



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0007395
(43) 공개일자 2021년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/12 (2006.01) B01J 23/52 (2006.01)

G01N 27/407 (2006.01) G01N 27/414 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G01N 27/127 (2013.01)

B01J 23/52 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0083794

(22) 출원일자 2019년07월11일

심사청구일자 2019년07월11일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이중훈

서울특별시 송파구 양재대로 1218, 231동 504호(방이동, 올림픽선수기자촌아파트)

문영국

서울특별시 동대문구 무학로49길 48, 403호 용두동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

백두진, 김정연, 유광철, 강일신

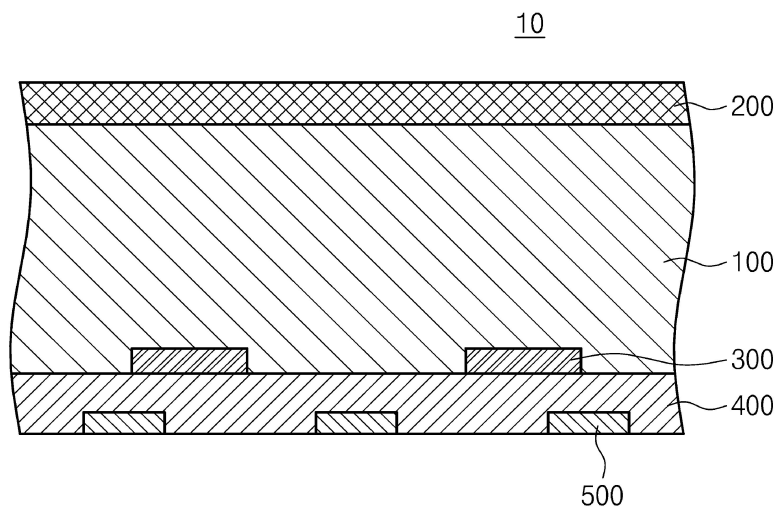
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 금(Au) 촉매 및 산화물로 이루어진 이중층 구조를 이용한 메틸벤젠 가스 센서 및 이를 제조하는 가스 센서 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 메틸벤젠을 검지하는 가스 센서에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시 예에 따른 가스 센서는, 상기 메틸벤젠에 감응하는 감응층과; 상기 감응층의 상면에 형성되는 금(Au)을 포함하는 촉매층을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 27/125 (2013.01)

G01N 27/4074 (2013.01)

G01N 27/4075 (2013.01)

G01N 27/4143 (2013.01)

B01J 2523/27 (2013.01)

B01J 2523/43 (2013.01)

B01J 2523/845 (2013.01)

(72) 발명자

정성용

전라북도 익산시 성당면 두동길 13-18

조영무

서울특별시 성북구 인촌로16길 4-13, B101호 (안암
동3가, 하이원룸)

김준식

서울특별시 도봉구 도봉로155길 45-8, 1층(도봉동)

명세서

청구범위

청구항 1

메틸벤젠을 검지하는 가스 센서에 있어서,
상기 메틸벤젠에 감응하는 감응층과;
상기 감응층의 상면에 형성되는 금(Au)을 포함하는 촉매층을 포함하는 가스 센서.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 감응층은 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 또는 산화코발트(Co_3O_4)를 포함하는 가스 센서.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
절연체 재질로 제공되는 절연체 기판과;
상기 절연체 기판에 연결되는 전극을 더 포함하되,
상기 감응층은 상기 절연체 기판 상에 제공되고,
상기 전극은 상기 절연체 기판 및 상기 감응층의 사이에 제공되는 가스 센서.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 감응층을 가열하는 히터를 더 포함하는 가스 센서.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 촉매층은 상기 감응층과 구분되어 상기 감응층의 최상면에만 형성되는 가스 센서.

청구항 6

메틸벤젠을 검지하는 가스 센서를 제조하는 가스 센서 제조 방법에 있어서,
주석(Sn) 전구체, 아연(Zn) 전구체 또는 코발트(Co) 전구체와 구연산을 포함하는 용액을 제조하는 용액 제조 단계와;
상기 용액을 초음파 분무열분해를 통해 미분말로 형성하는 미분말 형성 단계와;
상기 미분말을 이용하여 전극이 제공된 절연체 기판 상에 메틸벤젠에 감응하는 감응층을 형성하는 감응층 형성 단계와;
상기 감응층 상에 금(Au)을 포함하는 촉매층을 형성하는 촉매층 형성 단계를 포함하는 가스 센서 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
감응층 형성 단계는,
상기 미분말을 상기 절연체 기판 상에 도포하는 도포 단계와;

상기 절연체 기판 상에 도포된 미분말을 건조시키는 건조 단계를 포함하는 가스 센서 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 감응층 상에 형성된 상기 촉매층을 열처리하는 열처리 단계를 더 포함하는 가스 센서 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금(Au) 촉매 및 산화물로 이루어진 이중층 구조를 이용하여 메틸벤젠을 검지하는 가스 센서 및 이를 제조하는 가스 센서 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산화물 반도체형 가스센서는 소형 집적화가 가능하고 감도(sensitivity)가 높고 응답이 빠르면서도 간단한 회로를 이용하여 전기 신호로서 가스 농도를 알아낼 수 있는 다양한 이점이 있어, 폭발성 가스 검출, 자동차용 배기 가스, 운전자의 음주 측정, 산업용 가스 감지 등의 각종 응용 분야에서 널리 사용되고 있다. 최근 산업의 첨단화 및 인체 건강, 환경 오염에 대한 관심이 깊어짐에 따라 실내외 환경 가스의 보다 정밀한 검지, 질병 자가진단용 가스센서 및 모바일기기에 탑재 가능한 고기능의 인공후각센서 등에 사용 가능한 가스센서 등에 대한 수요가 급격히 증가하여, 미세농도의 검출 가스에 대하여 고감도, 고선택성을 나타내는 산화물 반도체형 가스 센서에 대한 요구 역시 큰 폭으로 증가하고 있다.

[0003] 감지가 필요한 가스 중에서도 휘발성 유기화합물은 인체에 유해한 것으로 알려져 있으며, 가구, 용매, 페인트 등 다양한 부분에서 방출되고 있으므로, 실내 환경에서 유해한 휘발성 유기화합물의 농도를 검출하는 것은 매우 중요하다. 실내외 환경에서 인체에 유해한 대표적인 물질로는 벤젠, 자일렌, 톨루엔, 포름알데히드, 알콜 등의 휘발성 유기화합물이 있다. 이중 자일렌과 톨루엔과 같은 메틸벤젠 가스는 안질환, 편두통과 같은 호흡기 계통 및 신경계 계통의 다양한 질환을 유발할 수 있다고 보고되고 있어 이를 검출하는 고감도의 센서가 필요하다.

[0004] 대부분의 산화물 반도체형 가스센서는 앞서 말한 5종의 가스 이외에 다양한 가스가 있는 환경에서 선택적으로 메틸벤젠가스를 검출하기 어려웠다. 또한 실내에 있는 대부분의 가스 중 알콜은 그 높은 반응성으로 일반적인 산화물반도체형 가스센서에 높은 감도를 나타낸다. 또한 실내 요리, 음주 등의 환경에 의해 알콜가스가 빈번하게 발생하여 선택적인 메틸벤젠가스 검출의 장애물로 작용된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 메틸벤젠가스를 고선택적 및 고감도로 검지할 수 있는 가스 센서 및 이를 제조하는 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 여기에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 메틸벤젠을 검지하는 가스 센서를 제공한다. 일 실시 예에 따르면, 가스 센서는, 상기 메틸벤젠에 감응하는 감응층과; 상기 감응층의 상면에 형성되는 금(Au)을 포함하는 촉매층을 포함한다.

[0008] 상기 감응층은 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 또는 산화코발트(Co_3O_4)를 포함할 수 있다.

[0009] 절연체 재질로 제공되는 절연체 기판과; 상기 절연체 기판에 연결되는 전극을 더 포함하되, 상기 감응층은 상기 절연체 기판 상에 제공되고, 상기 전극은 상기 절연체 기판 및 상기 감응층의 사이에 제공될 수 있다.

[0010] 상기 감응층을 가열하는 히터를 더 포함할 수 있다.

- [0011] 상기 촉매층은 상기 감응층과 구분되어 상기 감응층의 최상면에만 형성될 수 있다.
- [0012] 또한, 본 발명은 메틸벤젠을 검지하는 가스 센서를 제조하는 가스 센서 제조 방법을 제공한다. 일 실시 예에 따르면, 가스 센서 제조 방법은, 주석(Sn) 전구체, 아연(Zn) 전구체 또는 코발트(Co) 전구체와 구연산을 포함하는 용액을 제조하는 용액 제조 단계와; 상기 용액을 초음파 분무열분해를 통해 미분말로 형성하는 미분말 형성 단계와; 상기 미분말을 이용하여 전극이 제공된 절연체 기판 상에 메틸벤젠에 감응하는 감응층을 형성하는 감응층 형성 단계와; 상기 감응층 상에 금(Au)을 포함하는 촉매층을 형성하는 촉매층 형성 단계를 포함한다.
- [0013] 감응층 형성 단계는, 상기 미분말을 상기 절연체 기판 상에 도포하는 도포 단계와; 상기 절연체 기판 상에 도포된 미분말을 건조시키는 건조 단계를 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 가스 센서 제조 방법은 상기 감응층 상에 형성된 상기 촉매층을 열처리하는 열처리 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명의 실시 예에 따른 가스 센서는 메틸벤젠가스를 고선택적 및 고감도로 검지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 가스 센서를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시 예에 따른 가스 센서 제조 방법을 나타낸 순서도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에서 사용된 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 및 산화코발트(Co_3O_4) 중공구조 미분말(SnO_2 , ZnO , Co_3O_4 hollow spheres)의 SEM 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1-2에 따른 가스 센서의 금 촉매층의 분포를 보여주는 SEM, EPMA, TEM 이미지이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1의 가스 센서의 상단부에서 떼어낸 일부의 TEM 이미지와 금(Au)입자의 크기와 단위면적당 평균 빈도를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1-2 센서의 동작온도 350 °C, 400 °C, 450 °C 에서의 5 ppm 메틸벤젠(톨루엔, 자일렌), 5 ppm 벤젠, 5 ppm 에탄올에 대한 동적 가스 감응 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1의 가스 센서의 동작온도 350 °C, 375 °C, 400 °C, 425 °C, 450 °C 에서의 5 ppm 톨루엔, 5 ppm 자일렌, 5 ppm 벤젠, 5 ppm 에탄올에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예 1과 비교예 1의 가스 센서의 동작온도 350 °C 에서의 5 ppm 톨루엔, 5 ppm 자일렌, 5 ppm 벤젠, 5 ppm 에탄올에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예 2와 비교예 2의 가스 센서의 동작온도 350 °C 에서의 5 ppm 톨루엔, 5 ppm 자일렌, 5 ppm 벤젠, 5 ppm 에탄올에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 실시예 3과 비교예 3의 가스 센서의 동작온도 200 °C 에서의 5 ppm 톨루엔, 5 ppm 자일렌, 5 ppm 벤젠, 5 ppm 에탄올에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 11의 (a)~(b)는 본 발명의 실시예 1-2에 따른 센서의 동작온도 350 °C 에서 자일렌 농도에 따른 감도 변화를 나타낸 것이다.
- 도 12는 실시예 4에 해당되는 SEM 이미지이다.
- 도 13은 본 발명의 실시예 4 와 비교예 4의 가스 센서의 동작온도 350 °C(실시예 4-1 내지 4-2, 비교예 4-1 내지 4-2), 200 °C (실시예 4-3, 비교예 4-3)에서의 5 ppm 톨루엔, 5 ppm 자일렌, 5 ppm 벤젠, 5 ppm 에탄올에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따

라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.

- [0018] 본 발명은 메틸벤젠 가스를 고선택적 및 고감도로 검지하는 가스 센서를 제공한다. 본 발명의 가스 센서는 메틸벤젠 가스에 감응하는 감응층 상에 금(Au) 나노입자가 다양한 크기, 양 및 형태로 형성되는 이중층 구조를 가지므로써 메틸벤젠에 선택적으로 감응하도록 제공된다.
- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 가스 센서(10)를 개략적으로 나타낸 단면도이다. 도 1을 참조하면, 가스 센서(10)는 감응층(100), 촉매층(200), 전극(300), 절연체 기판(400) 및 히터(500)를 포함한다.
- [0021] 감응층(100)은 메틸벤젠에 감응하는 재질로 제공된다. 일 실시 예에 따르면, 감응층(100)은 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 또는 산화코발트(Co_3O_4)의 중공구조 미분말(Hollow spheres)로 이루어진다.
- [0022] 촉매층(200)은 감응층(100)의 상면에 형성된다. 촉매층(200)은 금(Au) 재질로 제공된다. 일 실시 예에 따르면, 촉매층(200)은 감응층(100)과 구분되어 감응층(100)의 상면에 형성된다. 예를 들면, 촉매층(200)은 감응층(100)의 최상면에만 존재할 수 있다. 촉매층(200)은 감응층(100) 상에 다양한 크기, 양 형태로 형성되는 금(Au) 나노 입자의 층으로 제공된다. 촉매층(200)의 금(Au) 나노입자의 직경은 2 ~ 25 nm, 촉매입자의 단위면적당 빈도는 $2000\sim7000$ 개/ μm^2 일 수 있다. 촉매층(200)의 금 나노입자의 밀도가 너무 적어지거나 크기가 너무 커지게 되면 촉매층(200)에서의 개질 효과가 미비해지고, 단위면적당 금(Au) 나노입자의 빈도가 지나치게 커지거나, 금(Au) 나노입자의 크기가 너무 작아지게 되면 메틸벤젠이 완전히 산화되어 감도가 오히려 나빠지는 문제가 있다.
- [0023] 감응층(100)의 상면에 촉매층(200)이 제공됨으로써, 반응성이 매우 높은 에탄올은 감응층(100)의 전극에 인접한 영역에 도달하기 전에 감응층(100)과 구분된 촉매층(200)을 먼저 통과하게 되는데, 상기 촉매층(200)에 의해 에탄올은 반응성이 없거나 낮은 CO_2 및 H_2O 로 산화되어 감도가 낮아진다. 반면, 피검 가스인 메틸벤젠 가스의 경우는 촉매층(200)에 의해 반응성이 우수한 가스들로 개질 또는 분해되어 감응층(100)의 전극(300)에 인접한 영역에 도달되어 개질 또는 분해된 반응성이 우수한 가스들이 전극(300)에 인접한 영역에서 산화됨으로써 메틸벤젠에 대해 높은 고선택성 및 고감도를 가질 수 있다.
- [0024] 전극(300)은 절연체 기판(400)의 상면에 연결된다. 감응층(100)은 전극(300)이 절연체 기판(400)의 상면에 연결된 상태에서 절연체 기판(400) 상에 코팅된다. 따라서, 전극(300)은 절연체 기판(400) 및 감응층(100)의 사이에 제공된다. 절연체 기판(400) 및 감응층(100)에 연결된 전극(300)에는 전기 저항을 측정하는 저항 측정 장치가 연결된다. 감응층(100)이 메틸벤젠과 접촉되면 감응층(100)의 전기 저항이 변하게 되고 저항 측정 장치에 의해 변화되는 감응층(100)의 전기 저항을 측정함으로써 메틸벤젠을 검지할 수 있다. 전극(300)은 백금(Pt) 등의 전도체 재질로 제공될 수 있다.
- [0025] 절연체 기판(400) 상에는 전극(300) 및 감응층(100)이 서로 전기적으로 연결되도록 제공된다. 절연체 기판(400)은 절연체로 제공된다. 예를 들면, 절연체 기판(400)은 알루미늄(Al_2O_3) 기판 또는 실리카(SiO_2)/실리콘(Si) 기판 등의 절연체 재질의 기판이나, MEMS 기판의 기판으로 제공될 수 있다.
- [0026] 히터(500)는 감응층(100)이 메틸벤젠에 대한 검지가 활성화되는 온도까지 감응층(100)을 가열한다. 일 실시 예에 따르면, 히터(500)는 절연체 기판(400)의 저면에 제공될 수 있다. 히터(500)는 전기 저항에 의해 열을 발생시키는 열선을 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 히터(500)는 감응층(100)을 350°C 로 가열할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 가스 센서의 구조는 도 1의 가스 센서(10)에 한정되지 않는다. 본 발명의 가스 센서는 메틸벤젠에 감응하고 중공 구조의 산화물 반도체로 제공되는 감응층 상에 금(Au) 나노 입자가 다양한 크기, 양 및 형태로 형성되는 다양한 구조 및 재질로 제공될 수 있다.
- [0029] 이하, 본 발명의 일 실시 예에 따른 가스 센서 제조 방법에 대해 설명한다. 도 1의 가스 센서(10)는 본 발명의 실시 예에 따른 가스 센서 제조 방법에 의해 제조되는 가스 센서의 일 예이다. 이하, 본 발명의 실시 예에 따른 가스 센서 제조 방법에 의해 제조되는 가스 센서는 도 1의 가스 센서인 것으로 가정하여 설명한다.
- [0030] 도 2는 본 발명의 일 실시 예에 따른 가스 센서 제조 방법을 나타낸 순서도이다. 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따른 가스 센서 제조 방법은 용액 제조 단계(S10), 미분말 형성 단계(S20), 감응층 형성 단계(S30), 촉매층 형성 단계(S40) 및 열처리 단계(S50)를 포함한다.

- [0031] 용액 제조 단계(S10)에서는 주석(Sn) 전구체, 아연(Zn) 전구체 또는 코발트(Co) 전구체와 구연산(Citric acid)을 포함하는 용액을 제조한다. 구연산은 중공 구조를 유발하는 첨가제로 사용된다. 용액 제조 단계(S10)에서는 용액에 선택적으로 염산(HCl)을 더 포함시킬 수 있다.
- [0032] 일 실시 예에 따르면, 용액 제조 단계(S10)에서는 주석 전구체, 구연산 및 증류수를 혼합한 후 교반시켜 용액을 제조한다. 예를 들면, 주석 전구체는 Tin(II) oxalate (SnC_2O_4), Tin (II) chloride ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Tin(IV) chloride ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Tin(IV) sulfate ($\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) 등으로 제공될 수 있다.
- [0033] 이와 달리, 용액 제조 단계(S10)에서는 아연 전구체, 구연산 및 증류수를 혼합한 후 교반시켜 용액을 제조할 수 있다. 예를 들면, 아연 전구체는 Zinc chloride (ZnCl_2), Zinc sulfate ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Zinc Acetate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 등으로 제공될 수 있다.
- [0034] 이와 달리, 용액 제조 단계(S10)에서는 코발트 전구체, 구연산 및 증류수를 혼합한 후 교반시켜 용액을 제조할 수 있다. 예를 들면, 코발트 전구체는 Cobalt(II) nitrate hexahydrate($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Cobalt(II) acetate 등으로 제공될 수 있다.
- [0035] 미분말 형성 단계(S20)에서는 용액 제조 단계(S10)에서 제조된 용액을 미분말로 형성한다. 일 실시 예에 따르면, 미분말 형성 단계(S20)에서는 용액 제조 단계(S10)에서 제조된 용액을 단일 공정 초음파 분무열분해를 통해 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 또는 산화코발트(Co_3O_4)의 중공구조 미분말로 형성한다. 미분말 형성 단계(S20)에는 용액 제조 단계(S10)에서 제조된 용액을 분무함으로써 미세 액적을 발생시키고, 이 미세 액적을 반응기 내부로 유입시켜 분말을 합성하고 회수하는 과정이 포함될 수 있다. 미세 액적의 크기는 분무 장치 내부 압력, 분무 용액의 농도, 분무 용액의 점도, 그리고 초음파의 강도 등에 의해 제어될 수 있다. 상기 반응기 내부 온도는 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ 의 온도로 일정하게 유지될 수 있다. 상기 미세 액적을 상기 반응기 내부로 유입시키기 위해 산소, 공기, Ar, N_2 및 He 중 적어도 어느 하나의 운반기체를 사용할 수 있다. 상기 운반기체의 유량 변화를 통해 상기 미세 액적의 상기 반응기내 체류시간을 조절할 수 있는데, 이러한 고온의 반응기에서 짧은 체류시간이지만 가열에 의해, 상기 미세 액적에 포함된 유기 혹은 고분자 전구체들은 분해되며, 얻고자 하는 조성의 성분만이 남게 된다.
- [0036] 이와 같이 분무열분해 공정을 통해 얻어지는 분말은 하나의 미세 액적에서 하나의 분말이 형성되기 때문에 추가적인 밀링 및 분급 공정이 필요 없이 서브마이크론 ~ 마이크로 단위의 분말의 미분말로 합성된다. 반응이 완료된 미분말은 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 또는 산화코발트(Co_3O_4)의 중공구조 미분말로 합성된다.
- [0037] 감응층 형성 단계(S30)에서는 미분말 형성 단계(S20)에서 형성된 미분말을 이용하여 전극(300)이 제공된 절연체 기판(400) 상에 메틸벤젠에 감응하는 감응층(100)을 형성한다. 일 실시 예에 따르면, 감응층 형성 단계(S30)는 도포 단계(S31) 및 건조 단계(S32)를 포함한다.
- [0038] 도포 단계(S31)에서는 미분말 형성 단계(S20)에서 형성된 미분말을 전극(300)이 제공된 절연체 기판(400) 상에 도포한다. 일 실시 예에 따르면, 도포 단계(S31)에서는 미분말 형성 단계(S20)에서 형성된 중공구조의 미분말을 이용하여 두 전극(300)이 있는 절연체 기판(400)위에 가스 감응층을 도포한다. 절연체 기판(400)은 알루미늄, 실리콘 또는 실리카 등의 기판, 또는 MEMS 기판의 기판으로 제공될 수 있다. 미분말 형성 단계(S20)에서 형성된 미분말은 다양한 방식의 도포 방법에 의해 절연체 기판(400) 상에 도포될 수 있다. 예를 들면, 미분말 형성 단계(S20)에서 형성된 미분말은 프린팅(printing), 브러싱(brushing), 블레이드 코팅(blade coating), 디스펜싱(dispensing) 또는 마이크로 피펫 적하(dropping) 등의 방법에 의해 절연체 기판(400) 상에 도포될 수 있다.
- [0039] 건조 단계(S32)에서는 도포 단계(S31)에서 도포된 미분말을 건조한다. 건조 단계(S32)에서는 도포 단계(S31)에서 도포된 미분말을 건조시킴으로써 용매를 제거하여 감응층(100)을 형성한다. 일 실시 예에 따르면 건조 단계(S32)에서는 용매의 건조를 위해 도포 단계(S31)에서 미분말이 도포된 절연체 기판(400)을 가열할 수 있다. 예를 들면, 건조 단계(S32)에서는 도포 단계(S31)에서 미분말이 도포된 절연체 기판(400)을 약 120°C 의 온도에서 건조시킨다. 건조 단계(S32)가 완료된 후, 필요에 따라 선택적으로 건조 단계(S32)에서의 가열 온도보다 높은 온도로 건조 단계(S32)가 완료된 절연체 기판(400)에 열처리를 수행할 수 있다.
- [0040] 촉매층 형성 단계(S40)에서는 감응층 형성 단계(S30)에서 형성된 감응층(100) 상에 금(Au) 재질로 제공되는 촉매층(200)을 형성한다. 촉매층 형성 단계(S40)에서는 감응층(100) 상에 금(Au) 나노 입자를 다양한 크기, 양 및 형태로 도포하여 촉매층(200)을 형성한다. 일 실시 예에 따르면, 촉매층 형성 단계(S40)에서는 진공 증착 방식

을 이용해 감응층 형성 단계(S30)에서 형성된 감응층(100) 상에 금(Au) 나노 입자를 증착한다. 상기 진공 증착 방식은 진공 상태에서 박막을 증착하는 다양한 방식 중 하나일 수 있다. 예를 들면, 상기 진공 증착 방식은 전자빔 증착(electron beam evaporation), 스퍼터링(sputtering) 또는 원자층 증착(atomic layer deposition) 등 박막을 형성하는 다양한 방식 중 하나일 수 있다. 촉매층 형성 단계(S40)에서 촉매층(200)을 증착시키는 방법은 감응층(100)의 상면에 금 나노입자를 도포할 수 있는 다양한 방법이 적용될 수 있으며, 반드시 상술한 방법으로 제한되는 것은 아니다.

[0041] 열처리 단계(S50)에서는 촉매층 형성 단계(S40)에서 감응층(100) 상에 형성된 촉매층(200)을 열처리한다. 열처리 단계(S50)에서는 감응층(100) 상에 촉매층(200)이 형성된 절연체 기판(400)에 열을 가함으로써, 유기 오염물질 등을 제거하고 금의 형태를 변화시킨다. 일 실시 예에 따르면, 열처리 단계(S50)에서는 400 ~ 600 °C의 온도로 열처리가 수행될 수 있다.

[0043] 이하, 상술한 가스 센서 제조 방법을 이용하여 가스 센서를 제조하는 상세 실시 예들 및 각 실시 예에 따라 제조된 가스 센서의 효과에 대해 설명한다.

[0045] [실시예 1-1]

[0046] 980 mL의 증류수에 20 mL의 염산(HCl, 35.0 ~ 37.0 %)를 첨가하여 제조된 1 L의 용액에 0.1 M에 해당하는 Tin chloride dehydrate를 혼합한 후 1 시간 동안 교반시켰다. 이와 같이 제조된 용액에 0.025 M에 해당하는 구연산을 혼합하여 5 분간 교반시켜 용액을 제조했다. 합성된 전구체는 20 L min^{-1} 의 유량으로 산소(O_2)와 함께 분무되며, 분무와 동시에 분무 출구와 연결된 전기로(700 °C)를 거치게 되면서 즉각적으로 열처리되어 산화주석(SnO_2) 증공구조가 형성된다. 이렇게 얻어진 증공구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 백금(Pt) 전극이 형성되어 있는 SiO_2/Si 기판에 30 μm 두께로 스크린 인쇄하고, 70 °C에서 2시간 건조한 다음, 600 °C에서 2시간 열처리하여 SnO_2 감응층을 제조했다. 그 후, 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 통해 금소스를 이용하여 공칭두께로 0.5 nm의 증착조건으로 촉매(금(Au))를 증착하였고, 550 °C에서 2시간 열처리하여 다양한 크기, 형태의 금(Au) 나노입자가 도포된 SnO_2 가스센서를 제조하였다. 이때의 금 나노입자의 평균 직경은 $5.8 \pm 1.2 \text{ nm}$, 단위면적당 평균 빈도는 $2436 \text{ 개}/\mu\text{m}^2$ 이다. 다음으로, 제조한 가스 센서를 고온 전기로 안의 퀴츠튜브(내경 15 mm)에 위치시키고 순수한 공기, 또는 공기와 함께 피검 가스가 혼합된 혼합가스(이하, 혼합가스)를 번갈아가며 주입하면서 저항의 변화를 측정했다. 혼합 가스는 미리 혼합시킨 후 4-웨이(way) 밸브를 이용하여 농도를 급격히 변화시켰다. 총 유량은 200 SCCM으로 고정하여 가스농도 변화시 온도 차이가 나지 않도록 하였다.

[0048] [실시예 1-2]

[0049] 실시예 1-1과 같은 과정을 거쳐 SnO_2 감응층을 제조하였다. 그 뒤, 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 통해 금소스를 이용하여 공칭두께로 1 nm의 증착조건으로 촉매(금(Au))를 증착하였고, 550 °C에서 2시간 열처리하여 다양한 크기, 형태의 금 나노입자가 도포된 SnO_2 가스센서를 제조하였다. 이때의 금 나노입자의 평균 직경은 $8.0 \pm 2.3 \text{ nm}$, 단위면적당 평균 빈도는 $2436 \text{ 개}/\mu\text{m}^2$ 이다. 이후, 제조한 센서를 고온 전기로 안의 퀴츠튜브(내경 15 mm)에 위치시키고 순수한 공기, 또는 공기와 혼합 가스가 혼합된 기체를 번갈아가며 주입하면서 저항의 변화를 측정했다. 가스는 미리 혼합시킨 후 4-웨이(way) 밸브를 이용하여 농도를 급격히 변화시켰다. 총 유량은 200 SCCM으로 고정하여 가스농도 변화시 온도 차이가 나지 않도록 하였다.

[0051] [실시예 1-3]

[0052] 실시예 1-1과 같은 과정을 거쳐 SnO_2 감응층을 제조하였다. 그 뒤, 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 통해 금소스를 이용하여 공칭두께로 3 nm의 증착조건으로 촉매(금(Au))를 증착하였고, 550 °C에서 2시간 열처리하여 다양한 크기, 형태의 금 나노입자가 도포된 SnO_2 가스센서를 제조하였다. 이때의 금 나노입자의 평균 직경

은 12.5 ± 4.0 nm, 단위면적당 평균 빈도는 4196 개/ μm^2 이다. 이후, 제조한 센서를 고온 전기로 안의 퀴츠튜브(내경 15 mm)에 위치시키고 순수한 공기, 또는 공기 및 혼합가스를 혼합한 기체를 번갈아가며 주입하면서 저항의 변화를 측정했다. 가스는 미리 혼합시킨 후 4-웨이(way) 밸브를 이용하여 농도를 급격히 변화시켰다. 총 유량은 200 SCCM으로 고정하여 가스농도 변화시 온도 차이가 나지 않도록 하였다.

[0054] [실시예 1-4]

[0055] 실시예 1과 같은 과정을 거쳐 SnO_2 감응층을 제조하였다. 그 뒤, 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 통해 금소스를 이용하여 공칭두께로 1 nm의 증착조건으로 촉매(금(Au))를 증착하였고, 550°C 에서 30분간 열처리하여 다양한 크기, 형태의 금 나노입자가 도포된 SnO_2 가스센서를 제조하였다. 이때의 금 나노입자의 평균 직경은 5.4 ± 2.1 nm, 단위면적당 평균 빈도는 5550 개/ μm^2 이다. 다음으로 제조한 센서를 고온 전기로 안의 퀴츠튜브(내경 15 mm)에 위치시키고 순수한 공기, 또는 공기 및 혼합 가스가 혼합된 기체를 번갈아가며 주입하면서 저항의 변화를 측정했다. 가스는 미리 혼합시킨 후 4-웨이(way) 밸브를 이용하여 농도를 급격히 변화시켰다. 총 유량은 200 SCCM으로 고정하여 가스농도 변화시 온도 차이가 나지 않도록 하였다.

[0057] [실시예 2]

[0058] 1 L의 증류수에 0.1 M에 해당하는 Zinc nitrate hydrate 를 혼합한 후 1 시간 동안 교반시켰다. 이와 같이 제조된 용액에 0.1 M에 해당하는 구연산을 혼합하여 5 분간 교반시켜 용액을 제조했다. 합성된 전구체는 20 L min^{-1} 의 유량으로 산소(O_2)와 함께 분무되고, 분무와 동시에 분무 출구와 연결된 전기로(700°C)를 거치게 되면서 즉각적으로 열처리되어 산화아연(ZnO) 중공구조가 형성된다. 이렇게 얻어진 중공구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 백금(Pt) 전극이 형성되어 있는 SiO_2/Si 기판에 $30\ \mu\text{m}$ 두께로 스크린 인쇄하고, 70°C 에서 2시간 건조한 다음, 600°C 에서 2시간 열처리하여 ZnO 가스 감응층을 제조했다. 그 뒤 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 통해 금 소스를 공칭두께 1 nm로 증착시키고 550°C 의 온도로 열처리를 2시간 진행하여 나노크기의 금이 도포된 ZnO 가스 센서를 제조하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정 방법은 실시예 1과 동일하다.

[0060] [실시예 3]

[0061] 1 L의 증류수에 0.1 M에 해당하는 Cobalt nitrate hydrate 를 혼합한 후 1 시간 동안 교반시켰다. 이와 같이 제조된 용액에 0.1 M에 해당하는 구연산을 혼합하여 5 분간 교반시켜 용액을 제조했다. 합성된 전구체는 20 L min^{-1} 의 유량으로 산소(O_2)와 함께 분무되고, 분무와 동시에 분무 출구와 연결된 전기로(700°C)를 거치게 되면서 즉각적으로 열처리되어 산화코발트(Co_3O_4) 중공구조가 형성된다. 이렇게 얻어진 중공구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 백금 전극이 형성되어 있는 SiO_2/Si 기판에 $30\ \mu\text{m}$ 두께로 스크린 인쇄하고, 70°C 에서 2시간 건조한 후, 600°C 에서 2시간 열처리하여 Co_3O_4 가스 감응층을 제조했다. 그 후, 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 통해 금 소스를 공칭두께 1 nm로 증착시키고 550°C 열처리를 2시간 진행하여 나노 크기의 금이 도포된 Co_3O_4 가스 센서를 제조하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정 방법은 실시예 1과 동일하다.

[0063] [실시예 4-1]

[0064] 실시예 1과 같은 과정을 거쳐 SnO_2 중공구조 미분말을 제조하였다. 이렇게 얻어진 중공구조 미분말을 에틸렌글리콜과 글리세롤을 질량비 1:2 로 혼합한 유기 바인더에 혼합하여 MEMS기반 전극에 드랍으로 코팅하고, 120°C 에서 2시간 건조한 다음, 400°C 에서 2시간 열처리를 하여 SnO_2 가스센서를 제조했다. 그 뒤, 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 이용하여 금 소스를 공칭두께로 1 nm의 증착조건으로 촉매(금(Au))를 증착하였고, 400°C 에서 열처리를 2시간 진행하여 나노크기의 금이 도포된 SnO_2 가스센서를 제조하였다. 제조된

가스 센서의 가스 감응 측정 방법은 실시예 1과 동일하다.

[0066] [실시예 4-2]

[0067] 실시예 2와 같은 과정을 거쳐 ZnO 중공구조 미분말을 제조하였다. 이렇게 얻어진 중공구조 미분말을 에틸렌글리콜과 글리세롤을 질량비 1:2 로 혼합한 유기 바인더에 혼합하여 MEMS기반 전극에 드랍으로 코팅하고, 120 °C에서 2시간 건조한 다음, 400 °C에서 2시간 열처리를 하여 ZnO 가스 센서를 제조했다. 그 뒤, 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 이용하여 금 소스를 공칭두께로 1 nm의 증착조건으로 촉매(금(Au))를 증착하였고, 400 °C에서 열처리를 2시간 진행하여 나노크기의 금이 도포된 ZnO 가스센서를 제조하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정 방법은 실시예 1과 동일하다.

[0069] [실시예 4-3]

[0070] 실시예 3과 같은 과정을 거쳐 Co₃O₄ 중공구조 미분말을 제조하였다. 이렇게 얻어진 중공구조 미분말을 에틸렌글리콜과 글리세롤을 질량비 1:2 로 혼합한 유기 바인더에 혼합하여 MEMS기반 전극에 드랍으로 코팅하고, 120 °C에서 2시간 건조한 다음, 400 °C에서 2시간 열처리를 하여 Co₃O₄ 가스센서를 제조했다. 그 뒤, 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 이용하여 금 소스를 공칭두께로 1 nm의 증착조건으로 촉매(금(Au))를 증착하였고, 400 °C에서 열처리를 2시간 진행하여 나노크기의 금이 도포된 Co₃O₄ 가스센서를 제조하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정 방법은 실시예 1과 동일하다.

[0072] [비교예 1-1]

[0073] 실시예 1과 같은 과정을 거쳐 SnO₂ 중공구조 미분말을 제조하였다. 이렇게 얻어진 중공구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 백금 전극이 형성되어 있는 SiO₂/Si 기판에 6 μm 두께로 스크린 인쇄하고, 70 °C에서 2시간 건조한 다음, 600 °C에서 2시간 열처리하여 SnO₂ 가스센서 제조했다. 그 뒤, 550 °C에서 2시간 열처리하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정 방법은 실시예 1과 동일하다.

[0075] [비교예 1-2]

[0076] 실시예 1과 같은 과정을 거쳐 SnO₂ 중공구조 미분말을 준비하였다. 이렇게 얻어진 중공구조 미분말 중 0.1 g을 gold chloride hydrate 0.006 g 과 urea 2.522 g을 넣고 80 °C에서 12시간 동안 교반한 뒤 증류수로 3번 세척하였다. 이렇게 만들어진 3wt%의 금이 각 입자의 전체 표면에 고르게 도포된 SnO₂ 중공구조 미분말을 제조했다. 이렇게 제조된 중공구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 백금 전극이 형성되어 있는 SiO₂/Si 기판에 30 μm 두께로 스크린 인쇄하고, 70 °C에서 2시간 건조한 다음, 550 °C에서 2시간 열처리하여 3wt%의 금이 각 입자의 전체 표면에 고르게 도포된 SnO₂ 가스센서를 제조했다. 그 뒤, 550 °C에서 2시간 열처리하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정 방법은 실시예 1과 동일하다.

[0078] [비교예 1-3]

[0079] 실시예 1과 같은 과정을 거쳐 SnO₂ 중공구조 미분말을 준비하였다. 이렇게 얻어진 중공구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 백금 전극이 형성되어 있는 SiO₂/Si 기판에 30 μm 두께로 스크린 인쇄하고, 70 °C에서 2시간 건조한 다음, 600 °C에서 2시간 열처리하여 SnO₂ 가스센서를 제조했다. 그 뒤 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 통해 백금(Pt) 소스를 공칭두께 1 nm로 증착시키고 550 °C 열처리를 2시간 진행하여 나노크기의 백금이 도포된 SnO₂ 가스센서를 제조하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정 방법은 실시예 1과 동일하다.

- [0081] [비교예 1-4]
- [0082] 실시예 1과 같은 과정을 거쳐 SnO_2 중공구조 미분말을 준비하였다. 이렇게 얻어진 중공구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 백금 전극이 형성되어 있는 SiO_2/Si 기판에 $30\ \mu\text{m}$ 두께로 스크린 인쇄하고, $70\ ^\circ\text{C}$ 에서 2시간 건조한 다음, $600\ ^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리하여 SnO_2 가스센서 제조했다. 그 뒤 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 통해 팔라듐(Pd) 소스를 공칭두께 $1\ \text{nm}$ 로 증착시키고 $550\ ^\circ\text{C}$ 열처리를 2시간 진행하여 나노 크기의 팔라듐이 도포된 SnO_2 가스센서를 제조하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정 방법은 실시예 1과 동일하다.
- [0084] [비교예 2]
- [0085] 실시예 2와 같은 과정을 거쳐 ZnO 중공구조 미분말을 준비하였다. 이렇게 얻어진 중공구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 백금 전극이 형성되어 있는 SiO_2/Si 기판에 $30\ \mu\text{m}$ 두께로 스크린 인쇄하고, $70\ ^\circ\text{C}$ 에서 2시간 건조한 다음, $600\ ^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리하여 ZnO 가스센서 제조했다. 그 뒤, $550\ ^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정 방법은 실시예 1과 동일하다.
- [0087] [비교예 3]
- [0088] 실시예 3과 같은 과정을 거쳐 Co_3O_4 중공구조 미분말을 준비하였다. 이렇게 얻어진 중공구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 백금 전극이 형성되어 있는 SiO_2/Si 기판에 $30\ \mu\text{m}$ 두께로 스크린 인쇄하고, $70\ ^\circ\text{C}$ 에서 2시간 건조한 다음, $600\ ^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리하여 Co_3O_4 가스센서 제조했다. 그 뒤, $550\ ^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정 방법은 실시예 1과 동일하다.
- [0090] [비교예 4-1]
- [0091] 실시예 1과 같은 과정을 거쳐 SnO_2 중공구조 미분말을 준비하였다. 이렇게 얻어진 중공구조 미분말을 에틸렌글리콜과 글리세롤을 질량비 1:2 로 혼합한 유기 바인더에 혼합하여 MEMS기반 전극에 드랍으로 코팅하고, $120\ ^\circ\text{C}$ 에서 2시간 건조한 다음, $400\ ^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리를 하여 SnO_2 가스센서를 제조했다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정 방법은 실시예 1과 동일하다.
- [0093] [비교예 4-2]
- [0094] 실시예 2과 같은 과정을 거쳐 ZnO 중공구조 미분말을 준비하였다. 이렇게 얻어진 중공구조 미분말을 에틸렌글리콜과 글리세롤을 질량비 1:2 로 혼합한 유기바인더에 혼합하여 MEMS기반 전극에 드랍으로 코팅하고 $120\ ^\circ\text{C}$ 에서 2시간 건조한 다음, $400\ ^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리를 하여 ZnO 가스센서를 제조했다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정 방법은 실시예 1과 동일하다.
- [0096] [비교예 4-3]
- [0097] 실시예 2과 같은 과정을 거쳐 Co_3O_4 중공구조 미분말을 제조하였다. 이렇게 얻어진 중공구조 미분말을 에틸렌글리콜과 글리세롤을 질량비 1:2 로 혼합한 유기바인더에 혼합하여 MEMS기반 전극에 드랍으로 코팅하고 $120\ ^\circ\text{C}$ 에서 2시간 건조한 다음, $400\ ^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리를 하여 ZnO 가스센서를 제조했다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정 방법은 실시예 1과 동일하다.
- [0098] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 가스 센서들을 $350, 375, 400, 425, 450\ ^\circ\text{C}$ 총 다섯 개의 온도 범위에서 가스 감응 특성을 측정하였고, 준비된 실내 환경 가스들에 해당하는 톨루엔, 자일렌, 벤젠, 에탄올에 대해 측정하였다. 공기 중에서 센서의 저항이 일정한 상태가 되었을 때(R_a) 피검가스(톨루엔, 자일렌, 벤젠 또는 에탄올

각각 5 ppm)를 주입하여 가스 중에서의 저항이 일정해졌을 때(R_g) 공기를 흘려주어 분위기를 바꾸면서 저항변화를 측정했다. 그 결과, 실시예 1과 실시예 2, 실시예 4-1, 실시예 4-2, 비교예 1, 비교예 2, 비교예 4-1, 비교예 4-2는 모두 환원성 가스에 대해서 저항이 감소하는 n형 산화물 반도체형 거동을 보였다. 따라서 환원성 가스에 대한 가스 감도를 $S=R_a/R_g$ (R_a : 공기 중에서의 센서저항, R_g : 가스 중에서의 센서저항)로 정의하였다. 반면 실시예 3, 실시예 4-3, 비교예 3, 실시예 4-3은 모두 환원성 가스에 대해서 저항이 증가하는 p형 산화물 반도체형 거동을 보였다. 따라서 환원성 가스에 대한 가스 감도를 $S=R_g/R_a$ (R_a : 공기 중에서의 센서저항, R_g : 가스 중에서의 센서저항)로 정의하였다.

[0099] 도 3은 상기 실시예 및 비교예에서 사용된 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 및 산화코발트(Co_3O_4) 중공구조 미분말(SnO_2 , ZnO , Co_3O_4 hollow spheres)의 SEM 이미지이다. 도 3을 참조하면, 구형의 미분말 중에서 깨진 미분말의 모양에서 중공구조를 확인할 수 있었다.

[0100] 도 4는 본 발명의 실시예 1-2에 따른 가스 센서의 금 촉매층의 분포를 보여주는 SEM, EPMA, TEM 이미지이다. 도 4를 참조하면, 실시예 1에 따른 가스 센서의 경우 감응층의 두께는 30 μm 였으며(도4 a), 감응층의 최상부는 금이 산화주석(SnO_2) 중공구조에 절반 정도 고르게 분포하고 있음을 확인할 수 있다(도4 b-c). 또한 실시예 1에 따른 가스 센서의 감응층에서 Sn 과 Au 조성의 분포를 알 수 있는 EPMA 분석을 실시하였으며, Sn은 전체적으로 고르게 분포하고 있는 것을 확인하였고, Au는 오직 감응층 표면의 최상단부에만 존재한다는 것을 다시 한번 확인하였다(도4 d-f). 중공구조 미분말의 TEM 맵핑 사진들을 참조하면 미분말 자체에서도 Sn은 고르게 분포하고 있고 중공 구조를 갖고 있으며 금은 산화주석 중공구조 절반정도에 걸쳐 있음을 확인할 수 있다(도4 g-i).

[0101] 도 5는 본 발명의 실시예 1의 가스 센서의 상단부에서 떼어낸 일부의 TEM 이미지와 금(Au)입자의 크기와 단위면적당 평균 빈도를 나타낸 그래프이다. 도 5를 참조하면, 각각의 경우의 입자의 평균 직경과 단위면적당 평균 빈도는 $5.8 \pm 1.2 \text{ nm}$, 2436 개/ μm^2 (실시예 1-1); $8.0 \pm 2.3 \text{ nm}$, 2436 개/ μm^2 (실시예 1-2); $12.5 \pm 4.0 \text{ nm}$, 4196 개/ μm^2 (실시예 1-3); $5.4 \pm 2.1 \text{ nm}$, 5550 개/ μm^2 (실시예 1-4)이다.

[0102] 도 6은 본 발명의 실시예 1-2 센서의 동작온도 350 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$, 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 5 ppm 톨루엔, 5 ppm 자일렌, 5 ppm 벤젠, 5 ppm 에탄올에 대한 동적 가스 감응 결과를 나타낸 그래프이다. 도 6을 참조하면, 금 (Au) 나노 입자가 도포된 산화 주석으로 구성된 실시예 1은 상기 가스들에 대해서 n-형 반도체 가스 감응 거동을 보였으며 모든 가스에 대해 가역적인 거동을 보임을 확인하였다. 이밖의 실시예 1-1 내지 1-4의 가스 센서 역시 n-형 반도체 가스 감응 거동을 보임을 확인할 수 있다.

[0103] 도 7은 본 발명의 실시예 1의 가스 센서의 동작온도 350 $^{\circ}\text{C}$, 375 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$, 425 $^{\circ}\text{C}$, 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 5 ppm 톨루엔, 5 ppm 자일렌, 5 ppm 벤젠, 5 ppm 에탄올에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다. 도 7을 참조하면, 모든 온도 구간에서 메틸벤젠의 감도는 벤젠과 에탄올에 비해 큰 것을 확인할 수 있고, 온도가 증가함에 따라 모든 가스에 대한 감도가 감소한다.

[0104] 도 8은 본 발명의 실시예 1과 비교예 1의 가스 센서의 동작온도 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 5 ppm 톨루엔, 5 ppm 자일렌, 5 ppm 벤젠, 5 ppm 에탄올에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다. 도 8에서 x축은 가스의 종류(E: 에탄올, B: 벤젠, T: 톨루엔, X: 자일렌, 농도: 5 ppm)이고 y축은 R_a/R_g 로 정의한 가스 감도이다. 도 8을 참조하면, 실시예 1에서와 같이 금 (Au) 촉매층이 2 nm - 25 nm 크기와 2000 - 7000 개/ μm^2 의 개수밀도로 분포하는 경우 메틸벤젠가스에 대해서 고감도화 및 고선택성화 되며, 반면 이러한 금 (Au) 촉매층이 없거나(비교예 1-1) 금 촉매가 감응층 상단에만 분포하는 것이 아니라 감응층의 전체 나노 입자 표면에 골고루 분포하는 경우(비교예 1-2)에는 메틸벤젠에 대한 고선택적, 고감도 감응이 어렵다는 것을 확인할 수 있다. 또한 비교예 1-3과 같이 백금 (Pt) 촉매가 공칭두께 1 nm로 도포된 경우에는 메틸벤젠 대비 벤젠의 감도가 크게 나타났으며 이때의 메틸벤젠의 감도는 매우 낮은 것을 확인할 수 있다. 마지막으로 비교예 1-4 와 같이 팔라듐 (Pd) 촉매가 공칭두께 1 nm로 도포된 경우에는 벤젠과 메틸벤젠 대비 에탄올의 감도가 가장 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 금(Au) 촉매층이 메틸벤젠가스를 선택적으로 개질하여 반응성이 높은 가스로 변화시킴을 보여줌과 동시에 메틸벤젠가스의 고감도를 위한 금(Au) 촉매층의 중요성과 그 형태, 분포, 위치의 중요성을 보여준다.

[0105] 도 9는 본 발명의 실시예 2와 비교예 2의 가스 센서의 동작온도 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 5 ppm 톨루엔, 5 ppm 자일렌, 5 ppm 벤젠, 5 ppm 에탄올에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다. 도 9에서 x축은 가스의 종류(E: 에탄올, B: 벤젠, T: 톨루엔, X: 자일렌, 농도: 5 ppm)이고 y축은 R_a/R_g 로 정의한 가스 감도이다. 도 9를 참조하

면, 실시예 1에서와 같이 금(Au)촉매층이 감응층 상단에 도포된 경우 메틸벤젠가스에 대해서 고감도화 및 고선택성화 되며, 반면 이러한 금(Au) 촉매층이 없는 경우 벤젠과 메틸벤젠 대비 에탄올의 감도가 가장 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 금(Au) 촉매층이 메틸벤젠가스를 개질하여 반응성이 높은 가스로 변화시키고 에탄올 가스를 산화시켜 반응성이 없거나 적은 가스로 변화시킴을 보여준다.

[0106] 도 10은 본 발명의 실시예 3과 비교예 3의 가스 센서의 동작온도 200 °C 에서의 5 ppm 톨루엔, 5 ppm 자일렌, 5 ppm 벤젠, 5 ppm 에탄올에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다. 도 10에서 x축은 가스의 종류(E: 에탄올, B: 벤젠, T: 톨루엔, X: 자일렌, 농도: 5 ppm)이고 y축은 R_g/R_a 로 정의한 가스 감도이다. 도 10을 참조하면, 실시예 1에서와 같이 금(Au)촉매층이 감응층 상단에 도포된 경우 메틸벤젠가스에 대해서 고감도화 및 고선택성화 되며, 반면 이러한 금(Au) 촉매층이 없는 경우 벤젠과 메틸벤젠 대비 에탄올의 감도가 가장 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 금(Au) 촉매층이 메틸벤젠가스를 개질하여 반응성이 높은 가스로 변화시키고 에탄올 가스를 산화시켜 반응성이 없거나 적은 가스로 변화시킴을 보여준다.

[0107] 도 11의 (a)~(b)는 본 발명의 실시예 1-2에 따른 센서의 동작온도 350 °C 에서 자일렌 농도에 따른 감도 변화를 나타낸 것이다. 도 11을 참조하면, 자일렌의 검지를 위한 동작온도로서는 비교적 낮은 온도인 350 °C 에서 가스 센서는 5 ppm 자일렌 가스에 대해 가역적인 반응을 하였으며, 농도에 따라 다른 가스 감도를 나타냄으로써 대기 중에 존재하는 자일렌에 대한 실시간 농도 검출이 가능함을 보여주었다. 또한, 자일렌에 대한 가스 감도가 매우 고감도를 나타내었으므로 매우 소량의 가스(1 ppm 이하)에 대해서도 선택적인 검지가 가능함을 확인할 수 있었다.

[0108] 도 12는 실시예 4에 해당되는 SEM 이미지이다. 도 12를 참조하면, 산화주석(SnO_2) 중공구조 미분말(SnO_2 hollow spheres)은 MEMS 기반의 전극위에 비교적 균일하게 도포되어 있는 것을 확인할 수 있다(도 12 (a)-(b)). 실시예 4에 따른 가스 센서의 경우 감응층의 두께는 6 μm 내외였다(도 12 (c)-(d)).

[0109] 도 13은 본 발명의 실시예 4 와 비교예 4의 가스 센서의 동작온도 350 °C (실시예 4-1 내지 4-2, 비교예 4-1 내지 4-2), 200 °C (실시예 4-3, 비교예 4-3)에서의 5 ppm 톨루엔, 5 ppm 자일렌, 5 ppm 벤젠, 5 ppm 에탄올에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다. 도 13에서 x축은 가스의 종류(E: 에탄올, B: 벤젠, T: 톨루엔, X: 자일렌, 농도: 5 ppm)이고 y축은 R_a/R_g (실시예 4-1 내지 4-2, 비교예 4-1 내지 4-2), R_g/R_a (실시예 4-3, 비교예 4-3)로 정의한 가스 감도이다. 도 13을 참조하면, 실시예 1 내지 3에서와 같이 금(Au)촉매층이 감응층 상단에 도포된 경우 메틸벤젠 가스에 대해서 고감도화 및 고선택성화 되며, 반면 이러한 금(Au) 촉매층이 없는 경우 벤젠과 메틸벤젠 대비 에탄올의 감도가 가장 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 금(Au) 촉매층에 의한 메틸벤젠의 고감도 고선택적 검지가 MEMS 기반의 전극에서도 마찬가지로 가능함을 보여준다. 따라서, 본 발명의 실시 예에 따른 가스 센서를 MEMS 기반의 전극이 형성된 기판에 적용하는 경우 소비전력을 저감시킬 수 있다.

[0111] 상술한 바와 같이, 본 발명의 실시 예에 따른 가스 센서는 반도체 산화물 상면에 금(Au) 촉매를 도포한 이중층 구조로 제공됨으로써, 메틸벤젠가스를 고선택적 및 고감도로 검지할 수 있다.

[0113] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 전술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

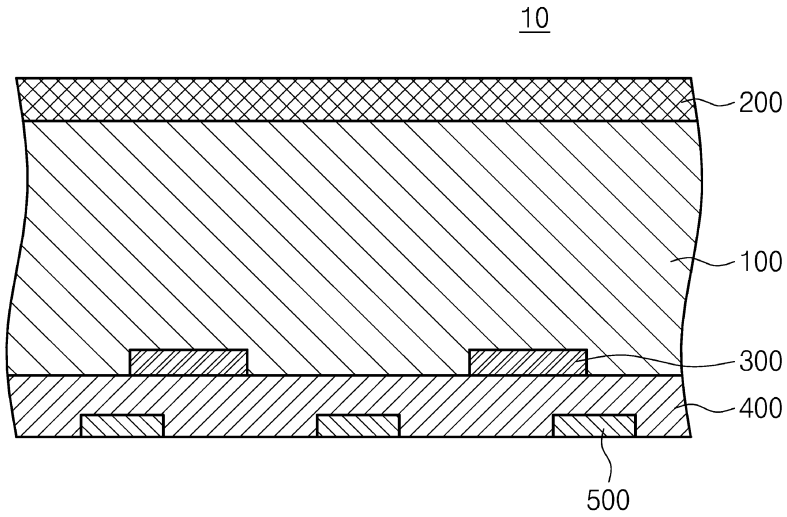
부호의 설명

[0114] 10: 가스 센서 100: 감응층
200: 촉매층 300: 전극

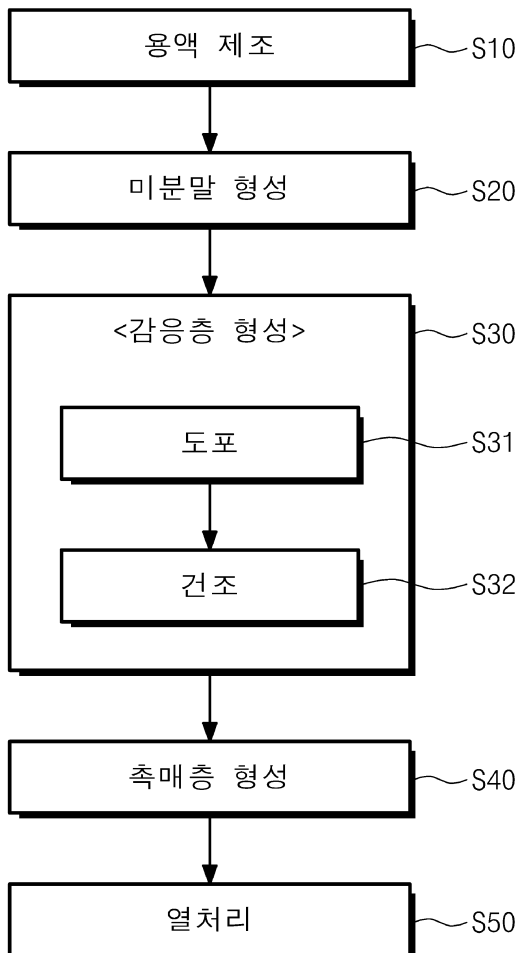
400: 절연체 기판 500: 히터

도면

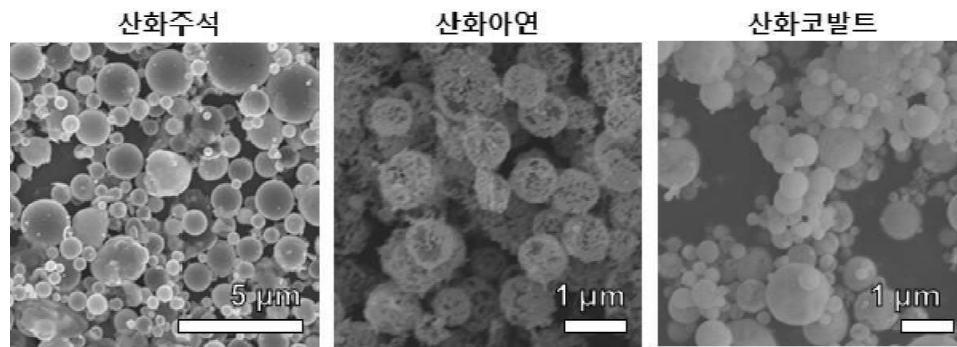
도면1



도면2

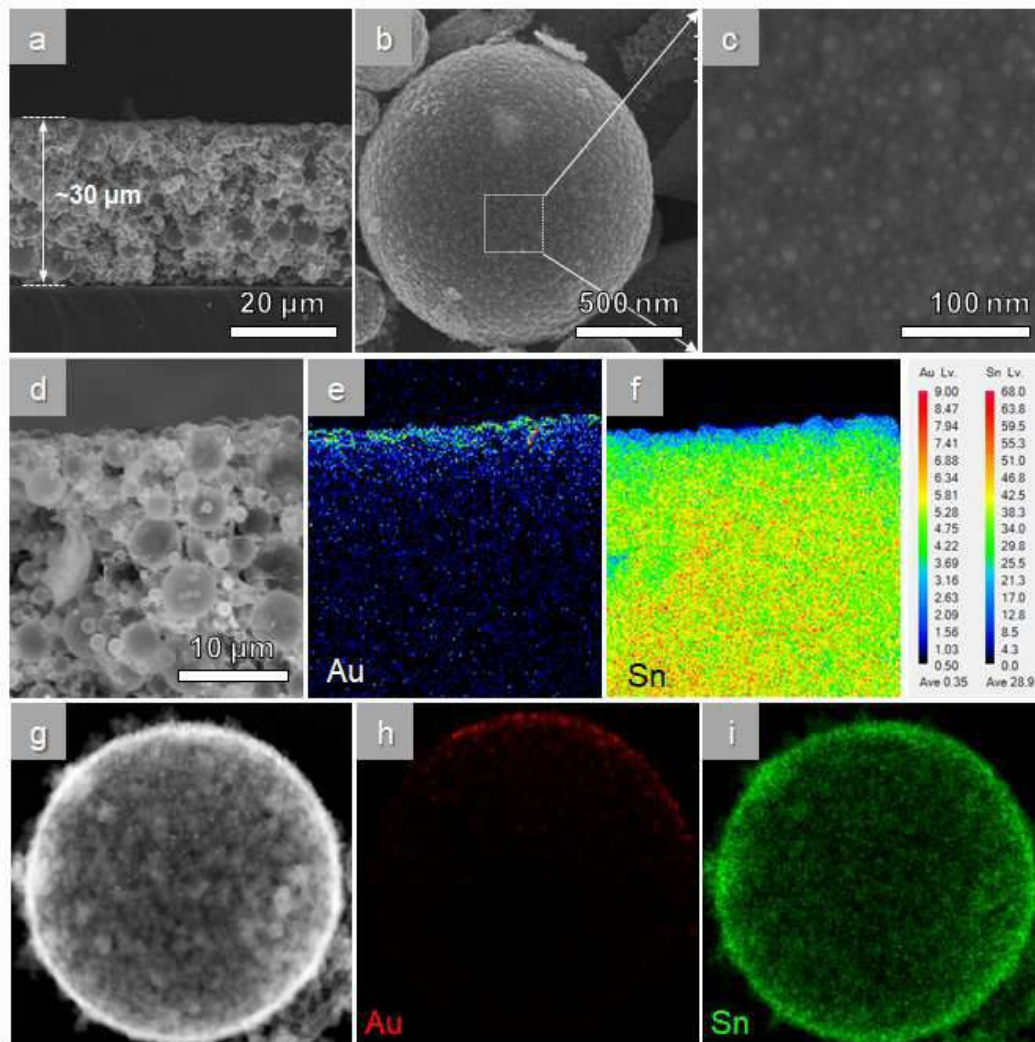


도면3



도면4

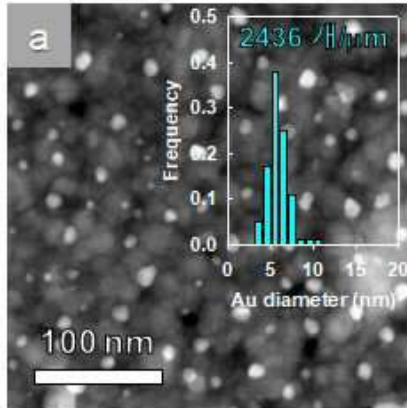
실시예 1



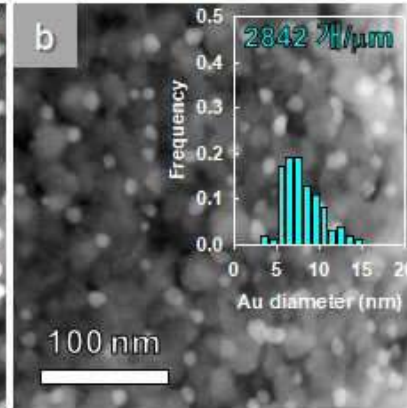
도면5

실시예 1

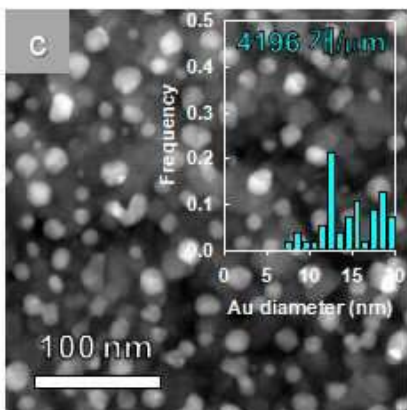
1-1



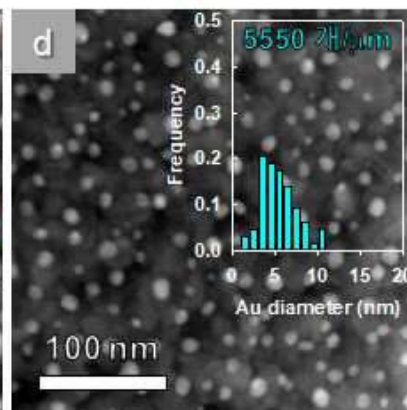
1-2



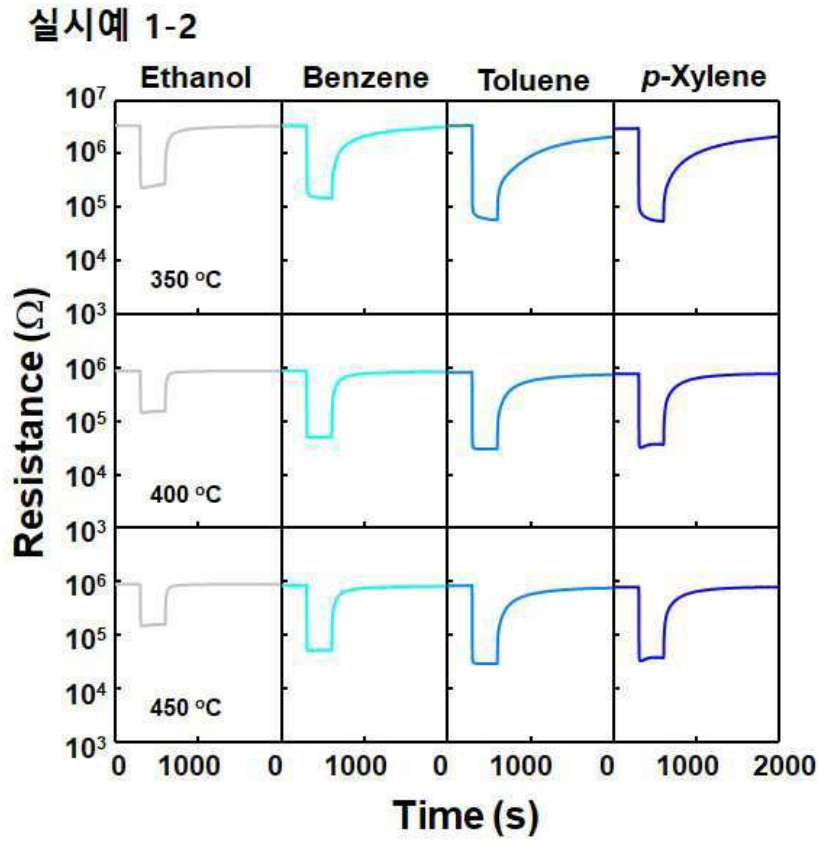
1-3



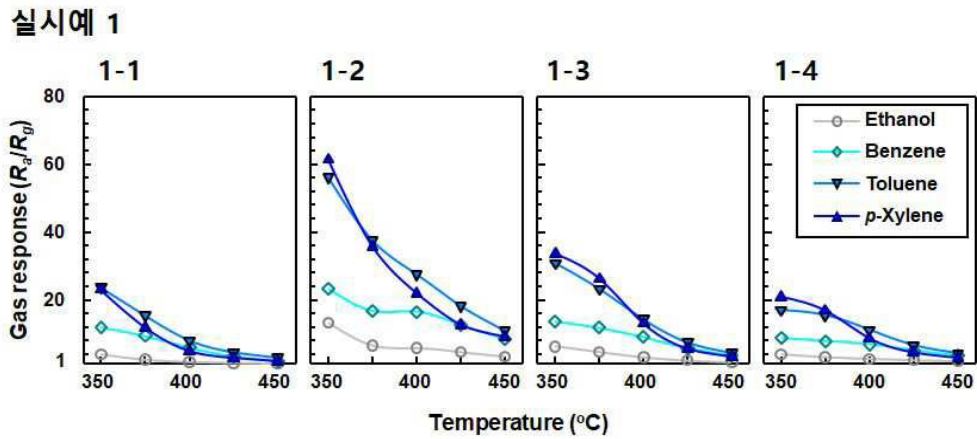
1-4



도면6

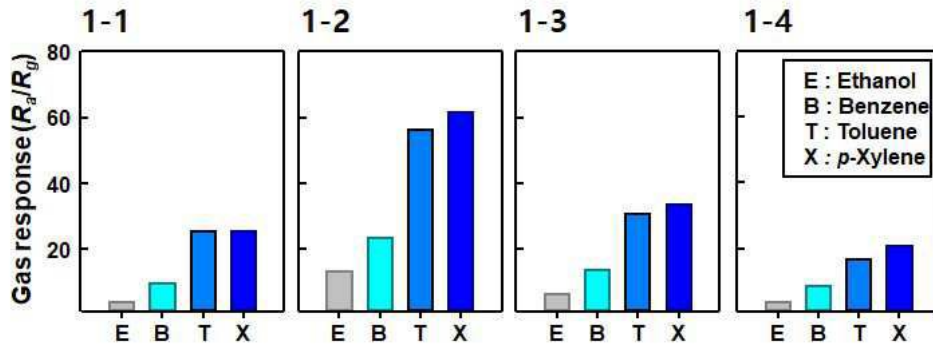


도면7

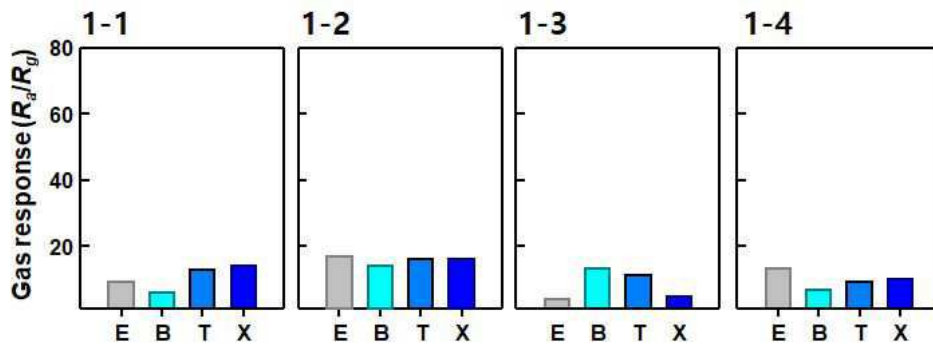


도면8

실시예 1

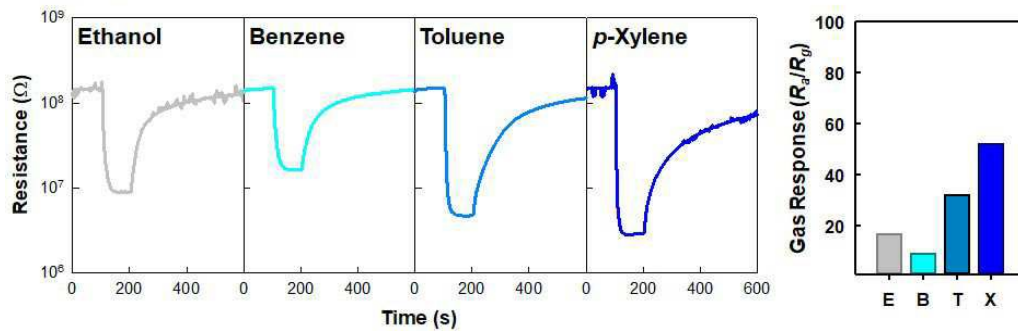


비교예 1

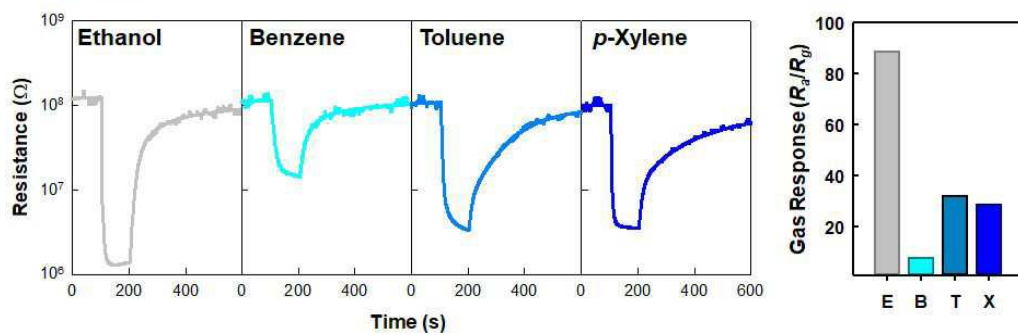


도면9

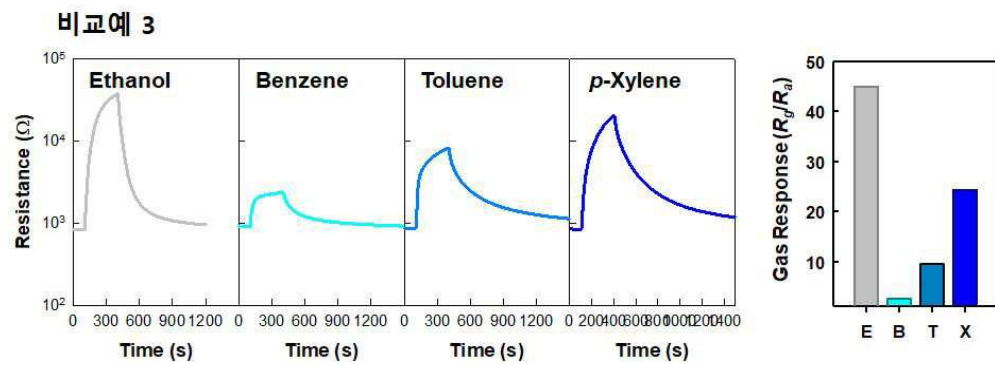
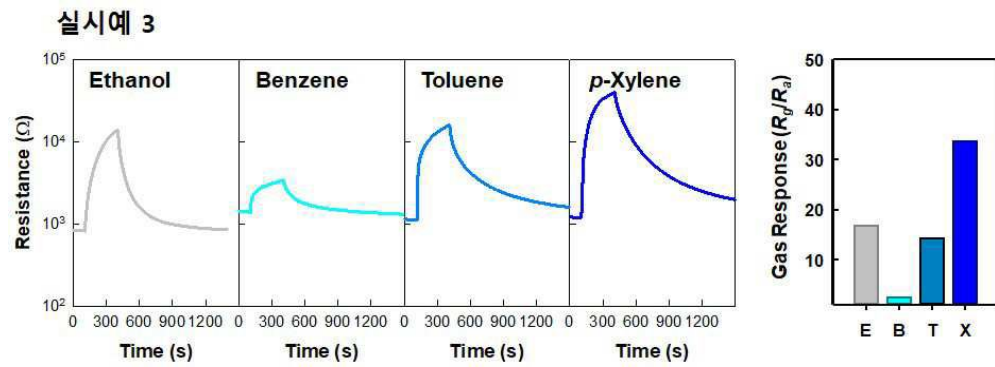
실시예 2



비교예 2

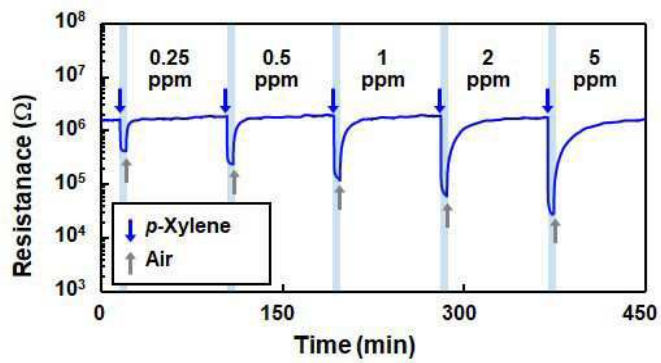


도면10

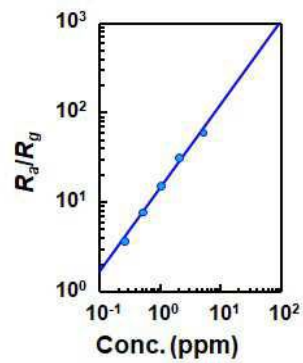


도면11

실시예 1-2
(a)

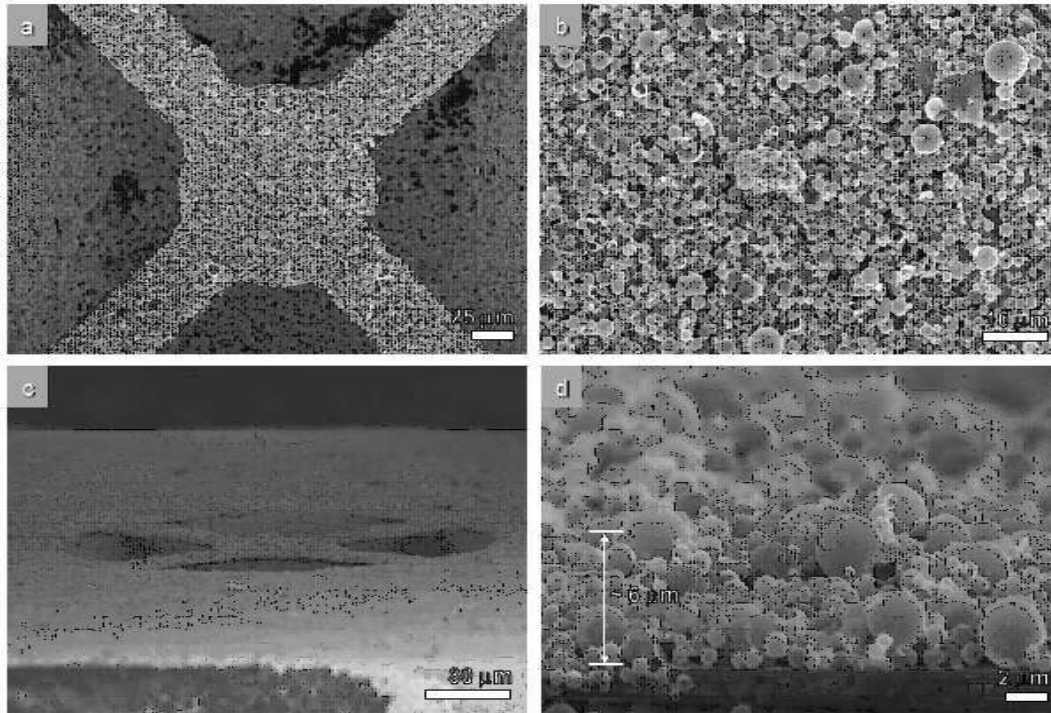


(b)



도면12

실시예 4



도면13

