



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0088674
(43) 공개일자 2018년08월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) G01N 33/00 (2006.01)
G01N 33/497 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G01N 27/129 (2013.01)
G01N 33/0054 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7017836
- (22) 출원일자(국제) 2016년05월19일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년06월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/033326
- (87) 국제공개번호 WO 2017/095475
국제공개일자 2017년06월08일
- (30) 우선권주장
62/262,067 2015년12월02일 미국(US)

- (71) 출원인
오하이오 스테이트 이노베이션 파운데이션
미국 오하이오주 43201 컬럼버스 1524 노스 하이 스트리트
- (72) 발명자
듀타, 프라빌 케이.
미국 오하이오 43085 워싱턴 리에버 스트리트 7100
썬, 첸후
미국 오하이오 43220 콜럼버스 웨스트모얼랜드 코 트 1831 아파트먼트 씨
- (74) 대리인
특허법인다나

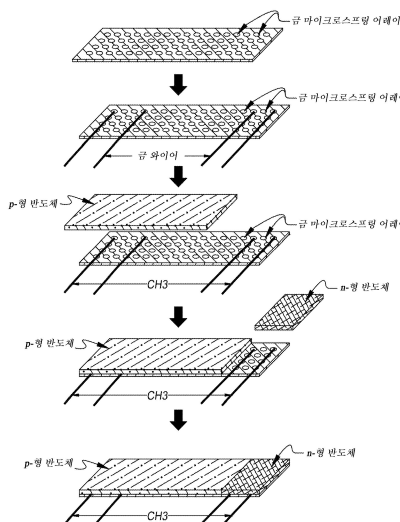
전체 청구항 수 : 총 47 항

(54) 발명의 명칭 **p-n 반도체 산화물 헤테로구조를 이용하는 센서 및 이의 사용 방법**

(57) 요약

p-n 금속 산화물 반도체 (MOS) 헤테로구조-기반 센서 및 시스템이 본 명세서에 개시되어 있다. 본 명세서에 기재된 센서 및 시스템은 p-형 MOS 물질 (예를 들어, NiO)을 포함하는 제1 영역 및 n-형 MOS 물질 (예를 들어, In₂O₃)을 포함하는 제2 영역을 포함하는 감지 요소를 포함할 수 있다. 이들 센서 및 시스템은 ppb 수준으로 NH₃에 대한 감도 및 선택도를 나타낼 수 있는 한편, 1000배 더 높은 농도 (ppm) 및 상당한 범위 (0 내지 20 ppm)에 걸친 농도의 CO, NO, 또는 이들의 조합을 구별할 수 있다. 이들 센서 및 시스템은 생물학적 샘플 (예를 들어, 호흡 샘플) 및 연소 가스를 포함하는 샘플 내의 NH₃을 검출 및/또는 정량화하는 데 사용될 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류
G01N 2033/4975 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

가스 샘플 내의 NH_3 을 감지하는 센서 장치로서,
 NiO 를 포함하는 p-형 금속 산화물 반도체 (MOS) 물질을 포함하는 제1 영역; 및
 In_2O_3 을 포함하는 n-형 MOS 물질을 포함하는 제2 영역
 을 포함하는 감지 요소를 포함하며;
 제1 영역은 제2 영역에 인접하여 접촉하는, 센서 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, p-형 MOS 물질은 NiO 로 이루어지는, 센서 장치.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, n-형 MOS 물질은 In_2O_3 으로 이루어지는, 센서 장치.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
 제1 영역 내에 형성된 제1 전극;
 제2 영역 내에 형성된 제2 전극; 및
 제1 전극과 제2 전극을 상호접속하는 배선
 을 추가로 포함하며;
 배선을 따라 측정되는 저항은 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 내의 NH_3 의 존재를 나타내는, 센서 장치.

청구항 5

제4항에 있어서, 감지 요소와 선택적으로 접촉하는 전극 리드 어레이의 일부로서 제1 및 제2 전극을 유지하는 플랫폼 조립체를 추가로 포함하는, 센서 장치.

청구항 6

제5항에 있어서, 플랫폼 조립체는 제1 영역 내의 제1 전극의 접촉 위치를 선택적으로 변경하고 제2 영역 내의 제2 전극의 접촉 위치를 선택적으로 변경하도록 구성되는, 센서 장치.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 플랫폼 조립체는 제1 전극과 제2 전극 사이의 거리를 선택적으로 변경하도록 구성되는, 센서 장치.

청구항 8

제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 영역에 대한 제1 전극의 위치 및 제2 영역에 대한 제2 전극의 위치는 측정 저항이 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 샘플 내의 CO , NO , 또는 이들의 조합의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택되는, 센서 장치.

청구항 9

제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 감지 요소는 제1 면으로부터 반대편 제2 면까지의 길이를 한정하며, 제1 면은 제2 영역 반대편의 제1 영역의 에지에 의해 한정되고, 제2 면은 제1 영역 반대편의 제2 영역의 에지에 의해 한정되고,

제1 영역에 대한 제1 전극의 위치 및 제2 영역에 대한 제2 전극의 위치는 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 샘플 내의 NH₃의 존재를 나타내는 측정 저항을 발생시키도록 미리 결정된 길이 방향의 p-형 MOS 물질과 n-형 MOS 물질의 합계량을 배선이 포함하도록 선택되는, 센서 장치.

청구항 10

제9항에 있어서, 미리 결정된 합계량은 측정 저항이 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 샘플 내의 CO, NO, 또는 이들의 조합의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택되는, 센서 장치.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 전극으로부터 분리된 위치에서 제1 영역 내에 형성된 제3 전극;

제2 전극으로부터 분리된 위치에서 제2 영역 내에 형성된 제4 전극; 및

제3 전극과 제4 전극을 상호접속하는 배선을 추가로 포함하며;

제1 전극과 제2 전극을 상호접속하는 배선을 따라 측정되는 저항과 비교한 제3 전극과 제4 전극을 상호접속하는 배선을 따라 측정되는 저항은 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 내의 NH₃의 농도를 나타내는, 센서 장치.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, p-형 MOS 물질은 제1 영역과 제2 영역 사이의 계면에 형성되는 확산 p-n 접합부에서 n-형 MOS 물질과 접촉하는, 센서 장치.

청구항 13

가스 샘플 내의 NH₃을 감지하는 센서 시스템으로서,

NiO를 포함하는 p-형 MOS 물질을 포함하는 제1 영역; 및 In₂O₃을 포함하는 n-형 MOS 물질을 포함하는 제2 영역을 포함하되, 제1 영역은 제2 영역에 인접하여 접촉하는 감지 요소;

제1 영역 내에 형성된 제1 전극;

제2 영역 내에 형성된 제2 전극; 및

제1 전극과 제2 전극 사이의 배선을 따라 측정되는 저항을 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 샘플 내의 NH₃의 존재와 상관시키는 데이터베이스

를 포함하는 센서 장치를 포함하는, 센서 시스템.

청구항 14

제13항에 있어서, p-형 MOS 물질은 NiO로 이루어지는, 센서 시스템.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, n-형 MOS 물질은 In₂O₃으로 이루어지는, 센서 시스템.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 데이터베이스는 측정 저항에 기초하여 가스 샘플 내의 NH₃의 농도의 추정치를 추가로 상관시키는, 센서 시스템.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 영역에 대한 제1 전극의 위치 및 제2 영역에 대한 제2 전극의 위치는 측정 저항이 가스 샘플 내의 CO, NO, 또는 이들의 조합의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택되는, 센서 시스템.

청구항 18

제13항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 데이터베이스는 보정 곡선을 포함하는, 센서 시스템.

청구항 19

제13항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 데이터베이스를 유지하고 배선과 전기적으로 연관되는 제어기를 추가로 포함하는, 센서 시스템.

청구항 20

제19항에 있어서, 제어기는

데이터베이스;

가스 샘플의 존재 하에 센서 장치에 의해 발생하는 복수의 측정 저항 값을 수신하기 위한 명령(instruction); 및

복수의 측정 저항에 기초하여 가스 샘플 내의 NH₃의 농도를 추정하기 위한 명령

이 저장된 메모리를 포함하는, 센서 시스템.

청구항 21

제20항에 있어서, 복수의 측정 저항 중 제1 측정 저항은 각각 제1 및 제2 영역에서의 상응하는 전극들 사이의 제1 거리에 상응하고, 복수의 측정 저항 중 제2 측정 저항은 각각 제1 및 제2 영역에서의 상응하는 전극들 사이의 제2 거리에 상응하며, 제1 거리는 제2 거리와 상이한, 센서 시스템.

청구항 22

제13항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 인간 호흡 내의 NH₃의 농도를 추정하도록 구성되는, 센서 시스템.

청구항 23

제13항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 연소 가스 내의 NH₃의 농도를 추정하도록 구성되는, 센서 시스템.

청구항 24

가스 샘플 내의 NH₃을 감지하는 방법으로서,

p-형 MOS 물질을 포함하는 제1 영역; 및 n-형 MOS 물질을 포함하는 제2 영역을 포함하되, 제1 영역은 제2 영역에 인접하여 접촉하는 감지 요소;

제1 영역 내에 형성된 제1 전극;

제2 영역 내에 형성된 제2 전극; 및

제1 전극과 제2 전극 사이의 배선을 따라 측정되는 저항을 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 샘플 내의 NH₃의 존재와 상관시키는 데이터베이스

를 포함하는 센서 시스템을 제공하는 단계,

센서 시스템의 센서 요소를 가스 샘플과 접촉시키는 단계,

제1 전극과 제2 전극 사이의 배선을 따라 저항을 측정하는 단계, 및

측정 저항에 기초하여 가스 샘플 내의 NH₃을 검출하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, p-형 MOS 물질은 NiO, CuO, Co₃O₄, Cr₂O₃, Mn₃O₄, 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, p-형 MOS 물질은 NiO를 포함하는, 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, p-형 MOS 물질은 NiO로 이루어지는, 방법.

청구항 28

제25항에 있어서, p-형 MOS 물질은 NiO를 포함하지 않는, 방법.

청구항 29

제24항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, n-형 MOS 물질은 In₂O₃, SnO₂, TiO₂, WO₃, ZnO, Fe₂O₃, 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, n-형 MOS 물질은 In₂O₃을 포함하는, 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, n-형 MOS 물질은 In₂O₃으로 이루어지는, 방법.

청구항 32

제29항에 있어서, n-형 MOS 물질은 In₂O₃을 포함하지 않는, 방법.

청구항 33

제24항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 샘플 내의 NH₃을 검출하는 단계는 측정 저항에 기초하여 가스 샘플 내의 NH₃의 농도를 추정하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 34

제24항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 영역에 대한 제1 전극의 위치 및 제2 영역에 대한 제2 전극의 위치는 측정 저항이 가스 샘플 내의 CO, NO, 또는 이들의 조합의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택되는, 방법.

청구항 35

제24항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 데이터베이스는 보정 곡선을 포함하는, 방법.

청구항 36

제24항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로 센서 시스템은 데이터베이스를 유지하고 배선과 전기적으로 연관되는 제어기를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 37

제36항에 있어서, 제어기는
데이터베이스;

가스 샘플의 존재 하에 센서 장치에 의해 발생하는 복수의 측정 저항 값을 수신하기 위한 명령; 및
 복수의 측정 저항에 기초하여 가스 샘플 내의 NH₃의 농도를 추정하기 위한 명령
 이 저장된 메모리를 포함하는, 방법.

청구항 38

제37항에 있어서, 복수의 측정 저항 중 제1 측정 저항은 각각 제1 및 제2 영역에서의 상응하는 전극들 사이의 제1 거리에 상응하고, 복수의 측정 저항 중 제2 측정 저항은 각각 제1 및 제2 영역에서의 상응하는 전극들 사이의 제2 거리에 상응하며, 제1 거리는 제2 거리와 상이한, 방법.

청구항 39

제24항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 센서 요소를 가스 샘플과 접촉시키는 단계는 p-형 MOS 물질의 저항의 감소 및 n-형 MOS 물질의 저항의 감소를 유도하기에 효과적인 기간 동안 센서 요소를 가스 샘플에 노출시키는 것을 포함하는, 방법.

청구항 40

제24항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, 센서 요소를 가스 샘플과 접촉시키는 단계는 30초 내지 5분 동안 센서 요소를 가스 샘플에 노출시키는 것을 포함하는, 방법.

청구항 41

제24항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 센서 요소를 가스 샘플과 접촉시키는 단계는 1 내지 3분 동안 센서 요소를 가스 샘플에 노출시키는 것을 포함하는, 방법.

청구항 42

제24항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 센서 요소를 250℃ 내지 450℃의 온도로 가열하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 43

제24항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 샘플은 인간 호흡 샘플을 포함하는, 방법.

청구항 44

제24항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 샘플은 연소 가스 샘플을 포함하는, 방법.

청구항 45

제24항 내지 제44항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 샘플 내의 NH₃의 농도는 5,000 ppb 이하인, 방법.

청구항 46

제24항 내지 제45항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 샘플 내의 NH₃의 농도는 50 ppb 내지 2,000 ppb인, 방법.

청구항 47

환자로부터 수집된 호흡 샘플 내의 NH₃을 감지하는 센서 시스템으로서,

p-형 MOS 물질을 포함하는 제1 영역; 및 n-형 MOS 물질을 포함하는 제2 영역을 포함하되, 제1 영역은 제2 영역에 인접하여 접촉하는 감지 요소;

제1 영역 내에 형성된 제1 전극;

제2 영역 내에 형성된 제2 전극;

환자로부터 호흡 샘플을 수집하고 감지 요소와 접촉하도록 호흡 샘플을 전달하도록 구성된 마우스피스;

제1 전극과 제2 전극 사이의 배선을 따라 측정되는 저항을 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 샘플 내의 NH₃의 존재와 상관시키는 데이터베이스;

데이터베이스를 유지하고 배선과 전기적으로 연관되는 제어기

를 포함하는 센서 장치를 포함하며,

제어기는

데이터베이스;

호흡 샘플의 존재 하에 센서 장치에 의해 발생하는 복수의 측정 저항 값을 수신하기 위한 명령;

복수의 측정 저항에 기초하여 호흡 샘플 내의 NH₃의 농도를 추정하기 위한 명령; 및

호흡 샘플 내의 NH₃의 추정된 농도에 기초하여 환자의 에이치. 파일로리(*H. pylori*) 감염의 진행에 대한 점수(score)를 할당하기 위한 명령

이 저장된 메모리를 포함하는, 센서 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2015년 12월 2일자로 출원된 미국 가특허 출원 제62/262,067호의 이득을 주장하며, 이의 개시 내용은 본 명세서에 명백히 참고로 포함된다.

배경 기술

[0003] 대기 중에 ppb 수준으로 존재하는 암모니아 가스는 주로 화석 연료의 연소, 비료의 사용 및 대사 활동과 같은 다양한 인위적 원인으로부터 기인한다. 암모니아에 대한 노출은 건강에 영향을 줄 수 있기 때문에, 환경에서 암모니아를 검출하는 것이 필요하다. 암모니아는 또한 인체에서 생성되며, 인간의 내쉬는 호흡에서의 암모니아의 모니터링은 질병 진단을 위한 몇몇 생리학적 조건과 상관관계가 있을 수 있다. 호흡 중 암모니아의 정상적인 생리학적 범위는 50 내지 2000 ppb의 범위이다. 각각의 인간 호흡은 1,000가지가 넘는 미량 휘발성 유기 화합물을 함유하며, 이는 호흡을 매우 복잡한 물질로 만든다. 환경 및 인간 호흡에서의 소량(low level) 암모니아에 대한 센서를 개발하는 것은 필요로 하는 ppb 감도 및 훨씬 더 높은 농도로 존재하는 다른 가스들에 대한 구별 때문에 어려운 문제이다.

발명의 내용

[0004] p-n 금속 산화물 반도체 (MOS) 헤테로구조-기반 센서 및 시스템이 본 명세서에서 제공된다. 본 센서 및 시스템은 호흡 샘플, 환경 샘플, 또는 연소 가스 샘플과 같은 가스 샘플 내의 암모니아의 검출 및/또는 정량화를 위해 사용될 수 있다. 일부 경우에, 본 명세서에 기재된 센서 및 시스템은 5000 ppb 이하의 농도 (예를 들어, 50 ppb 내지 2,000 ppb의 농도, 50 ppb 내지 1,000 ppb의 농도, 또는 50 ppb 내지 500 ppb의 농도)의 암모니아의 검출 및/또는 정량화를 위해 사용될 수 있다. 본 센서 및 시스템은 일산화탄소 및 일산화질소와 같은 다른 가스의 존재 하에서 암모니아의 검출 및/또는 정량화를 위해 사용될 수 있다.

[0005] 일부 경우에, 본 센서 및 시스템은 하나 이상의 탄화수소, 예를 들어 방향족 탄화수소 (예를 들어, 톨루엔, σ -자일렌, 또는 이들의 조합), 지방족 탄화수소 (예를 들어, 헥산, 펜탄, 아이소프렌, 3-메틸펜탄, 또는 이들의 조합), 작용성 유기 화합물 (예를 들어, 아세톤, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 비닐 케톤, 에탄올, 2-메틸푸란, 헥사날, 메타크롤레인, 1-프로판올, 2-프로판올, 또는 이들의 조합), 또는 이들의 조합의 존재 하에 암모니아를 검출 및/또는 정량화하는 데 사용될 수 있다. 소정 실시 형태에서, 본 센서 및 시스템은 하나 이상의 탄화수소 (예를 들어, 50 ppb 내지 5 ppm의 농도의 하나 이상의 탄화수소), 예를 들어 하나 이상의 방향족 탄화수소 (예를 들어, 톨루엔, σ -자일렌, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 지방족 탄화수소 (예를 들어, 헥산, 펜탄, 아이소프렌, 3-메틸펜탄, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 작용성 유기 화합물 (예를 들어, 아세톤, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 비닐 케톤, 에탄올, 2-메틸푸란, 헥사날, 메타크롤레인, 1-프로판올, 2-프로

관을, 또는 이들의 조합), 또는 이들의 조합의 존재 하에 5000 ppb 이하의 농도 (예를 들어, 50 ppb 내지 2,000 ppb의 농도, 50 ppb 내지 1,000 ppb의 농도, 또는 50 ppb 내지 500 ppb의 농도)의 암모니아를 검출 및/또는 정량화하는 데 사용될 수 있다.

[0006] 가스 샘플 내의 암모니아를 감지하는 장치는 p-형 금속 산화물 반도체 (MOS) 물질을 포함하는 제1 영역 및 n-형 MOS 물질을 포함하는 제2 영역을 포함하는 감지 요소를 포함할 수 있다. 제1 영역은 (예를 들어, 제1 영역과 제2 영역 사이의 계면에 형성되는 확산 p-n 헤테로접합부에서) 제2 영역에 인접하여 접촉한다. p-형 MOS 물질은 NiO를 포함할 수 있다. 소정 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 NiO로 이루어질 수 있다. n-형 MOS 물질은 In₂O₃을 포함할 수 있다. 소정 실시 형태에서, n-형 MOS 물질은 In₂O₃으로 이루어질 수 있다.

[0007] 다른 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 Co₃O₄, Cr₂O₃, Mn₃O₄, 또는 이들의 조합으로부터 선택되고; n-형 MOS 물질은 ZnO, WO₃, SnO₂, TiO₂, Fe₂O₃, 또는 이들의 조합으로부터 선택된다. 다른 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 NiO를 포함하지 않고, n-형 MOS 물질은 In₂O₃을 포함하지 않는다.

[0008] 본 센서 장치는 제1 영역 내에서 형성되고 이격된 하나 이상의 전극 및 제2 영역 내에서 형성되고 이격된 하나 이상의 전극을 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 센서 장치는 제1 영역 내에 형성된 제1 전극, 및 제2 영역 내에 형성된 제2 전극, 및 제1 전극과 제2 전극을 상호접속하는 배선을 포함할 수 있다. 배선을 따라 측정되는 저항은 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 내의 NH₃의 존재를 나타낼 수 있다.

[0009] 일부 실시 형태에서, 제1 영역에 대한 제1 전극의 위치 및 제2 영역에 대한 제2 전극의 위치는 측정 저항이 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 샘플에 또한 존재하는 암모니아 이외의 가스 (예를 들어, CO, NO, 탄화수소, 또는 이들의 조합과 같은 간섭 가스)의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택된다.

[0010] 일부 경우에, 제1 영역에 대한 제1 전극의 위치 및 제2 영역에 대한 제2 전극의 위치는 측정 저항이 하나 이상 탄화수소, 예를 들어 하나 이상의 방향족 탄화수소 (예를 들어, 톨루엔, *o*-자일렌, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 지방족 탄화수소 (예를 들어, 헥산, 펜탄, 아이소프렌, 3-메틸펜탄, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 작용성 유기 화합물 (예를 들어, 아세톤, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 비닐 케톤, 에탄올, 2-메틸푸란, 헥사날, 메타크롤레인, 1-프로판올, 2-프로판올, 또는 이들의 조합), 또는 이들의 조합의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택된다. 소정 실시 형태에서, 제1 영역에 대한 제1 전극의 위치 및 제2 영역에 대한 제2 전극의 위치는 측정 저항이 50 ppb 내지 5 ppm의 하나 이상의 탄화수소, 예를 들어 하나 이상의 방향족 탄화수소 (예를 들어, 톨루엔, *o*-자일렌, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 지방족 탄화수소 (예를 들어, 헥산, 펜탄, 아이소프렌, 3-메틸펜탄, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 작용성 유기 화합물 (예를 들어, 아세톤, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 비닐 케톤, 에탄올, 2-메틸푸란, 헥사날, 메타크롤레인, 1-프로판올, 2-프로판올, 또는 이들의 조합), 또는 이들의 조합의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택된다.

[0011] 일부 실시 형태에서, 감지 요소는 제1 면으로부터 반대편 제2 면까지의 길이를 한정하며, 제1 면은 제2 영역 반대편의 제1 영역의 에지에 의해 한정되고, 제2 면은 제1 영역 반대편의 제2 영역의 에지에 의해 한정되고, 제1 영역에 대한 제1 전극의 위치 및 제2 영역에 대한 제2 전극의 위치는 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 샘플 내의 NH₃의 존재를 나타내는 측정 저항을 발생시키도록 미리 결정된 길이 방향의 p-형 MOS 물질과 n-형 MOS 물질의 합계량을 배선이 포함하도록 선택된다. 미리 결정된 합계량은 측정 저항이 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 샘플에 또한 존재하는 암모니아 이외의 가스 (예를 들어, CO, NO, 탄화수소, 또는 이들의 조합과 같은 간섭 가스)의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택될 수 있다. 일부 경우에, 미리 결정된 합계량은 측정 저항이 하나 이상의 탄화수소, 예를 들어 하나 이상의 방향족 탄화수소 (예를 들어, 톨루엔, *o*-자일렌, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 지방족 탄화수소 (예를 들어, 헥산, 펜탄, 아이소프렌, 3-메틸펜탄, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 작용성 유기 화합물 (예를 들어, 아세톤, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 비닐 케톤, 에탄올, 2-메틸푸란, 헥사날, 메타크롤레인, 1-프로판올, 2-프로판올, 또는 이들의 조합), 또는 이들의 조합의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택될 수 있다. 소정 실시 형태에서, 미리 결정된 합계량은 측정 저항이 50 ppb 내지 5 ppm의 하나 이상의 탄화수소, 예를 들어 하나 이상의 방향족 탄화수소 (예를 들어, 톨루엔, *o*-자일렌, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 지방족 탄화수소 (예를 들어, 헥산, 펜탄, 아이소프렌, 3-메틸펜탄, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 작용성 유기 화합물 (예를 들어, 아세톤, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 비닐 케톤, 에탄올, 2-메틸푸란, 헥사날, 메타크롤레인, 1-프로판올, 2-프로판올, 또는 이들의 조합), 또는 이들의 조합의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택될 수 있다.

- [0012] 일부 실시 형태에서, 센서 장치는 제1 영역 내에 형성된 제3 전극, 제2 영역 내에 형성된 제4 전극, 및 제3 전극과 제4 전극을 상호접속하는 배선을 추가로 포함할 수 있다. 제1 전극과 제2 전극을 상호접속하는 배선을 따라 측정되는 저항과 비교한 제3 전극과 제4 전극을 상호접속하는 배선을 따라 측정되는 저항은 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 내의 NH₃의 농도를 나타낸다.
- [0013] 일부 실시 형태에서, 본 장치는 감지 요소와 선택적으로 접촉하는 전극 리드 어레이의 일부로서 제1 및 제2 전극을 유지하는 플랫폼 조립체를 추가로 포함할 수 있다. 플랫폼 조립체는 제1 영역 내의 제1 전극의 접촉 위치를 선택적으로 변경하고 제2 영역 내의 제2 전극의 접촉 위치를 선택적으로 변경하도록 구성될 수 있다. 플랫폼 조립체는 제1 전극과 제2 전극 사이의 거리를 선택적으로 변경하도록 구성될 수 있다.
- [0014] 가스 샘플 내의 암모니아를 감지하는 센서 시스템이 또한 제공된다. 본 센서 시스템은 감지 요소, 제1 영역 내에 형성된 제1 전극, 제2 영역 내에 형성된 제2 전극, 및 데이터베이스를 포함하는 센서 장치를 포함할 수 있다. 감지 요소는 p-형 MOS 물질을 포함하는 제1 영역 및 n-형 MOS 물질을 포함하는 제2 영역을 포함할 수 있다. 제1 영역은 (예를 들어, 제1 영역과 제2 영역 사이의 계면에 형성되는 확산 p-n 헤테로접합부에서) 제2 영역에 인접하여 접촉한다. p-형 MOS 물질은 NiO를 포함할 수 있다. 소정 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 NiO로 이루어질 수 있다. n-형 MOS 물질은 In₂O₃을 포함할 수 있다. 소정 실시 형태에서, n-형 MOS 물질은 In₂O₃으로 이루어질 수 있다. 다른 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 Co₃O₄, Cr₂O₃, Mn₃O₄, 또는 이들의 조합으로부터 선택되고; n-형 MOS 물질은 ZnO, WO₃, SnO₂, TiO₂, Fe₂O₃, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 다른 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 NiO를 포함하지 않고, n-형 MOS 물질은 In₂O₃을 포함하지 않는다.
- [0015] 소정 실시 형태에서, 본 시스템은 인간 호흡과 같은 생물학적 샘플 내의 NH₃의 농도를 추정하도록 구성될 수 있다. 예를 들어, 본 시스템은 인간 호흡의 샘플 내의 5000 ppb 이하의 농도 (예를 들어, 50 ppb 내지 2,000 ppb의 농도, 50 ppb 내지 1,000 ppb의 농도, 또는 50 ppb 내지 500 ppb의 농도)의 암모니아를 검출 및/또는 정량화하도록 구성될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 본 시스템은 연소 가스 내의 NH₃의 농도를 추정하도록 구성될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 본 시스템은 환경 샘플 내의 NH₃의 농도를 추정하도록 구성될 수 있다.
- [0016] 데이터베이스는 제1 전극과 제2 전극 사이의 배선을 따라 측정되는 저항을 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 샘플 내의 NH₃의 존재와 상관시킬 수 있다. 일부 실시 형태에서, 데이터베이스는 측정 저항에 기초하여 가스 샘플 내의 NH₃의 농도의 추정치를 추가로 상관시킬 수 있다. 소정 실시 형태에서, 데이터베이스는 NH₃에 대한 보정 곡선을 포함할 수 있다.
- [0017] 일부 실시 형태에서, 제1 영역에 대한 제1 전극의 위치 및 제2 영역에 대한 제2 전극의 위치는 측정 저항이 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 샘플에 또한 존재하는 암모니아 이외의 가스 (예를 들어, CO, NO, 탄화수소, 또는 이들의 조합과 같은 간접 가스)의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택된다. 일부 경우에, 제1 영역에 대한 제1 전극의 위치 및 제2 영역에 대한 제2 전극의 위치는 측정 저항이 하나 이상 탄화수소, 예를 들어 하나 이상의 방향족 탄화수소 (예를 들어, 톨루엔, *o*-자일렌, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 지방족 탄화수소 (예를 들어, 헥산, 펜탄, 아이소프렌, 3-메틸펜탄, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 작용성 유기 화합물 (예를 들어, 아세톤, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 비닐 케톤, 에탄올, 2-메틸푸란, 헥사날, 메타크롤레인, 1-프로판올, 2-프로판올, 또는 이들의 조합), 또는 이들의 조합의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택된다. 소정 실시 형태에서, 제1 영역에 대한 제1 전극의 위치 및 제2 영역에 대한 제2 전극의 위치는 측정 저항이 50 ppb 내지 5 ppm의 하나 이상의 탄화수소, 예를 들어 하나 이상의 방향족 탄화수소 (예를 들어, 톨루엔, *o*-자일렌, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 지방족 탄화수소 (예를 들어, 헥산, 펜탄, 아이소프렌, 3-메틸펜탄, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 작용성 유기 화합물 (예를 들어, 아세톤, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 비닐 케톤, 에탄올, 2-메틸푸란, 헥사날, 메타크롤레인, 1-프로판올, 2-프로판올, 또는 이들의 조합), 또는 이들의 조합의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택된다.
- [0018] 일부 실시 형태에서, 감지 요소는 제1 면으로부터 반대편 제2 면까지의 길이를 한정하며, 제1 면은 제2 영역 반대편의 제1 영역의 에지에 의해 한정되고, 제2 면은 제1 영역 반대편의 제2 영역의 에지에 의해 한정되고, 제1 영역에 대한 제1 전극의 위치 및 제2 영역에 대한 제2 전극의 위치는 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 샘플 내의 NH₃의 존재를 나타내는 측정 저항을 발생시키도록 미리 결정된 길이 방향의 p-형 MOS 물질과 n-형 MOS 물질의 합계량을 배선이 포함하도록 선택된다. 미리 결정된 합계량은 측정 저항이 감지 요소와 인터페이싱하는 가

스 샘플에 또한 존재하는 암모니아 이외의 가스 (예를 들어, CO, NO, 탄화수소, 또는 이들의 조합과 같은 간섭 가스) 또는 이들의 조합의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택될 수 있다. 일부 경우에, 미리 결정된 합계량은 측정 저항이 하나 이상의 탄화수소, 예를 들어 하나 이상의 방향족 탄화수소 (예를 들어, 톨루엔, *o*-자일렌, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 지방족 탄화수소 (예를 들어, 헥산, 펜탄, 아이소프렌, 3-메틸펜탄, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 작용성 유기 화합물 (예를 들어, 아세톤, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 비닐 케톤, 에탄올, 2-메틸푸란, 헥사날, 메타크롤레인, 1-프로판올, 2-프로판올, 또는 이들의 조합), 또는 이들의 조합의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택될 수 있다. 소정 실시 형태에서, 미리 결정된 합계량은 측정 저항이 50 ppb 내지 5 ppm의 하나 이상의 탄화수소, 예를 들어 하나 이상의 방향족 탄화수소 (예를 들어, 톨루엔, *o*-자일렌, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 지방족 탄화수소 (예를 들어, 헥산, 펜탄, 아이소프렌, 3-메틸펜탄, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 작용성 유기 화합물 (예를 들어, 아세톤, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 비닐 케톤, 에탄올, 2-메틸푸란, 헥사날, 메타크롤레인, 1-프로판올, 2-프로판올, 또는 이들의 조합), 또는 이들의 조합의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택될 수 있다.

[0019] 일부 실시 형태에서, 센서 장치는 제1 영역 내에 형성된 제3 전극, 제2 영역 내에 형성된 제4 전극, 및 제3 전극과 제4 전극을 상호접속하는 배선을 추가로 포함할 수 있다. 제1 전극과 제2 전극을 상호접속하는 배선을 따라 측정되는 저항과 비교한 제3 전극과 제4 전극을 상호접속하는 배선을 따라 측정되는 저항은 감지 요소와 인터페이스하는 가스 내의 NH₃의 농도를 나타낸다.

[0020] 일부 실시 형태에서, 본 센서 시스템은 데이터베이스를 유지하고 배선과 전기적으로 연관되는 제어기를 추가로 포함할 수 있다. 제어기는 데이터베이스; 가스 샘플의 존재 하에 센서 장치에 의해 발생하는 복수의 측정 저항 값을 수신하기 위한 명령(instruction); 및 복수의 측정 저항에 기초하여 가스 샘플 내의 NH₃의 농도를 추정하기 위한 명령이 저장된 메모리를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 복수의 측정 저항 중 제1 측정 저항은 각각 제1 및 제2 영역에서의 상응하는 전극들 사이의 제1 거리에 상응하고, 복수의 측정 저항 중 제2 측정 저항은 각각 제1 및 제2 영역에서의 상응하는 전극들 사이의 제2 거리에 상응할 수 있으며, 제1 거리는 제2 거리와 상이하다. 제어기는 가스 샘플 내의 NH₃을 검출 및/또는 정량화하기에 적절한 저항 측정을 수행하기 위한 명령이 저장된 메모리를 추가로 포함할 수 있다. 제어기는 감지 요소와 인터페이스하는 가스 샘플에 또한 존재하는 암모니아 이외의 가스 (예를 들어, CO, NO, 탄화수소, 또는 이들의 조합과 같은 간섭 가스) 또는 이들의 조합의 영향을 없애기 (예를 들어, 감하거나 또는 달리 교정하기) 위한 명령이 저장된 메모리를 추가로 포함할 수 있다. 이는, 예를 들어, 가스 샘플 내의 가능한 간섭물(interferent)(예를 들어, CO, NO, 및/또는 하나 이상의 탄화수소)에 대한 보정 곡선(들)을 포함할 수 있다.

[0021] 선택적으로, 인간 호흡과 같은 생물학적 샘플 내의 NH₃의 농도를 추정하도록 구성되는 시스템의 경우, 제어기는 환자로부터의 생물학적 샘플 (예를 들어, 환자로부터의 호흡 샘플)과 연관된 가스 샘플 내의 NH₃의 추정된 농도에 기초하여 환자의 질병 진행에 대한 점수(score)를 할당하기 위한 명령이 저장된 메모리를 포함할 수 있다. 예를 들어, 제어기는 환자의 간 질병, 환자의 신장 질병, 환자의 에이치. 파일로리(*H. pylori*) 감염, 또는 환자의 구취의 진행에 대한 점수를 할당하기 위한 명령이 저장된 메모리를 포함할 수 있다. 점수는 질병 진행 또는 위중도를 평가하는 수치 점수일 수 있다. 대안적으로, 점수는 질병의 이원적 지표 (예를 들어, 에이치. 파일로리 감염과 같은 감염의 존재를 의미하는 '양성' 또는 '음성' 지표)일 수 있다. 선택적으로, 인간 호흡과 같은 생물학적 샘플 내의 NH₃의 농도를 추정하도록 구성되는 시스템의 경우, 제어기는 환자로부터의 생물학적 샘플 (예를 들어, 환자로부터의 호흡 샘플)과 연관된 가스 샘플 내의 NH₃의 추정된 농도에 기초하여 하나 이상의 치료 명령 (예를 들어, 하나 이상의 치료 옵션)을 선택하기 위한 명령이 저장된 메모리를 포함할 수 있다. 제어기는 시험 관리자 (예를 들어, 환자 및/또는 임상)에게 이들 결과를 출력하기 위한 명령이 저장된 메모리를 포함할 수 있다. 이러한 방식으로, 본 센서는 환자의 간 질병, 환자의 신장 질병, 환자의 에이치. 파일로리 감염, 및/또는 환자의 구취의 발생 및/또는 진행을 평가하기 위한 현장(point-of-care) 진단 시스템으로서 사용될 수 있다.

[0022] p-n MOS 헤테로구조-기반 센서 및 시스템을 사용하여 암모니아를 감지하는 방법이 또한 제공된다. 본 방법은 p-n MOS 헤테로구조-기반 센서 시스템을 제공하는 단계; 센서 시스템의 센서 요소를 가스 샘플과 접촉시키는 단계, 제1 전극과 제2 전극 사이의 배선을 따라 저항을 측정하는 단계, 및 측정 저항에 기초하여 가스 샘플 내의 암모니아를 검출하는 단계를 포함할 수 있다. 본 센서 시스템은 감지 요소, 제1 영역 내에 형성된 제1 전극, 제2 영역 내에 형성된 제2 전극, 및 데이터베이스를 포함하는 센서 장치를 포함할 수 있다. 감지 요소는 p-형

MOS 물질을 포함하는 제1 영역 및 n-형 MOS 물질을 포함하는 제2 영역을 포함할 수 있다. 제1 영역은 (예를 들어, 제1 영역과 제2 영역 사이의 계면에 형성되는 확산 p-n 헤테로접합부에서) 제2 영역에 인접하여 접촉한다. p-형 MOS 물질은 임의의 적합한 p-형 MOS를 포함할 수 있다. 일부 경우에, p-형 MOS 물질은 NiO, CuO, Co₃O₄, Cr₂O₃, Mn₃O₄, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 NiO, Co₃O₄, Cr₂O₃, Mn₃O₄, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 Co₃O₄, Cr₂O₃, Mn₃O₄, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 NiO, CuO, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 NiO를 포함할 수 있다. 소정 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 NiO로 이루어질 수 있다. 다른 실시 형태에서, p-형 물질은 NiO를 포함하지 않는다. n-형 MOS 물질은 임의의 적합한 n-형 MOS를 포함할 수 있다. 일부 경우에, n-형 MOS 물질은 In₂O₃, SnO₂, ZnO₂, TiO₂, WO₃, ZnO, Fe₂O₃, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 경우에, n-형 MOS 물질은 In₂O₃, ZnO, WO₃, SnO₂, TiO₂, Fe₂O₃, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 경우에, n-형 MOS 물질은 ZnO, WO₃, SnO₂, TiO₂, Fe₂O₃, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 경우에, n-형 MOS 물질은 In₂O₃, SnO₂, ZnO₂, TiO₂, WO₃, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, n-형 MOS 물질은 In₂O₃을 포함할 수 있다. 소정 실시 형태에서, n-형 MOS 물질은 In₂O₃으로 이루어질 수 있다. 다른 실시 형태에서, n-형 물질은 In₂O₃을 포함하지 않는다. 일 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 NiO를 포함하지 않고, n-형 MOS 물질은 In₂O₃을 포함하지 않는다.

[0023] 데이터베이스는 제1 전극과 제2 전극 사이의 배선을 따라 측정되는 저항을 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 샘플 내의 NH₃의 존재와 상관시킬 수 있다. 일부 실시 형태에서, 데이터베이스는 측정 저항에 기초하여 가스 샘플 내의 NH₃의 농도의 추정치를 추가로 상관시킬 수 있다. 소정 실시 형태에서, 데이터베이스는 보정 곡선을 포함할 수 있다.

[0024] 일부 실시 형태에서, 제1 영역에 대한 제1 전극의 위치 및 제2 영역에 대한 제2 전극의 위치는 측정 저항이 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 샘플에 또한 존재하는 암모니아 이외의 가스 (예를 들어, CO, NO, 탄화수소, 또는 이들의 조합과 같은 간섭 가스)의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택된다.

[0025] 일부 실시 형태에서, 감지 요소는 제1 면으로부터 반대편 제2 면까지의 길이를 한정하며, 제1 면은 제2 영역 반대편의 제1 영역의 에지에 의해 한정되고, 제2 면은 제1 영역 반대편의 제2 영역의 에지에 의해 한정되고, 제1 영역에 대한 제1 전극의 위치 및 제2 영역에 대한 제2 전극의 위치는 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 샘플 내의 NH₃의 존재를 나타내는 측정 저항을 발생시키도록 미리 결정된 길이 방향의 p-형 MOS 물질과 n-형 MOS 물질의 합계량을 배선이 포함하도록 선택된다. 미리 결정된 합계량은 측정 저항이 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 샘플에 또한 존재하는 암모니아 이외의 가스 (예를 들어, CO, NO, 탄화수소, 또는 이들의 조합과 같은 간섭 가스)의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택될 수 있다.

[0026] 일부 실시 형태에서, 센서 장치는 제1 영역 내에 형성된 제3 전극, 제2 영역 내에 형성된 제4 전극, 및 제3 전극과 제4 전극을 상호접속하는 배선을 추가로 포함할 수 있다. 제1 전극과 제2 전극을 상호접속하는 배선을 따라 측정되는 저항과 비교한 제3 전극과 제4 전극을 상호접속하는 배선을 따라 측정되는 저항은 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 내의 NH₃의 농도를 나타낸다.

[0027] 일부 실시 형태에서, 본 센서 시스템은 데이터베이스를 유지하고 배선과 전기적으로 연관되는 제어기를 추가로 포함할 수 있다. 제어기는, 데이터베이스; 가스 샘플의 존재 하에 센서 장치에 의해 발생하는 복수의 측정 저항 값을 수신하기 위한 명령; 및 복수의 측정 저항에 기초하여 가스 샘플 내의 NH₃의 농도를 추정하기 위한 명령이 저장된 메모리를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 복수의 측정 저항 중 제1 측정 저항은 각각 제1 및 제2 영역에서의 상응하는 전극들 사이의 제1 거리에 상응하고, 복수의 측정 저항 중 제2 측정 저항은 각각 제1 및 제2 영역에서의 상응하는 전극들 사이의 제2 거리에 상응할 수 있으며, 제1 거리는 제2 거리와 상이하다.

[0028] 센서 요소를 가스 샘플과 접촉시키는 단계는 제1 전극과 제2 전극 사이의 배선을 따른 측정 저항의 변화를 유도하기에 효과적인 기간 동안 센서 요소를 가스 샘플에 노출시키는 것을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 센서 요소를 가스 샘플과 접촉시키는 단계는 p-형 MOS 물질 및 n-형 MOS 물질 둘 모두에서 동일한 방향으로 저항의 변화를 유도하기에 효과적인 기간 동안 센서 요소를 가스 샘플에 노출시키는 것을 포함한다. 소정 실시 형태에서, 센서 요소를 가스 샘플과 접촉시키는 단계는 p-형 MOS 물질의 저항의 감소 및 n-형 MOS 물질의 저항

의 감소를 유도하기에 효과적인 기간 동안 센서 요소를 가스 샘플에 노출시키는 것을 포함한다. 예를 들어, 센서 요소를 가스 샘플과 접촉시키는 단계는 30초 내지 5분 동안 (예를 들어, 1 내지 3분 동안) 센서 요소를 가스 샘플에 노출시키는 것을 포함할 수 있다.

- [0029] 일부 실시 형태에서, 본 방법은 센서 요소를 250°C 내지 450°C의 온도로 가열하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 측정 저항에 기초하여 가스 샘플 내의 암모니아를 검출하는 단계는 측정 저항에 기초하여 가스 샘플 내의 NH₃의 농도를 추정하는 것을 포함한다.
- [0030] 일부 실시 형태에서, 가스 샘플 내의 NH₃의 농도는 5,000 ppb 이하 (예를 들어, 50 ppb 내지 2,000 ppb, 50 ppb 내지 1,000 ppb, 또는 50 ppb 내지 500 ppb)일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 가스 샘플은 인간 호흡 샘플과 같은 생물학적 샘플을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 가스 샘플은 연소 가스의 샘플, 예를 들어 디젤 엔진으로부터의 연소 가스의 샘플을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 가스 샘플은 환경 샘플을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 가스 샘플은 산업 공정으로부터의 샘플을 포함할 수 있다.
- [0031] 환자의 에이치. 파일로리 감염을 진단하는 센서 시스템 및 방법이 또한 제공된다. 본 센서 시스템은 감지 요소, 제1 영역 내에 형성된 제1 전극, 제2 영역 내에 형성된 제2 전극, 및 데이터베이스를 포함하는 센서 장치를 포함할 수 있다. 감지 요소는 p-형 MOS 물질을 포함하는 제1 영역 및 n-형 MOS 물질을 포함하는 제2 영역을 포함할 수 있다. 제1 영역은 (예를 들어, 제1 영역과 제2 영역 사이의 계면에 형성되는 확산 p-n 헤테로접합부에서) 제2 영역에 인접하여 접촉한다. p-형 MOS 물질은 NiO를 포함할 수 있다. 소정 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 NiO로 이루어질 수 있다. n-형 MOS 물질은 In₂O₃을 포함할 수 있다. 소정 실시 형태에서, n-형 MOS 물질은 In₂O₃으로 이루어질 수 있다. 다른 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 Co₃O₄, Cr₂O₃, Mn₃O₄, 또는 이들의 조합으로부터 선택되고; n-형 MOS 물질은 ZnO, WO₃, SnO₂, TiO₂, Fe₂O₃, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 다른 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 NiO를 포함하지 않고, n-형 MOS 물질은 In₂O₃을 포함하지 않는다.
- [0032] 소정 실시 형태에서, 본 시스템은 환자에 대해 수집된 호흡 샘플 내의 NH₃의 농도를 추정하도록 구성될 수 있다. 예를 들어, 본 시스템은 호흡 샘플 내의 5000 ppb 이하의 농도 (예를 들어, 50 ppb 내지 2,000 ppb의 농도, 50 ppb 내지 1,000 ppb의 농도, 또는 50 ppb 내지 500 ppb의 농도)의 암모니아를 검출 및/또는 정량화하도록 구성될 수 있다. 본 시스템은 환자로부터 내린 호흡 샘플을 입수하여 샘플을 센서 장치로 전달하도록 구성된 마우스피스를 추가로 포함할 수 있다.
- [0033] 데이터베이스는 제1 전극과 제2 전극 사이의 배선을 따라 측정되는 저항을 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 샘플 내의 NH₃의 존재와 상관시킬 수 있다. 일부 실시 형태에서, 데이터베이스는 측정 저항에 기초하여 가스 샘플 내의 NH₃의 농도의 추정치를 추가로 상관시킬 수 있다. 소정 실시 형태에서, 데이터베이스는 NH₃에 대한 보정 곡선을 포함할 수 있다.
- [0034] 일부 실시 형태에서, 제1 영역에 대한 제1 전극의 위치 및 제2 영역에 대한 제2 전극의 위치는 측정 저항이 감지 요소와 인터페이싱하는 호흡 샘플에 또한 존재하는 암모니아 이외의 가스 (예를 들어, CO, NO, 탄화수소, 또는 이들의 조합과 같은 간접 가스)의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택된다. 일부 경우에, 제1 영역에 대한 제1 전극의 위치 및 제2 영역에 대한 제2 전극의 위치는 측정 저항이 하나 이상 탄화수소, 예를 들어 하나 이상의 방향족 탄화수소 (예를 들어, 톨루엔, *o*-자일렌, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 지방족 탄화수소 (예를 들어, 헥산, 펜탄, 아이소프렌, 3-메틸펜탄, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 작용성 유기 화합물 (예를 들어, 아세톤, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 비닐 케톤, 에탄올, 2-메틸푸란, 헥사날, 메타크롤레인, 1-프로판올, 2-프로판올, 또는 이들의 조합), 또는 이들의 조합의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택된다. 소정 실시 형태에서, 제1 영역에 대한 제1 전극의 위치 및 제2 영역에 대한 제2 전극의 위치는 측정 저항이 50 ppb 내지 5 ppm의 하나 이상의 탄화수소, 예를 들어 하나 이상의 방향족 탄화수소 (예를 들어, 톨루엔, *o*-자일렌, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 지방족 탄화수소 (예를 들어, 헥산, 펜탄, 아이소프렌, 3-메틸펜탄, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 작용성 유기 화합물 (예를 들어, 아세톤, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 비닐 케톤, 에탄올, 2-메틸푸란, 헥사날, 메타크롤레인, 1-프로판올, 2-프로판올, 또는 이들의 조합), 또는 이들의 조합의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택된다.
- [0035] 일부 실시 형태에서, 감지 요소는 제1 면으로부터 반대편 제2 면까지의 길이를 한정하며, 제1 면은 제2 영역 반대편의 제1 영역의 에지에 의해 한정되고, 제2 면은 제1 영역 반대편의 제2 영역의 에지에 의해 한정되고, 제1

영역에 대한 제1 전극의 위치 및 제2 영역에 대한 제2 전극의 위치는 감지 요소와 인터페이싱하는 호흡 샘플 내의 NH₃의 존재를 나타내는 측정 저항을 발생시키도록 미리 결정된 길이 방향의 p-형 MOS 물질과 n-형 MOS 물질의 합계량을 배선이 포함하도록 선택된다. 미리 결정된 합계량은 측정 저항이 감지 요소와 인터페이싱하는 가스 샘플에 또한 존재하는 암모니아 이외의 가스 (예를 들어, CO, NO, 탄화수소, 또는 이들의 조합과 같은 간섭 가스) 또는 이들의 조합의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택될 수 있다. 일부 경우에, 미리 결정된 합계량은 측정 저항이 하나 이상의 탄화수소, 예를 들어 하나 이상의 방향족 탄화수소 (예를 들어, 톨루엔, *o*-자일렌, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 지방족 탄화수소 (예를 들어, 헥산, 펜탄, 아이소프렌, 3-메틸펜탄, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 작용성 유기 화합물 (예를 들어, 아세톤, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 비닐 케톤, 에탄올, 2-메틸푸란, 헥사날, 메타크롤레인, 1-프로판올, 2-프로판올, 또는 이들의 조합), 또는 이들의 조합의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택될 수 있다. 소정 실시 형태에서, 미리 결정된 합계량은 측정 저항이 50 ppb 내지 5 ppm의 하나 이상의 탄화수소, 예를 들어 하나 이상의 방향족 탄화수소 (예를 들어, 톨루엔, *o*-자일렌, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 지방족 탄화수소 (예를 들어, 헥산, 펜탄, 아이소프렌, 3-메틸펜탄, 또는 이들의 조합), 하나 이상의 작용성 유기 화합물 (예를 들어, 아세톤, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 비닐 케톤, 에탄올, 2-메틸푸란, 헥사날, 메타크롤레인, 1-프로판올, 2-프로판올, 또는 이들의 조합), 또는 이들의 조합의 존재에 의해 영향을 받지 않도록 선택될 수 있다.

[0036] 일부 실시 형태에서, 센서 장치는 제1 영역 내에 형성된 제3 전극, 제2 영역 내에 형성된 제4 전극, 및 제3 전극과 제4 전극을 상호접속하는 배선을 추가로 포함할 수 있다. 제1 전극과 제2 전극을 상호접속하는 배선을 따라 측정되는 저항과 비교한 제3 전극과 제4 전극을 상호접속하는 배선을 따라 측정되는 저항은 감지 요소와 인터페이싱하는 호흡 샘플 내의 NH₃의 농도를 나타낸다.

[0037] 일부 실시 형태에서, 본 센서 시스템은 데이터베이스를 유지하고 배선과 전기적으로 연관되는 제어기를 추가로 포함할 수 있다. 제어기는, 데이터베이스; 호흡 샘플의 존재 하에 센서 장치에 의해 발생하는 복수의 측정 저항 값을 수신하기 위한 명령; 및 복수의 측정 저항에 기초하여 호흡 샘플 내의 NH₃의 농도를 추정하기 위한 명령이 저장된 메모리를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 복수의 측정 저항 중 제1 측정 저항은 각각 제1 및 제2 영역에서의 상응하는 전극들 사이의 제1 거리에 상응하고, 복수의 측정 저항 중 제2 측정 저항은 각각 제1 및 제2 영역에서의 상응하는 전극들 사이의 제2 거리에 상응할 수 있으며, 제1 거리는 제2 거리와 상이하다. 제어기는 호흡 샘플 내의 NH₃를 검출 및/또는 정량화하기에 적절한 저항 측정을 수행하기 위한 명령이 저장된 메모리를 추가로 포함할 수 있다.

[0038] 본 시스템은 환자의 에이치. 파일로리 감염의 진행에 대한 점수를 할당하기 위한 명령이 저장된 메모리를 포함하는 제어기를 추가로 포함할 수 있다. 점수는 환자의 에이치. 파일로리 감염의 진행 또는 위중도를 평가하는 수치 점수일 수 있다. 대안적으로, 점수는 에이치. 파일로리 감염의 이원적 지표 (예를 들어, 에이치. 파일로리 감염의 존재를 의미하는 '양성' 또는 '음성' 지표)일 수 있다. 일 실시 형태에서, 에이치. 파일로리 감염의 진행에 대한 점수를 할당하기 위한 명령은 호흡 샘플 내의 NH₃의 추정된 농도가 50 ppb 내지 400 ppb인 경우 환자의 에이치. 파일로리 감염의 존재를 의미하는 '양성' 지표를 제공하고, 호흡 샘플 내의 NH₃의 추정된 농도가 500 ppb 내지 600 ppb인 경우 환자의 에이치. 파일로리 감염의 부재를 의미하는 '음성' 지표를 제공하는 명령을 포함할 수 있다.

[0039] 본 시스템은, 대조군 호흡 샘플 내의 NH₃를 검출 및/또는 정량화하기에 적절한 저항 측정을 수행하기 위한 명령, 대조군 호흡 샘플의 존재 하에 센서 장치에 의해 발생하는 복수의 측정 저항 값을 수신하기 위한 명령; 및 복수의 측정 저항에 기초하여 대조군 호흡 샘플 내의 NH₃의 농도를 추정하기 위한 명령이 저장된 메모리를 포함하는 제어기를 추가로 포함할 수 있다. 본 시스템은 호흡 샘플 내의 NH₃의 추정된 농도로부터 대조군 호흡 샘플 내의 NH₃의 추정된 농도를 감하기 위한 명령이 저장된 메모리를 포함하는 제어기를 추가로 포함할 수 있다. 이는 우레아의 투여시 환자의 호흡 샘플 내의 NH₃의 농도의 순 변화를 결정하는 데 사용될 수 있다.

[0040] 일부 경우에, 시스템은 우레아의 투여시 환자의 호흡 샘플 내의 NH₃의 농도의 순 변화에 기초하여 환자의 에이치. 파일로리 감염의 진행에 대한 점수를 할당하기 위한 명령이 저장된 메모리를 포함하는 제어기를 추가로 포함할 수 있다. 점수는 환자의 에이치. 파일로리 감염의 진행 또는 위중도를 평가하는 수치 점수일 수 있다. 대안적으로, 점수는 에이치. 파일로리 감염의 이원적 지표 (예를 들어, 에이치. 파일로리 감염의 존재를 의미하

는 '양성' 또는 '음성' 지표일 수 있다. 일 실시 형태에서, 에이치. 파일로리 감염의 진행에 대한 점수를 할당하기 위한 명령은 우레아의 투여시 환자의 호흡 샘플 내의 NH₃의 농도의 순 변화가 50 ppb 내지 400 ppb인 경우 환자의 에이치. 파일로리 감염의 존재를 의미하는 '양성' 지표를 제공하고, 우레아의 투여시 환자의 호흡 샘플 내의 NH₃의 농도의 순 변화가 500 ppb 내지 600 ppb인 경우 환자의 에이치. 파일로리 감염의 부재를 의미하는 '음성' 지표를 제공하는 명령을 포함할 수 있다.

[0041] 선택적으로, 제어기는 호흡 샘플 내의 NH₃의 추정된 농도 및/또는 우레아의 투여시 환자의 호흡 샘플 내의 NH₃의 농도의 순 변화에 기초하여 하나 이상의 치료 명령 (예를 들어, 하나 이상의 치료 옵션)을 선택하기 위한 명령이 저장된 메모리를 추가로 포함할 수 있다. 제어기는 본 시스템을 이용하여 환자의 에이치. 파일로리 감염을 진단하는 사람 (예를 들어, 환자 및/또는 임상의)에게 이들 결과를 출력하기 위한 명령이 저장된 메모리를 포함할 수 있다. 이러한 방식으로, 본 시스템은 환자의 에이치. 파일로리 감염의 발생 및/또는 진행을 평가하기 위한 현장 진단 시스템으로서 사용될 수 있다.

[0042] 환자의 에이치. 파일로리 감염을 진단하는 방법은, 우레아 (예를 들어, 비표지 우레아)를 환자에 투여하는 단계, 환자로부터 호흡 샘플을 수집하는 단계, 및 본 명세서에 기재된 센서 및 시스템을 사용하여 호흡 샘플 내의 NH₃의 농도를 측정하는 단계를 포함할 수 있다. 일 예에서, 호흡 샘플 내의 NH₃의 농도는, 특히 환자의 에이치. 파일로리 감염의 발생 및/또는 진행을 평가하도록 구성된, 본 명세서에 기재된 시스템을 사용하여 측정될 수 있다. 본 방법은 환자에게 우레아 (예를 들어, 비표지 우레아)를 투여하기 전에 환자로부터 대조군 호흡 샘플을 수집하는 단계, 및 본 명세서에 기재된 센서 및 시스템을 사용하여 대조군 호흡 샘플 내의 NH₃의 농도를 측정하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 경우에, 본 방법은 호흡 샘플 내의 NH₃의 추정된 농도로부터 대조군 호흡 샘플 내의 NH₃의 추정된 농도를 감하여 우레아의 투여시 환자의 호흡 샘플 내의 NH₃의 농도의 순 변화를 결정하는 단계를 수반할 수 있다. 우레아의 투여시 환자의 호흡 샘플 내의 NH₃의 농도의 순 변화는 환자의 에이치. 파일로리 감염의 발생 및/또는 진행을 평가하는 데 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0043] 도 1a는 320°C에서 어닐링된 NiO 분말의 x-선 회절 패턴의 플롯(plot)이다.
- 도 1b는 센서 상의 NiO 필름의 SEM 현미경 사진이다.
- 도 1c는 320°C에서 어닐링된 NiO 분말에 대한 Ni 2p (상부) 및 O 1s (하부) 영역의 XPS 스펙트럼의 플롯이다.
- 도 2a는 320°C에서 어닐링된 In₂O₃ 분말의 x-선 회절 패턴의 플롯이다.
- 도 2b는 센서 상의 In₂O₃ 필름의 SEM 현미경 사진이다.
- 도 2c는 320°C에서 어닐링된 In₂O₃ 분말에 대한 Ni 2p (상부) 및 O 1s (하부) 영역의 XPS 스펙트럼의 플롯이다.
- 도 3은 본 명세서에 기재된 센서를 제작하는 데 사용되는 다단계 방법의 개략도이다.
- 도 4a는 본 명세서에 기재된 센서의 개략도이다.
- 도 4b는 4개의 금 와이어를 갖는 베어 센서 기판(bare sensor substrate) (좌측) 및 인접한 NiO 및 In₂O₃을 갖는 센서 (우측)의 사진이다.
- 도 4c는 센서의 측면도 SEM 이미지이다.
- 도 4d는 300°C, 스캔 속도 = 0.1 V/s에서 20% O₂/N₂ 중 NiO 및 In₂O₃의 계면을 가로지른 I-V 특성의 플롯이다.
- 도 5a는 NiO (상부)와 In₂O₃ (하부) 사이의 계면의 SEM 이미지이다.
- 도 5b는 NiO 면의 라만(Raman) 스펙트럼이다.
- 도 5c는 In₂O₃ 면의 라만 스펙트럼이다.
- 도 5d는 In₂O₃ 면에서 NiO 면으로의 맵핑(mapping)에 의한 통합 라만 강도의 플롯이다 (In₂O₃: 정사각형 마커를

갖는 직선; NiO: 원형 마커를 갖는 점선).

도 6a는 10분의 노출 시간으로 300℃에서 1 ppm NH₃에 노출시 NiO의 가스 감지 특성의 플롯이다 (배경으로서 20% O₂/N₂).

도 6b는 2분의 노출 시간으로 300℃에서 1 ppm NH₃에 노출시 NiO의 가스 감지 특성의 플롯이다 (배경으로서 20% O₂/N₂).

도 6c는 10분의 노출 시간으로 500℃에서 1 ppm NH₃에 노출시 NiO의 가스 감지 특성의 플롯이다 (배경으로서 20% O₂/N₂).

도 6d는 10분의 노출 시간으로 300℃에서 10 ppm NH₃에 노출시 NiO의 가스 감지 특성의 플롯이다 (배경으로서 20% O₂/N₂).

도 7a는 1 ppm NH₃에 노출된 300℃에서의 NiO의 원위치(*in situ*) 적외선 스펙트럼이다.

도 7b는 10 ppm NH₃에 노출된 300℃에서의 NiO의 원위치 적외선 스펙트럼이다.

도 7c는 시간 (분 단위)의 함수로서의 1 ppm (직선) 및 10 ppm (점선) NH₃에 대한 1267 cm⁻¹ 밴드의 상대 피크 높이의 플롯이다.

도 8a는 300℃에서 다양한 농도의 CO에 대한 감지 채널 1 (CH1, In₂O₃)의 가스 감지 특성을 나타내는 플롯이다 (배경으로서 20% O₂/N₂).

도 8b는 300℃에서 다양한 농도의 CO에 대한 감지 채널 2 (CH2, NiO)의 가스 감지 특성을 나타내는 플롯이다 (배경으로서 20% O₂/N₂).

도 8c는 300℃에서 다양한 농도의 CO에 대한 감지 채널 3 (CH3, In₂O₃-NiO)의 가스 감지 특성을 나타내는 플롯이다 (배경으로서 20% O₂/N₂).

도 9a는 300℃에서 다양한 농도의 NO에 대한 감지 채널 1 (CH1, In₂O₃)의 가스 감지 특성을 나타내는 플롯이다 (배경으로서 20% O₂/N₂).

도 9b는 300℃에서 다양한 농도의 NO에 대한 감지 채널 2 (CH2, NiO)의 가스 감지 특성을 나타내는 플롯이다 (배경으로서 20% O₂/N₂).

도 9c는 300℃에서 다양한 농도의 NO에 대한 감지 채널 3 (CH3, In₂O₃-NiO)의 가스 감지 특성을 나타내는 플롯이다 (배경으로서 20% O₂/N₂).

도 10a는 300℃에서 다양한 농도의 NH₃에 대한 감지 채널 1 (CH1, In₂O₃)의 가스 감지 특성을 나타내는 플롯이다 (배경으로서 20% O₂/N₂).

도 10b는 300℃에서 다양한 농도의 NH₃에 대한 감지 채널 2 (CH2, NiO)의 가스 감지 특성을 나타내는 플롯이다 (배경으로서 20% O₂/N₂).

도 10c는 300℃에서 다양한 농도의 NH₃에 대한 감지 채널 3 (CH3, In₂O₃-NiO)의 가스 감지 특성을 나타내는 플롯이다 (배경으로서 20% O₂/N₂).

도 11a는 300℃에서 다양한 농도의 NH₃/CO 혼합물에 대한 감지 채널 1 (CH1, In₂O₃)의 가스 감지 특성을 나타내는 플롯이다 (배경으로서 20% O₂/N₂).

도 11b는 300℃에서 다양한 농도의 NH₃/CO 혼합물에 대한 감지 채널 2 (CH2, NiO)의 가스 감지 특성을 나타내는

플롯이다 (배경으로서 20% O₂/N₂).

도 11c는 300℃에서 다양한 농도의 NH₃/CO 혼합물에 대한 감지 채널 3 (CH3, In₂O₃-NiO)의 가스 감지 특성을 나타내는 플롯이다 (배경으로서 20% O₂/N₂).

도 12a는 37℃ 증기 배스(vapor bath)를 이용하는 모의 호흡 시스템을 예시하는 개략도이다.

도 12b는 배경으로서 호흡을 갖는 수분 트랩(moisture trap)을 이용하는 모의 호흡 시스템을 예시하는 개략도이다.

도 12c는 배경으로서 공기를 갖는 수분 트랩을 이용하는 모의 호흡 시스템을 예시하는 개략도이다.

도 13a는 37℃ 증기 배스가 구비된 모의 호흡 시스템을 사용하여 얻어지는 300℃에서의 다양한 농도의 NH₃을 포함하는 호흡 샘플에 대한 감지 채널 3 (CH3, In₂O₃-NiO)의 가스 감지 특성을 나타내는 플롯이다.

도 13b는 얼음 배스가 구비된 모의 호흡 시스템을 사용하여 얻어지는 300℃에서의 다양한 농도의 NH₃을 포함하는 호흡 샘플에 대한 감지 채널 3 (CH3, In₂O₃-NiO)의 가스 감지 특성을 나타내는 플롯이다.

도 13c는 드라이아이스/아세트니트릴 수분 트랩이 구비된 모의 호흡 시스템을 사용하여 얻어지는 300℃에서의 다양한 농도의 NH₃을 포함하는 호흡 샘플에 대한 감지 채널 3 (CH3, In₂O₃-NiO)의 가스 감지 특성을 나타내는 플롯이다.

도 13d는 호흡 샘플에 첨가된 다양한 농도의 NH₃에 대한 감지 채널 3 (CH3, In₂O₃-NiO)의 상대적 저항 변화 (R₀/R)에 대한 보정 곡선이다 (NH₃으로 스파이킹되지 않은 호흡 샘플이 배경으로 사용됨).

도 14a는 드라이아이스/아세트니트릴 수분 트랩이 구비된 모의 호흡 시스템을 사용하여 얻어지는 300℃에서의 초기의 그리고 이어서 다양한 농도의 NH₃ (10 내지 1000 ppb)으로 스파이킹된 호흡 샘플 B에 대한 감지 채널 3 (CH3, In₂O₃-NiO)의 가스 감지 특성을 나타내는 플롯이다.

도 14b는 호흡 샘플 B 내의 다양한 농도의 NH₃에 대한 감지 채널 3 (CH3, In₂O₃-NiO)의 상대적 저항 변화 (R₀/R)에 대한 보정 곡선이다 (배경으로서 공기).

도 15는 37℃ 증기 배스를 사용한 300℃에서의 다양한 농도의 NH₃을 함유하는 호흡 샘플에 대한 모든 감지 채널 (CH1 (In₂O₃), CH2 (NiO), CH3 (In₂O₃-NiO))의 가스 감지 특성을 나타내는 플롯이다.

도 16은 얼음 배스 수분 트랩을 사용한 300℃에서의 다양한 농도의 NH₃을 함유하는 호흡 샘플에 대한 모든 감지 채널 (CH1 (In₂O₃), CH2 (NiO), CH3 (In₂O₃-NiO))의 가스 감지 특성을 나타내는 플롯이다.

도 17은 드라이아이스/아세트니트릴 수분 트랩을 사용한 300℃에서의 다양한 농도의 NH₃을 함유하는 호흡 샘플에 대한 모든 감지 채널 (CH1 (In₂O₃), CH2 (NiO), CH3 (In₂O₃-NiO))의 가스 감지 특성을 나타내는 플롯이다.

도 18a는 산소 배경에서 300℃에서 NH₃에 노출되고 이어서 실온으로 냉각된 NiO의 적외선 스펙트럼의 플롯이다.

도 18b는 N₂ 배경에서 300℃에서 NH₃에 노출되고 이어서 실온으로 냉각된 NiO의 적외선 스펙트럼의 플롯이다.

도 19는 센서 장치 및 센서 시스템의 개략도이다.

도 20은 전극을 포함하는 센서 장치 및 센서 시스템의 개략도이다.

도 21은 NiO 및 In₂O₃을 포함하는 센서 장치 및 센서 시스템의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044]

p-n 반도체 산화물 헤테로접합부를 이용하는 센서 장치 및 상응하는 센서 시스템이 본 명세서에 제공된다. 본 명세서에 기재된 장치 및 시스템은 가스 샘플 내의 NH₃의 양을 검출 및/또는 정량화하는 데 사용될 수 있다. 일부 경우에, 본 명세서에 기재된 장치 및 시스템은 CO, NO, 또는 이들의 조합과 같은 다른 가스의 존재 하에

가스 샘플 내의 NH₃의 양을 검출 및/또는 정량화하는 데 사용될 수 있다. 본 명세서에 기재된 센서는 서로 인접하여 배열된 p-형 및 n-형 물질을 포함하며, 이는 센서 장치의 감지 요소를 형성한다. 이와 관련하여, 그렇게 구성된 센서 장치로부터 데이터를 얻는 기술은 가스들의 혼합물로부터 NH₃을 구별하는 데 도움을 줄 수 있으며, CO, NO, 또는 이들의 조합과 같은 하나 이상의 간섭 가스의 존재 하에 NH₃의 검출 및/또는 정량화를 가능하게 할 수 있다.

[0045] 일부 경우에, 본 센서 및 시스템은 하나 이상의 탄화수소, 예를 들어 방향족 탄화수소 (예를 들어, 톨루엔, σ -자일렌, 또는 이들의 조합), 지방족 탄화수소 (예를 들어, 헥산, 펜탄, 아이소프렌, 3-메틸펜탄, 또는 이들의 조합), 작용성 유기 화합물 (예를 들어, 아세톤, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 비닐 케톤, 에탄올, 2-메틸푸란, 헥사날, 메타크롤레인, 1-프로판올, 2-프로판올, 또는 이들의 조합), 또는 이들의 조합의 존재 하에 암모니아를 검출 및/또는 정량화하는 데 사용될 수 있다. 소정 실시 형태에서, 본 센서 및 시스템은 하나 이상의 탄화수소, 예를 들어 방향족 탄화수소 (예를 들어, 톨루엔, σ -자일렌, 또는 이들의 조합), 지방족 탄화수소 (예를 들어, 헥산, 펜탄, 아이소프렌, 3-메틸펜탄, 또는 이들의 조합), 작용성 유기 화합물 (예를 들어, 아세톤, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 비닐 케톤, 에탄올, 2-메틸푸란, 헥사날, 메타크롤레인, 1-프로판올, 2-프로판올, 또는 이들의 조합), 또는 이들의 조합의 존재 하에 5000 ppb 이하의 농도 (예를 들어, 50 ppb 내지 2,000 ppb의 농도, 50 ppb 내지 1,000 ppb의 농도, 또는 50 ppb 내지 500 ppb의 농도)의 암모니아를 검출 및/또는 정량화하는 데 사용될 수 있다.

[0046] 예시적인 센서 장치(10)가 도 19에 개략적으로 예시되어 있다. 센서 장치(10)는, MOS 감지 요소와 유사하지만 적어도 2가지의 별개의 MOS 물질로 형성된 감지 요소(11)를 포함할 수 있다. 즉, 감지 요소(11)는 제1의 n-형 MOS 물질 영역(12) 및 제2의 p-형 MOS 물질 영역(14)을 포함한다. 확산 p-n 접합부(16)는 n-형 영역(12)과 p-형 영역(14) 사이에 형성될 수 있다. n-형 및 p-형 영역(12, 14)은 서로 바로 인접하여 형성되며 p-n 접합부(16)에서 서로 접촉할 수 있다. 전극 또는 다른 전기 리드형 본체 (일반적으로 17로 식별됨)는 각각의 영역(12, 14) 내의 노드에서 선택적으로 또는 영구적으로 형성되거나 형성될 수 있다 (예를 들어, 금 마이크로스프링 어레이(gold microspring array)가 제공된 금 전극 (도시되지 않음)). 그렇게 형성된 전극 또는 노드(17)의 선택된 쌍 사이에 전기 접속부 (예를 들어, 와이어)가 형성될 수 있으며, 이때 도 19는 3가지 가능한 접속부를 측정 저항 R_p , R_n 및 R_{pn} 으로 예시하고 있다. R_p 는 오직 p-형 영역(12)에서만 2개의 노드(17) 사이의 측정 저항을 나타낸다. R_n 은 오직 n-형 영역(14) 내에서만 2개의 노드(17) 사이의 측정 저항을 나타낸다. R_{pn} 은 p-형 및 n-형 영역(12, 14) (예를 들어, 도 19의 전극(17a) 및 전극(17b)) 둘 모두에 걸친 측정 저항을 나타낸다. 일 실시 형태에서, 플랫폼 (도시되지 않음)은 센서 요소(11)를 지지하며 분석물에 최적화된 온도에서 유지될 수 있다.

[0047] 센서 장치(10)는 본 명세서에 기재된 바와 같은 센서 시스템(18)의 일부로서 제공될 수 있다. 센서 시스템(18)은 통상적으로 MOS-형 가스 센서 시스템과 함께 이용되는 구성 요소, 예를 들어 감지 요소(11)를 가로질러 가스 또는 다른 관심 물질을 향하게 하기 위한 하우징 (도시되지 않음), 원하는 접속부 (예를 들어, R_p , R_n , R_{pn})에서의 전도율을 형성하고 측정하기 위한 전자 기기, 및 측정된 전도율 신호를 수신 및/또는 해석하기 위한 제어기(19) (예를 들어, 컴퓨터 또는 다른 논리 장치)를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 선택된 접속부(들)에서 저항을 측정하고 하기에 기재된 바와 같은 해석을 위해 제어기(19)에 측정 저항 값(들)을 전달하는 측정 장치 (예를 들어, 멀티미터)가 제어기(19)와는 별개로 제공될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 센서 시스템(18)은 가스 샘플이 도입되는 입구 포트를 제공하는 핸드헬드 장치와 같은 단일 유닛으로 제공될 수 있다. 이와 무관하게, 제어기(19)는 측정된 전도율 신호에 기초하여 하나 이상의 관심 분석물 (예를 들어, 암모니아)의 존재 및 양 (예를 들어, ppm 또는 ppb 단위)을 결정하도록 추가로 프로그래밍될 수 있다. 소정 실시 형태에서, 제어기(19)는, 센서 장치(10)를 작동시키고 이로써 발생된 데이터를 분석하여 인간 호흡 샘플 및 연소 가스 샘플을 포함하는 다양한 샘플 유형 내의 암모니아의 존재를 검출하고 그의 농도를 추정하도록 프로그래밍될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 측정 저항 해석의 일부 또는 전부는 수동으로 수행될 수 있어서, 제어기(19)는 선택적일 수 있다.

[0048] p-형 물질 영역(12)은 다수 전하 캐리어(majority charge carrier)인 정공(positive hole)과 도통하는 P-형 MOS 물질을 포함한다. 일반적으로, 산화 가스의 존재 하에서, p-형 MOS 물질은 전도율의 증가 (또는 저항률의 감소)를 나타낸다. 환원 가스의 존재 하에서는 p-형 MOS 물질에 의해 일반적으로 반대의 효과가 나타난다. 그러나, NiO의 경우, 소량(low level)의 NH₃의 노출 시에 저항의 일시적 감소가 관찰될 수 있다. 이러한 효과는

암모니아에 대한 본 명세서에 기재된 센서의 응답을 증폭시키는 데 활용될 수 있다. p-형 MOS 물질은 NiO를 포함할 수 있다. 소정 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 p-형 MOS 물질의 총 중량을 기준으로 75 중량% 이상의 NiO (예를 들어, 80 중량% 이상의 NiO, 85 중량% 이상의 NiO, 90 중량% 이상의 NiO, 95 중량% 이상의 NiO, 96 중량% 이상의 NiO, 97 중량% 이상의 NiO, 98 중량% 이상의 NiO, 또는 99 중량% 이상의 NiO)를 포함할 수 있다. 소정 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 NiO로 이루어질 수 있다.

[0049] n-형 물질 영역(14)은 n-형 MOS 물질을 포함하며, 여기서 다수 전하 캐리어는 전자이다. 일반적으로, 산화 가스와의 상호작용 시에, n-형 MOS 물질은 전도율의 감소 (또는 저항률의 증가)를 나타낸다. 환원 가스의 존재 하에서는 n-형 MOS 물질에 의해 반대의 효과가 나타난다. n-형 MOS 물질은 In₂O₃을 포함할 수 있다. 소정 실시 형태에서, n-형 MOS 물질은 n-형 MOS 물질의 총 중량을 기준으로 75 중량% 이상의 In₂O₃ (예를 들어, 80 중량% 이상의 In₂O₃, 85 중량% 이상의 In₂O₃, 90 중량% 이상의 In₂O₃, 95 중량% 이상의 In₂O₃, 96 중량% 이상의 In₂O₃, 97 중량% 이상의 In₂O₃, 98 중량% 이상의 In₂O₃, 또는 99 중량% 이상의 In₂O₃)을 포함할 수 있다. 소정 실시 형태에서, n-형 MOS 물질은 In₂O₃으로 이루어질 수 있다.

[0050] 다른 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 NiO, Co₃O₄, Cr₂O₃, Mn₃O₄, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있으며; n-형 MOS 물질은 In₂O₃, ZnO, WO₃, SnO₂, TiO₂, Fe₂O₃, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 소정 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 Co₃O₄, Cr₂O₃, Mn₃O₄, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있으며; n-형 MOS 물질은 ZnO, WO₃, SnO₂, TiO₂, Fe₂O₃, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 소정 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 NiO를 포함하지 않는다. 소정 실시 형태에서, n-형 MOS 물질은 In₂O₃을 포함하지 않는다. 일 실시 형태에서, p-형 MOS 물질은 NiO를 포함하지 않고, n-형 MOS 물질은 In₂O₃을 포함하지 않는다.

[0051] p-형 영역 R_p에서, n-형 영역 R_n에서, 그리고 p-n 접합부 R_{pn}을 가로질러 측정된 전도율을 평가하여 암모니아와 같은 특정 가스의 존재 및 양을 결정할 수 있는데, NH₃과 같은 가스에의 노출시 이들 영역의 각각에서 전도율의 상이한 변화가 예상되기 때문이다. 신호 분석은 다양한 형태를 취할 수 있으며, p-형 영역 및 n-형 영역 내의 상이한 노드에서 다수의 p-n 접합부 측정치를 얻는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 도 20은 센서 장치(10)를 따른 리드 또는 노드 (및 상응하는 전기 접속부 또는 와이어)의 대안적인 배치를 예시하며, 상쇄(cancellation)의 개념에 기초하여 분석물 식별의 근거를 추가로 설명하는 데 도움이 될 것이다. p-형 영역(12) 내의 p-형 물질과 n-형 영역(14) 내의 n-형 물질의 적절한 조합의 경우, p-형 영역(12) 내의 R_{p1}(26), R_{p2}(30), R_{p3}(32), R_{pn}(34)에서의 전극 또는 노드로부터의 하나의 리드 와이어 및 n-형 영역(14) 내의 R_{n1}(36), R_{n2}(40), R_{n3}(42), R_{nm}(44)에서의 전극 또는 노드로부터의 다른 리드 와이어를 사용하여, 분석물 신호는 완전히 감소될 수 있으며 특정 분석물에 대해 널 응답(null response)으로 처리될 수 있다. 따라서, 상이한 유형의 분석물 분자는 특유한 널 응답 간격을 가질 것이다. 예를 들어, 제1 분석물은 R_{p1}(26)과 R_{n1}(36) 사이의 널 응답 간격을 가질 수 있고, 제2 (상이한) 분석물은 R_{p2}(30)와 R_{n2}(40) 사이의 널 응답 간격을 가질 수 있는 등이다.

[0052] 상기를 염두에 두고, 널 응답 데이터는 특정 분석물에 대해 특유한 "지문" 서명으로 사용될 수 있음에 유의하여야 한다. 따라서, 맹검 연구(blind study)에서, 본 센서 및 시스템은 이러한 "지문" 서명 기술("fingerprint" signature technique)을 이용하여 분석물의 실체를 밝힐 수 있다. 예를 들어, 제어기(19)(도 19)는 다양한 분석물 및 그의 상응하는 미리 결정된 널 응답 데이터의 데이터베이스를 포함하도록 프로그래밍될 수 있고; 제어기(19)는 시험되는 미지의 분석물에 대한 전도율 정보 (예를 들어, 널 간격 데이터)를 데이터베이스와 비교하여 미지의 분석물을 식별할 수 있다.

[0053] 이러한 원리를 염두에 두고, NiO를 p-형 물질로 포함하고 In₂O₃을 n-형 물질로 포함하는 예시적인 암모니아 센서가 도 21에 개략적으로 예시되어 있다. 센서 장치(50)는 NiO의 p-형 물질(52) 및 In₂O₃의 n-형 물질(54)을 포함하는 것으로서 개략적으로 예시되어 있으며, 놀랍게도 NH₃에 대한 감도 및 CO와 NO에 대한 구별성이 매우 높은 것으로 밝혀졌다. 전극 와이어는 p-형 물질(52) 내의 전극 또는 노드(56, 58)로부터 연장되고, n-형 물질(54) 내의 전극 또는 노드(60, 62)로부터 연장되는 것으로 예시되어 있다. 채널(1, 2, 3) ("CH 1" 내지 "CH 3")(64, 66, 68)이 각각, 전극(60)의 와이어와 전극(62)의 와이어 사이, 전극(56)의 와이어와 전극(58)의 사이, 그리고 전극(56)의 와이어와 전극(62)의 와이어 사이에 예시되어 있다.

[0054] 각각의 채널(64 내지 68)에서의 측정 저항은 NH₃, NO, 또는 CO의 존재 하에서 상이하하며, NH₃, NO, 또는 CO 농도의 함수로서 변한다. 예로서, 도 8a는 20% O₂/N₂와 다양한 농도의 CO (1, 3 및 10 ppm CO)의 조합에 응답하여 채널 1(64)로부터 얻어지는 측정 저항의 플롯이다. 1, 3 및 10 ppm의 CO 농도에서 저항의 감소가 관찰되었고, 이때 농도가 높을수록 점차적으로 감소하는 신호를 나타내었다. 도 8b는 20% O₂/N₂와 다양한 농도의 CO (1, 3 및 10 ppm CO)의 조합에 응답하여 채널 2(66)로부터 얻어지는 측정 저항의 플롯이다. 1, 3 및 10 ppm의 NO 농도에서 저항의 증가가 관찰되었고, 이때 농도가 높을수록 점차적으로 증가하는 신호를 나타내었다. 도 8a 및 도 8b는, 20% O₂/N₂와 다양한 농도의 CO (1, 3 및 10 ppm CO)의 조합에 응답하여 채널 3(68)으로부터 얻어지는 측정 저항의 플롯을 나타내는 도 8c와 대비될 수 있다. 1 및 3 ppm에서의 CO 신호는 완전히 없으며(null) 매우 작은 신호가 10 ppm의 CO에 대해 관찰된다. 유사한 결과가 NO에 대해 얻어졌다 (도 9a 내지 도 9c 참조).

[0055] NH₃의 경우 (도 10a 내지 도 10c 참조), 샘플 가스의 짧은 펄스 (예를 들어, 2분 길이)가 사용된 때에 3개 채널 모두로부터 1 ppm, 0.5 ppm, 및 0.1 ppm의 NH₃ 농도에서 저항의 감소가 관찰되었으며, 이때 농도가 높을수록 점차적으로 감소하는 신호를 나타내었다. 유의하게, 심지어 NH₃의 매우 낮은 농도 (예를 들어, 100 ppb)에서도, 채널 3(68)에 대해 응답이 유의하게 유지된다. 실시예 1에 더 상세하게 기재된 바와 같이 비교적 짧은 기간 동안 센서를 NH₃에 노출시킴으로써 NH₃에 노출 시의 응답이 강화되었다. 예를 들어, 센서는 30초 내지 5분의 간격 동안 (예를 들어, 1 내지 3분 동안, 또는 약 2분 동안) NH₃에 노출될 수 있다. 센서를 짧은 시간 간격 동안 NH₃에 노출시킴으로써, NiO 및 In₂O₃ (채널 1 및 채널 2) 둘 모두가 저항의 감소를 나타내며, 따라서 둘 모두의 산화물을 조합하는 감지 데이터 (채널 3)는 부가 효과(additive effect)를 나타내어, NH₃으로부터의 응답을 증폭시키고 (도 10a 내지 도 10c), 반면에 CO 및 NO의 경우에는, 반대의 응답이 신호의 상쇄로 이어진다 (도 8a 내지 도 8c, 도 9a 내지 도 9c). 이러한 전략은 도 11a 내지 도 11c에 나타난 바와 같이, CO (및/또는 NO 및/또는 탄화수소)의 존재 하에서, 1000 ppb 미만 (예를 들어, 50 ppb 내지 1000 ppb)의 농도의 NH₃의 검출 및/또는 정량화를 가능하게 한다.

[0056] 상기 설명을 염두에 두고, 센서 장치 (및 상응하는 센서 시스템)는, 상기에 기재된 바와 같이, CO 및/또는 NO 및/또는 탄화수소의 존재에 대한 구별을 포함하여, NH₃의 존재 및 농도를 효과적으로 감지하는 데 사용될 수 있다.

[0057] 하기에 기재된 바와 같이, 본 발명의 소정 실시 형태에 따른 NH₃ 센서 장치의 비제한적인 예를 구성하고, 인간 호흡 내의 NH₃을 감지하는 것을 비롯하여 NH₃을 감지하는 데 있어서의 실행 가능성을 확인하는 시험을 수행하였다.

[0058] **실시예**

[0059] **실시예 1: p-n 반도체 산화물 헤테로구조를 사용한 암모니아의 ppb 농도의 선택적 검출**

[0060] 소량의 암모니아의 검출은 환경, 연소 및 건강-관련 응용과 관련이 있다. 저항성 반도체 금속 산화물 감지 플랫폼이 암모니아 및 다른 가스 검출을 위해 사용될 수 있다. 가스 감지의 2가지 중요한 측면은 감도 및 선택도(selectivity)를 향상시키는 것이다. 30 μm 계면을 공유하여 나란히 배치된 n-형 In₂O₃ 및 p-형 NiO를 갖는 센서 플랫폼을 조사하였다. 이들 금속 산화물이 배치된 기판은 In₂O₃, NiO 또는 둘 모두의 산화물의 임의의 조합을 가로지르는 저항 변화를 측정할 수 있게 한다. 낮은 농도의 NH₃ (100 ppb 미만)의 경우, NiO에 의한 저항의 변화는 300°C에서 변칙적이었으며, 저항은 감소하다가 이어서 수십 분에 걸쳐 점차 증가한 후에 다시 감소하여 기준선(baseline)에 도달하였다. 원위치 확산 반사 적외선 분광법은 O₂⁻에 할당된 1267 cm⁻¹에서 밴드를 나타내었고, 시간 경과에 따른 이 밴드의 강도의 변화는 300°C에서 1 ppm NH₃에 의한 일시적 저항의 변화를 반영하였으며, 이는 NH₃ 화학 흡착이 O₂⁻ 종과 상관관계가 있었음을 나타낸다. NH₃에 의한 NiO의 일시적 저항 감소를 이용하고 In₂O₃과 NiO를 조합하는 것은 100 ppb만큼 낮은 농도의 NH₃에 대한 선택도 향상을 가능하게 한다. CO, NO_x 및 습기의 간섭을 연구하였다. 둘 모두의 산화물의 적합한 조합을 선택함으로써, 10 ppm 미만의 CO에 대한 응답을 무효화할 수 있었다. 유사하게, 10 ppb 미만의 NO의 경우, 최소한의 센서 응답이 있었다. 센서를

사용하여, 인간 호흡 내에 10 내지 1000 ppb의 농도로 혼합된 NH₃을 분석하였다. 물은 NH₃ 화학흡착 화학 작용을 방해하기 때문에 수분 트랩을 통해 호흡으로부터 물을 완전히 제거해야만 하였다. 호흡 분석에 있어서의 이러한 센서 플랫폼의 잠재적인 응용이 토의된다.

[0061] 여기서는, 호흡 분석에 적용 가능한 ppb 감도를 갖는 암모니아 센서를 조사하였다.

[0062] **서론**

[0063] 암모니아 (NH₃) 측정 방법은 환경, 연소 및 건강 관련 산업과 관련이 있다. 대기 중 암모니아는 주로 농업 (질소 고정, 암모니아화) 및 냉각 및 비료의 발전에 수반되는 화학 산업으로부터의 배출을 포함하는 인위적 원인으로부터 기인한다. 암모니아는 최루 가스이며, 고농도 (약 1000 ppm)의 호흡 중 암모니아는 후두경련 (laryngospasms)을 유발할 수 있고, 기관지 확장증을 일으킬 수 있다. 따라서, 환경 암모니아 감시 장치 (monitor)가 필요하다. 운송 업계는 또한 배기가스 배출(exhaust emission)로부터의 암모니아 측정, 객실에서의 공기 품질 제어, 및 처리 후 배기가스가 질소 산화물과 암모니아의 반응을 포함하는 신세대 희박 연소 엔진 (lean-burn combustion engine)에 관심이 있다. 암모니아는 또한 인체에서 생성되며, 인간의 내쉬는 호흡에서의 암모니아의 모니터링은 (예를 들어, 질병 진단을 위한) 건강관리 설비(setting)에서 잠재적인 응용을 갖는다. 예로서, 호흡 중 암모니아 측정은 간 및 신장의 기능 부전, 에이치. 파일로리 감염, 및 구취를 포함하는 몇몇 질병을 규명하는 데 사용될 수 있다. 암모니아 검출이 이들 응용과 관련되는 농도 범위는 0.1 ppm (건강)에서 수백 ppm (환경)까지의 범위이다.

[0064] 광학 분광법, 전기화학 및 습식-화학 방법을 포함하는 상이한 측정 원리가 암모니아 검출에 적용되어 왔다. 특히 어려운 응용은 인간 호흡 내의 암모니아의 검출이다. 1 ppm의 검출 한계를 갖는 파장 가변 다이오드 레이저 흡수 분광법(tunable diode laser absorption spectroscopy)이 호흡 중 암모니아를 검출하는 데 사용되어 왔다. 양자 캐스케이드(quantum cascade) 레이저 다이오드는 4 ppb만큼 낮은 암모니아를 측정할 수 있었다. 다른 전략은 수정 진동자 미량저울(quartz crystal microbalance) 및 액막식 전도 센서(liquid-film conductive sensor)의 사용을 포함한다. 전도성 중합체 접합부에 기초한 센서는 인간 호흡에서 ppb 암모니아를 검출할 수 있으며, p-n 헤테로접합부 폴리아닐린-TiO₂ 센서는 ppt 감도를 갖는 것으로 보고되어 있다. 질량 분석법이 또한 암모니아를 ppb 수준까지 측정할 수 있다. 암모니아 측정 장비는 종종 부피가 크며, 소형화된 센서를 얻고자하는 요구가 있다.

[0065] 암모니아를 모니터링하기 위해 고체 전기화학 센서(solid state electrochemical sensor)가 개발되었다. 이러한 기술은 높은 감도, 선택도, 및 신속한 응답 시간이 가능하기 때문에 매력적이다. 또한, 이들 장치는 낮은 전력 소모량, 경량, 낮은 유지보수 비용, 가혹한 환경에 대한 내성 및 휴대성의 이점을 갖는다. 암모니아에 대한 저항성 반도체 금속 산화물 센서에 대한 수많은 논문이 존재한다. 이들 장치의 작동 원리는, 산화물의 저항을 변화시키는, 전하 이동을 유도하는 산화물의 표면 상의 가스 분자의 흡착과 관련된다. 반도체 금속 산화물, 예를 들어 n-형 WO₃, SnO₂, In₂O₃, ZnO, TiO₂, MoO₃뿐만 아니라 p-형 Cr₂O₃, NiO, CuO가 NH₃을 검출하기 위한 감지 물질로서 연구되어 왔다. 감도 및 선택도를 증진하기 위해, Pt, Pd, Au, 및 Ag와 같은 귀금속이 금속 산화물에 도입되었다. 이들 중, MoO₃-기반 센서가 인간 호흡에서 암모니아를 측정하기 위해 개발되었다.

[0066] 그러나, 환경에서, 최적화 연소 공정에서, 그리고 인간 호흡에서 저농도의 암모니아를 측정할 수 있는 전기화학 센서 플랫폼을 개발하는 것은 여전히 과제이다. ppb 감도, 훨씬 더 높은 농도로 존재하는 다른 가스에 대한 구별, 및 연소의 경우, 가혹한 환경을 견뎌내고 다른 배기 가스에 대해 둔감할 수 있는 능력이 필요하다.

[0067] p- 및 n- 반도체 산화물의 혼합물이 센서 성능을 개선할 수 있다. 예에는 CO 검출을 위한 아나타제/루틸, NH₃ 검출을 위한 ZnO/NiO, 에탄올 검출을 위한 In₂O₃/NiO, 및 H₂S 검출을 위한 CuO/SnO₂가 포함된다. 이들 설계는 p- 및 n- 분말의 혼합물, 또는 n-형 분말 상에서 성장된 p-형 물질 및 그 반대가 포함된다. 또한, WO₃ 및 ZnO와 같은 분말들을 혼합하여 제조되는 아이소타입 헤테로접합부가 또한 선택적 가스 감지를 나타내었다.

[0068] 금 마이크로스트링 어레이 상에 침착된 p-형 NiO 및 n-형 In₂O₃의 인접한 정렬을 포함하는 센서 장치가 본 명세서에서 제공된다. 이러한 반도체 헤테로접합부 구조는, ppb 수준의 일산화질소 및 상당히 더 높은 ppm 농도의 일산화탄소에 대해 구별하면서, ppb 수준의 암모니아의 검출에 사용될 수 있다. 인간 호흡 샘플 내의 암모니아의 검출의 잠재적인 응용이 또한 입증되는데, 이는 미래의 호흡 모니터링 장치에서의 이러한 센서 플랫폼의 응용을 시사한다.

[0069] 실험

[0070] 화학제 및 재료

[0071] 산화인듐(II) (99.99%, 금속 기준, 약 325 메시 분말), 산화니켈(II) (99.998%, 금속 기준), 알파-테르피네올 (96%), 금 와이어 (0.127 mm 직경, 99.99%)는 알파 에이사(Alfa Aesar; 미국 워드 힐 소재)로부터 구입하였다. 금 마이크로스프링 어레이를 갖는 플라스틱 기판은 폼팩터, 인크.(FormFactor, Inc.; 미국 소재)로부터 입수하였다. 교차 전극(interdigitated electrode)은 케이스 웨스턴 리저브 유니버시티(Case Western Reserve University)로부터 입수하였다. 질소, 산소, 암모니아 및 일산화탄소를 포함하는 모든 시험 가스는 프랙세어(Praxair; 미국 덴버 소재)에 의해 공급되었다.

[0072] 센서 제작

[0073] 센서 제작 절차가 도 3a 내지 도 3d 및 도 4a 내지 도 4d에 나타나 있다. 플라스틱 기판을 에탄올 및 증류수로 세척하였다. 금 와이어를 기판 상의 금 마이크로스프링과 접속시켰다. 시판 분말을 사용 전에 완전히 분쇄하였다. 1 g의 NiO 분말을 0.4 mL의 테르피네올 중에 분산시키고 진한 슬러리로 블렌딩하였다. 80 mg의 얻어진 NiO 슬러리를 기판의 좌측 면 상에 고르게 페인팅하였다. 이어서, 1 g의 In₂O₃ 분말을 0.4 mL의 테르피네올과 혼합하고 20 mg의 슬러리를 공통 계면을 갖는 기판의 우측 면 상에 페인팅하였다. 4개의 금 마이크로스프링의 수직선에 의해 나누어진 영역에 따라, 두 반도체의 제작된 그대로의 면적비는 기판의 표면 (17.5 mm × 4.5 mm) 상에서 14:4인 것으로 나타났다. 기판은 상이한 거리에서 몇몇 리드를 갖도록 하는 방식으로 설계되었고, 그 결과 상이한 길이의 산화물을 가로지르는 저항이 측정될 수 있었다. 센서를 320°C에서 2시간 동안 공기 중에서 하소시키고, 시험 전에 하룻밤 N₂ 중 20% O₂를 유동시키면서 튜브 노(tube furnace)에서 300°C에서 유지하였다. 증합체 기판은 350°C에서 분해되었으므로, 고온 측정을 위해서는 0.25 mm 간격의 교차된 금 선(gold line)을 갖는 10 × 10 mm의 알루미늄 기판을 사용하였다. 320°C에서 공기 중에서 2시간 동안 하소시킨 후에, 반도체 층은 전형적으로 약 200 μm 두께였다 (나중에 논의됨).

[0074] 특성화

[0075] 브루커 D8 어드밴스(Bruker D8 Advance) X-선 회절계에 의해 금속 산화물의 상 및 결정성을 분석하였다. 콰타(Quanta) 200 주사 전자 현미경에 의해 센서의 표면 모폴로지를 조사하였다. 단일 Al 공급원을 갖는 크라토스(Kratos) X-선 광전자 분광계에 의해 금속 산화물의 화학적 상태를 검사하였다. 전류-전압 측정은 CHI760D 전기화학 워크스테이션에서 수행하였다. 기체-고체 상호작용은 확산 반사 부착 장치(accessory)와 결합된 퍼킨엘머 스펙트럼(PerkinElmer Spectrum) 400 FTIR 분광계에 의해 연구하였다. 계면의 라만 맵핑은 레니쇼-스미스 라만 마이크로프로브(Renishaw - Smiths Raman Microprobe)에서 수행하였다.

[0076] 가스 감지 측정

[0077] 보정된 질량 유동 제어기 (시에라 인스트루먼트 인크.(Sierra Instruments INC.))가 구비된 PC-제어식 가스 전달 시스템을 사용하여, 300°C에서 튜브 노 (린드버그(Lindberg)/블루(Blue)) 내부에 배치된 석영관 내에서 모든 가스 감지 실험을 수행하였다. NH₃을 O₂ 및 N₂로 희석하여, 20 부피%의 일정한 산소 함량에서 상이한 농도의 NH₃을 함유하는 시험 가스 혼합물을 제조하였다. 총 유량을 200 cm³/min에서 유지하였다. 0.1 Hz의 스캔 속도로 애질런트(Agilent) 34972A LXI 데이터 수집/스위치 유닛 또는 HP34970A에 의해 센서의 저항을 기록하였다.

[0078] 인간 호흡 감지 측정

[0079] 미량의 암모니아 가스를 갖는 인간 호흡을 모의하는 시스템을 개발하였다. 이 시스템은 내쉬는 인간 호흡 샘플을 수용하는 마일라(Mylar) 백 및 암모니아 가스 실린더를 포함한다. 마일라 백으로부터의 호흡 샘플 및 암모니아 공급의 유량을 각각 제어하여, 생리학적으로 관련된 농도의 미량 암모니아 가스를 결정하였다. 총 유량을 200 cm³/min에서 유지하였다. 3가지 설정을 설계하였다. 제1 설정은 37°C 수증기 베스를 사용하여 NH₃과 호흡 샘플의 혼합물에서 일정한 습기를 유지하였다. 제2 설정은 -20 내지 -25°C에서 유지된 드라이아이스/아세트니트릴 베스를 사용하여 호흡 + NH₃의 혼합물 내의 습기를 완전히 제거하고 또한 얼음 베스를 사용하여 습기를 감소시켰다. 이들 둘 모두의 설정에서, 호흡 샘플을 배경으로서 사용하였고, NH₃을 증가하는 농도로 샘플 내에 스파이킹하였다. 제3 설정에서는, 공기를 배경으로 사용하였고, 호흡 샘플을 측정하는 다음, 증가하는 양의 NH₃을 -20 내지 -25°C에서 수분 트랩을 통과하는 모든 가스에 첨가하였다.

- [0080] **결과**
- [0081] **특성화**
- [0082] 이러한 연구에서의 2가지 관심 반도체 산화물 - NiO 및 In₂O₃ - 은 상업적 공급처로부터 입수하였다. 상세한 특성화는 각각 320℃에서 어닐링된 NiO 및 In₂O₃에 대해 도 1a 내지 도 1c 및 도 2a 내지 도 2c에 제시되어 있다.
- [0083] **NiO:** X-선 회절 (XRD) 패턴 (도 1a)은 NiO의 입방 구조에 있어서 전형적이다 (JCPDS No. 04-0835). 주사 전자 현미경 (도 1b)은 대략 200 내지 300 nm의 입자 직경을 시사한다. O 1s 영역 (도 1c)의 X-선 광전자 분광법 (XPS)은 격자 산소 (O²⁻, 결합 에너지 529.4 eV), 하이드록실 기 (결합 에너지 531 eV), 및 강하게 화학흡착된 산소 (533 eV)의 존재를 시사한다. 니켈 2p_{3/2} 영역에서, 853.7에서의 피크는 NiO₆ 벌크 클러스터에 할당되고, 855.8 eV에서의 피크는 산소 스크리닝된 표면 NiO₅와 NiO₆ 및 NiO₅의 비국소 제2 이웃 스크리닝(nonlocal second neighbor screening)에 할당된다. 위성(satellite) 영역은 861.0 eV 및 864.5 eV에서의 두 피크에 들어맞았다.
- [0084] **In₂O₃:** 도 2a에 나타나 있는 In₂O₃의 XRD 패턴은 입방 결정 구조를 나타낸다 (JCPDS No. 06-0416). SEM 현미경 사진 (도 2b)으로부터의 입자의 크기는 100 nm 미만이다. XPS (도 2c)는 In³⁺에 전형적인, In 3d_{5/2} 및 3d_{3/2} 상태에 할당되는 444.7 및 452.2 eV에서의 2개의 피크를 나타낸다. O 1s 스펙트럼은 530.2 및 532.0 eV에서의 두 피크가 비대칭인데, 전자는 산소 격자 상태에 할당되고, 532.0 eV에서의 넓은 포락선은 산소 결핍-영역 (공공(vacancy))에서의 산소 이온에 할당된다.
- [0085] **센서 특징**
- [0086] **설계:** 도 3은 센서 설계에 수반되는 단계들의 개략도를 나타내며, 도 4a 내지 도 4d는 센서의 특징을 나타낸다. 2가지 산화물은 플라스틱 기판 상에 서로 인접하여 배치되며 공통 계면을 공유한다. 기판 설계는 다양한 길이의 금속 산화물을 가로질러 저항을 측정하는 것을 가능하게 한다(CH1은 In₂O₃으로서, CH2는 NiO로서, 그리고 CH3은 둘 모두의 산화물의 조합으로서 정의되며, 이러한 조합의 선택은 동일 샘플에서 용이하게 변화된다). 도 4b는 산화물 코팅을 갖거나 갖지 않는 센서의 사진을 나타낸다. 금 와이어가 저항 측정을 위해 사용된다. 도 4c는 센서의 측면도를 나타내며, 이는 산화물 필름이 약 200 μm 두께임을 나타낸다. 이들 장치는 300℃에서 측정하기 전에 320℃에서 2시간 동안 공기 중에서 가열된다. 도 4d는 300℃에서의 전류-전압 (I-V) 플롯이며 선형 관계를 나타내고, 이는 분말의 확산 혼합에 대해 예상되는 바와 같이 정류(rectification)가 없음을 나타낸다.
- [0087] **미세구조:** 도 5a는 NiO/In₂O₃ 계면의 평면도 SEM을 나타낸다. 센서의 NiO 면은 500, 740, 900 및 1090 cm⁻¹에서의 라만 밴드 (도 5b)에 의해 특성화되며, 500 및 1090 cm⁻¹에서의 가장 강한 밴드는 각각 1차 및 2차 종방향 광학 모드에 할당된다. In₂O₃ 면에서, 307, 366, 494 및 627 cm⁻¹에서 관찰되는 밴드 (도 5c)는 종래 문헌과 일치한다. 계면을 가로질러 180 μm 길이를 따라 라만 스펙트럼을 기록하였고, NiO (500 cm⁻¹) 및 In₂O₃ (307 cm⁻¹)의 라만 밴드의 강도가 도 5d에 플롯되어 있다. 계면에서 약 30 μm 거리에 걸쳐 두 산화물이 섞여있다.
- [0088] **전기적 특징**
- [0089] 도 6a는 300℃에서 1 ppm NH₃에 노출 후의 NiO의 저항 변화의 플롯이다. 가스 펄스를 켜면, 저항이 감소한 후에 천천히 증가한다. 10분 후에 가스 펄스를 끈 후에, 저항은 10분 동안 계속 증가하고 (기준선을 가로지르고), 그 후에 다음 25분에 걸쳐 기준선으로 천천히 감소한다. 도 6b는, NH₃ 가스 펄스가 300℃에서 2분 동안만 켜진 경우에는, 오직 저항 감소만 관찰되고, 이때 응답 및 기준선으로의 회복 둘 모두가 상대적으로 신속히 (수분) 일어남을 나타낸다. 달리 표시되지 않는다면, 이후에 기재되는 모든 감지 실험에 2분 노출을 사용하였다. 500℃의 온도에서, 1 ppm NH₃은 저항 증가를 기록한다 (도 6c). 도 6d는 300℃에서 10 ppm NH₃에 대해 저항 증가를 나타낸다.

[0090] 적외선 분광법

[0091] 300°C에서 NH₃ 노출시 NiO 표면의 적외선 분광법을 검사하였다. 도 7a는 1 내지 10 ppm NH₃에 의한 변화가 관찰되는 1220 내지 1320 cm⁻¹ 스펙트럼 영역에 초점을 맞춘다. 더 높은 농도의 NH₃ (100 ppm)의 경우, 산소의 존재 하에 3220 cm⁻¹에서 밴드가 관찰되었다 (도 18a 내지 도 18b). N₂가 NiO 샘플을 통과하는 경우, 1200 내지 1300 cm⁻¹ 영역에서 밴드가 없지만 (도 7a), 배경 가스 중에 20% 산소가 있는 경우, 1267 cm⁻¹에서 밴드가 나타난다. 1 ppm NH₃의 경우, 이 밴드의 초기 증가 (10분) 후에, 점진적인 감소 (30분)가 이어지며, 이는 20% O₂에 의한 NH₃의 제거 시에 역전된다. 도 7b는 10 ppm NH₃에 의한 스펙트럼 변화를 나타내는데, 1267 cm⁻¹ 밴드의 강도가 시간 경과에 따라 감소한다. 도 7c는 1 및 10 ppm NH₃의 경우 1267 cm⁻¹ 밴드의 통합 강도(integrated intensity) 대 시간의 플롯이다. 1 ppm NH₃의 경우에는 1267 cm⁻¹의 강도의 증가가 명백하지만, 10 ppm의 경우에는 강도 증가가 그다지 분명하지 않지만 시간 경과에 따른 이러한 밴드의 강도의 감소는 더 두드러진다. 저항 변화 (도 6a) 및 1267 cm⁻¹ 피크의 강도 (도 7a)에서의 유사한 경향이 하기에 더 상세하게 논의된다.

[0092] 감지 특징

[0093] 일산화탄소: 모든 감지 실험은 분석물 가스의 2분 펄스를 사용하여 수행하였다. 도 8a 내지 도 8c는 CO (10, 3, 1 ppm)의 펄스에 대한 통합 NiO - In₂O₃ 센서 (도 4a 내지 도 4b)의 거동을 나타낸다. In₂O₃ (CH1, 도 8a), NiO (CH2, 도 8b) 및 In₂O₃-NiO 조합 (CH3, 도 8c)을 포함하는 3개의 채널을 가로지르는 저항이 나타나 있다. CO의 경우, In₂O₃은 저항의 감소 (n-형 거동)를 나타내고, NiO의 경우, 저항의 증가 (p-형 거동)를 나타낸다. 둘 모두의 산화물을 적절히 포함하는 경우, CO의 존재 하에서 저항의 변화가 현저히 감소된다.

[0094] 일산화질소: 도 9a 내지 도 9c는 5 및 10 ppb NO에 의한 데이터를 나타낸다. CO 응답과 유사하게, NiO 및 In₂O₃은 반대 응답을 나타내지만 (도 9a 및 도 9b), NO는 전자 수용체이기 때문에, CO와 비교하여 저항 변화의 방향은 역전된다. 그럼에도 불구하고, 두 금속 산화물이 조합되는 경우 (CH3), NO에 대한 응답이 최소화된다 (도 9c).

[0095] 암모니아: 2분 펄스 동안의 NH₃ (1 ppm, 0.5 ppm, 0.1 ppm)의 경우, 도 10a 내지 도 10c에 나타난 바와 같이, In₂O₃ 및 NiO 둘 모두는 저항의 감소를 나타내고, 둘 모두의 산화물이 포함된 경우, 심지어 100 ppb에서 신호가 현저하게 유지된다.

[0096] 가스의 혼합물: 가스의 2분 펄스를 사용하여 가스 스트림 내의 NH₃ 및 CO 둘 모두로 이 실험을 반복하였다. 도 11a 내지 도 11c는 그 결과를 나타낸다. In₂O₃의 경우, NH₃ (0.1, 0.5, 1 ppm)은 저항의 감소를 야기한다 (CH1, 도 11a). NH₃과 함께 CO (1, 3, 10 ppm)이 포함된 경우, NH₃ 신호는 압도당한다 (CH2, 도 11b). CO가 가스 펄스에 포함되면 저항 증가가 관찰된다는 점을 제외하고는 유사한 상황이 NiO에 대해 존재한다. 그러나, 조합 NiO - In₂O₃ 채널 (CH3, 도 11c)로부터의 신호는 단지 NH₃에 대한 신호만을 나타내며, CO의 영향은 심지어 NH₃보다 100배 더 높은 농도에서도 무효화된다.

[0097] 인간 호흡 샘플

[0098] 인간 호흡 샘플로 3가지 세트의 실험을 수행하였고, 도 12a 내지 도 12c에 개략적으로 나타내었다.

[0099] 호흡을 배경으로서 사용: 호흡 샘플을 마일라 백에 수집하였다. 이들 샘플을 독립적으로 질량 유동 제어기를 통해 10, 50, 100, 500, 1000 ppb의 NH₃과 혼합하였고, 이들 샘플을 조합된 NiO - In₂O₃ 센서 (CH3)를 사용하여 분석하였다. 이들 실험에서, 배경 신호는 호흡 단독의 신호였고, 그 후에 가스 혼합물에 NH₃을 도입하였다. 제1 실험은 호흡을 93%의 측정된 상대 습도로 37°C에서 수증기와 평형을 이루게 하고 (도 12a), 그 후에 감지 측정을 수행하는 것을 포함하였다. 제2 실험은 호흡을 얼음 베스에 통과시켜 30%의 습도가 되게 하는 것을 포함하였다 (도 12b의 장치를 사용함). 제3 실험은 호흡을 -20 내지 2°C에서 수분 트랩에 통과시키는 것을 포함하였으며, 얻어진 습도는 0%였다 (도 12b). CH3를 사용하여 얻어진 감지 데이터가 도 13a 내지 도 13d에 나타

나 있다 (도 15 내지 도 17은 모든 채널에 대한 데이터를 나타낸다). 둘 모두의 축축한 샘플 (도 13a 및 도 13b)의 경우, NH₃에 대한 응답은 불량하였다. 물의 존재는 NiO 및 In₂O₃ 둘 모두, 특히 전자 (도 15)에서 NH₃의 감지 신호에 영향을 주었는데, NiO는 NH₃에 의해 저항 증가를 나타내었고, 건조 가스의 경우 반대로 관찰되었다 (도 10a 내지 도 10c). -20°C 트랩을 통과하는 NH₃ (bpt - 33.7°C)과 혼합된 호흡 샘플의 경우, 스파이킹된 NH₃에 대해 예상되는 신호가 실현되었다 (도 13c). 호흡 샘플을 사용한 보정 곡선이 도 13d에 나타나 있으며, 이는 농도 증가에 따른 포화를 나타낸다.

[0100] 공기를 배경으로서 사용: 다른 세트의 실험에서는, 공기를 배경으로서 사용하였고 (도 12c), CH₃을 사용하여 호흡 샘플을 측정하였다 (모든 샘플이 -20 내지 -25°C에서 드라이아이스 트랩을 통과함). 도 14a는 호흡 단독이 신호를 제공하지만, 이 신호를 야기하는 화학종은 확인할 수 없음을 나타낸다. 그러나, 도 14a에 나타난 바와 같이, 호흡이 NH₃과 혼합되는 경우 신호가 증가하였다. 그러한 표준 첨가 실험은 센서가 NH₃을 검출하고 있음을 분명하게 나타낸다. 배경 호흡 신호는 1의 Ro/R로 정규화되었고, 스파이킹된 NH₃으로 인해 (Ro/R로서 측정되는) 증가된 신호가 도 14b에 나타나 있다.

[0101] **토의**

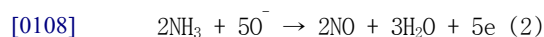
[0102] 본 명세서에 기재된 센서의 실제 응용을 입증하기 위하여, 인간 호흡 샘플을 원리 증명(proof-of-principle) 샘플로서 이용하였다. 인간 호흡에서 대략 ppb 수준의 NH₃의 검출은 다양한 질병의 진단에 도움이 될 수 있다. 인간 호흡에서 CO 및 NO에 대한 전형적인 수준은 각각 ppm 및 ppb 수준이다. 이러한 연구의 결과는 ppm 수준의 CO 및 ppb 수준의 NO에 대한 선택도로 저농도 (1000 ppb 미만)의 NH₃을 검출할 수 있는 센서이다.

[0103] 센서 설계는 p-형 및 n-형 반도체 산화물의 혼합물을 이용하지만, 이는 공통 계면에 의해 물리적으로 분리된다 (도 3 및 도 4a 내지 도 4d). 분리된 p 및 n-산화물은 분말의 물리적 혼합물보다 더 용이하게 저항에 대한 각각의 산화물의 기여도를 변경시키는 것을 가능하게 한다.

[0104] 여기서 시험한 2가지 산화물은 n-형 In₂O₃ 및 p-형 NiO이다. n-형 및 p-형 금속 산화물 가스 센서 둘 모두에 대한 전도 모델을 검토하였다. n-형 및 p-형 산화물 둘 모두에서, 산소 이온흡착이 감지 패러다임(paradigm)에서 중요한 역할을 한다. n-형의 경우에 그러한 화학흡착은 결정립의 표면에서 다수 캐리어 전자의 감소를 야기하는 반면, p-형 산화물에서는 산소 이온흡착이 정공의 표면 축적을 야기한다. n-형 산화물에서 전도는 산화물의 대부분(bulk)을 통해 일어나는 반면, p-형에서는 전도는 표면을 따라 일어난다. 소정 조건 하에서, n-형에서 p-형으로의 그리고 그 반대의 저항 변화가 관찰되었다. 이러한 효과는 Fe₂O₃, MoO₃, In₂O₃, SnO₂, TeO₂ 및 TiO₂에서 관찰되며, 표면 흡착을 통해 유도된 표면 반전 층의 형성, 상이한 유형의 표면 반응, 다형체 및 모폴로지의 영향뿐만 아니라 이온성 도펀트/불순물의 영향을 포함하는 몇몇 설명이 제안되어 왔다.

[0105] CO 및 NO에 노출시 NiO 및 In₂O₃에서의 저항 변화가 관찰되었다 (도 8a 내지 도 8b 및 도 9a 내지 도 9b). NiO는 주된 기여로서 정공 전도를 갖는 p-형 반도체로서 거동한다. CO는 산화물 표면 상의 화학흡착된 산소와 반응하여 전자를 방출하며, 이는 p-형 NiO의 저항을 증가시키고 n-형 In₂O₃의 저항을 감소시킨다. 둘 모두의 산화물로부터의 적절한 기여로써, CO에 대한 저항 변화는 무효화될 수 있다 (도 8c). NO의 경우에 유사하게 관찰된다 (도 9c).

[0106] NH₃이 화학흡착된 산소와 반응할 수 있는 조건 하에서, NH₃은 다음과 같은 제안된 반응으로 보통 환원 가스로 거동한다.



[0109] 이들 반응은 고온에서 더 유리하다. NH₃과 금속 산화물의 상호작용 시의 저항 변화는 변칙적일 수 있다. In₂O₃ 및 WO₃과 같은 n-형 산화물의 경우, 더 낮은 온도 (300 °C 미만)에서는 저항이 감소한다. 그러나 더 높은 온도에서는, 초기 저항 감소 후에 저항이 증가한다. n-형 반도체의 경우, 화학흡착 시에 NH₃ 산화의 생성물인 NO가

저항의 증가를 야기할 것이다. NH₃ 산화와 NO 화학흡착 사이의 이러한 경쟁을 사용하여 변칙적인 감지 거동을 설명한다. NO_x로 인한 변칙적인 감지 거동을 피하기 위해, 저온 작동 또는 촉매의 사용이 제안되어 왔다. 변칙적인 거동에 대한 다른 설명은, 육각형-WO₃에서와 같이, 반전 층의 형성에 기인하였다.

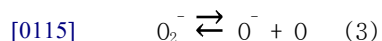
[0110] 300°C에서의 In₂O₃에 대한 데이터는, NH₃이 환원 가스로서 거동하고 있으며 (도 10a) 저항이 감소됨을 나타낸다. p-형 NiO에서의 NH₃에 의한 저항 변화는 더 복잡하다. 500°C에서 1 ppm NH₃ (도 6c) 및 300°C에서 10 ppm NH₃ (도 6d)의 경우 관찰되는 저항 증가는, NH₃ 산화 시에 생성되는 전자가 다수 캐리어 정공과 조합되어, 20 내지 50 ppm NH₃을 사용한 NiO에 대한 이전 연구와 일치하는 저항 증가를 야기하는 반응 (1) 및 반응 (2)에 의해 설명할 수 있다. 300°C에서 1 ppm NH₃에 의한 거동은 예상된 바와 같지 않으며 상이한 해석을 필요로 한다. 도 6a에 나타난 바와 같이, 처음 수 분에 걸친 저항의 초기 감소 후에 점진적인 증가가 이어진다. 분석물 농도의 함수로서의 저항 변화의 방향의 차이가 나타났다. 저온 (80°C)에서의 p-형 TeO₂에서, 에탄올 (300 ppm 미만)에 의한 저항 감소는 변칙적 거동인 반면, 더 높은 농도의 에탄올의 경우는 p-형 물질에서 환원 가스에 대해 예상되는 바와 같이 저항이 증가하였다. p-형 CuO 나노와이어에 대해, 5 ppm 미만의 농도의 NO₂ 산화 가스의 경우, 저항이 증가한 반면 (변칙적 거동), 30 내지 100 ppm NO₂의 경우, 산화 가스 및 p-형 물질에 대해 예상되는 바와 같이 저항이 감소하였다.

[0111] 도 7a 내지 도 7c에 나타나 있는 원위치 IR 스펙트럼은 몇가지 단서를 제공한다. 가스가 300°C에서 N₂로부터 20% O₂로 전환될 때 NiO에서 1267 cm⁻¹에서의 밴드의 형성이 관찰된다 (도 7a 내지 도 7c). 이 밴드는 O₂가 N₂로 대체되면 사라지므로, 본 발명자들은 이 밴드를 화학흡착된 산소 종에 할당한다. 1 ppm NH₃의 도입 시에, 이 밴드의 강도는 증가된 후에 감소된다. 1 ppm NH₃의 존재 하에 도 7c에서의 1267 cm⁻¹ 밴드의 강도 변화는 도 6a에 나타난 바와 같이 NiO에 대한 1 ppm NH₃ 노출시 전도율의 변화를 반영한다 (IR은 분말형 샘플에서 수행되었기 때문에 타이밍이 정확히 겹치지는 않는다).

[0112] 몇몇 이전 연구는 금속 산화물에서 산소 화학흡착 시의 1200 내지 1300 cm⁻¹ 영역에서의 밴드를 주목하였다. Fe₂O₃에서, 1250 내지 1350 cm⁻¹의 밴드는 섭동된(perturbed) O₂⁻ 종에 할당되었고, 특히 1270 cm⁻¹에서의 밴드는 최대 300°C까지 눈에 띄게 나타나고 안정하다. NiO에서의 산소 흡착에 대한 적외선 연구는 거의 없으며, 1070 및 1140 cm⁻¹에서의 밴드가 77K에서 관찰되었고 O₂⁻에 할당되었다. Fe₂O₃에서, 900 내지 1100 cm⁻¹에서의 밴드는 O₂²⁻ 종에 할당되었다. NiO 상의 O⁻의 형성이 제안되었지만, 구별되는 적외선 밴드는 확인되지 않았다. NiO 상의 산소 흡착 시에 퍼옥소 종 (O₂²⁻)이 제안되었다. CuCl 및 CuBr에서, 대략 1270 cm⁻¹의 밴드는 Cu⁺로 배위된 O₂에 할당되었고, 이러한 적외선 밴드의 강도는 또한 NH₃에 노출 시에 감소하였다. 이들 연구에 기초하여, NiO에서 1267 cm⁻¹에서의 밴드 (도 7a, 도 7b)를 O₂⁻에 할당할 수 있다.

[0113] 산소의 존재 하에서는 금속 산화물 표면 상에서의 NH₃의 반응성이 향상된다. Mg (0001) 표면에서, NH₃은 오직 산소의 존재 하에서만 표면과 반응성이었다. Ni (110) 및 Ni (100) 상의 화학흡착된 산소는 H 제거 (abstraction) 및 NH_x 종 형성으로 NH₃과 반응성이다. 표면 분광 연구는 Ni (111) 상의 흡착된 산소와 NH₃의 높은 반응성을 나타내었다.

[0114] O₂⁻는 O⁻와 평형 상태에 있는 것으로 제안되었다:



[0116] 더 낮은 온도에서의 NH₃ 화학흡착은 O⁻와의 반응을 통해 NH₂ 및 OH⁻를 야기할 수 있다:

- [0117] $M^{x+} \dots NH_3 + O^- \rightarrow M^{x+} \dots NH_2 + OH^-(4)$
- [0118] 알루미늄 표면 (산/염기 부위) 상의 암모니아 흡착은 흡착된 모든 NH_3 분자의 약 10%에 대해 NH_2 및 OH 형성을 야기할 수 있다. NH_2 로 인한 밴드가 3386 및 3355 cm^{-1} 에서 보고되었다. 산소 작용성에 의해 유도되는 NH_2 및 OH 로의 NH_3 의 해리성 화학흡착이 환원된 그래핀 산화물의 에폭사이드 기 상에서 나타나며, 진동 밴드가 3208 , 3270 cm^{-1} (NH_2) 및 3400 cm^{-1} (OH)로서 할당된다. NiO 상의 1 ppm NH_3 의 경우, NH_2 로 인한 밴드가 관찰되지만, 300°C 에서 NiO 상의 100 ppm NH_3 및 실온으로의 후속 냉각의 경우, 밴드는 O_2 의 존재 하에서는 3220 cm^{-1} 에서 나타나지만, 오직 N_2 만 존재하는 경우에는 나타나지 않는다 (이들 스펙트럼은 도 18a 내지 도 18b에 나타나 있음). 3220 cm^{-1} 밴드는 $N-H$ 스트레칭(stretching)에 할당될 수 있다.
- [0119] 이들 관찰에 기초하여, 도 6a에서 관찰되는 1 ppm NH_3 의 변칙적 거동을 설명할 수 있다. 반응 (3) 및 반응 (4)는 NiO 표면 상에서 일어나는 것으로 가정되며 (본 발명자들은 O_2^- 종에 대한 IR 증거를 가짐), 반응 (4)가 일어나는 경우, 반응 (4)에서 O^- 가 소모됨에 따라, O_2^- 로서의 더 많은 O_2 화학흡착이 예상될 것이다. IR은 NH_3 에 의 노출시 O_2^- 밴드의 일시적인 증가를 나타낸다 (도 7a). O_2^- 로서의 O_2 화학흡착이 증가되는 경우, 저항의 감소가 일어난다. 나중에 관찰되는 저항 증가는 NH_3 의 산화로 인한 후속하는 반응 (1) 및 반응 (2)로 인해 발생한다. 더 높은 온도에서, 또는 더 높은 농도의 NH_3 의 경우, 반응 (1) 및 반응 (2)가 촉진되기 때문에 저항의 일시적인 감소가 관찰되지 않는다 (도 6c, 도 6d).
- [0120] NiO 에서 소량소량노출시 저항의 일시적인 감소를 이용하여 센서 신호를 증폭시켰다. 이는 NiO 를 단지 2분간 NH_3 에 노출시킴으로서 수행하였으며, 따라서 화학흡착 효과가 일어나는 시간은 제공하지만 (반응 3 및 반응 4, 도 6b), 화학 반응이 일어나는 시간은 허용하지 않는다 (반응 1 및 반응 2). 화학 반응의 생성물이 형성되며, 센서 기준선에 도달하고 300°C 에서 40분이 걸리기 전에 탈착될 필요가 있는 10분 노출과 비교하여, NiO 의 저항은 감소한 후에 매우 신속하게 회복된다. 2분 NH_3 노출의 경우, NiO 및 In_2O_3 둘 모두가 저항의 감소를 나타내며, 따라서 둘 모두의 산화물을 조합하는 감지 데이터 (CH3)는 부가 효과를 야기하여, NH_3 으로부터의 응답을 증폭시키고 (도 10a 내지 도 10c), 반면에 CO 및 NO 의 경우에는, 반대의 응답이 신호의 상쇄로 이어진다 (도 8a 내지 도 8c, 도 9a 내지 도 9c). 이러한 전략은 도 11a 내지 도 11c에 나타난 바와 같이, CO 의 존재 하에서, 1000 ppb 미만의 농도 범위의 NH_3 의 농도 범위에서 NH_3 의 존재를 감지하는 것을 가능하게 한다.
- [0121] 대략 수백 ppb의 인간 호흡 내의 NH_3 를 검출할 필요성이 있기 때문에, 호흡 샘플을 이러한 센서와 함께 사용하기 위한 가능한 샘플로서 조사하였다. 호흡 내의 고도의 습기는 중대한 간섭을 야기하였으며 (도 13a, 도 13b), 호흡으로부터 콜드 트랩 (-20°C)에 의해 물을 제거한 때에만, NH_3 으로 인한 신호를 얻을(retrieve) 수 있었다 (도 13c). NH_3 및 H_2O 는 둘 모두 루이스 염기로서 작용할 수 있기 때문에, 습기가 NH_3 에 대한 간섭을 야기하는 것은 놀랍지 않다. 습기에 대한 간섭은 NH_3 에 대해서 뿐만 아니라, CO 와 같은 다른 가스, 및 n-형 및 p-형 물질 둘 모두에 대해서도 존재한다. 물의 화학흡착은 $M^{x+}-OH$ 결합 형성과 함께, 하이드록실 기의 형성을 야기하는 반응 (4)와 동일하게 이어질 수 있다. 물의 존재 하에서, NH_3 에 대한 NiO 의 저항이 증가한다는 관찰 (도 15)은 물 흡착이 아마도 이들 부위에서의 흡착에 의해 O_2^- 로서의 산소 화학흡착을 방해함을 나타낸다. 따라서, p-n 산화물 배열은 CO 와 같은 다른 가스로부터의 간섭을 최소화할 수 있지만, 산화물과 물의 명백한 상호작용 때문에, 일반적으로 습기는 NH_3 에 대해 강한 간섭이 될 것이다.
- [0122] 습기를 제거함으로써, 센서는 호흡 내에 혼합된 NH_3 를 검출할 수 있다. 본 발명자들은 호흡+ NH_3 실험을 두 가지 방식으로 수행하였다. 호흡을 배경 샘플로서 사용하고, 호흡 내의 NH_3 의 임의의 증가를 측정할 수 있다 (도 13c 내지 도 13d). 또는, 공기를 배경 샘플로서 사용하여 호흡을 측정할 수 있으며, 호흡만 신호를 제공하고, 이어서 증가된 신호로부터 NH_3 의 임의의 증가를 측정할 수 있다 (도 14a 내지 도 14b). 이러한 센서의 가능한

생의학적 응용은 호흡 내의 NH₃의 증가를 측정하는 것일 것이다. 에이치. 파일로리 감염 진단을 위해, 현재의 측정 표준은 ¹³C- 또는 ¹⁴C-표지된 우레아의 샘플을 환자에게 공급하는 것을 수반한다. (세균으로 인한) 위 내의 우레아제는 우레아를 ¹³CO₂ 또는 ¹⁴CO₂ 및 NH₃으로 분해한다. 이어서, 호흡 내의 방사성 ¹⁴CO₂를 측정한다. ¹³CO₂의 경우, 측정을 수행하는 데 질량 분석기가 필요하다. 본 명세서에 기재된 센서는 ppb 수준에서 NH₃을 측정할 수 있기 때문에, 에이치. 파일로리 감염 진단이 잠재적으로 능률적이어서 환자에게 일반 (비표지된) 우레아를 공급하고 방출된 NH₃을 측정하는 것을 포함할 수 있다. 물을 제거하기 위해 습기 트랩이 여전히 필요할 것이다. 트랩은 호흡 내의 다른 유기 휘발성 물질을 제거할 수 있지만, 본 발명자들이 이 센서에 대해 제안하고 있는 응용에서는 문제가 되지 않는다. CO 및 NO와 같은 가스는 (NH₃과 함께) 여전히 트랩을 통과할 것이고, 본 명세서에 약속된 바와 같은 p-n 전략은 NH₃에 대한 신호를 향상시키면서 이들 간섭물의 간섭을 최소화한다.

[0123] **결론**

[0124] 이러한 실시예는 센서 플랫폼으로서의 공통 계면을 가지고 기관 상에 나란히 배치된 p-형 NiO 및 n-형 In₂O₃을 사용하는 것을 나타낸다. 산화물들의 인접한 배치는 분석물 가스의 존재 하에서 저항을 측정하기 위해 포함되는 산화물의 양의 변화를 용이하게 한다. 이러한 전략으로, 3 내지 10 ppm CO의 경우에 저항 변화는 거의 없는데, 이는 In₂O₃ 및 NiO가 CO에 대해 반대의 응답을 제공하기 때문이다. 암모니아가 또한 환원 가스이지만, 300 °C에서 NH₃의 낮은 농도 (1 ppm 미만)에서는, In₂O₃의 경우에는 응답이 저항의 감소였지만 NiO의 경우에는 저항 변화가 변칙적이었다. NH₃에 대한 10분의 노출 중 처음 8분 동안은, 저항이 감소하였고 그 후에 다음 20분에 걸쳐 점진적으로 저항이 증가하였고, 그 후에 기준선 저항으로 10분간 감소하였다. 원위치 적외선 분광법의 도움으로, 이러한 거동을 NH₃ 화학흡착 및 O₂⁻ 종의 관여도와 상관시켰다. NiO에서 NH₃에 의한 일시적인 감소는 가스 펄스를 2분의 지속시간으로 제어함으로써 NiO 및 In₂O₃ 둘 모두에 대해 저항 감소를 나타내는 센서를 설계하는 데 이용되었다. 이러한 전략으로, 두 산화물을 조합하는 것은 NH₃의 신호를 향상시켜, 100 ppb 농도에서 즉시 검출할 수 있게 하였다. 이들 센서를 사용하여, 인간 호흡과 혼합된 NH₃을 검출하였다. 호흡 샘플로부터 습기가 완전히 제거되기만 한다면, 10 내지 1000 ppb의 첨가된 암모니아를 검출할 수 있다. 물 간섭은 O₂⁻와의 경쟁 반응에 기인하며, NiO 상의 NH₃에 의한 저항의 일시적인 감소는 더 이상 관찰되지 않고, 따라서 증폭이 제거된다. 그러한 센서의 잠재적인 응용은 에이치. 파일로리 진단일 것이다.

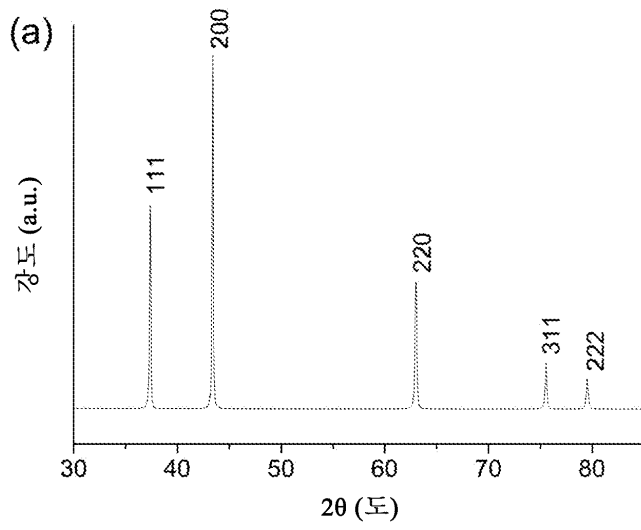
[0125] 후속하는 청구범위의 장치, 시스템, 및 방법은 본 명세서에서 설명되는 특정 장치, 시스템, 및 방법 - 이는 청구범위의 몇몇 태양의 예시로서 의도됨 - 에 의해 범주가 제한되지 않는다. 기능적으로 등가인 임의의 장치, 시스템, 및 방법이 청구범위의 범주 내에 있도록 의도된다. 본 명세서에서 도시되고 설명되는 것들에 더하여 장치, 시스템, 및 방법의 다양한 변형에는 후속하는 청구범위의 범주 내에 있는 것으로 의도된다. 추가로, 본 명세서에 개시된 단지 소정의 대표적인 장치들, 시스템들, 및 방법 단계들이 구체적으로 설명되고 있지만, 장치들, 시스템들, 및 방법 단계들의 다른 조합이 또한, 구체적으로 언급되어 있지 않더라도, 후속하는 청구범위의 범주 내에 있는 것으로 의도된다. 따라서, 단계들, 요소들, 구성요소들, 또는 구성들의 조합이 본 명세서에서 명시적으로 언급될 수 있지만, 명시적으로 서술되어 있지 않더라도, 단계들, 요소들, 구성요소들, 및 구성들의 다른 조합이 포함된다.

[0126] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 용어 "포함하는" 및 그의 변형은 용어 "구비하는" 및 그의 변형과 동의어로 사용되며, 개방적, 비-제한적 용어이다. 용어 "포함하는" 및 "구비하는"이 다양한 실시 형태를 설명하기 위하여 본 명세서에서 사용되었지만, 용어 "~로 본질적으로 이루어진" 및 "~로 이루어진"은 "포함하는" 및 "구비하는" 대신에 사용되어 본 발명의 더 구체적인 실시 형태를 제공할 수 있으며, 또한 이들이 개시된다. 언급된 경우 이외에, 명세서 및 청구범위에 사용되는 기하학적 구조, 치수 등을 나타내는 모든 숫자는 적어도 청구범위의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하려는 시도로 이해되어서는 안 되며, 유효 숫자 개수 및 일반적인 반올림 접근법에 비추어 해석되어야 한다.

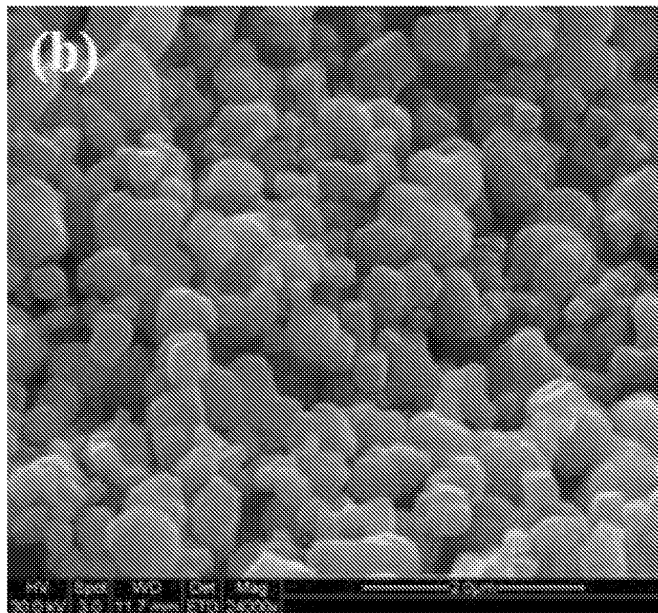
[0127] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 개시된 발명이 속하는 기술분야의 당업자에 의해 통상 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에 인용된 공보 및 이들이 인용된 자료는 참고로 구체적으로 포함된다.

도면

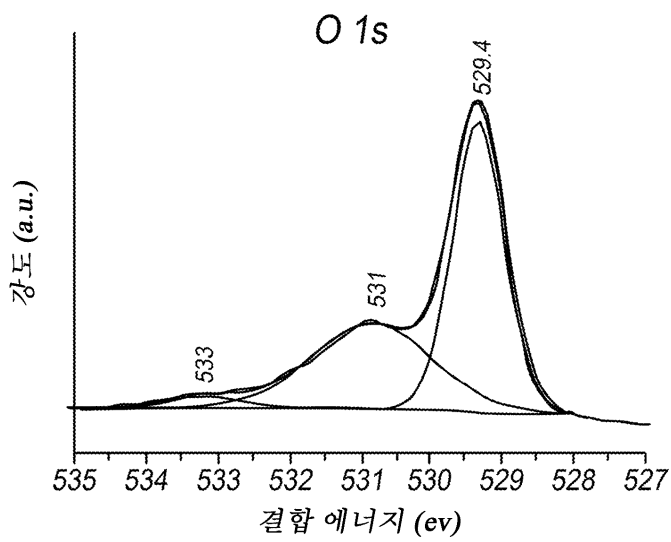
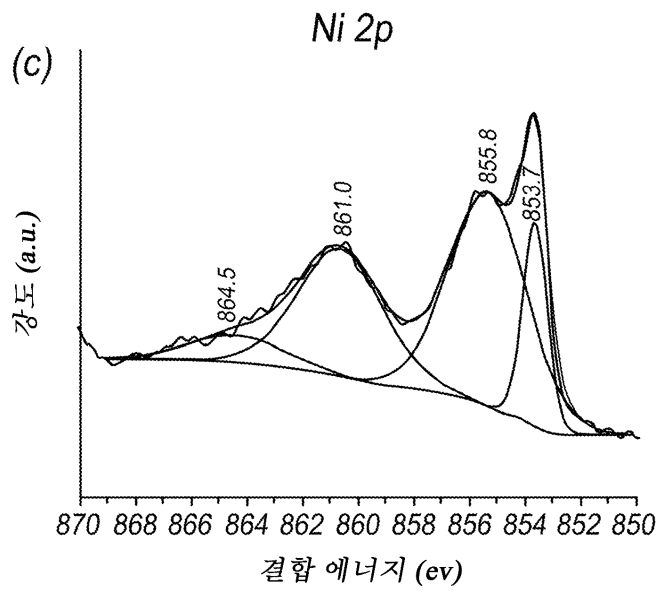
도면1a



도면1b



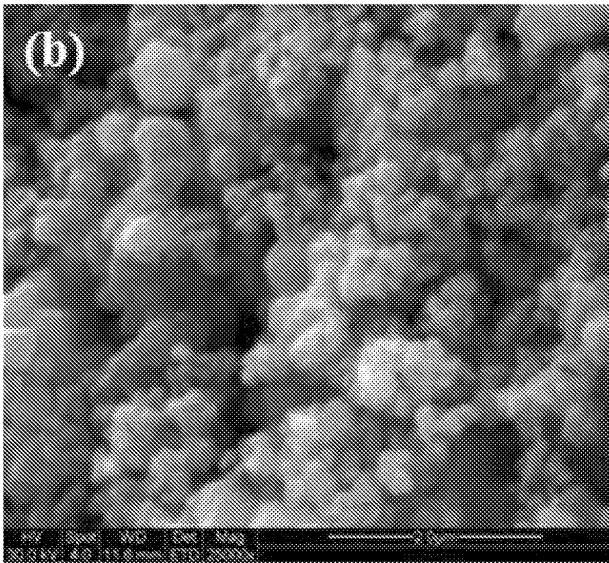
도면1c



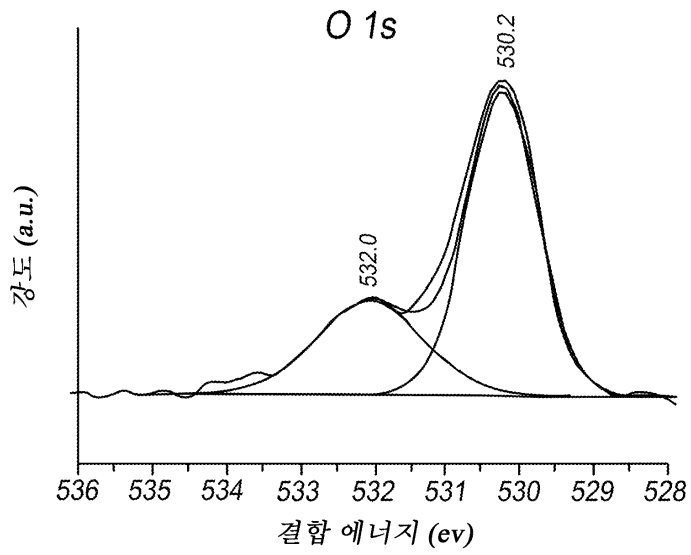
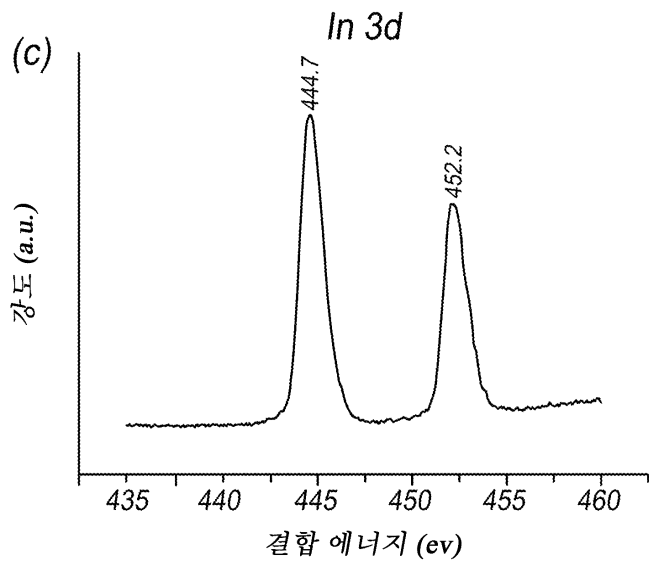
도면2a



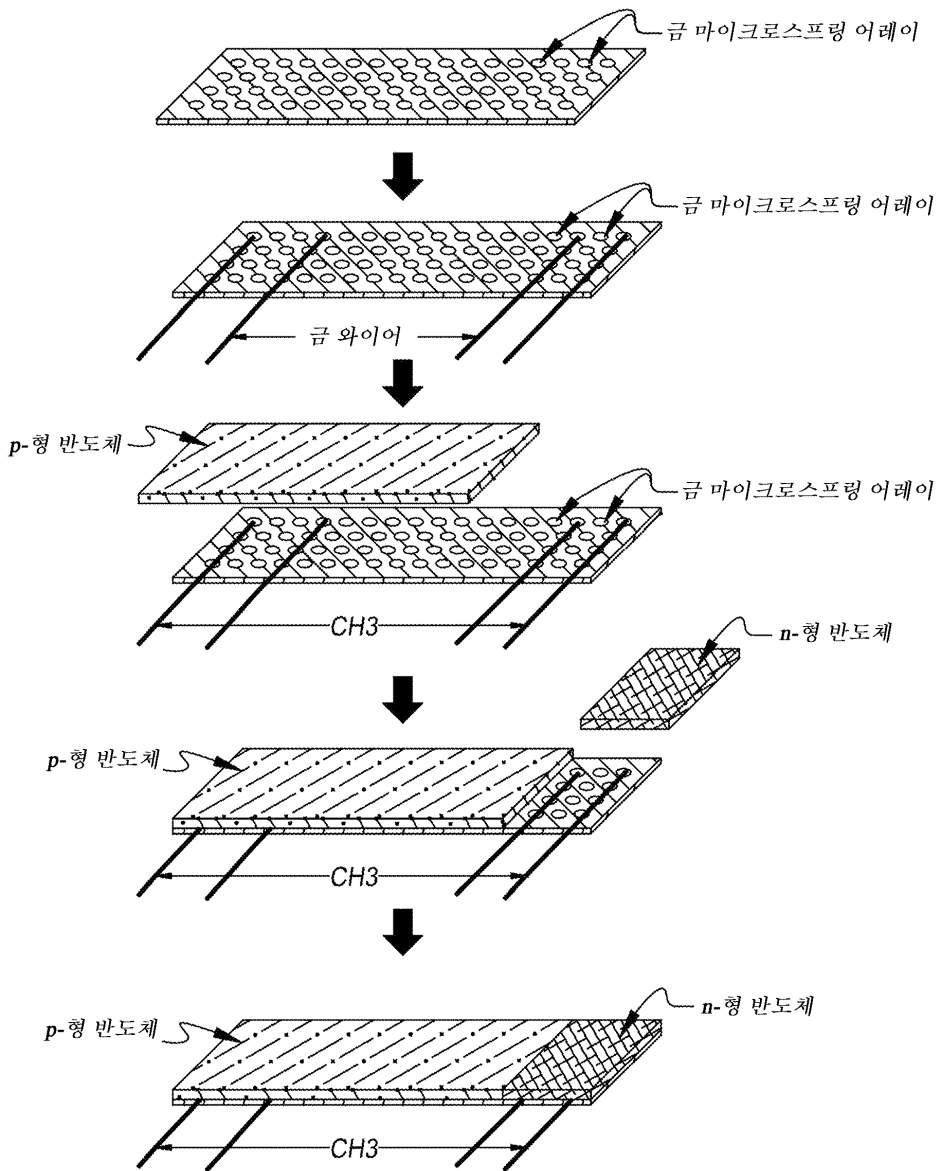
도면2b



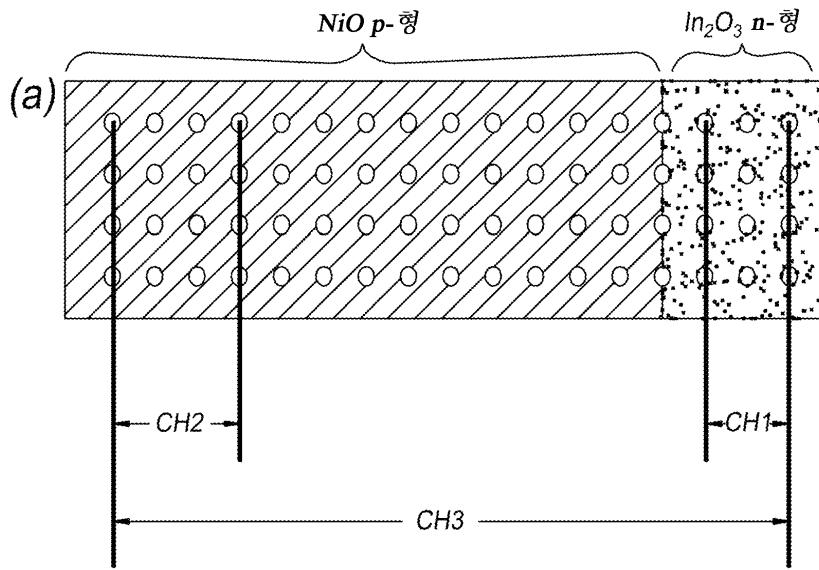
도면2c



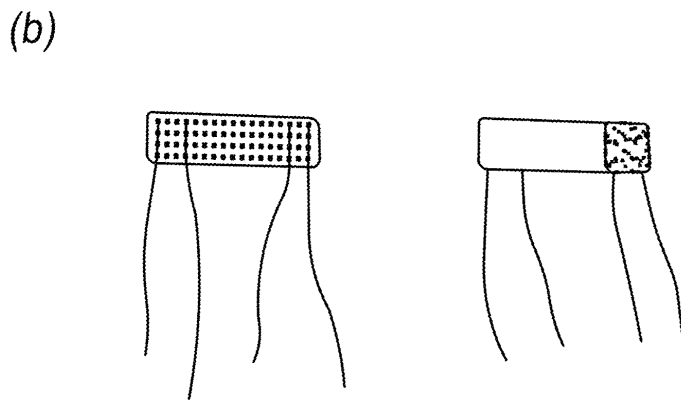
도면3



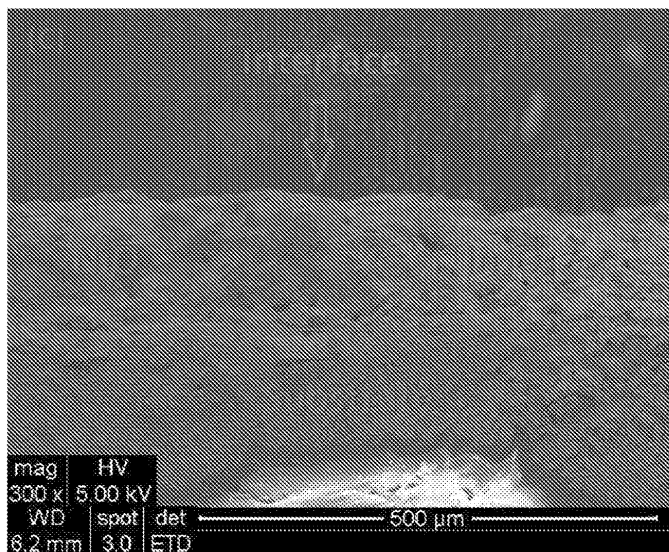
도면4a



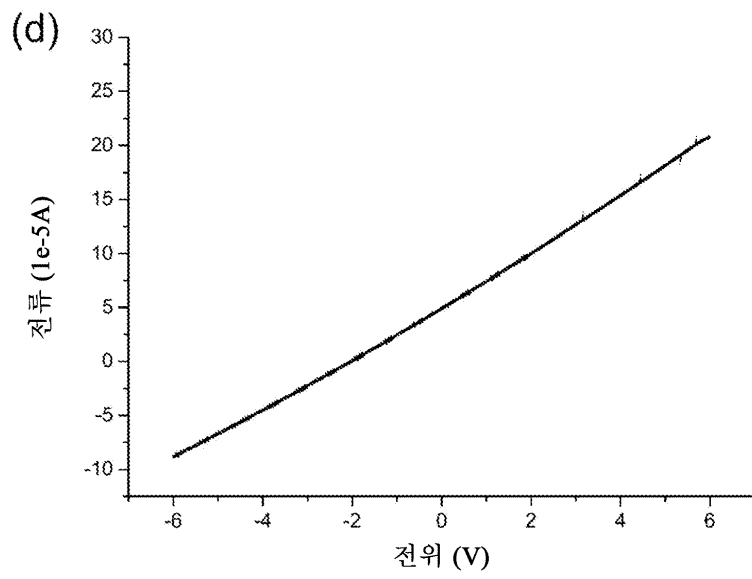
도면4b



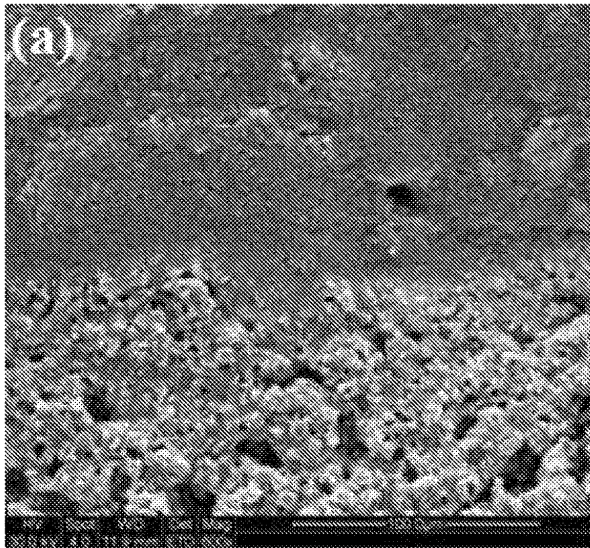
도면4c



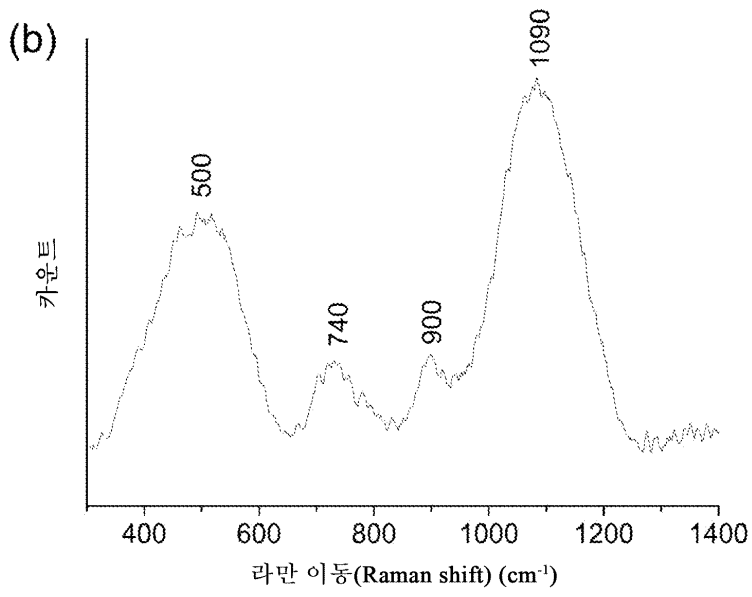
도면4d



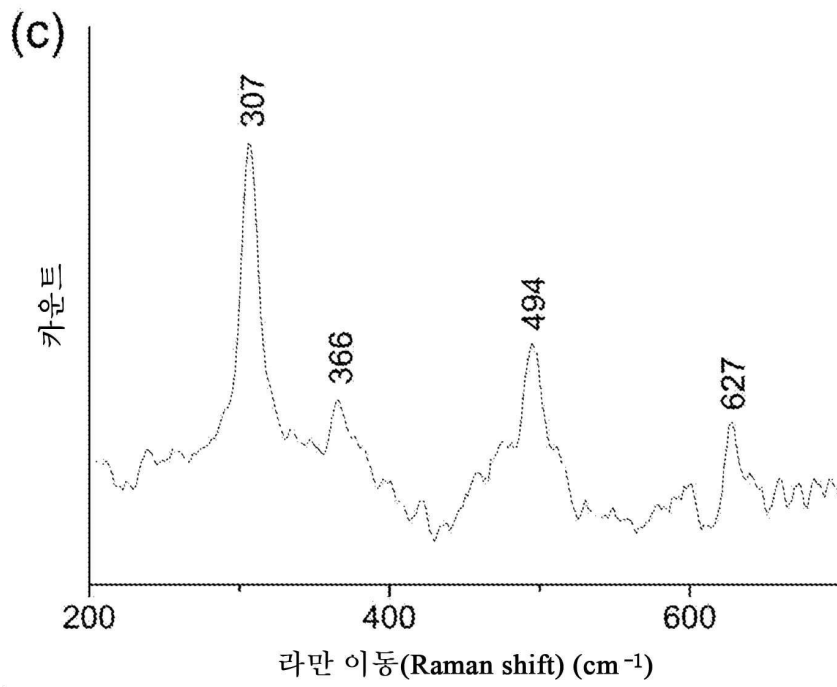
도면5a



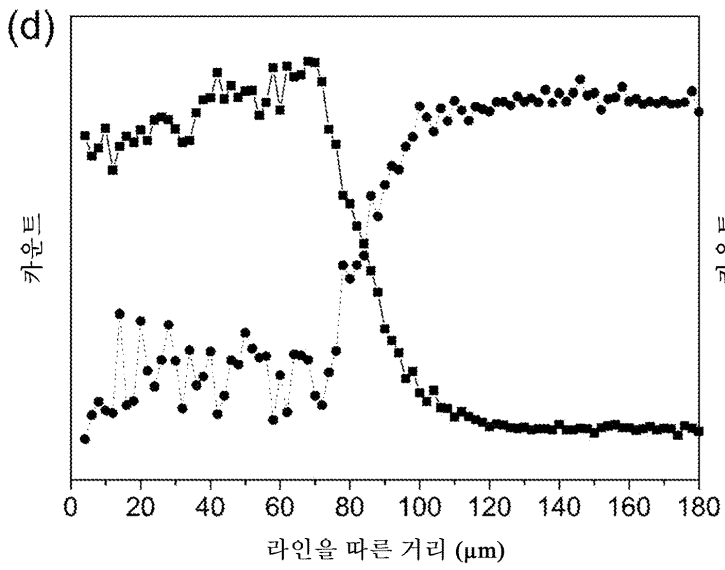
도면5b



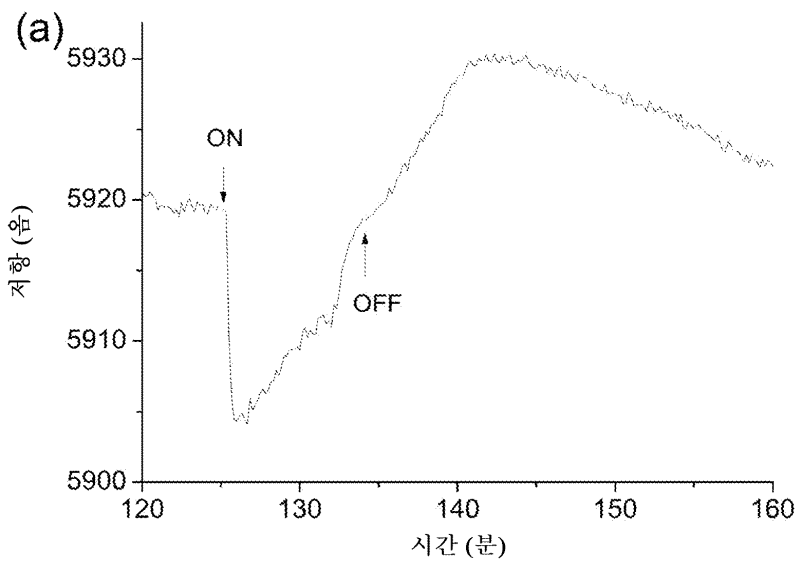
도면5c



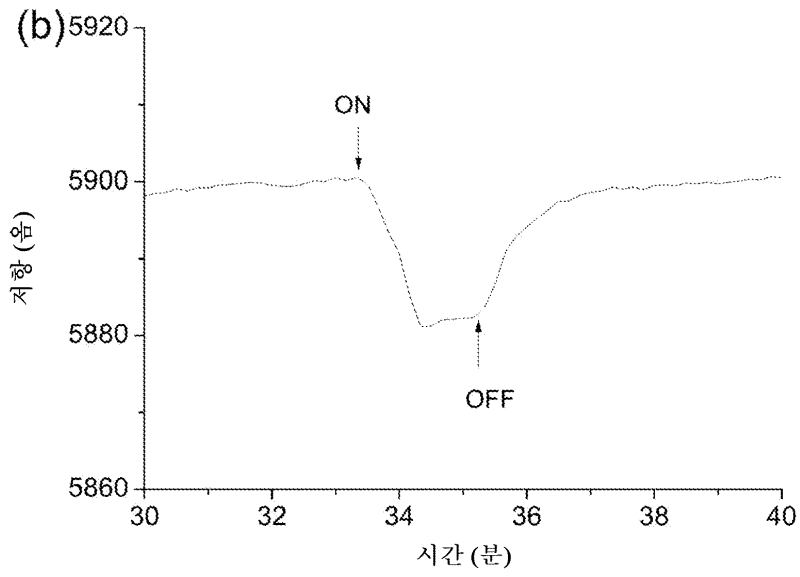
도면5d



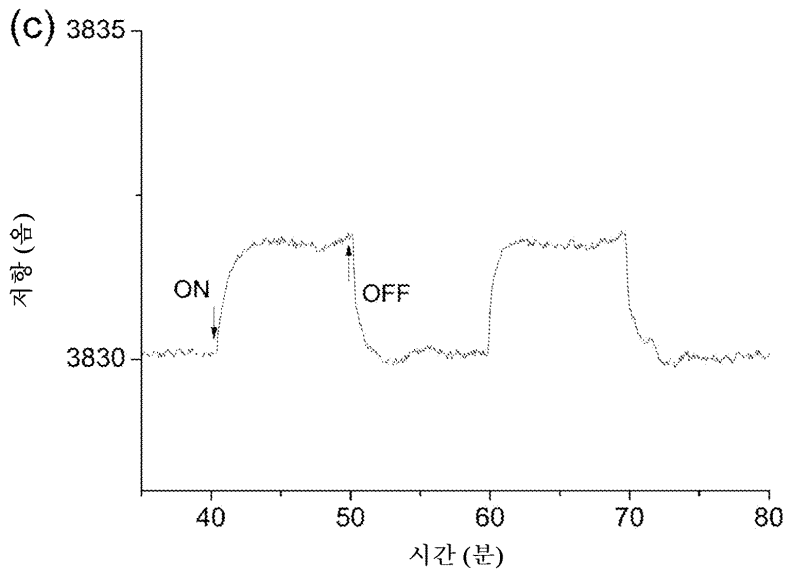
도면6a



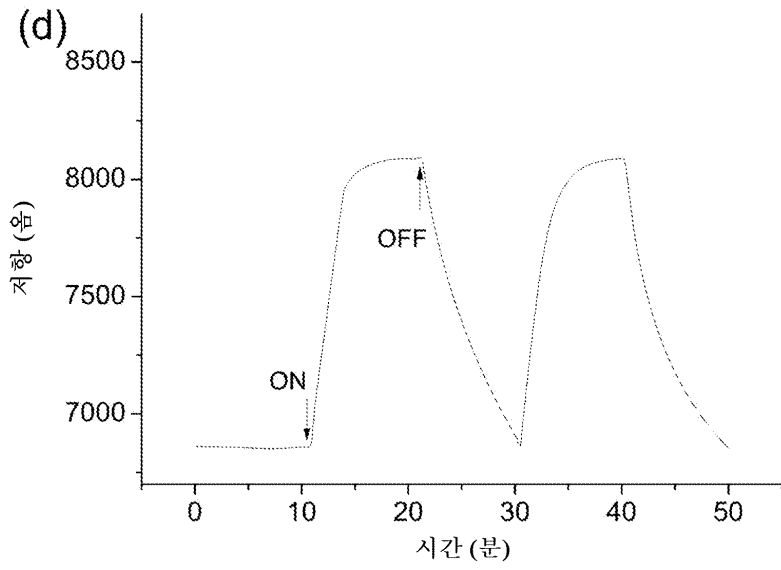
도면6b



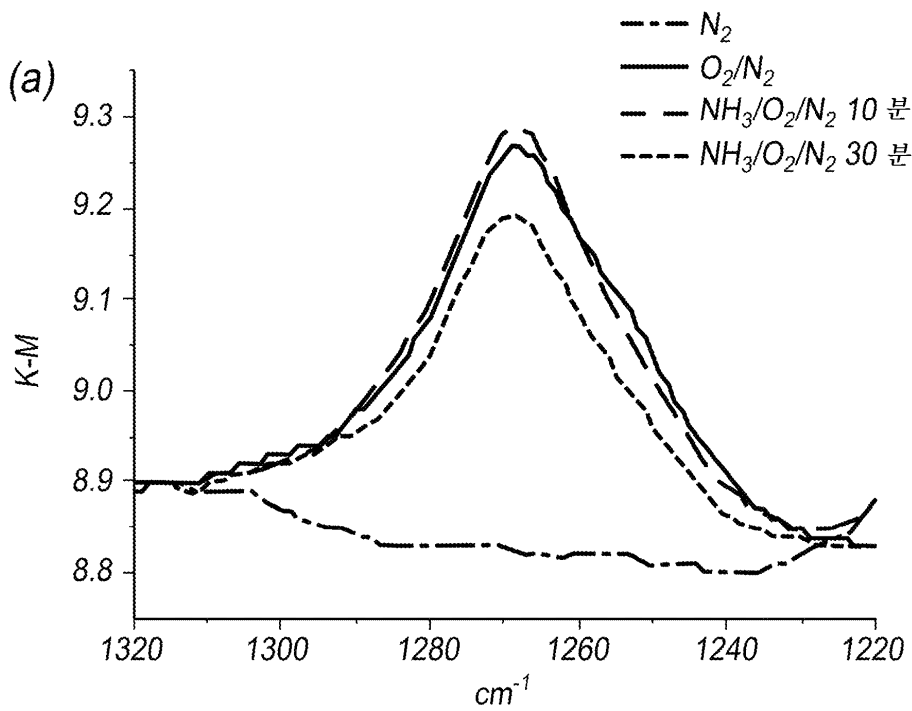
도면6c



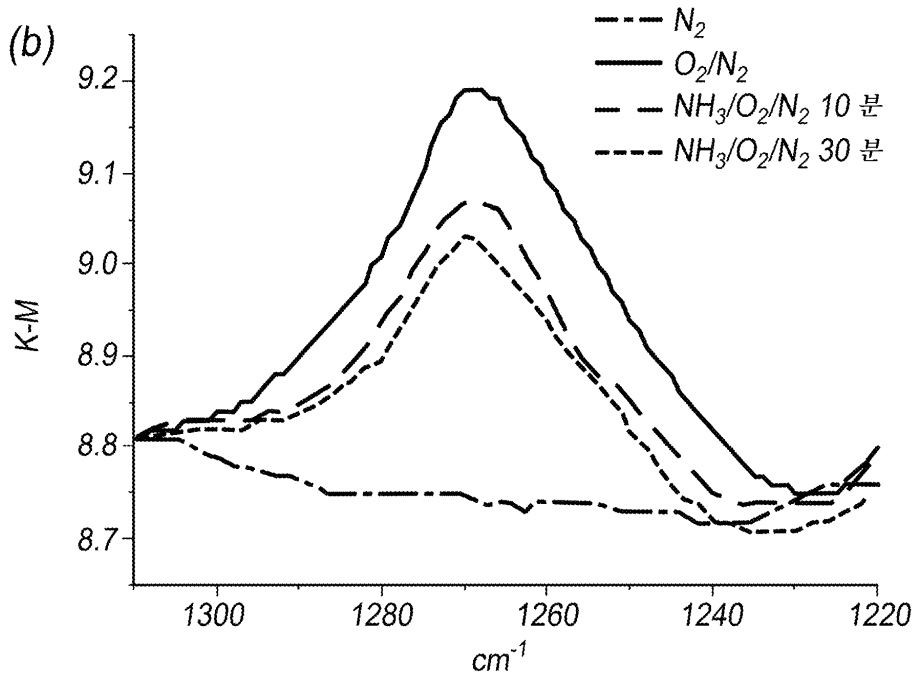
도면6d



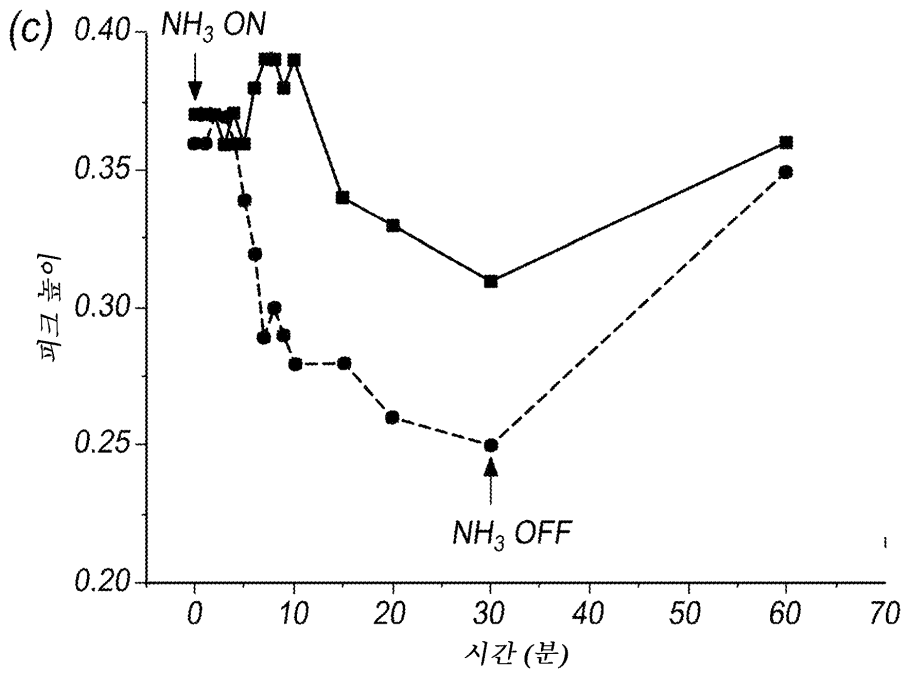
도면7a



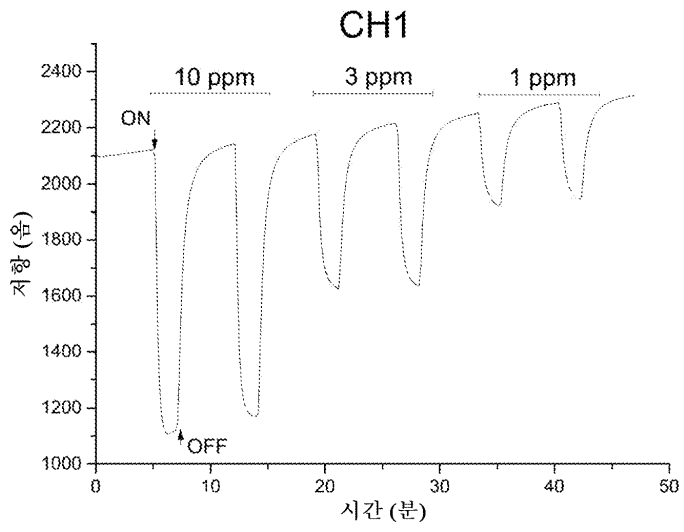
도면7b



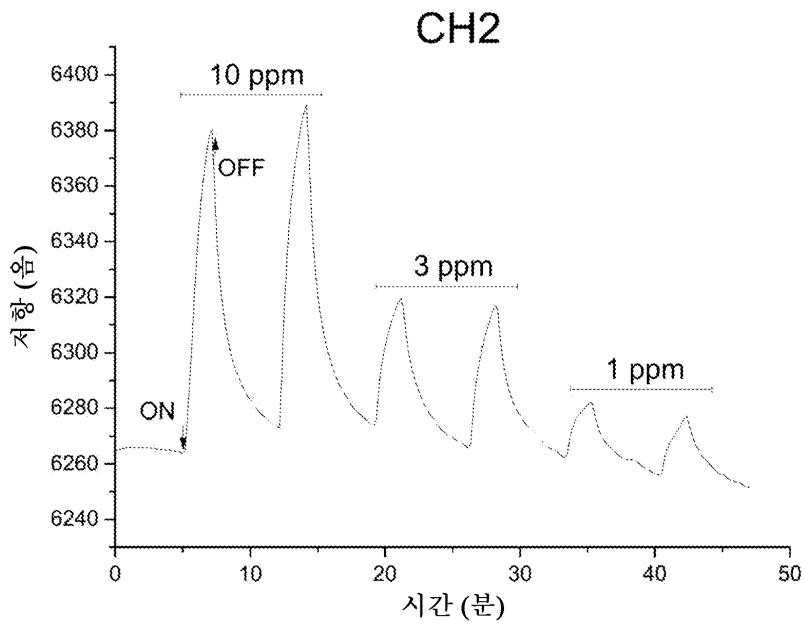
도면7c



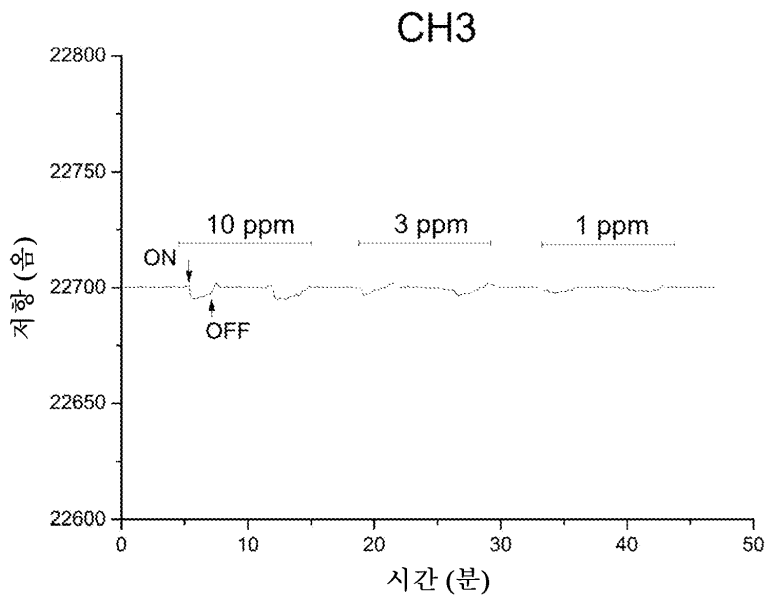
도면8a



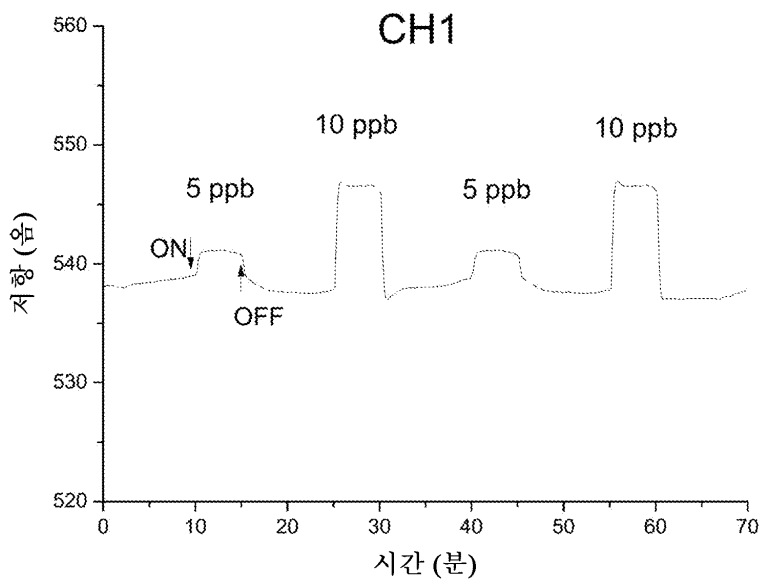
도면8b



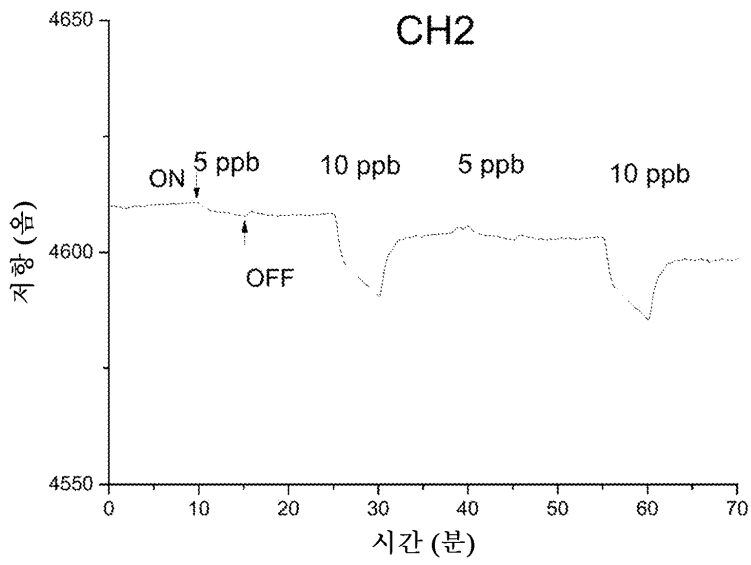
도면8c



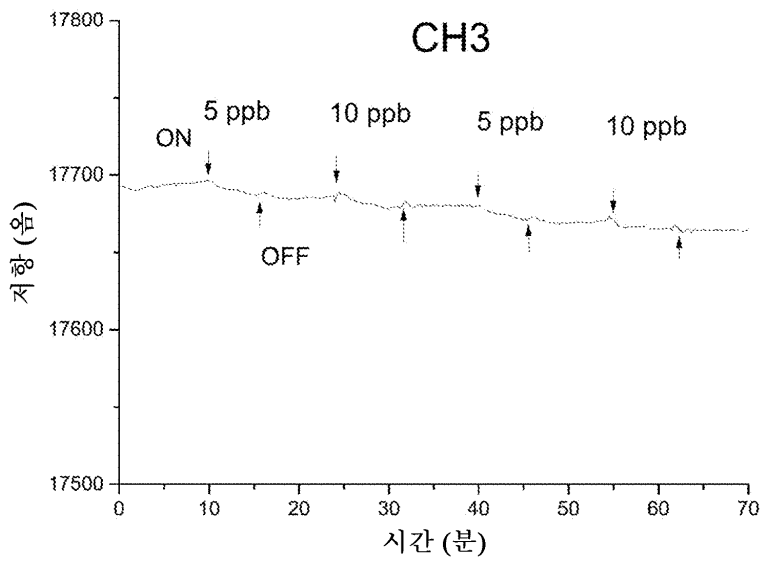
도면9a



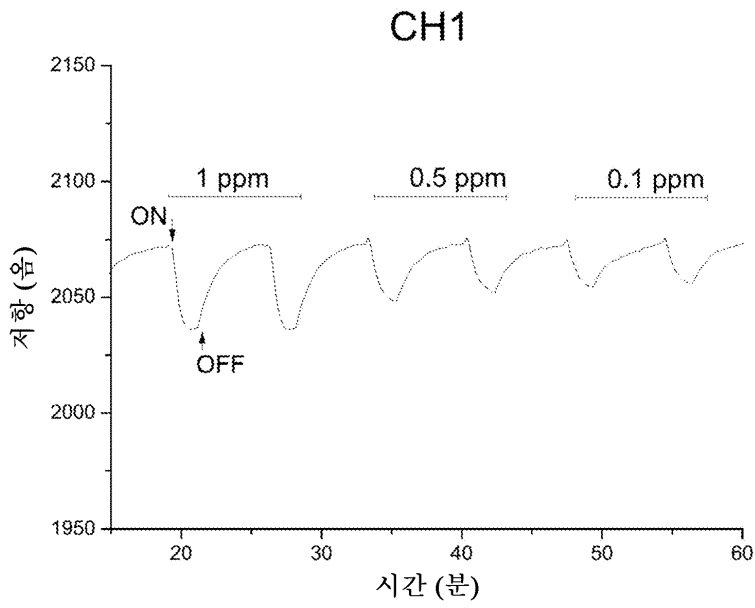
도면9b



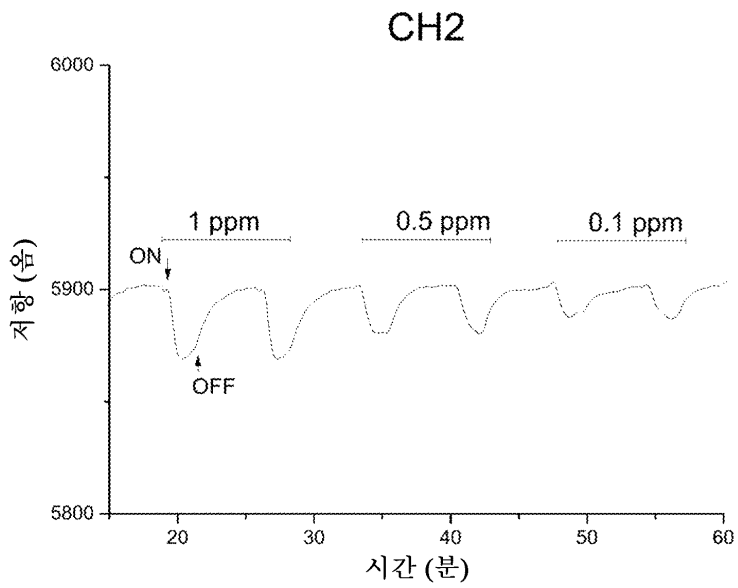
도면9c



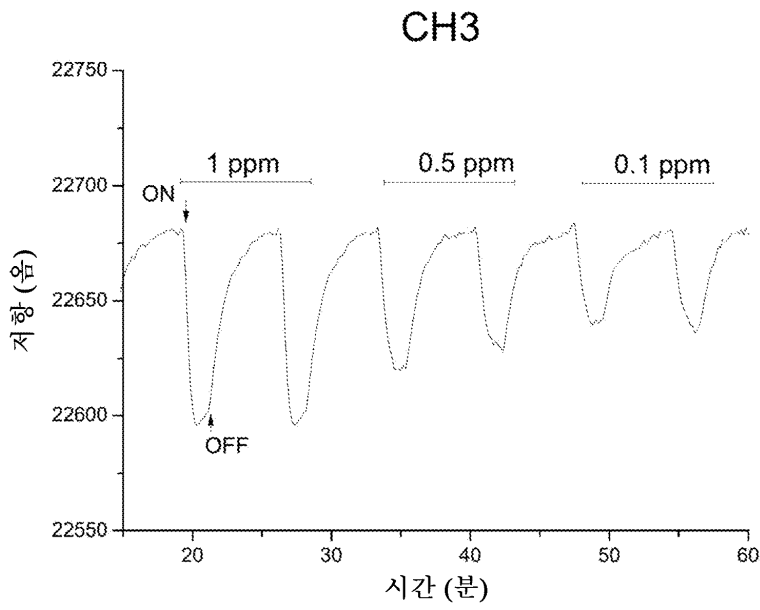
도면10a



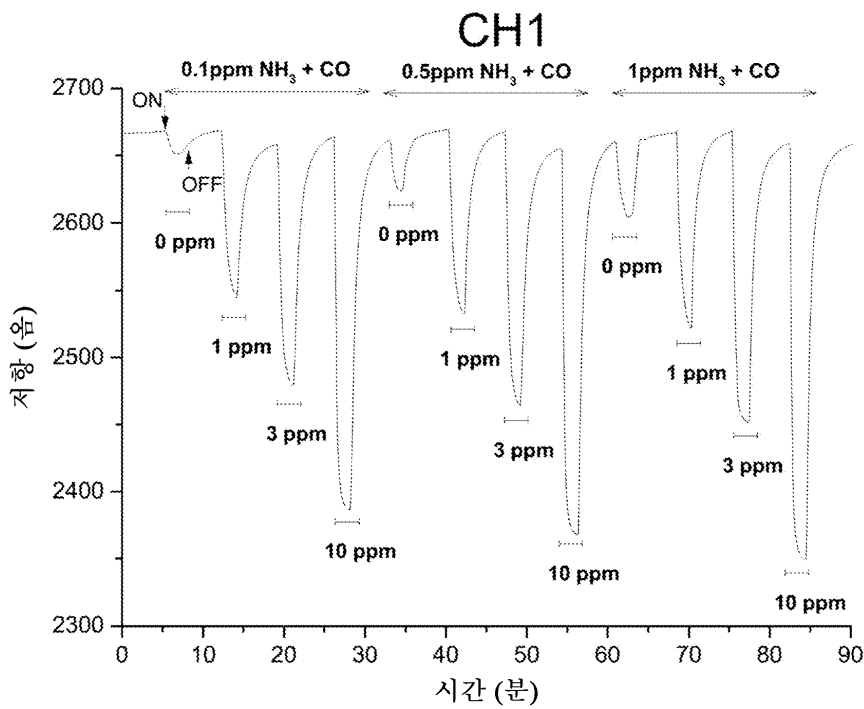
도면10b



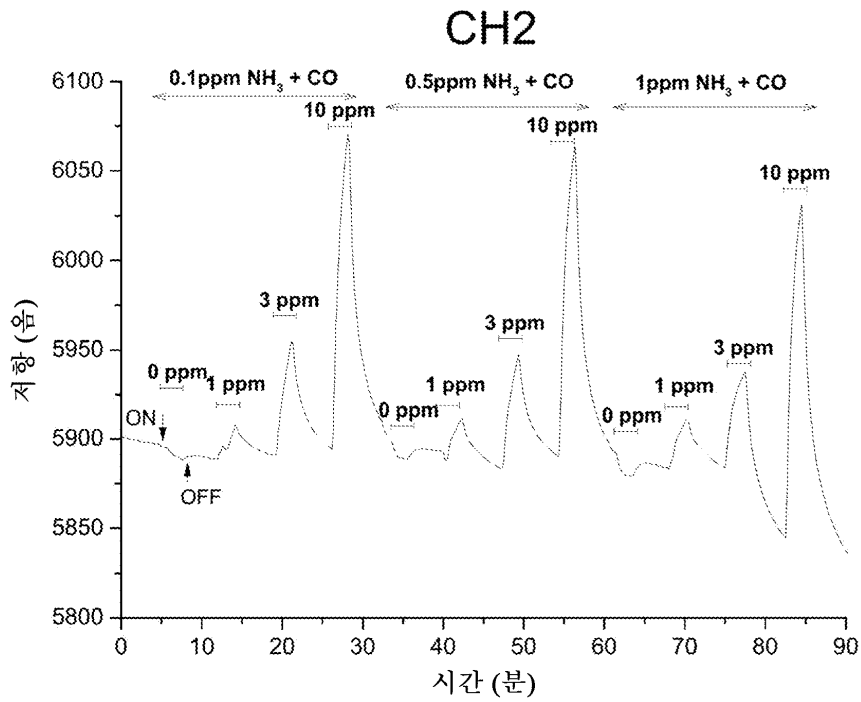
도면10c



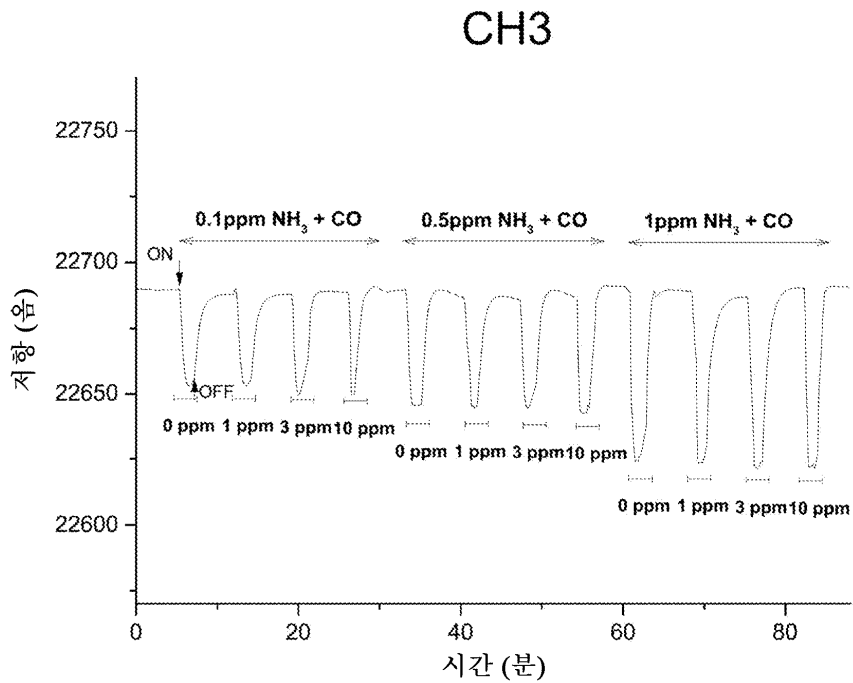
도면11a



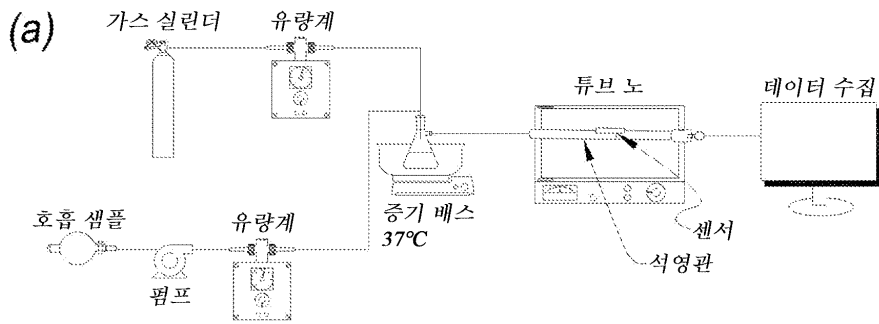
도면11b



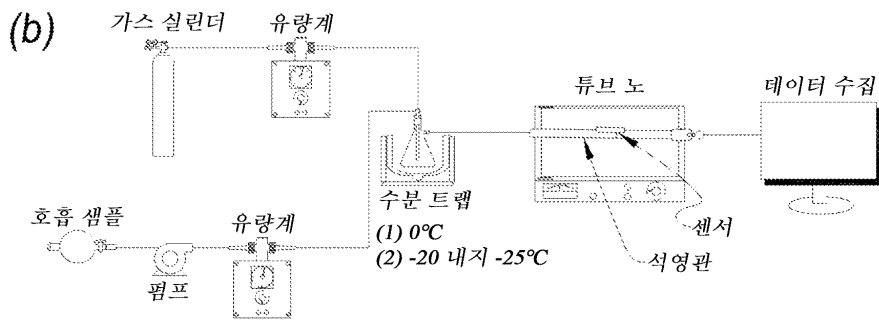
도면11c



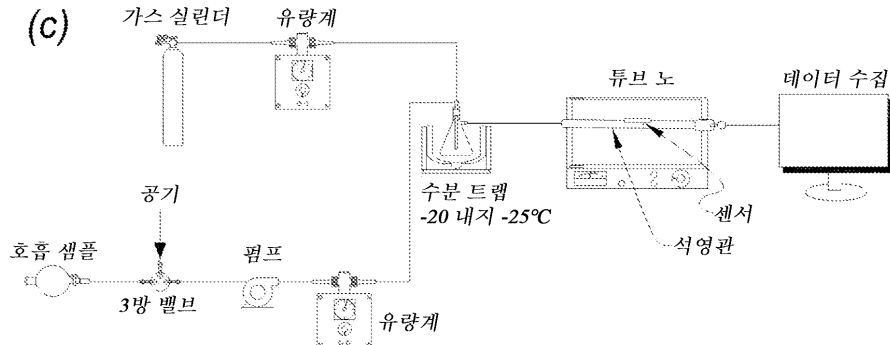
도면12a



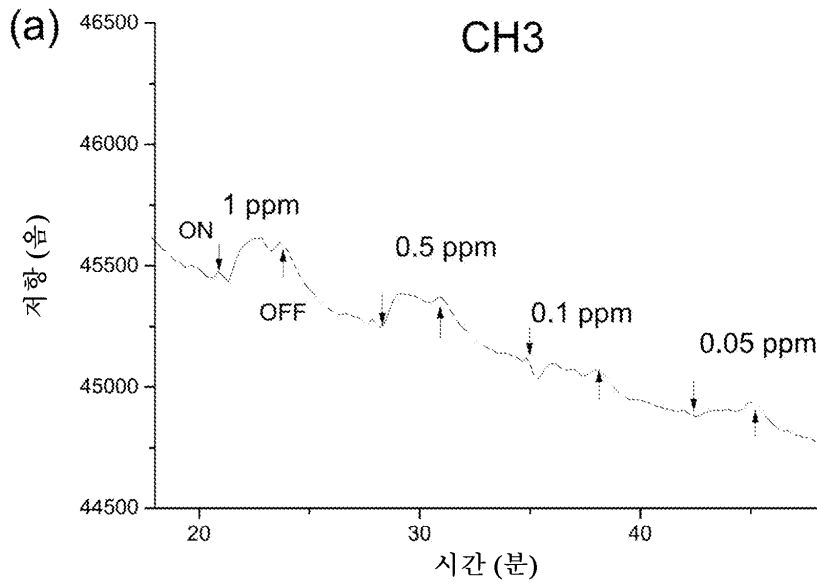
도면12b



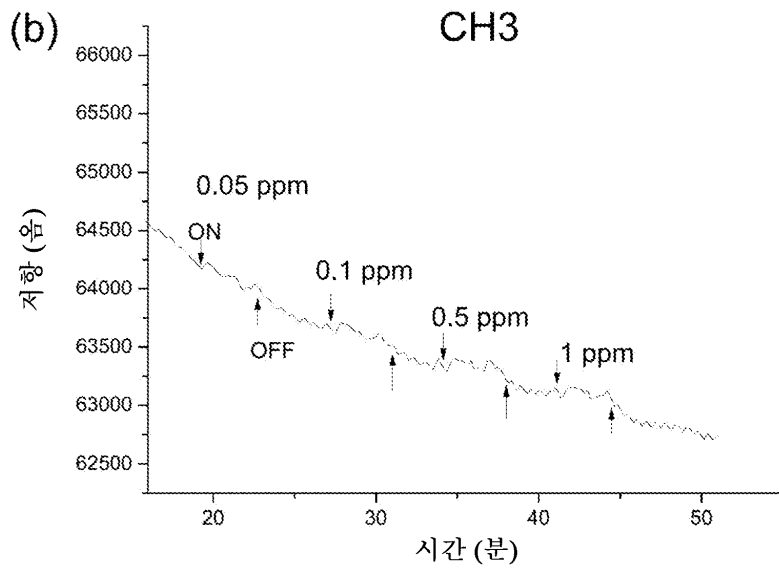
도면12c



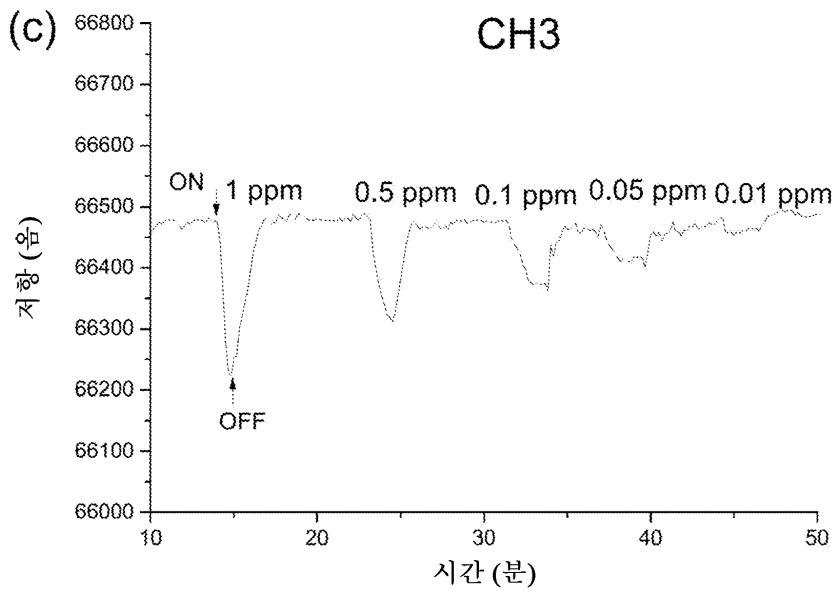
도면13a



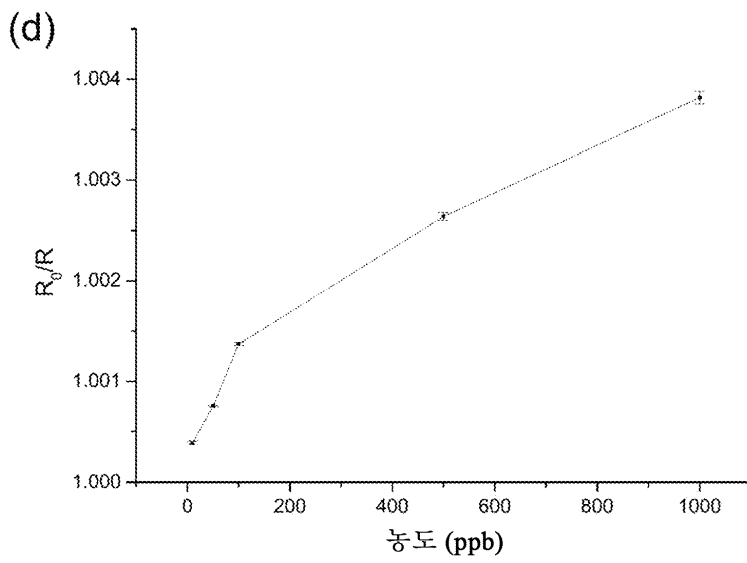
도면13b



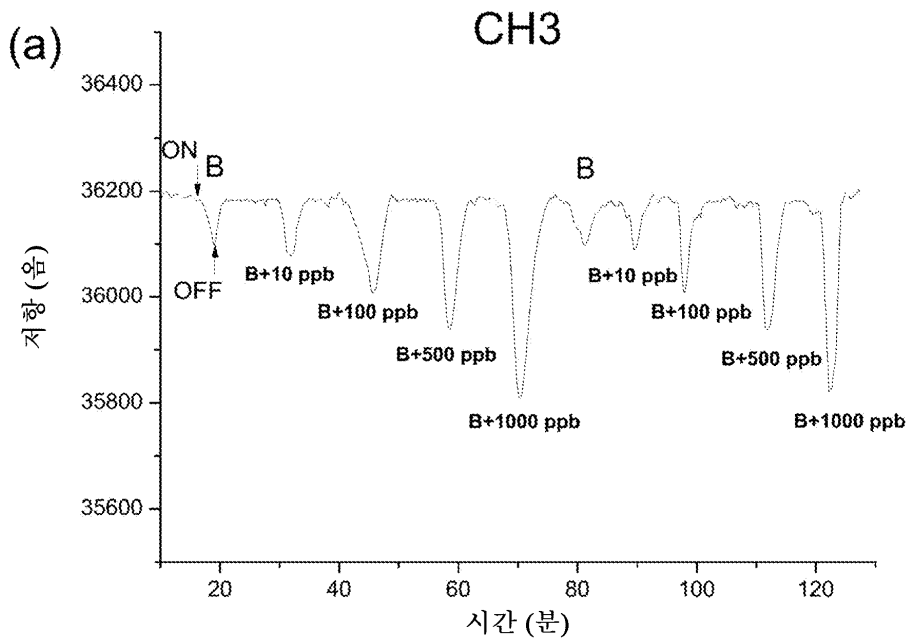
도면13c



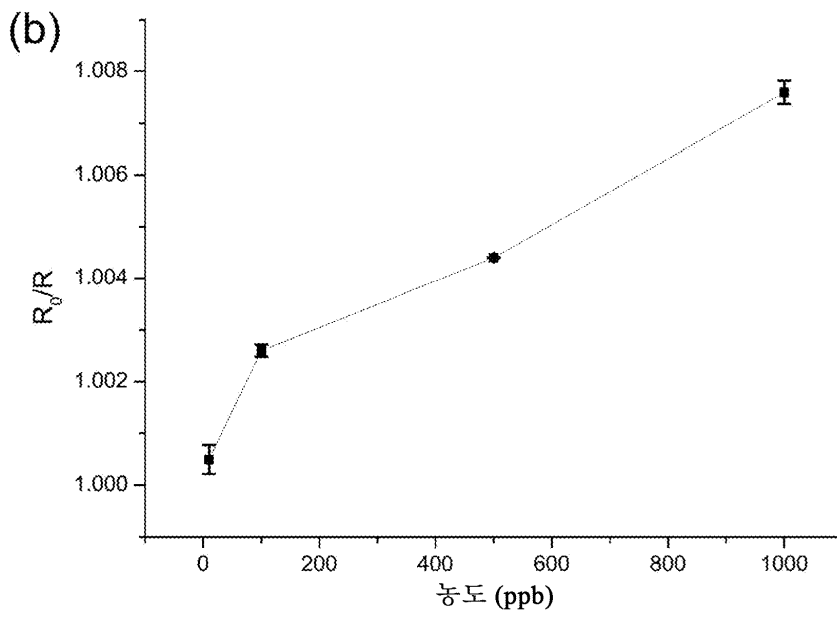
도면13d



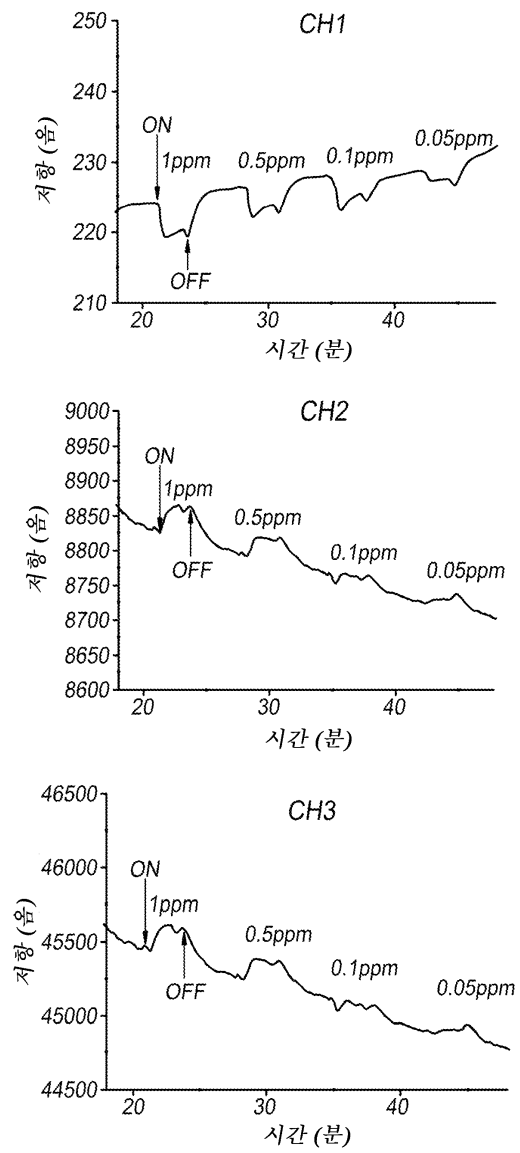
도면14a



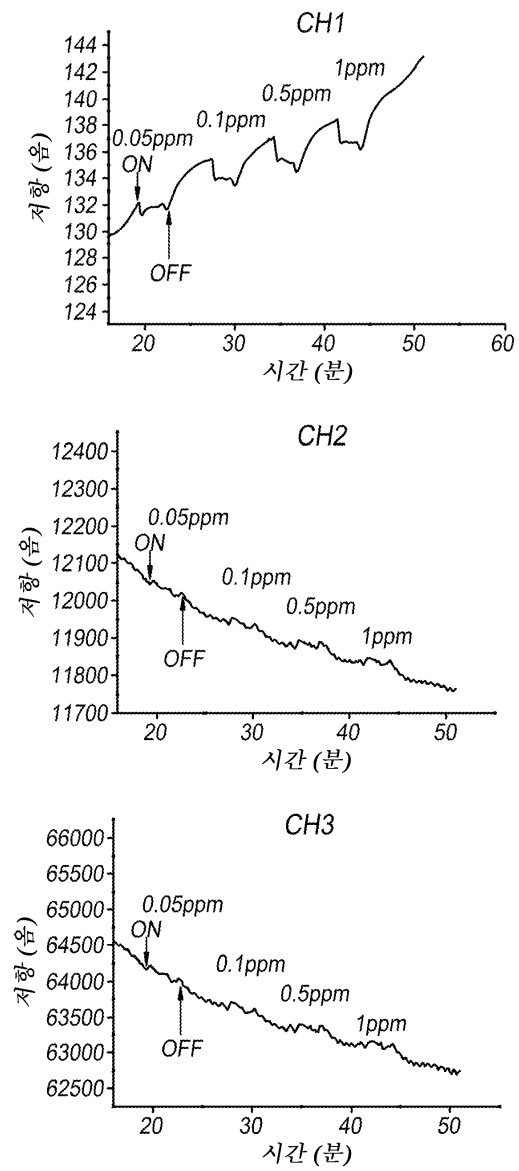
도면14b



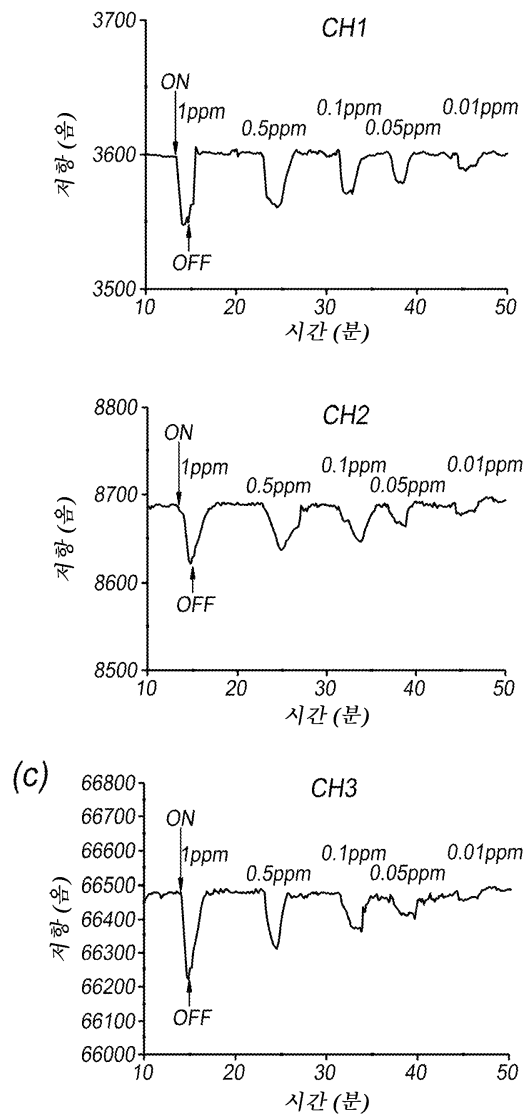
도면15



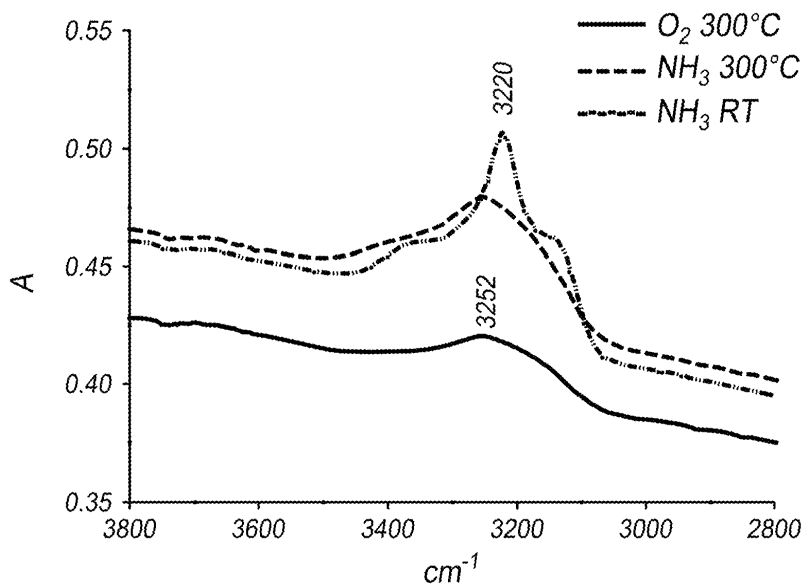
도면16



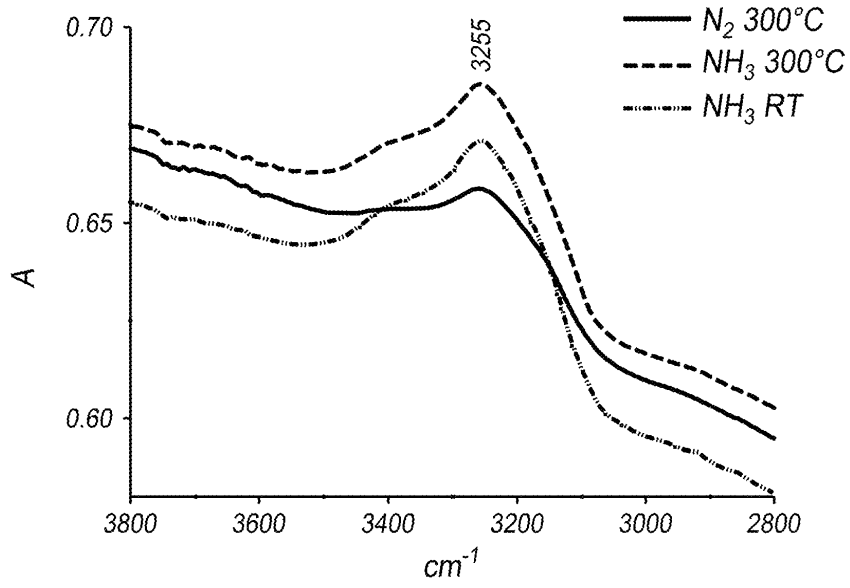
도면17



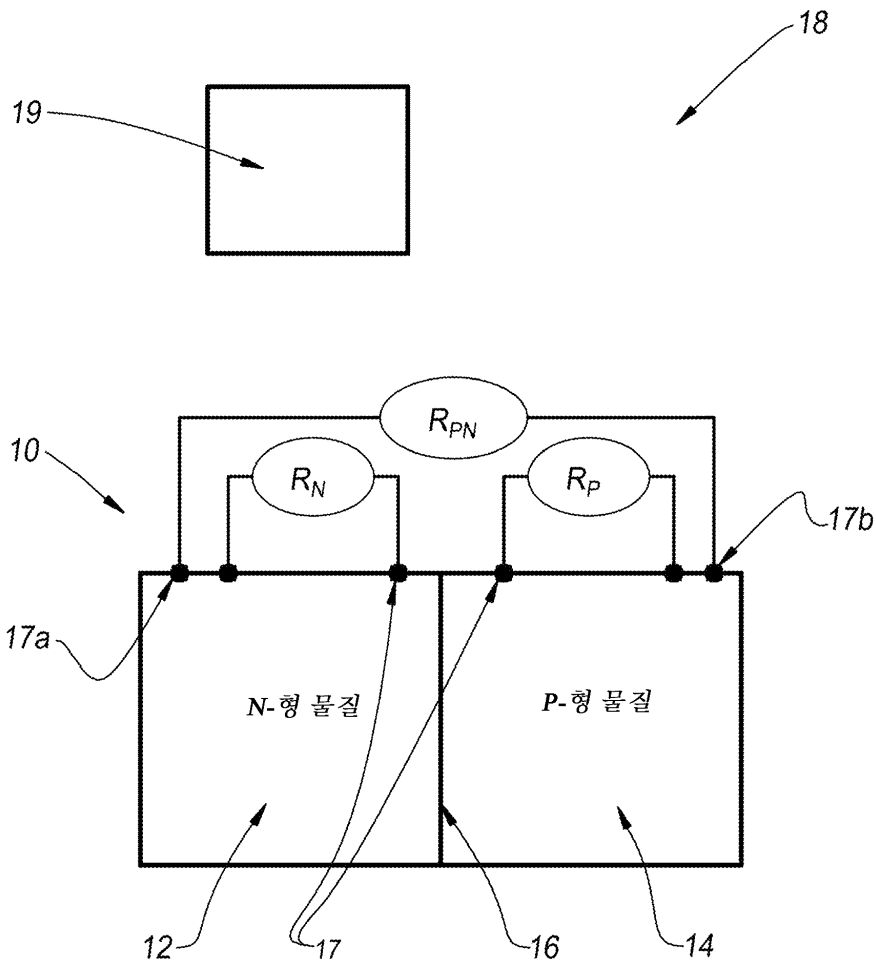
도면18a



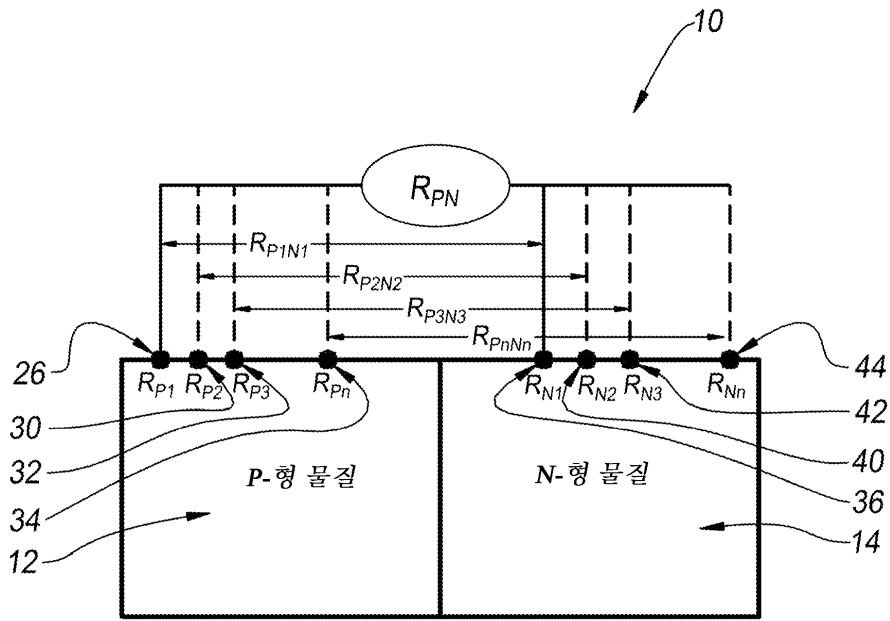
도면18b



도면19



도면20



도면21

