



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0054026
(43) 공개일자 2009년05월29일

(51) Int. Cl.

G01N 27/12 (2006.01) G01N 27/407 (2006.01)
G01N 33/497 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0120692

(22) 출원일자 2007년11월26일

심사청구일자 2007년11월26일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

이종훈

경기 과천시 별양동 6번지 주공5단지 501동 102호

응우옌 반 휴

서울 성북구 안암동5가 1번지

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인아주

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) La 이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서 및 그 제조방법

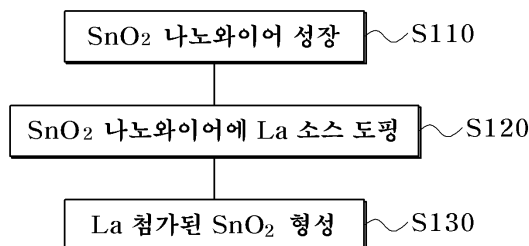
(57) 요약

본 발명에 따른 La 이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서 제조방법은 기판 상에 열증착법을 이용하여 SnO₂ 나노와이어층을 성장시키는 단계; 상기 SnO₂ 나노와이어층에 La 소스로 0.01 내지 1.2M La(NO₃)₃ 수용액 0.001 내지 10 ml를 상기 SnO₂ 나노와이어층에 제공하는 단계; 및 상기 La 소스를 첨가한 SnO₂ 나노와이어층을 500℃ 내지 700℃에서 30분 내지 90분 동안 열처리하는 단계를 포함하며, 기체 에탄올 선택성을 향상시킨 것을 특징으로 한다.

상기 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 La 이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서는 상기한 제조방법으로 형성되는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 La 이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서는 열증착법으로 성장시킨 SnO₂ 나노와이어에 La를 코팅하여 제조한 본 발명의 La가 첨가된 SnO₂ 나노와이어 센서는 프로판, 일산화탄소, 수소, 질소산화물에 대한 알콜 선택성이 향상되며, 쾌속반응의 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김해룡

광주 북구 동림2지구 우미 린아파트 507동 1903호

주병권

서울 종로구 평창동 234-24

김성동

경기 용인시 기흥구 상하동 447

특허청구의 범위

청구항 1

기관 상에 열증착법을 이용하여 SnO_2 나노와이어층을 성장시키는 단계;

상기 SnO_2 나노와이어층에 La소스로 0.01 내지 1.2M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 수용액 0.001내지 10 ml를 상기 SnO_2 나노와이어층에 제공하는 단계; 및

상기 La소스를 첨가한 SnO_2 나노와이어층을 500℃ 내지 700℃에서 30분 내지 90분 동안 열처리하는 단계를 포함하며, 기체 에탄올 선택성을 향상시킨 것을 특징으로 하는 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서 제조방법.

청구항 2

제 1항으로 제조되는 특징으로 하는 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서는 CO , NO_2 , C_3H_8 , H_2 등의 가스들 사이에서 선택적으로 알콜에 반응하는 것을 특징으로 하는 La가 첨가된 SnO_2 나노와이어 센서.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서는 1ppm 이상의 알콜($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)을 검지하는 것을 특징으로 하는 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서에서 알콜 100 ppm에 대한 가스감응도는 25.5-57.3 인 것을 특징을 하는 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서.

청구항 6

제 2항에 있어서,

상기 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서에서 아세톤 100ppm에 대한 가스 감응도는 18.3-34.9인 것을 특징으로 하는 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서.

청구항 7

제 2항에 있어서,

상기 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서에서 0.05 내지 1M의 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서의 가스감응도는 25 내지 58 인 것을 특징으로 하는 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서.

청구항 8

제 2항에 있어서,

상기 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서는 유사한 화학적 특성을 가지는 알콜과 아세톤을 구별하는 것을 특징으로 하는 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서.

청구항 9

제 2항에 있어서,

상기 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서의 S_{C₂H₅OH}/S_{CH₃COCH₃} 가스 감응도는 1.3 내지 1.7인 것을 특징으로 하는 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서.

청구항 10

제 2항에 있어서,

상기 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서는 반응하는 시간을 줄여 쾌속으로 반응하는 것을 특징으로 하는 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서.

청구항 11

제 2항에 있어서,

상기 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서의 90%반응시간은 1초인 것을 특징으로 하는 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서.

청구항 12

제 2항에 있어서,

상기 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서의 90%회복시간은 80초 내지 110초인 것을 특징으로 하는 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서 및 그 제조방법으로, 보다 구체적으로는 다종의 가스 중에서 선택적으로 원하는 가스종을 효과적으로 판단할 수 있는 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 1960년 일본 큐슈대학의 T. Seiyama 교수가 산화물 반도체형 가스센서를 제시한 이래 많은 산화물 반도체형 가스센서가 연구되었고, 대표적인 가스감응물질은 SnO₂, In₂O₃, WO₃, ZnO 등이 있다.
- <3> n-형 산화물 반도체형 가스센서를 300-400℃로 가열하면, 산화물 표면에 산소가 흡착한 후 음으로 대전된다. 이 과정에서 산화물 표면의 전자를 소모하여, 산화물의 표면에는 전자공핍층(electron depletion layer)이 생성된다.
- <4> 이후에 CO, C₃H₈, CH₄, H₂ 등의 환원성 가스가 존재할 경우 이들 가스와 표면의 음으로 대전된 산소가 반응하여 산화된다. 이 과정에서 발생한 전자는 산화물 반도체 내부로 다시 주입되므로, 가스농도에 비례한 저항의 감소를 나타낸다.
- <5> 반대로 NO_x 등의 산화성 가스에 노출될 경우 음으로 대전된 산소량이 증가하고, 전자공핍층이 두꺼워져 센서의 저항이 증가하는 반대현상이 나타난다.
- <6> 탄소나노튜브와 같은 p형 반도체가 가스에 반응할 경우에는 환원성가스에 대해서는 저항이 증가하고, 산화성가스에 대해서는 저항이 감소하는 경향을 나타내게 된다.
- <7> 이상의 가스 감응원리에서 고찰된 바와 같이, 반도체형 가스센서는 낮은 농도의 가스를 검출하는 데

유리하지만, 여러 환원성 gas와 여러 산화성 gas에 동시에 반응하므로 특정한 gas를 선택적으로 검출하는 데 어려움이 많은 것이 일반적이다.

- <8> 가스감응의 선택성을 높이기 위해서 Pt, Pd, Ag, Rh 등의 귀금속 촉매 첨가, 감응온도의 변화, 이중 산화물의 나노복합체 형성 등의 접근법이 활용된 바 있다. 이와 같은 접근법으로 CO, 수소, 프로판, 메탄 등의 gas에 대한 선택적 감도를 증가시키기는 했지만 그 효과는 충분하지 않다.
- <9> 특히 교통경찰이 음주운전을 단속하는 경우 도로변에서 음주측정이 이루어지는 데, 교통량이 많은 도로변에는 가솔린 자동차 및 디젤 자동차에 의해 배출되는 CO, NOx의 농도가 각각 국부적으로 100 ppm, 5 ppm 이상으로 높아질 수 있다. 이 경우 알콜에 의해 반응해야 되는 가스센서가 가솔린 자동차의 배기가스에 포함된 CO 또는 NOx gas에 의해 오동작할 수 있는 문제가 발생할 수 있다.
- <10> 종래의 반도체형 가스센서의 또 다른 문제점은 에탄올과 아세톤의 구별에 있다. 대부분의 산화물 반도체 센서는 에탄올과 아세톤에 대한 감도가 거의 같게 나타난다. 이는 두 gas의 화학적 성질, 산화시 중간화합물이 유사하기 때문이다.
- <11> 따라서, 일반적인 산화물 반도체를 이용할 경우 알콜과 아세톤의 구별이 불가능하다. 당뇨병 환자의 경우 호흡기 중에 아세톤, 케톤 등의 증기가 포함될 수 있다.
- <12> 특히, 당뇨가 심해서 aceto-acidotic coma가 발생하는 경우에는 호흡기 중에 300 ppm 정도의 아세톤이 포함될 수 있다.
- <13> 그런데, 음주 운전자를 가려내는 센서의 경우 최소 200ppm의 에탄올을 검지해야 된다. 따라서, 당뇨가 심한 환자를 음주운전자로 오인하여 단속할 경우 당뇨병환자의 치료를 방해하여 치명적인 상황을 야기할 수 있는 문제점이 있다.
- <14> 종래의 반도체형 가스센서의 또 다른 문제점은 반응속도가 느리다는 점이다. 가스감응 반응은 표면반응이므로 표면적이 큰 나노입자가 감도의 증가에 유리하다.
- <15> 따라서, 반도체형 가스센서의 감도를 높이기 위해서 주로 나노입자가 이용되고 있는데, 수-수십 nm의 일차나노입자는 입자의 크기가 작아짐에 따라 반데르 발츠(van der Waals)인력이 강해서 수-수십 μm 크기의 이차입자로 응집된다.
- <16> 따라서 이차입자 내부로 피검gas가 확산하는 데 매우 긴 시간이 소요된다. gas에 노출되었을 때 90%의 저항변화에 걸리는 시간은 대부분 60-180초로 길다. 이와 같은 긴 가스감응시간은 실시간 가스감응에서 문제점으로 작용할 수 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <17> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하고자 안출된 것으로, 자동차의 매연gas에 의해 CO, NO₂, C₃H₈, H₂ 등의 gas가 존재할 수 있으며, CO의 경우 가스농도가 국부적으로 각각 100 ppm 내지 10 ppm까지 올라가는 교통량이 많은 도로에서 CO, NO₂, C₃H₈, H₂ 등의 gas들 사이에서 선택적으로 알콜에 반응하여 운전자의 음주여부를 효과적으로 판단할 수 있는 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서 제조방법 및 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서를 제공하는 제1목적이 있다.
- <18> 또한, 운전자의 음주여부를 판단하기 위해서 최소 200ppm의 C₂H₅OH를 검지할 수 있어야 된다. 더 나아가서는 200 ppm보다 낮은 농도의 C₂H₅OH를 검출할 수 있을 경우 음주운전 여부를 더 정확히 검사할 수 있다. 본 발명의 목적은 최소 200 ppm, 더 나아가서는 10 ppm이하의 매우 낮은 농도의 C₂H₅OH를 검지하는 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서 제조방법 및 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서를 제공하는 제2목적이 있다.
- <19> 그리고 알콜과 아세톤과 같은 화학적으로 유사한 특성을 가지며, 산화시 CH₃CHO와 같은 유사한 중간화합물을 갖는 즉, 유사한 화학적 특성을 가지는 알콜과 아세톤을 구별하는 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서 제조방법 및 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서를 제공하는데 제3목적이 있다.

<20> 본 발명에서는 결정성이 우수한 나노선의 기공성 네트워크(network)를 이용하여 가스의 확산을 용이하게 하고, 산화물 첨가물인 La_2O_3 를 첨가하여 반응성을 더 높여서 90%이상이 반응하는 시간을 줄여 쾌속으로 반응할 수 있는 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서 제조방법 및 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서를 제공하는데 제4목적이 있다.

과제 해결수단

<21> 상기 기술적 과제를 해결하기 위한 수단으로 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서 제조방법은 기판 상에 열증착법을 이용하여 SnO_2 나노와이어층을 성장시키는 단계; 상기 SnO_2 나노와이어층에 La소스로 0.01 내지 1.2M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 수용액 0.001 내지 10 ml를 상기 SnO_2 나노와이어층에 제공하는 단계; 및 상기 La소스를 첨가한 SnO_2 나노와이어층을 500℃ 내지 700℃에서 30분 내지 90분 동안 열처리하는 단계를 포함하며, 기체 에탄올 선택성을 향상시킨 것을 특징으로 한다.

<22> 상기 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서는 상기한 제조방법으로 형성되는 것을 특징으로 한다.

<23> 그리고 상기 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서는 1ppm 이상의 알콜($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)을 검지하는 것을 특징으로 한다.

<24> 그리고 상기 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서는 유사한 화학적 특성을 가지는 알콜과 아세톤을 구별하는 것을 특징으로 한다.

<25> 그리고 상기 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서는 반응하는 시간을 줄여 쾌속으로 반응하는 것을 특징으로 한다.

효과

<26> 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서는 열증착법으로 성장시킨 SnO_2 나노와이어에 La를 코팅하여 제조한 본 발명의 La이 첨가된 SnO_2 나노와이어 센서는 프로판, 일산화탄소, 수소, 질소산화물에 대한 알콜 선택성이 향상되는 효과가 있다.

<27> 또한, 소량의 알콜에도 감응할 수 있는 효과가 있다.

<28> 그리고 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서는 유사한 화학특성을 가지는 아세톤과의 구별도 가능한 효과가 있다.

<29> 그리고 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서는 가스의 응답속도가 향상되는 효과가 있다.

<30> 이는 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서가 교통량이 많은 도로상황에서 운전자의 음주여부를 판단하는 데 효과적으로 적용될 수 있으며, 당뇨병 환자를 음주운전자로 잘못 오인하는 센서의 오동작을 막을 수 있음을 의미한다. 또 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서는 응답 및 회복속도가 매우 빨라 음주 운전자의 호흡기내에 있는 알콜 성분을 실시간으로 쾌속으로 검지할 수 있는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<31> 이하는 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서 제조방법 및 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서를 상세히 설명하기로 한다.

<32> 도 1은 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서를 제조하기 위한 순서도이고, 도 2a 내지 도 2e는 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서를 제조하기 위한 공정도이다.

<33> 여기서 도 1 및 도 2a 내지 도 2e는 본 발명의 용이한 설명을 위해서 서로 매칭시켜 설명하기로 한다.

<34> 도 1 및 도 2a 내지 2c에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서를 형성하기 위해서 SnO_2 나노와이어를 기판 상에 성장시킨다. (S110)

- <35> 상기 SnO₂ 나노와이어를 기판(110) 상에 성장을 용이하게 하기 위해서 플레이트 (113) 상에 촉매층(115)을 형성할 수 있다. 촉매층(115)은 금(Au) 또는 은(Ag) 등으로 형성할 수 있다. 촉매층(115)은 30 내지 70nm로 형성할 수 있으며, 바람직하게는 50nm로 형성할 수 있다.
- <36> 한편, 플레이트(113)는 알루미늄 플레이트로 마련할 수 있다.
- <37> 그리고 촉매층(115)을 구비한 기판(110)에 상기 SnO₂ 나노와이어층(120)을 성장시키기 위해서 반응로를 마련한다. 상기 반응로를 이용하여 열증착 방법(thermal evaporation)으로 상기 SnO₂ 나노와이어층(120)을 기판(110) 상에 성장시킬 수 있다. 상기 반응로를 이용한 열증착 방법은 추후에 도 3에서 상세히 설명하기로 한다.
- <38> 그리고 도 2c에 도시된 바와 같이, 추후에 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서 및 SnO₂ 나노와이어 센서의 특성을 측정 등의 이유로 SnO₂ 나노와이어층(120)의 일부를 커버하는 전극(130)을 더 마련할 수 있다.
- <39> 전극(130)은 금(Au), 은(Ag)으로 형성할 수 있다.
- <40> 그리고 SnO₂ 나노와이어층(120)의 일부를 커버하는 전극(130)이 형성된 기판을 500℃ 내지 700℃에서 4시간 내지 6시간 동안 열처리를 한다. 바람직하게는 600℃에서 5시간동안 열처리를 할 수 있다.
- <41> 이와 같이, 500℃ 내지 700℃에서 4시간 내지 6시간 동안 열처리를 통해서 전극을 열처리할 수 있게 된다.
- <42> 도 1 및 도 2d에 도시된 바와 같이, SnO₂ 나노와이어층(120)이 성장된 기판에 수용액법으로 La소스(La source, 210)를 도핑(doping)시킨다. (S120)
- <43> 여기서 La소스(210)는 La(NO₃)₃ 수용액을 사용할 수 있다. 그리고 0.01 내지 0.2M La(NO₃)₃ 수용액 0.001내지 10 ml를 SnO₂ 나노와이어에 도핑할 수 있다.
- <44> 실시예는 SnO₂ 나노와이어에 0.05 내지 1.0M La(NO₃)₃ 수용액을 0.001 ml 적하하여 도핑한 센서이다.
- <45> 도 1 및 도 2e에 도시된 바와 같이, La소스(source)를 도핑시킨 상기 SnO₂ 나노와이어 기판을 열처리(heat treatment)를 실시하여 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어층(220)을 형성하여 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서(20)를 제조한다. (S 130)
- <46> 여기서 상기 열처리 공정은 500℃ 내지 700℃에서 30분 내지 90분 동안 실시할 수 있다.
- <47> 이에 따라 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서는 CO, NO₂, C₃H₈, H₂ 등의 가스들 사이에서 선택적으로 알콜에 반응할 수 있으며, 200ppm, 더 나아가서는 1 ppm이상의 매우 낮은 농도의 C₂H₅OH를 검지할 수 있으며, 유사한 화학적 특성을 가지는 알콜과 아세톤을 구별할 수 있으며, 검지하고자 하는 gas와 반응하는 시간을 줄여 쾌속으로 반응할 수 있는 효과가 있다.
- <48> 상기와 같은 순서로 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서(20)를 제조할 수 있으며, 이하는 상기한 단계들의 세부적인 공정을 설명하며, 이하의 실시예에서는 상기와 같은 제조공정으로 형성된 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서(20)의 반응속도, 가스감응성 등의 특성을 비교/평가한다.
- <49> 도 3은 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서를 제조하기 위해 SnO₂ 나노와이어를 성장하는 과정을 도시한 도면이다.
- <50> 여기서 도 3은 도 2a 내지 도 2c 공정을 보다 상세히 설명하며, 도 2a 내지 도 2c를 인용하여 설명하기로 한다.
- <51> 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서를 제조하기 위해서 SnO₂ 나노와이어를 성장시키며, 성장 방법으로는 열증착법을 사용하였다.
- <52> 상기 열증착법을 사용하기 위해서 반응로(300)를 마련하였다. 그리고, 원료물질(310)로는 고순도 SnO₂(Merk, 99.9%) 분말을 사용하였다.
- <53> 수송가스는 왼쪽으로부터 주입되었으며, 보트(320)에 준비한 원료물질(310)을 보트내 왼쪽편에 위치시켰다. 보

트(320) 내에서 원료물질의 오른쪽 2-3cm에 금(Au)이 약 (50 nm)의 두께로 코팅된 기판(110)을 위치시켜 합성된 나노와이어를 수집하였다. 보트(320) 내에서 기판이 놓이는 부분은 수송가스가 주입되는 반대 방향에 해당된다. 이 때 덮개 (330)을 사용하여 보트(320)의 왼쪽 끝 부분만을 조금 개방한 후 석영튜브(Quart tube, 350) 안에 넣고, 반응로(Lindberg Blue Furnace, 300)의 중앙에 위치시켰다.

<54> 여기서 나노와이어를 성장시키기 위하여 반응로(300)의 조건과정을 2단계로 수행하였다.

<55> 우선, 석영튜브(350) 안의 산소를 제거하고 진공을 $\sim 10^{-2}$ torr까지 유지하기 위하여 아르곤(Ar)가스를 여러 번 채우고 다시 진공을 유지하는 과정을 거쳤다.

<56> 그 후, 석영튜브 온도를 20분 내지 40분 동안 920℃ 내지 1000℃로 승온시켰다. 승온시키는 동안 Ar가스(50sccm)만을 흘려줬으며, 석영튜브(350) 안의 압력은 100~200 torr로 유지시켰다.

<57> 그리고 석영튜브 온도가 920℃ 내지 1000℃에 이르렀을 때 90분 내지 150분 동안 O₂가스(0.5 sccm)를 흘려서 SnO₂ 나노와이어층(130)을 기판(110) 상에 성장시켰다.

<58> 그리고 이와 같이 형성된 SnO₂ 나노와이어에 수용액법으로 La를 도핑하여 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서를 제조하였다.

실시예

<59> 이하에서는 본 발명의 실시예들에 따른 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서 제조방법 및 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서가 가스 감응성, 반응속도가 증가한다는 것을 구체적인 실시예들 및 비교예를 들어 설명한다.

<60> 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.

<61> 1. 미세구조 관찰

<62> 도 4는 본 발명에 따른 La가 코팅된 SnO₂ 나노와이어의 미세구조를 촬영한 사진을 을 도시한 도면이다.

<63> 여기서 도 4에서 a, b, d는 본 발명에 따른 La가 코팅된 SnO₂ 나노와이어를 촬영한 SEM사진이고, 도 4에서 c는 본 발명에 따른 La가 코팅된 SnO₂ 나노와이어를 촬영한 TEM사진이다. 그리고 도 4에서 e는 본 발명에 따른 La가 코팅된 SnO₂ 나노와이어의 EDS를 측정한 도면이다.

<64> 도 4에서 a, b 및 d를 참조하면, 본 발명에 따른 La가 코팅된 SnO₂ 나노와이어는 직경이 50-100nm가 측정되었고, La가 코팅된 SnO₂ 나노와이어의 길이는 10μm 내지 100μm로 측정되었다.

<65> 도 4에서 c 및 e를 참조하면, 본 발명에 따른 La가 코팅된 SnO₂ 나노와이어의 표면에 비드(bead)가 관찰되었으며, 상기 비드는 금(Au)을 포함하고 있었다. 이는 금속매에 의한 VLS(Vapor-Liquid-Solid)기기로 나노와이어가 성장되었음을 의미한다.

<66> 도 5는 본 발명에 따른 La가 코팅된 SnO₂ 나노와이어의 XRD를 측정한 도면이다.

<67> 도 5를 참조하면, 본 발명에 따른 La가 코팅된 SnO₂ 나노와이어의 미세구조를 측정하기 위해서 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ 로 타겟은 구리(Cu)타겟을 사용하였다.

<68> 그리고, 본 발명에 따른 SnO₂ 나노와이어의 결정구조는 루타일(rutile) 상의 SnO₂임 알 수 있었다.

<69>

<70> 2. 가스감응도 측정 및 결과

<71> 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 가스감응도 측정을 위해서 기판(110) 상에 증착된 SnO₂ 나노와이어층(120) 상에 금 페이스트(Au paste)를 이용하여 전극(130)을 형성하고, 600℃에서 5시간 열처리 한 이후 400℃에서 알콜(C₂H₅OH), 아세테이트(CH₃COCH₃), 프로판(C₃H₈), CO, H₂, NO₂ 등의 가스에 대한 가스 감응도를 측정했다.

- <72> 그리고 상기와 같이, 제작된 SnO₂ 나노와이어 가스센서에 0.05M ~ 1M의 La(NO₃)₃ 수용액을 1방울(0.87 μl) 적하한 후 건조, 600℃에서 1시간 열처리했다.
- <73> 이후에 400℃에서 C₂H₅OH, CH₃COCH₃, C₃H₈, CO, H₂, NO₂ 등의 가스에 대한 가스 감응성을 평가하여 La가 첨가된 SnO₂ 나노와이어 센서와 La가 첨가되지 않는 SnO₂ 나노와이어 센서(즉, 순수한 SnO₂ 나노와이어 센서)의 가스 감응성을 비교했다.
- <74> 여기서 가스감응성에 대한 측정된 결과는 표 1a 내지 표 1c에서 정리하였다. 표 1a 내지 표 1c는 본 발명에 따른 실시예로 La₂O₃가 첨가된 SnO₂ 나노와이어 센서와 비교예로 SnO₂ 나노와이어 센서에 대한 가스 감응성에 대해 정리한 표이다.
- <75> 그리고 실시예 및 비교예는 측정된 모든 환원성 가스에 대해서 저항이 감소하는 n-type 반도체형 특성을 나타내었다.
- <76> 여기서 가스감응도(S)를 Ra/Rg로 정의하였다. (Ra: 공기 중에서의 소자저항, Rg: 가스 중에서의 소자저항) 그리고 before는 비교예로 SnO₂ 나노와이어 가스센서를 나타내고 after는 La₂O₃가 첨가된 SnO₂ 나노와이어 가스센서를 나타낸다.
- <77> 그리고 표 1a는 0.05M La(NO₃)₃ 수용액을 0.001ml 첨가한 것이고, 표 1b는 0.5M La(NO₃)₃ 수용액을 0.001ml 첨가한 것이고, 표 1c는 1.0M La(NO₃)₃ 수용액을 0.001 ml 첨가한 것이다.

표 1a

Response to various gases	실시예 1	
	Response (S=Ra/Rg)	
	Before	After coating 0.05M La(NO ₃) ₃
C ₂ H ₅ OH 100ppm	10.5	38.4
CH ₃ COCH ₃ 100ppm	8.8	27.9
C ₃ H ₈ 100ppm	3.1	5.4
CO 100ppm	3.1	4.5
H ₂ 100ppm	2.8	3.8
NO ₂ 5ppm	3.0	3.5

<78>

표 1b

Response to various gases	실시예 2	
	Response ($S=R_a/R_g$)	
	Before	After coating 0.5M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 100ppm	10.5	57.3
CH_3COCH_3 100ppm	9.6	34.9
C_3H_8 100ppm	3.3	3.8
CO 100ppm	3.3	3.5
H_2 100ppm	3.1	2.8
NO_2 5ppm	3.3	2.7

<79>

표 1c

Response to various gases	실시예 3	
	Response ($S=R_a/R_g$)	
	Before	After coating 1M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 100ppm	9.9	25.5
CH_3COCH_3 100ppm	9.6	18.3
C_3H_8 100ppm	3.2	4.7
CO 100ppm	3.0	4.0
H_2 100ppm	2.8	3.7
NO_2 5ppm	2.7	3.2

<80>

<81> 표 1a 내지 표 1c를 참조하면, 본 발명에 따른 비교예로써 순수한 SnO_2 나노와이어 센서에서 알콜 및 아세톤 100 ppm에 대한 가스감응도는 9.5-10.5와 8.8-9.6으로 비교적 크게 측정이 되었다.

<82> 반면, 프로판(100ppm), 일산화탄소(100ppm), 수소(100ppm), 이산화질소(5ppm)에 대해서는 감도가 2.7-3.3 정도로 크게 변화하지 않았다.

<83> 따라서 비교예인 순수한 SnO_2 나노와이어 센서는 알콜 및 아세톤에 비교적 가스감응도가 우수하다는 것을 알 수 있다.

<84> 또한 표 1a 내지 표 1c에서 3번의 실험에서 감도가 거의 같게 나타난 것은 센서의 재현성이 우수함을 알 수 있다.

<85> 즉, 순수한 SnO_2 나노와이어 가스센서의 경우에 알콜 및 아세톤에 대한 선택적인 가스감응이 어느 정도 가능하며, 알콜과 아세톤의 구별은 거의 불가능함을 알 수 있다.

<86> 다시, 표 1a 내지 표 1c를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예로써 La_2O_3 가 첨가된 SnO_2 나노와이어 센서에서 알콜

및 아세톤 100 ppm에 대한 가스감응도는 25.5-57.3와 18.3-34.9으로 비교예에 비해 가스감응도가 더 크게 측정
이 되었다.

<87> 그리고 실시예에서는 비교예와 같이, 프로판(100ppm), 일산화탄소(100ppm), 수소(100ppm), 이산화질소(5ppm)에
대해서는 감도가 크게 변화하지 않았다.

<88> 따라서 본 발명의 실시예에 따른 La_2O_3 가 첨가된 SnO_2 나노와이어 센서는 알콜 및 아세톤에 대한 감응도가 향상
되는 것을 알 수 있다.

<89> 게다가, 본 발명의 실시예에 따른 La_2O_3 가 첨가된 SnO_2 나노와이어 센서는 알콜 및 아세톤에 대한 가스감응도가
큰 폭으로 증감함으로 SnO_2 나노와이어에 La_2O_3 를 첨가하는 것이 알콜 및 아세톤의 선택적 감응성을 높이는 데
이용될 수 있다.

<90> 즉, SnO_2 나노와이어에 La_2O_3 의 첨가는 알콜과 아세톤의 구별에도 효과적이라는 것을 알 수 있다.

<91> 표 2a 내지 표 2c 표 1a 내지 표1c를 인용하며, 에틸알콜의 감도가 다른 가스의 감도에 비해서 몇 배 큰지를 나
타내는 선택적 감응성에 대해서 정리한 표이다.

표 2a

Response to various gases	실시예 4	
	Response ratio ($S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/S_{\text{gases}}$)	
	Before	After coating 0.05M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 100ppm	-	-
CH_3COCH_3 100ppm	1.19	1.38
C_3H_8 100ppm	3.39	7.11
CO 100ppm	3.39	8.53
H_2 100ppm	3.75	10.11
NO_2 5ppm	3.50	10.97

<92>

표 2b

Response to various gases	실시예 5	
	Response ratio ($S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/S_{\text{gases}}$)	
	Before	After coating 0.5M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 100ppm	-	-
CH_3COCH_3 100ppm	1.09	1.64
C_3H_8 100ppm	3.18	15.8
CO 100ppm	3.18	16.37
H_2 100ppm	3.38	20.46
NO_2 5ppm	3.18	21.22

<93>

표 2c

Response to various gases	실시예 6	
	Response ratio ($S_{C_2H_5OH}/S_{gases}$)	
	Before	After coating 1M $La(NO_3)_3$
C_2H_5OH 100ppm	-	-
CH_3COCH_3 100ppm	1.03	1.39
C_3H_8 100ppm	3.10	5.43
CO 100ppm	3.30	6.38
H_2 100ppm	3.56	6.89
NO_2 5ppm	3.67	7.97

표 2a 내지 표 2c를 참조하면, 순수한 SnO_2 나노와이어 센서는 $S_{C_2H_5OH}/S_{CH_3COCH_3}$ 의 값이 1.03-1.19로 거의 차이가 나지 않는 것을 확인할 수 있다.

그러나, 0.05, 0.5, 1.0M $La(NO_3)_3$ 수용액을 사용하여 순수한 SnO_2 나노와이어에 La_2O_3 를 첨가할 경우 $S_{C_2H_5OH}/S_{CH_3COCH_3}$ 의 값이 1.38, 1.64, 1.39로 각각 증가하는 것을 알 수 있다.

따라서, 순수한 SnO_2 나노와이어에 La_2O_3 의 첨가에 의해 알콜과 아세톤의 구별이 가능해짐을 의미한다.

도 6a 및 도 6b는 본 발명에 따른 실시예와 비교예의 가스 감응도를 도시한 도면이고, 도 7은 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서의 $La(NO_3)_3$ 의 농도에 따른 가스감도 변화를 도시한 도면이다.

여기서, 도 6a는 본 발명에 따른 비교예로 SnO_2 나노와이어 센서의 가스 감응도를 도시한 도면이고, 도 6b는 본 발명에 따른 실시예로 0.5M La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서의 가스감응도를 도시한 도면이다.

도 6a 및 도 6b를 참조하면, 비교예로 도 6a는 SnO_2 나노와이어 센서의 가스감응도를 도시한 도면으로써 알콜에 대한 가스감응도가 8.5 내지 11 사이에서 측정되었다.

그러나 도 6b는 실시예로 0.5M La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서의 가스감응도가 55 내지 57로 측정되는 것을 볼 수 있다. 그리고 0.05 내지 1M의 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서의 가스감응도는 25 내지 58로 측정되었다.

그리고 아세톤 또한 에틸알콜에 대한 가스감응도와 비슷한 경향을 보이는 것을 도면에 알 수 있다.

따라서 본 발명에 따른 실시예로 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서는 La가 첨가됨에 따라 가스감응도가 향상되는 것을 알 수 있다.

도 7을 참조하면, 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서는 La가 첨가량에 따라 가스감응도가 변화되는 보여 준다.

La가 첨가량에 따라 가스감응도가 변화하며, 실시예로써 측정된 결과에서는 La가 첨가량이 0.5 M일 때 가장 우수한 특성을 보인다.

따라서, 상기와 같이, La가 첨가량에 따라 가스감응도가 변화하는 것은 프로판, 일산화탄소, 질소산화물 등 다른 가스에 대한 선택성의 증가이다.

즉, 많은 가스가 혼합된 영역에서 원하는 가스를 선택적으로 검출할 수 있는 효과가 있다.

- <108> 예를 들어 설명하면, 경찰은 음주 운전자를 가려내기 위해서 도로상에서 반도체형 가스센서를 이용하여 음주운전자의 호흡기로부터 배출된 알콜농도를 측정한다.
- <109> 가솔린 자동차로부터 주로 배출되는 CO의 농도는 배출되는 순간에는 높지만 뒤차에 도달하는 동안 희석된다. CO의 농도는 국부적으로 100ppm 이상이 될 수 있다.
- <110> 그리고 디젤 자동차에서 주로 배출되는 NOx의 농도는 국부적으로 5ppm까지 증가할 수 있다.
- <111> 그러나 본 발명에 의해 La를 첨가한 경우 SC_{2H_5OH}/SCO , SC_{2H_5OH}/S_{NO_2} 가 약 3에서 약 21로 증가하였다. 이는 7배 정도의 선택성 향상을 의미한다.
- <112> 따라서, 본 발명에 따른 에탄올 센서는 교통량이 많아서 CO 및 NOx의 농도가 높은 차량밀집지역 또는 도심에서도 오동작 없이 음주운전자를 가려낼 수 있는 효과가 있다.
- <113> 또한, 본 발명의 다른 이점은 알콜과 아세톤의 구별이다. 당뇨병 환자는 증세가 심할 경우 아세톤 등의 케톤 증기를 호흡을 통해 배출하는 데, 당뇨가 심해서 aceto-acidotic coma가 발생하는 경우에는 호흡기 중에 300ppm 정도의 아세톤이 포함될 수 있다. 따라서, 당뇨병 환자를 음주운전자로 오인하는 오동작이 발생할 수 있다.
- <114> 그러나 본 발명에 따른 $La(NO_3)_3$ 수용액을 이용하여 La_2O_3 를 첨가한 본 발명의 센서의 경우는 아세톤에 비해서 알콜의 감도를 1.38에서 1.64배로 증가시켜 알콜과 아세톤의 구별을 가능하게 하므로, 당뇨병환자를 음주운전자로 착각하는 오동작을 줄여줄 수 있다.
- <115> **3. 반응속도 및 회복속도 측정**
- <116> 도 8a 및 도 8b는 각각 본 발명의 비교예에 따른 SnO_2 나노와이어 센서의 알콜에 대한 저항변화를 도시한 도면과 본 발명의 실시예에 따른 La이 첨가된 SnO_2 나노와이어 센서의 알콜에 대한 저항변화를 도시한 도면이고, 도 9는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 에탄올 농도 변화에 따른 반응속도를 도시한 도면이다.
- <117> 여기서 SnO_2 에 $La(NO_3)_3$ 을 0.5M을 도핑한 것을 실시예로 설명한다. 그리고 표 3은 본 발명의 실시예 및 비교예의 응답속도를 정리한 표이다.
- <118> 그리고 90% 반응시간은 해당가스에 노출되었을 때 센서의 저항이 90% 변화하는 데 걸리는 시간이고, 90% 회복시간은 센서가 다시 공기에 노출되었을 경우 저항이 90% 회복되는 데 걸리는 시간을 의미한다.
- <119> 도 8a, 도 8b 및 도 9를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 및 비교예는 알콜농도를 10, 50, 100 ppm으로 변화시켰을 경우, 실시예인 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서와 비교예인 SnO_2 나노와이어 센서는 빠른 속도로 저항이 감소했다.
- <120> 특히 La이 코팅된 SnO_2 나노와이어 센서의 90% 반응속도와 90%회복속도는 La가 첨가되지 않은 SnO_2 나노와이어 센서에 비해 짧아졌다. 이는 La의 첨가가 가스감응 및 회복속도를 빠르게 하는 효과가 있음을 말한다.

표 3

Gas	SnO_2 NWs		La_2O_3 - SnO_2 NWs (doped using 0.5M $La(NO_3)_3$)	
	$t_{90\%}(air-to-gas)$ (s)	$t_{90\%}(gas-to-air)$ (s)	$t_{90\%}(air-to-gas)$ (s)	$t_{90\%}(gas-to-air)$ (s)
C_2H_5OH 10 ppm	4	98	1	88
C_2H_5OH 50 ppm	3	114	1	81
C_2H_5OH 100 ppm	2	136	1	110
CH_3COCH_3 100 ppm	2	127	1	78
C_3H_8 100 ppm	9	65	6	47
CO 100 ppm	12	65	7	54
H_2 100 ppm	13	62	8	40
NO_2 5 ppm	10	101	9	90

<121>

- <122> 표 3의 데이터에서와 같이, 비교예인 순수한 SnO₂ 나노와이어 센서의 알콜 응답속도는 2-4초로 매우 빨랐다. 이는 SnO₂ 나노와이어가 응집되지 않고 잘 분산되어 피검가스가 센서표면에 빠르게 확산되기 때문으로 판단된다.
- <123> 반면, 본 발명의 실시예로써 0.5M La(NO₃)₃ 수용액을 이용하여 La₂O₃를 첨가한 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서는 90% 반응시간도 1초로 짧아졌음을 알 수 있다.
- <124> 그리고 회복속도는 비교예로써 순수한 SnO₂ 나노와이어 센서는 98초 내지 136초로 늦은 반응속도로 나타났는데, 이는 순수한 SnO₂ 나노와이어 센서에서 흡착된 가스종의 탈착이 용이하지 않기 때문으로 판단된다.
- <125> 그리고 본 발명의 실시예에 따른 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서 90% 회복속도는 80-110초 정도로 향상되었다.
- <126> 이와 같은 짧은 반응시간은 결정성이 우수한 나노와이어의 기공성 네트워크(network) 구조에 의한 빠른 기체 확산과 La₂O₃ 첨가물에 의한 가스감응 반응 촉진효과가 병합되었기 때문으로 판단된다.
- <127> 이는 기존의 SnO₂ 미분말 가스센서의 90% 반응속도인 60-180초에 비해 현저히 짧은 것으로 실시간 쾌속 가스감응을 가능하게 하는 효과가 있다.
- <128> 그리고 다른 가스 종에 대해서도 반응속도 및 회복속도가 향상되는 것을 표 3을 통해서 알 수 있다.
- <129> 도 9를 참조하면, 도 9는 에탄올 농도의 변화에 따른 감도의 변화를 보여주며, 순수한 SnO₂ 나노와이어 센서의 경우 10, 50, 100 ppm의 에탄올에 대해 10이하의 낮은 감도를 나타내는 데 반해, La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서는 20-60의 매우 높은 감도를 나타낸다.
- <130> 감도(Ra/Rg)가 1.5 이상일 경우 가스감응이 가능함을 고려하면, 본 La 첨가 SnO₂ 나노와이어센서는 1 ppm 이하의 에탄올을 감응할 수 있음을 의미한다. 따라서 본 발명의 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서는 고감도의 에탄올 검지가 가능하다.

도면의 간단한 설명

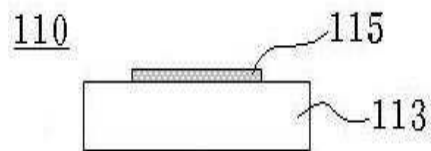
- <131> 도 1은 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서를 제조하기 위한 순서도.
- <132> 도 2a 내지 도 2e는 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서를 제조하기 위한 공정도.
- <133> 도 3은 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서를 제조하기 위해 SnO₂ 나노와이어를 성장하는 과정을 도시한 도면.
- <134> 도 4a 및 도 4e는 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어의 미세구조를 촬영한 사진을 도시한 도면.
- <135> 도 5는 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어의 XRD를 측정한 도면.
- <136> 도 6a 및 도 6b는 본 발명에 따른 실시예와 비교예의 가스 감응도를 도시한 도면.
- <137> 도 7은 본 발명에 따른 La이 코팅된 SnO₂ 나노와이어 센서의 La(NO₃)₃의 농도에 따른 가스감도 변화를 도시한 도면.
- <138> 도 8a 및 도 8b는 각각 본 발명의 비교예에 따른 SnO₃ 나노와이어 센서의 알콜에 대한 저항변화를 도시한 도면과 본 발명의 실시예에 따른 La이 첨가된 SnO₃ 나노와이어 센서의 알콜에 대한 저항변화를 도시한 도면.
- <139> 도 9는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 에탄올 농도 변화에 따른 반응속도를 도시한 도면.

도면

도면1



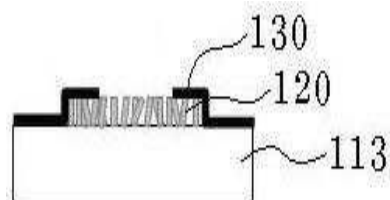
도면2a



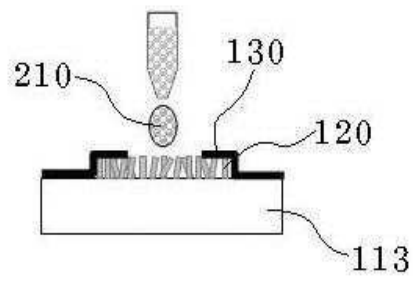
도면2b



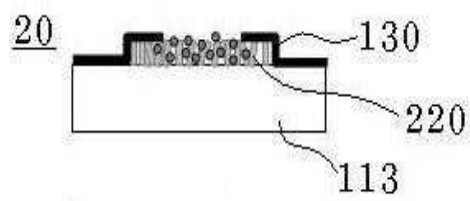
도면2c



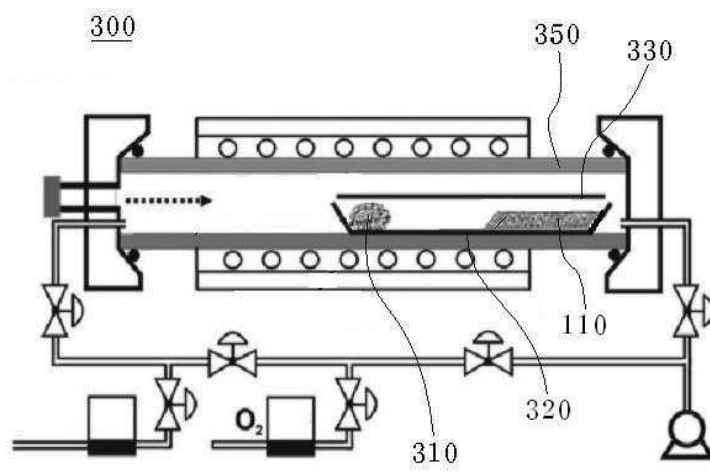
도면2d



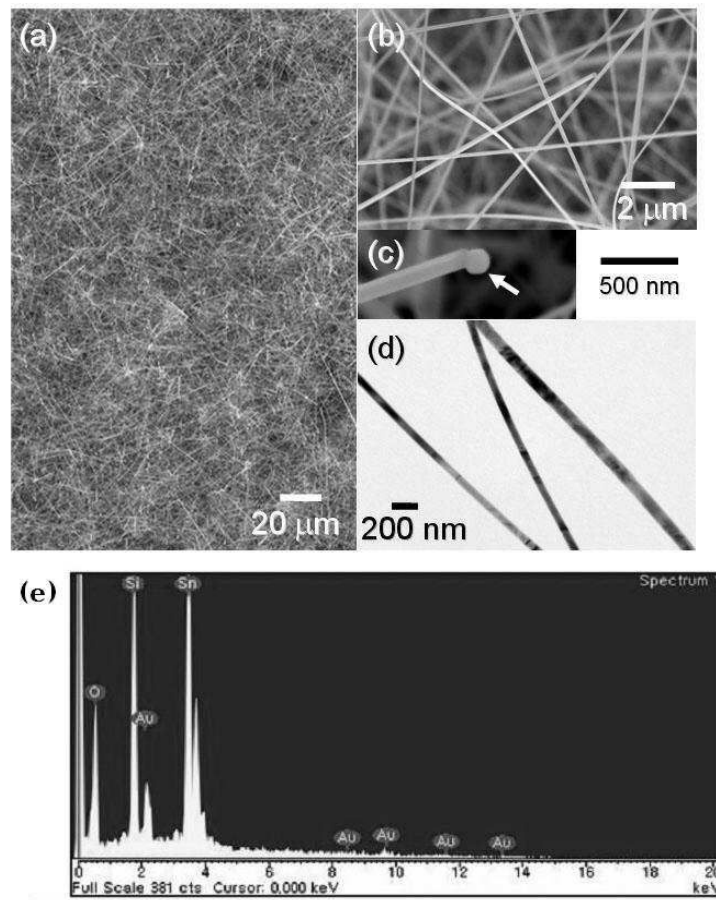
도면2e



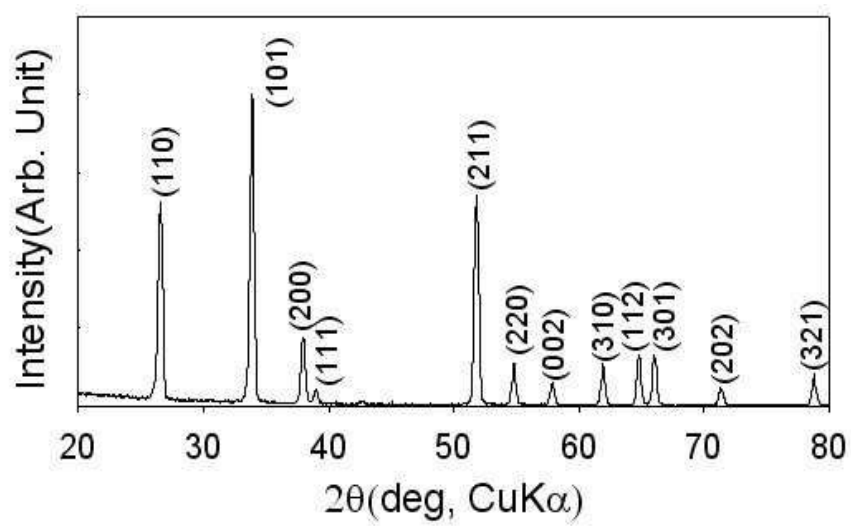
도면3



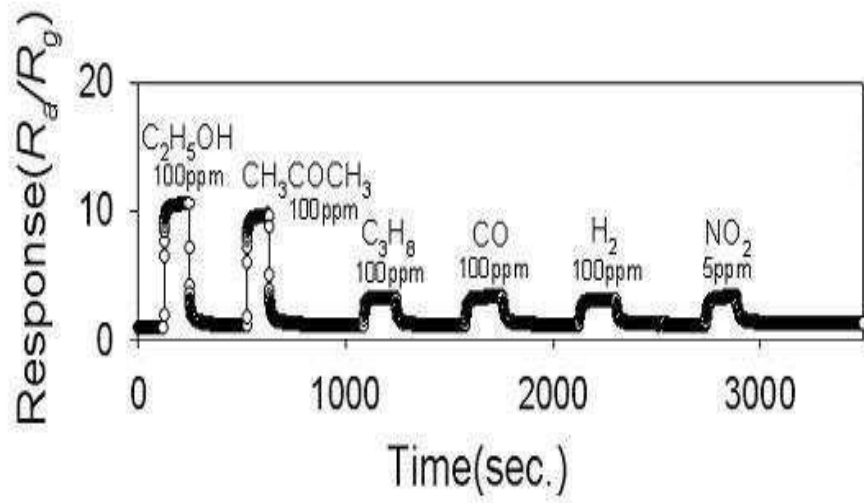
도면4



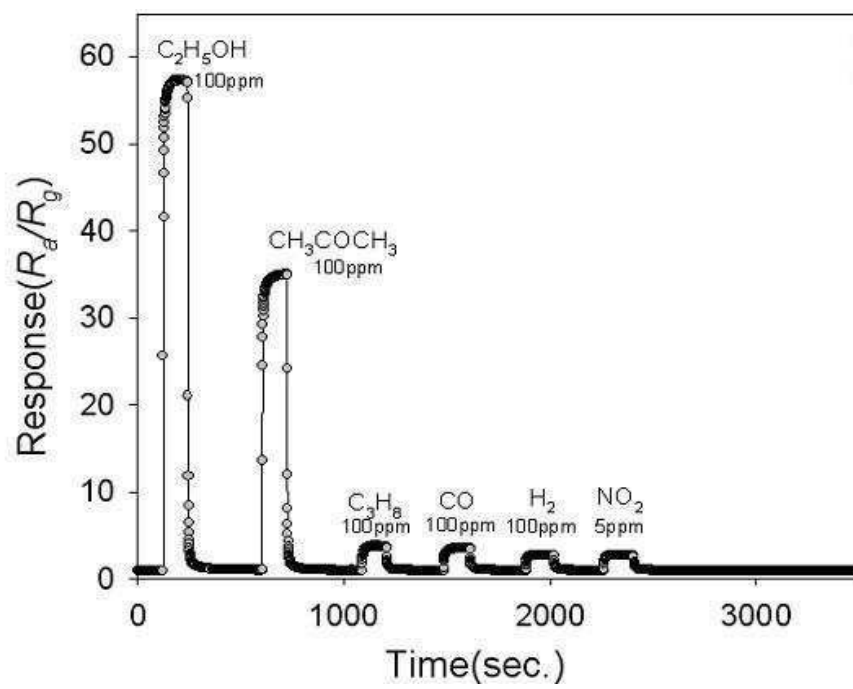
도면5



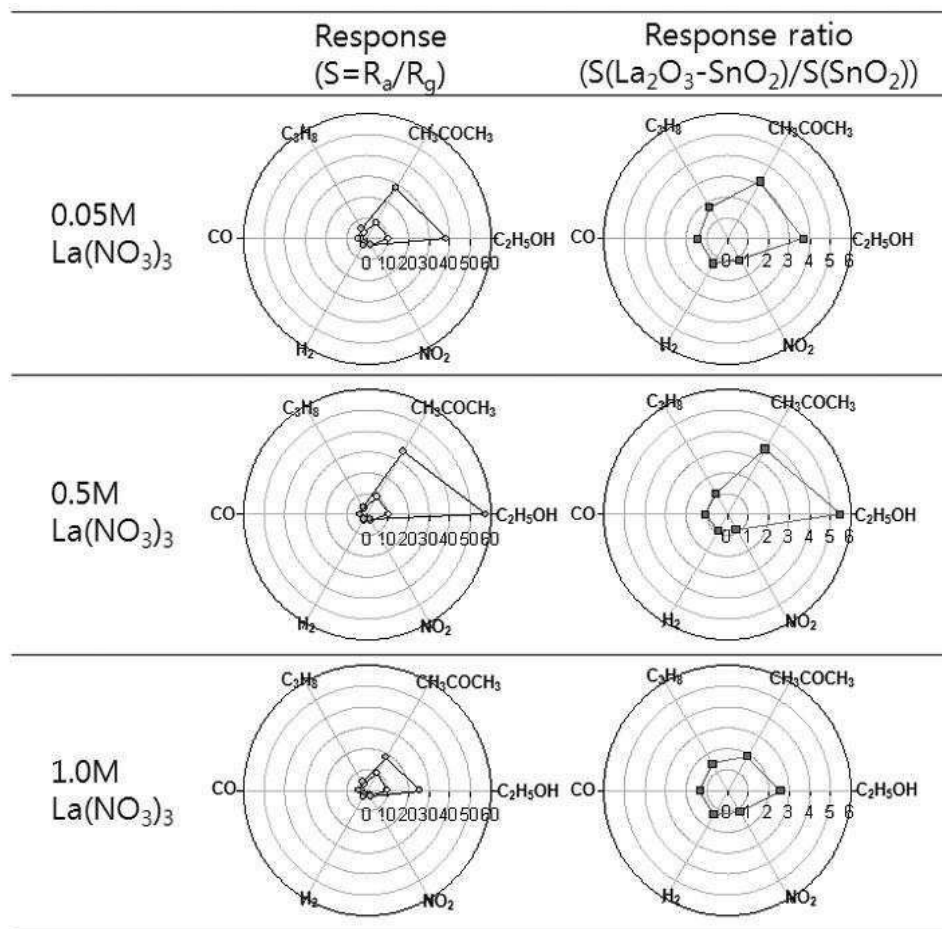
도면6a



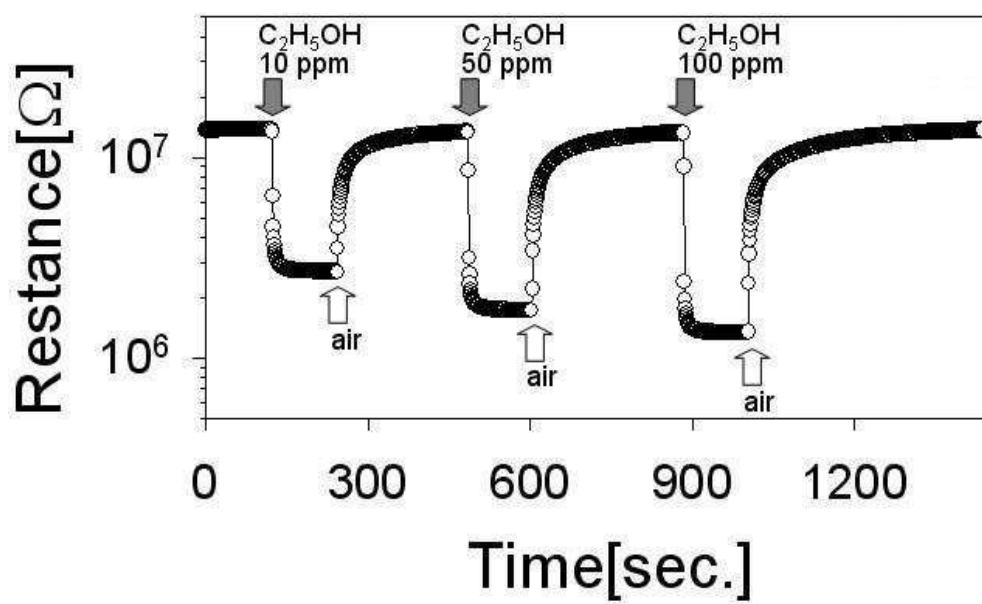
도면6b



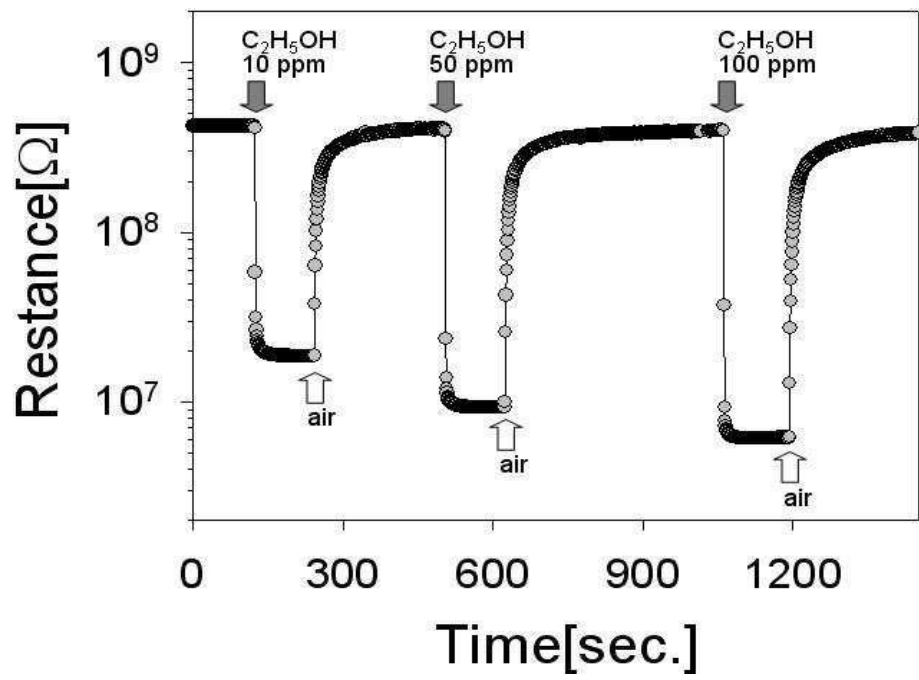
도면7



도면8a



도면8b



도면9

