



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0109717
(43) 공개일자 2013년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0031696
(22) 출원일자 2012년03월28일
심사청구일자 2012년03월28일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
이종무
경기도 고양시 일산동구 정발산동 1354번지, 밤가시마을 건영빌라 912-303
안소연
인천광역시 남동구 구월3동 1100-21
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 백금-산화갈륨 나노선, 이의 제조방법 및 이를 이용한 가스센서

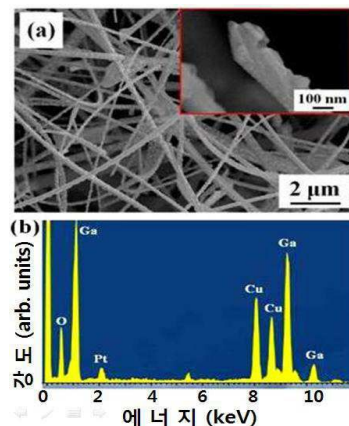
(57) 요약

본 발명은 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire), 이의 제조방법 및 이를 이용한 가스센서에 관한 것이다.

이를 위하여 본 방법은 질화갈륨(GaN) 분말을 원료로 산화갈륨 나노선을 제조하는 단계(단계 1); 백금 박막을 상기 단계 1에서 제조된 산화갈륨 나노선에 코팅하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2에서 제조된 백금 박막이 코팅된 산화갈륨 나노선을 열처리하는 단계(단계 3); 를 포함하는 제1항에 따른 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)의 제조방법 를 제공한다.

본 발명에 따라 제조된 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)은 종래의 2차원 나노구조를 기반으로 한 산화갈륨(Ga_2O_3) 박막과는 달리 1차원 나노구조를 기반으로 함으로써, 더욱 넓은 표면적을 가지고, 화학적, 전기적으로 안정한 장점을 가진다. 상기 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)을 일산화탄소 가스 검출용 가스센서로 제조할 경우, 종래의 산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선을 이용하여 제조한 가스센서보다 향상된 센싱 감도 및 응답률을 나타내어 가스의 누설감지, 농도의 측정 및 기록, 경보 등에 사용이 가능한 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

진창현

인천광역시 남구 용현동 176-12 인하오피스텔 402호

박성훈

인천광역시 부평구 부개2동 대동아파트 5동 307호

김현수

경기도 남양주시 진접읍 장현2리 698번지
고려주택302호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 43736-1

부처명 교육과학기술부

연구사업명 도약연구

연구과제명 나노다공성 실리콘 기반 차세대 암진단 및 치료기술

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2011.07.01 ~ 2012.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)이 중심부에 위치하고 상기 중심부의 외주면에 백금 코팅층이 형성되어 가스 검출용 가스센서에 사용되는 것을 특징으로 하는 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire).

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산화갈륨 나노선의 직경은 80 nm 내지 120 nm이고, 백금 코팅층의 두께는 5 nm 내지 15 nm 인 것을 특징으로 하는 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 가스는 일산화탄소인 것을 특징으로 하는 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire).

청구항 4

기판; 절연층; 제1항의 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire) 및 전극이, 상기 기재된 순서대로 적층된 가스센서.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 기판은 반도체 기판, 도전성 기판 및 비전도성 기판으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 절연층은 이산화규소(SiO_2), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화탄탈륨(Ta_2O_5), 산화지르코늄(ZrO_2), 이산화하프늄(HfO_2), 이산화타이타늄(TiO_2), 산화질화규소(SiON), 질화규소(Si_3N_4), 하프늄 실리콘 옥시 나이트라이드(HfSiON), 및 하프늄실리케이트(HfSi_xO_y , 이때 $0.1 < x < 9$ 이고, $2 < y < 4$ 이다.)를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 가스센서는 일산화탄소 가스 검출용으로 사용되는 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 8

질화갈륨(GaN) 분말을 원료로 산화갈륨 나노선을 제조하는 단계(단계 1);
백금 박막을 상기 단계 1에서 제조된 산화갈륨 나노선에 코팅하는 단계(단계 2); 및
상기 단계 2에서 제조된 백금 박막이 코팅된 산화갈륨 나노선을 열처리하는 단계(단계 3);

를 포함하는 제1항에 따른 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 단계 1은 0.5 Torr 내지 2 Torr 압력의 산소 및 질소 분위기에서 900 °C 내지 1200 °C의 온도로 30분 내지 90분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 제1항에 따른 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 산화갈륨 나노선은 촉매 층을 포함하는 실리콘 기판 상에 제조되는 것을 특징으로 하는 제1항에 따른 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 단계 2는 5×10^{-3} Torr 내지 5×10^{-2} Torr 압력의 챔버내에서 10 mA 내지 30 mA의 전류를 공급하면서 150 초 내지 200 초 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 제1항에 따른 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 단계 3은 500 mTorr 내지 2 Torr로 유지되는 아르곤 분위기 하에서 600 °C 내지 900 °C의 온도로 30분 내지 60분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 제1항에 따른 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 백금-산화갈륨 나노선, 이의 제조방법 및 이를 이용한 가스센서에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 나노구조에는 거대분자, 양자점과 같은 영차원 나노구조체와 나노선, 나노리본, 나노니들, 나노로드와 같은 1차원 나노구조체 및 나노박막, 나노쉬트와 같은 2차원 나노구조체 등으로 나눌 수 있는데, 이중에서 1차원 나노구조체는 높은 기계적, 전기적, 광학적 활용도로 인하여 활발한 연구가 진행되고 있다.

[0003] 1차원 나노구조를 기반으로 한 가스센서는 2차원 나노구조를 기반으로 한 가스센서에 비해 넓은 표면적을 가지면서 우수한 민감도, 탁월한 공간 분해능(spatial resolution) 및 기민한 반응도를 지니고 있어 현재 널리 연구되고 있다. 그러나 센싱 성능 및 검출 한계의 향상에 대해서는 여전히 많은 과제가 남아있다.

[0004] 산화갈륨(Ga_2O_3)은 대략 4.9 eV의 큰 밴드갭을 가지고 가스센서, 광전자소자, 투명전극, 유전 게이트 등의 재료로서 널리 사용되는 물질이다. 최근 연구에서 박막 구조의 산화갈륨을 기반으로 한 가스 센서가 산소(O_2), 수소(H_2), 일산화탄소(CO), 메탄(CH_4)가스 등에 대하여 600 °C 내지 1000 °C의 고온에서 효율적으로 검출 가능하다는 것을 밝혀냈다. 그러나 상온에서의 검출 성능은 매우 떨어졌다. 상기 가스센서의 민감도, 안정성, 응답율, 회복속도 등을 향상시키기 위하여 도핑, 표면기능화, 이종구조(heterostructure)로의 합성과 같은 다양한 기술들이

개발되고 있으며, 상기 방법들 중에서 팔라듐, 백금 등의 촉매로 나노선의 표면을 기능화 하는 방법은 가장 단순하면서도 효율적인 방법으로 알려져 있다. 촉매를 코팅한 1차원 나노구조체의 광학적, 전기적 특성은 가스에 노출됨에 따라 상온에서도 변할 수 있고, 다시 공기 중에 노출됨에 따라 회복될 수도 있다.

[0005] 종래의 기술로서 [대한민국 등록특허 10-0515649]에서는 고성능 염료감응 태양전지를 위한 백금-금속 산화물 나노상 전극의 제조방법을 제공한다. 더욱 상세하게 상기 제조방법은 타겟으로 백금 및 금속산화물을 코스퍼터링(Cosputtering)시켜 표면에 다결정상의 백금 및 비정질의 금속산화물이 코팅된 염료감응 태양전지용 상대전극을 제조한다. 상기 제조방법에 따른 백금-금속 산화물 나노상 전극은 활성 표면적의 향상과 반사율의 향상으로 효율을 크게 향상시킬 수 있으나, 저온에서의 전극 효율은 향상시킬 수 없다는 문제점이 있다.

[0006] 또한 종래의 기술로서 [대한민국 등록특허 10-1035003]에서는 촉매를 포함하는 금속산화물 가스센서 및 이의 제조방법을 제공한다. 더욱 상세하게 상기의 제조방법은 센서기관 및 상기 센서기관의 일면에 압착 형성된 센서소재를 포함하고; 상기 센서소재는 금속촉매입자 및 금속산화물의 나노입자를 포함하여 이루어진 나노파이버(Nano-fiber)의 네트워크 구조를 갖는 다공성 박층을 포함하고; 상기 금속촉매입자는 금속산화물의 나노입자를 포함하여 이루어진 나노파이버(Nano-fiber)의 네트워크 구조의 표면 및 내부에 분포하고; 상기 금속촉매입자는 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 백금(Pt), 니켈(Ni) 및 금(Au)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 가스센서를 제공한다. 상기 제조된 가스센서는 나노파이버 네트워크 표면 및 내부에 나노미터크기의 금속촉매가 균일하게 분포된 복합섬유를 센서기관 상에 열 압착 또는 열 가압하여 가스센서의 감도를 향상시킬 수 있다고 기재되어 있으나, 상기 복합섬유에 열 압착 또는 열 가압 공정을 수행할 경우, 제조된 복합섬유의 결정 구조가 변화될 수 있고, 추가적으로 산화반응이 진행될 수 있으며, 습식방법으로 상기 복합섬유를 제조함으로써 추후의 제조과정에서 첨가된 고분자를 제거해 주어야 하는 문제점이 있다.

[0007] 이에 본 발명의 발명자들은 저온에서 가스센서의 민감도, 안정성, 응답율, 회복 속도 등을 향상시키기 위하여 연구를 수행하던 중, 종래의 산화갈륨 나노선에 백금을 코팅한 후 열처리하여 백금이 증착된 산화갈륨 나노선을 제조하고, 상기 나노선을 일산화탄소 검출용 가스센서에 적용할 때, 센싱 감도 및 응답률이 향상된다는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)을 포함하는 가스센서를 제공하는 것이다.

[0010] 나아가 본 발명의 또 다른 목적은 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3)나노선(nanowire)의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

[0012] 산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)이 중심부에 위치하고 상기 중심부의 외주면에 백금(Pt) 코팅층이 형성되어 가스 검출용 가스센서에 사용되는 것을 특징으로 하는 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)을 제공한다.

[0013] 또한 본 발명은, 기관; 절연층; 제1항의 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire) 및 전극이, 상기 기재된

순서대로 적층된 가스센서를 제공한다.

- [0014] 나아가 본 발명은, 질화갈륨(GaN) 분말을 원료로 산화갈륨 나노선을 제조하는 단계(단계 1);
- [0015] 백금 박막을 상기 단계 1에서 제조된 산화갈륨 나노선에 코팅하는 단계(단계 2); 및
- [0016] 상기 단계 2에서 제조된 백금 박막이 코팅된 산화갈륨 나노선을 열처리하는 단계(단계 3);
- [0017] 를 포함하는 제1항에 따른 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따른 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)은 종래의 2차원 나노구조를 기반으로 한 산화갈륨 박막과는 달리 1차원 나노구조를 기반으로 함으로써, 더욱 넓은 표면적을 가지고, 화학적, 전기적으로 안정한 장점을 가진다.
- [0019] 상기 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)을 일산화탄소 가스 검출용 가스센서로 제조할 경우, 종래의 산화갈륨 나노선을 이용하여 제조한 가스센서보다 향상된 센싱 감도 및 응답률을 나타내어 가스의 누설감지, 농도의 측정 및 기록, 경보 등에 사용이 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1의 (a)는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 나노선을 주사전자현미경으로 촬영한 사진이고, (b)는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 나노선의 에너지 분산형 X-선 스펙트럼이다.
- 도 2의 (a)는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 나노선을 저배율에서 투과전자현미경으로 촬영한 사진이고, (b)는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 나노선을 고배율 투과전자현미경으로 촬영한 사진이며, (c)는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 나노선의 제한시야 전자회절 패턴을 나타낸 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 나노선을 X-선 회절 분석하여 얻은 그래프이다.
- 도 4의 (a)는 100 ℃에서 본 발명의 비교예 2에서 제조된 가스센서의 일산화탄소 가스 농도에 따른 센싱 반응을 나타낸 그래프이고 (b)는 (a)의 그래프에서 100 ppm의 측정값을 기준으로 확대한 부분이고, (c)는 100 ℃에서 본 발명의 실시예 2에서 제조된 가스센서의 일산화탄소 가스 농도에 따른 센싱 반응을 나타낸 그래프이고 (d)는 (c)그래프에서 100 ppm의 측정값을 기준으로 확대한 부분이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은 산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)이 중심부에 위치하고 상기 중심부의 외주면에 백금(Pt) 코팅층이 형성되어 가스 검출용 가스센서에 사용되는 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)을 제공한다.
- [0022] 이하, 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)을 상세히 설명한다.
- [0023] 본 발명에서 제조되는 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)은 주사전자현미경으로 촬영되어 도 1의 (a)에 도시되어 있다. 도 1의 (a)를 참조하면, 제조된 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)은 산화갈륨 나노선의 외주면에 백금 코팅층이 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 상기 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선은 직경이 80 nm 내지 120 nm이고 길이는 최소 1 μm 에서 수십 μm 의 범위를 가지며 상기 나노선에서 백금 코팅층은 5 nm 내지 15 nm의 두께를 형성한다,
- [0024] 상기 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)은 1차원 나노구조체로서, 종래 2차원 나노구조를 기반으로 한

산화갈륨 박막과는 달리 1차원 나노구조를 기반으로 함으로써, 더욱 넓은 표면적을 가지고, 화학적, 전기적으로 안정한 장점을 가진다.

[0025] 상기 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)은 가스 검출용 가스센서에서 센싱부로 사용가능하고, 더욱 상세하게 상기 가스센서는 일산화탄소 가스 검출용 가스센서의 센싱부로 사용할 수 있다. 상기 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)이 포함된 일산화탄소 가스 검출용 가스센서는 종래의 산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선이 포함된 가스센서보다 향상된 센싱 감도 및 응답률을 나타내어 가스의 누설감지, 농도의 측정 및 기록, 경보 등에 사용이 가능한 장점이 있다.

[0026] 또한 본 발명은 상기에서 제조된 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)이 포함된 가스센서를 제공한다.

[0027] 이하, 본 발명에서 제조된 가스센서를 상세히 설명한다.

[0028] 상기 본 발명에서 제조된 가스센서는 기관; 절연층; 제1항의 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire) 및 전극이 상기 기재된 순서대로 적층되어 제조되는 것이 바람직하다.

[0029] 상기 가스센서에서 기관은 반도체 기관, 도전성 기관 및 비전도성 기관으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 상세하게 상기 반도체 기관은 실리콘 기관 또는 III-V족 반도체 기관 등을 사용할 수 있고, 도전성 기관은 금속 기관, 도전성 유기화합물 기관 등을 사용할 수 있으며, 비전도성 기관은 유리 기관, 고분자 화합물 기관 등을 사용할 수 있다. 그러나 상기 반도체 기관 중에서 실리콘 기관은 회복성이 좋고 소비전류가 작은 장점을 가지기 때문에, 본 발명에서 가스센서 제조시 실리콘 기관을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0030] 다음으로, 상기 기관상에는 절연층이 배치되고, 상기 절연층은 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire) 및 2종 이상의 전극 아래에 위치한다. 절연층은 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire) 및 2종 이상의 전극을 기관으로부터 전기적으로 격리시키는 역할을 한다. 상기 절연층은 전기적 절연성을 갖는 것으로서 이산화규소(SiO_2), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화탄탈륨(Ta_2O_5), 산화지르코늄(ZrO_2), 이산화하프늄(HfO_2), 이산화타이타늄(TiO_2) 등을 포함하는 산화막과 산화질화규소($SiON$), 질화규소(Si_3N_4) 등을 포함하는 질화막 또는 하프늄 실리콘 옥시나이트라이드($HfSiON$), 하프늄실리케이트($HfSi_xO_y$, 이때 $0.1 < X < 9$ 이고, $2 < Y < 4$ 이다.) 등을 포함하는 하프늄(Hf) 계열의 절연막 등을 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 열안정성을 가지는 이산화규소를 사용하는 것이 좋다.

[0031] 다음으로, 상기 절연층의 상부에는 본 발명에서 제조되는 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)이 위치한다. 상기 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)은 증류수와 이소프로필 알코올이 혼합된 용액에 부유된 상태로 적층되고, 절연층과 전극 사이에서 서로 접촉되어 네트워크 구조를 이룰 수 있다.

[0032] 다음으로 상기 가스센서에서 전극은 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)의 상부에 위치한다. 상기 전극은 제1전극 및 제2전극을 포함하며 서로 동일 또는 상이한 금속 재료로 이루어질 수 있다. 이때, 상기 전극의 재료는 2종 이상의 금속을 포함하는 것으로서 금(Au), 니켈(Ni), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 은(Ag), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 스테인리스 스틸, 알루미늄(Al), 몰리브데늄(Mo), 크롬(Cr), 구리(Cu), 텅스텐(W) 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 금(Au) 전극과 니켈(Ni) 전극을 사용할 수 있다.

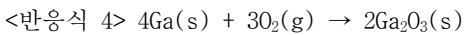
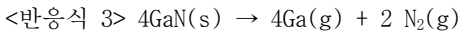
[0033] 상기 전극은 직사각형, 타원형, 원형, 다각형 또는 이들의 조합으로 이루어진 형태 등과 같이 다양한 다른 모양을 가질 수 있으나, 기관의 하부에 위치한 복수의 나노선들 중, 어느 한 나노선의 일부분이 제1전극에 전기적으로 접촉되고, 다른 한 나노선의 일부분이 제2전극에 접촉되며, 상기 어느 한 나노선과 다른 한 나노선이 서로 전기적으로 접촉될 수 있다면 형태가 반드시 한정되어야 하는 것은 아니다. 또한 상기 전극 하부에 위치한 상기 복수의 나노선들은 얇은 그물과 같은 네트워크 구조를 형성하는 것이 바람직하다.

- [0034] 상기 구성을 가지는 가스센서는 일산화탄소 가스 검출용으로 사용될 수 있다. 더욱 상세하게 상기 가스센서는 종래의 온도보다 약 500 ℃ 내지 900 ℃ 낮은 100 ℃에서도 일산화탄소 가스에 대하여 향상된 감도 및 응답률을 가진다.
- [0035] 상기 가스센서에서 센싱특성이 향상되는 현상은 과잉효과(Spill-over effect)로 설명할 수 있다. 과잉효과란 나노선에 증착된 백금입자로 인하여 산소가 활성화 되거나 해리되어 나노선 표면으로 이동하는 현상을 말한다. 본 발명에서 과잉효과는 백금 입자가 산소와 접촉할 때, 백금의 높은 전기전도도로 인하여 반응성 산소의 화학적 흡착이 백금 나노입자의 표면에서 일어나고, 더 나아가서는 산소를 산화갈륨 나노선의 표면으로 흘러넘치게 하는 현상을 말한다.
- [0036] 백금(Pt)-산화갈륨(Ga₂O₃) 나노선(nanowire)이 일산화탄소 가스에 노출되면, 일산화탄소 가스는 백금 나노입자의 표면에 흡착된다. 또한 전도대 내에 존재하는 전자는 산소에 의해 산화갈륨 나노선 표면의 전자 공핍층에 존재하게 되고, 상기 현상으로 인하여 비저항이 매우 크게 증가된다.
- [0037] 흡착된 일산화탄소는 이미 흡착된 산소와 하기 반응식 1 및 반응식 2와 같은 화학반응을 일으키며 반응한다.
- [0038] <반응식 1> $\text{CO(g)} + \text{O}^-(\text{ad}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{e}^-$
- [0039] <반응식 2> $\text{CO} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 0.5\text{O}_2 + 2\text{e}^-$
- [0040] 표면에서의 센싱 반응에 있어서, 전자는 산소 화학종의 표면에 고립되어 공핍층을 형성하게 되는데, 이는 산화갈륨 나노선의 전기적인 저항을 감소시킨다. 과잉효과에 의해 화학 흡착이 촉진된 산소는 표적 가스인 일산화탄소의 검출 반응성을 증대시켜, 가스센서의 가스 검출 특성을 향상시킨다.
- [0041] 따라서, 일산화탄소 가스 검출 시 백금(Pt)-산화갈륨(Ga₂O₃) 나노선(nanowire)이 포함된 가스센서의 전기적 반응성이 강화되는 현상은 화학흡착의 증대 및 표적가스인 일산화탄소의 해리가 증대되는 이유와 더불어 과잉효과(Spill-over effect) 때문인 것으로 설명할 수 있다.
- [0042] 또한 본 발명은 질화갈륨(GaN) 분말을 원료로 산화갈륨 나노선을 제조하는 단계(단계 1);
- [0043] 백금 박막을 상기 단계 1에서 제조된 산화갈륨 나노선에 코팅하는 단계(단계 2); 및
- [0044] 상기 단계 2에서 제조된 백금 박막이 코팅된 산화갈륨 나노선을 열처리하는 단계(단계 3);
- [0045] 를 포함하는 제1항에 따른 백금(Pt)-산화갈륨(Ga₂O₃) 나노선(nanowire)의 제조방법을 제공한다.
- [0046] 이하, 본 발명에 따른 백금(Pt)-산화갈륨(Ga₂O₃) 나노선(nanowire)의 제조방법을 단계별로 더욱 상세하게 설명한다.
- [0047] 먼저, 본 발명에 있어서, 상기 단계 1은 질화갈륨 분말을 원료로 산화갈륨 나노선을 제조하는 단계로, 더욱 상세하게는 석영관이 수평으로 놓여 있는 튜브로에서 질화갈륨 분말을 열기화시켜 촉매 층이 코팅된 실리콘 기판상에 증착시켜 산화갈륨 나노선을 제조한다.
- [0048] 상기 단계 1은 0.5 Torr 내지 2 Torr 압력의 산소 및 질소 분위기에서 900 ℃ 내지 1200 ℃의 온도로 30분 내지 90분 동안 수행되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1.5 Torr 압력의 산소(15 sccm) 및 질소(485 sccm) 분위기에서 1050 ℃의 온도로 60분 동안 수행되는 것이 바람직하다. 그러나 상기 압력, 기체 유량, 온도 및 시간 범위는 이에 한정되지 않고 열기화증착법에 의해 나노와이어로 성장할 수 있는 조건이면 특별히 제한되지 않는다.
- [0049] 만약 상기 열처리 온도가 900 ℃미만일 경우 원료물질이 기화가 되지 않아 산화갈륨 나노선의 성장이 어려운 문

제가 있고, 1200 °C를 초과하는 경우 기화된 나노선의 원료물질이 증착되지 않고 전부 기상으로 제거되는 현상이 발생하는 문제가 있다. 또한 상기 수행시간이 30분 미만일 경우 나노선이 충분히 성장하지 않는 문제가 발생할 수 있고 90분 초과일 경우 경제성이 떨어지는 문제점이 발생할 수 있다.

[0050] 또한 상기 단계 1에 있어서, 산화갈륨 나노선은 촉매 층을 포함하는 실리콘 기판상에 제조되는 것이 바람직하다. 촉매 층을 포함하는 실리콘 기판상에 나노선을 성장시키면, 상기 촉매 층이 초기 핵성장을 도와 나노선으로 성장할 수 있도록 하는 역할을 한다. 이때 상기 촉매 층은 백금(Pt)층, 이리듐(Ir)층, 금(Au)층 등을 사용할 수 있으나, 촉매의 활성도를 고려하고, 단결정의 나노선으로 성장시키기 위해서는 금 촉매(Au) 층을 사용하는 것이 바람직하다.

[0051] 상기 단계 1에 따라, 질화갈륨 분말을 열처리시켜 산화갈륨 나노선을 성장시키면 하기 반응식 3 및 반응식 4에 따라 산화갈륨 나노선이 제조된다.



[0054] 다음으로 본 발명에 있어서, 상기 단계 2는 백금 박막을 상기 단계 1에서 제조된 산화갈륨 나노선에 코팅하는 단계이다.

[0055] 상기 단계 2의 코팅은 코팅층이 5 nm 내지 15 nm의 두께가 되도록 수행되는 것이 바람직하다. 만약 상기 코팅층의 두께가 5 nm 이하일 경우 열처리 이후의 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)의 크기는 작아지고, 가스 센서에 적용시 백금 코팅에 따른 센스특성이 감소하는 문제점이 발생할 수 있고, 코팅층의 두께가 15 nm 초과일 경우 상기 단계 3의 열처리 수행시 백금 박막층에서 응집 현상이 일어나지 않아 열처리 이후에도 백금이 박막 형태로 남아 있는 문제점이 발생할 수 있다.

[0056] 또한 상기 단계 2는 5×10^{-3} Torr 내지 5×10^{-2} Torr 압력의 챔버내에서 10 mA 내지 30 mA의 전류를 공급하면서 150 초 내지 200 초 동안 수행되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2.0×10^{-2} Torr 압력의 챔버내에서 20 mA의 전류를 공급하면서 180 초간 반응시켜 백금박막을 산화갈륨 나노선에 증착시킬 수 있다. 만약 상기 전류 공급량이 10 mA 미만일 경우 백금이 플라즈마에 의해 기화되지 않아 박막이 형성되지 않는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 전류 공급량이 30 mA 초과일 경우 DC스퍼터링 후 균일도가 떨어지게 되는 문제점이 발생할 수 있다. 상기 압력, 전류량, 시간 범위는 이에 한정되지 않고 DC스퍼터링법에 의해 백금 박막을 5 nm 내지 15 nm의 두께가 되도록 코팅할 수 있는 조건이면 특별히 제한되지 않는다. 또한 추가적으로 상기 산화갈륨 나노선이 제조된 기판은 상온으로 유지하는 것이 바람직하다.

[0057] 상기 백금 박막의 증착은 DC 스퍼터링법에 의해 수행된다. DC 스퍼터링법을 이용하여 백금 박막을 코팅시킴으로써 증착시 밀착강도를 향상시킬 수 있고, 구석진 부분까지 증착시킬 수 있으며, 전류량에 따라 생성 증착층의 두께를 조절할 수 있는 장점이 있다.

[0058] 다음으로 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 백금이 증착된 산화갈륨 나노선을 열처리하는 단계이다. 상기 단계 3은 500 mTorr 내지 2 Torr로 유지되는 아르곤 분위기 하에서 600 °C 내지 900 °C의 온도로 30분 내지 60분 동안 수행되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.8 Torr의 아르곤(100 sccm) 분위기 하에서 800 °C의 온도로 30분 동안 열처리하는 것이 바람직하다. 만약 상기 열처리가 600 °C미만의 온도에서 수행될 경우, 백금의 응집현상이 일어나지 않는 문제점이 발생할 수 있고, 900 °C초과의 온도에서 수행될 경우, 나노선의 결정성에 영향을 주는 문제점이 발생할 수 있다. 또한 상기 열처리 시간이 30분 미만일 경우, 백금의 응집현상이 일어나지 않는 문제점이 발생할 수 있고, 60분 초과일 경우, 백금의 응집현상 뿐만 아니라 나노선의 물성에도 손상을 주는 문제점이 발생할 수 있다. 상기 단계 3에서 열처리 공정을 수행하게 되면 상기 단계 2에서 코팅된 백금 박막이 약하게 녹아 표면 장력에 의해 응집되어 뭉치는 현상이 일어나게 되고, 열처리 단계를 종료 하게 되면 뭉쳐진 백금이 그 상태로 굳어지면서 나노선의 제조가 완료된다.

- [0059] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0060] <실시예 1> 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)의 제조
- [0061] 단계 1: 산화갈륨 나노로드의 제조
- [0062] 실리콘 기판 상에 RF 스퍼터링법을 이용하여 금을 증착시켰다. 질화갈륨(GaN, 순도: 99.99%)을 석영관이 장착된 튜브로의 홀더 내부에 위치시키고, 상기 질화갈륨이 놓인 곳으로부터 5 mm 정도 떨어진 곳에 금이 증착된 실리콘 기판을 홀더 바깥쪽에 위치시켰다. 튜브로 내부 온도를 1050 °C로 유지시키고, 산소(O_2 , 15 sccm)와 질소(N_2 , 485 sccm)를 동시에 공급하면서 전체압력은 1.5 Torr로 유지시켰고, 1시간 동안 열기화시켜 산화갈륨 나노선을 제조하였다.
- [0063] 단계 2: 백금(Pt) 박막 코팅
- [0064] 상기 단계 2의 산화갈륨 나노선에 백금(Pt)층의 코팅은 DC 스퍼터링 방법을 이용하여 수행하였다. 더욱 상세하게 1.9×10^{-2} Torr의 챔버내에서 산화갈륨 나노선이 제조된 기판을 상온으로 유지하면서 20 mA의 전류를 공급하여 180 초간 백금을 산화갈륨 나노선에 코팅하였다.
- [0065] 단계 3: 열처리
- [0066] 상기 단계 2의 코팅반응 후에는 800 °C로 유지되는 튜브로에 아르곤(Ar, 100 sccm)을 공급하면서 전체압력은 0.8 Torr로 유지시켰고, 30분 동안 열처리하여 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)을 제조하였다.
- [0067] <실시예 2> 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)을 이용한 가스센서의 제조
- [0068] 실리콘 기판 상에 절연층으로서 이산화규소를 적층하고 상기 실시예 1에서 제조한 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)을 증류수 5 mL 및 이소프로필 알코올 5 mL 혼합용액에 분산시켜 10 μL 를 취하여 상기 이산화규소 상부에 적층하였다. 또한 두께 200 nm의 니켈 박막을 제1전극으로 하고 두께 50 nm의 금 박막을 제2전극으로 하여 IDE(Interdigital Electrode) 형태로 패터닝된 전극을 제조 후 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)의 상부에 적층하여 일산화탄소 가스 검출용 가스센서의 제조를 완성하였다.
- [0069] <비교예 1> β -산화갈륨 나노선의 제조
- [0070] 실시예 1의 단계 1만을 수행하여 β -산화갈륨 나노선을 제조하였다.
- [0071] <비교예 2> β -산화갈륨 나노선을 이용한 가스센서의 제조
- [0072] 상기 비교예 1에서 제조한 β -산화갈륨 나노선을 사용하여 실시예 2와 동일한 방법으로 일산화탄소 가스 검출용 가스센서를 제조하였다.
- [0073] <실험예 1> 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)의 형상 및 성분분석
- [0074] 상기 실시예 1에서 제조된 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)의 형상 및 성분을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM, 제조사: Hitachi, 모델명: S-4200), 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM, 제조사: Philips, 모델명: CM-200), 투과전자현미경에 부착된 에너지 분산형 X선 분광기(Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 및 X선 회절기(X-ray diffracton, XRD)를 사용하여 수행

하였고, 상기 분석 결과를 도 1, 도 2 및 도 3에 나타내었다.

[0075] 도 1의 (a)는 실시예 1에서 제조된 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)을 주사전자현미경으로 촬영한 사진이고, (b)는 실시예 1의 나노선을 에너지 분산형 X-선 분광기를 이용해 얻은 에너지 분산형 X-선 스펙트럼이다. 도 1의 (a)에서 관찰할 수 있듯이 실시예 1에서 제조된 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)은 긴 섬유형태로서 수십 내지 수백 나노미터의 직경을 가지고 수백 마이크로미터의 길이로 제조되고, 상기 나노선의 외주면에는 백금층이 코팅되어 거친 표면을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 도 1의 (b)로부터 상기 실시예 1에서 제조된 나노선은 갈륨(Ga), 구리(Cu), 백금(Pt) 및 산소(O_2)로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 이때 검출된 구리는 나노선의 분석시 사용한 투과전자현미경의 그리드(grid)에 의한 것이었다.

[0076] 상기 나노선의 내부 구조는 도 2를 통하여 좀 더 상세히 확인할 수 있었다.

[0077] 도 2의 (a)는 실시예 1에서 제조된 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)을 저배율 투과전자현미경으로 촬영한 사진이고 (b)는 실시예 1에서 제조된 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)을 고배율 투과전자현미경으로 촬영한 사진이며, (c)는 실시예 1에서 제조된 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)의 제한시아 전자회절 패턴이다. 도 2의 (a)에서 볼 수 있듯이, 실시예 1에서 제조된 나노선은 산화갈륨 나노선 표면부에 수십 나노미터의 직경을 가진 백금 나노입자가 증착된 형태이고, 더욱 상세하게 상기 나노선 내에 인접한 평행 줄무늬 사이의 간격은 도 2의 (b)의 사진과 같이 0.29 nm를 나타냈으며, 이는 β -산화갈륨의 (400)면과 일치하는 것이었다. 또한 백금 나노입자의 인접한 평행 줄무늬 사이의 간격은 0.22 nm이고, 이는 면심 입방 구조인 백금의 (111)면과 일치하는 것이었다. 또한 상기 나노선을 전자빔 회절시켰을 때 도 2의 (c)를 바탕으로 얻어진 격자 상수는 $a = 1.223$ nm, $b = 0.304$ nm, $c = 0.580$ nm 및 $\beta = 103.7^\circ$ 로 상기 결과를 바탕으로 제조된 산화갈륨이 단사정계 결정구조임을 확인할 수 있었고, 선명한 회절 패턴 근처의 흐릿한 패턴은 격자상수가 $a = 0.39$ nm인 단사정계 면심입방 구조의 백금임을 확인할 수 있었다.

[0078] 또한 도 3은 실시예 1에서 제조된 나노선을 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD)하여 얻은 그래프이다. 상기 그래프에서 검출된 대부분의 피크는 단사정계의 산화갈륨 피크를 의미하는 것이었고, (111) 및 (200)의 피크는 백금에 의한 것이었다.

[0079] 상기 도 1, 도 2 및 도 3으로부터 실시예 1에서 제조된 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)은 단사정계 결정질의 산화갈륨 나노선의 중심부에 백금이 코팅된 형태임을 확인할 수 있었다.

[0080] <실험예 2> 가스센서의 일산화탄소 가스에 대한 센싱 특성 분석

[0081] 상기 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 가스센서의 센싱 특성을 확인하기 위하여 100 ℃에서 10, 25, 50, 100 ppm 농도의 일산화탄소 가스(순도: 99.99 % 이상)를 주입하여 각 시편에 도달하게 하고, 이 때의 저항을 측정하여 응답률을 계산하였고, 상기 결과에 대한 센싱 특성을 나타내는 그래프를 도 4에 나타내었다. 이때 응답률은 $(R_a - R_g)/R_g$ (여기서 R_a 는 대기 하에서의 저항값을 나타내고, R_g 는 일산화탄소 가스에서의 저항을 나타낸다.)로 정의된다. 또한 반응시간은 일산화탄소 가스 주입 후에, 평형 상태에서 최종 저항 값의 약 90 % 까지 도달했을 때 소요되는 시간이고, 회복시간은 가스주입을 차단한 후, 초기 저항 값을 기준으로 평형 상태에서의 저항 값에 약 90 % 근접했을 때 소요된 시간이다.

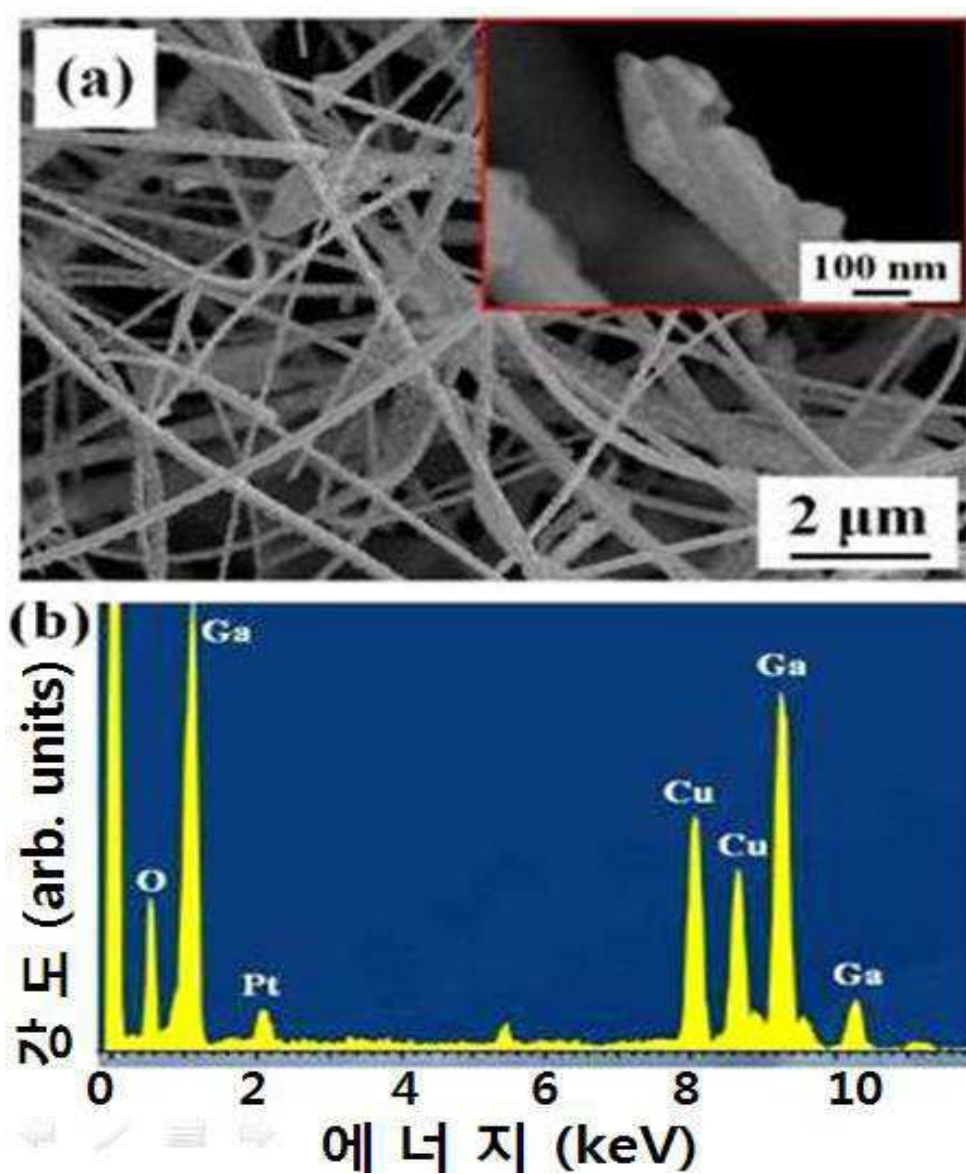
[0082] 도 4의 (a)는 100 ℃에서 본 발명의 비교예 2에서 제조된 가스센서의 일산화탄소 가스 농도에 따른 센싱 반응을 나타낸 그래프이고 (b)는 (a)의 그래프에서 100 ppm의 측정값을 기준으로 확대한 부분이고, (c)는 100 ℃에서 본 발명의 실시예 2에서 제조된 가스센서의 일산화탄소 가스 농도에 따른 센싱 반응을 나타낸 그래프이고 (d)는 (c)그래프에서 100 ppm의 측정값을 기준으로 확대한 부분이다. 상기 실시예 2 및 비교예 2에서 가스센서의 반응과 회복은 안정적이고 재현성을 가지고 있었으며, 일산화탄소가 주입되면 저항값은 감소하고, 일산화탄소가 제거되면 저항값은 처음 값으로 회복되었다.

[0083] 상기 도 4의 실험 결과를 바탕으로 응답률을 계산한 결과, 비교예 2에서 제조된 가스센서의 응답률은 10, 25, 50, 100 ppm 일 때, 각각 4.2, 4.4, 5.0, 6.6 %이었다. 반면 실시예 2에서 제조된 가스센서의 응답률은 10, 25, 50, 100 ppm에서 각각 115.4, 113.8, 110.9, 111.7 %를 나타냈는데, 이는 비교예 2에서의 응답률보다 각각 27.8, 26.1, 22.0, 16.9 배 향상된 것이었다.

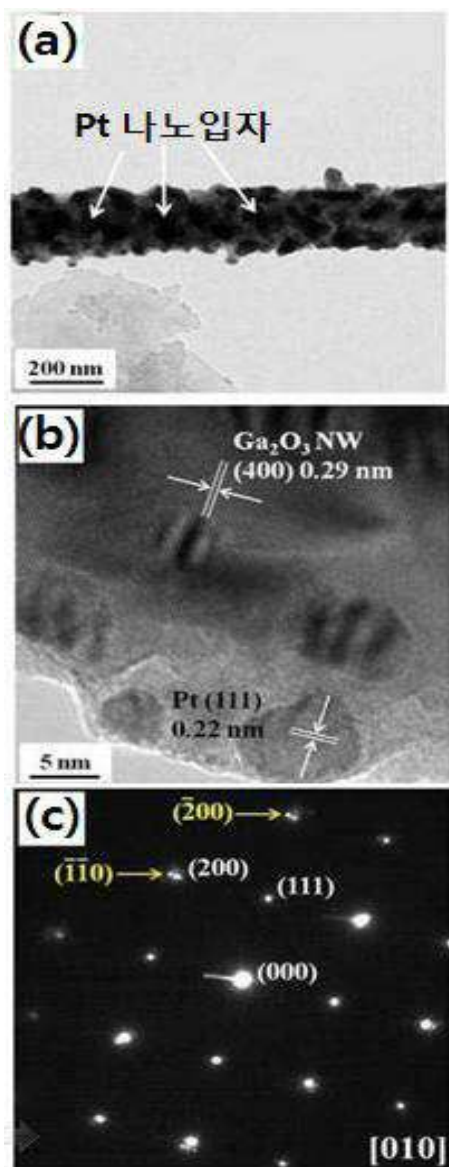
- [0084] 상기 실시예 2와 비교예 2의 센싱 감도가 차이나는 이유는 일산화탄소 가스에 대한 산화갈륨 나노선과 백금이 증착된 산화갈륨 나노선의 반응 메커니즘 차이로부터 설명할 수 있었다.
- [0085] 먼저 비교예 2에서 산화갈륨 나노선은 산화갈륨이 밴드갭 에너지가 큰 반도체 물질(4.9 eV)로서 고온에서는 O^- , O^{2-} , O_2^- 와 같은 반응성 산소와 접촉시 산화갈륨과 전자를 교환하며 화학적 흡착을 하나 저온에서는 상기 화학적 흡착 현상이 일어나지 않았다. 반면 실시예 2에서의 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)에서의 센싱 반응은 화학흡착의 증대, 일산화탄소 가스 해리의 증대 및 과잉효과(Spill-over effect)에 의하여 센싱반응이 진행되었다.
- [0086] 따라서 상기 실험예 2의 센싱특성 실험을 통하여 백금(Pt)-산화갈륨(Ga_2O_3) 나노선(nanowire)을 이용하여 제조한 가스센서가 감도 및 응답률 면에서 종래의 산화갈륨 나노선의 이용한 가스센서보다 우수함을 확인할 수 있었다.

도면

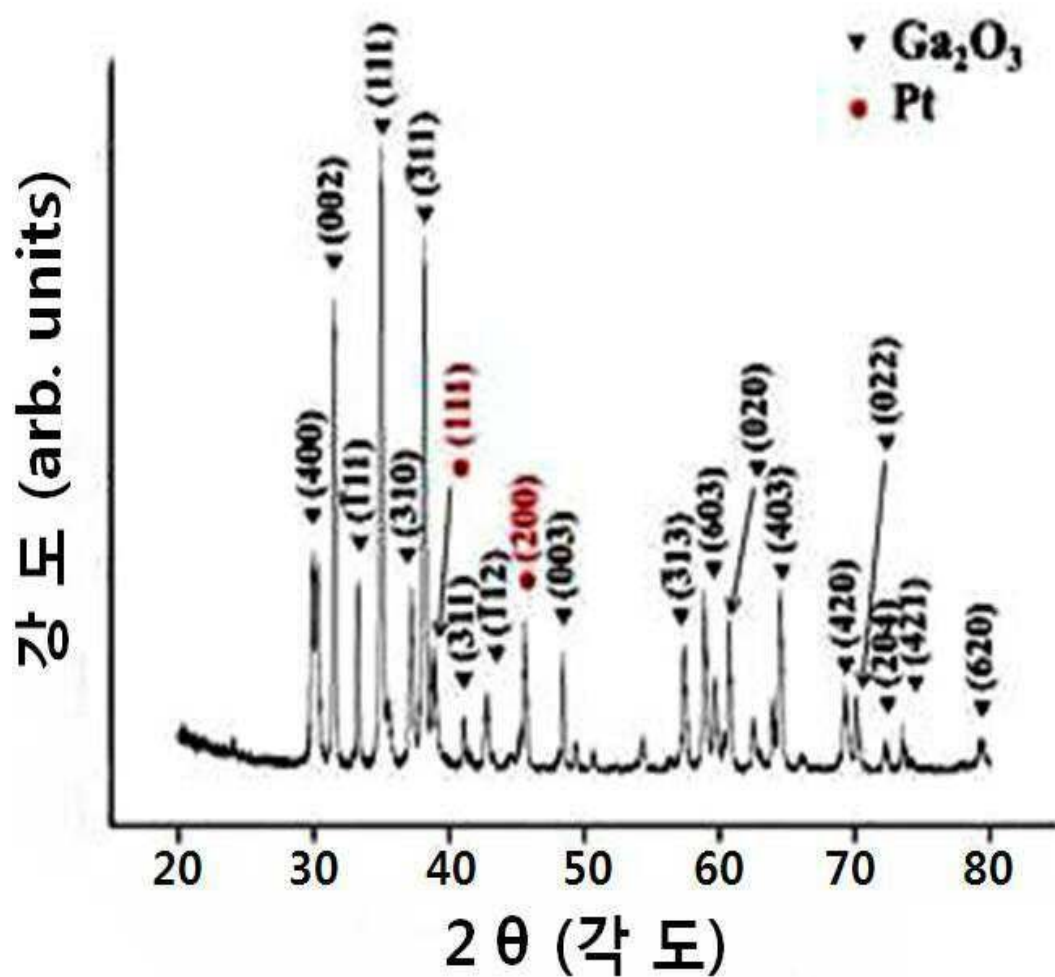
도면1



도면2



도면3



도면4

