



등록특허 10-2739194



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월05일

(11) 등록번호 10-2739194

(24) 등록일자 2024년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/12 (2006.01) C01B 21/06 (2006.01)

C01B 32/90 (2017.01) G01N 33/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G01N 27/125 (2013.01)

C01B 21/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-0025864

(22) 출원일자 2024년02월22일

심사청구일자 2024년02월22일

(56) 선행기술조사문헌

CN115041027 A\*

CN115096953 A\*

JP2564030 B2

KR1020180062080 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

경상국립대학교 산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

박준홍

경남진주시 사들로 13 LH 9단지 901동 902호

(74) 대리인

특허법인위솔

전체 청구항 수 : 총 6 항

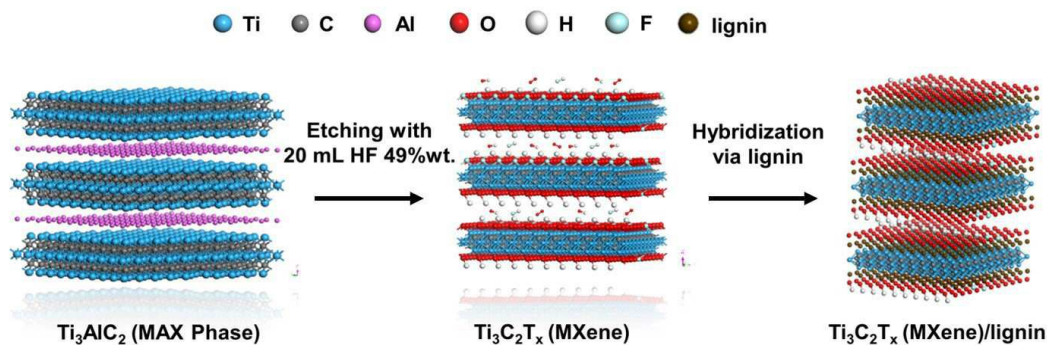
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 맥신-리그닌 복합체 및 이를 활성층으로 구비하는 무전원 화학 센서

### (57) 요약

본 발명의 바람직한 실시예에 따른 맥신-리그닌 복합체 및 이를 활성층으로 구비하는 무전원 화학 센서는  $M_{n+1}X_nT_x$  ( $n=1, 2$  또는  $3$ )으로 표시되는 맥신 시트 및 상기 맥신 시트와 화학 결합하는 리그닌을 활성층으로 포함함으로써, 무전원으로 나노암페어(nA) 수준의 전류 변화량을 감지 가능하며 빠른 반응 속도와 회복 속도를 나타내는 화학적 민감성이 높은 화학 센서를 용이하게 구현할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**C01B 32/90** (2017.08)

**G01N 33/0027** (2013.01)

**C01P 2004/24** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                              |
|-------------|----------------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1711199790                                   |
| 과제번호        | 00275300                                     |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                                    |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                                       |
| 연구사업명       | 국가반도체연구실(NSL)핵심기술개발                          |
| 연구과제명       | 상보형 나노시트 전계 효과 트랜지스터 적용의 반데르발스 접근법 활용 준이상적 계 |
| 면 제어 기술 개발  |                                              |
| 과제수행기관명     | 경상국립대학교 산학협력단                                |
| 연구기간        | 2024.01.01 ~ 2024.12.31                      |

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

맥신-리그닌 복합체에 있어서,

$M_{n+1}X_nT_x$  ( $n=1, 2$  또는  $3$ )으로 표시되는 맥신 시트; 및

상기 맥신 시트와 화학 결합하는 리그닌;을 포함하고,

여기서, M은 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W 또는 이들 중 둘 이상의 전이금속이고, X는 C, N 또는 이들의 조합이고,  $T_x$ 는 F, OH 또는 O이며,

상기 맥신-리그닌 복합체는 상기 맥신 시트의 전이금속(M) 및 상기 리그닌에 포함된 히드록시기(-OH) 작용기의 화학 결합(M-OH)을 통해 혼성화되어 상기 맥신 시트에 의한 결정질 영역과 상기 리그닌에 의한 비정질 영역을 포함하는 것을 특징으로 하는, 맥신-리그닌 복합체.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학 결합은 상기 맥신 시트의 전이금속(M)으로서 Ti 및 상기 리그닌에 포함된 히드록시기(-OH)의 결합으로서 Ti-OH으로 표시되는 화학 결합을 포함하는, 맥신-리그닌 복합체.

#### 청구항 5

기판;

상기 기판 상에 구비되고,  $M_{n+1}X_nT_x$  ( $n=1, 2$  또는  $3$ )으로 표시되는 맥신 시트 및 상기 맥신 시트와 화학 결합하는 리그닌을 포함하는 맥신-리그닌 복합체 필름; 및

상기 맥신-리그닌 복합체 필름의 적어도 일부분에 형성되는 적어도 하나 이상의 금속 전극;을 포함하고,

여기서, M은 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W 또는 이들 중 둘 이상의 전이금속이고, X는 C, N 또는 이들의 조합이고,  $T_x$ 는 F, OH, 또는 O이며,

상기 맥신-리그닌 복합체 필름은 상기 맥신 시트의 전이금속(M) 및 상기 리그닌에 포함된 히드록시기(-OH) 작용기의 화학 결합(M-OH)을 통해 혼성화되어 상기 맥신 시트에 의한 결정질 영역과 상기 리그닌에 의한 비정질 영역을 포함하는 것을 특징으로 하는, 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서.

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

제5항에 있어서,

상기 화학 결합은 상기 맥신 시트의 전이금속(M)으로서 Ti 및 상기 리그닌에 포함된 히드록시기(-OH)의 결합으로서 Ti-OH으로 표시되는 화학 결합을 포함하는, 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서.

#### 청구항 9

제5항에 있어서,

상기 기판은 반도체 기판, 유리 기판, 플라스틱 기판 및 유연 전도성 기판 중 선택되는 어느 하나인, 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서.

#### 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 유연 전도성 기판은 탄소 섬유를 포함하는 에폭시 복합체를 포함하는, 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 맥신-리그닌 복합체 및 이를 활성층으로 포함하는 무전원 화학 센서에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 도시화의 증가로 인해 대기 오염에 대한 우려가 더욱 높아짐에 따라 유해 가스의 효과적인 관리와 모니터링의 필요성이 증가하고 있다. 이러한 환경 모니터링 장치는 높은 정확도, 감도 및 특정 응용 분야에 대한 맞춤형을 가지며, 이미 화학 저항성 센서와 같은 고체 가스 센서는 분석물 가스에 노출 시 저항 내지 전류의 변화를 통해 저농도의 분석물에도 높은 감도를 나타내어 대기 모니터링 및 의료 진단에 사용되고 있다. 그러나, 화학 저항성 가스 센서는 여전히 환경 가스, 예컨대 CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 등과 같은 초저농도의 분석물 농도에 대해서는 감도가 좋지 않은 문제가 있다.

[0003] 또한, IoT(Internet of things) 기술과 센서기술을 융합한 차세대 스마트센서기술을 기반으로 에너지, 산업안전, 헬스케어, 바이오메디컬 분야 활용을 위한 스마트 센서, 즉 다기능 초고감도 화학센서소재 기술이 주목받고 있다.

[0004] 센서의 화학적 민감도는 활성층의 두께를 줄임으로써 향상될 수 있으며, 얇은 두께에서도 전자 감금 효과(electron confinement effect)를 제공하여 저농도의 분석물에도 큰 전기적 반응을 생성하여 화학적 민감도를 높일 수 있는 2차원(2D) 재료에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0005] 2차원 재료들 중 화학 센서의 활성층으로 사용가능한 맥신은 높은 비표면적과 다양한 말단 관능기를 수용할 수 있지만, 화학적 자극에 대한 수용성이 떨어지는 문제가 있어 화학 센서의 성능을 최적화하기 위해 복합화, 혼성화 등의 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0006] 리그닌은 초소수성, 무독성, 생분해성, 생산 용이성, 기계적 안정성 및 화학적 내구성, 친환경성 등의 우수한 특성을 갖는 바이오매스 유래의 바이오에너지 원료로서 다양한 기능성 재료들과 복합화되어 다양한 어플리케이션으로 적용될 수 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 문제를 해결하기 위하여 착안된 것으로, 본 발명의 바람직한 예에 따른 맥신-리그닌 복합체 및 이를 활성층으로 포함하는 무전원 화학 센서를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적

과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0009] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해 본 발명의 일실시예에 따른 맥신-리그닌 복합체는  $M_{n+1}X_nT_x$  ( $n=1, 2$  또는  $3$ )으로 표시되는 맥신 시트; 및 상기 맥신 시트와 화학 결합하는 리그닌;을 포함한다. 여기서, M은 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W 또는 이들 중 둘 이상의 전이금속이고, X는 C, N 또는 이들의 조합이고,  $T_x$ 는 F, OH 또는 O이다.
- [0010] 상기 화학 결합은 상기 맥신 시트의 전이금속(M) 및 상기 리그닌에 포함된 작용기의 화학 결합을 포함할 수 있다.
- [0011] 구체적으로, 상기 화학 결합은 상기 맥신 시트의 전이금속(M) 및 상기 리그닌에 포함된 히드록시기(-OH)의 결합으로서 M-OH로 표시되는 화학 결합을 포함할 수 있다.
- [0012] 더욱 구체적으로, 상기 화학 결합은 상기 맥신 시트의 전이금속(M)으로서 Ti 및 상기 리그닌에 포함된 히드록시기(-OH)의 결합으로서 Ti-OH으로 표시되는 화학 결합을 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해 본 발명의 다른 실시예에 따른 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서는 기관; 상기 기관 상에 구비되고,  $M_{n+1}X_nT_x$  ( $n=1, 2$  또는  $3$ )으로 표시되는 맥신 시트 및 상기 맥신 시트와 화학 결합하는 리그닌을 포함하는 맥신-리그닌 복합체 필름; 및 상기 맥신-리그닌 복합체 필름의 적어도 일부분에 형성되는 적어도 하나 이상의 금속 전극;을 포함한다.

### 발명의 효과

- [0014] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 맥신-리그닌 복합체 및 이를 활성층으로 구비하는 무전원 화학 센서는  $M_{n+1}X_nT_x$  ( $n=1, 2$  또는  $3$ )으로 표시되는 맥신 시트 및 상기 맥신 시트와 화학 결합하는 리그닌을 활성층으로 포함함으로써, 무전원으로 나노암페어(nA) 수준의 전류 변화량을 감지 가능하며 빠른 반응 속도와 회복 속도를 나타내는 화학적 민감성이 높은 화학 센서를 용이하게 구현할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 맥신-리그닌 복합체의 제조방법을 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서의 구조를 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유연 기관을 적용한 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서의 구조를 나타낸 모식도이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서의 제조방법을 나타낸 모식도이다.
- 도 5는 본 발명의 제조예 2에 따른 맥신 시트에 대한 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM; Field emission scanning electron microscopy) 이미지 및 에너지 분산 X-선 분광법(EDS; Energy disperse X-ray spectroscopy) 결과이다.
- 도 6은 본 발명의 제조예 1에 따른 맥신-리그닌 복합체에 대한 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) 이미지 및 에너지 분산 X-선 분광법(EDS) 결과이다.
- 도 7은 본 발명의 제조예 2에 따른 맥신 시트에 대한 a.전계 방출 투과 전자 현미경(FE-TEM; Field emission transmission electron microscopy), b.선택 영역 전자 회절(SAED; Selected area electron diffraction) 및 c. 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM; High resolution TEM) 결과이다.
- 도 8은 본 발명의 제조예 1에 따른 맥신-리그닌 복합체에 대한 a.전계 방출 투과 전자 현미경(FE-TEM), b.선택 영역 전자 회절(SAED) 및 c. 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM; High resolution TEM) 결과이다.

도 9는 본 발명의 제조에 1 및 제조에 2에 따른 맥신-리그닌 복합체 및 맥신에 대한 X-선 광전자 분광법(XPS; X-ray photoelectron spectroscopy) 결과로서, a. 전체 조사 스펙트럼, b. 맥신 시트의 Ti 2p 피크, c. 맥신 시트의 O 1s 피크, d. 맥신-리그닌 복합체의 S 2p 피크, e. 맥신-리그닌 복합체의 Ti 2p 피크, f. 맥신-리그닌 복합체의 O 1s 피크이다.

도 10는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 맥신-리그닌 복합체 및 맥신을 포함하는 무전원 화학 센서에 대한 전류-전압(I-V) 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 맥신-리그닌 복합체 및 맥신을 포함하는 무전원 화학 센서에 대하여 검출 대상 가스를 노출할 시 전류 반응( $\Delta I/I_0$ ), 응답 시간 및 복구 시간을 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 맥신-리그닌 복합체 및 맥신을 포함하는 무전원 화학 센서에 대하여 a 및 b. 검출 대상 가스를 펄스 형태로 노출할 시 전류 반응( $\Delta I/I_0$ ), b. 반응(%) 및 c. 민감도(ppm<sup>-1</sup>)를 나타낸 결과이다.

도 13은 본 발명의 실시예 2에 따른 유연 기판 상에 구현된 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서의 광학 사진 및 굽힘 시험 결과이다.

도 14는 본 발명의 실시예 2에 따른 유연 기판 상에 구현된 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서에 대하여 굽힘 횟수에 따른 전류-전압(I-V) 그래프이다.

도 15 및 도 16은 본 발명의 실시예 2에 따른 유연 기판 상에 구현된 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서에 대하여 검출 대상 가스를 펄스 형태로 노출할 시 굽힘 횟수에 따른 전류 반응( $\Delta I/I_0$ ), 반응(%) 및 민감도(ppm<sup>-1</sup>)를 나타낸 결과이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명한다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시 예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시 예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시 예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[0018] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다. 본 명세서에서 사용된 용어는 실시 예를 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0019] 명세서에서 사용되는 "포함한다 (comprises)" 및/또는 "포함하는 (comprising)"은 언급된 구성 요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성 요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

### [0021] 맥신-리그닌 복합체 및 이의 제조방법

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 맥신-리그닌 복합체의 제조방법을 나타낸 모식도이다.

[0023] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 맥신-리그닌 복합체의 제조방법은 먼저, MAX 상 화합물을 에칭하여  $M_nX_nT_x$  ( $n=1, 2$ , 또는  $3$ )상의 복수층의 맥신 나노시트를 제조하는 단계, 상기 맥신 나노시트를 리그닌과 혼성화하여 맥신-리그닌 복합체를 제조하는 단계가 수행될 수 있다. 여기서, M은 전이금속으로서, 예를 들어 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W 또는 이들 중 둘 이상을 포함할 수 있고, A는 Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb 또는 이들의 조합일 수 있으며, X는 C, N 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0024] 맥신(Mxene)은 전도성을 갖는 2차원 물질로서 전이금속 산화물 혹은 전이금속 질화물로 형성된 시트(sheet) 형태일 수 있다. 이러한 맥신 시트는 다수의 맥신 플레이크(flake) 또는 맥신 나노시트(nanosheet), 예컨대 맥신

나노시트의 형태일 수 있다.

- [0025] 상기 맥신 나노시트는  $M_{n+1}X_nT_x$  ( $n=1, 2$  또는  $3$ )으로 표시되는 전이금속 카바이드 또는 전이금속 나이트라이드일 수 있다. 이 때,  $M$ 은 전이금속으로서, 예를 들어  $Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$  또는 이들 중 둘 이상을 포함할 수 있고,  $X$ 는  $C, N$  또는 이들의 조합일 수 있으며,  $T_x$ 는 다수개의 다양한 음전하를 띄는 말단기들로서  $F, OH$  또는  $O$ 일 수 있다.
- [0026] 특히, 상기 맥신 나노시트는 다수개의 다양한 음전하를 띄는 말단기들( $T_x$ )을 포함함으로써 후술하는 리그닌과의 복합화 내지 혼성화 반응이 용이하게 수행될 수 있다.
- [0027] 상기  $M_{n+1}X_nT_x$  ( $n=1, 2$  또는  $3$ )은 2 내지 4개의 전이금속( $M$ ) 원자층들 중 서로 인접하는 전이금속( $M$ ) 원자층들 사이에 탄소, 질소 또는 이들의 조합의 원자층( $X$ , 구체적으로 탄소 또는 질소 원자층)이 끼워져 상기 전이금속에 공유결합하는 구조를 가질 수 있다. 상기 전이금속 원자층은 하나의 전이금속을 포함하거나 둘 이상의 서로 다른 전이금속을 포함할 수 있다. 혹은 적층된 전이금속 원자층들은 동일한 전이금속 원자층들이거나 혹은 서로 다른 전이금속 원자층들일 수 있다. 또한, 적층된 탄소 또는 질소층( $X$ )들은 모두 탄소층들이거나 질소층들이거나 혹은 일부층은 탄소층이고 나머지 일부층은 질소층일 수 있다.
- [0028] 상기 맥신 나노시트의 표면에는 음의 전하를 갖는 작용기들( $T_x$ ), 구체적으로  $F, OH$  및/또는  $O$ , 일 예로서  $F$  또는  $O$ 가 위치할 수 있다.
- [0029] 상기  $M_{n+1}X_nT_x$  ( $n=1$ )은  $Ti_2CT_x, V_2CT_x, Nb_2CT_x, Mo_2CT_x, Ti_2NT_x, V_2NT_x, Mo_2NT_x, (Ti_{0.5}Nb_{0.5})_2CT_x, (Ti_{0.5}V_{0.5})_2CT_x$  또는  $(Mo_{2/3}Y_{1/3})_2CT_x$  일 수 있다. 상기  $M_{n+1}X_nT_x$  ( $n=2$ )은  $Ti_3C_2T_x, Ti_3CNT_x, Zr_3C_2T_x, Hf_3C_2T_x, (Ti_{0.5}V_{0.5})_3C_2T_x, (Cr_{0.5}V_{0.5})_3C_2T_x, (Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3C_2T_x, (Mo_{2/3}Sc_{1/3})_3C_2T_x, Mo_2TiC_2T_x$  또는  $Cr_2TiC_2T_x$  일 수 있다. 상기  $M_{n+1}X_nT_x$  ( $n=3$ )은  $Ti_4N_3T_x, V_4C_3T_x, Nb_4C_3T_x, Ta_4C_3T_x, (Nb_{0.8}Ti_{0.2})_4C_3T_x, (Nb_{0.8}Zr_{0.2})_4C_3T_x, (Mo_{0.5}Ti_{0.5})_4C_3T_x$  또는  $Mo_2Ti_2C_3T_x$ 일 수 있다. 일 예로서, 맥신 단위층은  $Ti_3C_2T_x$ 일 수 있다.
- [0030] 이러한 맥신 나노시트는 MAX 상을 갖는 물질 즉,  $M_{n+1}X_n$  단위층들 사이에  $A$ 층, 구체적으로  $A$  원자층이 끼어있는 구조를 갖는 물질로서,  $A$ 층을 선택적으로 에칭(etching)하는 과정을 통해 얻을 수 있다. 상기  $A$ 는  $Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb$  또는 이들의 조합일 수 있고, 일 예에서  $Al$ 일 수 있다. 이때, 상기 에칭 과정은 일 예로서 불산(HF) 용액을 사용하여 상기  $A$  원자층을 선택적으로 제거함으로써 복수층의 MAX 상이 각각의 맥신(MX) 단위층으로 박리되는 것을 의미할 수 있다.
- [0031] 상기 에칭 과정은 약 40 내지 80 °C, 구체적으로 50 내지 70 °C에서 수행할 수 있으며, 6시간 내지 48시간, 구체적으로 12 시간 내지 24시간 동안 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 상기 불산(HF) 용액의 농도는 수용액으로서 30 내지 80 중량%, 구체적으로 40 내지 50 중량% 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 이후, 제조된 맥신 나노시트는 건조되어 분말로 준비될 수 있으며, 이를 리그닌과 혼합하는 과정을 통해 맥신-리그닌 복합체를 제조할 수 있다. 특히, 상기 맥신 나노시트는 다양한 음전하를 띄는 말단기들( $T_x$ )을 다수개 포함함으로써 후술하는 리그닌과 화학 결합을 형성하여 복합화 또는 혼성화(hybridization) 반응이 용이하게 수행될 수 있다.
- [0035] 리그닌은 식물 및 일부 조류(algae)의 2차 세포 벽에 필수적인 구성 성분일 수 있다. 리그닌은 보편적으로 식물체, 예컨대 목재류 공급원에서 유래될 수 있다. 리그닌 성분을 식물체 공급원으로부터 분리하기 위한 방법은 알려진 여러가지 방법이 있으나, 식물체 내의 다른 성분들을 분해 및 제거하여 리그닌을 불용성 잔류물로서 남기는 방법, 이를테면 0 °C에서 포화 농염산을 목재의 조각에 처리하여 남는 부분에서 리그닌을 분리하는 방법 등과 리그닌을 가용성으로 하여 용출시키는 방법, 이를테면 수산화나트륨과 아황산나트륨 등으로 녹인 부분에서 리그닌을 분리하는 방법 등을 적용하여 리그닌을 수득할 수 있고, 그 중 상업용 화학적 펄프화 공정을 통해 리그닌을 용이하게 수득할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 리그닌은 3차원의 방향족 고분자 중합체, 구체적으로 페놀 고분자 중합체의 일종으로서 지용성이며, 비정질(amorphous)의 무정형의 고분자일 수 있다. 상기 리그닌은 크게 파라코우머릴 알코올(p-coumaryl alcohol), 코니페릴 알코올(coniferyl alcohol) 및 시나필 알코올(sinapyl alcohol)을 포함하는 세개의 페닐프로판 유닛

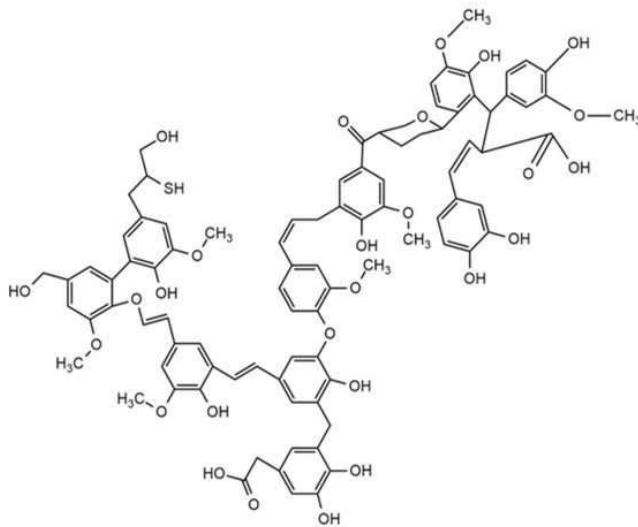
(phenyl propane units)을 포함되어 있으며, 이들이 C-O-C 결합( $\beta$ -O-4,  $\alpha$ -O-4, 4-O-5), C-C 결합( $\beta$ -5, 5-5) 등으로 연결되어 있다.

[0037] 상기 리그닌의 화학 구조는 이의 방향족 고리의 적어도 일부분에 히드록시기, 카르복시기, C1 내지 C3의 알콕시기 등의 작용기들을 포함할 수 있다. 특히, 후술하는 맥신-리그닌 복합체의 복합화 단계에서 상기 작용기들 중 선택되는 적어도 하나 이상, 예컨대 히드록시기와 맥신이 화학결합하여 화학적 전이가 일어난 맥신-리그닌 복합체를 형성할 수 있다.

[0038] 또한, 상기 리그닌의 화학 구조에 포함된 작용기들 중 일부가 다른 작용기들, 예컨대 티올(thiol, -SH) 작용기로 치환되어 형성된 리그닌 유도체를 포함할 수도 있다.

[0039] 상기 리그닌은 하기 화학식 1과 같이 표시될 수 있다.

[0040] [화학식 1]



[0041]

[0042] 또한, 상기 리그닌은 상업용 화학 펄프화 공정으로 수득될 수 있는 황(S)을 함유하는 리그닌 또는 리그닌 유도체일 수 있고, 더욱 구체적으로 크라프트 리그닌(kraft lignin)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 맥신-리그닌 복합체는 상술한 맥신 시트 및 상기 맥신 시트와 화학 결합하는 리그닌을 포함할 수 있다.

[0045] 구체적으로, 상기 화학 결합은 상기 맥신 시트의 전이금속(M) 및 상기 리그닌에 포함된 작용기의 화학 결합을 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 화학 결합은 상기 맥신 시트의 전이금속(M) 및 상기 리그닌에 포함된 히드록시기(-OH)의 결합으로서 M-OH로 표시되는 화학 결합을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 화학 결합은 상기 맥신 시트의 전이금속(M)으로서 Ti 및 상기 리그닌에 포함된 히드록시기(-OH)의 결합으로서 Ti-OH으로 표시되는 화학 결합을 포함할 수 있다.

[0047] **맥신-리그닌 복합체를 활성층으로 구비하는 무전원 화학 센서 및 이의 제조방법**

[0048] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서의 구조를 나타낸 모식도이고, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유연 기판을 적용한 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서의 구조를 나타낸 모식도이다.

[0049] 도 2 및 도 3을 참조하면, 본 발명의 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서(100, 200)는 기판(110, 210), 기판(110, 210) 상에 구비되고,  $M_{n+1}X_nT_x$  ( $n=1, 2$  또는  $3$ )으로 표시되는 맥신 시트 및 상기 맥신 시트와 화학 결합하는 리그닌을 포함하는 맥신-리그닌 복합체 필름(120, 220) 및 맥신-리그닌 복합체 필름(120, 220)의 적어도 일부분에 형성되는 금속 전극(130, 230)을 포함할 수 있다.

[0050] 기판(110, 210)은 일반적인 화학 센서의 구현을 위한 소자를 제조하는데 사용되는 기판이면 비제한적으로 사용 가능하며, 예를 들어 반도체 기판, 유리 기판, 플라스틱 기판 및 유연 전도성 기판 중 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 있어서(도 3 참조), 기판(110)이 반도체 기판일 경우 실리콘(Si, 110a) 기판을 사용할

수 있으며, 이때 상기 실리콘 기판(110a) 상에 절연층(110b)이 더 형성될 수 있다. 절연층(110b)은 전기 전도도가 낮은 물질로 형성될 수 있으며, 예를 들어 실리콘 산화물, 하프늄 산화물, 알루미늄 산화물, 텅스텐 산화물, 티타늄 산화물, 루세늄 산화물 등의 산화물 또는 절연성 폴리머로 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 절연층은 실리콘 산화물( $\text{SiO}_2$ )일 수 있다. 일 구체예에서, 기판(110)은 수 내지 수백 나노미터 두께의  $\text{SiO}_2$  유전층이 형성된 Si 기판을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 본 발명의 다른 실시예에 있어서(도 4 참조), 기판(210)이 유연성 전도성 기판일 경우, 유연한 특징을 갖는 내화학적 고분자 수지 내에 전기 전도성 필러가 함침된 기판을 사용할 수 있으며, 상기 고분자 수지는 에폭시 수지, 폴리아미드 수지, 실리콘 수지, 폴리에스테르 수지 등을 비제한적으로 사용할 수 있다. 상기 전도성 필러는 탄소 섬유, 탄소나노튜브, 탄소나노파이버, 그래핀, 흑연 등의 탄소 필러, Au, Ni, Ag, Cu, Al, Pt, W, Pd, Si, Ti, Rh 등의 금속 필러, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리(p-페닐렌), 폴리(p-페닐렌비닐렌) 등의 도전성 고분자 재료, 이온성 액체 등을 사용할 수 있으며, 이들을 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 일 구체예에서, 기판(210)은 탄소 섬유를 포함하는 에폭시 복합체 기판을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 맥신-리그닌 복합체 필름(120, 220)은 무전원 화학 센서의 활성층으로 사용될 수 있으며, 구체적으로  $M_{n+1}X_nT_x$  ( $n=1, 2$  또는  $3$ )으로 표시되는 맥신 시트 및 상기 맥신 시트와 화학 결합하는 리그닌을 포함할 수 있다.

[0054] 상기 맥신 시트 및 상기 리그닌은 상술한 맥신-리그닌 복합체 부분에서 설명한 것과 동일하게 사용될 수 있으며, 이에 대한 자세한 설명은 간결한 기재를 위하여 생략하기로 한다.

[0055] 금속 전극(130, 230)은 맥신-리그닌 복합체 필름(120, 220)의 적어도 일부분에 형성되는 적어도 하나 이상의 전극, 예컨대 두 개의 금속 전극을 포함할 수 있다. 두 개의 금속 전극(130, 230)은 센서의 활성층의 표면에 박막으로 형성되고, 상기 활성층과의 접촉 면적을 증가시키기 위해 서로 인접하되 접촉하지 않으며 깎지 형태로 번갈아 배열된 상호 교번적(interdigitated) 배치된 전극 쌍 구조를 포함할 수 있다.

[0056] 금속 전극(130, 230)은 화학 센서의 구현을 위한 소자를 제조하는데 사용되는 전도성을 갖는 물질이라면 비제한적으로 사용 가능하며, 예를 들어 Au, Ni, Ag, Cu, Al, Pt, W, Pd, Si, Ti, Rh 및 이들의 조합 중 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 사용할 수 있다. 두 개 이상의 금속 전극(130, 230)의 경우 서로 같은 종류 혹은 서로 다른 종류의 금속 물질을 사용할 수도 있으며, 또한 사용되는 기판(110, 210)의 종류에 따라서 금속 전극(130, 230)의 종류는 달라질 수도 있다. 일 구체예에서, 금속 전극(130, 230)은 Au 또는 Ni일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서의 제조방법을 나타낸 모식도이다.

[0059] 도 4를 참조하면, 먼저 반도체 기판을 준비하고, 세척하는 단계가 수행될 수 있다. 해당 단계는 상기 반도체 기판을 아세톤, 이소프로필 알코올, 에탄올 및 탈이온수의 순서대로 세척한 이후 10분간 초음파 처리하고 건조하여 기판 위의 유기 잔류물과 불순물을 세정하는 것을 포함할 수 있다.

[0060] 이후, 세척된 반도체 기판 상에 맥신-리그닌 복합체 콜로이드 현탁액을 코팅하여 맥신-리그닌 복합체 필름을 제조하는 단계가 수행될 수 있다. 상기 맥신-리그닌 복합체 콜로이드 현탁액은 상기 맥신 시트, 상기 리그닌 및 유기용매를 혼합하여 제조될 수 있다. 상기 맥신 시트 및 상기 리그닌의 혼합 비율은 중량비로 1:1 내지 5:1 범위일 수 있고, 해당 범위 내의 비율로 혼합될 시 맥신 시트 표면의 기능성 작용기와 리그닌이 혼성화가 표면 결합이 없이 균일하게 수행되어 화학 센서의 민감도를 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 맥신 시트 및 상기 리그닌의 혼합 비율은 중량비로 1:1 내지 4:1, 더욱 구체적으로 1:1 내지 3:1일 수 있고, 일 구체예에서 중량비로 2:1 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0061] 상기 유기용매는 상기 맥신 시트 및 상기 리그닌이 용이하게 분산되고 화학적 부반응이 수행되지 않도록 하는 유기용매라면 비제한적으로 사용 가능하나, 예를 들어 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 감마 부티로락톤(gamma butyrolactone), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone) 및 이들의 혼합용매 중 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다. 일 구체예에서, 상기 유기용매는 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide)를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0062] 상기 맥신-리그닌 복합체 필름은 수십 내지 수백 마이크로미터 스케일의 두께를 가질 수 있으며, 예를 들어 10  $\mu\text{m}$  내지 100  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다.

- [0064] 그 다음, 상기 맥신-리그닌 복합체 필름이 형성된 기판을 오븐에 건조하는 단계가 수행될 수 있다. 상기 건조 단계는 100 내지 200 °C, 일 구체예에서 150 °C의 온도로 건조될 수 있다.
- [0066] 이후, 건조된 맥신-리그닌 복합체 필름이 형성된 기판 상에 금속 전극을 증착하는 단계가 수행될 수 있다. 상기 금속 전극은 예를 들어 Au, Ni, Pt, W, Pd, Si, Ti, Rh 및 이들의 조합 중 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 사용할 수 있다. 일 구체예에서, 상기 금속 전극은 Au 또는 Ni일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0067] 상기 전극을 증착하는 단계는 활성층의 결함을 유도하지 않는 수준의 에너지가 인가되는 금속 박막의 증착 방법, 예를 들어 전자빔 증발기, 열 증발기, 스퍼터링 등의 방법을 비제한적으로 사용될 수 있다.
- [0069] 이하, 본 발명을 실시 예 및 비교 예를 이용하여 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 하기의 실시 예 및 비교 예는 본 발명의 예증을 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0071] **제조예 1: 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 콜로이드 용액 제조**
- [0072] 먼저, MAX상 전구체인  $Ti_3AlC_2$  (순도  $\geq 90$  wt%) 1 g을 사용하고 HF용액(49%, v/v) 20 mL에 첨가하고 실온에서 24 시간 동안 자석 교반하여 Al 원자층을 에칭하였다. 에칭 반응의 발열 특성으로 인해 과도한 거품의 생성을 방지하기 위해 전구체 분말을 서서히 첨가하였다. 이어서, 에칭이 수행된 용액을 탈이온수로 세척하고 3,500 rpm에서 5분간 원심분리한 후 상층액을 따라내고 재분산시키는 과정을 수 회 반복하여 용액의 pH가 6 이상이 될 때까지 세척을 반복하였다. 이러한 과정을 통해 수득한  $Ti_3C_2T_x$  맥신 시트를 포함하는 콜로이드 용액을 3,500 rpm에서 30분간 원심분리하여 박리된 맥신 콜로이드 용액이 포함된 상층액을 수득하였다. 이후, 맥신 시트를 150 °C에서 24시간 동안 오븐 건조시켰다.
- [0073] 다음으로, 건조된 맥신 시트가 분쇄된 분말 및 리그닌을 2:1 중량비로 혼합하고, 용매로서 디메틸설폭사이드(DMSO; Dimethylsulfoxide,  $\geq 99.9$  wt%, v/v) 1 mL를 사용하여 맥신-리그닌 혼합용액을 제조하였다. 혼합용액을 2시간 동안 초음파 처리하고 실온에서 24시간 동안 자기 교반하여 맥신과 리그닌이 균질하게 복합화된 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 콜로이드 현탁액을 제조하였다.
- [0075] **제조예 2: 맥신 시트를 포함하는 콜로이드 용액 제조**
- [0076] 리그닌을 혼합하는 단계를 수행하지 않은 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 맥신 시트를 포함하는 콜로이드 용액을 제조하였다.
- [0078] **실시예 1: 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서 제조**
- [0079] 300 nm 두께의  $SiO_2/Si$  웨이퍼 기판을 1x1 cm 크기로 절단하고, 아세톤, 이소프로필 알코올, 에탄올 및 탈이온수 순서대로 세척 및 10분간 초음파 처리하고 건조하여 기판 위의 유기 잔류물과 불순물을 세정하였다. 그 다음, 제조예 1의 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 콜로이드 용액 20 mg를 100  $\mu m$  마이크로피펫을 사용하여 상기 절단된 웨이퍼 기판 상에 드롭 캐스팅(drop casting)하고 150 °C에서 30분간 오븐 건조하여 용매와 잔류물을 제거하여 맥신-리그닌 복합체 박막(필름)을 형성하였다. 이후, 전자빔 증착법을 사용하여  $1 \times 10^{-6}$  Torr의 진공 압력에서 100 nm 두께의 Au 전극을 증착하였다. 상기 Au 전극은 서로 맞물려있는 형태로 제작된 전극(custom interdigitated-electrode)을 사용하였다.
- [0081] **비교예 1: 맥신 시트를 포함하는 무전원 화학 센서 제조**
- [0082] 제조예 1의 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 콜로이드 용액을 사용한 것 대신에 제조예 2의 맥신 시트를 포함하는 콜로이드 용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 맥신 시트를 포함하는 무전원 화학 센서를 제조하였다.
- [0084] **실시예 2: 유연 기판 상에 구현된 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서 제조**
- [0085] 웨이퍼 기판 대신에 탄소 섬유를 포함하는 에폭시 복합체 유연 기판을 사용하고, Au 전극 대신에 Ni 전극을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 유연 기판 상에 구현된 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서를 제조하였다.
- [0088] **<실험예 1> 맥신-리그닌 복합체의 재료적 특성**
- [0089] 도 5는 본 발명의 제조예 2에 따른 맥신 시트에 대한 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM; Field emission scanning electron microscopy) 이미지 및 에너지 분산 X-선 분광법(EDS; Energy disperse X-ray

spectroscopy) 결과이고, 도 6은 본 발명의 제조에 1에 따른 맥신-리그닌 복합체에 대한 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) 이미지 및 에너지 분산 X-선 분광법(EDS) 결과이다.

[0090] 도 5 및 도 6을 참조하면, MAX 상 전구체를 에칭 처리한 후의  $Ti_3C_2T_x$  맥신 시트의 미세구조는 수 내지 수십개의 맥신 시트들이 느슨하게 쌓인 층상형 구조를 나타내지만, 맥신-리그닌 복합체는 복합화가 수행되기 전인 층상형의 맥신 시트의 미세구조와 달리, 층상의 시트 형태가 분리되지 않고 덩어리진 형상을 확인할 수 있다. 또한, 리그닌의 화학 구조로부터 유래된 황(S) 원소가 검출되는 것을 통해 복합체의 표면에 리그닌의 혼성화(hybridization)가 수행된 것을 확인할 수 있다.

[0092] 도 7은 본 발명의 제조에 2에 따른 맥신 시트에 대한 a.전계 방출 투과 전자 현미경(FE-TEM; Field emission transmission electron microscopy), b.선택 영역 전자 회절(SAED; Selected area electron diffraction) 및 c. 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM; High resolution TEM) 결과이고, 도 8은 본 발명의 제조에 1에 따른 맥신-리그닌 복합체에 대한 a.전계 방출 투과 전자 현미경(FE-TEM), b.선택 영역 전자 회절(SAED) 및 c. 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM; High resolution TEM) 결과이다.

[0093] 도 7 내지 8을 참조하면,  $Ti_3C_2T_x$  맥신 시트는 전형적인 격자 구조를 나타내며,  $Ti_3C_2T_x$  (111) 평면에 해당하는 맥신의 격자 간격은 0.25 nm인 것이 확인된다(주황색 실선 네모로 표기). 한편, 맥신-리그닌 복합체는 일부 리그닌 성분에 의한 비정질 영역을 포함하는 것이 확인되며(노란색 점선 네모로 표기), 다른 일부는 맥신에 의한 결정질 영역을 포함하고 있으며  $Ti_3C_2T_x$  (111) 평면에 해당하는 격자 간격 0.25 nm 및  $Ti_3C_2T_x$  (110) 평면에 해당하는 격자 간격 0.3 nm이 측정되고(주황색 실선 네모로 표기), 이들 각각의 격자 간격은 도 8b에서 측정한 맥신-리그닌 복합체의 SEAD 패턴과 일치하는 것을 확인할 수 있다.

[0094] 도 9는 본 발명의 제조에 1 및 제조에 2에 따른 맥신-리그닌 복합체 및 맥신에 대한 X-선 광전자 분광법(XPS; X-ray photoelectron spectroscopy) 결과로서, a. 전체 조사 스펙트럼, b. 맥신 시트의 Ti 2p 피크, c. 맥신 시트의 O 1s 피크, d. 맥신-리그닌 복합체의 S 2p 피크, e. 맥신-리그닌 복합체의 Ti 2p 피크, f. 맥신-리그닌 복합체의 O 1s 피크이다.

[0095] 도 9를 참조하면, 맥신-리그닌 복합체에 대한 Ti 2p 스펙트럼(도 9e)에서 464.2 eV(Ti 2p<sub>1/2</sub>), 459.0 eV(Ti 2p<sub>3/2</sub>) 및 455.6 eV(Ti 2p<sub>3/2</sub>) 피크가 포함되어 있으며, 이는 순수한 맥신의 피크와 비교하였을 때 유사하게 측정되는 것으로 미루어 보아, Ti 2p 결합 에너지는 순수한 맥신의 결합 에너지와 유사하여 맥신과 리그닌 사이에 화학적 결합이 발생하지 않았음을 의미할 수 있다. 한편, 맥신-리그닌 복합체에 대한 O 1s 스펙트럼(도 9f)은 순수한 맥신의 스펙트럼과 비교하여 피크의 강도가 크게 달라졌으며, 이는 리그닌과 맥신이 복합화 과정에서 화학적 전이를 발생시켰다는 것을 의미할 수 있다. 구체적으로, 맥신-리그닌 복합체는 Ti-OH 그룹으로 인한 531.9 eV의 강한 피크와 Ti-O로 인한 529.98eV의 약한 피크를 포함하는 것으로 보아, 리그닌에 포함된 히드록시기(-OH) 작용기가 복합화가 진행되는 과정에서 Ti-OH 화학 결합 형성을 유도한 것을 확인할 수 있다.

#### [0097] <실험예 2> 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서의 전기적 특성 측정

[0098] 본 발명의 무전원 화학 센서의 전기적 특성을 측정하기 위해, I-V 측정은 진공 상태에서 Keithley-4200 반도체 매개변수 분석기(Keithley Instruments, Cleveland, OH, USA)를 사용하여 수행되었다. 맥신 시트 및 맥신-리그닌 복합체를 기반으로 하는 무전원 화학 센서의 출력 특성은 전압 드레인을 -10V에서 +10V로 변화시키면서 소스-드레인 전류( $I_{ds}$ )를 측정하여 얻었다.

#### [0100] <실험예 3> 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서의 가스 감지 성능 측정

[0101] 본 발명의 무전원 화학 센서의 가스 감지 성능을 측정하기 위해, 진공 상태의 실온에서 다양한 농도의 검출 대상 가스, 예컨대 CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 등을 센서에 도입할 수 있다. 센서는 가스 주입구와 출구가 구비된 밀봉 상태의 테플론 챔버 내에 준비될 수 있다.

[0102] 검출 대상 가스에 대한 반응 결과는 하기 식 1에 의해 도출될 수 있다.

[0103] [식 1]

$$R = (|I_g - I_a|/I_a) \times 100\%$$

[0105] 여기서,  $I_a$  및  $I_g$ 는 각각 제로 전압 바이어스 하에서 공기 및 대상 가스의 센서 전류일 수 있다(즉, 드레인 전류

( $V_d$ ) = 0 V).

- [0106] 본 발명의 일 예에 따른 무전원 화학 센서는 분석 대상 가스, 예컨대  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  등을 주입하기 전  $\text{N}_2$  가스가 도입된 챔버에 먼저 준비될 수 있으며, 이때 측정된 값을 기준으로 사용하여 데이터의 정규화(normalized)를 진행할 수 있다.
- [0107] 검출 대상 가스, 예컨대  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  등을 챔버에 수 초, 예컨대 2초 동안 주입했을 때 전류를 실시간으로 측정하여 센서의 가스 감지 성능을 도출할 수 있다. 이후, 대상 분석 가스를 다시 주입하기 전에 이전에 흡착된 검출 대상 가스의 분자를 제거하기 위해 최소 20초 동안  $\text{N}_2$  가스로 퍼지하는 과정이 추가적으로 수행될 수 있다. 상기 검출 대상 가스는 질량 흐름 컨트롤러(MFC; Mass flow controller)를 사용하여 제어될 수 있고, 측정된 가스 측정 감도는 IUPAC 정의에 따라 계산될 수 있다.
- [0109] 도 10는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 맥신-리그닌 복합체 및 맥신을 포함하는 무전원 화학 센서에 대한 전류-전압(I-V) 그래프이다.
- [0110] 도 10a 및 도 10b를 참조하면, 맥신-리그닌 복합체를 활성층으로 사용하는 무전원 화학 센서는 맥신만을 활성층으로 포함하는 경우보다 활성층의 전도도가 낮아져 옴믹 접합(ohmic contact) 특성이 쇼트키 접합(Schottky contact) 특성으로 변화하는 것을 확인할 수 있다.
- [0112] 도 11은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 맥신-리그닌 복합체 및 맥신을 포함하는 무전원 화학 센서에 대하여 검출 대상 가스를 노출할 시 전류 반응( $\Delta I/I_0$ ), 응답 시간 및 복구 시간을 나타낸 그래프이다.
- [0113] 응답 시간( $\tau_{\text{response}}$ , Response Time으로 표기)은 응답되는 수치의 90 %에 도달하는데 걸리는 시간으로 계산되었으며, 복구 시간( $\tau_{\text{recovery}}$ , Recovery Time으로 표기)은 신호가 10 % 이내로 돌아오는데 걸린 시간으로 계산되었다.
- [0114] 도 11을 참조하면, 검출 대상 가스로서  $\text{NO}_2$  및  $\text{CO}_2$  각각을 가스 농도 15 ppm으로 노출 시 맥신-리그닌 복합체를 활성층으로 포함하는 화학 센서(도 11c 및 11d)가 순수한 맥신을 포함하는 센서(도 11a 및 11b)와 비교하여 더 높은 반응성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한, 검출 대상 가스로서  $\text{NO}_2$ 를 사용하는 경우, 맥신-리그닌 복합체를 활성층으로 포함하는 화학 센서(도 11d)가 나노암페어(nA) 수준의 전류 변화량을 감지 가능하며, 순수한 맥신을 포함하는 센서(도 11b)의 결과보다 더 빠른 반응 속도와 회복 속도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0116] 도 12는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 맥신-리그닌 복합체 및 맥신을 포함하는 무전원 화학 센서에 대하여 a 및 b. 검출 대상 가스를 펄스 형태로 노출할 시 전류 반응( $\Delta I/I_0$ ), b. 반응(%) 및 c. 민감도( $\text{ppm}^{-1}$ )를 나타낸 결과이다.
- [0117] 분석물 농도 단위당 측정된 신호의 변화를 확인하기 위해 화학 센서의 감도(S)는 다음의 식 2를 통해 계산될 수 있다.
- [0118] [식 2]
- [0119]  $S (\text{ppm}^{-1}) = \Delta R / \Delta C$
- [0120] 여기서,  $\Delta R$ 은 센서 반응이고,  $\Delta C$ 은 검출 대상 가스의 농도 변화이다.
- [0121] 도 12를 참고하면, 본 발명에 따른 맥신-리그닌 복합체를 활성층으로 포함하는 화학 센서는 검출 대상 가스 15 ppm 농도의  $\text{CO}_2$  및  $\text{NO}_2$  모두에 대하여 높은 화학적 감도를 나타내면서도 반복적이고 지속적인 펄스 반응을 나타낼 수 있고, 검출 대상 분자의 빠른 탈착으로 인해 센서의 복구가 용이하고 초기 상태로 돌아갈 수 있음을 확인할 수 있다. 특히, 15 ppm 농도의 경우 반응성(%)은  $\text{CO}_2$  가스에 대하여 순수한 맥신을 적용한 비교예 1의 15.64 %에서 맥신-리그닌 복합체를 적용한 실시예 1의 62.22 %으로 향상되었고,  $\text{NO}_2$  가스에 대하여도 순수한 맥신을 적용한 비교예 1의 34.70 %에서 맥신-리그닌 복합체를 적용한 실시예 1의 89.32 %으로 크게 향상되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 15 ppm 농도의 경우 화학 센서의 감도( $\text{ppm}^{-1}$ )는  $\text{CO}_2$  및  $\text{NO}_2$  가스 각각에 대하여 157.38 % 및 297.95 %으로 대폭 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0123] 도 13은 본 발명의 실시예 2에 따른 유연 기판 상에 구현된 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서의 광학 사진 및 굽힘 시험 결과이고, 도 14는 본 발명의 실시예 2에 따른 유연 기판 상에 구현된 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서에 대하여 굽힘 횟수에 따른 전류-전압(I-V) 그래프이며, 도 15 및 도 16은 본 발명의 실시예 2에 따른 유연 기판 상에 구현된 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서에 대하여 검출 대상 가스를 펄스 형태로 노출할 시 굽힘 횟수에 따른 전류 반응( $\Delta I/I_0$ ), 반응(%) 및 민감도( $\text{ppm}^{-1}$ )를 나타낸 결과이다.

[0124] 도 13내지 도 16을 참조하면, 유연 기판 상에 구현된 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서는 굽힘 각도가  $38^\circ$  로 측정되어 유연성이 확보되었으며, 실리콘 기판에 형성된 유연하지 않은 센서와 유사하게 쇼트키 장벽 특성을 나타내었다. 가스 노출 시험 및 펄스 수행 조건은 상술한 비유연 기판의 센서의 수행 조건과 동일하게 수행되었다. 또한, 굽힘 시험이 50회까지 수행되었을 시에도 검출 대상 가스로 15 ppm 농도의  $\text{CO}_2$  및  $\text{NO}_2$  모두에 대하여 높은 화학적 감도를 나타내면서도 반복적이고 지속적인 펄스 반응을 나타낼 수 있음을 확인할 수 있다. 구체적으로, 유연 기판 상에 구현된 맥신-리그닌 복합체를 포함하는 무전원 화학 센서는 15 ppm 농도의  $\text{CO}_2$  및  $\text{NO}_2$  가스에 대해 응답(%) 및 민감도( $\text{ppm}^{-1}$ )가 50번째 굽힘 주기에서 각각 약 10 % 및 15 % 정도만이 감소함으로써 여전히 좋은 응답 반응과 민감도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

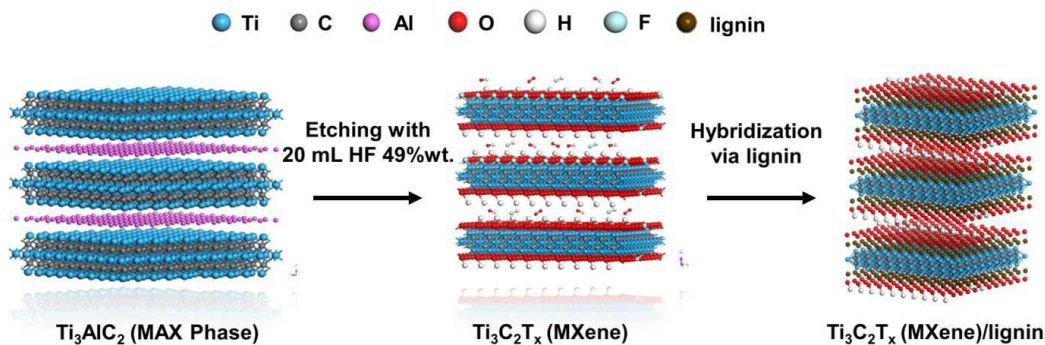
[0126] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시 예들을 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

## 부호의 설명

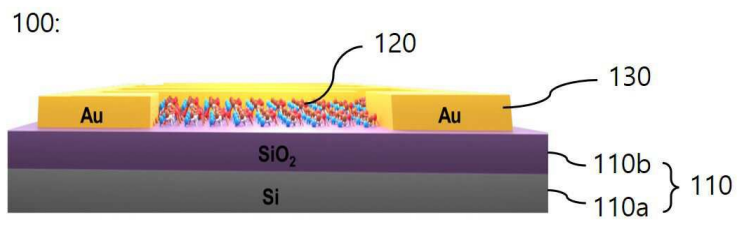
[0128] 100, 200: 무전원 화학 센서  
110, 210: 기판  
120, 220: 맥신-리그닌 복합체 필름  
130, 230: 금속 전극

## 도면

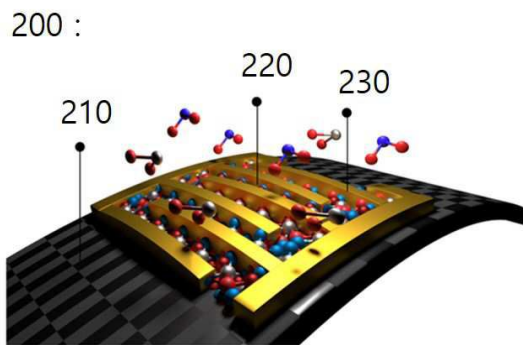
### 도면1



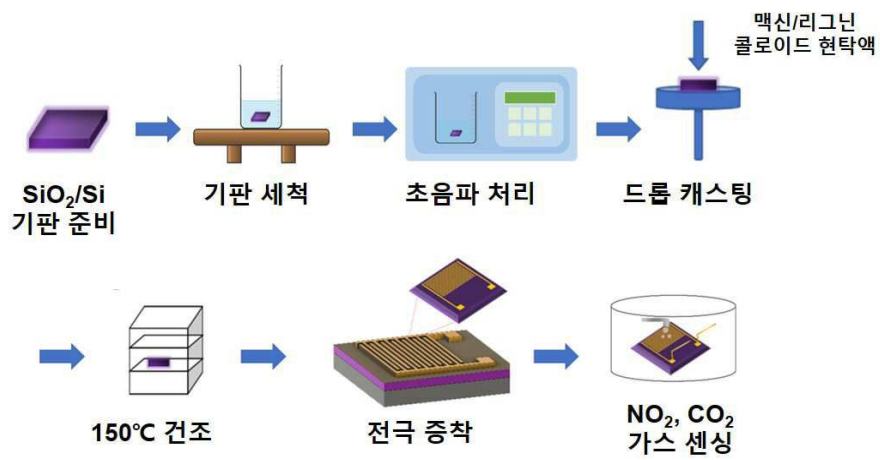
도면2



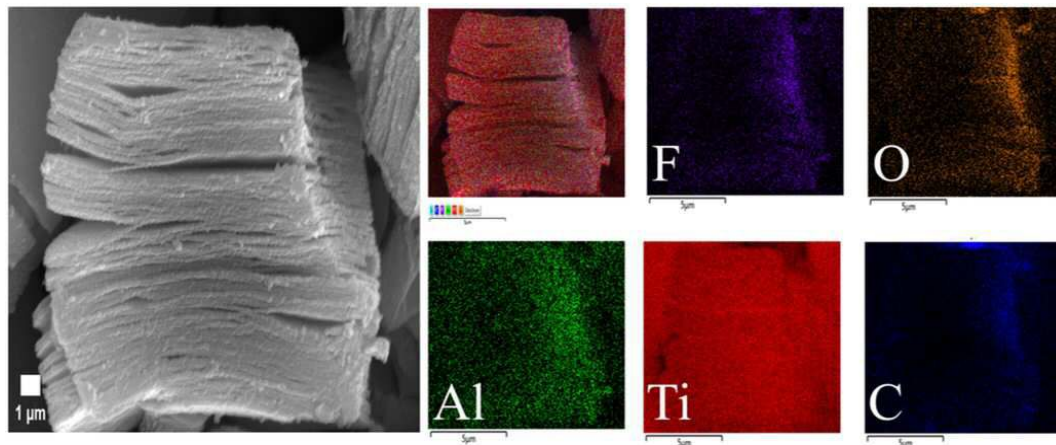
도면3



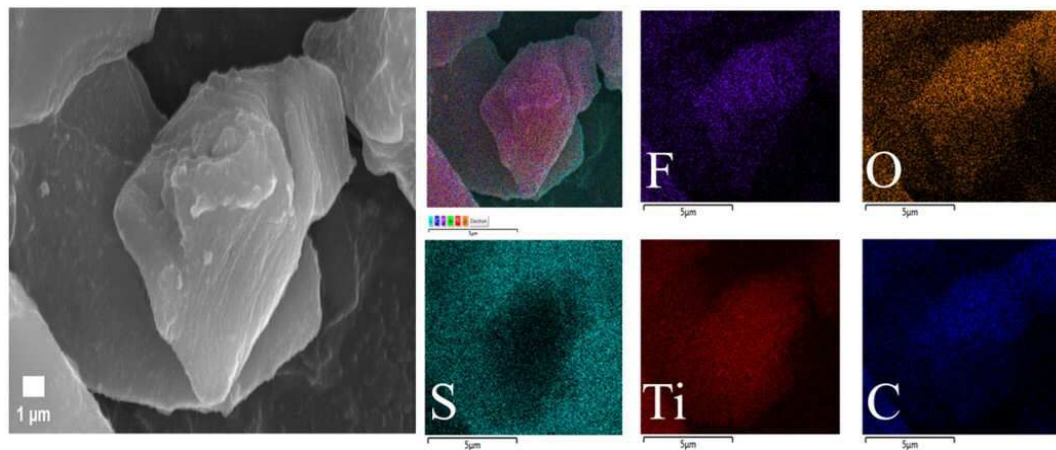
도면4



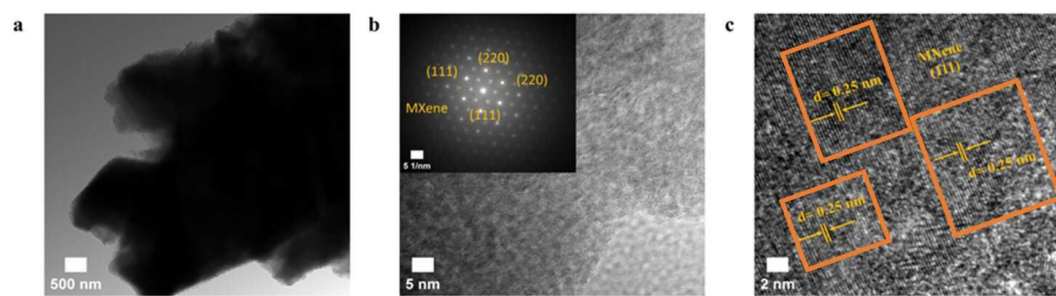
도면5



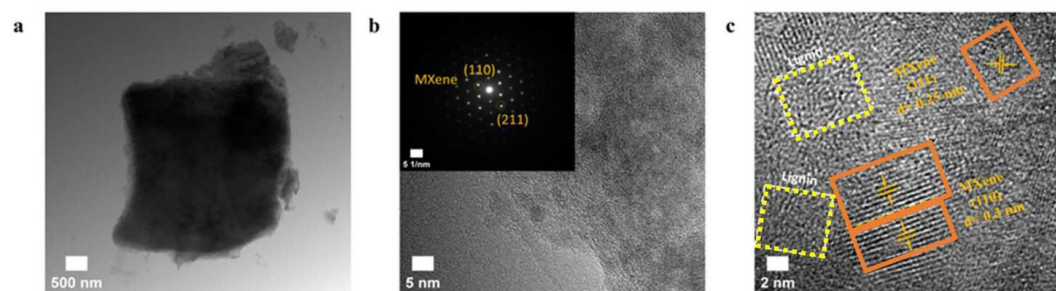
도면6



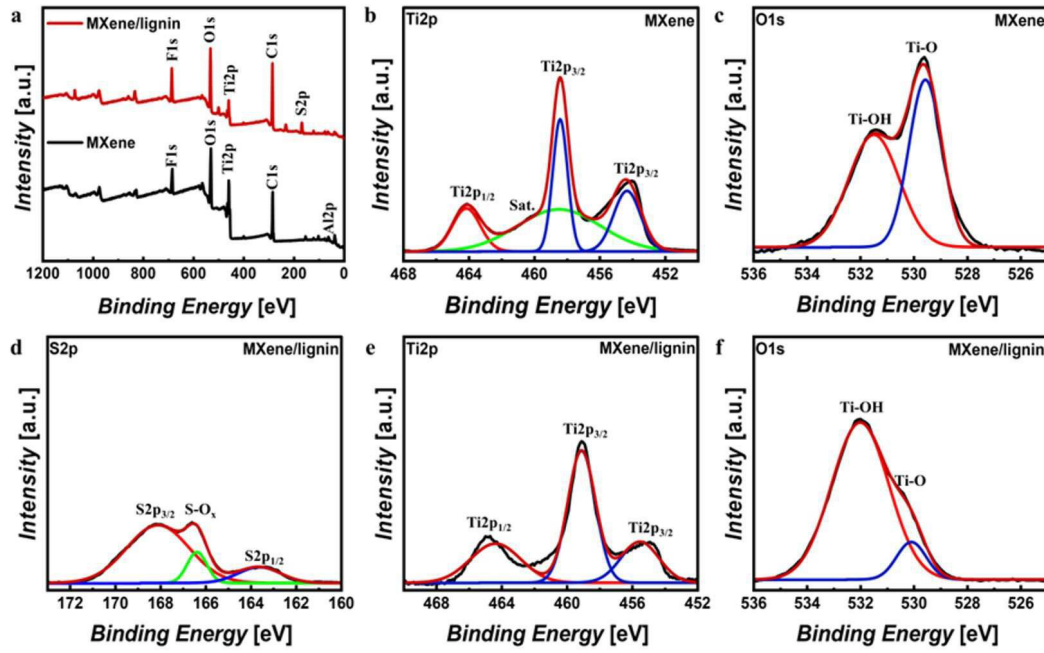
도면7



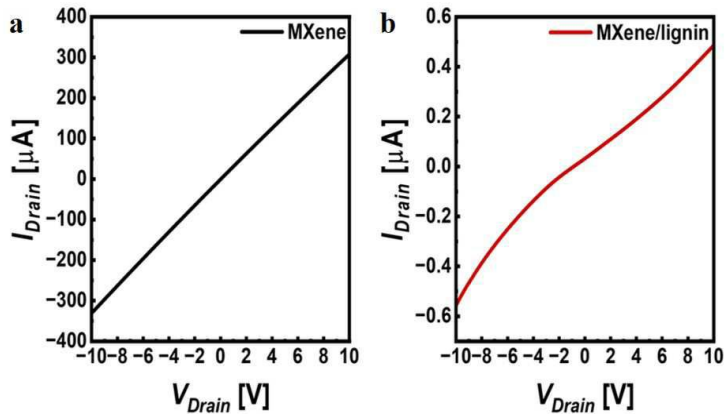
도면8



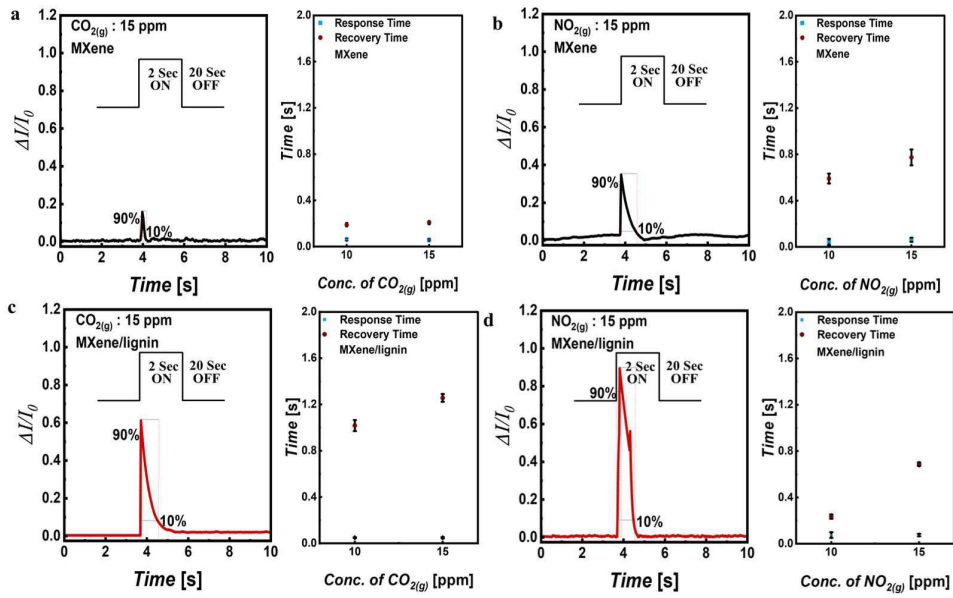
도면9



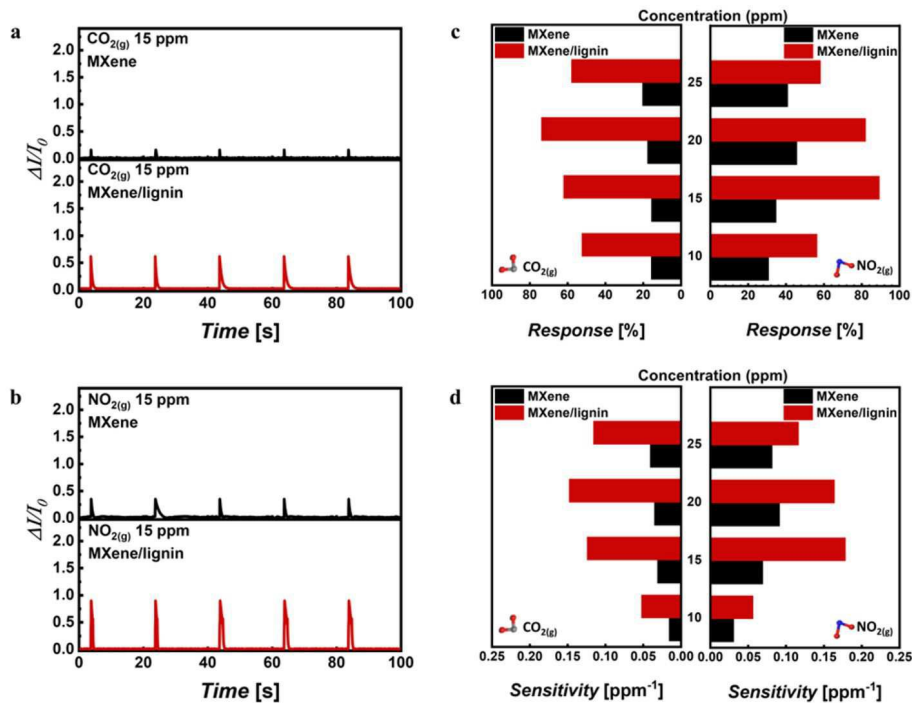
도면10



도면11



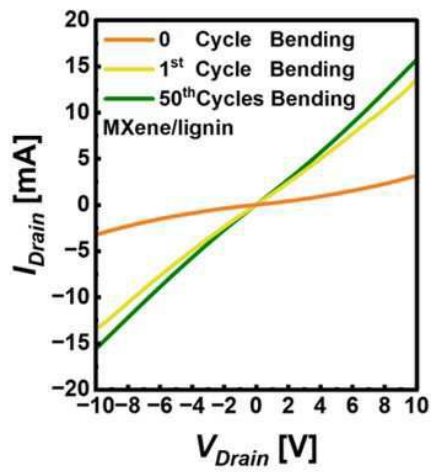
도면12



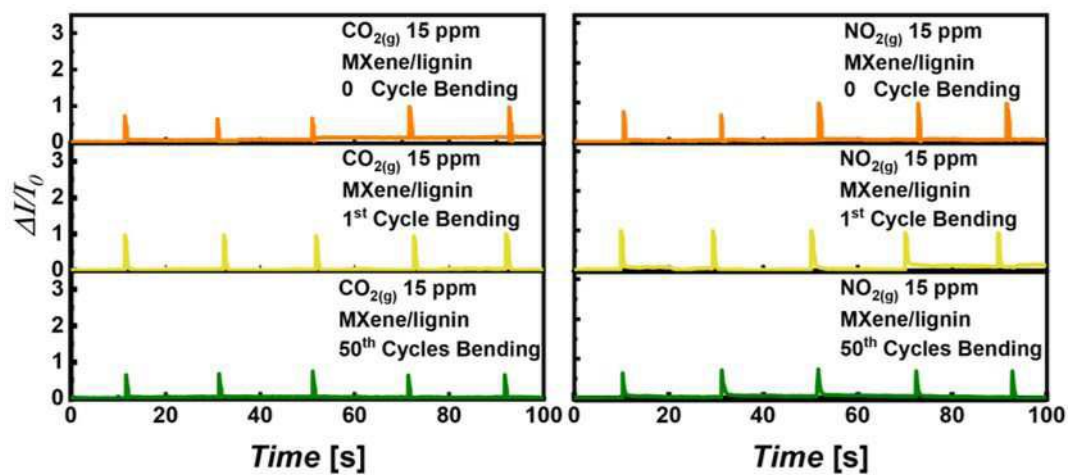
도면13



도면14



도면15



도면16

