



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0010478
(43) 공개일자 2014년01월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0075460

(22) 출원일자 2012년07월11일

심사청구일자 2012년07월11일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가) 고려대학교 산학협력단

(주)센텍코리아

경기도 파주시 지목로75번길 21-6 (신촌동, ㈜센텍코리아)

(72) 발명자

이종훈

서울특별시 송파구 백제고분로18길 30 (잠실동, 우성아파트) 7-201

김강민

서울특별시 노원구 섬밭로 196 (하계동, 장미아파트) 603동 302호

최권일

서울특별시 구로구 고척2동 248-16

(74) 대리인

송경근, 박보경

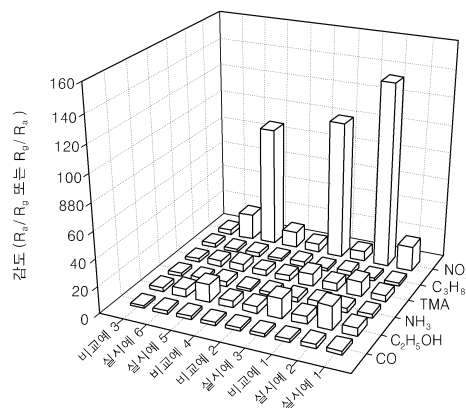
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 크롬이 첨가된 산화구리를 이용한 가스 센서 및 그 제조 방법

(57) 요약

이산화질소(NO_2) 가스의 선택적 감응이 가능하도록 크롬(Cr)이 첨가된 산화구리(CuO)로 이루어진 가스 감응층을 포함하는 가스 센서 및 그 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 가스 센서는 가스 감응층이 크롬이 첨가된 산화구리로 이루어진다. 이러한 가스 센서는 여타 알코올, 독성 및 폭발성 가스에 비해 이산화질소 가스에 대한 선택성이 매우 우수하다. 이러한 가스 센서는 본 발명 제조 방법에 따라 다량으로 쉽게 제조할 수 있으며 가스 감응층을 구성하는 물질의 미세구조에 영향을 받지 않는다.

대표도 - 도13



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 00044932

부처명 중소기업청

연구사업명 산학연공동기술개발사업

연구과제명 저온 공정 나노선 네트워크를 이용한 양산용 가스센서의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

가스 감응층이 Cr이 첨가된 CuO로 이루어진 NO₂ 가스 감지용 가스 센서.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 Cr이 첨가된 CuO는 나노 쉬트(sheet), 나노 로드(rod), 및 나노 파이버(fiber) 중 어느 하나의 형상인 것을 특징으로 하는 가스 센서.

청구항 3

Cr이 첨가된 CuO 나노 입자를 형성하는 단계 및

상기 Cr이 첨가된 CuO 나노 입자로 가스 감응층을 형성하는 단계를 포함하는 NO₂ 가스 감지용 가스 센서 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 Cr이 첨가된 CuO 나노 입자를 형성하는 단계는 Cu 전구체 및 Cr 전구체를 포함하는 원료 용액의 수화 반응 또는 전기 방사를 이용하는 것을 특징으로 하는 가스 센서 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 Cr이 첨가된 CuO 나노 입자를 형성하는 단계는 Cu 전구체 및 Cr 전구체를 포함하는 원료 용액의 수화 반응을 이용하는 것이고, 상기 원료 용액에 아미노기 또는 수산화기를 포함하는 염기성 유기물을 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 가스 센서 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 염기성 유기물은 하이드라진(NH₂ · NH₂) 또는 NaOH를 이용하는 것을 특징으로 하는 가스 센서 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 Cr이 첨가된 CuO 나노 입자를 형성하는 단계는 CuO 미분말에 Cr 전구체를 첨가한 후 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 센서 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 산화물 반도체 가스 센서 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 특정 피검 가스의 검지에 특화된 새로운 조성의 가스 센서 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 산업 발전과 더불어 야기된 대기 오염, 환경 오염, 산업 현장의 안정성 문제로 인하여 여러 가지 유해·환경 가스종(H₂, CO, NO_x, SO_x, NH₃, VOC 등)을 감지하기 위한 가스 센서의 필요성이 증가하고 있다. 이러한 가스 감지 부분에서 산화물 반도체 가스 센서가 널리 활용되고 있으며 대표적인 가스 감응 물질로는 n-형 산화물 반도체 물질인 SnO₂, WO₃, ZnO 등과 p-형 산화물 반도체 물질인 CuO, Co₃O₄ 등이 있다.

[0003] 환경 측정용, 자동차용, 의료용, 국방용, 산업용 등의 각종 응용 분야에서 요구되는 기능과 목적을 위해서는 빠른 응답 속도, 고감도, 안정성, 선택성 등을 충족시키는 가스 센서가 필요하다. 유해·환경 가스의 검지(화학 테러 조기경보, 유독, 폭발성, 환경 오염 가스 검지 등)에 사용되기 위해서는 높은 감응성과 특히 특정 가스에

만 반응하는 선택성이 요구된다.

[0004] 산화물 반도체 가스 센서는 낮은 농도의 가스를 검출하는 데 유리하므로, 초기의 가스 센서 물질 연구의 주요 목적은 그 감응성(sensitivity)에 있었다. 가스 감응성을 높이기 위해서 Pt, Pd, Ag, Rh 등의 귀금속 촉매를 첨가하는 연구가 진행되었다. 그러나 위와 같은 감응 원리는 같은 환원성 가스들에 대한 비슷한 반응 메커니즘에 의해 비슷한 결과를 얻게 되어 피검 가스의 정확한 종류를 알기 어렵다는 단점을 가지고 있다. 따라서 현재 산화물 반도체 가스 센서의 가장 큰 취약점은 가스 검지의 선택성이며 실용화를 위해서 해결해야 할 우선 과제이다.

[0005] 현재까지 보고된 산화물 반도체 가스 센서(SnO_2 , WO_3 , ZnO , Co_3O_4 등)는 가스 감응성은 우수하지만 대부분 알코올 계열의 가스에 큰 감응성을 나타내어 타 가스들에 대한 선택적 검지가 매우 어렵다. 이상과 같은 문제를 해결하기 위해서는 특정 가스들의 분해를 돕는 촉매가 도포된 나노 구조가 바람직하고, 특정 가스에만 크게 반응하는 선택성이 필요하다.

[0006] 산화물 반도체 가스 센서를 이용한 알코올 감지 음주 측정기가 실용화된 바 있으나, 다른 가스에 대한 선택적 감응이 가능한 가스 센서의 실용화는 미미한 상태이다. 특히 국내 자동차 보유수가 천 팔백만대를 넘어서는 현재 자동차 매연으로부터 생성되는 이산화질소(NO_2) 가스에 대한 효율적이고도 선택적인 검지가 요구되고 있으나 이를 해결하지 못하고 있다.

[0007] 특히 전방에서 운행하고 있는 가솔린 및 디젤 자동차에서 배출되는 매연가스는 HC, CO, NO_2 가 있다. 디젤 자동차에서 주로 배출되는 산화성 가스 NO_2 와 가솔린 자동차에서 주로 배출되는 환원성 가스 HC, CO가 공존할 경우 해당 가스 들은 서로 반대되는 방향의 저항변화를 나타내므로, 오염원이 존재함에도 불구하고 저항변화가 나타나지 않는 센서 오동작의 문제가 발생할 수 있다. 따라서, CO, HC 등의 환원성 가스가 공존하는 상태에서 NO_2 를 배출하는 디젤 자동차의 배기 가스를 정확히 측정하기 위해서는 NO_2 에 대해서는 감도가 매우 크고, HC, CO에 대해서는 감도가 작은 가스 센서가 필수적이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 NO_2 에 대한 선택성이 우수한 가스 센서를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 NO_2 에 대한 선택성이 우수한 가스 센서 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 가스 센서는, 가스 감응층이 크롬(Cr)이 첨가된 산화구리(CuO)로 이루어진 NO_2 가스 감지용 가스 센서이다.

[0011] 이 때, 상기 Cr이 첨가된 CuO 는 나노 쉬트(sheet), 나노 로드(rod), 및 나노 파이버(fiber) 중 어느 하나의 형상일 수 있다.

[0012] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 가스 센서 제조 방법에서는, Cr이 첨가된 CuO 나노 입자를 형성한 다음, 이것을 이용해 가스 감응층을 형성한다.

[0013] 여기서, 상기 Cr이 첨가된 CuO 나노 입자를 형성하는 단계는 Cu 전구체 및 Cr 전구체를 포함하는 원료 용액의 수화 반응 또는 전기 방사를 이용하는 것일 수 있다. 이 때, 수화 반응을 이용하는 경우에는 상기 원료 용액에 아미노기 또는 수산화기를 포함하는 염기성 유기물을 더 첨가할 수 있으며, 상기 염기성 유기물은 하이드라진($\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$) 또는 NaOH를 이용할 수 있다.

[0014] 상기 Cr이 첨가된 CuO 나노 입자를 형성하는 단계는 CuO 미분말에 Cr 전구체를 첨가한 후 열처리하는 단계를 포함할 수도 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, Cr이 첨가된 나노 구조의 CuO 를 이용해 가스 센서를 제조함으로써 NO_2 가스에 크게 반응하는

가스 센서를 제조할 수 있다.

[0016] 본 발명에 따른 가스 센서는 CuO에 도포된 Cr 입자를 이용한 표면 개질 나노 구조 물질을 이용하는 가스 센서로, 첨가된 Cr로 인해 특정 피검 가스인 NO₂ 가스와의 반응을 증가시킨다. 즉, CuO 분말 표면의 변화를 통해 감도를 개선한 것이다. 특히, 알코올 계열을 비롯한 여타 가스에 대한 반응성보다 NO₂ 가스에 대한 반응성이 월등히 커서 선택성이 있으며 이로써 NO₂ 가스 검지에 특화된 가스 센서 제작을 실현할 수 있게 된다.

[0017] 본 발명에 따른 가스 센서는 원료 물질인 Cr이 첨가된 CuO의 합성이 손쉬운 뿐 아니라 한 번에 다량의 원료 물질 합성이 가능하다. 본 발명에 따른 가스 센서 제조 방법에서는 Cr을 첨가하는 다양한 방법과 CuO의 다양한 구조에서 동일한 감응 특성을 나타냄을 보여준다. 이를 토대로 NO₂ 가스 센서를 제작할 경우 선택성면에서 기존 가스 센서 대비 매우 우수한 결과를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1과 도 2는 본 발명에 따른 가스 센서의 개략적인 단면도들이다.

도 3a와 도 3b는 본 발명에 따른 가스 센서 제조 방법의 순서도들이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 방법으로 제조된 Cr 첨가 CuO 나노 쉬트의 SEM 사진이다.

도 5는 본 발명의 실시예 2 방법으로 제조된 Cr 첨가 CuO 나노 로드 SEM 사진이다.

도 6은 비교예 1 방법으로 제조된 CuO 나노 쉬트의 SEM 사진이다.

도 7은 본 발명의 실시예 3 방법으로 제조된 Cr 첨가 CuO 나노 파이버의 SEM 사진이다.

도 8은 비교예 2 방법으로 제조된 CuO 나노 파이버의 SEM 사진이다.

도 9는 본 발명의 실시예 4 방법으로 제조된 Cr 첨가 CuO 미분말의 SEM 사진이다.

도 10은 본 발명의 실시예 5 방법으로 제조된 Cr 첨가 CuO 미분말의 SEM 사진이다.

도 11은 본 발명의 실시예 6 방법으로 제조된 Cr 첨가 CuO 미분말의 SEM 사진이다.

도 12는 비교예 3 방법으로 제조된 CuO 미분말의 SEM 사진이다.

도 13은 실시예 1 내지 6, 비교예 1 내지 3의 피검 가스(NO₂ 100 ppm, C₂H₅OH 100 ppm, NH₃ 100 ppm, TMA 100 ppm, C₃H₈ 100 ppm, CO 100 ppm)들에 대한 감응성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 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 해석되어서는 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.

[0020] 본 발명에 따른 가스 센서는 크롬이 첨가된 산화구리로 이루어진 가스 감응층을 포함하는 가스 센서이다. 본 발명 이전에, 크롬이 첨가된 산화구리가 NO₂ 가스에 대한 높은 선택성을 가졌다는 것은 알려지지 않았으며 이것은 본 발명에서 처음으로 밝혀낸 용도 및 효과이다.

[0021] 도 1과 도 2는 본 발명에 따라 가스 감응층이 Cr이 첨가된 CuO로 이루어진 가스 센서의 개략적인 단면도들이다. 그러나 본 발명에 따른 가스 센서의 구조는 여기 제시된 것에 한정되지 않으며 Cr이 첨가된 CuO로 이루어진 가스 감응층을 구비한 가스 센서라면 어떠한 구조이든 본 발명에 해당한다.

[0022] 도 1에 도시한 가스 센서는 가스 감응층(120) 하면과 상면에 각각 전극(110, 130)이 구비된 구조이다. 도 2에 도시한 가스 센서는 기판(140) 하면에 마이크로히터(150)가 형성되고 기판(140) 상면에는 두 개의 전극(160, 165)이 형성되어 있으며 그 위로 가스 감응층(170)이 구비된 구조이다. 도 1 및 도 2 가스 센서에서의 가스 감응층(120, 170)은 모두 Cr이 첨가된 CuO로 이루어지며, 필요에 따라 Cr의 양은 조절될 수 있다.

- [0023] CuO 대비 Cu의 첨가량은 0.5 ~ 5 at %가 적당하다. Cr의 첨가량이 0.5 at% 이하일 경우에는 NO₂에 대한 충분한 선택성 및 감도가 동시에 저하되고, Cr의 첨가량이 5 at% 이상이 될 경우에는 NO₂에 대한 감도가 저하되는 문제를 나타낸다.
- [0024] 본 발명에 따라 Cr이 첨가된 CuO로 이루어진 가스 감응층(120, 170)이 구비된 가스 센서는 p-형 산화물 반도체 가스 센서이다. p-형 산화물 반도체의 표면에 음으로 대전된 산소가 흡착하면, 입자표면 부근의 정공(hole)이 모여 있는 정공축적층(hole accumulation layer)이 생성된다. 환원성 가스에 노출되면, 환원성 가스가 음으로 대전된 산소와 반응하여 전자를 주입하게 되므로, 전자-정공의 재결합에 의해 정공의 농도가 줄어들고, 정공축적층의 두께가 감소하게 되므로 센서의 저항이 증가하게 된다. 반대로 p-형 산화물 반도체가 산화성 가스에 노출될 경우에는 정공축적층의 두께가 증가하게 되어 센서의 저항이 감소하게 된다. 이와 같이 가스의 표면에 흡착에 의한 전도도 변화라는 가스 감응 기구에 의해 본 발명에 따른 가스 센서가 작동하게 된다.
- [0025] 후술하는 실시예에서 보는 바와 같이, 본 발명 제조 방법에 따라 수화 반응을 이용해 형성하는 CuO 나노 입자는 나노 쉬트(sheet)의 형태를 가지고 첨가되는 Cr의 양에 따라 나노 로드(rod) 등의 형태를 가질 수 있다. 그러나 Cr 첨가에 의한 NO₂ 가스에 대한 선택적 감응성 향상은 CuO의 특정 구조에 국한되지 않고 모든 CuO감응 물질에서 동일하게 나타난다.
- [0026] 본 발명에서는 Cr 및 Cu 전구체를 포함한 용액의 수화 반응을 이용한 감응 물질 합성, Cr 및 Cu 전구체를 포함한 액적의 전기 방사를 이용한 감응 물질 합성, 상용 CuO 분말에 Cr를 첨가한 감응 물질 합성의 세 가지 방법으로 Cr이 첨가된 CuO 나노 입자를 합성하고 이를 이용해 가스 센서를 제조한다. 이러한 나노 입자를 이용해 막을 형성하면 CuO 나노 입자들 사이에 Cr이 분포하는 구조를 형성할 수 있으며 이 막이 가스 감응층(120, 170)으로 기능하게 된다.
- [0027] 본 발명에서는 산화물 반도체 가스 센서 물질로서 CuO에 Cr을 첨가하여 NO₂ 가스에 대한 응답성을 대폭 향상시킴으로써 해당 가스에 대한 선택성을 증가시킨다. 현재까지 Cr은 가스 센서 제조시 Pt와 함께 가스 센서 구동 온도를 실현하기 위한 히터로서 이용되거나, n-형 산화물인 WO₃에 p-형 산화물인 CuO, NiO, CoO, Cr₂O₃, Cu₂O, MoO₃, Bi₂O₃, MnO₂ 및 Pr₂O₃ 등을 첨가함으로써 p-n접합을 형성해 가스 감응층 내에 전도성 캐리어의 양을 조절하는 데에 이용되었다. 그러나 이와 같은 기술은 NO_x 단일 개체에 대한 반응성 촉진을 통해 선택성을 증진시킨 경우가 아니고, NO_x를 비롯한 보통의 연소 가스, 암모니아 가스 등의 감지 가능한 모든 가스의 반응성을 촉진시켜 반응 및 회복 속도를 개선한 경우이다. 따라서, NO₂ 단일 가스에 대한 감응성을 증진시켜 여타 다른 가스 대비 큰 감응성으로 선택성을 확보한 본 발명은 이러한 기술과는 명백한 차이가 있다. 또한 본 발명은 p-형 반도체 물질인 CuO에 다른 p-형 산화물을 첨가한 경우이므로 종래의 p-n 접합 경우가 아니며, 가스에 대한 일반적인 감응 특성의 향상이 아닌, NO₂ 단일 가스에 대한 감도를 증진시킨 경우이다.
- [0028] 도 3a는 본 발명에 따른 가스 센서 제조 방법의 순서도이다.
- [0029] 먼저 Cu 및 Cr 전구체를 용매에 용해시켜 원료 용액을 제조한다(단계 S1).
- [0030] 원료 용액은 증류수인 용매를 기반으로 하는 수성계 슬러리로 제조될 수 있다. 수성계 슬러리는 유성계 슬러리에 비하여 취급이 용이하고 제조비가 절감되며 환경에 미치는 부정적인 영향이 적다.
- [0031] 수화 반응을 이용하는 경우에는 NaOH 또는 그와 같은 역할을 하는 염기성 물질을 원료 용액에 더 첨가할 수도 있다. 염기성 유기물은 하이드라진(NH₂ · NH₂)을 비롯한 아미노기가 포함된 유기물 또는 NaOH를 비롯한 수산화기를 포함한 유기물일 수 있다.
- [0032] 전기방사를 이용하는 경우에는 Cu 및 Cr 전구체를 유기용매에 녹인 후 플라스틱 주사기에 넣고 전기장을 인가하여 분사한다. 전기방사를 위한 원료 용액은 전구체의 함량이 너무 작을 경우 방사, 열분해 후 나노 파이버의 모양을 유지하기 어렵고, 전구체의 함량이 지나치게 높을 경우 전기방사가 어려워지는 문제가 있다. 따라서 전기방사를 위한 원료 용액에서 Cu 및 Cr 전구체를 합한 중량은 전체 원료 용액의 20-45%가 적당하다.
- [0033] 다음으로, 원료 용액의 수화 반응을 일으키거나 전기 방사를 실시한다(단계 S2).
- [0034] 수화 반응시 원료 용액 안에서의 반응을 돕기 위하여 원료 용액을 100℃ 정도로 가열하는 과정이 필요할 수도 있다. 압력 인가가 필요한 수열 합성을 이용하는 경우에는 원료 용액을 테플론(Teflon) 용기에 옮겨 담은 후 오

토클레이브(autoclave)를 이용하여 가열 및 가압할 수 있다.

- [0035] 전기방사는 가는 유리관이나 노즐을 통해 밀리미터 직경의 액체 분사물(jet)을 방출시켜 나노 파이버를 생산하는 공정이다. 전극의 한 극은 원료 용액 내에, 다른 한 극은 수집기(collector)에 위치한 서로 반대 극성을 가지는 두 전극 사이에서 원료 용액은 가는 방출구를 통하여 한번 방사되면 용액이 증발되고 수집기에 파이버가 모아진다. 적용되는 전장은 원료 용액의 특성, 점도 등에 따라 달라진다. 보다 간단한 방법의 전기방사는 플라스틱 주사기를 이용해 전기장이 형성된 기관 위에 원료 용액을 분사하는 방식으로 진행되어도 좋다.
- [0036] 수화 반응을 일으키거나 혹은 전기 방사를 실시하면 Cr이 첨가된 CuO 입자를 나노 구조로 얻을 수 있다. 수화 반응 전에 첨가되는 Cr의 양을 조절하거나 전기 방사시 사용되는 유리관이나 노즐의 크기를 조절함으로써 다양한 구조의 Cr 첨가 CuO 나노 입자를 얻을 수 있다. 이 입자는 건조시키고 세척하고 열처리하는 등의 일반적인 과정을 수행하여 가스 센서 감응 물질을 구성하는 재료로 이용할 수 있게 된다(단계 S3).
- [0037] 예컨대 수화 반응으로 얻은 침전물 또는 전기 방사로 얻은 파이버는 에탄올과 같은 세척액으로 세척 후 60℃ 정도의 환경에 두어 건조한다. 건조된 분말은 예컨대 500~600℃에서 1~2시간 열처리한다. 이와 같은 세척, 열처리 등의 단계는 반드시 수행하여야 하는 것은 아니지만, 이 단계를 수행함으로써 잔존 유기물을 제거하고 분말 자체에 강도를 부여하는 효과가 있으므로 수행하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.
- [0038] 다음으로, 이러한 Cr 첨가 CuO 나노 입자를 이용하여 가스 감응층을 형성함으로써 도 1 또는 도 2에 도시한 것과 같은 구조로 가스 센서를 제작한다(단계 S4). 가스 센서 제작은 다음과 같은 단계로 이루어질 수 있다.
- [0039] 먼저 단계 S3에서 얻은 나노 입자를 적절한 용매 또는 바인더 등에 분산시켜 준비하여 적절한 기재, 예컨대 도 2에 도시한 바와 같은 기관(140)(마이크로히터(150)가 하면에 형성되고 두 전극(160, 165)이 상면에 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.
- [0040] 다음, 그로부터 용매를 제거하여 가스 감응층을 형성하게 된다. 용매의 제거를 돕기 위해 필요하다면 가열, 즉 열처리가 수반될 수 있다.
- [0041] 도 3b는 본 발명에 따른 다른 가스 센서 제조 방법의 순서도이다.
- [0042] 상용 CuO 분말을 준비한 후 여기에 Cr 전구체를 첨가한다(단계 T1).
- [0043] 예를 들어 CuO 분말과 Cr 전구체를 용매에 용해시켜 슬러리를 제조한다.
- [0044] 그런 다음, 슬러리를 건조시키고 열처리하여 분말을 얻는다. 예를 들어 슬러리 건조에 의한 분말을 500~600℃에서 1~2시간 열처리한다. 이러한 열처리에 의하여 나노 구조를 가지는 Cr이 첨가된 CuO 입자를 얻을 수 있다(단계 T2).
- [0045] 그런 다음에는 도 3a의 단계 S4에서 설명한 바와 같은 방법으로 가스 감응층을 형성함으로써 도 1 또는 도 2에 도시한 것과 같은 구조로 가스 센서를 제작한다(단계 T3).
- [0046] 단계 S3 또는 단계 T2에서 얻은 나노 입자는 Cr이 첨가된 CuO의 나노 쉬트, 나노 로드, 나노 파이버, 나노 분말 등의 형상을 가지며 이를 기관 위에 막으로 형성하게 되면 Cr이 첨가된 다양한 구조의 CuO 가스 감응층을 제조할 수 있게 된다. 가스 감응층에서 CuO 나노 입자들 사이에는 Cr이 분포하는 구조로 형성된다.
- [0047] 이하에서는 다양한 농도의 Cr을 포함하고 있는 다양한 구조의 CuO 나노 입자(실시에 1 내지 6)를 이용해 가스 센서로 제조한 뒤 NO₂ 가스에 대한 선택성을 순수한 CuO 분말(비교예 1 내지 3)로 제작한 가스 센서에서의 NO₂ 가스에 대한 선택성과 비교한 결과를 설명한다.
- [0048] [실시에 1]
- [0049] Cu 전구체로서 17.05g의 CuCl₂ · 2H₂O [Copper(II) chloride, >99%, Kanto Chemical, Japan]와 Cr 전구체로서 0.267g의 CrCl₃ · 6H₂O [Chromium(III) chloride hexahydrate, >98%, Aldrich, USA]를 100 ml의 증류수에 용해시켰다. 여기에 32g의 50% NaOH [sodium hydroxide, Samchun Chemical, Korea] 수용액을 첨가하여 수화 반응을 일으켜 수산화구리 슬러리를 얻었다. 이를 100 ℃로 30분 동안 가열하여 나노 쉬트 구조를 가지는 Cr 첨가 CuO를 얻었다. ICP 분석결과 Cr은 0.76 at%를 차지한다. 얻어진 침전물을 증류수로 5회 세척한 이후 60℃에서 24시간 건조하였다. 건조된 분말은 500℃까지 1시간동안 승온 후 500℃에서 1시간 열처리하였다.

- [0050] 열처리된 입자를 유기바인더와 혼합하여 Au 전극이 형성되어 있는 알루미나 기판에 스크린 인쇄하고, 100℃에서 5시간 건조한 다음, 500℃에서 1시간 열처리하여 가스 센서를 제조하였다. 제조한 센서를 250℃의 퀵츠튜브 고온 전기로(내경 30 mm)에 위치시키고 순수한 공기 또는 공기 + 혼합가스(NO_2 100 ppm, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 100 ppm, NH_3 100 ppm, TMA 100 ppm, C_3H_8 100 ppm, CO 100 ppm)를 번갈아가며 주입하면서 저항의 변화를 측정하였다. 가스는 미리 혼합시킨 후 4-웨이(way) 밸브를 이용하여 농도를 급격히 변화시켰다. 총 유량은 500 SCCM으로 고정하여 가스농도 변화시 농도 차이가 나지 않도록 했다.
- [0051] 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1의 방법으로 제조된 Cr이 첨가된 CuO 나노 쉬트의 SEM 사진이다. 도 4에서 보는 바와 같이, Cu 전구체에 수산화나트륨을 첨가하여 수화 반응시킬 경우 약 20 나노미터 두께의 나노 쉬트를 형성한다. 이러한 나노 쉬트 구조는 가스 센서의 감응층 형성시 입자들의 응집이 심하지 않고 기공을 많이 포함하는 다공질로 형성되어 가스의 확산을 도와 Cr의 검지 가스에 대한 촉매 역할을 원활히 할 수 있도록 한다.
- [0052] [실시예 2]
- [0053] 상기 실시예 1에서 첨가되는 Cr 전구체의 농도를 늘려 0.799g을 첨가하였다. ICP 분석결과 얻어진 분말에서 Cr은 0.22 at%를 차지한다. 이외에 모든 과정은 실시예 1과 동일하게 수행하여 Cr 첨가 CuO 나노 입자를 제조하였다. 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 가스 센서를 제조하고 저항의 변화를 측정하였다.
- [0054] 도 5는 본 발명에 따른 실시예 2의 방법으로 제조된 Cr 첨가 CuO 나노 입자의 SEM 사진인데, 보는 바와 같이 Cr 전구체의 농도를 증가시킬 경우 나노 로드 형상의 2차 입자를 얻게 됨을 확인할 수 있다. 이러한 나노 로드 입자들을 이용해 가스 감응층을 형성하면 나노 로드들이 치밀하게 응집하지 않고 열기설기 쌓임에 따라 가스 감응층 역시 기공을 많이 포함하는 다공질로 형성되어 가스의 확산이 빨라 Cr의 검지 가스에 대한 촉매 역할을 돕는다.
- [0055] [비교예 1]
- [0056] 상기 실시예 1과 2에서 첨가된 Cr 전구체를 제외하고 모든 조건을 동일하게 하여 CuO 나노 입자를 제조하였다. 그리고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 가스 센서를 제조하고 저항의 변화를 측정하였다.
- [0057] 도 6은 이러한 비교예의 방법으로 제조된 CuO 나노 입자의 SEM 사진으로, 수화 반응 시 Cr을 첨가하지 않을 경우 Cr 전구체를 0.267g을 첨가한 실시예 1과 비슷한 나노 쉬트 형상의 입자를 얻게 됨을 확인할 수 있다.
- [0058] [실시예 3]
- [0059] Cu 전구체로서 1g의 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Copper(II) chloride, >99%, Kanto Chemical, Japan]와 Cr 전구체로서 0.047g의 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [Chromium(III) chloride hexahydrate, >98%, Aldrich, USA]를 17g의 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [(99.9%, J.T. Baker Chemical, USA]과 N,N-dimethylformamide [99.5%, Samchun Chemical Co., Ltd., Korea] ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: N,N-dimethylformamide = 1 : 1 by wt%)의 혼합용액에 용해시켰다. 이후 2시간동안 교반하고 2g의 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone)을 첨가하여 다시 24시간 교반하여 투명한 용액을 얻었다. 이 용액을 플라스틱 주사기를 이용해 전기장이 형성된 기판위에 분사하여 나노 파이버 구조를 형성하고 60℃에서 24시간 건조하였다. 건조된 분말은 500℃까지 1시간동안 승온 후 500℃에서 1시간 열처리하였다. 분말 내에서 Cr은 2.2 at%를 차지한다. 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 가스 센서를 제조하고 저항의 변화를 측정하였다.
- [0060] 도 7은 본 발명에 따른 실시예 3의 방법으로 제조된 Cr이 첨가된 CuO 나노 파이버의 SEM 사진이다. 도 7에서 보는 바와 같이, 약 100 나노미터 두께의 나노 파이버가 형성되었다. 이러한 나노 파이버 구조는 가스 센서의 감응층 형성시 입자들의 응집이 심하지 않고 기공을 많이 포함하는 다공질로 형성되어 가스의 확산을 도와 Cr의 검지 가스에 대한 촉매 역할을 원활히 할 수 있도록 한다.
- [0061] [비교예 2]
- [0062] 상기 실시예 3에서 첨가된 Cr 전구체를 제외하고 모든 조건을 동일하게 하여 CuO 나노 파이버를 제조하였다. 그리고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 가스 센서를 제조하고 저항의 변화를 측정하였다.
- [0063] 도 8은 이러한 비교예의 방법으로 제조된 CuO 나노 파이버의 SEM 사진으로, 실시예 3의 Cr이 첨가된 CuO 나노 파이버와 동일한 구조를 형성하고 있다.
- [0064] [실시예 4]

- [0065] CuO 미분말 [Copper(II) oxide, >99%, Aldrich, USA] 1g과 Cr 전구체 0.05g의 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [Chromium(III) chloride hexahydrate, >98%, Aldrich, USA]를 2 ml의 1,2-propanediol [>99.5%, Sigma-Aldrich, USA]에 용해시켜 슬러리를 만들어 60℃에서 24시간 건조하였다. 건조된 분말은 500℃까지 1시간동안 승온 후 500℃에서 1시간 열처리하였다. Cr은 1.00 at%를 차지한다. 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 가스 센서를 제조하고 저항의 변화를 측정하였다.
- [0066] 도 9는 본 발명에 따른 실시예 4의 방법으로 제조된 Cr이 첨가된 CuO 나노 입자의 SEM 사진이다. 도 9에서 보는 바와 같이, 제조된 미분말은 특정한 구조를 가지고 있지 않으며 이러한 구조는 감응층 형성시 응집하여 가스의 확산이 느리게 일어난다.
- [0067] [실시예 5]
- [0068] 상기 실시예 4에서 첨가되는 Cr 전구체의 농도를 늘려 0.15g을 첨가하였다. 얻어진 분말 내에서 Cr은 3.00 at%를 차지한다. 이외에 모든 과정은 실시예 4와 동일하게 수행하여 Cr 첨가 CuO 나노 입자를 제조하였다. 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 가스 센서를 제조하고 저항의 변화를 측정하였다.
- [0069] 도 10은 본 발명에 따른 실시예 5의 방법으로 제조된 Cr 첨가 CuO 나노 입자의 SEM 사진인데, 보는 바와 같이 Cr 전구체의 농도를 증가시킬 경우에도 입자의 구조에는 변화가 나타나지 않는다. 그리고 감응층 형성시 응집하여 가스의 확산이 느리게 일어난다.
- [0070] [실시예 6]
- [0071] 상기 실시예 4에서 첨가되는 Cr 전구체의 농도를 늘려 0.25g을 첨가하였다. 얻어진 분말 내에서 Cr은 5.00 at%를 차지한다. 이외에 모든 과정은 실시예 4와 동일하게 수행하여 Cr 첨가 CuO 나노 입자를 제조하였다. 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 가스 센서를 제조하고 저항의 변화를 측정하였다.
- [0072] 도 11은 본 발명에 따른 실시예 6의 방법으로 제조된 Cr 첨가 CuO 나노 입자의 SEM 사진인데, 보는 바와 같이 Cr 전구체의 농도를 증가시킬 경우에도 입자의 구조에는 변화가 나타나지 않는다. 그리고 감응층 형성시 응집하여 가스의 확산이 느리게 일어난다.
- [0073] [비교예 3]
- [0074] 상기 실시예 4에서 첨가된 Cr 전구체를 제외하고 상용 CuO 미분말을 이용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 가스 센서를 제조하고 저항의 변화를 측정하였다.
- [0075] 도 12는 상용 CuO 미분말의 SEM 사진으로, 실시예 4의 Cr이 첨가된 CuO 나노입자와 동일한 구조를 형성하고 있다.
- [0076] 이상 실시예 1 내지 6의 Cr 첨가 CuO 나노 입자, 그리고 비교예 1 내지 3의 Cr이 첨가되지 않은 CuO 나노 입자를 가지고 센서 소자를 제조하여 여러 온도에서 측정한 결과 250℃에서 최적의 작동성능을 나타냄을 관찰하였는데, 측정된 모든 환원성 가스에 대해서 저항이 증가하고 산화성 가스에 대해서는 저항이 감소하는 p-형 반도체 특성을 나타내었다. 따라서 가스 감도를 환원성 가스에 대하여 R_g/R_a 로, 산화성 가스에 대하여 R_a/R_g 로 정의하였다 (R_a : 공기 중에서의 소자저항, R_g : 가스 중에서의 소자저항).
- [0077] 그리고 최적의 작동성능을 보이는 250℃에서의 가스 감도를 측정하고 가스 감응 속도를 계산하였다. 공기 중에서 센서의 저항이 일정해졌을 때 갑자기 피검 가스(NO_2 100 ppm, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 100 ppm, NH_3 100 ppm, TMA 100 ppm, C_3H_8 100 ppm, CO 100 ppm)로 분위기를 바꾸고, 이때 저항이 올라가는 유동성(transient)을 관찰하였다.
- [0078] 도 13은 실시예 1 내지 6 그리고 비교예 1 내지 3의 가스 센서가 피검 가스(NO_2 100 ppm, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 100 ppm, NH_3 100 ppm, TMA 100 ppm, C_3H_8 100 ppm, CO 100 ppm)에 노출되었을 때의 가스 감응성을 나타낸다.
- [0079] 도 13을 참조하면, 실시예 1 내지 6은 Cr이 첨가된 CuO 나노 입자를 이용해 막을 형성함으로써 NO_2 가스에 대한 응답성이 다른 가스들에 비해 월등히 높아지는 반면 그 외의 가스들의 응답성에는 변화가 없어 Cr이 첨가되지 않은 CuO 나노 입자들에 비해 NO_2 가스에 대한 선택성이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0080] 표 1은 실시예 1 내지 6 그리고 비교예 1 내지 3의 가스 센서가 NO_2 가스에 노출되었을 때의 가스 감도를 나타

낸 것이다.

표 1

측정온도 250℃, 측정가스 : NO₂ 100ppm

실시예 1	Cr 0.76 at% CuO 나노 쉬트	감도 (R _a /R _g) : 19
실시예 2	Cr 2.20 at% CuO 나노 로드	감도 (R _a /R _g) : 136
실시예 3	Cr 2.20 at% CuO 나노 파이버	감도 (R _a /R _g) : 102
실시예 4	Cr 1.00 at% CuO 나노 입자	감도 (R _a /R _g) : 12
실시예 5	Cr 3.00 at% CuO 나노 입자	감도 (R _a /R _g) : 89
실시예 6	Cr 5.00 at% CuO 나노 입자	감도 (R _a /R _g) : 19
비교예 1	CuO 나노 쉬트	감도 (R _a /R _g) : 7
비교예 2	CuO 나노 파이버	감도 (R _a /R _g) : 6
비교예 3	CuO 나노 입자	감도 (R _a /R _g) : 3

[0081]

[0082]

표 1을 참조하면, Cr이 첨가된 CuO 나노 입자를 이용한 실시예 1 내지 6의 가스 센서가 Cr이 첨가되지 않은 CuO 나노 입자를 이용한 비교예 1 내지 3의 가스 센서에 비해 NO₂ 가스 감응성이 월등히 증가함을 알 수 있다.

[0083]

표 1에서 보는 바와 같이 실시예 1과 2의 NO₂ 가스에 대한 감도는 각각 19, 136이며 비교예 1의 NO₂ 가스에 대한 감도 7에 비해 월등히 큰 값을 나타내고 있다. Cr을 첨가함으로써 NO₂ 가스에 대한 응답성이 크게 증가한 것이다. 실시예 3의 NO₂ 가스에 대한 감도는 각각 102이며 비교예 2의 NO₂ 가스에 대한 감도는 6에 불과하여 실시예 1의 나노 쉬트, 실시예 2의 나노 로드뿐 아니라 나노 파이버에도 Cr을 첨가할 경우 NO₂ 가스에 대한 감응성이 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 나노 구조체뿐 아니라 실시예 4 내지 6의 상용 CuO 미분말에서도 동일하게 나타난다. Cr 농도에 따라 NO₂ 가스에 대한 응답성 증가에는 차이가 있고 2.2 at%를 첨가한 실시예 2의 경우에 최대의 효과를 보이고 Cr 농도가 더 증가하면 그 효과가 다시 감소하는 현상을 보이지만 Cr을 첨가하지 않은 비교예들에 비해서는 여전히 높은 감도를 보인다.

[0084]

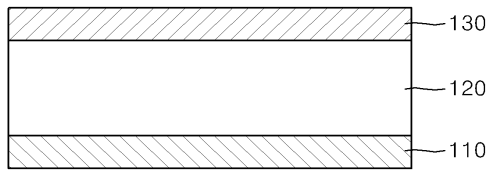
이와 같은 현상들을 종합해 보면 CuO를 감응 물질로 이용한 반도체형 가스 센서 제조시 감응 물질에 Cr을 첨가하면 감응 물질의 구조에 무관하게 첨가된 Cr 농도에 따라 NO₂ 가스에 대한 응답성을 향상시킬 수 있는 것으로 확인된다. 이것은 첨가된 Cr이 NO₂ 가스가 CuO 표면에 흡착 또는 탈착되는 것을 돕는 것으로 여겨진다.

[0085]

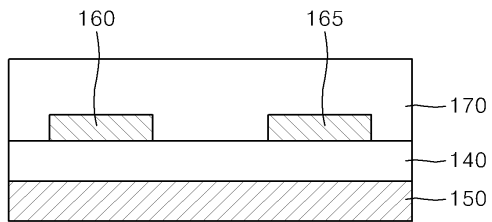
이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함은 명백하다. 본 발명의 실시예들은 예시적이고 비한정적으로 모든 관점에서 고려되었으며, 이는 그 안에 상세한 설명 보다는 첨부된 청구범위와, 그 청구범위의 균등 범위와 수단내의 모든 변형예에 의해 나타난 본 발명의 범주를 포함시키려는 것이다.

도면

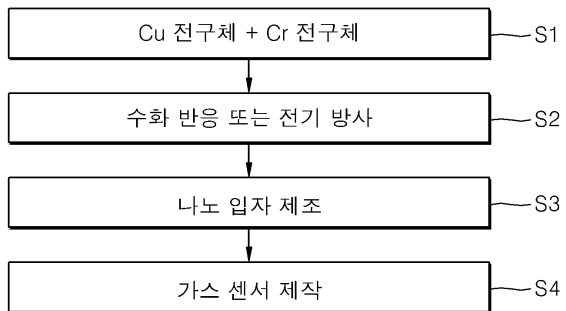
도면1



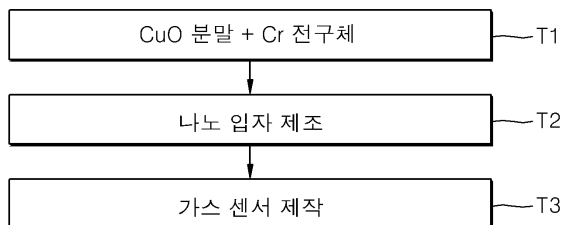
도면2



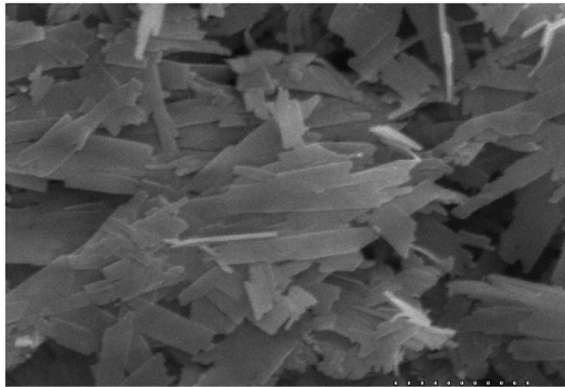
도면3a



도면3b

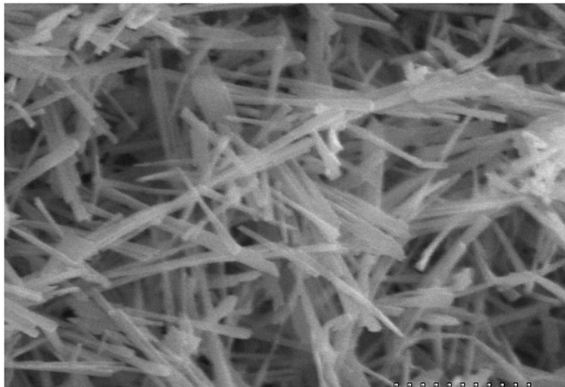


도면4



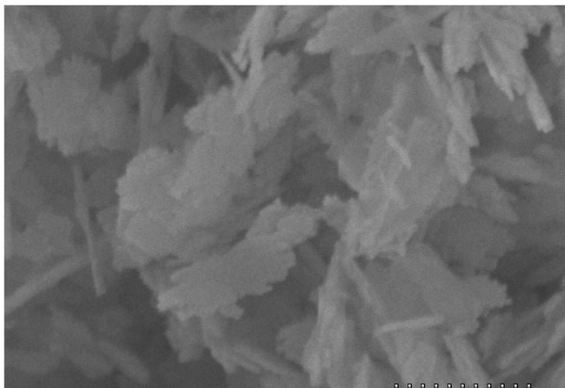
SE Korea WD16.7mm 15.0kV x30k 1um

도면5



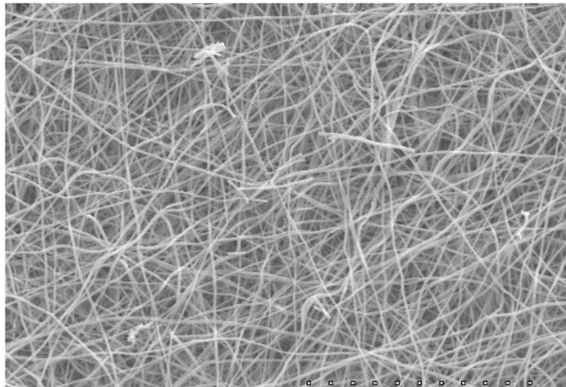
SE Korea WD16.5mm 15.0kV x30k 1um

도면6



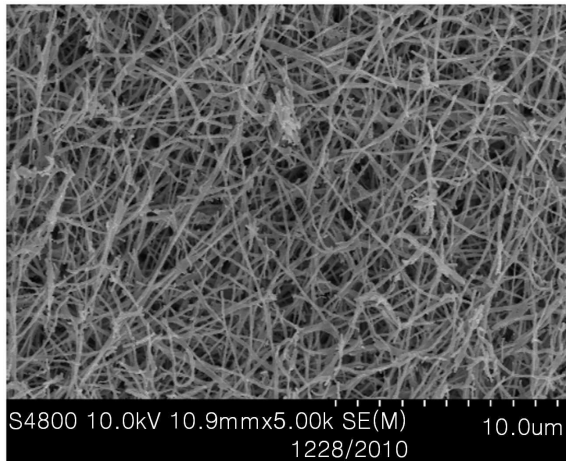
SE Korea WD16.3mm 15.0kV x30k 1um

도면7



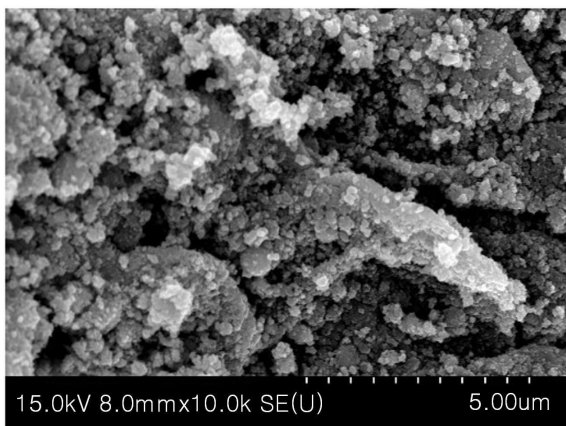
SE Korea WD5.6mm 15.0kV x5.0k 10um

도면8



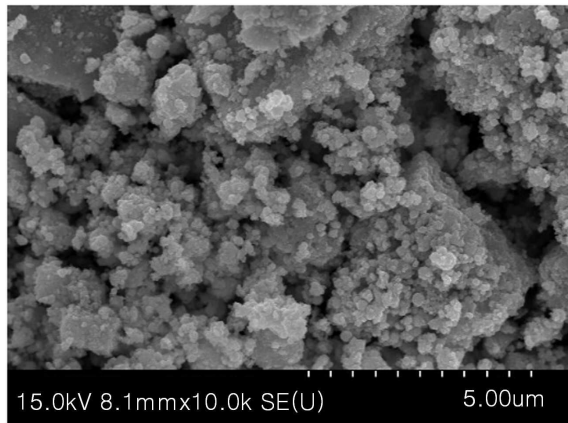
S4800 10.0kV 10.9mmx5.00k SE(M) 10.0um
1228/2010

도면9

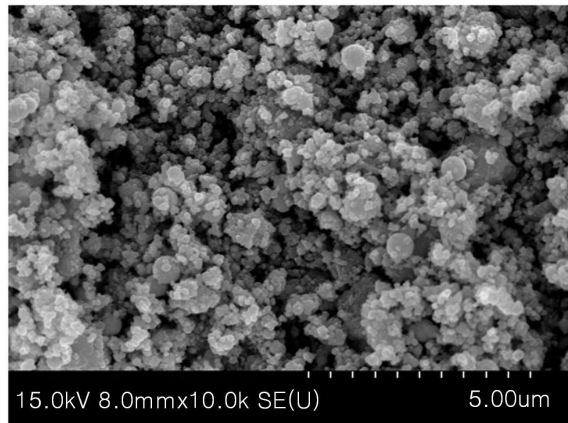


15.0kV 8.0mmx10.0k SE(U) 5.00um

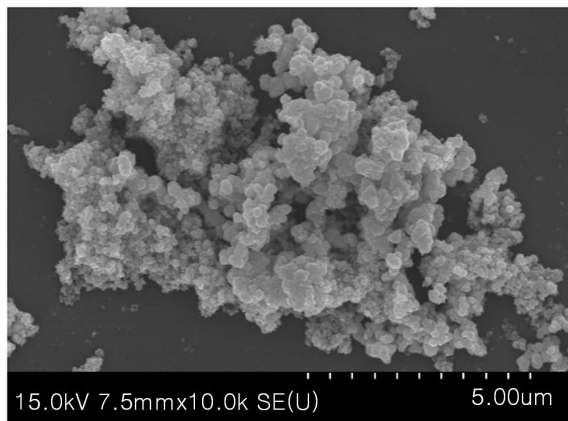
도면10



도면11



도면12



도면13

