

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0009821
(43) 공개일자 2020년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 33/497 (2006.01) C23C 14/06 (2006.01)

C23C 14/08 (2006.01) C23C 14/30 (2006.01)

C23C 28/04 (2006.01) G01N 33/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G01N 33/497 (2019.01)

C23C 14/0694 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0084733

(22) 출원일자 2018년07월20일

심사청구일자 2018년07월20일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이중훈

서울특별시 강남구 영동대로 230, 5동 602호

이화요

서울특별시 성북구 안암로 145 고려대학교안암캠퍼스(인문사회계)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

백두진, 김정연, 강일신

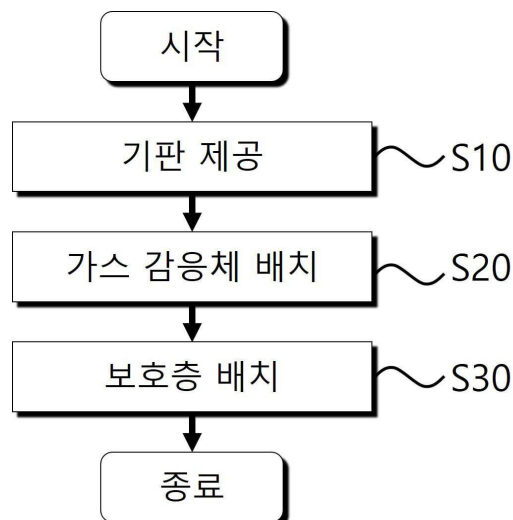
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 산화세륨 나노코팅층과 브롬화구리막을 포함하는 암모니아 검출용 가스센서 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 기판; 상기 기판 상에 배치된 다공 구조의 CuBr층으로 이루어진 가스 감응체; 및 상기 가스 감응체 상에 배치되고, CeO₂을 포함하는 보호층; 을 포함하는 암모니아 검출용 가스센서 및 그 제조방법을 개시한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 14/08 (2013.01)

C23C 14/30 (2013.01)

C23C 28/04 (2013.01)

G01N 33/0054 (2013.01)

G01N 2033/4975 (2013.01)

(72) 발명자

이철순

서울특별시 용산구 녹사평대로40가길 3-1, 1층

김도홍

서울특별시 강남구 영동대로128길 5, 101동 905호
(삼성동, 청구아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711070670

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 (이공) 중견연구자지원_도약연구

연구과제명 질병 자가진단용 고신뢰성 날숨가스 감응 산화물 소재 설계

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교산학협력단

연구기간 2018.04.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

기관;

상기 기관 상에 배치된 다공 구조의 CuBr층으로 이루어진 가스 감응체; 및

상기 가스 감응체 상에 배치되고, CeO₂을 포함하는 보호층; 을 포함하는 암모니아 검출용 가스센서.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 가스 감응체는 물리적 기상증착법(PVD) 또는 화학적 기상증착법(CVD)으로 상기 기관 상에 배치된 암모니아 검출용 가스센서.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 보호층의 두께는 50nm 내지 250nm인 암모니아 검출용 가스센서.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 보호층은 전자빔 증착법(E-beam evaporation)으로 상기 가스 감응체 상에 배치된 암모니아 검출용 가스센서.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 기관은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 기관, 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 기관, 폴리이미드(PI) 기관, 폴리카보네이트(PC) 기관, 폴리프로필렌(PP) 기관, 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 기관 및 폴리에테르술폰(PES) 기관으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유연성 기관인 암모니아 검출용 가스센서.

청구항 6

기관을 제공하는 단계;

상기 기관 상에 다공 구조의 CuBr로 이루어진 가스 감응체를 배치하는 단계; 및

상기 가스 감응체 상에 CeO₂을 포함하는 보호층을 배치하는 단계; 를 포함하는 암모니아 검출용 가스센서의 제조 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 가스 감응체를 배치하는 단계에서는

물리적 기상증착법(PVD) 또는 화학적 기상증착법(CVD)으로 상기 기판 상에 상기 가스 감응체를 배치하는 암모니아 검출용 가스센서의 제조 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 보호층을 배치하는 단계에서는

전자빔 증착법(E-beam evaporation)으로 상기 가스 감응체 상에 상기 보호층을 배치하는 암모니아 검출용 가스센서의 제조 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 보호층을 배치하는 단계에서 배치된 상기 보호층의 두께는 100nm 내지 150nm인 암모니아 검출용 가스센서의 제조 방법.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 가스 감응체를 배치하는 단계는

400℃ 내지 600℃의 온도 범위에서 수행되는 암모니아 검출용 가스센서의 제조 방법.

청구항 11

제 8항에 있어서,

상기 기판을 제공하는 단계에서,

상기 기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 기판, 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 기판, 폴리이미드(PI) 기판, 폴리카보네이트(PC) 기판, 폴리프로필렌(PP) 기판, 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 기판 및 폴리에테르술폰(PES) 기판으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유연성 기판인 암모니아 검출용 가스센서의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화세륨 나노코팅층과 브롬화구리막을 포함하는 암모니아 검출용 가스센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 암모니아(NH_3)는 자연에 존재하는 기체로, 높은 농도에 노출되면 피부, 눈, 점막에 화상을 입을 수 있고, 5 ppm 농도에 노출되면 과민성을, 9-50 ppm 노출 시는 코 건조, 후각피로를, 125-137 ppm 노출 시는 코, 목구멍, 가슴 자극을 일으킬 수 있다. 따라서 암모니아의 장기 노출한계는 25 ppm 으로 설정되어 있다.

[0003] 또한, 암모니아는 대기 중의 질소산화물 또는 황산화물과 반응하여 황산암모늄(ammonium sulfate) 또는 질산암모늄(ammonium nitrate)를 생성시키는데, 이들은 습기가 있는 분위기에서 대기오염의 주요 원인인 크기 2.5 마

이크로미터 이하의 입자상물질 PM2.5을 만들어 낸다.

- [0004] 또한, 암모니아는 인간의 대사에 의해서도 만들어진다. 사람의 날숨에 포함되어 있는 미량의 암모니아는 신부전 증이나 위염, 위궤양의 진단에 활용될 수 있다. 말기 신장질환 환자 (End-state renal disease patient)의 날숨에 포함된 암모니아 농도(평균 4.88 ppm, 0.82 - 14.7 ppm 영역에서 변화)는 정상인의 날숨에 포함된 암모니아의 농도(평균, 0.96 ppm, 0.425 - 1.8 ppm 영역에서 변화)에 비해 현저히 높다.
- [0005] 특히, 위궤양 환자들은 헬리코박터균을 없애는 치료가 매우 중요하다. 헬리코박터균을 가지고 있는 환자는 요소 알약을 복용한 이후 날숨의 암모니아 농도가 0.05 ppm에서 0.4 ppm으로 증가한다. 이와 같이 요소 호기 검사에서 헬리코박터균이 감염된 환자의 암모니아의 농도가 높아지는 것은 헬리코박터균이 요소를 암모니아와 이산화탄소로 분해하는 것을 촉진하기 때문이다.
- [0006] 그러나 현재는 날숨의 암모니아를 검출하지 않고 ^{13}C 또는 ^{14}C 가 포함된 요소를 투입한 후 $^{13}\text{CO}_2$, 또는 $^{14}\text{CO}_2$ 가 얼마나 배출되는지를 검사하기 때문에, $^{14}\text{CO}_2$ 의 경우에는 방사능에 노출되는 문제가 있으며, ^{13}C 은 가격이 비싼 문제가 있다.
- [0007] 따라서, 실내외 공기 중 ppm 수준의 암모니아를 검출할 경우 대기환경 오염을 모니터링 할 수 있고, 날숨에 포함된 ppb 수준의 암모니아를 검출할 경우, 신장질환 및 헬리코박터 파일로리 균의 감염 여부를 진단하는 데 효과적으로 사용할 수 있다.
- [0008] 지금까지 SnO_2 , WO_3 , MoO_3 등의 산화물 반도체형 가스센서가 암모니아를 검출하는 데 사용되었지만, 고온에서 동작되므로 히터가 필요하고, 웨어러블(wearable) 장치에 적용하기 어려운 문제가 있다.
- [0009] 최근에 상온 암모니아 감지를 위해서 MoS_2 , WS_2 등의 천이금속칼코게나이드, 전도성 고분자, 탄소나노튜브, 그래핀계 물질 등이 연구된 바 있지만, 가스감도, 선택성이 낮고, 반응/회복 속도가 늦으며, 비가역적으로 반응하는 등 실제로 센서를 환경모니터링 및 질병진단에 활용하기 어렵다.
- [0010] 특히, 대부분의 기존 감응소재들은 습도의 변화에 대해서 감도가 변화하는 것으로 알려져 있어, 습도가 계속적으로 변화하는 대기환경과 습도가 매우 높은 날숨에서의 암모니아 감지에 어려움이 크다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 대기환경 또는 질병을 앓고 있는 사람의 호기에 포함되어 있는 미세 농도(sub-ppm) 수준의 미량의 암모니아 가스 검출용 센서를 별도의 히터 없이 상온에서 구현하는 것이 가능한 암모니아 검출용 가스센서 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상온에서 초고감도, 고선택성, 빠른 응답/회복 속도, 가역적 반응, 습도에 관계없이 일정한 감도를 나타내는 고성능의 암모니아 검출용 가스센서 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 실시예에 따른 암모니아 검출용 가스센서는 기판; 상기 기판 상에 배치된 다공 구조의 CuBr 층으로 이루어진 가스 감응체; 및 상기 가스 감응체 상에 배치되고, CeO_2 을 포함하는 보호층;을 포함한다.
- [0015] 또한, 상기 가스 감응체는 물리적 기상증착법(PVD) 또는 화학적 기상증착법(CVD)으로 상기 기판 상에 배치될 수 있다.
- [0016] 상기 보호층의 두께는 50nm 내지 250nm일 수 있다.
- [0017] 상기 보호층은 전자빔 증착법(E-beam evaporation)으로 상기 가스 감응체 상에 배치될 수 있다.
- [0018] 상기 기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 기판, 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 기판, 폴리이미드(PI) 기판,

폴리카보네이트(PC) 기판, 폴리프로필렌(PP) 기판, 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 기판 및 폴리에테르술폰(PES) 기판으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0019] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 암모니아 검출용 가스센서 제조 방법은 기판을 제공하는 단계; 상기 기판 상에 다공 구조의 CuBr로 이루어진 가스 감응체를 배치하는 단계; 및 상기 가스 감응체 상에 CeO₂을 포함하는 보호층을 배치하는 단계;를 포함한다.

[0020] 또한, 상기 가스 감응체를 배치하는 단계에서는 물리적 기상증착법(PVD) 또는 화학적 기상증착법(CVD)으로 상기 기판 상에 상기 가스 감응체를 배치할 수 있다.

[0021] 상기 보호층을 배치하는 단계에서는 전자빔 증착법(E-beam evaporation)으로 상기 가스 감응체 상에 상기 보호층을 배치할 수 있다.

[0022] 상기 보호층을 배치하는 단계에서 배치된 상기 보호층의 두께는 100nm 내지 150nm일 수 있다.

[0023] 상기 가스 감응체를 배치하는 단계는 400℃ 내지 600℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다.

[0024] 상기 기판을 제공하는 단계에서, 상기 기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 기판, 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 기판, 폴리아미드(PI) 기판, 폴리카보네이트(PC) 기판, 폴리프로필렌(PP) 기판, 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 기판 및 폴리에테르술폰(PES) 기판으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 실시예에 따르면, 미세 농도(sub-ppm) 수준의 미량의 암모니아 가스 검출용 센서를 별도의 히터 없이 상온에서 구현하는 것이 가능하다.

[0026] 또한, 본 발명은 상온에서 초고감도, 고선택성, 빠른 응답/회복 속도, 가역적 반응, 습도에 관계없이 일정한 감도를 나타내는 고성능의 암모니아 검출용 가스센서 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0027] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 암모니아 검출용 가스센서의 제조 방법을 나타낸 흐름도이고,

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 암모니아 검출용 가스센서의 제조 방법을 개략적으로 나타낸 예시도이고,

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 암모니아 검출용 가스센서의 구조를 개략적으로 나타낸 단면도이고,

도 4는 본 발명의 실시예 1과, 비교예 3, 4, 5에 따른 암모니아 검출용 가스센서를 촬영한 SEM 이미지이고,

도 5는 본 발명의 실시예 1에 따른 암모니아 검출용 가스센서를 촬영한 TEM 이미지이고,

도 6은 본 발명의 실시예 1에 따른 암모니아 검출용 가스센서의 구리(Cu), 브롬(Br), 세륨(Ce), 산소(O)의 농도 분포를 나타내는 이미지이고,

도 7은 본 발명의 비교예 3, 4, 5에 따른 암모니아 검출용 가스센서의 상온 감응 특성(건조 분위기) 및 가스감도를 나타내는 그래프이고,

도 8은 본 발명의 실시예 1, 2, 비교예 1, 2, 3에 따른 암모니아 검출용 가스센서의 상온 감응 특성(건조분위기, 상대습도 20, 40, 60, 80%) 및 가스감도를 나타내는 그래프이고,

도 9는 본 발명의 비교예 7에 따른 암모니아 검출용 가스센서의 상온 감응 특성(건조 분위기)을 나타내는 그래프이고,

도 10은 본 발명의 실시예 1에 따른 암모니아 검출용 가스센서의 굽힘 각도에 따른 감응특성(건조분위기) 및 가스감도를 나타내는 그래프이고,

도 11은 본 발명의 실시예 1에 따른 암모니아 검출용 가스센서를 2000회 굽힘 전/후에 따른 감응특성(건조분위기) 및 가스감도를 나타내는 그래프이고,

도 12는 본 발명의 실시예 1에 따른 암모니아 검출용 가스센서에서 암모니아 농도에 따른 감응특성(상대습도 80%)을 나타낸 그래프이고,

도 13은 본 발명의 실시예 1에 따른 암모니아 검출용 가스센서의 암모니아 선택성을 나타내는 그래프이고(상대 습도 80%, 각 가스농도 5 ppm),

도 14는 본 발명의 실시예 1에 따른 암모니아 검출용 가스센서를 이용한 건강한 사람의 호기와 헬리코박터균 감염 환자의 모의 호기(50ppb 암모니아 포함)에 대한 감응특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.
- [0030] 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시 예에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하되, 도면의 구성요소들에 참조번호를 부여함에 있어서 동일 구성요소에 대해서는 비록 다른 도면상에 있더라도 동일 참조번호를 부여하였으며 당해 도면에 대한 설명 시 필요한 경우 다른 도면의 구성요소를 인용할 수 있음을 미리 밝혀둔다.
- [0031] 본 발명에서는 습기의 존재 유무 및 농도에 관계없이, 실내외에 존재하거나 신부전증을 가지고 있거나 헬리코박터 파이로리균에 감염된 사람의 호기에서 배출되는 미량의 암모니아 가스를 상온에서 다른 가스 대비 고선택적 및 고감도로 검출할 수 있는 암모니아 검출용 가스센서를 제공하고자 하며, 이를 위해서 아래 조건을 만족하는 암모니아 검출용 가스센서를 제조하였다. 즉 i) CuBr 암모니아 감응막의 제조과정에서 기상반응법을 이용하여 수분의 노출이 최소화되어야 되고; ii) 제조된 CuBr 감응막내 CuBr입자의 크기가 작아야 하며; iii) 제조된 CuBr 감응막의 기공도가 커야 하며, iv) CuBr과 수분의 반응을 최소화할 수 있도록 CuBr의 표면이 적절한 두께의 CeO₂ 나노층으로 코팅되어야 한다.
- [0032] 따라서, 본 발명에서는 기상반응법을 이용하여 습기의 노출이 거의 없는 상태에서 직경 1 μ m이하의 CuBr입자로 이루어진 암모니아 감응층을 형성하고, 암모니아 감응층 위에 수증기가 CuBr에 도달하는 것은 효과적으로 막으면서도, 암모니아는 CuBr에 도달할 수 있도록 두께 100nm 내지 150 nm의 CeO₂ 나노 코팅층을 형성했다.
- [0033] 이하, 도 1 내지 3을 참조하여, 본 발명의 실시예에 따른 암모니아 검출용 가스센서의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 암모니아 검출용 가스센서를 설명한다.
- [0034] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 암모니아 검출용 가스센서의 제조 방법을 나타낸 흐름도이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 암모니아 검출용 가스센서의 제조 방법을 개략적으로 나타낸 예시도이고, 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 암모니아 검출용 가스센서의 구조를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- [0035] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 암모니아 검출용 가스센서의 제조 방법은 기판 제공 단계(S10), 가스 감응체 배치 단계(S20) 및 보호층 배치 단계(S30)를 포함한다.
- [0036] 기판 제공 단계(S10)에서는 가스 감응체(120) 및 보호층(130)이 적층되기 위한 지지 기판(110)을 제공한다.
- [0037] 기판(110)은 굽힘 특성이 있는 유연 기판으로 구성되는 것이 바람직하며, 기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 기판, 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 기판, 폴리이미드(PI) 기판, 폴리카보네이트(PC) 기판, 폴리프로필렌(PP) 기판, 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 기판 및 폴리에테르술폰(PES) 기판으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0038] 가스 감응체 배치 단계(S20)에서는 기판(110) 상에 가스 감응체(120)를 배치할 수 있다.
- [0039] 가스 감응체(120)는 다공 구조의 브롬화구리(CuBr)층을 구성될 수 있다.
- [0040] 여기서, 가스 감응체(120)는 기판(110) 상에 기상 증착법을 통해 증착 될 수 있다. 이로써, 가스 감응체(120)의 적층 시 수분에 노출이 최소화될 수 있다.
- [0041] 기상 증착법은 물리적 기상증착법(PVD) 또는 화학적 기상증착법(CVD)을 포함할 수 있다.
- [0042] 한편, 가스 감응체 배치 단계(S20)에서는 챔버의 온도를 400℃ 내지 600℃의 온도 범위로 유지하여, 기상 증착

을 수행할 수 있다.

- [0043] 바람직하게는 가스 감응체 배치 단계(S20)에서는 챔버의 온도를 500℃로 유지하여, 기상 증착을 수행할 수 있다.
- [0044] 보호층 배치 단계(S30)에서는 가스 감응체(120) 상에 보호층(130)을 배치할 수 있다.
- [0045] 보호층(130)은 수분이 가스 감응체(120)에 접촉되는 것을 방지하며, 암모니아는 투과하는 것이 바람직하다.
- [0046] 한편, 보호층(130)의 두께(T1)는 50nm ~ 200nm일 수 있다. 더욱 바람직하게는 보호층(130)의 두께(T1)는 100nm ~ 150nm일 수 있다. 여기서, 보호층(130)의 두께(T1)가 100nm 미만인 경우, 가스 감응체(120)에 수분이 접촉되는 것을 방지할 수 없으며, 반대로, 보호층(130)의 두께(T1)가 150nm 초과인 경우, 암모니아의 투과율이 감소되어 가스 감응체(120)에서의 감응성이 저하될 수 있다.
- [0047] 보호층(130)은 산화세슘(CeO₂)을 포함할 수 있다.
- [0048] 한편, 보호층(130)은 가스 감응체(120)의 노출되는 전면을 덮도록 배치되며, 전자빔 증착으로 가스 감응체(120) 상에 배치될 수 있다.
- [0049] 이하, 실시예 및 비교예를 통해서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하되, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0050] [표 1]은 본 발명의 실시예 및 비교예의 공정 특징을 비교한 비교표이다.

표 1

[0051]	보호층	증착 두께(T1)	가스 감응체	합성법	증착온도
실시예 1	CeO ₂	100nm	CuBr	기상 증착	500℃
실시예 2	CeO ₂	150nm	CuBr	기상 증착	500℃
비교예 1	CeO ₂	50nm	CuBr	기상 증착	500℃
비교예 2	CeO ₂	10nm	CuBr	기상 증착	500℃
비교예 3	-	-	CuBr	기상 증착	500℃
비교예 4	-	-	CuBr	기상 증착	400℃
비교예 5	-	-	CuBr	기상 증착	600℃
비교예 6	-	-	CuBr	액상 반응	-

[0052] 실시예 1. 100 nm두께의 CeO₂가 코팅된 기상제조 CuBr 박막 (증착온도 500℃)

[0053] 브롬화구리(CuBr) 미분말(Sigma Aldrich) 1.0g을 퀴츠튜브 중앙에 위치시키고, 유연성이 있는 Pt 전극이 형성된 폴리이미드(polyimide, PI) 기판(12mm x 8mm) (전극폭, 50 μm, 전극 폭 100 μm)을 CuBr 미분말이 놓여 있는 튜브 중앙에서 캐리어 가스가 흘러 나가는 방향으로 10 cm 떨어진 곳에 위치시켰다.

[0054] 이후, 퀴츠튜브 내부를 로터리 진공펌프를 이용하여 9×10^{-2} Torr로 유지시킨 후, 로의 온도를 500℃까지 15분에 승온시켰다.

[0055] 이후 500℃에서 Ar을 200sccm으로 흘리면서 90분간 CuBr막을 기판 상에 균일하게 증착했다. 증착이 종료된 이후에 로냉했다.

[0056] CuBr 막 표면에 100nm 두께의 CeO₂ 산화물 층을 전자빔(e-beam) 증착에 의해 코팅했다 (e-beam 전압 7.0 kV, 전류: 40 mA, 단위시간당 증착율: 1.0 Å/s).

[0058] 실시예 2. 150 nm 두께의 CeO₂가 코팅된 기상 증착 CuBr 박막 (증착온도 500℃)

[0059] 기상 증착에 의한 브롬화구리(CuBr)막 형성은 실시예 1과 동일하다.

- [0060] CuBr 막 표면에 150 nm 두께의 CeO₂ 산화물 층을 e-beam 증착에 의해 코팅했다.
- [0062] 비교예 1. 50 nm 두께의 CeO₂가 코팅된 기상 증착 CuBr 박막 (증착온도 500℃)
- [0063] 기상 증착에 의한 브롬화구리(CuBr)막 형성은 실시예 1과 동일하다. CuBr 막 표면에 50 nm 두께의 CeO₂ 산화물 층을 e-beam 증착에 의해 코팅했다.
- [0065] 비교예 2. 10 nm 두께의 CeO₂가 코팅된 기상 증착 CuBr 박막 (증착온도 500℃)
- [0066] 기상 증착에 의한 브롬화구리(CuBr)막 형성은 실시예 1과 동일하다. CuBr 막 표면에 10 nm 두께의 CeO₂ 산화물 층을 e-beam 증착에 의해 코팅했다.
- [0068] 비교예 3. 500℃에서 기상 증착에 의해 제조된 CuBr 박막(보호층 無)
- [0069] 브롬화구리(CuBr) 미분말(Sigma Aldrich) 1.0g을 퀴츠튜브 중앙에 위치시키고, 유연성이 있는 Pt 전극이 형성된 폴리이미드 기판 (12mm x 8 mm) (전극폭, 50 μm, 전극 폭 100 μm)을 CuBr 미분말이 놓여 있는 튜브 중앙에서 캐리어 가스가 흘러 나가는 방향으로 10 cm 떨어진 곳에 위치시켰다.
- [0070] 퀴츠튜브 내부를 로터리 진공펌프를 이용하여 9×10^{-2} Torr로 유지시킨 후, 로의 온도를 500℃까지 15분에 승온시켰다. 이후 500℃에서 Ar을 200 sccm으로 흘리면서 90분간 CuBr막을 증착했다. 증착이 종료된 이후에 로냉했다.
- [0072] 비교예 4. 400℃에서 기상 증착에 의해 제조된 CuBr 박막
- [0073] 다른 조건은 비교예 1과 동일하고 로의 온도를 400℃까지 15분에 승온시킨 이후 400℃에서 Ar을 200 sccm으로 흘리면서 90분간 CuBr막을 증착했다.
- [0075] 비교예 5. 600℃에서 기상 증착에 의해 제조된 CuBr 박막
- [0076] 다른 조건은 비교예 1과 동일하고 로의 온도를 600℃까지 15분에 승온시킨 이후 600℃에서 Ar을 200 sccm으로 흘리면서 90분간 CuBr막을 증착했다.
- [0078] 비교예 6. 액상반응법에 의해 제조된 CuBr 박막
- [0079] 액상공정에 의해 브롬화구리(CuBr) 감응막을 제조했다. 0.8 g의 CuO 미분말(Sigma-Aldrich)을 20 mL의 1 M HBr 수용액에 넣고 1시간 교반해, CuBr₂ 수용액을 얻었다($\text{CuO} + 2\text{HBr (aq.)} \rightarrow \text{CuBr}_2 \text{ (aq.)} + \text{H}_2\text{O}$). 이후 0.64 g의 순수한 구리 미분말을 CuBr₂ 수용액에 넣고, 2시간 가열하면서 80℃로 가열하여 밝은 회색의 CuBr 침전을 얻었다. ($\text{Cu} + \text{CuBr}_2 \rightarrow 2\text{CuBr}$). CuBr 침전은 회수된 후 에탄올로 5회 세척한 이후 80℃의 오븐에서 10시간 건조되었다. 건조된 CuBr 미분말 0.2g을 5 mL의 에탄올에 초음파로 분산시킨 후, 마이크로 피펫을 이용하여 15 μL의 슬러리를 100 μm 두께의 Pt 전극이 입혀진 Si 기판위에 적하한 후 80℃에서 건조시켰다. 이 과정을 3회 반복하여 CuBr 가스 감응막을 형성했다.
- [0081] 실시예 1, 2와 비교예 1 내지 6의 방법으로 암모니아 검출용 가스센서를 제조하여 가스 감응 특성을 평가한 결과, 습기의 존재 유무와 농도 (RH 20, 40, 60, 80%)에 관계없이 공기 중에서는 저 저항 상태를 나타내다가, 암모니아 가스 등의 환원성 가스가 유입되는 동시에 저항이 증가하는 결과를 나타낸다.
- [0082] 따라서, 가스감도를 R_g/R_a (R_g : 가스 중에서의 센서 저항, R_a : 공기 중에서의 센서 저항)로 정의하였다. 센서

의 암모니아 감응특성을 건조분위기 및 상대습도 20, 40, 60, 80% 분위기에서 측정하고 암모니아의 가스감도를 다른 가스에 대한 감도와 비교하여 선택성을 계산하였다.

- [0083] CuBr을 기상 증착법으로 400℃의 온도에서 성장한 비교예 4(도 4(c))는 입자의 직경이 1 μ m보다 작지만, 막이 전체적으로 치밀한 구조를 나타내고 있다.
- [0084] 또한, CuBr을 기상 증착법으로 500℃의 온도에서 성장한 비교예 3(도 4(b))는 입자의 직경이 약 500 nm를 나타내었으며, 600℃의 온도에서 성장한 비교예 5 (도 4(d)) 입자의 크기가 약 800 nm로 나타내었다.
- [0085] 즉, 비교예 3과 5가 다공질의 구조를 나타내고 있고, 이중에서도 비교예 3의 입자 사이즈가 작아서 암모니아의 감응에 유리할 것으로 판단된다.
- [0086] CuBr을 기상반응법으로 500℃의 온도에서 성장한 후 100 nm 두께의 CeO₂를 코팅한 실시예 1(도 4(a))은 CeO₂를 코팅하지 않은 비교예 3(도 4(b))에 비해 매끈한 표면모양을 나타내었다.
- [0087] 한편, 실시예 1은 TEM (도 5) 및 미세조성분석(도 6) 결과를 통해서 CuBr 입자 표면에 CeO₂ 상이 균일하게 코팅된 것을 확인했다.
- [0088] 비교예 3, 4, 5의 CuBr 막에 대한 5 ppm 암모니아 감응특성을 상온, 건조분위기에서 측정했다(도 7). 이와 같이, 모든 비교예가 암모니아에 노출되었을 때 저항이 증가하는 특성을 나타내었다. 비교예 3, 4, 5의 3가지 센서 중에서 500℃에서 CuBr을 기상 증착한 비교예 3이 가장 높은 가스감도 (Rg/Ra)인 220은 나타내었다.
- [0089] 여기서, 비교예 4의 낮은 감도는 치밀한 막구조 때문이고, 비교예 5의 낮은 감도는 큰 입자 때문으로 판단된다.
- [0090] 본 발명의 실시예 1은 건조분위기, 상대습도 20, 40, 60, 80% 5가지 조건에서 동일한 공기 중 센서저항을 나타내었으며, 암모니아 5 ppm에 노출되었을 때 매우 유사한 수준의 감도(약 60)를 나타내었다. (도 8(a)).
- [0091] 또한, CeO₂층의 두께가 150 nm인 실시예 2의 경우에도 습도의 변화에 관계없이 일정한 센서저항과 가스감도를 나타내었다(도 8(b)).
- [0092] 실시예 1 및 2 모두 상온의 온도에서 빠른 응답 및 회복, 가역성을 나타내는데, 이는 기존의 상온 동작 암모니아 센서에 비해 매우 우수한 가스 감응 특성이다.
- [0093] 한편, CeO₂가 코팅되지 CuBr 센서인 비교예 3(도 8(e)), CeO₂가 50nm로 코팅된 CuBr 센서인 비교예 1 (도 8(c)), CeO₂가 10 nm 코팅된 CuBr 센서인 비교예 2 (도 8(d))는 모두 습도의 변화에 의해서 센서의 저항과 가스의 감도가 크게 변화되는 특성을 나타낸다.
- [0094] 이는 적절한 두께인 50 nm 이상 200 nm 이하의 범위 내에서 CeO₂가 코팅되면 수분에 의한 센서특성 열화를 방지하면서도 암모니아에 대한 고감도를 유지할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.
- [0095] 한편, 비교예 6(도 9)과 같이, 액상 반응법에 의해 제조된 CuBr 박막의 경우 5 ppm 암모니아에 대해서 감도 13을 나타내었는데, 이는 기상 증착법으로 500℃에서 제조된 CuBr 박막인 비교예 3의 감도 220에 비해서 매우 낮으며, 기상 증착법으로 500℃에서 제조된 CuBr 박막의 표면에 두께 100 nm의 CeO₂ 층을 코팅한 실시예 1의 감도 60에 비해서 현저히 낮다.
- [0096] 이는 액상반응으로 제조한 CuBr 입자가 크고, 제조과정 중에서 물과의 반응이 이미 많이 진행되어 가스 감응을 위한 표면이 작은 것에 기인함을 확인할 수 있다.
- [0097] 한편, 발명의 실시예 1로 제조된 암모니아 검출용 가스센서를 다양한 각도에서 굽힘 실험 경우에도 재현성 있게 5 ppm 암모니아에 대한 감응특성을 나타내었으며(도 10(a)), 또한, 굽힘에 상관없이 센서의 저항과 감도의 변화는 거의 없음을 확인할 수 있다. (도 10(b)).
- [0098] 특히, 도 11과 같이 센서를 2000번 구부린 이후에도 암모니아 감응특성에는 거의 변화를 나타내지 않았다. 이를 통해, 본 발명의 센서가 플렉시블 형태로 제조될 수 있음을 잘 보여준다.
- [0100] 특성 측정
- [0101] 한편, 본 발명의 실시예 1로 제조된 암모니아 검출용 가스센서를 통해 상대습도 80% 상에서 다양한 농도의 암모

니아에 대한 감응특성을 측정했다(도 12(a)). 여기서, 호기 속에 포함된 암모니아를 검출하기 위해서는 호기와 유사한 높은 습도를 유지하는 것이 필요하기 때문에 측정분위기를 80%로 설정했다.

[0102] 이를 통해, 본 발명의 실시예 1로 제조된 암모니아 검출용 가스센서는 빠른 응답 속도 및 회복, 가역적 반응, 신뢰성 있는 감응특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0103] 즉, 이는 기존의 상온동작 암모니아 센서들에 비해 매우 우수한 특성임을 비교할 수 있다. 특히, 20 ppb의 매우 낮은 암모니아 농도에도 1.2의 감도를 나타내며, 가스감도(Rg/Ra)와 가스농도를 로그스케일로 플롯할 경우 감도와 가스농도는 선형적인 관계를 나타내었다(도 12(b)).

[0104] 이를 통해, 본 발명의 실시예 1로 제조된 암모니아 검출용 가스센서에 의한 감도 특성은 현재까지 보고된 모든 산화물 반도체, 천이금속칼코게나이드, 전도성고분자, 탄소나노튜브, 그래핀계 물질뿐만 아니라, 기존에 보고된 다른 방법으로 제조된 CuBr 센서의 감도에 비해 월등히 높음을 확인할 수 있다. (도 12(b))

[0105] 이는, 기존에 제조된 액상방법으로 제조된 CuBr 센서는 반응 중에 물과의 반응에 의해서 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^+$ 가 생성되어 감도가 낮아지는 반면, 본 발명의 실시예 1 및 2는 기상 증착법으로 제조되어 물과의 반응이 없을 뿐만 아니라, 표면에 100nm ~ 150nm의 CeO_2 층이 코팅되어 물과 CuBr의 반응을 효과적으로 차단하여 물 또는 수증기에 의한 센서의 열화가 거의 일어나지 않는 것을 확인할 수 있다.

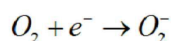
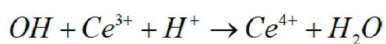
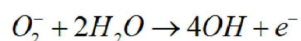
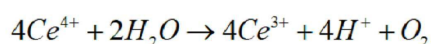
[0106] 이하에서는 본 발명에 따른 암모니아 검출용 가스센서의 구체적인 가스 감응기구를 설명한다.

[0107] 가스 감응체(120)의 CuBr의 Cu^+ 는 상온에서 이온도전체이다. CuBr이 암모니아에 노출되면 Cu^+ 이온과 반응하여 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 를 만들어서 Cu^+ 이온의 움직임을 막아 저항을 증가시키고, 암모니아가 제거되면, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 가 분해되어 Cu^+ 가 다시 움직일 수 있게 되므로 저항이 감소된다.

[0108] 하지만, CuBr 센서는 외기의 습도변화에 의해 저항과 감도가 변화되는 문제를 나타낸다. 이는 Cu^+ 이온이 물분자와 반응하여 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ 을 형성하거나, Cu_2^+ 로 산화되는 경향이 크기 때문이다.

[0109] 따라서, 본 발명에서는 가스 감응체(120)의 전면을 덮도록 적층된 보호층(130)이 CeO_2 를 포함하며, CuBr 상에 100nm ~ 150nm의 두께로 코팅되어 다음의 [화학식 1]과 같이 수증기와 CuBr의 반응을 차단할 수 있다.

화학식 1



[0110]

[0111] 여기서, 상술한 바와 같이 CeO_2 나노코팅층의 두께가 100nm 보다 얇으면, 얇은 CeO_2 막을 통해 수증기가 CuBr 감응막에 도달하게 되므로, 습기에 의해 저항과 감도가 열화된다. 반면, CeO_2 나노코팅층의 두께가 150nm 이상으로 두꺼워지면 CuBr 표면에 암모니아가 도달하지 못하게 되어 감도가 작아지는 문제가 발생한다.

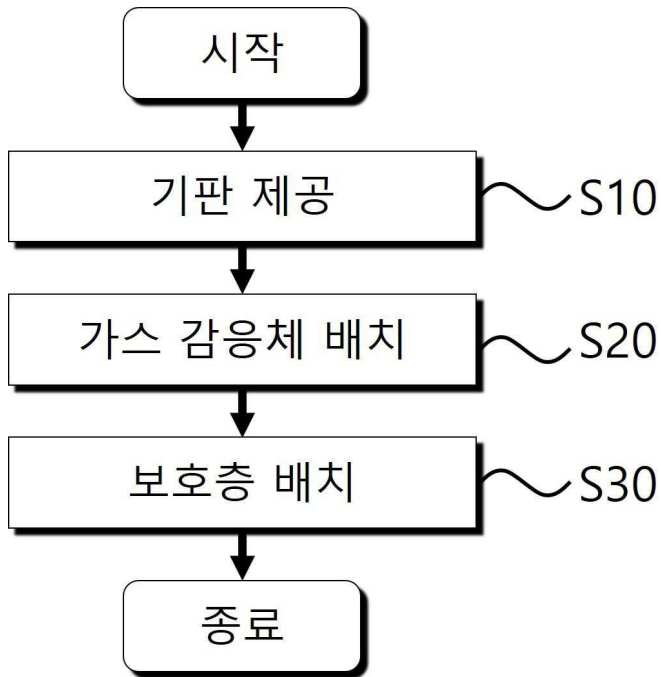
[0112] 따라서, 수분이 CuBr에 도달하는 것을 방지하고, 암모니아는 CuBr 표면에 접촉할 수 있는 적정 두께의 CeO_2 코팅이 습도 의존성이 없는 암모니아 센서설계에서 매우 중요하다.

[0113] 한편, 환경 모니터링을 위해서 25 ppm 수준의 암모니아 측정이 필요하다. 대기 중에는 매우 높은 농도의 수증기가 존재하므로, 수증기에 센서의 저항 또는 감도가 변화될 경우 재현성있는 암모니아의 모니터링이 어렵다. 특히, 대기 중의 수분은 지역, 계절, 날씨, 온도 등에 의해 매우 민감하게 변화되므로, 수분에 의한 센서특성 변화를 없애는 것은 매우 중요한 과제이다.

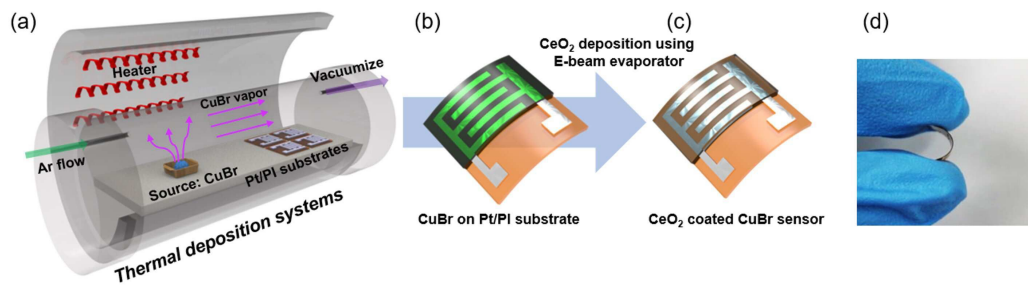
- [0114] 이러한 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 대기 중의 수분변화에 무관하게 sub-ppm 수준의 암모니아를 측정할 수 있으므로 대기환경 모니터링에 매우 적합하다. 또한, 본 발명에 따른 암모니아 검출용 가스센서는 아세톤, 벤젠, 일산화탄소, 포름알데히드, 트리메틸아민, 톨루엔, 자일렌 등의 다른 방해가스의 영향이 거의 없이 고감도, 고선택성으로 암모니아를 측정할 수 있어(도 13) 대기환경 모니터링에 효과적으로 사용될 수 있다.
- [0115] 또한, 위궤양 환자들은 헬리코박터균을 제거하는 치료가 필요하다. 헬리코박터균을 가지고 있는 환자는 요소 약을 복용한 이후 날숨의 암모니아 농도가 0.05 ppm에서 0.4 ppm으로 증가한다. 이는 헬리코박터균이 요소를 암모니아와 이산화탄소로 분해하는 것을 촉진하기 때문이다.
- [0116] 그러나, 현재는 날숨의 암모니아를 검출하지 않고 ^{13}C 또는 ^{14}C 가 포함된 요소를 투입한 후 $^{13}\text{CO}_2$, 또는 $^{14}\text{CO}_2$ 가 얼마나 배출되는지를 검사하기 때문에, $^{14}\text{CO}_2$ 의 경우에는 방사능에 노출되는 문제가 있으며, ^{13}C 은 가격이 비싼 문제가 있다.
- [0117] 이러한 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 0.05-0.4 ppm 영역의 암모니아를 매우 고감도와 고선택성으로 측정할 수 있으므로, 요소호기법에 의한 헬리코박터균 제거여부를 진단하는 검사에 적용할 수 있다. (도 12(b), 도 14)
- [0118] 또한, 말기 신장질환 환자(End-state renal disease patient)의 날숨에 포함된 암모니아 농도(평균 4.88 ppm, 0.82 - 14.7 ppm 영역에서 변화)는 정상인의 날숨에 포함된 암모니아의 농도(평균, 0.96 ppm, 0.425 - 1.8 ppm 영역에서 변화)에 비해 현저히 높다.
- [0119] 즉, 본 발명에 따른 암모니아 검출용 가스센서는 상술한 저농도 영역의 암모니아도 고선택성, 고감도로 검출할 수 있으므로, 말기신장질환 환자의 진단에도 활용될 수 있다.
- [0120] 본 발명의 실시예 1에 따른 암모니아 검출용 가스센서를 통해 호기에 의한 질병진단 여부를 확인하기 위해서, 건강한 사람이 날숨 2L를 테들러(Tedler) 백에 샘플링한 후, 센서에 주입했다. 도 14에 나타난 바와 같이 건강한 사람의 날숨은 가스센서의 신호를 거의 바꾸지 않았다.
- [0121] 건강한 사람의 호기에 암모니아를 혼합하여 50 ppb 암모니아 농도의 모의 날숨을 만들고, 이를 센서에 주입했다.
- [0122] 도 14에 나타난 바와 같이 50 ppb 암모니아를 포함한 모의 환자 날숨을 주입한 경우 센서의 저항이 약 2배 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 본 센서가 질병진단에 효과적으로 활용될 수 있음을 잘 보여줌을 확인할 수 있다.
- [0124] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 전술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



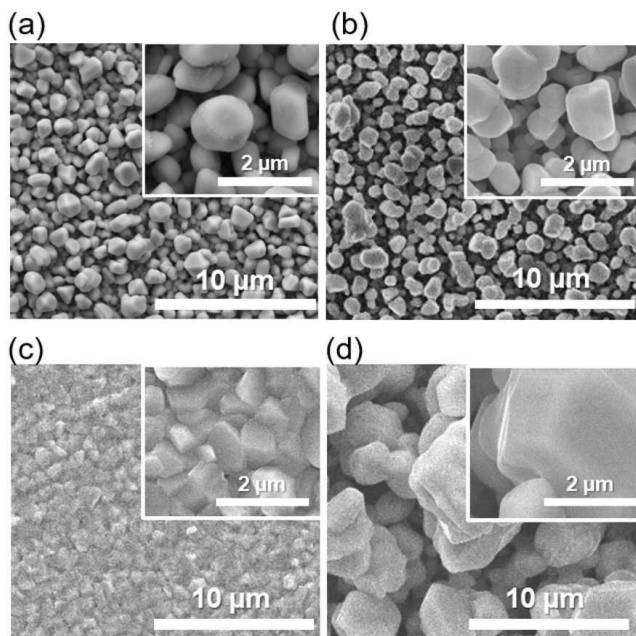
도면2



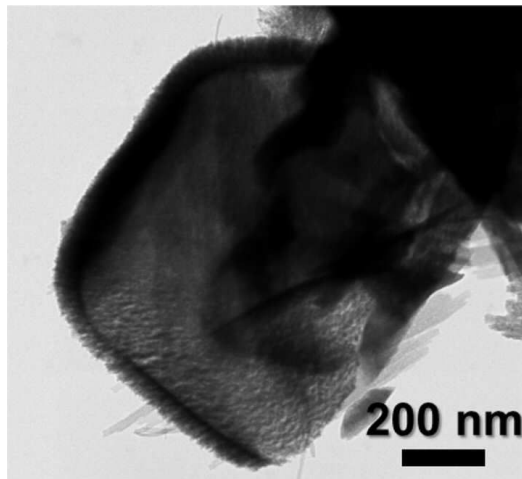
도면3



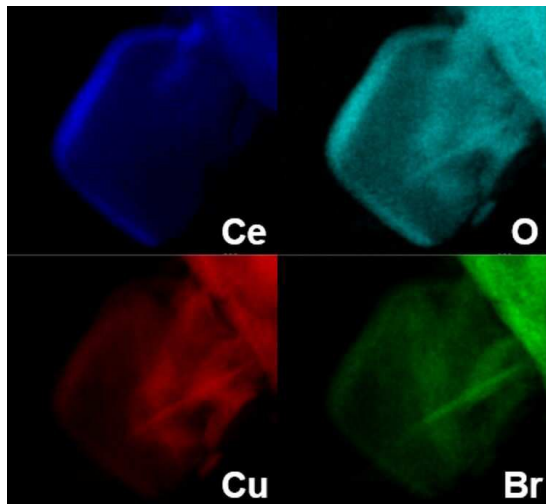
도면4



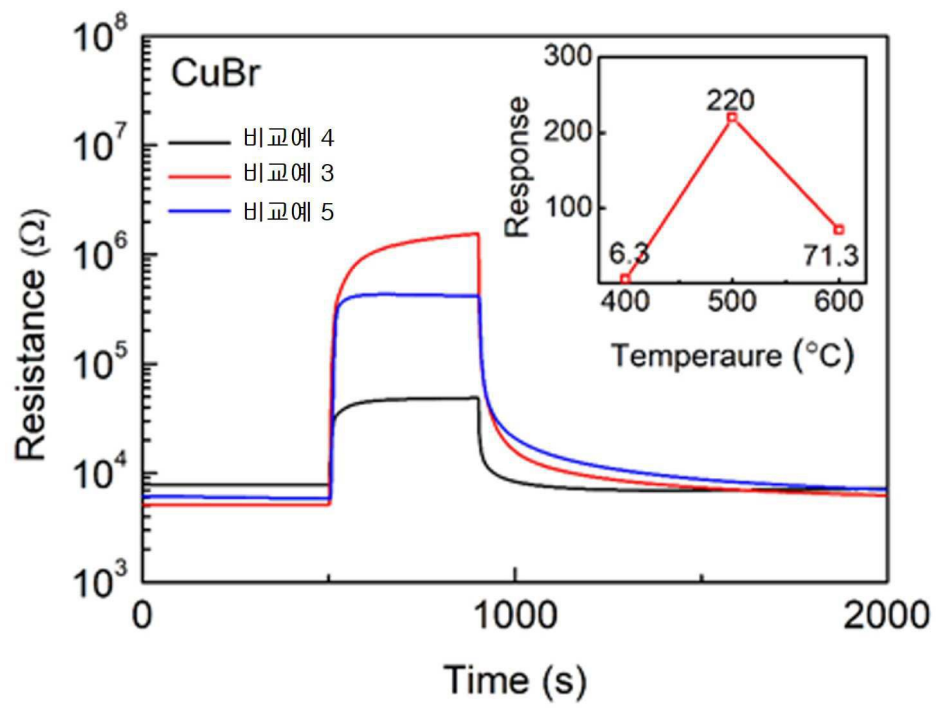
도면5



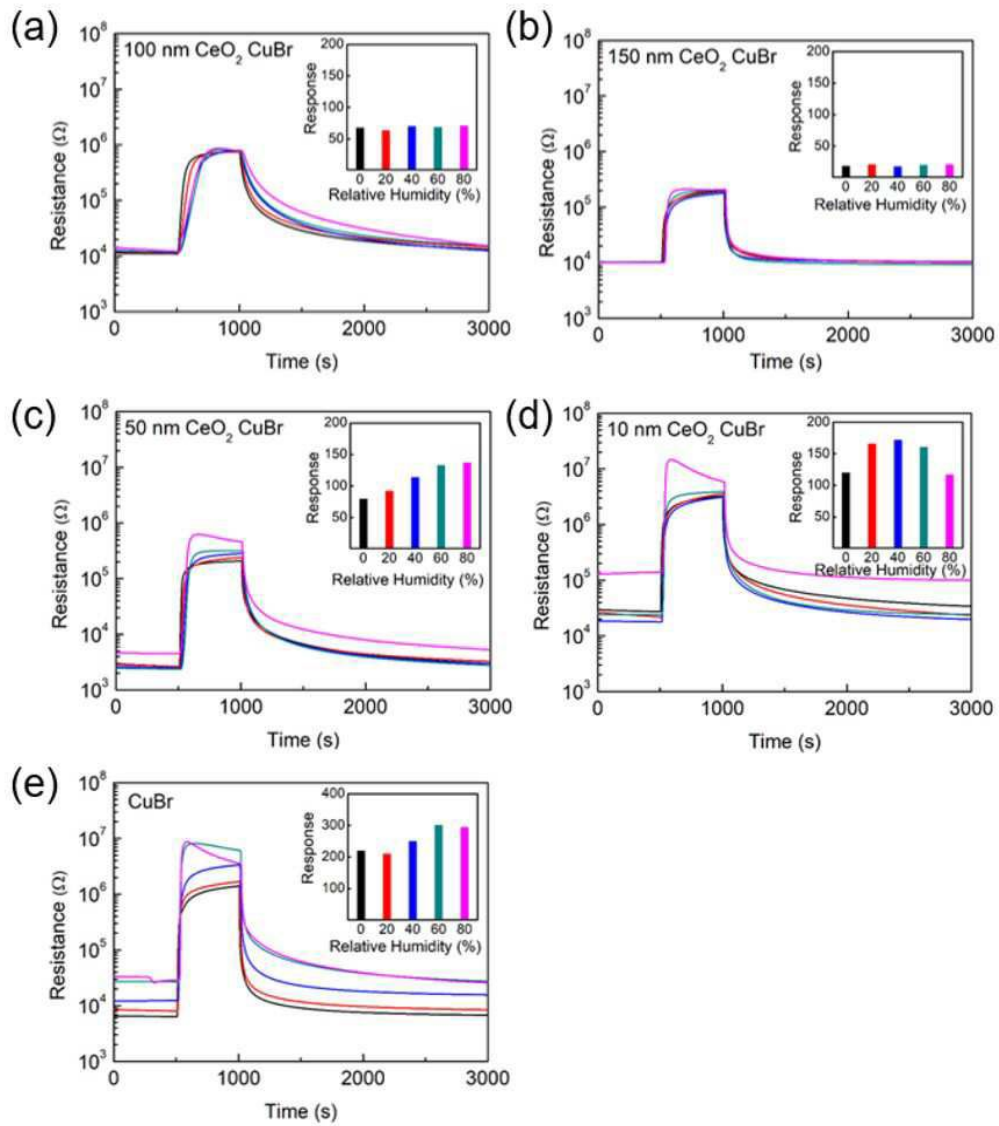
도면6



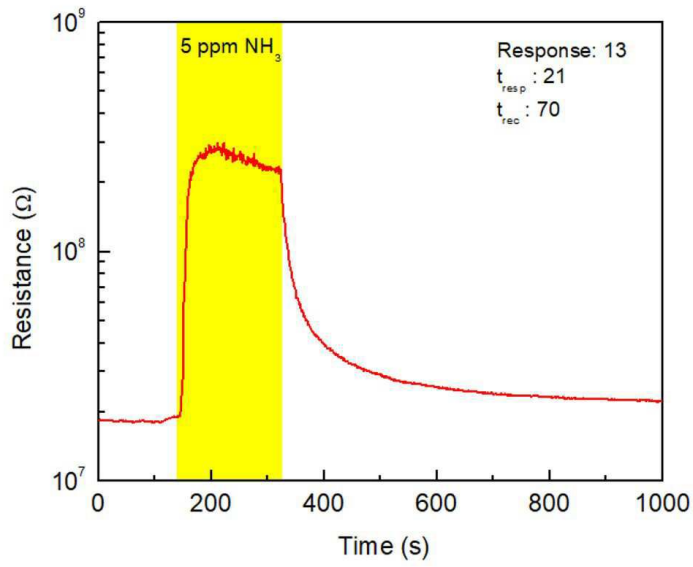
도면7



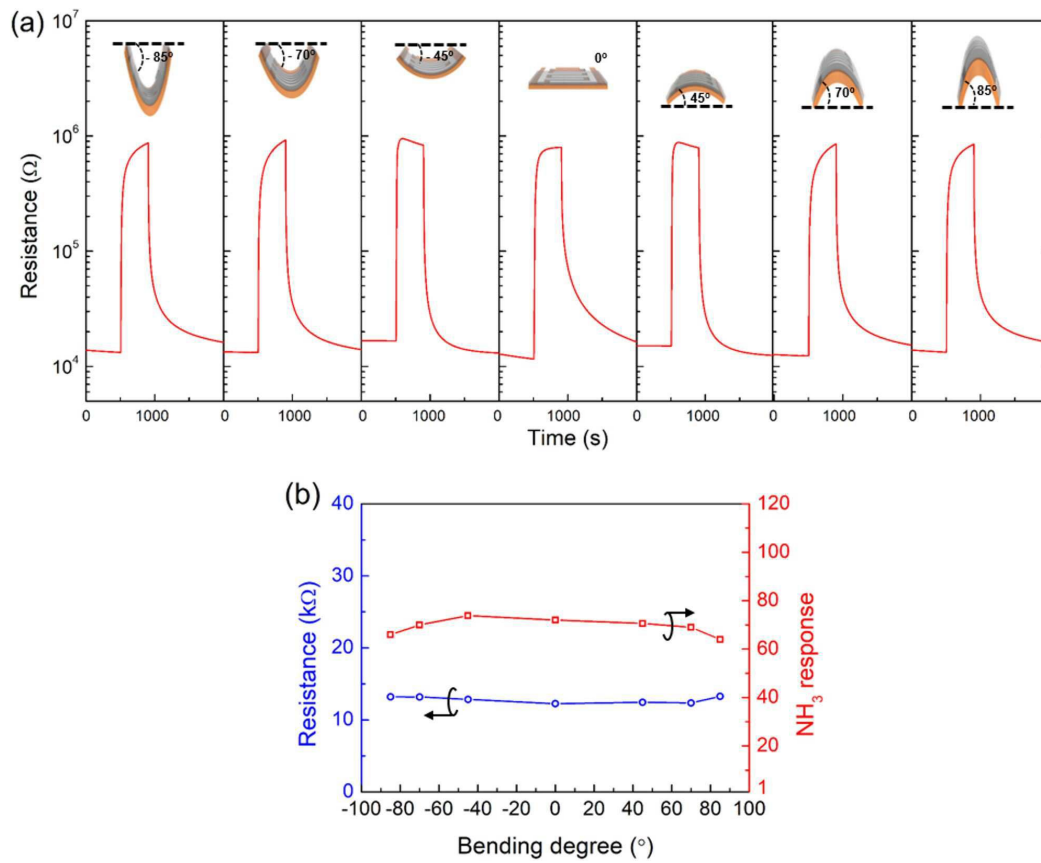
도면8



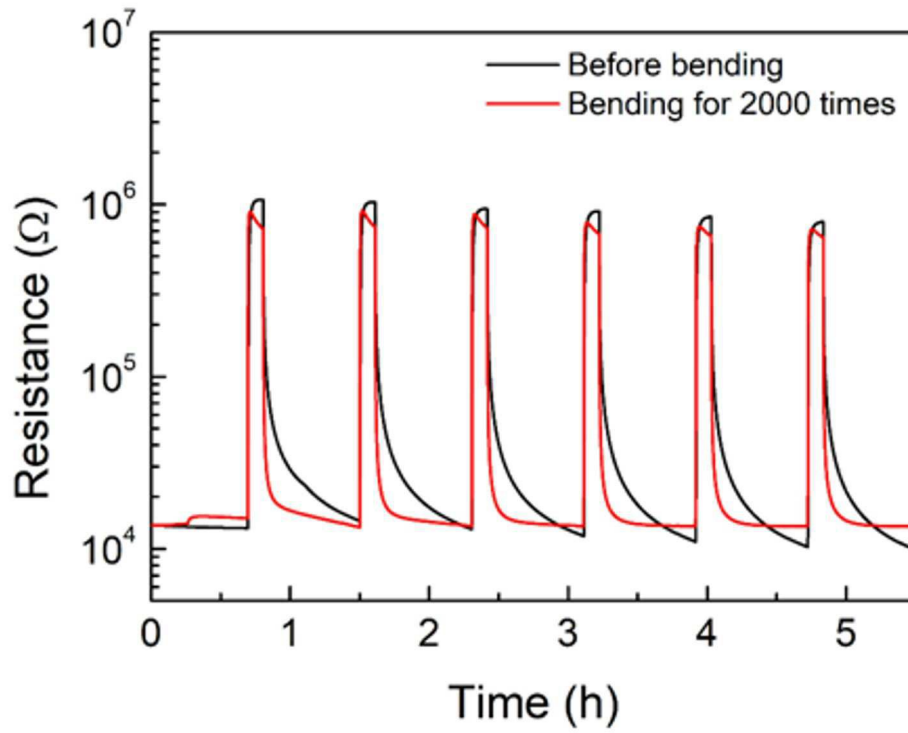
도면9



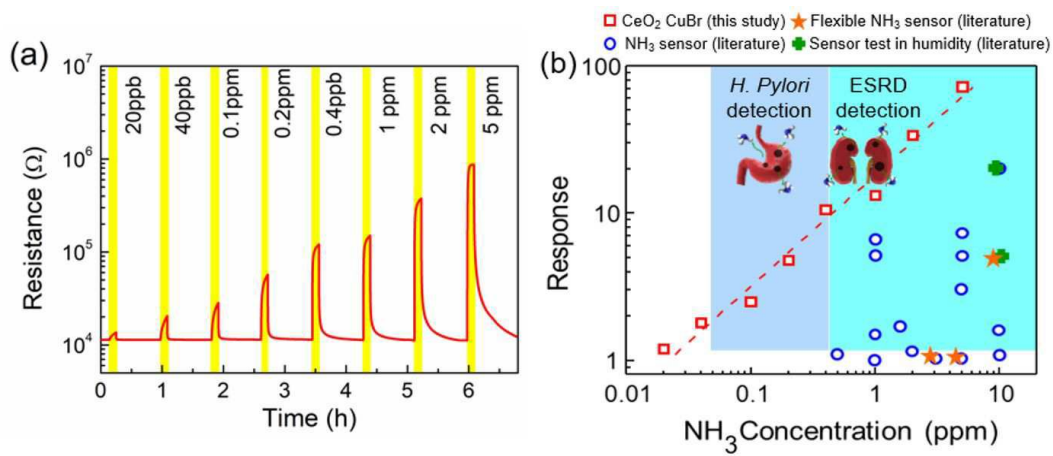
도면10



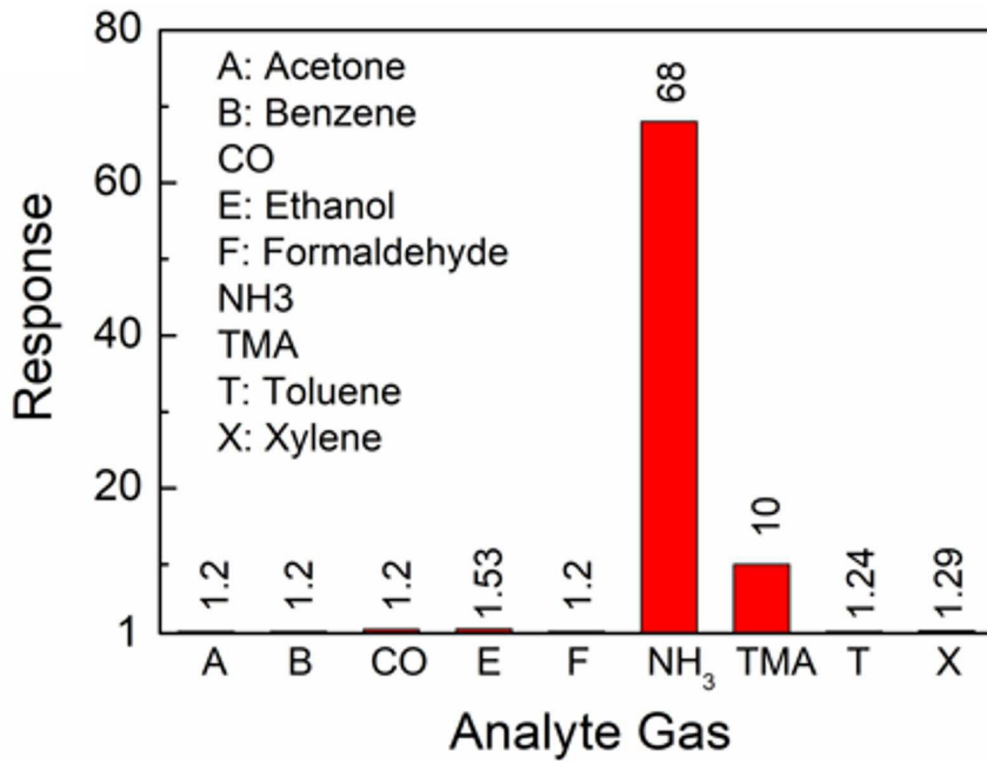
도면11



도면12



도면13



도면14

