



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0166546  
(43) 공개일자 2022년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G01N 27/12 (2006.01) G01N 33/00 (2006.01)  
B82Y 15/00 (2017.01)  
(52) CPC특허분류  
G01N 27/127 (2013.01)  
G01N 27/129 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2021-0075446  
(22) 출원일자 2021년06월10일  
심사청구일자 2021년06월10일

(71) 출원인  
연세대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)  
(72) 발명자  
이규형  
서울특별시 서대문구 연세로 50 제2공학관 B319  
진창현  
인천광역시 서구 모월곶로 41 아시아드 대광로제비앙 107동 1101호  
최명식  
경기도 양주시 독바위로 55 용보아파트 908호  
(74) 대리인  
노경규

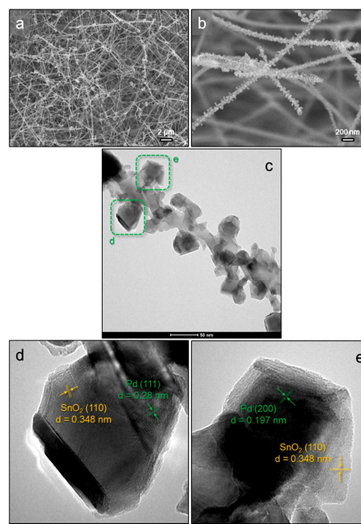
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 Pd의 매립과 표면 결함을 동시에 발생시키는 SnO<sub>2</sub> 나노복합체를 포함하는 이산화질소 가스센서

(57) 요약

본 발명은 Pd가 매립되어 있는 SnO<sub>2-x</sub> 나노구조의 나노복합체를 포함하는 반도체용 NO<sub>2</sub> 가스 센서 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 표면에 Pd 전구체 용액을 떨어뜨린 후 불꽃 화학 기상 증착하여 합성된 Pd가 매립되어 있는 SnO<sub>2-x</sub> 나노구조의 표면을 갖는 SnO<sub>2</sub> 나노와이어가 원래 그대로의 SnO<sub>2</sub> 나노와이어에 비해, NO<sub>2</sub> 가스에 대해 높은 응답성 및 선택성, 짧은 응답성 및 복구 시간 등의 우수한 NO<sub>2</sub> 감지 성능을 나타내고, 높은 RH 하에서 높은 응답성을 나타냄으로써 우수한 반도체용 NO<sub>2</sub> 가스 센서로 유용하게 사용할 수 있는 것에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**G01N 33/0037** (2013.01)

B82Y 15/00 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711126859
과제번호	2020M3H1A1077207
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	혁신성장 선도 고급연구인재 성장지원(KIURI) 사업
연구과제명	극한물성 소재-초고부가 부품 KIURI 연구단
기 여 율	33/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173534
과제번호	20013621
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술거점센터육성시범사업
연구과제명	[RCMS] 초임계 소재 산업기술거점센터(2/3)
기 여 율	34/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345332192
과제번호	2019R1A6A1A11055660
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구소지원 (후속연구)
연구과제명	나노과학기술연구소
기 여 율	33/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  ( $0 < X < 2$ ) 나노구조의 표면을 갖는  $\text{SnO}_2$  나노복합체를 포함하는  $\text{NO}_2$  가스 센서.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기  $\text{SnO}_2$  나노복합체는  $\text{SnO}_2$  나노와이어 표면에 Pd가 매립되어 있고 상기 매립된 Pd는  $\text{SnO}_{2-x}$ 로 둘러싸여 있는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는  $\text{NO}_2$  가스 센서.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

기관;

상기 기관 상에 배치된 전극; 및

상기 전극 상, 하 또는 측면에 형성된 Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  ( $0 < X < 2$ ) 나노구조의 표면을 갖는  $\text{SnO}_2$  나노복합체를 포함하는 센싱층;을 포함하는  $\text{NO}_2$  가스 센서.

#### 청구항 4

기관 상에 전극을 배치시키는 단계; 및

상기 전극 상, 하 또는 측면에 Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  ( $0 < X < 2$ ) 나노구조의 표면을 갖는  $\text{SnO}_2$  나노복합체를 증착하여 센싱층을 형성하는 단계;를 포함하는,  $\text{NO}_2$  가스 센서의 제조방법.

#### 청구항 5

$\text{NO}_2$ 가 포함된 것으로 의심되는 시료를, 청구항 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의  $\text{NO}_2$  가스 센서에 접촉시켜 반응시키는 단계; 및

상기 반응시킨 반응물의 형광 신호, 흡광 및 광학적 변화로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 지표를 측정하는 단계를 포함하는  $\text{NO}_2$  가스의 검출 방법.

#### 청구항 6

Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  ( $0 < X < 2$ ) 나노구조의 표면을 갖는  $\text{SnO}_2$  나노복합체.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 SnO<sub>2</sub> 나노복합체는 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 표면에 Pd가 매립되어 있고 상기 매립된 Pd는 SnO<sub>2-x</sub>로 둘러싸여 있는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 SnO<sub>2</sub> 나노복합체.

## 청구항 8

팔라듐 클로라이드(PdCl<sub>2</sub>) 및 용매를 혼합하여 용액을 제조하는 단계;

상기 용액을 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 표면에 떨어뜨리는 단계; 및

상기 SnO<sub>2</sub> 나노와이어에 불꽃 화학 기상 증착으로 불꽃을 조사하는 단계;를 포함하는, Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub>(0 < X < 2) 나노구조의 표면을 갖는 SnO<sub>2</sub> 나노복합체의 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 가스 센서 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 Pd가 매립되어 있는 SnO<sub>2-x</sub> 나노구조의 SnO<sub>2</sub> 나노복합체를 포함하는 반도체용 NO<sub>2</sub> 가스 센서, 및 SnO<sub>2</sub> 나노 와이어 표면에 불꽃 화학 기상 증착을 통해 Pd가 매립되어 있는 SnO<sub>2-x</sub> 나노구조의 나노복합체를 제조하는 공정을 포함하는 반도체용 NO<sub>2</sub> 가스 센서의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 최근 반도체 금속 산화물 기반 가스 센서는 고감도, 높은 안정성 및 빠른 반응과 같은 수많은 장점으로 인해 다른 유형의 가스 센서보다 더 많은 관심을 받고 있다. 이러한 가스 센서에서 전기 저항은 대상 가스의 흡착과 감지 신호 생성에 의해 변조되며, 그 부호와 진폭은 대상 가스의 유형과 농도에 따라 달라진다. 감지 층의 형태는 가스 감지의 핵심 매개 변수이다. 특정 형태에 해당하는 더 높은 표면적은 가스 센서에 더 높은 흡착 사이트를 제공할 수 있고 결국 목표 가스에 대한 더 높은 반응으로 이어질 수 있기 때문이다. 따라서 가스 감지 특성을 향상시키기 위해 나노로드, 나노섬유, 나노튜브 및 나노 와이어와 같은 다양한 형태가 사용되었다.

[0004] 감지 층의 산소 결합과 같은 다양한 결합의 생성은 가스 감지 응답을 향상시키기 위해 널리 사용되는 접근 방식이다. 표면 산소 결손 결합은 캐리어 밀도를 개선하고 더 많은 흡착 사이트를 제공하므로 가스 감지에 유리한 것으로 여겨진다. 가스 센서의 표면에 Pt, Pd, Au, Ag 또는 바이메탈 귀금속과 같은 귀금속을 장식한 귀금속 장식도 가스 감지 특성을 향상시키는 데 사용되는 효과적인 전략이다. 귀금속 장식의 향상은 귀금속 나노 입자(NP)의 화학적 민감화 효과뿐만 아니라 전자 민감화에 기인한다. 화학적 민감화에서 귀금속 NP는 산소와 일부 대상 가스의 해리에 촉매 적으로 영향을 미치므로 가스 센서 표면에 더 쉽고 빠르게 흡착된다. 전자 감작은 감지 물질과 귀금속 NP 사이에 접합 전위 장벽이 형성되기 때문이다. 감지 물질의 페르미 수준과 귀금속 NP의 차이는 귀금속 NP 근처의 금속 산화물에서 전하 캐리어의 고갈/축적을 초래하여 결국 센서 신호의 향상으로 이어질 수 있다.

[0005] 위의 논의에서 금속 산화물, 귀금속 및 산소 공석으로 구성된 감지 층을 사용하는 것이 가스 감지 특성을 향상시키는 유망한 접근 방식이 될 수 있음이 분명해 보인다.

[0007] 이에 본 발명자들은 FCVD 접근 방식을 사용하여 SnO<sub>2</sub> 나노 와이어 표면에 Pd NP를 삽입할 만 아니라 SnO<sub>2</sub>에 산소 공석을 생성하여 시너지 효과를 통해 가스 센서의 응답을 향상시켰고, Pd 및 산소 결손 결합의 존재를 다른 특성화 및 입증한 후, NO<sub>2</sub> 감지 연구를 수행한 결과, Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노 와이어 기반 가스

센서는 깨끗한 SnO<sub>2</sub> 나노 와이어 기반 가스 센서에 비해 개선된 NO<sub>2</sub> 감지 성능을 나타냄을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공개번호 제10-2018-0072980호  
(특허문헌 0002) 대한민국 특허등록번호 제10-1616173호  
(특허문헌 0003) 대한민국 특허등록번호 제10-1471160호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 표면에 Pd가 매립되어 있고 상기 Pd는 구조적 결함이 많은 SnO<sub>2-x</sub>로 둘러싸인 나노구조를 갖는 SnO<sub>2</sub> 나노복합체를 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 또다른 목적은 증기-액체-고체 방법을 사용하여 SnO<sub>2</sub> 나노와이어를 준비한 후, SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 표면에 불꽃 화학 기상 증착(FCVD)을 통해 Pd의 매립과 표면 결함을 동시에 발생시키는 SnO<sub>2</sub> 나노복합체의 합성 방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 표면에 Pd가 매립되어 있는 SnO<sub>2-x</sub> 나노구조를 갖는 SnO<sub>2</sub> 나노복합체를 포함하는 NO<sub>2</sub> 가스 센서를 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 다른 목적은 Pd가 매립되어 있는 SnO<sub>2-x</sub> 나노구조를 갖는 SnO<sub>2</sub> 나노복합체를 이용하여 NO<sub>2</sub> 가스 센서를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0016] 본 발명은 표면에 Pd가 매립되어 있는 SnO<sub>2-x</sub> (0 < X < 2) 나노구조를 갖는 SnO<sub>2</sub> 나노복합체를 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은
- [0018] 팔라듐 클로라이드(PdCl<sub>2</sub>) 및 용매를 혼합하여 용액을 제조하는 단계;
- [0019] 상기 용액을 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 표면에 떨어뜨리는 단계; 및
- [0020] 상기 SnO<sub>2</sub> 나노와이어에 불꽃 화학 기상 증착(FCVD) 공정으로 불꽃을 조사하는 단계;를 포함하는, 상기 본 발명에 따른 표면에 Pd가 매립되어 있는 SnO<sub>2-x</sub> 나노구조를 갖는 SnO<sub>2</sub> 나노복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 또한, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 표면에 Pd가 매립되어 있는 SnO<sub>2-x</sub> 나노구조를 갖는 SnO<sub>2</sub> 나노복합체를 포함하는 NO<sub>2</sub> 가스 센서를 제공한다.
- [0022] 또한, 본 발명은
- [0023] 기판 상에 전극을 배치시키는 단계; 및
- [0024] 상기 전극 상에 상기 본 발명에 따른 표면에 Pd가 매립되어 있는 SnO<sub>2-x</sub> 나노구조를 갖는 SnO<sub>2</sub> 나노복합체를 증

착하여 센싱층을 형성하는 단계;를 포함하는, NO<sub>2</sub> 가스 센서의 제조방법을 제공한다.

[0025] 아울러, 본 발명은

[0026] NO<sub>2</sub>가 포함된 것으로 의심되는 시료를, 상기 본 발명에 따른 NO<sub>2</sub> 가스 센서에 접촉시켜 반응시키는 단계; 및

[0027] 상기 반응시킨 반응물의 형광 신호, 흡광 및 광학적 변화로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 지표를 측정하는 단계를 포함하는 NO<sub>2</sub> 가스의 검출 방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0029] 본 발명은 FCVD 접근 방식을 사용하여 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 표면에 Pd NP를 삽입 할뿐만 아니라 SnO<sub>2</sub>에 산소 공석을 생성하여 시너지 효과를 통해 가스 센서의 응답을 향상시킬 수 있다.

[0030] 본 발명에 따른 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 나노구조의 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 기반 가스 센서는 원래 그대로의 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 기반 가스 센서에 비해 현저히 개선된 NO<sub>2</sub> 감지 성능을 나타낼 수 있다.

[0031] 따라서, 본 발명에 따른 새로운 접근 방식은 향상된 NO<sub>2</sub> 가스 감지 응답을 가진 반도체 가스 센서를 간편하고 빠른 방법으로 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 (a) 저배율 및 (b) 고배율에서 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 나노구조의 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 SEM 이미지, (c) TEM 이미지, 및 (d) 및 (e) Pd 매립 SnO<sub>2-x</sub> 나노구조의 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 HRTEM 이미지이다.

도 2는 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 입자 영역의 TEM 매핑 분석 결과로서, (a) HAADF-STEM 이미지, 및 (b) 모든 요소 (Sn, O 및 Pd), (c) Sn, (d) O 및 (e) Pd의 요소 맵핑 이미지이다.

도 3은 EDS 분석 결과로서, (a) Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 나노구조의 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 TEM 이미지 및 (a)에 표시된 점의 (b) - (e) EDS 화학 분석 결과 그래프이다.

도 4는 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 나노구조의 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 XRD 패턴을 보여주는 그래프이다.

도 5는 원래 그대로의(깨끗한) SnO<sub>2</sub> 나노와이어 및 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 나노구조의 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 (a) UPS 스펙트럼 및 (b) 에너지 컷오프 값을 보여주는 그래프이다.

도 6은 (a) Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 나노구조의 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 X 선 광전자 조사 스펙트럼, 및 (b) Sn 3d, (c) O 1s 및 (d) Pd 3d의 디콘볼팅된(Deconvoluted) 코어 레벨 X선 광전자 스펙트럼을 보여주는 그래프이다.

도 7은 (a) 원래 그대로의(깨끗한) SnO<sub>2</sub> 나노와이어 및 (b) Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 나노구조의 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 PL 스펙트럼을 보여주는 그래프이다.

도 8은 (a) 원래 그대로의(깨끗한) SnO<sub>2</sub> 나노와이어 가스 센서 및 (b) 30℃에서 다양한 농도의 NO<sub>2</sub> 가스에서 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 나노구조의 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 가스 센서의 동적 저항 곡선, 및 해당 (c) 교정 곡선, (d) 응답 시간 및 (e) 회복 시간을 보여주는 그래프이다.

도 9는 (a) - (d) 서로 다른 농도의 NO<sub>2</sub> 가스와 서로 다른 온도(100-250℃)에서 원래 그대로의 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 가스 센서의 동적 저항 곡선, 및 (e) 서로 다른 온도(100-250℃)에서 원래 그대로의 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 가스 센서의 보정 곡선을 보여주는 그래프이다.

도 10은 (a) - (d) 서로 다른 농도의  $\text{NO}_2$  가스와 서로 다른 온도( $100\sim 250^\circ\text{C}$ )에서 Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  나노구조의 표면을 가진  $\text{SnO}_2$  나노와이어 가스 센서의 동적 저항 곡선, 및 (e) 서로 다른 온도( $100\sim 250^\circ\text{C}$ )에서 원래 그대로의(깨끗한)  $\text{SnO}_2$  나노와이어 가스 센서의 보정 곡선을 보여주는 그래프이다.

도 11은  $200^\circ\text{C}$ 에서 10 ppm의  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  및  $\text{H}_2$  가스에서 Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  나노구조의 표면을 가진  $\text{SnO}_2$  나노와이어 가스 센서의 선택성을 보여주는 그래프이다.

도 12는 신선한 상태 및 실험실 조건에서 6개월 동안 보관한 후,  $30^\circ\text{C}$ 에서 10 ppm의  $\text{NO}_2$  가스에 대해 Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  나노구조의 표면을 가진  $\text{SnO}_2$  나노와이어 가스 센서의 (a) 동적 응답 곡선 및 (b) 응답 및 응답 시간 값, 및  $100^\circ\text{C}$ 에서  $\text{RH} \sim 10$  ppm의  $\text{NO}_2$  가스에서 Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  나노구조의 표면을 가진  $\text{SnO}_2$  나노와이어 가스 센서의 (c) 동적 응답 곡선 및 (b) 응답 및 응답 시간 값을 보여주는 그래프이다.

도 13은 가스 센서 표면의 감지 메커니즘을 설명하는 개략도로서, (a) 산소 공실이 있는  $\text{SnO}_{2-x}$ 의 결정 구조, (b) 두 샘플의 페르미 레벨 및 작업 함수 비교 (전자는 코어에서 헬로 이동) (c) Pd와  $\text{SnO}_{2-x}$  사이의 계면 및 (d) 촉매의 유출 효과를 보여주는 그림이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 상세한 설명은 생략할 수 있다.
- [0035] 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적 의미로 한정되어 해석되지 아니하며, 본 발명의 기술적 사항에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [0036] 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예이며, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것이 아니므로, 본 출원 시점에서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있다.
- [0038] 본 발명은 Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  ( $0 < X < 2$ ) 나노구조의 표면을 갖는  $\text{SnO}_2$  나노복합체를 포함하는  $\text{NO}_2$  가스 센서를 제공한다.
- [0039] 상기  $\text{SnO}_2$  나노복합체는  $\text{SnO}_2$  나노와이어 표면에 Pd가 매립되어 있고 상기 매립된 Pd는  $\text{SnO}_{2-x}$ 로 둘러싸여 있는 구조를 가진다.
- [0040] 상기  $\text{NO}_2$  가스 센서는
- [0041] 기판;
- [0042] 상기 기판 상에 배치된 전극; 및
- [0043] 상기 전극 상, 하 또는 측면에 형성된 Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  ( $0 < X < 2$ ) 나노구조의 표면을 갖는  $\text{SnO}_2$  나노복합체를 포함하는 센싱층;을 포함할 수 있다.
- [0044] 상기 기판은 세라믹 기판, 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )기판, 절연층이 증착된 실리콘( $\text{Si}$ ) 기판, 실리콘옥사이드( $\text{SiO}_2$ ) 기판 등을 사용할 수 있다.
- [0045] 상기 전극으로는 백금( $\text{Pt}$ ), 금( $\text{Au}$ ), 은( $\text{Ag}$ ), 니켈( $\text{Ni}$ ), 구리( $\text{Cu}$ ), 티타늄( $\text{Ti}$ ) 등을 단독으로 또는 복합층으로 구성하여 사용할 수 있다.
- [0046] 상기 전극은 기판 상에 제1 전극 및 제2 전극이 서로 이격되어 배치될 수 있으며, 제1 전극 및 제2 전극이 서로 이격되어 센싱층을 노출시키는 부분이 실질적으로 가스 센서에서의 센싱 영역(sensing area)이 된다.
- [0047] 상기 센싱층은 전극 상에 라인 패턴, 격자 형상, 굴곡진 형상, 원기둥 형상, 사각 기둥 형상, 역원뿔 형상, 직육면체 형상, 팽이 형상, 컵 형상 및 ㄷ자 형상으로 이루어진 군에서 선택되는 형상일 수 있다.

- [0049] 또한, 본 발명은
- [0050] 기관 상에 전극을 배치시키는 단계; 및
- [0051] 상기 전극 상, 하 또는 측면에 Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  ( $0 < X < 2$ ) 나노구조의 표면을 갖는  $\text{SnO}_2$  나노복합체를 증착하여 센싱층을 형성하는 단계;를 포함하는,  $\text{NO}_2$  가스 센서의 제조방법을 제공한다.
- [0052] 상기 가스 센서는 기관에 전극과 센싱층을 형성하여 제조할 수 있고, 또는 기관에 전극을 배치한 후 전극 상에 센싱층을 형성하여 제조할 수도 있으며, 기관에 센싱층을 형성한 후, 센싱층 상에 전극을 배치하여 형성할 수도 있다.
- [0053] 상기 센싱층은 기관 또는 전극 상에 화학기상증착법(CVD), 원자층 증착법(atomic layer deposition), 스퍼터링법(sputtering), 레이저어블레이션법(laser ablation), 플라즈마증착법, 열화학 기상증착법 및 스프레이 코팅으로 이루어진 군에서 선택되는 방법으로 증착되어 형성될 수 있다.
- [0055] 또한, 본 발명은
- [0056]  $\text{NO}_2$ 가 포함된 것으로 의심되는 시료를, 상기 본 발명에 따른  $\text{NO}_2$  가스 센서에 접촉시켜 반응시키는 단계; 및
- [0057] 상기 반응시킨 반응물의 형광 신호, 흡광 및 광학적 변화로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 지표를 측정하는 단계를 포함하는  $\text{NO}_2$  가스의 검출 방법을 제공한다.
- [0058] 상기 검출 방법에 있어서, 상기 지표는 시료 내  $\text{NO}_2$  존재시 나노복합체와  $\text{NO}_2$ 의 결합을 통해 얻어진 이합체에 의해 발생될 수 있다.
- [0060] 또한, 본 발명은 Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  ( $0 < X < 2$ ) 나노구조의 표면을 갖는  $\text{SnO}_2$  나노복합체를 제공한다.
- [0061] 또한, 본 발명은
- [0062] 팔라듐 클로라이드( $\text{PdCl}_2$ ) 및 용매를 혼합하여 용액을 제조하는 단계;
- [0063] 상기 용액을  $\text{SnO}_2$  나노와이어 표면에 떨어뜨리는 단계; 및
- [0064] 상기  $\text{SnO}_2$  나노와이어에 불꽃 화학 기상 증착으로 불꽃을 조사하는 단계;를 포함하는, Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  ( $0 < X < 2$ ) 나노구조의 표면을 갖는  $\text{SnO}_2$  나노복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0065] 본 발명에서는  $\text{SnO}_2$  나노와이어 표면에 Pd 금속이 내장된  $\text{SnO}_{2-x}$ 를 쉽고 빠르게 합성하는 방법을 규명하였다.
- [0066] 본 발명에서는 Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  나노구조의 표면을 갖는  $\text{SnO}_2$  나노와이어는 원래 그대로의  $\text{SnO}_2$  나노와이어와 비교하여, 높은 응답 및 선택성, 짧은 응답 및 복구 시간, 우수한 안정성과 같은 높은  $\text{NO}_2$  감지 성능을 나타내는 것을 확인하였으며, 또한 높은 RH 하에서의 응답은 실제 적용에 적합함을 확인하였다.
- [0067] 본 발명에서는 산소 결손 결합 및 이중 집합의 형성과 함께 Pd의 좋은 촉매 활성은 감지 신호의 향상에 기여함으로써, 우수한 반도체용  $\text{NO}_2$  가스 센서로 유용하게 사용할 수 있음을 확인하였다.
- [0069] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0070] 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명한 것이다.



[0072] <실시예 1> Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 나노구조의 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 제조

[0073] SnO<sub>2</sub> 나노와이어를 제조하기 위해 1g의 금속 Sn 분말(대중 사, 99.9%)을 전기로 내부의 알루미나 보트에 넣었다. 3 nm 두께의 Au 층을 가진 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판을 알루미나 보트에 거꾸로 놓았다. 온도를 10℃/min의 속도로 900℃로 증가시키고 O<sub>2</sub>와 Ar 가스 혼합물(97 : 3)을 900℃에서 1시간 동안 2 Torr의 압력으로 흐르게 하였다. 성장하는 동안 Sn이 기화되고 산소와 반응하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판 위에 SnO<sub>2</sub> 나노와이어가 성장했다(증기-액체-고체 방법).

[0074] 처음에 0.017 g의 팔라듐 클로라이드 99% (PdCl<sub>2</sub>)를 8.5 g의 아세톤과 8.5 g의 2-프로판올을 포함하는 혼합 용매에 30분 동안 용해시켰다. 그런 다음, 준비된 용액 3 mL를 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 위에 떨어뜨렸다. 그 후, FCVD 공정을 사용하여 1300℃에서 5초 동안 샘플에 불꽃을 직접 조사했다.

[0076] <실시예 2> 가스 센서의 제조

[0077] 상부 전극 구성으로 가스 센서를 준비하기 위해 합성된 샘플의 표면에 이중층(Au / Ti) 전극을 스퍼터링 증착했다. 그런 다음 센서는 정확한 온도 제어가 가능한 용광로의 가스 챔버 내부에 배치되었다.

[0079] <실험예 1> 형태학적 분석

[0080] <실시예 1>에서 제조한 샘플에 대해, 주사 전자 현미경(SEM; Hitachi S-4200, Hitachi)과 투과 전자 현미경(TEM; Talos F200X, FEI)을 이용하여 형태학적 분석을 수행하였다.

[0081] 도 1의 a 및 b는 두 가지 다른 배율에서 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 SEM 이미지를 보여주는 것이다. 비드와 같은 입자의 존재로 인해 거친 표면을 가진 매우 긴 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 형성은 SEM 이미지에서 분명하였다. 샘플 구조에 대한 더 나은 통찰력을 얻기 위해 TEM을 사용하여 추가 분석을 수행하였다. 도 1의 c는 대략적인 직경이 20-30 nm인 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 전형적인 TEM 이미지를 보여주었다. 도 1의 d 및 e는 HRTEM 이미지를 보여주는 것이다. 평행 무늬 사이의 면 간 간격이 0.28 및 0.197 nm인 격자 무늬는 Pd의 결정질(111) 및 (200)면에 해당하는 반면 0.348 nm 간격은 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 (110) 결정질 면에 해당한다.

[0082] 도 2의 a-e는 HAADF-STEM-EDS 매핑으로 얻은 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 입자 영역의 원소 분포를 보여주는 것이다. 지도는 준비된 샘플에서 Sn(빨간색), O(녹색) 및 Pd(파란색)의 존재를 나타내었다. 또한, Sn과 O는 Pd를 둘러싸고 있었다. 따라서 도 1과 2는 Pd가 SnO<sub>2</sub>에 포함되어 있음을 나타내는 것이다.

[0084] <실험예 2> 화학 성분 분석

[0085] <실시예 1>에서 제조한 샘플에 대해, TEM에 부착된 에너지 분산형 X선 분광기(EDS; Talos F200X, FEI)를 사용하여 화학 성분 분석을 수행하였다.

[0086] 도 3의 a는 일반적인 TEM 이미지를 보여주며 표시된 지점의 화학적 조성은 도 3의 b-e에서 보여주었다. 도 3의 b와 도 3의 c에서 알 수 있듯이, 나노와이어의 외부 표면에 있는 Pd의 양은 각각 2.63(point b)과 2.05 wt%(point c)였다. 그러나 코어 영역(점 d 및 e)의 Pd 농도는 각각 도 3의 d 및 도 3의 e에서 알 수 있듯이, 0 및 0.19 wt %로 크게 감소했다. 따라서 Pd는 대부분 나노와이어의 외부 표면에 집중되어 있다고 결론을 내릴 수 있었다. EDS에서 얻은 Sn 및 O 원소의 농도에 따라 Sn의 양은 화학 양론적 값 보다 높았다. 이것은 준비된 샘플이 산소가 부족하다는 것을 보여주는 것이다.

[0088] <실험예 3> 구조 분석

[0089] <실시예 1>에서 제조한 샘플에 대해, HAADF-STEM 및 EDS 매핑을 이용하여 미세 구조를 분석하였다. 또한, Cu K

$\alpha 1$  방사선( $\lambda = 1.5409 \text{ \AA}$ )과 함께 X-선 회절(XRD; Philips X'pert diffractometer, Philips)을 이용하여 위상 및 결정 구조를 특성화하였다. 또한, X선 광전자 분광법(XPS; Thermo Fisher Scientific Co.)을 사용하여 화학적 결합 상태를 분석하였다. 또한, 일 함수( $\phi$ ) 값을 얻기 위해 He I 방사선(21.2 eV)을 사용하는 자외선 광전자 분광법(UPS; Thermo Fisher Scientific Co.)을 사용했다. 또한, 325 nm의 여기 광(PL; Ram Boss, DONGWOO OPTRON)을 사용하여 제품의 격자 결함을 연구하기 위해 Photoluminescence(PL) 분석을 수행하였다.

[0090] 도 4는 Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  표면을 가진  $\text{SnO}_2$  나노와이어의 XRD 패턴을 보여주는 것이다. Pd(JCPDS 카드 번호 65-2867)와 정방정 구조의  $\text{SnO}_2$ (JCPDS 번호 41-1445)의 결정면과 관련된 피크가 관찰되었다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  기판의 결정면과 관련된 추가 피크도 볼 수 있었다.  $\text{SnO}_2$  피크의 높은 강도는 합성된  $\text{SnO}_2$  나노와이어의 결정성이 높은 특성을 나타내었다. 또한, XRD 패턴에서 다른 상이나 화합물이 검출되지 않아 출발 물질의 고순도를 보여주었다.

[0091]  $\phi$  값은 UPS 측정에서 얻었다. 도 5의 a는  $\text{SnO}_2$  및 Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  표면을 가진  $\text{SnO}_2$  나노와이어의 UPS 스펙트럼을 보여주는 것이다. 해당 에너지 컷오프 값은 도 5의 b에 나와 있다. 방정식  $\phi = h\nu - E_{\text{cut-off}}$ 를 사용하고 장비의 보정 값에 0.1 eV를 더하여 원래 그대로의  $\text{SnO}_2$  ( $\phi = (21.2 - 17.05) + 0.1 \text{ eV} = 4.25 \text{ eV}$ ) 및 Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  표면을 가진  $\text{SnO}_2$  나노와이어 ( $\phi = (21.2 - 16.25) + 0.1 \text{ eV} = 5.05 \text{ eV}$ )의  $\phi$ 를 계산하였다.

[0092] 도 6의 a는 Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  표면을 가진  $\text{SnO}_2$  나노와이어의 XPS 조사 스펙트럼을 보여 주며 Sn, O 및 Pd 요소의 존재를 보여주는 것이다. 요소의 결합 상태를 추가로 연구하기 위해 deconvoluted core-level 스펙트럼을 얻었다. 도 6의 b는 Sn 3d5/2 및 Sn 3d3/2와 관련된 두 개의 피크를 보여주는 deconvoluted Sn 3d 코어 레벨 스펙트럼을 보여주는 것이다. 각 주요 피크는  $\text{Sn}^{2+}$  및  $\text{Sn}^{4+}$ 에 속하는 두 개의 피크로 구성되며 Sn 3d5/2 및 Sn 3d3/2에서  $\text{Sn}^{2+}$  및  $\text{Sn}^{4+}$ 의 면적(%)은 각각 62.78 및 60.96%이었다. 이것은 나노와이어에서  $\text{Sn}^{4+}$ 에 비해 더 많은 양의  $\text{Sn}^{2+}$ 의 존재를 보여주었다. deconvoluted O1s 코어 레벨 스펙트럼은 도 6의 c에 나타내었다. 530.4, 531.0 및 532.0 eV에 위치한 세 개의 피크로 구성되며 각각 O<sup>2-</sup> (64.41 %), O<sup>-</sup> (17.82 %) 및 O<sup>2-</sup> (17.77 %)에 속하였다. Pd 3d 코어 레벨 스펙트럼은 도 6의 d와 같이 Pd 3d5/2 및 Pd 3d3/2 피크로 구성되었다. 각 피크에는 Pd 및  $\text{Pd}^{2+}$  종이 포함되었다. Pd 3d5/2 및 Pd 3d3/2에서 금속 Pd0의 양은 각각 73.18 및 58.43%이었다. 따라서 Pd는 주로 금속 상태로 존재하였다.

[0093] PL 분광법은 반도체 물질의 결정, 표면 결합 및 여기 미세 구조의 품질을 연구하는데 사용되는 강력한 비파괴 방법이다. 원래 그대로의  $\text{SnO}_2$  나노와이어와 Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  표면을 가진  $\text{SnO}_2$  나노와이어의 실온 PL 스펙트럼은 각각 도 7의 a와 b에 나타내었다. PL 스펙트럼의 Gaussian deconvolution은 상세한 분석을 위해 수행되었다. 원래 그대로의  $\text{SnO}_2$  나노와이어의 deconvoluted PL 스펙트럼은 495, 580 및 675 nm에 위치한 세 개의 피크로 구성되며, Pd가 매립된  $\text{SnO}_{2-x}$  표면을 가진  $\text{SnO}_2$  나노와이어의 스펙트럼은 495, 579 및 679 nm에 위치한 세 개의 피크로 구성되었다. Pd 임베디드 샘플의 PL 피크의 약간의 이동은 Pd와  $\text{SnO}_2$  간의 전자적 상호 작용에 기인하였다. 495 nm에서의 첫 번째 방출은 산소 공석에서 이중 이온화된 산소 공석으로의 전자 전이에 기인하였다.  $\text{SnO}_2$ 에서 일부 산소 이온은 호스트 격자 밖으로 이동하여 산소 공석을 형성하여 표면 트랩 상태로 이어졌다. 산소 결손은 원자가 대에서 전자를 포획하여 복사 재결합 과정에서 중요한 역할을 하였다. 580 및 675 nm에 위치한 피크는  $\text{SnO}_2$ 의 심층 결합에서 발생하는 복사 전이에 해당되는 것이었다.

[0094]

#### [0095] <실험예 4> 가스 감지 특성 분석

[0096] <실시예 2>에서 제조한 가스센서에 대해, 30℃ ~ 250℃의 다양한 온도에서 가스 감지 특성을 분석하였다. 가스 농도는 질량 유량 컨트롤러를 사용하여 분당 500 표준 입방 센티미터(ccm)의 유량으로 고정되었다. 배경 가스로 공기가 사용되었다. 공기 중(Ra) 및 대상 가스(Rg)가 있을 때 센서의 저항이 측정되었으며 센서 응답은  $\text{NO}_2$  가스의 경우  $R = R_g/R_a$ , 가스를 감소시키는 경우  $R = R_a/R_g$ 로 정의되었다. 또한, 반응 시간은 센서가  $\text{NO}_2$  가스가 있을 때 최종 저항의 90%에 도달하는 데 필요한 시간으로 계산되었다. 습도의 영향을 조사하기 위해 건조하고 습한 공기(RH 0-75 %, 25℃ 미만에서 측정)에서  $\text{NO}_2$  가스 측정을 수행하였다. 공기가스의 습도는 버블링 시스템에 연결된 질량 흐름 컨트롤러(MFC)의 속도를 변경하여 제어할 수 있었다. 가스 챔버에 로딩하기 직전에 습

한 공기의 실제 온도와 RH 값을 RH 프로브(HF5 트랜스미터, 미국 로트로닉)로 측정하였다.

[0097] 먼저, 원래 그대로의 SnO<sub>2</sub> 나노와이어와 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 가스 센서의 실내 온도 (30℃) NO<sub>2</sub> 가스 감지 특성을 조사하였다. 결과는 각각 도 8의 a 및 b에 나타내었다. 두 경우 모두 저항이 증가하여 감지 재료의 n 형 특성을 보여주었다. 두 가스 센서의 NO<sub>2</sub> 가스 특성을 비교하면(도 8의 c) Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 가스 센서가 모든 농도의 NO<sub>2</sub> 가스에 대해 원래 그대로의 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 가스 센서보다 훨씬 더 높은 응답을 보여주었다. 또한, Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 가스 센서의 응답 시간(도 8의 d) 및 복구 시간(도 8의 e)는 원래 그대로의 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 가스 센서보다 짧았다.

[0098] 다음으로, 고온에서 가스 센서의 NO<sub>2</sub> 감지 특성을 조사하였다. 도 9의 a-d와 도 10의 a-d는 서로 다른 온도 (100-250℃)와 다양한 농도의 NO<sub>2</sub> 가스에서 두 가스 센서의 동적 저항 곡선을 나타내는 것이다. 원래 그대로의 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 및 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 가스 센서의 NO<sub>2</sub> 보정 곡선은 각각 도 9의 e 및 도 10의 e에 나타내었다. 원래 그대로의 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 가스 센서의 반응은 감지 온도가 100℃에서 200℃로 증가함에 따라 증가하고 이후에는 감소하였다. 2 및 6 ppm의 NO<sub>2</sub> 가스 농도에서 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 가스 센서 가스 센서에 대해서도 동일한 경향이 관찰되었다. 사실, 저온에서 NO<sub>2</sub> 가스 분자는 흡착 장벽을 극복하기에 충분한 에너지를 가지고 있지 않으며, 매우 높은 온도에서는 탈착 속도가 흡착 속도보다 높다. 따라서 두 가스 센서의 최적 감지 온도로 200℃를 선택하였다.

[0099] 도 11은 200℃에서 10 ppm의 다양한 가스에 대한 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 가스 센서의 선택성을 보여주는 것이다. NO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 및 H<sub>2</sub> 가스에 대한 반응은 각각 21.87, 2.23, 1.69 및 1.51이었다. 이것은 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 센서의 탁월한 선택성을 명확하게 확인하게 해 주었다.

[0100] 30℃에서 10 ppm NO<sub>2</sub> 가스에 대한 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 가스 센서의 장기 안정성도 센서를 6개월 동안 실험실 조건에서 유지하여 조사하였고, 그 결과는 도 12의 a-b에 나타내었다. 응답은 6개월 후 초기 값 12.35에서 9.57로 감소했으며 응답 시간은 초기 값 320에서 377초로 증가하였다. 이는 6개월 후에도 가스 센서의 우수한 안정성을 보여주는 것이다.

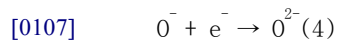
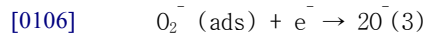
[0101] 마지막으로, 100℃에서 10 ppm NO<sub>2</sub> 가스에 대한 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 가스 센서의 반응에 대한 상대습도(RH)의 영향을 조사하였고, 그 결과는 도 12의 c에 나타내었다. 서로 다른 RH 값(0, 25, 50 및 75%)에서 가스 센서의 응답은 각각 23.19, 22.38, 21.45 및 12.57이었고 응답 시간은 각각 96, 186, 170 및 279초였다(도 12의 d). 습한 조건에서 가스 챔버에 존재하는 물 분자는 분자 또는 수산기 형태로 센서 표면에 흡착될 수 있었다. 그들은 이전에 흡착된 산소 종을 자유 전자의 생성(공여 효과)으로 대체하였다. 이것은 NO<sub>2</sub> 가스 분자에 대해 사용 가능한 흡착 위치의 수를 제한할 수 있는 것이다. 따라서 센서 표면에 더 적은 NO<sub>2</sub> 분자가 흡착되어 건조한 상태보다 습한 환경에서 낮은 반응을 보인다. 그러나 75% RH에서 가스 센서의 응답은 실제 응용 분야에서 여전히 허용될 수 있다. 유입되는 NO<sub>2</sub> 가스 분자가 가스 센서 표면에서 흡착 부위를 찾는 데 더 많은 시간이 필요하기 때문에 습한 조건에서 응답 시간이 증가하였다.

[0102] 타겟 가스가 있을 때 저항 변조는 반도체 가스 센서의 기본 감지 메커니즘이다. 여기에서는 먼저 원래 그대로의 SnO<sub>2</sub> 나노 와이어의 감지 메커니즘을 설명하고 이를 사용하여 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 감지 메커니즘을 제안하였다.

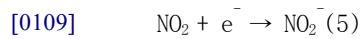
[0103] 초기에는 건조한 공기에서 산소 분자가 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 표면에 흡착되어 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 온도 및 표면 조건에 따라 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>와 같은 이온 종으로 전환된다.

[0104] O<sub>2</sub> (g)→O<sub>2</sub> (ads) (1)

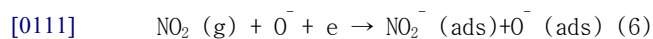
[0105] O<sub>2</sub> (ads) + e<sup>-</sup> → O<sub>2</sub><sup>-</sup> (ads) (2)



[0108] 그 결과 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 표면에서 전자가 제거되고 전자 고갈 층이 형성된다. 또한, 전도는 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 전도대 체적 내부로 제한된다. NO<sub>2</sub> 가스를 주입하면 가스 센서 표면에 직접 흡착되거나 이미 흡착된 산소종과 반응할 수 있다. NO<sub>2</sub> 분자는 산소(42 kJ/mol)에 비해 높은 전자 친화성(220 kJ/mol)으로 인해 SnO<sub>2</sub> 나노 와이어의 전도대에서 전자를 직접 포착할 수 있다.



[0110] 또는 NO<sub>2</sub> 가스는 다음과 같이 흡착된 산소 및 전도 전자와 반응할 수 있다.



[0112] SnO<sub>2</sub> 나노와이어 내부의 전도대 체적의 직경은 감소하고 NO<sub>2</sub> 가스 분자에 의한 전자 제거에 따라 저항이 증가한다. 이것은 감지 신호를 생성한다. 또한, 합성된 SnO<sub>2</sub> 나노 와이어의 네트워크 특성으로 인해 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 사이의 접촉 영역에 호모 접합 전위 장벽이 존재하여 공기의 저항이 증가된다. 가스 센서가 NO<sub>2</sub> 대기에 노출되면 이러한 전위 장벽의 높이가 증가하여 저항이 더 높아진다.

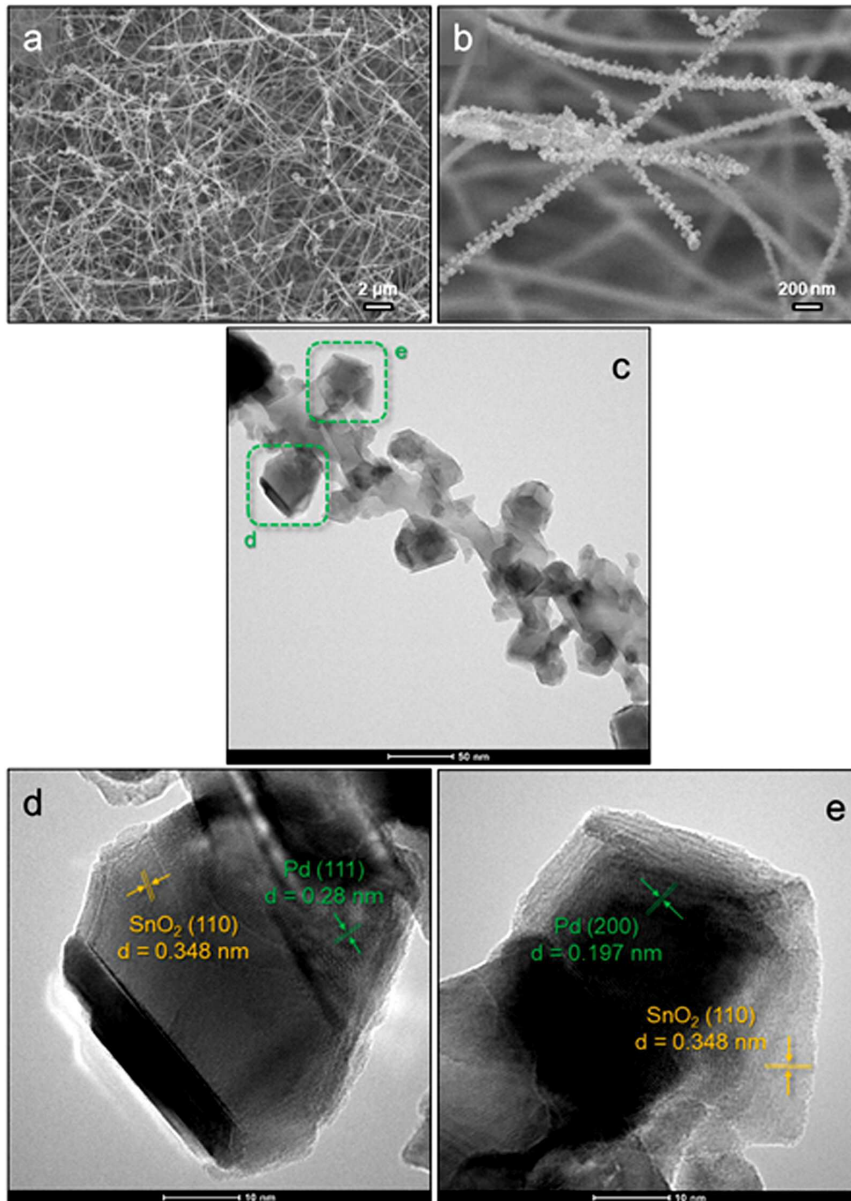
[0113] Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 경우 추가 메커니즘을 고려해야 한다(도 13). SnO<sub>2-x</sub> 영역에 많은 산소 공석이 존재하기 때문에 전자(전하 캐리어)의 수가 증가하고 표면 궤도 구조와 같은 전자 구조의 변화가 감지 신호에 기여한다. 산소 공석은 산소 중 또는 NO<sub>2</sub> 가스 분자의 흡착에 유리한 위치이다. O 원자가 산소 공석을 쉽게 채울 수 있어 가스 센서의 반응이 더 높아진다고 보고되었다. 따라서 결함이 있는 구조에서는 더 많은 산소 종이 흡착될 수 있으며, 이로 인해 NO<sub>2</sub>와 흡착된 산소 중 간의 반응이 높아지고 가스 감지 반응이 높아집니다(도 13의 a).

[0114] 위와 더불어 Pd-SnO<sub>2-x</sub> 영역과 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 사이의 계면 영역에서 전자 이동이 발생한다. 순수 SnO<sub>2</sub> 나노와이어(4.25 eV)와 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 표면 영역(5.05 eV)의 작업 함수(UPS 연구에서 추론)의 차이로 인해 전자는 원래 그대로의 SnO<sub>2</sub> 영역에서 친밀한 접촉에서 페르미 수준을 동일시하기 위해 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 영역(도 13의 b)으로 움직인다. 따라서, 전자 결핍 층의 초기 폭이 증가한다. 결과적으로 NO<sub>2</sub> 가스가 존재하고 전자를 추가로 추출하면 저항 변조가 발생하여 센서 신호로 이어진다. 또한, Pd의 일 함수가 SnO<sub>2-x</sub> 보다 높기 때문에 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 표면을 가진 SnO<sub>2</sub> 영역에 쇼트키 접합이 형성된다. NO<sub>2</sub> 가스가 있을 때 이러한 장벽의 높이를 조절하면 감지 특성에 영향을 미칠 수 있다(도 13의 c).

[0115] 또한, 산소 분자가 NP 표면에 도달할 수 있는 영역에서는 원자 종으로 분리된다. 스필 오버 효과에 의해 이들은 인접한 SnO<sub>2-x</sub>의 표면으로 이동하여 산소 분자의 흡착이 더 높고 쉬워진다. 그 결과 NO<sub>2</sub> 가스 분자와 더 높은 반응을 보이고 더 높은 가스 감지 반응이 발생한다(도 13의 d). 간단히 말해서, 시료 표면의 활성화된 캐리어는 감지 신호를 향상시키는 데 중요한 역할을 하며 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 표면에 Pd가 매립된 SnO<sub>2-x</sub> 표면을 실현하면 NO<sub>2</sub> 가스 분자의 흡착을 위한 에너지 장벽이 낮아진다. NO<sub>2</sub> 가스 분자의 높은 전자 친화성 외에도 NO<sub>2</sub> 분자의 질소 원자에 짝을 이루지 않은 전자가 존재하면 센서 표면에서 강한 흡착이 촉진되어 감지 온도에서 센서가 NO<sub>2</sub> 가스에 선택성을 갖게 된다.

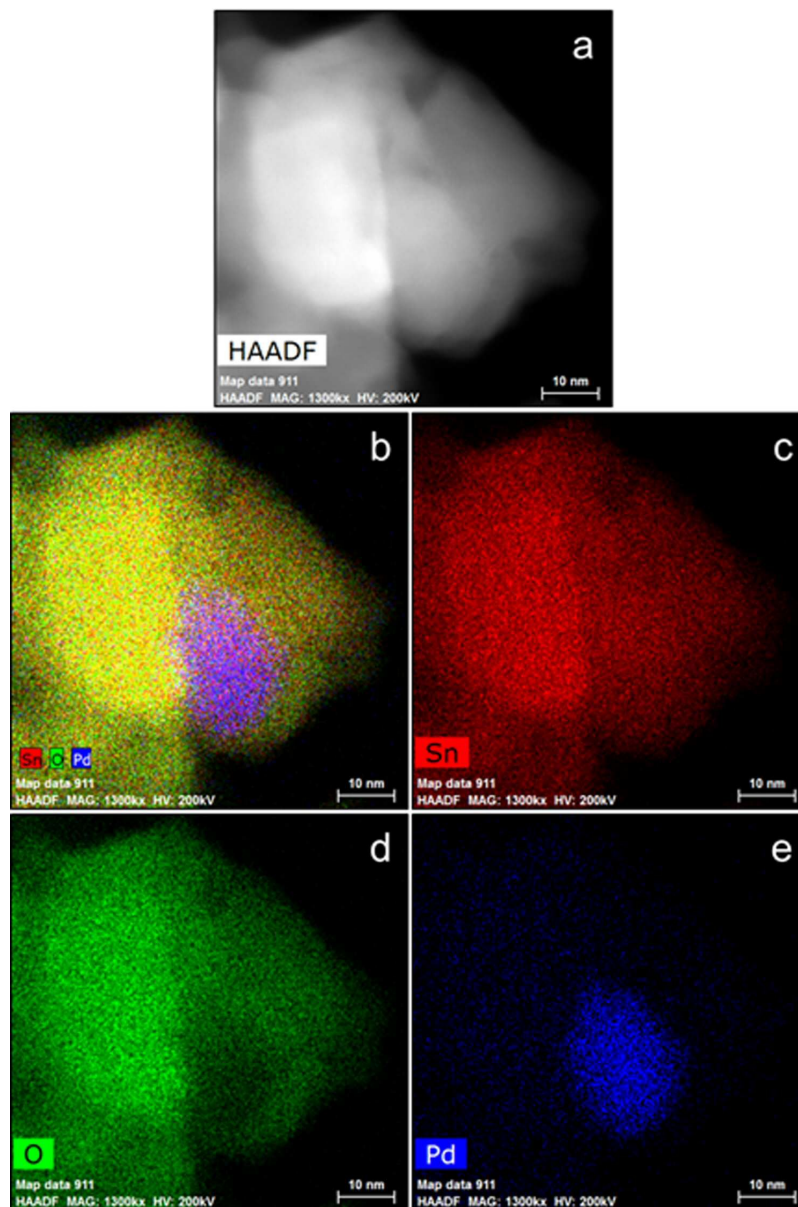
도면

도면1

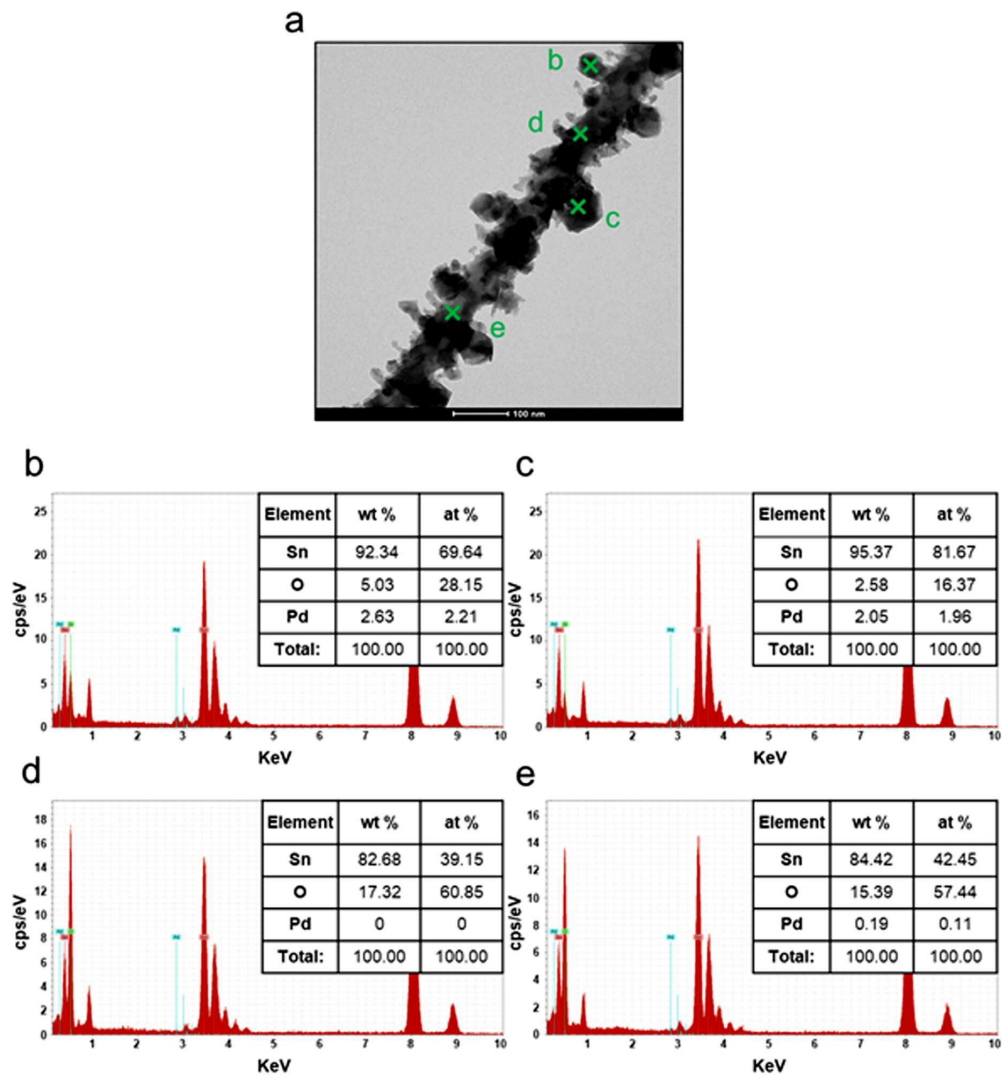




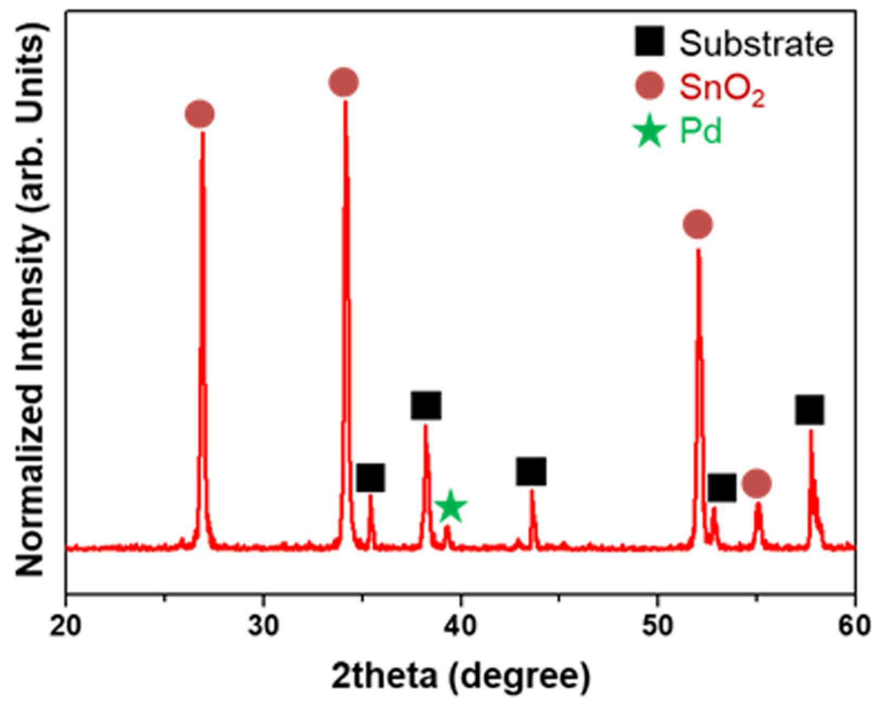
도면2



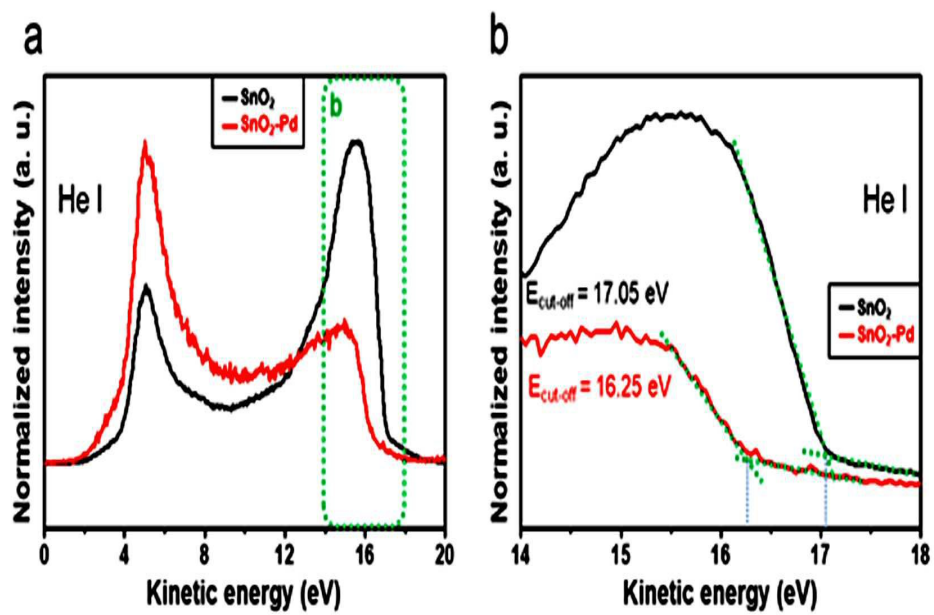
도면3



도면4

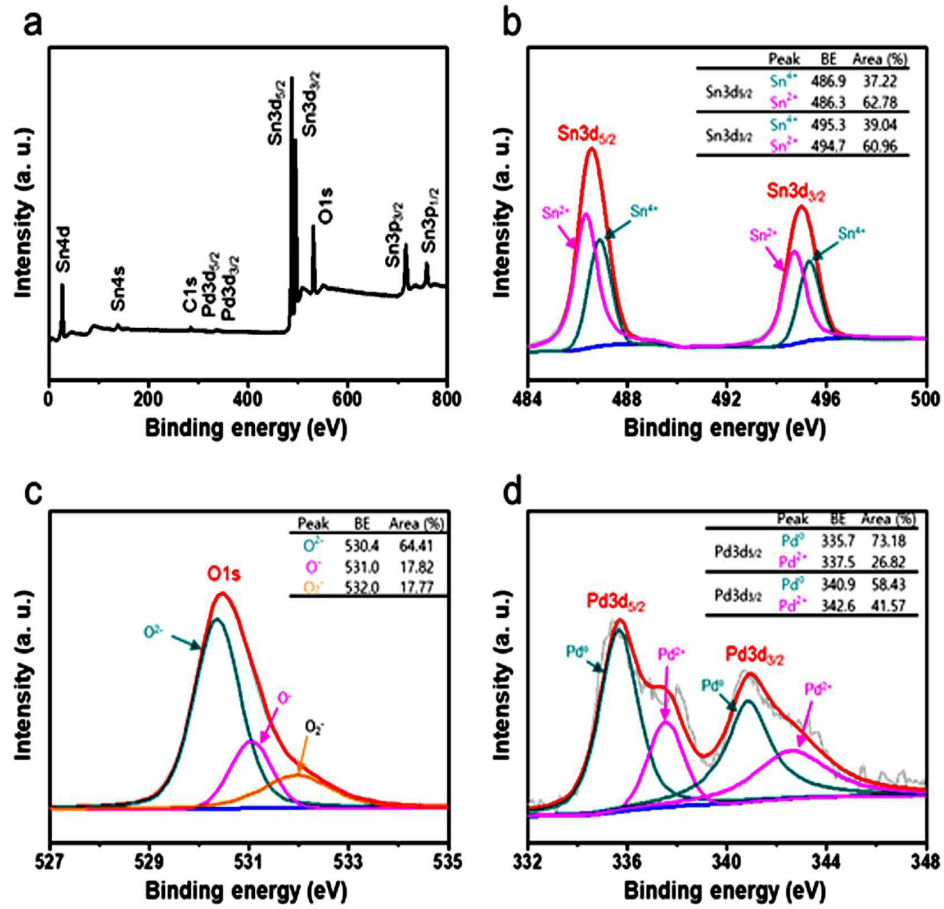


도면5

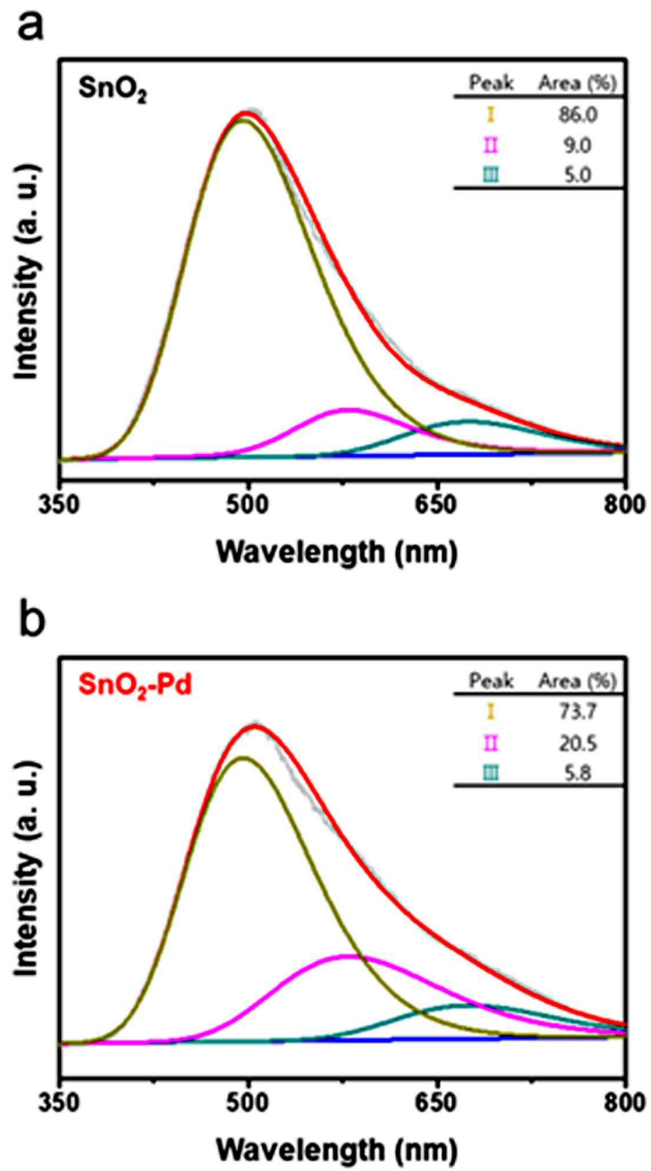




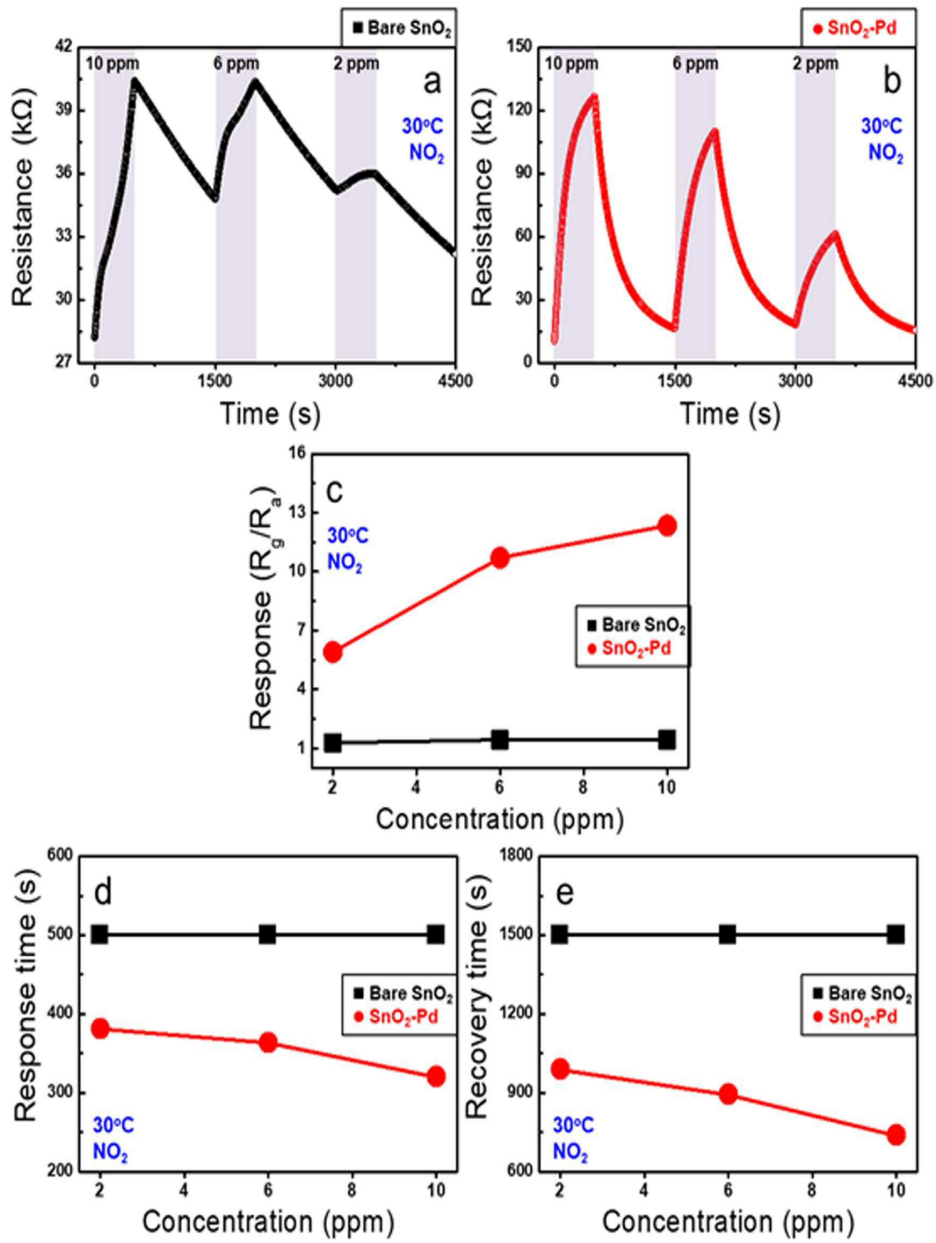
도면6



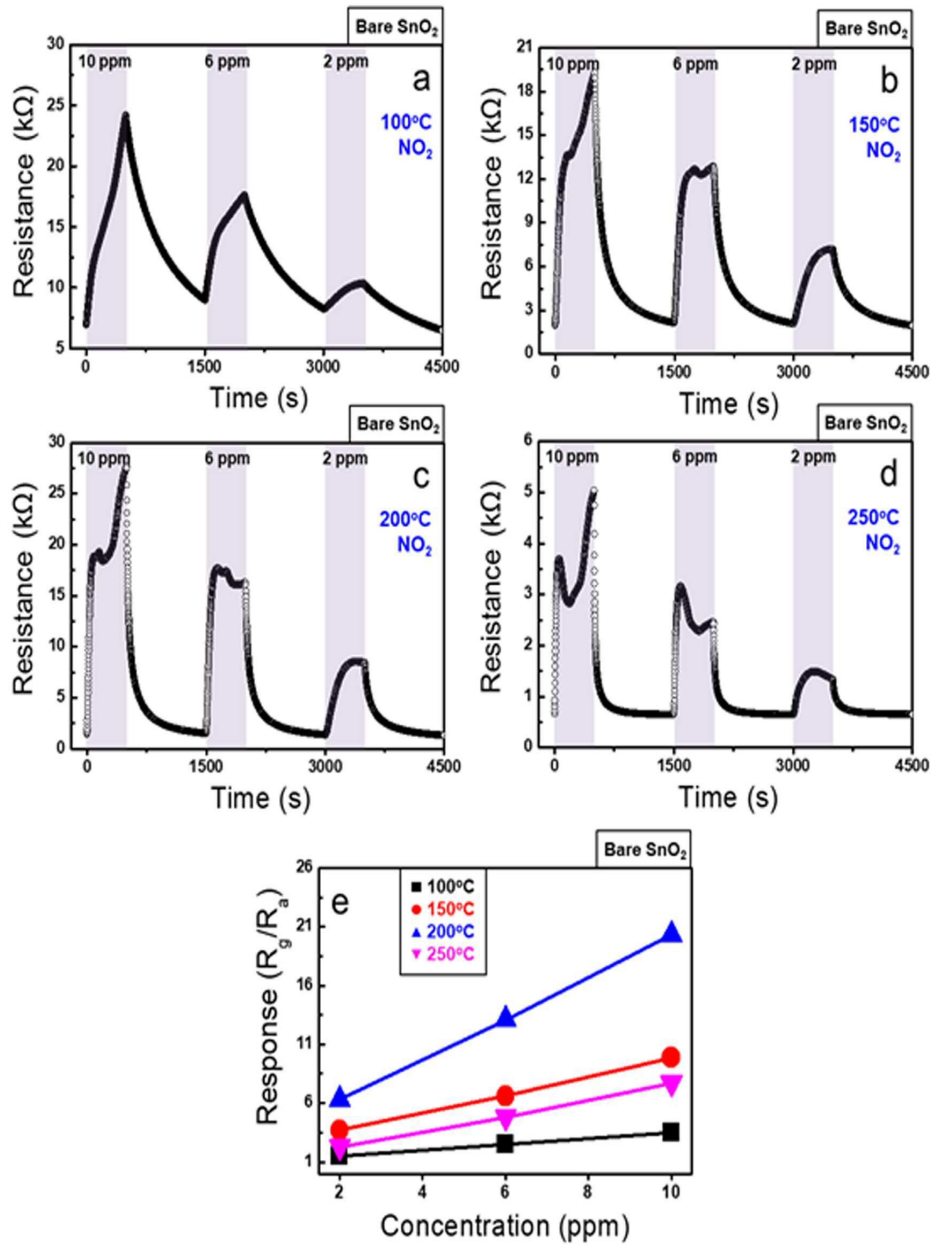
도면7



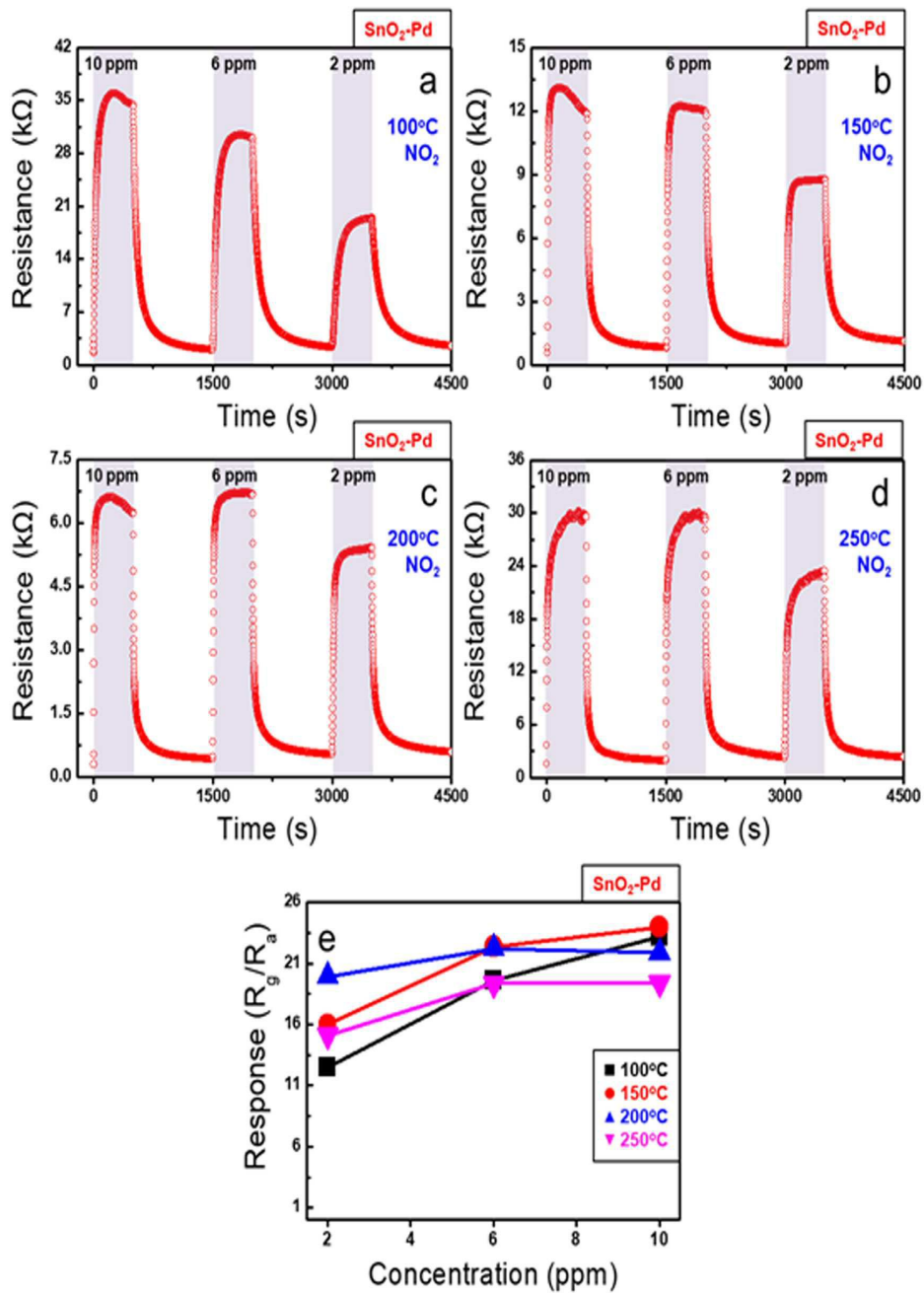
도면8



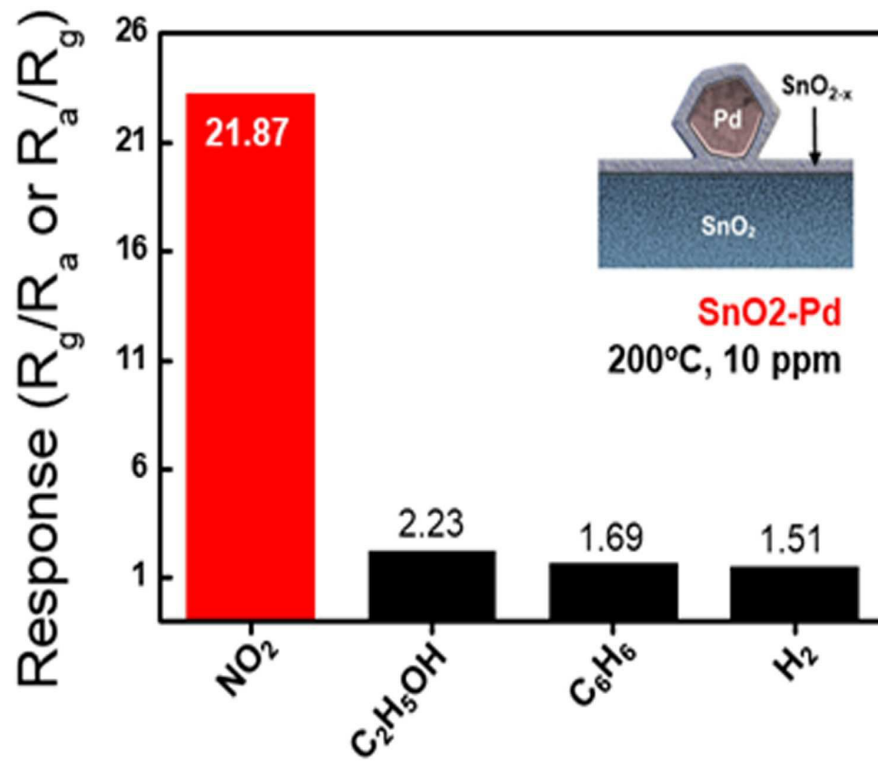
도면9



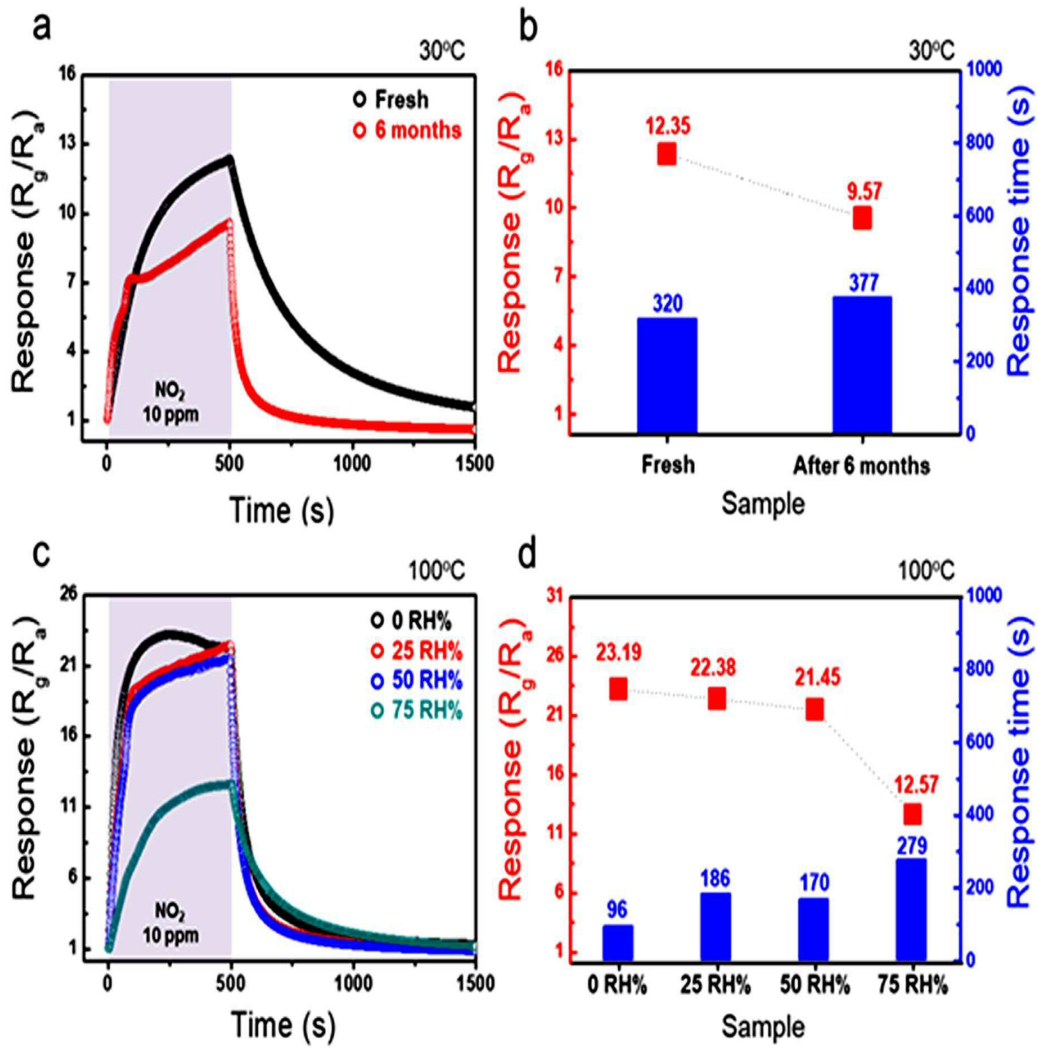
도면10



도면11



도면12



도면13

