(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0074289
(43) 공개일자 2011년06월30일

(51) Int. Cl.
B82B 3/00 (2006.01) *D01D 5/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0131205
(22) 출원일자 2009년12월24일
심사청구일자 2009년12월24일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
(72) 발명자
김상섭
인천광역시 남구 용현동 253
박재영
광주광역시 북구 두암1동 894-34
최선우
경상북도 김천시 평화동 318-9
(74) 대리인
특허법인 엠에이피에스

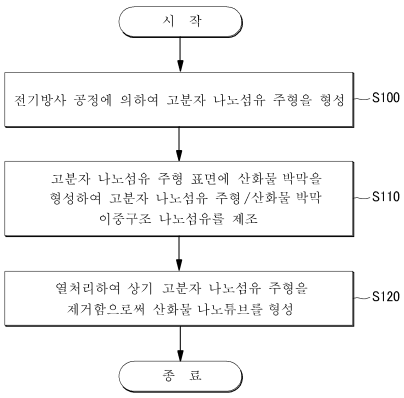
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 산화물 나노튜브, 그의 제조 방법 및 그를 포함하는 센서

(57) 요 약

본원은 산화물 나노튜브의 제조 방법, 그에 의한 산화물 나노튜브, 및 상기 산화물 나노튜브를 이용한 센싱부를 포함하는 센서에 관한 것으로서, 상기 제조 방법은, 전기방사 공정에 의하여 고분자 나노섬유 주형을 형성하고, 상기 주형 표면에 다양한 박막 형성 방법을 이용하여 산화물 박막을 형성하여 고분자 나노섬유 주형/산화물 박막 이중구조 나노섬유를 제조하고, 이를 열처리하여 상기 고분자 나노섬유 주형을 제거함으로써 산화물 나노튜브를 형성하는 것을 포함하여, 제조되는 상기 산화물 나노튜브의 직경 또는 두께를 용이하고 저비용으로 제어할 수 있어 보다 균일한 두께, 화학조성비 및 형태를 갖는 산화물 나노튜브를 저비용 및 대량으로 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

전기방사(electrospinning) 공정에 의하여 고분자 나노섬유 주형(template)을 형성하고;

상기 고분자 나노섬유 주형 표면에 산화물 박막을 형성하여 고분자 나노섬유 주형/산화물 박막 이중구조 나노섬유를 제조하고;

상기 고분자 나노섬유 주형/산화물 박막 이중구조 나노섬유를 열처리하여 상기 고분자 나노섬유 주형을 제거함으로써 산화물 나노튜브를 형성하는 것:

을 포함하는, 산화물 나노튜브의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 산화물 박막은 TiO_2, ZnO, SnO_2, MnO_2, MgO, NiO, WO_3, Co_3O_4, Fe_2O_3, In_2O_3, ZrO_2, V_2O_5, CaP, CdS, CdSe, CeO_2, $PbTiO_3$ RuO, SiC, SiO_2, Ta_2O_5 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 금속 산화물 박막인, 산화물 나노튜브의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 나노섬유 주형의 직경은 상기 전기방사 공정에 사용되는 노즐의 직경을 변화시킴으로써 제어되며, 이를 통해 상기 산화물 나노튜브의 직경을 조절하는 것인, 산화물 나노튜브의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 산화물 박막 형성은 원자층 증착법(ALD), 화학기상증착법(CVD), 플라즈마화학기상증착법(PECVD), 유기금속화학기상증착법(MOCVD), 증발법, 스퍼터링(Sputtering), 또는, 졸-젤(Sol-Gel) 합성을 이용하여 수행되는 것인, 산화물 나노튜브의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 산화물 박막 형성 공정의 수행 횟수를 조절함으로써 상기 산화물 박막 나노튜브의 벽 두께를 제어하는 것을 포함하는, 산화물 나노튜브의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 열처리는 400℃ 이상에서 수행하는 것을 포함하는, 산화물 나노튜브의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 하나의 항에 따라 제조된, 산화물 나노튜브.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 산화물 나노튜브는 균일하게 조절된 벽 두께를 갖는 것인, 산화물 나노튜브.

청구항 9

기판;

제 7 항에 따른 산화물 나노튜브를 이용하여 제조된 센싱부(sensing part); 및,

상기 센싱부의 양 말단 상에 서로 이격되어 있는 두 개의 전극층:

을 포함하는, 나노 화학 센서.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 센싱부에 있어서 상기 산화물 나노튜브가 네트워크(network) 형태로 되어 있는 것인, 센서.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 전기방사 공정에 의하여 제조된 고분자 나노섬유 주형을 이용하여 다양한 산화물 박막 형성 방법에 의하여 산화물 나노튜브를 제조하는 방법, 상기 방법에 의하여 제조되는 산화물 나노튜브. 및 상기 산화물 나노튜브를 이용하여 제조된 센싱부를 포함하는 센서에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 다양한 종류의 금속 산화물(metal 옥사이드)을 1차원(1-dimensional) 나노구조물, 즉, 나노선(nanowire), 나노막대(nanorod), 나노튜브(nanotube), 나노리본(nanoribbon) 등의 형태로 제조하고 이를 응용하고자 하는 연구가 국내외적으로 매우 활발하게 이루어지고 있다. 이러한 활발한 연구의 근본적인 이유는 기존의 벌크(bulk) 혹은 박막 재료에 비해 나노크기의 재료는 벌크 혹은 박막재료와 상이한 여러 가지 물리적 화학적 물성 발현이 예측되며 벌크나 박막재료에 비해 나노재료가 지닌 새로운 혹은 우수한 물성을 실제로 여러 가지 기능성 소자에 응용되고 있기 때문이다. 실제 나노재료는 양자크기효과(quantum size effect)가 발현되어 이를 이용한 나노전자소자(nanoelectronic device)에의 응용이 시도되고 있으며, 광자의 효율적인 생성 및 감쇄효과(damping effect) 최소화를 이용한 나노광소자(nanophotoelectronic device), 체적 대비 표면적이 매우 큰 특징을 이용하여 여러 가지 종류의 화학종(chemical species, 즉 가스, 혹은 분자 등)을 감지 및 정화하기 위한 나노화학센서(nano chemical sensor), 나노바이오센서(nano biosensor) 및 광촉매 등에의 응용이 시도되고 있다. 따라서 고품위의 1차원 나노소재를 합성하는 새로운 방법의 개발이 필요하며, 특히 산업적 응용이 가능한 합성방법이 요구되고 있다.

[0003] 여기서, 상기 나노튜브란 대개 100 nm 이하의 외경을 가지며 원통형으로 속이 텅 빈 구조체를 일컫는다. 이런 원통 구조는 한쪽 끝만 뚫린 형태뿐 아니라 양 쪽 끝이 모두 개방된 파이프 모양을 갖는다. 상기 나노튜브 구조는 나노입자나 나노선 등의 다른 나노 구조에 비해 월등히 큰 비표면적을 갖고 있다. 따라서 재료의 표면 반응을 활용하는 모든 응용에 있어 큰 잠재력이 크다고 하겠다. 상기 나노튜브는 구성하는 물질에 따라 산화물, 금속, 그리고 고분자 나노 튜브로 나눌 수 있다. 가장 처음 발견된 것은 나노튜브 가운데 가장 특별한 경우인

탄소 나노튜브이다. 탄소 나노튜브는 그 독특한 물성으로 인해 많은 연구자들의 관심 속에 가장 활발히 연구되는 나노튜브 중의 하나이다. 산화물 나노튜브의 첫 제작은 탄소 나노튜브의 발견 3년 뒤인 1994년 Martin에 의해 이루어 졌다. 최근 산화물 나노튜브의 다양한 응용, 예를 들어, 약물 전달 매개체, 분자체, 단일 DNA 탐지, 오염물 분해, 수소 연료, 가스 센서 등으로의 가능성이 소개 되면서, 산화물 나노튜브가 다시 한 번 연구자들에게 주목 받고 있다. 산화물 나노튜브를 응용하는데 있어 공정 기술 핵심요소는 원하는 산화물을 정확한 두께와 길이를 갖도록 제조하는 것이다.

[0004] 그러나 종래 산화물 나노튜브 제조법으로서 주형 졸-겔법 또는 나노선 산화법은 그 제조 방법의 한계로 인하여 원하는 산화물을 목적하는 두께를 균일하게 갖도록 제어하는 것이 쉽지가 않다.

[0005] 따라서 산화물 나노튜브를 제조함에 있어 산화물의 종류에 제한이 없으며, 상기 나노튜브의 두께를 용이하게 조절하고 저비용으로 제조할 수 있는 기술에 대한 필요성이 대두되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 상기한 문제점을 해결하기 위하여, 본원은, 전기방사 공정에 의하여 고분자 나노섬유 주형을 형성하고, 상기 주형 표면에 다양한 박막 형성 방법을 이용하여 산화물 박막을 형성하여 고분자 나노섬유 주형/산화물 박막 이중구조 나노섬유를 제조하고, 이를 열처리하여 상기 고분자 나노섬유 주형을 제거함으로써 산화물 나노튜브를 형성하는 것을 포함하는, 산화물 나노튜브의 제조 방법, 그에 의한 산화물 나노튜브, 및 상기 산화물 나노튜브를 이용한 센서를 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결수단

[0008] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본원의 일 측면은, 전기방사 공정에 의하여 고분자 나노섬유 주형을 형성하고; 상기 고분자 나노섬유 주형 표면에 산화물 박막을 형성하여 고분자 나노섬유 주형/산화물 박막 이중구조 나노섬유를 제조하고; 상기 고분자 나노섬유 주형/산화물 박막 이중구조 나노섬유를 열처리하여 상기 고분자 나노섬유 주형을 제거함으로써 산화물 나노튜브를 형성하는 것을 포함하는, 산화물 나노튜브의 제조 방법을 제공한다.

[0009] 본원의 다른 측면은 상기 제조 방법에 따라 제조된, 산화물 나노튜브를 제공한다.

[0010] 본원의 또 다른 측면은 상기 산화물 나노튜브를 이용하여 제조된 센싱부를 포함하는 나노화학센서를 제공한다.

[0011] 본원의 또 다른 측면은 상기 산화물 나노튜브를 이용하여 제조된 센싱부를 포함하는 나노 화학 센서 및 그의 제조 방법을 제공한다.

효 과

[0012] 본원에 의하면, 고분자 나노섬유 주형 표면에 다양한 박막 형성 공정을 이용하여 산화물 박막을 형성할 수 있으며, 상기 수득된 고분자 나노섬유 주형/산화물 박막을 열처리하여 상기 주형을 제거함으로써 산화물 나노튜브를 형성할 수 있다.

[0013] 상기 고분자 나노섬유 주형의 직경은 상기 전기방사 공정에 사용되는 노즐의 직경을 변화시킴으로써 용이하게 제어되며 이를 통해 상기 산화물 나노튜브의 직경을 조절할 수 있다. 더 나아가 상기 산화물 박막 형성 공정의 수행 횟수를 조절함으로써 상기 산화물 박막 나노튜브의 벽 두께를 균일하고 용이하게 제어할 수 있다.

[0014] 또한 본원의 제조 방법을 통하여 보다 균일한 두께, 화학조성비, 및 형태를 갖는 산화물 나노튜브를 저비용 및 대량으로 제조할 수 있으며, 상기 본원에 따른산화물 나노튜브는 나노튜브 섬유 형태로 제조될 수 있어 종래 나노선, 나노섬유에 비해 부피 대비 표면적 비가 높아, 센서, 전극 등의 용도로 사용할 경우 우수한 특성을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도

록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0016] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0017] 이하, 본원의 산화물 나노튜브의 제조 방법 및 그에 의한 산화물 나노튜브에 대해서 구현예 및 실시예를 도면을 이용하여 자세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 본원의 일 측면에 있어서, 전기방사(Electrospinning) 공정에 의하여 고분자 나노섬유 주형을 형성하고(S100); 상기 고분자 나노섬유 주형 표면에 산화물 박막을 형성하여 고분자 나노섬유 주형/산화물 박막 이중구조 나노섬유를 제조하고(S110); 상기 고분자 나노섬유 주형/산화물 박막 이중구조 나노섬유를 열처리하여 상기 고분자 나노섬유 주형을 제거함으로써 산화물 나노튜브를 형성하는 것(S120)을 포함하는, 산화물 나노튜브의 제조 방법을 제공할 수 있다 (도 1 참조).

[0019] 예시적 구현예들에서, 상기 고분자는 전기방사법을 수행하는 데 있어서 사용되는 당업계에서 알려진 고분자를 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리비닐 알코올(PVA), 나일론 6,6, 폴리아미드 6,6(PA-6,6), 폴리우레탄, 폴리벤즈이미다졸, 폴리카보네이트, 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 폴리유산(polylactic acid = PLA), 폴리에틸렌-co-비닐아세테이트 (PEVA), PEVA/PLA, 폴리메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 콜라겐-PEO, 폴리아닐린(PANI)-PEO 블렌드, 폴리아닐린(PANI/폴리스티렌(PS), 피브로넥틴 관능성을 갖는 실크-유사 폴리머, 폴리비닐카르바졸, 폴리에틸렌 테레프탈레이드(PET), 폴리아크릴산-폴리피렌(PAA-PM), 폴리스티렌(PS), 폴리아미드(PA), 폴리비닐페놀, 폴리비닐 피롤리돈, 염화폴리비닐(PVC), 셀룰로오스 아세테이트(CA), PAA-PM (폴리아크릴산-폴리피렌메탄올), 폴리아크릴아미드, 폴리(알릴아민) (poly(allylamine) = PAAm), 폴리(유산-co-글리코산)(poly(lactic-co-glycolic acid) = PLGA), 콜라겐, 폴리카프로락톤(PCL), 폴리(2-히드록시에틸 메타크릴레이트)(PHEMA), 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 나일론-4,6, 폴리아미드-4,6(PA-4,6), 폴리(페로세닐디메틸실란)(poly(ferrocenyldimethylsilane) = PFDMS), 나일론-6, 폴리아미드-6 (PA-6), 몬트모릴로나이트(montmorillonnite=Mt), 폴리(에틸렌-co-비닐알코올) 비닐 alcohol, 또는, 폴리메타-페닐렌 이소프탈아미드(poly(metha-phenylene isophthalamide) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 예시적 구현예들에서, 상기 고분자 나노섬유 주형의 직경은 상기 전기방사 공정에 사용되는 노즐의 직경을 변화시킴으로써 제어되며 이를 통해 상기 산화물 나노튜브의 직경을 용이하게 조절하는 것일 수 있다.

[0021] 예시적 구현예들에서, 상기 산화물 박막 형성은 원자층 증착법(ALD), 화학증기증착법(CVD), 플라즈마화학기상증착법(PECVD = Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), 유기금속화학증착법(MOCVD = Metal-Organic chemical vapor deposition), 증발법, 스퍼터링(Sputtering), 또는 졸-젤(Sol-Gel) 합성법을 이용하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 산화물 박막 형성 공정의 수행 횟수를 조절함으로써 상기 산화물 박막 나노튜브의 벽 두께를 제어할 수 있다.

[0022] 비제한적 예로서, 상기 산화물 박막 형성은 상기 원자층 증착법에 의하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 이러한 원자층 증착법에 의한 산화물 박막 형성 공정의 수행 횟수를 조절함으로써 상기 산화물 박막 나노튜브의 벽 두께를 초정밀 제어하는 것을 포함할 수 있다 (도 3). 예를 들어, 상기 원자층 증착법에 의한 산화물 박막 형성 공정의 수행 횟수는 50회 이상, 예를 들어 50회 내지 400회일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 예를 들어, 상기 원자층 증착법에 의한 산화물 박막 형성 공정의 수행 온도는 100℃ 이상, 예를 들어 100℃ 이상 내지 300℃ 일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 예를 들어, 상기 원자층 증착법에 의한 산화물 박막 형성 공정의 수행 압력은 통상 원자층 증착법에 사용되는 범위에서 수해될 수 있으며, 예를 들어, 0.1 내지 0.6 torr일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0023] 예시적 구현예들에서, 상기 산화물 박막은 TiO_2, ZnO, SnO_2, MnO_2, MgO, NiO, WO_3, Co_3O_4, Fe_2O_3, In_2O_3, ZrO_2, V_2O_5, CaP, CdS, CdSe, CeO_2, $PbTiO_3$ RuO, SiC, SiO_2, Ta_2O_5, 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 금속 산화물 박막일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0024] 예시적 구현예들에서, 상기 열처리는 상기 고분자 나노섬유 주형이 제거되기에 충분한 온도 및 시간에서 적절히

수행할 수 있으며, 예를 들어, 400℃ 이상의 온도에서 30 분 이상, 예를 들어, 30 분 이상 내지 48 시간 동안 수행하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 상기 열처리 과정은 기존 산화물 나노튜브 제조 방법이 갖는 주형 제거 전, 통상적인 물리적 폴리싱 과정이나 주형의 표면처리 과정을 배제할 수 있게 하는 장점이 있다.

[0026] 도 4는 본원의 구현예에 따라 제조 공정에 따른 산화물 나노튜브의 형성 과정을 보여 주는 개략도이다. 이를 참조하면 본원의 구현예에 따른 전기방사 공정에 의한 고분자 주형을 형성하고(왼쪽), 상기 고분자 나노섬유 주형 표면에 산화물 박막을 형성하여 고분자 나노섬유 주형/산화물 박막 이중구조 나노섬유를 제조하고(중간), 상기 고분자 나노섬유 주형/산화물 박막 이중구조 나노섬유를 열처리하여 상기 고분자 나노섬유 주형을 제거함으로써 완성된 산화물 나노튜브(오른쪽)를 확인할 수 있다.

[0027] 상기 제조 방법에 의해 제조된 산화물 나노튜브는 종래 나노선, 나노섬유에 비해 부피 대비 표면적 비가 높아 센서 등의 용도로 사용할 경우 우수한 특성을 제공할 수 있다.

[0028] 여기서 본원의 산화물 나노튜브 및 이를 이용한 나노 화학 센서를 제조하기 위한 제조 방법에 대해 보다 자세히 살펴 보면 다음과 같다.

[0029] **1. 전기방사 공정에 의한 고분자 나노섬유 주형 제조**

[0030] 도 2는 본원의 구현예에 따른 전기방사 공정의 원리 및 전기방사 장치를 보여 주는 개략도이다.

[0031] 전기방사 공정은 수 kV 이상의 고전압에 의한 정전기력(electrostatic force)에 의해 고분자 용액 혹은 고분자 용융체가 저장소(reservoir)의 노즐(nozzle)을 통해 접지되어 있는 목적 기판(collector, target substrate)으로 이동하면서 섬유 형태의 나노선(nanowire)을 제조하는 방법이다. 즉 외부에서 가해진 전기장이 고분자 용액의 표면에서 발생하는 표면 장력(surface tension)보다 커질 때 액체 분사물을 방출하게 되는 원리를 이용한 것이다. 외부에 전기장이 인가될 때 공기층과 용액의 계면에 전하 또는 쌍극자 배향이 유도되는데, 전하 또는 쌍극자 반발로 인하여 상기 표면 장력과 반대되는 힘이 발생된다. 이 때 특정 임계 전압(critical voltage)의 전기장 세기에서 반발 정전기력이 주입기(syringe pump)의 압력 및 고분자 용액의 표면 장력[고분자 용액이 금속 바늘 끝(tip)에 점성(viscosity)에 의해 반구형(hemispherical)으로 형성됨]을 극복하게 되면, 테일러 콘(Taylor cone)에서 전하를 띄는 고분자 액체 분사물(jet)이 발생한다. 상기 분사물은 점도가 낮은 용액의 경우 표면 장력으로 인해 미세방울로 붕괴되고, 점도가 높은 용액의 경우 붕괴되지 않고 접지된 목적 기판으로 이동하게 된다. 이 때 분출물이 공기 중을 지나면서 용매는 증발하게 되고 표면에 전하가 밀집되면서 전하 반발력에 의해 더욱 얇은 섬유로 형성되며, 이를 고분자 나노섬유 주형으로 사용할 수 있다(도 4 왼쪽 도면 참조).

[0032] 구체적으로, 도 2를 참고하여 설명하면, 점성을 갖는 고분자 방사 용액을 주사기에 로딩하고 상기 주사기를 실리콘 웨이퍼, 알루미늄, 석영 등의 기판 상에 설정된 높이로 주사기를 위치시킨다. 이 때, 주사기의 바늘과 상기 기판은 소정의 각도를 이룰 수 있다. 예를 들어, 주사기와 기판 간의 거리는 10 내지 50㎝를 이룰 수 있으며, 주사기의 바늘과 도전성 기판은 10 내지 40° 의 각도를 이룰 수 있으나, 각각 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 다음, 상기 고분자 방사 용액을 상기 기판에 방사한다.

[0034] 구체적으로, 주사기의 바늘에 소정의 양전압을 인가하고 상기 기판에 소정의 음전압을 인가하여 상기 기판 상에 전기 방사(electrospin)된 네트워크 구조체 형태의 고분자 나노섬유 주형을 형성한다. 예를 들어, 바늘에 인가되는 양전압은 5 내지 50kV 일 수 있으며, 상기 기판에 인가되는 음전압은, 예를 들어, 5 내지 50 kV 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 기판에 대한 방사 용액의 피딩율(feeding rate)는, 예를 들어, 0.1 내지 0.5 mL/h 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] **2. 산화물 박막의 형성**

[0036] 도 3은 본원의 구현예에 따른 산화물 박막의 형성 과정을 보여주는 것으로서, 비제한적 예로서, 원자층 증착법에 의한 산화물 박막의 형성 원리를 보여 주는 개략도이다. 상기 원자층 증착법은 반도체 제조 공정 중 화학적 흡착(chemisorption)하는 단원자 층의 현상을 이용한 나노박막 증착 기술이다.

[0037] 보다 상세하게는, 산화물 박막의 형성은, 원자층 증착법을 위한 챔버 내에서 상기 고분자 주형 표면에 금속 전

구체와 산소 전구체를 개별적으로 분리하여 공급함으로써 상기 고분자 주형의 표면 반응에 의하여 주도적으로 산화물 박막을 원자층 단위로 형성할 수 있다. 상기 금속 산화물의 전구체는 당업계에서 원자층 증착법에 의한 산화물 박막 형성에 있어서 일반적으로 사용되는 금속 산화물의 전구체 화합물을 사용할 수 있다.

[0038] 상기 금속 전구체 및 상기 산소 전구체의 엄격한 분리를 위하여 각 전구체의 공급 사이에 N_2 또는 Ar 등 불활성 기체로 퍼지(purge)공정을 수행할 수 있다. 예를 들어, 상기 산화물 박막이 산화아연인 경우, 아연 소스로서는 아연 전구체인 디에틸아연($Zn(C_2H_5)_2$, DEZn)를 공급하고(도 3a) 퍼지(purge) 공정(도 3b)을 수행한 후, 산소 소스로서 산소 전구체인 H_2O를 공급하고(도 3c), 이후 퍼지 공정을 다시 수행함으로써 산화아연 층을 형성할 수 있다. 이러한 수행 횟수(사이클) 등을 적절히 조절하여 수행함으로써 상기 산화물 나노튜브의 두께를 정밀하게 제어할 수 있다.

[0039] 상기 원자층 증착법은 전술한 바와 같이 목적 기판의 표면에서 원자의 흡착과 치환을 번갈아 진행함으로써 원자층 두께의 초미세 층간(layer-by-layer) 증착이 가능하고, 금속 산화물 박막을 최대한 얇게 쌓을 수 있으며, 화학 기상 증착법(CVD)보다 낮은 온도(500℃ 이하)에서 수행할 수 있다.

[0040] 본원은 상기 원자층 증착법을 이용하여 상기 고분자 나노섬유 주형 표면에 고분자 나노섬유 주형/산화물 박막 이중구조 나노섬유를 형성할 수 있다 (도 4 중간 도면 참조).

[0041] **3. 열처리 공정에 의한 주형 제거**

[0042] 본원은 전술한 전기방사 공정 및 원자층 증착법을 이용하여 형성된 고분자 나노섬유 주형/산화물 박막 이중구조 나노섬유를 열처리함으로써 상기 고분자 나노섬유 주형을 제거할 수 있다.

[0043] 상기 열처리 공정은 상기 고분자 나노섬유 주형이 제거되기에 충분한 온도 및 시간에서 적절히 수행할 수 있으며, 예를 들어, 400℃ 이상의 온도에서 30 분 이상, 예를 들어, 30 분 이상 내지 48 시간 동안 수행하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 상기 열처리 공정을 통하여 상기 고분자 나노섬유 주형을 제거함으로써 나노튜브 형태의 산화물 나노섬유 또는 산화물 나노튜브 섬유를 완성할 수 있다(도 4 오른쪽 도면 참조).

[0045] **4. 본원에 따른 전기방사 공정에 의한 고분자 나노섬유 주형 및 박막 형성법을 이용하여 제조되는 산화물 나노튜브**

[0046] 본원에 있어서, 전기방사 공정을 이용하여 고분자 나노섬유 주형을 제조하고, 이에 원자층 증착법 등을 포함한 다양한 박막 형성법을 이용하여 고분자 나노섬유 주형/산화물 박막 이중구조 나노섬유를 형성하는 것을 포함하는, 산화물 나노튜브를 제조하는 공정은 특유한 장점을 가진다.

[0047] 상기 전기방사법은, 첫째로 광범위한 고분자 소재를 적용할 수 있고, 매우 적은 양의 고분자 용액으로도 방사할 수 있다. 둘째로, 고분자, 산화물, 세라믹스, 복합재료 등 다양한 재료의 나노선을 용이하게 형성할 수 있으며, 이에 따라 제조된 시편은 높은 재현성을 보인다. 셋째로, 다른 제조 방법에 비하여 나노선의 제조가 간단하고 저렴하다. 넷째, 나노섬유(나노선)의 직경 제어가 가능하다.

[0048] 비제한적 예로서, 상기 원자층 증착법은 첫째로 저온에서 기상의 표면 반응을 사용하는 것이어서 사용하는 전구체에 따른 선택적 증착을 가능하게 한다. 둘째로, 비교적 균일한 화학조성비를 갖는 박막을 실현할 수 있다. 상기 원자층 증착은 순차적인 표면 포화 반응을 사용하므로 금속 전구체 및 산화제의 몰 비율을 일정하게 유지하게 하여 화학 조성이 균일한 박막을 형성할 수 있다. 그리고 증착 온도에 따라 1 Å 이하로 제어될 수 있기 때문에 균일하게 두께가 조절된 나노튜브를 용이하게 얻을 수 있다. 셋째로, 이렇게 얻어지는 박막의 두께는 외부의 입력 프로그램에 따라 1 Å 이하로 제어될 수 있기 때문에 나노튜브 벽 두께의 초정밀 제어가 가능하다. 이외에도 본 발명은 고분자 주형 표면에 산화물 박막이 직접적으로 증착되므로 원자층 증착법이 갖는 장점인 우수한 도포성, 대량생산 등 모든 장점을 동시에 가질 수 있다.

[0049] 본 발명의 또 다른 측면에 있어서, 상기 본원의 제조 방법에 의해 제조된 산화물 나노튜브는를 이용하여 제조된

센싱부를 포함하는 나노 화학 센서 등의 센서 및 그의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0050] 예시적 구현예들에 있어서, 상기 센서는 하기를 포함할 수 있다:

[0051] 기판;

[0052] 상기 본원의 제조 방법에 의해 제조된 산화물 나노튜브를 포함하는 센싱부(sensing part); 및

[0053] 상기 센싱부 상에 서로 이격되어 있는 두 개의 전극층.

[0054] 예시적 구현예들에 있어서, 상기 센싱부에 있어서 상기 산화물 나노튜브가 네트워크 (network) 형태로 되어 있는 것일 수 있다 (도 4).

[0055] 예시적 구현예들에 있어서, 상기 센서는 하기를 포함하는 제조 방법에 의하여 제조될 수 있다:

[0056] 기판을 마련하는 단계,

[0057] 기판 상에 전기방사(electrospinning) 공정에 의하여 고분자 나노섬유 주형(template)을 형성하고;

[0058] 상기 고분자 나노섬유 주형 표면에 산화물 박막을 형성하여 고분자 나노섬유 주형/산화물 박막 이중구조 나노섬유를 제조하고;

[0059] 상기 고분자 나노섬유 주형/산화물 박막 이중구조 나노섬유를 열처리하여 상기 고분자 나노섬유 주형을 제거함으로써 산화물 나노튜브를 형성하여, 상기 산화물 나노튜브를 포함하는 센싱부(sensing part)를 형성하고;

[0060] 상기 센싱부의 상기 산화물 나노튜브 상에 서로 이격되어 있는 두 개의 전극층을 형성함.

[0061] 상기 기판은 실리콘(Si) 웨이퍼, 알루미늄 기판 등의 금속 도전성 기판 또는 석영 기판, 산화물 기판 등의 절연성 기판으로 형성될 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0062] 예시적 구현예들에 있어서, 상기 산화물 박막 형성은 원자층 증착법(atomic layer deposition), CVD, MOCVD, 증발법, 스퍼터링, 졸-젤법 등의 방법을 이용하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0063] 예시적 구현예들에 있어서, 상기 전극층은 전극 제조에 일반적으로 사용되는 방법을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 스퍼터링, 증발(Evaporation) 방법에 의하여 Au, Pt, Ag, Ti 또는 이들의 조합, 및 Ni를 순차적으로 증착하여 이중층을 포함하는 전극층이 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0064] 예시적 구현예들에 있어서, 상기 기판 상에 상기 센싱부를 형성하기 전에 절연층을 형성하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0065] 이하, 도면을 참조하여 본 발명에 따른 구현예를 보다 구체적으로 설명한다.

[0066] 도 10은 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 산화물 나노튜브를 이용하여 제조되는 센싱부를 포함하는 나노 화학 센서를 나타낸 도면이다.

[0067] 도 10에 도시된 바와 같이, 화학 센서는 기판(100), 절연층(110), 센싱부(200) 및 전극층(300)을 포함한다.

[0068] 기판(100)은 실리콘(Si) 웨이퍼, 알루미늄 기판 등의 금속 도전성 기판 또는 석영 기판, 산화물 기판 등의 절연성 기판으로 형성될 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0069] 전극층(300)은 상기 산화물 나노튜브 네트워크 상에 위치하고 있다. 전극층(300)은 일 부분(310)과 다른 부분(320)이 상호 이격되어 있으며, 일 부분(310)과 다른 부분(320) 각각은 센싱부(200)인 코어-쉘 나노섬유 네트워크 구조체와 연결되어 있다. 전극층(300)은 Ni/Au 복합층과 같이, 복수개의 도전층이 적층되어 있는 복합층으로서 형성될 수 있다. 전극층(300)은 스퍼터링, 증발(Evaporation) 방법을 통해 센싱부(200)인 상기 산화물 나노튜브 네트워크 상에 형성된다.

[0070] 절연층(110)은 실리콘 옥사이드, 실리콘 다이옥사이드, 질화 실리콘, 폴리머 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 기판(100)이 절연성일 경우, 절연층(110)은 형성되지 않을 수 있다.

[0071] 센싱부(200)는 상기 본원의 제조 방법에 의해 제조된 산화물 나노튜브를 이용하여 제조되며, 예를 들어, 상기 센싱부에 있어서 상기 산화물 나노튜브가 네트워크 (fiber network) 형태로 되어 있는 것일 수 있다 (도 4, 도 10).

[0072] 도 11을 참조하면, ZnO, SnO_2, TiO_2 등과 같은 금속 산화물을 이용한 반도체형 화학센서의 화학종 (chemical species) 탐지 기본원리는 화학종 성분과 반도체 표면의 화학적인 상호작용에 의해 반도체 표면의 전도전자의 밀도변화를 이용하는 것이다. 보편적으로 사용하는 n형 반도체형 화학센서를 예로 들면, 산화성 화학종과 환원성 화학종에 노출되었을 때 간단히 다음과 같은 메커니즘으로 설명될 수 있습니다. 산화성 가스인 O_2분자가 흡착되면서 Zn의 페르미 준위와 가전자대 사이에 새로운 에너지 준위가 형성됩니다. 이러한 페르미 준위보다 낮은 준위의 형성으로 ZnO의 전도대에서 O_2 쪽으로 전자의 재분배가 일어나게 되며, 그 결과 O_2는 전자를 얻어 O^{2-}, O^- 형태의 음전하를 띄게 된다. 동시에 ZnO의 표면층에서는 전자가 감소하므로 도너(donor)가 양(positive)으로 대전되면서 내부에서 바깥쪽을 향해 전계가 형성되는데 이는 ZnO 내부에서 전자의 이동을 방해하는 작용을 하게 된다. 전계 강도는 이동한 전자의 양에 비례하며, 어떠한 임계강도에 도달하게 되면 전자의 이동은 저지되고 평형 상태가 됩니다. 이러한 평형 상태에서는 ZnO 표면층의 페르미 준위와 O_2의 전자 준위가 일치하게 되어 더 이상 전자의 이동은 일어나지 않게 됩니다. 결국 표면층의 전도대, 가전자대, 도너준위가 모두 위쪽으로 휜 밴드 구조가 되고 표면층의 휘어진 밴드 부분은 공핍영역을 이루게 되는 이를 Debye 길이라고 합니다. 반면에, H_2, CO 등과 같은 환원성 가스가 금속 산화물 반도체 표면에 흡착되면 흡착종의 전자 에너지 준위가 반도체의 페르미 준위보다 높은 위치에 있게 된다. 따라서, 기체의 흡착에 의해 기체 분자에서 반도체 쪽으로 전자가 이동하여 흡착종은 전자를 상실하고 양으로 대전하게 된고 장벽의 높이가 감소하거나 사라져 오히려 전도도의 증가로 인한 저항이 감소하게 됩니다. 이처럼, 금속 산화물을 튜브 구조로 합성하였을 경우, 그림에서 보이는 것과 같이 튜브의 바깥쪽 표면과 안쪽 표면(중공의 표면)에서 동시에 반응이 일어나기 때문에 가스에 따른 감응특성이 훨씬 더 향상될 수 있다.

[0073] 이하, 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하지만, 본원은 하기 실시예들에 한정되지 않는다.

실 시 예

[0074] **1. 고분자 주형 방사 용액의 제조**

[0075] 산화물 나노튜브를 제조하기 위하여 고분자 나노섬유 주형의 전구체로서 폴리비닐 알코올(폴리비닐 acohol, PVA, Mw ~80,000g/mol)을 사용하였으며 용매로는 증류수(distilled water)를 사용하였다. 점성을 가진 PVA 방사 용액을 제조하기 위해 PVA 및 증류수를 중량비로 혼합하여 5wt%~15wt%로 조절한 후, 약 65~70℃에서 4시간 동안 교반하여, 점성의 PVA 방사용액 20 g을 준비하였다.

[0076] **2. 전기방사 공정: 고분자 나노섬유 주형의 제조**

[0077] 전기방사 공정을 위해 위에서 준비한 상기 PVA 용액을 용량이 15 m인 유리 주사기에 주입시켰다. 방사 노즐은 21 게이지(guage), 노즐의 길이는 약 1 cm의 스테인리스강 재질의 바늘을 사용하였고, 집적판(colletor)에 대한 방사 각도는 25°를 유지하였다. 실린지 펌프(syringe pump, KDS-200)을 사용하여 0.1ml/h의 일정한 유량의 방사용액을 흘러주었다. DC 전원 공급 장치를 이용하여 유리 주사기 끝의 바늘에 15 kV의 (+)전압을 인가하였고, 집적판으로 사용한 알루미늄 판금에는 10 kV의 (-)전압을 인가하였다. 주사기 바늘과 알루미늄 판금과의 방사거리를 20 cm로 고정시켜, 1.25 kV/cm의 전기장을 형성시켰다. 상기 알루미늄 판금 상에 기판을 부착시켜 전기방사된 고분자 나노섬유 주형을 포집하였다.

[0078] **3. 원자층 증착법: 고분자 나노섬유 주형/ZnO박막으로 형성된 이중구조 나노섬유 제조**

[0079] ZnO 나노튜브를 형성하기 위해 Zn 전구체로서 디에틸아연($Zn(C_2H_5)_2$, DEZn)을 사용하였고, 산소(O) 전구체로서 H_2O를 사용하였다. 원자층 증착 공정은 반응기 내부의 온도를 150℃, 압력은 0.3 torr 하에서 수행하였다. 또한, 원자층 증착을 위한 각 원소에 대한 펄스(pulse) 길이는 DEZn 주입 시 0.15 초, 질소 퍼징(purging) 시 3

초, H_2O 주입 시 0.2 초, 질소 퍼징 시 3 초 간격으로 수행하였으며, 수행 횟수(사이클)는 50 회 내지 400 회까지 실시하였다. 본 제조 과정에 의해 고분자 주형 (PVA)/산화물 박막(ZnO)으로 형성된 이중구조 나노섬유가 형성되었다(도 5 참조).

[0080] **4. 열처리: ZnO 나노튜브 제조**

[0081] 고분자 나노섬유 주형/산화물 박막으로 형성된 이중구조 나노섬유를 400℃ 이상에서 승온 온도 2℃/min로 상승시키고, 유지 시간은 30분 내지 48시간 동안 실시하여 상기 고분자 나노섬유 주형을 제거함으로써 ZnO 산화물 나노튜브를 완성하였다(도 6 및 도 9 참조).

[0082] 도 7은 본원의 실시예에 따른 다양한 수행 횟수(250 사이클 내지 800 사이클)를 갖는 원자층 증착법에 의해 제조된 산화물 나노튜브를 보여 주는 사진이고, 도 8은 본원의 실시예에 따른 다양한 열처리 온도(400℃ 내지 800℃)에 따라 제조된 ZnO 나노튜브를 보여 주는 SEM사진이다.

[0083] **5. 상기 제조된 ZnO 나노튜브를 이용하여 제조된 센싱부를 포함하는 나노 화학 센서**

[0084] Si 기판 상에 상기 실시예에 기재된 나노튜브 제조방법을 이용하여 ZnO 나노튜브의 네트워크를 형성하여 센싱부를 형성하였으며, 상기 센싱부의 양 말단에 전극층을 형성하였다. 즉, 전극층은 Ni(200 nm 이하)/Au(50 nm 이하)의 이중층으로 구성되는 복합층으로서 형성하였으며, 복합층은 순차적으로 ZnO 나노튜브의 네트워크 상에 증착하여 나노 화학 센서를 제조하였다. 이렇게 형성된 상기 ZnO 나노튜브의 네트워크는 센싱부로서 기능한다.

[0085] 상기 제조된 화학 센서에서 ZnO 나노튜브의 네트워크를 포함하는 센싱부를 구비한 화학 센서의 특성을 화학종으로서 산소 및 CO를 선택하여 전류-전압(I-V) 측정 시스템을 갖춘 진공 챔버 내에서 테스트하였다.

[0086] 도 12는 온도 573K, 2.11×10^{-6} - 1.99×10^{3} atm의 다양한 O_2 진공 압력에서의 ZnO 나노튜브를 이용하여 제조된 상기 센서에 대하여 I-V 측정의 결과를 나타낸다. 도 12에서 보는 바와 같이, 전도도를 나타내는 기울기는 거의 선형적이며 (O_2 압력의 증가에 따라 변함), 이는 나노튜브와 전극층 사이의 좋은 옴(ohm) 접촉이 이루어졌음을 나타낸다. 일반적으로 다음 식에 따르면 반도체 산화물 센서에서의 전도도는 O_2 압력에 강하게 좌우 됨을 보여준다.

[0087] $$s = A \exp(-E_A/KT) P_{02}^{1/m}$$

[0088] s 는 전기전도도, E_A 는 결정립 주위의 원자확산을 위한 활동에너지, A는 앞지수 인자, K는 가스상수, 그리고 T는 절대온도 이다.

[0089] 도 12의 삽입된 그래프는 ZnO 나노튜브 및 비교예로서 ZnO 나노섬유를 각각 이용하여 제조된 센서에 대한 Log s 대 Log P_{02} 의 그래프이다. 나노섬유와 나노튜브의 기울기 -1/1.41, -1/5.23은 m = -1.41, -5.23 임을 각각 나타낸다. 이는 여러 조건의 O_2 압력에서 나노섬유와 나노튜브는 n-type 전도가 이루어졌음을 제안한다. m 값은 센싱 메커니즘과 관련된 주요 결함들에 기인한다. P-type 전도의 경우 m 은 양의 값이다. 이와 달리, n-type 전도는 m 값이 음의 값이다.

[0090] 이상과 같이, ZnO 나노섬유에 비해 ZnO 나노튜브를 이용하여 제조된 센서는 산소 압력 및 농도에 따른 결과를 볼 때 매우 우수한 감응특성을 보여주고 있다. 이는 앞에서 제시한 것과 같이 나노구조물의 내외부에서의 전도도의 거동이 합산되어 진행되는것으로 매우 우수한 감응 특성을 보여준다.

[0091] 또한 도 13에서 알 수 있듯이 CO 가스에 대해서도 ZnO 나노섬유에 비해 ZnO 나노튜브를 이용하여 제조된 센서는 매우 우수한 감응 특성을 보여주고 있다.

[0092] 이상, 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

도면의 간단한 설명

[0093] 도 1은 본원의 구현예에 따른 산화물 나노튜브의 제조 방법을 보여 주는 순서도이고,

[0094] 도 2는 본원의 구현예에 따른 전기방사 공정의 원리 및 전기방사 장치를 보여 주는 개략도이고,

[0095] 도 3은 본원의 구현예에 따른 원자층 증착법의 원리를 보여 주는 개략도이고,

[0096] 도 4는 본원의 구현예에 따라 제조 공정에 따른 산화물 나노튜브의 형성 과정을 보여 주는 개략도이고,

[0097] 도 5는 본원의 실시예에 따른 PVA 고분자 주형/ZnO 산화물 박막 이중구조 나노섬유를 보여 주는 SEM 사진이고,

[0098] 도 6은 본원의 실시예에 따른 산화물 나노튜브로서 ZnO 나노튜브(왼쪽) 및 TiO_2 나노튜브(오른쪽)을 보여 주는 사진이고,

[0099] 도 7은 본원의 실시예에 따른 다양한 수행 횟수를 갖는 원자층 증착법에 의해 제조된 산화물 나노튜브를 보여 주는 사진이고,

[0100] 도 8은 본원의 실시예에 따른 다양한 열처리 온도에 따라 제조된 산화물 나노튜브를 보여 주는 사진이며,

[0101] 도 9는 본원의 실시예에 따른 다양한 열처리 시간에 따라 제조된 산화물 나노튜브를 보여 주는 사진이다.

[0102] 도 10은 본원의 구현예에 따른 산화물 나노튜브를 이용하여 제조된 센싱부를 포함하는 나노 화학 센서의 개략도이다.

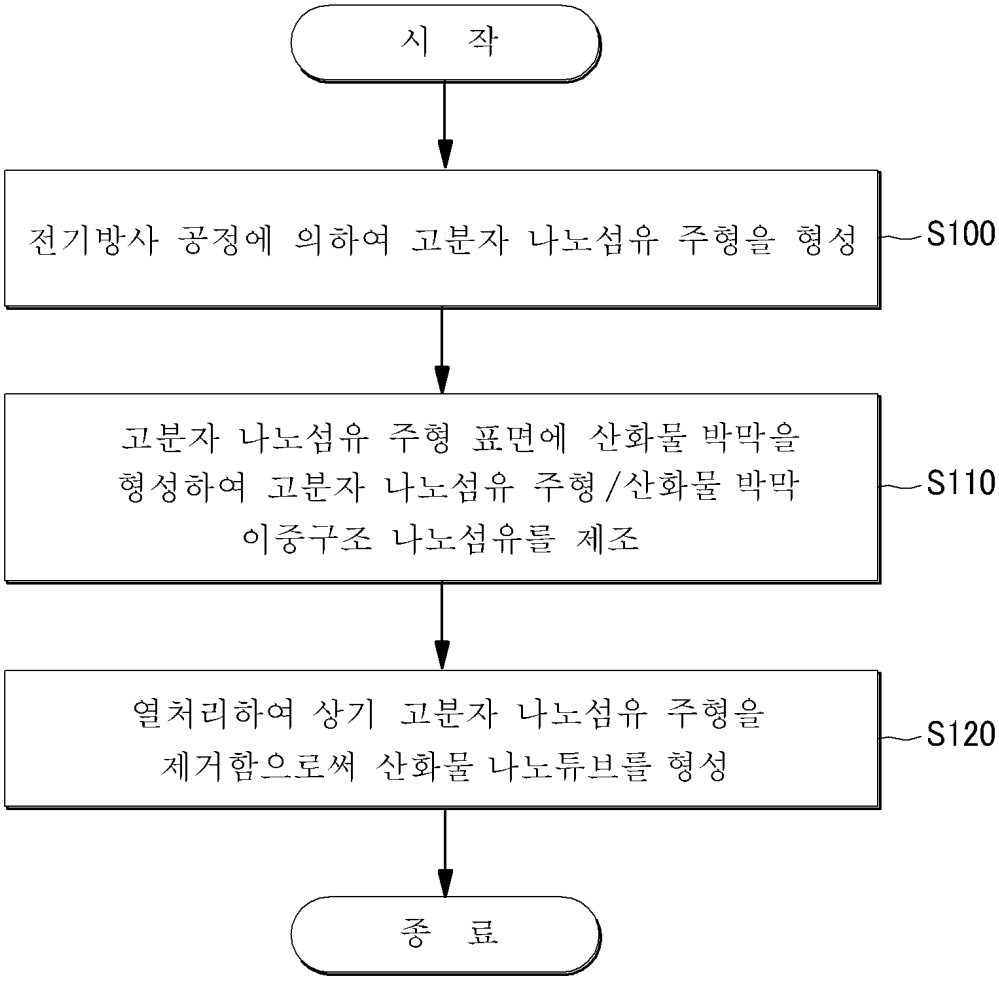
[0103] 도 11은 본원의 구현예에 따른 나노 화학 센서에 있어서 센싱부에 포함되는 ZnO 나노튜브의 산소, CO 등의 센싱 원리를 보여주는 개략도이다 (ZnO 나노섬유는 비교예임).

[0104] 도 12는 본원의 실시예에 따른 나노 화학 센서에 있어서 센싱부에 포함되는 ZnO 나노튜브의 산소 센싱 원리를 보여주는 개략도이다 (ZnO 나노섬유는 비교예임).

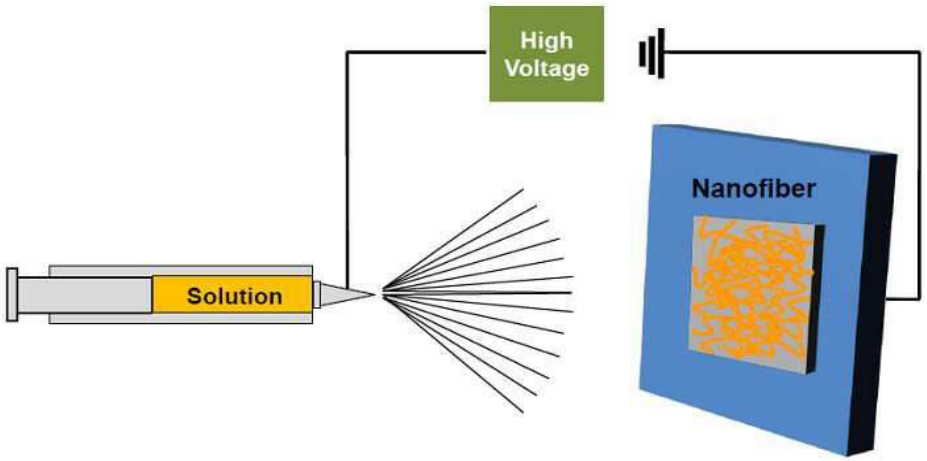
[0105] 도 13은 본원의 실시예에 따른 나노 화학 센서에 있어서 센싱부에 포함되는 ZnO 나노튜브의 CO 센싱 원리를 보여주는 개략도이다 (ZnO 나노섬유는 비교예임).

도면

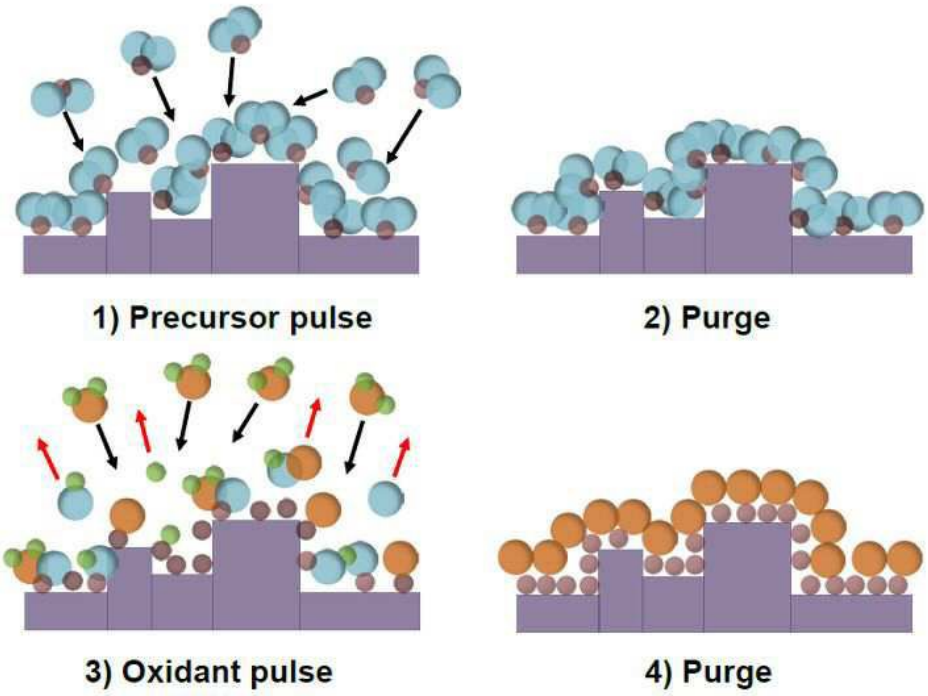
도면1


시 작
전기방사 공정에 의하여 고분자 나노섬유 주형을 형성
S100
고분자 나노섬유 주형 표면에 산화물 박막을 형성하여 고분자 나노섬유 주형/산화물 박막 이중구조 나노섬유를 제조
S110
열처리하여 상기 고분자 나노섬유 주형을 제거함으로써 산화물 나노튜브를 형성
S120
종 료

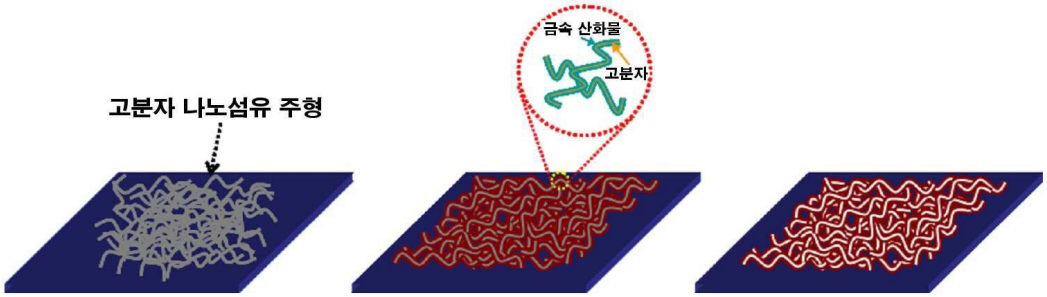
도면2


High
Voltage
Nanofiber
Solution

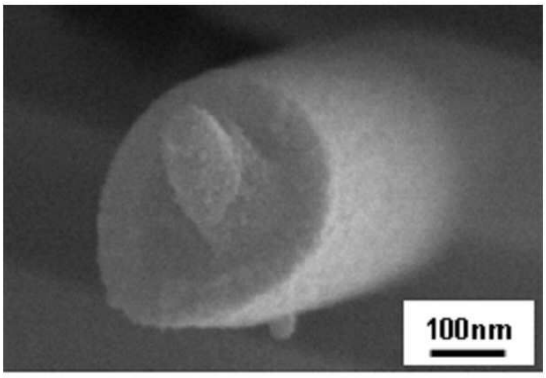
도면3

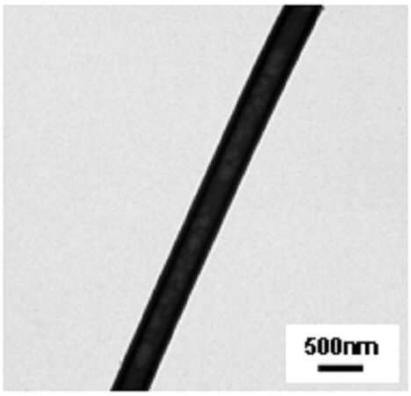

1) Precursor pulse
2) Purge
3) Oxidant pulse
4) Purge

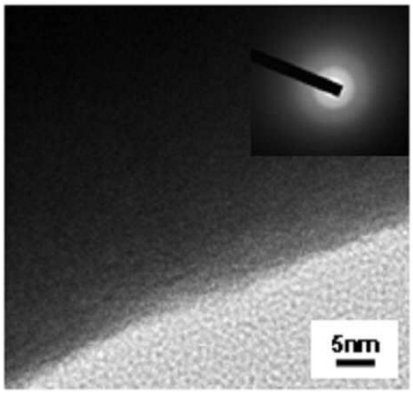
도면4



도면5

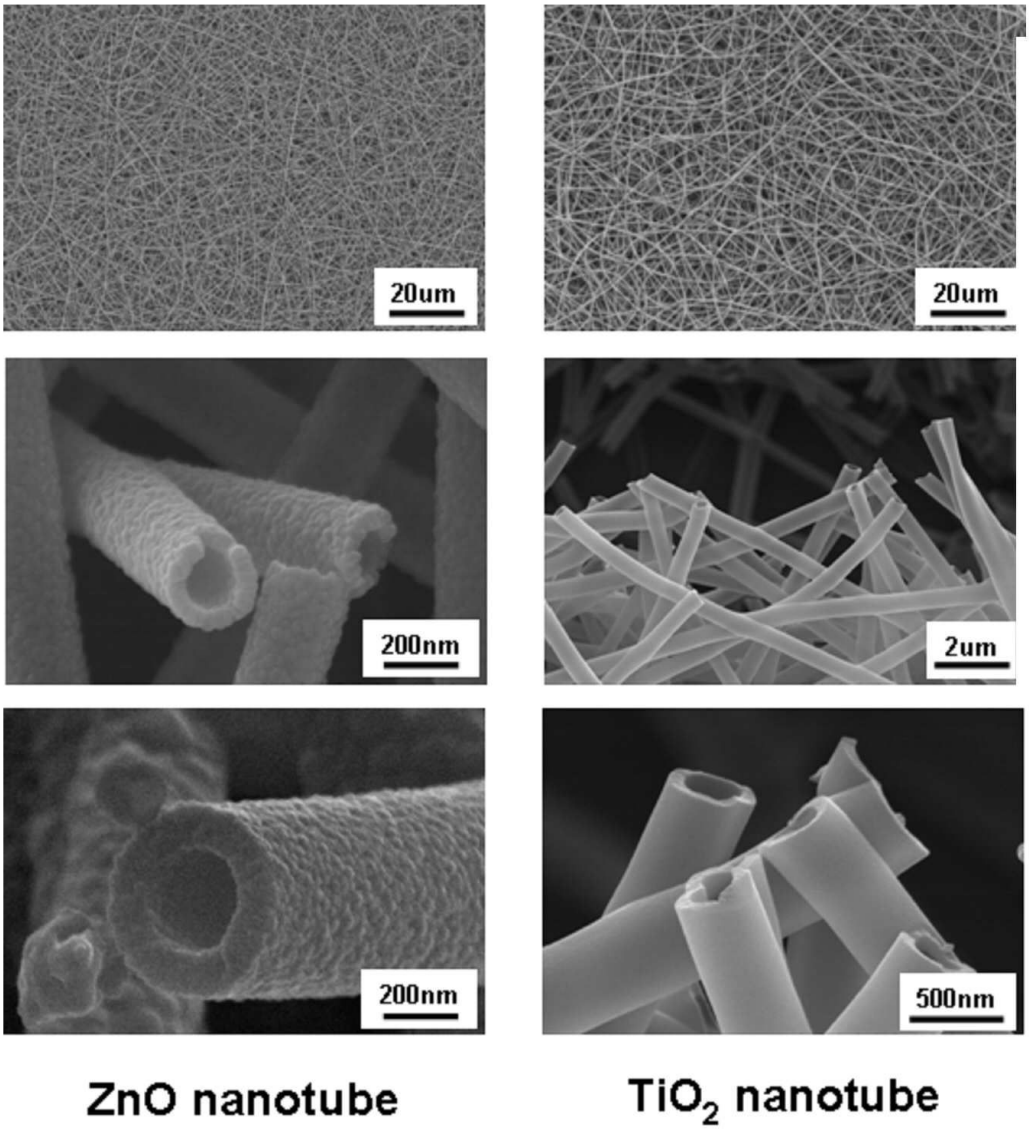




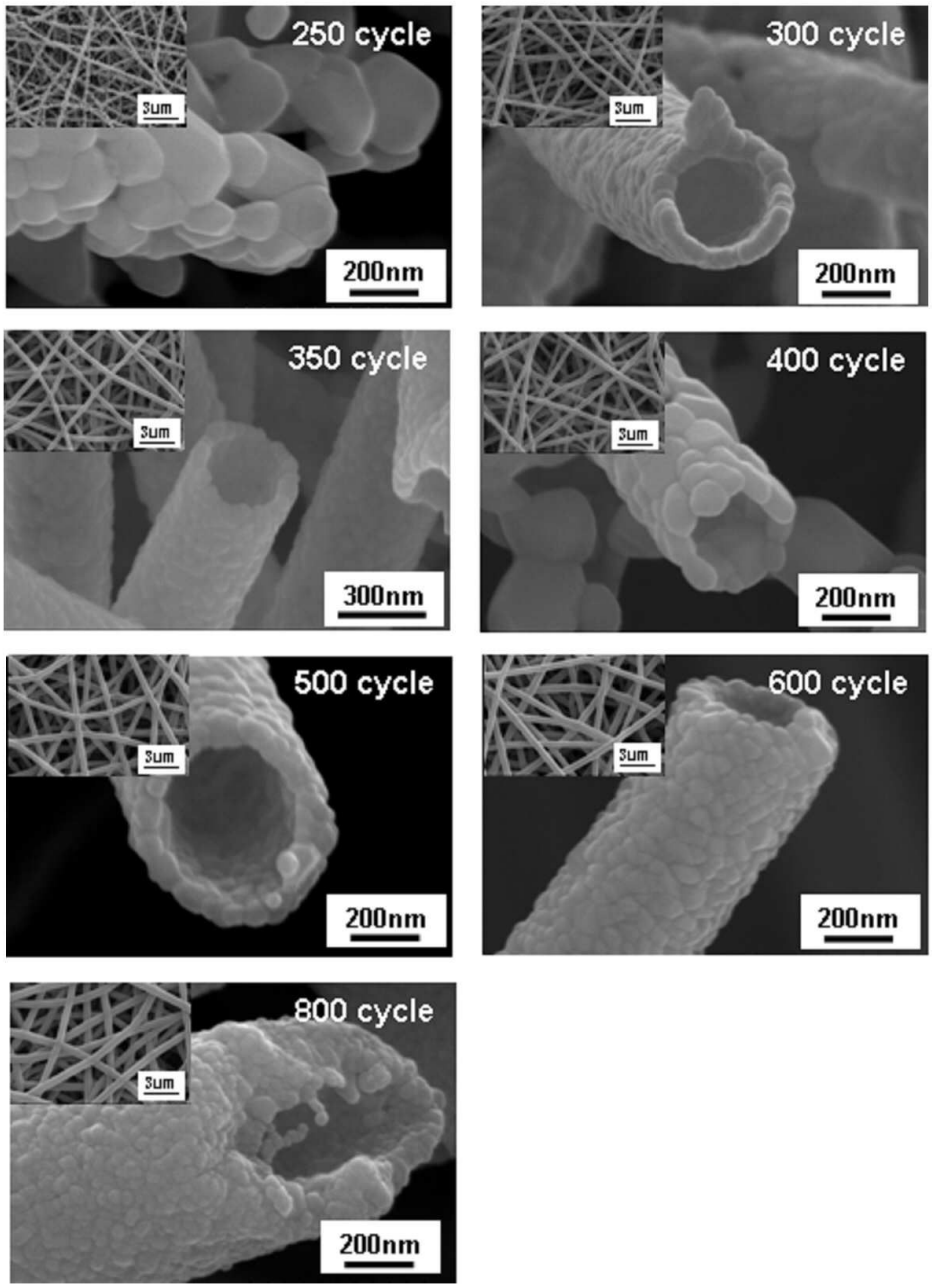


PVA-ZnO nanofiber

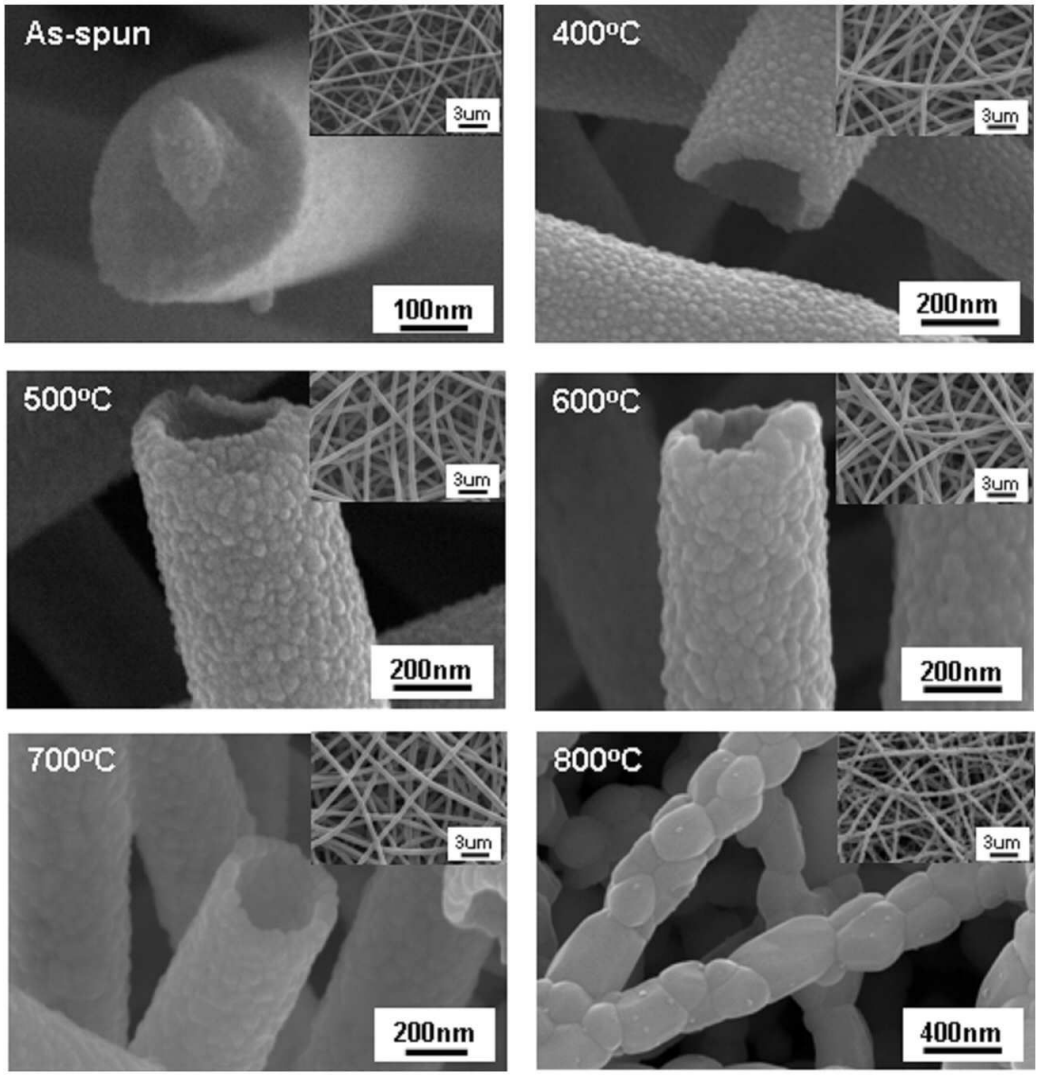
도면6



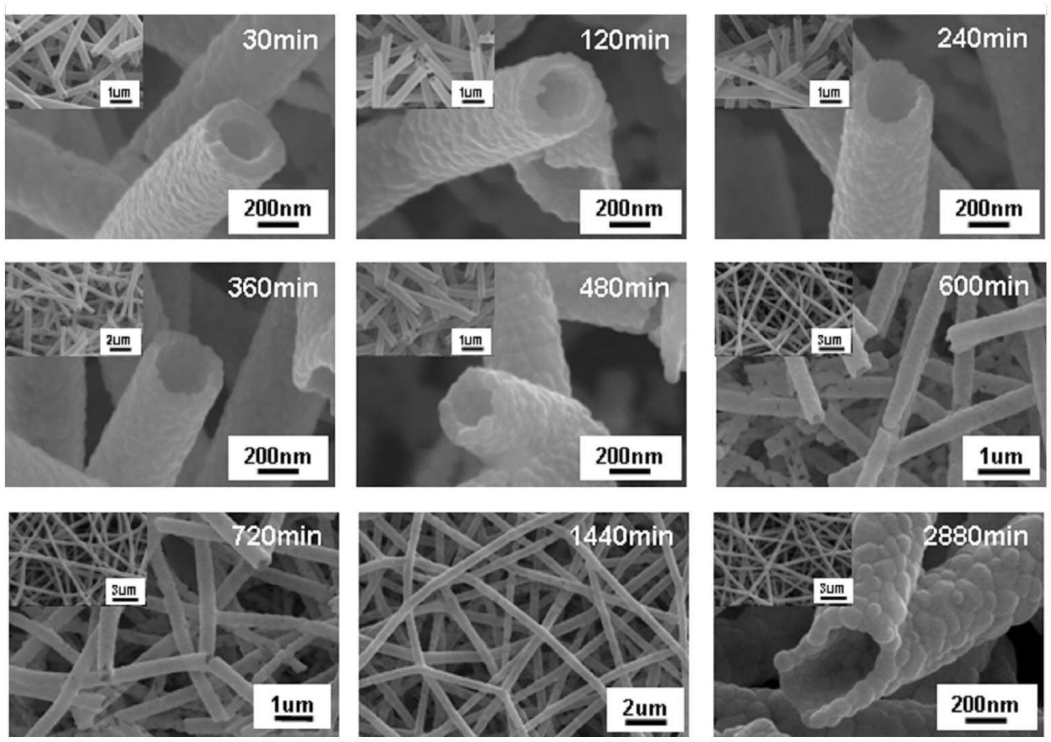
도면7


250 cycle
3um
200nm
300 cycle
3um
200nm
350 cycle
3um
300nm
400 cycle
3um
200nm
500 cycle
3um
200nm
600 cycle
3um
200nm
800 cycle
3um
200nm

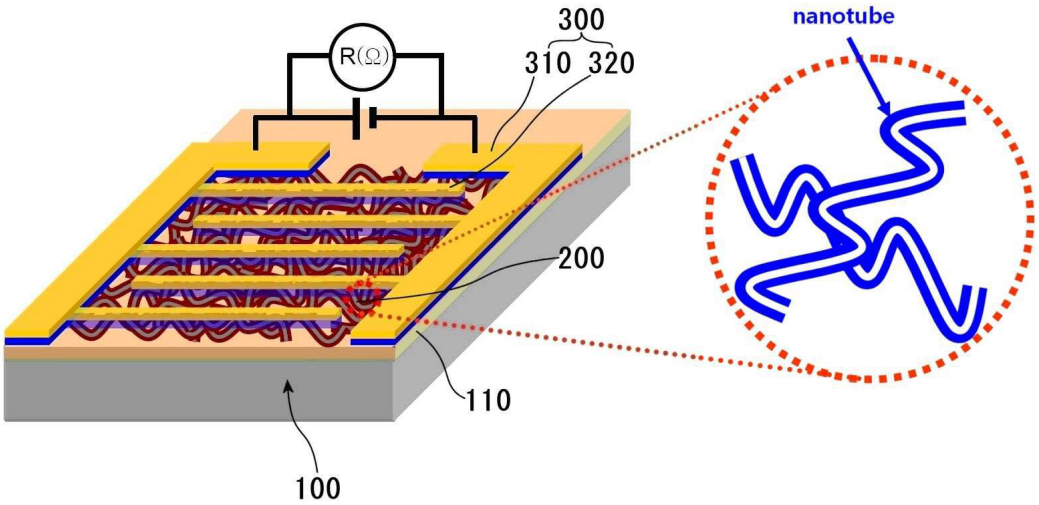
도면8


As-spun
3um
100nm
400°C
3um
200nm
500°C
3um
200nm
600°C
3um
200nm
700°C
3um
200nm
800°C
3um
400nm

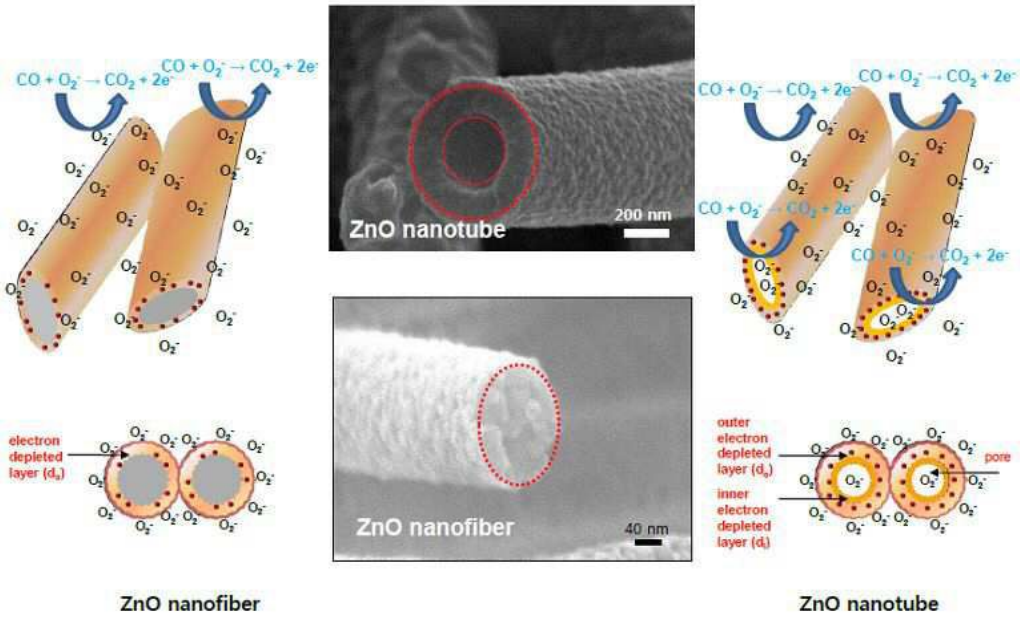
도면9


30min
1um
200nm
120min
1um
200nm
240min
1um
200nm
360min
2um
200nm
480min
1um
200nm
600min
3um
1um
720min
3um
1um
1440min
2um
2880min
3um
200nm

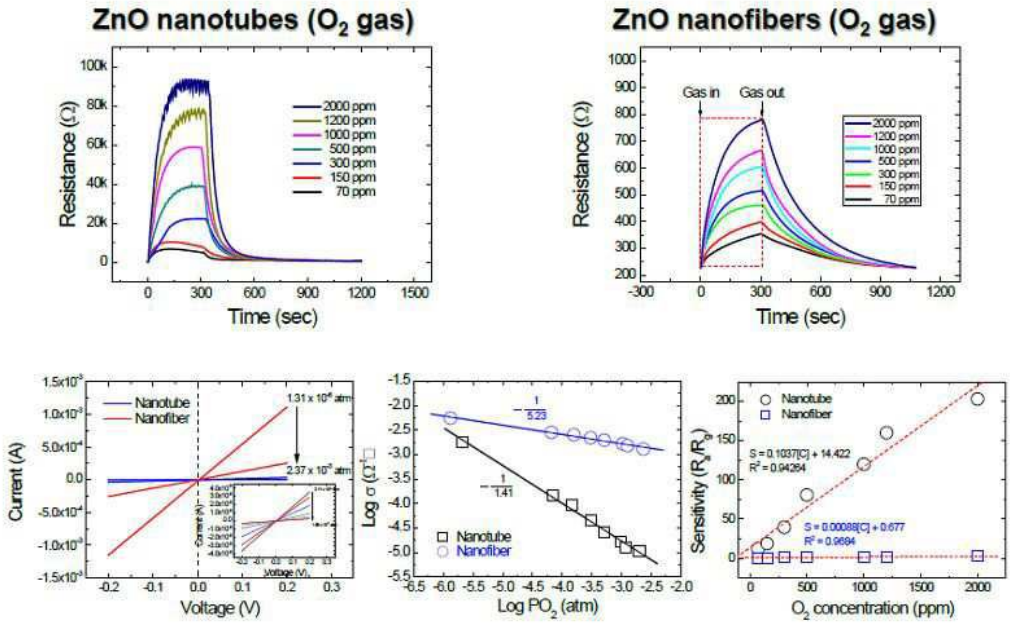
도면10


R(Ω)
300
310
320
nanotube
200
110
100

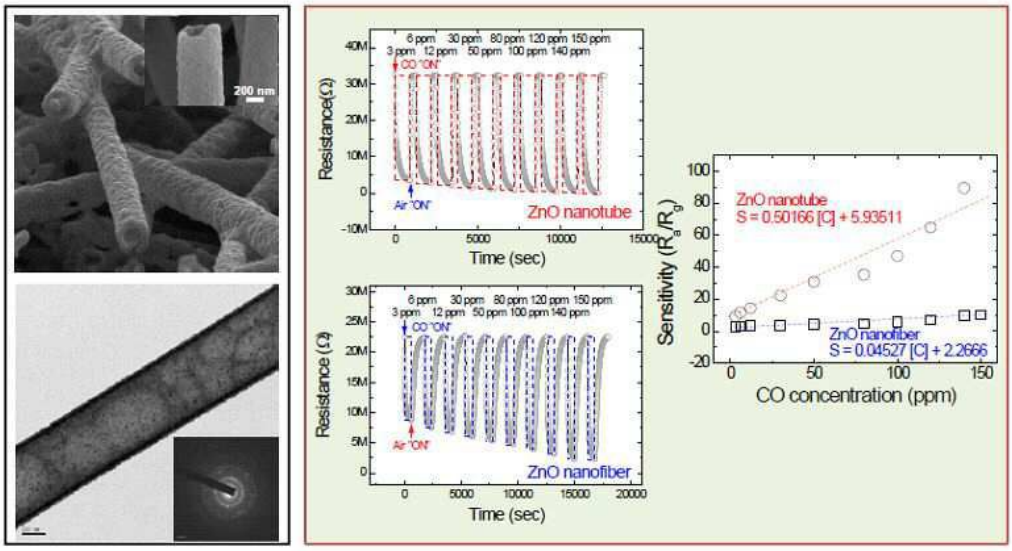
도면11


ZnO nanotube
200 nm
ZnO nanofiber
40 nm
electron depleted layer (d_e)
outer electron depleted layer (d_o)
inner electron depleted layer (d_i)
pore
ZnO nanofiber
ZnO nanotube

도면12


ZnO nanotubes (O_2 gas)
ZnO nanofibers (O_2 gas)
Resistance (Ω)
Time (sec)
2000 ppm
1200 ppm
1000 ppm
500 ppm
300 ppm
150 ppm
70 ppm
Gas in
Gas out
Current (A)
Voltage (V)
Nanotube
Nanofiber
1.31 x 10⁻⁶ atm
2.37 x 10⁻⁵ atm
Log σ (Ω⁻¹ □)
Log PO_2 (atm)
-1/5.23
-1/1.41
Sensitivity (R_a/R_g)
O_2 concentration (ppm)
S = 0.1037[C] + 14.422
R² = 0.94264
S = 0.00088[C] + 0.677
R² = 0.9694

도면13


200 nm
6 ppm 30 ppm 80 ppm 120 ppm 150 ppm
3 ppm 12 ppm 50 ppm 100 ppm 140 ppm
CO "ON"
Air "ON"
Resistance(Ω)
Time (sec)
ZnO nanotube
ZnO nanofiber
Sensitivity (R_a/R_g)
ZnO nanotube
S = 0.50166 [C] + 5.93511
ZnO nanofiber
S = 0.04527 [C] + 2.2666
CO concentration (ppm)