입자(50)를 형성하는 것: 을 포함하며, 상기 감마선(70)의 조사선량(D), 상기 감마선(70)의 조사 시간(t), 또는 상기 금속염 전구체-함유 용액(60)의 금속염 전구체 농도(C)를 조절함으로써 상기 산화물 나노선(40) 상에 형성되는 상기 금속 나노입자(50)의 크기 또는 형성 밀도가 제어되는 것인, 화학 나노센서의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 먼저, 기판(10)에 형성된 전극(20) 상에 촉매층(30)을 형성한다 (도 2a 참조).
- [0017] 상기 기판(10)은, 화학 나노센서의 기초 부재로서 역할을 수행할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 실리콘 기판, 금속 기판, 플라스틱 기판, 또는 유리 기판일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0018] 상기 기판(10)에는 전극(20)이 형성되어 있을 수 있다. 상기 전극(20)은, 상기 기판(10) 상에 특정 형상으로 패턴화되어 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 패턴화는, 통상적인 포토리소그래피

(photolithography) 공정 등에 의하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 전극(20)은, 예를 들어, 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 전극(20)과 상기 기판(10)과의 접착성을 향상시키기 위하여, 상기 전극(20) 및 상기 기판(10) 사이에 접착층(미도시)을 추가로 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 접착층(미도시)은 전극과 기판의 접착성을 향상시킬 수 있는 것이면 제한되지 않으며, 예를 들어, 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 텅스텐(W), 알루미늄(Al), 또는 이들의 조합; 이들의 질화물(nitride); 이들의 탄화물(carbide); 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 상기 전극(20) 상에, 촉매층(30)을 형성시킨다. 상기 촉매층(30)은, 후술하는 산화물 나노선(40)을 성장시킬 수 있는 것이면 제한되지 않으며, 예를 들어, 금속 촉매층일 수 있고, 상기 금속 촉매층은, 예를 들어, 금(Au), 백금(Pt), 니켈(Ni), 은(Ag), 철(Fe), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 상기 촉매층(30)은, 공지된 방법에 의해 상기 전극(20) 상에 형성될 수 있으며, 예를 들어, 스퍼터링(sputtering), 전자 빔 증착(E-beam evaporation), 이온화 물리기상증착(Ionized PVD), 화학기상증착(CVD), 전해도금, 무전해도금, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 방법에 의해 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 촉매층(30)은, 예를 들어, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 5 nm의 두께로 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 이어서, 상기 촉매층(30) 상에서 산화물 나노선(40)을 형성한다 (도 2b 참조).

[0022] 일 구현예에 있어서, 상기 산화물 나노선(40)은 VLS(Vapor-Liquid-Solid) 성장법에 의해 성장할 수 있다. 구체적으로, 상기 VLS 성장법에 의하면, 고온에서 기체 상태의 금속을 포함하는 소스물질을 촉매층 상에 공급하고, 상기 기체 상태의 금속이 상기 촉매층과 공융반응(eutectic reaction)하여 액체 상태의 핵을 형성하게 된다. 이어서, 계속적으로 기체 상태의 금속을 포함하는 소스물질을 공급하면, 상기 액체 상태의 핵이 열적 평형 상태에서의 농도를 초과하게 되고, 상기 열적 평형 상태에서의 농도를 초과하게 되는 시점부터 추가적으로 공급되는 상기 소스물질 중의 상기 기체 상태의 금속이 상기 액체 상태의 핵으로부터 확산되어 결정성을 가진 고체 상태의 금속으로 석출되며, 상기 고체 상태의 금속이 고온에서 산소와 반응하여 산화되어 산화물 나노선이 형성된다. 상기 산화물 나노선(40)은, 예를 들어, 나노막대, 나노섬유, 나노튜브, 나노리본 등 모든 1차원 나노구조물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 일 구현예에 있어서, 상기 산화물 나노선(40)은, Sn, Zn, Ni, Cu, Co, W, Mg, Cu, In, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 이어서, 상기 산화물 나노선(40)이 형성된 상기 기판(10)을 금속염 전구체-함유 용액(60)에 침지시킨 후 상기 금속염 전구체-함유 용액(60)에 감마선(70)을 조사함으로써 상기 산화물 나노선(40) 상에 금속 나노입자(50)를 형성한다 (도 2c 참조).

[0025] 일 구현예에 있어서, 상기 금속염 전구체는, 귀금속을 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, Pd, Au, Pt, Ag, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속염 전구체는, PdCl₂, HAuCl₂, H₂PtCl₄, 또는 AgNO₃ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 상기 금속염 전구체-함유 용액(60)에 상기 감마선(70)을 조사함으로써, 상기 금속염 전구체가 금속 나노입자(50)로 환원되고, 상기 환원된 금속 나노입자(50)가 상기 산화물 나노선(40) 상에 형성된다. 구체적으로, 금속염 전구체를 함유하는 용액에 감마선(70)을 조사하면, H₂O의 방사선분해(radiolysis)에 의해 전자(e⁻)와 금속 이온(metal ion, M⁺) 등이 생성된다 (도 3의 (a) 참조). 생성된 전자는 용액 내의 금속 이온을 중성의 금속 원자(neutral metal atom, M⁰)로 환원시키고, 환원된 중성의 금속 원자들은 확산에 의해 서로 응집되어 금속 원자핵의 씨앗(embryo)으로 성장한다 (도 3의 (b) 참조). 금속원자간의 결합력은 원자와 리간드, 원자와 용매보다 강하다. 이와 같은 계속된 환원과 확산을 통한 응집을 통해 성장된 상기 씨앗은 원자핵

(nuclei)을 형성하고(도 3 의 (c) 참조), 주변의 더 작은 원자핵과의 합체(coalescence)를 통해 금속 나노입자로 성장하게 된다 (도 3 의 (d) 참조).

- [0027] 상기 금속 나노입자(50)가 형성된 상기 산화물 나노선(40)은, 본원의 화학 나노센서에 있어 가스를 센싱하기 위한 센서부(100)로서 기능한다.
- [0028] 상기 금속 나노입자(50)는 상기 산화물 나노선(40) 상에 형성되어, 감지하는 반응 가스에 대한 활성 표면적을 증가시키는 촉매의 역할을 수행할 수 있다. 상기 금속 나노입자(50)는 나노선의 내부가 아닌, 나노선 표면부에 형성됨으로써 화학 나노센서의 감지성능을 극대화할 수 있다. 상기 금속 나노입자(50)는 감지하는 가스의 흡착속도를 빠르게 하고, 흡착량을 증가시키는 한편, 흡착온도를 변화시킴으로써 센서의 응답속도와 감도를 향상시키며, 가스 선택성을 향상시킬 수 있다.
- [0029] 상기 금속 나노입자(50)에 의해서 반응가스가 활성화되어 흡착가스의 산화, 환원반응이 촉진되는 바, 상기 금속 나노입자(50)의 촉매로서 작용할 수 있다. 상기 금속 나노입자로 인한 감응특성 향상에 대해서는 여러 가지 가능성이 제안되었으며, 그 중 하나가 상기 금속 나노입자와 상기 산화물 나노선 사이에 발생하는 스피lover(spillover)효과이다. 구체적으로, 금속 나노입자 표면에 반응가스종이 쉽게 흡착할 수 있으며, 흡착한 반응가스는 나노선 표면으로 이동을 하게 되고, 따라서, 금속 나노입자가 비 고착된 나노선에 비해 많은 양의 반응가스가 흡착할 수 있게 되는 것이다. 또 다른 가능성으로는, 금속 나노입자로 인해 반응가스가 여러 종류의 가스종으로 용이하게 해리되어 흡착될 수 있으며, 상기 해리 흡착된 가스종은 나노선 표면으로부터 전자를 빼앗게 되어 반응가스에 대한 감응특성이 더욱 향상되는 것을 들 수 있다. 산화물 나노선 상에서의 가스 흡착경로를 도 4 의 (a) 및 (b) 에 도시하였다. 도 4 의 (a) 는 금속 나노입자가 형성되지 않은 산화물 나노선 상에서의 가스 흡착 경로를 나타내고, 도 4 의 (b) 는 본원의 일 구현예에 따른 금속 나노입자가 형성된 산화물 나노선 상에서의 가스 흡착 경로를 나타낸다.
- [0030] 상기 금속 나노입자는 반응 가스에 대한 활성 표면적을 증가시키는 촉매의 역할을 수행하기 때문에, 상기 금속 나노입자 자체의 크기가 아닌, 상기 금속 나노입자의 표면적(S_{np})과 상기 산화물 나노선의 표면적(S_{nw})의 비(S_f , $S_f = S_{np}/S_{nw}$)가 증가할수록 반응 가스와 상기 금속 나노입자 간의 반응 면적이 증가하여 반응 가스에 대한 감응 특성이 향상될 수 있다.
- [0031] 상기 금속 나노입자의 크기 및 형성 밀도에 따라 감응 특성이 향상되는 메커니즘을 설명하기 위해, 상기 금속 나노입자를 완전한 구라고 가정하고, 가스 감응에 직접적으로 참여하는 상기 금속 나노입자의 노출된 부분은 상기 금속 나노입자의 1/2 라고 가정하고, 상기 금속 나노입자가 고착된 산화물 나노선의 모든 조건은 동일하다고 가정할 때, 상기 금속 나노입자의 표면적(S_{np}) 은 하기의 식 1 로 표현될 수 있다:
- [0032] [식 1]
- [0033]
$$S_{np} = (4 \pi r^2 / 2) \times (\#);$$
- [0034] 식 중, r 은 금속 나노입자의 반지름을 나타내고, $\#$ 는 산화물 나노선 상에 형성된 금속 나노입자의 총 개수를 나타냄.
- [0035] 상기 산화물 나노선의 표면적(S_{nw})을 A 라고 할 때, " $\#/A$ " 는 상기 산화물 나노선의 단위 면적 당 형성된 상기 금속 나노입자의 개수, 즉 상기 산화물 나노선 상에 형성된 상기 금속 나노입자의 형성 밀도를 의미한다고 할 수 있다. 따라서, 상기 S_f 는 S_{np}/S_{nw} 이므로, 상기 S_f 는 하기 식 2 로 표현될 수 있다:
- [0036] [식 2]
- [0037]
$$S_f = (4 \pi r^2 / 2) \times p;$$
- [0038] 식 중, r 은 금속 나노입자의 반지름을 나타내고, p 는 산화물 나노선 상에 형성된 금속 나노입자의 형성 밀도를 나타냄.

- [0039] 도 5 의 (a) 는 상기 금속 나노입자가 규칙적으로 상기 산화물 나노선 표면 전체에 고르게 형성된다고 가정한 경우의 S_f 를 측정하기 위한 개략도이고, 도 5 의 (b) 는 본원의 일 구현예에 따른 상기 금속 나노입자가 상기 산화물 나노선 표면에 불규칙적으로 형성되는 경우의 S_f 를 측정하기 위한 개략도이다. 상기 금속 나노입자가 규칙적으로 상기 산화물 나노선 표면 전체에 고르게 형성된다고 가정한 경우, 상기 S_f 는 항상 $\pi/2$ 값을 가지게 된다 (도 5 의 (a) 참조). 그러나, 본원의 경우, 상기 산화물 나노선 표면에 상기 금속 나노입자들이 무질서(random)하게 형성된다 (도 5 의 (b) 참조). 상기 S_f 가 $\pi/2$ 보다 큰 값을 가지게 되면 상기 산화물 나노선 표면에 상기 금속 나노입자가 층(layer)을 형성하게 되어 상기 금속 나노입자가 박막형태로서의 거동을 보이게 된다. 그러나, 본원의 경우, 상기 금속 나노입자가 상기 산화물 나노선 상에 무질서하게 형성되므로, 상기 S_f 가 $\pi/2$ 보다 작은 값을 가지게 된다. 또한, 도 5 의 (b) 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 상기 금속 나노입자들의 크기가 작아질수록 상기 산화물 나노선 상에 형성되는 금속 나노입자의 형성 밀도가 높아지기 때문에 상기 S_f 가 증가하고, 이에 따라 반응 가스와 상기 금속 나노입자 간의 반응 면적이 증가하여 반응 가스에 대한 감응 특성이 향상될 수 있다.
- [0040] 상기 검토한 바와 같이, 상기 금속 나노입자의 표면적(S_{np})과 상기 산화물 나노선의 표면적(S_{nw})의 비(S_f)가 증가할수록 반응 가스에 대한 감응 특성이 향상되므로, 상기 화학 나노센서의 제조 과정 중에서 특정 공정 변수를 조절함으로써 상기 S_f 를 증가시킬 필요가 있다. 구체적으로, 상기 감마선의 조사선량(D), 상기 감마선의 조사 시간(t), 또는 상기 금속염 전구체-함유 용액의 금속염 전구체 농도(C)를 조절함으로써 상기 S_f 를 증가시킬 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 일 구현예에 있어서, 상기 금속염 전구체-함유 용액의 금속염 전구체 농도(C)가 감소함에 따라 상기 금속 나노입자의 표면적(S_{np})과 상기 산화물 나노선의 표면적(S_{nw})의 비(S_f)가 증가할 수 있다. 상기 금속염 전구체-함유 용액의 금속염 전구체 농도는, 예를 들어, 약 0.01 mM 내지 약 5 mM, 약 0.02 mM 내지 약 4 mM, 또는, 약 0.02 mM 내지 약 3 mM 일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속염 전구체 함유 용액이 금 전구체를 포함하고 있는 경우, 상기 금 전구체 농도는 약 0.01 mM 내지 약 1mM, 약 0.03 mM 내지 약 0.7 mM, 또는 약 0.0496 mM 내지 약 0.496 mM 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속염 전구체 함유 용액이 팔라듐 전구체를 포함하고 있는 경우, 상기 팔라듐 전구체 농도는 약 0.01 mM 내지 약 1 mM, 약 0.02 mM 내지 약 0.5 mM, 또는 약 0.028 mM 내지 약 0.19 mM 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속염 전구체 함유 용액이 백금 전구체를 포함하고 있는 경우, 상기 백금 전구체 농도는 약 0.1 mM 내지 약 5 mM, 약 0.2 mM 내지 약 0.3 mM, 또는 약 0.25 mM 내지 약 2 mM 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속염 전구체 농도가 0.01 mM 미만인 경우 금속 나노입자의 크기가 감소하여 상기 S_f 값이 감소될 수 있고, 상기 금속염 전구체 농도가 5 mM 초과인 경우 상기 산화물 나노선 상에 형성되는 단위 면적 당 상기 금속 나노입자의 개수(#/A), 즉 상기 산화물 나노선 상의 상기 금속 나노입자의 형성 밀도(ρ)가 감소하여 상기 S_f 값이 감소될 수 있다.
- [0042] 일 구현예에 있어서, 상기 감마선의 조사선량(D)이 증가함에 따라 상기 금속 나노입자의 표면적(S_{np})과 상기 산화물 나노선의 표면적(S_{nw})의 비(S_f)가 증가할 수 있다. 상기 감마선은, 예를 들어, 약 1 kGy/h 내지 약 20 kGy/h, 또는 약 2 kGy/h 내지 약 20 kGy/h 의 선량으로 조사될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 감마선의 조사선량이 1 kGy/h 미만이면 상기 금속 나노입자가 상기 산화물 나노선 상에 형성되지 않을 수 있으며, 상기 감마선의 선량이 20 kGy/h 초과이면 상기 금속 나노입자 형성 시 강한 감마선이 인체에 유출되어 유해할 수 있다.
- [0043] 일 구현예에 있어서, 상기 감마선의 조사 시간(t)이 감소함에 따라 상기 금속 나노입자의 표면적(S_{np})과 상기 산화물 나노선의 표면적(S_{nw})의 비(S_f)가 증가할 수 있다. 상기 감마선의 조사 시간이 너무 길어지는 경우, 상기 금속 나노입자의 크기(r)는 증가할 수 있으나, 상기 산화물 나노선 상에 형성되는 단위 면적 당 상기 금속 나노입자의 개수(#/A), 즉 상기 산화물 나노선 상의 상기 금속 나노입자의 형성 밀도(ρ)가 크게 감소하여 상기 S_f 값이 감소될 수 있다.

- [0044] 본원에 따른 제조방법에 의해 제조된 화학 나노센서는, 예를 들어, 산소(O_2) 또는 이산화질소(NO_2)와 같은 산화성 화학종 분자, 또는 수소(H_2) 또는 일산화탄소(CO)와 같은 환원성 화학종 분자에 감응하여, 우수한 감도로서 상기 산화성 화학종 분자 또는 상기 환원성 화학종 분자를 감지해낼 수 있다.
- [0045] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] **[실시예]**
- [0047] **<제조예>**
- [0048] 산화물 나노선을 인터디지탈 패터닝된 전극(patterned-interdigital electrodes; PIEs)에 선택적으로 성장시키기 위해 Si/SiO_2 기판 상에 3층의 전극(Au : 3 nm, Pt : 100 nm, Ti : 100 nm)을 스퍼터링 방법을 통해 연속적으로 형성하였다. SiO_2 층과 Pt 전극층과의 접착성을 좋게 하기 위하여 SiO_2/Pt 층 사이에 Ti 층을 형성하였으며, 산화물 나노선의 선택적 성장을 위한 촉매층으로 Au 층을 사용하였다. VLS 성장법에 의해 SnO_2 나노선을 성장시키기 위하여, 포토리소그래피(Photo-lithography) 방법을 이용하여 형성한 패터닝된 기판을 수평 석영관에 삽입하고, 주석(Sn) 분말과 산소 가스를 포함하는 소스물질을 캐리어 가스인 Ar 과 함께 주입시켰다. 온도를 $700^\circ C$ 내지 $1,400^\circ C$, 압력을 100 mTorr 내지 500 mTorr 범위 내에서 조절하면서, 상기 Au 층 상에 SnO_2 나노선을 성장시켜 SnO_2 나노선이 형성된 PIEs 를 제조하였다.
- [0049] **<실시예 1>**
- [0050] 상기 제조예에서 제조된 상기 SnO_2 나노선이 형성된 PIEs 를, 각각 0.19 mM, 0.096 mM, 0.051 mM, 및 0.028 mM 의 Pd 전구체 농도를 갖는 $PdCl_2$ 함유 용액에 침지하고, 상기 용액에 10 kGy/h 선량의 감마선을 2 시간 동안 조사하여, Pd 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선을 제조하였다.
- [0051] **<실시예 2>**
- [0052] 상기 제조예에서 제조된 상기 SnO_2 나노선이 형성된 PIEs 를, 0.051 mM 의 Pd 전구체 농도를 갖는 $PdCl_2$ 함유 용액에 침지하고, 상기 용액에 10 kGy/h 선량의 감마선을 각각 1 시간, 2 시간, 3시간, 4 시간 및 5 시간 동안 조사하여, Pd 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선을 제조하였다.
- [0053] **<실시예 3>**
- [0054] 상기 제조예에서 제조된 상기 SnO_2 나노선이 형성된 PIEs 를, 0.051 mM 의 Pd 전구체 농도를 갖는 $PdCl_2$ 함유 용액에 침지하고, 상기 용액에 각각 2 kGy/h, 5 kGy/h, 10 kGy/h, 및 15 kGy/h 선량의 감마선을 2 시간 동안 조사하여, Pd 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선을 제조하였다.
- [0055] **<실시예 4>**
- [0056] 상기 제조예에서 제조된 상기 SnO_2 나노선이 형성된 PIEs 를, 1 mM 의 Pt 전구체 농도를 갖는 $H_2PtCl_4 \cdot nH_2O$ 함유 용액에 침지하고, 상기 용액에 10 kGy/h 선량의 감마선을 2 시간 동안 조사하여, Pt 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선을 제조하였다.
- [0057] **<실시예 5>**
- [0058] 상기 제조예에서 제조된 상기 SnO_2 나노선이 형성된 PIEs 를, 0.248 mM 의 Au 전구체 농도를 갖는 $HAuCl_4 \cdot nH_2O$ 함유 용액에 침지하고, 상기 용액에 각각 2 kGy/h, 5 kGy/h, 10kGy/h, 및 15 kGy/h 선량의 감마선을 2 시간 동안 조사하여, Au 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선을 제조하였다.
- [0059] **<실시예 6>**

- [0060] 상기 제조예에서 제조된 상기 SnO₂ 나노선이 형성된 PIEs 를, 0.248 mM 의 Au 전구체 농도를 갖는 HAuCl₄·2H₂O 함유 용액에 침지하고, 상기 용액에 10 kGy/h 선량의 감마선을 각각 1 시간, 2 시간, 3시간, 4 시간 및 5 시간 동안 조사하여, Au 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선을 제조하였다.
- [0061] <실시예 7>
- [0062] 상기 제조예에서 제조된 상기 SnO₂ 나노선이 형성된 PIEs 를, 0.248 mM 의 Au 전구체 농도를 갖는 HAuCl₄·2H₂O 함유 용액에 침지하고, 상기 용액에 각각 15 kGy/h, 10 kGy/h, 및 5 kGy/h 선량의 감마선을 각각 1 시간 20분, 2 시간, 및 4 시간 동안 조사(총 20 kGy의 감마선 조사)하여, Au 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선을 제조하였다. 15 kGy/h 선량의 감마선을 조사하여 제조된 Au 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선을 실시예 7-1, 10 kGy/h 선량의 감마선을 조사하여 제조된 Au 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선을 실시예 7-2, 및 5 kGy/h 선량의 감마선을 조사하여 제조된 Au 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선을 실시예 7-3 으로 한다.
- [0063] <실시예 8>
- [0064] 상기 제조예에서 제조된 상기 SnO₂ 나노선이 형성된 PIEs 를, 1 mM 의 Pt 전구체 농도를 갖는 PtCl₂ 함유 용액에 침지하고, 상기 용액에 각각 15 kGy/h, 10 kGy/h, 및 5 kGy/h 선량의 감마선을 각각 1 시간 20분, 2 시간, 및 4 시간 동안 조사(총 20 kGy의 감마선 조사)하여, Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선을 제조하였다. 15 kGy/h 선량의 감마선을 조사하여 제조된 Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선을 실시예 8-1, 10 kGy/h 선량의 감마선을 조사하여 제조된 Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선을 실시예 8-2, 및 5 kGy/h 선량의 감마선을 조사하여 제조된 Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선을 실시예 8-3 으로 한다.
- [0065] <실시예 9>
- [0066] 상기 제조예에서 제조된 상기 SnO₂ 나노선이 형성된 PIEs 를, 0.051 mM 의 Pd 전구체 농도를 갖는 PdCl₂ 함유 용액에 침지하고, 상기 용액에 각각 15 kGy/h, 10 kGy/h, 및 5 kGy/h 선량의 감마선을 각각 1 시간 20분, 2 시간, 및 4 시간 동안 조사(총 20 kGy의 감마선 조사)하여, Pd 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선을 제조하였다. 15 kGy/h 선량의 감마선을 조사하여 제조된 Pd 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선을 실시예 9-1, 10 kGy/h 선량의 감마선을 조사하여 제조된 Pd 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선을 실시예 9-2, 및 5 kGy/h 선량의 감마선을 조사하여 제조된 Pd 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선을 실시예 9-3 으로 한다.
- [0067] <실험예 1>
- [0068] 상기 실시예 1 에서 제조한 Pd 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 SEM(scanning electron microscope) 사진을 도 6 에 도시하였다. 도 6 의 (a) 는 Pd 전구체 농도가 0.19 mM, 도 6 의 (b) 는 Pd 전구체 농도가 0.096 mM, 도 6 의 (c) 는 Pd 전구체 농도가 0.051 mM, 및 도 6 의 (d) 는 Pd 전구체 농도가 0.028 mM 인 경우의 SEM 사진이다. 도 6 에서 확인할 수 있는 바와 같이, Pd 전구체 농도가 증가하면 금속 나노입자의 크기는 증가하나 금속 나노입자의 형성 밀도가 감소하고, Pd 전구체 농도가 감소하면 Pd 나노입자의 크기는 감소하나 Pd 나노입자의 형성 밀도가 증가하였다.
- [0069] 상기 실시예 1 에서 제조한 Pd 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선 상의 Pd 나노입자 크기와 형성 밀도를 도 7 에 도시하였다. 도 7 에서 확인할 수 있는 바와 같이, Pd 전구체 농도가 감소할수록 Pd 나노입자의 크기가 감소한 반면, SnO₂ 나노선 상의 Pd 나노입자의 형성 밀도는 증가하였다.
- [0070] <실험예 2>
- [0071] 상기 실시예 2 에서 제조한 Pd 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 SEM(scanning electron microscope) 사진을 도 8 에 도시하였다. 도 8 의 (a) 는 감마선을 1 시간 동안 조사한 경우, 도 8 의 (b) 는 감마선을 2 시간 동안 조사한 경우, 도 8 의 (c) 는 감마선을 3 시간 동안 조사한 경우, 도 8 의 (d) 는 감마선을 4 시간 동안 조사한 경우, 및 도 8 의 (e) 는 감마선을 5 시간 동안 조사한 경우의 SEM 사진이다. 도 8 에서 확인할 수

있는 바와 같이, 감마선의 조사 시간, 즉 감마선의 총 조사량이 증가할수록 Pd 나노입자의 크기는 증가하나 Pd 나노입자의 형성 밀도가 감소하였다.

[0072] 상기 실시예 2 에서 제조한 Pd 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선 상의 Pd 나노입자 크기와 형성 밀도를 도 9 에 도시하였다. 상기 도 9 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 감마선 조사 시간이 증가할수록 Pd 나노입자의 크기가 증가한 반면, SnO₂ 나노선 상의 Pd 나노입자의 형성 밀도는 감소하였다.

[0073] <실험예 3>

[0074] 상기 실시예 3 에서 제조한 Pd 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 SEM(scanning electron microscope) 사진을 도 10 에 도시하였다. 도 10 의 (a) 는 조사한 감마선의 선량이 2 kGy/h 인 경우, 도 10 의 (b) 는 조사한 감마선의 선량이 5 kGy/h 인 경우, 도 10 의 (c) 는 조사한 감마선의 선량이 10 kGy/h 인 경우, 및 도 10 의 (d) 는 조사한 감마선의 선량이 15 kGy/h 인 경우의 SEM 사진이다. 도 10 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 조사된 감마선의 선량이 증가할수록 Pd 나노입자의 크기는 감소하나, Pd 나노입자의 형성 밀도는 증가하였다.

[0075] 상기 실시예 3 에서 제조한 Pd 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선 상의 Pd 나노입자 크기와 형성 밀도를 도 11 에 도시하였다. 상기 도 11 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 조사된 감마선의 선량이 증가할수록 Pd 나노입자의 크기가 감소한 반면, SnO₂ 나노선 상의 Pd 나노입자의 형성 밀도는 감소하였다.

[0076] <실험예 4>

[0077] 상기 제조예에서 제조한 SnO₂ 나노선(Bare SnO₂) 의 SEM 사진(도 12 의 (a) 및 (b))과, 상기 실시예 4 에서 제조한 Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 SEM 사진(도 12 의 (c) 및 (d))을 도 12 에 도시하였다. 도 12 의 (b) 및 (d) 의 비교에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본원 실시예 4 의 SnO₂ 상에는 Pt 나노입자가 균일하게 형성되어 있었다.

[0078] <실험예 5>

[0079] 상기 실시예 5 에서 제조한 Au 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 SEM(scanning electron microscope) 사진을 도 13 에 도시하였다. 도 13 의 (a) 는 조사한 감마선의 선량이 2 kGy/h 인 경우, 도 13 의 (b) 는 조사한 감마선의 선량이 5 kGy/h 인 경우, 도 13 의 (c) 는 조사한 감마선의 선량이 10 kGy/h 인 경우, 및 도 13 의 (d) 는 조사한 감마선의 선량이 15 kGy/h 인 경우의 SEM 사진이다. 도 13 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 조사된 감마선의 선량이 증가할수록 Au 나노입자의 크기는 감소하나, Au 나노입자의 형성 밀도는 증가하였다.

[0080] <실험예 6>

[0081] 상기 실시예 6 에서 제조한 Au 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 SEM(scanning electron microscope) 사진을 도 14 에 도시하였다. 도 14 의 (a) 는 감마선을 1 시간 동안 조사한 경우, 도 14 의 (b) 는 감마선을 2 시간 동안 조사한 경우, 도 14 의 (c) 는 감마선을 3 시간 동안 조사한 경우, 도 14 의 (d) 는 감마선을 4 시간 동안 조사한 경우, 및 도 14 의 (e) 는 감마선을 5 시간 동안 조사한 경우의 SEM 사진이다. 도 14 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 감마선의 조사 시간, 즉 감마선의 총 조사량이 증가할수록 Au 나노입자의 크기는 증가하나 Au 나노입자의 형성 밀도가 감소하였다.

[0082] <실험예 7>

[0083] 상기 실시예 1 에서 제조한, Pd 전구체의 농도가 0.051 mM 인 경우, Pd나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 SEM 사진(도 15 의 (a)) 및 TEM(transmission electron microscope) 사진(도 15 의 (b) 및 (c))을 도 15 에 도시하였다. 도 15 의 (a) 내지 (c) 에서 확인할 수 있는 바와 같이, Pd 나노입자가 SnO₂ 나노선 상에 균일하게 형성되어 있었다.

[0084] <실험예 8>

[0085] 상기 실시예 4 에서 제조한 Pt나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 SEM 사진(도 16 의 (a)) 및 TEM 사진(도 16 의 (b) 및 (c))을 도 16 에 도시하였다. 도 16 의 (a) 내지 (c) 에서 확인할 수 있는 바와 같이, Pt 나노입자가 SnO₂ 나노선 상에 균일하게 형성되어 있었다.

<실험예 9>

상기 실시예 5 에서 제조한, 조사한 감마선의 선량이 10 kGy/h 인 경우, Au 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 SEM 사진(도 17 의 (a)) 및 TEM 사진(도 17 의 (b) 및 (c))을 도 17 에 도시하였다. 도 17 의 (a) 내지 (c) 에서 확인할 수 있는 바와 같이, Au 나노입자가 SnO₂ 나노선 상에 균일하게 형성되어 있었다.

<실험예 10>

상기 실시예 7 에서 제조한, 실시예 7-1 내지 실시예 7-3 의 Au 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 SEM 사진을 도 18 의 (a) 내지 (c) 에 각각 도시하였다. 상기 Au 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선에 있어서, 상기 Au 나노입자의 직경, 상기 SnO₂ 나노선 상에 형성된 상기 Au 나노입자의 형성 밀도, 및 이에 따른 S_f 값을 측정하여, 하기의 표 1 에 나타내었다.

표 1

실시예 번호	감마선 조사 선량	나노입자의 직경	나노선 상에 형성된 나노입자의 형성밀도	S _f 값
실시예 7-1	15 kGy/h	약 12 nm	3334/ μm^2	0.75
실시예 7-2	10 kGy/h	약 21 nm	762/ μm^2	0.53
실시예 7-3	5 kGy/h	약 35 nm	192/ μm^2	0.37

Au 나노입자의 S_f 값은 각각 0.75, 0.53, 및 0.37로 Au 나노입자의 크기가 작고 형성 밀도가 높을수록 큰 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

<실험예 11>

상기 실시예 8 에서 제조한, 실시예 8-1 내지 실시예 8-3 의 Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 SEM 사진을 도 19 의 (a) 내지 (c) 에 각각 도시하였다. 상기 Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선에 있어서, 상기 Pt 나노입자의 직경, 상기 SnO₂ 나노선 상에 형성된 상기 Pt 나노입자의 형성 밀도, 및 이에 따른 S_f 값을 측정하여, 하기의 표 2 에 나타내었다.

표 2

실시예 번호	감마선 조사 선량	나노입자의 직경	나노선 상에 형성된 나노입자의 형성밀도	S _f 값
실시예 8-1	15 kGy/h	약 15 nm	2577/ μm^2	0.91
실시예 8-2	10 kGy/h	약 19 nm	1429/ μm^2	0.81
실시예 8-3	5 kGy/h	약 28 nm	611/ μm^2	0.75

[0095] Pt 나노입자의 S_f 값은 각각 0.91, 0.81, 및 0.75로 Pt 나노입자의 크기가 작고 형성 밀도가 높을수록 큰 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0096] <실험예 12>

[0097] 상기 실시예 9 에서 제조한, 실시예 9-1 내지 실시예 9-3 의 Pd 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 SEM 사진들도 20 의 (a) 내지 (c) 에 도시하였다. 상기 Pd 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선에 있어서, 상기 Pd 나노입자의 직경, 상기 SnO_2 나노선 상에 형성된 상기 Pd 나노입자의 형성 밀도, 및 이에 따른 S_f 값을 측정하여, 하기의 표 3 에 나타내었다.

표 3

실시예 번호	감마선 조사 선량	나노입자의 직경	나노선 상에 형성된 나노입자의 형성밀도	S_f 값
실시예 9-1	15 kGy/h	약 10 nm	$5431/\mu\text{m}^2$	0.85
실시예 9-2	10 kGy/h	약 18 nm	$1561/\mu\text{m}^2$	0.79
실시예 9-3	5 kGy/h	약 24 nm	$814/\mu\text{m}^2$	0.73

[0098]

[0099] Pd 나노입자의 S_f 값은 각각 0.85, 0.79, 및 0.73 으로 Pd 나노입자의 크기가 작고 형성 밀도가 높을수록 큰 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0100] <실험예 13>

[0101] 상기 실시예 5 에서 제조한, 조사한 감마선의 선량이 10 kGy/h 인 경우 Au 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선과 상기 제조예에서 제조한 SnO_2 나노선(Bare 나노선)의 NO_2 에 대한 감응 특성을 측정하여, 이를 도 21 의 (a) 및 (b) 에 도시하였다.

[0102] 구체적으로, 이격되어 있는 PIEs 상의 전극 2 개를 연결하고, 300°C 에서 30 ppm 의 NO_2 기체를 SnO_2 나노선 상에 공급하여 저항의 변화를 측정하였다. 도 21 의 (a) 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본원 실시예 5 에 따른 Au 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선은 NO_2 가 공급되자 10 초 이내에 저항의 크기가 4 배 이상 급격히 증가하였고, NO_2 의 공급을 중단하자 저항의 크기 또한 감소하였으나, 본원 제조예에서 제조한 Bare 나노선은 NO_2 의 공급 시작 후 약 500 초 동안 저항의 크기가 약 1.5 배 증가하였다.

[0103] 이와 함께, NO_2 의 농도를 달리하면서, NO_2 공급 전의 저항(R_{air})과 NO_2 공급 후의 저항(R_{gas})의 비($R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$)를 측정함으로써, 각각의 나노선의 감응성(Sensitivity)을 측정하였다. 도 21 의 (b) 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 모든 NO_2 농도 범위에 대하여 본원의 실시예 5 에 따른 Au 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선의 감응성이 본원 제조예에서 제조한 Bare 나노선의 감응성에 비하여 우수하였다.

[0104] <실험예 14>

[0105] 본원의 실시예 8 에서 제조한 Pt 나노입자가 형성된 SnO_2 나노선에 있어, 상기 Pt 나노입자의 표면적에 따른 NO_2 가스 감응 특성을 측정하여 이를 도 22 의 (a) 내지 (d) 에 도시하였다.

[0106] 구체적으로, 이격되어 있는 PIEs 상의 전극 2 개를 연결하고, 300°C 에서 30 ppm 의 NO_2 기체를 SnO_2 나노선 상에 공급하여 저항의 변화를 측정하였다. 도 22 의 (a) 는 실시예 8-3 의 Pt 나노입자가 형성된 SnO_2 나노

선의 저항의 변화, 도 22 의 (b) 는 Pt 나노입자의 실시예 8-2 의 Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 저항의 변화, 도 22 의 (c) 는 실시예 8-1 의 Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 저항의 변화를 나타낸 그래프이다. 도 22 의 (a) 내지 (c) 에서 확인할 수 있는 바와 같이, Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 S_f 값이 증가할 수록, NO₂ 가스에 감응하여 변화하는 저항의 변화 폭이 증가하였는 바, 금Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 S_f 값이 증가할수록 감응성(Sensitivity)이 우수함을 확인할 수 있었다.

[0107] 이와 함께, NO₂ 의 농도를 달리하면서, NO₂ 공급 전의 저항(R_{air})과 NO₂ 공급 후의 저항(R_{gas})의 비(R_{gas}/R_{air})를 측정함으로써, 각각의 나노선의 감응성(Sensitivity)를 측정하였다. 도 22의 (d) 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 모든 NO₂ 농도 범위에 대하여 Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 S_f 값이 증가할수록 Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 감응성이 우수하였다.

[0108] <실험예 15>

[0109] 본원의 실시예 7 내지 실시예 9 에서 각각 제조한 Au 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선, Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선, Pd 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 NO₂ 및 CO 가스 감응 특성을 측정하여 이를 도 23 의 (a) 내지 (c) 에 도시하였다.

[0110] 구체적으로, 이격되어 있는 PIEs 상의 전극 2 개를 연결하고, 300℃ 에서 30 ppm 의 NO₂ 기체를 상기 SnO₂ 나노선 상에 공급하여 저항의 변화를 측정하였다. 도 23 의 (a) 는 Au 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 저항의 변화, 도 23 의 (b) 는 Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 저항의 변화, 및 도 23 의 (c) 는 Pd 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 저항의 변화를 나타낸 그래프이다. 도 23 의 (a) 내지 (c) 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 금속 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 S_f 값이 증가할수록 NO₂ 가스에 감응하여 변화하는 저항의 변화 폭이 증가하였는 바, 금속 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 S_f 값이 증가할수록 감응성(Sensitivity)이 우수함을 확인할 수 있었다.

[0111] 이어서, 상기 실시예 8 에서 제조한 Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선 상에 CO 기체를 공급하여 저항의 변화를 측정하고, 그 결과를 도 23 의 (d) 에 도시하였다. 도 23 의 (d) 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 금속 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 S_f 값이 증가할수록 CO 가스에 감응하여 변화하는 저항의 변화 폭이 증가하였는 바, 금속 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 S_f 값이 증가할수록 감응성(Sensitivity)이 우수함을 확인할 수 있었다.

[0112] 상기 결과에서 확인할 수 있는 바와 같이, 감마선 조사선량이 증가할수록 금속 나노입자의 크기는 감소하나, 산화물 나노입자의 단위 면적 당 형성되는 금속 나노입자의 형성 밀도는 증가하게 되며, 그에 따른 가스 감응 특성은 작은 크기의 금속 나노입자가 산화물 나노선 표면에 고르게 분포될수록 향상되는 것을 알 수 있다.

[0113] 한편, 본원의 실시예 7 내지 실시예 9 에서 각각 제조한 Au 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선, Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선, Pd 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 NO₂ 공급 전의 저항(R_{air})과 1ppm 농도의 NO₂ 공급 후의 저항(R_{gas})의 비(R_{gas}/R_{air})를 측정함으로써, 각각의 나노선의 감응성(Sensitivity)를 측정하여 이를 도 24 에 도시하였다. 도 24 에서 확인할 수 있는 바와 같이, S_f 값이 증가할수록 각각의 나노선의 감응성(Sensitivity)이 증가하였다.

[0114] 상기 실험예에서 측정한 실험값을 이용하여 상기 금속 나노입자의 표면적(S_{np})과 상기 산화물 나노선의 표면적(S_{nw})의 비(S_f)를 예상할 수 있는 식을 도출할 수 있으며, 도출된 식을 통해 최종적으로 금속 나노입자 표면적과 산화물 나노선의 표면적의 비(S_f)를 구할 수 있다. 즉, 산화물 나노선과 귀금속 나노입자의 표면적 비(S_f)를 변수인 금속염 전구체 농도(C), 감마선의 조사선량(D), 및 감마선의 조사시간(t) 중 두 조건을 고정시킨 후, 나머지 한 조건에 대한 값을 예측할 수 있다.

[0115] 구체적으로, 상기 S_f 는 금속염 전구체 농도(C), 감마선의 조사선량(D), 및 감마선의 조사 시간(t) 의 함수[S_f

= f{농도(C), 조사선량(D), 조사시간(t)}로 나타낼 수 있고, 또한 상기 식 2 $\{S_f = (4\pi r^2/2) \times \rho\}$ 로서 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 실시예 8 에서 제조된 Pt 나노입자가 형성된 SnO₂ 나노선의 실험값(실험예 11 의 표 2 의 값)을 이용하여, 감마선 조사선량(D)과 Pt 나노입자 지름(d)에 대한 관계식 "d = -1.3D + 33.67" 을 구할 수 있고 (도 25 참조), 감마선 조사선량(D)과 Pt 나노입자의 형성 밀도(ρ)에 대한 관계식 " $\rho = 196.6D - 427$ " 을 구할 수 있다 (도 26 참조).

[0116] 상기 도출된 관계식, 금속 나노입자의 직경(d)과 금속 나노입자의 형성 밀도(ρ)를 상기 식 2 $\{S_f = (4\pi r^2/2) \times \rho\}$ 에 대입하게 되면 감마선의 조사선량(D)에 따른 금속 나노입자 표면적과 산화물 나노선의 표면적의 비(S_f)를 구할 수 있다. 또한, 귀금속 나노입자의 크기와 나노입자의 형성 밀도를 결정하는 다른 변수 {금속염 전구체의 농도(C), 조사 시간(t)}에 대해서도 같은 방법으로 예상을 할 수 있다.

[0117] 이상, 구현예 및 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

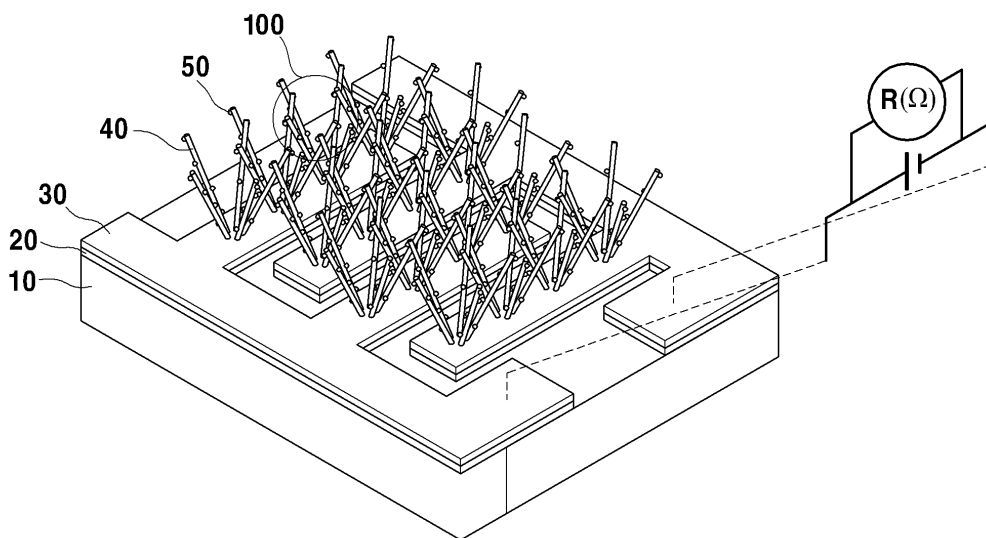
부호의 설명

[0118]

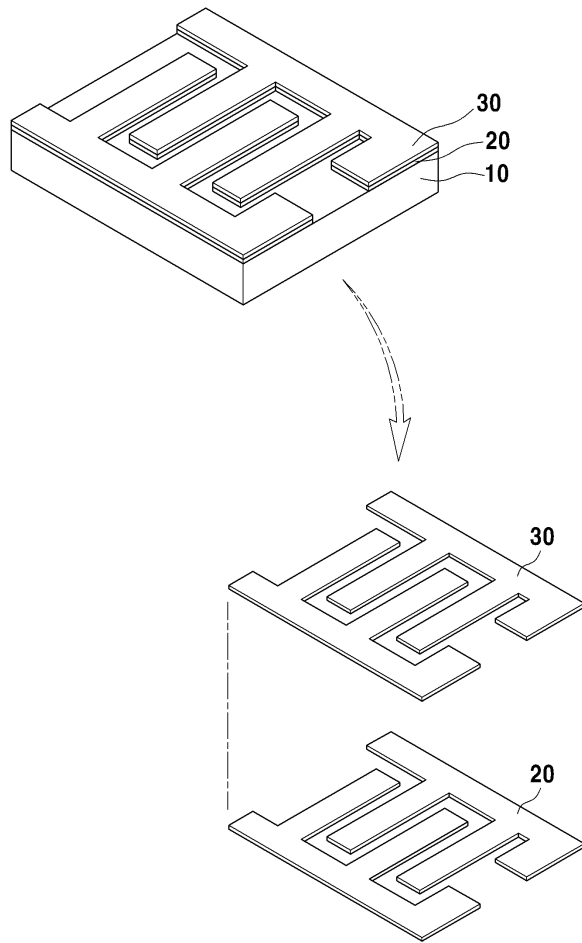
10: 기판	20: 전극
30: 촉매층	40: 산화물 나노선
50: 금속 나노입자	60: 금속염 전구체-함유 용액
70: 감마선	100: 센서부

도면

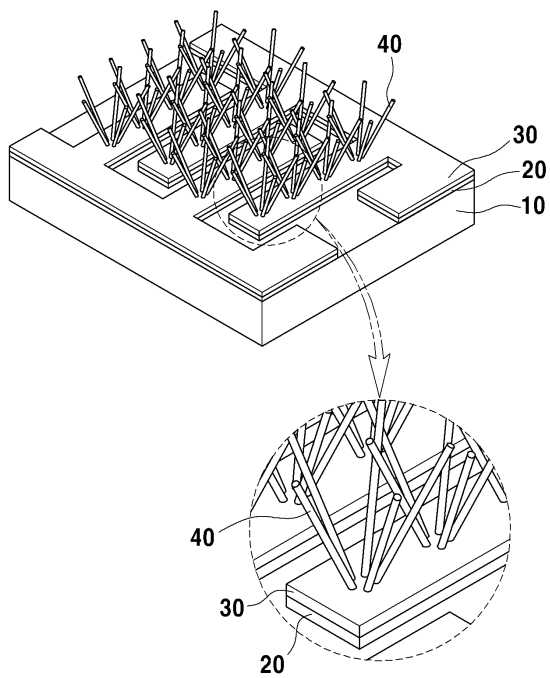
도면1



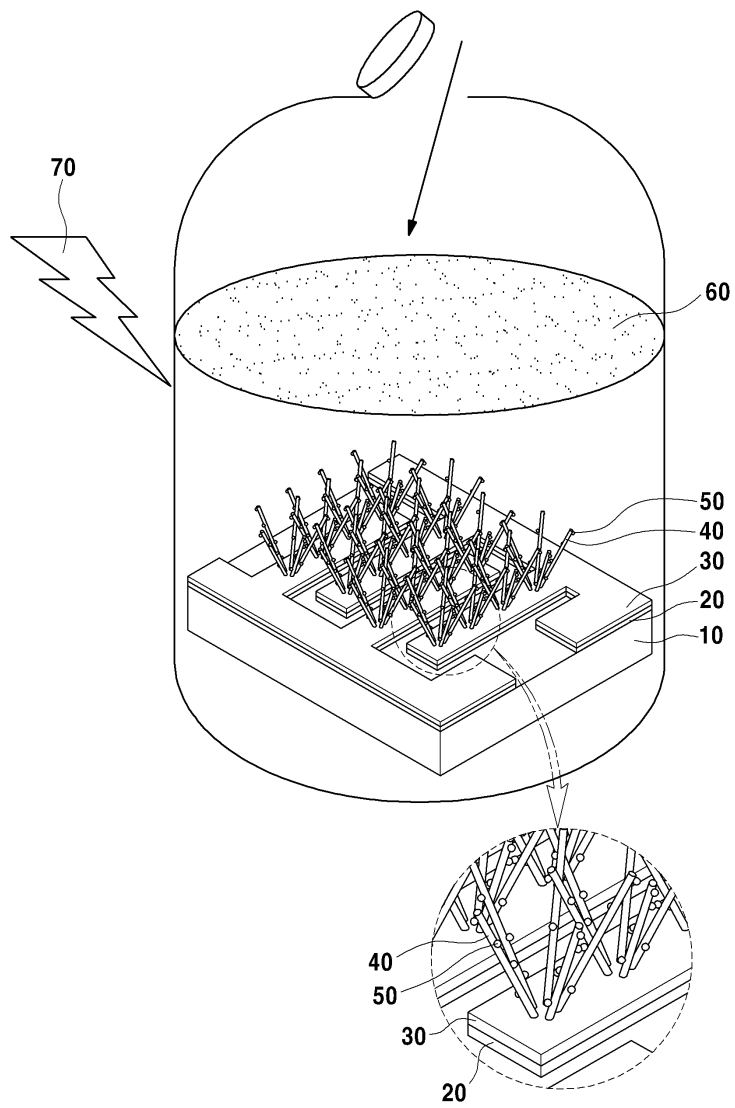
도면2a



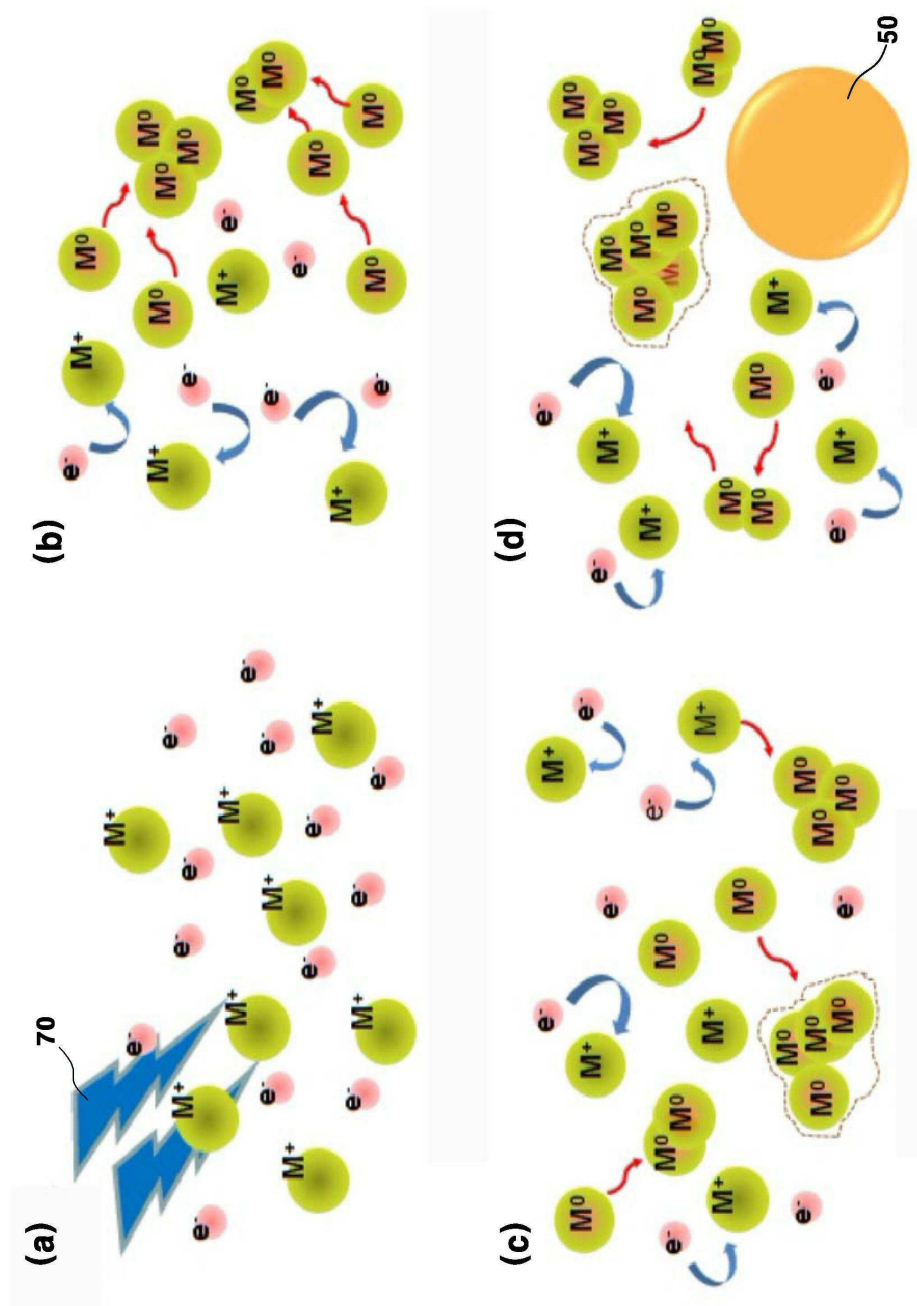
도면2b



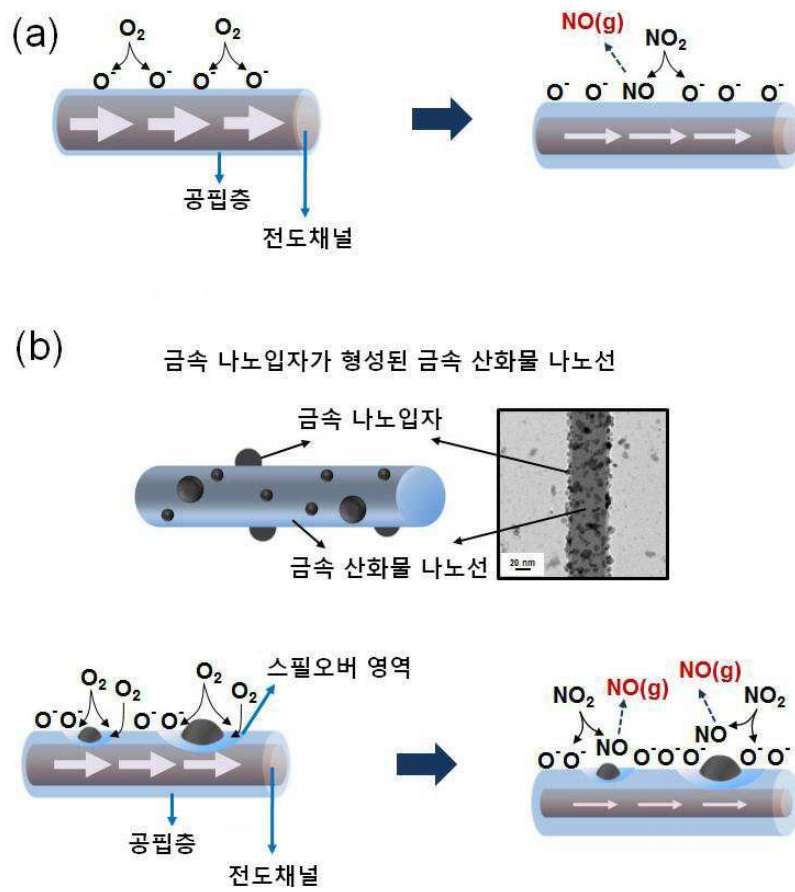
도면2c



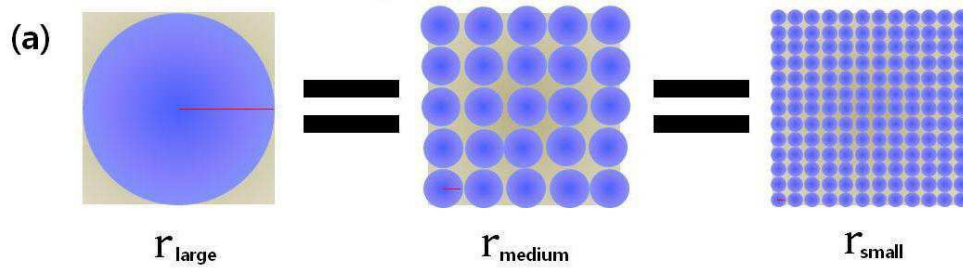
도면3



도면4



도면5



$$S_f = \frac{4\pi r_l^2}{2} \times \frac{\#}{A(\mu m^2)}$$

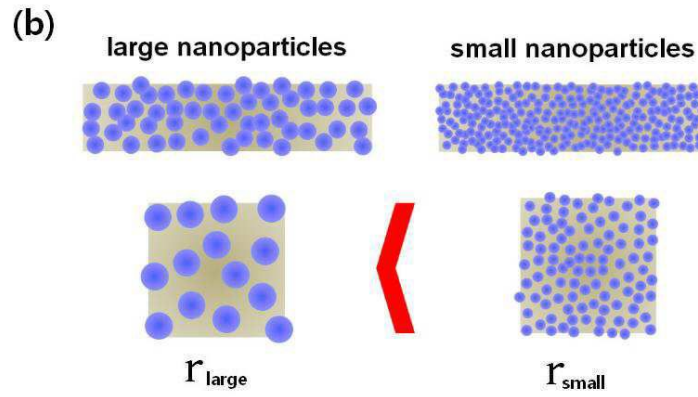
$$S_f = \frac{S_{np}}{S_{nw}}$$

$$S_f = \frac{4\pi r^2}{2} \times \frac{\#}{A(\mu m^2)}$$

$$S_f = \frac{S_{np}}{S_{nw}}$$

$$S_f = \frac{4\pi r^2}{2} \times \frac{\#}{A(\mu m^2)}$$

$$S_f = \frac{S_{np}}{S_{nw}}$$



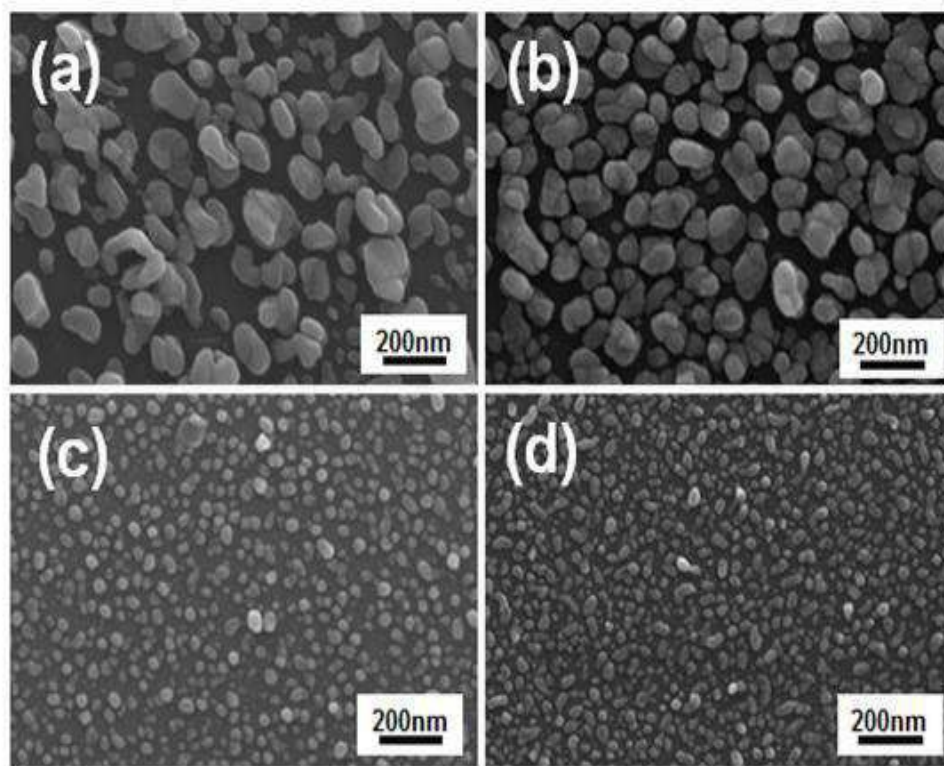
$$S_f = \frac{4\pi r_l^2}{2} \times \frac{\#}{A(\mu m^2)}$$

$$S_f = \frac{S_{np}}{S_{nw}}$$

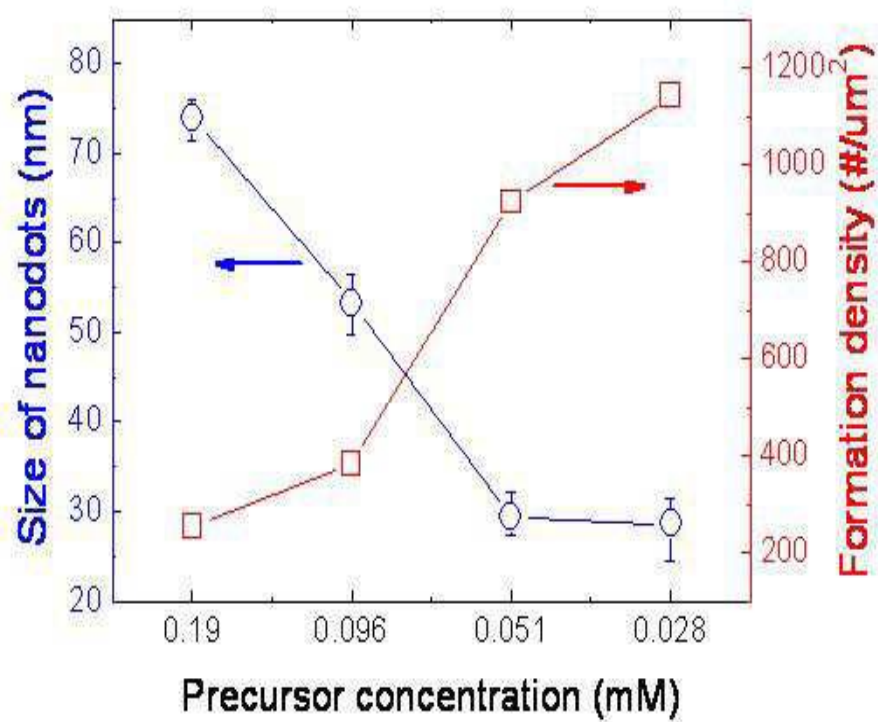
$$S_f = \frac{4\pi r_s^2}{2} \times \frac{\#}{A(\mu m^2)}$$

$$S_f = \frac{S_{np}}{S_{nw}}$$

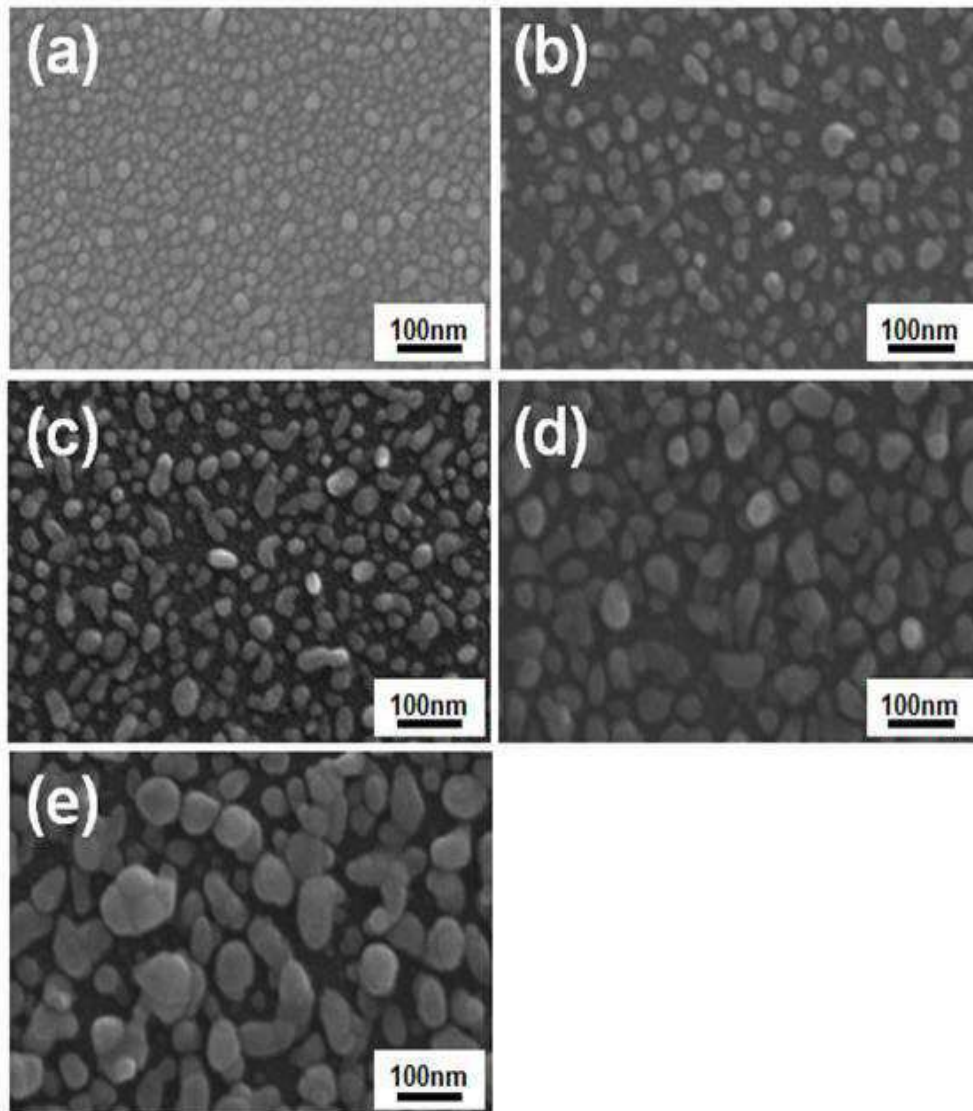
도면6



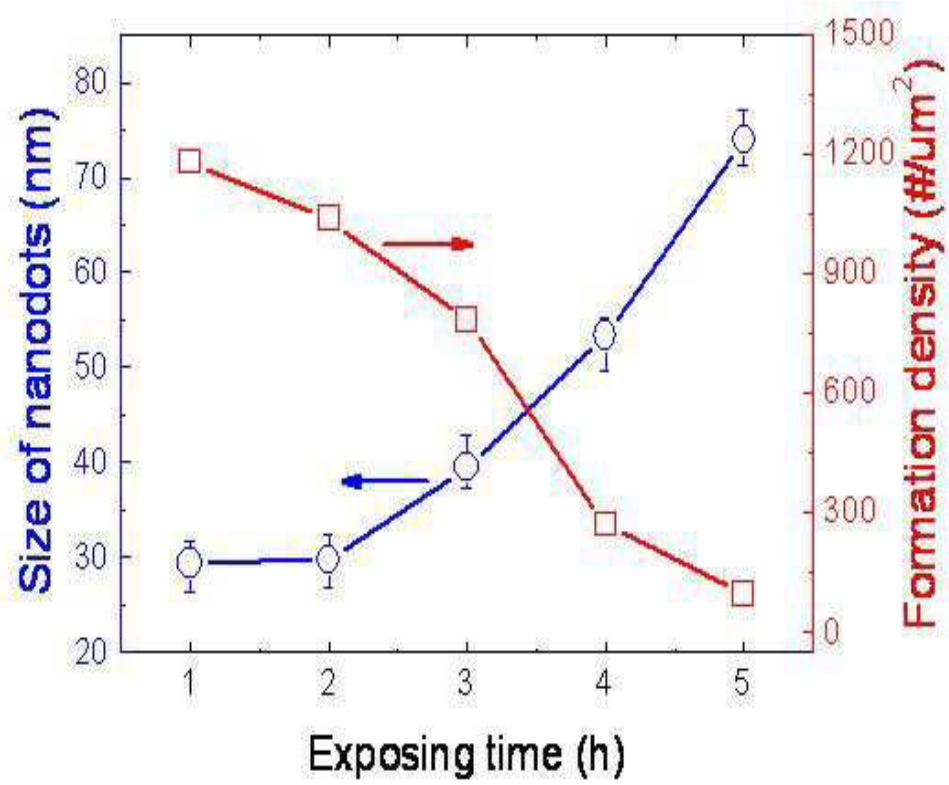
도면7



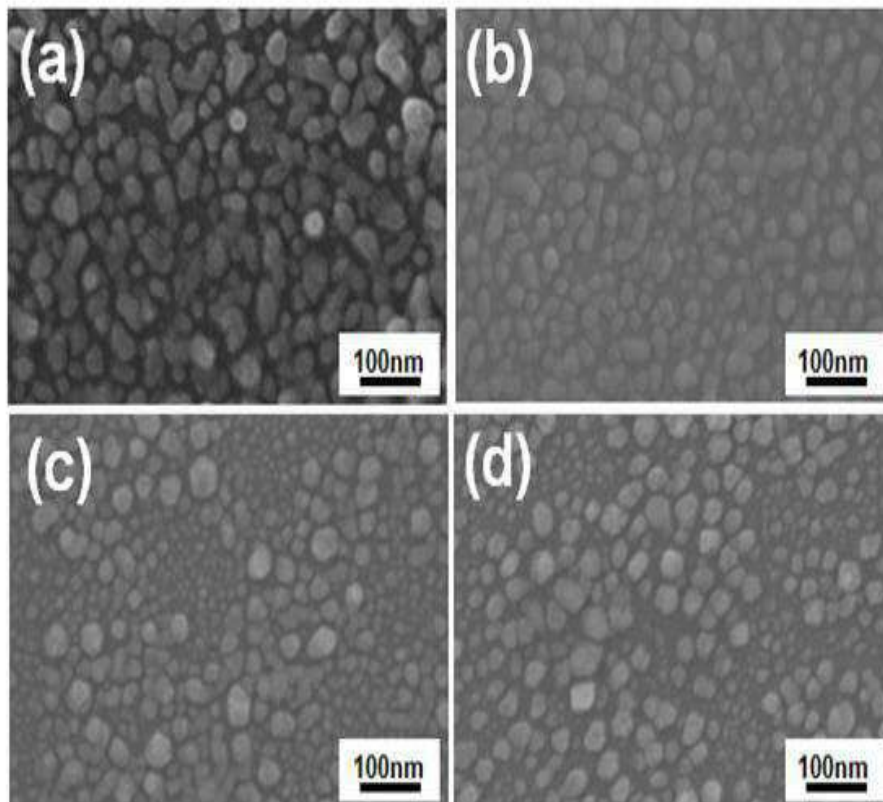
도면8



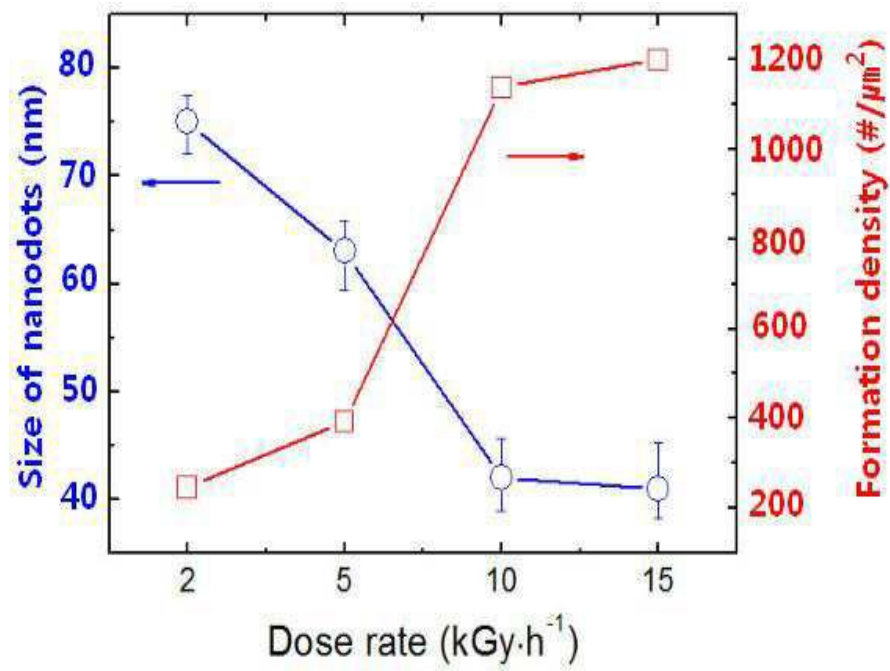
도면9



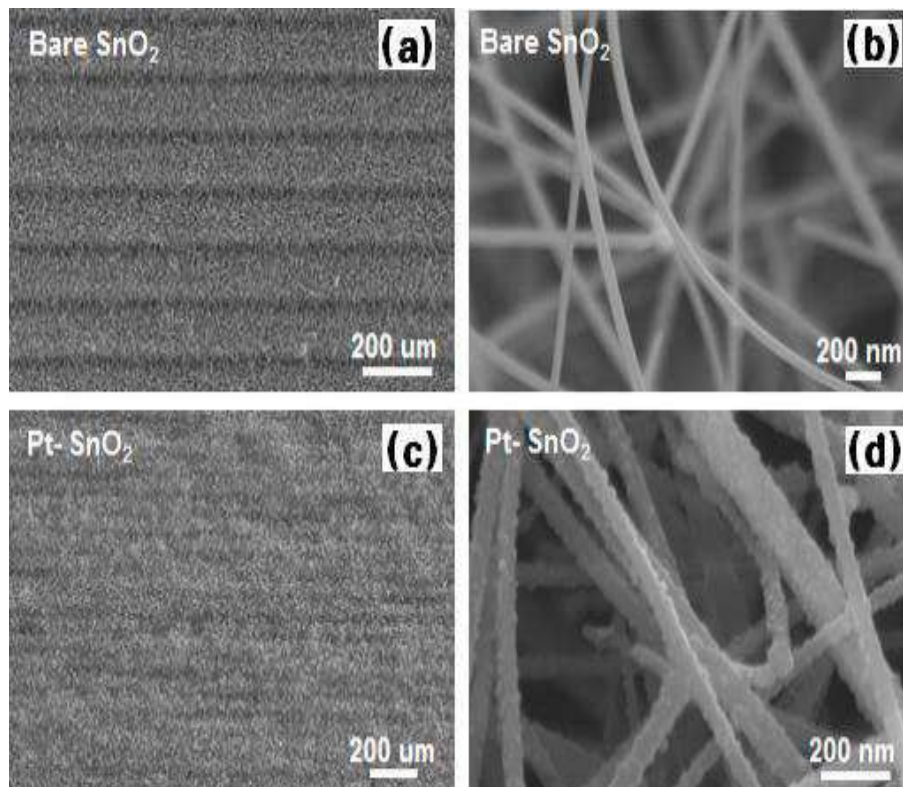
도면10



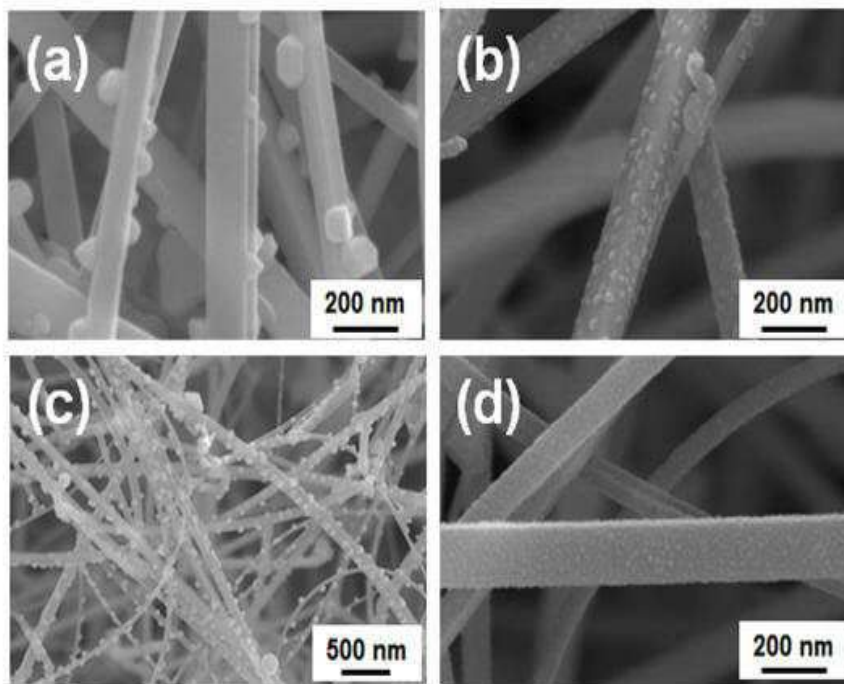
도면11



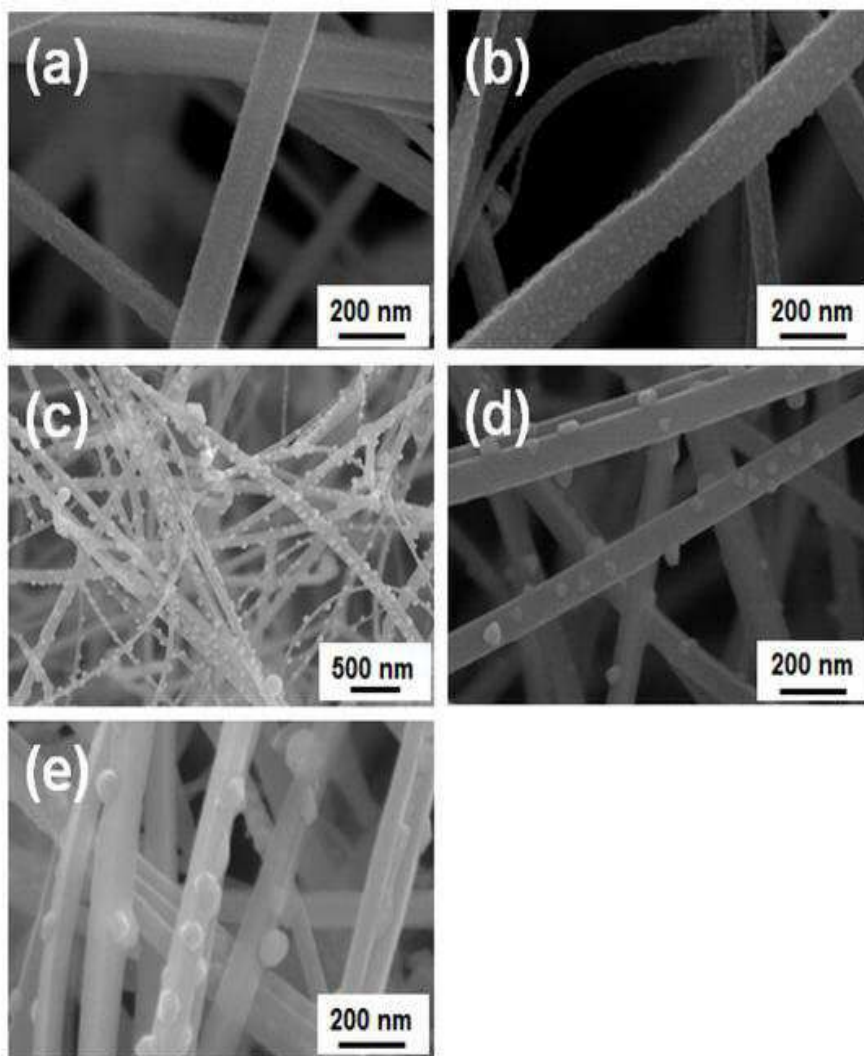
도면12



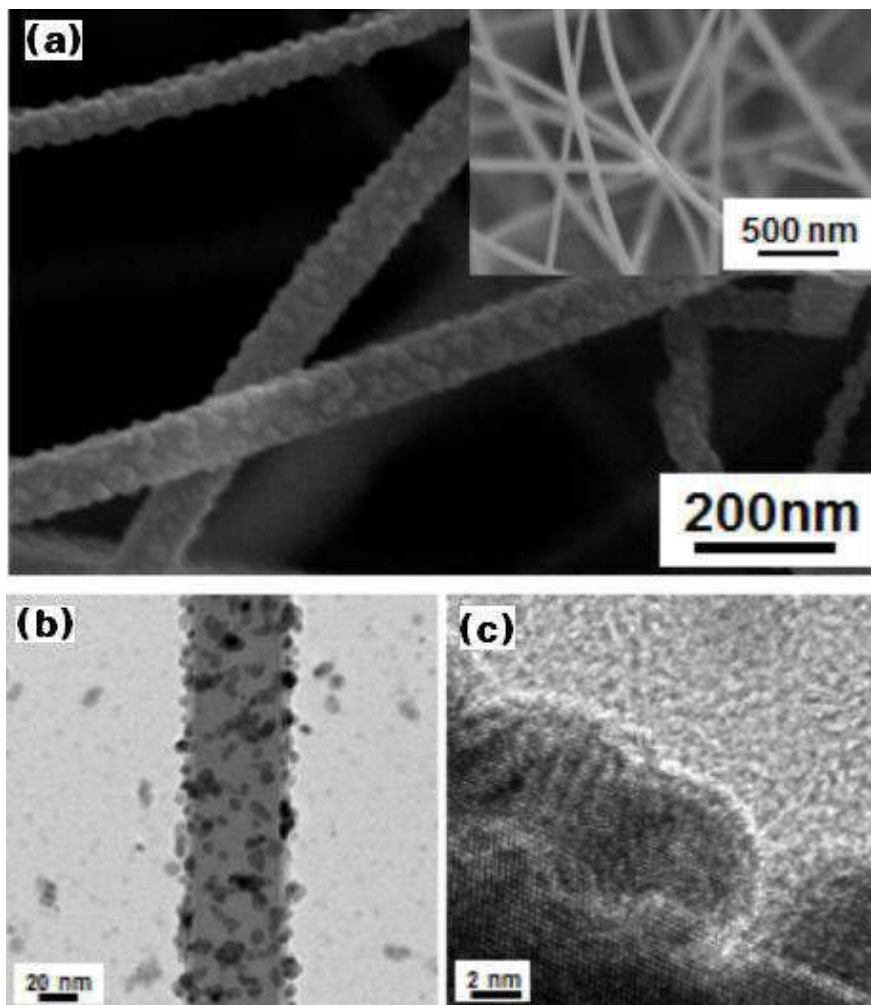
도면13



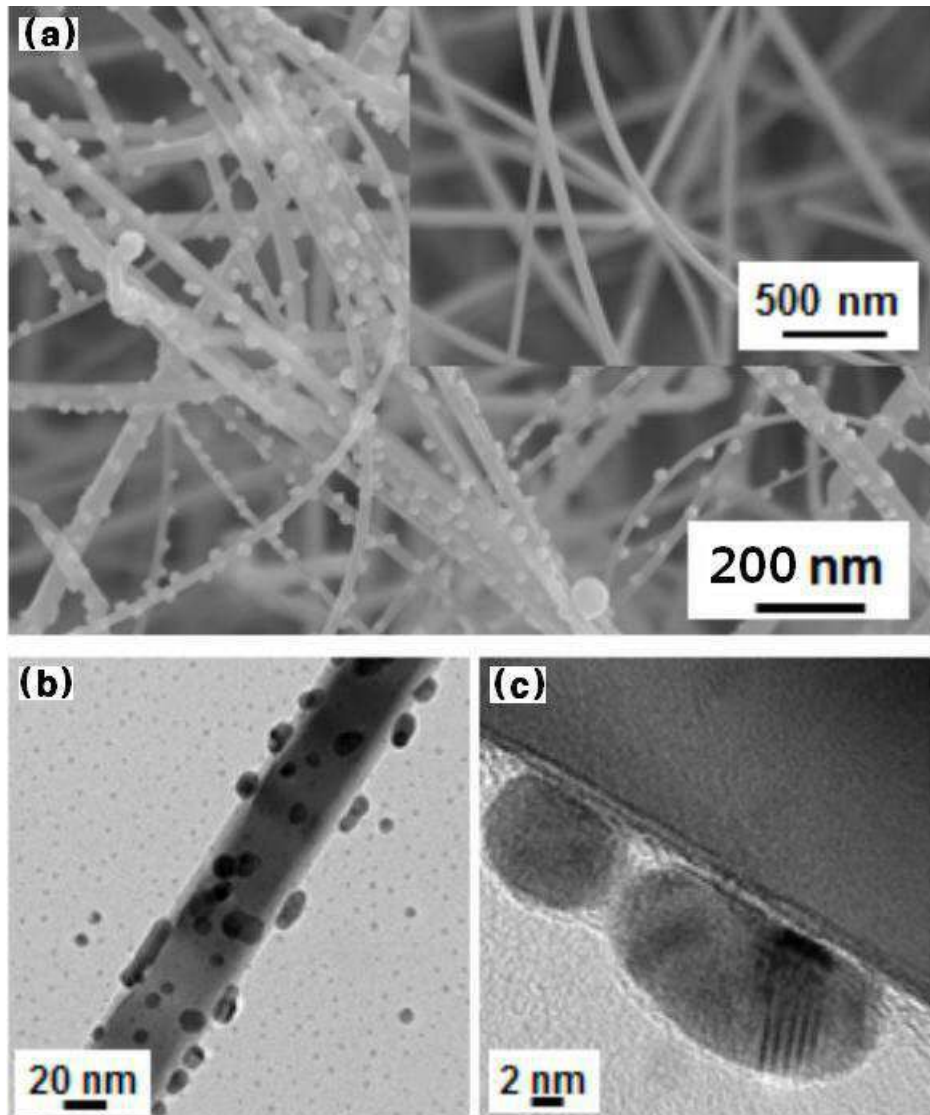
도면14



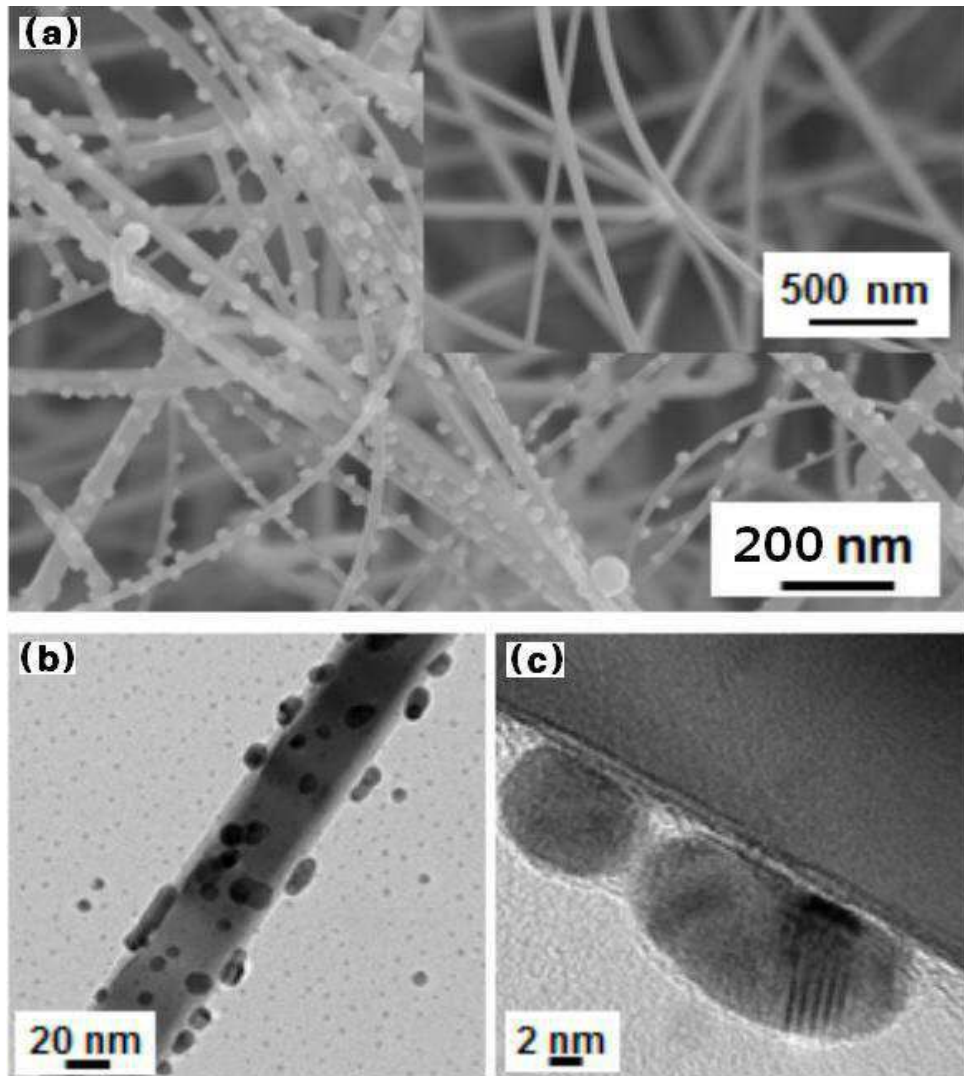
도면15



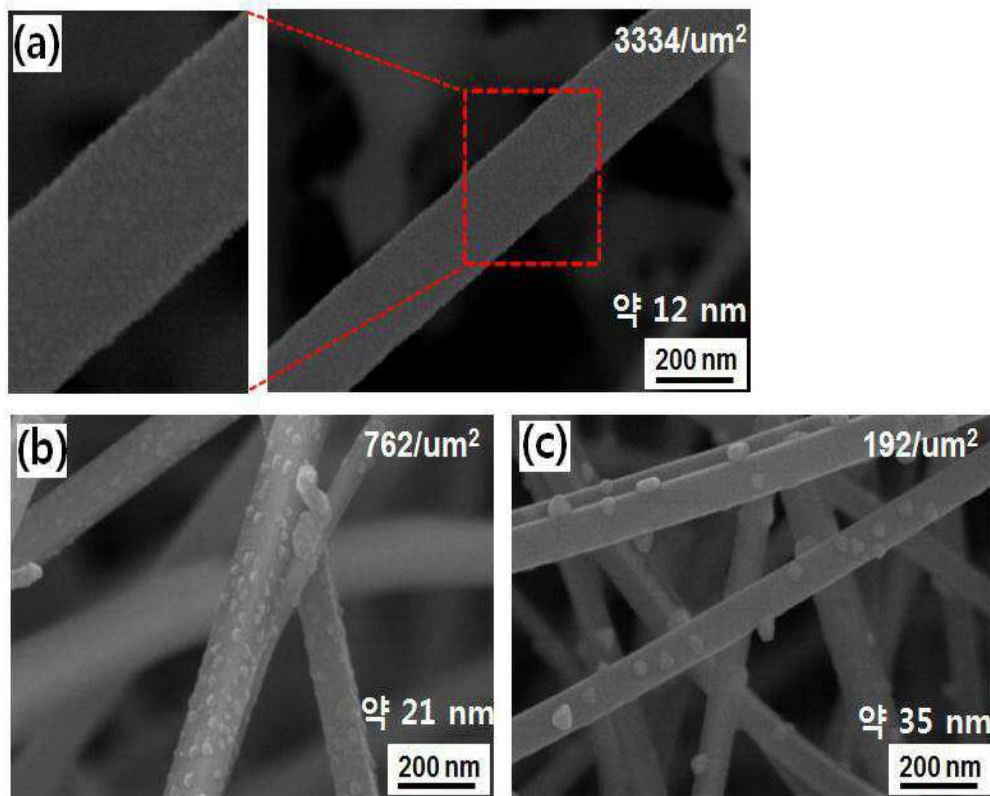
도면16



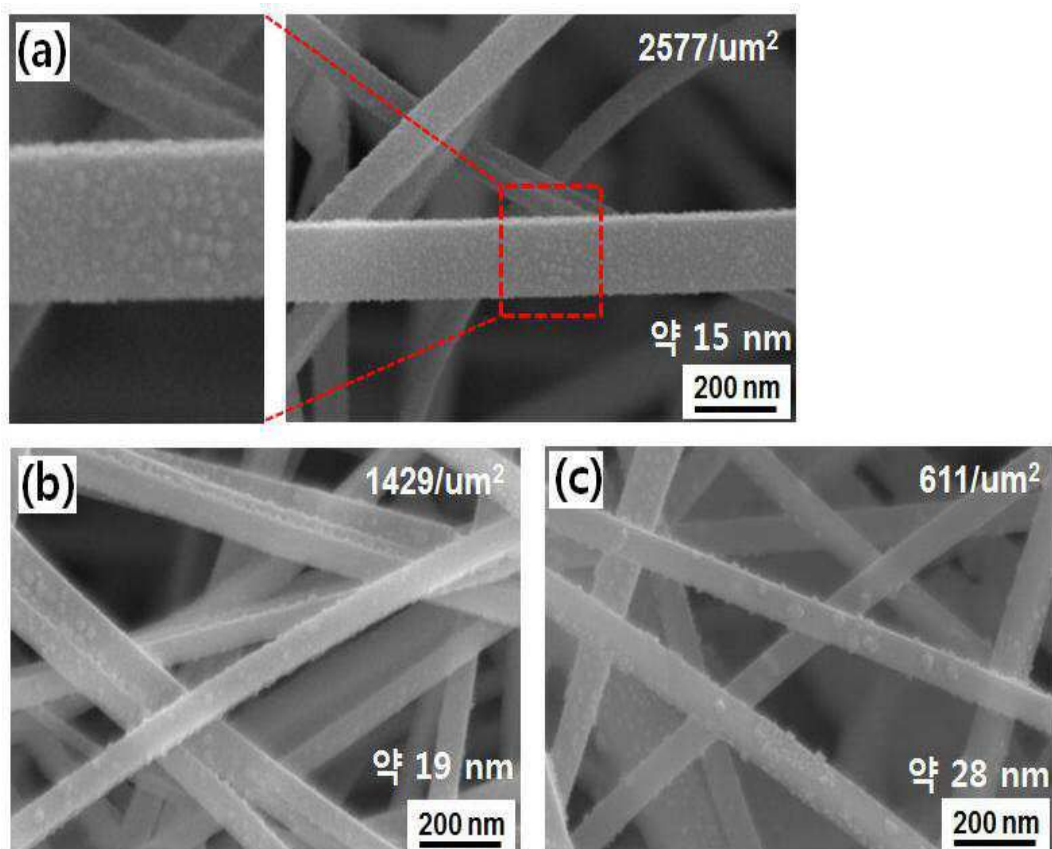
도면17



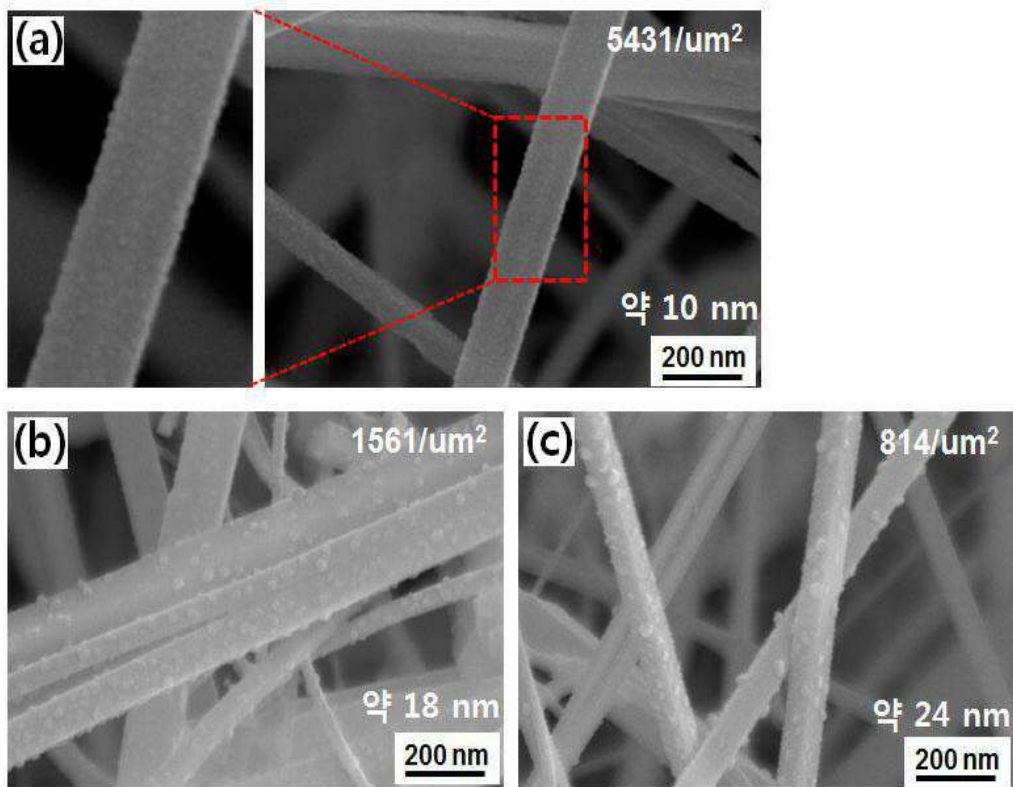
도면18



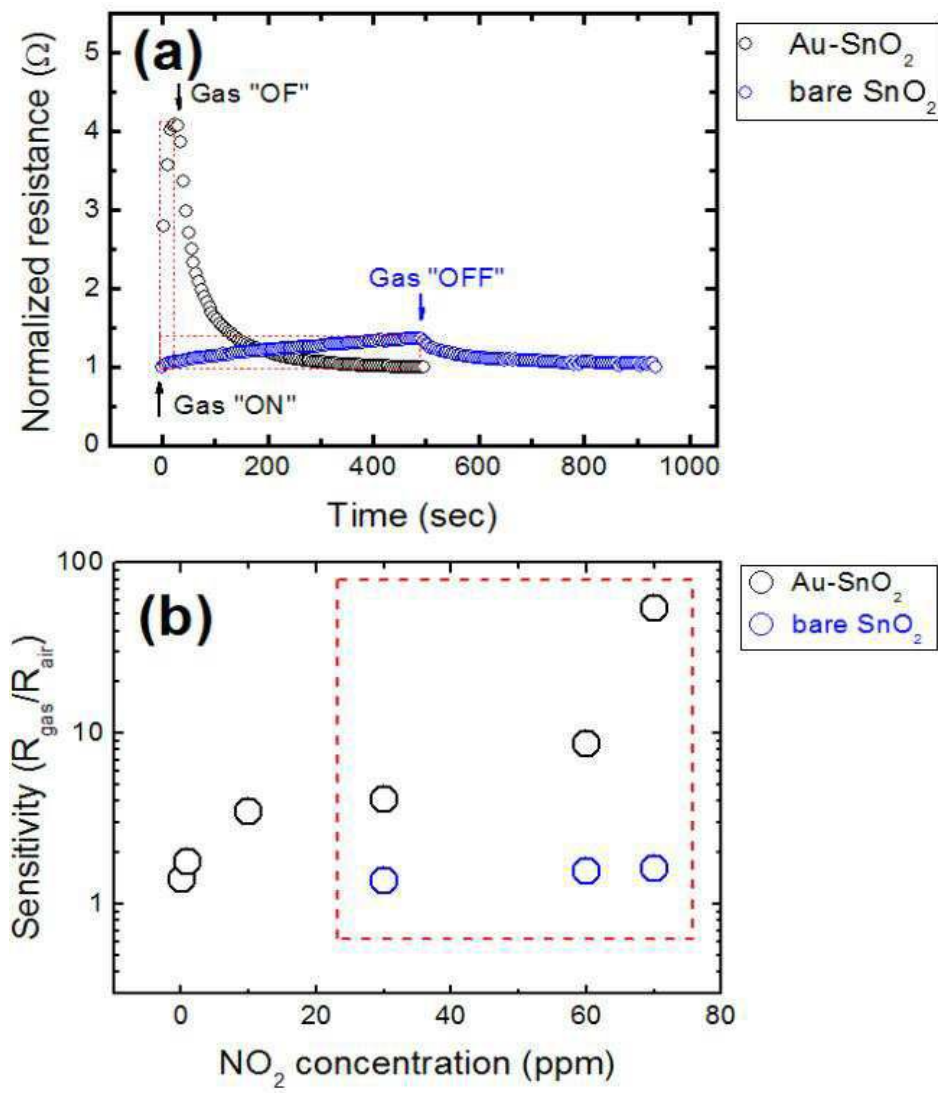
도면19



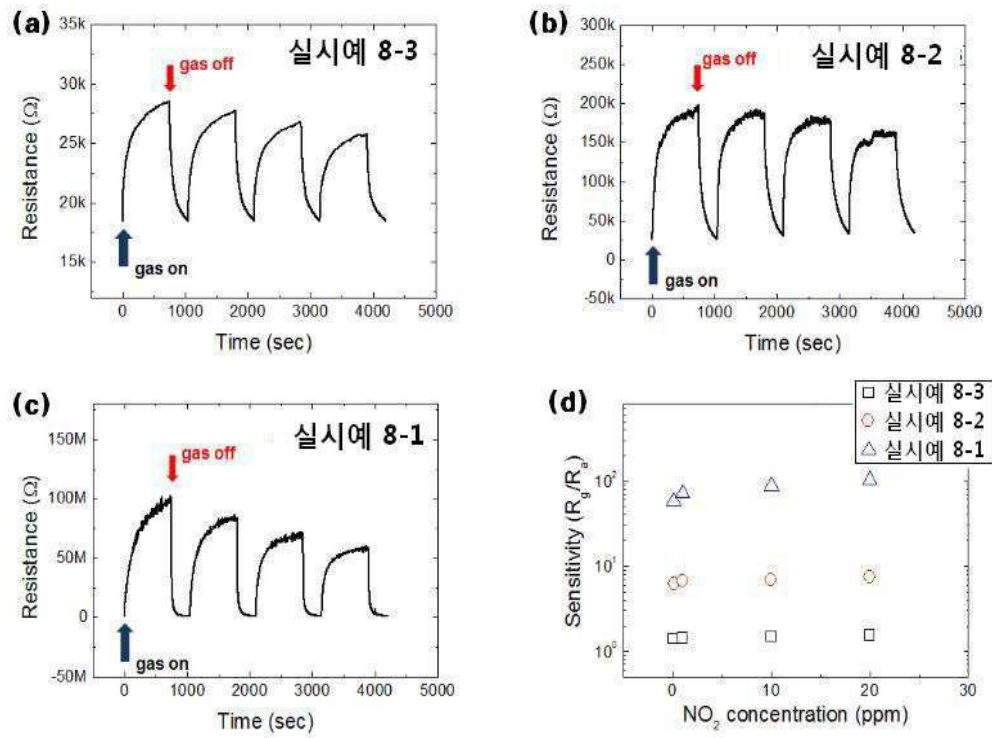
도면20



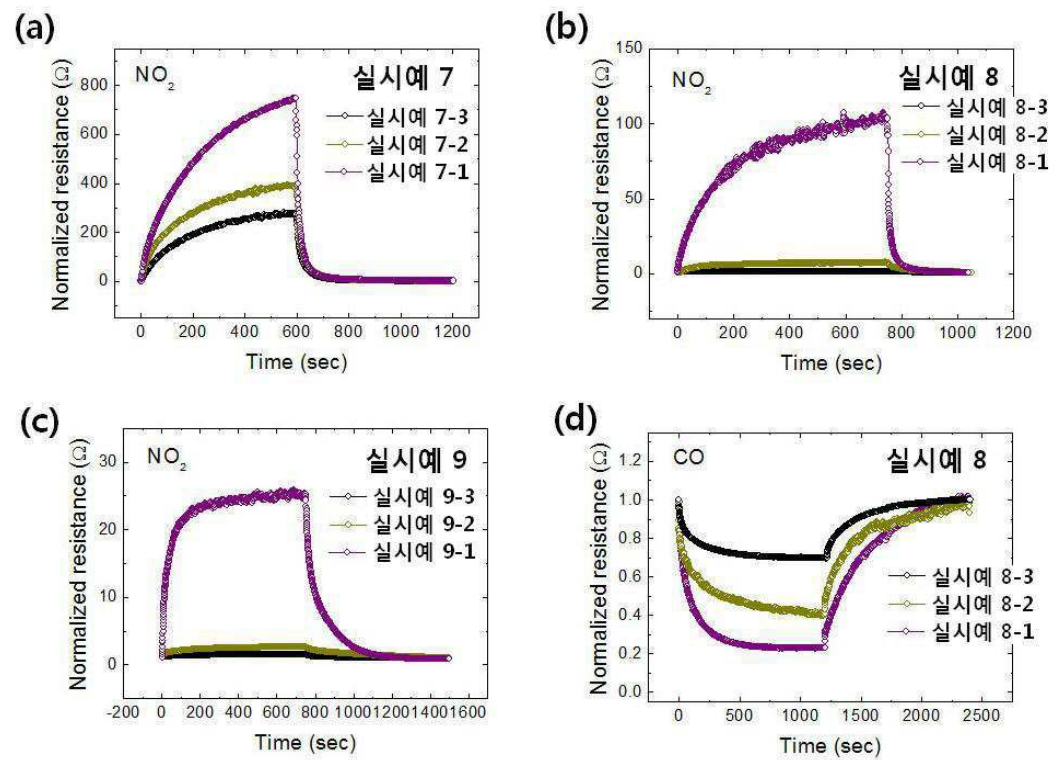
도면21



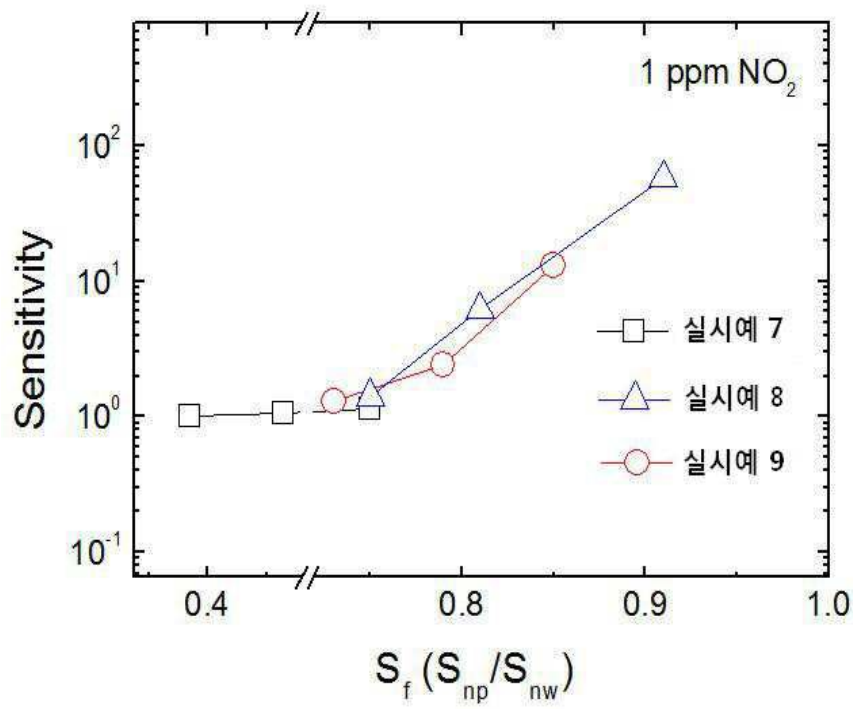
도면22



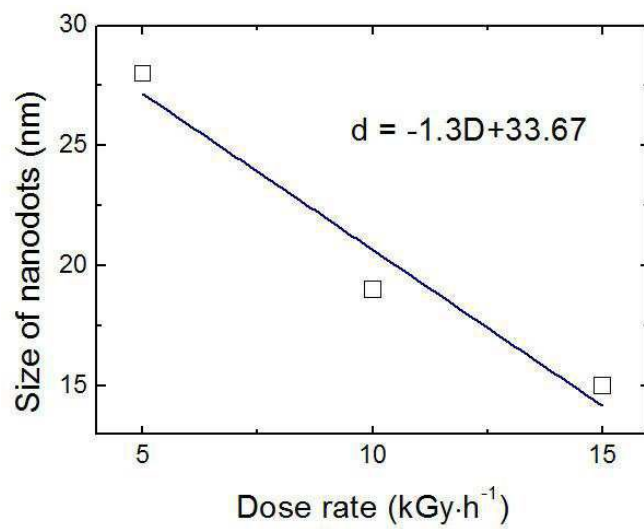
도면23



도면24



도면25



도면26

