



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년02월07일

(11) 등록번호 10-2497405

(24) 등록일자 2023년02월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 19/02 (2006.01) C01G 1/00 (2006.01)

G01N 27/12 (2006.01) B82Y 15/00 (2017.01)

B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C01G 19/02 (2013.01)

C01G 1/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0047118

(22) 출원일자 2021년04월12일

심사청구일자 2021년04월12일

(65) 공개번호 10-2022-0141051

(43) 공개일자 2022년10월19일

(56) 선행기술조사문헌

Sensors and Actuators B 142 (2009) 105-110\*

J. Microelectron. Packag. Soc. 27(2). 11-17

(2020)\*

ACS Appl. Mater. Interfaces 2014. 6.

17723-17729

Journal of Alloys and Compounds 672 (2016)

374e379

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

이규형

서울특별시 서대문구 연세로 50 제2공학관 B319

진창현

인천광역시 서구 모월곶로 41 아시아드 대광로제

비앙 107동 1101호

최명식

경기도 양주시 독바위로 55 용보아파트 908호

(74) 대리인

노경규

전체 청구항 수 : 총 5 항

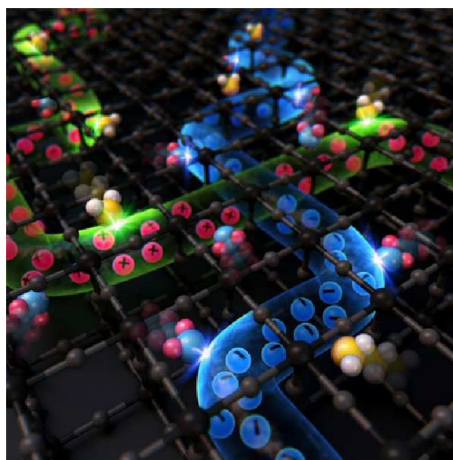
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 N-형 또는 P-형의 선택적 반도체 특성을 나타내는 나노복합체 및 그의 제조방법

**(57) 요약**

본 발명의 나노복합체는 나노와이어 및 상기 나노와이어의 표면에 형성되는 나노입자를 포함하고, 상기 나노와이어 및 상기 나노입자는 산화주석-산화구리 고용체를 포함한다.

본 발명의 나노복합체는 산화주석-산화구리 고용체가 균일하게 분산되어 있어 산화성 가스와 환원성 가스를 동시에 감지할 수 있으며, 종래의 한 종류의 가스만 감지할 수 있는 나노복합체와 가스 센싱 효율이 대등하다.

**대표도** - 도1

(52) CPC특허분류

**G01N 27/127** (2013.01)

B82Y 15/00 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

C01P 2004/16 (2013.01)

C01P 2004/84 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345332192
과제번호	2019R1A6A1A11055660
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구소지원 (후속연구)
연구과제명	나노과학기술연구소
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

나노와이어; 및

상기 나노와이어의 표면에 형성되는 나노입자;를 포함하고,

상기 나노와이어 및 상기 나노입자는 산화주석-산화구리 고용체를 포함하는 것이고,

상기 나노와이어 및 상기 나노입자는 주석 및/또는 구리를 국부적으로 포함하고,

상기 나노복합체는 n-type 채널과 p-type 채널을 모두 포함하고,

상기 나노복합체는 n-type 채널과 p-type 채널 중에 선택된 채널 특성을 나타낼 수 있는 것인, 나노복합체.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 나노와이어의 두께가 50 내지 200 nm인 것을 특징으로 하는 나노복합체.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 나노입자의 크기가 25 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 나노복합체.

#### 청구항 6

(a) 산화주석 나노와이어를 형성하는 단계;

(b) 상기 산화주석 나노와이어의 표면에 구리를 증착하여 산화주석-구리 나노와이어를 제조하는 단계; 및

(c) 상기 산화주석-구리 나노와이어에 플레임(flame)을 조사하여 나노복합체를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 플레임에 의해 상기 산화주석 나노와이어는 환원되고, 상기 산화주석 나노와이어의 표면에 증착된 구리는 산화되며,

상기 환원에 의해 상기 산화주석 나노와이어의 일부는 주석을 형성하는 것이고,

상기 나노복합체는 나노와이어 및 상기 나노와이어의 표면에 형성되는 나노입자를 포함하고,

상기 나노와이어 및 상기 나노입자는 산화주석-산화구리 고용체를 포함하는 것이고,

상기 나노와이어 및 상기 나노입자는 주석 및/또는 구리를 국부적으로 포함하는 것인,

나노복합체의 제조방법.

## 청구항 7

삭제

## 청구항 8

삭제

## 청구항 9

제6항에 있어서,

상기 산화주석 나노와이어의 표면에 증착된 구리의 두께는 1 내지 5 nm인 것을 특징으로 하는 나노복합체의 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 나노복합체 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 산화주석-산화구리 고용체가 균일하게 분산되어 있는 나노복합체와 이를 제조하는 방법에 대한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 반도체식 가스센서는 n-type이나 p-type반도체에 산화성 가스 또는 환원성 가스가 흡착되어, 흡착 전후로 반도체 물질의 전자와 정공 같은 캐리어가 샘플의 전류나 저항을 어떻게 변화시키는지의가 핵심 기능이라고 할 수 있다.

[0003] 따라서, 크게 4개의 조합(n-type/산화성가스, n-type/환원성 가스, p-type/산화성 가스, p-type/환원성 가스)이 가능하다. 이러한 경우의 수를 살펴보면, 유난히 우수한 가스센싱 특성을 보이는 구체적인 반도체 물질과 반응 가스를 도출하는 것이 가능하다.

[0004] 예를 들어, 전형적인 n-type 반도체라고 알려진 SnO<sub>2</sub>의 경우, 동일한 공정 조건과 가스 농도에서 산화성 가스에 대해 월등히 높은 감응도(response)를 나타낸다. 즉 SnO<sub>2</sub>를 산화성 가스의 센서로 활용할 때, 환원성 가스보다 더 낮은 공정과 더 낮은 가스 농도에서도 사용할 수 있을 가능성이 커진다.

[0005] 같은 방식에 의해 전형적인 p-type 반도체라고 알려진 CuO의 경우에는 환원성 가스에서 더 낮은 공정 온도와 더 낮은 가스 농도에서도 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

[0006] 이와 같은 특정 가스에 대한 탁월한 선택성은 대부분 반도체 물질과 반응 가스가 일대일(one-to-one)로 매칭되는 것을 기본구조로 한다. 즉, 대부분 반도체 물질을 사용한 가스 센서는 산화성 가스와 환원성 가스를 동시에 감지할 수 없다.

[0007] 하지만, 현실적으로 산화성 가스와 환원성 가스의 구별 없이 사용되는 경우가 많고, 공정 온도와 가스 농도에 상관없이 일대다수로(one-to-many) 흡착되는 경우가 많아 반도체 물질의 센싱 효율이 현저히 감소하는 문제가 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 종래의 문제점을 해결하는 것으로, 산화성 가스와 환원성 가스를 동시에 감지할 수 있도록 산화주석-산화구리 고용체가 균일하게 분산되어 있는 나노복합체를 제공하는 것이다.

[0009] 또한, FCVD(flame chemical vapour deposition) 공정을 추가하여 간단하게 산화주석-산화구리 고용체를 형성할 수 있는 나노복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 측면에 따르면, 나노와이어; 및 상기 나노와이어의 표면에 형성되는 나노입자;를 포함하고, 상기 나노와이어 및 상기 나노입자는 산화주석-산화구리 고용체를 포함하는 것인, 나노복합체가 제공된다.
- [0011] 상기 나노와이어 및 상기 나노입자는 주석 및/또는 구리를 국부적으로 포함할 수 있다.
- [0012] 상기 나노복합체는 n-type 채널과 p-type 채널을 모두 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 나노와이어의 두께가 50 내지 200 nm일 수 있다.
- [0014] 상기 나노입자의 크기가 25 내지 100 nm일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면, (a) 산화주석 나노와이어를 형성하는 단계; (b) 상기 산화주석 나노와이어의 표면에 구리를 증착하여 산화주석-구리 나노와이어를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 산화주석-구리 나노와이어에 플레임(flame)을 조사하여 나노복합체를 제조하는 단계;를 포함하는 나노복합체의 제조방법이 제공된다.
- [0017] 상기 플레임에 의해 상기 산화주석 나노와이어는 환원되고, 상기 산화주석 나노와이어의 표면에 증착된 구리는 산화되는 것일 수 있다.
- [0018] 상기 환원에 의해 상기 산화주석 나노와이어의 일부는 주석을 형성할 수 있다.
- [0019] 상기 산화주석 나노와이어의 표면에 증착된 구리의 두께는 1 내지 5 nm일 수 있다.

### 발명의 효과

- [0020] 본 발명의 나노복합체는 산화주석-산화구리 고용체가 균일하게 분산되어 있어 산화성 가스와 환원성 가스를 동시에 감지할 수 있으며, 종래의 한 종류의 가스만 감지할 수 있는 나노복합체와 가스 센싱 효율이 대등하다.
- [0021] 본 발명의 나노복합체의 제조방법은 FCVD 공정을 추가하여 간단하게 산화주석-산화구리 고용체를 형성할 수 있고, 이로 인해 나노복합체의 가스 흡착력과 가스 센싱 효율이 현저히 향상될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 나노복합체가 서로 다른 n-type 채널과 p-type 채널을 동시에 가질 수 있다는 개념도이다.
- 도 2는 본 발명의 나노복합체가 n-type 반도체와 p-type 반도체 중에 선택적인 채널 특성을 나타낼 수 있다는 개념도이다.
- 도 3은 실시예에 따라 제조된 나노복합체의 TEM(투과전자현미경) 사진이다.
- 도 4는 실시예에 따라 제조된 나노복합체의 성분 매핑 결과이다.
- 도 5는 실시예에 따라 제조된 나노복합체를 이용한 가스 센서의 가스센싱 거동을 측정한 결과이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.
- [0024] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0025] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다", "함유하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명

이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- [0028] 이하, 본 발명의 나노복합체에 대해 설명하도록 한다.
- [0030] 본 발명의 나노복합체는 나노와이어; 및 상기 나노와이어의 표면에 형성되는 나노입자;를 포함하고, 상기 나노와이어 및 상기 나노입자는 산화주석-산화구리 고용체(solid solution)를 포함한다.
- [0031] 즉, 상기 산화주석-산화구리 고용체가 나노복합체에 전체에 걸쳐 분포되어 있다.
- [0032] 상기 나노와이어 및 상기 나노입자는 주석 또는 구리를 국부적으로 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 나노복합체가 단일 화합물이 아닌, 산화주석-산화구리 고용체를 포함함으로써 상기 나노복합체는 n-type 채널과 p-type 채널을 모두 포함할 수 있다.
- [0035] 도 1은 상기와 같이 본 발명의 나노복합체가 서로 다른 n-type 채널과 p-type 채널을 동시에 가질 수 있다는 개념도이고, 도 2는 본 발명의 나노복합체에 산화성 가스인  $\text{NO}_2$ 와 환원성 가스인  $\text{H}_2\text{S}$ 가 각각 흡착되었을 때, 상기 나노복합체가 n-type 반도체와 p-type 반도체 중에 선택적인 채널 특성을 나타낼 수 있다는 개념도이다.
- [0037] 도 1 및 도 2를 참고하면, 본 발명의 나노복합체를 사용한 가스 센서의 흡착반응에서 상기 나노복합체에  $\text{NO}_2$  산화성 가스가 흡착될 때는 산화주석( $\text{SnO}_x$ )의 n-type채널이 활성화 되고,  $\text{H}_2\text{S}$  환원성 가스가 흡착될 때는 산화구리( $\text{CuO}_x$ )의 p-type 채널이 활성화 될 수 있다.
- [0038] 이는 상기 나노복합체는 Sn과 Cu모두 금속 성분이 아닌, 산소와 결합한 비평형 산화물의 형태로 나노복합체 전체에 채널이 골고루 형성되었기 때문이다. 즉,  $\text{SnO}_x$ 와  $\text{CuO}_x$ 는 반도체와 금속의 중간 형태를 취하는 것이다.
- [0039] 상기 나노복합체는 서로 다른 종류의 가스(산화성 gas와 환원성 gas)가 흡착되어도 모두 저항의 변화가 크게 나타난다. 이는 상기 나노복합체의 표면에서 각각 서로 다른 캐리어(전자 또는 정공)가 기여했다는 것을 의미한다. 만약 상기 나노복합체가 하나의 물질이었다면, 산화성 gas와 환원성 gas에 대해 반대되는 경향의 저항 변화가 일어나야 한다.
- [0040] 그러나, 상기 나노복합체는 n-type 채널과 p-type 채널을 모두 포함함으로써, 산화성 gas와 환원성 gas 각각에 대해 유리한 선택적 채널 특성을 나타낼 수 있다.
- [0041] 좀 더 상세히 설명하면, 상기 나노복합체는 나노복합체 전체에 분자(molecular) 단위로 넓게 전자와 정공의 채널링이 이미 형성되어 있기 때문에 PN 접합을 거치지 않아도 캐리어들의 이동이 가능하다.
- [0042] 이는 상기 산화주석( $\text{SnO}_x$ )과 산화구리( $\text{CuO}_x$ )가 맞닿는 접합(junction) 부분에서 각각의 산화물에 남아있는 소수의 캐리어들이 다른 쪽의 산화물 쪽으로 넘어갈 수 있는 다리의 역할을 하기 때문이다.
- [0043] 즉,  $\text{CuO}_x$ 에 남아있는 소수의 전자는 접합(junction)이 됨과 동시에, 아무런 베리어의 방해 없이  $\text{SnO}_x$ 쪽으로 이동이 가능해지며, 반대로  $\text{SnO}_x$ 에 남아있는 소수의 정공은 접합(junction)이 됨과 동시에, 아무런 베리어의 방해 없이  $\text{CuO}_x$  쪽으로 이동이 가능해 지는 길을 만들어 준다.
- [0044] 이처럼 두 가지 채널이 가능한 나노복합체에서의 PN 접합(junction)은 주(main) 캐리어의 채널링 보다는, 소수 캐리어들의 이동통로로서의 역할을 담당한다. 이러한 경향이 n-type인  $\text{SnO}_x$ 를 더욱 n-type 경향이 심한  $\text{SnO}_x$ 로 만들어주고, 반대로 p-type인  $\text{CuO}_x$ 를 더욱 p-type 경향이 강한  $\text{CuO}_x$ 로 만들어준다.
- [0045] 따라서 한 가지 샘플(나노복합체) 안에  $\text{SnO}_x$ 와  $\text{CuO}_x$ 가 함께 존재함에도 불구하고, 종래의 한 가지 샘플 안에서 하나의 채널만이 존재하는 센서소재와 비교해서 감응(response) 효율이 전혀 뒤쳐지지 않고, 상온에서도 감응도(response), 응답 시간(response time), 회복 시간(recovery time) 등의 특성이 우수하다.
- [0047] 또한, 상기 나노와이어 및 상기 나노입자는 주석 및/또는 구리를 국부적으로 포함할 수 있다. 상기 주석 및/또는 구리는 상기 나노복합체 전체적으로 분포된 산화주석-산화구리 고용체와 함께 상기 나노복합체 전체가 반도체 금속 산화물의 역할을 할 수 있도록 한다.
- [0049] 상기 나노와이어의 두께가 50 내지 200 nm일 수 있다.
- [0050] 상기 두께가 50 nm 미만일 경우, 나노와이어의 형태가 유지되기 어렵고, 200 nm를 초과할 경우 가스 센서로서의

성능이 저하된다.

- [0051] 상기 나노입자의 크기는 25 내지 100 nm일 수 있다.
- [0052] 상기 나노입자의 크기가 25 nm 미만일 경우, 나노입자들이 골고루 분산되지 못하고 자기들끼리 뭉쳐질 수 있고, 반대로 크기가 100 nm를 초과할 경우, 고용체를 형성하지 못하고 나노입자가 나노복합체로부터 분리되어 단일물 질로 존재할 가능성이 있다.
- [0054] 이하, 본 발명의 나노복합체의 제조방법을 설명하도록 한다.
- [0055] 먼저, 산화주석 나노와이어를 형성한다(단계 a).
- [0056] 상기 산화주석 나노와이어는 주석의 나노와이어의 제조방법은 어느 것이든 가능하다. 일례로, 웨이퍼 상에 금속 촉매를 증착하고, 고온에서 주석 나노분말과 반응시켜 산화주석 나노와이어를 합성할 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 상기 산화주석 나노와이어의 두께는 바람직하게는 50 내지 200 nm일 수 있다.
- [0059] 다음으로, 상기 산화주석 나노와이어의 표면에 구리를 증착하여 산화주석-구리 나노와이어를 제조한다(단계 b).
- [0060] 상기 증착은 MOCVD(metalorganic chemical vapor deposition), ALD(Atomic Layer Deposition), 스퍼터링(Sputtering) 등 공지된 어떠한 방법이든 사용할 수 있다.
- [0061] 상기 증착된 구리의 두께는 1 내지 5 nm일 수 있다.
- [0062] 상기 두께가 1 nm 미만이거나 5 nm를 초과할 경우, 나노복합체 전체적으로 고르게 산화주석-산화구리 고용체가 형성되기 어렵다.
- [0064] 마지막으로, 상기 산화주석-구리 나노와이어에 플레임(flame)을 조사하여 나노복합체를 제조한다(단계 c).
- [0065] 상기 플레임은 1,000~1,300℃의 불꽃으로, FCVD(flame chemical vapour deposition) 장비를 이용하여 조사하였다. FCVD 공법은 일명 불꽃 화학 기화 증착 방법으로 다른 합성/증착 기술에 비해 빠른 시간 안에 나노구조체에서 핵생성과 성장을 유도할 수 있다.
- [0066] 높은 열 에너지 주입으로 인하여 비교적 쉽게 상변이와 조성의 변화를 유도할 수 있고, 온도와 유지시간에 따라 차별화된 에너지 주입방법이다. 기존 나노구조의 형태와 미세구조를 쉽게 전환할 수도 있다.
- [0067] 또한, FCVD 공법은 하나의 공정변수에 의해 하나의 팩터가 좌우되는 기존의 1 대 1 매칭과는 다른 개념으로, 하나의 공정변수로 여러 팩터를 동시에 컨트롤 할 수 있는 새로운 1 대 다 매칭의 개념이라 할 수 있다.
- [0068] 상기 플레임에 의해 상기 산화주석 나노와이어는 환원되고, 상기 산화주석 나노와이어의 표면에 증착된 구리는 산화되어 나노복합체 전체적으로 고르게 산화주석-산화구리 고용체를 형성할 수 있다.
- [0069] 상기 환원에 의해 상기 산화주석 나노와이어의 일부는 주석을 형성하고, 상기 증착된 구리의 일부는 산화되지 않아 구리 금속 그대로 남게 된다. 이에 의해, 상기 나노와이어 및 상기 나노입자는 주석 및/또는 구리를 국부적으로 포함할 수 있고, 상기 산화주석-산화구리 고용체와 함께 상기 나노복합체 전체가 반도체 금속 산화물의 역할을 할 수 있도록 한다.
- [0071] [실시예]
- [0072] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0074] 실시예
- [0075] 산화주석(SnO<sub>2</sub>) 나노와이어를 합성하기 위해 주석 나노 분말(대정화금, 분말 크기 50-100 nm)을 알루미늄아 보트에 넣었다. SiO<sub>2</sub> 웨이퍼 위에 금속 촉매(Au) 3nm를 DC 스퍼터를 이용하여 증착하고, 상기 웨이퍼를 주석 나노 분말이 들어있는 알루미늄아 보트 위에 얹었다. 이를 퀴즈 튜브 관상로 중앙에 위치시키고, 관상로의 온도를 아르곤 분위기에서 10℃/분 속도로 900℃까지 올려 주었다. 관상로의 온도가 900℃에 도달하면, 아르곤과 산소의 비율을 20:3 sccm(standard cubic centimeter per minute)으로 흘려주며 1시간 동안 열처리하였다. 합성이 끝나면 장비를 끄고, 온도가 상온으로 내려왔을 때 알루미늄아 보트를 꺼내어 산화주석 나노와이어를 얻었다.



- [0076] 상기 합성된 산화주석 나노와이어 위에 DC 스퍼터를 이용하여 구리 박막 3nm를 증착하였다. 상기 스퍼터 공정은 10mA에서 1분 동안 진행하였다. 구리 박막이 증착된 산화주석 나노와이어에 FCVD 장비를 이용하여 5초 동안 1,000~1,300℃의 플레임(flame)을 직접 조사하였다. 마지막으로, 대기 상태에서 천천히 식혀주어 산화주석-산화구리 고용체를 포함하는 나노복합체를 얻었다.
- [0078] [시험예]
- [0080] 시험예 1: TEM 측정
- [0081] 도 3은 실시예에 따라 제조된 나노복합체의 TEM(투과전자현미경) 사진이다.
- [0082] 도 3을 참고하면, 먼저 (a)는 약 100 nm의 두께를 가지면서, 수백  $\mu\text{m}$ 의 길이를 갖는 실시예 1에 따라 제조된 나노복합체를 나타내고 있다. 여기서 나노와이어의 표면은 DC 스퍼터를 이용하여 구리 박막을 증착한 후에도 비교적 매끄러웠으나, FCVD 장비로 플레임을 조사한 후에는 표면에 다수의 돌기가 생성된 것을 확인할 수 있었다.
- [0083] 이는 산화주석 나노와이어는 환원되고, 구리 박막은 산화되면서 산화주석-산화구리 고용체를 형성하여, 표면에 다수의 불규칙적인 수지상 결정이 생성되기 때문으로 판단된다.
- [0084] 이러한 수지상 결정은 표면의 단면적을 넓히는 역할을 하며, 가스센싱 측면에서 반응가스가 반응할 수 있는 영역과 머무를 수 있는 시간을 모두 증가시켜 감응도를 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.
- [0085] 도 3의 (b) 내지 (i)를 살펴보면, 국부적으로 좀 더 진하게 표현되는 산화주석-산화구리 고용체와는 상이한 조성들이 응집되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0086] 이는 FCVD 공정 중에 주입되는 강력한 열에너지에 의해 산화주석( $\text{SnO}_2$ )이 산화물의 형태로 있지 못하고 일부가 Sn과  $\text{O}_2$ 로 분해되면서,  $\text{O}_2$ 는 기체로 날아가고 Sn은 금속 상태로 굳어버렸기 때문이다.
- [0087] 또는 FCVD 공정이 너무 단시간에 일어나서, 구리 박막 전체가 산화구리( $\text{CuO}_x$ )로 산화되지 못하고, 외부 쪽만 산화구리가 되고 내부 쪽은 Cu 그대로 남겨져 있기 때문이다.
- [0088] 이러한 TEM 이미지는 기존의  $\text{SnO}_2$ 가 환원되어  $\text{O}_2$ 가 기화하고,  $\text{SnO}_x$ 로의 조성 변화가 일어나거나, 또는 Cu가  $\text{O}_2$ 와 합쳐져  $\text{CuO}_x$ 로의 조성변화가 일어날 수 있음을 나타낸다.
- [0089] 도 3의 (b) 내지 (i)는 전체 나노복합체 중에 특징 있는 돌기부분을 확대한 고배율 TEM 이미지들이다. 수지상 끝에 형성된 나노입자의 크기는 대략 50nm로, 대부분은 얇은 산화층이 감싸고 있는 구조를 가지고 있다.
- [0090] 즉, 나노복합체 전체적으로 분포된 산화물 층이 곳곳에서 Cu 또는 Sn 금속과 함께 나노복합체 전체가 반도체 금속 산화물의 역할을 할 수 있다. 더욱이 FCVD 공정시간이 5초 이내이므로, 비평형 금속 산화물들이 고르게 분포할 수 있다.
- [0091] 상기 돌기 부분을 HRTEM으로 관찰한 결과, 대부분의 산화물 조성에서 비정질보다는 결정성을 가진 평면간 간격(interplanar spacings)들이 나타나는 것을 알 수 있다.
- [0093] 시험예 2: 조성분석
- [0094] 도 4는 실시예에 따라 제조된 나노복합체의 성분 매핑 결과이다.
- [0095] 도 4를 참고하면, 기존에 분명하게 코어-셸로 나뉘어져 있던 구리 박막이 증착된 산화주석 나노와이어의  $\text{SnO}_2$ -Cu 조성이 FCVD 공정을 추가한 후에, 나노복합체의 모든 부분에서 Sn, Cu, O 가 모두 골고루 섞여 있어 전체적으로  $\text{SnO}_x$ - $\text{CuO}_x$  고용체 구조가 형성된 것을 알 수 있다.
- [0096] 즉, 위에서도 언급했던 바와 같이 기존의  $\text{SnO}_2$ -Cu 조성의 이중층이 고온의 열에너지로 인해  $\text{SnO}_x$ 와  $\text{CuO}_x$ 가 섞여진 구성으로 상변화가 일어났음을 알 수 있다.
- [0097] 다시 말해, 서로 반대의 성질을 갖는 n-type의  $\text{SnO}_x$ 와 p-type의  $\text{CuO}_x$ 가 삼원계인 하나의 물질로 존재하는 것이 아니라 각각의 성질을 유지하며 골고루 섞여 고용체를 형성하고 있고, 이는 가스 센싱에서 외부 가스의 종류(산화성 가스 또는 환원성 가스)에 따라 스스로 채널이 선택될 수 있다는 것을 의미한다.
- [0098] 여기서 중요한 점은 비록 Sn과 Cu의 조성의 차이가 난다 하더라도, 나노복합체 어느 부분에서도  $\text{SnO}_x$ 와  $\text{CuO}_x$ 의



조성이 함께 존재할 수 있다는 것이다. 따라서, 나노복합체에 n-type과 p-type 양쪽 채널이 모두 형성될 수 있다.

[0100] 시험예 3: 가스센싱 측정

[0101] 도 5는 실시예에 따라 제조된 나노복합체를 이용한 가스 센서의 가스센싱 거동을 측정한 결과이다.

[0102] 상기 가스 센싱 거동은 가스의 흡착정도에 따라 저항이 바뀌는 반도체 방식을 사용하였다. 상기 가스 센서의 전극은 Au 와이어를 사용하여 저항 정도가 직접 반응하도록 하였다. 상기 가스 센서에 각각 산화성 가스인  $\text{NO}_2$  가스와 환원성 가스인  $\text{H}_2\text{S}$  가스를 농도별로 흡착시키면서 가스 센서의 캐리어 폭의 변화를 측정하였다.

[0103] 가스 센싱의 기본 메커니즘은 반응(흡착)하는 가스의 종류에 상관없이 두 종류의 가스(산화성 가스 또는 환원성 가스)가 샘플의 표면에 직접 캐리어를 주고받는 것이 아니라, 항상 나노복합체 표면을 둘러싸고 있는 산소를 거쳐 반응이 진행된다. 즉, 반응 가스가 산소와 먼저 반응하고, 상기 산소가 다시 나노복합체와 반응하는 것으로, 산소를 중간 매개체로 해서 반응이 연쇄적이고 순차적으로 진행된다.

[0104] 먼저  $\text{NO}_2$  산화성 가스의 경우(a-d), p-type의  $\text{CuO}_x$ 보다  $\text{NO}_2$ 에 강한 선택성(selectivity)을 보이는 n-type의  $\text{SnO}_x$ 가 가스를 감지하여 저항의 변화를 나타낸다. 이 때, n-type인  $\text{SnO}_x$ 가 채널을 형성한다면 산화성 가스는 나노복합체 표면에 있는 전자를 빼앗아가는 역할을 하여, 결국 나노복합체 내부의 전자 캐리어 채널링 폭을 줄여주어 저항은 증가하게 된다.

[0105] 여기서,  $\text{CuO}_x$ 의 채널도 샘플 내부에 같이 형성되었기 때문에  $\text{NO}_2$  산화성 가스에 대한  $\text{CuO}_x$ 의 영향이 전혀 없지는 않다. 산화성 가스  $\text{NO}_2$ 에 대해서  $\text{CuO}_x$ 의 기여도와  $\text{SnO}_x$ 의 기여도가 서로 합쳐져서, 그 중에 우세한 감응 특성을 보이는  $\text{SnO}_x$ 의 센싱 거동을 따라 갔다고 볼 수 있다.

[0106] 즉, 서로 반대의 거동을 나타내는 p-type의  $\text{CuO}_x$ 와 n-type의  $\text{SnO}_x$ 에서, 각각의 기여도의 크기 차이만큼을 빼고 남은 채널링이 저항의 변화로 나타나게 되는 것으로, 절대값을 비교하여 그 크기가 큰 쪽이 발현된다고 할 수 있다.

[0107] 이 때,  $100^\circ\text{C}$ 에서  $\text{NO}_2$  농도(10ppm, 6ppm, 2ppm)에 따른 저항(a-c)의 변화는 단일  $\text{SnO}_2$ 를 사용한 가스 센서의 측정결과와 비교하여도, 가스 센싱 성능 면에서 전혀 뒤처지지 않는다. 공지된 실험("Fast semiconductor-metal bidirectional transition by flame chemical vapor deposition", ACS Omega 4 (2019) 11824-11831) 결과를 참고하면, 단일  $\text{SnO}_2$ 를 사용한 가스 센서를  $\text{NO}_2$  10 ppm,  $100^\circ\text{C}$ 에서 측정한 결과, 감응도(response)는 11.64, 응답 시간(response time)은 138초, 회복 시간(recovery time)은 410초로 나타났다. 따라서, 본 발명의 나노복합체를 사용한 가스 센서의 성능이 단일  $\text{SnO}_2$ 를 사용한 가스 센서와 대등한 것을 알 수 있다.

[0108] 특히 종래 대부분의 가스 센서가 상온에서는 전혀 감응을 나타내지 않는데 반해, 실시예에 따라 제조된 나노복합체를 이용한 가스 센서는 더블 채널링 구조를 유지하면서 상온에서도  $\text{NO}_2$ 를 감지할 수 있다(i-1).

[0109] 감응도와 응답 시간은 상기 나노복합체가 가스의 새로운 자극에 대해 얼마나 민감하게 빨리 반응하느냐를 가늠하는 지수로, 상기 결과를 참고하면 기존의 한 개의 채널을 갖는 가스 센서 소재에 비해 더블 채널을 갖는 본 발명의 나노복합체가 대등한 성능을 갖는 것을 알 수 있다.

[0110]  $\text{H}_2\text{S}$ 와 같은 환원성 가스가 도입되었을 경우에는(e-h), n-type의  $\text{SnO}_x$ 보다 환원성 가스에 강한 선택성을 보이는 p-type의  $\text{CuO}_x$ 가 가스를 감지하여 저항의 변화를 나타낸다.

[0111] 이 때 만약  $\text{H}_2\text{S}$ 의 환원성 가스에 대해 n-type의  $\text{SnO}_x$ 가 반응하였을 경우에는, 저항 곡선이 높아지는 것이 아니라 오히려 저항이 감소하게 되는 경향을 나타냈을 것이다. 하지만, 환원성 가스인  $\text{H}_2\text{S}$ 의 흡착에 저항이 오히려 높아졌다는 것은, 나노복합체에 포함된 p-type인  $\text{CuO}_x$ 가 반응하였다는 것을 의미한다.

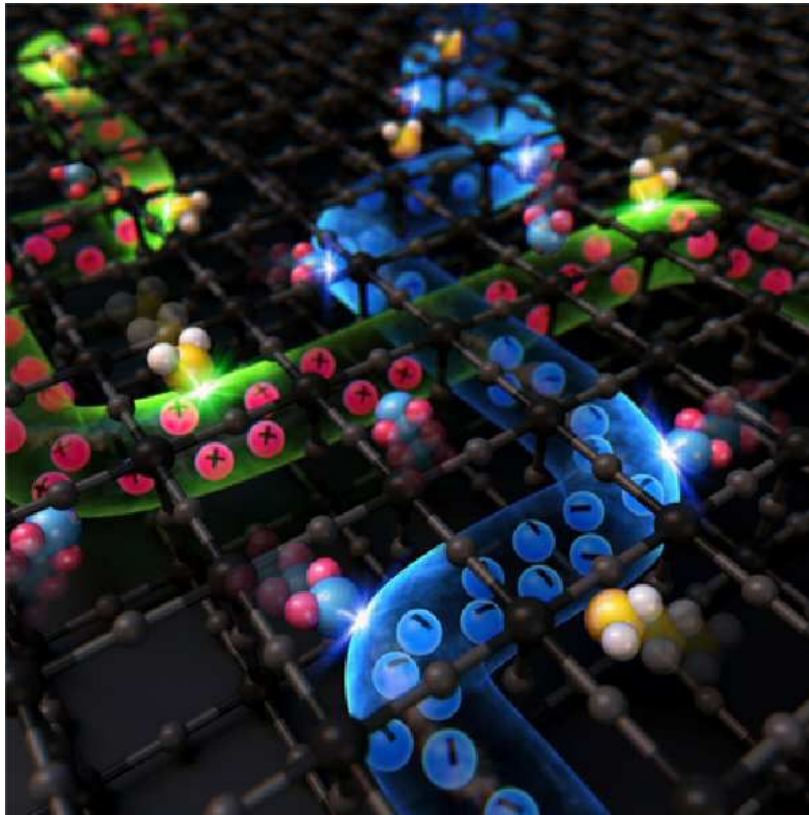
[0112] 즉, 상술한 바와 같이 p-type인  $\text{CuO}_x$ 가 채널을 형성한다면, 환원성 가스는 나노복합체 표면에 전자를 공급하는 역할을 하여 p-type에서의 정공의 기여도를 줄이는 역할을 하게 된다. 따라서, 표면에서의 캐리어 감소로 인해 나노복합체 내부의 정공 캐리어 채널링 폭을 넓혀주어, 저항은 n-type의 산화성 가스와의 반응처럼 증가하게 된

다.

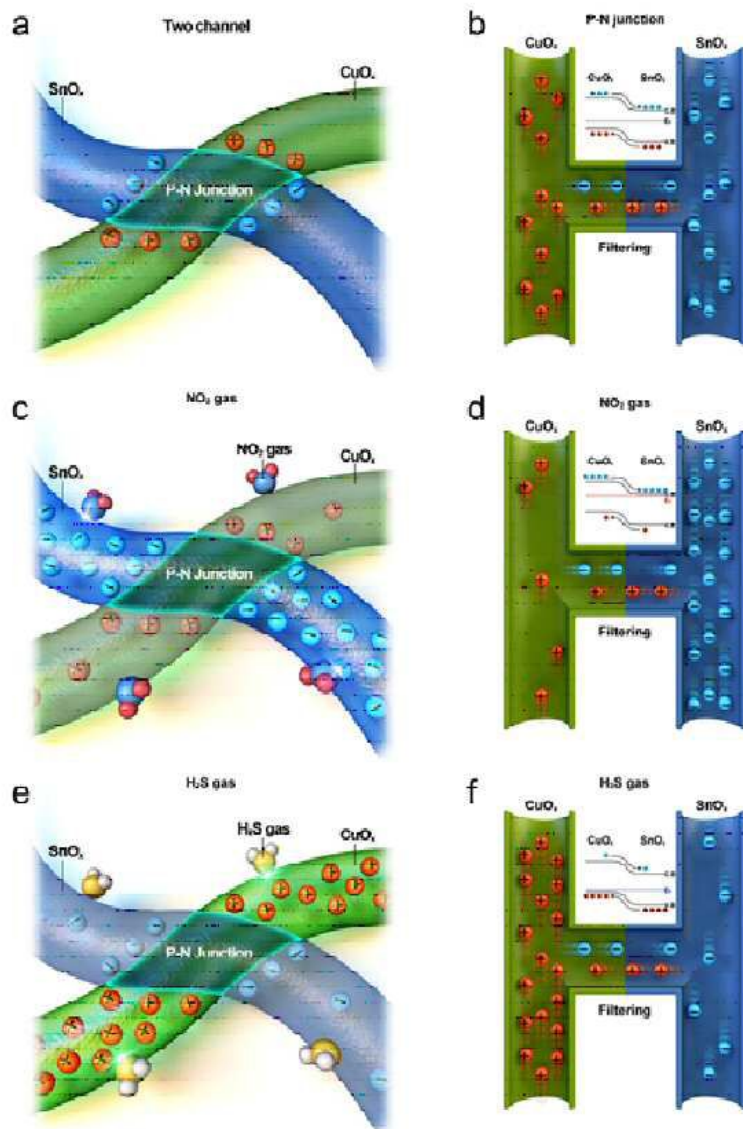
- [0113] 물론  $\text{SnO}_x$ 의 채널도 동시에 존재하기 때문에  $\text{H}_2\text{S}$ 가스에 대한  $\text{SnO}_x$ 의 영향이 전혀 없지는 않다.  $\text{H}_2\text{S}$ 에 대한  $\text{CuO}_x$ 의 기여도가 훨씬 크기 때문에  $\text{SnO}_x$ 의 기여도를 상쇄하고도 남아서, 각각의 기여도의 차이만큼 미세한 감응 특성을 보이는  $\text{CuO}_x$ 의 센싱 거동이 나타나게 되는 것이다.
- [0114]  $100^\circ\text{C}$ 에서  $\text{H}_2\text{S}$  농도(10ppm, 6ppm, 2ppm)에 따른 저항(e-h)의 변화를 살펴보면, 단일 CuO를 사용한 가스 센서의 측정 결과와 비교하여도, 가스 센싱 성능 면에서 전혀 뒤쳐지지 않는다. 공지된 실험("Superhydrophobic and  $\text{H}_2\text{S}$  gas sensing properties of CuO nanostructured thin films through a successive ionic layered adsorption reaction process "RSC Adv., 6 (2016), pp. 24290-24298) 결과를 참고하면, 단일 CuO를 사용한 가스 센서를  $\text{H}_2\text{S}$  농도 10 ppm,  $200^\circ\text{C}$ 에서 측정한 결과, 감응도는 1.42, 응답 시간은 75초, 회복 시간은 140초로 나타났다.
- [0115] 온도가 높을수록 더 많은 캐리어를 갖게 되는 반도체의 특성상 공정 온도가 높을수록 감응도는 높게 나타난다. 그러나, 본 발명의 공정 온도( $100^\circ\text{C}$ )보다 더 높은 온도( $200^\circ\text{C}$ )에서 측정했음에도 불구하고, 단일 CuO를 사용한 가스 센서는 본 발명 보다 더 낮은 1.42의 감응도를 나타낸다.
- [0116] 따라서, 본 발명의 나노복합체를 사용한 가스 센서의 성능이 단일 CuO를 사용한 가스 센서 보다 우수하거나 대등한 것을 알 수 있다.
- [0117] 상기와 같이, p-type의  $\text{CuO}_x$ 와 n-type의  $\text{SnO}_x$ 에 의해 더블 채널링이 형성되었음에도 불구하고, 하나의 채널링에 비해 성능이 떨어지지 않는 가장 큰 이유는 FCVD 공정 때문이다.
- [0118] 상기 FCVD 공정에 의해 본 발명의 나노복합체는 하나의 화합물인  $\text{SnCuO}_x$ 가 아니라, 겹으로는 하나의 화합물 조성처럼 보이지만 실제로는  $\text{SnO}_x$ 와  $\text{CuO}_x$ 가 따로 따로 존재하는 고용체를 형성하기 때문이다.
- [0119] 상술한 바를 종합하면, 서로 다른 종류의 가스(산화성의  $\text{NO}_2$  가스와 환원성의  $\text{H}_2\text{S}$ 가스)를 사용하였음에도 불구하고 모든 그래프의 저항이 높게 측정이 되었다는 것은 나노복합체의 표면에서 각각의 서로 다른 캐리어(전자와 정공)가 기여했다는 것을 의미한다.
- [0120] 만약 가스 센서에 사용된 감응층의 소재가 하나의 물질이었다면,  $\text{NO}_2$  산화성 가스와  $\text{H}_2\text{S}$  환원성 가스는 서로 반대되는 경향의 저항 변화가 측정되었을 것이다.
- [0121] 하지만 본 발명의 나노복합체는 p-type의  $\text{CuO}_x$ 와 n-type의  $\text{SnO}_x$  고용체를 포함하기 때문에 n-type과 p-type의 반도체 채널이 각각 존재하므로, 모든 그래프의 저항이 높게 측정이 되었다.

도면

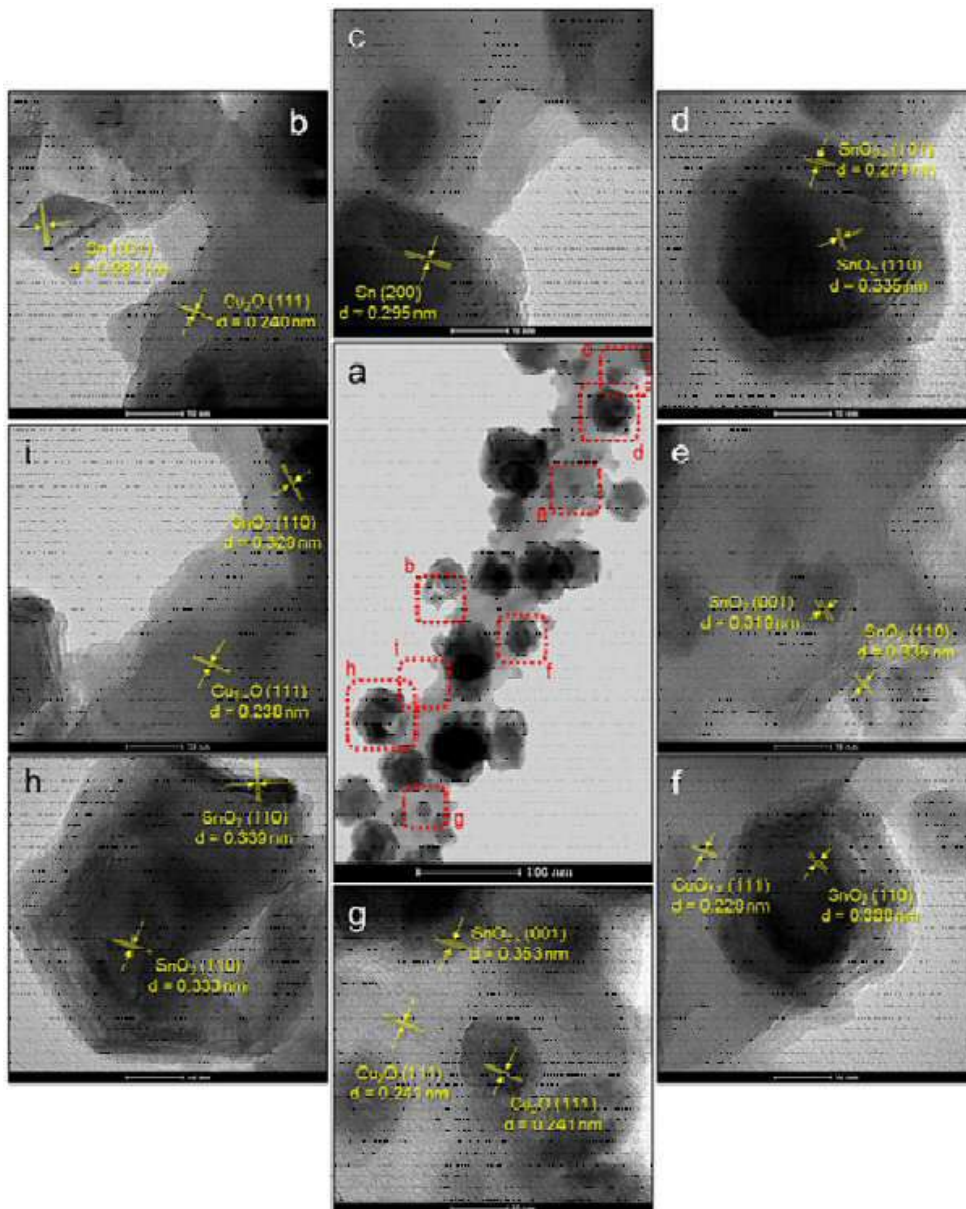
도면1



도면2

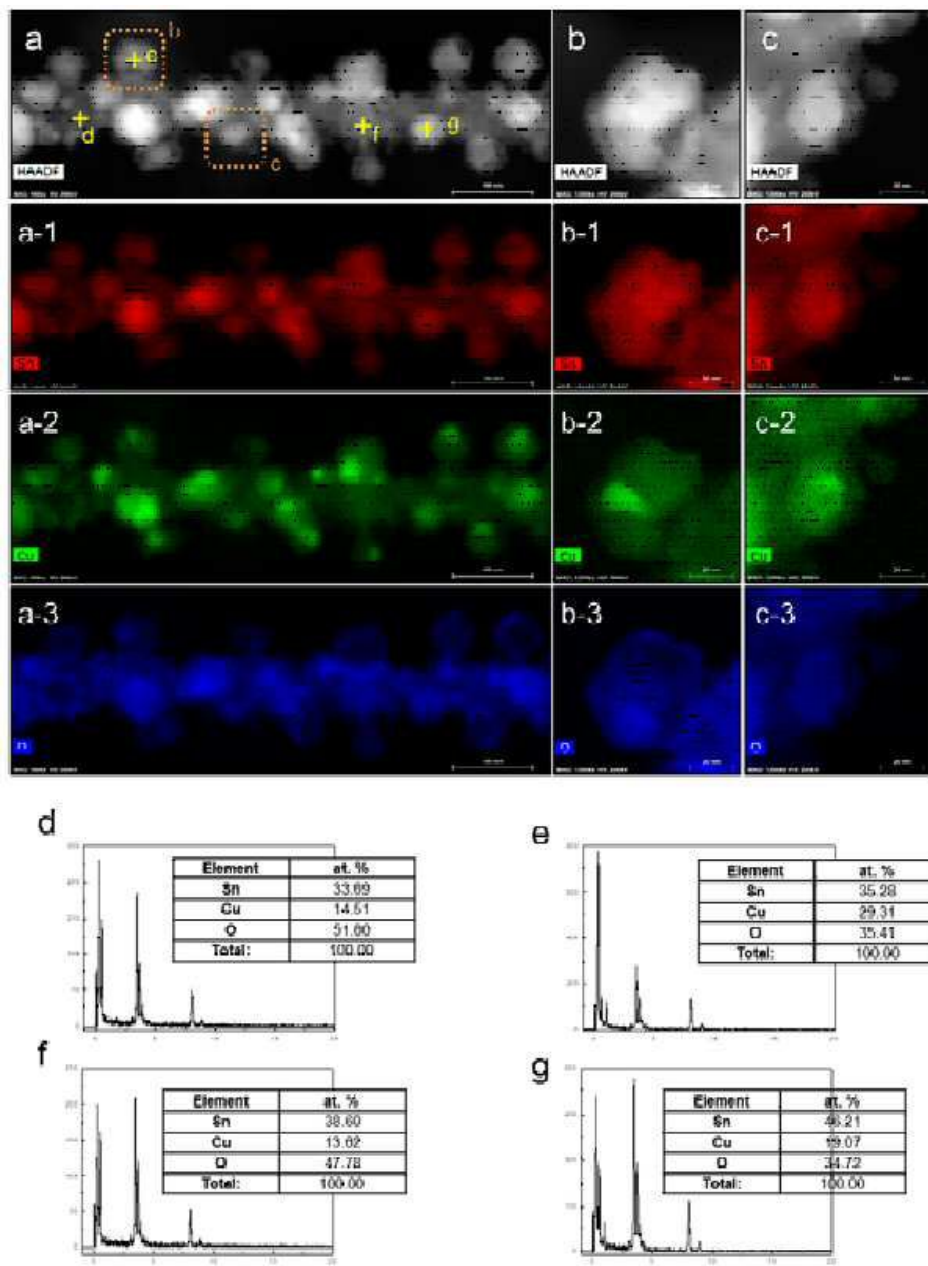


도면3





도면4





도면5

