(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0150197
(43) 공개일자 2023년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) *G01N 33/00* (2006.01)
G08C 17/02 (2006.01) *G16Y 40/10* (2020.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/126 (2013.01)
G01N 33/0031 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0047669
(22) 출원일자 2023년04월11일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020220049675 2022년04월21일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한양대학교 산학협력단
서울특별시 성동구 왕십리로 222(행당동, 한양대학교내)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
최선진
서울특별시 성동구 왕십리로 222(사근동)
문희리
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

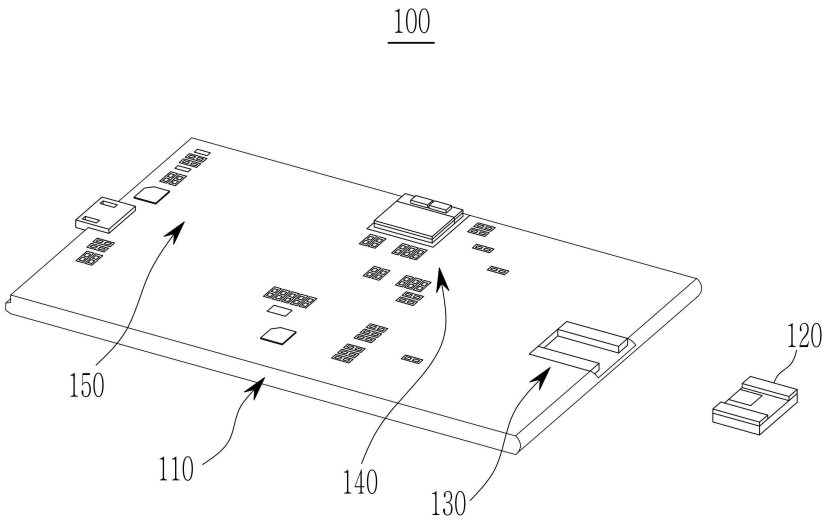
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **저항변화식 화학센서 모듈, 무선 전자 기기 및 사물인터넷 시스템**

(57) 요 약

이차원 금속-유기 골격체와 삼차원 금속-유기 골격체를 포함하는 저항변화식 화학센서, 상기 저항변화식 화학센서와 전기적으로 연결되어 있으며 상기 저항변화식 화학센서로부터 감지되는 전기적 저항 변화의 데이터를 측정하는 측정부, 그리고 상기 전기적 저항 변화의 데이터를 외부 기기로 전송하는 통신부를 포함하는 저항변화식 화학센서 모듈, 이를 포함하는 무선 전자기기 및 사물인터넷 시스템에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G01N 33/004 (2013.01)
G01N 33/0044 (2013.01)
G08C 17/02 (2013.01)
G16Y 40/10 (2020.01)
(72) 발명자
김지한
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
이준석
서울특별시 성동구 행당로9길 34, 504호(행당동, 다울아크로빌 아파트)
김민혁
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
성서연
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
전민규
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
김홍희
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

명 세 서

청구범위

청구항 1

삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 복합소재를 포함하는 저항변화식 화학센서,

상기 저항변화식 화학센서와 전기적으로 연결되어 있으며 상기 저항변화식 화학센서로부터 감지되는 전기적 저항 변화의 데이터를 측정하는 측정부, 그리고

상기 전기적 저항 변화의 데이터를 외부 기기로 전송하는 통신부

를 포함하는 저항변화식 화학센서 모듈.

청구항 2

제1항에서,

상기 저항변화식 화학센서는

센서 기판,

한 쌍의 전극, 그리고

상기 한 쌍의 전극에 전기적으로 연결되어 있고 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 복합소재를 포함하는 활성층

을 포함하고,

상기 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 복합소재는 도전성 다공 복합소재인 저항변화식 화학센서 모듈.

청구항 3

제2항에서,

상기 이차원 금속-유기 골격체는 상기 삼차원 금속-유기 골격체의 표면에 부착되어 있는 저항변화식 화학센서 모듈.

청구항 4

제2항에서,

상기 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 복합소재는 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 상기 이차원 금속-유기 골격체를 9:1 내지 1:9의 중량비로 포함하는 저항변화식 화학센서 모듈.

청구항 5

제1항에서,

상기 이차원 금속-유기 골격체는 수소 결합성 유기 리간드와 금속 클러스터의 결합으로부터 유래되고 서로 적층되어 있는 복수의 이차원 육각 층(two-dimensional hexagonal layers)을 포함하는 저항변화식 화학센서 모듈.

청구항 6

제5항에서,

상기 이차원 금속-유기 골격체의 상기 수소 결합성 유기 리간드는 히드록시기(OH), 아민기(NH_2), 티올기(SH) 또는 이들의 조합에서 선택된 수소 결합성 작용기로 치환된 벤젠 고리 또는 축합 다환 방향족 고리를 포함하고,

상기 이차원 금속-유기 골격체의 상기 금속 클러스터는 Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} 또는 이들의 조합을 포함하는 저항변화식 화학센서 모듈.

청구항 7

제1항에서,

상기 삼차원 금속-유기 골격체는 유기 리간드와 금속 클러스터의 자기 조립으로 형성된 삼차원 구조를 가진 비도전성 다공성 금속-유기 골격체인 저항변화식 화학센서 모듈.

청구항 8

제7항에서,

상기 삼차원 금속-유기 골격체의 상기 유기 리간드는 하나 이상의 카르복실기를 포함한 방향족 화합물을 포함하고,

상기 삼차원 금속-유기 골격체의 상기 금속 클러스터는 Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Cr^{2+}, Zr^{2+} 또는 이들의 조합을 포함하는 저항변화식 화학센서 모듈.

청구항 9

제1항에서,

상기 저항변화식 화학센서는 상온에서 황화수소, 일산화탄소 또는 이들의 조합을 감지하는 저항변화식 화학센서 모듈.

청구항 10

제1항에서,

상기 저항변화식 화학센서는 둘 이상 포함되어 저항변화식 화학센서 어레이를 형성하고,

상기 저항변화식 화학센서 어레이는 서로 같거나 다른 가스 성분을 감지하는 제1 저항변화식 화학센서와 제2 저항변화식 화학센서를 포함하는

저항변화식 화학센서 모듈.

청구항 11

제10항에서,

상기 제2 저항변화식 화학센서의 상기 이차원 금속-유기 골격체는 상기 제1 저항변화식 화학센서의 상기 이차원 금속-유기 골격체와 다르거나,

상기 제2 저항변화식 화학센서의 상기 삼차원 금속-유기 골격체는 상기 제1 저항변화식 화학센서의 상기 삼차원

금속-유기 골격체와 다른

저항변화식 화학센서 모듈.

청구항 12

제10항에서,

상기 제1 저항변화식 화학센서와 상기 제2 저항변화식 화학센서 중 어느 하나는 상온에서 황화수소를 감지하고,

상기 제1 저항변화식 화학센서와 상기 제2 저항변화식 화학센서 중 다른 하나는 상온에서 일산화탄소를 감지하는

저항변화식 화학센서 모듈.

청구항 13

제1항에서,

상기 측정부는 상기 저항변화식 화학센서로부터 감지되는 전기적 저항 변화의 데이터를 실시간 측정하는 저항변화식 화학센서 모듈.

청구항 14

제1항에서,

상기 통신부는 근거리 무선 통신을 통해 상기 전기적 저항 변화의 데이터를 외부 기기로 전송하는 저항변화식 화학센서 모듈.

청구항 15

제1항에서,

상기 저항변화식 화학센서 모듈에 전력을 공급하기 위한 배터리를 더 포함하는 저항변화식 화학센서 모듈.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 저항변화식 화학센서 모듈을 포함하는 무선 전자 기기.

청구항 17

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 저항변화식 화학센서 모듈을 포함하는 사물인터넷 시스템.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 저항변화식 화학센서 모듈, 무선 전자 기기 및 사물인터넷 시스템에 관한 것이다. 본 연구는 삼성미래기술육성사업의 지원을 받아 수행된 것이다(과제번호: SRFC-MA1702-51).

배 경 기 술

[0003] 저항변화식 화학센서는 화학 물질의 종류 및/또는 농도의 변화에 반응하여 전기적 저항의 변화를 나타내는 센서로, 독성 가스 또는 유해 가스와 같은 가스 성분을 감지하는데 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 일 구현예는 상온에서 실시간 높은 가스 감지 성능을 구현할 수 있는 저항변화식 화학센서 모듈을 제공한다.

[0006] 다른 구현예는 상기 저항변화식 화학센서 모듈을 포함하는 무선 전자 기기를 제공한다.

[0007] 또 다른 구현예는 상기 저항변화식 화학센서 모듈을 포함하는 사물인터넷 시스템을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 일 구현예에 따르면, 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 복합소재를 포함하는 저항변화식 화학센서, 상기 저항변화식 화학센서와 전기적으로 연결되어 있으며 상기 저항변화식 화학센서로부터 감지되는 전기적 저항 변화의 데이터를 측정하는 측정부, 그리고 상기 전기적 저항 변화의 데이터를 외부 기기로 전송하는 통신부를 포함하는 저항변화식 화학센서 모듈을 제공한다.

[0010] 상기 저항변화식 화학센서는 센서 기판, 한 쌍의 전극, 그리고 상기 한 쌍의 전극에 전기적으로 연결되어 있고 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 복합소재를 포함하는 활성층을 포함하고, 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 복합소재는 도전성 다공 복합소재일 수 있다.

[0011] 상기 이차원 금속-유기 골격체는 상기 삼차원 금속-유기 골격체의 표면에 부착되어 있을 수 있다.

[0012] 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 복합소재는 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 상기 이차원 금속-유기 골격체를 약 9:1 내지 약 1:9의 중량비로 포함할 수 있다.

[0013] 상기 이차원 금속-유기 골격체는 수소 결합성 유기 리간드와 금속 클러스터의 결합으로부터 유래되고 서로 적층되어 있는 복수의 이차원 육각 층(two-dimensional hexagonal layers)을 포함할 수 있다.

[0014] 상기 이차원 금속-유기 골격체의 상기 수소 결합성 유기 리간드는 히드록시기(OH), 아민기(NH_2), 티올기(SH) 또는 이들의 조합에서 선택된 수소 결합성 작용기로 치환된 벤젠 고리 또는 축합 다환 방향족 고리를 포함할 수 있고, 상기 이차원 금속-유기 골격체의 상기 금속 클러스터는 Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 삼차원 금속-유기 골격체는 유기 리간드와 금속 클러스터의 자기 조립으로 형성된 삼차원 구조를 가진 비도전성 다공성 금속-유기 골격체일 수 있다.

[0016] 상기 삼차원 금속-유기 골격체의 상기 유기 리간드는 하나 이상의 카르복실기를 포함한 방향족 화합물을 포함할 수 있고, 상기 삼차원 금속-유기 골격체의 상기 금속 클러스터는 Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Cr^{2+}, Zr^{2+} 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0017] 상기 저항변화식 화학센서는 상온에서 황화수소, 일산화탄소 또는 이들의 조합을 감지할 수 있다.

[0018] 상기 저항변화식 화학센서는 둘 이상 포함되어 저항변화식 화학센서 어레이를 형성할 수 있고, 상기 저항변화식 화학센서 어레이는 서로 같거나 다른 가스 성분을 감지하는 제1 저항변화식 화학센서와 제2 저항변화식 화학센서를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 제2 저항변화식 화학센서의 상기 이차원 금속-유기 골격체는 상기 제1 저항변화식 화학센서의 상기 이차원 금속-유기 골격체와 다르거나, 상기 제2 저항변화식 화학센서의 상기 삼차원 금속-유기 골격체는 상기 제1 저항변화식 화학센서의 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 다를 수 있다.

[0020] 상기 제1 저항변화식 화학센서와 상기 제2 저항변화식 화학센서 중 어느 하나는 상온에서 황화수소를 감지할 수 있고, 상기 제1 저항변화식 화학센서와 상기 제2 저항변화식 화학센서 중 다른 하나는 상온에서 일산화탄소를

감지할 수 있다.

[0021] 상기 측정부는 상기 저항변화식 화학센서로부터 감지되는 전기적 저항 변화의 데이터를 실시간 측정할 수 있다.

[0022] 상기 통신부는 근거리 무선 통신을 통해 상기 전기적 저항 변화의 데이터를 외부 기기로 전송할 수 있다.

[0023] 상기 저항변화식 화학센서 모듈은 상기 저항변화식 화학센서 모듈에 전력을 공급하기 위한 배터리를 더 포함할 수 있다.

[0024] 다른 구현예에 따르면, 상기 저항변화식 화학센서 모듈을 포함하는 무선 전자 기기를 제공한다.

[0025] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 저항변화식 화학센서 모듈을 포함하는 사물인터넷 시스템을 제공한다.

발명의 효과

[0027] 상온에서 실시간 높은 가스 감지 성능을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 일 구현예에 따른 저항변화식 화학센서 및 모듈의 일 예를 도시한 개략도이고,

도 2는 도 1의 저항변화식 화학센서 모듈에 포함된 단일 저항변화식 화학센서의 일 예를 도시한 단면도이고,

도 3은 일 구현예에 따른 저항변화식 화학센서 어레이 및 모듈의 다른 일 예를 도시한 개략도이고,

도 4는 실시예 1과 참고예 1-2에 따른 저항변화식 화학센서의 황화수소 가스(H_2S) 노출에 따른 감도($\Delta R/R_0$) 값의 변화를 보여주는 그래프이고,

도 5는 실시예 2, 3과 참고예 2-2에 따른 저항변화식 화학센서의 황화수소 가스(H_2S) 노출에 따른 감도($\Delta R/R_0$) 값의 변화를 보여주는 그래프이고,

도 6은 실시예 6과 참고예 4-2에 따른 저항변화식 화학센서의 황화수소 가스(H_2S) 노출에 따른 감도($\Delta R/R_0$) 값의 변화를 보여주는 그래프이고,

도 7은 실시예 9에 따른 저항변화식 화학센서 모듈에서 얻은 데이터를 보여주는 모바일 폰의 화면 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 구현예들에 대하여 본 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 권리 범위는 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.

[0031] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

[0032] 이하에서 '조합'이란 혼합 및 둘 이상의 적층 구조를 포함한다.

[0033] 이하에서, '금속'은 금속과 준금속을 포함한다.

[0034] 이하에서 별도의 정의가 없는 한, '치환된'이란, 화합물 또는 작용기 중의 수소 원자가 할로겐, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C1 내지 C30 알킬기, C2 내지 C30 알케닐기, C2 내지 C30 알키닐기, C6 내지 C30 아릴기, C7 내지 C30 아릴알킬기, C1 내지 C30 알콕시기, C1 내지 C20 헤테로알킬기, C3 내지 C20 헤테로고리기, C3 내지 C20 헤테로아릴알킬기, C3 내지 C30 사이클로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알케닐기, C6 내지 C15 사이클로알키닐기, C3 내지 C30 헤테로사이클로알킬기 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0035] 이하 일 구현예에 따른 저항변화식 화학센서 모듈(chemiresistive sensor module)을 도면을 참고하여 설명한다.

[0036] 도 1은 일 구현예에 따른 저항변화식 화학센서 모듈의 일 예를 도시한 개략도이고, 도 2는 도 1의 저항변화식 화학센서 모듈에 포함된 저항변화식 화학센서의 일 예를 도시한 단면도이다.

[0037] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 저항변화식 화학센서 모듈(100)은 기판(110), 기판(110) 위에 위치하는 저항변화식 화학센서(120), 저항변화식 화학센서(120)와 전기적으로 연결되어 있는 측정부(130) 및 통신부(140)를 포함한다.

[0038] 기판(110)은 예컨대 인쇄 회로 기판(printed circuit board, PCB)일 수 있으며, 저항변화식 화학센서(120), 측정부(130) 및 통신부(140)가 장착될 수 있다.

[0039] 저항변화식 화학센서(120)는 주변 화학 환경의 변화로부터 전기적 저항의 변화를 나타낼 수 있는 소자로서, 활성 물질로서 주변의 화학 물질과의 화학적 상호 작용에 따라 전기적 저항의 변화를 나타내는 화학저항물질(chemiresistor)을 포함할 수 있다.

[0040] 도 2를 참고하면, 저항변화식 화학센서(120)는 센서 기판(125), 한 쌍의 전극(121, 122), 한 쌍의 전극(121, 122)에 전기적으로 연결되어 있고 화학저항물질을 포함하는 활성층(123), 그리고 한 쌍의 전극(121, 122)과 활성층(123)을 전기적으로 연결하는 연결 배선(121W, 122W)을 포함한다.

[0041] 센서 기판(125)은 저항변화식 화학센서(120)를 지지하는 기재일 수 있으며, 예컨대 유리와 같은 무기 물질; 폴리카보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르술폰 또는 이들의 조합과 같은 유기 물질; 금속 또는 실리콘 등으로 만들어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 센서 기판(125)은 생략될 수 있으며, 예컨대 센서 기판(125) 없이 저항변화식 화학센서(120)의 연결 배선(121W, 122W)이 저항변화식 화학센서 모듈(100)의 측정부(130)와 전기적으로 연결될 수 있다.

[0043] 한 쌍의 전극(121, 122)은 활성층(123)을 개재하여 수평으로 마주하고 있으며 센서 칩(124)의 센서 칩 전극(도시하지 않음)에 전기적으로 연결되어 있을 수 있다. 그러나 이에 한정되지 않고 한 쌍의 전극(121, 122)은 활성층(123)을 개재하여 수직 방향으로 마주하고 있을 수도 있다.

[0044] 한 쌍의 전극(121, 122)은 도전체를 포함할 수 있으며, 예컨대 알루미늄(Al), 은(Ag), 금(Au), 니켈(Ni) 또는 이들의 합금과 같은 금속; 아연산화물, 인듐산화물, 주석산화물, 인듐주석산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO) 또는 불소 도핑된 주석 산화물과 같은 도전성 금속 산화물; 은 나노와이어 및 탄소나노소재와 같은 나노구조체; 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0045] 활성층(123)은 화학저항물질을 포함한다. 화학저항물질은 주변 화학 환경의 변화에 따라 전기적 저항의 변화를 나타낼 수 있는 물질로서, 화학저항물질과 주변의 화학 물질(예컨대 가스 분자) 사이의 화학적 상호 작용에 따라 전기적 저항의 변화를 나타낼 수 있다.

[0046] 화학저항물질은 유기 리간드(organic ligands)(또는 유기 연결기(organic linker))와 금속 클러스터(metal clusters)(또는 금속 노드(metal nodes))의 자기 조립(self-assembly)에 의해 형성된 금속-유기 골격체(metal-organic frameworks, MOFs) 기반의 물질일 수 있으며, 구조적 및 기능적으로 상이한 복수의 금속-유기 골격체들의 복합소재(composite material)일 수 있다.

[0047] 일 예로, 화학저항물질은 구조적 및 기능적으로 상이한 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 복합소재일 수 있으며, 도전성 다공 복합소재일 수 있다.

[0048] 삼차원 금속-유기 골격체는 유기 리간드와 금속 클러스터의 자기 조립으로 형성된 삼차원 구조를 가진 비도전성 다공성 금속-유기 골격체일 수 있으며, 여기서 삼차원 구조는 X, Y 및 Z 방향으로의 공간을 가진 다면체 모양일 수 있다. 이러한 삼차원 구조로 인하여 삼차원 금속-유기 골격체는 높은 공극률 및 표면적을 가질 수 있으며 가스 분자와 같은 화학 물질에 대하여 높은 흡수율 및 수용성을 나타낼 수 있다. 삼차원 금속-유기 골격체는 사면체(tetrahedron), 육면체(cube), 팔면체(octahedron), 십이면체(dodecahedron), 이십면체(icosahedron) 또는 이들의 조합의 구조일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0049] 삼차원 금속-유기 골격체의 유기 리간드와 금속 클러스터는 전술한 비도전성 다공성 삼차원 구조를 형성할 수 있는 조합(pair)과 그 외에 높은 화학 안정성, 수열 안정성 및 기체 수용 능력을 고려하여 선택될 수 있다.

[0050] 삼차원 금속-유기 골격체용 유기 리간드는 예컨대 비고분자일 수 있으며 비도전성 단분자일 수 있다. 예컨대 삼차원 금속-유기 골격체용 유기 리간드는 하나 이상의 카르복실기를 포함한 방향족 화합물일 수 있으며 예컨대 2,5-디옥시도테레프탈레이트(2,5-dioxidoterephthalate, DOT), 2-아미노-1,4-벤젠 디카르복실레이트(2-amino-1,4-benzene dicarboxylate, BDC), 2,5-디옥시도-1,4-벤젠디카르복실레이트(2,5-dioxodo-1,4-benznendicarboxylate, DOBDC), 1,3,5-벤젠트리카르복실레이트(1,3,5-benzenetricarboxylate, BTC) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 삼차원 금속-유기 골격체용 금속 클러스터는 Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Cr^{2+}, Zr^{2+} 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 삼차원 금속-유기 골격체는 예컨대 M-MOF-74 (여기서 M은 Co, Ni, Mn, Zn, Mg 또는 이들의 조합), MIL-101, MOF-808, UiO-66-NH_2 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

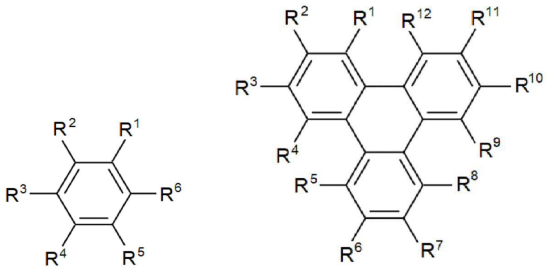
[0053] 이차원 금속-유기 골격체는 유기 리간드와 금속 클러스터의 자기 조립으로 형성된 이차원 구조를 가진 도전성 금속-유기 골격체일 수 있으며, 여기서 이차원 구조는 면내 방향(예컨대 XY방향)으로 뻗은 평면 구조 또는 그러한 복수의 평면 구조가 적층된 층상 구조일 수 있다. 일 예로, 이차원 금속-유기 골격체는 적층되어 있는 복수의 층상 구조(후술하는 복수의 이차원 육각 층)를 포함한 일 방향으로 긴 막대(rod) 모양일 수 있으며, 여기서 막대 모양의 길이 방향은 층상 구조의 적층 방향과 같을 수 있다. 이차원 금속-유기 골격체는 층상 구조의 면내 방향을 따라 및/또는 인접한 층상 구조들 사이에서 높은 공액(conjugation)을 형성하여 화학저항물질에 높은 도전성을 제공할 수 있다.

[0054] 이차원 금속-유기 골격체용 유기 리간드는 삼차원 금속-유기 골격체용 유기 리간드와 다를 수 있으며, 이차원 금속-유기 골격체용 금속 클러스터는 삼차원 금속-유기 골격체용 금속 클러스터와 같거나 다를 수 있다. 이차원 금속-유기 골격체용 유기 리간드와 금속 클러스터는 도전성 및 타겟 화학 물질(예컨대 황화수소, 일산화탄소 또는 이들의 조합과 같은 가스 분자)과의 높은 결합 에너지를 제공할 수 있는 조합(pair)을 고려하여 선택될 수 있다.

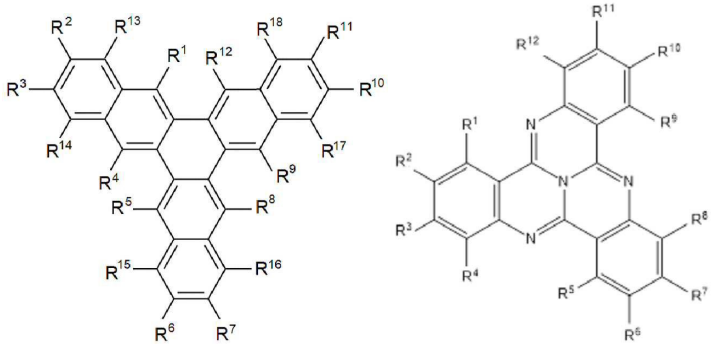
[0055] 이차원 금속-유기 골격체용 유기 리간드는 예컨대 수소 결합성 유기 리간드일 수 있으며 예컨대 히드록시기(OH), 아민기(NH_2), 티올기(SH) 또는 이들의 조합에서 선택된 수소 결합성 작용기로 치환된 벤젠 고리 또는 축합 다환 방향족 고리를 포함할 수 있다. 축합 다환 방향족 고리는 2개 내지 10개의 탄화수소 방향족 고리, 헤테로 방향족 고리 또는 이들의 조합이 서로 축합되어 있을 수 있다.

[0056] 수소 결합성 유기 리간드는 예컨대 하기 화학식 1 내지 4 중 어느 하나로 표현될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0057] [화학식 1] [화학식 2]

[0058] 

[0059] [화학식 3] [화학식 4]

[0060] 

[0061] 화학식 1 내지 4에서,

[0062] R^1 내지 R^{18}은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 헤테로고리기, 할로겐, 시아노기 또는 이들의 조합일 수 있고,

[0063] R^1 내지 R^{18} 중 적어도 하나는 수소 결합성 작용기일 수 있고 예컨대 히드록시기(OH), 아민기(NH_2), 티올기(SH) 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0064] 일 예로, 수소 결합성 유기 리간드는 6개의 수소 결합성 작용기를 가질 수 있으며 이에 따라 후술하는 이차원 육각 층을 형성할 수 있다. 예컨대 화학식 1의 R^1 내지 R^6은 각각 수소 결합성 작용기일 수 있고, 예컨대 화학식 2 내지 4의 R^2, R^3, R^6, R^7, R^{10} 및 R^{11}은 각각 수소 결합성 작용기일 수 있다. 6개의 수소 결합성 작용기는 금속 클러스터와 배위 결합할 수 있는 반응 지점일 수 있다.

[0065] 수소 결합성 유기 리간드는 예컨대 헥사히드록시벤젠(hexahydroxybenzene), 헥사아민벤젠(hexaaminebenzene), 헥사티올벤젠(hexathiolbenzene), 헥사히드록시트리페닐렌(hexahydroxytriphenylene), 헥사아미노트리페닐렌(hexaaminotriphenylene), 헥사티올트리페닐렌(hexathioltriphenylene), 헥사히드록시트리나프틸렌(hexahydroxytrinaphthylene), 헥사아민트리나프틸렌(hexaaminetrinaphthylene), 헥사티올트리나프틸렌(hexathioltrinaphthylene) 또는 이들의 조합일 수 있고, 예컨대 트리페닐렌-2,3,6,7,10,11-헥사아민(triphenylene-2,3,6,7,10,11-hexaamine), 트리페닐렌-2,3,6,7,10,11-헥솔(triphenylene-2,3,6,7,10,11-hexol), 트리페닐렌-2,3,6,7,10,11-헥사티올(triphenylene-2,3,6,7,10,11-hexathiol), 트리나프틸렌-3,4,9,10,15,16-헥사아민(trinaphtylene-3,4,9,10,15,16-hexaamine), 트리나프틸렌-3,4,9,10,15,16-헥솔(trinaphthylene-3,4,9,10,15,16-hexol), 트리나프틸렌-3,4,9,10,15,16-헥사티올(trinaphthylene-3,4,9,10,15,16-hexathiol) 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0066] 이차원 금속-유기 골격체의 금속 클러스터는 예컨대 Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0067] 이차원 금속-유기 골격체는 상술한 수소 결합성 유기 리간드와 금속 클러스터의 자기 조립(결합)으로부터 유래된 복수의 이차원 육각 층(two-dimensional hexagonal layers)을 포함할 수 있다. 각 이차원 육각 층은 복수의 육각형 공극(hexagonal pores)을 가진 벌집 모양일 수 있고 육각형 공극 둘레에 연속적으로 배열된 수소 결합성 유기 리간드와 금속 클러스터의 착화합물이 위치되어 있을 수 있다. 수소 결합성 유기 리간드와 금속 클러스터의 착화합물의 연속적인 배열은 화학저항물질에 높은 도전성을 제공할 수 있다.

[0068] 복수의 이차원 육각 층은 서로 적층되어 있을 수 있으며 예컨대 교대로 적층되어 있는 제1 이차원 육각 층과 제2 이차원 육각 층을 포함할 수 있다. 제1 이차원 육각 층에 포함된 금속 클러스터와 제2 이차원 육각 층에 포함된 금속 클러스터는 제1 및 제2 이차원 육각 층의 면내 방향에 수직한 방향을 따라 서로 나란히 배치되거나(소위 eclipsed parallel structure) 지그재그로 배치되어 있을 수 있다(소위 slipped-parallel structure). 예컨대 제1 이차원 육각 층에 포함된 금속 클러스터와 제2 이차원 육각 층에 포함된 금속 클러스터는 제1 및 제2 이차원 육각 층의 면내 방향에 수직한 방향을 따라 지그재그로 배치되어 있을 수 있으며, 이 경우 더 높은 결합 에너지를 가짐으로써 주위 가스 성분 (예컨대 황화수소, 일산화탄소 또는 이들의 조합과 같은 가스 분자)과

의 상호작용을 높여 주위 가스 성분과의 결합 능력을 높일 수 있다.

[0069] 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 복합소재는 전술한 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 혼합물일 수 있으며, 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체 사이의 반데르발스 상호작용(Van der Waals interaction)과 같은 정전기적 인력에 의한 물리적 흡착에 의해 이차원 금속-유기 골격체는 삼차원 금속-유기 골격체의 표면에 효과적으로 부착될 수 있다.

[0070] 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 복합소재는 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체를 약 9:1 내지 1:9의 중량비로 포함할 수 있으며, 상기 범위 내에서 약 8:2 내지 2:8, 약 7:3 내지 3:7, 약 6:4 내지 4:6 또는 약 5:5로 포함할 수 있다.

[0071] 한 쌍의 전극(121, 122)은 예컨대 증착 및 패터닝에 의해 형성될 수 있으며, 활성층(123)은 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 복합소재를 포함한 분산액을 코팅하고 건조하여 형성될 수 있다.

[0072] 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 복합소재는 삼차원 금속-유기 골격체 단독 또는 이차원 금속-유기 골격체 단독을 포함한 경우와 비교하여 상온(약 25℃)에서 예컨대 황화수소, 일산화탄소 또는 이들의 조합과 같은 가스 분자에 대한 높은 감도(sensitivity)를 나타내는 동시에 높은 도전성을 나타냄으로써 타겟 화학 물질을 효과적으로 감지하고 감지된 화학 물질을 전기적 신호로 효과적으로 변환할 수 있는 시너지 효과를 나타낼 수 있다.

[0073] 저항변화식 화학센서(120)는 저항변화식 화학센서 모듈(100)에 탈부착될 수 있다.

[0074] 센서 칩(124)은 저항변화식 화학센서(120)에 전기적으로 연결될 수 있으며, 활성층(123)이 주변의 가스성분 및/또는 농도에 따라 나타내는 저항변화를 측정할 수 있는 전극을 포함할 수 있다. 센서 칩(124)과 센서 기판(125)에 형성된 한 쌍의 전극(121, 122)은 한 쌍의 연결 배선(121W, 122W)을 통하여 전기적으로 연결되어 있다.

[0075] 센서 칩(124)은 활성층(123)이 도포될 수 있는 지지체로 사용될 수 있으며, 알루미나, 유리, 실리콘, 실리콘 산화물이 코팅된 실리콘 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0076] 다시 도 1을 참고하면, 측정부(130)는 저항변화식 화학센서(120)의 전기신호 변화에 대한 데이터를 실시간으로 측정할 수 있다. 예컨대 측정부(130)는 저항변화식 화학센서(120)의 한 쌍의 전극(121, 122)과 전기적으로 연결되어 황화수소, 일산화탄소 또는 이들의 조합과 같은 가스의 종류 및/또는 농도에 따라 나타내는 활성층(123)의 전기적인 저항변화 신호를 측정할 수 있다.

[0077] 측정부(130)는 한 쌍의 전극을 포함하며, 각각의 전극은 저항변화식 화학센서(120)의 한 쌍의 전극(121, 122)과 각각 전기적으로 연결될 수 있다.

[0078] 일 예로, 측정부(130)는 저항변화식 화학센서(120)의 단일 종류의 가스성분에 대한 전기적인 저항변화 신호를 측정할 수 있는 한 쌍의 전극을 포함할 수 있다. 일 예로, 측정부(130)는 후술하는 저항변화식 화학센서 어레이(120A)의 복수 종류의 가스성분에 대한 전기적인 저항변화 신호를 동시에 측정할 수 있는 여러 쌍의 전극을 포함할 수 있다. 예컨대 측정부(130)는 2x2 배열의 저항변화식 화학센서 어레이(120A)에서 네 종류의 가스성분에 대한 전기적인 저항변화 신호를 동시에 측정할 수 있는 네 쌍의 전극을 포함할 수 있다.

[0079] 통신부(140)는 측정부(130)에서 측정된 데이터를 예컨대 블루투스나 NFC(near field communication)와 같은 근거리 무선 통신을 통하여 외부 기기로 전송할 수 있다. 예컨대 측정부(130)에서 측정된 데이터는 시간에 따른 저항변화식 화학센서(120)의 저항 값을 나타낼 수 있으며, 상기 데이터를 외부 기기로 약 0.5초 내지 10초 간격으로 연속적으로 전송할 수 있다.

[0080] 한편, 모바일 폰 또는 컴퓨터와 같은 외부 기기에는 가스 감지와 관련된 어플리케이션이 설치되어 있을 수 있으며, 외부 기기는 어플리케이션의 제어에 따라 저항변화식 화학센서 모듈(100)의 통신부(140)를 통해 전송하는 데이터를 수신할 수 있으며 수신된 데이터를 실시간 숫자, 그림 및/또는 그래프와 같은 형태로 화면에 표시할 수 있다.

[0081] 저항변화식 화학센서 모듈(100)은 저항변화식 화학센서 모듈(100)에 전력을 공급하기 위한 배터리(150)를 더 포함할 수 있다. 배터리(150)는 충전식 또는 비충전식 배터리이거나 태양 광과 같은 자연 광 또는 실내 등으로 작동하는 자가발전 배터리일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0082] 도 3은 다른 구현예에 따른 저항변화식 화학센서 모듈의 다른 일 예를 도시한 개략도이다.

[0083] 본 구현예에 따른 저항변화식 화학센서 모듈(100)은 전술한 구현예와 마찬가지로 기판(110), 저항변화식 화학센서(120), 측정부(130), 통신부(140), 그리고 선택적으로 배터리(150)를 포함한다.

[0084] 그러나 본 구현예에 따른 저항변화식 화학센서 모듈(100)은 전술한 구현예와 달리, 저항변화식 화학센서(120)가 둘 이상 포함되어 저항변화식 화학센서 어레이(120A)를 형성한다. 저항변화식 화학센서 어레이(120A)는 서로 같거나 다른 가스 성분을 감지하는 복수의 저항변화식 화학센서(120)를 포함한다.

[0085] 일 예로, 저항변화식 화학센서 어레이(120A)는 서로 같거나 다른 가스 성분을 감지하는 제1 저항변화식 화학센서(120-1), 제2 저항변화식 화학센서(120-2), 제3 저항변화식 화학센서(120-3) 및 제4 저항변화식 화학센서(120-4)를 포함할 수 있다.

[0086] 예컨대 제1 저항변화식 화학센서(120-1), 제2 저항변화식 화학센서(120-2), 제3 저항변화식 화학센서(120-3) 및 제4 저항변화식 화학센서(120-4)는 동일한 가스 성분을 감지할 수 있으며 예컨대 각각 황화수소 가스 또는 일산화탄소를 감지할 수 있다. 예컨대 제1 저항변화식 화학센서(120-1), 제2 저항변화식 화학센서(120-2), 제3 저항변화식 화학센서(120-3) 및 제4 저항변화식 화학센서(120-4)에 각각 포함된 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체는 서로 같거나 다를 수 있다.

[0087] 예컨대 제1 저항변화식 화학센서(120-1), 제2 저항변화식 화학센서(120-2), 제3 저항변화식 화학센서(120-3) 및 제4 저항변화식 화학센서(120-4)의 일부는 제1 저항변화식 화학센서(120-1), 제2 저항변화식 화학센서(120-2), 제3 저항변화식 화학센서(120-3) 및 제4 저항변화식 화학센서(120-4)의 다른 일부와 다른 가스 성분을 감지할 수 있다. 예컨대 제1 저항변화식 화학센서(120-1), 제2 저항변화식 화학센서(120-2), 제3 저항변화식 화학센서(120-3) 및 제4 저항변화식 화학센서(120-4)의 일부에 포함된 삼차원 금속-유기 골격체 및/또는 이차원 금속-유기 골격체는 제1 저항변화식 화학센서(120-1), 제2 저항변화식 화학센서(120-2), 제3 저항변화식 화학센서(120-3) 및 제4 저항변화식 화학센서(120-4)의 다른 일부에 포함된 삼차원 금속-유기 골격체 및/또는 이차원 금속-유기 골격체와 서로 다를 수 있다. 예컨대 제1 저항변화식 화학센서(120-1), 제2 저항변화식 화학센서(120-2), 제3 저항변화식 화학센서(120-3) 및 제4 저항변화식 화학센서(120-4)의 일부는 황화수소 가스를 감지하고 제1 저항변화식 화학센서(120-1), 제2 저항변화식 화학센서(120-2), 제3 저항변화식 화학센서(120-3) 및 제4 저항변화식 화학센서(120-4)의 다른 일부는 일산화탄소를 감지할 수 있다.

[0088] 전술한 저항변화식 화학센서 모듈(100)은 상온(약 25℃)에서 예컨대 황화수소, 일산화탄소 또는 이들의 조합과 같은 가스 분자에 대한 높은 감도를 나타내는 동시에 높은 도전성을 나타냄으로써 타겟 화학 물질을 효과적으로 감지하고 감지된 화학 물질을 전기적 신호로 효과적으로 변환할 수 있고, 실시간 측정된 전기적 신호의 데이터를 근거리 무선통신을 통하여 외부 기기로 전송함으로써 손쉽게 실시간으로 데이터를 확인할 수 있다. 전술한 저항변화식 화학센서 모듈(100)은 다양한 형태로 구현될 수 있으며 실시간 화학 물질(가스 분자)을 측정 및 모니터링할 수 있다.

[0089] 일 예로, 전술한 저항변화식 화학센서 모듈(100)은 스마트 카드에 포함되거나 적용될 수 있다. 스마트 카드는 휴대하기 편리한 얇은 신용카드와 같은 크기와 형태이며, 전술한 저항변화식 화학센서 모듈(100) 외에 다양한 센서가 함께 구비되어 다기능성 센서 모듈을 구현할 수 있다.

[0090] 일 예로, 전술한 저항변화식 화학센서 모듈(100)은 무선 전자 기기에 포함되거나 적용될 수 있다. 무선 전자 기기는 예컨대 블루투스나 NFC로 데이터를 주고받을 수 있는 전자 기기일 수 있으며, 예컨대 모바일 폰, 태블릿, 컴퓨터, 노트북, 무선 센서 기기, 무선 제어 기기, 무선 공기 정화 기기 또는 무선 표시 기기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0091] 일 예로, 전술한 저항변화식 화학센서 모듈(100)은 사물인터넷(Internet of Things, IoT) 시스템에 적용될 수 있다. 사물인터넷 시스템은 사물에 센서를 부착해 실시간으로 데이터를 인터넷으로 주고받는 기술로, 전술한 저항변화식 화학센서 모듈(100)을 적용하여 얻은 가스 성분의 정보를 유형 또는 무형으로 연결된 사물과 조합하여 새로운 기능의 서비스를 제공할 수 있다.

[0092]

[0093] 이하 실시예를 통하여 상술한 구현예를 보다 상세하게 설명한다. 다만 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 권리범위를 제한하는 것은 아니다.

[0095] **삼차원 금속-유기 골격체의 합성**

[0096] **합성예 1**

[0097] 100 mL의 N,N-dimethylformamide(DMF)에 0.5 g의 2,5-dihydroxyterephtalic acid (DOBDC)를 교반하면서 녹이고, 여기에 6 mL 탈이온수에 2.041 g의 zinc(II) nitrate hexahydrate를 녹인 금속염 수용액을 첨가한다. 이어서 상기 결과물을 Teflon-lined vessel에 옮기고 100 ℃에서 24 시간동안 반응시켜 얻어진 수득물을 원심 분리하고 DMF로 3번, 메탄올로 3번 세척한 후 80 ℃ 진공 오븐에서 밤새 건조시켜 삼차원 금속-유기 골격체인 Zn-MOF-74를 얻는다.

[0098] **합성예 2**

[0099] 약 80 ℃로 가열된 15 mL 탈이온수에 0.404 g의 2,5-dihydroxyterephtalic acid (DOBDC)를 첨가하고 교반하면서 녹이고, 여기에 5 mL 탈이온수에 1.00 g의 nickel(II) acetate tetrahydrate를 녹인 금속염 수용액을 첨가한다. 이어서 상기 결과물을 교반 및 환류하며 1 시간동안 반응시키고 얻어진 수득물을 원심 분리하고 뜨거운 탈이온수로 3번, 메탄올로 3번 세척한 후 80 ℃ 진공 오븐에서 밤새 건조시켜 삼차원 금속-유기 골격체인 Ni-MOF-74를 얻는다.

[0100] **합성예 3**

[0101] 약 80 ℃로 가열된 15 mL 탈이온수에 0.404 g의 2,5-dihydroxyterephtalic acid (DOBDC)를 첨가하고 교반하면서 녹이고, 여기에 5 mL 탈이온수에 1.00 g의 cobalt(II) acetate tetrahydrate를 녹인 금속염 수용액을 첨가한다. 이어서 상기 결과물을 교반 및 환류하며 1 시간동안 반응시키고 얻어진 수득물을 원심 분리하고 뜨거운 탈이온수로 3번, 메탄올로 3번 세척한 후 80 ℃ 진공 오븐에서 밤새 건조시켜 삼차원 금속-유기 골격체인 Co-MOF-74를 얻는다.

[0102] **합성예 4**

[0103] 12 mL DMF에 4 mL 탈이온수와 4 mL 에탄올을 섞은 혼합 용액에 0.333 g의 2,5-dihydroxyterephtalic acid (DOBDC)를 첨가하고 교반하면서 녹이고, 여기에 6 mL 탈이온수에 1.098 g의 manganese(II) chloride tetraahydrate를 녹인 금속염 수용액을 첨가한다. 이어서 상기 결과물을 Teflon-lined vessel에 옮기고 135 ℃에서 24 시간동안 반응시켜 얻어진 수득물을 원심 분리하고 DMF로 3번, 메탄올로 3번 세척한 후 80 ℃ 진공 오븐에서 밤새 건조시켜 삼차원 금속-유기 골격체인 Mn-MOF-74를 얻는다.

[0104] **합성예 5**

[0105] 12 mL DMF에 4 mL 탈이온수와 4 mL 에탄올을 섞은 혼합 용액에 0.410 g의 2,5-dihydroxyterephtalic acid (DOBDC)를 첨가하고 교반하면서 녹이고 여기에 10 mL DMF에 1.21 g의 magnesium(II) acetate tetraahydrate를 녹인 금속염 용액을 첨가한다. 이어서 상기 결과물을 Teflon-lined vessel에 옮기고 125 ℃에서 6 시간동안 반응시켜 얻어진 수득물을 원심 분리하고 DMF로 3번, 메탄올로 3번 세척한 후 80 ℃ 진공 오븐에서 밤새 건조시켜 삼차원 금속-유기 골격체인 Mg-MOF-74를 얻는다.

[0106] **합성예 6**

[0107] N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide) 100 mL에 2-아미노-1,4-벤젠디카르복실산(2-amino-1,4-benzenedicarboxylic acid, Sigma-Aldrich사) 290 mg을 녹여 제1 용액을 준비한다. 이와 별도로 N,N-디메틸포름아마이드 100 mL에 염화 지르코늄(IV) 8수화물 (Zirconium(IV) chloride octahydrate, Sigma-Aldrich사) 516 mg과 아세트산 27 mL를 녹여 제2 용액을 준비한다. 이어서 상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 혼합한 후 120 ℃에서 24시간 가열하고 원심분리에 의해 파우더를 얻는다. 이어서 상기 파우더를 메탄올로 3번 아세톤으로 3번 세정하고 진공 80 ℃에서 18시간 동안 건조하여 삼차원 금속-유기 골격체인 UiO-66-NH_2 ($C_{48}H_{34}N_6O_{32}Zr_6$)를 얻는다.

[0109] **이차원 금속-유기 골격체의 합성**

[0110] **합성예 7**

[0111] 탈이온수 60 mL와 1-프로판올 60mL의 혼합 용매에 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene hydrate (2,3,6,7,10,11-HHTP hydrate, TCI사) 210 mg를 분산시키고 여기에 아세트산니켈 4수화물 (Nickel(II) acetate

tetrahydrate) 30 mg을 첨가한다. 이어서 상기 분산액을 상온에서 10분 동안 40 kHZ 주파수로 초음파 조사(Branson, Bransonic®, CPX388H Ultrasonic Cleaner)하고 55 ℃에서 3시간 가열한 후 원심 분리에 의해 파우더를 얻는다. 상기 파우더를 탈이온수 3번 아세톤 3번으로 세정한 후 진공 60 ℃에서 18시간 건조하여 이차원 금속-유기 골격체인 Ni-HHTP ($C_{54}H_{54}O_{36}Ni_6$)를 얻는다.

[0112] **합성예 8**

[0113] 2 mL의 1-프로판올과 2 ml의 탈이온수의 혼합 용매에 3.5 mg의 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene hydrate를 녹여 제1 용액을 준비한다. 이와 별개로 20 mL 바이알에 2 mL의 1-프로판올과 2 ml의 탈이온수를 담고 2.4 mg의 copper(II) acetate monohydrate 2.4 mg 녹여 제2 용액을 준비하고 제1 용액과 혼합한다. 이어서 상기 혼합물을 55 ℃에서 3시간 동안 반응시켜 얻어진 수득물을 원심 분리하고 탈이온수로 3회, 아세톤으로 3회 세척하고 60℃에서 밤새 건조시켜 이차원 금속-유기 골격체인 Cu-HHTP를 얻는다.

[0114] **합성예 9**

[0115] 2 mL의 1-프로판올과 2 ml의 탈이온수 혼합물에 3.5 mg의 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylene hydrate를 녹여 제1 용액을 준비한다. 이와 별개로 20 mL 바이알에 2 mL의 1-프로판올과 2 mL 탈이온수를 담고 3 mg의 cobalt(II) acetate tetrahydrate를 녹여 제2 용액을 준비하고 제1 용액과 혼합한다. 상기 혼합물을 55 ℃에서 3시간 동안 반응시켜 얻어진 수득물을 원심 분리하고 탈이온수로 3회, 아세톤으로 3회 세척하고 60℃에서 밤새 건조시켜 이차원 금속-유기 골격체인 Co-HHTP를 얻는다.

[0116] **합성예 10**

[0117] 2 mL의 2M sodium acetate 수용액과 1.5 mL의 탈이온수 혼합물에 5 mg의 2,3,6,7,10,11-hexaminetriphenylene hexahydrochloride (2,3,6,7,10,11-HITP hexahydrochloride)를 녹여 제1 용액을 준비한다. 이와 별개로 1.5 mL의 N,N-dimethylacetamide (DMA)에 3.5 mg의 copper(II) sulfate pentahydrate를 녹여 제2 용액을 준비하고 제1 용액과 혼합한다. 이어서 상기 혼합물을 65 ℃에서 3시간 동안 반응시켜 얻어진 수득물을 원심 분리하고 DMA로 3회, 탈이온수로 3회, 아세톤으로 3회 세척하고 60℃에서 밤새 건조시켜 이차원 금속-유기 골격체인 Cu-HITP를 얻는다.

[0118] **합성예 11**

[0119] 2 mL의 2M sodium acetate 수용액과 1.5 mL의 탈이온수 혼합물에 5 mg의 2,3,6,7,10,11-hexaminetriphenylene hexahydrochloride를 녹여 제1 용액을 준비한다. 이와 별개로, 1.5 mL의 DMF에 27.11 mg의 cobalt(II) nitrate hexahydrate를 녹인 제2 용액을 준비하고 제1 용액과 혼합한다. 이어서 상기 혼합물을 65℃에서 3시간 동안 반응시켜 얻어진 수득물을 원심 분리하고 DMF로 3회, 탈이온수로 3회, 아세톤으로 3회 세척하고 60℃에서 밤새 건조시켜 이차원 금속-유기 골격체인 Co-HITP를 얻는다.

[0121] **<u>제조예: 복합소재의 제조</u>**

[0122] **제조예 1**

[0123] 합성예 1에서 얻은 삼차원 금속-유기 골격체인 Zn-MOF-74와 합성예 8에서 얻은 이차원 금속-유기 골격체인 Cu-HHTP를 1:1의 중량비로 혼합하여 Zn-MoF-74와 Cu-HHTP의 복합소재를 준비한다.

[0124] **제조예 2**

[0125] 합성예 2에서 얻은 삼차원 금속-유기 골격체인 Ni-MOF-74와 합성예 9에서 얻은 이차원 금속-유기 골격체인 Co-HHTP를 1:1의 중량비로 혼합하여 Ni-MOF-74와 Co-HHTP의 복합소재를 준비한다.

[0126] **제조예 3**

[0127] 합성예 3에서 얻은 삼차원 금속-유기 골격체인 Co-MOF-74와 합성예 9에서 얻은 이차원 금속-유기 골격체인 Co-HHTP를 1:1의 중량비로 혼합하여 Co-MOF-74와 Co-HHTP의 복합소재를 준비한다.

[0128] **제조예 4**

[0129] 합성예 2에서 얻은 삼차원 금속-유기 골격체인 Ni-MOF-74와 합성예 8에서 얻은 이차원 금속-유기 골격체인 Cu-

HHTP를 1:1의 중량비로 혼합하여 Ni-MOF-74와 Cu-HHTP의 복합소재를 준비한다.

[0130] **제조예 5**

[0131] 합성예 3에서 얻은 삼차원 금속-유기 골격체인 Co-MOF-74와 합성예 8에서 얻은 이차원 금속-유기 골격체인 Cu-HHTP를 1:1의 중량비로 혼합하여 Co-MOF-74와 Cu-HHTP의 복합소재를 준비한다.

[0132] **제조예 6**

[0133] 합성예 6에서 얻은 삼차원 금속-유기 골격체인 UiO-66-NH_2와 합성예 7에서 얻은 이차원 금속-유기 골격체인 Ni-HHTP를 2.8:7.2의 중량비로 혼합하여 UiO-66-NH_2와 Ni-HHTP의 복합소재를 준비한다.

[0134] **제조예 7**

[0135] 합성예 3에서 얻은 삼차원 금속-유기 골격체인 Co-MOF-74와 합성예 10에서 얻은 이차원 금속-유기 골격체인 Cu-HITP를 1:1의 중량비로 혼합하여 Co-MOF-74와 Cu-HITP의 복합소재를 준비한다.

[0136] **제조예 8**

[0137] 합성예 2에서 얻은 삼차원 금속-유기 골격체인 Ni-MOF-74와 합성예 11에서 얻은 이차원 금속-유기 골격체인 Co-HITP를 1:1의 중량비로 혼합하여 Ni-MOF-74와 Co-HITP의 복합소재를 준비한다.

[0139] **<u>실시예 I: 센서의 제조</u>**

[0140] **실시예 1**

[0141] 제조예 1에서 얻은 Zn-MoF-74와 Cu-HHTP의 복합소재를 에탄올에 1 mg/mL로 분산시켜 활성층용 분산액을 준비한다.

[0142] 한 쌍의 센서 전극이 형성되어 있는 유리 기판(센서 기판) 위에 한 쌍의 금(Au) 전극이 패터닝되어 있는 알루미나 센서 칩을 장착하고 연결 배선을 통하여 각 센서 전극과 각 금(Au) 전극을 전기적으로 연결한다. 이어서 알루미나 센서 칩 위에 활성층용 분산액을 적하 코팅(drop coating)하고 건조하여 활성층을 형성하여 저항변화식 화학센서를 제조한다.

[0143] **실시예 2**

[0144] 제조예 1에서 얻은 Zn-MoF-74와 Cu-HHTP의 복합소재 대신 제조예 2에서 얻은 Ni-MOF-74와 Co-HHTP의 복합소재를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 저항변화식 화학센서를 제조한다.

[0145] **실시예 3**

[0146] 제조예 1에서 얻은 Zn-MoF-74와 Cu-HHTP의 복합소재 대신 제조예 3에서 얻은 Co-MOF-74와 Co-HHTP의 복합소재를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 저항변화식 화학센서를 제조한다.

[0147] **실시예 4**

[0148] 제조예 1에서 얻은 Zn-MoF-74와 Cu-HHTP의 복합소재 대신 제조예 4에서 얻은 Ni-MOF-74와 Cu-HHTP의 복합소재를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 저항변화식 화학센서를 제조한다.

[0149] **실시예 5**

[0150] 제조예 1에서 얻은 Zn-MoF-74와 Cu-HHTP의 복합소재 대신 제조예 5에서 얻은 Co-MOF-74와 Cu-HHTP의 복합소재를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 저항변화식 화학센서를 제조한다.

[0151] **실시예 6**

[0152] 제조예 1에서 얻은 Zn-MoF-74와 Cu-HHTP의 복합소재 대신 제조예 6에서 얻은 UiO-66-NH_2와 Ni-HHTP의 복합소재를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 저항변화식 화학센서를 제조한다.

[0153] **실시예 7**

[0154] 제조예 1에서 얻은 Zn-MoF-74와 Cu-HHTP의 복합소재 대신 제조예 7에서 얻은 Co-MOF-74와 Cu-HITP의 복합소재

를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 저항변화식 화학센서를 제조한다.

[0155] **실시예 8**

[0156] 제조예 1에서 얻은 Zn-MoF-74와 Cu-HHTP의 복합소재 대신 제조예 8에서 얻은 Ni-MOF-74와 Co-HITP의 복합소재를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 저항변화식 화학센서를 제조한다.

[0157] **참고예 1-1**

[0158] 제조예 1에서 얻은 Zn-MoF-74와 Cu-HHTP의 복합소재 대신 합성예 1에서 얻은 Zn-MOF-74 단독으로 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 저항변화식 화학센서를 제조한다.

[0159] **참고예 1-2**

[0160] 제조예 1에서 얻은 Zn-MoF-74와 Cu-HHTP의 복합소재 대신 합성예 8에서 얻은 Cu-HHTP 단독으로 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 저항변화식 화학센서를 제조한다.

[0161] **참고예 2-1**

[0162] 제조예 2에서 얻은 Ni-MOF-74와 Co-HHTP의 복합소재 대신 합성예 2에서 얻은 Ni-MOF-74 단독으로 사용한 것을 제외하고 실시예 2와 동일한 방법으로 저항변화식 화학센서를 제조한다.

[0163] **참고예 3-1**

[0164] 제조예 3에서 얻은 Co-MOF-74와 Co-HHTP의 복합소재 대신 합성예 3에서 얻은 Co-MOF-74 단독으로 사용한 것을 제외하고 실시예 3과 동일한 방법으로 저항변화식 화학센서를 제조한다.

[0165] **참고예 2-2**

[0166] 제조예 2에서 얻은 Ni-MOF-74와 Co-HHTP의 복합소재 또는 제조예 3에서 얻은 Co-MOF-74와 Co-HHTP의 복합소재 대신 합성예 9에서 얻은 Co-HHTP 단독으로 사용한 것을 제외하고 실시예 2 또는 3과 동일한 방법으로 저항변화식 화학센서를 제조한다.

[0167] **참고예 4-1**

[0168] 제조예 6에서 얻은 UiO-66-NH_2와 Ni-HHTP의 복합소재 대신 합성예 6에서 얻은 UiO-66-NH_2 단독으로 사용한 것을 제외하고 실시예 6과 동일한 방법으로 저항변화식 화학센서를 제조한다.

[0169] **참고예 4-2**

[0170] 제조예 6에서 얻은 UiO-66-NH_2와 Ni-HHTP의 복합소재 대신 합성예 7에서 얻은 Ni-HHTP 단독으로 사용한 것을 제외하고 실시예 6과 동일한 방법으로 저항변화식 화학센서를 제조한다.

[0171] **참고예 5-1**

[0172] 제조예 7에서 얻은 Co-MOF-74와 Cu-HITP의 복합소재 대신 합성예 3에서 얻은 Co-MOF-74 단독으로 사용한 것을 제외하고 실시예 7과 동일한 방법으로 저항변화식 화학센서를 제조한다.

[0173] **참고예 5-2**

[0174] 제조예 7에서 얻은 Co-MOF-74와 Cu-HITP의 복합소재 대신 합성예 10에서 얻은 Cu-HITP 단독으로 사용한 것을 제외하고 실시예 7과 동일한 방법으로 저항변화식 화학센서를 제조한다.

[0175] **참고예 6-1**

[0176] 제조예 8에서 얻은 Ni-MOF-74와 Co-HITP의 복합소재 대신 합성예 2에서 얻은 Ni-MOF-74 단독으로 사용한 것을 제외하고 실시예 8과 동일한 방법으로 저항변화식 화학센서를 제조한다.

[0177] **참고예 6-2**

[0178] 제조예 8에서 얻은 Ni-MOF-74와 Co-HITP의 복합소재 대신 합성예 11에서 얻은 Co-HITP 단독으로 사용한 것을 제외하고 실시예 8과 동일한 방법으로 저항변화식 화학센서를 제조한다.

[0180] **평가 I**

[0181] 실시예와 참고예에 따른 저항변화식 화학센서의 황화수소 가스(H_2S) 감지 성능을 평가한다.

[0182] 가스 감지 성능은 실시예 및 참고예에 따른 저항변화식 화학센서를 상온(약 25℃)에 두고 5 ppm 농도의 황화수소(H_2S) 가스에 60분 동안 노출에 따른 전기저항 값의 변화로부터 확인한다. 전기저항값은 Keysight사의 DAQ970A 모델로 측정한다.

[0183] 그 결과는 도 4 내지 6 및 표 1 내지 3과 같다.

[0184] 도 4는 실시예 1과 참고예 1-2에 따른 저항변화식 화학센서의 황화수소(H_2S) 가스 노출에 따른 감도($\Delta R/R_0$) 값의 변화를 보여주는 그래프이고, 도 5는 실시예 2, 3과 참고예 2-2에 따른 저항변화식 화학센서의 황화수소(H_2S) 가스노출에 따른 감도($\Delta R/R_0$) 값의 변화를 보여주는 그래프이고, 도 6은 실시예 6과 참고예 4-2에 따른 저항변화식 화학센서의 황화수소(H_2S) 가스 노출에 따른 감도($\Delta R/R_0$) 값의 변화를 보여주는 그래프이다.

표 1

[0185]

	$\Delta R/R_0$
실시예 1	27.76
참고예 1-1	-
참고예 1-2	14.35

표 2

[0186]

	$\Delta R/R_0$
실시예 2	1.96
실시예 3	2.63
참고예 2-1	-
참고예 3-1	-
참고예 2-2	0.75

표 3

[0187]

	$\Delta R/R_0$
실시예 6	1.45
참고예 4-1	-
참고예 4-2	0.7

[0188] * R: 황화수소(H_2S) 가스 노출시 전기저항

[0189] * R_0, R_{air}: 황화수소(H_2S) 가스가 포함되지 않은 공기(air) 노출시 전기저항

[0190] * ΔR: 황화수소(H_2S) 가스 노출시의 전기저항과 황화수소(H_2S) 가스가 포함되지 않은 공기(air) 노출시 전기저항의 차이

[0191] 도 4 내지 6 및 표 1 내지 3을 참고하면, 실시예에 따른 저항변화식 화학센서는 참고예에 따른 저항변화식 화학센서와 비교하여 황화수소(H_2S) 가스에 대한 높은 감도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0192] 이로부터 활성물질로서 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 복합소재를 포함한 저항변화식 화학센서는 활성물질로서 삼차원 금속-유기 골격체 또는 이차원 금속-유기 골격체 단독으로 포함한 저항변화식 화학센서와 비교하여 높은 시너지 효과를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 한편, 활성물질로서 삼차원 금속-유기 골격체 단독으로 포함한 저항변화식 화학센서는 낮은 도전성으로 인하여 저항 측정이 불가하여 황화수소(H_2S) 가스 성분에 대한 전기적 저항의 변화를 나타내지 못하여 감도 측정이 실질적으로 이루어지지 않음을 확인할 수

있다.

[0194] **평가 II**

[0195] 실시예와 참고예에 따른 저항변화식 화학센서의 일산화탄소(CO) 가스 감지 성능을 평가한다.

[0196] 가스 감지 성능은 실시예 및 참고예에 따른 저항변화식 화학센서를 상온(약 25℃)에 두고 20 ppm 농도의 일산화탄소(CO) 가스에 60분 동안 노출에 따른 전기저항 값의 변화로부터 확인한다. 전기저항값은 Keysight사의 DAQ970A 모델로 측정한다.

[0197] 그 결과는 표 4 및 5와 같다.

표 4

[0198]

	$\Delta R/R_0$ x 100 (%)
실시예 7	21.9
참고예 5-1	-
참고예 5-2	-2.1

표 5

[0199]

	$\Delta R/R_0$ x 100 (%)
실시예 8	23.2
참고예 6-1	-
참고예 6-2	3.3

[0200] 표 4 및 5를 참고하면, 실시예에 따른 저항변화식 화학센서는 참고예에 따른 저항변화식 화학센서와 비교하여 일산화탄소(CO) 가스에 대한 높은 감도 ($\Delta R/R_0$ x 100 (%))를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0201] 이로부터 활성물질로서 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 복합소재를 포함한 저항변화식 화학센서는 활성물질로서 삼차원 금속-유기 골격체 또는 이차원 금속-유기 골격체 단독으로 포함한 저항변화식 화학센서와 비교하여 높은 시너지 효과를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 한편, 활성물질로서 삼차원 금속-유기 골격체 단독으로 포함한 저항변화식 화학센서는 낮은 도전성으로 인하여 저항측정이 불가하여 일산화탄소(CO) 가스에 대한 전기적 저항의 변화를 나타내지 못하여 감도($\Delta R/R_0$ x 100 (%)) 측정이 실질적으로 이루어지지 않음을 확인할 수 있다.

[0203] **실시예 II: 센서 모듈의 제조**

[0204] **실시예 9**

[0205] 도 3에 도시된 저항변화식 화학센서 모듈(100)의 저항변화식 화학센서 어레이(120A)에 각각 참고예 1-2에 따른 저항변화식 화학센서(120-1), 실시예 1에 따른 저항변화식 화학센서(120-2), 실시예 4에 따른 저항변화식 화학센서(120-3) 및 실시예 5에 따른 저항변화식 화학센서(120-4)를 배치하여 저항변화식 화학센서 및 모듈을 제조한다.

[0207] **평가 III**

[0208] 실시예 9에 따른 저항변화식 화학센서 모듈에서 얻은 데이터를 모바일 폰의 어플리케이션을 통해 확인한다.

[0209] 도 7은 실시예 9에 따른 저항변화식 화학센서 모듈에서 얻은 데이터를 보여주는 모바일 폰의 화면 사진이다.

[0210] 도 7을 참고하면, 실시예 9에 따른 저항변화식 화학센서 및 모듈에서 얻은 각 저항변화식 센서 어레이의 데이터를 모바일 폰의 어플리케이션을 통하여 실시간으로 가스 감지 성능을 확인할 수 있다.

[0212] 이상에서 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 권리범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

[0216] 100: 저항변화식 화학센서 모듈

110: 기판

120: 저항변화식 화학센서

121, 122: 전극

121W, 122W: 배선

123: 활성층

124: 센서 칩

125: 센서 기판

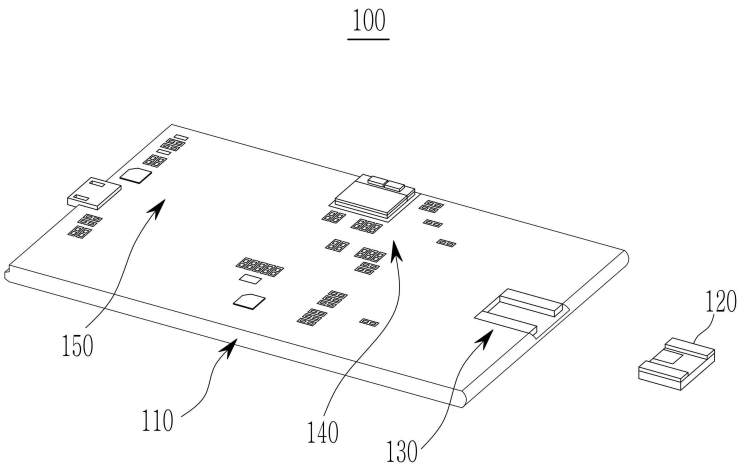
130: 측정부

140: 통신부

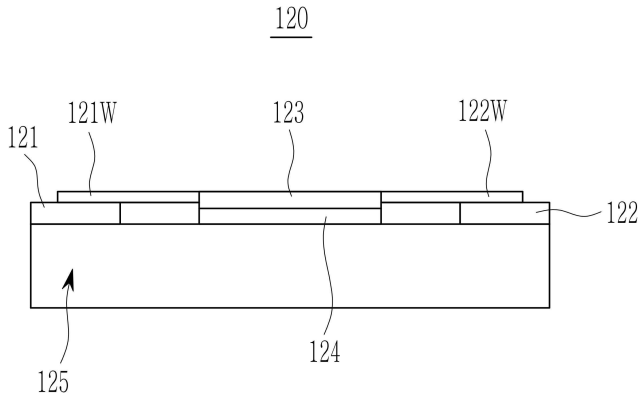
150: 배터리

도면

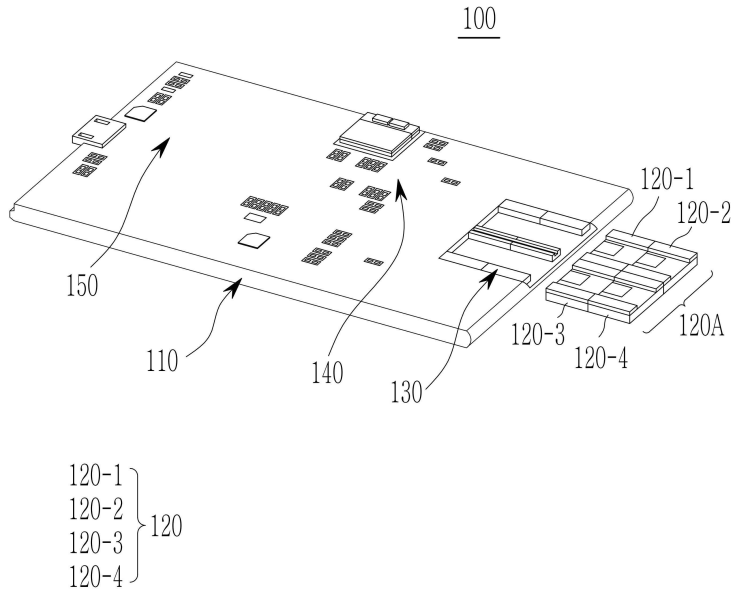
도면1



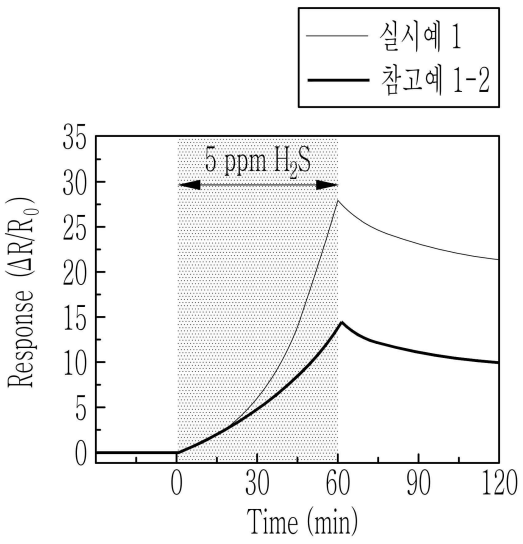
도면2


120
121
121W
123
122W
122
124
125

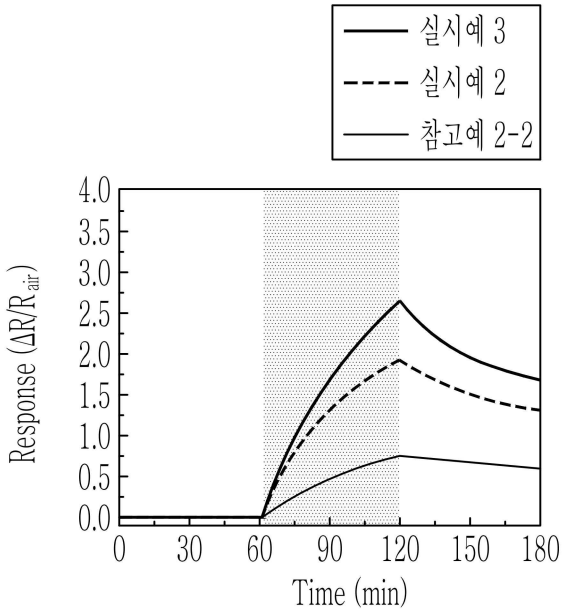
도면3


100
120-1
120-2
120-3
120-4
120
150
110
140
130
120-1
120-2
120-3
120-4
120A

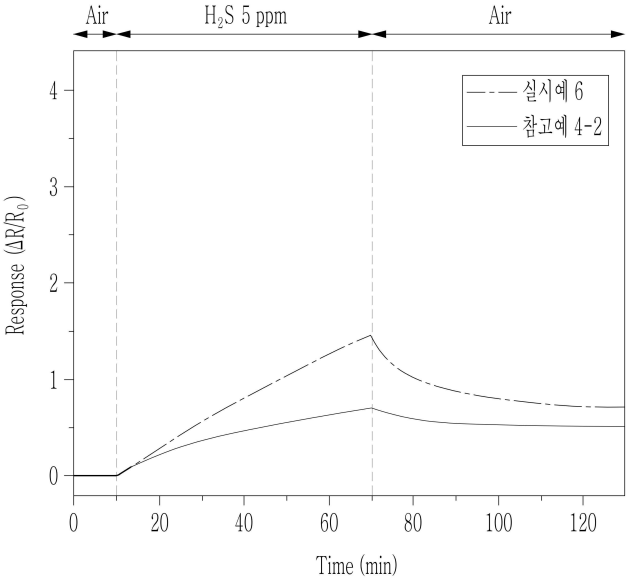
도면4


실시예 1
참고예 1-2
5 ppm H2S
Response (ΔR/R0)
Time (min)
0
5
10
15
20
25
30
35
0
30
60
90
120

도면5


실시예 3
실시예 2
참고예 2-2
Response (ΔR/R_air)
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
30
60
90
120
150
180
Time (min)

도면6


Air
H2S 5 ppm
Air
실시예 6
참고예 4-2
Response (ΔR/R0)
4
3
2
1
0
0
20
40
60
80
100
120
Time (min)

도면7


Hanyang University...
DISCONNECT
T: 28.4℃ Bat: 77.0%
S1 Resistance (k ohm)
Sensor 1
S2 Resistance (k ohm)
Sensor 2
S3 Resistance (k ohm)
Sensor 3
S4 Resistance (k ohm)
Sensor 4
H2S (5 ppm) exposure
Air refresh