



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0095791
(43) 공개일자 2014년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) G01N 33/00 (2006.01)
G01N 27/30 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0008619
(22) 출원일자 2013년01월25일
심사청구일자 2013년01월25일

(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)
선건주
인천 계양구 임학안로 29, 2동 604호 (임학동, 한일아파트)
(74) 대리인
이원희

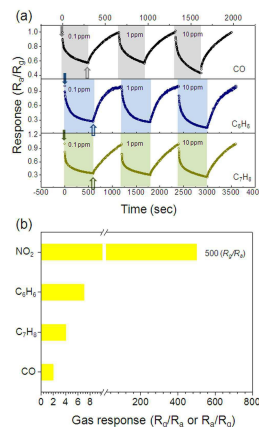
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 은나노입자 및 산화은나노입자가 나노와이어 표면에 코팅된 이산화질소 가스 센서의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 센서

(57) 요약

본 발명은 은나노입자 및 산화은나노입자가 나노와이어 표면에 코팅된 NO_2 가스 센서의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 센서에 관한 것으로, 본 발명에 따른 센서는 은나노입자 모액의 농도와 감마선의 조사 조건을 제어하여 은(Ag)나노입자를 나노와이어 표면에 특정 입자 크기와 표면적 비율로 코팅한 다음, 열처리를 통하여 나노와이어 표면에 은나노입자와 산화은나노입자가 공존하게 함에 따라서, NO_2 가스에 대한 선택적인 센싱 성능이 현저히 향상되는 효과가 있다.

대표도 - 도9



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0025973

부처명 교육과학기술부

연구사업명 방사선기술개발사업

연구과제명 Radiolysis와 system-on-chip공정을 결합한 VOCs 선택검지 시스템 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2010.07.16 ~ 2013.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

VLS(vapor-liquid-solid) 성장법으로 이산화주석(SnO_2) 나노와이어를 기판 상의 전극에 형성시키는 단계(단계 1);

질산은 2×10^{-4} mM 내지 2×10^{-2} mM을 용매에 넣고 교반하여 은나노입자 모액을 준비하고, 상기 단계 1에서 얻은 기판을 침지하는 단계(단계 2);

2-15 kGy/h 조사선량으로 0.5-4시간 동안 감마선을 조사하여 나노와이어의 표면에 은나노입자를 코팅하는 단계(단계 3); 및

400-600 °C로 0.5-2 시간 동안 열처리하여 코팅된 은나노입자를 산화시키는 단계(단계 4);

를 포함하는 은나노입자 및 산화은나노입자가 나노와이어 표면에 코팅된 NO_2 가스 센서의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 질산은 농도는 2×10^{-3} mM인 것을 특징으로 하는 은나노입자 및 산화은나노입자가 나노와이어 표면에 코팅된 NO_2 가스 센서의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 감마선은 ^{60}Co 인 것을 특징으로 하는 은나노입자 및 산화은나노입자가 나노와이어 표면에 코팅된 NO_2 가스 센서의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 감마선 조사선량은 7-13 kGy/h인 것을 특징으로 하는 은나노입자 및 산화은나노입자가 나노와이어 표면에 코팅된 NO_2 가스 센서의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 감마선 조사시간은 1-2 시간인 것을 특징으로 하는 은나노입자 및 산화은나노입자가 나노와이어 표면에 코팅된 NO_2 가스 센서의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제조방법으로 제조되는 센서의 나노와이어 표면에 코팅되는 은나노입자 및 산화은나노입자의 표면적 비율(은나노입자 및 산화은나노입자의 표면적/이산화주석 나노와이어의 표면적)은 0.2-0.5인 것을 특징으로 하는 은나노입자 및 산화은나노입자가 나노와이어 표면에 코팅된 NO₂ 가스 센서의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제조방법으로 제조되는 센서의 나노와이어 표면에 코팅되는 은나노입자 및 산화은나노입자의 표면적 비율(은나노입자 및 산화은나노입자의 표면적/이산화주석 나노와이어의 표면적)은 0.4-0.5인 것을 특징으로 하는 은나노입자 및 산화은나노입자가 나노와이어 표면에 코팅된 NO₂ 가스 센서의 제조방법.

청구항 8

제1항의 제조방법으로 제조되는 은나노입자 및 산화은나노입자가 나노와이어 표면에 코팅된 NO₂ 가스 센서.

청구항 9

제9항에 있어서,

상기 센서의 나노와이어 표면에 코팅되는 은나노입자 및 산화은나노입자의 표면적 비율(은나노입자 및 산화은나노입자의 표면적/이산화주석 나노와이어의 표면적)은 0.2-0.5인 것을 특징으로 하는 은나노입자 및 산화은나노입자가 나노와이어 표면에 코팅된 NO₂ 가스 센서.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 은나노입자 및 산화은나노입자가 나노와이어 표면에 코팅된 NO₂ 가스 센서의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 센서에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 환경오염이 심각해짐에 따라, 환경 유해물질(HC, 알코올, NO_x, SO_x, NH₃, CO, CO₂, DMMP, 페놀, 아세톤, 포름알데히드 등)을 1 ppm 급 이하의 농도에서 측정할 수 있는 고감도 센서에 대한 관심이 고조되고 있다. 특히 지하철, 공공건물 등 밀폐된 지역과 인구 밀집 지역에서는 대기 오염도를 실시간으로 연속 측정하여 허용한도를 넘었을 경우 이를 경고해 줄 수 있는 시스템을 갖추는 것이 중요하며, 동시에 오염원을 즉시 제거할 수 있는 시설도 갖추어야 한다.

[0003] 금속산화물(ZnO, SnO₂, WO₃, TiO₂ 등) 중에서 밴드갭(band-gap)이 3.0-4.8 eV 사이의 값을 가지는 재료들은 반도체 특성을 가질 수 있다. 이러한 반도체 특성의 금속산화물의 표면에 외부의 가스(NO_x, CO, H₂, HC, SO_x 등)가 흡착되면, 산화/환원 과정을 통해 금속산화물의 저항이 바뀌게 된다. 그 저항의 변화폭이 클수록 금속산화물을 포함하는 센서의 감지 특성(Sensitivity)이 향상된다. 이러한 특성을 향상시키기 위해 금속산화물의 그 표면적을 넓히거나 금속 나노입자를 표면에 부착하여 유해가스를 감지하도록 할 수 있다. 이와 같은 특성을 확보하기 위해 가스 센서가 갖추어야 하는 요건은 4S로 대표되는 민감도(Sensitivity), 선택도(Selectivity), 속도(Speed) 그리고 안정성(Stability)이라고 할 수 있다.

[0004] 가스 센서 분야에서 이러한 화학센서들은 벌크 및 후막의 형태로 소자화되어 널리 이용이 되고 있으나, 최근 들어 소형화, 집적화에 대한 요구가 증대됨에 따라 정확하고 미세한 영역(sub-ppm level)까지 검출 가능한 박막 및 MEMS 기반의 센서 소자 형태로 발전하고 있는 추세이다. 특히 초고감도 특성과 빠른 센서반응속도의 관점에서 가장 이상적인 센서는 1차원 구조의 금속산화물 나노와이어(nanowire)를 이용한 센서이다. 그러나 개별 나노와이어를 이용한 센서의 경우 높은 감도(sensitivity)를 얻을 수 있지만, 접촉 저항의 불안정하여 노이즈가 발생함에 따라 재현성이 높은 디바이스의 제작이 어렵다. 뿐만 아니라, 전기적인 콘택(contact) 문제와 개별 나노와이어를 어셈블리(assembly) 하는 문제점도 해결해야된다. 결국, 개별적인(single) 나노와이어를 이용한 센서 소자의 제작보다는 나노와이어들의 네트워크(network of nanowires)를 이용한 센서의 제작이 높은 재현성과 전기적 신호의 안정성을 보장할 수 있게 된다.

[0005] 특히, 이러한 나노와이어 네트워크를 이용한 센서의 추가적인 감도 증진과 선택성의 부여를 위해 금속촉매를 함께 이용할 필요가 있으며, 금속산화물이 미세한 나노입자를 포함하여 이루어진 네트워크 구조의 표면에 금속 촉매 입자가 균일하게 분포된 구조를 가지면 비표면적이 크게 증대되고, 금속촉매에 의해 가스감지 특성을 더욱 증진시키는 것이 가능하다. 또한, 금속산화물과 금속촉매의 종류를 다양하게 변화시켜 여러 가지 가스에 대한 센서의 고감도 특성과 선택성을 동시에 부여하는 것이 가능하다. 그러나 이러한 특성을 확보하기 위해서는 금속 촉매 입자가 나노와이어 위에 균일하게 존재해야 하고, 사용자의 요구에 따라 그 두께와 금속 촉매 입자의 크기를 조절할 필요가 있다.

[0006] 이에, 본 발명자들은 은나노입자 모액의 농도와 감마선의 조사 조건을 제어하여 은(Ag)나노입자를 나노와이어 표면에 특정 입자 크기와 표면적 비율로 코팅한 다음, 열처리를 하여 은나노입자를 산화시켜 나노와이어 표면에 은나노입자 및 산화은나노입자가 공존하게 되면, 이산화질소(NO_2)에 선택적인 센싱 성능이 현저히 향상됨을 알아내고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 은나노입자 및 산화은나노입자가 나노와이어 표면에 코팅된 NO_2 가스 센서의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법으로 제조되는 은나노입자 및 산화은나노입자가 나노와이어 표면에 코팅된 NO_2 가스 센서를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0010] VLS(vapor-liquid-solid) 성장법으로 이산화주석(SnO_2) 나노와이어를 기판 상의 전극에 형성시키는 단계(단계 1);

[0011] 질산은 2×10^{-4} mM 내지 2×10^{-2} mM을 용매에 넣고 교반하여 은나노입자 모액을 준비하고, 상기 단계 1에서 얻은 기판을 침지하는 단계(단계 2);

[0012] 2-15 kGy/h 조사선량으로 0.5-4시간 동안 감마선을 조사하여 나노와이어의 표면에 은나노입자를 코팅하는 단계(단계 3); 및

[0013] 400-600 $^{\circ}\text{C}$ 로 0.5-2 시간 동안 열처리하여 코팅된 은나노입자를 산화시키는 단계(단계 4);

[0014] 를 포함하는 은나노입자 및 산화은나노입자가 나노와이어 표면에 코팅된 NO₂ 가스 센서의 제조방법을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조되는 은나노입자 및 산화은나노입자가 나노와이어 표면에 코팅된 NO₂ 가스 센서를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 센서는 은나노입자 모액의 농도와 감마선의 조사 조건을 제어하여 은(Ag)나노입자를 나노와이어 표면에 특정 입자 크기와 표면적 비율로 코팅한 다음, 열처리를 통하여 나노와이어 표면에 은나노입자와 산화은나노입자가 공존하게 함에 따라서, NO₂ 가스에 대한 선택적인 센싱 성능이 현저히 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라서 모액의 AgNO₃ 농도를 달리하였을 경우 형성되는 은나노입자를 찍은 FE-SEM 이미지이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따라서 모액의 AgNO₃ 농도를 달리하였을 경우 형성되는 은나노입자의 크기(a) 및 형성 밀도(b)를 나타내는 그래프이다.

도 3에 본 단계 1에서 제조한 실리콘 기판의 전극 상에 나노와이어가 형성된 모식도(a), FE-SEM으로 찍은 평면도(b) 및 횡단면도(c)의 이미지이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 센서를 SEM 및 TEM으로 관찰한 이미지이다(a: 실시예 4(SEM), b: 실시예 5(SEM), c: 실시예 6(SEM), d: 실시예 7(SEM), e: 실시예 8(SEM), f: 실시예 2(TEM lattice)).

도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 열처리 후에 나노와이어 표면에 코팅된 은나노입자가 산화하는 것을 나타낸 XRD 결과 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 열처리 후 나노와이어 표면에 코팅된 은나노입자의 TEM 격자(lattice) 이미지이다.

도 7은 실시예 2 및 비교예 2에서 제조한 센서의 NO₂ 가스 센싱 응답속도를 측정한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따라 표면적 비율을 달리하여 제조한 센서의 SEM 이미지(a), 표면적 비율에 따른 응답속도(b), 및 나노와이어에 코팅된 은나노입자의 분포를 나타낸 모식도(c)이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 센서의 여러 가스에 대한 응답속도를 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 센서가 여러 가스에 대한 응답속도와 분해 엔탈피를 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 센서가 감지하고자 하는 NO₂ 가스의 온도에 따른 응답속도를 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 센서와 다른 나노구조를 갖는 센서의 응답속도를 비교하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0019] 본 발명은, VLS(vapor-liquid-solid) 성장법으로 이산화주석(SnO₂) 나노와이어를 기판 상의 전극에 형성시키는 단계(단계 1);

- [0020] 질산은 2×10^{-4} mM 내지 2×10^{-2} mM을 용매에 넣고 교반하여 은나노입자 모액을 준비하고, 상기 단계 1에서 얻은 기판을 침지하는 단계(단계 2);
- [0021] 2-15 kGy/h 조사선량으로 0.5-4시간 동안 감마선을 조사하여 나노와이어의 표면에 은나노입자를 코팅하는 단계(단계 3); 및
- [0022] 400-600 °C로 0.5-2 시간 동안 열처리하여 코팅된 은나노입자를 산화시키는 단계(단계 4);
- [0023] 를 포함하는 은나노입자 및 산화은나노입자가 나노와이어 표면에 코팅된 NO₂ 가스 센서의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 본 발명에 따른 이산화질소(NO₂)를 선택적으로 감지하는 센서는 저항의 변화를 측정할 수 있는 전극이 형성된 기판 및 상기 전극 상에 형성되는 나노와이어를 포함하고, 여기서 상기 나노와이어에는 은나노입자 및 산화은나노입자가 코팅되는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 센서는 반도체 특성을 띠는 SnO₂ 나노와이어를 이용하여 NO₂ 가스를 선택적으로 감지하는 것을 특징으로 하며, 상세하게는 이산화질소 가스가 나노와이어 표면에서 전자 친화도에 의해 전자의 교환이 일어나고, 이러한 전자의 교환으로 인하여 나노와이어의 전도층의 두께가 변하는 것을 저항값으로 측정하여 NO₂ 가스의 존재를 신속하고 정확하게 감지하는 것인데, 은(Ag)나노입자를 나노와이어 표면에 특정 입자 크기와 표면적 비율로 코팅한 다음, 열처리를 통하여 나노와이어 표면에 은나노입자와 산화은나노입자가 공존하게 함에 따라서, NO₂ 가스에 대한 선택적인 센싱 성능이 현저히 향상되게 하는 것이다.
- [0025] 이하, 본 발명에 따른 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.
- [0026] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 VLS(vapor-liquid-solid) 성장법으로 이산화주석(SnO₂) 나노와이어를 기판 상의 전극에 형성시키는 단계이다.
- [0027] 구체적으로, 상기 기판으로는 세라믹 기판, 알루미나(Al₂O₃)기판, 절연층이 증착된 실리콘(Si) 기판, 실리콘옥사이드(SiO₂) 기판 등을 사용할 수 있고, 실리콘 기판을 사용하는 것이 바람직하나 이에 제한하지 않는다.
- [0028] 또한, 상기 전극으로는 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 은(Ag), 루테튬(Ru), 니켈(Ni), 스테인리스 스틸(STS), 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 구리(Cu), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), ITO(In doped SnO₂), FTO(F doped SnO₂) 등을 단독으로 또는 복합층으로 구성하여 사용할 수 있고, 기판으로부터 Ti, Pt 및 Au가 순차적으로 적층된 전극을 사용하는 것이 바람직하나 이에 제한하지 않는다.
- [0029] 바람직하게는, 전극이 인터디지탈 전극(Interdigital Electrode) 형태로 패터닝된 기판을 사용할 수 있다. 상기 전극은 상기 기판에서부터 Ti, Pt 및 Au이 순서대로 증착되어 있고, 상기 3개의 층을 증착시키는 방법은 스퍼터링 방법에 의하고, 가장 윗 층에 해당하는 Au 표면이 촉매층으로 작용하며, 이산화 주석 나노와이어의 성장을 위해 제공된다. Au 촉매층 표면에만 나노와이어가 성장하며, 종래의 VLS(vapor-liquid-solid)방법에 의해 네트워크를 형성하는 나노와이어를 제조한다.
- [0030] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 질산은 2×10^{-4} mM 내지 2×10^{-2} mM을 용매에 넣고 교반하여 은나노입자 모액을 준비하고, 상기 단계 1에서 얻은 기판을 침지하는 단계이다.
- [0031] 구체적으로, 상기 용매는 물, 저급 알콜 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있고, 물:프로판올(10:90 부피비) 혼합용매를 사용하는 것이 바람직하나 이에 제한하지 않는다.
- [0032] 또한, 상기 질산은의 농도는 2×10^{-3} mM을 사용하는 것이 바람직하다. 모액에서 질산은의 농도에 따라서 형성되는 은나노입자의 크기 및 형성 밀도를 제어할 수 있다. 만약, 질산은의 농도가 2×10^{-4} mM 미만일 경우에는 미

량의 질산은으로 인해 은나노입자 형성이 용이하지 않은 문제가 있고, 2×10^{-2} mM을 초과할 경우에는 은나노입자의 크기가 나노와이어의 표면 넓이보다 커지기 때문에 은나노입자로 인해 향상된 센서의 성능을 기대하기 어려운 문제가 있다.

[0033] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 2-15 kGy/h 조사선량으로 0.5-4시간 동안 감마선을 조사하여 나노와이어의 표면에 은나노입자를 코팅하는 단계이다.

[0034] 구체적으로, 나노와이어 표면에 코팅되는 은나노입자의 크기 및 표면적 비율이 NO_2 가스 센싱 성능에 영향을 미치는 관점에서, 상기 감마선 조사선량은 2-15 kGy/h를 사용할 수 있고, 10 kGy/h를 사용하는 것이 바람직하다. 만약, 감마선 조사선량이 2 kGy/h 미만일 경우에는 은나노입자의 형성이 어려운 문제가 있고, 15 kGy/h를 초과할 경우에는 제조시설 상의 문제로 생산 비용이 증가하는 문제가 있다.

[0035] 또한, 감마선 조사시간으로는 0.5-4 시간이 바람직하고, 1-2 시간이 더욱 바람직하다. 만약, 조사시간이 0.5 시간 미만일 경우에는 은나노입자의 형성이 용이하지 않은 문제가 있고, 4 시간을 초과할 경우에는 은나노입자의 크기가 100 nm 이상으로 커지는 문제가 있다.

[0036] 나아가, 상기 은나노입자의 평균 직경은 5-100 nm, 바람직하게는 15-80 nm이다. 만약, 은나노입자의 평균 직경이 5 nm 미만인 경우는 감마선 조사를 통하여 제조하기 어려운 문제가 있고, 100 nm를 초과할 경우에는 NO_2 가스 센싱 성능이 저하되는 문제가 있다.

[0037] 또한, 은나노입자 및 산화은나노입자가 나노와이어 표면에 코팅되는 표면적 비율(S_f)은 하기의 수학적식을 통하여 구할 수 있다.

[0038] [수학식 1]

[0039] $S_f = (\text{은나노입자 및 산화은나노입자의 표면적}) / (\text{나노와이어의 표면적})$

[0040] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조되는 센서는 나노와이어 표면에 코팅되는 은나노입자 및 산화은나노입자의 표면적 비율(S_f)에 따라서 NO_2 가스 센싱 성능이 많은 영향을 받는다. 센싱 성능을 최적화하는 표면적 비율(S_f)은 0.2-0.5인 것이 바람직하고, 0.4-0.5인 것이 더욱 바람직하다. 만약, 표면적 비율(S_f)이 0.2-0.5를 벗어날 경우에는 NO_2 가스에 대한 응답속도가 저하될 뿐만 아니라, 은나노입자를 코팅하지 않은 경우보다도 가스 센싱 성능이 저하되는 문제가 있다.

[0041] 나아가, 상기 감마선은 ^{60}Co 등을 사용할 수 있다. 상기 감마선은 충돌하는 물질 원자와 전자가 충돌하는 상호작용을 하며, 충돌하는 물질과 상호작용을 통해 물질 내에서 두 물질이 상호 결합할 수 있도록 한다. 따라서, 본 발명에 따른 이산화질소(NO_2)를 선택적으로 감지하는 나노와이어 센서의 제조방법에서 감마선을 사용할 경우 나노와이어 위에 금속 촉매입자를 효과적으로 부착할 수 있으며, 감마선의 세기, 조사 시간을 조절하여 부착되는 금속 촉매입자의 크기 및 두께를 조절할 수 있고, 나노와이어 센서의 감지 특성을 사용자의 요구에 따라서 조절할 수 있다.

[0042] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 4는 400-600 $^{\circ}\text{C}$ 로 0.5-2 시간 동안 열처리하여 코팅된 은나노입자를 산화시키는 단계이다.

[0043] 구체적으로, 열처리를 하게 되면 은나노입자(Ag)와 산화은나노입자(Ag_2O)가 공존하게 됨에 따라서, NO_2 가스에

선택적인 센싱 특성을 나타내게 된다(도 6 및 도 9-10 참조). 더욱 상세하게는, Ag와 Ag₂O가 공존할 경우에는 Ag나 Ag₂O가 단일 입자로 존재할 경우에 비해 NO₂ 센싱에 기여할 전자의 이동이 훨씬 많아지게 된다. 즉, 반도체 식 가스센서의 측정 온도 범위인 200-400 °C에서는 Ag입자가 Ag₂O 입자 보다 열역학적으로 더 안정한 상태이기 때문에 Ag₂O 입자가 Ag 입자로 환원이 되고, 이 과정에서 Ag 입자에서부터 나노와이어로의 전자 이동이 일어나 나노와이어 전도채널이 넓어지게 된다. 따라서 산화성 가스인 NO₂가 표면에 흡착이 되게 되면 나노와이어로부터 전자를 빼앗게 되는데 이에 대한 전자 주개(donor)로서의 기여도가 훨씬 크게 된다. 이는 상당히 큰 저항 변화를 야기하게 되고, 결국 NO₂ 가스에 대한 높은 감응성을 나타내게 되는 것이다.

[0044] 본 발명에 따른 감마선에 의해 은나노입자가 코팅된 이산화주석(SnO₂) 나노와이어 센서는 나노와이어의 표면에 부착된 은나노입자를 열처리하여 산화은(Ag₂O)으로 기능화하며, 산화은이 p형 반도체 역할을 하고 이산화주석 나노와이어는 n형 반도체 역할을 하여 p-n 접합 반도체를 형성한다. 순수한 이산화주석 나노와이어는 n형 반도체의 성질을 갖는다. 순수한 이산화주석 나노와이어에 의해 이산화질소 가스를 감지할 수 있으나, 저항의 변화가 미미하여 이를 통해 발생하는 저항의 변화를 감지하는 것은 쉽지않다. 따라서 본 발명에 따른 감마선에 의해 은나노입자가 코팅된 이산화주석 나노와이어 센서는 감마선을 이용하여 이산화주석 나노와이어 표면에 은나노입자를 코팅하였으며, 감마선의 조사조건을 조절하여 다양한 센서의 성능을 확보할 수 있다.

[0045] 본 발명은 열처리 단계를 통해 여러 불순물 제거가 이루어짐과 동시에 은나노입자의 산화도 일어나게 되어 은나노입자와 산화은나노입자가 공존하는 센서를 제작할 수 있다. 반도체 가스센서는 200-300 °C의 온도범위에서 가스 감지가 용이하다. 따라서, 이와 같은 측정온도 범위에서는 산화은이 다시 은나노입자로 전환되고, 이로 인한 나노와이어와 은나노입자의 전자 교환(은나노입자와 나노와이어의 일 함수값 차이에 의한)이 일어나서 NO₂에 선택적으로 민감한 특성을 나타낸다. 나아가, 도 10에 나타난 분해 엔탈피 데이터를 보면, NO₂의 분해 엔탈피 값이 가장 큰 값을 나타내는데, 이는 NO₂ 가스가 상대적으로 다른 가스들에 비해 불안정한 상태이기 때문에 반응도 잘 일어나는 것을 의미한다.

[0046] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조되는 은나노입자 및 산화은나노입자가 나노와이어 표면에 코팅된 NO₂ 가스 센서를 제공한다.

[0047] 본 발명에 따른 센서에 있어서, 센서의 나노와이어 표면에 코팅되는 은나노입자 및 산화은나노입자의 표면적 비율(은나노입자+산화은나노입자의 표면적/이산화주석 나노와이어의 표면적)은 0.2-0.5인 것이 바람직하고, 0.4-0.5인 것이 더욱 바람직하다.

[0048] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 센서는 은나노입자 모액의 농도와 감마선의 조사 조건을 제어하여 은(Ag)나노입자를 나노와이어 표면에 특정 입자 크기와 표면적 비율로 코팅한 다음, 열처리를 통하여 나노와이어 표면에 은나노입자와 산화은나노입자가 공존하게 함에 따라서, NO₂ 가스에 대한 선택적인 센싱 성능이 현저히 향상되는 효과가 있다.

[0049] 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.

[0050] <실시예 1> 은나노입자가 코팅된 나노와이어 센서의 제조 1

[0051] 준비단계: 실리콘 기판 상에 전극의 준비

[0052] 실리콘 기판 상에 패터닝이 형성된 인터디지탈 전극(patterned-interdigital electrodes; PIEs)을 포토리소그라

피 공정(photolithographic process)을 이용하여 형성시킨 다음, 스퍼터링을 이용하여 위에서부터 차례대로 Au (3 nm)/Pt (100 nm)/Ti (100 nm) 층을 형성하여 전극을 준비하였다.

[0053] 단계 1: 전극 상에 이산화주석(SnO₂) 나노와이어를 형성시키는 단계

[0054] 상기 준비단계에서 제조한 전극에서 최상층에 형성되는 Au 층에 이산화주석(SnO₂) 나노와이어를 서로 뒤엎기는 형태로 네트워크를 형성하도록 제조하기 위하여 다음과 같이 실시하였다.

[0055] 주석 파우더(Aldrich, 99.9%)를 석영-튜브 노(quartz-tube furnace)안에 넣고, 반응로의 압력을 로터리 펌프를 이용하여 1×10^{-3} Torr로 조정하고, 질소 300 sccm(standard cubic centimeter per minute) 및 산소 10 sccm을 반응로 안으로 흘려보내며, 가열기를 이용하여 900℃ 까지 15분 동안 가열하여 나노와이어를 형성시켰다.

[0056] 도 3에 본 단계 1에서 제조한 실리콘 기판의 전극 상에 나노와이어가 형성된 모식도(a), FE-SEM으로 찍은 평면도(b) 및 횡단면도(c)의 이미지를 나타내었다.

[0057] 단계 2: 은나노입자 모액에 실리콘 기판을 침지하는 단계

[0058] 질산은(AgNO₃, 제조사: Sigma-Aldrich) 2×10^{-2} mM을 물:프로판올(90:10 부피비) 혼합용매에 넣고 24시간 교반하여 은나노입자 모액을 준비한 다음, 상기 준비단계 2에서 제조한 나노와이어가 형성된 실리콘 기판을 침지하였다.

[0059] 단계 3: 감마선을 조사하여 나노와이어 표면에 은나노입자를 코팅하는 단계

[0060] 은나노입자 모액에 침지한 실리콘 기판에 감마선(⁶⁰Co γ-rays; 한국원자력연구원)을 10 kGy/h 조사선량으로 2시간 동안 조사하여, 나노와이어의 표면에 은나노입자를 코팅하였다.

[0061] 단계 4: 열처리하여 나노와이어 표면에 코팅된 은나노입자를 산화시키는 단계

[0062] 감마선 조사가 끝난 다음, 실리콘 기판을 모액에서 건져낸 다음 500 ℃의 공기 조건에서 1시간 동안 열처리하여 기판에 남아 있는 용매를 건조시키고 나노와이어 표면에 코팅된 은나노입자를 산화시켰다.

[0063] 도 5에 열처리 전후의 XRD(제조사: Philips, 모델명: X'pert MRD diffractometer)로 측정한 결과를 나타내었고, 도 6에 TEM(transmission electronmicroscopy, Philips CM-200) 격자(lattice) 이미지를 찍어 열처리 후에 은나노입자가 산화된 것(Ag₂O)과 산화되지 않는 것(Ag)이 공존하는 것을 확인하였다.

[0064] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 열처리 후에 나노와이어 표면에 코팅된 은나노입자가 산화하는 것을 나타낸 XRD 결과 그래프이다.

[0065] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 열처리 후 나노와이어 표면에 코팅된 은나노입자의 TEM 격자(lattice) 이미지이다.

[0066] <실시예 2> 은나노입자가 코팅된 나노와이어 센서의 제조 2

[0067] 상기 실시예 1의 단계 2에서 질산은의 농도를 2×10^{-3} mM으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 나노와이어 센서를 제조하였다.

- [0068] <실시예 3> 은나노입자가 코팅된 나노와이어 센서의 제조 3
- [0069] 상기 실시예 1의 단계 2에서 질산은의 농도를 2×10^{-4} mM으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 나노와이어 센서를 제조하였다.
- [0070] <실시예 4> 은나노입자가 코팅된 나노와이어 센서의 제조 4
- [0071] 상기 실시예 1의 단계 2에서 질산은의 농도를 2×10^{-3} mM으로 하고, 단계 3에서 감마선 조사 시간을 1시간으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 나노와이어 센서를 제조하였다.
- [0072] <실시예 5> 은나노입자가 코팅된 나노와이어 센서의 제조 5
- [0073] 상기 실시예 1의 단계 2에서 질산은의 농도를 2×10^{-3} mM으로 하고, 단계 3에서 감마선 조사 시간을 3시간으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 나노와이어 센서를 제조하였다.
- [0074] <실시예 6> 은나노입자가 코팅된 나노와이어 센서의 제조 6
- [0075] 상기 실시예 1의 단계 2에서 질산은의 농도를 2×10^{-3} mM으로 하고, 단계 3에서 감마선 조사 시간을 4시간으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 나노와이어 센서를 제조하였다.
- [0076] <실시예 7> 은나노입자가 코팅된 나노와이어 센서의 제조 7
- [0077] 상기 실시예 1의 단계 2에서 질산은의 농도를 2×10^{-3} mM으로 하고, 단계 3에서 감마선 조사 시간을 3시간으로 하고, 감마선 조사선량을 2 kGy/h로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 나노와이어 센서를 제조하였다.
- [0078] <실시예 8> 은나노입자가 코팅된 나노와이어 센서의 제조 8
- [0079] 상기 실시예 1의 단계 2에서 질산은의 농도를 2×10^{-3} mM으로 하고, 단계 3에서 감마선 조사 시간을 3시간으로 하고, 감마선 조사선량을 15 kGy/h로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 나노와이어 센서를 제조하였다.
- [0080] <비교예 1> 열처리 하지 않은 은나노입자가 코팅된 나노와이어 센서의 제조
- [0081] 상기 실시예 1의 단계 2에서 질산은의 농도를 2×10^{-3} mM으로 하고, 단계 4의 열처리를 하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 나노와이어 센서를 제조하였다.
- [0082] <비교예 2> 은나노입자를 코팅하지 않은 나노와이어 센서의 제조
- [0083] 상기 실시예 1의 단계 2-4를 실행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 나노와이어 센서를 제조하였다.
- [0084] <비교예 3> 은나노입자가 코팅된 나노와이어 센서의 제조 9
- [0085] 상기 실시예 1의 단계 3에서 감마선 조사시간을 3시간으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 나

노와이어 센서를 제조하였다.

[0086] 하기 표 1에 실시예 및 비교예의 제조 조건을 나타내었다.

표 1

	AgNO ₃ 농도 (mM)	감마선 조사선량 (kGy/h)	감마선 조사시간 (h)	열처리
실시예 1	2×10^{-2}	10	2	500 ℃, 1시간
실시예 2	2×10^{-3}	10	2	500 ℃, 1시간
실시예 3	2×10^{-4}	10	2	500 ℃, 1시간
실시예 4	2×10^{-3}	10	1	500 ℃, 1시간
실시예 5	2×10^{-3}	10	3	500 ℃, 1시간
실시예 6	2×10^{-3}	10	4	500 ℃, 1시간
실시예 7	2×10^{-3}	2	3	500 ℃, 1시간
실시예 8	2×10^{-3}	15	3	500 ℃, 1시간
비교예 1	2×10^{-3}	10	2	-
비교예 2	-	-	-	-
비교예 3	2×10^{-2}	10	3	500 ℃, 1시간

[0088] <실험예 1> 모액의 농도에 따른 은나노입자의 크기 및 형성 밀도 평가

[0089] 모액의 농도에 따라서 나노와이어 표면에 형성되는 은나노입자의 크기 및 형성 밀도를 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

[0090] 구체적으로, 실시예 1-3에서 센서를 제조할 경우에 사용한 것과 동일한 조건으로 모액에 감마선을 조사하였고, 모액에서 생성되는 나노입자의 크기를 FE-SEM(제조사: Philips, 모델명: S-4200)으로 확인하여 도 1 및 도 2(a)에 나타내었고, 단위면적당(μm^2 당 은나노입자 개수) 형성 밀도(Formation density)를 도 2(b)에 그래프로 나타내었다.

[0091] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라서 모액의 AgNO₃ 농도를 달리하였을 경우 형성되는 은나노입자를 찍은 FE-SEM 이미지이다.

[0092] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따라서 모액의 AgNO₃ 농도를 달리하였을 경우 형성되는 은나노입자의 크기(a) 및 형성 밀도(b)를 나타내는 그래프이다.

[0093] 도 1 및 2에 나타난 바와 같이, 감마선 조사조건을 고정하고 모액의 농도 변화에 따라서 형성되는 은나노입자의 크기 및 형성 밀도가 달라지는 것을 확인하였다. 구체적으로, 모액의 농도가 높을수록 입자의 크기는 커지고 형성밀도는 낮아지는 경향을 나타내었다.

[0094] 따라서, 본 발명에 따른 센서는 모액의 AgNO₃ 농도를 조절함에 따라서, 나노와이어의 표면에 코팅되는 은나노입자의 크기 및 형성 밀도를 자유롭게 조절할 수 있으므로, NO₂ 가스 센서의 제조에 유용할 수 있다.

- [0095] <실험예 2> 감마선 조사선량 및 조사시간에 따른 은나노입자의 코팅
- [0096] 감마선 조사조건에 따라서 나노와이어 표면에 코팅되는 은나노입자의 크기 및 형성 밀도를 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.
- [0097] 구체적으로, 실시예 2 및 실시예 4-8에서 제조한 센서를 SEM으로 관찰하여 나노와이어 표면에 코팅된 은나노입자의 크기와 형성 밀도를 확인하였다. 또한, TEM 격자(lattice) 이미지로 은나노입자가 형성됨을 확인하였다.
- [0098] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 센서를 SEM 및 TEM으로 관찰한 이미지이다(a: 실시예 4(SEM), b: 실시예 5(SEM), c: 실시예 6(SEM), d: 실시예 7(SEM), e: 실시예 8(SEM), f: 실시예 2(TEM lattice)).
- [0099] 도 4에 나타난 바와 같이, 감마선 조사선량 및 조사시간에 따라서 나노와이어 표면에 코팅되는 은나노입자의 크기 및 형성 밀도가 달라지는 것을 알 수 있었다. 구체적으로, 조사시간이 길어질수록 은나노입자 크기는 커지고 형성 밀도는 감소하였으며, 조사선량이 높아질수록 은나노입자 크기는 작아지고 형성 밀도는 증가하였다. 또한, 도 4의 (f)는 TEM 격자(lattice) 이미지에서 0.236 nm로 표시되는 격자 줄무늬(lattice fringe)는 은(Ag)의 (111) 면 거리(interplanar distance)를 나타내는 것으로 나노와이어 표면에 은나노입자가 구형으로 잘 코팅되어 있음을 확인할 수 있었다.
- [0100] 따라서, 본 발명에 따른 센서는 감마선 조사선량 및/또는 조사시간을 조절함에 따라서, 나노와이어의 표면에 코팅되는 은나노입자의 크기 및 형성 밀도를 자유롭게 조절할 수 있으므로, NO₂ 가스 센서의 제조에 유용할 수 있다.
- [0101] <실험예 3> 은나노입자 코팅에 따른 NO₂ 가스 센싱 성능 평가
- [0102] 나노와이어 표면에 은나노입자 코팅이 NO₂ 가스 센싱 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.
- [0103] 구체적으로, 실시예 2 및 비교예 2에서 제조한 센서를 NO₂ 가스 1-50 ppm, 300 °C 조건에서의 저항 변화를 측정하여 응답속도를 측정하였다. 본 실험예에서 응답속도 R은 $R = R_g/R_a$ 로 정의하며, R_g는 NO₂ 가스가 있는 경우의 저항을 나타내며, R_a는 NO₂ 가스가 없는 경우 초기의 저항 크기를 나타낸다. 상기 응답시간은 측정하고자 하는 가스가 제공되거나 제거되는 경우 저항의 변화가 90%의 변화에 도달하는 시간을 나타낸다. 응답속도 R이 클수록 NO₂ 가스에 대한 센싱 성능이 우수함을 나타낸다. 본 실험의 결과를 도 7에 나타내었다.
- [0104] 도 7은 실시예 2 및 비교예 2에서 제조한 센서의 NO₂ 가스 센싱 응답속도를 측정한 그래프이다.
- [0105] 도 7에 나타난 바와 같이, 은나노입자를 코팅하지 않은 비교예 2에서 제조한 센서에 비하여 실시예 2에서 은나노입자를 코팅하여 제조한 센서의 응답속도가 현저히 증가하는 것을 알 수 있었다.
- [0106] 따라서, 본 발명에 따른 센서는 NO₂ 가스에 대한 센싱 성능이 현저히 향상하므로, NO₂ 가스 센서의 제조에 유용할 수 있다.
- [0107] <실험예 4> 나노와이어 및 은나노입자의 표면적 비율에 따른 NO₂ 가스 센싱 성능 평가
- [0108] 나노와이어 표면에 코팅되는 은나노입자의 표면적 비율이 NO₂ 가스 센싱 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여

다음과 같이 실험하였다.

- [0109] 구체적으로, 실시예 1의 단계 3에서 제조한 센서의 표면적 비율 S_f 는 (A_{np}/A_{nw})으로 정의하며, A_{np} 는 은나노입자의 평균 표면적을 나타내고, A_{nw} 는 이산화주석 나노와이어의 표면적을 나타낸다. 여기서, 은나노입자의 형태는 반구 형태로 가정하여 측정하였다.
- [0110] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따라 표면적 비율을 달리하여 제조한 센서의 SEM 이미지(a), 표면적 비율에 따른 응답속도(b), 및 나노와이어에 코팅된 은나노입자의 분포를 나타낸 모식도(c)이다.
- [0111] 도 8에 나타난 바와 같이, 은나노입자가 코팅되지 않은 나노와이어에 비하여 은나노입자가 코팅된 표면적 비율이 증가할수록 NO_2 가스 센싱 응답속도는 증가하는 경향을 나타내었지만, 은나노입자의 표면적 비율이 과할 경우에는 역으로 은나노입자를 코팅하지 않은 나노와이어 보다는 NO_2 가스 센싱 응답속도가 감소하는 경향을 나타내었다. 본 결과에 따라서 은나노입자의 표면적 비율 S_f 가 0.43일 경우(실시예 4)에 NO_2 가스 센싱 성능이 현저히 향상하는 것을 알 수 있었다.
- [0112] 따라서, 본 발명에 따른 센서는 나노와이어의 표면에 코팅되는 은나노입자의 표면적 비율을 조절하여 NO_2 가스 센싱 성능을 현저히 향상시킬 수 있으므로, NO_2 가스 센서의 제조에 유용할 수 있다.
- [0113] <실험예 5> NO_2 가스에 대한 센싱 선택능 평가
- [0114] 본 발명에 따른 센서가 NO_2 가스에 대한 센싱 선택능을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.
- [0115] 구체적으로, NO_2 가스와 함께 비교할 수 있는 군으로 CO, 벤젠 및 톨루엔 가스를 0.1, 1, 10 ppm 농도로 300 °C로 설정하고, 센싱 성능 평가에서 가능한 변수를 제거하기 위하여 흐름율(flow rate)을 500 sccm으로 설정하여, 실시예 4에서 제조한 센서의 응답속도(R)를 측정하였고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.
- [0116] 여기서, 응답속도(R)는 R_a/R_g 또는 R_g/R_a 로 구하였고, R_a 는 타겟 가스가 없을 경우의 저항이고, R_g 는 타겟 가스가 있을 경우의 저항이다.
- [0117] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 센서의 여러 가스에 대한 응답속도를 나타낸 그래프이다.
- [0118] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 센서가 여러 가스에 대한 응답속도와 분해 엔탈피를 나타낸 그래프이다.
- [0119] 도 9에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 센서는 NO_2 가스에 대한 응답속도가 벤젠, 톨루엔, CO 가스에 비하여 현저히 높은 것으로 나타났다.
- [0120] 도 10에 나타난 바와 같이, NO_2 의 분해 엔탈피 값이 가장 큰 값을 나타내는데, 이는 NO_2 가스가 상대적으로 다른 가스들에 비해 불안정한 상태이기 때문에 반응도 잘 일어나는 것을 의미한다.
- [0121] 따라서, 본 발명에 따른 센서는 NO_2 가스에 대한 선택적인 센싱 성능의 향상이 현저하므로, NO_2 가스 센서의 제조에 유용할 수 있다.

[0122] <실험예 6> NO₂ 가스 온도에 따른 센서의 센싱 성능 평가

[0123] NO₂ 가스의 온도가 센서의 센싱 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

[0124] 구체적으로, NO₂ 가스를 0.1, 1, 10 ppm 농도로 하고, 온도를 150, 200, 300 °C로 설정하여, 실시예 4에서 제조한 센서를 테스트하여 응답속도를 측정하였고, 그 결과를 도 11에 나타내었다.

[0125] 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 센서가 감지하고자 하는 NO₂ 가스의 온도에 따른 응답속도를 나타낸 그래프이다.

[0126] 도 11에 나타난 바와 같이, 150-300 °C 범위의 NO₂ 가스에 대한 응답속도가 모두 사용가능한 것으로 나타났으나, 특히 200 °C일 경우에 가장 높은 응답속도를 나타내는 것으로 나타났다.

[0127] 따라서, 본 발명에 따른 센서는 넓은 온도 범위에서 NO₂ 가스를 센싱할 수 있으므로, NO₂ 가스 센서 제조에 유용할 수 있다.

[0128] <실험예 7> NO₂ 가스 센서의 나노구조에 따른 센싱 성능 평가

[0129] 센서의 나노 구조에 따른 NO₂ 가스 센싱 성능 변화를 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

[0130] 구체적으로, 실시예 4에서 제조한 은나노입자가 코팅된 나노와이어와 다른 나노구조를 비교하기 위하여, 이산화주석 파우더(powder), 이산화주석 나노벨트(nanobelt), 이산화주석 다층탄소나노튜브(MWNT)의 응답속도를 여러 NO₂ 가스의 농도에 따라서 종합하여 도 12에 나타내었다.

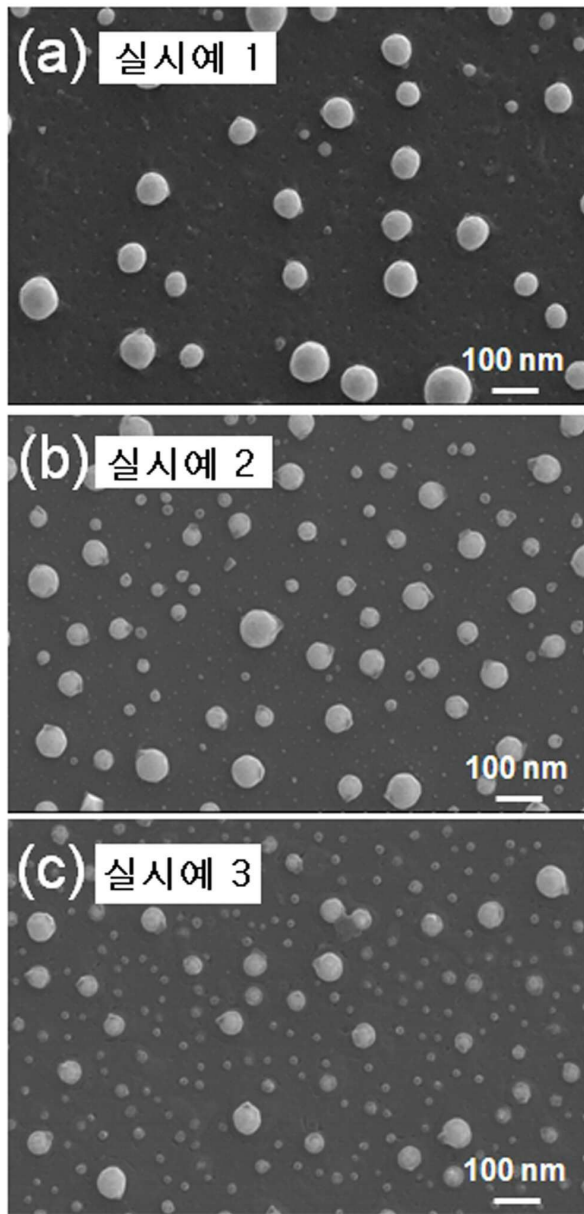
[0131] 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 센서와 다른 나노구조를 갖는 센서의 응답속도를 비교하여 나타낸 그래프이다.

[0132] 도 12에 나타난 바와 같이, 본 발명의 센서는 종래의 다른 나노구조를 갖는 센서들에 비하여 NO₂ 가스에 대한 응답속도가 현저히 우수한 것을 알 수 있었다.

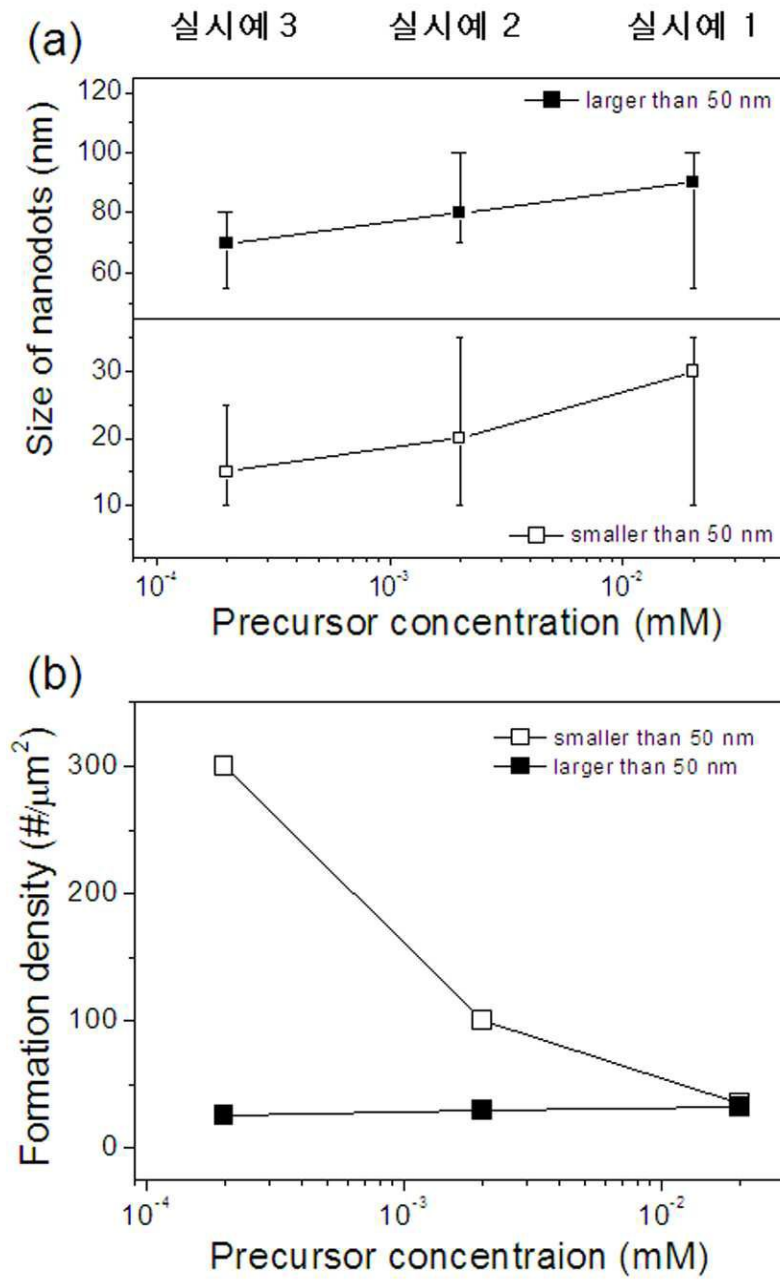
[0133] 따라서, 본 발명에 따른 센서는 종래의 NO₂ 가스 센서에 비하여 현저히 향상된 응답속도를 갖으므로, NO₂ 가스 센서의 제조에 유용할 수 있다.

도면

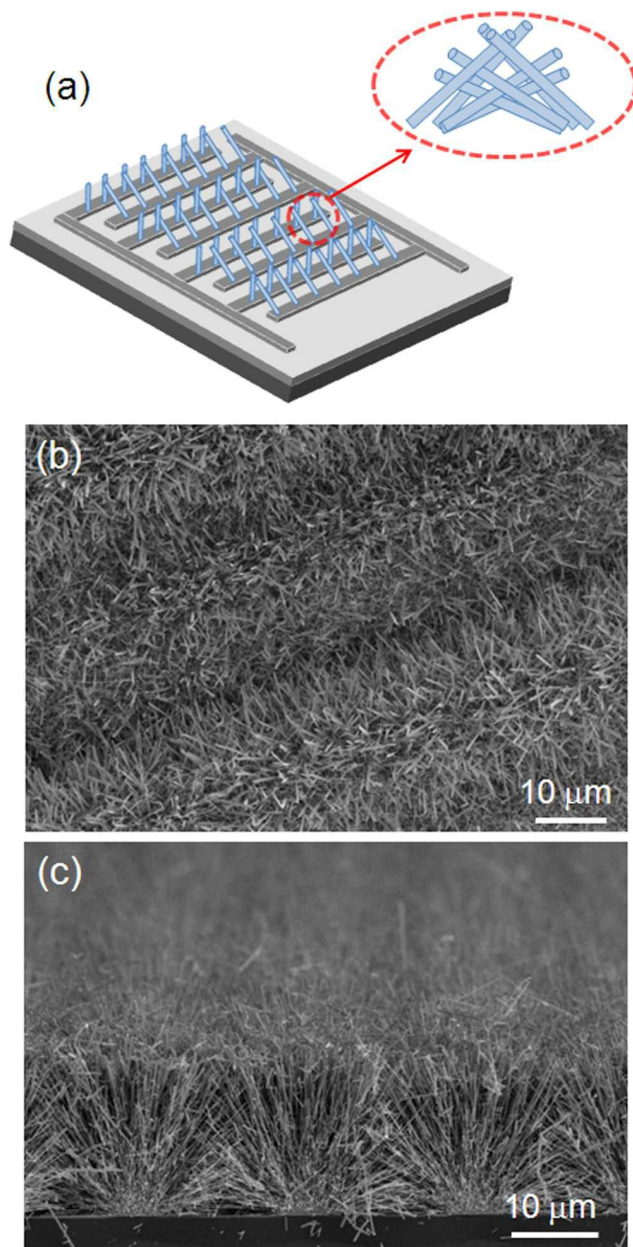
도면1



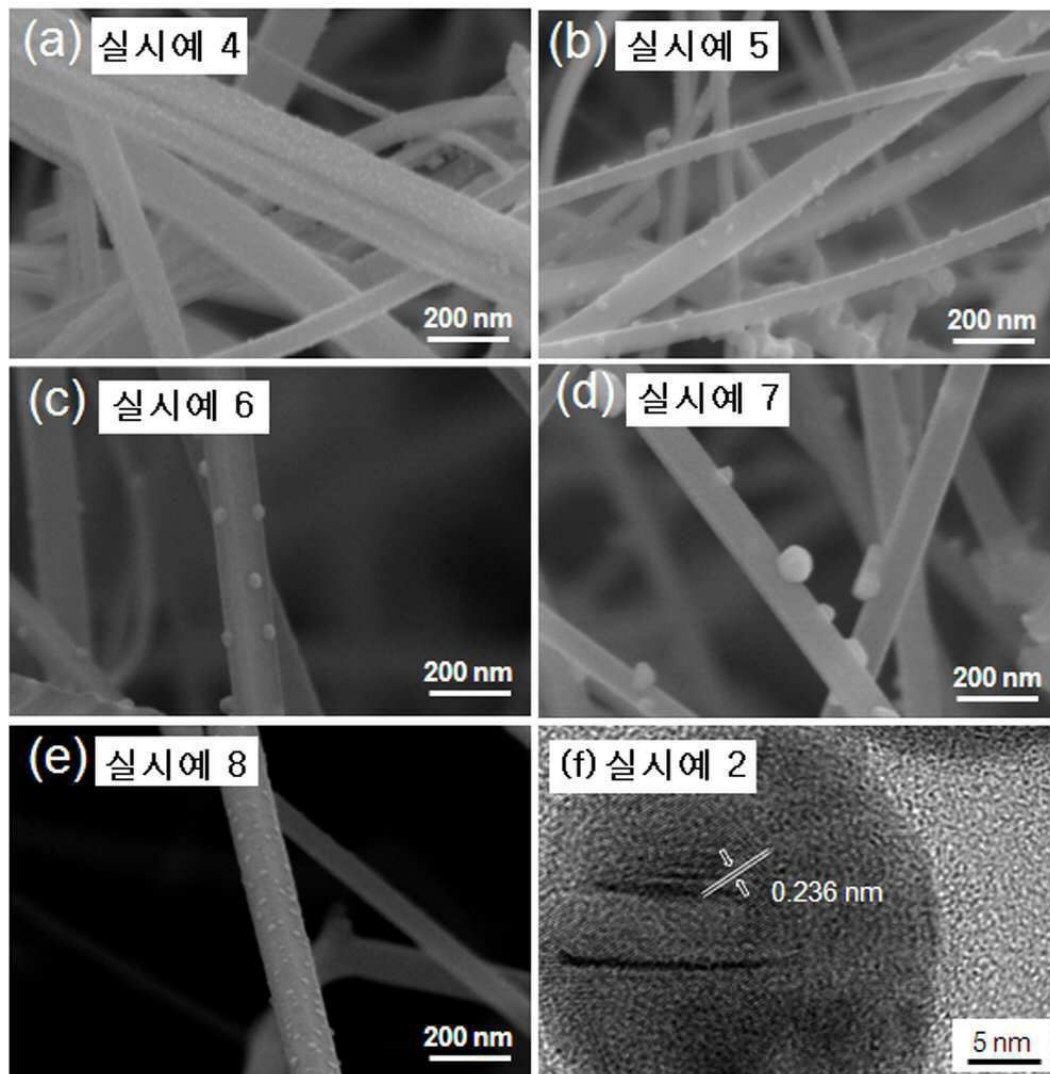
도면2



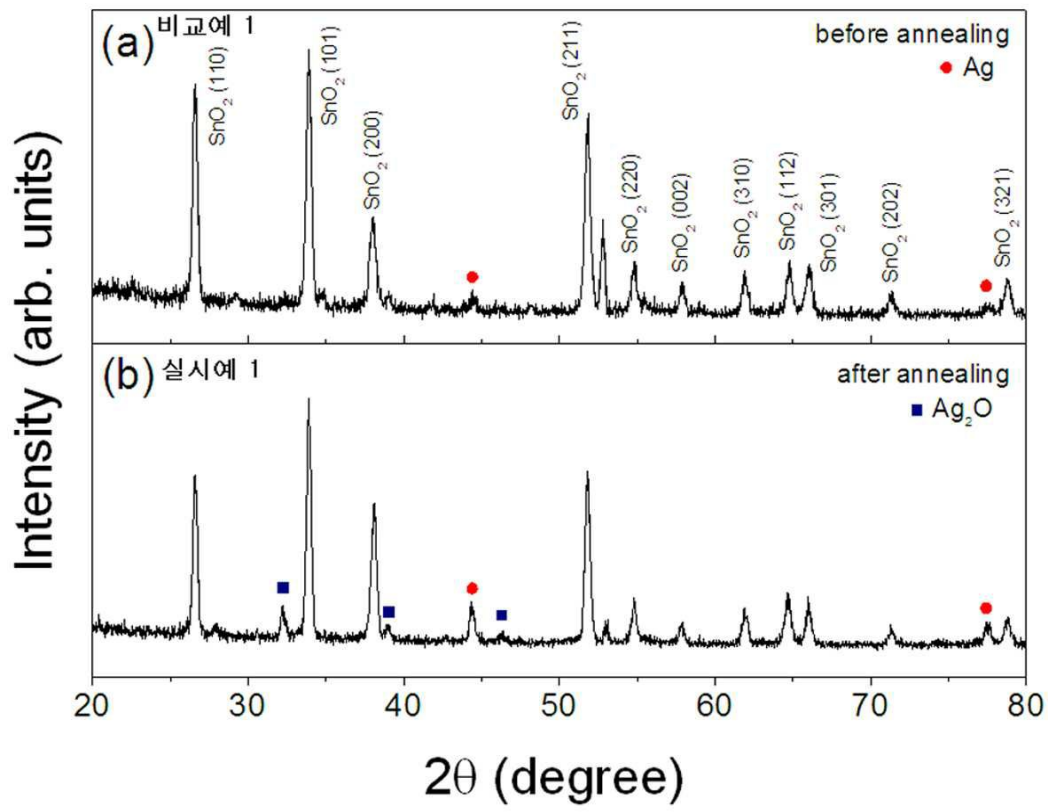
도면3



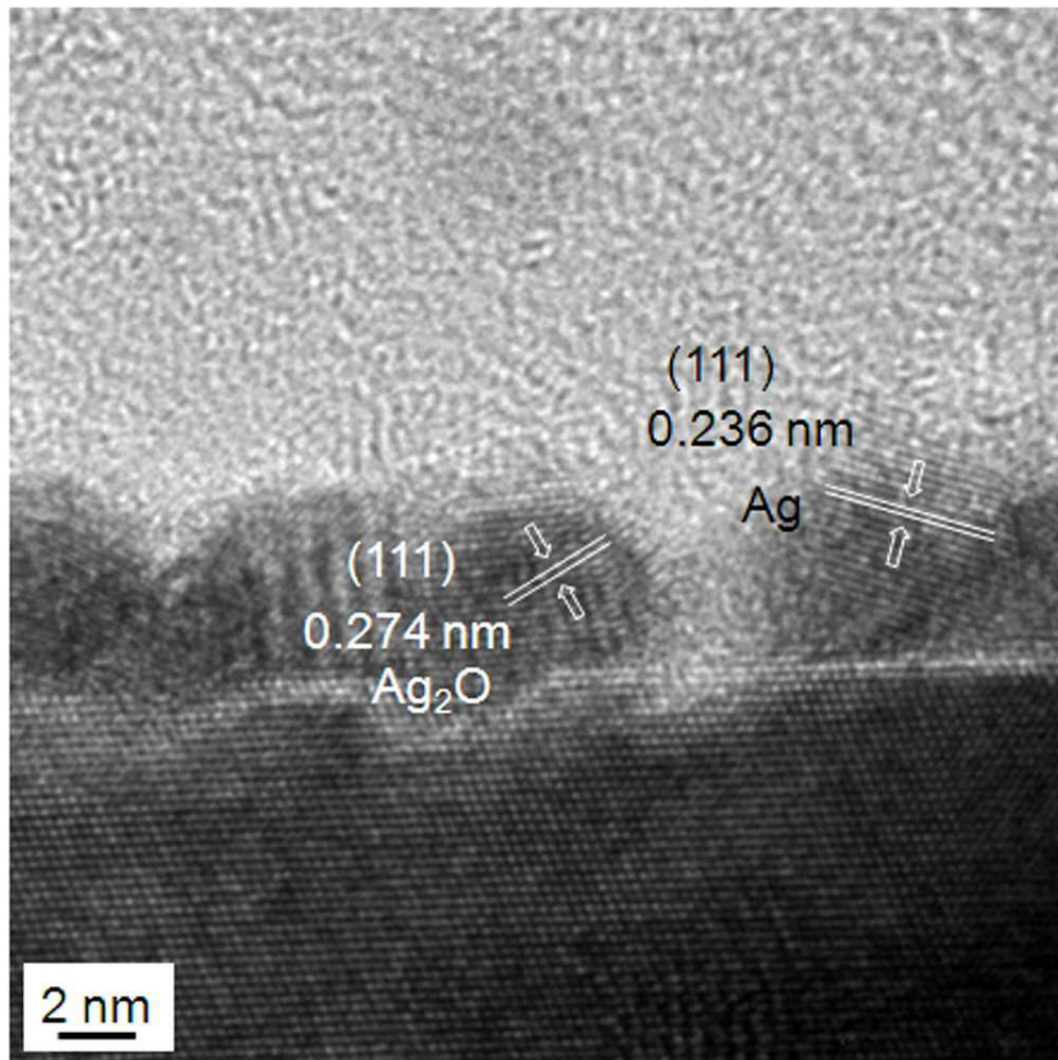
도면4



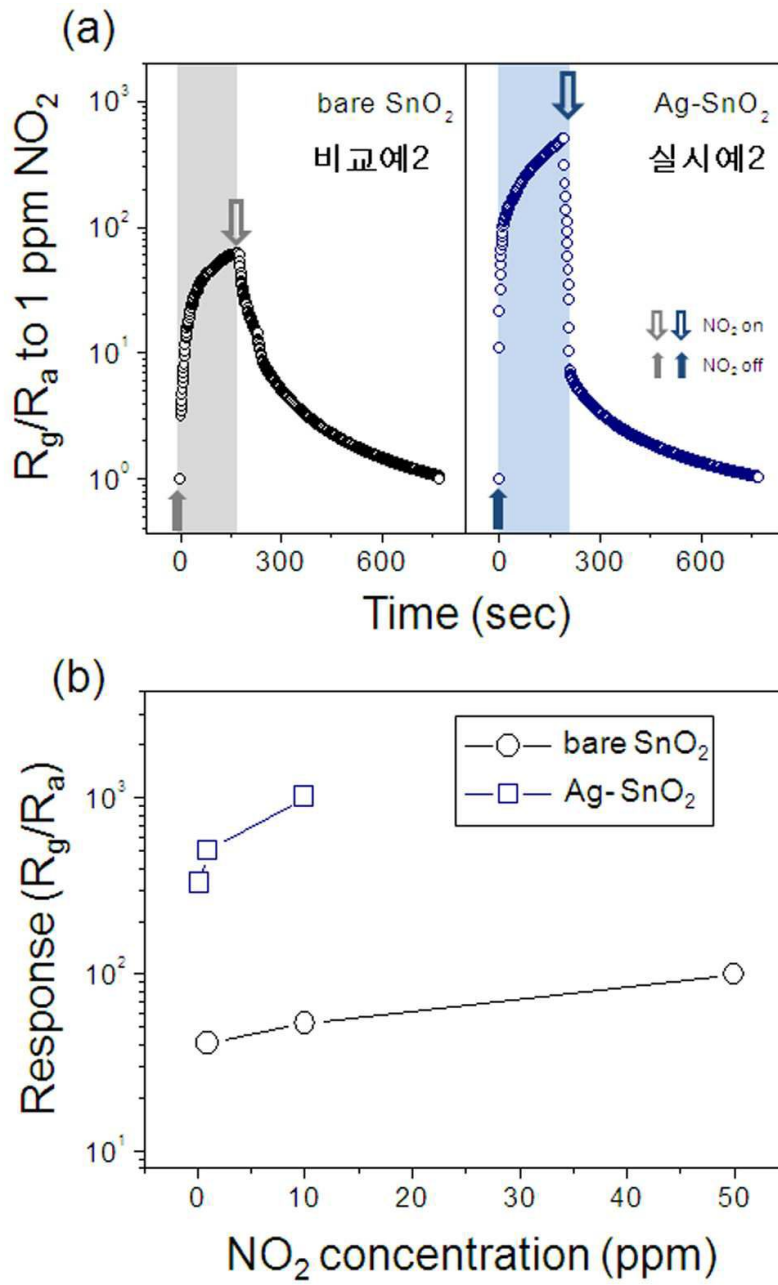
도면5



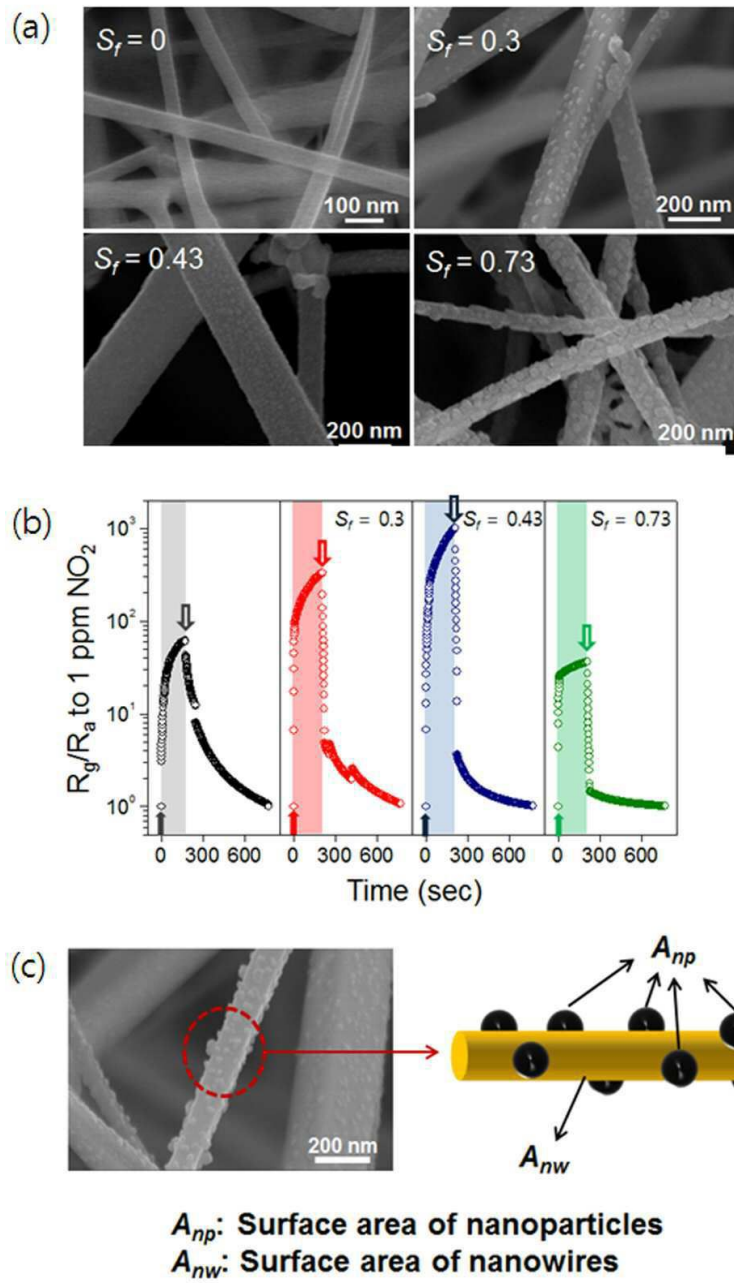
도면6



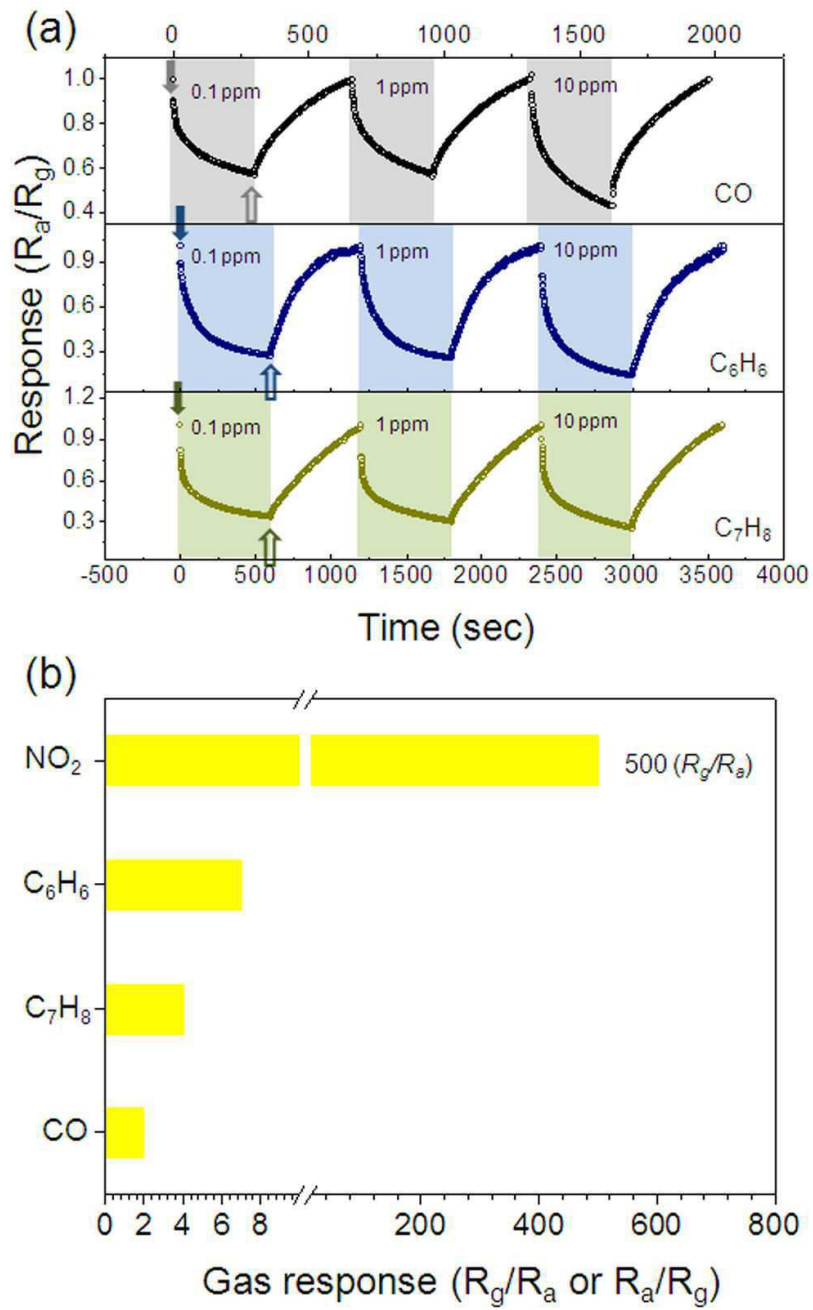
도면7



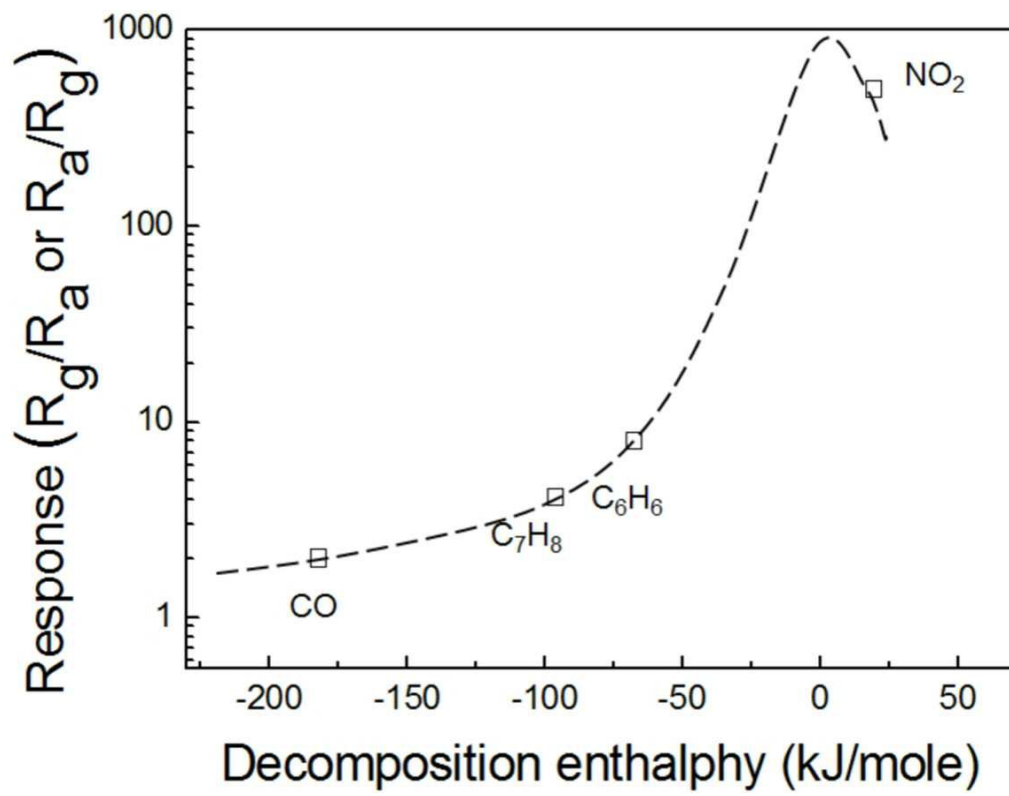
도면8



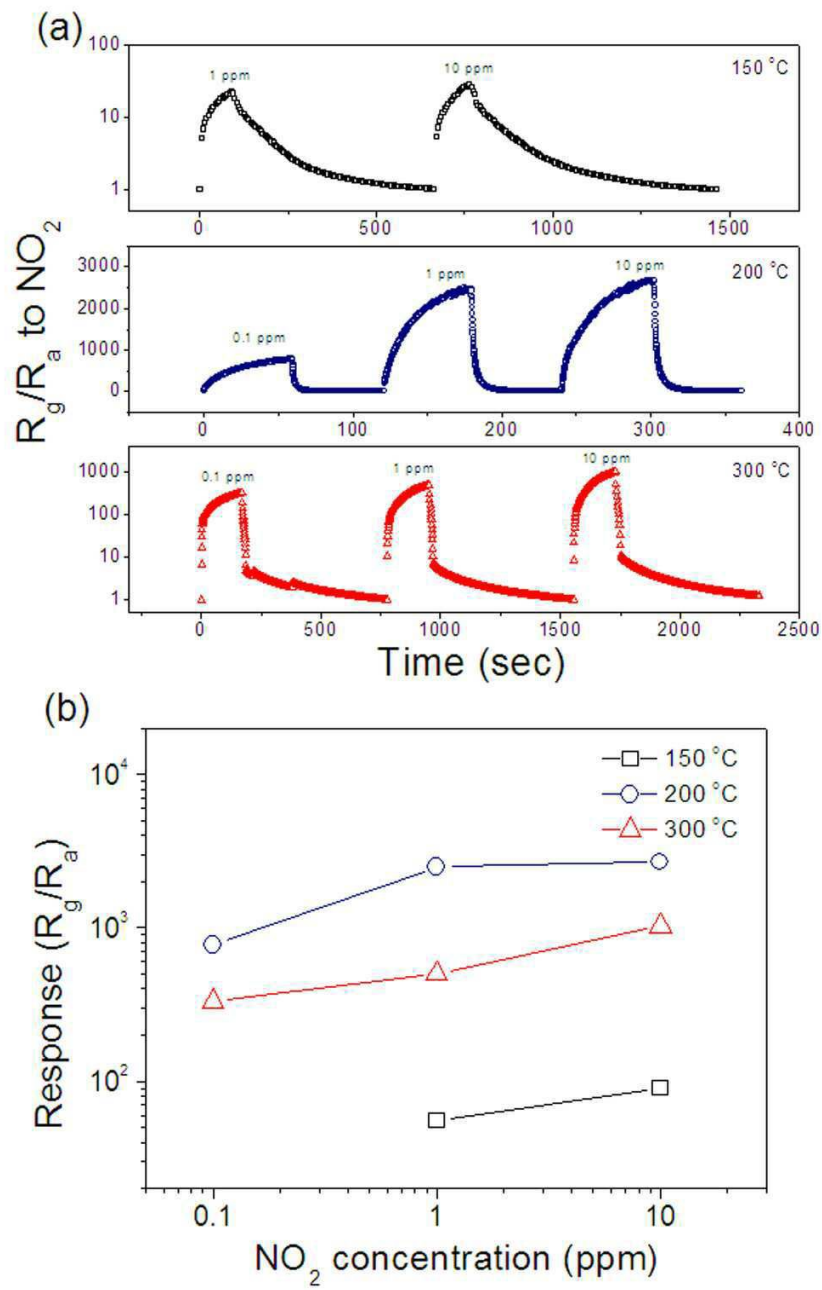
도면9



도면10



도면11



도면12

