(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년01월23일
(11) 등록번호 10-1698680
(24) 등록일자 2017년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/407 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/4071 (2013.01)
G01N 27/4074 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0119146
(22) 출원일자 2015년08월24일
심사청구일자 2015년08월24일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110056694 A
KR1020140074269 A
KR1020110000917 A
KR1020060094664 A

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
최경진
충청북도 청주시 흥덕구 오송읍 오송생명3로 87 504동 1702호 (연제리,모아미래도아파트)
박원일
서울특별시 광진구 아차산로49길 48-4, 202호
김수한
부산광역시 남구 오륙도로 85, 105동 3806호
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 정승두

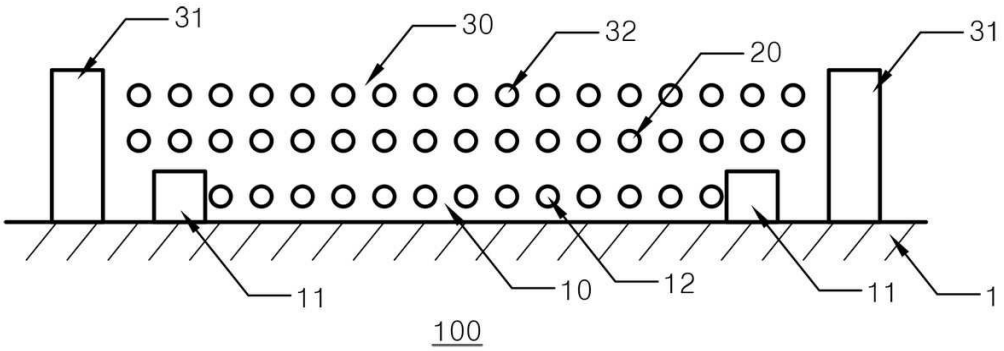
(54) 발명의 명칭 **고선택도 및 고감도 가스 센서 소자**

(57) 요 약

본 발명은 2개의 센서쌍을 기반으로 흡착된 가스의 선택성을 향상시킴과 동시에 고감도 특성을 갖는 고선택도 및 고감도 가스 센서 소자를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 고선택도 및 고감도 가스 센서 소자에 있어서, 베이스; 상기 베이스 상단에 형성되는 하단 센서; 상기 하단 센서 상단에 형성되는 절연층; 및 상기 절연층 상단에 형성되는 상단 센서;를 포함하되, 상기 상단 센서 및 하단 센서의 반응비에 의하여 가스를 감지하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G01N 27/4075 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711015383
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 나노·소재기술개발
연구과제명 III족 비소계 이종접합 구조 나노선 기반의 광전변환효율 10급 태양전지 개발
기 여 율 1/1
주관기관 울산과학기술대학교
연구기간 2014.09.01 ~ 2015.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

고선택도 및 고감도 가스 센서 소자에 있어서,

베이스;

상기 베이스 상단에 형성되는 하단 센서;

상기 하단 센서 상단에 형성되는 절연층; 및

상기 절연층 상단에 형성되는 상단 센서;를 포함하되,

상기 상단 센서는 직접 흡착된 가스 분자와 반응하고, 상기 하단 센서는 직접 가스 분자와의 접촉은 이루어지지 않고, 상기 상단 센서를 통하여 반응되는 가스 분자의 분극 또는 이온화에 따른 자기장과 반응하는 것이고,

상기 상단 센서 및 하단 센서의 반응도의 비에 의하여 가스를 감지하는 것을 특징으로 하는 고선택도 및 고감도 가스 센서 소자.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 하단 센서는 단일에서 수 원자층 두께의 2차원 평면 형태이며, 재질은 그래핀 또는 MX2(M=Ti, Zr, V, Ta, Mo, W, X=S, Se 조합)의 분자식을 가지는 TMDC(transition metal dichalcogenide)를 포함하는 것을 특징으로 하는 고선택도 및 고감도 가스 센서 소자.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 상단 센서는 단일에서 수 원자층 두께의 2차원 평면 형태로 형성되며, 재질은 그래핀 또는 TMDC를 포함하는 것을 특징으로 하는 고선택도 및 고감도 가스 센서 소자.

청구항 4

청구항 2 또는 청구항 3에 있어서, 상기 절연층은 절연재질로 구성되며, 단일에서 수 원자층 두께의 2차원 평면으로 구성되는 것을 특징으로 하는 고선택도 및 고감도 가스 센서 소자.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 하단 센서와 상기 상단 센서는 복수의 전극을 더 포함하며, 상기 하단 센서 전극과 상기 상단 센서 전극은 베이스 평면에서 90도로 배치되는 것을 특징으로 하는 고선택도 및 고감도 가스 센서 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고선택도 및 고감도 가스 센서 소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 두개의 센서쌍을 갖는 고선택도 및 고감도 가스 센서 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 독성 가스나 환경적으로 유해한 가스 등을 감지하는 가스 센서는 다양한 분야에 사용되고 있어 이에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.

[0003] 특히 가스 감응 물질로서 금속 산화물 박막을 사용하는 반도체식 가스 센서의 경우에는 반도체 산업의 발달에 힘입어 다양한 연구들이 진행되고 있다.

[0004] 상기와 같은 반도체식 가스 센서는 기판과, 상기 기판 상에 형성된 전극, 및 상기 전극 상에 형성된 가스 감지층을 포함하여 구성되며, 이때, 기판은 실리콘이나 알루미나로 구성되고, 전극은 백금이나 금 등의 귀금속으로 구성되고, 상기 가스 감지층은 금속 산화물 박막으로 구성된다.

[0005] 상기 반도체식 가스 센서는 금속 산화물 박막 표면에서 가스 분자의 흡착 및 산화/환원 반응에 의한 금속 산화물 박막의 전기적 저항 변화를 이용하여 가스의 종류나 농도 등을 감지하며, 이때 가스 감응 물질로서의 금속 산화물은 일반적으로 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO2), 산화텅스텐(WO3) 산화티타늄(TiO2) 및 산화인듐(In2O3) 등의 금속 산화물 반도체 물질이 사용된다.

[0006] 그리고 최근에는, 상기 가스 감지층의 비표면적 증가를 통해 가스 감응도를 향상시키기 위한 노력이 시도되고 있으며, 대표적으로 가스 감지층을 나노구조체로 형성한 기술로서, 공개특허 제2010-0067972호 및 공개특허 제2011-0056694호를 들 수 있으며, 상기 특허에는 가스 감지층을 나노섬유로 구성한 반도체식 가스 센서가 개시되어 있다.

[0007] 상기 특허에 개시된 반도체식 가스 센서는 그 동작 원리가 간편하고 부피가 작으며, 제조 비용이 저렴하여 기존의 전기화학식이나 광학식 가스 센서를 대체할 수 있을 것으로 큰 기대를 모으고 있다.

[0008] 상기 특허는 센서 구조 자체에서 우수한 특성을 나타내고 있으나, 가스를 감지하는 입장에서 살펴보면, 센서에서 출력하는 값은 가스 감지층에 흡착된 가스 분자의 종류와 수에 의하여 결정되기 때문에 두 변수를 분리하여 해석하기가 어려운 단점이 있다.

[0009] 상기와 같은 단점을 극복하기 위하여 다수의 센서가 결합된 센서 어레이를 사용하고, 데이터를 분석처리 하여 가스분자의 종류를 가려내는 패턴인식 방법이 주로 이용되고 있으나, 실시간 모니터링이 힘들고 소형화가 어려워 휴대성이 취약하다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 단점을 극복하기 위하여 안출된 것으로, 2개의 센서쌍을 기반으로 흡착된 가스의 선택성을 향상시킴과 동시에 고감도 특성을 갖는 고선택도 및 고감도 가스 센서 소자를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 고선택도 및 고감도 가스 센서 소자에 있어서, 베이스; 상기 베이스 상단에 형성되는 하단 센서; 상기 하단 센서 상단에 형성되는 절연층; 및 상기 절연층 상단에 형성되는 상단 센서;를 포함하되, 상기 상단 센서 및 하단 센서의 반응비에 의하여 가스를 감지하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 바람직하게는, 상기 하단 센서는 단일에서 수 원자층 두께의 2차원 평면 형태이며, 재질은 그래핀 또는 MX2(M=Ti, Zr, V, Ta, Mo, W, X=S, Se 조합)의 분자식을 가지는 TMDC(transition metal dichalcogenide)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 바람직하게는, 상기 상단 센서는 단일에서 수 원자층 두께의 2차원 평면 형태로 형성되며, 재질은 그래핀 또는 TMDC를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 바람직하게는, 상기 절연층은 절연재질로 구성되며, 단일에서 수 원자층 두께의 2차원 평면으로 구성되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 더욱 바람직하게는, 상기 하단 센서와 상기 상단 센서는 복수의 전극을 더 포함하며, 상기 하단 센서 전극과 상기 상단 센서 전극은 베이스 평면에서 90도로 배치되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 고선택도 및 고감도 가스 센서 소자는 하부에 위치하는 하단 센서, 상기 하단 센서 상단에 위치하는 절연층, 상기 절연층 상단에 위치하는 상단 센서를 포함하여 구성되어, 상기 상단 센서는 가스 분자의 종류와 수에 따라 반응하고, 상기 하단 센서는 상기 상단 센서를 통하여 반응되는 가스 분자들의 분극 또는 이온화에 따른 자기장에 반응하도록 구성하여, 상기 상단 센서와 하단 센서의 반응비를 이용하여 가스를 감지하는 경우, 가스 분자 수에 따른 반응을 상쇄할 수 있으므로, 가스 분자 종류에만 빠르고 고감도로 반응하는 가스 센서 소자를 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명에 따른 고감도 가스 센서 소자의 단면도이며,

도 2는 도 1의 사시도이며,

도 3은 도 1의 가스를 감지하는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부한 도면을 참조하여 구체적으로 설명한다.

[0019] 본 발명에 따른 고선택도 및 고감도 가스 센서 소자(100)는 도 1에 도시된 바와 같이, 베이스(1), 상기 베이스(1) 상단에 위치하는 하단 센서(10), 상기 하단 센서(10) 상단에 위치하는 절연층(20) 및 상기 절연층(20) 상단에 위치하는 상단 센서(30)를 포함하여 구성된다.

[0020] 상기 베이스(1)는 다른 부재를 지지하는 역할을 하며, 또한 상기 센서(10, 30)의 신호 출력을 위한 배선 등이 위치하는 것으로, 통상의 센서 베이스와 동일하게 구성한다.

[0021] 상기 하단 센서는(10)는 양끝단에 형성되는 전극(11)과 상기 전극(11) 사이를 연결하는 감지부(12)를 포함하여 구성된다.

[0022] 상기 감지부(12)는 단일에서 수 원자층 두께의 2차원 평면 형태로 형성되며, 상기 감지부(12)의 재질은 그래핀 또는 MX2(M=Ti, Zr, V, Ta, Mo, W, X=S, Se 조합)의 분자식을 가지는 TMDC(transition metal dichalcogenide)를 포함하여 구성된다.

[0023] 상기 감지부(12)는 후술하는 상단 센서(30)에 부착된 가스 분자의 분극, 이온화 정도에 따라 발생하는 전기장에 반응하는 것을 그 목적으로 하므로, 상기의 재질이 바람직하다.

[0024] 이때 상기 전극(11)에는 외부에 신호가 인출되는 와이어가 연결된다.

[0025] 한편, 상기 하단 센서(10) 상단에는 절연층(20)이 위치한다.

[0026] 상기 절연층(20) 역시 단일에서 수 원자층 두께의 2차원 평면으로 구성된다.

[0027] 상기 절연층(20)은 상단 센서(30)와 하단 센서(10) 사이에 전기적 절연성을 유지하기 위한 구성으로 전기적 절연성을 가지는 어떠한 재질로 구성될 수 있으므로, 절연특성이 있으면서 단일에서 수 원자층으로 형성할 수 있는 어떠한 재질로도 구성할 수 있다.

[0028] 한편, 상기 절연층(20) 상단에는 상단 센서(30)가 위치한다. 상기 상단 센서(30) 역시 복수의 전극(31)과 상기 복수의 전극(31)에 연결되는 감지부(32)를 포함하여 구성된다.

[0029] 상기 전극(31)은 외부에 와이어링에 외부와 전극적 연결을 위한 구성이며, 상기 감지부(32)는 가스 분자와 반응하는 역할을 한다.

[0030] 상기 감지부(32) 가스 분자와 직접 반응하는 역할을 하며, 역시 단일에서 수원자층 두께의 2차원 평면 형태로 형성되며, 상기 감지부(32)의 재질은 그래핀 또는 TMDC의 조합으로 구성되는 것이 바람직하다.

[0031] 이때 상기 전극(31)은 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 하단 센서(10)의 전극(11)과 간섭을 피하기 위하여 90도로 회전된 상태에 위치하는 것이 소자 제작 측면에서 유리한다.

[0033] 본 발명에 따른 고선택도 및 고감도 가스 센서 소자(100)는 상기한 바와 같이, 상단 센서(30), 절연층(20) 및 하단 센서(10)를 포함하는 이중 센서 구조로 구성되며, 각 센서(20, 30)는 원자 두께로 배열되는 2차원 형태의

감지부(12, 32)를 포함하여 구성된다.

[0034] 상기 센서 소자(100)는 베이스(1)에 먼저 하단 센서(10)를 형성하고, 상기 하단 센서(10) 상단에 원자 두께의 절연층(20)을 형성한 후, 마지막으로 상단 센서(30)를 형성하여 제조할 수 있다.

[0035] 여기서, 두개의 센서쌍 중 상단 센서(30)의 경우에는 직접 흡착된 가스분자와 반응하며, 흡착된 가스분자의 크기 및 흡착거리, 분극 정도, 반도체와 가스분자 사이의 전하이동 등과 더불어 흡착된 가스분자의 개수에 따라 센서의 반응도(S_{Top})가 결정된다.

[0036] 그리고, 하단 센서(10)의 경우에는 직접 가스분자와 접촉은 이루어지지 않고, 상부의 감지부(32)와 가스분자들의 분극 혹은 이온화 정도에 따른 전기장의 영향을 받아 센서의 반응도(S_{Bottom})가 결정된다.

[0037] 상/하단 센서(30, 20) 모두 흡착된 분자의 개수에 비례하여 반응도가 결정되지만, 상/하단 센서(30, 20)의 반응도의 비는 분자의 개수의 영향이 상쇄되어, 흡착된 가스분자의 개수와는 무관하게 종류에만 의존하는 파라미터가 된다.

[0038] 따라서, 상/하단 센서(30, 20) 반응도의 비를 선택도 지수(a)로 정의 하고 이를 정교하게 측정하는 경우 분자의 개수와 관계없이 가스 분자 종류에만 반응하는 고감도 센서로 구현된다.

[0039] 도 3에 모식도에 도시된 바와 같이, 하나의 분자가 상단 센서(30)에 부착된 경우(i), 또는 3개의 분자가 상단 센서(30)에 부착된 경우(ii)에서와 같이, a값은 동일하게 나타난다.

[0040] 그리고 무극성분자 흡착(자발분극)의 경우(iii), 크기가 비교적 큰 극성분자 흡착의 경우(iv), 흡착된 분자와 TMDC간 전하의 이동이 발생하는 경우(v)에도 a는 흡착된 가스분자의 크기 및 흡착거리, 분극 정도, 전하이동 등에 의해 결정되므로, 가스분자의 수에는 영향이 받지 않는다.

[0042] 한편, 상기의 센서(10, 30)와 절연층(20)은 단일에서 수원자층의 두께를 가지는 형태이므로, 통상의 그래핀, hBN/TMDC, 그래핀-hBN heterostructure의 제조 방법을 통하여 제조할 수 있다.

[0043] 예를 들면, Ni, Cu, Pt 등과 같은 탄소를 잘 흡착하는 전이금속을 촉매층으로 준비한 후 1,000℃ 이상의 고온에서 CH_4, H_2, Ar의 혼합가스를 적당량 주입한다. 고온에서 주입된 혼합가스에서 탄소가 촉매층과 반응한 후 급랭되면 촉매로부터 탄소가 떨어져 나오면서 표면에 그래핀이 성장된다. 이후 식각용액을 활용해 촉매층이나 지지층을 제거하게 되면 그래핀을 분리하여 원하는 기판에 전사할 수 있다.

[0044] 또한 고순도, 고성능의 TMDC, hBN등 과 같은 단일층 2차원 나노물질들은 기계적 박리법 (mechanical exfoliation)을 이용하여 제조할 수 있다.

[0045] 마지막으로 그래핀과 hBN의 heterostructure를 제작하는 방법으로 co-laminating과 restacking을 이용하는 방법이 있다. 먼저 기계적 박리법을 이용하여 SiO_2 기판 위에 hBN을 전사한다. 그 후 다른 기판 위에 수용성 폴리머를 코팅하고 그 위에 다시 PMMA를 코팅한 후 마지막으로 기계적 박리법을 이용하여 그래핀을 전사시킨다. 위와 같이 준비된 기판을 DI water에 띄워서, PMMA/Graphene 층을 얻는다. 이것을 유리 위에 전사시킨 후, 광학현미경을 통하여 그래핀과 hBN이 겹칠 수 있도록 맞추어주고 열을 가해주면서 두 층이 합쳐질 수 있게 만들어준다. 전사가 완료된 후 아세톤을 이용하여 PMMA를 제거해 주면 그래핀과 hBN의 heterostructure가 완성되게 된다.

[0046] 상기와 같은 방법을 적용하는 경우 본원 발명에 따른 본 발명에 따른 고선택도 및 고감도 가스 센서 소자(100)의 각 센서(10, 30)와 절연층(20)을 형성할 수 있다.

[0048] 이상에서는 본 발명을 특정의 바람직한 실시예에 대하여 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 이러한 실시예에 한정되지 않으며, 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 실시할 수 있는 다양한 형태의 실시예들을 모두 포함한다.

부호의 설명

[0049]

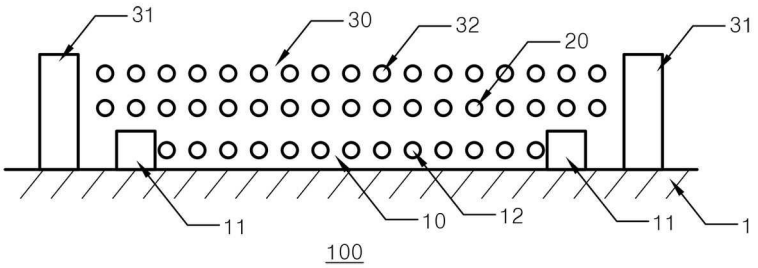
1: 베이스	10: 하단 센서
11: 적극	12: 감지부
20: 절연층	30: 상단 센서

31: 전극 32: 감지부

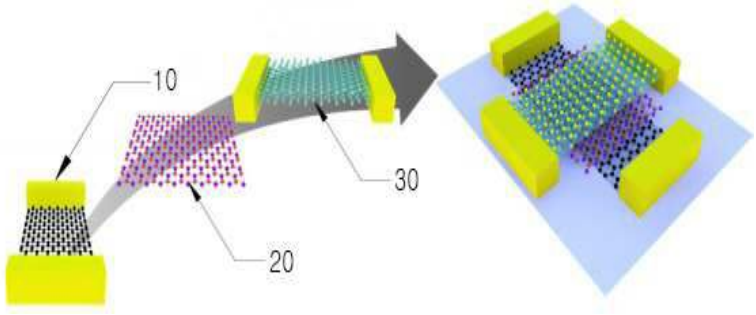
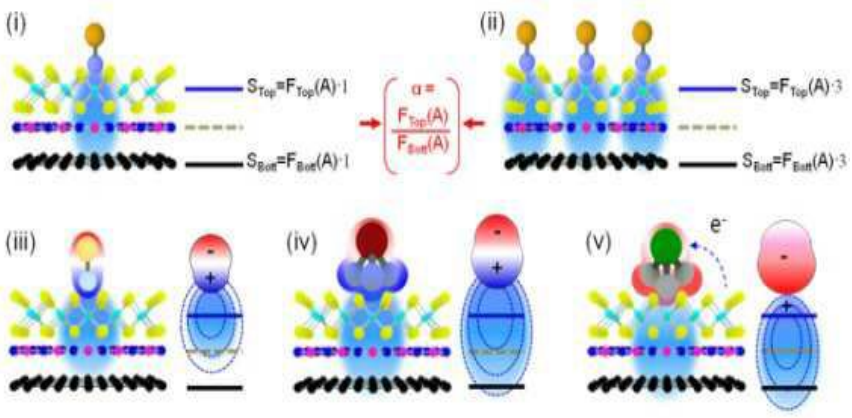
100: 고감도 가스 센서 소자

도면

도면1



도면2



도면3