



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0024503
(43) 공개일자 2020년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/12 (2006.01) D01D 5/00 (2006.01)
D02J 13/00 (2006.01) G01N 33/00 (2006.01)
H01B 5/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G01N 27/126 (2013.01)
D01D 5/003 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0101266

(22) 출원일자 2018년08월28일

심사청구일자 2018년08월28일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

최경진

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

강성범

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

아미트 생어

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 무한

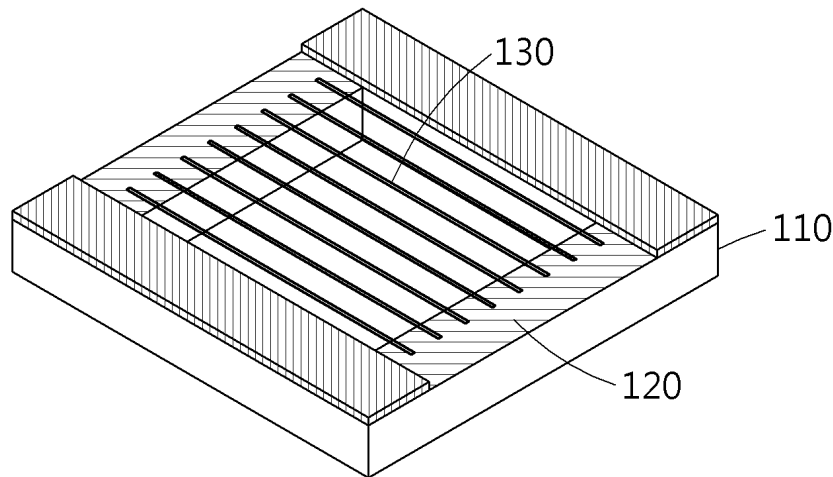
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 자가 지지형 나노선 구조체를 포함하는 투명가스 센서 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 자가 지지형 나노선 구조체를 포함하는 투명가스 센서 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 지지 프레임; 상기 지지 프레임 상에 형성되고, 서로 평행하도록 배치된 복수 개의 투명전극; 및 상기 복수 개의 전극 사이로 배열되고, 상기 복수 개의 투명전극을 전기적으로 연결하는, 복수 개의 자가 지지형(free-standing) 나노선 구조체를 포함하는 감지부; 를 포함하고, 상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 다공성, 중공형 또는 둘 다를 갖는 것인, 투명가스 센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

D02J 13/00 (2013.01)

G01N 33/0027 (2013.01)

H01B 5/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018R1A2B2003720

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 핵심연구(개인)

연구과제명 양방향 투명태양전지 기반 자가발전식 실내 IoT 센서 시스템 개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

지지 프레임;

상기 지지 프레임 상에 형성되고, 서로 평행하도록 배치된 복수 개의 투명전극; 및

상기 복수 개의 전극 사이로 배열되고, 상기 복수 개의 투명전극을 전기적으로 연결하는, 복수 개의 자가 지지형(free-standing) 나노선 구조체를 포함하는 감지부;

를 포함하고,

상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 다공성, 중공형 또는 둘 다를 갖는 것인,

투명가스 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 지지 프레임은, 개방형이고, 투명 재질을 포함하고,

상기 투명 재질은, 유리, 실리콘, 사파이어 및 투명 폴리머로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인,

투명가스 센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 지지 프레임은, 전도성 금속층을 더 포함하는 것인,

투명가스 센서.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 투명전극은, 투명전극 물질을 포함하고,

상기 투명전극 물질은, 인듐틴옥사이드(ITO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드(AZO), 갈륨징크옥사이드(GZO), 플로린틴옥사이드(FTO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드(IZTO-Ag-IZTO) 및 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것인,

투명가스 센서.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 상기 투명전극과 동일하거나 또는 상이한 투명전극 물질을 포함하는 것인, 투명가스 센서.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 서로 이격되게 배열되는 것인,
투명가스 센서.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 라인, 격자 패턴 또는 랜덤한 형태로 배열된 것인,
투명가스 센서.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 투명가스 센서는, 이산화황(SO_2), 암모니아(NH_3), 포름알데이드(HCHO), 염소(Cl_2), 불산(HF), 히드라진(N_2H_4), 메틸아민(CH_3NH_2), 강산(HCl) 및 트리메틸아민($(\text{CH}_3)_3\text{N}$) 및 이산화질소(NO_2)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 감지하는 것인,
투명가스 센서.

청구항 9

제1항의 투명가스 센서와 분석 대상을 접촉시키는 단계; 및
신호를 감지하여 분석하는 단계;
를 포함하는,
투명가스 센서를 이용한 가스 감지 방법.

청구항 10

지지 프레임을 준비하는 단계;
지지 프레임의 상부면의 적어도 일부분에 서로 평행하게 배열된 복수 개의 투명전극을 형성하는 단계;
폴리머 섬유를 방사하여 상기 복수 개의 전극 사이로 폴리머 섬유를 배열하는 단계;
상기 폴리머 섬유를 투명전극 물질로 코팅하여 투명전극 물질-폴리머 섬유 복합체를 형성하는 단계; 및
상기 투명전극 물질-폴리머 섬유 복합체를 열처리하여 폴리머 섬유 중 적어도 일부분을 제거하는 단계;
를 포함하는,
투명가스센서의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 투명전극 물질-폴리머 섬유 복합체를 형성하는 단계는, 투명전극 물질을 증착하는 것인,
투명가스센서의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 폴리머 물질은, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분(starch), 폴리아크릴산(PA), 히알루론산(Hyaluronic acid), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐아세테이트(PVAc) 및 PVC(폴리비닐클로라이드) 중 적어도 하나를 포함하는 것인,

투명가스센서의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 폴리머 섬유를 배열하는 단계는, 폴리머 섬유를 전기방사하는 것인,
투명가스센서의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 폴리머 섬유를 제거하는 단계는, 200 ℃ 이상의 온도에서 열처리하는 것인,
투명가스센서의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 자가 지지형 나노선 구조체를 포함하는 투명가스 센서 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 독성 가스, 폭발성 가스 및 환경 유해 가스 등을 감지하는 가스 센서(gas sensor)는 건강관리, 국방과 테러 및 환경 분야 등의 여러 관련 산업에서 중요성이 증가하고 있다. 현재, 이러한 가스 센서에 관한 연구가 지속적으로 이루어지고 있으며, 특히 가스 감응 물질로서 금속 산화물 박막을 사용하는 반도체식 가스 센서의 관심이 높아지고 있다.

[0003] 반도체식 가스 센서는 그 동작 원리가 간단하고 부피가 작으며, 제조 비용이 저렴하여 기존의 전기화학식이나 광학식 가스 센서를 대체가능하고, 감지하고자 하는 가스에 대한 반응성이 크면서 소비 전력이 작은 투명한 반도체식 가스 센서를 제작할 수 있다면, 휴대폰과 같은 모바일 기기에도 장착이 가능하여 모바일 기기의 기능을 더 부가할 뿐만 아니라, 투명 디스플레이, 투명 휴대폰 등의 투명한 전자 제품 및 자동차 앞 유리창, 창문 등에 부착하여 사물인터넷 (IoT)과 호환되는 고급 센서 시스템의 구현을 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0004] 이러한 투명 전자 제품 및 고급 센서 시스템을 구현하기 위해서는 높은 감도 및 투명성을 동시에 갖는 가스 센

서가 필요하지만, 높은 감도를 얻기 위해서는 박막형태의 산화물을 이용해야 하므로, 이에 따른 투명성과 높은 감도를 동시에 갖는 투명가스 센서의 개발에 기술적 어려움이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명은, 높은 투명도와 감도를 동시에 가는 자가 지지형 나노선 구조체를 포함하는 투명가스 센서를 제공하는 것이다.
- [0006] 본 발명은, 본 발명에 의한 투명가스 센서의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 실시예에 따라, 지지 프레임; 상기 지지 프레임 상에 형성되고, 서로 평행하도록 배치된 복수 개의 투명전극; 및 상기 복수 개의 전극 사이로 배열되고, 상기 복수 개의 투명전극을 전기적으로 연결하는, 복수 개의 자가 지지형(free-standing) 나노선 구조체를 포함하는 감지부;를 포함하고, 상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 다공성, 중공형 또는 둘 다를 갖는 것인, 투명가스 센서에 관한 것이다.
- [0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 지지 프레임은, 개방형이고, 투명 재질을 포함하고, 상기 투명 재질은, 유리, 실리콘, 사파이어 및 투명 폴리머로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 지지 프레임은, 전도성 금속층을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 투명전극은, 투명전극 물질을 포함하고, 상기 투명전극 물질은, 인듐틴옥사이드(ITO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드(AZO), 갈륨징크옥사이드(GZO), 플로린틴옥사이드(FTO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드(IZTO-Ag-IZTO) 및 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 상기 투명전극과 동일하거나 또는 상이한 투명전극 물질을 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 1 nm 내지 500 nm의 외경 및 1 nm 내지 500 nm의 내경을 가질 수 있고, 외경 대 내경은 1:1 내지 1:100의 직경비를 가질 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 자가 지지형 나노선 구조체는, 서로 이격되게 배치되는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 라인, 격자 패턴 또는 랜덤한 형태로 배열된 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 투명가스 센서는, 이산화황(SO_2), 암모니아(NH_3), 포름알데이드(HCHO), 염소(Cl_2), 불산(HF), 히드라진(N_2H_4), 메틸아민(CH_3NH_2), 강산(HCl) 및 트리메틸아민($(\text{CH}_3)_3\text{N}$) 및 이산화질소(NO_2)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 감지하는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 투명가스 센서와 분석 대상을 접촉시키는 단계; 및 신호를 감지하여 분석하는 단계;를 포함하는, 투명가스 센서를 이용한 가스 감지 방법에 관한 것이다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 지지 프레임을 준비하는 단계; 지지 프레임의 상부면의 적어도 일부분에 서로 평행하게 배열된 복수 개의 투명전극을 형성하는 단계; 폴리머 섬유를 방사하여 상기 복수 개의 전극 사이로 폴리머 섬유를 배열하는 단계; 상기 폴리머 섬유를 투명전극 물질로 코팅하여 투명전극 물질-폴리머 섬유 복합체를 형성하는 단계; 및 상기 투명전극 물질-폴리머 섬유 복합체를 열처리하여 폴리머 섬유 중 적어도 일부분을 제거하는 단계;를 포함하는, 투명가스센서의 제조방법에 관한 것이다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 투명전극 물질-폴리머 섬유 복합체를 형성하는 단계는, 투명전극 물질을 증착하는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 폴리머 물질은, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분(starch), 폴리아크릴산(PA), 히알루론산(Hyaluronic acid), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐아세테이트(PVAc) 및 PVC(폴리비닐클로라이드) 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 폴리머 섬유를 배열하는 단계는, 폴리머 섬유를 전기방사하는 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 폴리머 섬유를 제거하는 단계는, 200 °C 이상의 온도에서 열처리하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명은, 자가 지지형 나노 구조체를 적용하여 고투명성 및 고감도를 동시에 확보 가능하고, 투명 전자 회로, 광전자 장치, 투명 디스플레이 등과 같은 투명한 전자 제품에 호환이 가능하고, 사물인터넷 (IoT)과 호환되는 고급 센서 시스템을 구현할 수 있는 투명 가스 센서를 제공할 수 있다.

[0024] 본 발명은, 폴리머 섬유를 "템플릿(template)"으로 이용하여 중공형 자가 지지형 나노 구조체를 갖는 투명 가스 센서를 간단한 방법으로 제조할 수 있고, 기존의 박막형 산화물에 비하여 투명도 및 감도가 월등하게 향상된 투명 가스 센서를 제조할 수 있는 투명가스 센서의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1a은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 투명 가스 센서의 구성을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 1b는, 본 발명의 다른 실시예에 따른, 본 발명에 의한 투명 가스 센서의 구성을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 투명 가스 센서의 제조방법의 흐름도를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 실시예에 따른, 본 발명에 의한 투명 가스 센서의 제조방법의 공정을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 실시예에 따라, IZO 및 시간에 따른 자가 지지형 중공형 AZO 나노섬유 구조체의 밀도에 따른 가스 센서의 (a) 광학 이미지, (b) SEM 이미지, (c) UV-Vis 스펙트럼 및 유리창에 부착한 이후에 광학 이미지를 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 실시예에 따라, 자가 지지형 중공형 AZO 나노섬유 구조체의 XPS 스펙트럼(High resolution core level XPS spectra)이며, (a) O1s, (b) Zn2p, (c) Al2p, 및 (d) C1s 피크를 나타낸 것이다.

도 6은, 본 발명의 실시예에 따라, 자가 지지형 중공형 AZO 나노섬유 구조체의 밀도에 따른 (a) $I-V$ 특성 커브, (b) 상온에서 0.5 ppm NO_2 가스에 자가 지지형 중공형 AZO 나노섬유 구조체의 밀도에 따른 반응 및 회복 특성, (c) 250 °C에서 NO_2 농도 (0.5-10 ppm)의 단위로 자가 지지형 중공형 AZO 나노섬유 구조체의 가스 반응 커브, 및 (d) 자가 지지형 중공형 AZO 나노섬유 구조체의 작동 온도 대 0.5 ppm NO_2 의 감지 반응을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0027] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0028] 본 발명은, 자가 지지형(free-standing) 나노선 구조체를 포함하는 투명가스 센서에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 투명전극 사이로 배열된 자가 지지형 나노선 구조체를 적용하여 고투명성과 감지 대상에 대한

높은 민감도를 갖는 투명가스 센서를 제공할 수 있다.

- [0029] 본 발명에 의한 투명 가스 센서는 도 1을 참조하여 설명하며, 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 투명가스 센서의 구성을 예시적으로 나타낸 것이다. 도 1에서 상기 투명 가스 센서는, 지지프레임(110); 투명전극(120); 및 감지부(130)를 포함할 수 있다.
- [0030] 지지프레임(110)은, 투명전극을 지지하거나 또는 적어도 일부분에 투명전극이 형성되는 것으로, 중앙 부분이 빈 개방형 프레임일 수 있다. 지지 프레임은, 원, 타원형 또는 다강형 형상일 수 있고, 지지프레임(110)의 높이는 다양한 디바이스에 적절한 부착 및 호환이 가능하도록 조절될 수 있다.
- [0031] 지지 프레임(110)은, 필름, 시트, 박막, 플레이트 등의 형태일 수 있다.
- [0032] 지지 프레임(110)은, 투명 재질을 포함하고, 예를 들어, 금속, 산화물, 폴리머 수지 등의 투명 절연성 물질을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 유리; 실리콘; 사파이어; 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트 및 폴리비닐알코올의 투명 폴리머로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하고, 폴리머 수지의 경화, 성분 등을 조절하여 유연하고 투명한 특성을 나타낼 수 있다.
- [0033] 지지 프레임(110)은, 상단의 적어도 일부분에 전도성 금속층을 더 포함할 수 있고, 예를 들어, (Ag), 구리(Cu), 금(Au), 크롬(Cr), 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 아연(Zn), 니켈(Ni), 철(Fe), 백금(Pt) 및 납(Pb)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 전도성 금속층은, 1nm 이상; 1 nm 내지 1000 nm; 또는 1 nm 내지 10 μ m;의 두께를 가질 수 있다.
- [0034] 투명전극(120)은, 지지 프레임 상의 적어도 일부분에 형성되고, 서로 평행하도록 배치된 복수 개의 투명전극일 수 있다. 상기 복수 개의 투명전극(120)은, 지지 프레임(110)에서 서로 마주보는 면의 상단에 형성될 수 있다. 투명전극(120)은, 투명전극 물질을 포함하는 증착층으로 형성되거나 필름, 시트 등으로 접착될 수 있으며, 바람직하게는 증착층일 수 있다.
- [0035] 상기 투명전극 물질은, 금속, 금속 산화물 등을 포함할 수 있고, 예를 들어, 은(Ag), 구리(Cu), 금(Au), 크롬(Cr), 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 아연(Zn), 니켈(Ni), 철(Fe), 백금(Pt), 납(Pb), 인듐틴옥사이드(ITO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드(AZO), 갈륨징크옥사이드(GZO), 플로린틴옥사이드(FTO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드(IZTO-Ag-IZTO) 및 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다. 상기 투명전극 물질은, 나노튜브(nanotube), 나노선(nanowire), 나노로드(nanorod), 나노니들(nanoneedle), 나노입자(nanoparticle) 등의 다양한 형상을 포함할 수 있다.
- [0036] 투명전극(120)은, 1 nm 이상; 1 nm 내지 1000 nm; 1 nm 내지 500 μ m; 또는 10 nm 내지 10 mm로 형성되고, 바람직하게는 1 nm 내지 500 μ m이며, 상기 두께 범위 내에 포함되면 고투명성을 나타내면서 센서의 민감도를 개선시킬 수 있다.
- [0037] 감지부(130)는, 복수 개의 자가 지지형(free-standing) 나노선 구조체를 포함하고, 상기 나노선 구조체는 서로 평행하도록 배치된 복수 개의 투명전극 (120) 사이로 배치되어 자가 지지형 나노선 구조체를 형성한다. 즉, 상기 나노선 구조체의 양단은 서로 평행하는 투명전극(120) 상에 각각 접촉하여 배치되므로, 투명전극을 전기적으로 연결할 수 있고, 지지 프레임(110)의 개방된 영역으로 자가 지지형 나노 구조체가 노출될 뿐만 아니라, 중공형 구조에 의한 자가 지지형 나노 구조체의 가스 접촉 및 충돌, 및 감지 가능한 면적이 증가되어 높은 투명도를 가지면서 가스 센서의 감도 및 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0038] 상기 자가 지지형(free-standing) 나노선 구조체는, 투명전극(120) 사이로 배열 시 배열 간격, 나노선 구조체의 직경, 나노선 구조체의 수 등에 따라 개수 밀도(number density)를 조절하여 가스 센서의 투명도 및 전기적 특성을 개선시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 복수 개의 자가 지지형 나노선 구조체는, 라인, 격자 형태 또는 랜덤한 형상으로 배열될 수 있다. 또한, 소정의 간격으로 서로 이격되게 배열될 수 있으며, 이러한 개수 밀도(number density)의 조절에 의해서 나노선 구조체의 수 증가에 의한 투명도 감소를 방지하고, 전기적 저항성 증가로 인한 전기적 특성 저하를 방지할 수 있다.
- [0039] 상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 1 nm 내지 500 nm의 외경 및 1 nm 내지 500 nm의 내경을 가질 수 있고, 외경 대 내경은 1:1 내지 1:100의 직경비를 가질 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 내경에 비하여 외경이 더 클

경우에 중공 내로 가스의 유입에 제한이 있고, 내부 표면에서 가스의 접촉 및 충돌 면적의 감소로 인한, 가스 센서의 감도가 낮아지는 것을 방지할 수 있다.

[0040] 상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 다공성, 중공형 또는 둘 다를 가질 수 있고, 바람직하게는 다공성을 갖는 중공형 구조를 형성할 수 있다. 상기 중공형 구조는 단일 또는 복수층의 셸로 구성될 수 있다. 상기 복수층의 셸은 동일하거나 또는 상이한 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 복수의 셸은, 제1 물질을 포함하는 내부층 및 제2 물질로 이루어진 외부층으로 이루어진 2중층으로 구성될 수 있다. 또한, 내부층은 소성 과정에서 폴리머의 제거로 인하여 외부층에 비하여 더 높은 다공도를 나타낼 수 있다. 상기 제1 물질 및 제2 물질은, 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

[0041] 상기 자가 지지형 나노선 구조체는 다공성일 수 있고, 구조체 전체 면적의 10 % 이상; 30 % 이상; 또는 50 % 이상일 수 있다.

[0042] 상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 상기 투명전극과 동일하거나 또는 상이한 투명 전극물질을 포함할 수 있고, 예를 들어, 금속, 금속 산화물 등을 포함할 수 있고, 보다 구체적으로, 은(Ag), 구리(Cu), 금(Au), 크롬(Cr), 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 코발트(Co), 아연(Zn), 니켈(Ni), 철(Fe), 백금(Pt), 납(Pb), ZnO, SnO₂, WO₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, NiO, TiO₂, CuO, In₂O₃, Zn₂SnO₄, Co₃O₄, PdO, LaCoO₃, NiCo₂O₄, V₂O₅, RuO₂, IrO₂, MnO₂, InTaO₄, InTaO₄, 인듐틴옥사이드(ITO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드(AZO), 갈륨징크옥사이드(GZO), 플로린틴옥사이드(FTO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드(IZTO-Ag-IZTO) 및 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다. 상기 투명전극 물질은, 나노튜브(nanotube), 나노선(nanowire), 나노로드(nanorod), 나노니들(nanoneedle), 나노입자(nanoparticle) 등의 다양한 형상을 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 투명가스 센서는, 300 nm 내지 1000 nm 파장 범위의 빛에 대하여 75 % 이상; 80 % 이상; 85 % 이상의 투과도(transmittance)를 나타낼 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 상온구동형 가스센서는, 상온 또는 상온 내지 100 °C의 온도 및 0.5 ppm 이하의 저농도의 가스 농도에서 감지 대상에 대한 높은 선택도 및 고감도를 나타낼 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 투명가스 센서는, 도 1b에 제시한 바와 같이, 가스 감지 및 구동을 위한 구성을 더 포함할 수 있고, 다양한 기재, 케이스(150) 등과 함께 조립될 수 있다. 예를 들어, 전류 공급을 위한 구동부(140), 전류 신호 감지를 위한 분석부(미도시), 분석 시료가 주입 및 배출되는 입구 및 출구 등을 포함할 수 있고, 케이스는 용도에 따라 다양한 형상이 적용될 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 투명가스 센서는, 유해 가스 감지를 위한 것이며, 예를 들어, 이산화황(SO₂), 암모니아(NH₃), 포름알데이드(HCHO), 염소(Cl₂), 불산(HF), 히드라진(N₂H₄), 메틸아민(CH₃NH₂), 강산(HCl) 및 트리메틸아민((CH₃)₃N) 및 이산화질소(NO₂) 중 적어도 하나를 감지하고, 바람직하게는 이산화질소(NO₂)일 수 있다.

[0047] 본 발명은, 본 발명에 의한 상온구동형 가스센스는, 투명한 전자 제품, 유리창, 창문 등에 다양한 기재 및 제품에 부착되어 가스 센서의 기능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 투명한 전자 제품은, 투명 디스플레이, 투명태양전지, 투명 휴대폰 및 스마트 워치 등일 수 있다. 예를 들어, 상온 구동에 의한 전력 소비를 낮추고 배터리 소비를 줄일 수 있으므로, IoT 센서 및 웨어러블 기기로 적용될 수 있다.

[0048] 본 발명은, 본 발명에 의한 투명가스 센서를 이용한 가스 감지 방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 투명가스 센서와 대상을 접촉시키는 단계; 및 신호를 감지하여 분석하는 단계;를 포함할 수 있다. 상기 가스 감지 방법은, 전기저항 변화 등과 같은 전기적 신호를 활용하여 원하는 가스의 정량 및 정성 분석이 이루어질 수 있다. 상기 감지 대상은, 상기 언급한 바와 같다.

[0049] 본 발명은, 본 발명에 의한 투명가스센서의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 지지 프레임을 준비하는 단계(210); 투명전극을 형성하는 단계(220); 폴리머 섬유를 배열하는 단계(230); 투명전극 물질-폴리머 섬유 복합체를 형성하는 단계(240); 및 열처리하여 폴리머 섬유를 제거하는 단계(250);를 포함할 수 있다.

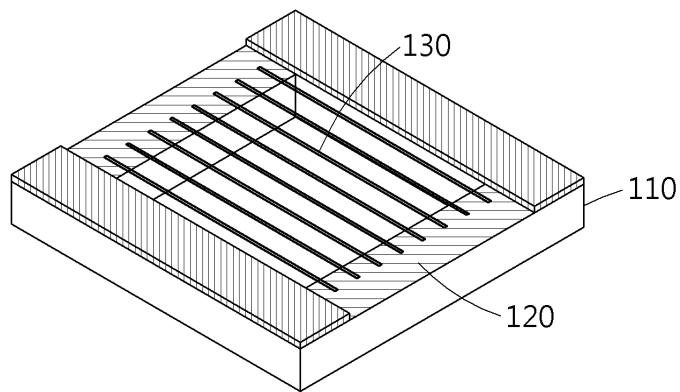
[0050] 지지 프레임을 준비하는 단계(220)는, 센서의 용도에 따라 상기 언급한 지지 프레임을 준비하는 단계이다.

- [0051] 투명전극을 형성하는 단계(230)는, 지지 프레임의 상부면의 적어도 일부분에 서로 평행하게 배열된 복수 개의 투명전극을 형성하는 단계이다. 상기 투명전극은, 투명전극 시트, 필름, 박막 등을 부착하거나 코팅 또는 증착하여 형성할 수 있다. 상기 코팅은, 딥 코팅(Dip coating), 스핀 코팅(Spin coating), 롤 코팅(Roll coating), 바 코팅(Bar coating) 및 스프레이 코팅(Spray coating)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 이용할 수 있다.
- [0052] 상기 증착은, 스퍼터링, 펄스 레이저 증착(Pulsed Laser Deposition, PLD), 열 증발법 (Thermal Evaporation), 전자빔 증발법 (E-beam Evaporation), 기상화학증착법 (Chemical Vapor Deposition), 원자층 증착법 (Atomic Layer Deposition), 유도결합플라즈마 화학기상증착(Inductively Coupled Plasma-Chemical Vapor Deposition) 및 플라즈마 강화 화학기상증착(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 이용할 수 있다. 상기 증착은, 상온 이상의 온도에서 실시될 수 있다.
- [0053] 상기 폴리머 섬유를 배열하는 단계(230)는, 폴리머 섬유를 방사하여 상기 복수 개의 전극 사이로 배열된 폴리머 섬유를 배열하는 단계이다. 상기 폴리머 섬유를 배열하는 단계는, 폴리머 수지 및 용매를 포함하는 방사 용액을 이용하고, 상기 방사 용액은, 투명전극 물질 및/또는 투명전극 물질의 전구체를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리머 수지 및 용매를 포함하는 제1 방사 용액 및 폴리머 수지, 투명전극 물질 및/또는 투명전극 물질의 전구체 및 용매를 포함하는 제2 방사 용액을 각각, 동시 또는 교대로 방사할 수 있다.
- [0054] 상기 투명전극 물질은, 상기 언급한 바와 같고, 0.1 nm 이상; 1 nm 이상; 10 nm 이상; 300 nm 이상; 500 nm 이상의 입자 크기(또는, 형태에 따라 직경, 길이 또는 두께)를 갖고, 나노튜브(nanotube), 나노선(nanowire), 나노로드(nanorod), 나노니들(nanoneedle), 나노입자(nanoparticle) 등의 형태를 가질 수 있다. 상기 전구체는, 상기 투명전극 물질을 형성하기 위한 금속산화물, 아세테이트(acetate), 카르보닐(carbonyl), 금속 탄산염(carbonate), 질산염(nitrate), 황산염(sulfate), 인산염(phosphate) 및 염화염(halide) 등일 수 있다.
- [0055] 상기 폴리머 물질은, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분(starch), 폴리아크릴산(PA), 히알루론산(Hyaluronic acid), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐아세테이트(PVAc) 및 PVC(폴리비닐클로라이드), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 설펜(PES), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리카보네이트(PC), 폴리이미드(PI), 에틸렌비닐아세테이트(EVA), 아몰포스폴리에틸렌테레프탈레이트(APET), 폴리프로필렌테레프탈레이트(PPT), 폴리에틸렌테레프탈레이트글리세롤(PETG), 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트(PTG), 변성트리아세틸셀룰로스(TAC), 사이클로올레핀고분자(COP), 사이클로올레핀코고분자(COC), 디시클로펜타디엔고분자(DCPD), 시클로펜타디엔고분자(CPD), 폴리아릴레이트(PAR), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리다이메틸실론세인(PDMS), 실리콘수지, 불소수지 및 변성에폭시수지로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0056] 상기 폴리머 수지 및/또는 투명전극 물질 및 이의 전구체는, 방사 용액 100 중량부에 대해 0.01 중량부 이상; 0.1 중량부 내지 60 중량부; 또는 1 중량부 내지 90 중량부; 로 포함될 수 있다.
- [0057] 상기 용매는, 폴리머 수지의 용해 및/또는 분산; 및 투명전극 물질 및/또는 전구체의 용해 및/또는 분산시켜 방사 용액을 제조할 수 있는 것으로, 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-메톡시-2-프로필아세테이트, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메톡시프로필아세테이트, 유산에틸, 아세트산에틸, 아세토니트릴, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 클로로포름, 톨루엔 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 또한, 상기 방사 용액은, 필요 시 분산제를 더 포함할 수 있다.
- [0058] 상기 폴리머 섬유를 배열하는 단계는 전기 방사(electro-spinning), 멜트 스피닝(melt spinning), 전기 블로잉(electro-blowing), 멜트-블로잉(melt-blowing)(복합방사, 분할사), 스핀-본디드(spun-bonded), 에어 레이드(air laid) 및 웨트 레이드(wet laid) 방법으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 이용할 수 있고, 바람직하게는 전기 방사(Electrospinning)일 수 있다. 상기 전기 방사는, 전계의 크기 및 방사 용액의 농도를 변화시켜 방사되는 섬유의 두께를 조절할 수 있다.
- [0059] 상기 폴리머 섬유를 배열하는 단계 이후에 건조하는 단계를 더 포함할 수 있고, 상온 내지 200 °C에서 1분 이상; 또는 1 시간 내지 20 시간 동안 건조할 수 있다.
- [0060] 투명전극 물질-폴리머 섬유 복합체를 형성하는 단계(230)는, 상기 폴리머 섬유를 투명전극 물질로 코팅하여 투명전극 물질-폴리머 섬유 복합체를 형성하는 단계이다. 상기 투명전극 물질은, 상기 폴리머 섬유의 표면 상에 코팅하여 일정한 두께의 코팅층을 형성할 수 있다.

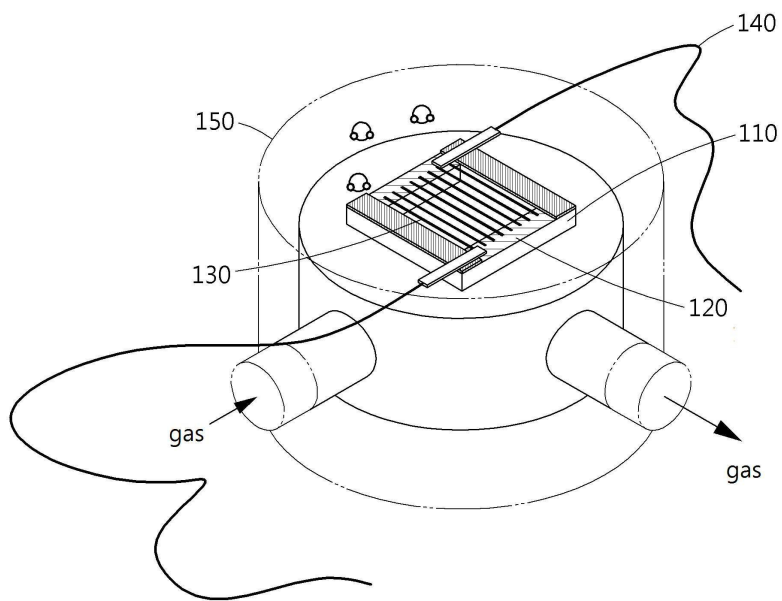
- [0061] 투명전극 물질-폴리머 섬유 복합체를 형성하는 단계(230)는, 코팅법, 증착법 또는 이 둘을 이용할 수 있고, 바람직하게는 증착법을 이용할 수 있다.
- [0062] 열처리하여 폴리머 섬유를 제거하는 단계(240)는, 상기 투명전극 물질-폴리머 섬유 복합체를 열처리하여 폴리머 섬유 중 적어도 일부분을 제거하는 단계일 수 있다. 즉, 폴리머 섬유는 중공형 나노선 구조체 형성을 위한 템플레이트로 적용하여, 90 % 이상; 또는 전체를 제거할 수 있다. 상기 폴리머 섬유를 제거하여 중공형, 다공성 또는 이 둘을 갖는 자가 지지형 나노섬유 구조체를 형성할 수 있다. 상기 자가 지지형 나노섬유 구조체는, 서로 평행하게 배치된 투명전극 사이에 걸쳐서 배열되어, 투명전극의 전기적 연결과 가스에 대한 우수한 감지 기능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 자가 지지형 나노섬유 구조체의 외부층(또는, 표면층)은 투명전극 물질로 이루어지고, 중공을 감싸는 내부층은 기공이 외부층 보다 발달되어 높은 다공성을 가질 수 있다.
- [0063] 열처리하여 폴리머 섬유를 제거하는 단계(240)는, 공기, 산소 및 비활성 가스 중 적어도 하나의 분위기에서 실시되고, 200 °C 이상; 300 °C 이상; 400 내지 1000 °C에서 실시될 수 있다. 또한, 10 분 이상; 30 분 이상; 1 시간 이상; 1 시간 내지 20 시간 동안 실시될 수 있다.
- [0064] 실시예
- [0065] 도 2의 공정에서 제시한 바와 같이, 습식 에칭 공정(wet etching process)에 의해 제조된 유리기반 구리 프레임(Glass made copper frame)을 준비하였다. 다음으로, IZO 전극을 스퍼터링 증착(IZO (2% In, ITASCO, 99.99%), 100 W RF power, distance 15 cm, 5 mTorr working pressure, RT.)하였다. 다음으로, 전기방사 용액(PVP(1.6g) 및 Propanol(25ml))을 40 °C에서 1시간 동안 750 rpm으로 교반하여 제조한 이후, 전기방사(Electrospinning, -9.5 kV, Feeding rate= 0.8ml/h, distance 15 cm, 26-gauge needle)하여 나노섬유를 방사하였다. 방사된 나노섬유 상에 AZO(AZO (2 wt%, 99.999% pure), 50W RF power, distance 15 cm, 5mTorr working pressure, RT.)를 스퍼터링 증착하여 코팅층을 형성하고, 400 °C에서 1시간 동안 열처리하여 폴리머를 제거하여 가스 센서를 제조하였다. 전기방사에서 각각 1분 내지 1시간 동안 방사하였다.
- [0066] 전기 방사된 나노 섬유의 방사 시간에 따라 SEM 이미지를 측정하여 도 4에 나타내었다. 도 4에서 방사 시간이 증가하여 나노섬유의 밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 나노섬유의 방사 시간에 따라 UV-Vis 스펙트럼을 측정하고, 유리창에 접촉한 이후 이미지를 측정하여 도 4에 나타내었다. 도4를 살펴보면, 전기방사된 나노선의 수가 증가할 수록 투과도가 낮아지고, 투과도에서 변화가 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0067] 열처리 이후에 AZO 셀을 갖는 중공형 나노구조체의 XPS를 측정하여 도 5에 나타내었다. 도 5의 XPS에서 AZO 나노구조체가 손상 없이 형성된 것을 확인할 수 있다. 제조된 가스 센서의 전기적 특성 및 감지 특성을 평가하여 도 6에 나타내었다. 도 6의 (a)에서 선형적 I-V 특성을 나타내고, 나노선의 개수가 많을수록 저항이 낮아지기 때문에, 전기적 특성이 더 향상되는 것을 확인할 수 있다. 도 6의 (b) 및 (c)는 낮은 농도의 NO₂에 대한 감지 성능이 변화되는 것을 확인할 수 있으나, 우수한 감지 성능을 제공할 수 있다. 도 6의 (d)는 투명성을 가지는 투명가스 센서의 낮은 농도에서도 투과도를 유지하며 낮은 농도의 NO₂에 대해서 상온에서 고온까지 센싱 기능을 제공하는 것을 확인할 수 있다.
- [0068] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.
- [0069] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

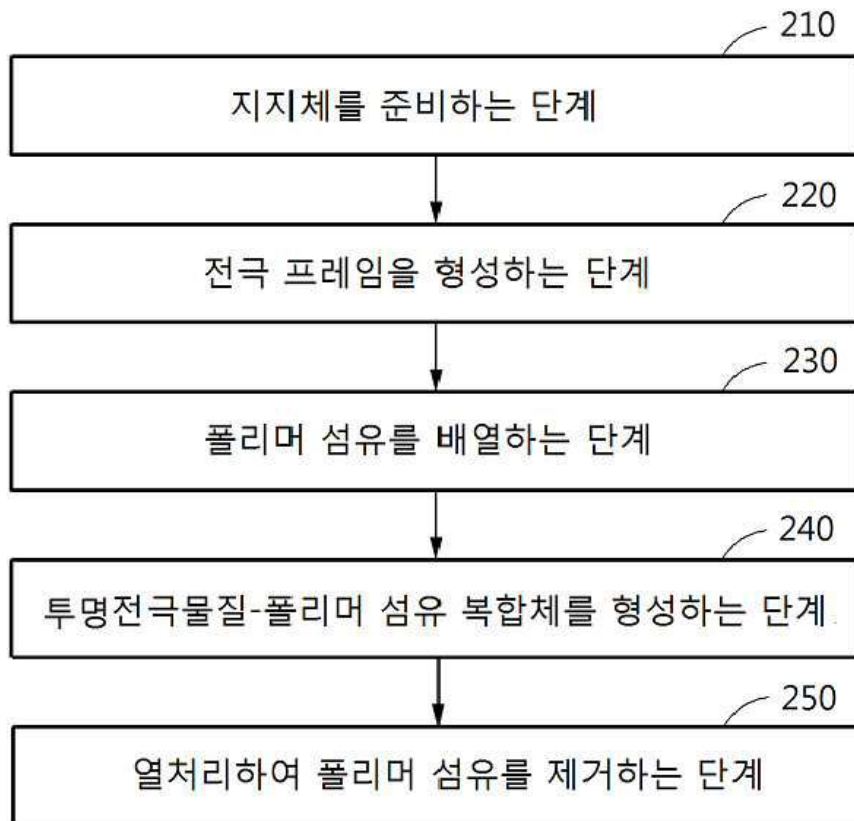
도면1a



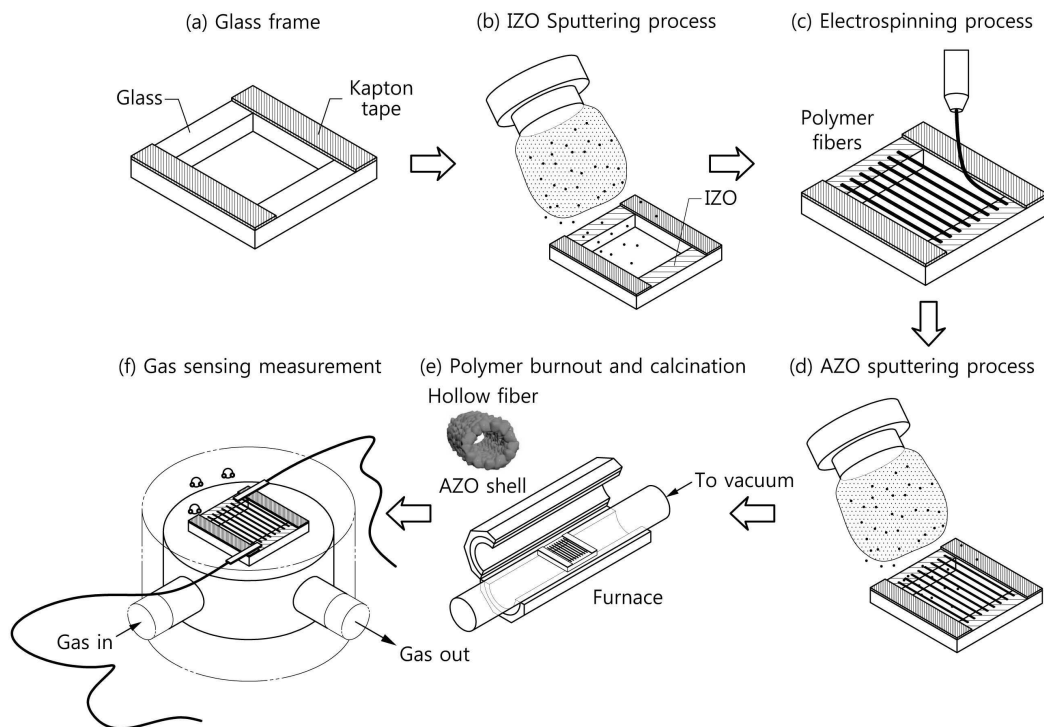
도면1b



도면2



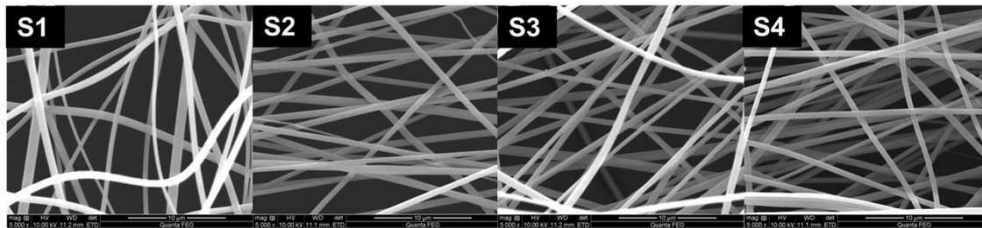
도면3



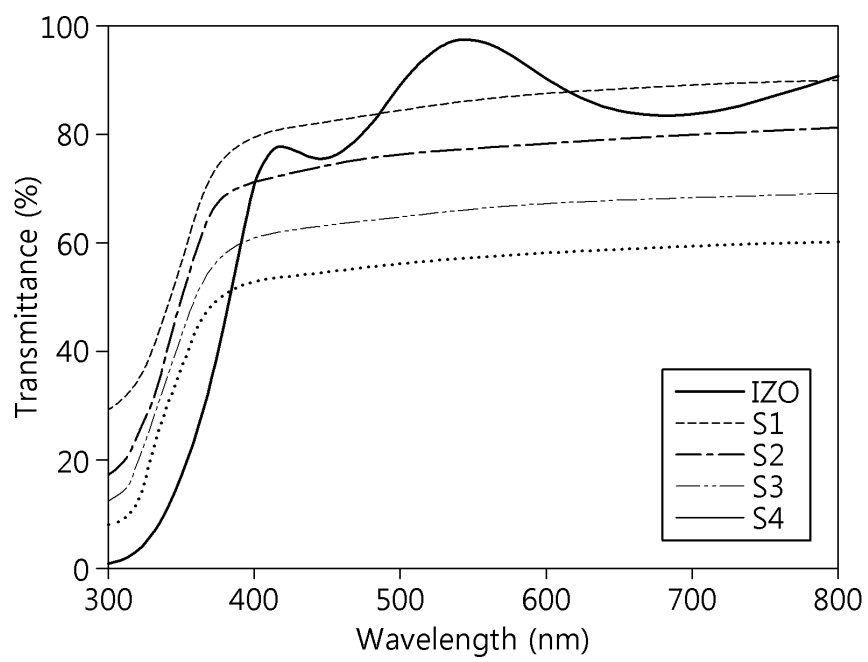
도면4a



도면4b



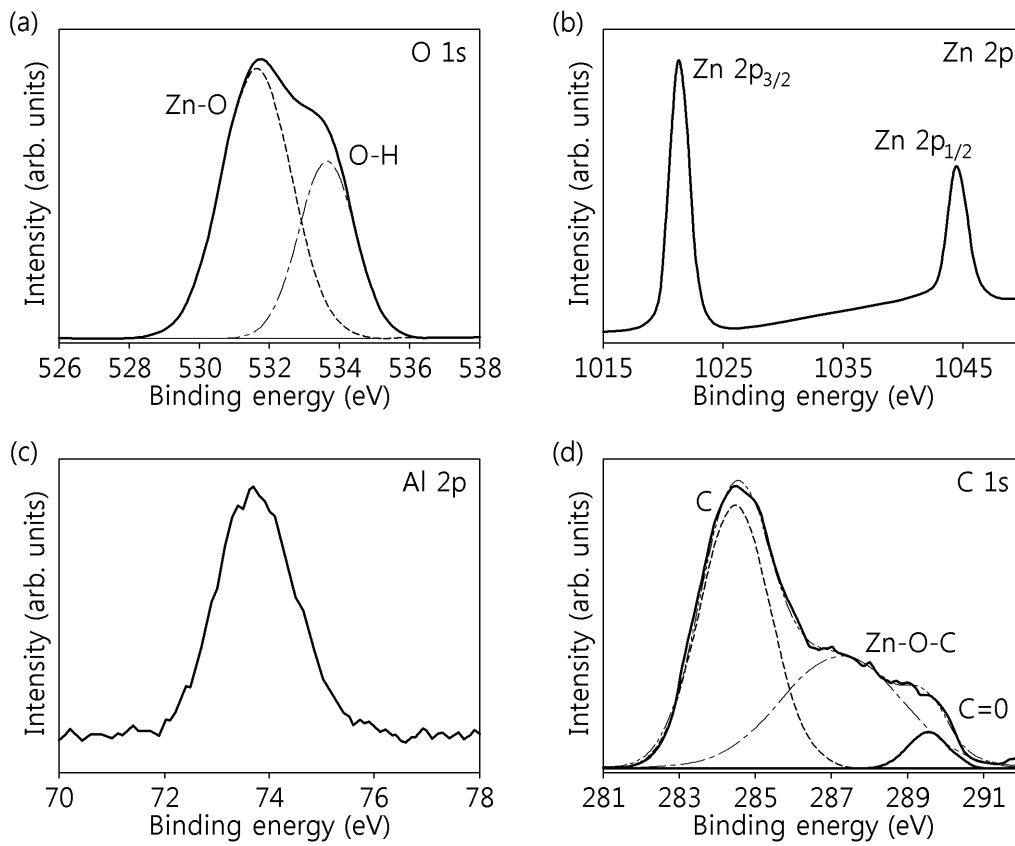
도면4c



도면4d



도면5



도면6

