



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월01일

(11) 등록번호 10-2333667

(24) 등록일자 2021년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 1/00 (2017.01) *B82B 3/00* (2017.01)*B82Y 20/00* (2017.01)

(52) CPC특허분류

B82B 1/005 (2013.01)*B82B 3/0009* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0088600

(22) 출원일자 2020년07월17일

심사청구일자 2020년07월17일

(56) 선행기술조사문헌

Scientific Reports | 6:28464 (2016.06.23.)

1부.*

*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 대광로제비앙 107동 1101호

최명식

경기도 양주시 독바위로 55 용보아파트 908호

(74) 대리인

노경규

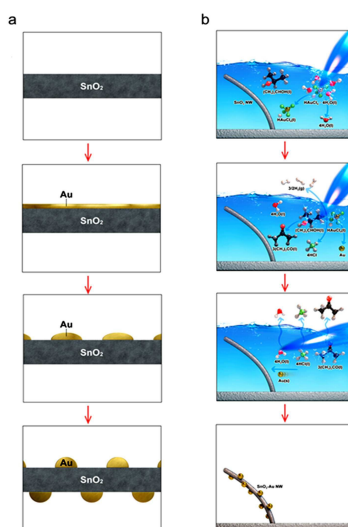
전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 금 나노파티클 표면 위에 형성된 2차원 나노박막을 포함하는 복합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 매립형 Au가 흡착된 SnO₂ 나노복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 SnO₂ 나노와이어 위에 Au가 흡착되고 Au 위에 얇은 SnO_{2-x}(0≤x<2) 박막이 코팅되어 있는 Au-매립형(embedded) SnO₂ 나노복합체 및 FCVD(flame chemical vapor deposition) 공정기법을 이용한 상기 Au-매립형(embedded) SnO₂ 나노복합체의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 Au-매립형(embedded) SnO₂ 나노복합체는 기존 SnO₂ 위에 Au가 흡착된 Au-흡착형(absorbed) SnO₂ 나노복합체에 비해, 전도 채널에서의 변화는 물론, 나노박막과 조성 변화에 의한 표면 에너지 증가와 기존의 Au의 스페일오버(spill-over) 현상을 동시에 만족할 수 있는 시너지 효과를 가지고 있으므로, 다양한 전기화학소자에 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류

B82B 3/008 (2013.01)

C01G 19/02 (2013.01)

B82Y 20/00 (2013.01)

C01P 2004/24 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2020-11-0222
과제번호	1345301386
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구소지원 (후속연구)
연구과제명	나노과학기술연구소
기 여 율	50/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2020-0076
과제번호	2013M3A6B1078870
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	글로벌프론티어지원 (R&D)
연구과제명	고효율 유/무기 하이브리드 열전 모듈 원천기술 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	가천대학교 산학협력단
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

$\text{SnO}_2\text{-Au-SnO}_{2-x}$ ($0 < x < 2$)의 세 층으로 구성되어 있고,
Au가 SnO_2 와 SnO_{2-x} ($0 < x < 2$) 기지 사이에 박혀 있는 구조를 가지는,
Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO_2 나노복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,
Au 나노파티클 위에, SnO_{2-x} ($0 < x < 2$) 나노박막이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO_2 나노복합체.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 SnO_{2-x} ($0 < x < 2$) 나노박막은 두께가 3 ~ 5 nm인 것을 특징으로 하는 Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO_2 나노복합체.

청구항 4

SnO_2 나노와이어 위에, Au 성분이 함유된 유기물 및 금속염을 넣는 단계; 및
화염 화학적 기상 증착법(flame chemical vapor deposition; FCVD)으로 Au 이외의 모든 유기물들을 순식간에 기화시켜 Au만을 SnO_2 에 흡착하게 하는 단계;를 포함하고,
Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO_2 나노복합체는
 $\text{SnO}_2\text{-Au-SnO}_{2-x}$ ($0 < x < 2$)의 세 층으로 구성되어 있고,
Au가 SnO_2 와 SnO_{2-x} ($0 < x < 2$) 기지 사이에 박혀 있는 구조를 가지는,
Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO_2 나노복합체의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,
Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO_2 나노복합체는 Au 나노파티클 위에 SnO_{2-x} ($0 < x < 2$) 나노박막이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO_2 나노복합체의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 Au 성분이 함유된 유기물 및 금속염은 각각 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(1)$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}(1)$ 인 것을 특징으로 하는 Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO_2 나노복합체의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 FCVD는 1200 ~ 1500℃에서 플레임을 3 ~ 7초 동안 직접 조사하는 것을 특징으로 하는 Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO_2 나노복합체의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO_2 나노복합체를 포함하는 가스센서.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO_2 나노복합체를 포함하는 전기화학 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 매립형 Au가 흡착된 SnO_2 나노복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 SnO_2 나노와이어 위에 Au가 흡착되고 Au 위에 얇은 $\text{SnO}_{2-x}(0 \leq x < 2)$ 박막이 코팅되어 있는 Au-매립형(embedded) SnO_2 나노복합체 및 FCVD 공정기법을 이용한 상기 나노복합체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 나노구조에서는 그 크기가 조금만 달라진다고 하여도, 벌크와는 달리, 그 에너지 차이 변화폭이 커지게 되어, 심지어는 전도체가 반도체 또는 부도체로의 변화를 가지고 올 수도 있다. 특히, 나노 밀의, 쿼텀 영역은, 그것들의 차원에 관계없이, 전기적, 광학적 성질이 크게 변화하여, 높은 발광효율과 초고해상도가 필요한 디스플레이 소자, 하나의 광자를 흡수하여 두 쌍 이상의 엑시톤 형성이 가능한 태양전지나 광검출기, 태양광을 수소에너지로 바꾸는 광전기화학소자(photoelectrochemical cell), 단색성, 직진성, 고출력, 편광성이 특징인 레이저, 고속도 고감도의 비접촉식 계측이 가능한 광센서, 선명하게 3차원적인 이미지를 얻을 수 있는 바이오 이미징 기술 등과 같은, 전방위적인 응용분야에서 핵심적인 기능의 한 축을 담당한다.

[0004] 하지만, 이때 놓치지 말아야 할 중요포인트는, 대표적으로 아주 작은 크기라고 표현되는 쿼텀의 개념 속에는, 단지 상대적이고 물리적인 직관적인 크기 인자 이외에, 이미 다양한 형태학적, 조성적, 구조적, 기능적 변화를 일으킬만한 포텐셜이 있는 인자들이 엄연히 크기 인자 안에 내포되어 있다는 것이다. 즉, 쿼텀에서의 작은 차이가 실제 소자에서는 기능의 다양성, 효율의 증대, 기존 물리화학적 한계의 초월과 같은 획기적인 현상으로 귀결되는 것이다. 다시 말하면, 나누어 놓은 학문적 분류는 편의를 위한, 상대적인 것이지 절대적인 것이 아니기 때문에, 꼭 하나의 카테고리로 한정짓는 것 보다는, 쿼텀은 차라리, 그것이 어떠한 형태로든 반응할 수 있는 민감도 또는 속도를 높여주는 것이라고 해석하는 것이 더 현명한 접근일 수 있다.

[0005] 이처럼 나노 영역에서는, 특히 쿼텀 영역에서는, 아주 미세한 차이로 순식간에 반응에서의 변화를 보일 포텐셜이 이미 충분히 갖춰져 있기 때문에, 같은 크기의 물질이라 하더라도, 그 크기에 어떠한 특성을 어떻게 부여하느냐에 따라, 결과론적으로는 현격히 다른 기능이 나타날 수 있다. 이러한 나노(쿼텀) 영역에서 미세한 차이에

민감하게 반응하는 현상학적인 차이는 상당히 중요한 의미를 지닌다. 왜냐하면, 일반적으로 이학/공학적으로 서로 다른 효과를 얻기 위해서는 기본적으로 성질이 다른 재료를 이용하는 것이 가장 직관적이고 합당한 접근일 것이다.

[0006] 하지만, 이때 서로 다른 재료들을 하나의 목적으로 사용하기 위해서는, 두 이종 물질 간에, 이질성에서 오는 물리화학적 특성을 조율해야만 한다. 따라서, 당연히 두 물질의 정합성을 고려해서 설계할 수 밖에 없고, 그렇기 때문에, 아무래도 한 번의 공정보다는 다단계적인 복잡한 공정이 요구될 수 밖에 없다. 이러한 단점들 때문에, 예전에, 정합성에도 크게 해를 주지 않으면서, 한 재료에서, 반도체와 금속의 천이를 이뤄낸 것처럼, 되도록이면, 하나의 재료 안에서 원하는 비율만큼 다른 특성을 부여하는 것이 가장 이상적이라 할 수 있다.

[0007] 그동안 나노구조에서는 다기능을 부여함과 동시에 반응의 효율을 높이기 위해 귀금속이 흡착된 반도체 산화물의 나노복합체 형태가 광범위하게 자주 사용되어 왔다. 하지만, 이러한 보고들을 가만히 살펴보면, 거의 모두가 다른 재료들의 조합 (예를 들면, Au, Ag, Pd, Pt + SnO₂, ZnO, TiO₂, MgO etc.)(Li, H., et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 11, 8601-8611 (2019); 및 Zare, M., et al., Sci. Rep. 9, 8303 (2019)), 합성방법(예를 들면, 건식 or 습식)(Pourrahimi, A.M., et al., Adv. Func. Mater. 29, 1808678 (2019); 및 Choi, M.S., et al., Sci. Rep. 10, 346 (2020)), 형태학(예를 들면, 0차원, 1차원, 2차원, 3차원)(Jalali, M., et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 12, 7411-7422 (2020); 및 Fan, X., et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 10, 296-307 (2018)), 미세조직(예를 들면, 비정질, 단결정, 다결정)(Sun, Z.-G., et al., J. Catal. 375, 380-388 (2019); 및 Yang, X., et al., Sens. Actuators B-Chem. 286, 483-492 (2019)), 조성(i.e., homogeneous, doping, heterogenous)(Wang, S., et al., Catal. Today 335, 151-159 (2019); 및 Song, M., et al., Nano Energy 55, 341-347 (2019))과 같은 차이에서 원인과 기능적 결과를 비교한 것이 대부분이다.

[0008] 하지만, 위에서 언급한 것처럼, 나노(퀀텀)을 의도적으로 이용해, 구조적으로 약간의 조작으로, 자유롭게 컨트롤하는 기술은 지금까지 시도된 적이 거의 전무하다. 따라서 나노(퀀텀) 단위 자체에 아주 손쉽게 변화를 유도함으로써, 아주 크고 파워풀한 연구성과를 도출한 보고 또한 극히 찾기 힘들다. 이러한 나노(퀀텀) 단위의 조작이 자유롭다면, 이것이 미치는 파장은 전혀 다른 결과로 나타나기 때문에, 공정 자체가 가지는 변수들의 역할과 나노구조가 생성되는 메커니즘에 대해서 정확히 인지하여야만 자유로운 활용이 가능할 것이다.

[0010] 이에 본 발명자들은, 나노물질 자체에 열에너지를 직접 주입함으로써, 수초의 짧은 시간에 Au-embedded SnO₂ 나노 기능성 복합체를 형성할 수 있는 직화식 공정기법을 통해 독특한 구조인 금속 산화물(SnO₂) 표면 부근에서 금속(Au)만이 살짝 금속 산화물(Sn-riched SnO₂)로 박힌 일종의 완두꼬투리(peapod) 구조를 형성하였다. 그리고 이러한 구조(embedded catalyst)가 기존 나노복합체 구조(open catalyst)와 비교해, 표면/계면 반응에서 얼마나 우위를 점할 수 있는지, 상대적으로 우월하다면, 가스센스들의 여러가지 대표적 지수들 중에 어떠한 항들에게 어떠한 메커니즘적 변화가 생기는데 대해 검증하였다. 본 발명은 구조를 합성하는 데의 간편함, 편리성, 효율성 등의 장점은 물론, 대표적인 완두꼬투리(peapod) 구조가 사용되는 스위치, 발광소자, 배터리, 커패시터(capacitor), 나노이미터(nanoemitter) 등에 직접적으로 영향을 미칠 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 기존의 Au-흡착된(adsorbed) SnO₂가 단지 두 층의 이종구조와 하나의 접촉계면을 만드는 것과는 달리, Sn-riched SnO₂/Au/SnO₂와 같은 세 층의 이종구조와 두 개의 접촉계면을 갖는 독특한 구성을 가지는 Au-매립된(embedded) SnO₂ 복합체를 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또다른 목적은 FCVD(flame chemical vapor deposition) 공정기법을 도입하여 Sn-riched SnO₂/Au/SnO₂와 같은 세 층의 이종구조와 두 개의 접촉계면을 갖는 독특한 구성을 가지는 Au-매립된(embedded) SnO₂ 복합체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 SnO₂-Au-SnO_{2-x}(0<x<2)의 세 층으로 구성되어 있고, Au가 SnO₂와 SnO_{2-x}(0<x<2) 기지 사이에 박혀 있는 구조를 가지는, Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO₂ 나노복합체를 제공한

다.

[0016] 또한, 본 발명은 SnO_2 나노와이어 위에, Au 성분이 함유된 유기물 및 금속염을 넣는 단계; 및, 화염 화학적 기상 증착법(flame chemical vapor deposition; FCVD)으로 Au 이외의 모든 유기물들을 순식간에 기화시켜 Au만을 SnO_2 에 흡착하게 하는 단계;를 포함하는 Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO_2 나노복합체의 제조방법을 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO_2 나노복합체를 포함하는 가스센서를 제공한다.

[0018] 아울러, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO_2 나노복합체를 포함하는 스위치, 발광 소자, 배터리, 커패시터(capacitor), 나노이미터(nanoemitter) 등의 전기화학소자를 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에서는 기존과는 판이하게 구분되는, 새로운 수초 내의 FCVD 공정기법이 도입된 Au 매립형 SnO_2 (Au-embedded SnO_2) 나노구조를 합성하였다.

[0021] 본 발명에 따른 FCVD에 의한 나노복합체는 금속(Sn-riched SnO_2)/귀금속(Au)/반도성금속산화물(SnO_2)의 Au가 감취진 매립형 삼중층을 구성하였으며, 이는 기존의 Au-absorbed SnO_2 나노복합체가 귀금속(Au)/반도성 금속산화물(SnO_2)의 Au가 드러난 오픈형 이중층을 구성하는 구조와 상이한 구조를 나타내었다.

[0022] 본 발명에 따른 Au 매립형 SnO_2 는 가스센싱을 이용해서, 전도 채널에서의 변화는 물론, 나노박막과 조성 변화에 의한 표면 에너지 증가와 기존의 Au의 스페일로버(spill-over) 현상을 동시에 만족할 수 있는 시너지 효과를 보였다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 Au-adsorbed SnO_2 나노복합체를 만드는 서로 다른 두 가지 합성 방법을 보여주는 그림이다:

(a) 열증착(Thermal evaporation)에 기반한 SnO_2 합성 후에 Au 스퍼터링(sputtering)과 열처리(heat treatment) 과정을 연속적으로 행하여 얻어진 건식 기반의 나노복합체이고, (b) 열증착에 기반한 SnO_2 합성 후에 Au가 함유된 유기물과 금속염에 FCVD 과정을 연속적으로 행하여 얻어진 습식 기반의 나노복합체임.

도 2는 FCVD 법으로 합성된 Au-embedded SnO_2 에서 TEM의 이미지와 조성 분석을 보여주는 그림이다:

(a) 전형적인 나노복합체 샘플에서의 저배율 이미지, (b) Au 나노파티클과 SnO_2 나노와이어와의 경계 이미지, (c) Au 위에 형성되어 있는 Sn-riched SnO_2 나노박막의 고배율 이미지, (d) (a)의 STEM 저배율 이미지, (e) Au-embedded SnO_2 나노복합체에서의 각 부분들에서의 Au, Sn, O의 성분 분석, (f) Au와 SnO_2 경계부분에서의 모든 성분 분석(이때 Au의 나노파티클 위에 얇은 박막으로 Sn과 O의 성분이 함께 검출되는 것을 알 수 있음), (g) ~ (i) Au와 SnO_2 경계부분에서의 (g) Au, (h) Sn, (i) O의 분포, (j) SnO_2 위에 생성되어 있는 Ag에서의 STEM의 HAADF, 및 (k) j에 나타낸 길이를 따라, Au 나노파티클 바깥쪽부터 내부에 이르기까지에서의 성분 변화 분석임(나노파티클에 이르기 전까지는 어떠한 성분도 검출되지 않다가, 표면에서는 Sn과 O성분이 Au보다 많이 검출되고, 조금 더 깊은 곳에서는 비로소 Au가 가장 많이 검출됨).

도 3은 기존의 스퍼터법으로 합성된 Au-adsorbed SnO_2 에서 TEM의 이미지와 조성 분석을 보여주는 그림이다:

(a) 전형적인 나노복합체 샘플에서의 저배율 이미지, (b) Au 나노파티클과 SnO_2 나노와이어와의 경계 이미지, (c) Au 위에 새로운 층이 전혀 생성되지 않은 Au만의 고배율 이미지, (d) (a)의 STEM 저배율 이미지, (e) Au-adsorbed SnO_2 나노복합체에서의 각 부분들에서의 Au, Sn, O의 성분 분석, (f) Au와 SnO_2 경계부분에서의 모든 성분 분석(이때 Au의 나노파티클 위에 Au 이외의 어떠한 성분들도 검출되지 않음). (g) ~ (i) Au와 SnO_2 경계부분에서의 (g) Au, (h) Sn, (i) O의 분포, (j) SnO_2 위에 생성되어 있는 Ag에서의 STEM의 HAADF, (k) j에 나타낸 길이를 따라, Au 나노파티클 바깥쪽부터 내부에 이르기까지에서의 성분 변화 분석(나노파티클에 이르기 전까지

는 어떠한 성분도 검출되지 않다가, 표면에서는 Au가 많이 검출되고, Sn과 O와 같은 다른 성분들은 거의 검출되지 않음).

도 4는 FCVD법과 기존 방법으로 합성된 Au-adsorbed SnO₂ 나노 복합체에서 Au 나노파티클 표면에서의 성분분석 결과를 보여주는 그림이다:

(a-e) Au 나노파티클 표면 위에서, 위치에 상관없이 Sn-riched SnO₂박막을 이루는 Sn과 O의 성분들이 모두 검출되고, (f-j) Au 나노파티클 표면 위에서, 위치에 상관없이 어떠한 Sn과 O의 성분들이 전혀 검출되지 않음.

도 5는 Au-embedded SnO₂가 형성될 가능성을 가진 서로 다른 세가지 메커니즘을 보여주는 그림이다:

(a) FCVD 공정으로 인하여 Au 나노파티클과 SnO₂ 나노와이어 계면이 호물호물하게 무너지면서 액체상태의 SnO₂가 Au를 덮으면서 그대로 굳어져 Sn-riched SnO₂ 나노박막이 형성되는 과정, (b) FCVD 공정으로 인하여 Au 나노파티클 밑의 SnO₂가 구성 성분의 기화 또는 승화 때문에 기체화가 될 때, 이러한 기체들이 다시 Au표면에 흡착하면서 그대로 굳어져 Sn-riched SnO₂ 나노박막이 형성되는 과정, (c) FCVD 공정으로 인하여, SnO₂가 구성성분의 액체들로 변할 때, 이러한 성분들이 고온에서 Au에 충분히 고용될 수 있고, 이때 FCVD 공정이 멈추면 Au는 상온으로 떨어지고 이때 Au의 고용한도가 작아지면서, Sn-riched SnO₂에 해당하는 성분들을 Au 표면 쪽으로 나노박막의 형태로 석출하게 하는 과정. 이러한 세가지 Sn-riched SnO₂의 나노박막 생성 메커니즘 중에, 액체와 기체 상태에서의 우연한 가능성에 의한 박막의 형성 보다는, 계면에서의 순차적인 고용과 석출에 의한 논리적인 메커니즘이 더욱 가능성이 농후하다고 할 수 있음.

도 6은 서로 다른 표면을 가진 세가지의 다른 샘플들에서의 같은 100℃의 공정온도에서 서로 다른 NO₂ 가스 농도의 가스센싱 index에 대한 비교를 보여주는 그림이다:

(a) pristine SnO, (b) Au-adsorbed SnO₂, (c) Au-embedded SnO₂에서의 2, 6, 10ppm NO₂ 농도에서의 저항 변화, (d) pristine SnO, (e) Au-adsorbed SnO₂, (f) Au-embedded SnO₂에서의 2, 6, 10ppm NO₂ 농도에서의 response 변화, 같은 온도 같은 NO₂ 농도에서의 서로 다른 샘플들의 (g) response, (h) response time, (i) recovery time 에서의 변화 비교임.

도 7은 서로 다른 표면을 갖는 Au-adsorbed SnO₂와 Au-embedded SnO₂에서의 표면에너지를 구하는 방법과 그것들의 비교를 보여주는 그림이다:

(a) Au 나노파티클이 SnO₂ 나노와이어 위에 형성되어 있을 때 각각의 세가지 다른 종류의 표면들이 가지고 있는 에너지들이 서로 평형을 이루는 경우, (b) Au 나노파티클 위에 Sn-riched SnO₂ 나노박막이 형성되어 있을 때, 각각의 세가지 다른 종류의 표면들이 가지고 있는 에너지들이 서로 평형을 이루는 경우, (c) Au 나노파티클 위에 Sn-riched SnO₂ 나노박막이 형성되어 이것의 두께가 0으로 가까워 졌을 때 (나노박막의 두께가 극단적으로 얇아졌을 때), 각각의 세가지 다른 종류의 표면들이 가지고 있는 에너지들이 서로 평형을 이루는 경우(이때 Sn-riched SnO₂의 두께가 얇아지면 얇아질수록, 이러한 Sn-riched SnO₂ 두께가 기존 SnO₂와 이루는 계면 에너지는 0에 가까워지고, 이때 Sn-riched SnO₂가 가지는 표면 에너지가 가장 최대가 됨).

도 8은 Au을 둘러싼 Sn-riched SnO₂의 단면적이 줄어들음에 따라 Sn-riched SnO₂ 표면 에너지가 커지는 과정을 나타낸 그림이다:

(a) Au-adsorbed SnO₂의 단면도, (b) Au 나노파티클 위에 형성된 Sn-riched SnO₂의 단면도, (c) Au 나노파티클 위에 초박막으로 형성된 Sn-riched SnO₂의 단면도, (d) Au나노파티클 위에 형성된 두께별 Sn-riched SnO₂의 단면도(이때 두께가 얇아질수록 표면에너지는 점점 커지게 됨).

도 9는 합성온도를 포함하는 모든 온도 영역에서의 Sn과 SnO₂에서의 깃스 프리 에너지를 보여주는 그림이다:

(a) Sn 및 (b) SnO₂.

도 10은 Au와 SnO₂로 이루어진 나노 복합체에서 표면의 상태가 변하게 될 때, NO₂ 가스 흡착반응에서의 깃스 프리 에너지의 변화를 보여주는 그림이다:

(a) SnO_2 표면에 NO_2 가 흡착할 때 반응 전후의 깃스 프리 에너지 변화, (b) SnO_2 표면에 Au 나노파티클을 형성한 후, NO_2 가 흡착할 때 반응 전후의 깃스 프리 에너지 변화(이때, 기존 (a)에 비해 Au 촉매로 인해 activation energy가 낮아짐), (c) SnO_2 표면을 얇게 형성한 후 또는 Sn으로의 조성 변화 후, NO_2 가 흡착할 때 반응 전후의 깃스 프리 에너지 변화(이때, 기존 (a)에 비해 초기 표면 에너지가 높아짐으로 인해 초기 반응물에서의 깃스 프리 에너지가 높아짐), (d) SnO_2 표면에 Au 나노파티클을 형성하고, Au 위에 Sn-riched SnO_2 표면을 얇게 형성한 후, NO_2 가 흡착할 때 반응 전후의 깃스 프리 에너지 변화(이때, 기존 (a)에 비해 Au 촉매로 인해 activation energy가 낮아지고 동시에 초기 표면 에너지가 높아져서, 기존 SnO_2 표면보다 NO_2 의 흡착반응이 훨씬 쉽게 잘 일어남).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0026] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다.
- [0027] 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.
- [0029] 본 발명은 SnO_2 -Au- SnO_{2-x} ($0 < x < 2$)의 세 층으로 구성되어 있고, Au가 SnO_2 와 SnO_{2-x} ($0 < x < 2$) 기지 사이에 박혀 있는 구조를 가지는, Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO_2 나노복합체를 제공한다.
- [0030] 상기 Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO_2 나노복합체는 Au 나노파티클 위에, SnO_{2-x} ($0 < x < 2$) 나노박막이 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 SnO_{2-x} ($0 < x < 2$) 나노박막은 두께가 3 ~ 5 nm인 것이 바람직하다.
- [0033] 또한, 본 발명은
- [0034] SnO_2 나노와이어 위에, Au 성분이 함유된 유기물 및 금속염을 넣는 단계; 및,
- [0035] 화염 화학적 기상 증착법(flame chemical vapor deposition; FCVD)으로 Au 이외의 모든 유기물들을 순식간에 기화시켜 Au만을 SnO_2 에 흡착하게 하는 단계;
- [0036] 를 포함하는, Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO_2 나노복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0037] 상기 제조방법에 있어서, 상기 Au 성분이 함유된 유기물 및 금속염은 각각 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (1)인 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 제조방법에 있어서, 상기 FCVD는 1200 ~ 1500℃에서 플레임을 3 ~ 7초 동안 직접 조사하는 것이 바람직하다.
- [0040] 또한, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO_2 나노복합체를 포함하는 가스센서를 제공한다.
- [0041] 아울러, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 Au-매립형(embedded) 삼중층 SnO_2 나노복합체를 포함하는 스위치, 발광 소자, 배터리, 커패시터(capacitor), 나노이미터(nanoemitter) 등의 전기화학소자를 제공한다.
- [0043] 본 발명에서는 매립형 Au가 흡착된 SnO_2 나노구조를 수초 내에 합성하였다. 이것은 기존의 Au-adsorbed SnO_2 가 단지 두 층의 이중구조와 하나의 접촉계면을 만드는 것과는 달리, 완두 꼬투리(peapod) 구조와 비슷하지만, 그것과도 또한 구분되는, Sn-riched SnO_2 /Au/ SnO_2 와 같은 세 층의 이중구조와 두 개의 접촉계면을 갖는 독특한 구성을 가지는 것을 확인하였다.
- [0044] 본 발명에서는 매립형 Au가 흡착된 SnO_2 나노구조가 FCVD(flame chemical vapor deposition) 법이라 불리는 새로운 공정기법으로 합성하였으며, Au-embedded SnO_2 의 형성을 가능하게 하는 형성 메커니즘을 제시하였다.

- [0045] 본 발명에서는 매립형 Au가 흡착된 SnO₂ 나노구조의 효능을 알아보기 위해, 가스센싱을 이용해서, 전도 채널에서의 변화는 물론, 나노박막과 조성 변화에 의한 표면 에너지 증가와 기존의 Au의 spill-over 현상을 동시에 만족할 수 있는 시너지 효과를 확인하였다.
- [0047] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0049] <실시예 1> SnO₂ 나노와이어의 합성
- [0050] DC 스퍼터를 이용하여 세척된 알루미늄 기판 위에 3nm의 Au를 증착시켰다. 스퍼터링 공정 조건은 Current 10 mA, 스퍼터링 공정 시간은 1 min, 스퍼터링 공정 진공도는 4×10^{-5} mTorr, working gases는 Ar, 기판 온도는 상온에서 진행했다. Sn 금속 파우더 1g을 알루미늄 보트 안에 고르게 잘 퍼주고 Au가 증착된 면이 Sn 금속 파우더와 마주보도록 알루미늄 기판을 알루미늄 보트 위에 올려주었다. 그 후, 승온 속도 10℃/min으로 900℃까지 올려주고 1시간 동안 유지했다. 산소와 아르곤을 1:9 비율로 2 Torr의 가스압을 유지시켜주었다.
- [0052] <실시예 2> 매립형 촉매의 합성
- [0053] 염화금 수화물(Gold Chloride hydrate) 99.995% (HAuCl₄ · 4H₂O) 0.23g과 2-프로판올(2-propanol) 99.5%((CH₃)₂CHOH) 10g을 비커에 담고 스테러를 이용하여 30 min 동안 섞어줬다. 그 후, 상기 <실시예1>의 방법으로 성장된 SnO₂ 나노와이어에 3 ml를 떨어뜨려주고 FCVD 공정 장비를 이용하여 1300℃에서 flame을 5초 동안 직접 조사하였다. 상온, 대기상태에서 진행하였다.
- [0055] <실시예 3> 오픈형 촉매의 합성
- [0056] 상기 <실시예1>의 방법으로 성장된 SnO₂ 나노와이어에 DC 스퍼터를 이용하여 3nm의 Au를 나노선 위에 증착시켰다. 스퍼터링 조건은 나노와이어를 성장시키기 위한 촉매 형성 때의 스퍼터링 조건과 동일하다. 그 후 500℃ 온도에서 2시간 동안 Ar 분위기에서 열처리를 해주었다.
- [0058] <실시예 4> 재료의 특성 분석
- [0059] 샘플의 형태와 조성은 투과 전자현미경(transmission electron microscope)(TEM, Talos F200X, FEI)와 에너지 분산 X-선 분광분석기(Energy dispersive X-ray spectroscopy)(EDS, Talos F200X, FEI)를 이용하여 각각 분석하였다.
- [0061] <실시예 5> 가스 감지 테스트
- [0062] 알루미늄 기판 위에 합성된 센싱 물질 위에 맞물린 전극(interdigitated electrodes)을 DC 스퍼터를 이용하여 Au 300 nm의 두께로 증착시켜 센싱 소자를 제작하였다. 본 실험에 사용된 모든 가스의 유량은 500 sccm을 흘려주었다. Response는 air를 흘려줄 때의 저항 Ra와 유독 가스를 흘려줄 때의 저항 Rg로 두고 산화성 가스일 때는 Rg/Ra, 환원성 가스일 때는 Ra/Rg로 response를 정하였다. 반응시간(Response time)은 유독 가스를 틀어준 후 충분히 포화(Saturation)시킨 후 완전히 반응이 끝났을 때의 90%의 시간으로 하였다. 회복 시간(Recovery time)은 유독가스 감응을 마친 후 air를 충분히 흘려주어 recovery가 90%된 시간으로 하였다.
- [0064] <실험예 1> 두 가지의 서로 다른 Au-adsorbed SnO₂ 나노복합물의 비교 분석
- [0065] <1-1> 공정 방법의 비교
- [0066] 하나는 기존에 thermal evaporation 방법으로 기형성되었던 SnO₂ 나노와이어에 Au를 물리적인 sputter 방식으로 SnO₂ 표면에 Au의 막처럼 물리적인 contact을 만든 후, 이것을 후열처리 방식을 통해, island 형식의 Au 나노파티클을 형성하여 SnO₂에 흡착시키는 과정을 거쳤다(도 1의 a).
- [0067] 반면 다른 하나는, 기존에 thermal evaporation 방법으로 기형성되었던 SnO₂ 나노와이어에, Au 성분이 함유된 HAuCl₄ · 4H₂O(1), (CH₃)₂CHOH(1)과 같은 유기물 및 금속염을 넣고, 일명 flame chemical vapor deposition (FCVD)와 같은 직화식 에너지 주입방식으로 Au 이외의 모든 유기물들을 순식간에 기화시켜 Au만을 SnO₂에 흡착

되게 하였다(도 1의 b).

[0069] <1-2> 미세구조의 비교

[0070] 나노복합체를 구성하는 인자들을 미세구조적으로 보면, 두 나노복합체의 구성성분 간에 약간의 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 같은 종류로 구성되어 있는 TEM data 중에서, FCVD 방법으로 형성된 우리의 Au-embedded SnO₂(도 2)의 항들을 기준으로, 기존의 방식대로 합성된 Au-adsorbed SnO₂(도 3)와 비교하였다.

[0071] 먼저, (1) 도 2a-2c는 전형적인 Au-adsorbed SnO₂ 샘플을 저배율에서부터 고배율까지 관찰한 결과이다. 기존의 SnO₂ 나노와이어에 약 80-120 나노미터 범위에 이르는 Au 나노파티클들을 관찰할 수 있었다. 이러한 morphology는 thermal evaporation과 sputter를 사용한 일반 Au-adsorbed SnO₂ 나노복합체 (그림 3a-3c)에서도 쉽게 관찰되기 때문에, 별 차이가 없다고 할 수 있다.

[0072] (2) 그림 2d-e는 FCVD 법으로 형성된 Au-embedded SnO₂가 과연 어떠한 성분으로 구성되어 있는가 하는 조성을 mapping 한 결과로, 이것은 같은 결과를 비교한 일반 Au-adsorbed SnO₂(도 3d-3e) 합성과는 다른 양상을 가지는 것을 알 수 있다. 즉, 전형적인 샘플들에서의 각 부분에서의 조성 중(도 2d 및 도 3d)에 특히 Au 파티클의 경우, 일반 Au-adsorbed SnO₂의 경우에는 오직 Au의 성분만을 갖는데 반하여 (도 3e), FCVD 방식으로 만든 Au 파티클은, 단지 Au만이 아닌, Sn과 O들이 모두 섞인 형태(도 2e)로 검출된다는 차이를 보였다. 그리고 이러한 차이를 좀 더 확실하게 하기 위해, 파티클 하나로부터의 고배율에서 성분을 분석한 이미지들이 도 2f-2i와 도 3f-3i에 차례차례 나타나 있다. 도 2f와 도 3f는 Au 나노 파티클에서의 모든 구성성분들을 나타낸 것으로, FCVD 방식으로는 Au, Sn, O들의 모든 성분들이 섞여 있는 것에 반해, 기존의 방식대로 형성된 Au-adsorbed SnO₂의 경우는, 오직 Au만이 검출된다는 것을 알 수 있었다. 그리고 이러한 분포는 그림 2g-2i와 그림 3g-3i와 같이, 개별 성분들을 존재유무를 확인함으로써 더더욱 차이를 확신할 수 있었다. 즉, FCVD 방식을 만들어진 Au-embedded SnO₂의 경우는 Au 나노파티클 위에, 그림 2c에 나타난 것처럼, Sn-riched SnO₂(SnO_x)의 초박막이 형성된 것을 알 수 있다. HAADF와 같은 이미지에서(도 2j 및 도 3j) 성분 분석을 실시해 본 결과(도 2k 및 도 3k), FCVD 법에서는 core로서의 Au 위의 shell에서 Sn과 O가 검출될 뿐 아니라, Au와 나머지 성분들(Sn과 O)과의 차이가 순차적인데 반해, 기존의 방식에서는 코어와 셸의 영역으로 나누기도 어려울 뿐만 아니라, Au와 나머지 성분과의 차이가 극명하게 나타났다. 따라서 FCVD 법에서는, 아주 특이하게도, Au 위에 얇은 Sn-riched SnO₂ 층이 분명히 형성되었다고 여길 수 있다. 이처럼 비슷해 보이지만, 단지 Au 카탈리스트 위에 나노사이즈 박막을 하나 더 생성시킨 결과는, 단지 두 샘플에서의 구조적인 차이뿐 아니라, application(여기서는 가스센싱과 관련한 표면반응)에서 기존에 볼 수 없었던 엄청난 효율 향상에 기여할 핵심적인 원인으로 작용할 수 있다. 이처럼 SnO₂ 나노와이어에 반구에 해당하는 Au 나노파티클의 표면이, FCVD에서는 단지 일정한 부분에 그치지 않고 전체적으로 Sn-riched SnO₂ 되어 있다는 증거들이, 표면 성분이 모두 Au만으로 되어 있는 기존의 합성방법의 EDX 결과에 나타났다(도 4).

[0074] <1-3> 형태학적 비교

[0075] 형태학적으로 보면, 기존의 Au-adsorbed SnO₂는 단순히 Au와 SnO₂의 두 층으로 이루어진 것에 반해(도 3f-3k), FCVD로 합성된 Au-adsorbed SnO₂는 Sn-riched SnO₂-Au-SnO₂의 세 층으로 구성된 것을 알 수 있었다(도 2f-2k). 즉, Au 귀금속 표면을 따라 얇게 새로운 Sn-riched SnO₂가 추가적으로 형성되어, 이러한 형태를 극단적으로 표현하면 Au가 Sn-riched SnO₂와 SnO₂ 기지 사이에 박힌 꼴이 되어, 일종의 peapod 형태를 이루었다.

[0076] 지금까지의 공정과는 구별되는, 5초 이내의 단순한 새로운 공정기법의 도입으로 손쉽게 peapod 구조를 만들 수 있을 뿐만 아니라, 비록 여기서 말하고자 하는 포커스가 달라서 보이지 않았지만, 공정시간의 조절을 통해서, Au 위의 Sn-riched SnO₂가 아예 생기지 않게 하거나 또는 반대로 더 두꺼운 Sn-riched SnO₂를 합성하는 것이 가능하였다. 다시 말하면, FCVD라는 공정기법 자체가 짧은 시간 안에 나노물질의 구조를 순식간에 자유롭게 바꿀 수 있어, 목적에 맞게 여러 다른 기능들을 수월하게 장착할 수 있게 해 줄 수 있는 solution을 제공해 줄 수 있는 것이다. 즉, 두 시편 사이에서, 거시적으로 얼핏 보면 비슷해 보이는 나노구조 간에는 사실 미시적으로 완전히 다른 각각의 구조를 가지고 있는 것이다.

[0078] <실험예 2> Au-embedded SnO₂의 형성을 가능하게 하는 메커니즘 분석

- [0079] 본 연구에서의 FCVD 조건에서 두드러지게 나타나는 Au-embedded SnO₂는 과연 어떠한 메커니즘으로 생성될 수 있는가에 대해 분석하였다.
- [0080] (1) Thermal evaporation 방법으로 형성된, 기 Au-adsorbed SnO₂에, 유기물 및 금속염 분위기 안에서, 약 1000-1300℃ 사이의 고온의 열에너지가 나노복합체의 표면에 순간적으로 주입되게 되면, 다른 곳보다 특히, Au와 SnO₂가 접하고 있는 계면에 상대적으로 가장 많은 에너지가 전달되며, 이는 곧바로 다른 기지에 비해, 먼저 유동성을 가진 액체상태로 변하게 된다. 그때 Au 나노파티클은 호물호물해진 SnO₂으로 빠질 수 있고, 동시에 침범거리는 유동성의 SnO₂의 액체상태가 Au를 감싸면서 급격히 굳어버리는 경우가 있을 수 있다. 하지만 이러한 경우, 높은 열에너지를 가지고 있는 FCVD로부터 SnO₂가 기체로 분해될 가능성이 높기 때문에 long shot일 확률이 높아 보인다(도 5a).
- [0081] (2) 기형성된 Au-adsorbed SnO₂에, 높은 열 에너지가 주입되면, 기지의 SnO₂는 반도체 산화물의 형태로 있지 못하고, SnO₂(s) = SnO(g) + 1/2O₂(g)로 분해되거나 또는 SnO₂(s) = Sn(l) + O₂(g)로의 반응이 일어난다. 즉 기화(승화)된 SnO와 O₂ 또는 Sn과 O₂가, 다시 Au 표면 위에서 만나 흡착하면서 Sn-based SnO₂를 형성할 수 있는 가능성이 있다. 그도 그럴 것이 이러한 가역반응들은 모두 에너지 주입 공정온도인 1000-1300도 사이에서 모두 일어나는 반응이기 때문이다. 하지만 이러한 메커니즘은 기화(승화)된 Sn, SnO, O₂가 모두, Au와 SnO₂의 기지를 먼저 떠난 동적인 상태에서 다시 정적인 흡착을 도모하여야 하기 때문에, 이 또한 상대적으로 가능성이 희박해 보인다(도 5b).
- [0082] (3) 상온에서 기형성된 Au-adsorbed SnO₂가 고에너지 주입으로, Au와 SnO₂의 계면에서, 온도가 높아짐에 따라 Au가 SnO₂를 고용할 수 있는 한계가 커질 수 있게 된다. 따라서 고에너지의 영향을 받은 SnO₂의 기지가, Sn이든, SnO 이든, O₂이든, SnO₂이든, 그 형태에 상관없이, Au 내로의 고용이 가능해지고, 이러한 확산이 계속되면서, Au의 고용도에 과포화 현상이 생기게 된다. 그리고 온도가 하강함에 따라 고온에서 머뭇고 있던 Sn, SnO, SnO₂ 성분을 다시 Au 표면 바깥쪽으로 계속 뱉어내게 되어 결국은 Au가 peapod 형식처럼 박히는 형태를 가지게 되는 것이다. 고온의 해당 온도에서의 과포화는 물론이고, 공정시간 후에 Au의 온도가 내려오면서 해당온도에 해당하는 고용한도가 작아서, 끊임없이 Au는 Sn-based 성분들을 바깥쪽으로 뱉어내게 된다. 즉, Au를 둘러싸고 있는 Sn-based SnO₂는 Au가 Sn-based 성분을 품지 못해 나타나는 일종의 석출상과 같은 것이다. 이러한 메커니즘은 현재 나노구조 형성과 성장에서 대표적인 VLS mechanism 내의 과포화 현상과 그 궤를 같이할 뿐만 아니라, 고온에서 동적인 액체와 기체 상태로 존재하여 다시 고체로 흡착되는 상기 (1) 및 (2)의 메커니즘보다 훨씬 가능성이 높다(도 5c).
- [0084] <실험예 3> 매립형과 오픈형 Au-adsorbed SnO₂에서의 가스에 대한 표면/계면 반응 비교 분석
- [0085] 서로 다른 구조를 가지고 있는 Au-adsorbed SnO₂들의 나노사이즈에서의 작은 차이가 실제 표면/계면 반응을 측정할 수 있는 가스센싱 application에서는 어떻게 큰 차이로 나타나는지 분석하였다.
- [0086] NO₂ 가스로, 가스센싱에서의 대표적인 지표들인 response, response time, recovery time와 같은 모든 부분에서 Au-embedded SnO₂의 구조가 bare SnO₂와 Au-adsorbed SnO₂ 구조에 비해 가스센싱으로서의 표면/계면에서의 반응이 훨씬 우수한 것으로 나타났다. 예를 들어, prinstin SnO₂(도 6a)와, Au에 얇은 박막이 형성되어 있지 않은 open형 SnO₂(도 6b), 그리고 FCVD법을 형성된 Au-embedded SnO₂(도 6c)의 경우, NO₂의 각 조성에 따라 (2, 6, 10 ppm 농도의 NO₂), response(도 6d-6g), response time(도 6h), recovery time(도 6i) 모두에서, Au 위에 얇은 Sn-riched SnO₂가 씌어진 형태가 가장 좋은 표면 민감도뿐 아니라, 가스를 흡착하고 탈착하는 효율이 대체적으로 높게 나타났다. 하기 표 1에 나타나 있는 것처럼, NO₂ 가스에 대한 responses는 높게 나타난 반면, response time과 recovery time은 짧게 나타난 것을 의미한다.

표 1

- [0087] prinstin SnO₂, Au-adsorbed SnO₂, 및 Au-embedded SnO₂의 response, response time, 및 recovery time에서 가

스센싱 지표

	bare SnO ₂			Au-adsorbed SnO ₂			Au-embedded SnO ₂		
	2 ppm	6 ppm	10 ppm	2 ppm	6 ppm	10 ppm	2 ppm	6 ppm	10 ppm
Response (Rg/Ra)	17.08	25.8	29.53	17.45	27.78	31.97	23.3	37.87	41.68
Response time (s)	116	130	225	104	67	46	75	264	231
Recovery time (s)	408	194	122	198	129	99	213	96	60

[0089] 이것은 2종류 샘플들(Au-adsorbed SnO₂와 Au-embedded SnO₂)의 서로 다른 메커니즘에서 기인한 것으로, 아래의 순서처럼 서로 다른 캐리어 전도 채널이 생길 수 밖에 없음이 논리적으로 설명되었다.

[0090] 먼저, 기존의 방법으로 제조되었던 Au-adsorbed SnO₂에서의 NO₂ 가스에 대한 표면/계면 반응은 아래와 같이 순차적인 단계를 거쳐 반응이 진행된다. (1) 200℃의 공정온도에서 산화성 가스인 NO₂는 공기 중의 산소의 전자를 빼앗는다. (2) 산소로 둘러싸여 있는 Au-adsorbed SnO₂의 표면은 산소에게 전자를 빼앗긴다. 이때 Au catalyst는 반응에 관여하는 NO₂와 O₂의 가스들이 시편과의 반응시간이 더욱 길어질 수 있도록 잡아주는, 일명 spill over 역할을 담당한다. (3) 이때 Au-adsorbed SnO₂의 표면은 빼앗긴 전자를 보충하기 위해 SnO₂의 내부에서의 전자 전도 채널링으로부터 전자를 가져온다. (4) 결과적으로 시편 표면으로 전자를 빼앗긴 내부 전도 채널링의 폭은 감소하고 캐리어의 부족으로, 전체 Au-adsorbed SnO₂의 저항값은 올라간다. (5) 반응성 가스인 NO₂ 가스가 계속적으로 공급되는 한, 이러한 연쇄적인 반응은 계속적으로 진행된다.

[0091] 이와는 달리, FCVD 법으로 합성된 매립형 catalyst의 경우는 위의 open형 catalyst와는 다른, NO₂ 가스 흡착에 있어, 좀 더 복잡한 전자 전도 채널링을 가지게 된다. 그것의 이유는 Au의 형태를 따라서 Au를 나노단위로 덮은 Sn-riched SnO₂ thin film의 나노사이즈 효과 때문이다. 보통 10 나노 밑의 퀀텀 영역에서는, Au의 에너지 변화를 나타낸 그래프와 같이, 그 크기가 조금만 변해도, 물질이 가지는 에너지의 크기는 엄청나게 크게 변한다. 이외에도 CdS와 CdSe의 경우는, 나노사이즈 물질과 에너지 사이의 관계는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

[0092] [식 1]

$$\Delta E \cong \frac{\eta^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8^2}{\epsilon R} \quad (1)$$

[0094] 여기서 ΔE 는 밴드 갭 차이이고, η 는 Dirac 상수를 나타내고, R 은 나노 크기 반경을 나타내며, m_e^* 및 m_h^* 는 각각 전자 및 정공 유효 질량을 나타내고, e 는 기본 전하를 나타내며, ϵ 는 벌크 광학 유전 계수를 나타낸다.

[0095] 나노 파티클 사이즈에 따른 샘플의 밴드갭 에너지는 $\Delta E \propto 1/R^2 - 1/R$ 의 관계를 가지고 있다는 의미가 된다. 그렇다면, 나노파티클이 아닌, Au를 얇게 둘러싸고 있는 Sn-riched SnO₂와 같이 2차원으로 된 나노박막의 에너지는 다음과 같이 설명할 수 있다. 2차원의 표면 에너지가 증가한다는 말은 결국 가장 바깥쪽으로부터의 표면장력이 증가와 직접적 관계가 있을 수 있다. 그렇다면, 얇게 Sn-riched SnO₂ 박막이 Au를 감싸고 있는 경우의 표면에너지는 기존 Au-adsorbed SnO₂에 비해 표면에너지가 어떻게, 왜 커질 수 있는지에 대해서, 다음 두 가지 경우가 있다. 먼저 Au가 SnO₂에 단순히 흡착되었을 경우는, Young's equation과 같이, 도 7a에서 보다시피 각각의 특징적인 표면(계면) 사이에서는 에너지적 평형을 이룬다. 즉, SnO₂와 air의 계면 에너지 γ (SnO₂-air)는 SnO₂와 Au의 계면에너지와 이것들과 θ 만큼의 각을 이루고 있는 Au-air의 계면에너지를 합한 것과 같게 된다. 즉, 세 가지의 다른 벡터의 합이 0이 되는 것이다. 하지만 여기에서, 도 7b와 같이, Au 나노파티클 위에 얇은 Sn-riched SnO₂ 박막이 씌여지게 되면, 가장 바깥의 표면은 SnO₂와 air의 계면 에너지가 SnO₂-Sn-riched SnO₂와

θ만큼의 각을 이루고 있는 Sn-riched SnO₂-air의 합과 같게 바뀌게 되어 이것들 간의 에너지적 평형을 이루게 된다. 이때 Au를 둘러싸고 있는 Sn-riched SnO₂의 곡률은 Au와 같기 때문에, 최외각 표면 물질에서의 θ만큼의 각에는 변동이 없고, 오직 벡터의 크기만이 바뀐 상태가 되는 것이다. 이때 두드러진 특징은, 도 7c와 같이, 나노사이즈로 형성된 Sn-riched SnO₂의 박막의 두께가 얇아질수록(벡터의 크기가 0으로 수렴할수록), SnO₂-Sn-riched SnO₂의 계면에너지의 기여도는 점점 작아져서, 그 기여도가 0으로 수렴할수록, θ만큼의 각을 이루고 있는 Sn-riched SnO₂-air의 표면(계면) 에너지가 극대로 커질 수 있다는 것이다. 따라서 극단적으로는, SnO₂-air의 표면 에너지가 θ만큼의 각을 이루고 있는 Sn-riched SnO₂-air와 비슷한 값을 가질 수도 있게 된다. 이것은 나노사이즈에 대한 연구들이 대부분 저차원의 나노 사이즈 (0차원, 1차원)에 한정적인 것에 반해, 고차원적인 나노사이즈 (2차원, 3차원)에 대한 연구로서, 같은 개념을 이용하여 나노사이즈 효과의 차원을 높이는 데 많은 기여를 할 수 있다.

[0096] 이러한 Sn-riched SnO₂의 높은 표면에너지는, NO₂ 가스센싱이 시작될 수 있는 활성화 에너지를 낮춰주는 역할을 한다. 그렇다면, 어떠한 논리적 접근으로, NO₂가 표면에서 반응할 수 있게 하는 베리어 에너지가 낮아지는 것인지는 다음과 같다. 그 시작은 $dG = -sdT + vdP + \gamma dA$ 처럼 (dG , s , dT , v , dP , γ , dA 는 각각 깁스 프리 에너지의 변화, 엔트로피, 온도의 변화, 부피, 압력의 변화, 표면에너지, 단면적의 변화에 해당함) 표현되는 표면을 에너지를 포함하는 자유에너지 변화부터이다. 이때 일정 온도와 압력 아래에서는, dT 항과 dP 항이 0이 되므로, $dG/dA = \gamma$ 로부터, 같은 dG 에 대해서 단면적이 작아질수록 표면에너지는 커지게 된다. 즉, 도 8a에서와 같이, Au 카탈리스트가 반구라고 할 때, Au를 둘러싼 Sn-riched SnO₂의 두께가 도 8b 및 도 8c처럼 얇아질 때, 표면에너지는 점점 커진다는 것을 의미한다. 이러한 가장 극한 경우를 평면에서 관찰했을 때는 도 8d처럼 표현될 수 있고, 이것의 측면에서 관찰했을 때는 도 7c처럼 표현될 수 있는 것이다. 하지만, 이러한 FCVD 방법으로 형성된 Au-embedded SnO₂의 샘플의 표면 자유에너지가 높아지는 원인은, 단지 Sn-riched SnO₂의 단면적에 의해서만 영향을 받는 것은 아니다. 도 9에서 보듯이, Sn의 깁스 프리 에너지(도 9a)가 SnO₂의 깁스 프리 에너지(도 9b)보다 모든 온도 영역에서 항상 높은 값을 유지하고 있다는 것을 알 수 있다. 이것은 FCVD법만의 공정특성으로부터 기존 SnO₂가 Sn-riched SnO₂로 바뀌면, 조성 차이에 의한 깁스 프리에너지가 높아진다. 즉, 위의 식에 의하면, Au 위에 얇게 형성된 Sn-riched SnO₂는 기존 SnO₂에 비해 표면 에너지를 높여주는 역할을 하게 되는 것이다.

[0098] 이러한 관계를 좀 더 알기 쉽게 이해하기 위해, 도 10에 각각의 다른 상황에 대한 Gibbs free energy와 reaction process의 관계가 나타나 있다. 이것은 모두 SnO₂의 반응물로부터 SnO₂ + NO₂의 생성물이 형성되는 같은 과정에서의 서로 다른 에너지 변화를 나타내고 있다. 먼저, 가장 기준이 될 수 있는, 반응물인 bare SnO₂로부터 여기에 NO₂ 가스가 흡착되어 결국은 SnO₂ + NO₂ 형태의 생성물까지의 에너지 변화는 도 10a처럼 표현될 수 있다. 하지만 여기에 Au catalyst 효과를 가해지면(도 10b), 실제반응에는 관여하지 않지만, 이미 알려진 것처럼 activation energy를 낮추는(빨간색 Ea) 카탈리스트의 주역할로 인해, 생성물까지 도달하는 반응의 속도를 높일 수 있다. 그러나 얇은 SnO₂의 나노박막의 효과를 살펴보면(도 10c), 기존 SnO₂ 표면에너지에 비해 훨씬 높은 표면 에너지를 가지게 할 뿐 아니라, 여기에 추가적으로 조성의 변화(SnO₂에서 Sn-riched SnO₂)로 인한 높은 표면 에너지까지 가세하므로, SnO₂의 반응물에서 SnO₂ + NO₂의 생성물까지의 경로에서 activation energy를 낮추는 것이 아니라, 오히려 최초의 SnO₂의 깁스 자유 에너지의 상태를 훨씬 높이는 역할을 하게 되는 것이다. 이러한 효과 또한, 변하는 주체만 다를 뿐, 전체 반응에서, 결국 activation energy를 낮추게 하는 것과 같은 결과를 가지게 되어, 반응물에서 생성물까지 도달하는 반응의 속도를 높일 수 있는 결과로 발현된다. 비록 카탈리스트의 효과(도 10b)와 표면에너지를 높이게 되는 효과(도 10c)의 비교에서, 둘 다 모두 각각의 다른 방법으로 활성화 에너지를 낮출 수 있기 때문에, 어떤 팩터가 더 우세한지를 결정하기가 힘들지만, 이때, FCVD 방식으로 Sn-riched SnO₂/Au/SnO₂의 구조를 만들게 되면, 도 10d에서 보는 것처럼, Au 카탈리스트로부터의 장점과 나노박막과 조성변화에 의한 표면에너지 증가로부터 장점을 동시에 취할 수 있다. 그것에 대한 이유로는, Au 위에 형성된 Sn-riched SnO₂ 나노박막의 두께를 FCVD 공정시간을 조절함으로써, 단지 수겹으로 이루어진 퀀텀 사이즈의 얇은 레이어를 형성할 수 있고 이때의 사이즈와, 이러한 사이즈를 형성할 때 변하는 조성 변화는(SnO₂에서 Sn)

는 모두 표면 에너지를 극단적으로 높일 수 있다. 더군다나, 보통 이러한 두께는 기존에 알려진 SnO_2 의 debye length 범위 안에 충분히 들어오므로, 가스센싱의 효과가 탁월할 수 밖에 없다. 따라서 debye length 범위 안에 Au가 충분히 포함될 수 있으며, 이것은 곧 비록 Au가 Sn-riched SnO_2 에 감싸져 있다 할지라도 카탈리스트로서 spill-over 역할 또한 충분히 수행할 수 있음을 의미한다. 따라서 두가지 효과(표면에너지 증가 효과 + 카탈리스트 효과)를 동시에 취한 FCVD 법으로 합성된 Au-embedded SnO_2 의 독특한 구조가 가스센싱에 유리할 수 밖에 없다.

[0099]

위의 의미를 담은, 매립형 가스센싱 메커니즘을 반응성 가스의 흡착에서부터 최종 저항 변화까지 단계별로 살펴 보면 아래와 같이 나눌 수 있다. (1) 공정온도에서 반응성 가스인 NO_2 는 공기 중의 산소의 전자를 빼앗는다. (2) 시편을 둘러싸고 있는 산소는 NO_2 에게 빼앗긴 전자를 시편의 표면으로부터 다시 빼앗는다. 이때, FCVD의 공정으로 시편의 표면은 Sn-riched SnO_2 의 나노사이즈 박막층이 형성되어 있기 때문에, 나노사이즈 effect와 SnO_2 부터 Sn-riched SnO_2 로의 조성변화에 의해 표면에너지가 크게 증가하면서 표면에서 직접적으로 전자 전도층이 형성된다. (3) 동시에 Sn-riched SnO_2 의 두께가 너무나 얇기 때문에 (debye length보다도 훨씬 얇기 때문에) 내부에 있는 Au 또한 NO_2 가스에 대한 spill-over 현상을 촉진할 수 있다. (4) 이때 Au-embedded SnO_2 의 표면 모든 부분에서 반응이 일어나기 때문에, 빼앗긴 전자를 보충하기 위해 SnO_2 의 내부에서의 전자 전도 채널링으로부터 전자를 가져올 필요가 없다. (5) 결과적으로 시편 표면으로 전자를 빼앗겨서 표면에서의 전도 채널링의 폭은 감소하고 캐리어의 부족으로, 전체 Au-embedded SnO_2 의 저항값은 올라간다. (6) 반응성 가스인 NO_2 가스가 계속적으로 공급되는 한, 이러한 연쇄적인 반응은 계속적으로 진행된다.

[0100]

위에서 살펴본 것처럼, 기존의 방식은 Au의 spill-over로 가스의 반응시간을 길게 늘려, 가스센싱의 반응을 높인 반면, FCVD 방식은 metallic한 표면을 만들면서 나노박막과 조성변화에 의한 표면 자체의 에너지를 높여 직접적으로 가스센싱의 반응을 높일 뿐 아니라, 기존의 Au의 spill-over 현상도 동시에 취할 수 있는 장점을 가진다. 따라서 FCVD법으로 만들어진 Sn-riched $\text{SnO}_2/\text{Au}/\text{SnO}_2$ 로 적층된 샘플이 표면만의 지표라고 할 수 있는 response, response time, recovery time 모두에서, 훨씬 우월한 것으로 밝혀졌다. 무엇보다도, 표면에 박막형태의 나노사이즈 효과와 조성변화 효과를 부여함으로써, 시편의 에너지 분포를 재정렬 하게 하여, 기존 촉매의 장점을 그대로 살리면서, 반응에 필요한 활성화 에너지를 낮추고, 표면/계면에서의 가스센싱의 반응의 감도와 속도를 높일 수 있는데, 이러한 나노사이즈 효과와 조성변화 효과를 적용하는데 걸리는 시간은 5초 안에 종결된다.

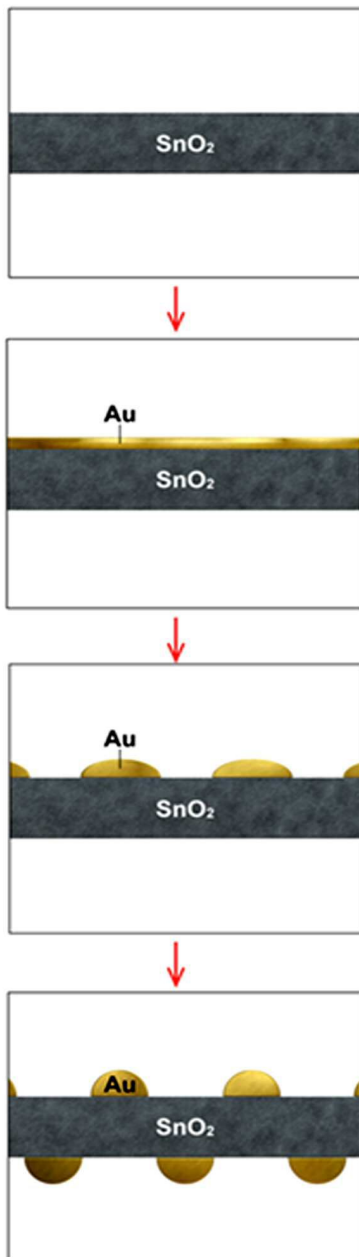
[0101]

이것은 기존 Au-adsorbed SnO_2 에서 Au위에 아무런 박막이 형성되지 않은 샘플과 비교하여, 위의 FCVD 샘플처럼 나노사이즈 박막을 덧씌우게 되면, 기존의 물리화학적인 성질이 급격히 바뀌게 된다. 이것은 처음 단계인 나노사이즈로부터 2차원적인 새로운 변화를 부여한 최초의 시도로서 그 의미가 있다. 예를 들면, 여기서는 Au 나노파티클의 표면 위에서 Sn-riched SnO_2 의 얇은 막을 생성함으로써 구조적/조성적인 변화를 일으켜 기존의 표면/계면 메커니즘을 전환한 것처럼, 이러한 개념을 실제로 다양하게 적용하게 된다면, 실제 application에서는 기능적이나 효율면에서, 얼마든지 기존의 limit을 뛰어넘는 새로운 solution을 제시될 수 있다.

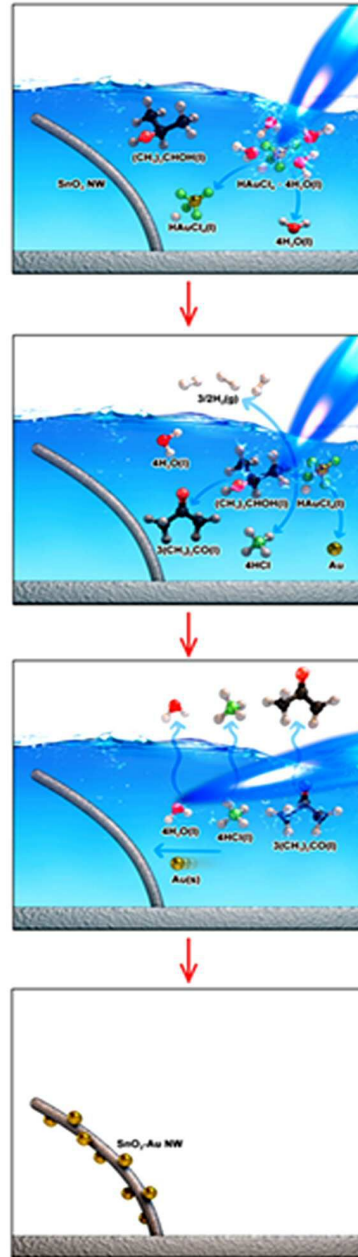
도면

도면1

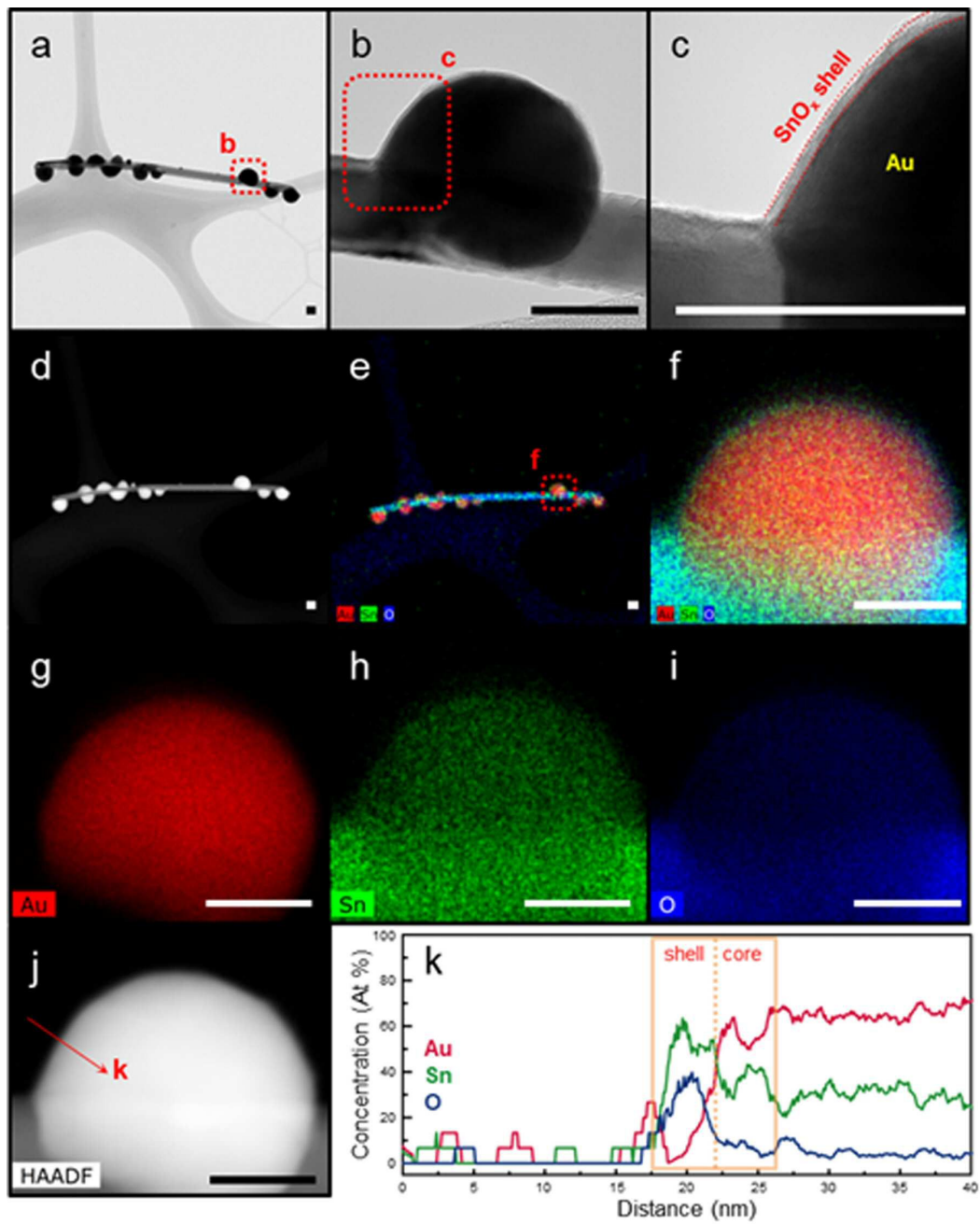
a



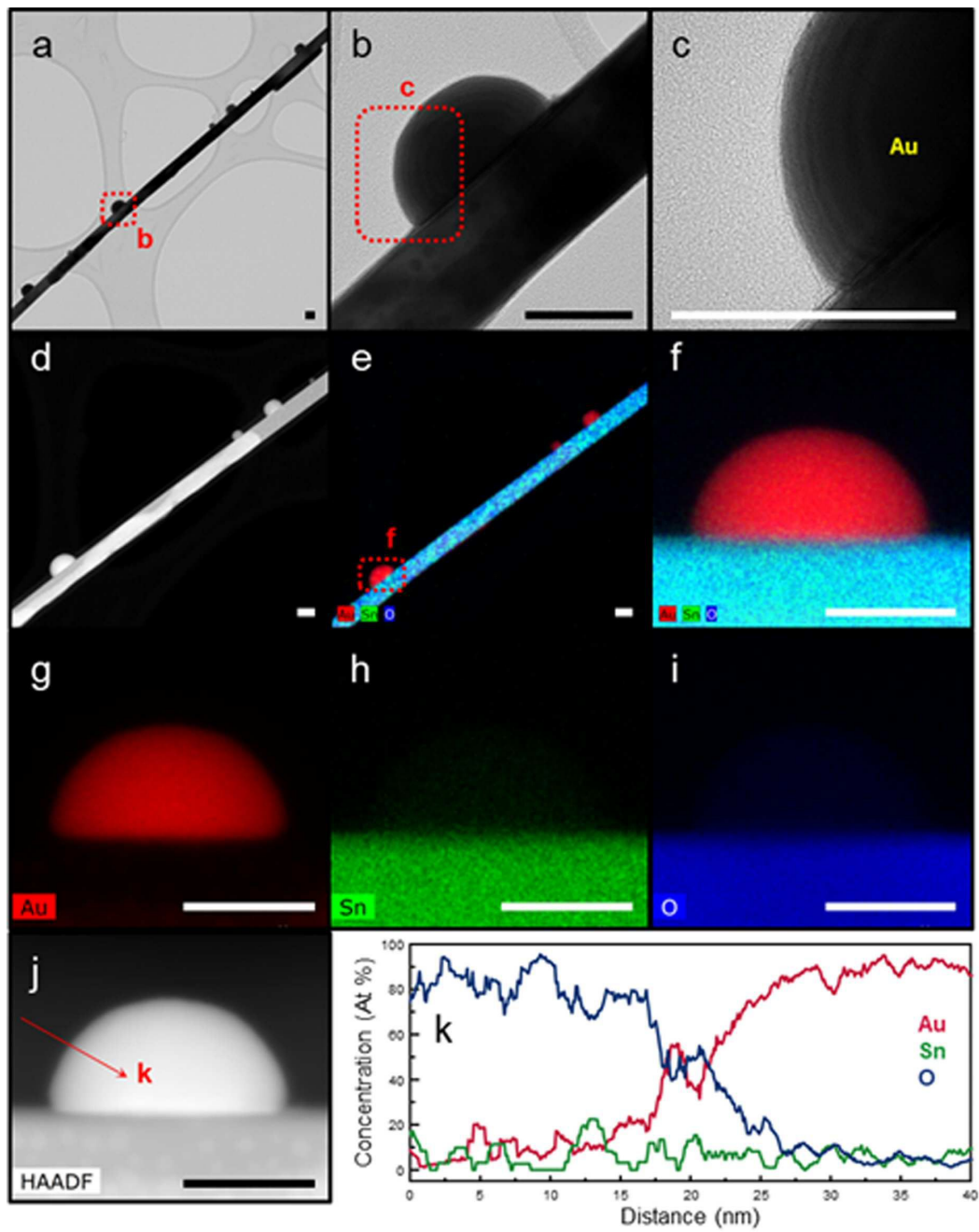
b



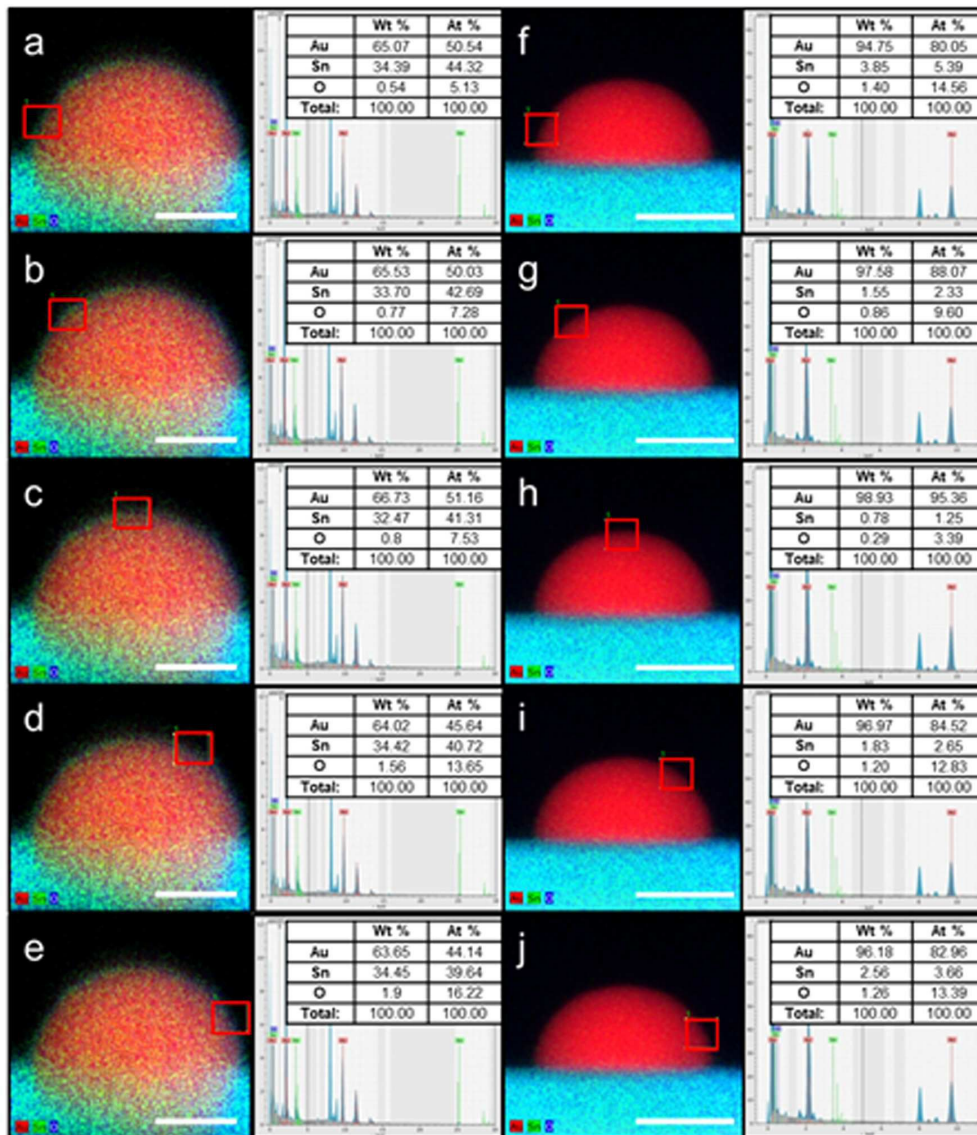
도면2



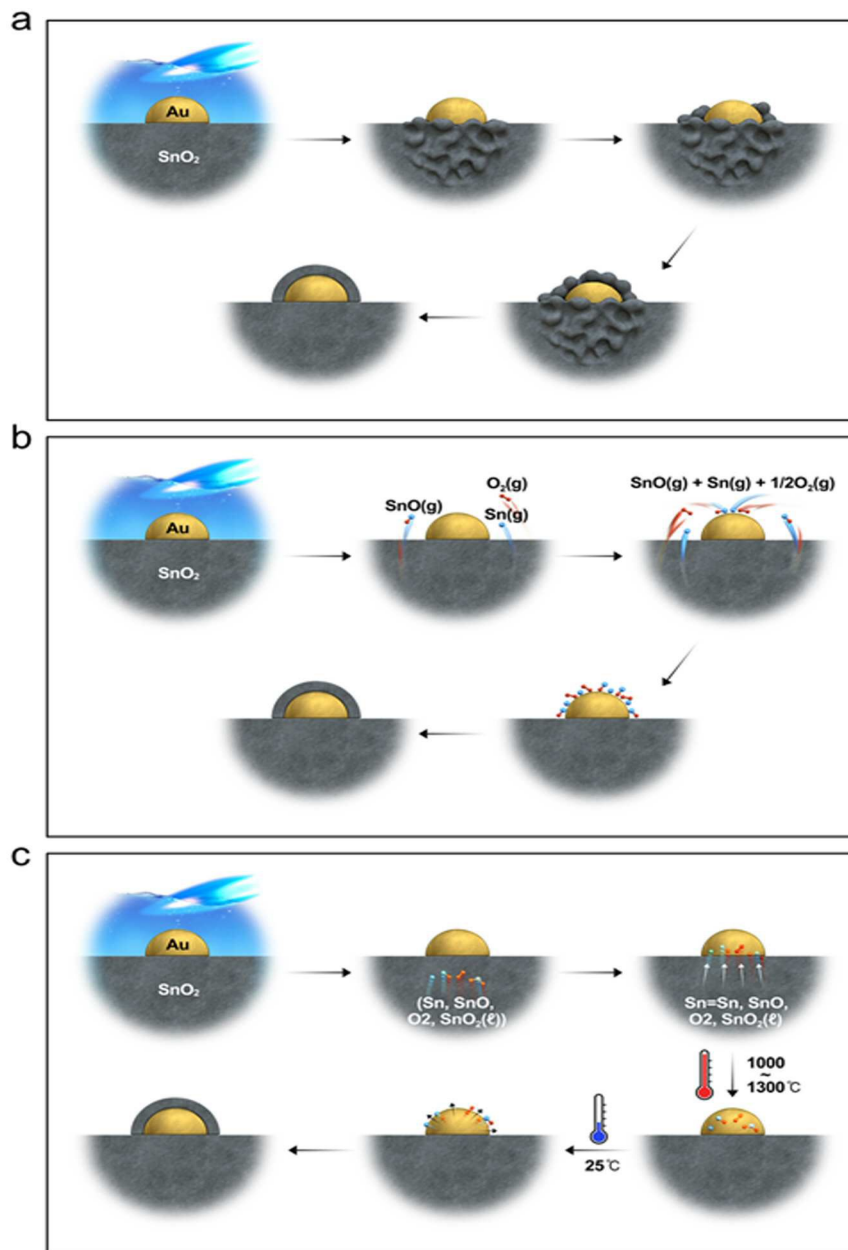
도면3



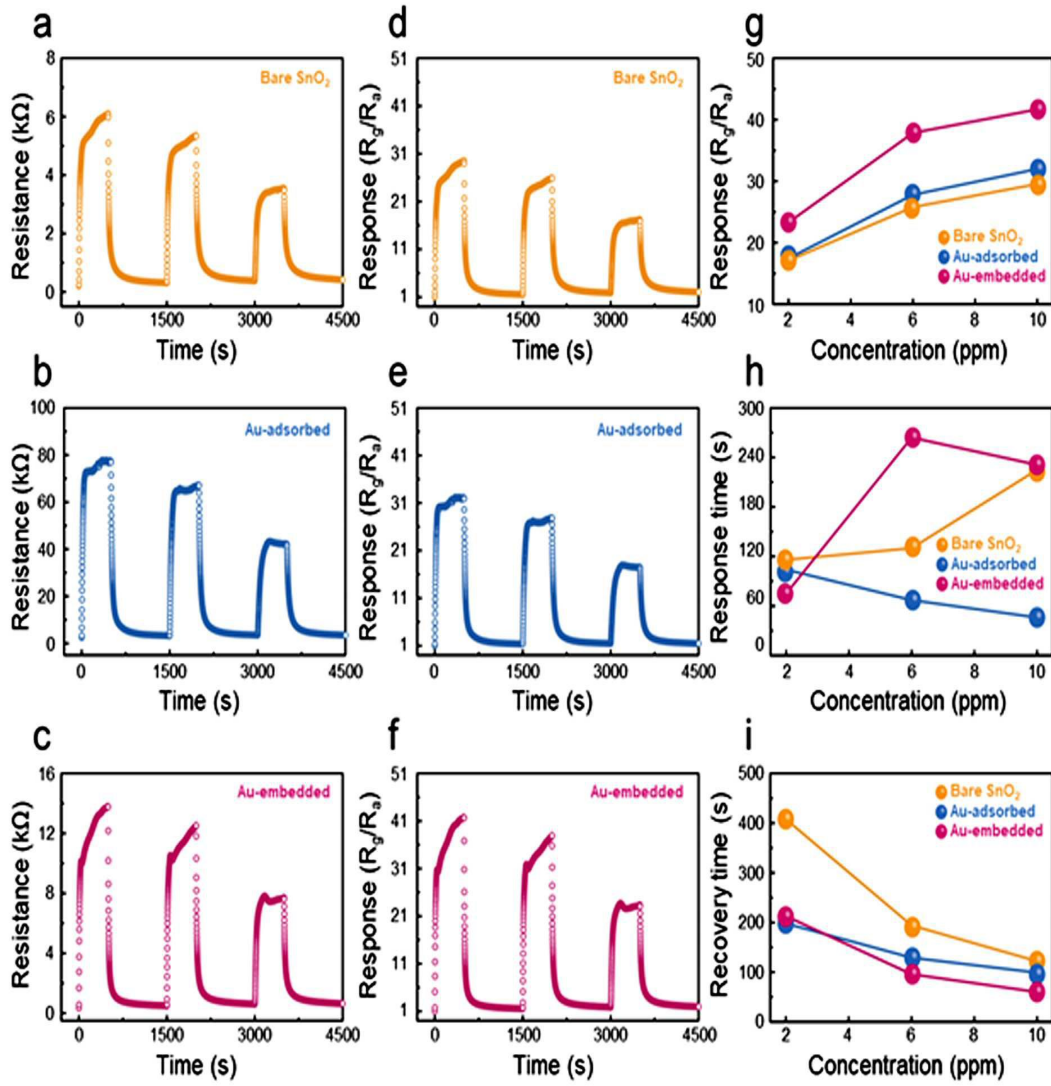
도면4



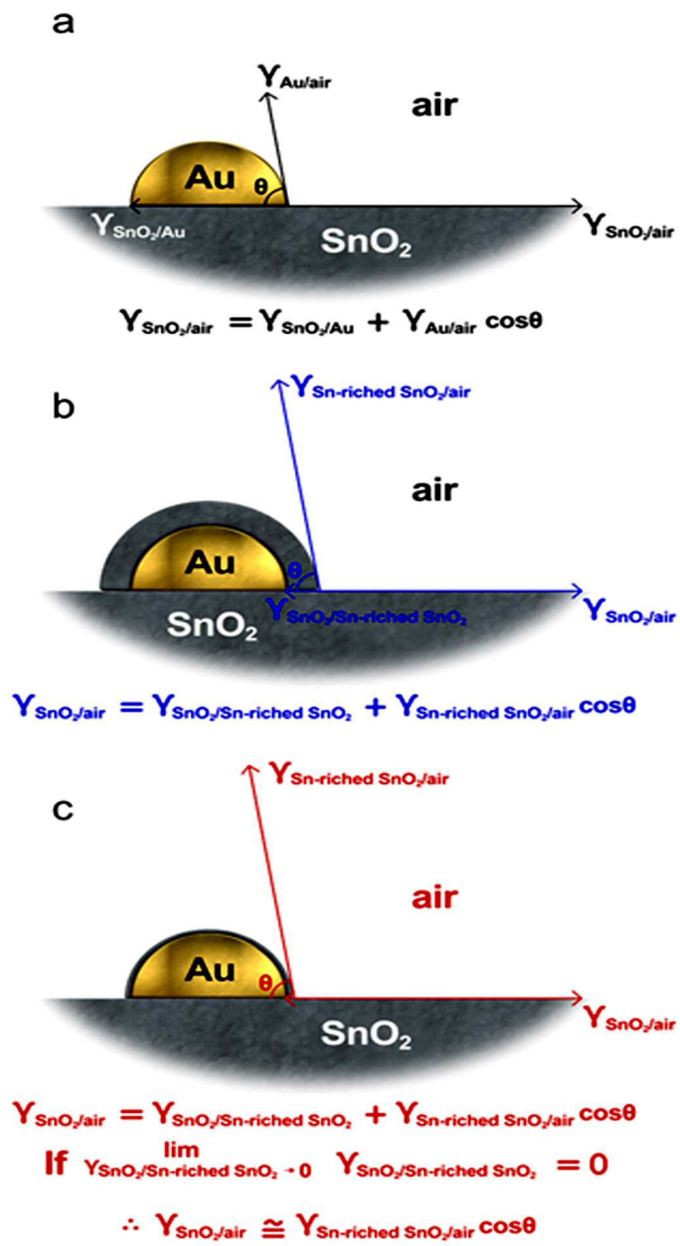
도면5



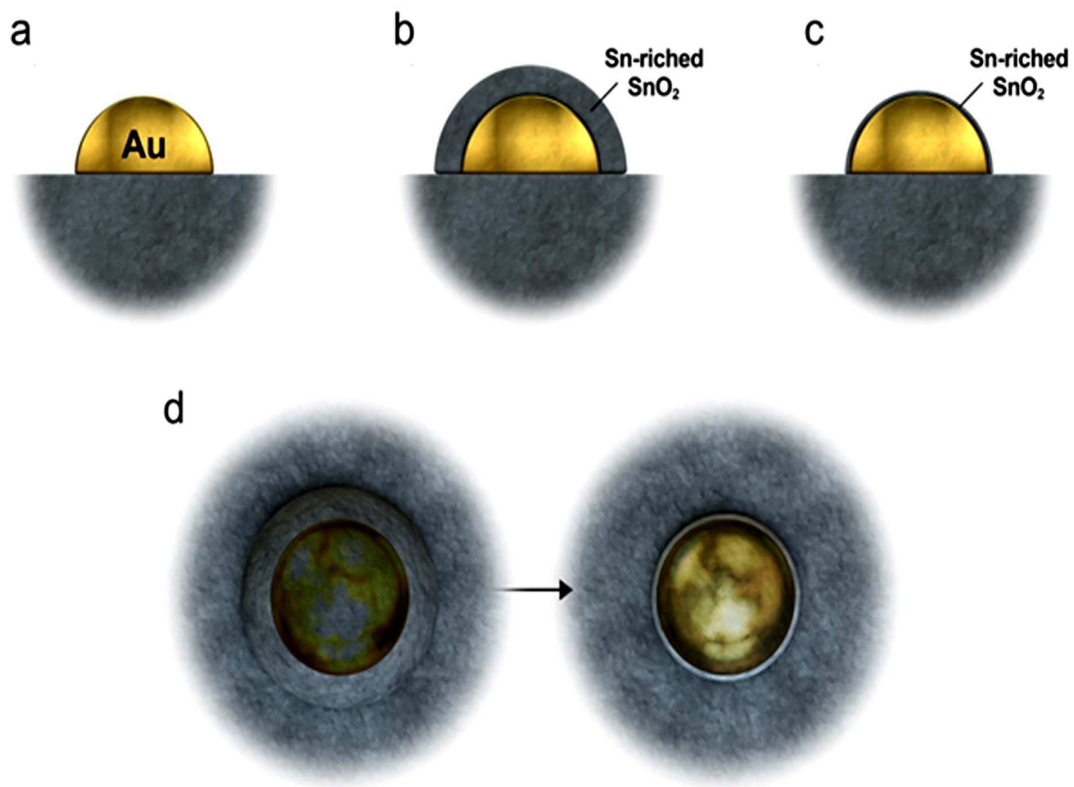
도면6



도면7



도면8



도면9

a

1538										
Sn										
TIN (WHITE)										
118.710										
Phase	T [K]	C_p []	S J / (K mol)	$-(G-H298)/T$ []	H []	H-H298 []	G kJ / mol	ΔH_f []	ΔG_f []	log K_f [-]
SOL-B	268.15	26.989	51.195	51.195	0.000	0.000	-15.264	0.000	0.000	0.000
	300.00	27.022	51.362	51.196	0.050	0.050	-15.359	0.000	0.000	0.000
	400.00	28.832	59.384	52.277	2.843	2.843	-20.911	0.000	0.000	0.000
	500.00	30.642	66.012	54.379	5.816	5.816	-27.190	0.000	0.000	0.000
	505.06	30.733	66.321	54.498	5.972	5.972	-27.525	0.000	0.000	0.000
LIQ			13.917		7.029					
	505.06	29.694	80.228	54.498	13.001	13.001	-27.525	0.000	0.000	0.000
	600.00	28.805	85.266	58.982	15.772	15.772	-35.389	0.000	0.000	0.000
	700.00	28.471	89.678	63.061	18.632	18.632	-44.143	0.000	0.000	0.000
	800.00	28.469	93.476	66.631	21.477	21.477	-53.304	0.000	0.000	0.000
	900.00	28.451	96.828	69.803	24.322	24.322	-62.823	0.000	0.000	0.000
	1000.00	28.451	99.825	72.658	27.167	27.167	-72.658	0.000	0.000	0.000
	1100.00	28.451	102.537	75.253	30.012	30.012	-82.778	0.000	0.000	0.000
	1200.00	28.451	105.012	77.631	32.857	32.857	-93.158	0.000	0.000	0.000
	1300.00	28.451	107.290	79.826	35.702	35.702	-103.774	0.000	0.000	0.000
	1400.00	28.451	109.398	81.864	38.547	38.547	-114.610	0.000	0.000	0.000
	1500.00	28.451	111.361	83.766	41.393	41.393	-125.649	0.000	0.000	0.000
	1600.00	28.451	113.197	85.549	44.238	44.238	-136.878	0.000	0.000	0.000
	1700.00	28.451	114.922	87.226	47.083	47.083	-148.285	0.000	0.000	0.000
	1800.00	28.451	116.548	88.811	49.928	49.928	-159.859	0.000	0.000	0.000
	1900.00	28.451	118.087	90.311	52.773	52.773	-171.592	0.000	0.000	0.000
	2000.00	28.451	119.548	91.737	55.618	55.618	-183.474	0.000	0.000	0.000
	2100.00	28.451	120.934	93.095	58.463	58.463	-195.499	0.000	0.000	0.000
	2200.00	28.451	122.258	94.390	61.308	61.308	-207.659	0.000	0.000	0.000
	2300.00	28.451	123.522	95.630	64.153	64.153	-219.948	0.000	0.000	0.000
	2400.00	28.451	124.733	96.817	66.999	66.999	-232.361	0.000	0.000	0.000
	2500.00	28.451	125.895	97.957	69.844	69.844	-244.893	0.000	0.000	0.000
	2600.00	28.451	127.011	99.053	72.689	72.689	-257.539	0.000	0.000	0.000
	2700.00	28.451	128.084	100.109	75.534	75.534	-270.294	0.000	0.000	0.000
	2800.00	28.451	129.119	101.127	78.379	78.379	-283.154	0.000	0.000	0.000
	2873.00	28.451	129.851	101.847	80.456	80.456	-292.607	0.000	0.000	0.000
References										
Phase	H / S	C_p	Remarks							
SOL-B	Hu1	Hu1	s (fcc, grey) - s (bcc, white) TPT = 286.2, L = 187 kJ							
LIQ	Hu1	Hu1	BPT = 2873, L = 295.76 kJ							

b

1550										
SnO2										
TIN DIOXIDE										
150.709										
Phase	T [K]	C_p []	S J / (K mol)	$-(G-H298)/T$ []	H []	H-H298 []	G kJ / mol	ΔH_f []	ΔG_f []	log K_f [-]
SOL	298.15	52.594	52.342	52.342	-580.823	0.000	-586.429	-580.823	-520.000	91.102
	300.00	52.689	52.667	52.343	-580.726	0.097	-586.526	-580.830	-519.623	90.474
	400.00	60.599	68.847	54.495	-575.082	5.741	-602.621	-580.950	-499.187	65.187
	500.00	67.997	83.202	58.827	-568.635	12.188	-610.236	-580.536	-478.785	50.018
	600.00	73.425	96.106	63.983	-561.549	19.274	-619.213	-586.565	-457.197	39.803
	700.00	77.309	107.733	69.417	-554.002	26.821	-629.415	-585.132	-435.745	32.516
	800.00	80.094	118.248	74.875	-546.124	34.699	-640.723	-583.436	-414.517	27.065
	900.00	82.096	127.804	80.233	-538.009	42.814	-653.033	-581.572	-393.513	22.839
	1000.00	83.535	136.532	85.433	-529.723	51.100	-666.256	-579.593	-372.723	19.469
	1100.00	84.568	144.545	90.448	-521.315	59.508	-680.315	-577.540	-352.134	16.721
	1200.00	85.313	151.937	95.268	-512.819	68.004	-695.144	-575.438	-331.736	14.440
	1300.00	85.864	158.789	99.894	-504.259	76.564	-710.685	-573.306	-311.513	12.517
	1400.00	86.299	165.168	104.331	-495.651	85.172	-726.886	-571.155	-291.456	10.874
	1500.00	86.687	171.136	108.588	-487.001	93.822	-743.705	-568.992	-271.553	9.456
	1600.00	87.087	176.743	112.674	-478.313	102.510	-761.101	-566.816	-251.795	8.220
	1700.00	87.557	182.036	116.600	-469.581	111.242	-779.043	-564.622	-232.173	7.134
	1800.00	88.149	187.057	120.376	-460.797	120.026	-797.500	-562.399	-212.681	6.172
References										
Phase	H / S	C_p								
SOL	Ts1, Pa1	Pa1								

도면10

