



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월01일  
(11) 등록번호 10-2334389  
(24) 등록일자 2021년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/407 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G01N 27/4075 (2013.01)

G01N 27/4071 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0067561

(22) 출원일자 2020년06월04일

심사청구일자 2020년06월04일

(56) 선행기술조사문헌

KR101771355 B1\*

송정규 등, nature communication, DOI:

10.10.38/ncomms8817.(2015.7.23.)\*

KR1020150145213 A

KR1020170019716 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김형준

서울특별시 영등포구 국제금융로 79, E동 201호(여의도동, 한양아파트)

손인규

서울특별시 서대문구 성산로22길 2-1, 204호(창천동, 창천오피스텔)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 8 항

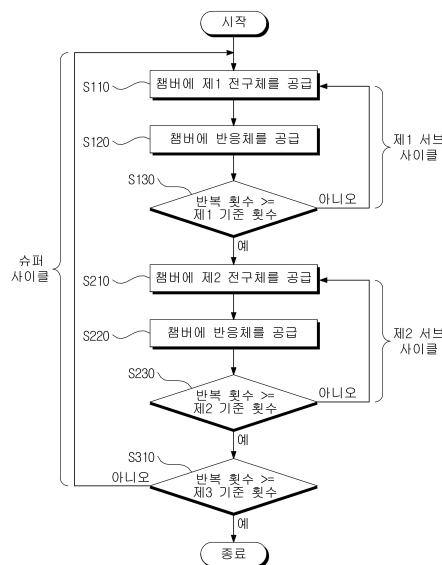
심사관 : 박성철

(54) 발명의 명칭 이차원 전이금속 칼코겐 화합물 합금 기반의 가스 센서

(57) 요약

본 실시예들은 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition, ALD)을 이용하여 두 종류의 전이금속을 포함하는 반도체성 전이금속 칼코겐 화합물 합금을 형성하고, 반도체성 전이금속 칼코겐 화합물 합금이 측정 gas와 반응한 후 상온에서 100% 회복 가능한 가스 센서 및 그 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**G01N 27/4073** (2013.01)

(72) 발명자

**김영준**

서울특별시 서초구 잠원로12길 4, 101동 304호(잠원동, 잠원현대아파트)

**박주상**

서울특별시 서대문구 연세로 50, 제3공학관 C313호(신촌동, 연세대학교)

공지예외적용 : 있음

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

원자층 증착법을 이용한 가스 센서의 제조 방법에 있어서,

제1 서브 사이클 증착 단계 및 제2 서브 사이클 증착 단계의 비율을 조절한 슈퍼 사이클에 따른 상기 원자층 증착법을 이용하여 제1 전이금속, 제2 전이금속, 및 칼코겐을 포함하는 전이금속 칼코겐 화합물 합금을 형성하는 단계; 및

상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금에 전극을 증착하는 단계를 포함하며,

상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금은  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  합금이며, 상기  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  합금은 290 °C를 합금 형성을 위한 공정 온도로 설정하여 형성되는 것을 특징으로 하는 가스 센서의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 서브 사이클 증착 단계는 제1 서브 사이클에서 상기 제1 전이금속을 포함하는 제1 전구체와 상기 칼코겐을 포함하는 반응체를 기반으로 원자층 증착법을 이용하여 제1 전이금속 칼코겐 물질을 합성하는 것을 특징으로 하는 가스 센서의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 서브 사이클 증착 단계는 제2 서브 사이클에서 상기 제2 전이금속을 포함하는 제2 전구체와 상기 칼코겐을 포함하는 반응체를 기반으로 원자층 증착법을 이용하여 제2 전이금속 칼코겐 물질을 합성하는 것을 특징으로 하는 가스 센서의 제조 방법.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금을 형성하는 단계는,

상기 슈퍼 사이클의 개수를 조절하는 방식을 통하여, 상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금의 두께를 조절하는 것을 특징으로 하는 가스 센서의 제조 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금을 형성하는 단계는,

상기 제1 서브 사이클 증착 단계의 제1 서브 사이클과 상기 제2 서브 사이클 증착 단계의 제2 서브 사이클의 비

율을 조절하는 방식을 통하여, 상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금에 포함된 상기 제1 전이금속, 상기 제2 전이금속, 및 상기 칼코겐의 조성비를 조절하는 것을 특징으로 하는 가스 센서의 제조 방법.

#### 청구항 9

제1 전이금속, 제2 전이금속, 및 칼코겐을 포함하는 전이금속 칼코겐 화합물 합금; 및

상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금에 형성된 전극을 포함하며,

상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금은 제1 서브 사이클 증착 단계 및 제2 서브 사이클 증착 단계의 비율을 조절 한 슈퍼 사이클에 따른 원자층 증착법을 이용하여 형성되고,

상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금은  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금이며, 상기  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금은 290 °C를 합금 형성을 위한 공정 온도로 설정하여 형성되는 것을 특징으로 하는 가스 센서.

#### 청구항 10

삭제

#### 청구항 11

제9항에 있어서,

상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금의 두께는,

상기 슈퍼 사이클의 개수를 조절하는 방식을 통하여 조절된 것을 특징으로 하는 가스 센서.

#### 청구항 12

제9항에 있어서,

상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금의 조성비는,

상기 제1 서브 사이클 증착 단계의 제1 서브 사이클과 상기 제2 서브 사이클 증착 단계의 제2 서브 사이클의 비율을 조절하는 방식을 통하여 조절된 것을 특징으로 하는 가스 센서.

#### 청구항 13

삭제

#### 청구항 14

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명이 속하는 기술 분야는 전이금속 칼코겐 화합물 합금 기반의 가스 센서 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 이 부분에 기술된 내용은 단순히 본 실시예에 대한 배경 정보를 제공할 뿐 종래기술을 구성하는 것은 아니다.

[0003] 가스 센서는 산업공정 제어, 대기환경 감시, 광신 유해 가스 감지, 알코올 농도 검사, 바이오 헬스 케어 등의 다양한 분야에서 사용되고 있다. 가스 센서는 대기 중에 노출된 미세한 유해 환경 가스를 감지하여 주변에 위험 가스 누출에 대한 정보를 제공한다. 이러한 유해 환경 가스로는 NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 및 휘발성 유기화합물 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 등이 있다.

[0004] 반도체 가스 센서는 상대적으로 빠른 감지 속도 및 낮은 제작 비용 및 소모 전력, 넓은 탐지 범위에서 반응하는 장점이 있다.

[0005] 반도체 가스 센서 중에서 단일 소재를 이용한 이차원 전이금속 칼코겐 화합물(Transition Metal

Dichalcogenide, TMD) 기반의 가스 센서는 상온에서 반응하는 장점이 있지만 상온에서 회복이 제한되는 문제가 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 제10-1771355호 (2017.08.18)  
(특허문헌 0002) 한국등록특허공보 제10-1734355호 (2017.05.02)  
(특허문헌 0003) 한국등록특허공보 제10-1903147호 (2018.09.20)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 실시예들은 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition, ALD)을 이용하여 형성된 두 종류의 전이금속을 포함하는 반도체성 전이금속 칼코겐 화합물 합금이 적용된 가스 센서가 측정 gas와 반응한 후 상온에서 가스 센서를 100% 회복시키는 데 주된 목적이 있다.
- [0008] 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은 하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론할 수 있는 범위 내에서 추가적으로 고려될 수 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0009] 본 실시예의 일 측면에 의하면, 원자층 증착법을 이용한 가스 센서의 제조 방법에 있어서, 제1 서브 사이클 증착 단계 및 제2 서브 사이클 증착 단계의 비율을 조절한 슈퍼 사이클에서 제1 전이금속, 제2 전이금속, 및 칼코겐을 포함하는 전이금속 칼코겐 화합물 합금을 형성하는 단계, 및 상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금에 전극을 증착하는 단계를 포함하는 가스 센서의 제조 방법을 제공한다.
- [0010] 상기 제1 서브 사이클 증착 단계는 제1 서브 사이클에서 상기 제1 전이금속을 포함하는 제1 전구체와 상기 칼코겐을 포함하는 반응체를 기반으로 원자층 증착법을 이용하여 제1 전이금속 칼코겐 물질을 합성할 수 있다.
- [0011] 상기 제2 서브 사이클 증착 단계는 제2 서브 사이클에서 상기 제2 전이금속을 포함하는 제2 전구체와 상기 칼코겐을 포함하는 반응체를 기반으로 원자층 증착법을 이용하여 제2 전이금속 칼코겐 물질을 합성할 수 있다.
- [0012] 상기 제1 전이금속 및 상기 제2 전이금속은 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 주석(Sn), 레늄(Re), 납(Pd), 백금(Pt)으로 이루어진 군에서 상이하게 선택된 전이금속일 수 있다.
- [0013] 상기 칼코겐은 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te)으로 이루어진 군에서 선택된 물질일 수 있다.
- [0014] 상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금은 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 주석(Sn), 레늄(Re), 납(Pd), 백금(Pt)으로 이루어진 군에서 선택된 2 개의 전이금속과 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te)으로 이루어진 군에서 선택된 물질이 합성된 합금일 수 있다.
- [0015] 상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금을 형성하는 단계는, (i) 상기 제1 서브 사이클 증착 단계에서 상기 제1 전이금속과 상기 칼코겐을 합성하는 공정 온도 범위와 (ii) 상기 제2 서브 사이클 증착 단계에서 상기 제2 전이금속과 상기 칼코겐을 합성하는 공정 온도 범위 중에서 공통된 공정 온도 범위를 상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금의 공정 온도로 설정할 수 있다.
- [0016] 상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금을 형성하는 단계는, 상기 슈퍼 사이클의 개수를 조절하는 방식을 통하여, 상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금의 두께를 조절할 수 있다.
- [0017] 상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금을 형성하는 단계는, 상기 제1 서브 사이클 증착 단계의 제1 서브 사이클과 상기 제2 서브 사이클 증착 단계의 제2 서브 사이클의 비율을 조절하는 방식을 통하여, 상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금에 포함된 상기 제1 전이금속, 상기 제2 전이금속, 및 상기 칼코겐의 조성비를 조절할 수 있다.
- [0018] 본 실시예의 다른 측면에 의하면, 제1 전이금속, 제2 전이금속, 및 칼코겐을 포함하는 전이금속 칼코겐 화합물

합금, 및 상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금에 형성된 전극을 포함하는 가스 센서를 제공한다.

- [0019] 상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금은, 제1 서브 사이클 증착 단계 및 제2 서브 사이클 증착 단계의 비율을 조절 한 슈퍼 사이클에 따른 원자층 증착법을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0020] 상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금의 두께는, 상기 슈퍼 사이클의 개수를 조절하는 방식을 통하여 조절될 수 있다.
- [0021] 상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금의 조성비는, 상기 제1 서브 사이클 증착 단계의 제1 서브 사이클과 상기 제2 서브 사이클 증착 단계의 제2 서브 사이클의 비율을 조절하는 방식을 통하여 조절될 수 있다.
- [0022] 상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금은 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 주석(Sn), 레늄(Re), 납(Pd), 백금(Pt)으로 이루어진 군에서 선택된 2 개의 전이금속과 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te)으로 이루어진 군에서 선택된 물질이 합성된 합금일 수 있다.
- [0023] 상기 전이금속 칼코겐 화합물 합금은 측정 gas와 반응한 후 상온에서 100% 회복할 수 있다.

### 발명의 효과

- [0024] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명의 실시예들에 의하면, 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition, ALD)을 이용하여 형성된 두 종류의 전이금속을 포함하는 반도체성 전이금속 칼코겐 화합물 합금이 적용된 가스 센서가 측정 gas와 반응한 후 상온에서 가스 센서를 100% 회복시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0025] 여기에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급된다.

### 도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서의 제조 방법에서 전이금속 칼코겐 화합물 합금 형성 단계를 예시한 흐름도이다.
- 도 2 및 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서의 제조 방법에서  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금 형성 단계를 예시한 흐름도이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서의 제조 방법을 예시한 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 다른 실시예에 따른 가스 센서를 예시한 도면이다.
- 도 6은 ALD 공정으로 형성된  $MoS_2$ 의 표면 및 층수를 예시한 도면이다.
- 도 7은 ALD 공정으로 형성된  $MoS_2$ 의 라만 분석 결과를 예시한 도면이다.
- 도 8은 ALD 공정으로 형성된  $WS_2$ 의 표면 및 층수를 예시한 도면이다.
- 도 9는 ALD 공정으로 형성된  $WS_2$ 의 라만 분석 결과를 예시한 도면이다.
- 도 10은 본 발명의 다른 실시예에 따른 가스 센서에 적용 가능한  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금의 ALD 공정 온도를 예시한 도면이다.
- 도 11은 ALD 공정으로 형성된  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금의 표면 및 층수를 예시한 도면이다.
- 도 12는 ALD 공정으로 형성된  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금의 라만 분석 결과를 예시한 도면이다.
- 도 13은 ALD 공정으로 형성된  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금의 XPS 분석 결과를 예시한 도면이다.
- 도 14는 ALD 공정으로 형성된  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금의 조성비를 예시한 도면이다.
- 도 15는 가스 센서 성능 측정 시스템을 예시한 도면이다.
- 도 16은 ALD 공정으로 형성된  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금 기반의 가스 센서의 반응도를 예시한 도면이다.

도 17은 ALD 공정으로 형성된  $\text{MoS}_2$  및  $\text{WS}_2$  기반의 가스 센서의 회복도를 예시한 도면이다.

도 18은 ALD 공정으로 형성된  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  합금 기반의 가스 센서의 회복도를 예시한 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기능에 대하여 이 분야의 기술자에게 자명한 사항으로서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략하고, 본 발명의 일부 실시예들을 예시적인 도면을 통해 상세하게 설명한다.
- [0028] 전이금속 칼코겐 화합물(Transition Metal Dichalcogenide, TMD)는 반응성(Response), 선택성(Selectivity), 안정성(Stability) 측면에서 우수한 장점이 있으나 회복성(Recovery) 측면에서 제한되는 문제를 해결하기 위해서, 본 실시예에 따른 가스 센서는 반도체 특성을 가지는 전이금속 칼코겐 화합물 합금을 합성하여, 단일 소재로 구현된 가스 센서보다 회복 성질을 향상시킨다.
- [0029] 전이금속 칼코겐 화합물 합금(Transition Metal Dichalcogenide Alloy)은 결함을 억제하고 칼코겐 공공을 집중화할 수 있다. 전이금속 칼코겐 화합물 합금에서는 단일 소재 전이금속 칼코겐 화합물보다 결함(Defect) 또는 공공(Vacancy)이 적게 분포하므로 반응 후 회복 성질을 향상시킬 수 있다.
- [0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서의 제조 방법에서 전이금속 칼코겐 화합물 합금 형성 단계를 예시한 흐름도이다. 도 2 및 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서의 제조 방법에서  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  합금 형성 단계를 예시한 흐름도이고, 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서의 제조 방법을 예시한 도면이다.
- [0031] 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition, ALD) 공정은 막의 얇은 두께와 신뢰성을 동시에 만족시킬 수 있는 공정이다. ALD 공정은 입력 소스들을 순서에 맞추어 차례로 공급하여 단위자층 두께 조절이 가능한 공정이다.
- [0032] ALD 공정은 흡착 방식으로, 챔버나 트렌치의 벽면에도 잘 달라붙는다. 1차 소스(예컨대, 전구체)를 챔버에 넣으면 먼저 표면에 흡착이 일어나고, 이후 다른 종류의 2차 소스(예컨대, 반응체)를 넣으면 1차 흡착된 물질과 화학적 치환이 일어나서 최종적으로 신규 물질 막이 생성된다. 결국 하나의 층만 표면에 흡착된다. 퍼지(Purge) 과정에서 사용되는 가스는 아르곤(Ar), 질소( $\text{N}_2$ ) 등의 비활성 가스가 사용될 수 있다.
- [0033] 원자층 증착법을 이용한 가스 센서의 제조 방법은 제1 전이금속, 제2 전이금속, 및 칼코겐을 포함하는 전이금속 칼코겐 화합물 합금을 형성하는 단계 및 전이금속 칼코겐 화합물 합금에 전극을 증착하는 단계를 포함한다.
- [0034] 전이금속 칼코겐 화합물 합금을 형성하는 단계는 제1 서브 사이클 증착 단계 및 제2 서브 사이클 증착 단계의 비율을 조절한 슈퍼 사이클을 거쳐서 전이금속 칼코겐 화합물 합금을 형성한다. 가스 센서의 제조 방법은 원자층 증착법을 이용하여 저온(300 °C 이하)에서 전이금속 칼코겐 화합물 합금을 형성할 수 있다.
- [0035] 제1 서브 사이클 증착 단계는 제1 서브 사이클에서 제1 전이금속을 포함하는 제1 전구체와 칼코겐을 포함하는 반응체를 기반으로 원자층 증착법을 이용하여 제1 전이금속 칼코겐 물질을 합성할 수 있다. 제1 전이금속은 몰리브데넘(Mo), 텅스텐(W), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 주석(Sn), 레늄(Re), 납(Pd), 백금(Pt)으로 이루어진 군에서 상이하게 선택된 전이금속일 수 있고, 칼코겐은 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te)으로 이루어진 군에서 선택된 물질일 수 있다.
- [0036] 제1 서브 사이클에서 챔버에 제1 전구체를 공급하는 단계(S110), 퍼지 단계, 챔버에 반응체를 공급하는 단계(S120), 퍼지 단계, 반복 횟수가 제1 기준 횟수(m)를 비교하는 단계(S130)를 수행한다. 반복 횟수가 제1 기준 횟수(m)를 넘으면 제1 서브 사이클에서 제2 사이클로 넘어간다.
- [0037] 제2 서브 사이클 증착 단계는 제2 서브 사이클에서 제2 전이금속을 포함하는 제2 전구체와 칼코겐을 포함하는 반응체를 기반으로 원자층 증착법을 이용하여 제2 전이금속 칼코겐 물질을 합성할 수 있다. 제2 전이금속은 몰리브데넘(Mo), 텅스텐(W), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 주석(Sn), 레늄(Re), 납(Pd), 백금(Pt)으로 이루어진 군에서 상이하게 선택된 전이금속일 수 있고, 칼코겐은 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te)으로 이루어진 군에서 선택된 물질일 수 있다.
- [0038] 제2 서브 사이클에서 챔버에 제2 전구체를 공급하는 단계(S210), 퍼지 단계, 챔버에 반응체를 공급하는 단계(S220), 퍼지 단계, 반복 횟수가 제2 기준 횟수(n)를 비교하는 단계(S230)를 수행한다. 반복 횟수가 제2 기준 횟수(n)를 넘으면 슈퍼 사이클을 비교하는 단계(S310)를 수행한다.



- [0039] 반복 횟수가 제3 기준 횟수를 넘지 않으면 제1 서브 사이클을 다시 수행한다. 반복 횟수가 제3 기준 횟수를 넘으면 제2 사이클을 종료한다.
- [0040] 슈퍼 사이클을 거쳐 합성된 전이금속 칼코겐 화합물 합금은 몰리브데넘(Mo), 텅스텐(W), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 주석(Sn), 레늄(Re), 납(Pd), 백금(Pt)으로 이루어진 군에서 선택된 2 개의 전이금속과 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te)으로 이루어진 군에서 선택된 물질이 합성된 합금일 수 있다.
- [0041] 전이금속 칼코겐 화합물 합금에 전극을 증착하는 단계에서 새도우 마스크(Shadow Mask)를 이용하면 진공 증착 과정에서 발생하는 새도우 효과(Shadow Effect)에 영향을 받지 않고 미세 패턴을 증착하여 제작할 수 있다.
- [0042] 도 5는 본 발명의 다른 실시예에 따른 가스 센서를 예시한 도면이다.
- [0043] 본 실시예에 따른 가스 센서(1)는 제1 전이금속, 제2 전이금속, 및 칼코겐을 포함하는 전이금속 칼코겐 화합물 합금(10), 및 전이금속 칼코겐 화합물 합금에 형성된 전극(20)을 포함한다.
- [0044] 전이금속 칼코겐 화합물 합금(10)은 전도층 역할을 한다.
- [0045] 전극에서 전도층으로의 캐리어의 변동량이 클수록 가스에 대한 반응도가 증가한다. 캐리어는 정공 또는 전하일 수 있다. 전극은 소스 전극 및 드레인 전극을 형성할 수 있으며, Au, Ag, Pd, Pt, Mn, Fe, Ni, Co, Ti 등의 금속이나 유기물질 등의 전도성 물질 등으로 구현될 수 있다.
- [0046] 전이금속 칼코겐 화합물 합금(10)은 기판에 형성될 수 있다. 기판은 실리콘(Si)뿐만 아니라 실리콘 다이옥사이드(Silicone Dioxide, SiO<sub>2</sub>), 유리 등의 다양한 강성기판 및 폴리이미드(Polyimide, PI), 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane, PDMS), 에코플렉스(Ecoflex), 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethyleneterephthalate, PET), 폴리스티렌(Polystyrene, PS), 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC), 폴리비스페놀 A(Polybisphenol A), 폴리에틸렌(Polyethylene) 등과 같은 유연 기판, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 두 개 이상의 층이 중첩된 형태로 구현될 수도 있다.
- [0047] 전이금속 칼코겐 화합물 합금(10)은 몰리브데넘(Mo), 텅스텐(W), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 주석(Sn), 레늄(Re), 납(Pd), 백금(Pt)으로 이루어진 군에서 선택된 2 개의 전이금속과 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te)으로 이루어진 군에서 선택된 물질이 합성된 합금(Alloy)일 수 있다.
- [0048] 전이금속 칼코겐 화합물 합금(10)은 제1 서브 사이클 증착 단계 및 제2 서브 사이클 증착 단계의 비율을 조절한 슈퍼 사이클에 따른 원자층 증착법을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0049] 전이금속 칼코겐 화합물 합금의 두께는 슈퍼 사이클의 개수를 조절하는 방식을 통하여 조절될 수 있다.
- [0050] 전이금속 칼코겐 화합물 합금의 조성비는 제1 서브 사이클 증착 단계의 제1 서브 사이클과 제2 서브 사이클 증착 단계의 제2 서브 사이클의 비율을 조절하는 방식을 통하여 조절될 수 있다.
- [0051] 전이금속 칼코겐 화합물 합금은 측정 gas와 반응한 후 상온에서 100% 회복할 수 있다.
- [0052] 실험 환경에서 튜브형의 진공장비를 이용하여 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition, ALD)을 통해 MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>S<sub>2</sub> 합금을 합성하였다. 전구체(Precursor)로는 Mo(CO)<sub>6</sub>, W(CO)<sub>6</sub>를 사용하였고, 반응체(Reactant)로는 H<sub>2</sub>S 가스를 사용하였다. 퍼징 gas로 Ar을 사용하였으며 진공도는 10<sup>-2</sup> ~ 10 Torr 범위 내에서 공정을 진행하였다. 전구체 온도는 25 ~ 35 °C에서 실험을 진행하였다. 상온에서 증기 압력(Vapor Pressure)이 충분하므로, 전구체 온도가 상온 범주이다. 합성 공정 온도 범위는 170 ~ 290 °C에서 진행되었으며 기판은 SiO<sub>2</sub>를 이용하였다.
- [0053] 합성된 MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>S<sub>2</sub> 합금은 새도우 마스크를 이용하여 패턴 모양을 형성하였고, 진공 증착(Evaporator)을 이용하여 전극을 증착하였다.
- [0054] 도 6은 ALD 공정으로 형성된 MoS<sub>2</sub>의 표면 및 층수를 예시한 도면이다.
- [0055] AFM(Atomic Force Microscope)을 이용하여 ALD 공정으로 합성한 MoS<sub>2</sub>가 층수 조절됨을 확인할 수 있다. (공정 온도: 200 °C)
- [0056] 도 7은 ALD 공정으로 형성된 MoS<sub>2</sub>의 라만 분석 결과를 예시한 도면이다.
- [0057] 라만 분광법을 통하여 층수별 차이를 확인한 결과, ALD 사이클 수가 증가할수록 두 피크 사이의 거리가 증가하



는 것을 확인할 수 있다. 이는 AFM 결과 일치하는 경향성을 나타낸다.

[0058] 도 8은 ALD 공정으로 형성된  $WS_2$ 의 표면 및 층수를 예시한 도면이다.

[0059] AFM(Atomic Force Microscope)을 이용하여 ALD 공정으로 합성한  $WS_2$ 가 층수 조절됨을 확인하였다. (공정 온도: 290 °C)

[0060] 도 9는 ALD 공정으로 형성된  $WS_2$ 의 라만 분석 결과를 예시한 도면이다.

[0061] 라만 분광법을 통하여 층수별 차이를 확인한 결과, ALD 사이클 수가 증가할수록 두 피크 사이의 거리가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 AFM 결과 일치하는 경향성을 나타낸다.

[0062] 도 10은 본 발명의 다른 실시예에 따른 가스 센서에 적용 가능한  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금의 ALD 공정 온도를 예시한 도면이다.

[0063] 전이금속 칼코겐 화합물 합금을 형성하는 단계는, (i) 제1 서브 사이클 증착 단계에서 상기 제1 전이금속과 상기 칼코겐을 합성하는 공정 온도 범위와 (ii) 제2 서브 사이클 증착 단계에서 제2 전이금속과 상기 칼코겐을 합성하는 공정 온도 범위 중에서 공통된 공정 온도 범위를 전이금속 칼코겐 화합물 합금의 공정 온도로 설정할 수 있다.

[0064] 예를 들면,  $WS_2$ 는 공정 온도 270 °C에서는 합성되지 않았고 공정온도 290 °C에서 합성이 되었다.  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금을 합성하기 위해서  $MoS_2$ 와  $WS_2$ 의 공정 온도를 일치시켜 290 °C를 합금 형성을 위한 공정 온도로 설정한다.

[0065] 도 11은 ALD 공정으로 형성된  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금의 표면 및 층수를 예시한 도면이다.

[0066] 전이금속 칼코겐 화합물 합금을 형성하는 단계는 슈퍼 사이클의 개수를 조절하는 방식을 통하여, 전이금속 칼코겐 화합물 합금의 두께를 조절할 수 있다.

[0067] 예를 들면, 슈퍼사이클 ALD 공정을 통해  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금을 합성할 수 있고, 슈퍼사이클 비율을 조절하여 합성된  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금의 층수를 조절할 수 있다.

[0068] 도 12는 ALD 공정으로 형성된  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금의 라만 분석 결과를 예시한 도면이고, 도 13은 ALD 공정으로 형성된  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금의 XPS 분석 결과를 예시한 도면이고, 도 14는 ALD 공정으로 형성된  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금의 조성비를 예시한 도면이다.

[0069] 전이금속 칼코겐 화합물 합금을 형성하는 단계는, 제1 서브 사이클 증착 단계의 제1 서브 사이클과 제2 서브 사이클 증착 단계의 제2 서브 사이클의 비율을 조절하는 방식을 통하여, 전이금속 칼코겐 화합물 합금에 포함된 제1 전이금속, 제2 전이금속, 및 칼코겐의 조성비를 조절할 수 있다.

[0070] 라만을 통해 합성된 박막의 피크 변화를 관찰한 결과, 슈퍼사이클 ALD를 통해  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금의 조성비가 조절되었음을 확인할 수 있다.

[0071] XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 통해 합성된 박막의 조성비를 분석한 결과,  $WS_2:MoS_2$ 의 비율이 6:1일 때  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금의 W 조성비가 약 0.8 (80%),  $WS_2:MoS_2$ 의 비율이 4:1일 때  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금의 W 조성비가 약 0.65 (65%),  $WS_2:MoS_2$ 의 비율이 2:1일 때  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금의 W 조성비가 약 0.5 (50%)를 갖는 합금이 합성되었음을 확인할 수 있다.

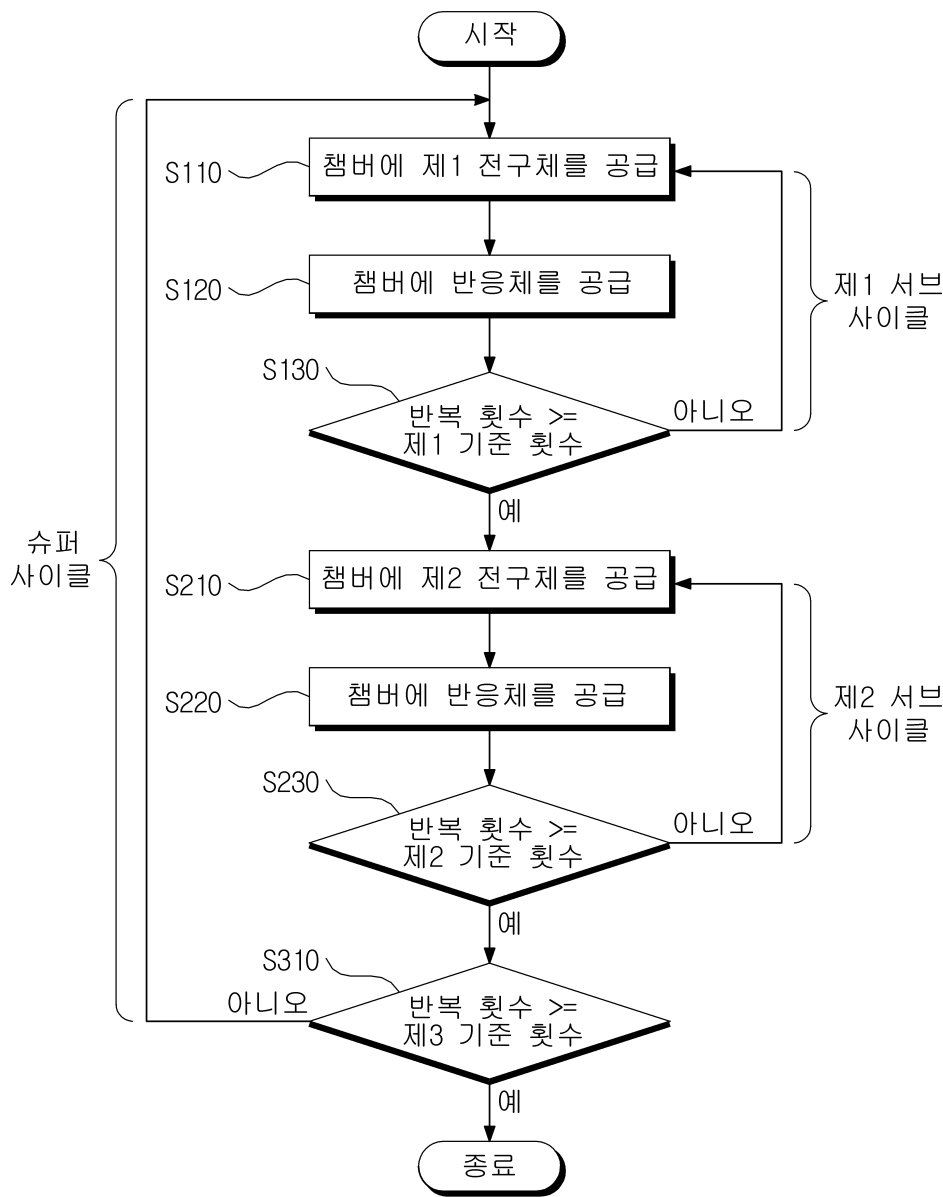
[0072] 도 15는 가스 센서 성능 측정 시스템을 예시한 도면이고, 도 16은 ALD 공정으로 형성된  $Mo_{1-x}W_xS_2$  합금 기반의 가스 센서의 반응도를 예시한 도면이다.

[0073] 계측기 모델 Keithley 2400을 이용하여 진행되었으며 센서를 구동하기 위한 전압을 나타내는 바이어스 전압(Biasing Voltage)으로 1V를 사용하였다. 측정 가스의 농도를 조절하기 위해서  $N_2$ 를 희석 가스로 사용하였으며, 반응 가스를 퍼징(Purging)할 시에도  $N_2$ 를 사용하였다. 가스 센서의 측정은 상온에서 약 30 %의 상대습도 조건에서 측정되었다.

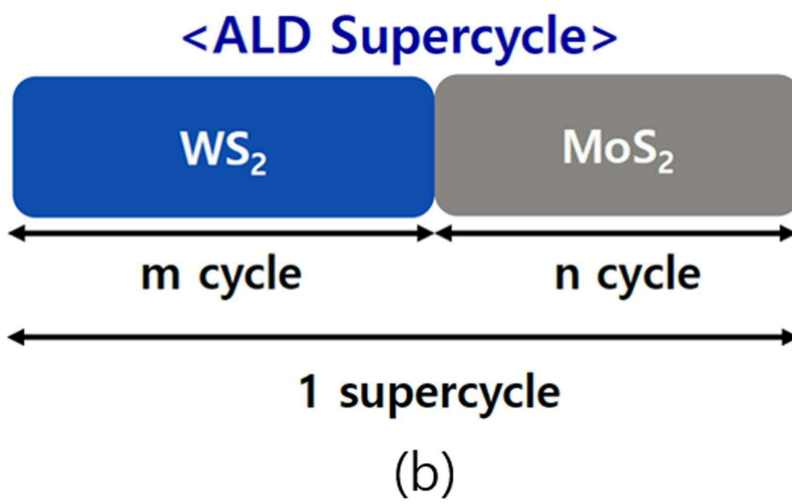
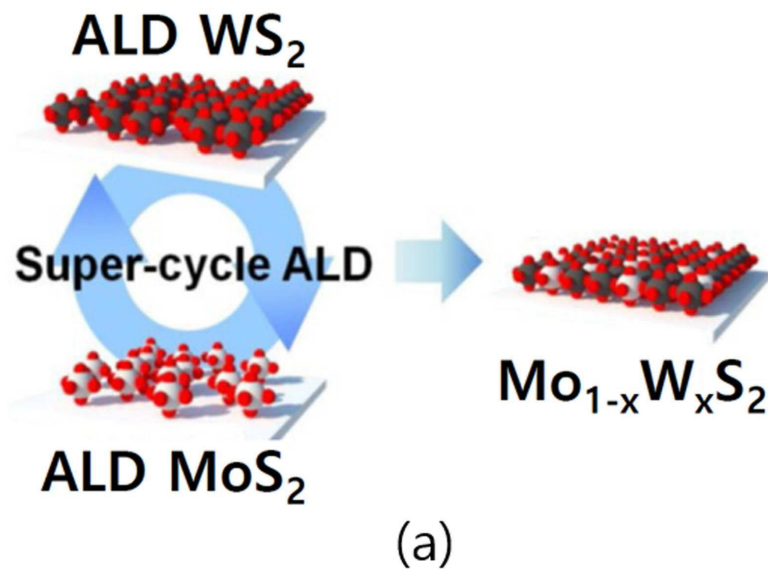
- [0074] ALD 공정으로 합성한  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  합금 박막을 사용하여 가스 센서를 제작하고  $\text{NO}_2$  10 ppm에 대하여 성능을 확인하였다. 제작된 가스 센서 모두  $\text{NO}_2$ 에 대하여 P형 전도성을 나타내었다.
- [0075] 도 17은 ALD 공정으로 형성된  $\text{MoS}_2$  및  $\text{WS}_2$  기반의 가스 센서의 회복도를 예시한 도면이다.
- [0076] 가스에 대한 반응 후 회복성을 비교하기 위해 충분한 시간 (90분 이상) 동안  $\text{N}_2$  퍼징을 진행한 결과, 단일 소재  $\text{MoS}_2$  및  $\text{WS}_2$ 를 이용한 가스 센서는 회복이 잘 되지 않는 것을 확인할 수 있다. 반응 속도도  $\text{MoS}_2$ 는 약 30분,  $\text{WS}_2$ 는 약 120분으로 느린 것을 알 수 있다.
- [0077] 도 18은 ALD 공정으로 형성된  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  합금 기반의 가스 센서의 회복도를 예시한 도면이다.
- [0078] ALD로 합성한  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  합금 기반 가스 센서의 회복성은 100 %가 되는 것을 확인할 수 있다. 반응 속도도 약 20분 정도로 향상시킬 수 있다.
- [0079] 2D TMD 가스 센서는 상온에서 동작 가능하므로 산화물 기반의 가스 센서를 대체할 수 있고, 본 실시예에 따른 2D TMD 합금을 이용한 가스 센서는 상온에서 100 % 회복이 가능하다.
- [0080]  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  기반의 전이금속 칼코겐 화합물 합금 이외에도 다양한 전이금속 화합물 단일소재( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{WTe}_2$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{HfS}_2$ ,  $\text{ZrS}_2$ ,  $\text{PtSe}_2$ ,  $\text{PtS}_2$ ,  $\text{ReS}_2$ ,  $\text{ReSe}_2$  등)의 합금( $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ ,  $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Te}_2$ ,  $\text{Mo}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_2$ ,  $\text{Mo}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_2$ ,  $\text{Mo}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}_2$  등)을 통하여서도 유사한 결과가 도출될 수 있다.
- [0081] 전이금속 칼코겐 화합물 합금 가스 센서는  $\text{NO}_2$  가스 이외의 다양한 가스에 대한 회복도를 향상시키는 데 적용할 수 있다.
- [0082] 또 다른 실시예에 따른 가스 감지 장치는 전원, 제어부 및 가스 센서를 포함할 수 있다.
- [0083] 전원은 각 구성 요소가 구동할 수 있도록 전기를 공급한다.
- [0084] 제어부는 마이크로프로세서, 아날로그 디지털 컨버터 등을 포함하며, 가스 센서의 전극으로부터 검출된 전기 신호의 세기를 측정하고, 전기 신호의 세기를 기준치와 비교한 결과에 따라 가스 감지 여부를 출력한다. 전기 신호는 전류 또는 전압 신호이다. 제어부는 전류 또는 전압에 관한 관계식에 따라 저항을 계산할 수 있다.
- [0085] 가스 센서는 전원에 연결되며, 다른 실시예에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 합금을 포함하는 가스 센서가 적용된다.
- [0086] 가스 감지 장치는 하드웨어, 펌웨어, 소프트웨어 또는 이들의 조합에 의해 로직회로 내에서 구현될 수 있고, 범용 또는 특정 목적 컴퓨터를 이용하여 구현될 수도 있다. 장치는 고정배선형(Hardwired) 기기, 필드 프로그램 가능한 게이트 어레이(Field Programmable Gate Array, FPGA), 주문형 반도체(Application Specific Integrated Circuit, ASIC) 등을 이용하여 구현될 수 있다. 또한, 장치는 하나 이상의 프로세서 및 컨트롤러를 포함한 시스템온칩(System on Chip, SoC)으로 구현될 수 있다.
- [0087] 가스 감지 장치는 하드웨어적 요소가 마련된 컴퓨팅 디바이스에 소프트웨어, 하드웨어, 또는 이들의 조합하는 형태로 탑재될 수 있다. 컴퓨팅 디바이스는 각종 기기 또는 유무선 통신망과 통신을 수행하기 위한 통신 모듈 등의 통신 장치, 프로그램을 실행하기 위한 데이터를 저장하는 메모리, 프로그램을 실행하여 연산 및 명령하기 위한 마이크로프로세서 등을 전부 또는 일부 포함한 다양한 장치를 의미할 수 있다.
- [0088] 도 1에서는 각각의 과정을 순차적으로 실행하는 것으로 기재하고 있으나 이는 예시적으로 설명한 것에 불과하고, 이 분야의 기술자라면 본 발명의 실시예의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 도 1에 기재된 순서를 변경하거나 일부 과정을 생략하여 실행하거나, 또는 하나 이상의 과정을 병렬적으로 실행하거나 다른 과정을 추가하는 것으로 다양하게 수정 및 변형하여 적용 가능할 것이다.
- [0089] 본 실시예들은 본 실시예의 기술 사상을 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 실시예의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 실시예의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 실시예의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

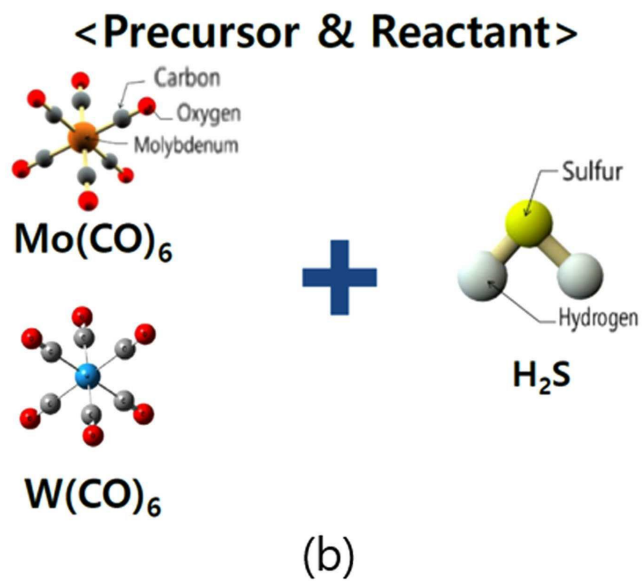
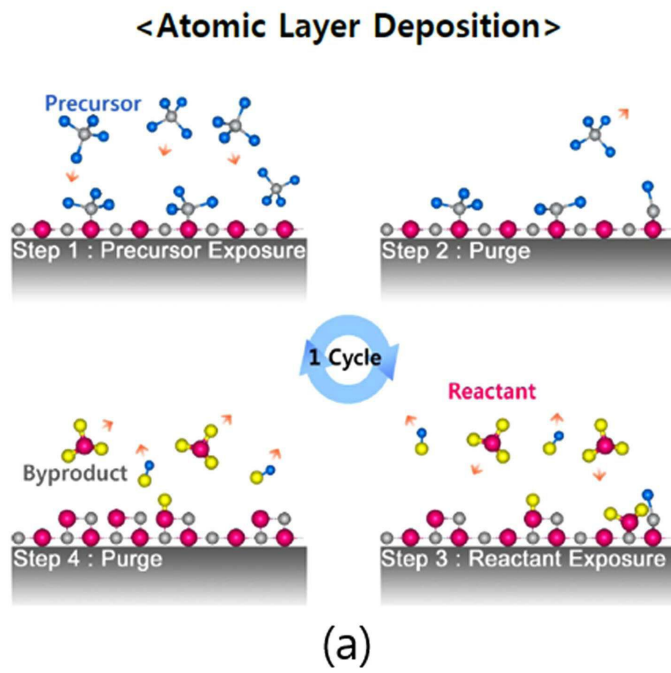
도면1



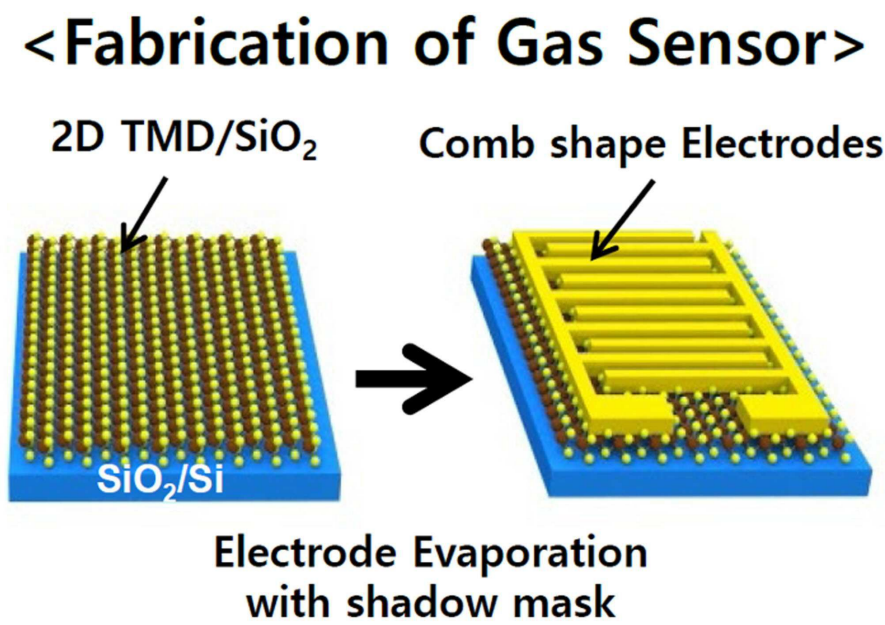
도면2



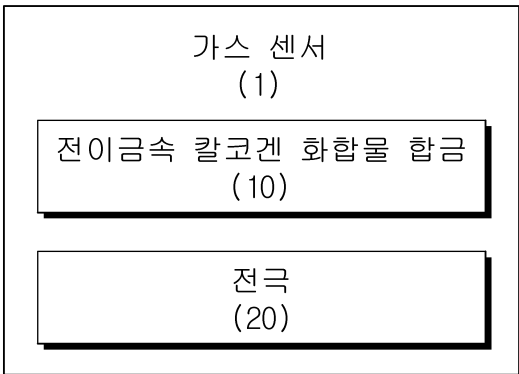
도면3



도면4

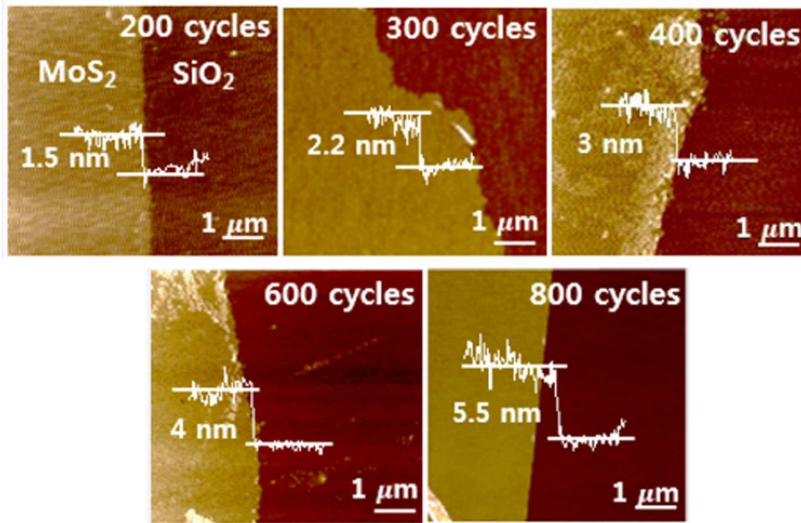


도면5



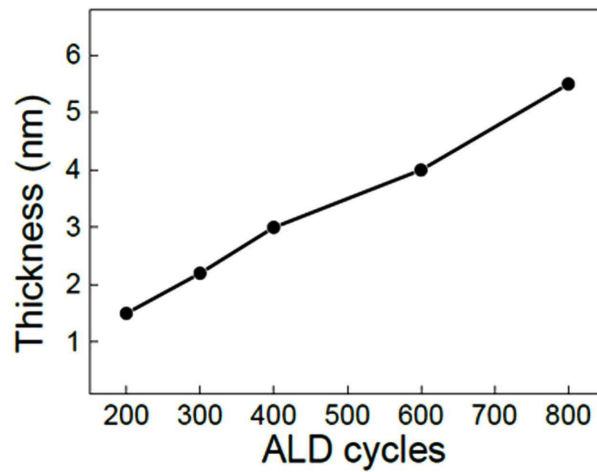
도면6

### <Atomic Force Microscopy>



(a)

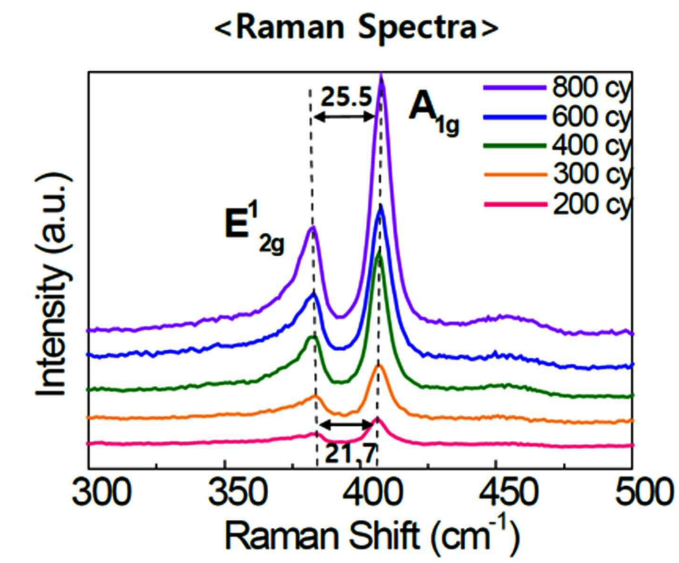
### <Thickness of MoS<sub>2</sub>>



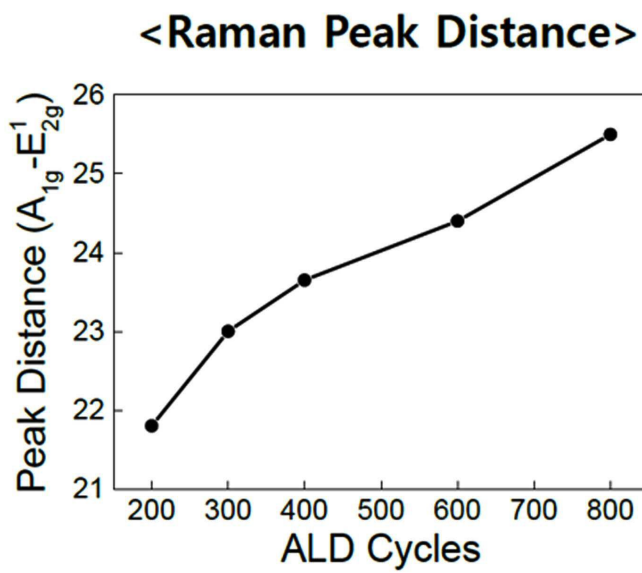
(b)



도면7



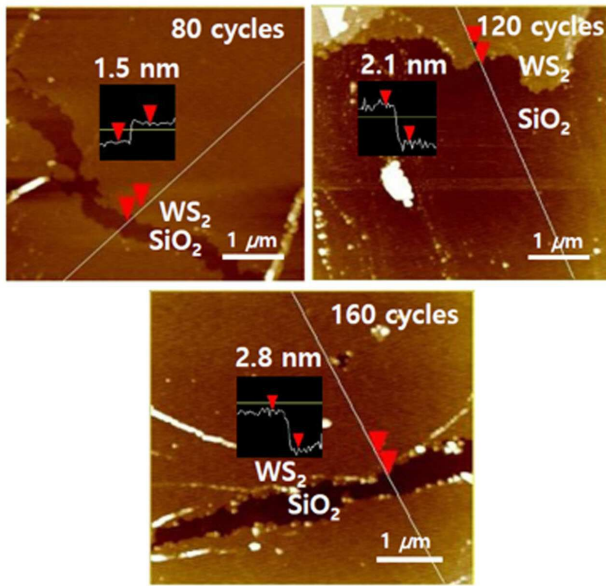
(a)



(b)

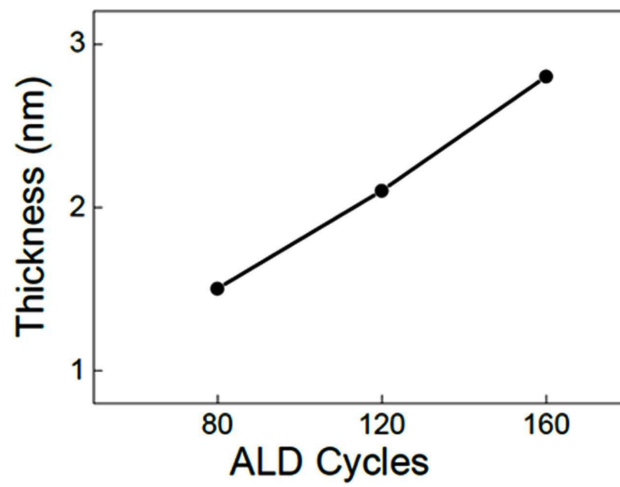
도면8

### <Atomic Force Microscopy>



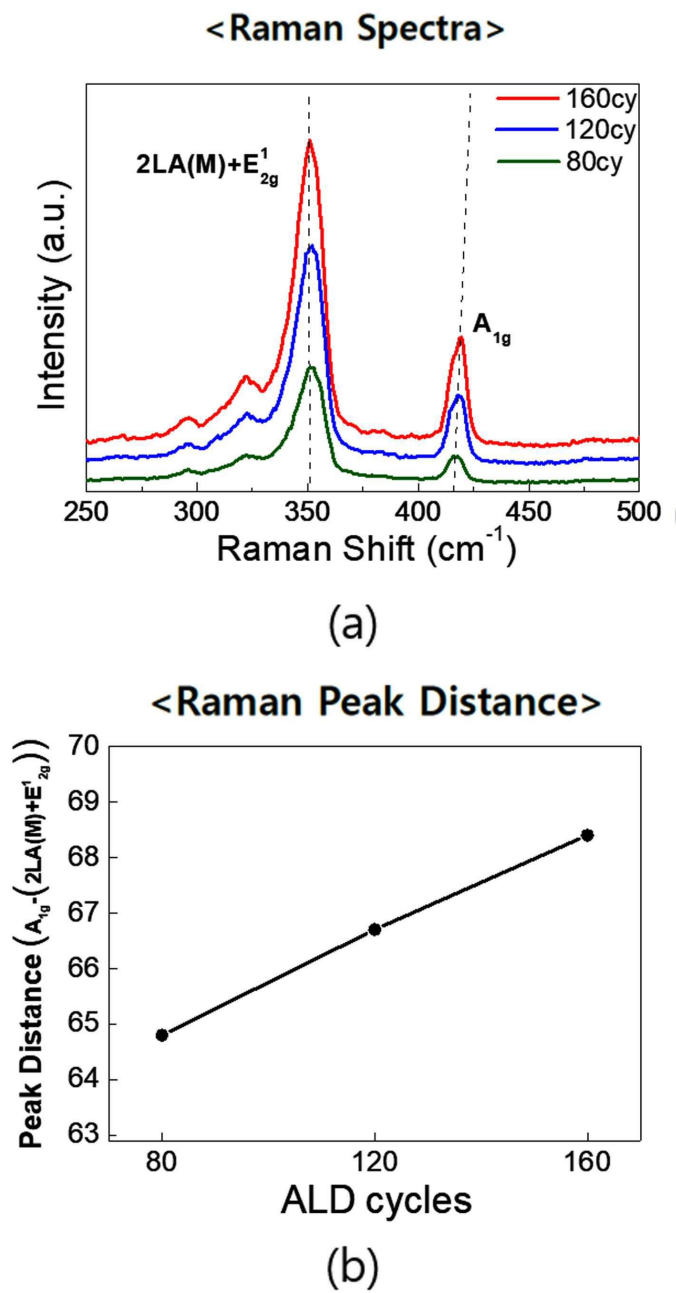
(a)

### <Thickness of $\text{WS}_2$ >

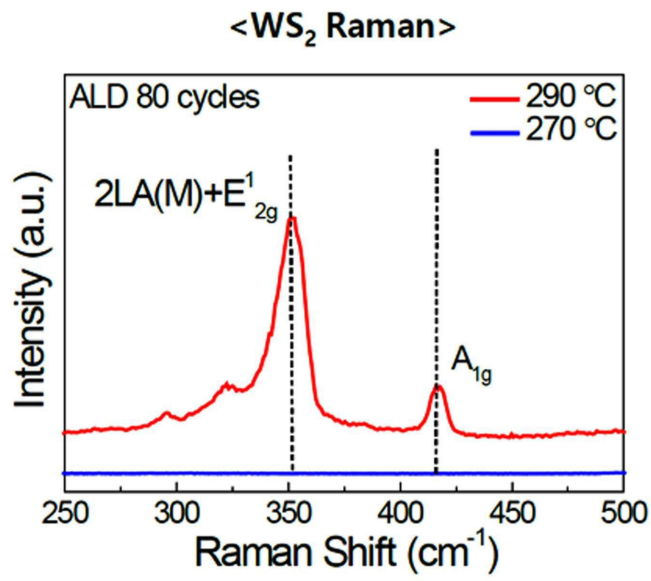


(b)

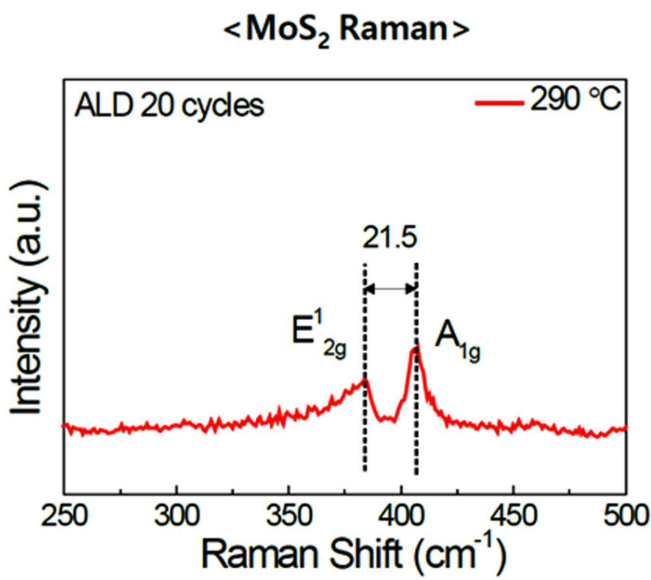
도면9



도면10



(a)



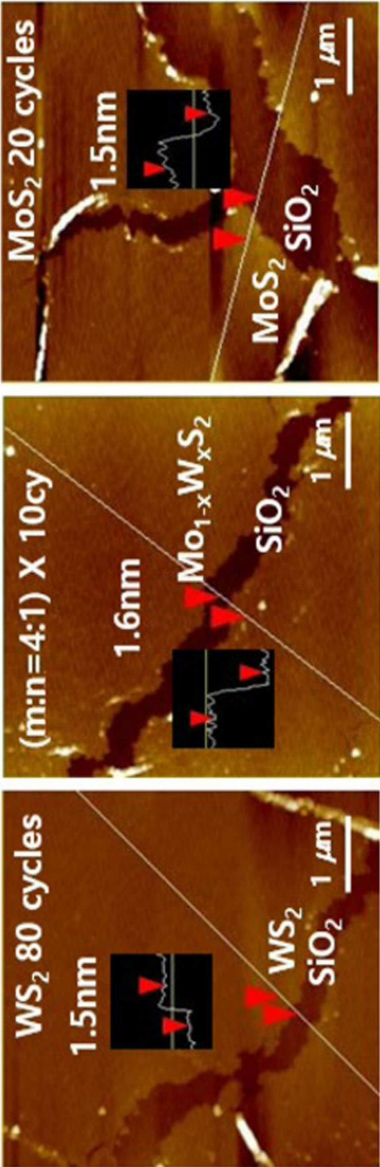
(b)

<ALD Supercycle>

One super-cycle		# of super-cycle	Thickness (AFM)
m (WS <sub>2</sub> )	n (MoS <sub>2</sub> )		
1	-	80 cy	1.5nm
6	1	8 cy	-
4	1	10 cy	1.6nm
2	1	13 cy	-
-	1	20 cy	1.5nm

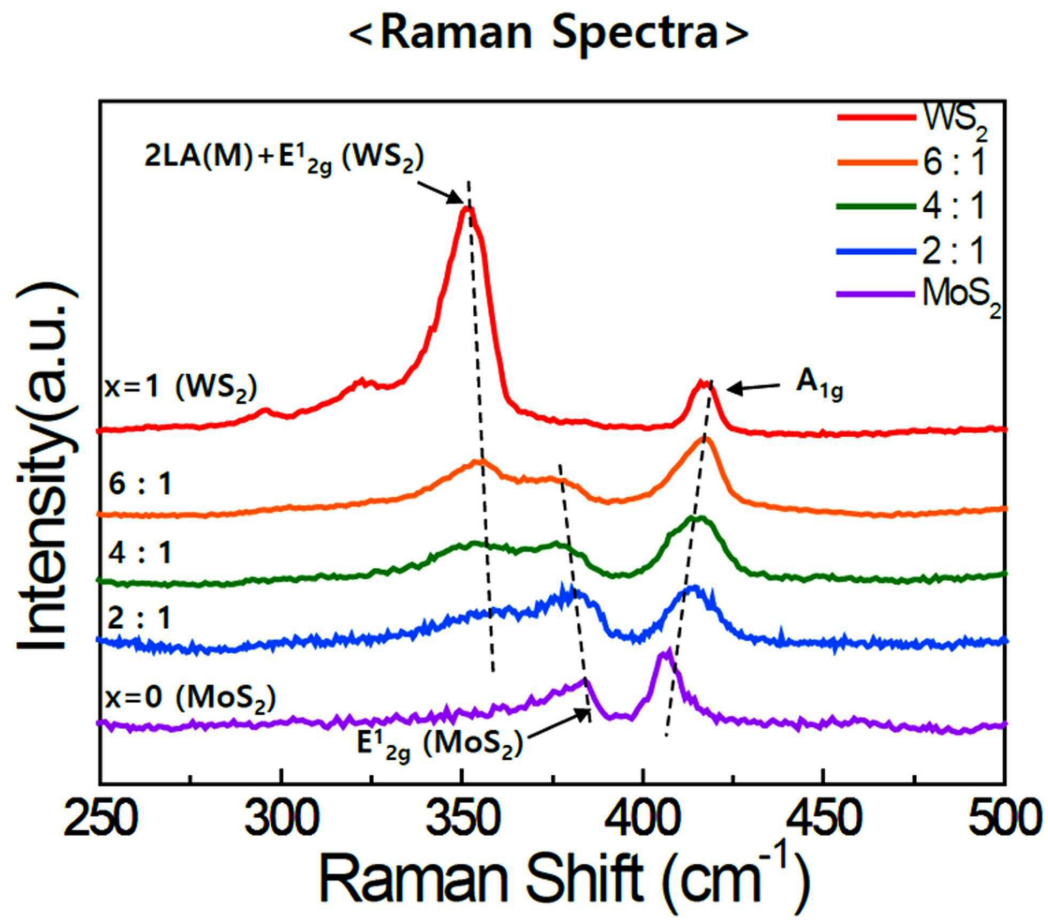
(a)

<AFM>

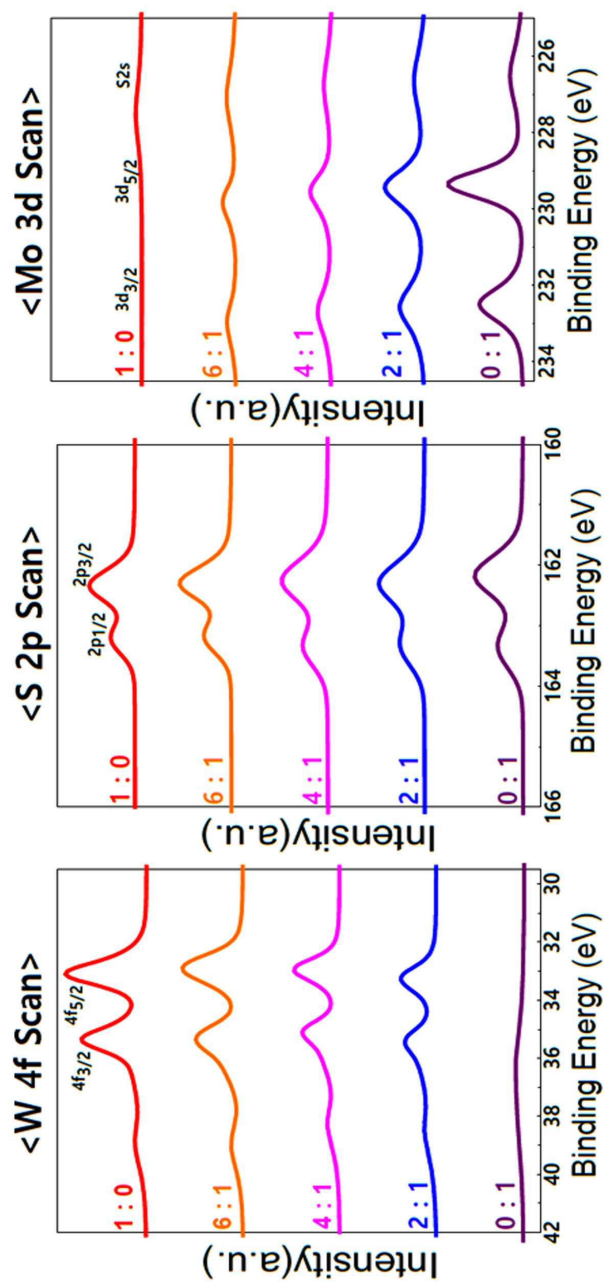


(b)

도면12



도면13

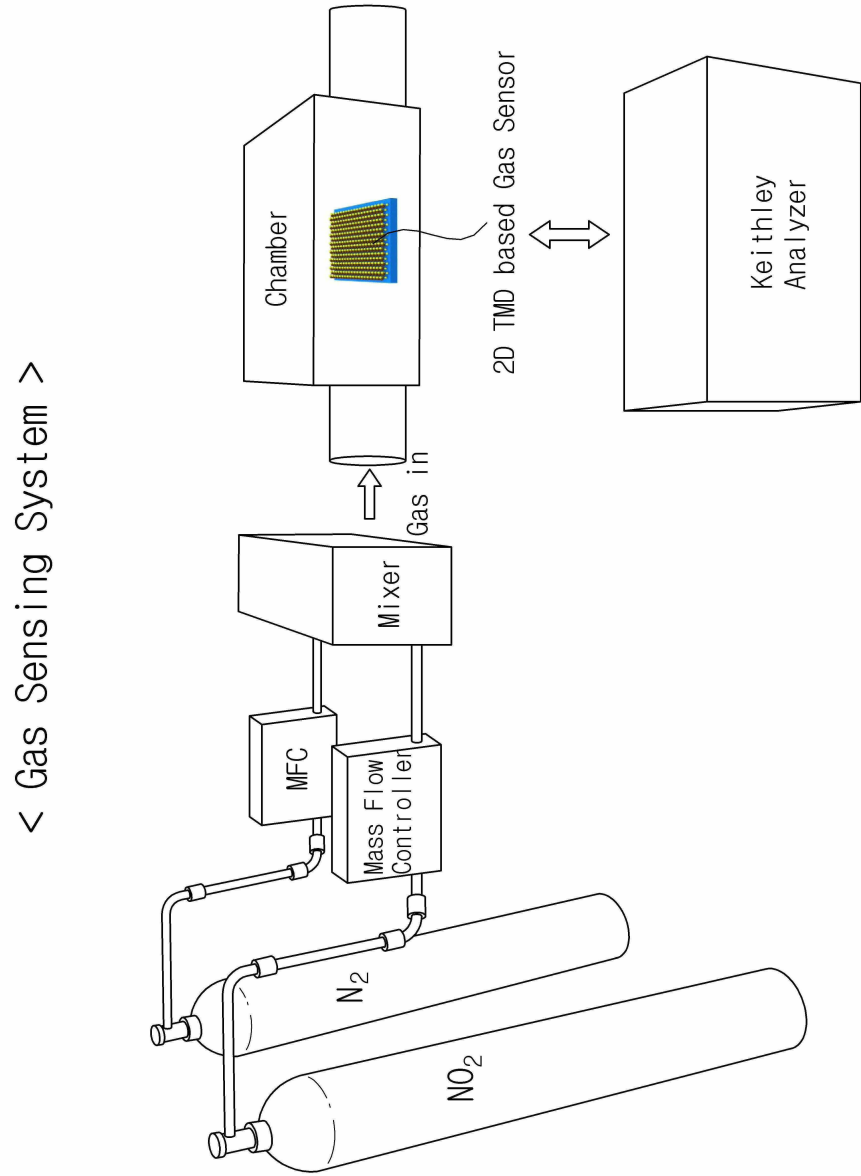




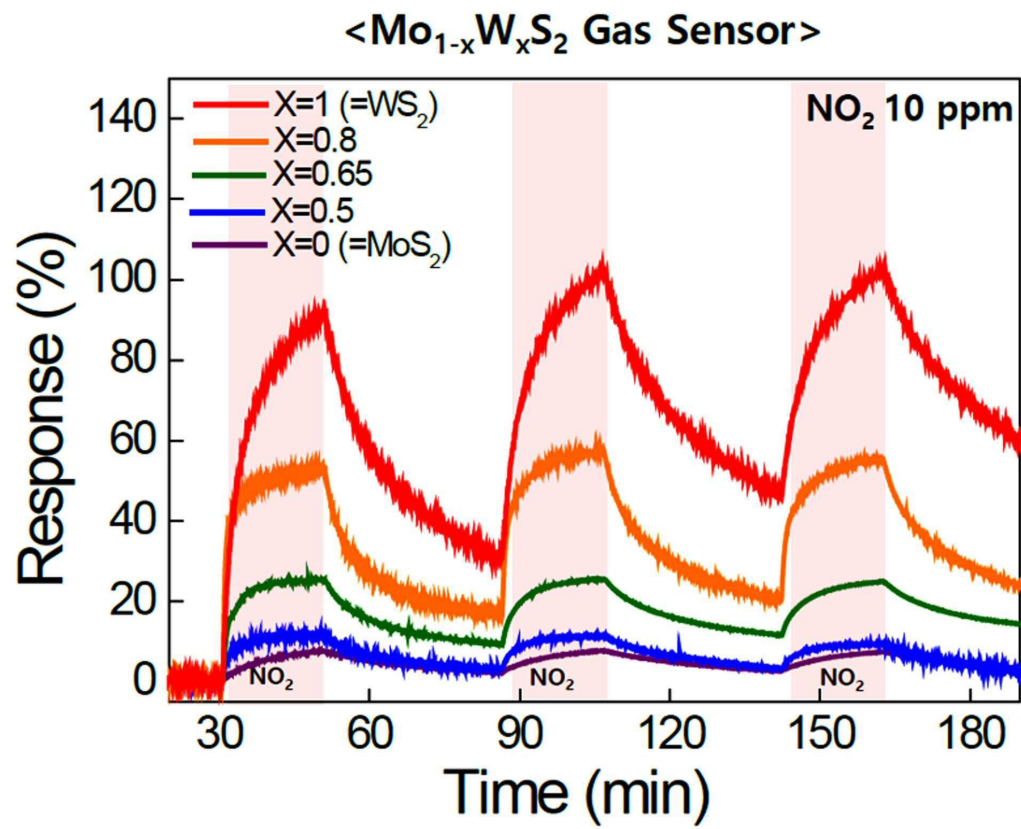
도면14

m : n (WS <sub>2</sub> : MoS <sub>2</sub> )	Compo. W (%)	Compo. S (%)	Compo. Mo (%)	x value in Mo <sub>1-x</sub> W <sub>x</sub> S <sub>2</sub>
1 : 0 (WS <sub>2</sub> )	33.6 %	66.4 %	0	1
6 : 1	26.2 %	67.2 %	6.6 %	0.8
4 : 1	21.3 %	67.3 %	11.4 %	0.65
2 : 1	16.8 %	66.8 %	16.4 %	0.5
0 : 1 (MoS <sub>2</sub> )	0	65.7 %	34.3 %	0

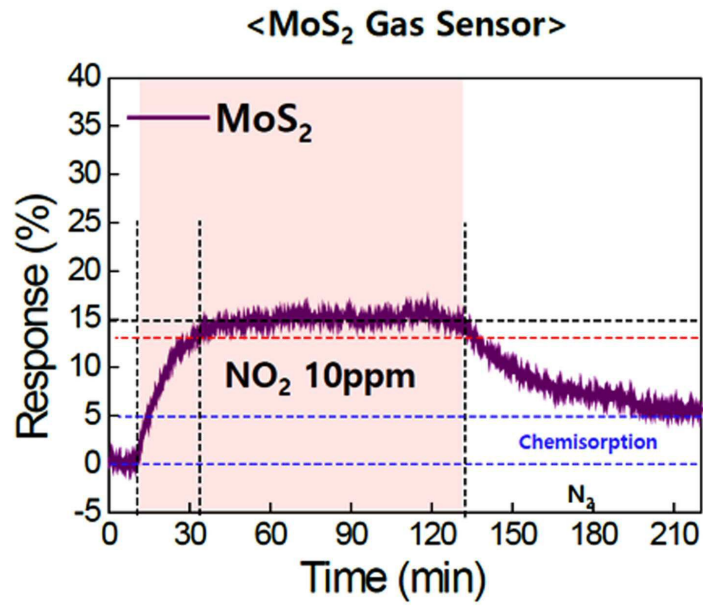
도면15



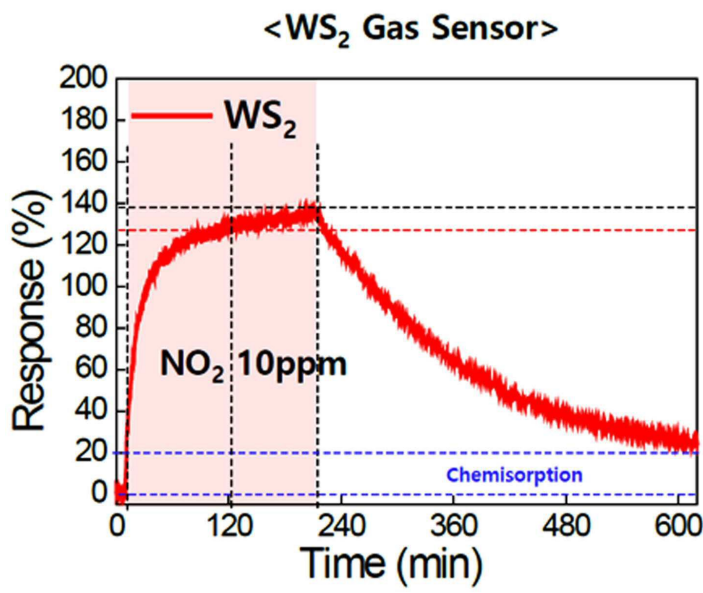
도면16



도면17

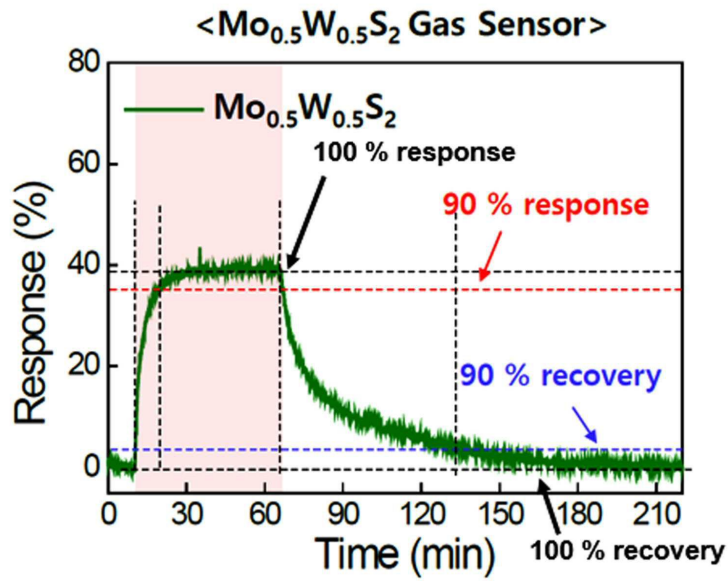


(a)

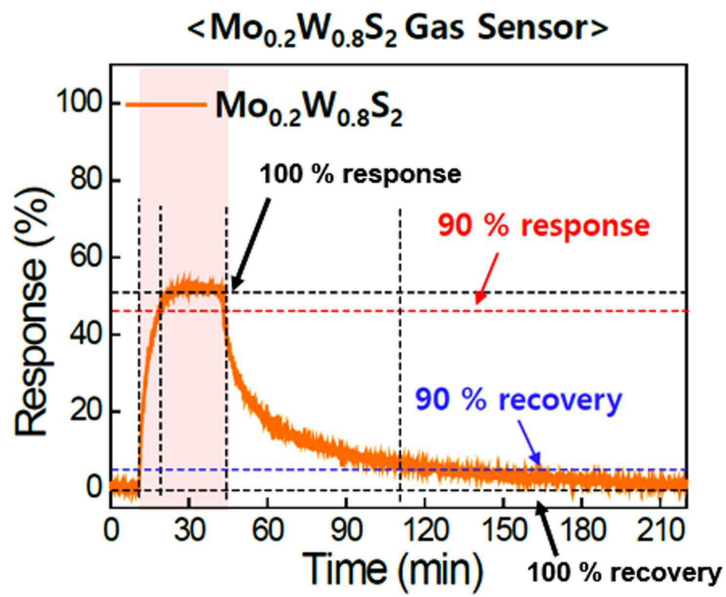


(b)

도면18



(a)



(b)