(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0025401
(43) 공개일자 2010년03월09일

(51) Int. Cl.
*G01N 27/12* (2006.01) *G01N 27/14* (2006.01)
*G01N 27/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0084123
(22) 출원일자 2008년08월27일
심사청구일자 2008년08월27일

(71) 출원인
**고려대학교 산학협력단**
서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내
(72) 발명자
**이종흔**
경기 과천시 별양동 6번지 주공5단지 501-102
**최권일**
서울특별시 구로구 고척2동 248-16
**김해룡**
광주광역시 북구 동림2지구 우미 린 아파트 507동 1903호
(74) 대리인
**송경근, 박보경**

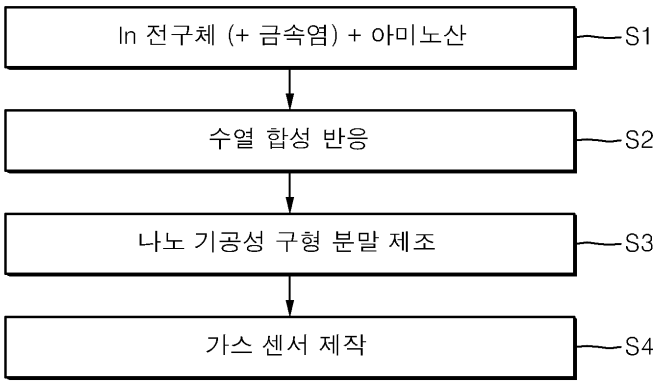
전체 청구항 수 : 총 8 항

# (54) 산화인듐 나노 기공성 구형 구조를 이용한 가스센서 및 그 제조 방법

## (57) 요 약

가스 감응층이 나노 기공성 중공 구조 또는 나노 기공성 계층 구조를 가지는 $In_2O_3$로 이루어진 가스센서를 제공한다. 본 발명에 따른 가스센서는 $H_2S$ 및 CO 감응시 고감도, 빠른 응답속도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 센서가 공기에 다시 노출되었을 경우 가역적으로 저항이 회복되는 특성을 실현할 수 있다. 본 발명에서는 이러한 가스센서의 제조 방법도 제공한다. 본 발명에 따른 가스센서는 $In_2O_3$ 단일성분계로 쉽게 합성할 수 있으며 다양한 구조로 만들 수 있다.

*대 표 도* - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | R0A20080002003202008 |
| 부처명 | 한국과학재단 |
| 연구사업명 | 국가지정연구실사업(NRL) |
| 연구과제명 | 나노 계층구조 소재 설계 및 에너지/환경 응용기술 |
| 주관기관 | 고려대학교 산학협력단 |
| 연구기간 | 2008년 06월 01일 ~ 2009년 05월 31일 |

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

가스 감응층이 나노 기공성 중공 구조 또는 나노 기공성 계층 구조를 가지는 $In_2O_3$로 이루어진 가스센서.

### 청구항 2

In 전구체의 수열합성 반응을 일으켜 나노 기공성 중공 구조 또는 나노 기공성 계층 구조를 가지는 $In_2O_3$ 미분말을 형성하는 단계; 및

상기 미분말로 막을 형성한 후 열처리하여 가스 감응층을 형성하는 단계를 포함하는 가스센서 제조 방법.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 In 전구체에 아미노산(amino acid)을 첨가하여 상기 수열합성 반응을 일으키는 것을 특징으로 하는 가스센서 제조 방법.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 In 전구체에 무기염을 더 첨가하여 상기 수열합성 반응을 일으키는 것을 특징으로 하는 가스센서 제조 방법.

### 청구항 5

In 전구체, 무기염 및 아미노산의 혼합 용액을 얻는 단계;

상기 혼합 용액에 템플레이트를 첨가하고 교반하여 상기 템플레이트 표면에 In 원료 물질을 수화반응 조절법으로 코팅하여 침전물을 얻는 단계;

상기 침전물에서 상기 템플레이트를 제거하여 나노 기공성 중공 구조를 가지는 $In_2O_3$ 미분말을 형성하는 단계; 및

상기 미분말로 막을 형성한 후 열처리하여 가스 감응층을 형성하는 단계를 포함하는 가스센서 제조 방법.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 템플레이트는 금속 구형 분말 또는 폴리머 구형 분말을 이용하는 것을 특징으로 하는 가스센서 제조 방법.

### 청구항 7

제3항 또는 제5항에 있어서, 상기 아미노산은 L(+)-라이신 일수화물[L(+)-Lysine monohydrate], L-아르기닌(L-Arginine), 글루타민(glutamine) 및 글루탐산(glutamic acid) 중의 어느 하나를 이용하는 것을 특징으로 하는 가스센서 제조 방법.

### 청구항 8

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 무기염은 도데실황산나트륨(sodium dodecyl sulfate : SDS, $C_{12}H_{25}SO_4Na$)을 이용하는 것을 특징으로 하는 가스센서 제조 방법.

## 명 세 서

## 발명의 상세한 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산화물 반도체형 가스센서 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 새로운 가스 감응 소재의 개발 및 이를 이용한 새로운 구조의 가스센서, 그리고 그 제조 방법에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0002] 산업 발전과 더불어 야기된 대기오염, 환경오염, 산업현장의 안정성 문제로 인하여 여러 가지 유해○ 환경 가스종($H_2S$, $H_2$, CO, NOx, SOx, $NH_3$, VOCs 등)을 감지하기 위한 가스센서의 필요성이 증가하고 있다. 그 중 $H_2S$는 악취, 구취 등 나쁜 냄새에 포함되어 있는 기체로, 환경을 정화하고 쾌적한 생활환경을 구축하기 위해 필수적으로 측정되어야 된다. 그리고 CO는 가솔린 자동차의 배기가스 및 산업현장에서 배출되는 매연 등에 포함되어 있는 기체로, 운행 중인 자동차의 도로 상에서의 방출량 조절, 뒤따르는 자동차 실내의 CO 가스 유입 조절을 통한 환경오염방지 및 쾌적한 자동차 실내환경을 유지하기 위해 측정이 필요하다.

[0003] 이러한 유해○ 환경 가스 종 감지와 같은 광범위한 부분에서 산화물 반도체형 가스센서가 널리 활용되고 있다. n-형 산화물 반도체를 300 ~ 400 ℃로 가열하면, 산화물 반도체 표면에 산소가 흡착한 후 음으로 대전된다. 이 과정에서 산화물 반도체 표면의 전자를 소모하여, 산화물 반도체의 표면에는 전자공핍층(electron depletion layer)이 생성된다. 이후에 $H_2S$, CO, $C_3H_8$, $CH_4$, $H_2$ 등의 환원성 가스가 존재할 경우 이들 가스와 산화물 반도체 표면의 음으로 대전된 산소가 반응하여 산화된다. 이 과정에서 발생한 전자는 산화물 반도체 내부로 다시 주입되므로, 가스 농도에 비례한 저항의 감소를 나타낸다.

[0004] 이상의 가스 감응 원리에서 고찰된 바와 같이, 산화물 반도체형 가스센서는 낮은 농도의 가스를 검출하는 데 유리하다. 상기 가스센서에 $H_2$, CO, NOx, SOx, $NH_3$, VOCs 등 C, H, O, N으로 이루어진 가스가 노출될 경우 가스에 의한 저항감소가 발생하고, 이후 센서가 공기 중에 다시 노출되었을 경우 저항의 회복이 가역적으로 일어나는 것이 일반적이다. 그러나, 악취의 주요 성분인 $H_2S$의 경우 가스에 노출되었을 경우 저항의 감소가 일어나기는 하지만, 가스가 없어졌을 경우에도 저항의 회복이 잘 되지 않는 문제가 발생한다. 현재까지 이 원인에 대한 정확한 규명은 이루어지지 않은 상태이지만 S 성분이 표면 또는 가스센서 물질 응집체 사이에 남아 전기적 특성을 비가역적으로 변화시키는 것으로 판단된다. CO의 경우 낮은 ppm 수준에서의 고감도 및 가역적인 반응도 중요하지만 가스 감응시의 빠른 응답속도, 회복속도가 더욱 중요하다.

[0005] $H_2S$ 및 CO 감응에서 해결해야 될 과제는 저농도를 빠른 시간 안에 검출할 수 있는 고감도 및 쾌속 응답속도의 동시 확보이다. 특히 $H_2S$는 서브 피피엠(sup-ppm)의 농도에도 악취가 느껴지는 수준이며 악취는 감응을 빨리해야만 원인에 빨리 대응할 수 있으므로, 매우 높은 가스 감도가 요구되며 감응시 빠른 응답속도도 요구된다.

[0006] 가스 감응은 입자표면에 흡착된 산소와 가스와의 반응이므로 감응물질의 표면적을 극대화하기 위해 나노구조가 유리하다. 0차원 나노구조인 나노입자의 경우 감도의 증가에 효과적이었다. 그러나 입자의 크기가 수 ~ 수십 nm 정도로 작아질 경우 반데르발스(van der Waals) 인력이 매우 커지고, 이에 따라 일차입자간의 응집이 매우 심해진다. 응집된 이차입자는 주로 치밀한 구조를 가지고 있고 기공이 작아 이차입자의 표면에 있는 일차입자만이 가스감응 반응에 참여하게 되고, 이에 따라 감도가 작아지는 문제가 발생한다. 또 미량의 기공이 존재한다고 하더라도, 피검가스가 내부의 일차입자와 반응하기 위해서는 장시간의 가스 확산이 필요하다. 따라서, 측정하고자 하는 가스에 노출된 이후에 저항이 변화하는 데 50초 이상의 장시간이 소요되는 것이 일반적이다. 이후 가스센서가 다시 공기에 노출되는 경우에는 나노입자 부근에 남아있는 부산물 가스가 센서의 외부로 확산해 나가야 되고, 공기 중의 산소가 다시 산화물 반도체의 표면에 흡착해야 되므로 저항회복에 다시 장시간이 소요된다.

[0007] $H_2S$ 및 CO 감응에서 해결해야 될 다른 과제는 센서의 저항이다. 현재, 산화물 반도체형 가스센서의 대표적인 물질인 $SnO_2$의 경우 가스의 감응성은 우수하지만 센서의 저항이 크고, 나노선, 나노튜브 등의 나노구조로 제조될 경우 나노구조간의 접촉이 작아 센서의 저항이 MΩ 이상으로 커지는 경우가 자주 발생한다. 센서의 저항측정을 위해서는 수백 Ω ~ 수십 kΩ이 가장 바람직하다.

[0008] 이상과 같이 일반적인 가스센서를 위한 산화물 나노입자의 응집은 고감도와 쾌속응답을 저해하는 문제를 발생시킨다. 또 $SnO_2$ 등과 같은 대표적인 산화물의 나노구조는 저항이 크므로 그 측정이 용이하지 않다.

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 유해○ 환경 가스의 검지(화학 테러 조기경보, 유독, 폭발성, 환경오염 가스 검지 등)에서 사용되기 위해 요구되는 가역적인 신호 변화, 높은 감도, 빠른 응답속도를 가진 개량된 구조의 산

화물 반도체형 가스센서 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

## 과제 해결수단

[0010] 상기 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 가스센서는, 가스 감응층이 나노 기공성 중공 구조 또는 나노 기공성 계층 구조를 가지는 $In_2O_3$로 이루어진 가스센서이다.

[0011] 본 명세서에서는 나노 기공성 중공 구조와 나노 기공성 계층 구조를 모두 포함해 "나노 기공성 구형 구조"라고 정의하기도 한다. 나노 기공성 중공 구조는 입자 중간에 나노 크기의 구멍이 형성된 구조이다. 그리고, 둥근 형태의 일차 나노입자가 응집된 이차 입자와 대조적으로, 나노 기공성 계층 구조는 점, 선 또는 면의 0차원, 1차원, 2차원 나노구조를 가진 일차입자가 모여 새로운 모양의 더 큰 입자를 구성한 것으로 정의된다. 나노 기공성 계층 구조는 나노 기공을 많이 포함하게 되며, 이는 넓은 표면적을 제공하여 단위 부피당 비교적 많은 수의 산화, 환원 반응을 촉진하도록 한다.

[0012] 상기 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 가스센서 제조 방법의 일 구성에 따르면, In 전구체의 수열합성 반응을 일으켜 나노 기공성 중공 구조 또는 나노 기공성 계층 구조를 가지는 $In_2O_3$ 미분말을 형성한 다음, 상기 미분말로 막을 형성한 후 열처리하여 나노 기공성 중공 구조 또는 나노 기공성 계층 구조를 가지는 $In_2O_3$로 이루어진 가스 감응층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0013] 이 때, 상기 In 전구체에 아미노산(amino acid)을 첨가하거나 상기 In 전구체에 무기염을 더 첨가하여 상기 수열합성 반응을 일으킬 수 있다.

[0014] 상기 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 가스센서 제조 방법의 다른 구성에 따르면, In 전구체, 무기염 및 아미노산의 혼합 용액을 얻은 후, 상기 혼합 용액에 템플레이트를 첨가하고 교반하여 상기 템플레이트 표면에 In 원료 물질을 수화반응 조절법으로 코팅하여 침전물을 얻는다. 그런 다음, 상기 침전물에서 상기 템플레이트를 제거하여 나노 기공성 중공 구조를 가지는 $In_2O_3$ 미분말을 형성하고, 상기 미분말로 막을 형성한 후 열처리하여 가스 감응층을 형성한다.

## 효 과

[0015] 본 발명에 따르면, 나노 기공성 구형 구조를 가진 $In_2O_3$를 이용해 다공질의 가스센서를 제조함으로써 일차입자의 크기가 작으면서도 응집이 되지 않은 가스센서를 제조할 수 있다.

[0016] 본 발명에 따른 가스센서는 나노 기공성 구조로 인해 피검가스의 확산이 매우 빨라 가스에 대한 응답속도를 매우 빠르게 한다. 그리고, $H_2S$ 및 CO에 대한 감도가 매우 크다. 나아가 회복성이 매우 우수하다.

[0017] 본 발명에 따른 가스센서는 $In_2O_3$ 단일성분계로 쉽게 합성할 수 있으며, 본 발명에 따른 가스센서 제조방법에서는 다양한 구조를 만들기 위한 합성법을 제시한다. 이를 토대로 $H_2S$ 센서를 제작할 경우 성능 또한 회복성, 감도, 응답속도 면에서 2 ~ 4배 우수하다.

[0018] 본 발명에서 센서 구조로 새롭게 제시하는 $In_2O_3$ 나노 기공성 중공 구조 및 계층 구조는 다음의 장점을 나타낸다. $In_2O_3$ 나노 기공성 구형 구조는 고감도 쾌속응답성을 동시에 달성할 수 있다. 나노 기공성 중공 구조의 경우 입자의 응집체 크기가 수십 nm 이하로 국한되고, 나노 기공성 계층 구조의 경우에도 단위 나노구조가 구형의 이차 입자 내에 기공성을 가지며 잘 분산되어 있다. 고감도와 쾌속응답성의 동시달성은 신속한 가스 확산 및 전 나노구조가 가스 감응 참여에 기인하는 것으로 판단된다.

[0019] 본 발명의 $In_2O_3$ 나노 기공성 중공 구조 및 계층 구조는 다른 장점은 $H_2S$ 감응 이후 회복이 가역적으로 일어난다는 것이다. 기존의 나노 미분말 응집체의 경우 S가 입자 사이의 넥(neck) 및 나노기공에 잔류하여 탈착되기 어려운 반면, 본 발명의 나노 기공성 중공 구조의 경우 반응이 중공 구조의 표면에서 주로 일어나고 그치기 때문에 저항의 회복이 가역적으로 일어난다. 나노 기공성 계층 구조의 경우에도 나노 구조가 대부분 외기에 직접적으로 노출되어 있으므로 회복이 용이한 것으로 판단된다.

[0020] 본 발명의 $In_2O_3$ 나노 기공성 중공 구조 및 계층 구조의 또 다른 장점은 저항이 작다는 것이다. 기존 $SnO_2$ 나노 구조 센서의 경우 저항이 수 MΩ인 반면, 본 발명에 따른 $In_2O_3$ 나노 기공성 중공 구조 및 계층 구조를 이용할

경우 측정이 용이한 저항 범위인 수백 Ω ~ 수십 kΩ의 센서를 용이하게 제조할 수 있다.

## *발명의 실시를 위한 구체적인 내용*

[0021] 이하, 첨부 도면들을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명의 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예로 한정되는 것으로 해석되어져서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소의 형상 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장되어진 것이다.

[0022] 본 발명에 따른 가스센서는 나노 기공성 중공 구조 또는 나노 기공성 계층 구조를 가진 $In_2O_3$로 이루어진 가스센서이다. 본 발명 이전에, 나노 기공성 중공 구조 또는 나노 기공성 계층 구조를 가진 $In_2O_3$ 가스센서 구조는 알려지지 않았으며 가역성이 뛰어난 $H_2S$ 가스센서로 이용될 수 있다는 것도 처음으로 밝혀낸 용도 및 효과이다.

[0023] 도 1과 도 2는 본 발명에 따른 가스센서의 개략적인 단면도들이다. 그러나, 본 발명에 따른 가스센서의 구조는 여기 제시된 것에 한정되지 않으며 나노 기공성 구형 구조를 가진 $In_2O_3$로 이루어진 가스 감응층을 구비한 가스센서라면 어떠한 구조이든 본 발명에 해당한다.

[0024] 도 1에 도시한 가스센서는 가스 감응층(20) 상면 및 하면에 각각 전극(10, 30)이 구비된 구조이다. 도 2에 도시한 가스센서는 마이크로히터(50)가 하면에 형성되고 두 전극(60, 65)이 상면에 형성된 기판(40) 위에 가스 감응층(70)이 구비된 구조이다. 가스 감응층(20, 70)은 모두 나노 기공성 중공 구조 또는 나노 기공성 계층 구조를 가지는 $In_2O_3$로 이루어지며, 필요에 따라 적절한 촉매 성분이 도핑될 수도 있다.

[0025] 나노 기공성 중공 구조 또는 나노 기공성 계층 구조를 가지는 $In_2O_3$로 이루어진 가스 감응층(20, 70)이 구비된 가스센서는 n-형 반도체형 가스센서이다. 후술하는 실시예에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따라 수열 합성 반응을 이용해 형성한 나노 기공성 중공 구조는 지름이 약 500 ~ 1000 nm, 두께가 5 ~ 60 nm일 수 있다. 특히 본 발명에 따라 금속 템플레이트를 사용해 형성한 나노 기공성 중공 구조는 기공이 나노 nm 크기로 매우 미세하여, 폴리머 템플레이트를 이용할 경우 구형 중공 구조의 표면에 5 ~ 50 nm 크기 정도의 기공이 형성된다. 또한, 본 발명에 따라 수열 합성 반응을 이용해 형성한 나노 기공성 계층 구조는 1차원의 $In_2O_3$ 나노선이 3차원의 구형으로 자기 조립된 형태일 수 있다.

[0026] 도 3은 본 발명에 따른 가스센서 제조 방법의 순서도이다.

[0027] 먼저 In 전구체의 수열합성 반응을 일으켜 나노 기공성 중공 구조 또는 나노 기공성 계층 구조를 가지는 $In_2O_3$ 미분말을 형성한다. 이를 위해, 우선 In 전구체에 무기염과 아미노산을 첨가(단계 S1)하여 수열합성 반응을 일으킨다(단계 S2).

[0028] 아미노산은 L(+)-라이신 일수화물[L(+)-Lysine monohydrate], L-아르기닌(L-Arginine), 글루타민(glutamine) 및 글루탐산(glutamic acid) 중의 어느 하나일 수 있으며, 무기염은 도데실황산나트륨(sodium dodecyl sulfate : SDS, $C_{12}H_{25}SO_4Na$)일 수 있다.

[0029] 무기염과 아미노산을 모두 첨가하는 경우에는 무기염을 먼저 첨가하고 아미노산을 첨가하는 순차적인 첨가 방식을 따를 수 있으며, 나노 기공성 중공 구조의 미분말이 얻어진다. 무기염을 첨가하지 않고 아미노산만을 첨가하는 경우에는 나노 기공성 계층 구조의 미분말이 얻어진다(단계 S3). 미분말을 얻기 위해서는 수열 합성 반응의 침전물을 건조시키고 세척하고 열처리하는 등의 일반적인 과정이 수행될 수 있다.

[0030] 다음으로, 이러한 나노 기공성 구형 구조의 미분말을 이용하여 가스 감응층을 형성함으로써 도 1 또는 도 2에 도시한 것과 같은 구조로 가스센서를 제작한다(단계 S4). 가스센서 제작은 미분말을 적절한 용매 또는 바인더 등에 분산시켜 준비하여 적절한 기재, 예컨대 도 2에 도시한 바와 같은 기판(40)(마이크로히터(50)가 아랫면에 형성되고 두 전극(60, 65)이 윗면에 형성됨) 위에 도포한다. 여기서 도포란 프린팅(printing), 브러싱(brushing), 블레이드 코팅(blade coating), 디스펜싱(dispensing), 마이크로 피펫 적하(dropping) 등 각종의 방법을 포함하는 의미로 사용되었다. 다음, 그로부터 용매를 제거하여 가스 감응층을 형성하게 된다. 용매의 제거를 돕기 위해 필요하면 가열이 수반될 수 있다. 앞의 단계에서 얻은 미분말로 기판 위에 막을 형성한 후 열처리하면 나노 기공성 구형 구조를 가지는 입자를 열처리한 것이기 때문에 나노 기공성 구형 구조를 포함하는 다

공질로 가스 감응층을 제조할 수 있다.

[0031] 도 4는 본 발명에 따른 다른 가스센서 제조 방법의 순서도이다.

[0032] 여기서는 템플레이트를 이용하여 나노 기공성 중공 구조 $In_2O_3$ 미분말을 형성한다. 이를 위해, 우선 In 전구체에 무기염과 아미노산을 첨가하여 혼합 용액을 얻은 후(단계 S11), 템플레이트를 첨가하여 교반한다(단계 S12). 상기 템플레이트 표면에 In 원료 물질을 수화반응 조절법으로 코팅하여 침전물을 얻게 된다.

[0033] 다음으로 상기 침전물에서 상기 템플레이트를 제거하여 나노 기공성 중공 구조를 가지는 $In_2O_3$ 미분말을 형성한다(단계 S13).

[0034] 다음으로, 이러한 나노 기공성 중공 구조의 미분말을 이용하여 가스 감응층을 형성함으로써 도 1 또는 도 2에 도시한 것과 같은 구조로 가스센서를 제작한다(단계 S14).

[0035] 상기 템플레이트는 금속 구형 분말 또는 폴리머 구형 분말일 수 있는데, Ni, Co, Fe, Cu 등의 금속 템플레이트가 가능하며 폴리머 템플레이트는 PS, PMMA 볼 등이 가능하다.

[0036] 이하에서는 $In_2O_3$ 나노 기공성 중공 구조 미분말(실시예 1-1, 실시예 1-2, 실시예 1-3)과 나노 기공성 계층 구조 미분말(실시예 1-4)을 가스센서로 제조한 뒤 $H_2S$ 및 CO에 대한 응답 및 회복속도를 순수한 $In_2O_3$ 나노 미분말(비교예 1-1)의 $H_2S$ 및 CO에 대한 응답 및 회복속도와 비교하였다.

[0037] [실시예 1-1]

[0038] 0.01 mol의 $In(NO_3)_3 \circ xH_2O$[Indium(III)Nitrate chloride hydrate, 99.9% metals basis, Sigma-Aldrich. Inc., USA]를 50 ml의 에탄올에 용해시켜 투명한 용액으로 만들었다. 0.005 mol의 SDS[99%+, A.C.S. reagent, Sigma-Aldrich. Inc., USA], 0.005 mol의 L(+)-라이신 일수화물[$C_6H_{14}N_2O_2 \circ H_2O$, L(+)-Lysine monohydrate, 99%, Acros Organics. USA]을 순서대로 첨가하여 최종적으로 반투명한 스토크 용액(Stock solution)을 얻었다. 반투명한 용액을 100cc 용량의 테플론(Teflon) 용기에 옮겨 담은 후, 오토클레이브(autoclave)를 이용하여 120℃에서 18시간 동안 수열합성반응을 하였다. 얻어진 침전을 에탄올로 5회 세척한 이후 60℃에서 24시간 건조한다. 건조된 분말은 600℃까지 2시간동안 승온한 이후 600℃에서 2시간 열처리하였다.

[0039] 열처리된 미분말을 유기바인더와 혼합하여 Au 전극이 형성되어 있는 알루미나 기판에 스크린 인쇄하고, 100℃에서 5시간 건조한 다음, 500℃에서 1시간 열처리하여 가스센서를 제조하였다. 제조한 센서를 400℃의 쿼츠튜브 고온 전기로(내경 30 mm)에 위치시키고 순수한 공기 또는 공기+혼합가스($H_2S$ 0.5ppm 또는 CO 10ppm)를 번갈아 가며 주입하면서 저항의 변화를 측정하였다. 가스는 미리 혼합시킨 후 4-웨이(way) 밸브를 이용하여 농도를 급격히 변화시켰다. 총 유량은 500 SCCM으로 고정하여 가스농도 변화시 온도 차이가 나지 않도록 하였다.

[0040] 도 5는 본 실시예 1-1의 방법으로 제조된 $In_2O_3$ 나노 기공성 중공입자의 사진으로, (a)는 SEM 사진을, (b)는 TEM 사진을 나타낸다. 도 5의 (a)와 (b)로부터 확인할 수 있는 바와 같이, SDS와 L(+)-라이신 일수화물이 첨가된 이후에 수열 반응할 경우 지름이 약 500 ~ 1000 nm, 두께가 30 ~ 60nm 의 나노기공성 중공 구조가 합성되었다.

[0041] [실시예 1-2]

[0042] 상기 실시예 1-1에서 L(+)-라이신 일수화물 대신에 L-아르기닌[$C_6H_{14}N_4O_2$, L-Arginine, >=98% reagent (TLC), Sigma-Aldrich. Inc., USA]을 사용한 것과 수열합성반응을 12시간동안 진행한 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일하게 수행하여 $In_2O_3$ 나노 기공성 중공입자를 제조하였다. 이후 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 가스센서를 제조하고 저항의 변화를 측정하였다.

[0043] 도 6은 본 실시예 1-2의 방법으로 제조된 $In_2O_3$ 나노 기공성 중공입자의 사진으로, (a)는 SEM 사진을, (b)는 TEM 사진을 나타낸다. 도 6의 (a)와 (b)로부터 확인할 수 있는 바와 같이, SDS와 L-아르기닌이 첨가된 이후에 수열 반응할 경우 지름이 약 500 ~ 1000 nm, 두께가 30 ~ 60 nm의 나노기공성 중공 구조가 합성되었다.

[0044] [실시예 1-3]

[0045] 상기 실시예 1-1에서 스토크 용액을 얻는 과정까지는 동일하게 수행하였다. 그 후 반투명한 용액 상태에서 템플

레이트를 첨가하여 24시간 동안 교반(stirring)하였다. 이로써 템플레이트 표면에 In 원료 물질이 수화반응 조절법으로 코팅된다. 이 불투명한 용액을 필터링하여 침전물을 얻고, 이를 60℃에서 24시간 동안 건조하였다. 이후 건조된 코팅 분말은 400℃에서 1시간 열처리하였다.

[0046] 이 때, 금속 구형 템플레이트를 사용한 경우 10% 염산 250 cc에 건조된 분말을 넣은 후 1일을 주기로 하여 염산 용액을 교체하여 3일간 녹여낸 후 증류수로 5회 세척 후 60℃에서 24시간 건조하였다(산을 이용한 템플레이트 제거). 폴리머 구형 템플레이트를 사용할 경우 건조된 분말을 400℃에서 2시간 동안 승온한 후 2시간 동안 열처리하여 템플레이트를 제거하였다. 건조된 분말 및 템플레이를 제거한 분말은 600℃까지 2시간 동안 승온한 이후 600℃에서 2시간 열처리하였다(열처리 산화를 이용한 템플레이트 제거). 이후 센서의 제조방법 및 가스 감응의 측정은 상기 실시예 1-1과 동일하다.

[0047] 도 7은 본 실시예 1-3의 방법으로 제조된 $In_2O_3$ 나노 기공성 중공입자의 사진인데, (a)는 Ni 구형 템플레이트를 사용한 경우의 SEM 사진을, (b)는 폴리머 구형 템플레이트를 사용한 경우의 SEM 사진을 나타낸다. 도 7의 (a)와 같이 금속 템플레이트를 이용할 경우에는 중공 구조의 기공이 나노 nm 크기였으며, 도 7의 (b)와 같이 폴리머 템플레이트를 이용할 경우 구형 중공 구조의 표면에 30 ~ 50 nm 크기 정도의 기공이 형성되었다. 두 방법 모두 균일한 나노 기공성 중공 구조를 만드는 방법을 제공함을 확인할 수 있다.

[0048] [실시예 1-4]

[0049] 상기 실시예 1-1에서 0.005 mol의 SDS를 첨가하지 않은 것과 수열 합성 반응을 12시간동안 진행한 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일하게 수행하여 $In_2O_3$ 나노 기공성 계층입자를 제조하였다. 이후 센서의 제조방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0050] 도 8은 본 실시예 1-4의 방법으로 제조된 $In_2O_3$ 나노 기공성 계층입자의 SEM사진이다. L(+)-라이신 일수화물만을 첨가한 이후에 수열반응하여 합성한 나노구조는 1차원의 $In_2O_3$ 나노선이 3차원의 구형으로 자기 조립된 나노 기공성 계층 구조를 형성하고 있음을 확인할 수 있다.

[0051] [비교예 1-1]

[0052] 상기 실시예 1-2에서 L-아르기닌을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1-2와 동일하게 진행하여 분말을 얻고 센서를 제조한 후 가스 감응을 측정하였다.

[0053] 도 9는 비교예 1-1인 $In_2O_3$ 나노 미분말의 SEM 사진인데, 수십 nm의 나노 입자가 응집된 형태를 띠고 있음을 볼 수 있다.

[0054] 상기 $In_2O_3$ 나노구조 및 미분말로 센서소자를 제조하여 여러 온도에서 측정한 결과 400℃에서 최적의 작동성능을 나타냄을 관찰하였다. 측정된 모든 환원성 가스에 대해서 저항이 감소하는 n-형 반도체형 특성을 나타내었다. 따라서, 가스감도를 $R_a/R_g$ 로 정의하였다. ($R_a$: 공기 중에서의 소자저항, $R_g$: 가스 중에서의 소자저항) 400℃에서 가스 감도를 측정하고 가스 감응속도를 계산하였다.

[0055] 공기 중에서 센서의 저항이 일정해졌을 때 갑자기 0.5ppm의 $H_2S$나 10ppm의 CO로 분위기를 바꾸고, 이때 저항이 내려가는 유동성(transient)을 관찰하였다. 가스에 노출되었을 때 도달되는 최종저항을 $R_g$라고 하고, 공기 중의 저항을 $R_a$ 라고 할 때 ($R_a$-$R_g$)의 90%가 변화되어 가스저항($R_g$)에 가까운 점에 도달되는 데 걸리는 시간을 90% 응답시간으로 정의하였다. 가스에 노출되었을 때 저항($R_g$)에서 공기로 분위기를 바꿀 경우 저항이 증가되는데, 이때 역시 ($R_a$-$R_g$)의 90%가 변화되어 공기저항($R_g$)에 가까운 점에 도달되는 데 걸리는 시간을 90% 회복시간으로 정의하였다.

[0056] 도 10과 표 1은 실시예 1-1, 실시예 1-2, 실시예 1-3, 실시예 1-4, 비교예 1-1의 센서가 0.5 ~ 2ppm의 $H_2S$에 노출되었을 때의 가스 응답특성 및 가스 감응시간을 나타낸 것이다. (실시예1-2, 1-3, 1-4, 비교예 1-1의 경우 0.5ppm $H_2S$)

*표 1*

| 측정온도 : 400℃, 측정가스 : $H_2S$ 0.5 ppm | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| (a) 실시예 1-1 | | | (b) 실시예 1-2 | | |
| L(+)-Lysine + SDS 를 이용하여 합성한 $In_2O_3$ 나노기공성 중공구조 | | | L-Arginine + SDS 를 이용하여 합성한 $In_2O_3$ 나노기공성 중공구조 | | |
| 가스 감도 ($R_a/R_g$) | $t_{90\%(air-to-gas)}$ (S) | $t_{90\%(gas-to-air)}$ (S) | 가스 감도 ($R_a/R_g$) | $t_{90\%(air-to-gas)}$ (S) | $t_{90\%(gas-to-air)}$ (S) |
| 2.8 | 21 | 125 | 2.28 | 18 | 54 |
| (c) 실시예 1-3 | | | (d) 실시예 1-4 | | |
| Template 법을 이용하여 합성한 $In_2O_3$ 나노기공성 중공구조 | | | L(+)-Lysine을 이용하여 합성한 $In_2O_3$ 나노기공성 계층구조 | | |
| 가스 감도 ($R_a/R_g$) | $t_{90\%(air-to-gas)}$ (S) | $t_{90\%(gas-to-air)}$ (S) | 가스 감도 ($R_a/R_g$) | $t_{90\%(air-to-gas)}$ (S) | $t_{90\%(gas-to-air)}$ (S) |
| 2.52 | 16 | 80 | 3.76 | 24 | 38 |
| (e) 비교예 1-1 | | | | | |
| $In_2O_3$ 나노 분말 | | | | | |
| 가스 감도 ($R_a/R_g$) | $t_{90\%(air-to-gas)}$ (S) | $t_{90\%(gas-to-air)}$ (S) | | | |
| 1.38 | 124 | 614 | | | |

[0057]

[0058] 실시예 1-1, 1-2, 1-3은 $In_2O_3$ 나노 기공성 중공 구조의 가스감응 특성을 나타낸다. 실시예 1-1 의 기공성 중공 구조의 90% 응답속도는 21초, 90% 회복속도 125초로서 이는 비교예 1-1의 124초, 614초에 비하여 응답 및 회복속도가 5배 빨랐다.

[0059] 실시예 1-2는 L-아르기닌을 이용하여 합성된 기공성 중공 구조로서 실시예 1-1과 우수한 $H_2S$ 감응특성을 나타낸다. 실시예 1-2의 90% 응답속도는 18초, 90% 회복속도는 54초로 실시예 1-1에 비하여 회복속도가 약 2배 향상되었으며 비교예 1-1과 견주어 볼 때, 각각 응답속도 7배, 회복속도 12배 향상되었다.

[0060] 실시예 1-3은 2가지 종류의 템플레이트를 이용하여 합성된 기공성 중공 구조로서 90% 응답속도 16초, 90% 회복속도 80초를 나타내었으며 비교예 1-1에 비하여 응답 및 회복속도가 약 8배 향상되었다.

[0061] 실시예 1-4는 나노 기공성 계층 구조의 가스감응 특성을 나타내며 각각 24초, 38초로 빠른 감응속도와 회복속도를 나타낸다. 실시예 1-4는 비교예 1-1에 비교하여 특히 회복속도가 20배정도 향상되었다.

[0062] 실시예 1-1, 1-2, 1-3, 1-4의 $In_2O_3$ 나노 기공성 구형 구조를 이용할 경우 센서의 저항이 거의 완전히 회복된 반면 비교예 1-1의 경우 0.5ppm $H_2S$에 한 번만 노출된 경우에도 저항이 원래대로 회복되지 않았다. 현재까지 이 원인에 대한 정확한 규명은 이루어지지 않은 상태이지만 S 성분이 표면 또는 가스센서 물질 응집체 사이에 남아 전기적 특성을 비가역적으로 변화시키는 것으로 판단된다.

[0063] 이는 본 발명의 $In_2O_3$ 나노 기공성 구형 구조가 회복특성이 우수할 뿐만 아니라 가스감도, 응답속도가 매우 우수함을 나타낸다. 회복특성이 우수한 것은 나노 기공을 통한 피검가스($H_2S$)의 확산이 용이하여 센서물질표면에 빨리 확산되며, 중공 구조 또는 계층 구조 표면에서 반응한 이후 잔류한 S 성분이 외기와 대부분 접촉되어 있으므로 외기와 반응하여 잘 제거되기 때문으로 판단된다. 특히 표면반응을 촉진시키는 촉매가 없는 상태에서 회복속도가 빠른 것은 매우 중요한 효과이다.

[0064] 도 11과 표 2는 실시예 1-1, 실시예 1-4, 비교예 1-1의 센서가 10ppm의 CO에 노출되었을 때의 가스 응답특성 및

가스 감응시간을 나타낸 것이다.

*표 2*

| 측정온도 : 400℃, 측정가스 : CO 10 ppm | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| (a) 실시예 1-1 | | | (b) 실시예 1-4 | | |
| L(+)-Lysine + SDS 를 이용하여 합성한 $In_2O_3$ 나노기공성 중공구조 | | | L(+)-Lysine을 이용하여 합성한 $In_2O_3$ 나노기공성 계층구조 | | |
| 가스 감도 ($R_a/R_g$) | $t_{90\%(air-to-gas)}$ (S) | $t_{90\%(gas-to-air)}$ (S) | 가스 감도 ($R_a/R_g$) | $t_{90\%(air-to-gas)}$ (S) | $t_{90\%(gas-to-air)}$ (S) |
| 2.04 | 12 | 53 | 2.68 | 3 | 28 |

| (c) 비교예 1-1 | | |
|---|---|---|
| $In_2O_3$ 나노 분말 | | |
| 가스 감도 ($R_a/R_g$) | $t_{90\%(air-to-gas)}$ (S) | $t_{90\%(gas-to-air)}$ (S) |
| 1.29 | 144 | 258 |

[0065]

[0066] 실시예 1-1의 기공성 중공 구조의 CO 10ppm에 대한 감응성은 2.04를 나타내었으며, 90% 응답속도는 12초, 90% 회복속도 53초로서 이는 비교예 1-1의 144초, 258초에 비하여 응답 및 회복속도가 각각 11배, 5배 빨랐다. 실시예 1-4의 기공성 계층 구조의 CO 10ppm 대한 감응성은 2.68, 90% 응답속도는 3초, 90% 회복속도 28초를 나타내었다. 비교예 1-1에 비하여 감응성 2.5배 향상, 90% 응답속도 48배 향상, 90% 회복속도 9.2배 향상되었음을 보여주었다. 이는 기공성 계층 구조의 용이한 가스 확산 경로 및 반응표면적의 극대화에 의한 효과로 판단된다.

[0067] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함은 명백하다. 본 발명의 실시예들은 예시적이고 비한정적으로 모든 관점에서 고려되었으며, 이는 그 안에 상세한 설명 보다는 첨부된 청구범위와, 그 청구범위의 균등 범위와 수단내의 모든 변형예에 의해 나타난 본 발명의 범주를 포함시키려는 것이다.

## *도면의 간단한 설명*

[0068] 도 1과 도 2는 본 발명에 따른 가스센서의 개략적인 단면도들이다.

[0069] 도 3은 본 발명에 따른 가스센서 제조 방법의 순서도이다.

[0070] 도 4는 본 발명에 따른 다른 가스센서 제조 방법의 순서도이다.

[0071] 도 5는 본 실시예 1-1의 방법으로 제조된 $In_2O_3$ 나노 기공성 중공입자의 사진으로, (a)는 SEM 사진을, (b)는 TEM 사진을 나타낸다.

[0072] 도 6은 본 실시예 1-2의 방법으로 제조된 $In_2O_3$ 나노 기공성 중공입자의 사진으로, (a)는 SEM 사진을, (b)는 TEM 사진을 나타낸다.

[0073] 도 7은 본 실시예 1-3의 방법으로 제조된 $In_2O_3$ 나노 기공성 중공입자의 사진인데, (a)는 Ni 구형 템플레이트를 사용한 경우의 SEM 사진을, (b)는 폴리머 구형 템플레이트를 사용한 경우의 SEM 사진을 나타낸다.

[0074] 도 8은 본 실시예 1-4의 방법으로 제조된 $In_2O_3$ 나노 기공성 계층입자의 SEM사진이다.

[0075] 도 9는 비교예 1-1인 $In_2O_3$ 나노 미분말의 SEM 사진이다.

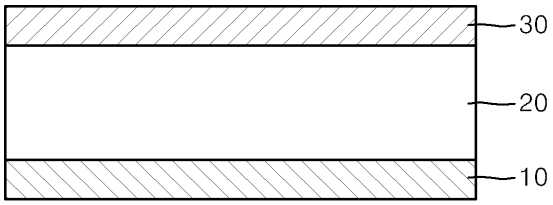
[0076] 도 10은 실시예 1-1, 실시예 1-2, 실시예 1-3, 실시예 1-4, 비교예 1-1의 센서가 0.5 ~ 2ppm의 $H_2S$에 노출되었

을 때의 가스 응답특성 및 가스 감응시간을 나타낸 것이다.

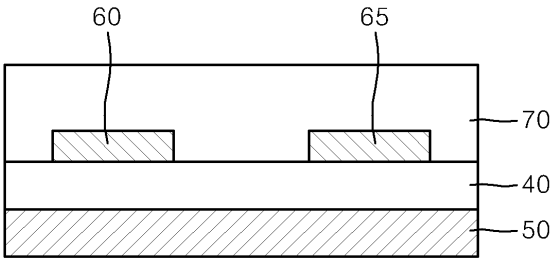
[0077] 도 11은 실시예 1-1, 실시예 1-4, 비교예 1-1의 센서가 10ppm의 CO에 노출되었을 때의 가스 응답특성 및 가스 감응시간을 나타낸 것이다.

## 도면

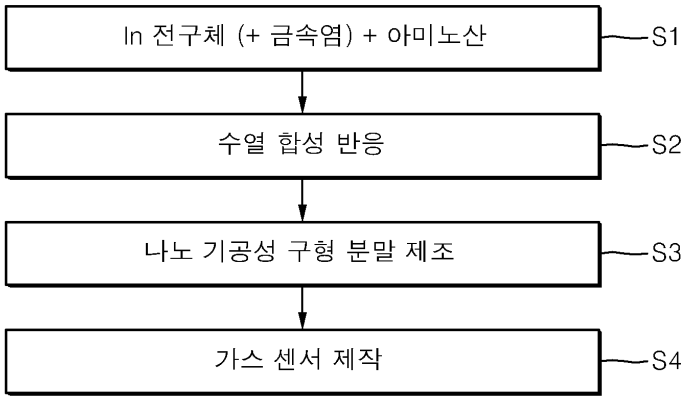
### 도면1



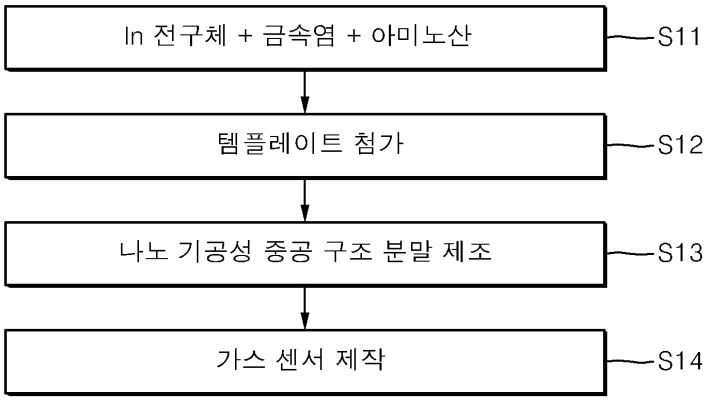

### 도면2




### 도면3

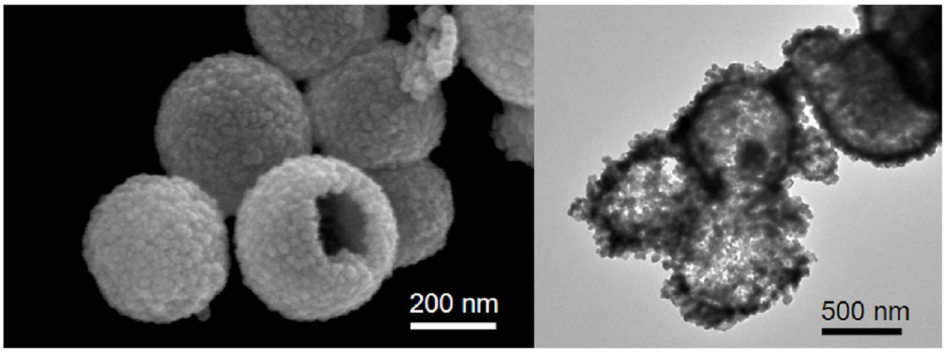


도면4



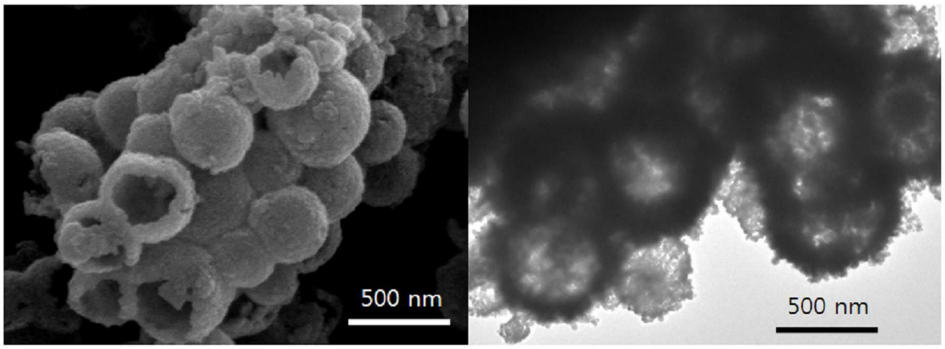

도면5

(a) (b)

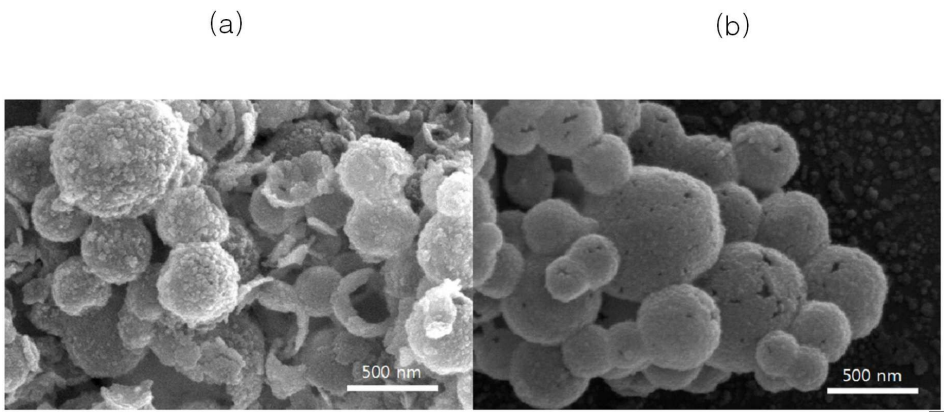



도면6

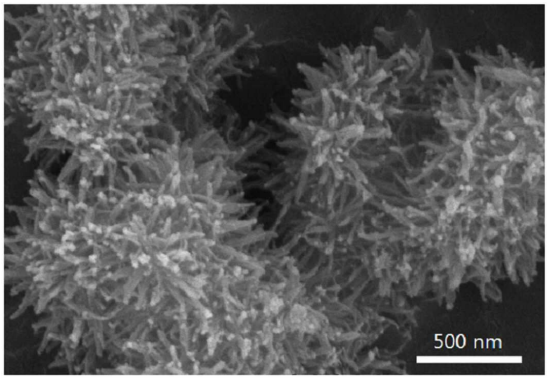
(a) (b)



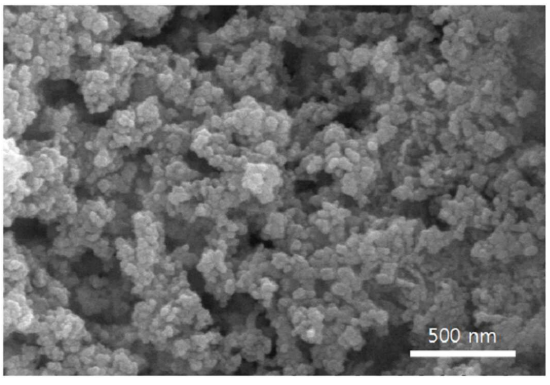
도면7




도면8

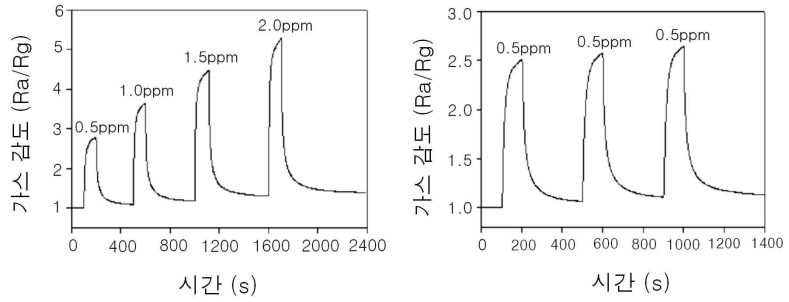



도면9

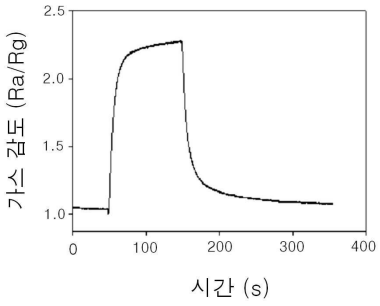


도면10

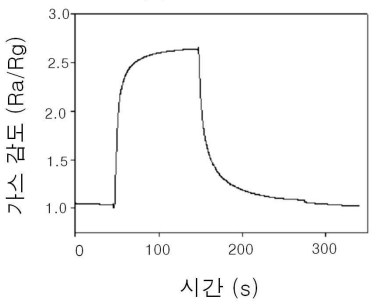
(a) 실시예 1-1



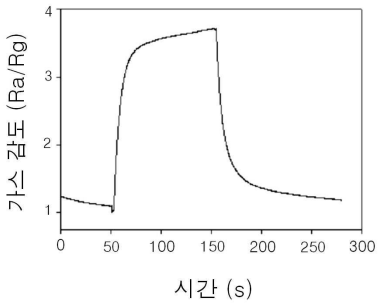

(b) 실시예 1-2



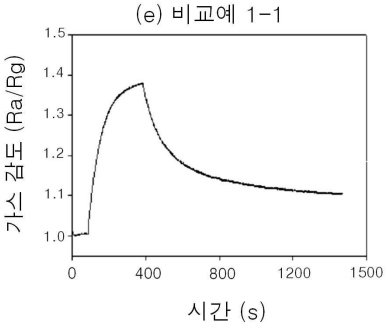

(c) 실시예 1-3



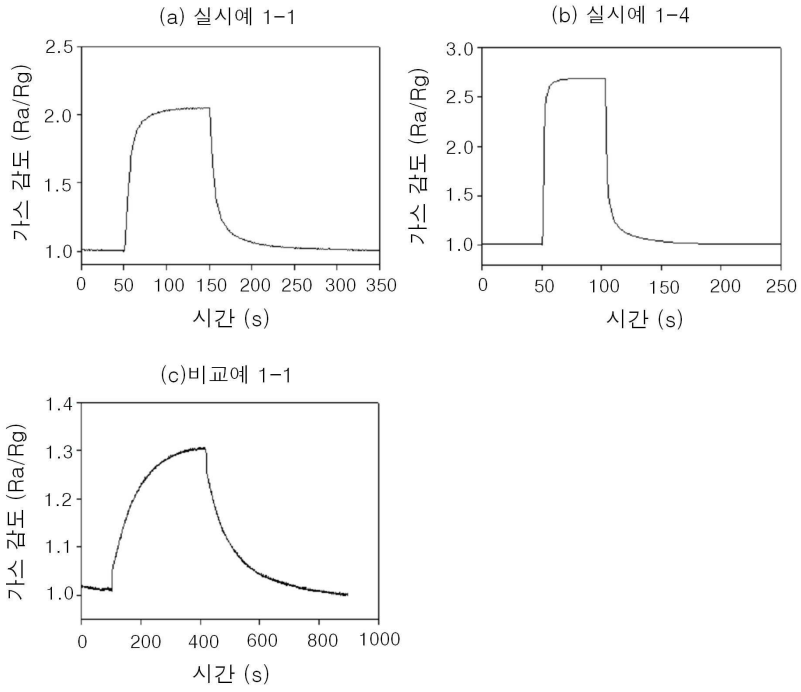

(d) 실시예 1-4




(e) 비교예 1-1



도면11


(a) 실시예 1-1
가스 감도 (Ra/Rg)
2.5
2.0
1.5
1.0
0 50 100 150 200 250 300 350
시간 (s)
(b) 실시예 1-4
가스 감도 (Ra/Rg)
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0 50 100 150 200 250
시간 (s)
(c)비교예 1-1
가스 감도 (Ra/Rg)
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0 200 400 600 800 1000
시간 (s)