

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0032830 (43) 공개일자 2014년03월17일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) G01N 27/12 (2006.01)	(71) 출원인 울산대학교 산학협력단 울산광역시 남구 대학로 93	
(21) 출원번호 10-2012-0099598 (22) 출원일자 2012년09월07일 심사청구일자 2012년09월07일 기술이전 희망 : 기술양도	(72) 발명자 정귀상 울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-25, 105동 1202호 (동문굿모닝힐아파트)	
	(74) 대리인 김중선, 이형석	

전체 청구항 수 : 총 13 항

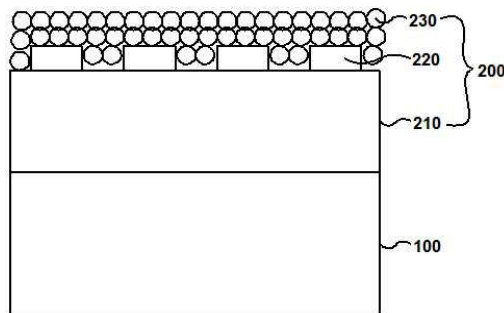
(54) 발명의 명칭 그래핀 기반 수소센서 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 그래핀 기반 수소센서 및 그 제조방법을 제공한다.

본 발명의 그래핀 기반 수소센서는, 기판; 상기 기판 상에 형성된 그래핀, 상기 그래핀 상에 형성된 전극, 및 상기 그래핀 및 전극 상에 증착된 금속 나노입자를 포함하는 센싱층;을 포함한다. 본 발명에 따르면, 종래에 비해 농도가 매우 낮은 수소에 대해서 빠르고 정확한 검지가 가능하며, 낮은 응답계수, 빠른 반응속도 및 회복속도를 나타내므로 민감도가 향상되는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2012-0493
부처명	교육과학기술부
연구사업명	지역혁신인력양성사업
연구과제명	실리콘 카바이드 기반 고성능 수소센서류 개발
기 여 율	7/10
주관기관	울산대학교산학협력단
연구기간	2012.05.01 ~ 2013.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2012-0579
부처명	중소기업청
연구사업명	산학공동기술개발지원
연구과제명	연료전지용 수소센서 개발
기 여 율	3/10
주관기관	울산대학교 산학협력단
연구기간	2012.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

기판;

상기 기판 상에 형성된 그래핀, 상기 그래핀 상에 형성된 전극, 및 상기 그래핀 및 전극 상에 증착된 금속 나노입자를 포함하는 센싱층;

을 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 기반 수소센서.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 기판은 SiO_2 , TiN, Al_2O_3 , TiO_2 및 SiN로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 그래핀 기반 수소센서.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 Pd, Pt, Al, Ni, Mn, Mo, Mg, 및 V로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 그래핀 기반 수소센서.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 Pd 또는 Pt인 것을 특징으로 하는 그래핀 기반 수소센서.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 Pd 및 Pt인 것을 특징으로 하는 그래핀 기반 수소센서.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 40 내지 100 nm의 두께로 증착하는 것을 특징으로 하는 그래핀 기반 수소센서.

청구항 7

기판 상에 그래핀을 전사하는 단계;

상기 전사된 그래핀 상의 일부에 전극을 형성하는 단계;

상기 그래핀 및 전극 상에 금속 나노입자를 증착하여 센싱층을 형성하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 기반 수소센서를 제조하는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 기판에 그래핀을 전사하는 단계는,

베이스 부재를 형성하는 단계;

상기 베이스 부재 상에 SiO_2 층을 성장시키는 단계;

상기 SiO₂ 층상에 결정성 3C-SiC 박막을 성장시키는 단계;
 상기 결정성 3C-SiC 박막상에 Ni층을 증착시키는 단계;
 상기 Ni층이 증착된 베이스 부재를 열처리하는 단계;
 상기 열처리 된 베이스 부재를 냉각하는 단계; 및
 상기 냉각된 베이스 부재 상에 형성된 그래핀을 상기 기판으로 전사하는 단계;
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 기반 수소센서를 제조하는 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,
 상기 기판은 SiO₂, TiN, Al₂O₃, TiO₂ 및 SiN로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 그래핀 기반 수소센서를 제조하는 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,
 상기 금속 나노입자는 Pd, Pt, Al, Ni, Mn, Mo, Mg, 및 V로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 그래핀 기반 수소센서를 제조하는 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,
 상기 금속 나노입자는 Pd 또는 Pt인 것을 특징으로 하는 그래핀 기반 수소센서를 제조하는 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,
 상기 금속 나노입자는 Pd 및 Pt인 것을 특징으로 하는 그래핀 기반 수소센서를 제조하는 방법.

청구항 13

제 7 항에 있어서,
 상기 금속 나노입자는 40 내지 100 nm의 두께로 증착하는 것을 특징으로 하는 그래핀 기반 수소센서를 제조하는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래핀 기반 수소센서 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 그래핀과, 수소에 대한 반응 촉매로서 흡착 및 반응 특성이 우수한 금속 나노입자를 기판상에 기능화시켜 구현되는 그래핀을 기반 수소센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 화석연료 사용에 따른 지구온난화를 포함한 환경오염 문제와 화석연료 고갈에 따른 에너지 수급 문제를 극복할 수 있는 대안으로서 수소에너지의 개발이 가속화되고 있으며, 현재 수소에너지를 범용화하기 위한 많은 기술이 성공 단계에 다다르고 있다.

[0003] 그러나, 수소 에너지는 미래청정연료나 주요 공업의 원료로 각광을 받고 있지만, 수소가스가 누출 시, 수소가스는 산소와의 급격한 반응에 의해서 쉽게 폭발할 수 있으며, 비점이 -253℃로 낮아서 상온·대기압에서는 기체로 존재하여 낮은 착화열에도 쉽게 폭발하고 화염속도가 빠른편에 속한다. 더욱이 수소는 무색무취로 인간이 감지할 수 없기 때문에 수소에너지의 사용 및 관리를 위해서 수소에너지에 대한 안전 확보가 중요하며, 이로인해 미

량의 수소를 검지할 수 있는 수소센서에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

- [0004] 구체적으로, 기존의 Si를 기반으로 제조된 수소센서는 낮은 밴드갭에 의해 고온에서의 사용이 어렵기 때문에 광대역 반도체를 기반으로 한 수소센서가 제작되고 있으며, 다양한 나노 구조체를 기반으로 응답속도 및 감도 향상을 위한 연구가 진행되고 있다. 검지물질로는 주로 수소와의 반응성이 높은 Pd 및 Pt를 이용한 센서가 연구되고 있지만, 수소와의 반복적인 반응에 의한 취성으로 인해 검지물질질을 적층 및 나노 구조화하여 사용되고 있다. 그러나, 이러한 접촉식 센서는 검지부에 전류가 흐르기 때문에 과전류 등에 의한 전기방전의 문제를 내포하고 있으므로 폭발 하한선인 4% 이상의 고농도 수소측정에는 적합하지 않다.
- [0005] 또한, 대부분의 상용화된 수소센서는 금속산화물을 기반으로 하며, 가스 검지를 위해 약 400℃의 온도가 요구된다. 이러한 온도는 가스센서의 응용분야에 대한 제한과 높은 전력소모, 생산비용의 증가 등의 단점을 가진다.
- [0006] 최근에는, 낮은 전기저항과, 노이즈 그리고 2 차원 구조의 넓은 표면적으로 인해 상온에서 가스분자 검지가 가능한 물질인 탄소원자가 육각형으로 결합된 그래핀이 연구되고 있다. 그래핀은 광투과 및 플렉시블 특성을 이용하여 다양한 전자소자에 응용되고 있고, 최근에는 플렉시블 수소센서가 보고되었다. 그러나, 그래핀의 다양한 가스분자와의 높은 반응성으로 인해 특정 가스를 검지하기가 어려운 문제점이 있다.
- [0007] 따라서, 이들 문제점을 근본적으로 해결할 수 있는 기술에 대한 필요성이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) C. Lu, Z. Chen, "High-temperature resistive hydrogen sensor based on thin nanoporous rutile TiO₂ film on anodized aluminum oxide", sens. actuB, vol. 140, pp. 109-115, 2009.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 도출된 것으로, 종래의 수소센서에 비해 응답계수, 반응속도 및 회복속도가 향상되고, 상온에서 수소의 검지가 가능하여 저농도의 수소센서에 이용가능한, 그래핀 기반 수소센서를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명의 두 번째 목적은 종래의 수소센서에 비해 응답계수, 반응속도 및 회복속도가 향상되고, 상온에서 수소의 검지가 가능하여 저농도의 수소센서에 이용가능한, 그래핀 기반 수소센서를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 그래핀 기반 수소센서는, 기판; 상기 기판 상에 형성된 그래핀, 상기 그래핀 상에 형성된 전극, 및 상기 그래핀 및 전극 상에 증착된 금속 나노입자를 포함하는 센싱층;을 포함한다.
- [0012] 상기 기판은 SiO₂, TiN, Al₂O₃, TiO₂ 및 SiN로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0013] 상기 금속 나노입자는 Pd, Pt, Al, Ni, Mn, Mo, Mg, 및 V로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 Pd 또는 Pt일 수 있으며, 또는 Pd 및 Pt일 수 있다.
- [0014] 하나의 바람직한 예에서, 상기 금속 나노입자는 40 내지 100 nm의 두께로 증착할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 두 번째 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 그래핀 기반 수소센서를 제조하는 방법은, 기판 상에 그래핀을 전사하는 단계; 상기 전사된 그래핀 상의 일부에 전극을 형성하는 단계; 상기 그래핀 및 전극 상에 금속 나노입자를 증착하여 센싱층을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0016] 상기 기판에 그래핀을 전사하는 단계는, 베이스 부재를 형성하는 단계; 상기 베이스 부재 상에 SiO₂층을 성장시키는 단계; 상기 SiO₂ 층상에 결정성 3C-SiC 박막을 성장시키는 단계; 상기 결정성 3C-SiC 박막상에 Ni층을 증

착시키는 단계; 상기 Ni층이 증착된 베이스 부재를 열처리하는 단계; 상기 열처리 된 베이스 부재를 냉각하는 단계; 및 상기 냉각된 베이스 부재 상에 형성된 그래핀을 상기 기관으로 전사하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0017] 상기 기관은 SiO_2 , TiN , Al_2O_3 , TiO_2 및 SiN 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0018] 또한, 상기 금속 나노입자는 Pd, Pt, Al, Ni, Mn, Mo, Mg, 및 V로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 Pd 또는 Pt일 수 있으며, 또는 Pd 및 Pt일 수 있다.

[0019] 상기 금속 나노입자는 40 내지 100 nm의 두께로 증착할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 그래핀과, 수소에 대한 반응 촉매로서 흡착 및 반응특성이 우수한 금속 나노입자를 기관 상에 기능화시켜 구현되는 그래핀을 기반으로 한 수소센서는 낮은 응답계수, 빠른 반응속도 및 회복속도를 나타내므로, 민감도가 향상되는 효과가 있다.

[0021] 또한, 본 발명에 따르면 종래에 비해 농도가 매우 낮은 수소에 대해서 빠르고 정확한 검지가 가능하고, 수소에 만 반응하도록 함으로써, 가스종류에 대한 선택성을 부여할 수 있다.

[0022] 더욱이, 본 발명에 의하면, 수소와의 반응 이후, 수소의 노출이 중단되면 수소센서의 초기 저항값이 원상태로 복귀하므로, 종래의 수소센서와는 달리 초기 저항값을 보정할 필요가 없는 잇점도 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되는 수소센서의 모식적인 수직 단면도이다;

도 2은 본 발명의 일 실시예에 따른 순서도이다;

도 3는 실험예 1에서 그래핀과, 촉매를 포함하는 그래핀에 따른 한주기 응답특성을 나타낸 그래프이다;

도 4은 실험예 2에서 그래핀과, 촉매를 포함하는 그래핀 수소센서의 응답계수를 나타낸 그래프이다;

도 5a는 실험예 3에서 그래핀과, 촉매를 포함하는 그래핀 수소센서의 응답속도를 나타낸 그래프이다;

도 5b는 실험예 3에서 그래핀과, 촉매를 포함하는 그래핀 수소센서의 회복속도를 나타낸 그래프이다;

도 6a는 실험예 4에서 비교예 1로 제작된 수소센서의 수소농도에 따른 시간과 저항의 변화를 상온에서 측정한 그래프이다; 및

도 6b는 실험예 4에서 실시예 1로 제작된 수소센서의 수소농도에 따른 시간과 저항의 변화를 상온에서 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하에서는 실시예 등을 참조하여 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예를 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0025] 본 발명은 그래핀 기반 수소센서를 제공한다.

[0026] 하나의 바람직한 예에서, 기관; 상기 기관 상에 형성된 그래핀, 상기 그래핀 상에 형성된 전극, 및 상기 그래핀 및 전극 상에 증착된 금속 나노입자를 포함하는 센싱층;을 포함하는 것으로 구성되어 있다.

[0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되는 수소센서의 모식적인 수직 단면도가 도시되어 있다.

[0028] 도 1을 참조하면, 기관(100); 상기 기관(100) 상에 형성된 그래핀(210), 상기 그래핀(210) 상에 형성된 전극(220), 및 상기 그래핀(210) 및 전극(220) 상에 증착된 금속 나노입자(230)가 포함된 센싱층(200)의 모식도이다.

[0029] 앞서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 그래핀 기반 수소센서는 그래핀과, 수소에 대한 반응 촉매로서 흡착 및 반응특성이 우수한 금속 나노입자를 상기 기관 상에 기능화시켜 구현되는 그래핀 기반 수소센서는 낮은 응답계수, 빠른 반응속도 및 회복속도를 나타내 민감도 향상을 도모할 수 있다.

- [0030] 뿐만 아니라, 종래와 비교하여 농도가 매우 낮은 수소에 대해서도 빠르고 정확한 검지가 가능하고, 수소에만 반응하도록 함으로써, 가스 종류에 대한 선택성을 부여할 수 있다.
- [0031] 우선, 상기 기판 상에 그래핀을 전사시킬 수 있는 바, 상기 기판은 SiO_2 , TiN , Al_2O_3 , TiO_2 및 SiN 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이것으로 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 SiO_2 기판을 이용할 수 있다.
- [0032] 또한, 본 발명의 그래핀 기반 수소센서의 입출력을 위한 전극이 상기 전사된 그래핀 상의 적어도 일부에 형성될 수 있는 바, 상기 전극은 Au 또는 Ti 를 이용할 수 있으며, 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 또한, 수소에 대한 흡착 및 반응특성을 향상시키기 위한 검지물질이 필요한 바, 본 발명은 검지물질로서 금속 나노입자를 이용하였으며, 상기 금속 나노입자는 Pd , Pt , Al , Ni , Mn , Mo , Mg , 및 V 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 Pd 또는 Pt 일 수 있으며, 또는 Pd 및 Pt 일 수 있다.
- [0034] 구체적으로, 상기와 같은 금속 나노입자들은 수소를 흡착하여 전기적 특성이 변화하는 것을 통해 수소를 검지할 수 있으며, 수소를 상대적으로 많이 흡수할 수 있다. 또한, 종래에는 박막 형태의 수소 검지 금속이 사용되었을 경우 검지 온도의 범위가 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 로 다소 높았지만, 나노 구조 형태의 나노입자는 150°C 이하의 범위에서도 검지가 가능할 수 있다.
- [0035] 상기 전도성을 띤 금속 나노입자들을 상기 그래핀 및 전극 상에 증착시킴으로써, 본 발명에 따른 그래핀 및 전극 상에 금속 나노입자들이 증착된 센싱층이 형성될 수 있다.
- [0036] 상기 금속 나노입자는 40 내지 100 nm의 두께로 증착할 수 있다.
- [0037] 상기 금속 나노입자는 그래핀 및 전극 상에 클러스터 및 분산된 입자형태로 증착할 수 있다. 상기 금속 나노입자의 증착은 물리적 또는 화학적 방법을 이용할 수 있으며, 바람직하게는 스퍼터링법, 열증착법, 전자빔 증착법, 전기도금법, 금속 수용액을 샘플 표면에 뿌리는 형식, 수용액 상에서 Pd 및 Pt 를 Nano wire로 성장하는 방법 등으로 증착할 수 있지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 증착된 상기 금속 나노입자의 두께는 40 내지 100 nm일 수 있는 바, 증착된 금속 나노입자의 두께가 40 nm보다 얇게 증착되는 경우에는 수소에 대한 흡착 및 반응 특성이 저하되므로, 바람직하지 않다. 반대로 100 nm보다 두꺼운 경우에는 그래핀의 정확한 가스 검지가 어려울 수 있으며, 따라서 본 발명이 소망하는 빠른 응답의 효과를 달성할 수 없다.
- [0039] 따라서, 상기 전도성을 띤 금속 나노입자들을 그래핀 및 전극 상에 증착함으로써, 전극에 전원을 공급한 상태에서 수소에 노출될 경우, 저항값이 변하며 금속 나노입자가 증착된 센싱층이 수소를 검지하여 수소를 흡착할 수 있다. 이후에 수소 노출이 차단되더라도, 수소센서의 초기 저항값이 원상태로 복귀하므로, 초기 저항값을 보정하지 않을 수도 있다.
- [0040] 경우에 따라서는, 상기 금속 나노입자를 그래핀 및 전극 상에 증착함에 있어서, 필요에 따라 Ni , Pt 및 Ag 중 선택된 1종의 금속을 함께 증착하여 합금 나노입자를 형성할 수도 있다. 이러한 Ni , Pt , Ag 와 금속 나노입자의 동시 증착은 통상 알려진 Co-sputtering 법을 이용하여 달성할 수 있으며, 상기와 같이 동시에 스퍼터링하여 제조함으로써 센서의 내구성과 반응시간을 보다 개선할 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명은 그래핀 기반 수소센서를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0042] 하나의 바람직한 예에서, 기판 상에 그래핀을 전사하는 단계; 상기 전사된 그래핀 상의 일부에 전극을 형성하는 단계; 상기 그래핀 및 전극 상에 금속 나노입자를 증착하여 센싱층을 형성하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0043] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 순서도이다.
- [0044] 도 2를 참조하면, 본 발명은 기판 상에 그래핀을 전사(S 10)한 뒤, 상기 전사된 그래핀 상의 일부에 전극을 형

성(S 20)한다. 상기 그래핀 및 전극 상에 금속 나노입자를 증착하여 센싱층을 형성하는 단계(S 30)에 의해 본 발명이 소망하는 그래핀 기반 수소센서(S 40)가 제조될 수 있다.

[0045] 앞서 설명한 바와 같이, 본 발명의 제조방법에 따른 그래핀 기반 수소센서는, 그래핀과, 수소에 대한 반응 촉매로서 흡착 및 반응특성이 우수한 금속 나노입자를 기판 상에 기능화시키는 제조공정을 통하여 낮은 수소 농도에 대해서도 빠르고 정확하게 검지가 가능한 그래핀 기반 수소센서를 제조할 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 그래핀 기반 수소센서는 낮은 응답계수, 빠른 반응속도 및 회복속도를 나타내므로 민감도 향상을 도모할 수 있다.

[0046] 본 발명을 수행하기 위해서는, 기판에 그래핀을 전사할 수 있는 바, 상기 기판에 그래핀을 전사하는 단계는, 베이스 부재를 형성하는 단계; 상기 베이스 부재 상에 SiO_2 층을 성장시키는 단계; 상기 SiO_2 층상에 결정성 3C-SiC 박막을 성장시키는 단계; 상기 결정성 3C-SiC 박막상에 Ni층을 증착시키는 단계; 상기 Ni층이 증착된 베이스 부재를 열처리하는 단계; 상기 열처리 된 베이스 부재를 냉각하는 단계; 및 상기 냉각된 베이스 부재 상에 형성된 그래핀을 상기 기판으로 전사하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0047] 구체적으로, 베이스 부재를 형성하는 단계는 실리콘 베이스 부재에 SiO_2 를 성장시킬 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다. 상기 실리콘/ SiO_2 베이스 부재 상에 캐리어 가스, 전구체 및 수소(H_2)를 주입하여 대기압 고온 화학기상증착(APCVD)법으로 결정 3C-SiC 박막을 성장시킬 수 있다. 상기 결정성 3C-SiC 박막 상에 Ni층을 증착시킬 수 있는 바, 증착된 Ni층의 두께는 10 내지 500 nm일 수 있다. 증착된 Ni층의 두께가 500 nm 보다 두꺼우면 3C-SiC에서 떨어져나간 카본이 Ni를 뚫고 표면으로 올라가기 어려워 Ni 표면에 확산되기 어려우며, 반대로 10 nm 보다 얇게 증착되는 경우에는 Si와 Ni의 결합이 어려울 수 있으므로, 바람직하지 않다.

[0048] 상기 Ni가 증착된 기판을 열처리하는 단계는 0.5 내지 4분 동안 수행하는 것이 바람직하다. 이때, 상기 Ni가 증착된 베이스부재 100℃까지 승온시키면서 열처리하는 제 1 열처리 단계; 및 상기 기판을 800 내지 1300℃까지 승온시키면서 SiC를 분해하기 위해 열처리하는 제 2 열처리 단계;를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다. 상기 제 1 열처리 단계는 Ni 표면에 있는 습기를 제거하기 위해 100℃까지 8 내지 12 °C/s의 승온속도로 수행할 수 있으며, 제 2 열처리 단계는 800 내지 1300℃까지 30 내지 40 °C/s의 승온속도로 수행할 수 있다.

[0049] 상기 제 2 열처리 단계를 수행한 후, 상기 제 2 열처리 단계의 온도에서 상온까지 냉각하는 과정을 거친다. 바람직한 냉각속도는 45 내지 55 °C/s일 수 있다. 냉각 단계 이후 형성된 그래핀을 상기 기판으로 전사할 수 있다.

[0050] 본 발명에 따라 제조된 그래핀은 가스센서 신호의 잡음이 적기 때문에 보다 낮은 농도의 수소 검지가 가능하며, 그래핀 내의 전자는 2차원적으로 자유로운 움직임에 의해 전하나 결합의 열운동에 의한 영향을 거의 받지 않기 때문에 가스 흡착에 따른 전자 농도의 변화가 선형적으로 관찰될 수 있다. 따라서, 그래핀을 이용하면 고품질의 신속 정확한 가스센서를 제작할 수 있다. 그래핀의 표면 소수성으로 인해 다양한 방향족 분자를 흡착시키는 것이 가능하며, 이에 따라 전도도의 세기나 형태가 변화하는 것을 통해 가스센서로 응용할 수 있다. 그래핀의 경우에 가장자리의 결합 구조에 따라 소자의 특성이 결정되어 이를 분자 수준에서 검지할 수 있는 화학적 특성이 있는데, 이러한 가장자리 특성을 이용하여 매우 높은 감도를 가지는 수소센서를 제작할 수 있다.

[0051] 상기 제조된 그래핀을 기판에 전사시킬 수 있는 바, 상기 기판은 SiO_2 , TiN, Al_2O_3 , TiO_2 및 SiN로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이것으로 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 SiO_2 기판을 이용할 수 있다.

[0052] 또한, 본 발명의 그래핀 기반 수소센서의 입출력을 위한 전극이 상기 전사된 그래핀 상의 적어도 일부에 형성될 수 있는 바, 상기 전극은 Au 또는 Ti을 이용할 수 있으며, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0053] 상기 전사된 그래핀 및 전극 상에 수소를 검지하기 위한 검지물질이 필요한 바, 본 발명은 검지물질로서 금속 나노입자를 이용하였으며, 상기 금속 나노입자는 Pd, Pt, Al, Ni, Mn, Mo, Mg, 및 V로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 Pd 또는 Pt일 수 있으며, 또는 Pd 및 Pt일 수 있다.

[0054] 상기와 같은 금속 나노입자들을 증착시킴으로써, 수소를 흡착하여 전기적 특성이 변화하는 것을 통해 수소를 검

지할 수 있다. 또한, 종래에는 박막 형태의 수소 검지 금속이 사용되었을 경우 검지 온도의 범위가 100 ~ 300 °C이었지만, 나노 구조 형태의 나노입자는 150 °C 이하의 범위에서도 검지가 가능할 수 있다. 더욱이 종래의 Pt 박막 촉매를 이용하여 상온에서 1%의 수소를 검지할 수 있는 반면, 본 발명에 따른 금속 나노입자 촉매를 사용한 경우, 상대적으로 넓은 표면적으로 인해 수 ppm의 저농도 수소를 검지할 수 있는 효과가 있다.

- [0055] 상기 그래핀 및 전극 상에 금속 나노입자를 증착시켜 센싱층을 형성할 수 있는 바, 상기 금속 나노입자는 40 내지 100 nm의 두께로 증착할 수 있다.
- [0056] 상기 금속 나노입자는 그래핀 및 전극 상에 클러스터 및 분산된 입자형태로 증착할 수 있다. 상기 금속 나노입자의 증착은 물리적 또는 화학적 방법을 이용할 수 있으며, 바람직하게는 스퍼터링법, 열증착법, 전자빔 증착법, 전기도금법, 금속 수용액을 샘플 표면에 뿌리는 형식, 수용액 상에서 Pd 및 Pt를 Nano wire로 성장하는 방법 등으로 증착할 수 있지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 증착된 상기 금속 나노입자의 두께는 40 내지 100 nm일 수 있는 바, 증착된 금속 나노입자의 두께가 40 nm 보다 얇게 증착되는 경우에는 수소에 대한 흡착 및 반응 특성이 약해지므로, 바람직하지 않다. 반대로 100 nm보다 두꺼운 경우에는 그래핀이 수소에 대한 정확한 검지가 어려울 수 있으며, 따라서 본 발명이 소망하는 빠른 응답의 효과를 달성할 수 없다.
- [0058] 한편, 본 발명에서는 상기 금속 나노입자를 그래핀 및 전극 상에 증착함에 있어서, 필요에 따라 Ni, Pt 및 Ag 중 선택된 1종의 금속을 함께 증착하여 합금 나노입자를 형성할 수도 있다. 이러한 Ni, Pt, Ag와 금속 나노입의 동시 증착은 통상 알려진 Co-sputtering 법을 이용하여 달성할 수 있으며, 이와 같이, 동시에 스퍼터링하여 제조함으로써 센서의 내구성과 반응시간을 보다 개선할 수 있다.
- [0059] {실시예}
- [0060] [실시예 1]
- [0061] SiO₂층이 성장된 실리콘 베이스 부재를 준비하였다. 이 실리콘/SiO₂ 베이스 부재 상에 캐리어 가스, 전구체 및 수소(H₂)를 주입하여 대기압 고온 화학기상증착법(APCVD)으로 1000°C에서 비정질 3C-SiC를 이중결정성장시켰다. 10분 동안 증착시켰고, 증착 두께는 약 100 nm로 하였다.
- [0062] 비정질 3C-SiC가 증착된 샘플은 스퍼터링을 통해 Ni을 약 200 nm의 두께로 증착하였다. 그 다음, 진공상태에서 비휘발성 가스인 99.9999%의 Ar을 공급하면서 RTA(Rapid Thermal Annealing) 장치를 통해 열처리를 수행하였다. 이때, 상기 Ar 가스는 냉각이 완료되는 시점까지 주입하였으며, 초기 진공 상태는 7 mTorr이었으며, 열처리 공정 중의 진공은 1.3 Torr로 유지하였다.
- [0063] 상압을 유지한 상태에서 상기 열처리는 1분 동안 진행하였으며, 100°C까지 초당 10°C로 온도를 인가하여 Ni 표면에 있는 습기를 제거하였다. 습기 제거 후, 초당 35°C의 속도로 승온시켜서 1150°C의 온도에서 열처리하였다. 그 다음, Ar 가스를 200 sccm으로 흘려주고 초당 50°C씩 상온까지 냉각하였다.
- [0064] 그 결과, 상기 Ni의 표면층에 그래핀이 성장하였다.
- [0065] 상기 그래핀이 성장된 베이스 부재에서 Ni 층을 49% HF 수용액에서 10분 동안 에칭을 통해 제거하고, HF 표면에 있는 그래핀 층을 초순수용액으로 이동한 후, SiO₂ 기판으로 전사한 후, Au 전극을 형성하였다. Au 전극이 증착된 그래핀은 인가전압 -10 ~ 10 V 범위에서 선형적인 Ohmic 접합특성이 나타났으며, 저항은 358 Ω으로 나타났다.
- [0066] 이어서, SiO₂ 기판으로 전사시킨 그래핀 및 전극 상에, 수소와의 반응을 위한 촉매로서 Pd를, 스퍼터링을 이용하여 80 nm 증착시켜 수소센서를 제조하였다.
- [0067] [실시예 2]

[0068] 상기 실시예 1에서, 수소와의 반응을 위한 촉매로서 Pt를 증착시켜 수소센서를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 수소센서를 제조하였다.

[0069] [비교예 1]

[0070] 상기 실시예 1에서, 수소와의 반응을 위한 촉매를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 수소센서를 제조하였다.

[0071] {평가}

[0072] [실험예 1: 수소농도 50 ppm에서의 한주기 응답특성]

[0073] 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따라 제조된 수소센서를 수소농도 50 ppm에서 수소에 노출시켜 응답특성 시험을 실시하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0074] 도 3은 실험예 1에서 그래핀과, 촉매를 포함하는 그래핀에 따른 한주기 응답특성을 나타낸 그래프이다.

[0075] 도 3을 참조하면, 순수 그래핀인 비교예 1의 경우 수소에 대한 반응은 있었지만, 저항의 변화가 작게 나타났다. 이것은 그래핀과 수소의 화학적 반응이 강하지 않음을 보여준다. 그러나, 촉매가 증착된 그래핀인 실시예 1 및 실시예 2의 경우 수소에 대해 높은 저항 변화를 나타냈다. 실시예 1의 경우, 실시예 2에 비해 높은 저항변화와 빠른 한주기 응답특성을 나타냈는데, 이것은 실시예 2에 대한 수소의 용해도보다, 실시예 1에 대한 수소의 용해도가 높은 때문인 것으로 추측된다.

[0076] [실험예 2: 수소센서의 응답계수]

[0077] 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따라 제조된 수소센서를, 수소농도 10, 20, 30, 40, 50 ppm에 노출시켜 수소센서의 응답계수를 나타내었으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 응답계수는 다음의 식으로 정의하였다.

$$Referencefactor(\%) = \frac{R_{H_2} - R_{air}}{R_{air}} \times 100$$

[0078]

[0079] (여기서, R_{H_2} 는 수소를 주입했을 때의 저항, R_{air} 는 수소를 주입하지 않았을 때의 초기저항을 나타낸다.)

[0080] 또한, 수소센서 측정 시스템을 이용하여 수소의 농도는 N_2 를 희석하여 조절하면서 상온에서 측정하였다.

[0081] 도 4는 실험예 2에서 그래핀과, 촉매를 포함하는 그래핀 수소센서의 응답계수를 나타낸 그래프이다.

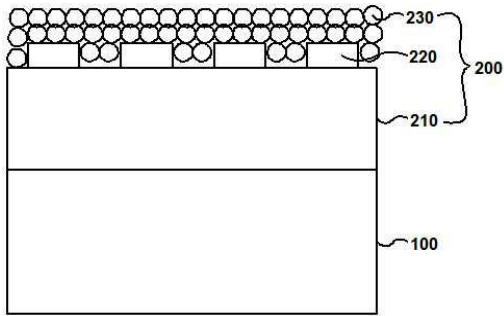
[0082] 도 4을 참조하면, 순수 그래핀인 실시예 1은 수소 농도에 따라 증가하였지만, 응답계수는 0.18 ~ 0.4%로, 변화량이 약 0.22 정도로 낮게 나타났다.

[0083] 한편, 촉매가 사용된 그래핀인 실시예 1 및 실시예 2의 응답계수는 동일한 농도에서 순수 그래핀과 비교하여 상대적으로 증가하였다. 특히, 실시예 1의 경우, 응답계수는 0.3 ~ 1.31%이며, 변화량은 약 1.01%인 것으로 나타났다. 실시예 2의 변화량인 0.26%에 비해 높은 수치를 보였다. 이는 순수한 그래핀 자체로는 수소와의 반응이 강하지 않으나, 촉매인 Pd 및 Pt로 인해 수소반응이 향상되었음을 의미한다.

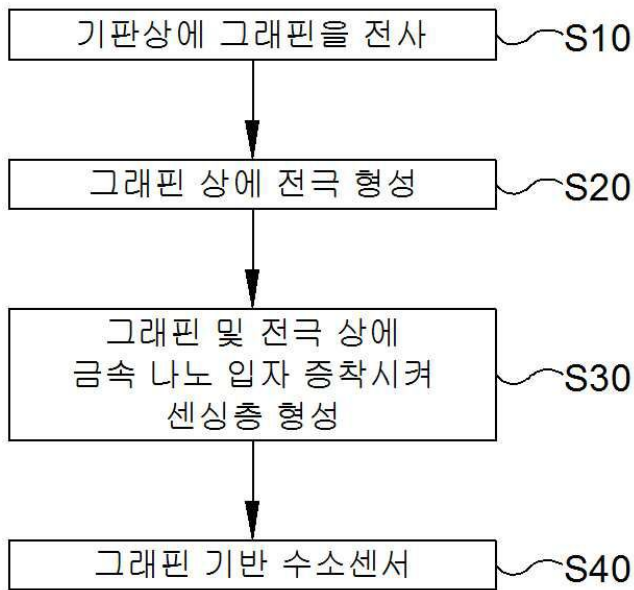
- [0084] [실험예 3: 수소센서의 응답속도 및 회복속도]
- [0085] 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따라 제조된 수소센서를, 수소농도 10, 20, 30, 40, 50 ppm에 노출시켜 수소센서의 응답속도 및 회복속도 시험을 실시하였으며, 그 결과를 도 5a 내지 5b에 나타내었다. 또한, 수소센서 측정 시스템을 이용하여 수소의 농도는 N_2 를 희석하여 조절하면서 상온에서 측정하였다.
- [0086] 도 5a는 실험예 3에서 그래핀과, 촉매를 포함하는 그래핀 수소센서의 응답속도를 나타낸 그래프이며, 도 5b는 실험예 3에서 그래핀과, 촉매를 포함하는 그래핀 수소센서의 회복속도를 나타낸 그래프이다.
- [0087] 도 5a 및 도 5b를 참조하면, 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 1은 모두 수소농도의 증가에 따라 응답시간이 증가하였음을 확인할 수 있다.
- [0088] 구체적으로, 도 5a를 참조하면, 수소 농도 50 ppm에서의 응답시간은, 비교예 1은 190초, 실시예 1은 140초, 실시예 2는 158초로 나타났으며, 촉매로서 Pd와 Pt를 사용한 경우에 응답 특성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 또한, 도 5b를 참조하면, 수소 농도 50 ppm에서의 회복시간은, 비교예 1은 370초, 실시예 1은 335초, 실시예 2는 270초로 나타났으며, 상기 응답시간과 마찬가지로, 촉매로서 Pd와 Pt를 사용한 경우인 실시예 1 및 실시예 2의 경우가, 비교예 1에 비해 상대적으로 회복속도 특성이 향상됨을 확인할 수 있다.
- [0089]
- [0090] [실험예 4: 수소농도에 따른 시간과 저항의 변화]
- [0091] 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따라 제조된 수소센서를, 수소농도 10, 20, 30, 40, 50 ppm에 노출시켜 수소농도에 따른 시간과 저항의 변화 시험을 실시하였으며, 그 결과를 도 6a 내지 6b에 나타내었다. 또한, 수소센서 측정 시스템을 이용하여 수소의 농도는 N_2 를 희석하여 조절하면서 상온에서 측정하였다.
- [0092] 도 6a는 실험예 4에서 비교예 1로 제작된 수소센서의 수소농도에 따른 시간과 저항의 변화를 상온에서 측정한 그래프이며, 도 6b는 실험예 4에서 실시예 1로 제작된 수소센서의 수소농도에 따른 시간과 저항의 변화를 상온에서 측정한 그래프이다.
- [0093] 도 6a 내지 도 6b를 참조하면, 비교예 1과 실시예 1은 수소의 농도가 증가함에 따라 저항이 선형적으로 변함을 알 수 있으며, 초기값의 이동은 보이지 않았다. 비교예 1에 비해, 촉매를 사용한 실시예 1의 경우 응답시간과 회복시간이 빠르게 나타났으며, 반복적인 실험에서도 빠른 응답 특성을 나타냈다. 또한, 실시예 2의 경우에도 역시 유사한 특성을 보였다(그래프로 도시되지 않음).
- [0094] 따라서, 순수한 그래핀은 수소 검지가 가능하지만, 수소가온과의 약한 반응으로 낮은 응답계수, 반응시간, 및 회복시간을 보였다. 그러나, 촉매로서 Pd와 Pt를 이용한 그래핀 기반의 수소센서는 응답계수, 반응속도 및 회복특성이 향상되었다. Pd의 경우, Pt에 비해 수소의 용해도가 높기 때문에 높은 응답계수, 짧은 반응시간 및 회복속도를 나타냈다. 본 발명자들이 실험한 바로는, 촉매인 Pd 및 Pt의 금속 나노입자 크기를 조절함에 따라 특성은 향상될 것으로 추측하며, 본 발명의 그래핀 기반 수소센서는 상온에서 수소의 검지가 가능하여 저농도의 수소 및 VOC 센서에서도 활용이 가능할 것이다.
- [0095] 앞에서 설명되고, 도면에 도시된 본 발명의 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의해서만 제한되고, 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면

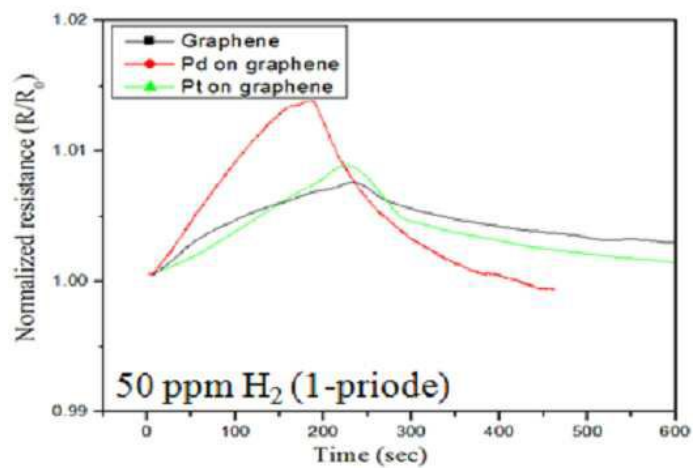
도면1



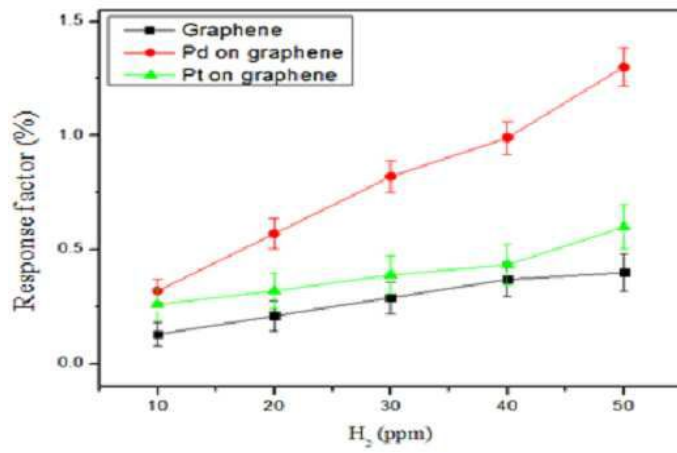
도면2



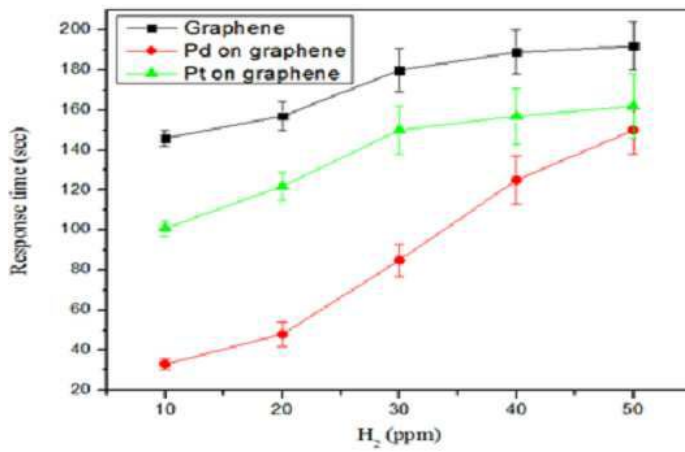
도면3



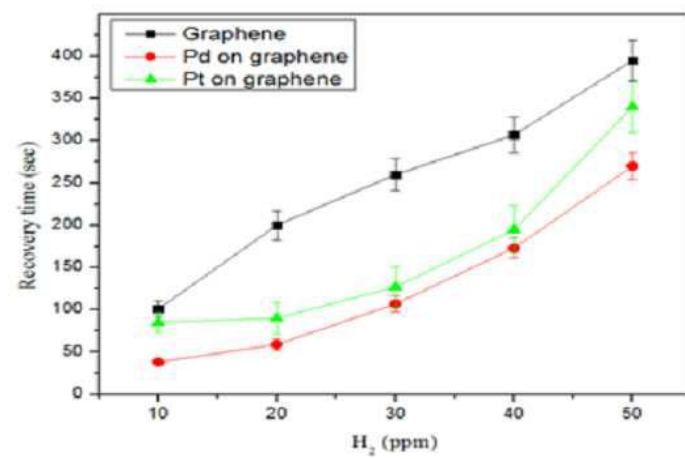
도면4



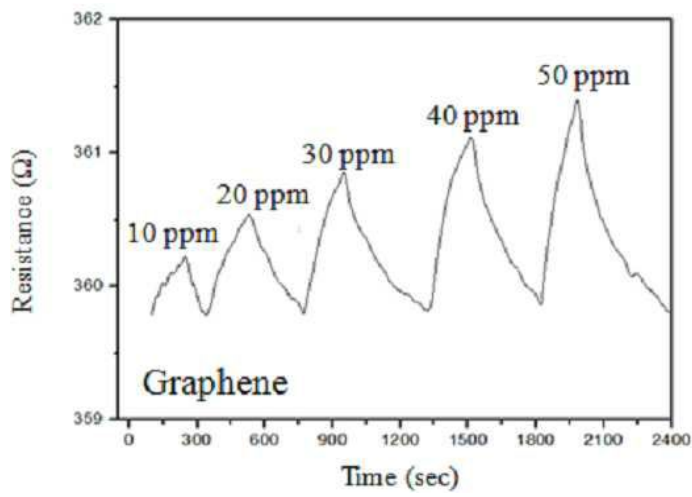
도면5a



도면5b



도면6a



도면6b

