

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 2월 2일 (02.02.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/018674 A1

- (51) 국제특허분류:
G01N 27/40 (2006.01) C01G 1/02 (2006.01)
G01N 27/30 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/006997
- (22) 국제출원일: 2016년 6월 30일 (30.06.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0106544 2015년 7월 28일 (28.07.2015) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이종훈 (LEE, Jong Heun); 06285 서울시 강남구 영동대로 230 5-602(대치동,우성 1 차아파트), Seoul (KR). 강윤찬 (KANG, Yun Chan); 05118 서울시 광진구 광나루로 56 길 32 208 동 2202 호(구의동,구의현대 2 단지아파트), Seoul (KR). 윤지욱 (YOON, Jee-Uk); 02841 서울시 성북구 안암로 145 고려대학교안암캠퍼스(자연계)창의관 616 호 (안암동 5 가), Seoul (KR). 최승호 (CHOI, Seung Ho); 12933 경기도 하남시 덕풍로 257 811-2 호 서하빌딩 4 층 (덕풍동), Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 정은열 (JUNG, Eun Youl); 06025 서울시 강남구 논현로 154 길 16 삼릉빌딩 5 층 (정앤김 특허법률사무소), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

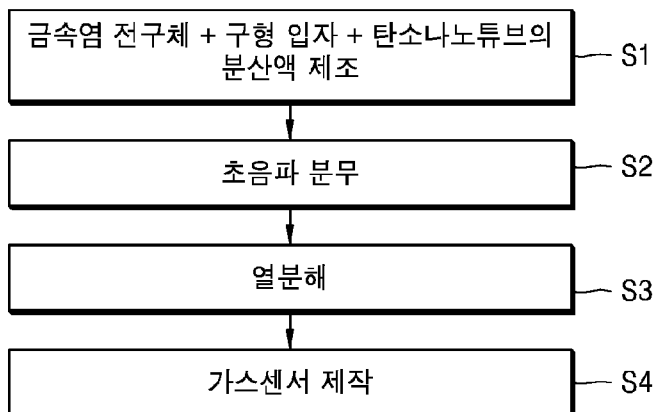
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: POROUS OXIDE SEMICONDUCTOR COMPRISING NANOPORES, MESOPORES, AND MACROPORES THREE-DIMENSIONALLY INTERCONNECTED WITH EACH OTHER, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND GAS SENSOR INCLUDING SAME AS GAS SENSITIVE SUBSTANCE

(54) 발명의 명칭: 나노 기공, 메조 기공 및 마크로 기공이 3차원적으로 상호 연결된 다공성 산화물 반도체, 그 제조방법 및 이를 가스감응물질로 포함하는 가스센서



- S1 ... Manufacture dispersion of metal salt precursor + spherical particles + carbon nanotubes
S2 ... Perform ultrasonic spray
S3 ... Pyrolyze
S4 ... Manufacture gas sensor

(57) Abstract: The present invention relates to a porous oxide semiconductor comprising nanopores, mesopores, and macropores three-dimensionally connected with each other, a manufacturing method therefor, and a gas sensor including the same as a gas sensitive substance and, more specifically, to a porous oxide semiconductor, a manufacturing method therefor, and a gas sensor including the same as a gas sensitive substance, the porous oxide semiconductor comprising nanopores having a diameter less than 1 nm to 4 nm, mesopores having a diameter of 4 nm to 50 nm, and macropores having a diameter less than 100 nm to 1 μ m, to be three-dimensionally connected with each other. According to the present invention, provided is an oxide semiconductor-type gas sensor exhibiting, through the control of nanopores, mesopores, and macropores, ultra-high sensitivity and ultra-high speed response characteristics with respect to various gases to be detected.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2017/018674 A1



본 발명은 나노 기공, 메조 기공 및 마크로 기공이 3차원적으로 상호 연결된 다공성 산화물 반도체, 그 제조방법 및 이를 가스감응물질로 포함하는 가스센서에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는, 1 nm 내지 4 nm 미만의 직경을 갖는 나노 기공; 4 nm 내지 50 nm의 직경을 갖는 메조 기공; 및 100 nm 내지 1 μ m 미만의 직경을 갖는 마크로 기공이 3차원적으로 상호 연결된 다공성 산화물 반도체, 그 제조방법 및 이를 가스감응물질로 포함하는 가스센서에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 나노, 메조 및 마크로 기공제어를 통해서 다양한 검출대상 가스에 대해서 초고감도 및 초고속 응답특성을 나타내는 산화물 반도체형 가스센서를 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 나노 기공, 메조 기공 및 마크로 기공이 3차원적으로 상호 연결된 다공성 산화물 반도체, 그 제조방법 및 이를 가스감응물질로 포함하는 가스센서

기술분야

- [1] 본 발명은 나노 기공, 메조 기공 및 마크로 기공이 3차원적으로 상호 연결된 다공성 산화물 반도체, 그 제조방법 및 이를 가스감응물질로 포함하는 가스센서에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 반도체형 가스센서는 높은 감도, 소형 집적화, 간단한 동작회로, 경제적인 가격 등의 다양한 장점이 있기 때문에, 운전자의 음주측정, 폭발성가스 검출, 자동차용 배기가스 검출, 및 산업용 유해가스 검지 등의 분야에서 널리 사용되어 왔다. 또한, 최근에는 산업의 첨단화 및 인체 건강, 환경오염에 대한 관심이 증대됨에 따라서, 실내외 환경가스 검출 센서, 질병 자가진단용 가스센서, 모바일기기에 탑재 가능한 고기능의 인공후각센서 등에 대한 수요가 급격히 증가하여, 미세 농도의 검출대상 가스에 대하여 고감도, 쾌속응답성을 나타내는 산화물 반도체형 가스센서에 대한 요구 역시 큰 폭으로 증가하고 있다.
- [3] 매우 낮은 농도의 유해, 폭발성, 환경 가스를 정확하게 검출하기 위해서는 가스센서의 감도를 큰 폭으로 향상시키는 것이 관건이다. 피검가스와 산화물 반도체 표면과의 상호작용을 통해서 산화물 반도체 내부에 전하농도를 변화시키는 것이 가스 센서의 동작원리이므로 감도의 향상을 위해서는 하기 3가지의 접근 방법이 가능하다: (1) 나노입자를 이용하여 표면적/부피 비를 증가시켜 가스의 흡착을 극대화시키는 방안; (2) 나노입자를 이용하여 표면 부근에 존재하는 전자공핍층 (n형 반도체의 경우) 또는 정공축적층 (p형 반도체의 경우)의 비율을 높이는 방안; 및 (3) 피검가스가 감응소재 전 표면에 공급될 수 있도록 나노 기공성 구조를 설계하는 방안.
- [4] 상기 방안들 중, (1) 표면적 극대화 방안, 또는 (2) 표면 부근에 존재하는 전자공핍층/정공축적층의 비율을 높이는 방안을 위해서는 수 nm 수준의 크기를 갖는 나노입자를 이용하는 것이 유리하다. 그러나, 입자의 크기가 현저히 작아지면, 입자 크기에 반비례하여 반데르발스 인력이 큰 폭으로 증가하므로, 대부분의 나노입자는 수 μm 크기의 치밀한 이차 응집 입자를 형성하게 된다. 따라서, 가스감응 반응은 이차 입자의 표면 근처에만 발생되고, 이차 입자 내부로의 가스 확산에 장시간이 소요되어, 고감도를 얻기가 어려워지고 감응 속도가 현저히 느려지는 문제점이 발생한다.
- [5] 관련하여, 반도체식 가스센서의 다공질 가스감지부 및 그 제조방법으로서, 폴리우레탄 스펀지에 알루미늄나 슬러리를 코팅하여 소결함으로써 폴리우레탄

스펀지가 제거된 다공질 알루미나 세라믹스를 제조하고, 그 위에 다시 SnO_2 계 화합물로 이루어지는 가스 감지물질 페이스트를 코팅하여 건조시킴으로써 다공질 가스 감지부를 제조하는 기술이 보고된 바 있으며 (특허문헌 1), 가스 감응층이 나노 기공성 중공 구조 또는 나노 기공성 계층 구조를 갖는 In_2O_3 로 이루어진 가스센서 및 그 제조방법에 관한 기술도 보고된 바 있고 (특허문헌 2), 아민기를 포함하는 계면활성제로 양극산화 알루미늄 주형틀을 코팅한 다음, 상기 주형틀 내부에 카르복실기를 갖는 산화주석/산화티타늄 나노입자를 채우고, 상기 계면활성제와 상기 나노입자들 사이의 펙타이드 결합 반응을 유도한 다음, 잉여나노입자 제거 및 소결, 전극 물질 코팅, 식각 등의 과정을 거쳐서 나노 기공성 산화주석 나노튜브를 제조하는 방법도 보고된 바 있다 (특허문헌 3). 더 나아가, 다양한 연구 그룹에서 나노계층구조를 합성하고, 합성된 나노계층구조의 원활한 가스유출입 특성 및 큰 비표면적 특성을 이용하여 이를 고성능 가스센서로 제안하는 다양한 기술들도 보고된 바 있다 (비특허문헌 1).

- [6] 산화물 반도체형 가스 센서의 감도를 높이기 위해서 피검가스의 나노구조 접근성을 높이는 다양한 연구의 일환으로서, 나노입자, 나노선, 나노로드, 나노쉬트, 나노큐브 등의 나노구조와 이들이 모여 다른 고차원의 구조로 결합된 나노계층 구조 등이 감응소재로 연구된 바 있다 (비특허문헌 2-5). 그중에서도, 특히 나노계층구조는 나노구조의 높은 비표면적을 유지하면서도, 가스의 접근성을 높일 수 있는 기공이 생성되는 경우가 많아서 가스 센서로서 유리한 나노구조로 보고된 바 있다 (비특허문헌 1).
- [7] 그러나, 전술한 종래기술들은 대부분 원료염 용액의 수열합성 또는 용매열 합성 (solvothermal synthesis)에 의해서 제조되며, 이러한 과정들에서 자연적으로 발생된 기공들을 기반으로 가스센서를 제조하는 기술들이다. 따라서, 핵생성, 나노구조 성장, 나노구조간의 자기 조립의 과정이 고온 고압의 용액상태에서 자연 발생적으로 일어나므로, 기본 나노구조의 크기, 모양, 나노구조가 결합된 상태의 기공크기, 기공모양, 기공부피 등을 조절하는 것이 불가능하다는 문제점이 있다.
- [8] 반면, 가스센서의 설계를 위해서는 나노, 메조, 마크로 영역의 기공을 독립적으로 정확히 조절하는 것이 매우 중요한데, 이는 수 nm 크기의 나노 기공에서는 표면 확산이 중요해지고, 기공의 크기가 5-50 nm 정도의 메조 기공의 영역에서는 가스 분자와 기공 외벽의 충돌을 고려한 크누드센 (Knudsen) 확산이 발생되며, 기공의 크기가 100 nm 이상의 마크로 영역의 기공에서는 기체 간의 충돌만을 고려한 정상 확산이 발생하는 등 (비특허문헌 6, 7), 피검 가스의 확산 기구가 기공의 크기, 분포, 부피 등에 매우 민감하게 의존하기 때문이다.
- [9] 따라서, 가스감응특성의 향상에 직접적인 영향을 미칠 수 있는 기공의 종류, 크기 및 밀도 등을 감응물질 내부에 직접적으로 정교하게 설계하고, 더 나아가 서로 다른 크기의 기공들을 동시에 감응물질 내부에 기능화함으로써 검출

가스에 대한 초고감도를 달성할 수 있는 기술의 개발이 시급하다 하겠다.

- [10] 특허문헌 1: 대한민국 공개특허공보 제10-2003-0003164호
- [11] 특허문헌 2: 대한민국 공개특허공보 제10-2010-0025401호
- [12] 특허문헌 3: 대한민국 공개특허공보 제10-2011-0115896호
- [13] 비특허문헌 1: J.-H. Lee, Sens. Actuators B 140 (2009) 319-336
- [14] 비특허문헌 2: H. Zhang, 17 (2007) 2766-2771
- [15] 비특허문헌 3: Q. Dong, Nanotechnology 17 (2006) 3968-3972
- [16] 비특허문헌 4: P. Sun, Sens. Actuators B 173 (2012) 52-57
- [17] 비특허문헌 5: W. Guo, Sens. Actuators B 166-167 (2012) 492-499
- [18] 비특허문헌 6: M. Tiemann, Chem. Eur. J. 13 (2007) 8376-8388
- [19] 비특허문헌 7: T. Wagner, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 4036-4053

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [20] 따라서, 본 발명에서는 나노 크기의 기공, 메조 크기의 기공 및 마크로 크기의 기공이 3차원적으로 상호 연결된 다공성 산화물 반도체를 가스 감응층으로 포함함으로써, 초고감도 및 쾌속 반응성을 달성할 수 있는 가스센서를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [21] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서,
- [22] 1 nm 내지 4 nm 미만의 직경을 갖는 나노 기공;
- [23] 4 nm 내지 50 nm의 직경을 갖는 메조 기공; 및
- [24] 100 nm 내지 1 μm 미만의 직경을 갖는 마크로 기공이 3차원적으로 상호 연결된 다공성 산화물 반도체를 제공한다.
- [25] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 산화물 반도체는 SnO_2 , WO_3 , In_2O_3 , ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , MoO_3 , CuO , NiO , Co_3O_4 및 Cr_2O_3 로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.
- [26] 또한, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서,
- [27] 금속염 용액을 제조하는 단계;
- [28] 상기 금속염 용액에 구형 입자 및 탄소 전구체를 분산시킨 후 초음파 분무함으로써 마이크로 크기의 액적들을 제조하는 단계; 및
- [29] 상기 액적들을 열분해시키는 단계를 포함하는 다공성 산화물 반도체의 제조방법을 제공한다.
- [30] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 금속염 용액은 Sn 염, W 염, In 염, Zn 염, Ti 염, Fe 염, Mo 염, Cu 염, Ni 염, Co 염 및 Cr 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속염 용액일 수 있다.
- [31] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 구형 입자는 직경 100 nm 내지 1 μm 미만의 구형 입자일 수 있다.

- [32] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 구형 입자는 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리비닐리덴플루오라이드 및 폴리카보네이트로 이루어진 군으로부터 고분자 입자일 수 있다.
- [33] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 구형 입자는 수열 합성법으로 제조된 탄소 구체일 수 있다.
- [34] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 탄소 전구체는 4 nm 내지 50 nm의 직경을 갖는 막대형 탄소 전구체일 수 있다.
- [35] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 탄소 전구체는 단일벽 또는 다중벽 탄소나노튜브, 탄소나노섬유 또는 그 혼합물일 수 있다.
- [36] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 액적들은 300 °C 내지 1200 °C의 반응로에서 3 초 내지 100 초의 시간 동안 1차 열분해됨으로써 상기 구형 입자가 연소되고, 이어서 500 °C 내지 1000 °C의 반응로에서 0.5 시간 내지 10 시간 동안 2차 열분해됨으로써 상기 탄소 전구체가 연소될 수 있다.
- [37] 또한, 본 발명은 상기 다공성 산화물 반도체를 가스 감응층으로 포함하는 가스센서를 제공한다.

발명의 효과

- [38] 본 발명에 따르면, 나노, 메조 및 마크로 기공제어를 통해서 다양한 검출대상 가스에 대해서 초고감도 및 초고속 응답특성을 나타내는 산화물 반도체형 가스센서를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [39] 도 1은 본 발명에 따른 다공성 산화물 반도체를 제조하기 위한 개략적인 공정도를 도시한 도면이다.
- [40] 도 2a 내지 2e는 본 발명에 따른 다공성 산화물 반도체로서, 다공성 SnO₂에 대한 SEM (2a) 및 TEM (2b 및 2c) 사진 및 다공성 WO₃에 대한 SEM (2d) 및 TEM (2e) 사진을 도시한 도면이다.
- [41] 도 3a 내지 3c는 비교예 1-1에 따른 다공성 SnO₂에 대한 SEM (3a) 및 TEM (3b 및 3c) 사진을 도시한 도면이다.
- [42] 도 4a 내지 4e는 비교예 1-2에 따른 치밀성 SnO₂에 대한 SEM (4a) 및 TEM (4b 및 4c) 사진, 또한 비교예 2에 따른 치밀성 WO₃에 대한 SEM (4d) 및 TEM (4e) 사진을 도시한 도면이다.
- [43] 도 5a 내지 5c는 본 발명에 따른 다공성 산화물 반도체의 제조에 사용된 폴리스티렌 구체에 대한 SEM 사진 (5a), 구체의 입경 분포 (5b) 및 다중벽 탄소나노튜브에 대한 SEM 사진 (5c)를 도시한 도면이다.
- [44] 도 6a 내지 6c는 실시예 1, 비교예 1-1 및 비교예 1-2에 따른 산화물 반도체들의 상대 압력에 따른 흡수 부피 (6a), 비표면적 (6b) 및 기공분포 (6c)를 분석한 그래프이다.

- [45] 도 7a 내지 7c는 비교예 1-2 (7a), 비교예 1-1 (7b) 및 실시예 1 (7c)에 따른 산화물 반도체들의, 에탄올 5 ppm에 대한 가스 감도, 반응 속도 및 회복 속도를 도시한 그래프이다.
- [46] 도 8a 및 8b는 비교예 2 (8a) 및 실시예 2 (8b)에 따른 산화물 반도체들의, TMA 5 ppm에 대한 가스 감도, 반응 속도 및 회복 속도를 도시한 그래프이다.
- [47] 도 9는 본 발명에 따른 다공성 산화물 반도체의 에탄올에 대한 감도를 비교예 1-1 및 1-2, 또한 종래 공지된 기타 물질들의 감도와 비교한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [48] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다.
- [49] 본 발명은 미세 농도의 피검가스에 대해서도 고감도 및 쾌속응답성을 나타내는 산화물 반도체형 가스센서를 제공하고자 하였으며, 이를 위해서, 피검가스가 감응소재 전 표면에 공급될 수 있도록 나노 기공성 구조를 효과적으로 설계하고자 하였다. 특히, 본 발명은 종래 나노 기공성 구조를 이용한 가스센서들과는 달리, 나노 기공, 메조 기공 및 마크로 기공이 3차원적으로 상호 연결되도록 감응물질에 정교하게 설계 및 기능화됨으로써 탁월한 감응성 및 반응속도를 나타내는 가스센서를 제공하고자 한다.
- [50] 이를 위해서, 본 발명은,
- [51] 1 nm 내지 4 nm 미만의 직경을 갖는 나노 기공;
- [52] 4 nm 내지 50 nm의 직경을 갖는 메조 기공; 및
- [53] 100 nm 내지 1 μm 미만의 직경을 갖는 마크로 기공이 3차원적으로 상호 연결된 다공성 산화물 반도체를 제공한다.
- [54] 본 발명에 따른 다공성 산화물 반도체는 이와 같이 소정 크기의 나노 기공, 메조 기공 및 마크로 기공이 3차원적으로 상호 연결된 구조를 갖는 바, 가스센서의 가스감응층으로 채용될 경우, 기공 간의 연결성이 우수하여 유입된 가스가 빠르고 쉽게 가스감응물질 내부로까지 확산하므로 가스감응물질의 대부분이 가스감응에 참여할 수 있게 하는데 최적화된 구조이다.
- [55] 특히, 마크로 기공과 나노 기공 이외에도, 1차원적 메조 기공이 추가됨으로써 초고감도를 구현할 수 있는 바, 이는 마크로 기공과 나노 기공만으로는 전 나노구조에 피검가스를 신속히 확산시키는 데 한계가 있기 때문이며, 상기 메조 기공의 존재에 의해서 다양한 크기의 기공이 3차원적으로 잘 연결되는 구조를 달성할 수 있기 때문이다. 본 발명에서는, 이와 같이 나노, 메조, 마크로 기공을 3차원적으로 상호 연결시키며 기능화하여 센서 감도 증가 및 반응/회복속도의 대폭적 개선을 달성할 수 있다.
- [56] 한편, 본 발명에 따른 다공성 산화물 반도체는 다양한 종류의 피검가스를 검출하는데 제약 없이 사용될 수 있는 바, 피검가스의 종류에 따라서 SnO_2 , WO_3 , In_2O_3 , ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , MoO_3 등의 n-형 산화물 반도체 뿐만 아니라, CuO , NiO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 등의 p-형 산화물 반도체도 폭넓게 사용될 수 있다.

- [57] 또한, 본 발명에서는 상기 다공성 산화물 반도체의 제조방법을 제공하며, 본 발명에 따른 방법은,
- [58] 금속염 용액을 제조하는 단계;
- [59] 상기 금속염 용액에 구형 입자 및 탄소 전구체를 분산시킨 후 초음파 분무함으로써 마이크로 크기의 액적들을 제조하는 단계; 및
- [60] 상기 액적들을 열분해시키는 단계를 포함한다.
- [61] 도 1에는 본 발명에 따른 다공성 산화물 반도체를 제조하기 위한 개략적인 공정도가 도시되어 있으며, 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 방법에서는 먼저 금속염 전구체, 구형 입자 및 탄소 전구체가 분산된 분산액을 제조하게 된다 (S1).
- [62] 전술한 바와 같이, 상기 금속염 용액으로는, 검출하고자 하는 피검가스의 종류에 따라서, Sn 염, W 염, In 염, Zn 염, Ti 염, Fe 염, Mo 염, Cu 염, Ni 염, Co 염 및 Cr 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 다양한 금속염 용액을 사용할 수 있다.
- [63] 상기 금속염 용액에 분산되는 구형 입자는 제조된 다공성 산화물 반도체에 마크로 기공을 형성하기 위해서 첨가되는 물질인 바, 이는 직경 100 nm 내지 1 μ m 미만의 구형 입자일 수 있으며, 다양한 크기로 합성이 가능한 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리비닐리덴플루오라이드 및 폴리카보네이트로 이루어진 군으로부터 고분자 입자, 또는 수열 합성법으로 제조된 탄소 구체 등을 사용할 수 있다.
- [64] 또한, 상기 금속염 용액에 분산되는 탄소 전구체는 제조된 다공성 산화물 반도체에 메조 기공을 형성하기 위해서 첨가되는 물질인 바, 이는 4 nm 내지 50 nm의 직경을 갖는 막대형 탄소 전구체일 수 있으며, 구체적으로는, 단일벽 또는 다중벽 탄소나노튜브, 탄소나노섬유 또는 그 혼합물 등을 사용할 수 있고, 특히 전기방사법에 의해 제조된 다양한 직경의 탄소나노섬유를 사용하는 것이 가능하다.
- [65] 한편, 본 발명에 따른 다공성 산화물 반도체에 형성된 나노 기공은, 상기 탄소 전구체가 열분해할 때 발생하는 가스의 배출에 의해서 형성되는 바, 열분해시 승온 속도를 조절하여 분해가스 발생 속도를 조절하게 되면 나노 기공의 크기 및 분포를 조절할 수 있다.
- [66] 따라서, 전술한 과정에 의해서 제조된 금속염 용액은 초음파 분무 과정을 거쳐서 액적으로 형성되며 (S2), 상기 액적들의 열분해 과정이 수행된다 (S3). 구체적으로, 상기 액적은 300 °C 내지 1200 °C의 반응로에서 3 초 내지 100 초의 시간 동안 1차 열분해됨으로써 상기 구형 입자가 연소되고, 이어서 500 °C 내지 1000 °C의 반응로에서 0.5 시간 내지 10 시간 동안 2차 열분해됨으로써 상기 탄소 전구체가 연소될 수 있다. 전술한 바와 같이, 이러한 열분해 과정의 온도 및 시간 조건을 적절히 조절함으로써 나노 기공의 크기 및 분포를 조절하는 것이 가능하다.

- [67] 상기와 같이 제조된 다공성 산화물 반도체는 액체 중에 분산된 다음, 가스 감응층의 코팅을 위한 통상적인 방법을 통해서 기판 상의 전극에 가스 감응층으로 코팅됨으로써 가스센서로 제조될 수 있다 (S4).

발명의 실시를 위한 형태

- [68] 이하, 실시예를 통해서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하되, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [69] 실시예 1. 3 차원으로 연결된 나노, 메조, 마크로 기공을 포함하는 다공성 SnO_2 를 가스 감응층으로 포함하는 본 발명에 따른 가스센서의 제작
- [70] 250 ml의 3차 증류수에 소량의 과산화수소수 (H_2O_2 , 30%, Sigma-Aldrich, USA)를 첨가한 후, 1.7 g의 옥살산 주석 ($\text{C}_2\text{O}_4\text{Sn}$, 98%, Sigma-Aldrich, USA)을 넣고 30 분 동안 교반하여 투명한 용액을 제조했다. 제조된 용액에 3 g의 폴리스티렌 구형 입자 (PS, 직경: 100 nm)와 황산 처리된 1 mg/mL의 다중벽 탄소나노튜브 (MWCNT, 직경: 30 nm)를 분산시킨 후 초음파 분무하였다. 초음파를 통해서 형성된 마이크로 크기의 액적들은 5 L/min의 유량으로 (Argon) 700 °C의 반응로로 이동하여 SnO_2 /Carbon/CNT 전구체로 전환된 후, 테플론으로 제작된 백 필터 (bag filter)에 수득되었다. 이때, PS의 경우 거의 대부분이 분해되어 마크로 기공을 형성하지만, CNT의 경우 대부분이 전구체에 그대로 잔존하게 된다. 수득한 SnO_2 /Carbon/CNT 전구체를 600 °C에서 3 시간 동안 열처리하여 잔류 탄소와 MWCNT를 연소 및 산화시키는 방법에 의해서, 3 차원으로 연결된 나노, 메조, 마크로 기공을 포함하는 다공성의 구형 SnO_2 미분말을 합성하였다. 이때, 초음파 분무 열분해 온도 (700 °C)보다 낮은 열처리 온도 (600 °C)에서 탄소와 MWCNT가 연소되는 것은 분무 열분해의 반응 시간이 15초 이내로 매우 짧은 반면, 열처리 시간 (3 시간)은 길기 때문이다. 합성된 미분말을 탈이온수와 혼합하여 Au 전극이 형성되어 있는 알루미늄 기판에 떨어뜨려 코팅시키고, 550 °C에서 2 시간 동안 열처리함으로써 본 발명에 따른 가스센서를 제작하였다. 제작된 센서를 350-450 °C의 온도 범위에서 순수한 공기 또는 공기 + 혼합가스를 번갈아 가며 주입하면서 저항의 변화를 측정했다. 가스는 미리 혼합시킨 후 4-way 밸브를 이용하여 농도를 급격히 변화시켰다. 총 유량은 500 SCCM으로 고정하여 가스농도 변화시, 온도 차이가 나지 않도록 하였다.
- [71] 실시예 2. 3 차원으로 연결된 나노, 메조, 마크로 기공을 포함하는 다공성 WO_3 를 가스 감응층으로 포함하는 본 발명에 따른 가스센서의 제작
- [72] 250 ml의 3차 증류수에 1.294 g의 암모늄 메타텅스테이트 하이드레이트 (Ammonium metatungstate hydrate, 99.99%, Sigma-Aldrich, USA)를 넣고 하루 정도 교반하여 투명한 용액을 제조했다. 제조된 용액에 3 g의 PS (직경: 100 nm)와 황산 처리된 0.5 mg/mL의 MWCNT (직경: 30 nm)를 분산시킨 후 초음파

분무하였다. 초음파를 통해 형성된 마이크로 크기의 액적들은 5 L/min의 유량으로 (Argon) 700 °C의 반응로로 이동하여 WO₃/Carbon/CNT 전구체로 전환된 후, 테플론으로 제작된 백 필터에 수득되었다. 수득한 WO₃/Carbon/CNT 전구체를 550 °C에서 3 시간 동안 열처리하여 3 차원으로 연결된 나노, 메조, 마크로 기공을 포함하는 다공질 구형 WO₃ 미분말을 합성하였다. 합성된 미분말을 탈이온수와 혼합하여 Au 전극이 형성되어 있는 알루미늄 기판에 떨어뜨려 코팅시키고, 500 °C에서 2 시간 동안 열처리함으로써 본 발명에 따른 가스센서를 제작하였다. 이후, 센서의 가스 감응 측정은 실시예 1과 동일한 방법에 의해서 수행하였다.

[73] 비교예 1-1. 나노 및 마크로 기공을 포함하는 다공성 SnO₂를 가스 감응층으로 포함하는 가스센서의 제작

[74] 250 ml의 3차 증류수에 소량의 과산화수소수 (H₂O₂, 30%, Sigma-Aldrich, USA)를 첨가한 후 1.7 g의 옥살산 주석 (C₂O₄Sn, 98%, Sigma-Aldrich, USA)을 넣고 30 분 동안 교반하여 투명한 용액을 제조했다. 제조된 용액에 3 g의 PS (직경: 100 nm)를 분산시킨 후 초음파 분무하였다. 초음파를 통해 형성된 마이크로 크기의 액적들은 5 L/min의 유량으로 (Argon) 700 °C의 반응로로 이동하여 SnO₂/Carbon 전구체로 전환된 후, 테플론으로 제작된 백 필터에 수득되었다. 수득한 SnO₂/Carbon 전구체를 600 °C에서 3 시간 동안 열처리하여 3 차원으로 연결된 나노 및 마크로 기공을 포함하는 다공질 구형 SnO₂ 미분말을 합성하였다. 이후, 실시예 1과 동일한 방법에 의해서 가스센서를 제작하고, 센서의 가스 감응 측정을 수행하였다.

[75] 비교예 1-2. 치밀성 구형 SnO₂ 미분말을 포함하는 가스센서의 제작

[76] 250 ml의 3차 증류수에 소량의 과산화수소수 (H₂O₂, 30%, Sigma-Aldrich, USA)를 첨가한 후 1.7 g의 옥살산 주석 (C₂O₄Sn, 98%, Sigma-Aldrich, USA)을 넣고 30 분 동안 교반하여 투명한 용액을 제조한 다음, 초음파 분무하였다. 초음파를 통해 형성된 마이크로 크기의 액적들은 5 L/min의 유량으로 (Argon) 700 °C의 반응로로 이동하여 SnO₂ 전구체로 전환된 후, 테플론으로 제작된 백 필터에 수득되었다. 수득한 SnO₂ 전구체를 600 °C에서 3 시간 동안 열처리하여 치밀성 구형 SnO₂ 미분말을 합성하였다. 이후, 실시예 1과 동일한 방법에 의해서 가스센서를 제작하고, 센서의 가스 감응 측정을 수행하였다.

[77] 비교예 2. 치밀성 구형 WO₃ 미분말을 포함하는 가스센서의 제작

[78] 250 ml의 3차 증류수에 1.294 g의 암모늄 메타텅스테이트 하이드레이트 (Ammonium metatungstate hydrate, 99.99 %, Sigma-Aldrich, USA)를 넣고 하루 정도 교반하여 제조한 투명한 용액을 초음파 분무하였다. 초음파를 통해 형성된 마이크로 크기의 액적들은 5 L/min의 유량으로 (Argon) 700 °C의 반응로로 이동하여 WO₃ 전구체로 전환된 후, 테플론으로 제작된 백 필터에 수득되었다. 수득한 WO₃ 전구체를 550 °C에서 3 시간 동안 열처리하여 치밀성 구형 WO₃ 미분말을 합성하였다. 합성된 미분말을 탈이온수와 혼합하여 Au 전극이

형성되어 있는 알루미늄 기판에 떨어뜨려 코팅시키고, 500 °C에서 2 시간 동안 열처리하여 가스센서를 제작하였다. 이후, 실시예 1과 동일한 방법에 의해서 센서의 가스 감응 측정을 수행하였다.

[79] 실시예 1, 2, 비교예 1-1, 1-2 및 2에 의해서 제작된 가스센서들은 모든 온도 구간에서 환원성 가스에 대해 저항이 감소하는 n-type 반도체 특성을 나타내었다. 따라서, 가스감도를 R_a/R_g (R_a : 공기 중 센서저항, R_g : 가스 중 센서저항)로 정의하였다.

[80] 공기 중에서 센서의 저항이 일정해졌을 때 갑자기 피검가스 (에탄올, TMA)로 분위기를 바꾸고, 가스 중에서의 저항이 일정해졌을 때 갑자기 공기로 분위기를 바꾸면서 저항변화를 측정하였다. 센서의 공기 중 저항을 R_a 라고 하고, 가스에 노출되었을 때 도달되는 최종저항을 R_g 라고 했을 때, $(R_a - R_g)$ 가 90% 변화되어 가스저항 (R_g)에 가까운 점에 도달하는데 걸리는 시간을 90% 응답시간으로 정의하였다. 가스에 노출되었을 때 저항 (R_g)에서 공기로 분위기를 바꿀 경우 저항이 증가되는데, 이 때 역시 $(R_a - R_g)$ 의 90%가 변화되어 공기저항 (R_a)에 가까운 점에 도달하는데 걸리는 시간을 90% 회복시간으로 정의하였다.

[81] 결과

[82] 도 2 내지 도 4는 초음파 분무 열분해법을 통해 합성한 실시예 1 (도 2a 내지 2c), 실시예 2 (도 2d 및 2e), 비교예 1-1 (도 3a 내지 3c), 비교예 1-2 (도 4a 내지 4c), 및 비교예 2 (도 4d 및 4e)의 SEM과 TEM 이미지를 도시한 사진들이다. 도면들을 참조하면, 실시예 1과 실시예 2에 의해서 제조된 다공성 미분말들은 PS (도 5a)와 MWCNT (도 5b)가 분해/산화되어 생성된 기공들이 구형 구조 내부에 다수 존재하는 나노계층구조임을 확인할 수 있었다 (도 2a 내지 2c 참조). PS가 산화되면서 형성된 100 nm 크기의 마크로 기공의 경우 TEM 이미지 상에서 쉽게 확인할 수 있었지만, 나노 기공과 메조 기공의 경우 TEM 이미지에서 직접 확인하기 어려웠다. MWCNT가 포함되지 않은 비교예 1-1의 TEM 이미지에서도 마크로 기공 외 다른 크기의 기공을 직접적으로 확인하는 것은 어려웠으나, 실시예 1과 실시예 2와 같이 비표면적이 큰 다공성 구조임을 확인할 수 있었다 (도 3a 내지 3c 참조). 비교예 1-2와 비교예 2는 내부가 치밀한 구형 구조의 SnO_2 와 WO_3 를 각각 나타낸다 (도 4a 내지 4e 참조). SEM 및 TEM 분석결과, 본 발명에 따른 다공성 가스 센서는 다수의 기공을 가지고 있으면서 기공 간의 연결성이 우수하여 유입된 가스가 빠르고 쉽게 가스감응물질 내부로까지 확산하므로 센서 물질의 대부분이 가스감응에 참여할 수 있게 하는데 최적화된 구조임을 확인할 수 있었다. 구형의 마크로 기공을 형성시키기 위해 직경 ~ 100 nm의 PS 구형입자 (도 5a 및 5b 참조)가 이용되었으며, 수십 nm 크기의 메조 기공을 형성시키기 위해서 직경 ~ 20 nm의 MWCNT (도 5c 참조)가 이용되었다.

[83] 도 6a 내지 6c는 BET를 이용하여 실시예 1, 비교예 1-1 및 비교예 1-2로부터 제조된 입자들에 대한 비표면적 및 기공분포를 분석한 결과이다. 실시예 1의 경우 기공분석 결과를 통해 MWCNT가 산화됨에 따라 형성된 20 nm 크기의 메조

기공과 3 nm 크기의 나노 기공이 존재하고 있음을 확인할 수 있었다 (도 6c 상단 참조). 이때, BET 분석의 측정한계로 인해 100 nm 크기 기공의 경우 확인이 어려웠지만, 구형의 해당 기공 (크기: 100 nm)은 TEM 분석에서 직접 확인된 바 있다. 비교예 1-1의 경우, 기공분석 결과 3 nm 크기의 나노 기공이 실시예 1과 같이 존재하고 있음을 확인할 수 있었다 (도 6c 중단 참조). 이와 같은 나노 기공은 PS가 분해되면서 발생한 가스가 구형 구조 바깥 방향으로 확산되는 과정에서 형성된 것으로 판단된다. 비교예 1-2의 경우 나노, 메조, 마크로 기공 중 어떠한 기공도 포함하지 않는 매우 치밀한 구조로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다 (도 6c 하단 참조).

- [84] 한편, 실시예 1의 경우 나노, 메조, 마크로 기공이 다수 존재함에 따라 비표면적 또한 매우 높게 나타났다 ($53.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 도 6b 상단 참조). 반면, 비교예 1-1의 경우 나노, 마크로 기공만이 존재함에 따라 중간 정도의 비표면적을 나타냈고 ($18.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 도 6b 중단 참조), 비교예 1-2의 경우 비표면적이 $2.42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 매우 작게 나타났다 (도 6b 하단 참조).
- [85] 도 7a 내지 7c는 동작 온도 350-450 °C에서 5 ppm의 에탄올에 대한 실시예 1 (도 7c), 비교예 1-1 (도 7b) 및 비교예 1-2 (도 7a)로부터 제조된 가스센서의 가스감도 및 반응/회복속도 결과를 나타낸 그래프이다. 5 ppm의 에탄올에 대한 실시예 1의 가스감도는 158.8-316.5로 매우 크게 나타났다 (도 7c 상단 참조). 실시예 1의 5 ppm의 에탄올에 대한 최고감도는 400 °C에서 316.5로 나타났으며 이때의 반응속도는 1 초 (도 7c 중단 참조), 회복속도는 416 초로서 (도 7c 하단 참조), 매우 빠른 응답속도를 나타냈다.
- [86] 반면에, 비교예 1-1의 5 ppm의 에탄올에 대한 가스감도는 32.9-117.6으로 나타났으며, 최고감도는 350 °C에서 117.6이었다 (도 7b 상단 참조). 이때의 반응 및 회복속도는 각각 2 초와 550 초로서, 실시예 1 보다는 느리지만 여전히 매우 빠른 응답속도를 나타냈다 (도 7b 중단 및 하단 참조). 또한, 치밀한 구조의 비교예 1-2의 경우, 최고감도가 450 °C에서 34.2로 나타났는데 (도 7a 상단 참조), 이때의 반응속도는 6 초 (도 7a 중단 참조), 회복속도는 1485 초로서 (도 7a 하단 참조), 매우 느렸다.
- [87] 실시예 1 정도 수준의 높은 가스감도는 가스감도를 증가시키는 촉매가 포함되지 않은 센서에서는 쉽게 나타나지 않는 매우 이례적인 높은 가스감도로서, 본 발명에 따른 나노, 메조, 및 마크로 기공이 다수 포함된 구조체가 가스감응물질로서 매우 적합하다는 것을 의미한다.
- [88] 한편, 비교예 1-1의 경우, 100 nm 크기의 마크로 기공과 3 nm 크기의 나노 기공이 존재하여 치밀한 내부구조를 가지는 비교예 1-2에 비해서는 감도가 증가되었음을 알 수 있다. 이는 피검가스가 100 nm 크기의 기공을 통해서 감응소재 표면에 좀 더 효과적으로 도달할 수 있기 때문으로 판단되며, 감응속도의 현저한 증가가 이를 뒷받침한다. 그러나, 크기 100 nm의 마크로 기공과 크기 3 nm의 나노 기공 이외에 직경 20 nm의 1차원적 메조 기공을 추가할

경우 실시예 1에서 나타난 바와 같이 초고감도를 달성할 수 있었다. 이는 마크로 기공과 나노 기공만으로는 전 나노구조에 피검가스를 신속히 확산시키는 데 한계가 있음을 의미하고, 다양한 크기의 기공이 3차원적으로 잘 연결되어야만 초고감도 고속응답이 구현될 수 있음을 의미한다. 따라서, 마크로, 메조, 나노 기공의 다양한 기공 크기와 기공 간의 상호연결성이 초고감도 가스센서의 설계에서 매우 중요함을 잘 알 수 있다.

- [89] 특히, 기공의 크기가 수십 nm 인 메조 기공의 영역에서는 크누드센 (Knudsen) 확산이 발생되고, 이러한 크누드센 확산계수는 기공의 크기에 정비례하는 것으로 알려져 있으므로, 기공의 크기가 5 nm인 경우에 비해서 기공의 크기가 20 nm인 경우 확산계수가 4 배 증가하는 효과를 나타낸다. 따라서, 피검가스의 확산량 증가에서는 메조 기공의 크기 조절이 매우 중요함을 잘 알 수 있고, 실시예 1에서 직경 20 nm의 메조 기공을 추가적으로 도입함으로써, 나노 기공 3 nm인 경우에 비해서 확산량을 6-7 배 정도 높이는 효과가 있는 것으로 판단된다.

- [90] 한편, 본 발명에서 제안하는 나노, 메조, 마크로 기공은 크기 조절이 가능한 것이 중요한 장점이다. PS 구형입자는 다양한 크기로 합성되는 방법이 잘 개발되어 있으므로, PS 구형입자의 직경을 50-500 nm로 조절할 경우 마크로 기공의 크기를 조절할 수 있다. 본 발명에서는 PS 구형입자를 예로 들었으나, 구형의 탄소입자는 PS에 국한되지 않고 PMMA, PP, PVC, PVDF, PC 등의 소재를 활용할 수 있다. 또한, 수열합성법을 통해 제조한 다양한 직경의 탄소 구체 또한 전구체로 활용할 수 있다. 나노 기공은 탄소 전구체가 열분해할 때 발생하는 가스의 배출에 의해서 발생한다. 따라서, 승온 속도를 빠르게 하여 가스를 급격하게 발생시킬 경우 나노 기공의 크기 및 분포를 조절할 수 있다. 마지막으로, 다양한 직경의 탄소나노튜브를 전구체로 이용할 경우 열분해 이후에 5-50 nm의 1차원적인 기공을 얻을 수 있다. 다양한 직경의 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브를 메조 기공 형성을 위한 1차원 탄소 전구체로 활용할 수 있다. 특히, 전기방사법에 의해 제조된 다양한 직경의 탄소나노섬유를 1차원적 메조 기공의 전구체로 활용할 수 있다. 상기 구형 및 1차원 탄소 전구체의 양을 증가시키는 방법으로 구형 입자의 기공성을 증가시킬 수 있고, 다양한 크기 및 직경의 탄소 전구체를 혼합하는 방법으로 3 가지 이상 크기의 기공을 재현성 있게 조절할 수 있다. 이는 본 발명에 의해 다양한 크기의 나노, 메조, 마크로 기공을 각각의 기공 크기, 기공 부피, 연결성을 재현성있게 조절하는 방법으로 초고성능의 가스센서 설계가 가능함을 보여준다.

- [91] 도 8a 및 8b는 동작온도 350-450 °C에서, 5 ppm의 트리메틸아민 (TMA)에 대한 실시예 2 (도 8b) 및 비교예 2 (도 8a)에 따른 가스센서의 가스감도 및 반응/회복속도 결과를 나타낸 그래프이다. WO₃는 대표적인 산성을 나타내는 산화물 반도체로서, 염기성 가스인 TMA에 대해 높은 가스감도를 나타낸다고 알려져 있다. 5 ppm의 TMA에 대한 실시예 2의 가스감도는 동작온도 350-450 °C에서 27.2-43.3으로 나타났고, 최고감도는 425 °C에서 43.3이었다 (도 8b 상단

참조). 이때의 반응속도 및 회복속도는 각각 2 초와 579 초로서 매우 빠르게 나타났다 (도 8b 중단 및 하단 참조). 반면에, 치밀성 입자로 제조된 비교예 2에 따른 가스센서의 가스감도는 동작온도 350-450 °C에서 12.8-20.1로서 실시예 2보다 낮게 나타났으며 (도 8a 상단 참조), 최고감도를 나타내는 온도인 400 °C에서의 반응속도는 6초 (도 8a 중단 참조), 회복속도는 5881 초로서 (도 8a 하단 참조) 매우 느리게 나타났다. 이와 같은 결과는 센서 물질의 종류에 관계없이 나노, 메조, 마크로 기공이 기능화 될 경우 센서의 감도가 증가하고 반응/회복속도가 큰 폭으로 개선됨을 보여주는 결과이다. 이는 본 발명의 나노, 메조, 마크로 기공 조절을 통한 기공성 산화물 반도체 나노구조가 초고감도 가스센서를 설계하는 우수한 방법이 될 수 있음을 잘 보여주는 결과이다. 따라서, SnO_2 , WO_3 , In_2O_3 , ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , MoO_3 등의 n-형 산화물 반도체와 CuO , NiO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 등의 p-형 산화물 반도체에서도 나노, 메조, 마크로 기공 조절을 통한 기공성 산화물 반도체 나노구조를 합성할 경우 초고감도의 가스센서 구현이 가능해진다는 것을 알 수 있다.

- [92] 마지막으로, 본 발명에 따른 나노, 메조 및 마크로 기공이 포함된 구형 SnO_2 입자를 가스감응층으로 포함하는 가스센서의 에탄올에 대한 가스감도를 기존 연구와 비교한 결과를 도 9에 나타내었다. 도 9를 참조하면, 본 발명에 따른 가스센서의 가스감도는 기존에 진행되어 온 연구에 비해서 월등히 높고, 지금까지 보고된 순수한 SnO_2 가스센서의 결과 중 최고 수준의 감도를 나타낸다는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르면, 나노, 메조 및 마크로 기공제어를 통해서 초고감도, 초고속 응답특성을 나타내는 산화물 반도체형 가스센서를 제작할 수 있다.

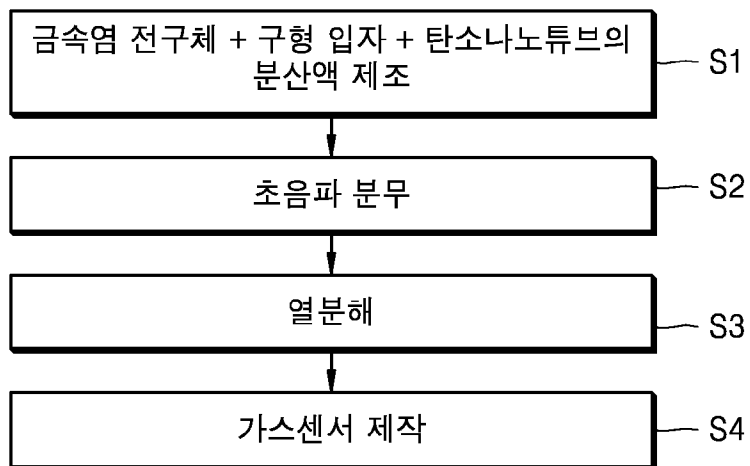
청구범위

- [청구항 1] 1 nm 내지 4 nm 미만의 직경을 갖는 나노 기공;
4 nm 내지 50 nm의 직경을 갖는 메조 기공; 및
100 nm 내지 1 μm 미만의 직경을 갖는 마크로 기공이 3차원적으로 상호
연결된 다공성 산화물 반도체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 산화물 반도체는 SnO_2 , WO_3 , In_2O_3 , ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , MoO_3 , CuO ,
 NiO , Co_3O_4 및 Cr_2O_3 로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는
다공성 산화물 반도체.
- [청구항 3] 금속염 용액을 제조하는 단계;
상기 금속염 용액에 구형 입자 및 탄소 전구체를 분산시킨 후 초음파
분무함으로써 마이크로 크기의 액적들을 제조하는 단계; 및
상기 액적들을 열분해시키는 단계를 포함하는 다공성 산화물 반도체의
제조방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 금속염 용액은 Sn 염, W 염, In 염, Zn 염, Ti 염, Fe 염, Mo 염, Cu 염,
Ni 염, Co 염 및 Cr 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속염 용액인
것을 특징으로 하는 다공성 산화물 반도체의 제조방법.
- [청구항 5] 제3항에 있어서,
상기 구형 입자는 직경 100 nm 내지 1 μm 미만의 구형 입자인 것을
특징으로 하는 다공성 산화물 반도체의 제조방법.
- [청구항 6] 제3항에 있어서,
상기 구형 입자는 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리프로필렌,
폴리염화비닐, 폴리비닐리덴플루오라이드 및 폴리카보네이트로
이루어진 군으로부터 고분자 입자인 것을 특징으로 하는 다공성 산화물
반도체의 제조방법.
- [청구항 7] 제3항에 있어서,
상기 구형 입자는 수열 합성법으로 제조된 탄소 구체인 것을 특징으로
하는 다공성 산화물 반도체의 제조방법.
- [청구항 8] 제3항에 있어서,
상기 탄소 전구체는 4 nm 내지 50 nm의 직경을 갖는 막대형 탄소
전구체인 것을 특징으로 하는 다공성 산화물 반도체의 제조방법.
- [청구항 9] 제3항에 있어서, 상기 탄소 전구체는 단일벽 또는 다중벽 탄소나노튜브,
탄소나노섬유 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 다공성 산화물
반도체의 제조방법.
- [청구항 10] 제3항에 있어서, 상기 액적들은 300 °C 내지 1200 °C의 반응로에서 3 초
내지 100 초의 시간 동안 1차 열분해됨으로써 상기 구형 입자가 연소되고,

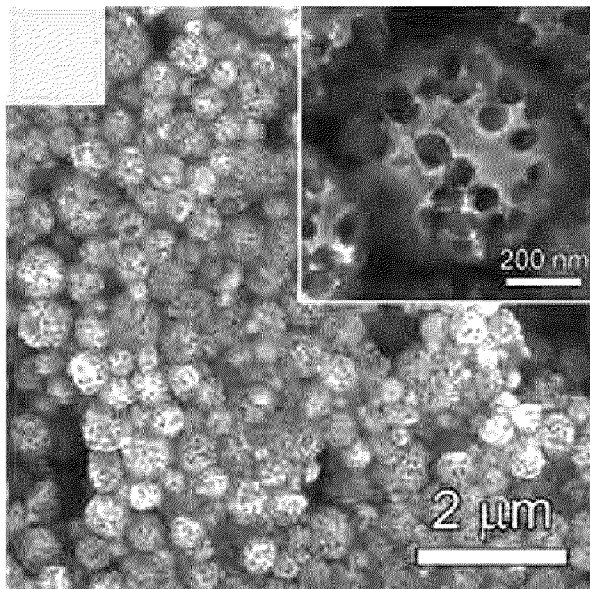
이어서 500 °C 내지 1000 °C의 반응로에서 0.5 시간 내지 10 시간 동안 2차 열분해됨으로써 상기 탄소 전구체가 연소되는 것을 특징으로 하는 다공성 산화물 반도체의 제조방법.

[청구항 11] 제1항에 따른 다공성 산화물 반도체를 가스 감응층으로 포함하는 가스센서.

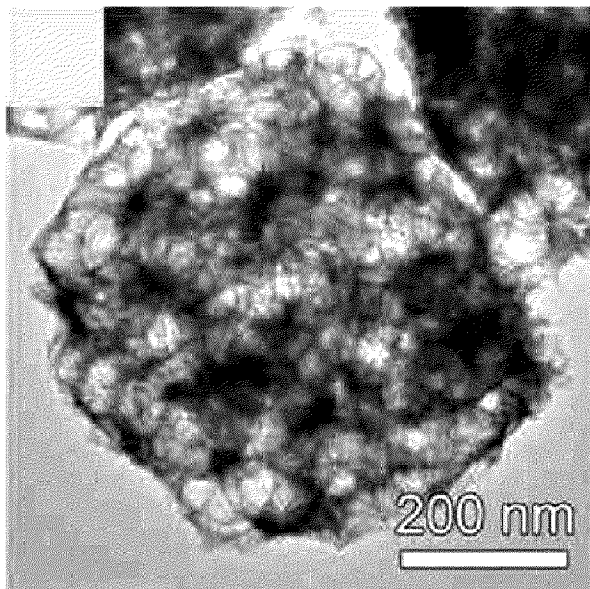
[도1]



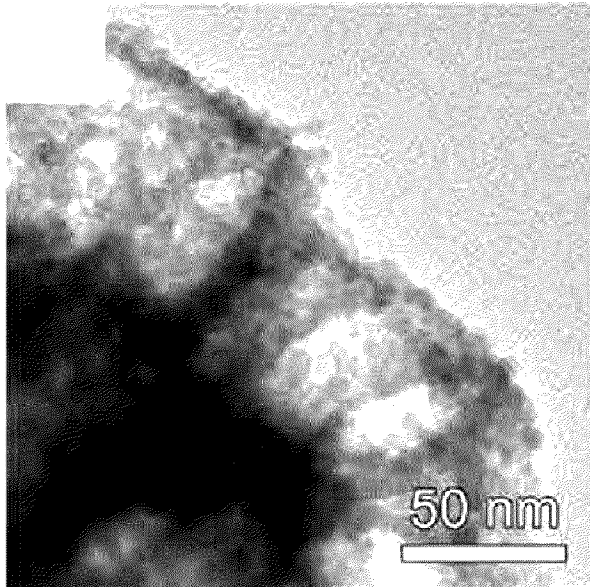
[도2a]



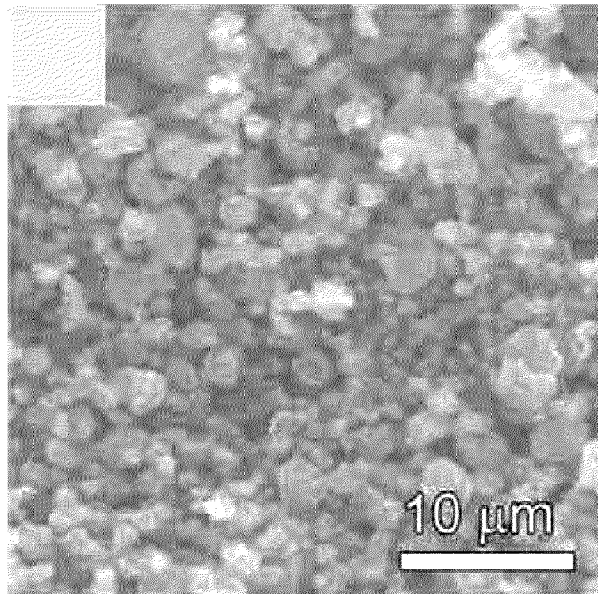
[도2b]



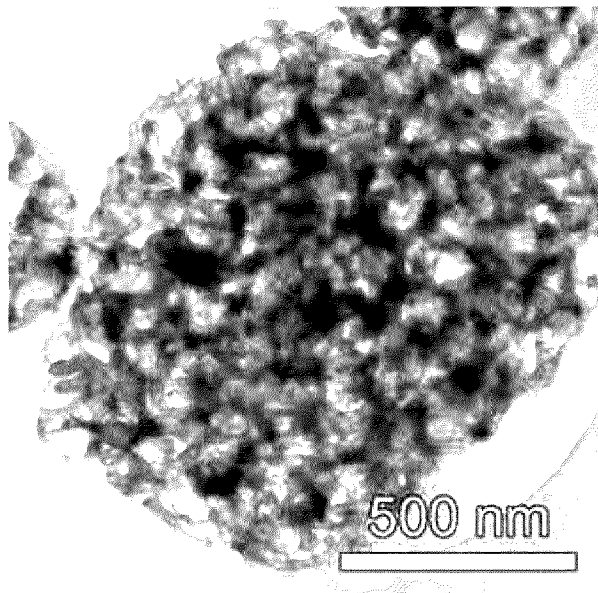
[도2c]



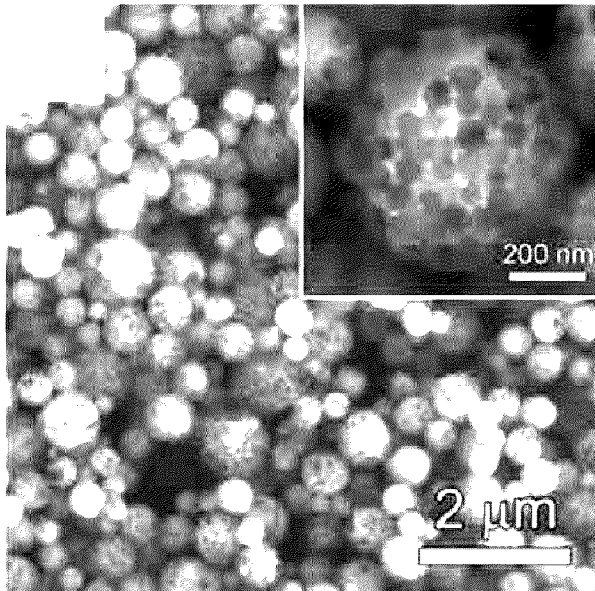
[도2d]



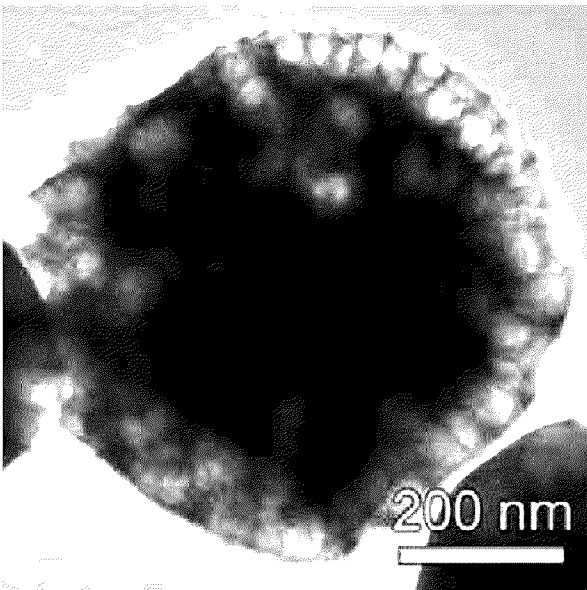
[도2e]



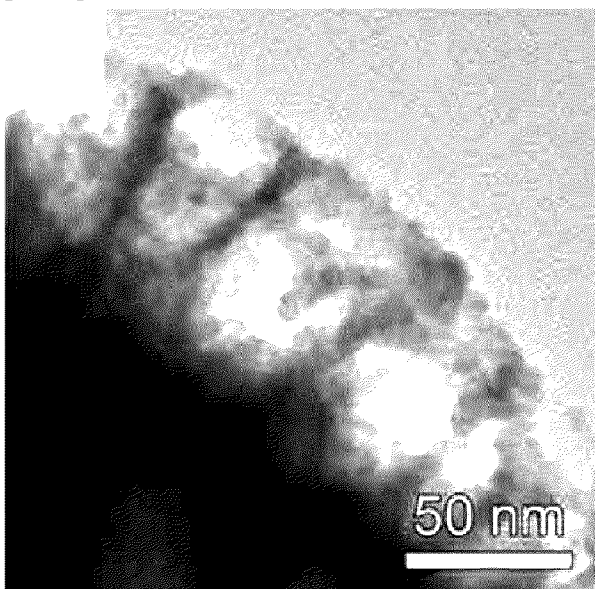
[도3a]



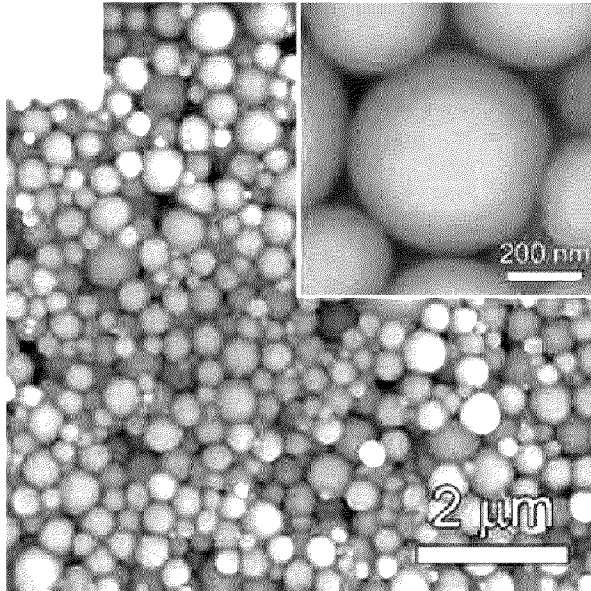
[도3b]



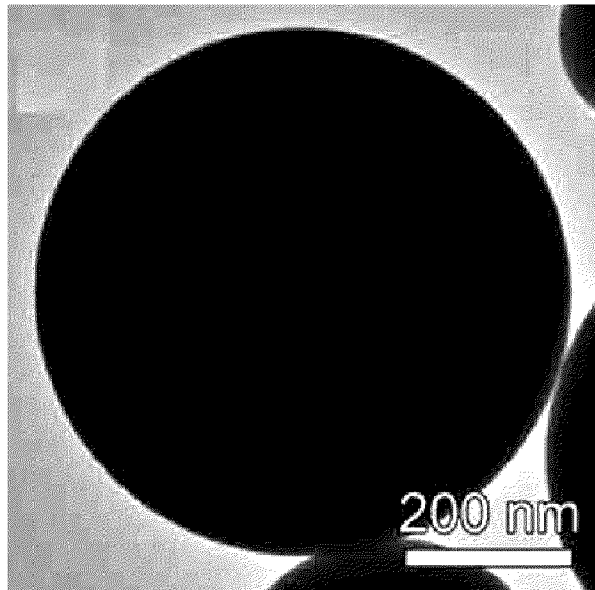
[도3c]



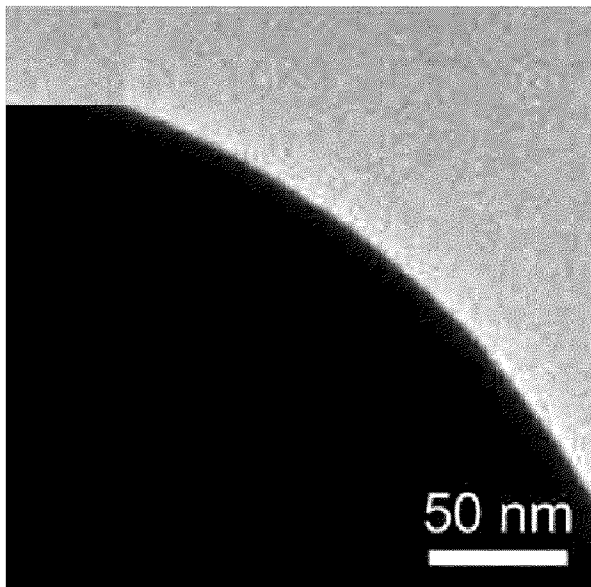
[도4a]



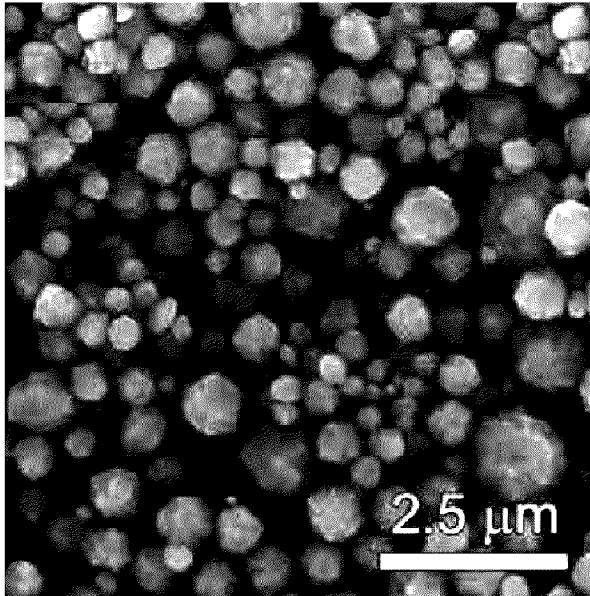
[도4b]



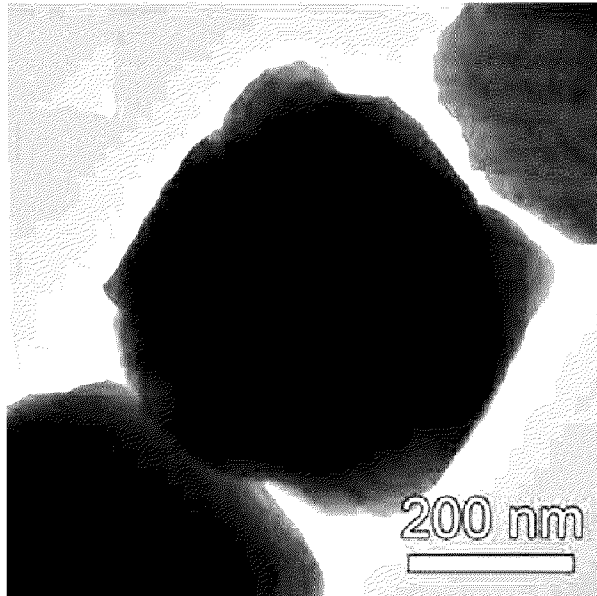
[도4c]



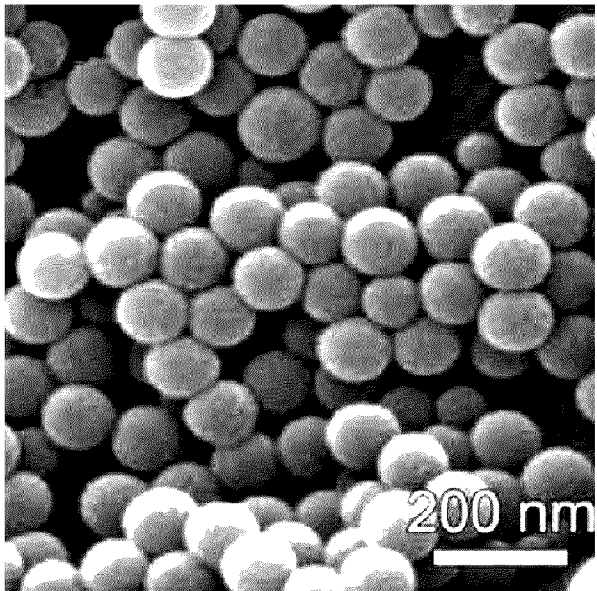
[도4d]



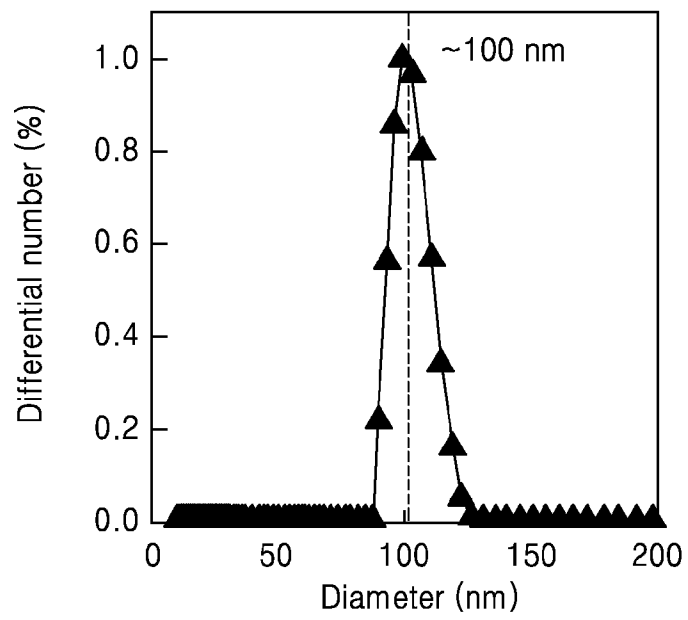
[도4e]



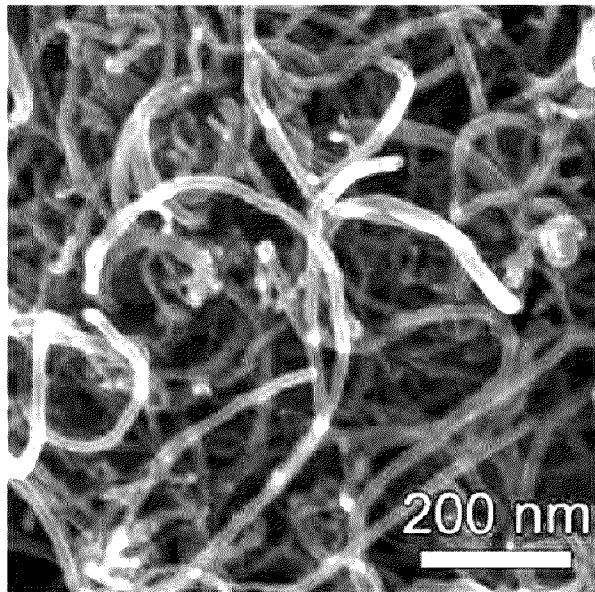
[도5a]

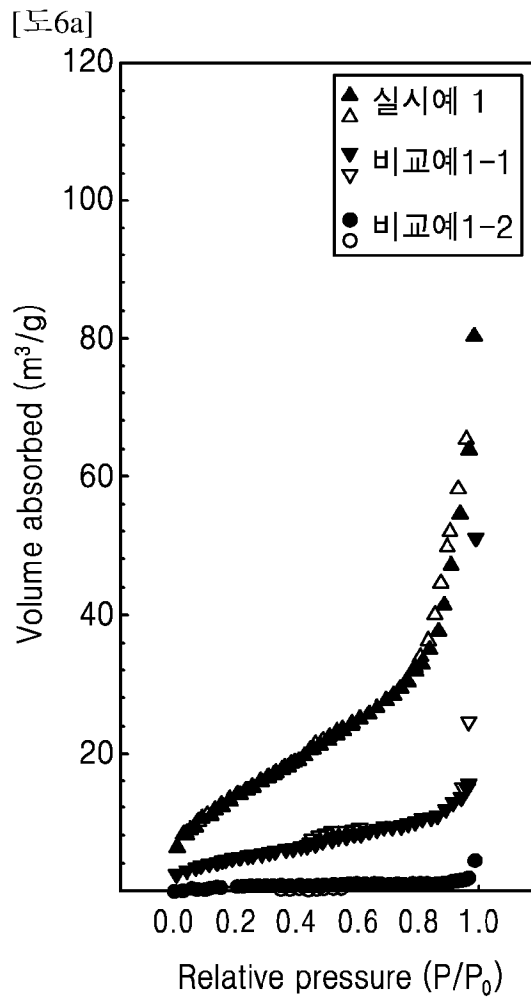


[도5b]

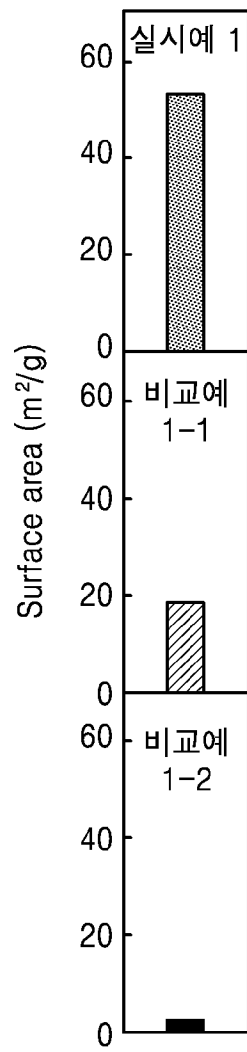


[도5c]

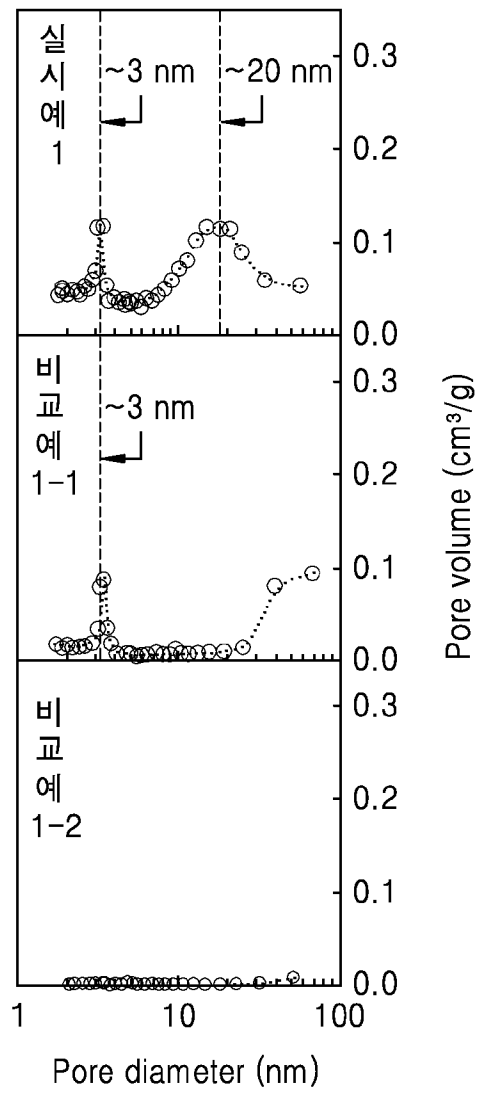




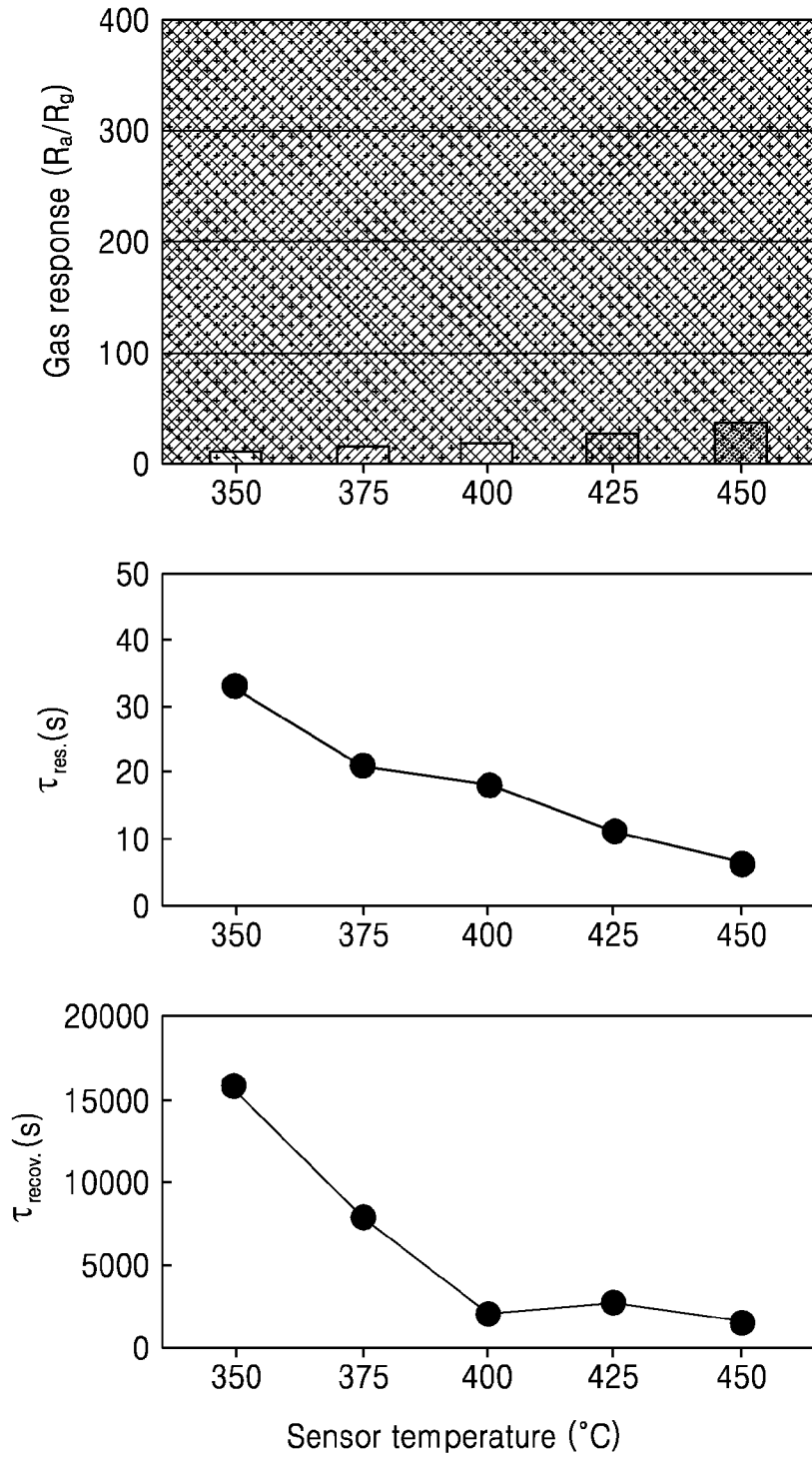
[도6b]



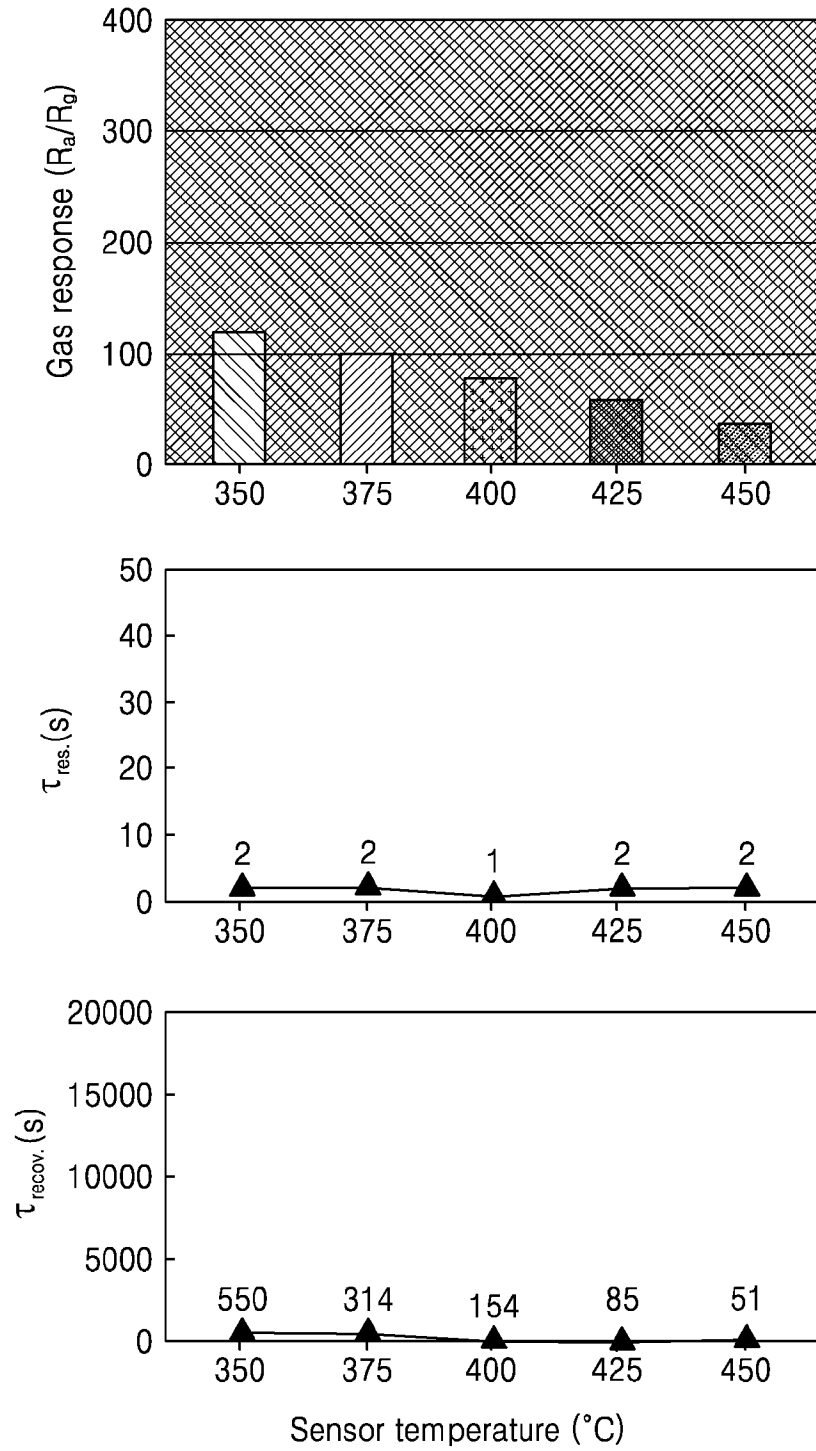
[도6c]



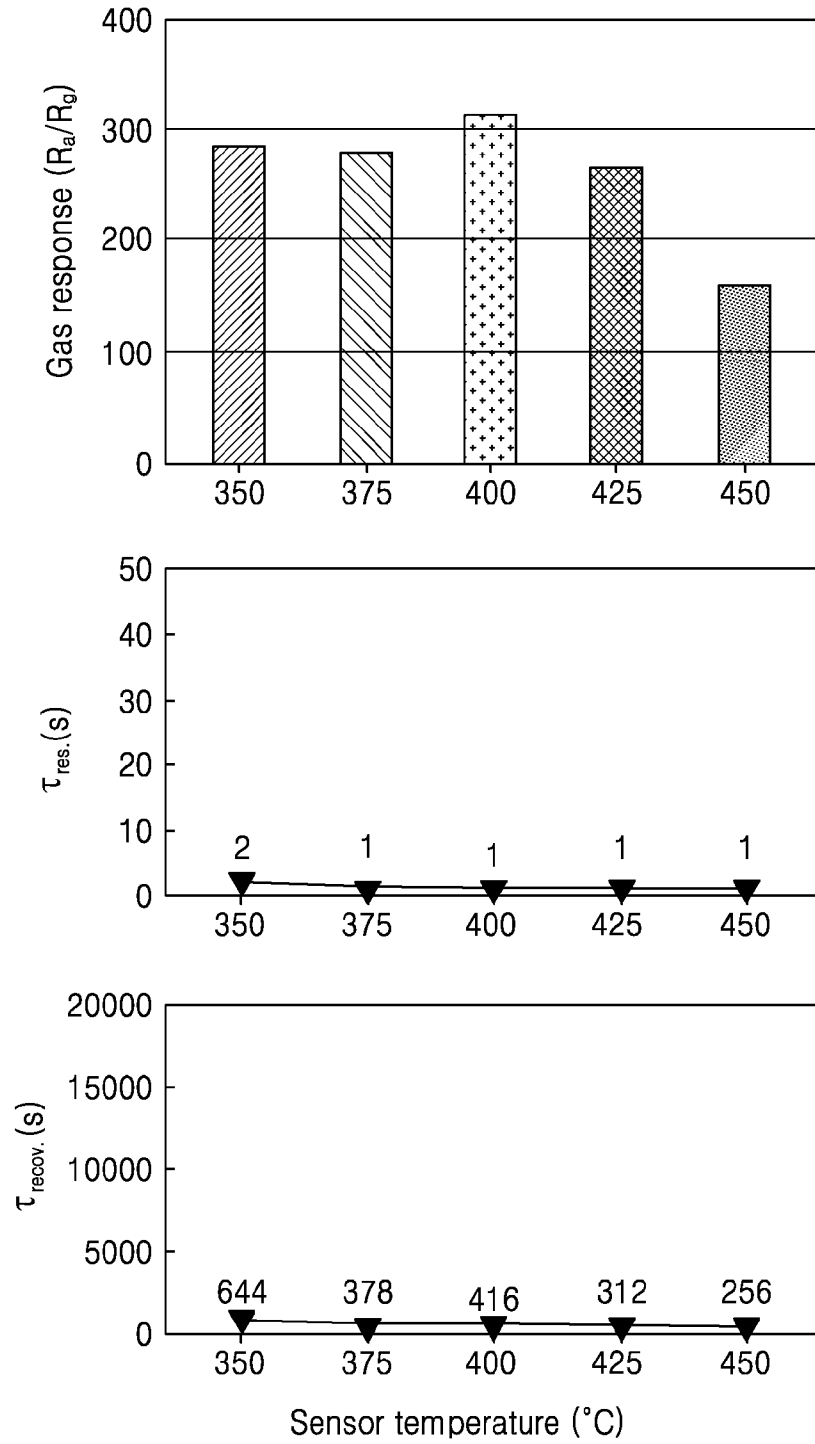
[도7a]



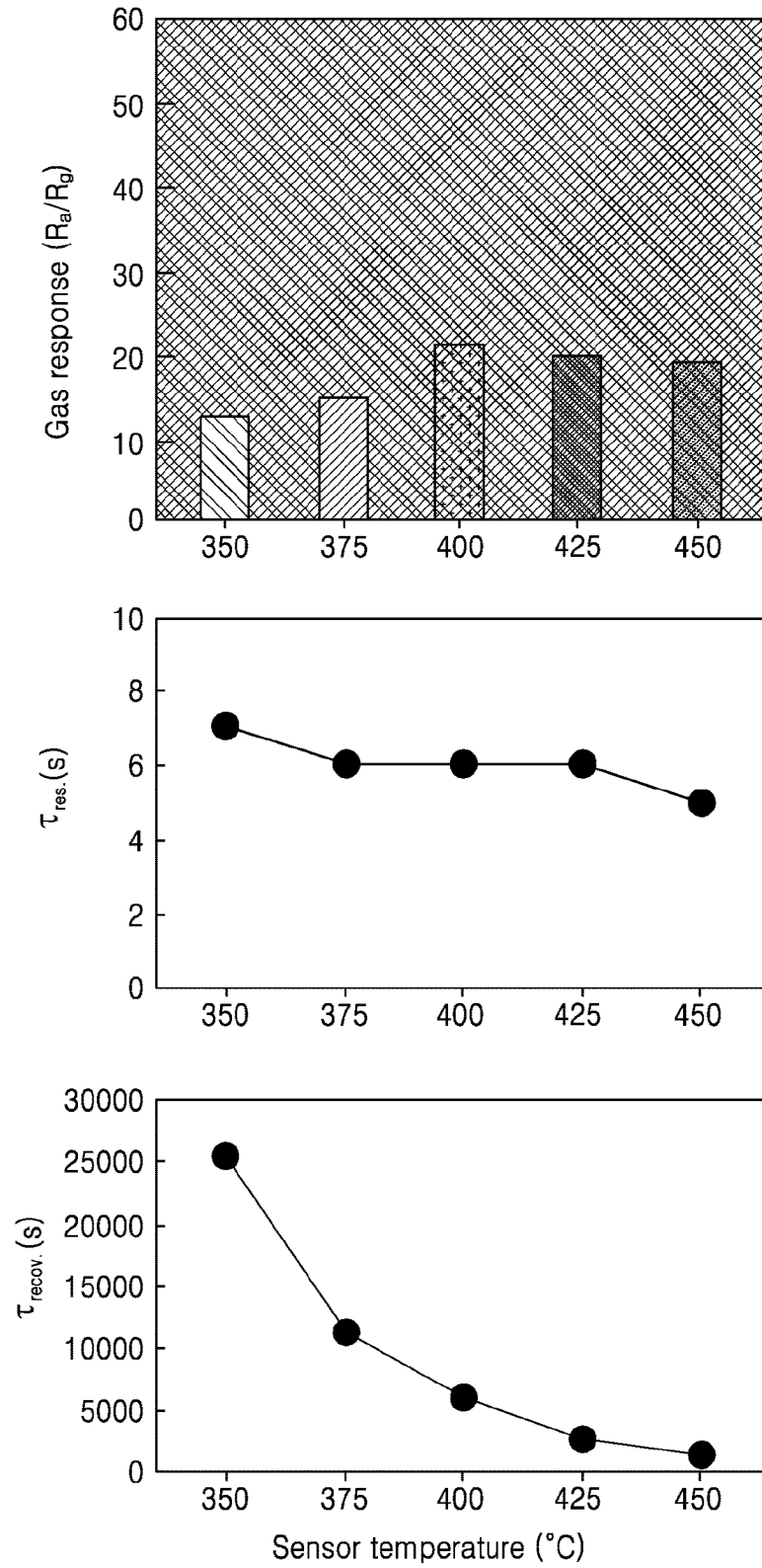
[도7b]



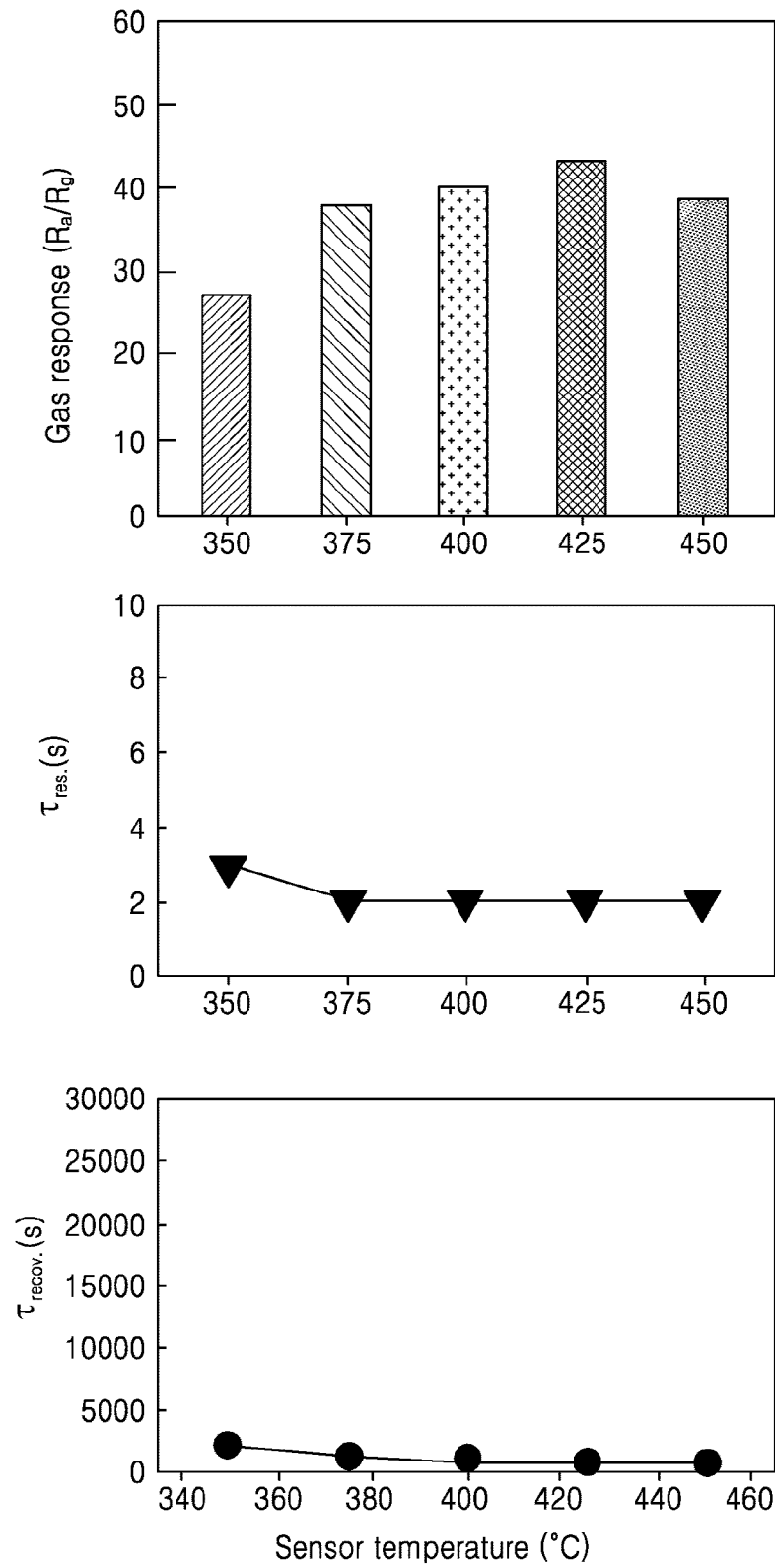
[도7c]



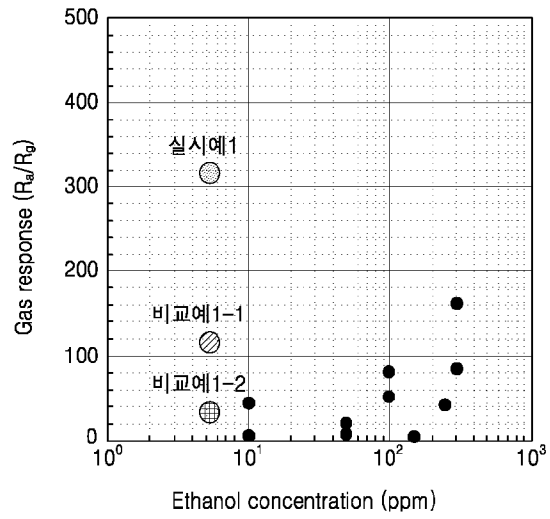
[도8a]



[도8b]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/006997**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****G01N 27/40(2006.01)i, G01N 27/30(2006.01)i, C01G 1/02(2006.01)i, C01B 31/02(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N 27/40; D01D 5/00; B82B 1/00; B82Y 40/00; B82B 3/00; D01F 1/10; B82Y 15/00; C01B 31/02; G01N 27/12; B01J 35/10; G01N 27/30; C01G 1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: nanoporous, meso pore, macro pore, porous oxide semiconductor and ultrasonics wave

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0838644 B1 (THE INDUSTRY & ACADEMIC COOPERATION IN CHUNGNAM NATIONAL UNIVERSITY (IAC)) 16 June 2008 See abstract, paragraphs [0032], [0048], [0088] and claims 1, 6, 7, 13.	1,11
Y		2-10
Y	KR 10-1255217 B1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 23 April 2013 See abstract and claims 1-5.	2
Y	KR 10-2006-0108909 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 18 October 2006 See abstract and claims 1-13.	3-10
A	KR 10-2007-0066859 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 27 June 2007 See abstract and claims 1-5.	1-11
A	KR 10-0924214 B1 (LG CHEM. LTD.) 29 October 2009 See abstract and claims 1, 2, 4-8.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 OCTOBER 2016 (18.10.2016)

Date of mailing of the international search report

18 OCTOBER 2016 (18.10.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/006997

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0838644 B1	16/06/2008	NONE	
KR 10-1255217 B1	23/04/2013	KR 10-2012-0063167 A	15/06/2012
KR 10-2006-0108909 A	18/10/2006	KR 10-0752954 B1	30/08/2007
KR 10-2007-0066859 A	27/06/2007	CN 101091111 A	19/12/2007
		CN 101091111 B	01/12/2010
		EP 1971853 A1	24/09/2008
		EP 1971853 A4	02/05/2012
		EP 1971853 B1	24/07/2013
		JP 2007-171207 A	05/07/2007
		JP 4523582 B2	11/08/2010
		KR 10-0812357 B1	11/03/2008
		US 2007-0261959 A1	15/11/2007
		US 7640789 B2	05/01/2010
		WO 2007-073111 A1	28/06/2007
KR 10-0924214 B1	29/10/2009	CN 101541674 A	23/09/2009
		KR 10-2008-0053229 A	12/06/2008
		US 2009-0304570 A1	10/12/2009
		US 8057774 B2	15/11/2011
		WO 2008-069633 A1	12/06/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G01N 27/40(2006.01)i, G01N 27/30(2006.01)i, C01G 1/02(2006.01)i, C01B 31/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G01N 27/40; D01D 5/00; B82B 1/00; B82Y 40/00; B82B 3/00; D01F 1/10; B82Y 15/00; C01B 31/02; G01N 27/12; B01J 35/10; G01N 27/30; C01G 1/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 나노 기공, 메조 기공, 마크로 기공, 다공성 산화물 반도체 및 초음파

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-0838644 B1 (중남대학교산학협력단) 2008.06.16 요약, 단락 [0032], [0048], [0088] 및 청구항 1, 6, 7, 13 참조.	1,11
Y		2-10
Y	KR 10-1255217 B1 (한국과학기술연구원) 2013.04.23 요약 및 청구항 1-5 참조.	2
Y	KR 10-2006-0108909 A (한양대학교 산학협력단) 2006.10.18 요약 및 청구항 1-13 참조.	3-10
A	KR 10-2007-0066859 A (한국과학기술연구원) 2007.06.27 요약 및 청구항 1-5 참조.	1-11
A	KR 10-0924214 B1 (주식회사 엘지화학) 2009.10.29 요약 및 청구항 1, 2, 4-8 참조.	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 10월 18일 (18.10.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 10월 18일 (18.10.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이현길

전화번호 +82-42-481-8525



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0838644 B1	2008/06/16	없음	
KR 10-1255217 B1	2013/04/23	KR 10-2012-0063167 A	2012/06/15
KR 10-2006-0108909 A	2006/10/18	KR 10-0752954 B1	2007/08/30
KR 10-2007-0066859 A	2007/06/27	CN 101091111 A	2007/12/19
		CN 101091111 B	2010/12/01
		EP 1971853 A1	2008/09/24
		EP 1971853 A4	2012/05/02
		EP 1971853 B1	2013/07/24
		JP 2007-171207 A	2007/07/05
		JP 4523582 B2	2010/08/11
		KR 10-0812357 B1	2008/03/11
		US 2007-0261959 A1	2007/11/15
		US 7640789 B2	2010/01/05
		WO 2007-073111 A1	2007/06/28
KR 10-0924214 B1	2009/10/29	CN 101541674 A	2009/09/23
		KR 10-2008-0053229 A	2008/06/12
		US 2009-0304570 A1	2009/12/10
		US 8057774 B2	2011/11/15
		WO 2008-069633 A1	2008/06/12