(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0062316
(43) 공개일자 2021년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*G01N 27/16* (2006.01) *H01L 29/06* (2006.01)
*H01L 29/16* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*G01N 27/16* (2021.01)
*H01L 21/02172* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0150378
(22) 출원일자 2019년11월21일
심사청구일자 2019년11월21일

(71) 출원인
**울산과학기술원**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
**최경진**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
**강성범**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
**아미트 생거**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
**특허법인 무한**

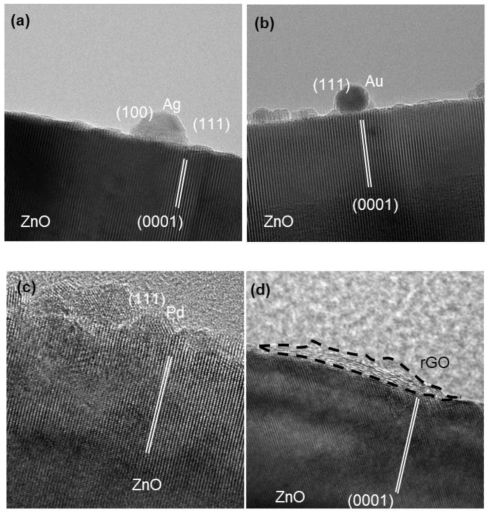
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **가스 센서 및 이의 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명은, 환원된 산화그래핀 코팅층을 포함하는 가스 센서 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 광전소자 반도체 기판; 상기 반도체 기판 상에 형성된 금속 산화물의 나노구조체층; 및 상기 금속 산화물의 나노구조체 상에 형성된 환원된 산화그래핀 코팅층;을 포함하고, 상기 환원된 산화그래핀 코팅층은, 상기 나노구조체의 표면에 형성된 컨포멀 코팅층을 포함하는 것인, 가스 센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

*대 표 도* - 도5



(52) CPC특허분류
*H01L 29/0665* (2013.01)
*H01L 29/1606* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | 1711084203 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단 |
| 연구사업명 | 개인기초연구(과기정통부)(R&D) |
| 연구과제명 | 양방향 투명태양전지 기반 자가발전식 실내 IoT 센서 시스템 개발 |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 과제수행기관명 | 울산과학기술원 |
| 연구기간 | 2019.03.01 ~ 2020.02.29 |

# *명 세 서*

## *청구범위*

### 청구항 1

반도체 기판;

상기 반도체 기판 상에 형성된 금속 산화물의 나노구조체층; 및

상기 금속 산화물의 나노구조체 상에 형성된 환원된 산화그래핀 코팅층;

을 포함하고,

상기 환원된 산화그래핀 코팅층은, 상기 나노구조체의 표면에 형성된 컨포멀 코팅층을 포함하는 것인,

가스 센서.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 환원된 산화그래핀 코팅층은, 환원된 산화그래핀 플레이크와 상기 금속 산화물의 나노구조체 간의 반데르발스힘으로 상기 나노구조체의 표면에 결합된 것인,

가스 센서.

### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 환원된 산화그래핀 플레이크는, 상기 금속 산화물의 나노구조체에 대해 1 중량% 내지 10 중량%로 코팅되는 것인,

가스 센서.

### 청구항 4

제2항에 있어서,

상기 환원된 산화그래핀 플레이크는, 2 nm 내지 40 nm 직경을 갖는 것인,

가스 센서.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 환원된 산화그래핀 코팅층은, 3층 내지 40층으로 형성된 것인,

가스 센서.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 산화물의 나노구조체는, 전이금속 산화물 나노로드를 포함하고,

상기 금속 산화물의 나노구조체는, 10 nm 내지 150 nm의 길이 또는 두께를 갖는 것인,

가스 센서.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 가스 센서는, 100 ℃ 내지 300 ℃에서 10 ppm 이하의 산성 가스를 감지하는 것인,

가스 센서.

**청구항 8**

반도체 기판을 준비하는 단계;

상기 반도체 기판 상에 금속 산화물 시드층을 형성하는 단계;

금속 산화물의 나노구조체를 성장시키는 단계; 및

상기 금속 산화물의 나노구조체 상에 환원된 산화그래핀 코팅층을 형성하는 단계;

를 포함하고,

상기 환원된 산화그래핀 코팅층은, 상기 금속 산화물의 나노구조체의 표면에 형성된 컨포멀 코팅층을 포함하는 것인,

가스 센서의 제조방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 환원된 산화그래핀 코팅층을 형성하는 단계는,

금속 기판 상에 쉘락 코팅층을 코팅하는 단계;

상기 금속 기판을 환원 가스 분위기에서 가열하여 환원된 산화그래핀층 형성하는 단계;

상기 환원된 산화그래핀층을 박리하여 환원된 산화그래핀 플레이크를 수집하는 단계;

상기 환원된 산화그래핀 플레이크와 용매를 혼합하여 환원된 산화그래핀 코팅 용액을 제조하는 단계; 및

상기 환원된 산화그래핀 코팅 용액을 상기 산화물 나노구조체 상에 코팅하는 단계;

를 포함하는 것인,

가스 센서의 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 환원된 산화그래핀 코팅 용액은, 상기 환원된 산화그래핀 플레이크 및 탄소수 1 내지 5의 알코올을 포함하는 것인,

가스 센서의 제조방법.

**청구항 11**

제9항에 있어서,

상기 산화물 나노구조체 상에 코팅하는 단계는, 분무 코팅, 초음파 분무 코팅, 스핀 코팅 및 딥 코팅 중 적어도 하나를 이용하여 수행되는 것인,

가스 센서의 제조방법.

**청구항 12**

제9항에 있어서,

상기 산화물 나노구조체 상에 코팅하는 단계는 상기 상기 환원된 산화그래핀 코팅 용액을 0.1 mL/sec 내지 0.5 mL/sec 속도로 분사시키는 것인,

가스 센서의 제조방법.

**청구항 13**

제8항에 있어서,

상기 금속 산화물의 나노구조체를 성장시키는 단계는, 50 ℃ 내지 150 ℃ 온도에서 수열처리하여 산화물 시드를 나노구조체로 성장시키는 것인,

가스 센서의 제조방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은, 가스 센서 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 환원된 산화그래핀 촉매층을 포함하는, 가스 센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 가스센서는 기체와 물질 사이의 상호작용을 이용하는 것으로서 독성가스 감지를 위해 현재 실용화된 가스센서의 종류에는 반도체식, 전기화학식, 접촉연소식 및 광학식 가스센서 등이 있으며, 각각의 장단점을 지니고 있어 이에 맞는 응용 분야에 활용이 가능하다. 이러한 가스센서들은 측정 농도, 온도, 압력범위 등 용도와 환경에 따라 가스에 대한 감도 (sensitivity), 선택성 (selectivity), 안정성 (stability), 반응속도 (response time) 등의 조건을 만족해야 한다. 특히 반도체식 가스 센서는, 세라믹 물질 표면과 가스 물질 사이의 반응을 전기전도도 변화를 이용해 감지하는 센서를 뜻한다. 수 많은 세라믹 물질 중 높은 표면적, 저렴한 비용, 유연성 등 우수한 특성을 가진 산화물과 2차원 소재가 사용된다. 예를 들어, 가스 센서는, 폴리머 또는 금속 산화물 반도체를 활성물질로 사용하고 있다. 폴리머 기반 가스 센서는, 높은 감도, 짧은 응답 시간, 낮은 작동 온도를 나타내지만, 선택도가 낮고, 주변 조건의 영향에 취약하여 장기적으로 안정성이 낮은 문제점이 있다. 금속 산화물 반도체 기반 가스 센서는, 금속 산화물 반도체가 가스와 반응하였을 때 생기는 전기 전도도의 변화를 측정하는 방식으로 감지 대상의 가스를 감지하는 센서이다. 즉, 주 전하 운반자에 따라 n-type 혹은 p-type으로 나뉜다. N-type 반도체와 p-type 반도체 물질이 가스를 감지하는 메커니즘을 이용하고 있으며, 저비용, 고감도, 화학적 안정성이 좋아 가스 센서로 널리 사용되고 있으나, 작업 온도가 높아 시료의 분해, 폭발성, 발화 등에 의한 안전 위험이 발행할 수 있다. 최근에서는 산화 아연 기반 가스 센서가 보고되었으며, 산화 아연은 광대역 갭을 갖는 n-형 반도체 산화물이며, 제조 용이성, 고감도 및 환경 친화적인 특징으로 가스 센서에 널리 사용되고 있다. 산화 아연 기반 가스 센서는, 낮은 온도 높은 전기 저항 (kΩ-MΩ)으로 인해 실제 활용에 제한되고, 성능

이 일정한 가스 센서를 저렴한 비용으로 대량 생산하는데 여러가지 문제점이 있다.

[0003] 대안으로, 탄소 나노 구조 기반 재료가 주목을 받고 있으며, 예를 들어, 탄소 나노 튜브, 탄소 섬유, 그래핀, 그래핀 옥사이드 등과 같은 다양한 탄소 재료는 화학적, 가스 및 바이오 감지 기능을 나타내는 것으로 보고되었다. 환원 그래핀 옥사이드 (rGO) 등과 같은 그 유도체는, 실온에서 가스 노출에 대한 반응이 좋을 뿐만 아니라 낮은 작동 온도 (실온까지)에서도 높은 감도를 나타내지만, 환원 그래핀 옥사이드 (rGO) 기반 센서의 대부분은 금속 산화물에 비해 상대적으로 더 긴 응답 시간 및 열악한 선택성을 보여준다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 상기 언급한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 환원된 산화 그래핀 (reduced graphene oxide) 코팅층을 나노구조체 상에 도입하여, 감지 대상 가스 분자에 대한 민감도, 선택성 및 반응속도 (response time)가 향상된, 가스 센서를 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명은, 환원된 산화된 그래핀을 사용하여 비용이 저렴하면서도 간단한 방식으로 안정성이 좋고, 고성능의 가스 센서를 제조할 수 있는, 가스 센서의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따라, 반도체 기판; 상기 반도체 기판 상에 형성된 금속 산화물의 나노구조체층; 및 상기 금속 산화물의 나노구조체 상에 형성된 환원된 산화그래핀 코팅층; 을 포함하고, 상기 환원된 산화그래핀 코팅층은, 상기 나노구조체의 표면에 형성된 컨포멀 코팅층을 포함하는 것인, 가스 센서에 관한 것이다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 환원된 산화그래핀 코팅층은, 환원된 산화그래핀 플레이크와 상기 금속 산화물의 나노구조체 간의 반데르 발스힘으로 상기 나노구조체의 표면에 결합된 것일 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 환원된 산화그래핀 플레이크는, 상기 금속 산화물의 나노구조체에 대해 1 중량% 내지 10 중량%로 코팅되는 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 환원된 산화그래핀 플레이크는, 2 nm 내지 40 nm 직경을 갖는 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 환원된 산화그래핀 코팅층은, 3층 내지 4층으로 형성된 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 산화물의 나노구조체는, 전이금속 산화물 나노로드를 포함하고, 상기 금속 산화물의 나노구조체는, 10 nm 내지 150 nm의 길이 또는 두께를 갖는 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 가스 센서는, 100 ℃ 내지 300 ℃에서 10 ppm 이하의 산성 가스를 감지하는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 반도체 기판을 준비하는 단계; 상기 반도체 기판 상에 금속 산화물 시드층을 형성하는 단계; 금속 산화물의 나노구조체를 성장시키는 단계; 및 상기 금속 산화물의 나노구조체 상에 환원된 산화그래핀 코팅층을 형성하는 단계; 를 포함하고, 상기 환원된 산화그래핀 코팅층은, 상기 금속 산화물의 나노구조체의 표면에 형성된 컨포멀 코팅층을 포함하는 것인, 가스 센서의 제조방법에 관한 것이다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 환원된 산화그래핀 코팅층을 형성하는 단계는, 금속 기판 상에 쉘락 코팅층을 코팅하는 단계; 상기 금속 기판을 환원 가스 분위기에서 가열하여 환원된 산화그래핀층 형성하는 단계; 상기 환원된 산화그래핀층을 박리하여 환원된 산화그래핀 플레이크를 수집하는 단계; 상기 환원된 산화그래핀 플레이크와 용매를 혼합하여 환원된 산화그래핀 코팅 용액을 제조하는 단계; 및 상기 환원된 산화그래핀 코팅 용액을 상기 산화물 나노구조체 상에 코팅하는 단계; 를 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 환원된 산화그래핀 코팅 용액은, 상기 환원된 산화그래핀 플레이크 및 탄소수 1 내지 5의 알코올을 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 산화물 나노구조체 상에 코팅하는 단계는, 분무 코팅, 초음파 분무 코팅, 스핀 코팅 및 딥 코팅 중 적어도 하나를 이용하여 수행되는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 산화물 나노구조체 상에 코팅하는 단계는 상기 상기 환원된 산화그래핀 코팅 용액을 0.1 mL/sec 내지 0.5 mL/sec 속도로 분사시키는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 산화물의 나노구조체를 성장시키는 단계는, 50 ℃ 내지 150 ℃ 온도에서 수열처리하여 산화물 시드를 나노구조체로 성장시키는 것일 수 있다.

## 발명의 효과

[0020] 본 발명은, 금속 산화물 나노구조체의 표면에 결합되고, 상기 나노구조체의 형태에 따라 컴포멀한 환원된 산화그래핀 코팅층을 형성하여, 감지 대상 가스 분자에 대한 감도 (sensitivity), 선택성 (selectivity), 안정성 (stability), 반응속도 (response time) 등이 향상된 가스 센서를 제공할 수 있다.

[0021] 본 발명은, 환원된 산화된 그래핀을 사용하여 비용이 저렴하면서도 간단한 방식으로 고성능의 가스 센서를 제공할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 제조예에서 제조된 p-Si 기판 상에 형성된 산화아연 나노로드층의 SEM 이미지를 나타낸 것으로, (a) 저배열 및 (b) 고배율 이미지이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 나노구조체 상에 환원된 산화그래핀(rGO) 플레이크 코팅층을 갖는 가스 센서의 구성을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 비교예로서 나노구조체 상에 금속촉매 코팅층을 갖는 가스 센서의 구성을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 환원된 산화그래핀(rGO) 플레이크의 두께에 따른 ZnO 나노로드의 전기 표면 텐셜의 변화를 시뮬레이션한 결과를 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 산화아연 나노로드 상에 형성된 촉매층(촉매층/ZnO)의 TEM 이미지를 나타낸 것으로, (a) Ag, (b) Pt, (c) Au 및 (d) 환원된 산화그래핀 플레이크다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 산화아연 나노로드 상에 형성된 촉매층(촉매층/ZnO)의 원소 분석 결과(Element mapping)를 나타낸 것으로, (a) Ag, (b) Pt, (c) Au 및 (d) 환원된 산화그래핀 플레이크다.

도 7(a)은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 실시예 및 비교예의 가스 센서를 이용한 가스 감지 커브를 나타낸 것으로, (a) rGO/ZnO, Ag/ZnO, Au/ZnO, Pd/ZnO, 및 undecorated ZnO 가스 센서의 작동 온도(100-300 ℃)에 대한 10 ppm $NO_2$ 가스 감지 커브이다.

도 7(b)는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 비교예의 가스 센서를 이용한 가스 감지 커브를 나타낸 것으로, (b) ZnO 가스 센서의 작동 온도 100 ℃에서 10 ppm $NO_2$ 가스 감지 커브를 나타낸 것이다.

도 7(c)는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 비교예의 가스 센서를 이용한 가스 감지 커브를 나타낸 것으로, Pd/ZnO 가스 센서의 작동 온도 100 ℃에서 10 ppm $NO_2$ 가스 감지 커브를 나타낸 것이다.

도 7(d)는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 비교예의 가스 센서를 이용한 가스 감지 커브를 나타낸 것으로, Au/ZnO 가스 센서의 작동 온도 100 ℃에서 10 ppm $NO_2$ 가스 감지 커브를 나타낸 것이다.

도 7(e)는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 비교예의 가스 센서를 이용한 가스 감지 커브를 나타낸 것으로, Ag/ZnO 가스 센서의 작동 온도 100 ℃에서 10 ppm $NO_2$ 가스 감지 커브를 나타낸 것이다.

도 7(f)는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 비교예의 가스 센서를 이용한 가스 감지 커브를 나타낸 것으로, rGO/ZnO 가스 센서의 작동 온도 100 ℃에서 10 ppm $NO_2$ 가스 감지 커브를 나타낸 것이다.

도 8(a)은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 비교예의 Au/ZnO 가스 센서에 대한 100 ℃에서 10 ppm $NO_2$의 가스 감지 커브를 나타낸 것이다.

도 8(b)은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 실시예의 rGO/ZnO 가스 센서에 대한 100 ℃에서 10 ppm $NO_2$의 가스 감

지 커브를 나타낸 것이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0023] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0024] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0025] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0026] 본 발명은, 가스 센서에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 가스 센서는, 촉매층으로 환원된 산화 그래핀 코팅층을 포함하는 금속 산화물 기반의 가스 센서일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 가스 센서는, 반도체 기판; 상기 반도체 기판 상에 형성된 금속 산화물의 나노구조체층; 및 상기 금속 산화물의 나노구조체 상에 형성된 환원된 산화그래핀 코팅층;을 포함할 수 있다.

[0028] 상기 반도체 기판은, 가스 센서에 적용 가능한 반도체 기판이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 사파이어, 웨이퍼, 실리콘 기판, 금속 기판, 전도성 산화물 기판, 전도성 폴리머 기판 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 바람직하게는 N-형 또는 P-형 실리콘 기판일 수 있다.

[0029] 상기 금속 산화물의 나노구조체층은, 감지 대상의 가스 분자와 반응하여 전기전도도가 변화하는 감지부의 기능을 가지며, 상기 금속 산화물의 나노구조체 표면 상에 결합된 촉매층에 의해서 보다 활성화되고, 감지 대상에 대한 민감도 및 안정성이 개선될 수 있다.

[0030] 상기 금속 산화물은, 전이금속 산화물을 포함하고, 보다 구체적으로, n형 반도체 금속산화물, p형 반도체 금속산화물 또는 이 둘을 포함할 수 있다. 상기 n형 반도체 금속산화물은, ZnO, $SnO_2$, MgO, $Al_2O_3$, $SiO_2$, $V_2O_5$, $Fe_2O_3$, SrO, BaO, $TiO_2$, $BaTiO_3$, $CeO_2$, $Nb_2O_5$, $Ta_2O_5$, $Ga_2O_3$ 및 $WO_3$으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 p형 반도체 금속산화물로 구비될 수 있는 데, 예컨대 CuO, NiO, CoO, $Co_3O_4$, $Cr_2O_3$, $Cu_2O$, $MoO_2$, $Ag_2O$, $Bi_2O_3$, $Pr_2O_3$, MnO 및 $LaCoO_3$으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0031] 상기 금속 산화물의 나노구조체는, 나노니들, 나노막대, 나노로드, 나노와이어 등의 구조체이며, 바람직하게는 나노로드이다.

[0032] 상기 금속 산화물의 나노구조체는, 10 nm 이상; 10 nm 내지 3 ㎛; 10 nm 내지 2 ㎛; 10 nm 내지 1 ㎛; 10 nm 내지 500 nm; 10 nm 내지 150 nm; 또는 10 nm 내지 100 nm 의 크기를 가지며, 상기 크기는 나노구조체의 형태에 따라 길이, 두께, 직경 등을 의미할 수 있다. 상기 크기 범위 내에 포함되면 환원된 산화 그래핀층의 코팅이 잘 이루어지고, 감응도 및 안정성이 개선된 가스 센서를 제공할 수 있다.

[0033] 상기 환원된 산화그래핀 코팅층은, 상기 금속 산화물의 나노구조체의 표면에 따라 컨포멀 코팅층을 형성한 것으로, 상기 환원된 산화그래핀은, 상기 나노구조체 간의 표면에 결합되어 코팅층을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 환원된 산화그래핀 플레이크와 상기 금속 산화물의 나노구조체 간의 반데르 발스힘으로 상기 나노구조체의 표면에 결합될 수 있다.

[0034] 도 2를 참조하면, 산화 아연 나노로드 상에 컨포멀한 환원된 산화 그래핀층이 표면 결합으로 형성되고, 이는 도 3의 금속 촉매층이 형성된 산화 아연 나노로드 가스 센서에 비하여 감지 대상 가스 분자에 대한 민감도를 향상시킬 수 있다. 또한, 이러한 표면 결합에 의해서 금속 산화물의 나노구조체의 전기적 특성, 예를 들어, 전기 포텐셜을 조절하여 감지 대상 가스 분자에 대한 민감도 및 감응 속도를 월등하게 개선시킬 수 있다.

[0035] 상기 환원된 산화그래핀 플레이크는, 상기 금속 산화물의 나노구조체(또는, 층)에 대해 1 중량% 내지 10 중량%로 코팅되며, 상기 범위 내에 포함되면 감지 대상 가스 분자에 대한 감응도 및 안정성이 개선된 가스 센서를 제

공할 수 있다.

[0036] 상기 환원된 산화그래핀 플레이크는, 2 nm 내지 40 nm; 2 nm 내지 30 nm; 또는 2 nm 내지 20 nm 크기를 가지며, 상기 크기는 직경, 두께, 너비 등을 의할 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 나노구조체 상에 컨포멀한 코팅층의 형성에 유리하고, 감응도 및 안정성이 개선된 가스 센서를 제공할 수 있다.

[0037] 상기 환원된 산화그래핀 코팅층은, 1층(layer) 이상; 3층 이상; 또는 3층 내지 40층으로 형성되며, 상기 범위 내에 포함되면 감지 대상 가스에 대한 민감도뿐만 아니라, 반응속도 및/또는 회복 속도의 개선에 유리할 수 있다.

[0038] 상기 가스 센서는 구동 및 제어하기 위한 구성을 더 포함할 수 있으며, 상기 구성은 본 발명의 기술 분야에서 적용되고, 본 발명의 범위 및 목적을 벗어나지 않는다면 제한 없이 적용될 수 있다. 예를 들어, 상기 가스 센서의 구동을 위한 전극을 더 포함할 수 있다.

[0039] 본 발명은, 본 발명에 의한 가스 센서의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 반도체 기판을 준비하는 단계; 반도체 기판 상에 금속 산화물 시드층을 형성하는 단계; 금속 산화물의 나노구조체를 성장시키는 단계; 및 금속 산화물의 나노구조체 상에 환원된 산화그래핀 코팅층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0040] 상기 반도체 기판 상에 금속 산화물 시드층을 형성하는 단계는, 상기 가스 센서에서 언급한 금속 산화물 시드를 증착하는 것으로, 코팅, 스퍼터링, CVD 등을 이용할 수 있다.

[0041] 상기 금속 산화물의 나노구조체를 성장시키는 단계는, 상기 금속 산화물 시드와 금속 전구체 용액을 접촉시키고, 50 ℃ 내지 150 ℃; 또는 70 ℃ 내지 100 ℃ 온도에서 1 시간 이상; 5 시간 이상; 또는 10 시간 내지 20 시간 동안 나노구조체를 성장시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 언급한 온도 범위 내에서 수열처리하여 금속 산화물 시드를 나노구조체를 성장시킬 수 있다.

[0042] 상기 금속 전구체 용액은, 금속염 및 용매를 포함하고, 상기 금속염은, 질산염, 할로겐화물, 플루오르화물, 탄산염, 황산염, 염화물염, 아세트산염 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 용매는, 물, 유기 용매 또는 이 둘을 포함할 수 있고, 바람직하게는 물을 포함할 수 있다.

[0043] 상기 금소 전구체 용액 중 금속 전구체는 0.01 중량% 이상; 0.1 중량% 이상; 0.1 중량% 내지 10 중량%; 또는 0.1 중량% 내지 0.5 중량%로 포함될 수 있다.

[0044] 상기 유기 용매는, 탄소수 1 내지 5의 알코올, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소-프로판올; 아세톤, 메틸아이소부틸케톤, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 헵탄, 옥탄, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 사이클로헥사논, 다이메틸포름아마이드(DMF), 다이메틸술폭시드(DMSO), N,N-다이메틸아세트아마이드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0045] 상기 환원된 산화그래핀 코팅층을 형성하는 단계는, 쉘락을 이용하여 합성된 환원된 산화그래핀 플레이크를 이용하는 것으로, 예를 들어, 금속 기판 상에 쉘락 코팅층을 코팅하는 단계; 금속 기판을 환원 가스 분위기에서 가열하여 환원된 산화그래핀층 형성하는 단계; 환원된 산화그래핀층을 박리하여 환원된 산화그래핀 플레이크를 수집하는 단계; 환원된 산화그래핀 플레이크와 용매를 혼합하여 환원된 산화그래핀 코팅 용액을 제조하는 단계; 및 환원된 산화그래핀 코팅 용액을 상기 산화물 나노구조체 상에 코팅하는 단계; 를 포함할 수 있다.

[0046] 상기 환원된 산화그래핀층 형성하는 단계는, 환원 가스 분위기에서 500 ℃ 내지 800 ℃ 온도로 가열할 수 있다.

[0047] 상기 환원된 산화그래핀 코팅 용액은, 상기 환원된 산화그래핀 플레이크 및 유기용매를 혼합하고, 상기 환원된 산화그래핀 코팅 용액 중 1 중량% 내지 40 중량% 중량%; 1 중량% 내지 25 중량%; 또는 10 중량% 내지 25 중량%로 포함될 수 있다. 상기 유기용매는, 상기 언급한 바와 같고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 5의 알코올일 수 있다.

[0048] 상기 산화물 나노구조체 상에 코팅하는 단계는, 분무 코팅, 초음파 분무 코팅, 스핀 코팅 및 딥 코팅 등을 이용하고, 분무 코팅 또는 초음파 분무 코팅 시 상기 환원된 산화그래핀 코팅 용액은, 0.1 mL/sec 내지 0.5 mL/sec 속도로 분사될 수 있다.

[0049] 상기 유기 용매는, 아세톤, 메틸아이소부틸케톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소-프로판올, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 헵탄, 옥탄, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 사이클로헥사논, 다이메틸포름아마이드(DMF), 다이메틸술폭시드(DMSO), N,N-다이메틸아세트아마이드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않

는다.

[0050] 본 발명에 의한 가스 센서는, 가정용, 자동차용 및 산업용 질소산화물 가스센서 및 질소산화물 처리장치 등에 사용될 수 있다.

[0051] 본 발명에 의한 가스 센서는, $C_2H_5OH$, $CH_3COCH_3$, $C_7H_8$ 등의 VOC(휘발성 유기화합물), 산화가스, $NH_4$, $H_2$, SOx, HCl, Hf, $CO_2$, $CH_4$, $H_2S$, COS(카보닐 설파이드) 등의 산성 가스, NOx(일산화질소(NO), 이산화질소($NO_2$) 및 아산화질소($N_2O$) 질소산화물 등의 감지할 수 있고, 바람직하게는 NOx에 대한 선택도가 높을 수 있다.

[0053] 예를 들어, 상기 가스 센서는, 100 ℃ 이상; 100 ℃ 내지 300 ℃; 100 ℃ 내지 200 ℃; 또는 100 ℃ 내지 150 ℃; 에서 10 ppm 이하; 5 ppm 이하; 2 ppm 이하의 농도 범위의 가스 분자를 감지할 수 있다.

[0054] **실시예 1**

[0055] **ZnO 나노로드의 제조**

[0056] p-Si 기판 상에 30 nm ZnO 시드 박막층을 증착하였다. ZnO 전구체 용액은 DI water(300 ml) 내에 헥사메틸렌테트라민(Hexamethylenetetramine, 0.84 gm, Sigma Aldrich, 99.5%) 및 질산아연(Zinc Nitride Hexahydrate, 1.78 gm, Sigma Aldrich, 99%)을 혼합하여 제조하였다. p-Si 기판 상에 코팅된 facedown ZnO 시드층 및 ZnO 전구체 용액을 오토클레이브에 넣고, 15 시간 동안 90 ℃에서 15 시간 동안 오븐에 두었다.

[0057] 도 1에 ZnO 나노로드의 SEM 이미지를 나타내었으며, 기판 상에서 균일하게 성장된 ZnO 나노로드를 확인할 수 있다.

[0058] **환원된 산화그래핀(rGO)의 제조**

[0059] 쉘락 용액(shellac solution)은 쉘락 그래뉼(wax free shellac bio-polymer granules, Sigma Aldrich)을 아이소프로판올(isopropanol) 용매 내에 녹였다(쉘락 함량: 0.01-4 wt.%)

[0060] 구리 기판 상에 상기 쉘락 용액을 딥 코팅방법으로 코팅한 이후에, 쉘락이 코팅된 구리 시트는 600 ℃(Ar:$H_2$ (1:1) gas atmosphere)에서 15분 동안 가열하였다. shellac bio-polymer의 관응기의 분해에 의해서 rGO층이 형성되었다.

[0061] **rGO/ZnO 가스 센서의 제조**

[0062] 환원된 산화그래핀(rGO)를 박리하여 환원된 산화그래핀 플레이크를 획득하였고, 환원된 산화그래핀 플레이크 및 IPA를 혼합하여 코팅 조성물(rGO, 1 내지 25 중량%)을 제조하였다. 상기 산화아연 나노로드 상에 상기 코팅 조성물을 분사 코팅하였다.

[0063] 도 4에 rGO/ZnO 가스 센서에서 rGO의 두께에 따른 전기 포텐션의 시뮬레이션 결과를 나타낸 것으로, rGO 층의 두께가 증가할 경우에 전기 포텐셜이 증가하고, 25 nm에서 가장 높은 전기 포텐셜을 형성하는 것을 확인할 수 있다.

[0064] 이는 높은 포텐셜 장벽에 의해서 산화성 가스에 노출 시 저항이 증가되고, 산화성 가스에 대한 선택도를 향상시킬 수 있다.

[0065] **비교예 1: Ag/ZnO 제조**

[0066] E-beam 증착 방법을 이용해 실시예 1에서 제조된 ZnO 나노로드 상에 Ag 입자를 아주 얇게 증착하여 Ag/ZnO 제조하였다.

[0067] **비교예 2: Au/ZnO**

[0068] E-beam 증착 방법을 이용해 실시예 1에서 제조된 ZnO 나노로드 상에 Au 입자를 아주 얇게 증착하여 Au/ZnO 제조하였다.

[0069] **비교예 3: Pd/ZnO**

[0070] E-beam 증착 방법을 이용해 실시예 1에서 제조된 ZnO 나노로드 상에 Pd 입자를 아주 얇게 증착하여 Pd/ZnO 제조하였다.

[0071] 실시예 1의 rGO/ZnO, 비교예 1의 Ag/ZnO, 비교예 2의 Au/ZnO 및 비교예 3의 Pd/ZnO에 대한 HR-TEM 이미지를 측정하고, 원소 맵핑하여 도 5 및 도 6에 나타내었다. 도 5 및 도 6에서 ZnO 나노로드 상에 형성된 촉매층을 확인하였고, rGO/ZnO인 경우에 rGO 플레이크는 ZnO 나노로드 형태에 따라 표면 결합되어 컴포멀 코팅층을 형성한 것을 확인할 수 있다.

[0072] **가스 센서의 성능 평가**

[0073] 도 7 및 도 8에서 가스 감지 응답 커브를 측정하여 가스 감응특성을 평가하였다. ($R_a$: Ambient (질소) 분위기에서의 저항, $R_g$: 가스 중에서의 센서 저항)

[0074] 도 7(a)는 작동 온도 100-300℃에 대한 10 ppm $NO_2$ 가스 감지 응답 커브를 나타낸 것으로, 본 발명에 의한 rGO/ZnO 나노로드 가스 센서는 100 ℃의 저온에서 가스 분자에 대한 감응도가 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0075] 더욱이, 도 7(b) 내지 (e)는 작동 온도 100 ℃에서 10 ppm $NO_2$ 가스 감지 응답 커브를 나타낸 것으로, 본 발명에 의한 rGO/ZnO 나노로드 가스 센서는 응답 시간이 (b) ZnO, (c) Pd/ZnO, (d) Au/ZnO, (e) Ag/ZnO에 비하여 월등하게 짧은 것을 확인할 수 있다.

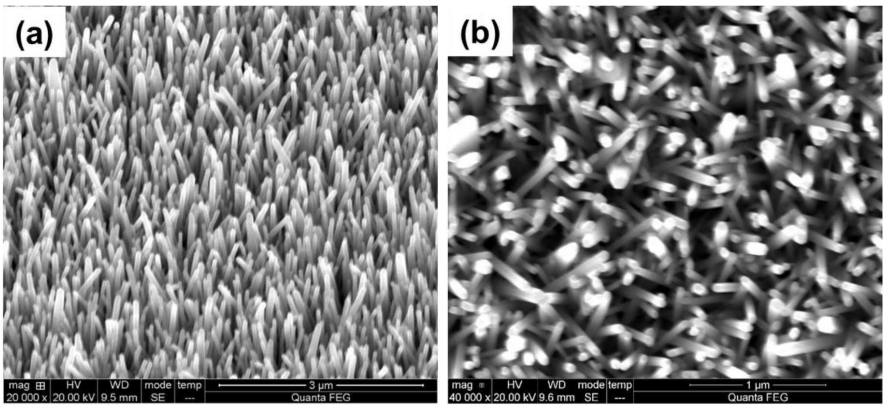
[0076] 도 8(a) 및 도 8(b)는 각각 Au/ZnO 및 rGO/ZnO의 100 ℃에서 10 ppm $NO_2$에 대한 가스 감지 응답 커브를 나타낸 것이다. 가스센서의 성능 요소 중 하나인, 리커버리 타임(RECOVERY TIME, 타겟 가스에서 엠비언트 가스로 분위기를 교체 한 후 저항값이 감소하는 시간, 즉 도 8에서 흰색부분)을 나타낸 것으로, 비교예의 금속촉매를 사용한 가스센서의 경우, 상기 RECOVERY TIME 이~100 S 이상으로 매우 긴 반면에, 환원된 산화 그래핀이 코팅된 가스센서의 경우 ~10s 이내의 매우 빠른 리커버리 타임을 보여준다.

[0077] 본 발명은, ZnO 나노로드의 표면에 따라 결합된 rGO 플레이크 촉매층을 형성함으로써, 감도 (sensitivity), 반응속도 (response time) 및 회복속도가 월등하게 개선된 가스 센서를 제공할 수 있다.

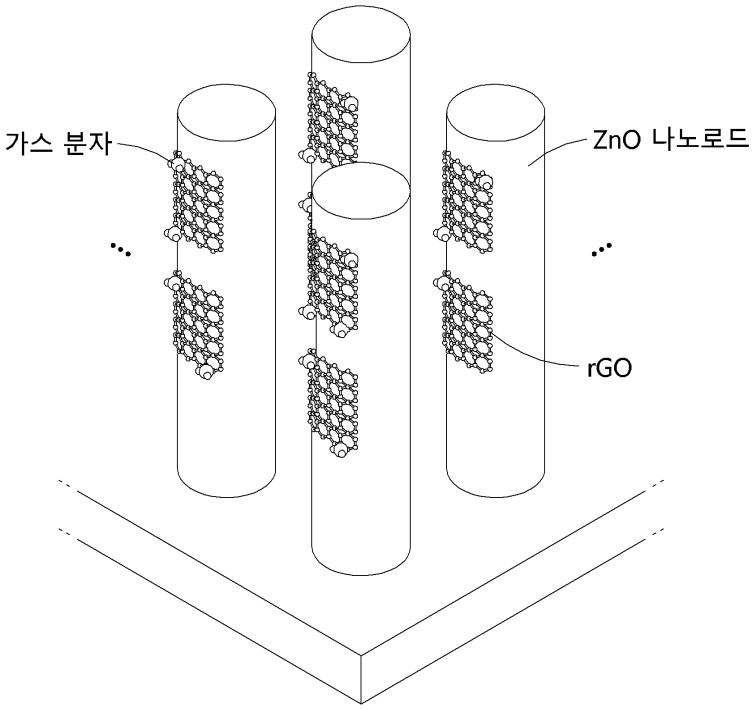
[0078] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

## 도면

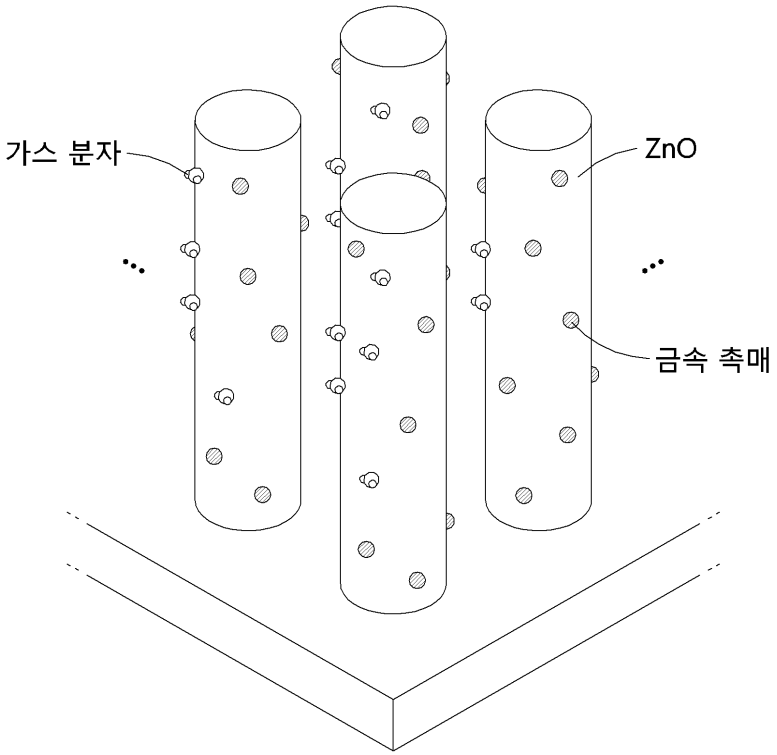
### 도면1



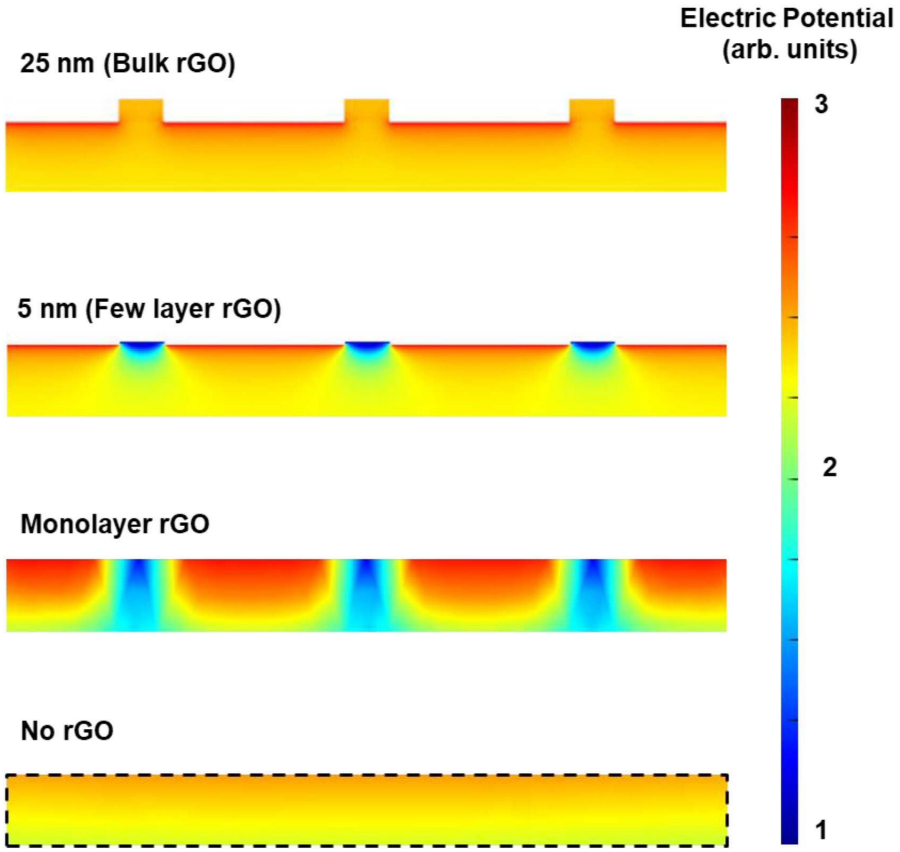
도면2



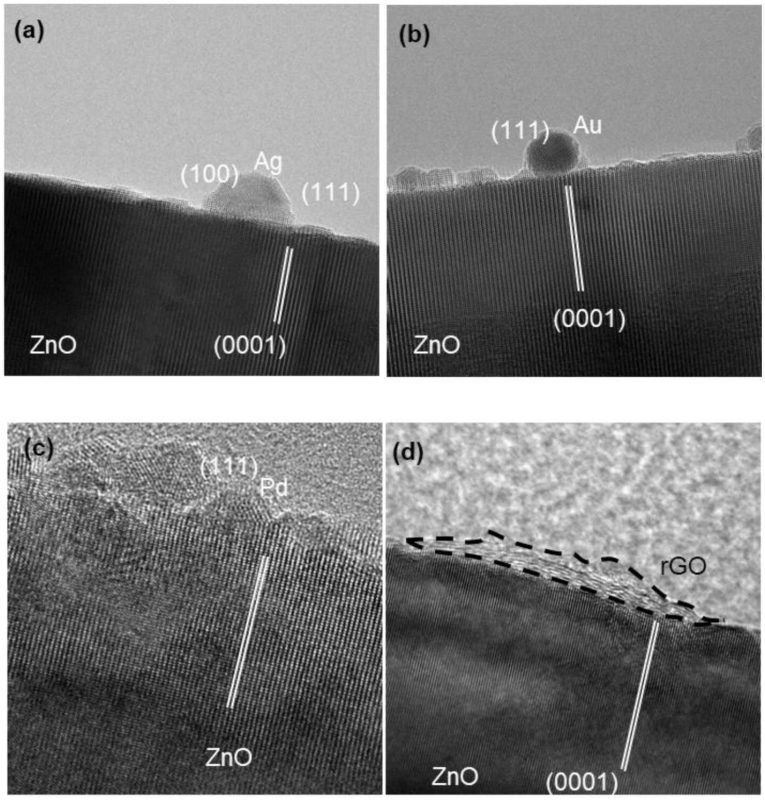

도면3



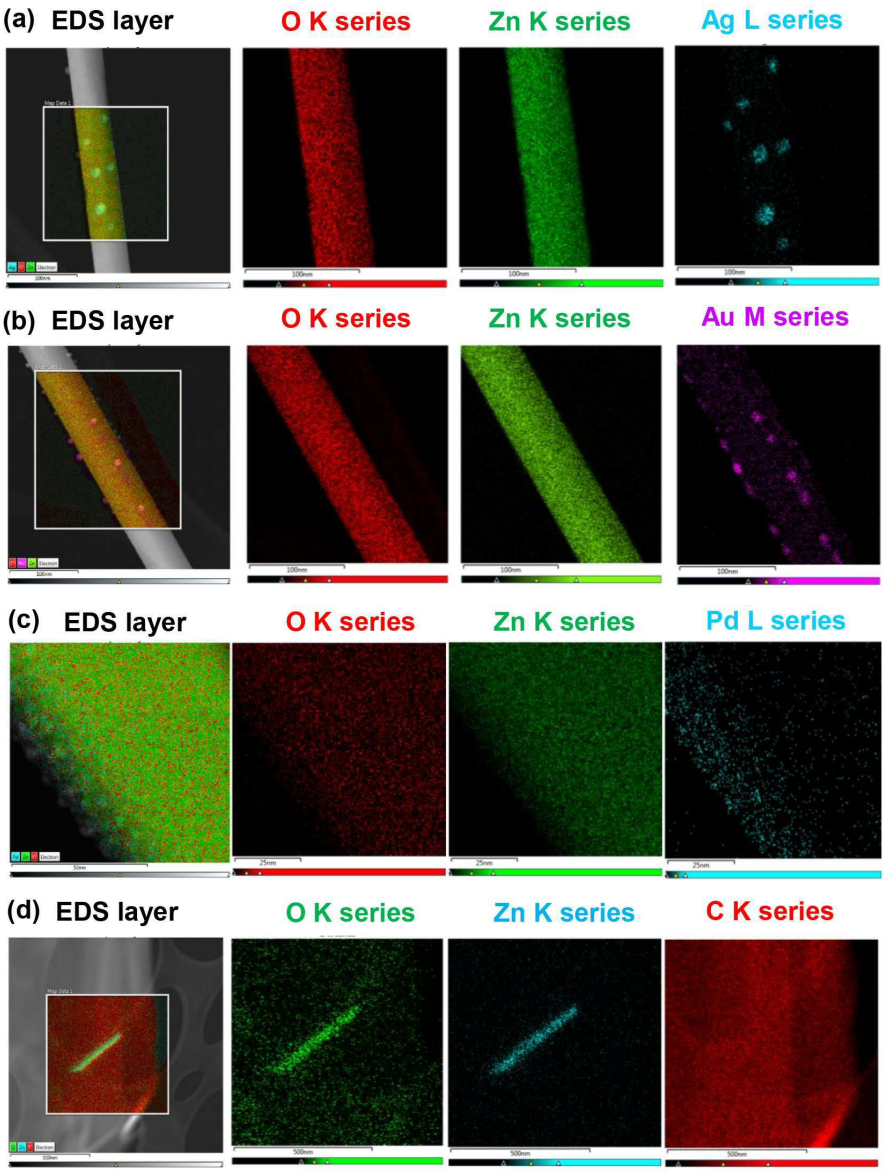
도면4


Electric Potential
(arb. units)
25 nm (Bulk rGO)
5 nm (Few layer rGO)
Monolayer rGO
No rGO
3
2
1

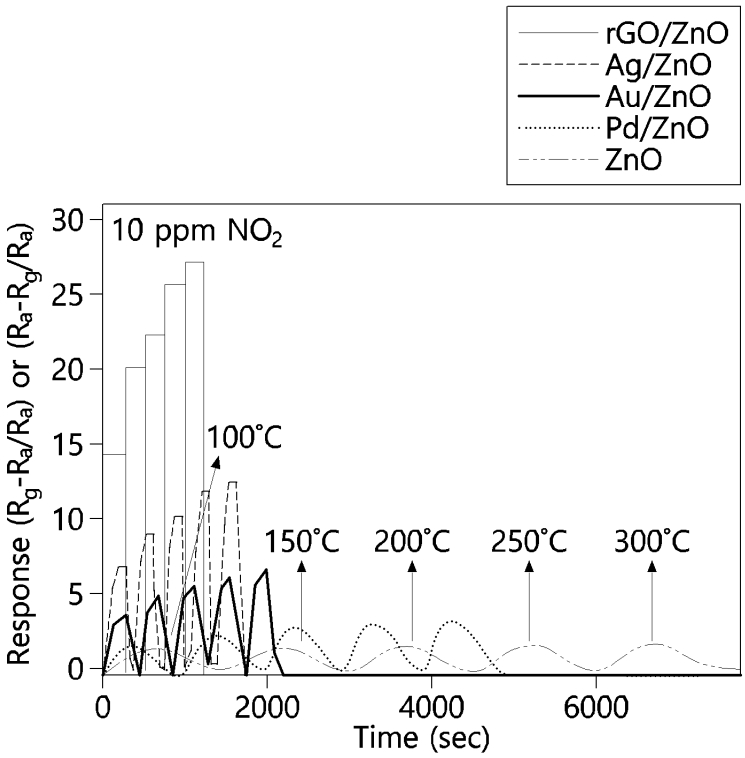
도면5


(a)
(100)
Ag
(111)
ZnO
(0001)
(b)
(111)
Au
(0001)
ZnO
(c)
(111)
Pd
ZnO
(d)
rGO
ZnO
(0001)

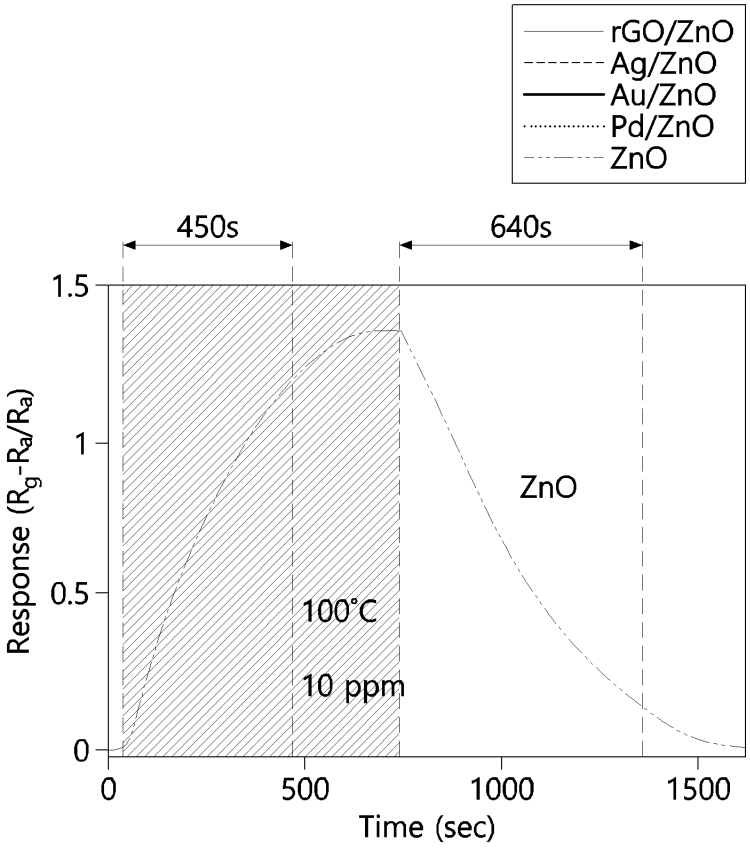
도면6


(a) EDS layer
O K series
Zn K series
Ag L series
(b) EDS layer
O K series
Zn K series
Au M series
(c) EDS layer
O K series
Zn K series
Pd L series
(d) EDS layer
O K series
Zn K series
C K series

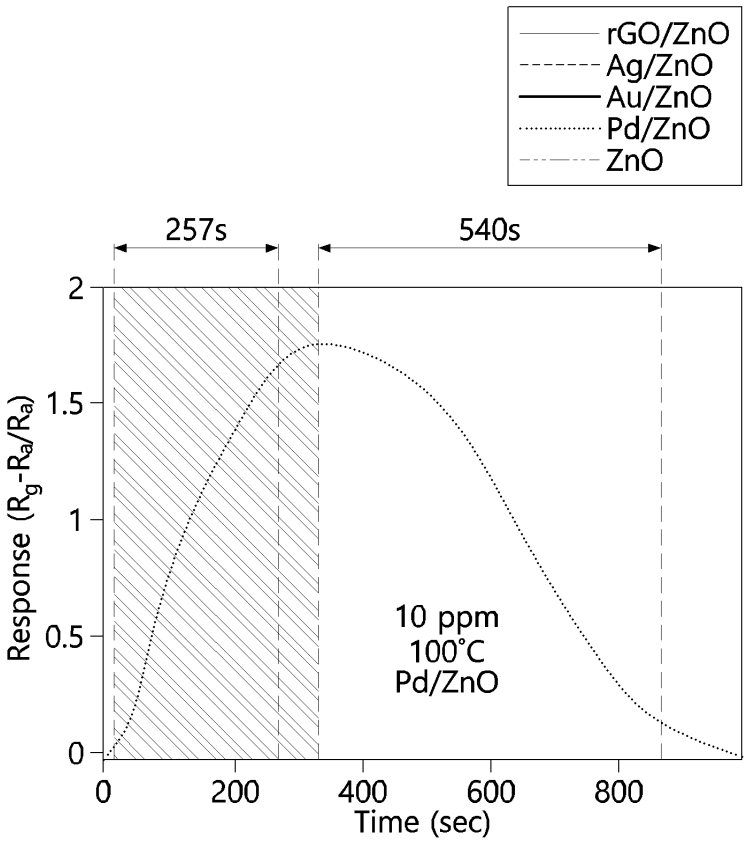
도면7a


rGO/ZnO
Ag/ZnO
Au/ZnO
Pd/ZnO
ZnO
10 ppm NO2
100°C
150°C
200°C
250°C
300°C
Response (Rg-Ra/Ra) or (Ra-Rg/Ra)
Time (sec)
0
5
10
15
20
25
30
0
2000
4000
6000

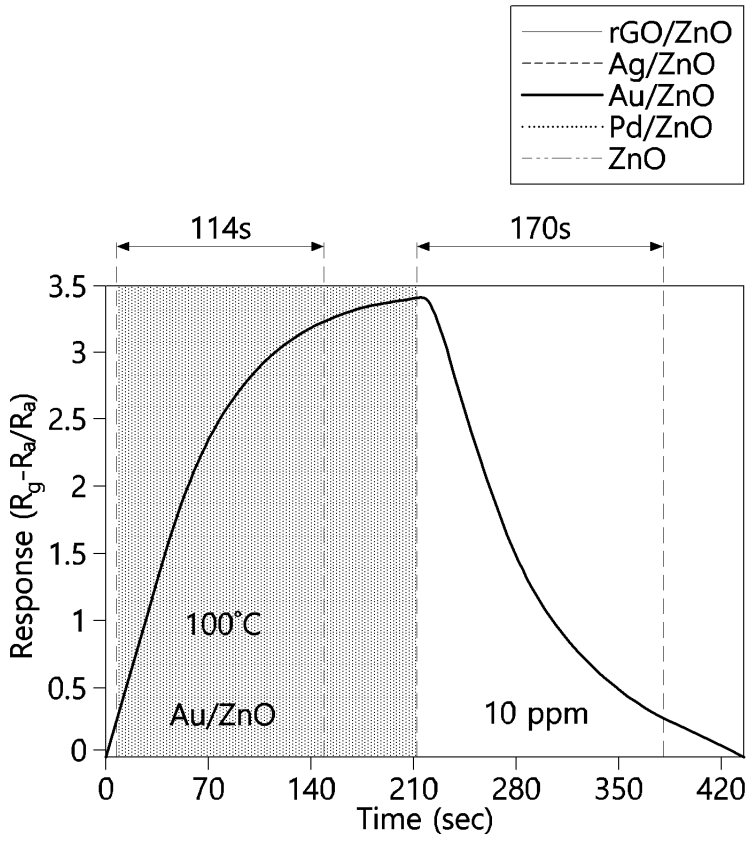
도면7b


rGO/ZnO
Ag/ZnO
Au/ZnO
Pd/ZnO
ZnO
450s
640s
ZnO
100°C
10 ppm
Response (Rg-Ra/Ra)
Time (sec)
0
0.5
1
1.5
0
500
1000
1500

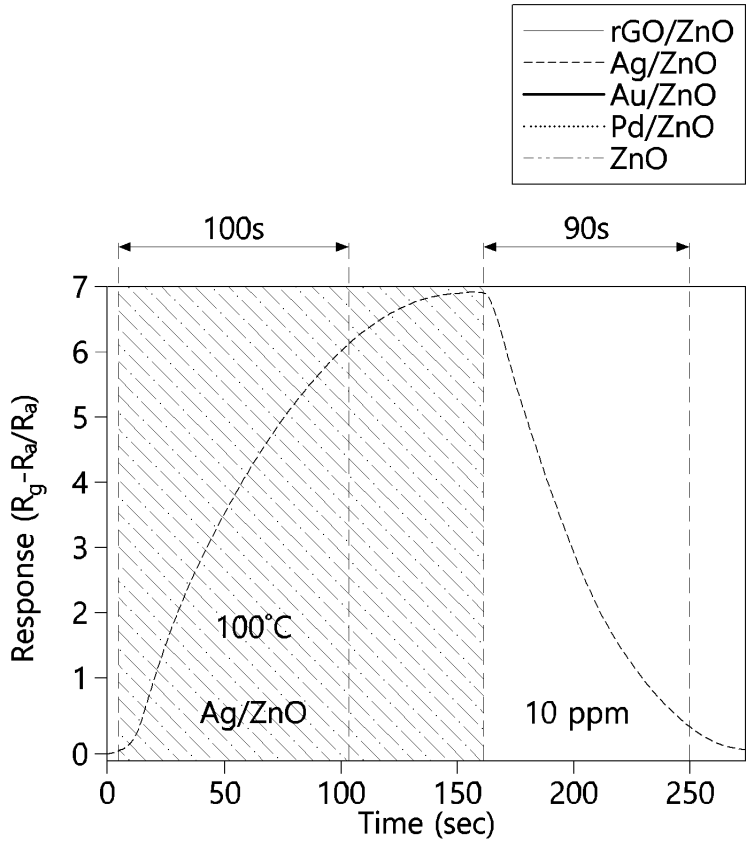
도면7c


rGO/ZnO
Ag/ZnO
Au/ZnO
Pd/ZnO
ZnO
257s
540s
Response (Rg-Ra/Ra)
Time (sec)
10 ppm
100˚C
Pd/ZnO

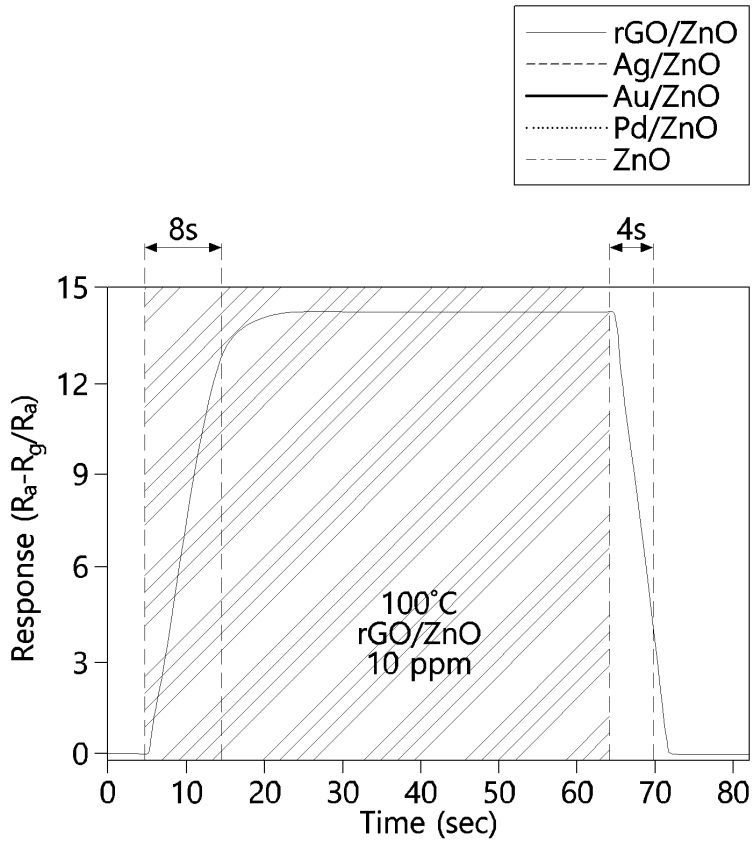
도면7d


rGO/ZnO
Ag/ZnO
Au/ZnO
Pd/ZnO
ZnO
114s
170s
Response (Rg-Ra/Ra)
Time (sec)
100˚C
Au/ZnO
10 ppm

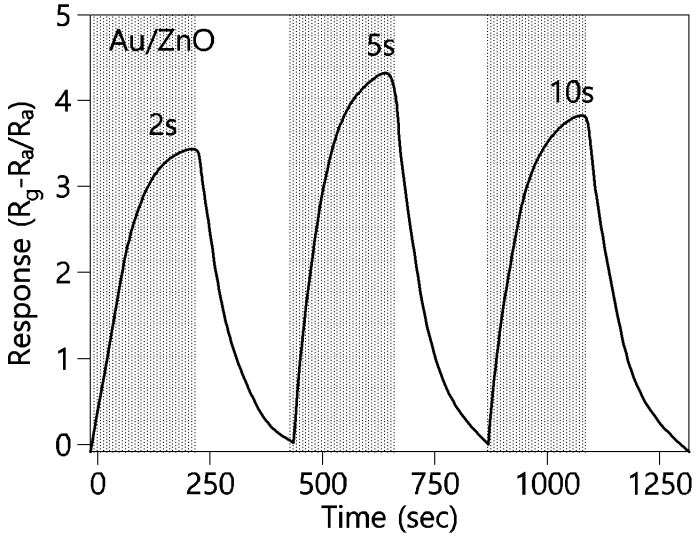
도면7e


rGO/ZnO
Ag/ZnO
Au/ZnO
Pd/ZnO
ZnO
100s
90s
Response ($R_g$-$R_a$/$R_a$)
0
1
2
3
4
5
6
7
100°C
Ag/ZnO
10 ppm
0
50
100
150
200
250
Time (sec)

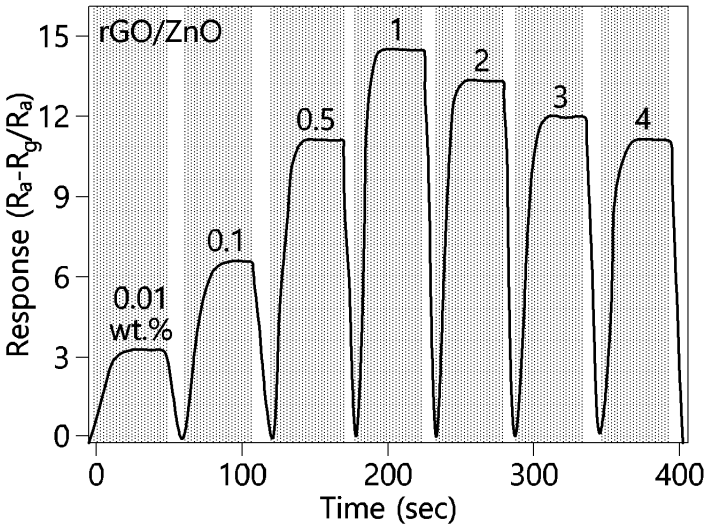
도면7f


rGO/ZnO
Ag/ZnO
Au/ZnO
Pd/ZnO
ZnO
8s
4s
100°C
rGO/ZnO
10 ppm
Response (Ra-Rg/Ra)
Time (sec)
0
3
6
9
12
15
0
10
20
30
40
50
60
70
80

도면8a


Au/ZnO
2s
5s
10s
Response (Rg-Ra/Ra)
Time (sec)
0
1
2
3
4
5
0
250
500
750
1000
1250

도면8b


rGO/ZnO
0.01 wt.%
0.1
0.5
1
2
3
4
Response ($R_a$-$R_g$/$R_a$)
Time (sec)
0
3
6
9
12
15
0
100
200
300
400