(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0104173
(43) 공개일자 2013년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0025441
(22) 출원일자 2012년03월13일
심사청구일자 2012년03월13일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
이종무
경기도 고양시 일산동구 산두로 128, 912동 303호 (정발산동, 밤가시마을)
김현수
경기도 남양주시 진접읍 장현2리 698번지 고려주택302호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

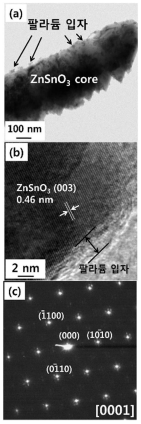
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드, 이의 제조방법 및 이를 이용한 가스센서**

(57) 요 약

본 발명은 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드, 이의 제조방법 및 이를 이용한 가스센서에 관한 것으로, 본 발명에 따른 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드는 나노로드의 표면에 팔라듐 클러스터(cluster)를 형성하여 산소 화학종 가스(일산화탄소, 이산화질소 등)가 잘 흡착되도록 하고, 나노로드의 표면을 불균일하게 하여 그 면적을 더 넓혀 가스에 대한 센싱 감도가 현저히 향상되므로, 가스 누설 탐지 및 경보, 가스 농도의 측정 및 기록 등에 사용되는 가스센서로 유용할 수 있다.

대 표 도 - 도3



(72) 발명자

진창현

인천광역시 남구 용현동 176-12 인하오피스텔 402호

박성훈

인천광역시 부평구 부개2동 대동아파트 5동 307호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	43736-01
부처명	교육과학기술부
연구사업명	도약연구
연구과제명	나노다공성 실리콘 기반 차세대 암진단 및 치료기술
주관기관	한국연구재단
연구기간	2011.07.01 ~ 2012.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

산화아연주석($ZnSnO_3$) 나노로드; 및

상기 나노로드 표면에 코팅되는 팔라듐 입자 코팅층;을 포함하는 가스센서용 산화아연주석 나노로드.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 팔라듐 입자 코팅층의 두께는 10-50 nm인 것을 특징으로 하는 가스센서용 산화아연주석 나노로드.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 가스센서용 산화아연주석 나노로드는 일산화탄소, 이산화질소, 에탄올, 황화수소 및 수소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 가스를 검출하는 것을 특징으로 하는 가스센서용 산화아연주석 나노로드.

청구항 4

산화아연주석 나노로드를 팔라듐 전구체 용액에 넣고, 자외선을 조사하여 나노로드의 표면에 팔라듐 입자를 코팅하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 얻은 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드를 열처리하는 단계(단계 2);를 포함하는 가스센서용 산화아연주석 나노로드의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 단계 1의 팔라듐 전구체 용액은 에탄올, 메탄올, 아세톤 및 헥산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 유기용매와 팔라듐 전구체를 900-1100:0.5-1.5 부피비로 혼합한 것을 특징으로 하는 가스센서용 산화아연주석 나노로드의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 팔라듐 전구체는 $Pd(NO_3)_2$, $PdSO_4$, $Pd(NH_4)_2Cl_4$, $PdCl_2$, K_2PdCl_4, Na_2PdCl_4 및 $Pd(OOCH_2CH_3)_2$로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 가스센서용 산화아연주석 나노로드의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 단계 1의 자외선 조사는 300-450 nm 파장의 빛을 1-10분 동안 50-150 W로 조사하는 것을 특징으로 하는 가스센서용 산화아연주석 나노로드의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 단계 2의 열처리는 400-550 ℃의 비활성기체 분위기에서 0.5-5 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 가스센서용 산화아연주석 나노로드의 제조방법.

청구항 9

기판;

절연층;

제1항에 따른 나노로드; 및

전극을 포함하되, 상기 구성이 나열된 순서대로 적층되는 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 기판은 반도체 기판, 도전성 기판 또는 비도전성 기판인 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 절연층은 이산화규소(SiO_2), 산화알루미륨(Al_2O_3), 산화탄탈륨(Ta_2O_5), 산화지르코늄(ZrO_2), 이산화하프늄(HfO_2), 이산화타이타늄(TiO_2), 산화질화규소(SiON), 질화규소(Si_3N_4), 하프늄 실리콘 옥시나이트라이드(HfSiON) 및 하프늄실리케이트($HfSi_XO_Y$, 이때 $0.1<X<9$ 이고, $2<Y<4$ 이다.)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 가스센서는 일산화탄소, 이산화질소, 에탄올, 황화수소 및 수소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 가스를 검출하는 것을 특징으로 하는 가스센서.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드, 이의 제조방법 및 이를 이용한 가스센서에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속 산화물 반도체인 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO_2), 산화텅스텐(WO_x), 산화티타늄(TiO_2) 등은 외부의 특수한 또는 유해한 가스 성분인 H_2, CO, O_2, NO_x, CO_2, DMMP, CH_4, NH_3, 알콜, 습도 등과 접촉하게 되면 산화물 표면에

서 일어나는 기체 흡착 및 산화/환원 반응에 의해 전기 비저항이 변화하게 된다. 금속 산화물 반도체를 이용한 가스센서의 특성과 관련하여서는 가스 확산도(gas diffusion)와 가스-표면 반응(gas-surface reaction)이 그 특성에 많은 영향을 주게 된다. 따라서, 표면 활성도(enhanced surface activity)와 부피 대 표면적 비(surface to volume ratio)를 증대시키려는 노력이 진행이 되고 있다.

[0003] 나노구조에는 거대분자, 양자점과 같은 영차원 나노구조체와 나노와이어, 나노리본, 나노니들, 나노로드와 같은 직경이 100 nm 이하인 1차원 나노구조체 및 나노박막, 나노쉬트와 같은 직경이 100 nm 이하인 2차원 나노구조체 등으로 나눌 수 있는데, 이중에서 1차원 나노구조체는 높은 기계적, 전기적, 광학적 활용도로 인하여 활발한 연구가 진행되고 있다. 구체적으로, 1차원 나노구조를 기반으로 한 가스센서는 2차원 나노구조를 기반으로 한 가스센서에 비해 넓은 표면적을 가지면서 우수한 민감도, 탁월한 공간 분해능(spatial resolution) 및 기민한 반응도를 지니고 있어 현재 널리 연구되고 있다. 그러나 1차원 나노구조체 제조 시 복잡한 공정과 고가의 원자재가 요구된다. 또한, 센싱 성능 및 검출 한계의 향상에 대해서도 여전히 많은 과제가 남아있다.

[0004] 나노입자, 나노로드, 나노튜브 형태의 금속산화물 나노구조체의 제조방법으로는 열증착법, 저온 이온교환법, 공동침전법, 수열합성법 등이 있다. 이 중 열증착법은 다른 증착법에 비해, 온도에 따른 나노구조 형태의 제어특성이 우수하기 때문에 합성법으로 선호되어지고 있다. 또한 1차원 나노구조를 기반으로 한 가스센서의 감도 향상과 검출 한계를 극복하기 위하여, 도핑, 표면기능화, 이종구조(heterostructure)로의 합성과 같은 다양한 기술들이 개발되고 있다.

[0005] 이러한 다양한 나노구체들 중 산화아연주석($ZnSnO_3$) 1차원 나노구조체는 광촉매 및 습도계, 탁월한 가스센서 재료로서의 잠재적 응용성을 지니고 있어 전자재료 분야에서 상당한 관심을 받고 있다.

[0006] 특허문헌 1에서는 팔라듐 나노 와이어를 이용한 수소센서에 관하여 개시하고 있다. 더욱 상세하게는, 결정성 나노 와이어를 실리콘 기판 상에 규칙적으로 배열하되, 상기 실리콘 기판 상에 있는 티타늄 금속필름 상에 배열하고, 상기 나노 와이어의 상단 및 상기 티타늄 금속필름 상에 각각 전극을 형성하여 전기 저항을 측정할 수 있는 수소센서를 제조함으로써, 4% 이하의 수소농도를 정확하게 측정할 수 있으며, 구조가 단순하여 비용을 절약할 수 있을 뿐만 아니라, 응답 속도도 매우 빠른 팔라듐 나노 와이어를 이용한 수소센서에 관한 것이다.

[0007] 특허문헌 2에서는 높은 재현성을 가지며, 감도가 우수한 금속 산화물 나노로드를 이용한 가스센서 및 그 제조방법에 관하여 개시하고 있다. 더욱 상세하게는, 하부전극 상에 나노 템플레이트(nano template)가 형성되어 있는 기판을 준비하는 단계; 상기 나노 템플레이트의 표면에 금속 산화막을 형성하는 단계; 상기 나노 템플레이트의 상면이 노출되도록, 상기 나노 템플레이트의 상부에 형성되어 있는 상기 금속 산화막을 제거하는 단계; 상기 나노 템플레이트의 노출된 상면 부분을 통해, 상기 나노 템플레이트를 제거하여, 관 형상의 금속 산화물 나노로드(nanorod)를 형성하는 단계; 및 상기 금속 산화물 나노로드 상에 상부전극을 형성하는 단계;로 구성되어 있다. 본 특허문헌 2는 상기 나노 템플레이트를 이용하여 두 전극 사이에 금속 산화물 나노로드를 형성하게 되므로, 나노로드를 두 전극 사이에 균일하게 형성시킬 수 있을 뿐 아니라, 높은 재현성을 가지게 되고, 증착 방식에 의해 나노로드와 전극을 형성하므로, 나노로드와 전극 사이의 접촉저항이 감소하여 우수한 감도를 갖게 되고, 형성된 나노로드가 관상의 형태를 가지므로, 부피 대 표면적 비가 크게 증가하여 우수한 감도를 갖는 가스센서에 관한 것이다.

[0008] 이에, 본 발명자들은 일산화탄소와 이산화질소 가스 검출용 가스센서의 감도를 향상시키기 위하여 연구를 수행하던 중, 종래의 산화아연주석($ZnSnO_3$) 나노로드에 팔라듐(Pd) 입자를 코팅한 후 열처리하여 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드를 제조하고, 상기 나노로드를 일산화탄소와 이산화질소 검출용 가스센서에 적용할 때, 센싱 감도가 향상되고 회복 시간이 단축된다는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: KR 10-2005-0122587(공개일 2005.12.29)

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: KR 10-2010-0105023(공개일 2010.09.29)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 팔라듐 입자가 코팅된 가스센서용 산화아연주석($ZnSnO_3$) 나노로드를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 상기 팔라듐 입자가 코팅된 가스센서용 산화아연주석 나노로드의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 팔라듐 입자가 코팅된 가스센서용 산화아연주석 나노로드를 포함하는 가스센서를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0014] 본 발명은 산화아연주석($ZnSnO_3$) 나노로드; 및

[0015] 상기 나노로드 표면에 코팅되는 팔라듐 입자 코팅층;을 포함하는 가스센서용 산화아연주석 나노로드를 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 산화아연주석 나노로드를 팔라듐 전구체 용액에 넣고, 자외선을 조사하여 나노로드의 표면에 팔라듐 입자를 코팅하는 단계(단계 1); 및

[0017] 상기 단계 2에서 얻은 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드를 열처리하는 단계(단계 2);를 포함하는 가스센서용 산화아연주석 나노로드의 제조방법을 제공한다.

[0018] 나아가, 본 발명은 기판;

[0019] 절연층;

[0020] 본 발명에 따른 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드; 및

[0021] 전극을 포함하되, 상기 구성이 나열된 순서대로 적층되는 것을 특징으로 하는 가스센서를 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드는 나노로드의 표면에 팔라듐 클러스터(cluster)를 형성하여 산소 화학종 가스(일산화탄소, 이산화질소 등)가 잘 흡착되도록 하고, 나노로드의 표면을 불균일하게 하여 그 면적을 더 넓혀 가스에 대한 센싱 감도가 현저히 향상되므로, 가스 누설 탐지 및 경보, 가스 농도의 측정 및 기록 등에 사용되는 가스센서로 유용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일실시예에서 산화아연주석($ZnSnO_3$) 나노로드를 제조하기 위한 열증착법의 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석($ZnSnO_3$) 나노로드의 형상과 성분을 분석한 사진이다((a)는 실시예 1에서 제조된 나노로드를 주사전자현미경으로 촬영한 사진이고; (b)는 실시예 1에서 제조된 나노로드의 에너지 분산형 X선 스펙트럼이다).

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드의 투과전자현미경 사진 및 특정 영역에서의 전자회절 패턴을 나타낸 사진이다((a)는 실시예 1에서 제조된 나노로드를 투과전자현미경으로 저배율에서 촬영한 사진이고; (b)는 실시예 1에서 제조된 나노로드를 투과전자현미경으로 고배율에서 촬영한 사진이며; (c)는 실시예 1에서 제조된 나노로드의 특정 영역에서의 전자회절패턴을 나타낸 사진이다).

도 4는 본 발명의 실시예 1a에 따른 가스센서와 비교예 1에 따른 가스센서의 일산화탄소에 대한 센싱 반응을 나타낸 그래프이다((a)는 실시예 1a에서 제조된 가스센서의 300 ℃에서 일산화탄소와 센싱 반응을 나타내고; (b)는 (a)에서 일산화탄소의 농도가 100 ppm일 때의 측정값을 기준으로 그래프를 확대한 것이고; (c)는 비교예 1에서 제조된 가스센서의 300 ℃에서 일산화탄소와 센싱 반응을 나타내고; (d)는 (c)에서 일산화탄소의 농도가 100 ppm일 때의 측정값을 기준으로 그래프를 확대한 것이다).

도 5는 본 발명의 실시예 1a에 따른 가스센서와 비교예 1에 따른 가스센서의 이산화질소에 대한 센싱 반응을 나타낸 그래프이다((a)는 실시예 1a에서 제조된 가스센서의 300 ℃에서 이산화질소와 센싱 반응을 나타내고; (b)는 (a)에서 이산화질소의 농도가 100 ppm일 때의 측정값을 기준으로 그래프를 확대한 것이고; (c)는 비교예 1에서 제조된 가스센서의 300 ℃에서 이산화질소와 센싱 반응을 나타내고; (d)는 (c)에서 이산화질소의 농도가 100 ppm일 때의 측정값을 기준으로 그래프를 확대한 것이다).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0025] 본 발명은 산화아연주석($ZnSnO_3$) 나노로드(nanorod); 및

[0026] 상기 나노로드 표면에 코팅되는 팔라듐 입자 코팅층;을 포함하는 가스센서용 산화아연주석 나노로드를 제공한다.

[0027] 본 발명에 따른 나노로드에 있어서, 상기 산화아연주석 나노로드는 종래의 가스센서로의 역할을 한다.

[0028] 본 발명에 따른 나노로드에 있어서, 상기 팔라듐 입자 코팅층은 팔라듐 클러스터(cluster)를 형성하여 산소 화학종 가스(일산화탄소, 이산화질소 등)가 잘 흡착되도록 하고, 나노로드의 표면을 불균일하게 하여 그 면적을 더 넓히는 역할을 한다.

[0029] 이때, 상기 팔라듐 입자 코팅층의 두께는 10-50 nm인 것이 바람직하다. 만약, 상기 팔라듐 입자 코팅층의 두께가 10 nm 미만일 경우에는 팔라듐 클러스터(cluster)가 형성되지 않아 산소종 가스의 흡착력 개선 효과가 미미한 문제가 있고, 50 nm를 초과할 경우에는 시간에 따른 저항 값의 변화가 별다른 차이가 없기 때문에 반응가스에 대한 산화아연주석 나노로드의 검출 특성에 문제가 있다.

[0030] 이하, 본 발명에 따른 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석($ZnSnO_3$) 나노로드를 더욱 상세히 설명한다.

[0031] 본 발명에 따른 산화아연주석 나노로드를 제조하기 위한 개략도를 도 1에 나타내었다. 산화아연주석 나노로드를

이용하여 제조되는 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드는 주사전자현미경으로 촬영되어 도 2의 (a)에 도시되어 있다. 도 2의 (a)를 참조하면, 제조된 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드는 산화아연주석 나노로드의 외주면에 팔라듐 코팅층이 25-35 nm의 두께로 형성된 것을 관찰할 수 있다.

[0032] 상기, 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드는 1차원 나노구조체로서, 더욱 넓은 표면적을 가지고, 화학적, 전기적으로 안정하며, 일산화탄소와 이산화질소 가스에 대한 센싱 특성은 종래의 산화아연주석 나노로드보다 향상된 센싱 감도, 회복 시간 단축 등을 나타내는 장점이 있다.

[0033] 산화아연주석 나노로드에 팔라듐 입자를 코팅함으로써 센싱 특성이 향상되는 현상은 나노물질의 금속 촉매 강화 가스 센싱 이론을 기반으로 설명할 수 있다. 구체적으로, 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드의 경우, 촉매인 팔라듐 입자 표면에 일산화탄소와 이산화질소 가스의 흡착과 일산화탄소와 이산화질소 가스에 의해 형성된 자유 전자에 기인한다. 하단의 두 가지 근거를 통해 센싱 특성이 향상된 사실을 설명할 수 있다.

[0034]

[0035] (1) 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드의 표면은 도 3 (a)의 투과전자현미경 사진에서 볼 수 있듯이 팔라듐 클러스터(cluster)가 산화아연주석 나노로드 표면에 분포하고 있고, 상기의 팔라듐 클러스터의 존재로 산소종들이 화학적으로 흡착되어 다량 분포할 수 있도록 하여 센싱 효과를 강화시킬 수 있다.

[0036] (2) 또한 산화아연주석 나노로드의 가스센싱 향상은 촉매작용을 하는 금속 입자 모델로 설명할 수 있다. 표면에 코팅된 팔라듐 나노입자는 도 2 (a)의 주사전자현미경 사진과 도 3 (a)의 투과전자현미경 사진에서 볼 수 있듯이 입자 모양 및 표면 형상에서 매우 불규칙한 분포를 보이기 때문에 일반적인 산화아연주석 나노로드보다 우수한 비표면적을 가진다. 상기와 같은 비표면적의 향상은 일산화탄소와 이산화질소 가스의 흡착 강도를 높여준다. 상기 흡착된 일산화탄소는 촉매작용을 하는 팔라듐 입자 위에서 해리, 확산한다. 해리, 확산을 통해 활성화된 일산화탄소는 상기 팔라듐 입자를 통해서 반도성을 띠는 산화아연주석 나노로드로 이동하여 산화아연주석 나노로드의 산소와 산화반응을 하여 저항을 감소시킨다. 마찬가지로 이산화질소는 ONO^- 상태로 팔라듐 입자 표면에 흡착된 후 NO^+와 NO^-와 같은 니트로실(nitrosyl) 형태로 해리된다. 팔라듐 입자 표면에서 NO_2 가스의 흡착과 해리를 통해 산화아연주석 나노로드의 저항을 증가시킨다.

[0037] 산화아연주석 나노로드는 반도성 재료이므로 저온에서 상대적으로 높은 전기저항을 지니고 있다. 고온에서 O^-, O^{2-}, O_2^- 와 같은 반응성 산소 화학종들이 산화아연주석에 화학적으로 흡착되고 화학적 흡착의 결과로 전자의 이동이 발생한다. 반면 저온에서는 화학적인 흡착과 전자의 이동이 발생하지 않는다. 그러나, 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드의 경우, 저온에서도 반응성 화학종의 흡착이 발생한다. 이는 팔라듐이 탁월한 전도특성을 지니고 있어 입자 표면에서 산소 화학종이 잘 흡착되는 것이다.

[0038] 결과적으로 상기 (1), (2)에 따라서 일산화탄소와 이산화질소 가스로부터 방출된 전자의 양은 증가하여 센싱 감도가 향상하게 된다.

[0039] 즉, 센싱 특성의 향상은 일산화탄소와 이산화질소 가스의 강화된 화학적 흡착과 그 결과 형성된 전자가 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드의 센싱 반응을 촉진시킨다고 설명할 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명은 하기의 단계를 포함하여 구성되는 상기 가스센서용 산화아연주석 나노로드의 제조방법을 제공한다:

[0041] 산화아연주석 나노로드를 팔라듐 전구체 용액에 넣고, 자외선을 조사하여 나노로드의 표면에 팔라듐 입자를 코팅하는 단계(단계 1); 및

[0042] 상기 단계 2에서 얻은 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드를 열처리하는 단계(단계 2).

[0043] 이하, 본 발명에 따른 가스센서용 산화아연주석 나노로드의 제조방법을 단계별로 더욱 상세하게 설명한다.

[0044] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 산화아연주석 나노로드를 팔라듐 전구체 용액에 넣고 자외선을 조사하여 나노로드의 표면에 팔라듐 입자를 코팅하는 단계이다.

[0045] 이때, 상기 팔라듐 전구체 용액은 에탄올, 메탄올, 아세톤 및 헥산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 유기용매와 팔라듐 전구체를 900-1100:0.5-1.5 부피비로 혼합된 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한하지 않는다. 여기서, 상기 팔라듐 전구체는 $Pd(NO_3)_2$, $PdSO_4$, $Pd(NH_4)_2Cl_4$, $PdCl_2$, K_2PdCl_4, Na_2PdCl_4, $Pd(OOCH_2CH_3)_2$ 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한하지 않는다.

[0046] 여기서, 상기 팔라듐 전구체 용액에서 유기용매와 혼합되는 팔라듐 전구체의 부피비가 0.5-1.5인 것이 바람직하다. 만약, 상기 팔라듐 전구체의 부피비가 0.5 미만일 경우에는 나노로드 표면에 팔라듐 입자 코팅층이 거의 형성되지 않는 문제가 있고, 부피비가 1.5를 초과할 경우에는 많은 양의 팔라듐 입자가 나노로드 표면에 흡착되고 시간이 경과한 후 나노로드 표면을 에워싸는 박막형태가 되어 센싱 특성이 저하되는 문제가 있다.

[0047] 또한, 본 단계 1에서 사용하는 자외선은 300-450 nm 범위의 파장을 갖는 자외선을 50-150 W의 세기로 조사할 수 있으나, 특별히 한정하지 않는다.

[0048] 만약, 상기 자외선 조사 시 300 nm 미만의 파장으로 광원을 조사할 경우, 값비싼 광원장치 등으로 인하여 제조원가 상승의 문제점이 있으며, 450 nm 초과의 파장으로 광원을 사용할 경우, 팔라듐 입자가 코팅되는 반응시간이 매우 길어지거나 반응이 전혀 일어나지 않는 문제점이 있다.

[0049] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 얻은 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드를 열처리하는 단계이다. 구체적으로, 상기 단계 1에서 나노로드의 표면에 코팅된 팔라듐 입자를 열처리를 통해 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드 내의 수분이 제거되고, 결정성을 추가적으로 부여할 수 있다.

[0050] 본 단계 2의 열처리는 400-550 ℃의 비활성기체 분위기에서 수행될 수 있으나, 특별히 한정하지 않는다. 바람직하게는, 아르곤(Ar) 기체 분위기로 480 ℃에서 1시간 동안 수행할 수 있다.

[0051] 나아가, 본 발명은 기판;

[0052] 절연층;

[0053] 본 발명에 따른 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드; 및

[0054] 전극을 포함하되, 상기 구성이 나열된 순서대로 적층되는 것을 특징으로 하는 가스센서를 제공한다.

[0055] 본 발명에 따른 가스센서는 일산화탄소, 이산화질소, 에탄올, 황화수소, 수소 등의 가스를 단독으로 또는 둘 이상을 동시에 검출할 수 있다.

[0056] 본 발명에 따른 가스센서에 있어서, 상기 기판은 반도체 기판, 도전성 기판, 비전도성 기판 등을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로 상기 반도체 기판은 실리콘 기판 또는 Ⅲ족-Ⅴ족 반도체 기판 등을 사용할 수 있고, 도전성 기판은 금속 기판, 도전성 유기화합물 기판 등을 사용할 수 있으며, 비전도성 기판은 유리 기판, 고분자 화합물 기판 등을 사용할 수 있다. 그러나 상기 반도체 기판 중에서 실리콘 기판은 회복성이 좋고 소비전류가 작은 장점을 가지기 때문에, 본 발명의 가스센서 제조시에는 실리콘 기판을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0057] 본 발명에 따른 가스센서에 있어서, 상기 절연층은 팔라듐 입자가 코팅된 금속산화물 나노로드 및 2종 이상의 전극 아래에 위치한다. 절연층은 팔라듐 입자가 코팅된 금속산화물 나노로드 및 2종 이상의 전극을 기판으로부

터 전기적으로 격리시키는 역할을 한다. 상기 절연층은 전기적 절연성을 가지는 것으로서, 이산화규소(SiO_2), 산화알루미륨(Al_2O_3), 산화탄탈륨(Ta_2O_5), 산화지르코늄(ZrO_2), 이산화하프늄(HfO_2), 이산화타이타늄(TiO_2) 등을 포함하는 산화막과 산화질화규소(SiON), 질화규소(Si_3N_4) 등을 포함하는 질화막 또는 하프늄 실리콘 옥시나이트라이드(HfSiON), 하프늄실리케이트($HfSi_XO_Y$, 이때 0.1<X<9 이고, 2<Y<4 이다.) 등을 포함하는 하프늄(Hf) 계열의 절연막 등을 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 열안정성을 가지는 이산화규소를 사용하는 것이 좋다.

[0058] 본 발명에 따른 가스센서에 있어서, 상기 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드는 증류수와 이소프로필 알코올의 혼합액에 분산시켜 적층하는 것이 바람직하다.

[0059] 본 발명에 따른 가스센서에 있어서, 상기 전극은 제1전극 및 제2전극을 포함하며 서로 동일 또는 상이한 금속재료로 이루어질 수 있다. 이때, 상기 전극의 재료는 2종 이상의 금속을 포함하는 것으로써 금(Au), 니켈(Ni), 백금(Pt), 이리듐(Ir), 은(Ag), 로듐(Rh), 루테늄(Ru), 스테인리스 스틸, 알루미늄(Al), 몰리브데늄(Mo), 크롬(Cr), 텅스텐(W) 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 금(Au) 전극과 니켈(Ni) 전극을 사용할 수 있다. 상기 전극은 직사각형, 타원형, 원형, 다각형 또는 이들의 조합으로 이루어진 형태 등과 같이 다양한 다른 모양을 가질 수 있으나, 기판의 하부에 위치한 복수의 나노로드들 중, 어느 한 나노로드의 일부분이 제1전극에 전기적으로 접촉되고, 다른 한 나노로드의 일부분이 제2전극에 접촉되며, 상기 어느 한 나노로드와 다른 한 나노로드가 서로 전기적으로 접촉될 수 있는 것이 바람직하다. 또한 상기 전극 하부에 위치한 상기 복수의 나노로드들은 얽힌 그물과 같은 네트워크 구조를 형성하는 것이 바람직하다.

[0060] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드는 나노로드의 표면에 팔라듐 클러스터(cluster)를 형성하여 산소 화학종 가스(일산화탄소, 이산화질소 등)가 잘 흡착되도록 하고, 나노로드의 표면을 불균일하게 하여 그 면적을 더 넓혀 가스에 대한 센싱 감도가 현저히 향상되므로, 가스 누설 탐지 및 경보, 가스 농도의 측정 및 기록 등에 사용되는 가스센서로 유용할 수 있다.

[0061] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0062] **<제조예 1> 산화아연주석($ZnSnO_3$) 나노로드의 제조**

[0063] 산화주석, 산화아연, 흑연 분말을 알루미나 보트에 넣고 가열로의 석영관에 장입하였다. 상기 석영관 내부 구역 1은 아르곤(Ar) 분위기로 하여 5 ℃/min으로 1000 ℃ 까지, 구역 2는 동일 분위기로 하여 5 ℃/min으로 700 ℃ 까지 승온시킨 후, 1시간 동안 상기 온도를 유지하면서 $ZnSnO_3$ 나노로드를 제조하였고, 제조 후에는 석영관의 온도를 상온으로 냉각시켜 나노로드의 제조를 완성하였다.

[0064] **<실시예 1> 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석($ZnSnO_3$) 나노로드의 제조**

[0065] 단계 1: 팔라듐 입자 코팅 단계

[0066] 제조예 1에서 제조된 산화아연주석 나노로드를 팔라듐 전구체 용액에 넣고 습식 방법으로 팔라듐을 코팅하였다. 상기 팔라듐 전구체 용액은 유리병에 에탄올과 염화팔라듐($PdCl_2$)을 1000:1의 부피비로 넣어 혼합하고, 충분히 교반하여 염화팔라듐 입자가 균질하게 분포하도록 하여 제조하였다. 상기 제조된 팔라듐 전구체 용액에 산화아연주석 나노로드를 넣고 상기 유리병을 자체 제작한 자외선 상자에 위치시켰다. 그 뒤, 파장이 360 nm 인 자외선을 4분간 100 W로 조사하여 산화아연주석 나노로드에 팔라듐 입자를 코팅하였다.

[0067] 단계 2: 열처리 단계

[0068] 상기 단계 1에서 제조된 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드를 전기가열로 내의 석영관에 장입시켰다. 석영관을 밀폐시키고 석영관 내부를 0.8 Torr로 감압한 뒤 온도를 480 ℃까지 승온시킨 후 아르곤 기체의 유량을 200 sccm으로 하여 석영관 내로 주입하였다. 상기의 반응 조건을 1시간 동안 유지시키면서 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드를 열처리하여 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드의 제조를 완료하였다.

[0069] **<실시예 1a> 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석($ZnSnO_3$) 나노로드를 이용한 가스센서의 제조**

[0070] 결정면이 단결정인 실리콘 기판 상에 절연층으로서 이산화규소를 열산화법을 이용하여 200 nm의 두께로 적층하고, 상기 실시예 1에서 제조한 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드를 증류수 5 mL 및 이소프로필 알코올 5 mL의 혼합용액에 초음파 기기를 이용하여 균질하게 분산시키고 10 ㎕를 분취하여 상기 이산화규소 상부에 적층하였다. 두께 200 nm의 니켈 박막을 제1전극으로 하고 두께 50 nm의 금 박막을 제2전극으로 하여 간격이 20 ㎛인 IDE(Interdigital electrode) 전극을 제조하였고, 상기 제조된 전극을 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드의 상부에 적층하여 일산화탄소와 이산화질소 가스 검출용 가스센서 제조를 완성하였다.

[0071] **<비교예 1> 산화아연주석($ZnSnO_3$) 나노로드를 이용한 가스센서의 제조**

[0072] 상기 제조예 1에서 제조한 산화아연주석 나노로드를 사용하여 실시예 1a와 동일한 방법으로 일산화탄소와 이산화질소 가스 검출용 가스센서를 제조하였다.

[0073] **<실험예 1> 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석($ZnSnO_3$) 나노로드의 형상분석**

[0074] 상기 실시예 1에서 제조된 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드의 형상 및 성분 분석을 에너지 분산형 X선 분석기(EDXS)가 장착된 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM, 제조사: Hitachi, 모델명: S-4200), 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM, 제조사: Phillips, 모델명: CM-200)을 사용하여 수행하였고, 상기 분석 결과를 도 2, 도 3에 나타내었다.

[0075] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드의 형상과 성분을 분석한 사진이다((a)는 실시예 1에서 제조된 나노로드를 주사전자현미경으로 촬영한 사진이고; (b)는 실시예 1에서 제조된 나노로드의 에너지 분산형 X선 스펙트럼이다).

[0076] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드의 투과전자현미경 사진 및 특정 영역에서의 전자회절 패턴을 나타낸 사진이다((a)는 실시예 1에서 제조된 나노로드를 투과전자현미경으로 저배율에서 촬영한 사진이고; (b)는 실시예 1에서 제조된 나노로드를 투과전자현미경으로 고배율에서 촬영한 사진이며; (c)는 실시예 1에서 제조된 나노로드의 특정 영역에서의 전자회절패턴을 나타낸 사진이다).

[0077] 도 2에 나타난 바와 같이, 도 2의 (a)에서 실시예 1에서 제조된 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드는 표면에 코팅되어 있는 수많은 팔라듐 나노입자로 인하여 거친 표면을 나타내는 것을 관찰할 수 있었고, 나노로드의 크기는 수백 나노미터의 직경과 약 15 ㎛ 이상의 길이로 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 도 2의 (b) 스펙트럼으로부터 상기 실시예 1에서 제조된 나노로드가 아연, 주석, 산소 및 팔라듐으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다.

[0078] 도 3에 나타난 바와 같이, 도 3의 (a)에서 볼 수 있듯이 상기 실시예 1에서 제조된 나노로드는 그 크기가 230 ~ 300 nm로서, $ZnSnO_3$ 나노로드가 중심부에 위치하고, 상기 중심부의 외주면에 약 30 nm의 두께로 팔라듐 입자가 코팅된 나노로드임을 확인할 수 있었다. 또한, 도 3의 (b)로부터 단결정 산화아연주석 나노로드와 팔라듐을 관

찰할 수 있었고, 상기 단결정 $ZnSnO_3$ 나노로드의 면간간격은 (003)면에서 0.46 nm를 가짐을 관찰할 수 있었다. 나아가, 도 3의 (c)는 특정영역의 전자 회절(SAED, Selected Area Electron Diffraction) 패턴으로 반사점은 $(\bar{1}100)$, $(10\bar{1}0)$, $(0\bar{1}10)$이고, 삼방정계 산화아연주석의 격자상수는 JCPDS 52-1381 (a=0.5283 nm, c=1.4091 nm)과 동일하여 단결정임을 확인할 수 있었다.

[0079] 상기 도 2 및 도 3의 분석결과로부터 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석의 형상을 확인할 수 있었고 실시예 1에서 제조된 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석이 삼방정계 구조를 가지는 결정질로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다.

[0080] **<실험예 2> 가스센서의 전기적인 센싱 특성 분석**

[0081] 상기 실시예 1a와 비교예 1에서 제조된 가스센서의 센싱 특성을 확인하기 위하여 300 ℃ 에서 25, 50 및 100 ppm 농도의 일산화탄소(CO)와 이산화질소(NO_2) 가스(순도: 99.99 % 이상)를 미량주사기(microsyringe)로 주입하여 각 시편에 도달하게 하고, 0.5 V의 전압을 가한 뒤, 이 때의 저항을 측정하였고, 그 결과를 도 4 및 도 5에 나타내었다.

[0082] 도 4는 본 발명의 실시예 1a에 따른 가스센서와 비교예 1에 따른 가스센서의 일산화탄소에 대한 센싱 반응을 나타낸 그래프이다((a)는 실시예 1a에서 제조된 가스센서의 300 ℃에서 일산화탄소와 센싱 반응을 나타내고; (b)는 (a)에서 일산화탄소의 농도가 100 ppm일 때의 측정값을 기준으로 그래프를 확대한 것이고; (c)는 비교예 1에서 제조된 가스센서의 300 ℃에서 일산화탄소와 센싱 반응을 나타내고; (d)는 (c)에서 일산화탄소의 농도가 100 ppm일 때의 측정값을 기준으로 그래프를 확대한 것이다).

[0083] 도 5는 본 발명의 실시예 1a에 따른 가스센서와 비교예 1에 따른 가스센서의 이산화질소에 대한 센싱 반응을 나타낸 그래프이다((a)는 실시예 1a에서 제조된 가스센서의 300 ℃에서 이산화질소와 센싱 반응을 나타내고; (b)는 (a)에서 이산화질소의 농도가 100 ppm일 때의 측정값을 기준으로 그래프를 확대한 것이고; (c)는 비교예 1에서 제조된 가스센서의 300 ℃에서 이산화질소와 센싱 반응을 나타내고; (d)는 (c)에서 이산화질소의 농도가 100 ppm일 때의 측정값을 기준으로 그래프를 확대한 것이다).

[0084] 도 4 및 도 5에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1a 및 비교예 1에서 제조한 가스센서의 반응과 회복은 안정적이고 재현성을 가지고 있었으며, 저항값은 일산화탄소 가스에 노출됨으로써 감소하고 이산화질소 가스에 노출됨으로써 증가하는 것을 알 수 있었다.

[0085] 또한, 실시예 1a 및 비교예 1에서 제조한 가스센서의 응답률, 응답시간 및 회복시간을 다음과 같이 산출하였다. 구체적으로, 상기 도 4 및 도 5에서 측정한 저항을 이용하여 응답율을 하기의 수학식을 이용하여 계산하였다.

[0086] [수학식 1]

[0087] 일산화탄소의 응답률 = $(R_a-R_g)/R_g$

[0088] 상기 수학식 1에서,

[0089] R_g는 일산화탄소 가스 분위기에서의 저항이고,

[0090] R_a는 대기 중에서의 저항을 나타낸다.

[0091] [수학식 2]

[0092] 이산화질소의 응답률 = $(R_g-R_a)/R_a$

[0093] 상기 수학식 2에서,

[0094] R_g는 이산화질소 가스 분위기에서의 저항이고,

[0095] R_a는 대기 중에서의 저항을 나타낸다.

[0096] 또한, 응답시간은 일산화탄소 및 이산화질소 가스 투입 후에, 평형에서부터 90 %에 도달하는 시간을 측정하였고, 회복시간은 가스 제거 후 공기를 주입함으로써 원래 상태의 90 %로 복구되는 시간을 측정하였다.

[0097] 하기 표 1에 실시예 1a 및 비교예 1에서 제조한 가스센서의 응답률, 응답시간 및 회복시간을 나타내었다.

표 1

[0098]

		응답률(%)		응답시간(초)		회복시간(초)	
	농도(ppm)	비교예 1	실시예 1a	비교예 1	실시예 1a	비교예 1	실시예 1a
CO	100	2.04	25.33	540	300	250	640
	50	2.00	26.83	540	310	260	650
	25	1.97	26.90	520	290	260	650
NO_2	100	2.23	28.99	360	500	560	170
	50	2.28	28.57	370	450	470	250
	25	2.22	30.88	330	480	490	320

[0099] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 비교예 1에서 제조한 가스센서는 25-100 ppm의 일산화탄소(CO) 가스 농도에서 약 1-2%의 응답률을 보인 반면에, 실시예 1a에서 제조한 가스센서는 약 25-27%의 응답률을 나타내어 약 13배 향상된 응답률을 나타내었다. 또한, 비교예 1에서 제조한 가스센서는 25-100 ppm의 이산화질소(NO_2) 가스 농도에서 약 2%의 응답률을 보인 반면에, 실시예 1a에서 제조한 가스센서는 약 29-31%의 응답률을 나타내어 약 13배 향상된 응답률을 나타내었다. 또한, 일산화탄소에 대한 응답시간은 약 2배 단축된 것으로 나타났고, 이산화질소에 대한 회복시간은 약 2-3배 단축된 것으로 나타났다.

[0100] 상기와 같이 실시예 1a와 비교예 1의 센싱 감도가 차이나는 이유는 일산화탄소와 이산화질소 가스 대한 산화아연주석 나노로드와 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드의 반응 메커니즘 차이로부터 설명할 수 있다.

[0101] 먼저, 비교예 1에서 사용된 산화아연주석 나노로드는 일산화탄소와 이산화질소 가스의 농도에 의존하여 반응한다고 설명할 수 있다. 구체적으로 일산화탄소 가스에 산화아연주석 나노로드가 노출되면 산화아연주석 박막의 저항 값은 매우 크게 하강하고, 이산화질소 가스에 산화아연주석 나노로드가 노출되면 산화아연주석 박막의 저항 값은 매우 크게 상승하는데, 이는 산화아연주석이 n-타입 반도체이기 때문이다.

[0102] 산화아연주석 나노로드가 저농도 일산화탄소와 이산화질소에 노출되면, 300 ℃에서 일산화탄소와 이산화질소와 흡착된 산소 원자의 화학반응은 하기 반응식 1과 반응식 2와 같이 연속적으로 발생한다.

[0103] <반응식 1>

[0104] $CO(g) + O^-(ad) \rightarrow CO_2(g) + e^-$

[0105] $CO + 2O^{-} \rightarrow CO_3^{2-} \rightarrow CO_2 + 1/2O_2 + 2e^{-}$

[0106] <반응식 2>

[0107] $NO^{+} + e^{-} \rightarrow NO$

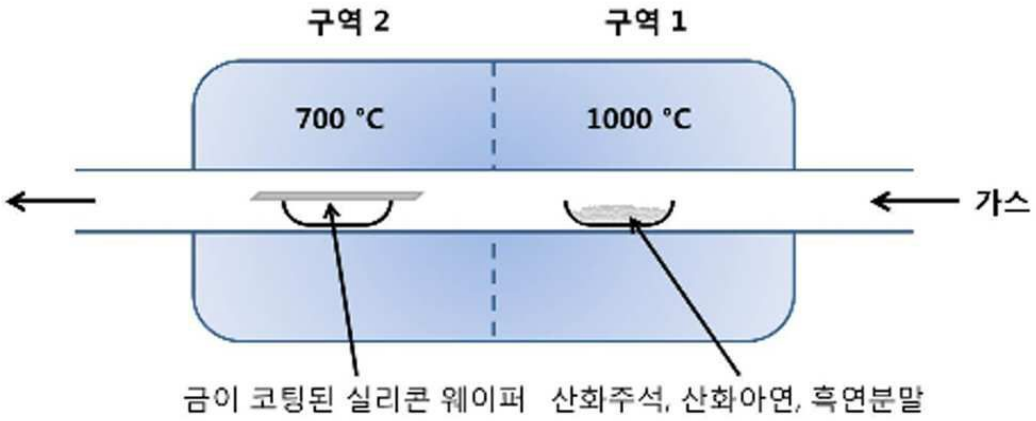
[0108] 반면, 실시예 1a에서의 센싱 감도는 금속 촉매 강화 가스 센싱 이론을 바탕으로 설명할 수 있다. 구체적으로, 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드의 경우, 촉매인 팔라듐 입자 표면에 일산화탄소와 이산화질소 가스의 흡착과 일산화탄소와 이산화질소 가스에 의해 형성된 자유 전자에 기인하여 반응이 일어나는 것이다.

[0109] 상기 실시예 1a 및 비교예 1에서 제조된 가스센서의 센싱 특성 및 센싱 원리를 파악해 봄으로써, 본 발명에서 제조된 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드 가스센서의 감도 및 회복시간 단축 효과를 증명할 수 있다.

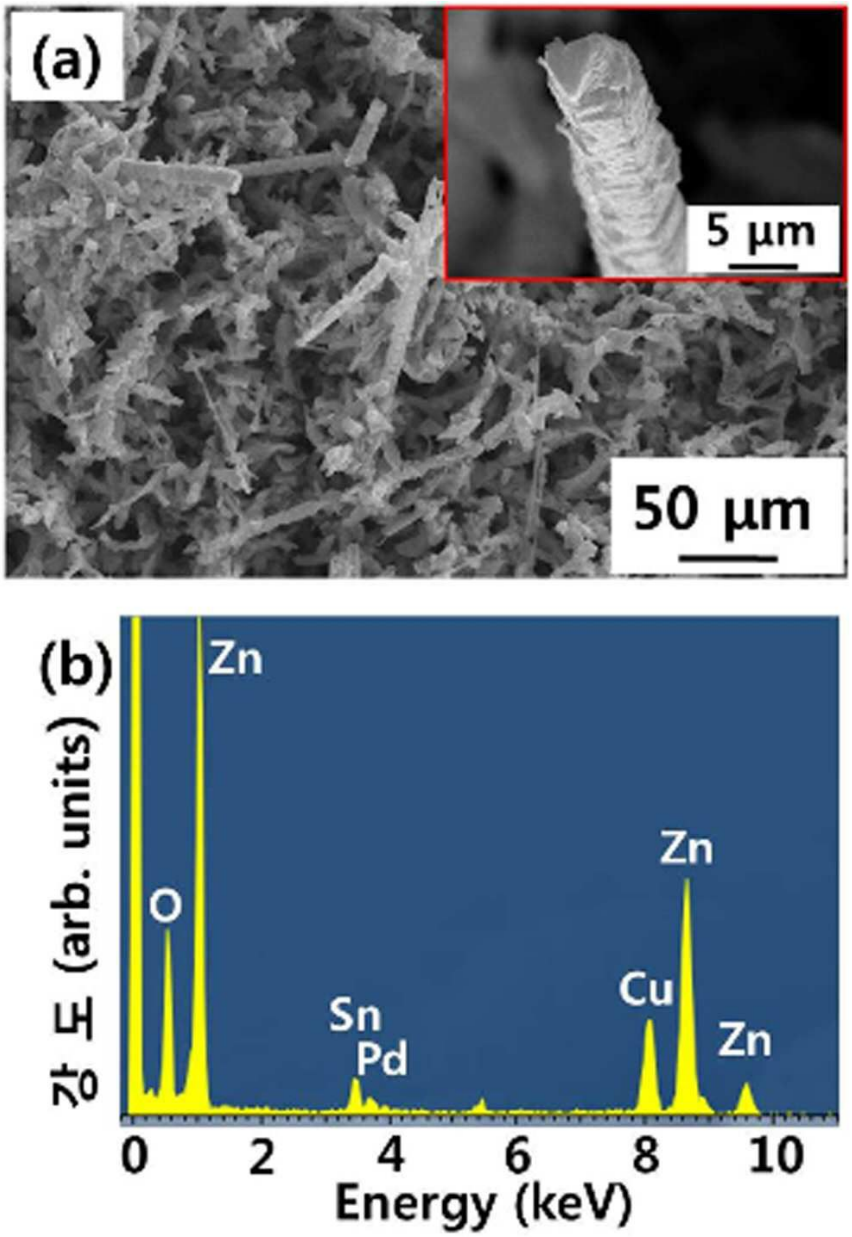
[0110] 따라서, 본 발명에 따른 팔라듐 입자가 코팅된 산화아연주석 나노로드는 나노로드의 표면에 팔라듐 클러스터(cluster)를 형성하여 산소 화학종 가스(일산화탄소, 이산화질소 등)가 잘 흡착되도록 하고, 나노로드의 표면을 불균일하게 하여 그 면적을 더 넓혀 가스에 대한 센싱 감도가 현저히 향상되므로, 가스 누설 탐지 및 경보, 가스 농도의 측정 및 기록 등에 사용되는 가스센서로 유용할 수 있다.

도면

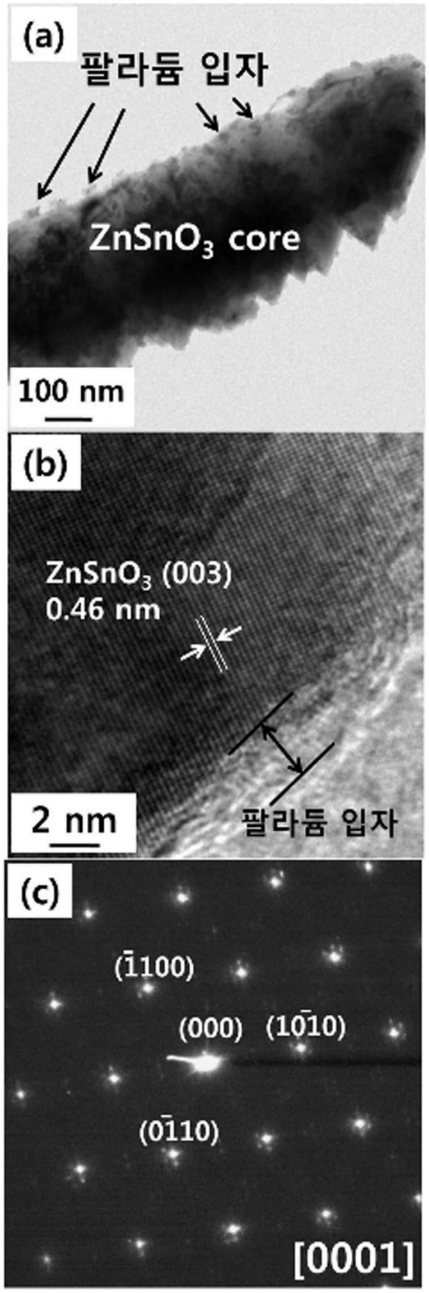
도면1



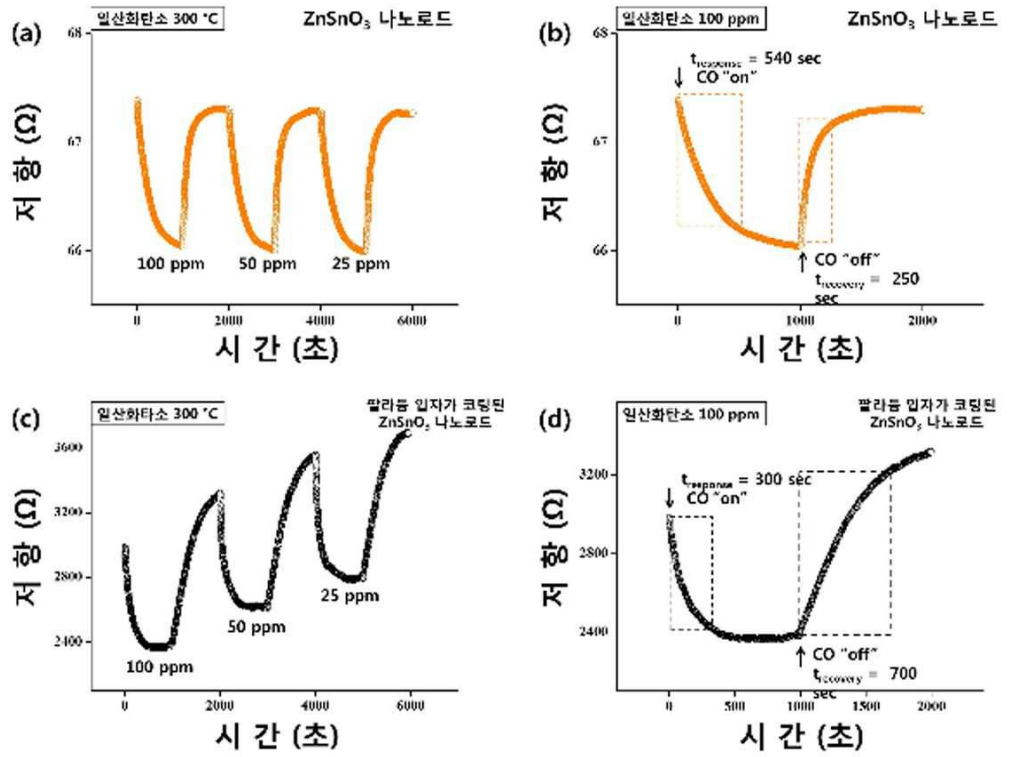
도면2



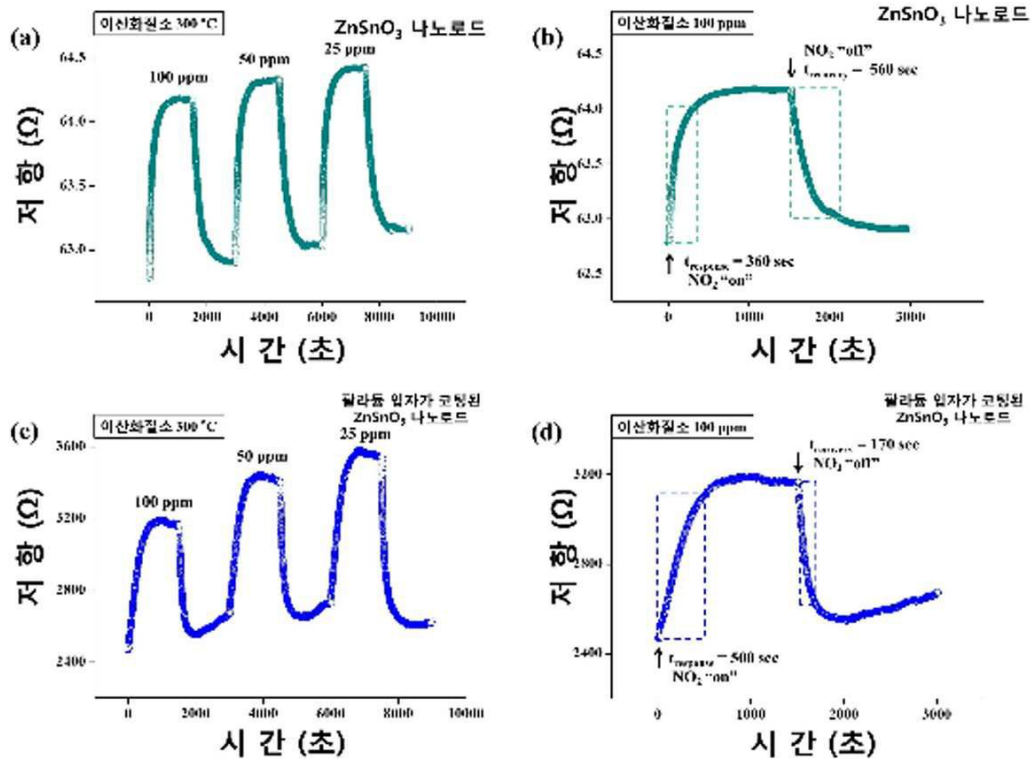
도면3


(a)
팔라듐 입자
$ZnSnO_3$ core
100 nm
(b)
$ZnSnO_3$ (003)
0.46 nm
2 nm
팔라듐 입자
(c)
$(\bar{1}100)$
(000)
$(10\bar{1}0)$
$(0\bar{1}10)$
[0001]

도면4


(a)
일산화탄소 300 °C
ZnSnO3 나노로드
저 항 (Ω)
100 ppm
50 ppm
25 ppm
시 간 (초)
(b)
일산화탄소 100 ppm
ZnSnO3 나노로드
CO "on"
CO "off"
시 간 (초)
(c)
일산화탄소 300 °C
팔라듐 입자가 코팅된 ZnSnO3 나노로드
100 ppm
50 ppm
25 ppm
시 간 (초)
(d)
일산화탄소 100 ppm
팔라듐 입자가 코팅된 ZnSnO3 나노로드
CO "on"
CO "off"
시 간 (초)

도면5


(a)
이산화질소 300 °C
ZnSnO3 나노로드
100 ppm
50 ppm
25 ppm
저 항 (Ω)
시 간 (초)
(b)
이산화질소 100 ppm
ZnSnO3 나노로드
NO2 "off"
NO2 "on"
저 항 (Ω)
시 간 (초)
(c)
이산화질소 300 °C
팔라듐 입자가 코팅된 ZnSnO3 나노로드
100 ppm
50 ppm
25 ppm
저 항 (Ω)
시 간 (초)
(d)
이산화질소 100 ppm
팔라듐 입자가 코팅된 ZnSnO3 나노로드
NO2 "off"
NO2 "on"
저 항 (Ω)
시 간 (초)