



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월19일
 (11) 등록번호 10-1931044
 (24) 등록일자 2018년12월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G01N 27/406 (2006.01) G01N 27/407 (2006.01)
 G01N 27/416 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 G01N 27/4067 (2013.01)
 G01N 27/4071 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7017878(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2008년10월09일
 심사청구일자 2017년07월27일
- (85) 번역문제출일자 2017년06월28일
- (65) 공개번호 10-2017-0085133
- (43) 공개일자 2017년07월21일
- (62) 원출원 특허 10-2016-7020023
 원출원일자(국제) 2008년10월09일
 심사청구일자 2016년08월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2008/079416
- (87) 국제공개번호 WO 2009/049091
 국제공개일자 2009년04월16일
- (30) 우선권주장
 60/978,696 2007년10월09일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 US20030205078 A1*
 US20060171847 A1*
 US20070080075 A1*
 JP11287785 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
 유니버시티 오브 플로리다 리서치 파운데이션, 인크.
 미국 32611-5500 플로리다 가이네스빌 그린터 홀 223
- (72) 발명자
 블랙번, 브라이언, 엠.
 미국 플로리다 32607 게인즈빌 엠1 43 스트리트
 사우쓰 웨스트 2300
 와치스맨, 에릭, 디.
 미국 플로리다 32605 게인즈빌 16 플레이스 노스
 웨스트 5212
- (74) 대리인
 특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 64 항

심사관 : 정승두

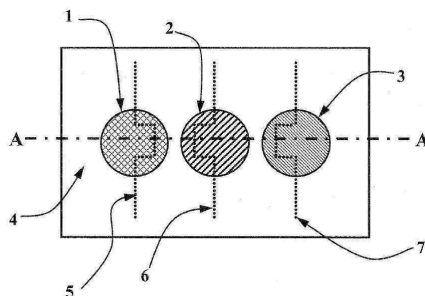
(54) 발명의 명칭 **통합 온도 제어 및 온도 센서를 가지는 복합형 전위차 가스 센서 어레이**

(57) 요약

본 발명의 실시예들은 가스 센서 및 하나 또는 그 이상의 가스를 감지하는 방법과 관련되어 있다. 하나의 실시예는 유사한 또는 다른 온도에서 유지되는 센서 전극 배열을 포함하며, 상기 장치의 감도 및 종 선택성은 센서 전극의 다른 쌍 사이에서 잘 조정될 수 있다. 특정의 실시예는 연소 배기가스 및/또는 화학 반응 부산물을 모니터링하는 데 사용된다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



터링 하도록 가스 센서 배열을 포함한다. 본 장치의 하나의 실시예는 높은 온도에서 동작하며 거친 화학 환경을 견딜 수 있는 본 발명과 관련된다. 상기 장치의 실시예들은 단일 기관에서 만들어진다. 상기 장치는 상기 전극들이 동일 평면상에 있는 것을 허용하여 제작비용이 계속해서 감소하는 것과 같은 환경에서 센서 전극을 포함할 수 있다. 상기 장치의 실시예들은 감도, 선택성 및 표면 온도 조절을 통한 단일 개입에서의 향상을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

G01N 27/4075 (2013.01)

G01N 27/416 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

가스 센서에 있어서,

전해질과 접촉하는 적어도 두 개의 센서 전극들로서, 상기 적어도 두 개의 센서 전극들은 하나 이상의 가스들을 가지는 관심 환경에 노출되고, 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 각각의 센서 전극은 동일한 관심 환경에 노출되는 적어도 두 개의 센서 전극들;

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 하나 이상의 센서 전극들의 온도를 변경할 수 있는 메커니즘; 및

EMF 검출기;

를 포함하고,

상기 EMF 검출기는 대응하는 적어도 두 개의 EMF 신호들을 측정하고,

상기 적어도 두 개의 EMF 신호들 중 각각의 EMF 신호는 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 대응하는 센서 전극 및 레퍼런스 전극 사이의 EMF 신호이고,

상기 적어도 두 개의 센서 전극들이 상기 관심 환경에 노출될 때, 상기 가스 센서는 상기 적어도 두 개의 EMF 신호들이 상기 관심 환경에서의 하나 이상의 가스들에 대한 정보를 제공하도록 구성되고,

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 두 개 이상의 센서 전극들은 다른 온도들로 가열되는 가스 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

(i) 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 각각의 센서 전극은 금속들, 반도체들, 금속 산화물들 또는 금속 산화합물들로 만들어지거나; 또는

(ii) 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 제1 센서 전극과 상기 레퍼런스 전극 사이에서 측정된 제1 EMF 신호 및 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 제2 센서 전극과 상기 레퍼런스 전극 사이에서 측정된 제2 EMF 신호는 상기 관심 환경에서 상기 하나 이상의 가스들 중 제1 가스에 대한 정보를 결정하기 위하여 조합되어 사용되는 가스 센서.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 레퍼런스 전극은 상기 전해질과 접촉하는 가스 센서.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 적어도 두 개의 센서 전극들은 기관의 표면 위에 배치되고, 상기 기관은 상기 전해질을 포함하는 가스 센서.

청구항 6

전해질과 접촉하는 적어도 두 개의 센서 전극들로서, 상기 적어도 두 개의 센서 전극들은 하나 이상의 가스들을 가지는 관심 환경에 노출되어서, 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 모든 센서 전극들이 동일한 관심 환경에 노출되는 적어도 두 개의 센서 전극들;

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 하나 이상의 센서 전극들의 대응하는 하나 이상의 온도들을 변경할 수 있는 메커니즘; 및

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 각각의 센서 전극에 대한 전기적 특성을 측정하기 위한 임피던스 검출기로서, 측정된 상기 전기적 특성은 상기 관심 환경에서 하나 이상의 가스들에 대한 정보를 제공하고, 상기 임피던스 검출기는 대응하는 적어도 두 개의 임피던스들을 측정하고, 상기 적어도 두 개의 임피던스들 중 각각의 임피던스는 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 대응하는 센서 전극의 임피던스인 임피던스 검출기;

를 포함하고,

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들의 상기 하나 이상의 온도들을 변경할 수 있는 상기 메커니즘은 히터를 포함하고,

상기 히터는 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들 및 대응하는 하나 이상의 전류원들을 포함하고, 상기 하나 이상의 전류원들은 대응하는 하나 이상의 전류들로 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들을 구동시켜서, 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들을 가열하고,

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 두 개 이상의 센서 전극들은 다른 온도들로 가열되는 가스 센서.

청구항 7

전해질과 접촉하는 적어도 두 개의 센서 전극들로서, 상기 적어도 두 개의 센서 전극들은 하나 이상의 가스들을 가지는 관심 환경에 노출되는 적어도 두 개의 센서 전극들;

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 하나 이상의 센서 전극들의 대응하는 하나 이상의 온도들을 변경할 수 있는 메커니즘으로서, 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 모든 센서 전극들이 동일한 관심 환경에 노출되는 메커니즘; 및

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 각각의 센서 전극에 대한 전기적 특성을 측정하기 위한 전류 검출기로서, 측정된 상기 전기적 특성은 상기 관심 환경에서 하나 이상의 가스들에 대한 정보를 제공하고, 상기 전류 검출기는 대응하는 적어도 두 개의 전류들을 측정하고, 상기 적어도 두 개의 전류들 중 각각의 전류는 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 대응하는 센서 전극의 전류인 전류 검출기;

를 포함하고,

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들의 상기 하나 이상의 온도들을 변경할 수 있는 상기 메커니즘은 히터를 포함하고,

상기 히터는 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들 및 대응하는 하나 이상의 전류원들을 포함하고, 상기 하나 이상의 전류원들은 대응하는 하나 이상의 전류들로 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들을 구동시켜서, 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들을 가열하고,

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 두 개 이상의 센서 전극들은 다른 온도들로 가열되는 가스 센서.

청구항 8

제1항에 있어서,

측정된 EMF 신호들 중 제1 EMF 신호는 제1 가스가 상기 관심 환경에 존재하는지 여부를 나타내는 가스 센서.

청구항 9

제1항에 있어서,

측정된 EMF 신호들 중 제1 EMF 신호는 상기 관심 환경에서 존재하는 제1 가스의 농도를 나타내는 가스 센서.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 하나 이상의 센서 전극들의 온도를 변경할 수 있는 메커니즘은 히터를 포함하는 가스 센서.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 히터는 상기 전해질과 열 접촉하는 가스 센서.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 히터는 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들 및 상기 전해질로부터 분리되는 가스 센서.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 히터는 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들을 복사 가열하는 가스 센서.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 히터는 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들을 전도 가열하는 가스 센서.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 히터는 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들 및 대응하는 하나 이상의 전류로 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들을 구동시키기 위한 대응하는 하나 이상의 전류원들을 포함하는 가스 센서.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들의 온도를 변경할 수 있는 상기 메커니즘은 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들을 냉각할 수 있는 가스 센서.

청구항 17

제10항에 있어서,

상기 히터는 대응하는 하나 이상의 가열 요소를 포함하고, 대응하는 하나 이상의 가열 요소가 상기 하나 이상의 가열 요소를 통하여 통과될 때 상기 하나 이상의 가열 요소는 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들을 가열하는 열을 발생시키는 가스 센서.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 레퍼런스 전극은 상기 전해질과 접촉하고, 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 및 상기 레퍼런스 전극은 센서 전극들의 배열을 형성하는 가스 센서.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 레퍼런스 전극은 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들과 다른 형태를 구비하는 가스 센서.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 레퍼런스 전극은 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들과 다른 온도에 있는 가스 센서.

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 레퍼런스 전극은 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들과 다른 물질로 만들어지는 가스 센서.

청구항 22

제1항에 있어서,

상기 레퍼런스 전극은 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들과 다른 미세구조를 포함하는 가스 센서.

청구항 23

제18항에 있어서,

측정되는 가스에의 노출에 의해, 상기 센서 전극들의 배열 중 선택된 두 개의 센서 전극들 사이에서 EMF가 발생하는 가스 센서.

청구항 24

제18항에 있어서,

상기 센서 전극들의 배열은 동일한 물질로만 형성된 센서 전극들을 포함하고, 상기 센서 전극들의 배열 중 센서 전극들은 대응하는 가열 요소들의 배열에 의하여 하나 이상의 다른 온도들에서 유지되는 가스 센서.

청구항 25

제24항에 있어서,

다른 온도들에서 유지되는 상기 센서 전극들의 배열 중 어느 두 개의 센서 전극들은 전극-쌍으로 기능하는 가스 센서.

청구항 26

제24항에 있어서,

동일한 물질로 형성되고 동일한 온도에서 유지되는 상기 센서 전극들은 다른 미세구조들, 다른 사이즈들 또는 다른 두께들을 구비하는 하나 이상의 센서 전극들을 포함하는 가스 센서.

청구항 27

제26항에 있어서,

다른 온도에서 유지되고 다른 미세구조, 다른 사이즈 및/또는 다른 두께를 구비하는 상기 센서 전극들의 배열 중 어느 두 개의 센서 전극들은 전극-쌍으로 기능하는 가스 센서.

청구항 28

제18항에 있어서,

상기 센서 전극들의 배열은 제1 물질의 하나 이상의 센서 전극들 및 제2 물질의 하나 이상의 센서 전극들을 포함하고, 상기 센서 전극들의 배열 중 센서 전극들은 가열 요소들의 배열에 의하여 하나 이상의 다른 온도들에서 유지되는 가스 센서.

청구항 29

제28항에 있어서,

다른 물질로 형성되고/형성되거나 다른 온도에서 유지되는 상기 센서 전극들의 배열 중 어느 두 개의 센서 전극들은 전극-쌍으로 기능하는 가스 센서.

청구항 30

제28항에 있어서,

동일한 물질로 형성되고 동일한 온도에서 유지되는 상기 센서 전극들은 다른 미세구조들, 다른 사이즈들 또는

다른 두께들을 구비하는 하나 이상의 센서 전극들을 포함하는 가스 센서.

청구항 31

제30항에 있어서,

다른 물질로 형성되고 다른 온도에서 유지되고 다른 미세구조, 다른 사이즈 및/또는 다른 두께를 구비하는 상기 센서 전극들의 배열 중 어느 두 개의 센서 전극들은 전극-쌍으로 기능하는 가스 센서.

청구항 32

제18항에 있어서,

상기 센서 전극들의 배열 중 센서 전극들은 금속 또는 반도체 산화물을 포함하는 가스 센서.

청구항 33

제18항에 있어서,

상기 센서 전극들의 배열 중 센서 전극들은 적어도 하나의 백금 전극을 포함하는 가스 센서.

청구항 34

제18항에 있어서,

상기 센서 전극들의 배열 중 센서 전극들은 적어도 하나의 La_2CuO_4 (LCO) 전극을 포함하는 가스 센서.

청구항 35

제28항에 있어서,

상기 가열 요소들의 배열은 저항 소자들을 포함하는 가스 센서.

청구항 36

제35항에 있어서,

상기 저항 소자들은 백금으로 형성되는 가스 센서.

청구항 37

제35항에 있어서,

각각의 저항 소자는 상기 센서 전극들의 배열 중 센서 전극들 중 하나의 센서 전극으로 상기 전해질의 반대쪽 표면 위의 패턴에 배치되는 가스 센서.

청구항 38

제35항에 있어서,

각각의 저항 소자의 패턴은 C-형태의 패턴, 나선형의 패턴 또는 구불구불한 패턴을 포함하는 가스 센서.

청구항 39

제1항에 있어서,

상기 적어도 두 개의 센서 전극들의 상기 대응하는 적어도 두 개의 온도들을 측정하기 위한 대응하는 적어도 두 개의 온도 센서들을 더 포함하는 가스 센서.

청구항 40

제1항에 있어서,

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 적어도 하나의 센서 전극은 반도체로 만들어지는 가스 센서.

청구항 41

제1항에 있어서,

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 적어도 하나의 센서 전극은 금속으로 만들어지는 가스 센서.

청구항 42

제40항에 있어서,

상기 반도체는 금속 산화물 또는 금속 산화 화합물인 가스 센서.

청구항 43

제42항에 있어서,

상기 반도체는 SnO₂, TiO₂, TYPd₅, MoO₃, ZnMoO₄ (ZM), WO₃, La₂CuO₄ (LCO) 및 이의 혼합물 중 하나 이상을 포함하고, 여기서 상기 TYPd₅는 85:10:5의 중량비에서 TiO₂(티타니아), Y₂O₃(산화이트륨) 및 백금을 선택하는 것에 의해 준비된 합성물을 나타낸 가스 센서.

청구항 44

제1항에 있어서,

상기 전해질은 산소 이온 전도성 전해질인 가스 센서.

청구항 45

제44항에 있어서,

상기 전해질은 ZrO₂, Bi₂O₃ 또는 CeO₂에 기초하는 가스 센서.

청구항 46

제1항에 있어서,

상기 하나 이상의 가스들은 하나 이상의 NO_x, CO_x, and SO_x인 가스 센서.

청구항 47

제1항에 있어서,

상기 하나 이상의 가스들은 NO인 가스 센서.

청구항 48

제1항에 있어서,

상기 하나 이상의 가스들은 NO₂인 가스 센서.

청구항 49

제1항에 있어서,

상기 하나 이상의 가스들은 NO 및 NO₂인 가스 센서.

청구항 50

제18항에 있어서,

상기 센서 전극들의 배열 중 제1 전극-쌍은 상기 하나 이상의 가스들 중 제1 가스에 대한 정보를 제공하는 제1 전기적 특성을 제공하고, 상기 센서 전극들의 배열 중 제2 전극-쌍은 상기 하나 이상의 가스들 중 제2 가스에 대한 정보를 제공하는 제2 전기적 특성을 제공하는 가스 센서.

청구항 51

제50항에 있어서,

상기 제1 가스는 NO이고 상기 제2 가스는 NO₂인 가스 센서.

청구항 52

제18항에 있어서,

상기 센서 전극들의 배열 중 제1 전극-쌍은 상기 하나 이상의 가스들 중 제1 가스에 대한 정보를 제공하는 제1 전기적 특성을 제공하고, 상기 센서 전극들의 배열 중 제2 전극-쌍은 상기 하나 이상의 가스들 중 제1 가스 및 제2 가스에 대한 정보를 제공하는 제2 전기적 특성을 제공하는 가스 센서.

청구항 53

제50항에 있어서,

상기 제1 가스는 NO이고 상기 두 개의 가스들은 NO 및 NO₂인 가스 센서.

청구항 54

제53항에 있어서,

상기 NO 및 NO₂에 대한 정보는 NO 및 NO₂의 농도의 합인 가스 센서.

청구항 55

하나 이상의 가스들을 감지하는 방법에 있어서,

하나 이상의 가스들을 가지는 관심 환경에 적어도 두 개의 센서 전극들을 노출시키는 단계로서, 상기 적어도 두 개의 센서 전극들은 전해질과 접촉하고, 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 각각의 센서 전극은 동일한 관심 환경에 노출되는, 관심 환경에 적어도 두 개의 센서 전극들을 노출시키는 단계;

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 하나 이상의 센서 전극들의 온도를 변경하는 단계; 및

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 각각의 센서 전극에 대한 전기적 특성을 측정하는 단계로서, 측정된 상기 전기적 특성은 상기 관심 환경에서 하나 이상의 가스들에 대한 정보를 제공하고, 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 각각의 센서 전극에 대한 전기적 특성은 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 각각의 센서 전극 및 레퍼런스 전극 사이의 EMF인, 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 각각의 센서 전극에 대한 전기적 특성을 측정하는 단계;

를 포함하고,

상기 적어도 두 개의 센서 전극들이 상기 관심 환경에 노출될 때, 상기 적어도 두 개의 EMF 신호들이 상기 관심 환경에서의 하나 이상의 가스들에 대한 정보를 제공하고,

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 두 개 이상의 센서 전극들은 다른 온도들로 가열되는 방법.

청구항 56

제55항에 있어서,

(i) 각각의 센서 전극은 금속들, 반도체들, 금속 산화물들 또는 금속 산화 화합물들로 만들어지거나; 또는

(ii) 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 제1 센서 전극과 상기 레퍼런스 전극 사이에서 측정된 제1 EMF 신호 및 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 제2 센서 전극과 상기 레퍼런스 전극 사이에서 측정된 제2 EMF 신호는 하나 이상의 가스들에 대한 정보를 결정하기 위하여 조합되어 사용되는 방법.

청구항 57

제55항에 있어서,

상기 레퍼런스 전극은 상기 관심 환경에 노출되고, 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 각각의 센서 전극 및 상기 레퍼런스 전극은 동일한 관심 환경에 노출되는 방법.

청구항 58

제56항에 있어서,

상기 제1 EMF 신호 및 상기 제2 EMF 신호는 상기 관심 환경에서 상기 하나 이상의 가스들 중 적어도 하나의 추가적인 가스 및 상기 하나 이상의 가스들 중 제1 가스에 대한 정보를 결정하기 위하여 조합되어 사용되는 방법.

청구항 59

제56항에 있어서,

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 각각의 센서 전극은 금속들, 반도체들, 금속 산화물 또는 금속 산화 화합물들로 만들어지는 방법.

청구항 60

삭제

청구항 61

제56항에 있어서,

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 제1 센서 전극과 상기 레퍼런스 전극 사이에 측정된 제1 EMF 신호 및 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 제2 센서 전극과 상기 레퍼런스 전극 사이에 측정된 제2 EMF 신호는 상기 관심 환경에서 상기 하나 이상의 가스들 중 제1 가스에 대한 정보를 결정하기 위하여 조합되어 사용되는 방법.

청구항 62

삭제

청구항 63

제55항에 있어서,

상기 레퍼런스 전극은 상기 전해질과 접촉하는 방법.

청구항 64

제1항에 있어서,

상기 레퍼런스 전극은 상기 관심 환경에 노출되고, 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 각각의 센서 전극 및 상기 레퍼런스 전극은 동일한 관심 환경에 노출되는 가스 센서.

청구항 65

제2항에 있어서,

상기 제1 EMF 신호 및 상기 제2 EMF 신호는 상기 관심 환경에서 상기 하나 이상의 가스들 중 적어도 하나의 추가적인 가스 및 상기 제1 가스에 대한 정보를 결정하기 위하여 조합되어 사용되는 가스 센서.

청구항 66

제2항에 있어서,

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 각각의 센서 전극은 금속들, 반도체들, 금속 산화물 또는 금속 산화 화합물들로 만들어지는 가스 센서.

청구항 67

삭제

청구항 68

제2항에 있어서,

상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 제1 센서 전극과 상기 레퍼런스 전극 사이에서 측정된 제1 EMF 신호 및 상기 적어도 두 개의 센서 전극들 중 제2 센서 전극과 상기 레퍼런스 전극 사이에서 측정된 제2 EMF 신호는 상기 관심 환경에서 상기 하나 이상의 가스들 중 제1 가스에 대한 정보를 결정하기 위하여 조합되어 사용되는 가스 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수치, 표 또는 도면을 포함한 전체가 여기서 참조로 포함되는, 2007년 10월 9일 출원된, 미국 가출원 60/978,696의 이익을 가진다.

배경 기술

[0002] 동일한 가스 환경에서 반도체 금속 산화물(semiconducting metal oxide)과 귀금속 유사 기준 전극(noble metal pseudo-reference electrode) 사이의 잠재적인 차이를 측정하는 것을 기준으로 한 전위차(potentiometric) 가스 센서는 쉽게 제조되고, 저하 성능(degrading performance)없이 거친 환경을 견딜 수 있는 고도로 선택된 장치를 제공한다. 또한, 그것들은 산소 농도에서 연소 배기가스(combustion exhaust)를 일으키는 것 같은 큰 변동(large swings)에 민감하지 않다. 고체 전위차 가스 센서는 배기가스 모니터링을 위해 ppb에서 ppl 레벨 농도까지 질소산화물(NO_x), 일산화탄소(CO) 및 탄화수소(hydrocarbon)와 같은 오염물질을 검출할 수 있는 가능성을 보여준다. 그것들은 또한 호흡 분석을 위한 생물의학 분야와 같은 다른 응용분야에서도 사용될 수 있을 것이다.

[0003] 전위차 가스 센서는 여러 다른 방법으로 측정될 수 있고, 가스 혼합물에서 개별적인 가스 농도를 결정하는데 사용될 수 있거나, 다른 가스들이 없을 때 단일한 종들의 변화하는 농도인 출력 전압 신호(output voltage signal)를 가진다. 전극쌍을 이루는 두 전극의 전압차는 하나 또는 각 전극 변화에서 전위로써 모니터 될 수 있다.

[0004] 전위차 가스 센서는 가스 혼합물에서 개별적인 가스 농도를 결정하는데 사용될 수 있거나, 다른 가스들이 없을 때 단일한 종들의 변화하는 농도인 출력 전압 신호(output voltage signal)의 측정에 의해 사용될 수 있다.

[0005] p-type La₂CuO₄ (LCO)와 같은 반도체 금속 산화물 전극을 가지는 고체 전위차 가스 센서는 연소 배기가스에서 질소산화물과 같은 오염물질 가스 레벨을 모니터링 하기 위한 많은 가능성을 보여줬다. 그것들은 질소산화물의 ppm레벨과 농도에 민감하다. 그러나, 이 센서들의 감도 및 교차감도(cross-sensitivity)는 현재의 상업상의 이용에는 불충분하다. 이것의 주된 예가 질소산화물의 주요소인 일산화질소 및 이산화질소의 식별 불가능이다. 이러한 개별 가스들의 농도를 아는 것은 중요하다. 그러나, 대부분은 질소산화물 센서는 이 종들 중 어떤 것이 존재하는지 결정하거나 혼합된 가스 스트림(stream)에서 그것들의 명확한 농도를 결정할 수 없다. 사실상, 좋지 못한 선택성은 대부분의 고체 오염물질 센서를 저해한다(hinder). 연소 배기가스 및/또는 반응 부산물(reaction byproducts)을 모니터링하는 통용되는 가능한 장치들은 여러 방법에서 제한된다. 통용되는 장치들은 하나의 가스 종만 검출하거나 측정에 의해 가스 농도를 추론하기 위해 값비싼 전자 장치를 사용해서만이 다양한 종을 검출한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 통용되는 장치들은 디자인을 복잡하게 만들고/또는 비용이 상승하는 제조과정으로 복잡하게 만든 공기 기준(air reference)을 요구할 수도 있다.

[0007] 기준 전극(reference electrode)은 일반적으로 센서 전극의 변동하는 EMF를 기준 상태와 같은 변동하지 않는 EMF와 비교하는데 사용된다. 유사 기준(pseudo-reference)은 단일한 가스 환경에서 모든 다른 센서 전극들을

비교하는데 사용되는 전극이다. 그러나, 상기 유사 기준은 상기 센서 전극이 바뀌는 동시에 변동하는 EMF를 가지고 있다. 따라서, 상기 유사 기준은 실제로 실제의 기준 상태를 나타내지는 않는다. 본원에서 사용하는 용어 "가스 환경"은 "하나 이상의 가스를 포함하는 관심 환경"으로도 언급된다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 실시예들은 가스 센서 및 하나 또는 그 이상의 가스를 감지하는 방법과 관련되어 있으며, 구체적인 실시예들은 전위 가스 센서 및 하나 또는 그 이상의 가스를 감지하는 방법을 포함한다. 추가적인 실시예들은 전류 측정에 관한(amperometric)/또는 임피던스 가스 센서 및 하나 또는 그 이상의 가스를 감지하는 방법에 관련되어 있다. 하나의 실시예는 유사한 또는 다른 온도에서 유지되는 센서 전극 배열을 포함하며, 상기 장치의 감도 및 종 선택성은 센서 전극의 다른 쌍 사이에서 잘 조정될 수 있다. 특정의 실시예는 연소 배기가스 및/또는 반응 부산물을 모니터링하도록 가스 센서 배열을 포함한다. 본 장치의 하나의 실시예는 높은 온도에서 동작하며 거친 화학 환경을 견딜 수 있는 본 발명과 관련된다.
- [0009] 상기 장치의 실시예들은 단일 기관에서 만들어진다. 다른 실시예들에서, 여럿의 다른 단일 전극쌍 장치는 별도의 기관에서 생산될 수 있다. 상기 장치는 상기 전극들이 동일 평면상에(coplanar) 있는 것을 허용하여 제작비용이 계속해서 감소하도록 동일한 환경에서의 센서 전극을 포함할 수 있다. 상기 장치의 실시예들은 감도, 선택성 및 표면 온도 조절을 통한 단일 개입(interference)에서의 향상을 제공할 수 있다.
- [0010] 본 장치의 실시예들은 단일한 유사 기준을 가질 수 있다. 다른 실시예들은 서로 유사 기준으로 모든 전극을 사용할 수 있다. 상기 전극들은 전위차 신호로 측정될 수 있는 전극쌍을 만드는 것처럼 보일 수 있다. 전극쌍을 만드는 두 전극 사이의 전압차는 하나 또는 각각의 전극 차에서 상기 전위로 측정될 수 있다. 실시예들은 또한 하나의 기준으로 배터리, 다른 전력원 또는 자동차의 샤시에 의해서 제공되는 것과 같은 다른 고정된 전압을 가질 수 있다.
- [0011] 센서 전극은 백금 또는 금과 같은 금속, La_2CuO_4 또는 WO_3 등의 반도체 산화물과 같은 반도체 또는 단일하거나 다수의 가스 중에 감도를 보여주는 다른 물질일 수 있다. 일반적으로, 정해진 센서 전극 물질은 하나 또는 많은 다른 가스 종들에 EMF에서의 변동과 같이 변화하는 감도 및 선택성을 가질 것이다. 이것은 각 전극의 온도 및 전극쌍을 만든 전극들 사이의 온도차에 달려있다. 이것은 또한 농도 및 물질과 상호 작용을 하는 특정한 종의 화학적 속성에도 달려있을 것이다. 변동하는 감도 및/또는 선택성의 정도는 상기 물질과 그것의 속성, 가스 종의 존재 및 상기 온도에 달려있다. 각 전극이 하나 또는 그 이상의 전극쌍의 한 부분이기 때문에, 측정 가능한 신호의 숫자는 센서 전극의 실제 숫자보다 커질 수 있다.
- [0012] 전극의 실제 숫자보다 더 많은 신호의 존재는 장치에서 이점이 될 수 있다. 일반적으로, 수많은 신호에 대해 다수의 가스 종의 패턴인식(pattern recognition)이 더 쉬워진다. 상기 전극쌍의 전압 응답은 하나 또는 그 이상의 가스 종 농도에의 노출을 포함, 알려진 다양한 조건을 통해 측정될 수 있으며, 이러한 측정은 상기 센서가 눈금이 매겨지는 등의 알려지지 않은 가스 종 농도에의 노출 동안 행해진 측정을 해석하는데 사용될 수 있다. 그러므로, 전극의 총 숫자보다 많은 신호를 가지는 결과는 장치가 같은 또는 더 나은 선택성을 위해 더 적은 전극을 필요로 한다는 것을 의미한다. 결과적으로, 이것은 비용의 감소를 위한 더 작은 장치의 가능성을 의미한다.
- [0013] 상기 센서 배열의 디자인은 개별적인 장치로 또는 단일한 장치에 함께 있는 두 개의 다른 전극쌍 방법(scheme)을 포함할 수 있다. 하나의 방법은 열 또는 냉각 방식을 이용하여 같은 그리고/또는 다른 온도에서 유지될 수 있는 다수의 물질을 동시에 사용할 수 있다는 것이다. 장치는 또한 하나 또는 그 이상의 다른 온도에서 유지되는 상기 동일한 물질의 다수의 전극을 포함할 것이다.
- [0014] 상기 동일한 물질의 전극은 만약 미세구조(microstructure)(예를 들어, 알갱이의 사이즈 또는 표면의 거칠 정도), 사이즈, 형태 또는 두께와 같은 상기 전극의 다른 특징들이 다르다면 같은 온도에서 유지될 것이다. 또, 상기 가스 센서 배열은 응용에 따라 이러한 방법들 중 하나 또는 단일한 장치(또는 다수의 장치)에서 이 두 개의 방법을 다 사용할 것이다.
- [0015] 어떤 정해진 센서 전극 물질은 일반적으로 하나 이상의 가스 중에 민감하다. 이 감도는 온도 및 가스 종에 대해 달라진다. 그러므로, 만약 그것들이 전극쌍을 만드는 상기 전극 중 적어도 하나의 감도를 바꾸는 방향으로 변경된다면, 하나는 상기 동일한 물질의 두 개의 전극으로부터 신호를 측정할 수 있다. 정해진 전극 물질의 감도는 그것의 미세구조, 기하학적 구조(geometry), 온도 또는 상기 전극의 환경을 바람직한 방법으로 화학적(또

는 전기화학적) 반응으로 향상시키거나 변화되도록 바꾸는 다른 방법에서의 차이점에 의해 변경될 수 있다. 상기 동일한 변경은 유사하지 않은 물질로 구성된 측정 가능한 전극쌍을 생산하는데 사용될 것이다.

- [0016] 비용절감을 위해, 상기 장치는 단일 기관에서 만들어 질 수 있다. 또한, 상기 장치는 상기 전극들이 예를 들어 모두 상기 기관의 하나의 면 위에 있는 것과 같이 동일 평면상(coplanar) 있는 것을 허용하여 제작비용이 증가할 수 있는 복잡한 디자인을 피하는 것과 같은 환경에서 센서 전극을 포함 할 수 있다. 이러한 센서들의 상기 감도 및 선택성은 온도에 따라 달라진다. 그러므로, 이러한 장치의 온도는 만약 주위의 온도가 변하거나 상기 전극의 온도가 어떤 이유에 의해서 변하면 재빨리 변경되도록 제어되거나 변경될 수 있다.
- [0017] 관심 있는 하나 또는 그 이상의 가스 종을 모니터 할 수 있는 장치를 구현하기 위해서, 센서 전극 배열이 사용될 수 있다. 상기 배열 신호는 그 후 개별적인 종의 농도를 결정하도록 알고리즘에 들어가질 수 있다. 패턴 인식은 상기 개별적인 종의 농도를 결정하도록 구현될 수 있다. 선택성의 향상에 의해, 장치는 더 많은 신호를 가지지만 증가된 교차 감도를 가진 장치로써 같은 종을 효과적으로 검출하도록 더 적은 센서 전극을 가질 수 있다. 이것은 상기 장치를 단순화하고, 전력 소비와 상기 장치의 구성 비용을 감소시킬 수 있다.
- [0018] 히터는 하나 또는 그 이상의 상기 센서 전극의 온도를 제어하기 위해 본 발명에 사용될 수 있다. 이러한 히터는 상기 센서 전극의 온도를 변화시키기 위해 열을 생성하도록 구동될 수 있는 전류원을 통해 하나 또는 그 이상의 가열 요소(heating elements)를 가질 수 있다. 상기 가열 요소는 시간에 의한 감소나 거친 환경으로부터 그것을 지키는데 필요한 열과 화학 안정성을 가지고 있는, 어떤 전도성이 있거나(conducting) 저항력이 있는(resistive) 물질(예; 백금)을 사용할 수 있다. 상기 가열 요소는 저항기로 작동할 수 있다. 상기 열은 줄(Joule) 가열을 통해 혹은 상기 가열 요소를 통한 전자 전류를 지나서 생성된다. 상기 열은 시간에 의해서 곱해진(multiplied) 전류의 제곱(square)에 비례한다. 추가 실시에는 상기 센서 전극의 온도를 낮춰주는 냉각 장치(cooling apparatus)를 사용할 수 있다. 당업자에게 알려진 다양한 냉각 기술은 이 목적을 위해 본 발명의 실시예에 포함될 수 있다. 예를 들어, 가열 요소들의 배열은 저항 소자들을 포함할 수 있다. 저항 소자들은 백금으로 형성될 수 있다. 각각의 저항 소자는 센서 전극들의 배열 중 센서 전극들 중 하나의 센서 전극으로 전해질의 반대쪽 표면 위의 패턴에 배치될 수 있다. 각각의 저항 소자의 패턴은 C-형태의 패턴, 나선형의 패턴 또는 구불구불한 패턴을 포함할 수 있다. 또한, 예를 들어, 히터는 적어도 두 개의 센서 전극들 중 하나 이상의 센서 전극들을 복사 가열할 수 있다. 히터는 적어도 두 개의 센서 전극들 중 하나 이상의 센서 전극들을 전도 가열할 수 있다.
- [0019] 본 장치의 실시예의 온도 조절은 여러 방법으로 충족될 수 있다. 최소의 변동에 대한 온도의 정확한 조절은 안정적인 센서 신호를 달성하는데 유용하다. 그러므로, 열 모델링은 상기 장치를 위해 온도 분포(temperature profile)를 디자인하는 방법을 제공할 수 있다. 이 정보는 상기 배열의 표면에 개별적인 전극을 어디에 위치시킬지나 가스 흐름 속도(gas flow velocities)를 변화시키는데 있어 어떻게 상기 온도 분포를 변화시킬지 결정할 때 사용될 수 있다.
- [0020] 표면 온도 측정은 어려울 수도 있다. 상기 센서 전극의 온도에 대한 지식은 상기 장치 수행을 향상시킬 수 있다. 몇몇 금속, 반도체 또는 다른 물질의 저항은 다양한 수학적 모델에 의해서 예측될 수 있는 방법으로 온도와 함께 변할 것이다. 상기 데이터가 모델에 꼭 맞은 후에, 소프트웨어는 상기 모델로부터 계수(coefficients)를 사용하는 센서 동작 및 상기 온도 센서 요소의 저항 측정 동안 상기 표면 온도를 쉽게 산출할 수 있다. 구체적인 실시예에서, 저항 측정 또는 기술을 결정하는 다른 온도는 상기 센서 전극의 온도를 위한 값을 제공하기 위해 예를 들어 상기 가스 센서 측정 전이나 후에 상기 센서 전극에 적용될 수 있다. 추가로, 검출 방법으로써 전압(예; 열전지) 또는 정전용량에 있어서의 변화를 이용하는 온도 센서는 또한 상기 장치에 통합될 것이다.
- [0021] 가열 요소는 다른 대상을 가열하는 동시에 온도 센서로 사용될 수 있다. 만약 상기 히터의 저항이 예를 들어 4선법(four-wire method)을 사용하여 정확히 결정될 수 있다면, 상기 가열 요소의 온도 그리고 상기 센서 전극의 온도는 산출될 수 있다. 일반적으로 전압으로 증가된 저항은 줄 가열 때문에 상기 히터에 공급된다. 이것은 전압 또는 전류 측정에 큰 영향을 주지는 않는다. 즉, 상기 측정은 회로에서의 실제 전류 및 상기 히터를 가로지르는 전압 강하(voltage drop)를 나타낸다. 그러므로 상기 히터의 측정된 저항 및 온도는 실제의 값을 나타낸다.
- [0022] 상기 가열 요소 형태는 어떤 정해진 센서 전극의 온도라도 반드시 균일하게 될 수 있도록 디자인 되거나, 필요하다면 상기 온도가 의도적으로 균일하지 않게 디자인 될 수도 있다. 상기 가열 요소는 상기 장치 도처에 바람직한 열 분포를 달성하기 위해 C, 나선형, 구불구불한 형태, 또는 다른 유용한 패턴일 것이다. 상기 가열 요소

는 전압에 적용되거나 전류에 적용되는 것에 의해 제어될 수 있다. 선택된 방법은 응용에 달려있다. 자동차에서 예를 들면, 전력원과 같은 것이 상기 자동차의 배터리가 될 것이다. 상기 가열 요소는 그러므로, 전압 제어될 수 있을 것이다.

- [0023] 단일 가열 요소 (또는 온도 센서나 냉각 요소) 또는 다수의 가열 요소 (또는 온도 센서나 냉각 요소)는 어떤 정해진 센서 전극의 온도라도 제어하는데 사용될 것이다.
- [0024] 가열 요소 (또는 온도 센서 나 냉각 요소)는 상기 센서 전극 및 하나 또는 그 이상의 열절연(insulating) 또는 열전도(conducting)층에 의한 고체 전해질로부터 분리된 개별적 또는 다수의 센서 전극 하에 있을 것이고, 적당하게 나란히 놓일(aligned) 것이다.
- [0025] 상기 가열 요소 (또는 온도 센서 나 냉각 요소)는 상기 기관 또는 다른 층들의 기하학적 구조 또는 그것들 사이의 빈 공간에 의한 열절연 또는 열전도층에 의해 서로 분리될 것이다.
- [0026] 상기 가열 요소 (또는 온도 센서 나 냉각 요소)는 상기 장치의 다른 지역으로부터의 열격리(thermal isolation)를 위한 공간(cavities) 속에 있을 것이다(suspended).
- [0027] 상기 가열 요소 (또는 온도 센서 나 냉각 요소)는 또한 열절연 또는 열전도층에 의해서 완전하게 덮이고, 상기 장치 층 중 하나에 존재할 것이다.
- [0028] 백금은 상기 가열 요소, 온도 센서 및/또는 냉각 요소의 제조를 위해 선택될 것이다. 백금은 내구성 및 화학, 열 안정성 때문에 고온의 저항온도 장치(resistance-temperature-device)(RTD)의 산업 기준 및 가스 센서에서의 가열 요소로 될 수 있다. 그러나, 다른 물질들은 이러한 장치에서 히터로서 사용될 것이다. 또한, 다른 물질들은 상기 온도 센서 또는 냉각 요소에 사용될 것이다.
- [0029] 또한, 이러한 장치들에의 온도 제어 결함과 함께, 전극 중독(poisoning) 또는, 시간이 흐르면서 센서 수행에 변화 및 상기 장치의 완전한 실패를 야기하는 정해진 가스 및 농도에 상기 장치를 노출시키기 위한 반복적인 방법에 응답하지 못하게 하는 다른 현상들(phenomena)은 서로 바꿀 수 있다(reverse).
- [0030] 본 발명의 실시예들은 하나 이상의 가스 종의 선택성을 향상시킬 수 있으며/또는 하나 이상의 감도를 향상시킬 수 있다. 전극쌍을 가진 단일의 장치는 감도 및 선택성 둘 다를 향상시킬 수 있다.
- [0031] 도 1 및 2에서 보이는 상기 장치는 통합된 백금을 가지는 센서 배열 및 작은 사이즈와 낮은 전력소비를 위해 제작된 온도 센서를 포함한다. 상기 배열은 두 개의 (반도체) La_2CuO_4 (LCO) 전극(1, 3) 및 백금(Pt) 기준 전극(2)을 직사각형의, 테이프 캐스트(taping-cast) 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-Stabilized-Zirconia)(YSZ) 기관(4)의 같은 면에서 포함한다. 다른 실시예에서, 모든 세 개의 전극은 LCO와 같은 하나의 물질이 될 수 있거나 각 전극은 다른 물질이 될 수 있다. 백금 저항 요소는 상기 센서 전극의 온도를 제어하고 모니터 하도록 히터(5) 및/또는 온도 센서(5,6,7)로 사용될 수 있다. 유한 요소 모델링(finite element modeling)은 상기 배열 내에서의 온도 분포를 예측하는데 사용되었다. 상기 배열은 그 후 다른 두 개의 전극들과 관련하여 LCO 전극(1)을 더 뜨겁게 유지하도록 디자인되었다. 센서 전극을 가진 가스 센서 배열이 다른 온도에서 유지되는 것이 입증된 이 장치로부터의 결과는 NO 및 NO_2 농도를 선택적으로 결정할 수 있는 장치를 생산한다(yield). 이러한 가스들의 상기 개별적인 농도는 동작 중 산출될 수 있다. 센서 전극 사이의 다른 센서 전극 물질 및/또는 다른 온도차는 다른 가스들의 검출 및/또는 다른 가스들의 농도의 결정에 사용될 수 있다.
- [0032] 도 7-8에 따르면, YSZ(12)을 기초로 한 다른 가스 센서 배열은 두 개의 LCO 센서 전극 및 두 개의 백금 기준 전극을 포함한다. 상기 외부의 LCO(11) 및 백금(8) 전극이 주변 온도와 비슷하게 남아있는 동안 상기 내부의 LCO(9) 및 백금(10) 전극은 가열된다. (13, 16)이 단지 온도를 측정하기 위해서만 사용되는 반면 백금 요소(14, 15)는 가열하고 온도를 측정하는데 사용된다. 이 장치는 전극의 다수의 쌍 사이에서의 잠재적 차이를 측정하는 능력을 제공한다. 다른 실시예에서, 상기 가열 요소 및/또는 온도 센서 요소는 상기 센서 전극으로 상기 기관의 같은 표면에 위치될 수 있으며, 기관으로부터 분리될 수 있다.
- [0033] 특정한 전극 온도에서의 변화 추이로부터, 상기 감도(가스 농도에서의 십진(decade) 변동당 신호에서의 mV 변동)를 나타내는 도 9-10에서의 플롯(plots)의 기울기(slopes) (및 다른 전극쌍을 위한 유사한 센서 응답 플롯)는 도 11-16의 감도 플롯을 만드는데 사용되었다. 각 라인은 다른 히터 설정치(setpoint)를 나타내어, 결과적으로 보여지는 것처럼 전극 사이의 별개의 온도차(|dT|)를 나타낸다. 이것은 네 개의 센서 전극으로부터 여섯 개의 신호 각각에 반복된다. 상기 추이 플롯에서, |dT|가 0인 경우는 상기 히터가 동작되고 있지 않은

때의 측정치를 나타낸다.

- [0034] 도 17A는 동작 중 도 7-8의 상기 센서 배열에서의 온도 변화의 윤곽(contour) 플롯트를 보여준다. 상기 플롯트의 각 윤곽은 상기 장치 내의 정해진 온도를 나타낸다. 상기 장치의 중간을 통한 온도 분포는 도 17B에서 보여질 수 있다. 도 7-8의 상기 센서 배열은 손으로 만들어 졌으며, 그러므로 그 결과가 반드시 이상적인 것은 아니다. 그러므로, 각 전극은, 같은 물질로 만들어졌더라도, 서로 약간씩 차이가 있었다. 상기 전극쌍이 같은 물질로 만들어지고, 상기 히터가 동작되고 있지 않을 때, 상기 감도는 0이 되어야 한다. 하지만, 상기 플롯트에서 언급한 것처럼, 상기 감도는 실제로 0이 아니다.
- [0035] 또한, 도 9-16의 상기 플롯트는 여섯 개의 독특한 신호를 만드는 각각의 전극쌍을 보여주도록 접촉된다. 상기 플롯트에서, 도 7-8의 전극(8, 9, 10, 11)은 백금(1), LCO(2), 백금(3) 및 LCO(4)로 각각 디자인된다. 특정한 설정치에서, 비가열 전극은 이 배열의 특정 디자인 때문에 온도를 약간 상승시키기 시작한다. 이것은 상기 비가열 전극을 가열 전극으로부터 이동하거나, 열절연벽(thermal insulation barrier)을 생성하는 등의 디자인의 작은 차이로 매우 쉽게 정정될 수 있다. 이 장치는 상기 히터 디자인 및 히터에 관련된 전극의 레이아웃, 그리고 서로 변화와 함께 향상될 수 있다. 또한, 상기 히터는 서로 다르게 배열될 수 있다. 열물당은 온도 균일성 관련 장치 수행에서 예상하는 것을 결정하는데 도움을 준다.
- [0036] 상기 LCO(4)-LCO(2) 및 백금(3)-백금(1) 전극쌍으로부터의 신호를 보여주는 도 11-12에 따르면, 상기 전극쌍의 감도는 그것들 사이의 온도차가 증가함에 따라 변동된다. LCO(4)-LCO(2)에 있어서, 상기 가열 전극, LCO(2)의 온도가 상승함에 따라 상기 NO 감도가 상당히 증가한다. 사실상, 상기 전극 사이에 온도차가 존재하지 않을 때, 처음 감도의 거의 10배의 증가가 있다. 상기 히터의 설정치가 증가함에 따라, 상기 NO₂ 감도는 거의 0으로 감소한다. 나중 설정치에서의 감도에 있어서 약간의 증가가 있겠지만, 적어도 설정치의 작은 범위 이상, 이 전극쌍은 NO₂에 민감하지 않다. 그러므로, 이 전극쌍은 단지 NO에의 감도를 보여주며, NO 선택적이어야 한다. 백금(3)-백금(1)로부터의 상기 신호는 상기 같은 물질의 개별적인 전극의 온도를 바꾸는 것에 의해 보여주며, 상기 감도는 변경될 수 있다.
- [0037] 상기 LCO(2)-백금(3) 및 LCO(4)-백금(1) 전극쌍으로부터의 상기 신호를 보여주는 도 13 및 14에 따르면, 상기 전극쌍의 감도는 그것들 사이의 온도차가 증가함에 따라 변동된다. LCO(2)-백금(3)에 있어서, 상기 전극쌍은 NO에 효과적으로 민감하지 않게 되었다. 그러나, 상기 NO₂ 감도는 더 양성(positive)이 되며, 상기 전극 사이의 온도차가 증가함에 따라 음성 응답(negative response)으로부터 양성 응답(positive response)으로 변경한다. 그러므로, 이 전극쌍은 NO₂에 선택적이다. LCO(4)-백금(1)에 있어서, 상기 NO 감도는 상기 신호가 히터 없이 동작하는 레벨에 거의 고정되게 남는다. 이것은 개별적인 전극의 온도의 변화에 의해 보여지며, 상기 감도는 다른 물질의 전극을 위해 변경될 수 있다.
- [0038] 상기 LCO(4)-백금(3) 및 LCO(2)-백금(1) 전극쌍으로부터의 상기 신호를 보여주는 도 15 및 16에 따르면, 상기 전극쌍의 감도는 그것들 사이의 온도차가 증가함에 따라 변동된다. LCO(4)-백금(3)에 있어서, NO에의 상기 감도는 상기 전극 사이의 온도차 없는 조건에 관해서 거의 두 배가 된다. 또한, NO₂에의 감도는 더 양성이 되며, 상기 전극 사이의 온도차가 증가함에 따라 음성 응답으로부터 양성 응답으로 된다. 이것은 상기 두 전극 사이의 어떤 온도차에서는 상기 NO₂ 감도가 0으로 가야 한다는 것을 나타낸다. LCO(2)-백금(1)에 있어서, 상기 NO₂ 감도는 상기 전극 사이의 온도차가 증가함에 따라, 점점 더 음성이 된다. 이것은 NO 및 NO₂ 사이의 감도에 있어서의 큰 차이가 전극쌍을 구성하는 전극의 다른 온도를 가지는 것에 의해 가능하다는 것을 보여준다.
- [0039] 도 18에서 21은 가능한 다양한 추가 센서 실시예를 보여준다. 도 18A는 도 1, 2 및 도 7, 8에서 보여진 것과 유사한 장치의 횡단도(cross-section)를 나타낸다. 이 실시예에서, 전해질(17)은 아직도 (서로 같거나 다를 수 있는) 센서 전극(18)과 연결된다. 그러나, (히터 및/또는 온도 센서로 사용된) 백금 요소(19)는 지지 물질(support material)(20)의 위에 존재한다. 상기 지지체는 전해질층(17)과 같을 수도 있고 다를 수도 있는 전기 절연체 또는 전해질이 될 수도 있다. 상기 전해질(17) (및 부착된 센서 전극(18))은 상기 백금 요소(19)를 덮고, 상기 지지체(20)에 놓여있다. 도 18B에서 보이는 실시예는 지지체(23)의 위에 있는 전해질층(22)과 연결되어 있는 센서 전극(21)과 함께 도 18A에서 보여지는 것과 유사하다. 주요한 차이점은 상기 백금 요소(24)가 현재 상기 지지체(23)에 내장되어(embedded) 있는 것이다. 도 18C에서, 상기 장치는 위에 센서 전극(26) 및 전해질(27)을 가지는 지지 물질(25)를 포함한다. 상기 전해질층(27)은 지지체(25)와 접촉하여 있다. 백금 요소(28)는 지지체(25)의 배면에 존재한다. 도 18D는 (같은 또는 다른) 센서 전극(30)으로 구성된 하나 (또는 그

이상의) 전극쌍을 위한 하나의 전해질층(29)을 포함한다. 또한 센서 전극(30)을 가지는 다른 전해질층(31)은 전해질(29)로부터 분리되어 존재한다. 전해질층(29, 31)은 둘 다 지지체(32)의 상면에 존재한다. 배면의 백금 요소(33)는 또한 지지체 위에 존재한다. 이 배치의 다수의 조합이 가능하다.

[0040] 도 19는 면에 내장된 백금 요소(36)를 가지는 전해질(35)의 한 면 위에 (같거나 다른) 센서 전극(34)을 가지는 실시예의 횡단도를 보여준다. 전해질(36)의 다른 쪽 면에는 추가적인 (같거나 다른) 센서 전극(37)이 있다. 전극쌍은 센서 전극(34, 37)의 어떤 조합으로 만들어 질 수 있다. 상기 장치의 다른 쪽에 센서 전극을 갖는 것은 각 센서 전극 주변에 있는 기체환경의 분리를 초래하고, 특정한 상황에서 센서 전극을 갖는 것은 혼선의 감소 및 향상된 선택성을 가져온다.

[0041] 도 20은 상기 장치의 중간에 있는 중공 챔버(hollow chamber)를 가지는 실시예의 횡단도이다. 도 19의 실시예에서 사용된 것과 유사한 방식에서, 이 챔버는 상기 센서 전극의 환경을 분리하는 기능을 하고, 기준으로 알려진 농도의 분리된 가스 스트림을 제공하도록 사용될 수 있다. 상기 장치는 외부에 있는 (같거나 다른) 센서 전극(38) 및 중공 공간의 내부에 있는 (같거나 다른) 센서 전극(39)을 포함하고, 전해질(40)에 부착된다. 백금 요소(41)는 상기 챔버의 내부 (또는 외부)에 존재하며, 또한 전해질(40)에 부착될 수 있을 것이다. 가열 또는 온도 감지를 위한 추가적인 백금 요소는 상기 장치의 다양한 위치에 배치될 수 있을 것이다.

[0042] 도 21A 및 21B는 상기 기관과 관련된 상기 전극 배치가 도 1, 2 및 도 7, 8에서 보이는 것과 다른 실시예의 평면도를 보여준다. 도 21A는 전해질 및/또는 구조적 지지체(43)에 맨 위의 (같거나 다른) 센서 전극(42)을 가진 실시예를 보여준다. 다른 실시예들과 비교하여, 상기 센서 전극(42)은 상기 전해질 (지지체)(43)의 상면에서 서로 엇갈리며 분리된다. 도 21B는 상기 센서 전극(44)이 도 21A에 보여지는 상기 실시예보다는 상기 전해질 및/또는 지지체(45) 및 가스 유량 방향 관련 다른 방식으로 맞춰지는(oriented) 실시예를 보여준다. 다른 실시예에서 보여지는 것들과 같은 다양한 배치 및 특징은 (히터 및/또는 온도 센서로 사용되는) 백금 요소, 다른 온도 센서 또는 냉각 요소에 사용된다.

[0043] 도 22에서 31은 본 발명의 실시예에 따른 방법 및/또는 장치를 사용하는 것을 보여주는 도 7 및 8의 상기 장치로부터의 신호를 나타내며, 센서 배열은 개별 전극의 상기 온도가 변함에 따라 특정 가스 종에 선택적으로 만들어 질 수 있다. 전극과 각 전극의 절대 온도 사이의 상기 온도차는 센서 수행에 중요하다. 상기 LCO(4)-LCO(2) 신호가 도 26에서 31에서 보여지는 반면, 도 22에서 25는 LCO(2)-백금(1)에 있어서의 상기 질소산화물 가스 혼합 결과를 보여준다.

[0044] 도 22는 0ppm의 NO(실선) 및 200 ppm의 NO(점선)의 가스 혼합 조건에서의 NO₂ 가스 노출에 응답하는 LCO(2)-백금(1) 센서를 나타낸다. 상기 플롯의 횡축(x-axis)은 긴 스케일(scale)을 가진다. 정사각형, 원, 다이아몬드 기호들은 총 전력 0, ~13, 및 ~54 mW가 전극 사이에 큰 전력차(dT)를 초래하는 상기 백금 가열요소에 전달되는 조건을 나타낸다. 볼 수 있듯이, NO₂에의 상기 감도(가스 농도에서의 십진(decade) 변동당 신호에서의 mV 변동)를 나타내는 라인들의 각 세트의 기울기는 히터 전력 지원과 함께 증가한다. 덧붙여서, 상기 감도는 대부분 NO₂ 노출 동안 NO의 추가에 의해 변경되지 않는다. 도 23은 0ppm의 NO₂(고체 라인) 및 200ppm의 NO₂(대시 라인)의 NO 가스 노출에 대한 상기 센서 응답을 보여준다. 상기 플롯의 횡축은 긴 스케일을 가진다. 도 23에서 보이는 것처럼, NO에의 상기 감도는 상기 히터들에의 전력이 증가함에 따라 감소한다. 200ppm의 NO₂가 상기 가스 혼합물에 추가될 때, 이 도면에 나타난 것처럼, 각 히터 설정치는 NO₂감도에서의 대략적인 시프트(shift)이다. 상기 시프트는 도 22에 보이는 것과 같이 NO₂에의 큰 (음성) 응답을 고려할 때 예상되는 것처럼 모두 음성이다. 상기 가열 전력이 증가함에 따라, 상기 시프트는 조사된 NO 농도의 전체 범위에상으로 더 균일하게 된다. 낮은 가열 전력에서, 상기 시프트는 (상기 감도가 200ppm의 NO₂의 추가와 함께 감소하는 것과 같이) 더 높은 NO 농도를 위해 더 중요해진다. 상기 히터의 사용 없이, 상기 센서 응답에서의 상기 시프트는 상기 총 NO 농도 범위를 따라 0.18에서 1.3 mV이다. 13mV의 가열 전력을 위해, 상기 시프트는 3.2 와 3.7 mW 사이에 있다. 54mW에서, 상기 가열 전력은 곡선(curve)이 수평이 되는 정도까지 상기 NO 응답을 감소시키기에 충분하다. 200ppm의 NO₂가 반입될 때, 상기 곡선은 곡선으로 남아있지만, 6.8 mV까지 더 음성 값으로 이동한다.

[0045] 도 24는 0ppm의 NO에 있어 도 22와 같은 조건을 가진 상기 NO₂ 센서 응답을 보여준다. 그러나, 상기 횡축은 직선(linear) 스케일을 가지고 있고, 이 플롯은 0ppm의 NO₂의 조건에 있어서의 데이터 포인트를 포함한다. 또한 도 24에 나타난 것처럼, 0ppm의 NO₂의 기준치(baseline) 및 200ppm의 NO₂ 가스 스텝 사이의 측정된 전압차에

있어서의 차이이다. 도 23에서의 NO에 있어서의 결과(0ppm 및 200ppm 의 NO₂)가 0ppm의 NO₂의 기준치 (baseline) 및 200ppm의 NO₂ 가스 스텝 사이의 전압에 있어서의 변화와 비교 될 때(도 24), 증가된 가열 전력과 함께 NO₂ 감도의 향상이 명백하다. 상기 히터의 사용 없이, NO가 또한 상기 가스 혼합물에 존재할 때 이 두 개의 조건 사이에 0.18 에서 1.3mV의 시프트가 있는 반면(도 23), 0ppm으로부터 200ppm으로의 NO₂ 변화는 3.5mV의 전압의 변화를 발생한다(도 24). 측정된 실제 전압은 예상되었던 것과 다르기 때문에, 이 차이는 가스 혼합물에서 NO 및/또는 NO₂ 가스 농도를 결정하려고 할 때 신중히 생각될 수 있다. 작은 양의 전력이 상기 히터에 전달될 때 (~13mW), 5 mV의 전압에서의 상기 예상된 변화(도24)와 NO 및 NO₂ 가 존재할 때 보이는 3.2에서 3.7mV의 실제적인 변화(도 23)를 비교해볼 때 입증되듯이 상기 상황은 약간 향상한다. 상기에서 언급했듯이, 54mW의 전력을 전달하는 가열 설정치는 증가된 NO₂ 감도(도 22)및 NO 감도의 완전한 제거(도 23의 수평인 곡선)를 초래한다. 또한, 0ppm 및 200ppm 의 NO₂ 조건 사이의 상기 예상된 전압 변화는 6.5mV이다(도 24). 이것은 측정이 또한 0ppm 및 200ppm의 NO₂ 가 있는 데서 만들어질 때, NO 가스 노출 동안의 상기 시프트(6.8 mV)와 거의 정확하게 일치한다. NO 및 NO₂의 가스 혼합물은 NO₂ 변화에의 상기 예상된 전압 변화에 영향을 미치지 않고, 상기 가스 센서 배열은 상기 가스 혼합물에 존재하는 NO₂ 가스의 실제 농도를 정확히 나타내는데 사용될 수 있다. 같은 원리를 사용해, 상기 센서 배열은 NO, NO₂, NH₃, CO, CO₂ 및 탄화수소와 같은 가스의 향상된 감도를 가지도록 만들어질 수 있다.

[0046]

도 25는 나타나 있는 것처럼, NO(0 및 200ppm의 NO₂) 및 NO₂(0 및 200ppm의 NO)의 가스 혼합물 조건을 가지는 도 7 및 8에서의 실시예의 LCO(2)- 백금(1) 신호를 위한 총 가열 전력 대 감도의 플롯트를 보여준다. NO₂ 와 함께 그리고 NO₂ 없이 NO에의 상기 감도는 상기 가열 전력이 상승함에 따라, 0 mV/십진 ppm의 NO로 감소한다. 이 현상이 발생함에 따라, 200ppm의 NO₂가 상기 가스 혼합물에 반입될 때 보여지는 감도의 변화에서의 감소도 또한 있다. NO₂ 와 함께 그리고 NO₂ 없이 NO에의 상기 감도는 상기 가열 전력이 상승함에 따라, 0 mV/십진 ppm의 NO로 감소한다. 상기 가열 전력이 상승함에 따라, NO와 함께 그리고 NO 없이 NO₂에의 상기 감도는 거의 2인자 (factor)만큼 증가한다. 0ppm 및 200ppm의 NO를 가지는 NO₂에의 상기 감도는 가열 전력의 같은 범위를 넘어 거의 변하지 않은 채 남아있다. 또한, (가열 전력의 54 mW와 함께 얻어지는) 최대의 dT에서 이 전극쌍을 작동하는 것에 의해, NO에의 교차 감도가 제거 되기 때문에 (0 또는 음성이 됨), NO₂에의 높은 감도 및 선택성을 가지는 센서가 획득된다. 전에 언급되었듯이, 이러한 감도의 변화 및 NO 및 NO₂의 가스 혼합물의 노출과 함께 관찰된 상기 전압 변화를 고려 할 때, 전체적인 센서 배열 수행은 본 방법의 실시예를 사용하여 향상될 수 있음이 명백하다.

[0047]

도 26에서 28은 NO 및 NO₂가 함께 가스 혼합물에 존재 할 때, 도 7 및 8의 실시예의 상기 LCO(4)-LCO(2) 전극쌍이 어떻게 총 질소산화물 농도를 검출하는데 사용될 수 있는지를 보여준다. 0ppm의 NO(고체 라인) 및 200 ppm의 NO(대시 라인)의 가스 혼합 조건에서의 NO₂ 가스 노출에의 상기 LCO(4)-LCO(2) 응답은 나타나있는 총 가열 전력 0, 13 및 54 mW로 도 26에서 보여진다. 같은 총 가열전력에 있어서, 도 27은 0ppm의 NO₂ (고체 라인) 및 200ppm의 NO₂(대시 라인)의 가스 혼합 조건에서의 NO 가스 노출에의 응답을 보여준다. 도 26 및 27에 따르면, NO₂ (0 및 200ppm 의 NO) 가스 혼합물에서의 상기 응답은 항상 양성 응답을 보여준다. NO에 필수적으로 감도가 있지는 않은, 상기 히터가 사용되지 않을 때 (0mW의 총 가열전력)를 제외하고는 NO(0 및 200ppm 의 NO₂) 가스 혼합물에도 같다. 또한, LCO(4)-LCO(2) 신호에서의 상기 시프트는 도 26과 같이 NO가 NO₂ 가스 스텝에 반입될 때 및 도 27과 같이 NO₂ 가 NO 가스 스텝에 추가될 때 항상 양성이다. 도 26 및 27 둘 다의 경우에 응답하는 시프트가 있을 때, 상기 기울기는 더 좋은 총 가열 전력 세팅에서도 비교적 변함없이 남아있다. 이것은 도 28에서 감도의 플롯트(0 mV/십진 ppm의 NO 또는 NO₂) 대 NO(0 및 200ppm 의 NO₂) 및 NO₂ (0 및 200ppm 의 NO)에의 총 가열전력을 보여준다. 또한, NO 및 NO₂ 둘 다의 상기 감도는 LCO(2) 전극의 온도가 증가함에 따라 총 가열전력의 증가와 함께 증가한다. NO 및 NO₂ 농도의 각 결합물을 위해 특별한 전압차가 발생된다. 이것은 상기 센서 응답 대 0mW, 13mW, 및 54mW 각각의 가스 혼합물에서의 총 ppm 질소산화물을 보여주는 도 29에서 31

에 나타나있다. 상기 히터가 사용되지 않는 경우 (도 29), 상기 LCO(4)-LCO(2) 신호는 NO에 민감하지 않고 NO₂에 감도를 가진다. 그러므로, 이러한 조건하에서, 상기 LCO(4)-LCO(2) 전극쌍은 NO₂에 선택적이다. 그러나, 도 29에서 31에서 입증되듯이, 상기 가열된 LCO(2) 전극의 온도가 증가하면 (상기 가열 전력이 공급될 때), 상기 신호가 NO₂에 민감하게 남아있는 동안 NO에 민감하게 됨에 따라 상기 총 질소산화물 측정이 가능해진다. 도 30 및 31을 비교하면, 상기 가열 전력이 더 증가함에 따라, NO 및 NO₂에의 상기 감도는 심지어 더 증가한다. 또한, NO(0 및 200ppm의 NO₂) 및 NO₂(0 및 200ppm의 NO)를 포함한 상기 가스 혼합물 측정 사이에는 겹침이 있다. 예를 들어, 400ppm의 총 질소산화물 농도에서 (200ppm의 NO 및 200ppm의 NO₂), 상기 센서 응답은 상기 측정이 고정된 NO 농도를 가진 NO₂의 동적인 가스 스텝에서 만들어지거나 그 반대로 되는 것과 상관없이 정확히 같다. 요약하면, 적어도 하나의 센서 전극의 온도를 다른 것과 바꾸는 것에 의해, 상기 전극쌍을 구성하는 각 전극을 위해 같은 물질을 사용할 때라도 NO 및 NO₂의 가스 혼합물에서의 총 질소산화물을 측정하는 것이 가능해진다.

[0048]

도 22에서 31에서 보이는 것과 같이, 도 7 및 8의 실시예 및 유사한 센서 배열은 NO 및 NO₂의 개별적인 농도를 측정할 수 있다. 이것은 상기 LCO(2) 전극이 가까이에서 가열될 때, 상기 LCO(2)-백금(1) 전극쌍이 질소산화물 가스 혼합물에서의 NO 이상의 NO₂를 선택적으로 검출할 수 있기 때문에 가능하다. 덧붙여서, 같은 물질이지만 다른 온도를 가진 두 개의 센서 전극을 구성하는 LCO(4)-LCO(2) 전극쌍은 총 질소산화물을 검출할 수 있다. NO의 농도는 상기 검출된 질소산화물 농도로부터 상기 검출된 NO₂ 농도를 빼는 것에 의해서 계산된다. 이 방법은 간접적이지만, 유사한 또는 다른 온도의 전극쌍을 구성하는 개별적인 전극을 가까이에서 가열하는 같은 방법을 사용하는 것이 가능하며, 전극쌍은 도 9에서 16에서 나타난 것처럼 NO, NO₂, (또는 CO, CO₂, 암모니아 및 다른 가스들)의 선택적인 검출을 제공할 수 있다.

일 실시예에 따르면, 적어도 두 개의 센서 전극들은 기관의 표면 위에 배치되고, 기관은 상기 전해질을 포함할 수 있다.

일 실시예에 따르면, 측정된 EMF 신호들 중 제1 EMF 신호는 제1 가스가 상기 관심 환경에 존재하는지 여부를 나타낼 수 있다.

일 실시예에 따르면, 히터는 대응하는 하나 이상의 가열 요소를 포함하고, 대응하는 하나 이상의 가열 요소가 하나 이상의 가열 요소를 통하여 통과될 때 하나 이상의 가열 요소는 적어도 두 개의 센서 전극들 중 하나 이상의 센서 전극들을 가열하는 열을 발생시킬 수 있다.

일 실시예에 따르면, 레퍼런스 전극은 적어도 두 개의 센서 전극들 중 하나 이상의 센서 전극들과 다른 형태를 구비할 수 있다.

일 실시예에 따르면, 레퍼런스 전극은 적어도 두 개의 센서 전극들 중 하나 이상의 센서 전극들과 다른 온도에 있을 수 있다.

일 실시예에 따르면, 레퍼런스 전극은 적어도 두 개의 센서 전극들 중 하나 이상의 센서 전극들과 다른 물질로 만들어질 수 있다.

일 실시예에 따르면, 레퍼런스 전극은 적어도 두 개의 센서 전극들 중 하나 이상의 센서 전극들과 다른 미세구조를 포함할 수 있다.

일 실시예에 따르면, 동일한 물질로 형성되고 동일한 온도에서 유지되는 센서 전극들은 다른 미세구조들, 다른 사이즈들 또는 다른 두께들을 구비하는 하나 이상의 센서 전극들을 포함할 수 있다.

일 실시예에 따르면, 다른 온도에서 유지되고 다른 미세구조, 다른 사이즈 및/또는 다른 두께를 구비하는 센서 전극들의 배열 중 어느 두 개의 센서 전극들은 전극-쌍으로 기능할 수 있다.

일 실시예에 따르면, 다른 물질로 형성되고/형성되거나 다른 온도에서 유지되는 센서 전극들의 배열 중 어느 두 개의 센서 전극들은 전극-쌍으로 기능할 수 있다.

일 실시예에 따르면, 동일한 물질로 형성되고 동일한 온도에서 유지되는 센서 전극들은 다른 미세구조들, 다른 사이즈들 또는 다른 두께들을 구비하는 하나 이상의 센서 전극들을 포함할 수 있다.

일 실시예에 따르면, 다른 물질로 형성되고 다른 온도에서 유지되고 다른 미세구조, 다른 사이즈 및/또는 다른 두께를 구비하는 센서 전극들의 배열 중 어느 두 개의 센서 전극들은 전극-쌍으로 기능할 수 있다.

발명의 효과

[0049] 본 명세서 내에 포함되어 있음.

도면의 간단한 설명

[0050] 도 1은 본 발명에 따른 장치의 특정 실시예를 보여준다.

도 2는 도 1의 상기 실시예의 횡단면도를 보여준다.

도 3은 세 개의 센서 전극으로부터의 비가열 LCO 전극 대 비가열 백금 전극에 있어서의 센서 응답 대 NO₂의 농도를 보여준다.

도 4는 세 개의 센서 전극으로부터의 가열된 LCO 전극 대 비가열 백금 전극에 있어서의 센서 응답 대 NO의 농도를 보여준다.

도 5는 세 개의 센서 전극으로부터의 가열된 LCO 전극 대 비가열 백금 전극에 있어서의 센서 응답 대 NO의 농도를 보여준다.

도 6은 세 개의 센서 전극으로부터의 비가열 LCO 전극 대 비가열 백금 전극에 있어서의 센서 응답 대 NO의 농도를 보여준다.

도 7은 본 발명의 추가 실시예를 보여준다.

도 8은 도 7의 상기 실시예의 횡단면도를 보여준다.

도 9는 온도차 상승 결과를 보여주는, 비가열 LCO 센서 전극 및 가열된 백금 센서 전극, LCO(4)-백금(3)을 가지는 전극쌍에 있어서의 센서 응답 대 NO의 농도를 보여준다.

도 10은 온도 상승 결과를 보여주는, 비가열 LCO 센서 전극 및 가열된 백금 센서 전극, LCO(4)-백금(3)을 가지는 전극쌍에 있어서의 센서 응답 대 NO₂의 농도를 보여준다.

도 11은 NO 가스 농도의 변화에 응하는 도 7 및 8의 실시예의 LCO(4)-LCO(2) 및 백금(3)-백금(1) 전극쌍으로부터의 신호 결과를 보여준다.

도 12는 NO₂ 가스 농도의 변화에 응하는 도 7 및 8의 실시예의 LCO(4)-LCO(2) 및 백금(3)-백금(1) 전극쌍으로부터의 신호 결과를 보여준다.

도 13은 NO 가스 농도의 변화에 응하는 도 7 및 8의 실시예의 LCO(2)-백금(3) 및 LCO(4)-백금(1) 전극쌍으로부터의 신호 결과를 보여준다.

도 14는 NO₂ 가스 농도의 변화에 응하는 도 7 및 8의 실시예의 LCO(2)-백금(3) 및 LCO(4)-백금(1) 전극쌍으로부터의 신호 결과를 보여준다.

도 15는 NO 가스 농도의 변화에 응하는 도 7 및 8의 실시예의 LCO(4)-백금(3) 및 LCO(2)-백금(1) 전극쌍으로부터의 신호 결과를 보여준다.

도 16은 NO₂ 가스 농도의 변화에 응하는 도 7 및 8의 실시예의 LCO(4)-백금(3) 및 LCO(2)-백금(1) 전극쌍으로부터의 신호 결과를 보여준다.

도 17A는 도 7 및 8에서 보여지는 실시예에 있어 온도 윤곽 플롯을 보여준다.

도 17B는 도 17A의 횡단면을 통해 온도 분포를 보여준다.

도 18A는 다수의 전극쌍이 존재할 상면에 놓인 내장된 히터 및 센서 전극을 가지는 구조적 지지체 및 전해질에 대한 실시예를 보여준다.

도 18B는 다수의 전극쌍이 존재할 상면에 놓인 내장된 히터, 전해질 및 센서 전극을 가지는 구조적 지지체에 대한 실시예를 보여준다.

도 18C는 다수의 전극쌍이 존재할 배면 히터 및 상면에 놓인 전해질 및 센서 전극을 가지는 구조적 지지체에 대한 실시예를 보여준다.

도 18D는 다수의 전극쌍 및 전해질층이 존재할 배면 히터 및 다른 전극쌍에 있어 센서 전극을 가지는 분리된 전해질층을 가지는 구조적 지지체에 대한 실시예를 보여준다.

도 19는 다수의 전극쌍 및 전해질층이 존재할 내장된 히터 및 상기 전해질의 반대편에 있는 센서 전극을 가지는 전해질 지지체에 대한 실시예를 보여준다.

도 20은 기준 가스를 위해 사용될 수 있는 챔버의 한 면에는 히터가, 다른 면에는 센서 전극이, 그리고 외부에는 추가 센서 전극이 놓여진 상기 구조적 지지체 내부의 하나 또는 그 이상의 챔버에 대한 실시예를 보여준다.

도 21A는 상기 전해질 및/또는 구조적 지지체의 상면에서 서로 스택되며 분리된 센서 전극에 대한 실시예를 보여준다.

도 21B는 가스 유량 방향 관련 다른 방식으로 맞춰지는 센서 전극의 실시예를 보여준다.

도 22는 총 가열전력의 다양한 다른 예에 관한 도 9에서 16 보다 높은 주위 온도에서 검사되며, 검사되는 조건은 0ppm의 NO 및 200ppm의 NO 가스 혼합물을 가지는 NO₂ 가스 스텝을 포함하는, 도 7 및 8에서의 실시예의 LCO(2)-백금(1) 전극쌍에 있어 NO₂의 센서 응답의 (긴 스케일) 플롯트를 보여준다.

도 23은 총 가열전력의 다양한 다른 예에 관한 도 9에서 16 보다 높은 주위 온도에서 검사되며, 검사되는 조건은 0ppm의 NO 및 200ppm의 NO₂ 가스 혼합물을 가지는 NO₂ 가스 스텝을 포함하고 NO 가스 스트림에의 NO₂ 반입에 응하는 시프트 또한 표시되는, 도 7 및 8에서의 실시예의 LCO(2)-백금(1) 전극쌍에 있어 NO의 센서 응답의 (긴 스케일) 플롯트를 보여준다.

도 24는 각 가열 전력 조건에 표시된 0에서 200 ppm의 NO₂로부터의 전압 변화를 가지는 도 7 및 8의 실시예와 관련된 도 22의 (직선 스케일) 플롯트를 보여준다.

도 25는 도 22 및 23에서 나온, 도 7 및 8의 실시예와 관련된 감도 대 LCO(2)-백금(1) 전극쌍의 총 가열전력을 보여준다.

도 26은 총 가열전력의 다양한 다른 예에 관련된 도 9에서 16 보다 더 높은 주위 온도에서 검사되는 도 7 및 8의 실시예의 LCO(4)-LCO(2)의 NO₂ 응답을 보여준다.

도 27은 총 가열전력의 다양한 다른 예에 관련된 도 9에서 16 보다 더 높은 주위 온도에서 검사되는 도 7 및 8의 실시예의 LCO(4)-LCO(2)의 NO 응답을 보여준다.

도 28은 도 26 및 27에서 나온, 도 7 및 8의 실시예와 관련된 감도 대 LCO(4)-LCO(2) 전극쌍의 총 가열전력을 보여준다.

도 29는 히터의 사용 없이 (예를 들어, 총 가열전력이 0mW), 도 7 및 8의 실시예와 관련된 LCO(4)-LCO(2) 전극쌍의 총 질소산화물 감지능력을 나타낸다.

도 30은 총 가열 전력 13mW의, 도 7 및 8의 실시예와 관련된 LCO(4)-LCO(2) 전극쌍의 총 질소산화물 감지능력을 나타낸다.

도 31은 총 가열 전력 54mW의, 도 7 및 8의 실시예와 관련된 LCO(4)-LCO(2) 전극쌍의 총 질소산화물 감지능력을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] 본 발명의 실시예들은 가스 센서 및 하나 또는 그 이상의 가스를 감지하는 방법과 관련되어 있으며, 구체적인 실시예들은 전위 가스 센서 및 하나 또는 그 이상의 가스를 감지하는 방법을 포함한다. 추가적인 실시예들은 전류 측정에 관한/또는 임피던스 가스 센서 및 하나 또는 그 이상의 가스를 감지하는 방법에 관련되어 있다. 하나의 실시예는 유사한 또는 다른 온도에서 유지되는 센서 전극 배열을 포함하며, 상기 장치의 감도 및 종 선택성은 센서 전극의 다른 쌍 사이에서 잘 조정될 수 있다. 특정의 실시예는 연소 배기가스 및/또는 반응 부산물을 모니터링 하도록 가스 센서 배열을 포함한다. 본 장치의 하나의 실시예는 높은 온도에서 동작하며 거친

화학 환경을 견딜 수 있는 본 발명과 관련된다. 본원에서 사용하는 용어 "제1" 및 "제2"는 복수 개의 구성요소들 중 어느 하나의 구성요소와 다른 하나의 구성요소를 구분하기 위하여 사용된다. 예를 들어, 적어도 두 개의 센서 전극들 중 어느 하나의 센서 전극을 "제1 센서 전극"으로, 다른 하나의 센서 전극을 "제2 센서 전극"으로 표현할 수 있다. 또한, 제1 센서 전극과 레퍼런스 전극 사이에서 측정되는 신호를 제1 EMF 신호라 하면, 제2 센서 전극과 레퍼런스 전극 사이에서 측정되는 신호를 제2 EMF 신호라고 표현할 수 있다. 일 예에서, 적어도 두 개의 센서 전극들 중 제1 센서 전극과 레퍼런스 전극 사이에서 측정된 제1 EMF 신호 및 적어도 두 개의 센서 전극들 중 제2 센서 전극과 레퍼런스 전극 사이에서 측정된 제2 EMF 신호는 상기 관심 환경에서 상기 하나 이상의 가스들 중 제1 가스에 대한 정보를 결정하기 위하여 조합되어 사용될 수 있다. 제1 EMF 신호 및 제2 EMF 신호는 관심 환경에서 하나 이상의 가스들 중 적어도 하나의 추가적인 가스 및 하나 이상의 가스들 중 제1 가스에 대한 정보를 결정하기 위하여 조합되어 사용될 수 있다. 또한, 센서 전극들을 형성하는 물질들을 달리 구분하기 위하여, 센서 전극들의 배열에 관하여, 센서 전극들의 배열이 제1 물질의 하나 이상의 센서 전극들 및 제2 물질의 하나 이상의 센서 전극들을 포함할 수 있다. 또한, 센서 전극들의 배열에 관하여, 센서 전극들의 배열 중 제1 전극-쌍은 하나 이상의 가스들 중 제1 가스에 대한 정보를 제공하는 제1 전기적 특성을 제공하고, 센서 전극들의 배열 중 제2 전극-쌍은 상기 하나 이상의 가스들 중 제2 가스에 대한 정보를 제공하는 제2 전기적 특성을 제공할 수 있다. 제1 가스는 NO이고 제2 가스는 NO₂일 수 있다. 또 다른 예에서, 센서 전극들의 배열 중 제1 전극-쌍은 하나 이상의 가스들 중 제1 가스에 대한 정보를 제공하는 제1 전기적 특성을 제공하고, 센서 전극들의 배열 중 제2 전극-쌍은 하나 이상의 가스들 중 제1 가스 및 제2 가스에 대한 정보를 제공하는 제2 전기적 특성을 제공할 수 있다.

[0052] 본 장치의 실시예들은 상기 전극들이 동일 평면상에 있는 것을 허용하여, 같은 환경에서 센서 전극을 가질 수 있다. 이러한 전극들의 감도 및 선택성은 온도와 함께 달라질 수 있다. 그러므로, 특정의 실시예 관련하여, 상기 장치의 온도는 필요할 때 정확하게 제어되고, 빠르게 변화될 수 있다. 관심 있는 하나 또는 그 이상의 가스 종을 모니터 할 수 있는 장치를 달성하기 위해서, 센서 전극 배열이 포함될 수 있다. 상기 배열 신호는 그 후 하나 또는 그 이상의 개별적인 종의 존재 및/또는 농도를 결정하도록 직선 알고리즘 (또는 다른 적합한 알고리즘)에 들어가질 수 있다. 패턴 인식은 달성되기 쉬운 일이 아니며, 추가적인 전극을 요구할 수도 있어서 상기 장치의 비용을 빠르게 끌어올릴 수 있기 때문에, 최소의 간섭과 함께 다른 것들이 있을 때에는, 단일 종을 개별적으로 모니터링 하는 능력을 가지는 것이 더 좋을 것이다. 이렇게 하여, 만약 전혀 없다면, 상기 장치는 광범위한 패턴 인식을 요구하지 않을 것이다.

[0053] 본 발명의 실시예들은 개별 센서 전극 및/또는 전체 장치의 열 변동을 통해 선택성 및 감도의 향상을 제공할 수 있다. 또한 신호 잡음에 있어서의 향상은 만약 상기 온도가 균일하게 유지되면 달성될 수 있다. 또한, 본 장치의 실시예에의 온도 제어 결합과 함께, 전극 중독 또는, 시간이 흐르면서 센서 수행에 변화 또는 상기 장치의 완전한 실패를 초래하는 다른 현상들은 감소되거나 서로 바꿀 수 있다.

[0054] 본 방법 및 장치는 연소 부산물 또는 화학/가스 모니터링 과정을 모니터링하는데 사용될 수 있다. 특정 실시예에서, 상기 장치는 촉매 변환기가 제대로 작동하는지를 결정하거나 운전 조건이 달라짐에 따라 변하는 EPA (또는 다른) 요구조건을 기초로 한 엔진에서 공연비를 조절하도록 정보를 제공하기 위해 자동차의 배기가스를 모니터 하는데 사용될 수 있다. 본 장치는 또한 동력 장치 또는 어떤 산업 제조 공정에서의 연소 부산물 (또는 다른 화학/가스 관련 공정)을 모니터 하도록 사용될 수도 있을 것이다.

[0055] 본 발명에 따른 센서 배열의 실시예는 통합된 백금 히터 및 작은 사이즈와 낮은 전력소비를 위해 제작된 온도 센서를 포함한다. 상기 배열은 두 개의 La₂CuO₄ 전극 및 백금 기준 전극을 직사각형의, 테이프 캐스트 YSZ 기판의 같은 면에서 포함한다. 백금 저항 요소는 상기 센서 전극의 온도를 제어하고 모니터 하도록 히터 및/또는 온도 센서로 사용될 수 있다. 유한 요소 모델링은 상기 배열 내에서의 온도 분포를 예측하는데 사용되었다. 상기 배열은 그 후 다른 두 개의 전극들과 관련하여 La₂CuO₄ 전극을 더 뜨겁게 유지하도록 디자인되었다. 센서 전극을 가진 가스 센서 배열이 다른 온도에서 유지되는 것이 입증된 이 장치로부터의 결과는 NO 및 NO₂ 농도를 선택적으로 결정할 수 있는 장치를 생산한다(yield). 추가 실시예에서, 센서 배열의 선택성은 상기 센서 전극의 국부 온도의 제어를 통해 향상될 수 있다.

[0056] 상기 센서 전극의 국부 온도의 제어는 열에 더하여 또는 열 대신에 냉각에 의해서 실시될 수 있다. 통상적으로 알려진 수동 및/또는 능동 냉각은 본 발명에 포함될 수 있다.

[0057] 센서 전극은 백금과 같은 금속, La₂CuO₄ 또는 WO₃ 등의 반도체 산화물과 같은 반도체 또는 가스에 감도를 보여주

는 다른 물질로 만들어 질 수 있다. 일반적으로, 어떤 정해진 센서 전극 물질은 다른 가스 종들에 상기 전극의 온도에 따라 변화하는 감도 및 선택성을 가질 것이다. 변동하는 감도 및/또는 선택성의 정도는 상기 물질, 가스 및 온도에 달려있다. 각 전극은 하나 또는 그 이상의 전극쌍의 한 부분이다. 이것은 신호의 측정 가능한 숫자가 센서 전극의 실제 숫자보다 커질 수 있음을 의미한다. 특히, 상기 센서 배열의 디자인은 (개별적인 장치로 또는 단일한 장치에 함께 있는) 두 개의 다른 전극쌍 방법(scheme)을 포함할 수 있다. 하나의 방법은 같은 그리고/또는 다른 온도에서 유지될 수 있는 다수의 물질을 동시에 사용할 수 있다. 상기 온도의 제어는 가열 및/또는 냉각 기술을 통해 달성될 수 있다. 장치는 또한 하나 또는 그 이상의 다른 온도에서 유지되는 상기 동일한 물질의 다수의 전극을 포함할 수도 있다. 상기 동일한 물질의 전극은 만약 미세구조, 사이즈, 또는 두께와 같은 상기 전극의 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이 다른 전극과 달라질 수 있다면 같은 온도에서 유지될 수도 있을 것이다. 따라서, 상기 가스 센서 배열은 응용에 따라 단일한 장치에서 이러한 방법들 중 하나 또는 그 이상을 사용할 수도 있을 것이다.

[0058] 본 발명에 따른 가스 센서는 개별 센서 전극의 상면의 온도를 제어하도록 특별히 디자인된 가열 요소를 포함할 수 있다. 하나의 실시예에서, 상기 센서 전극은 기관의 상면에, 상기 가열 요소는 기관의 배면에 존재한다. 다른 실시예에서, 상기 센서 전극은 상기 기관의 두 개의 면에 다 존재한다. 예를 들어, 상기 기관은 YSZ 기관 또는 다른 전해질이 될 수 있다. 상기 기관은 위에 전해질 층을 가지는 Al_2O_3 와 같은 구조적 지지체도 될 수 있다. 상기 가열 요소는 거친 환경에서 시간이 흐름에 따라 감소되지 않도록 열과 화학 안정성을 가지고 있는, 백금과 같은 물질로 만들어 질 수 있다. 상기 가열 요소는 저항기로 작동할 수 있으며, 상기 가열 요소를 통한 전자 전류를 지남에 의한 줄 가열을 통해 열을 생성한다.

[0060] *본 발명의 다양한 실시예에 따르면, 상기 기관을 위해 다양한 전해질 물질이 사용될 수 있고, 다양한 물질이 상기 센서 전극에 사용될 수 있으면, 어떤 가열 요소도 사용될 수 있다. 적절한 물질의 예는 여기서 전체적으로 참고로 포함된 U.S. 6,598,596에서 가르쳐 준다. 상기 전극은 금속과 반도체 포함 다양한 물질로 만들어질 수 있다. 상기 반도체 물질은 금속산화물 또는 금속산화물 화합물이다. "금속산화물" 및 "금속산화물 화합물"의 용어는 O_2 와 결합된 성분 금속을 가지는 화합물을 의미하도록 여기서 교체될 수 있게 사용된다. 본 발명에 유용한 금속산화물의 예는 SnO_2 , TiO_2 , $TYPd_5$, MoO_3 , $ZnMoO_4$ (ZM), WO_3 , WR_3 , La_2CuO_4 및 이것들의 혼합물을 포함한다. 상기 반도체 물질은 하나의 금속산화물을 포함할 수 있다. 상기 금속산화물은 SnO_2 , TiO_2 , $TYPd_5$, MoO_3 , $ZnMoO_4$ (ZM) 또는 WO_3 이며, $TYPd_5$ 및 WR_3 는 아래 정의되어 있는 약자이다. 약자 $TYPd_5$ 는 여기서 약 85:10:5의 중량비에서 TiO_2 (티타니아), Y_2O_3 (산화이트륨) 및 백금을 선택하는 것에 의해 준비된 합성물을 나타낸다.

[0061] 상기 전해질은 산소 이온 전도성(oxygen ion-conducting) 전해질이다. 상기 산소 이온 전도성 전해질은 ZrO_2 , Bi_2O_3 또는 CeO_2 를 기본으로 할 수 있다. 선회되는 산소 이온 전도성 전해질은 ZrO_2 , Bi_2O_3 또는 CeO_2 과, 안정제(stabilizers)로써 기능할 수 있는 칼시아(CaO) 및 산화이트륨(Y_2O_3)과 같은 도판트(dopant) 등의 일반적인 기본 물질 또는 다른 적합한 산소 이온 투과성 물질을 포함하는 전해질 혼합물이다. 예를 들어, 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 전해질은 산화이트륨과 ZrO_2 의 혼합에 의해 형성될 수 있다. 할로겐화물과 같은 산소 이온보다 이온성 중을 전도하는 전해질은 통상적으로 잘 알려져 있으며, 할로게이 포함된 가스 종을 측정하기 위해 본 발명에서 효율을 찾는다. 전해질을 위한 물질의 선택은 측정될 가스 혼합물에서의 요소에 달려있다. 그러므로, 예를 들어 NO_x , CO_x or SO_x 와 같은 산화물 요소의 농도를 측정하기 위해, 전해질은 산소 이온 전도성 전해질이 된다. 선회되는 산소 이온 전도성 전해질은 지르코니아(ZrO_2), 창연 산화물(Bi_2O_3) 및 산화세륨(CeO_2)을 기본으로 한 전해질 혼합물이다. 실질적인 전해질 혼합물은 일반적으로 칼시아(CaO) 및 산화이트륨(Y_2O_3)과 같은 하나 또는 그 이상의 도판트(dopant), 또는 다른 적합한 산소 이온 투과성 물질을 포함한다.

[0062] 가스 센서 배열의 특정 실시예는 두 개의 LCO 센서 전극 및 두 개의 백금 기준 전극을 포함한다. 상기 외부의 LCO 및 백금 전극이 주변 온도와 비슷하게 남아있는 동안 상기 내부의 LCO 및 백금 전극은 가열된다. 또한, 전극의 다수의 쌍 사이에서의 잠재적 차이는 신호를 제공하기 위해 측정될 수 있다. 두 개의 전극이 물질 및 동작 온도의 동일한 결합을 가지고 있지 않기 때문에, 네 개의 전극을 짝 짓는 것에 의해 측정될 수 있는 총 6개의 별개의 신호가 있다. 이 신호들은 가스의 혼합물에서의 가스 농도를 결정하는데 돕도록 비교될 수 있다.

[0063] 이 장치들에서의 상기 온도 제어는 중요해질 수 있다. 최소의 변동에 대한 온도의 정확한 조절은 상기 장치가 안정적인 센서 신호를 발생하게 할 수 있다. 그러므로, 열 모델링은 상기 센서 전극의 다른 위치에 대한 상기 장치에서의 온도 분포 및 상기 배열 기관에서의 상기 가열 전극에 관한 정보를 제공하도록 설계 단계 동안 수행될 수 있다.

- [0064] 백금은 가열 요소 및 온도 센서의 제조를 위해 사용될 수 있다. 백금은 내구성 및 화학, 열 안정성 때문에 고온의 저항온도 장치(RTD)의 산업 기준 및 가스 센서에서의 가열 요소로 될 수 있다. 그러나, 다른 물질들은 본 장치에서 히터로서 사용될 것이다.
- [0065] 표면 온도 측정은 어려울 수 있고, 가능한 몇몇의 최선의 방법은 광학 적외선 센서(optical infrared sensors) 및 RTD의 사용을 포함한다. 아래 약 400℃의 백금 저항은 온도에서 직선 의존성(linear dependence)을 가진다. 그러나, 이 온도 이상은, 추가 열 손실이 실험 데이터로부터 벗어나도록 상기 직선 모형(linear model)을 초과하고, 대체 모형은 a, b 및 c가 실험에 의한 계수인 $R(T) = a(1 + bT - cT^2)$ (1)이다. 상기 데이터가 상기 모형에 맞춰진 후에, 소프트웨어는 (1)과 상기 백금 요소의 저항 측정으로부터 상기 계수를 이용하여 센서 동작 동안 상기 표면온도를 계산할 수 있다.
- [0066] 가열 요소는 다른 대상을 가열하는 동시에 온도 센서로 사용될 수 있다. 만약 상기 히터의 저항이 예를 들어 4 선법을 사용하여 정확히 결정될 수 있다면, 상기 백금 요소의 온도가 산출될 수 있다. 전압으로 증가된 저항은 줄 가열 때문에 상기 히터에 공급된다. 이것은 전압 또는 전류 측정에 큰 영향을 주지는 않는다. 즉, 상기 측정은 회로에서의 실제 전류 및 상기 히터를 가로지르는 전압 강하를 나타낸다. 그러므로 상기 히터의 측정된 저항 및 온도는 실제의 값을 나타낸다.
- [0068] *상기 가열 요소 형태는 온도 분배에 중요하다. 하나의 실시예에서, 상기 센서 전극의 온도는 균일하거나, 필요하다면 선회되는 방법에서 균일하지 않다. 하나의 실시예에서, 상기 가열 요소는 C-형태이다. 구불구불한 형태의 히터 또한 사용될 수 있다. 나선형 또는 다른 형태의 히터도 사용될 수 있다. 상기 가열 요소는 전압에 적용되거나 전류에 적용되는 것에 의해 제어될 수 있다. 사용된 상기 가열 요소를 제어하는 방법은 응용에 달려있다. 하나의 예로, 자동차에서, 자동차의 배터리는 상기 가열 요소가 전압 제어 되는 것과 같이 전력원이 될 수 있다.
- [0069] 특정 실시예에서, YSZ 기판은 한 면에 다수의 센서 전극을 가질 수 있다. 백금 (또는 다른 저항력이 있는 물질) 요소는 상기 전극과 나란히 있는 상기 YSZ 기판의 반대 면에 있다. 상기 센서 전극은 서로 대칭적(symmetric)이거나 비대칭적인(nonsymmetrical) 방식으로 맞춰질 수도 있으며, 그것들은 스테거된다. 상기 백금 (또는 다른 저항력이 있는 물질) 요소는 히터로 사용되지 않을 필요가 있다. 상기 백금 요소는 히터 및/또는 온도 센서로 사용될 수도 있을 것이다. 다른 실시예에서, 반도체 요소는 예를 들어 열전 냉각(thermoelectric cooling)을 통해 상기 전극의 냉각에 사용될 수 있다. 상기 냉각 요소는 어떤 물질이라도 상기 장치에서 특정 지역을 냉각하게 만들어 질 수도 있다. 상기 가열/냉각 요소 및/또는 표면 온도 센서의 열 특성은 상기 장치 구조에 통합된 단열 물질의 사용 또는, 다른 특정 형태 또는 빈 용량(empty volumes)과 같은 상기 장치의 열 속성에 영향을 주는 상기 장치에의 디자인 변경에 의해 향상될 수 있다. 상기 기판의 형태 또한 변할 수 있다.
- [0070] 도 1은 본 발명에 따른 장치의 특정 실시예를 보여주며, 도 2는 같은 실시예의 횡단면도를 보여준다. 상기 장치는 상기 기판이 전해질인 기판의 제 1면 사이에서 백금 전극을 가지는 두 개의 La_2CuO_4 전극을 포함한다. 백금 히터 및 두 개의 백금 온도 센서 요소는 상기 기판의 다른 면에 위치될 수 있다. 도 3-6은 세 개의 센서 전극으로부터의 두 개의 다른 전극쌍에 있어서의 센서 응답 대 NO 및 NO_2 의 농도를 보여준다. 이 결과는 상기 장치가 주로 NO_2 에 민감했던 신호 및 NO 및 NO_2 둘 다에 민감했던 신호를 발생할 수 있음을 보여준다. 그러므로, NO 및 NO_2 의 개별 농도의 간접적인 검출은 감산(substraction)을 통해 가능해진다.
- [0071] 도 7은 본 발명의 다른 특정 실시예를 보여주며, 도 8은 같은 실시예의 횡단면도를 보여준다. 상기 장치는 기판의 한 면에서 서로 맞물려있는 두 개의 La_2CuO_4 전극 및 두 개의 백금 전극을 포함한다. 전해질을 포함하는 상기 기판의 다른 쪽 면에는 네 개의 백금 전극이 있는데, 내부의 두 개는 히터 및 온도 센서이며, 외부의 두 개는 온도 센서이다. 이 배열은 두 개의 LCO 전극이 다른 온도에서 유지되게 하며, 두 개의 백금 센서 전극이 다른 온도에 있게 한다. 만약 상기 두 개의 가열된 전극이 변함없는 온도에서 유지된다면, 이것은 신호를 받기 위한 여섯 개의 전극쌍 조합을 허용한다. 만약 상기 가열된 전극이 동작 중 더 많은 온도를 가지게 디자인 된다면, 출력 센서 신호를 제공할 목적으로 두 개의 전극으로 기능할 두 개의 다른 온도에서의 특정 전극을 가지는 더 많은 전극쌍 조합이 발생할 수 있다. 도 9-10은 온도차 상승 결과 및 각 전극의 절대 온도를 보여주는 비가열 LCO 전극 및 가열된 백금 전극을 가지는 전극쌍에 있어서의 NO 및 NO_2 를 위한 센서 응답을 보여준다. 상기 감도(가스 농도에서의 십진(decade) 변동당 신호에서의 mV변동)를 나타내는 도 9-10에서의 플롯의 기울

기는 도 11-16에서 제공된 추이 플로트를 만들도록 쓰일 수 있다. 각 곡선은 다른 히터 설정치를 나타내어, 결과적으로 도 7-8에서 보여지는 것처럼 상기 장치의 전극 사이의 다른 온도차(ΔT)를 나타낸다. 이것은 도 7-8에서 보여지는 상기 장치의 네 개의 센서 전극으로부터 여섯 개의 전극 신호 각각을 위해 반복된다. 상기 추이 플로트에서, ΔT 가 0과 같은 곡선은 상기 히터가 동작되고 있지 않은 경우이다.

[0072] 도 7-8에서 보여지는 상기 장치 관련, 상기 장치 자체에서의 센서 전극의 숫자보다 더 많은 센서 신호가 측정될 수 있다. 이것은 몇몇의 전극이 다른 온도에 있기 때문에 가능하다. 또한, 상기 장치는 NO에만 선택적인 전극 쌍 및 NO₂에만 선택적인 다른 전극-쌍을 가질 수 있다. 다른 실시예들은 CO 및 CO₂와 같은 다른 가스에 선택적인 전극쌍을 가질 수 있다. 사실상, 상기 몇몇의 히터 설정치에 있어, 상기 전극쌍이 더 양성이 되거나 더 음성이 됨에 따라 그것들의 신호 방향을 바꾸는 예가 있었다. 이것은 정해진 전극 물질 또는 물질쌍을 나타내며, 만약 상기 온도가 그것들 사이에서 다르게 유지된다면, 상기 전극쌍은 그것이 하나 또는 그 이상의 가스에 민감하거나 민감하지 않게 하는 방법으로 사용될 수 있을 것이다.

[0073] 또한, 상기 센서는 절대 온도의 변화 및 전극쌍을 구성하는 전극 사이의 온도의 차이 등 두 개의 변화라는 이점을 가질 수 있다. 일반적으로 정해진 종예의 감도는 높은 온도에서 변경된다. 만약 두 개의 센서 전극이 그것들이 더 이상 하나의 가스에는 민감하지 않지만 다른 가스에는 민감한 온도 이상에 있게 된다면, 상기 신호는 선택적일 것이다. 추가로, 만약 두 개의 전극 중 하나의 온도가 더 상승한다면, 선택적인 상기 신호는 상기 전극의 개별적인 전위(potentials)가 바뀔 때 따라 감도의 증가로부터 이익이 될 수 있다. 이것은 어떻게 상기 센서 전극의 감도가 온도와 함께 변하고 상기 전극의 특정 가스 종이 노출되는가에 기반을 두어 이점이 될 수 있다. 특정 실시예에서, 패턴 인식이 사용되지 않아서, 장치 비용은 감소하고, 센서 수행은 향상된다. 상기 수행은 또한 전극 사이에서의 온도차를 달성하기 위해 같은 방법을 사용하여 상기 몇몇의 전극쌍의 감도를 증가시키는 것이 가능하기 때문에 향상된다. 이것은 또한 장치의 미세구조 및 기하학적 구조의 변화에 의해서도 이루어질 수 있다.

[0074] 본 발명의 다양한 실시예에서 사용된 센서 전극의 상기 배열은 다양한 다른 센서 전극을 포함할 수 있다. 필요하다면, 기준 또는 유사 기준전극이 포함될 수 있다. 실시예들에서, 각 센서 전극은 "센서 전극쌍"을 구성하도록 사용될 수 있다. 또한, 각 센서 전극은 다수의 전극쌍을 구성하도록 상기 배열에서 다른 센서 전극과 결합하여 사용될 수 있다. 다른 전극 구조 및 속성은 상기 센서가 수행하는 방법을 변경할 것이다. 이것은 특정의 응용을 위해 요구되는 수행(예, 감도, 선택성 및 응답 시간)을 달성하도록 상기 장치의 특정 방식(tailoring)을 허용한다.

[0075] 특정 디자인 및/또는 응용에 따라서, 상기 센서 전극은 같거나 다른 전극 물질을 사용하고, 같고/같거나 다른 미세구조를 사용하고, 같고/같거나 다른 기하학적 구조(형태 및 두께)를 사용하고/또는 같고/같거나 다른 온도에서 동작되고 있도록 구성될 수 있다. 전해질이 상기 두 개의 전극과 접촉할 때, 센서 전극쌍을 생성하는데 사용될 두 개의 전극은, 측정될 가스 중 또는 측정될 가스 중을 포함하는 가스의 혼합물에 노출될 때, 상기 센서 전극쌍을 가로질러 전압 포텐셜을 생성해야 한다는 것이 핵심이다. 예를 들어, 측정되는 가스에서의 노출에 의해, 센서 전극들의 배열 중 선택된 두 개의 센서 전극들 사이에서 EMF가 발생할 수 있다. 몇몇의 다른 미세구조의 조합을 가지는 두 개의 전극을 가지는 것에 의해, 다른 기하학적 구조(형태 및 두께), 다른 물질, 다른 온도에서 존재하는 것, 및/또는 어떤 점에서는 상기 물질을 다르게 하는 다른 변화, 센서 전극쌍을 생성하는 조건은 존재할 수 있다.

[0076] 상기 센서 전극의 온도 제어는 요구되는 수행을 달성하기 위해 사용될 수 있다. 상기 센서 전극쌍에 따라, 상기 측정된 신호의 실행은 일반적으로 열 변화를 통해 변경될 수 있다. 또한, 상기 온도는 (가스 스트림에서의 변화와 같은) 외부 소스로 인한 변화로부터 더 유지된다. 그러므로, 상기 장치의 실시예들은 상기 센서 전극의 온도를 모니터링하는 수단 및 필요 시 그것들의 온도를 변경할 수 있는 수단을 포함한다. 예를 들어, 온도를 변경할 수 있는 수단은 적어도 두 개의 센서 전극들 중 하나 이상의 센서 전극들의 온도를 변경할 수 있는 메커니즘 또는 적어도 두 개의 센서 전극들 중 하나 이상의 센서 전극들의 대응하는 하나 이상의 온도들을 변경할 수 있는 메커니즘이 있다. 여기서, 적어도 두 개의 센서 전극들 중 하나 이상의 센서 전극들의 온도를 변경할 수 있는 메커니즘은 히터를 포함할 수 있다. 또한, 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들의 온도를 변경할 수 있는 메커니즘은 적어도 두 개의 센서 전극들 중 상기 하나 이상의 센서 전극들을 냉각할 수 있다.

[0078] *가열 요소는 필요 시 상기 센서 전극의 온도를 변화시키도록 사용될 수 있다. 상기 가열 요소는 특정의 센서 전극과 거의 나란히 있는 센서 전극으로부터의 기관의 반대 면에 위치될 수 있다. 가열 요소는 상기 센서 전극

과 마찬가지로 상기 기관의 같은 면에 위치될 수 있다. 가열 요소는 상기 전해질 또는 지지체의 안이나 위에 내장될 수도 있다. 다른 가열 요소 패턴은 상기 장치에서 이상적인 열 배분을 생성하기 위해 (예를 들어 C 형태, 나선형 또는 구불구불한 패턴으로) 구현될 수 있다. 상기 열을 줄 가열 ($\text{열} = \text{전력} * \text{시간} = \text{전류}^2 * \text{저항} * \text{시간}$)에 의해서 생성될 수 있다. 상기 가열 전류는 펄스(in pulse) 또는 변경없는 방법으로 제어되고 전달되는 전압 또는 전류일 수도 있다. 상기 가열 전류는 단순 전류 분리 또는 상기 가열 요소에의 개별적인 (전류 또는 전압) 출력에 의해 전달 될 수 있다.

[0079] 상기 센서 전극의 온도는 또한 열과의 결합 또는 홀로 냉각을 통해 제어될 수 있다. 하나의 실시예에서, 냉각은 예를 들어 고체 상태 가열 펌프와 같은 열전 냉각으로 알려진 방법을 사용하여 달성될 수 있다. 냉각은 또한 열흡수원(heat sinks)의 사용으로 달성될 수 있다. 상기 장치의 다른 부분의 온도를 변화시키는 것에 의해, 센서 전극 하의 온도는 낮아질 수도 있을 것이다. 상기 장치의 특정 지역의 냉각을 달성하기 위해 다른 디자인들 또한 가능하다.

[0080] 온도 모니터링은 저항의 측정 또는, 금속, 반도체나 상기 센서 전극 아래의 또는 가까운 구역을 커버하는 다른 물질로 구성된 요소의 다른 온도 관련 매개 변수(parameter)의 측정에 의해 달성될 수 있다. 온도 센서는 또한 내장되거나 표면에 노출되어 놓일 수도 있다. 온도 감지의 다수의 방법은 RTD 및 열전대의 사용을 포함하여 가능하다. 온도 센서는 가열 요소로 기능하는 동시에 요소로 분리된다. 온도 센서는 냉각 또는 가열 요소로도 동시에 기능한다.

[0081] 모니터 될 수 있는 다수의 다른 신호가 있다. 모니터 될 수 있는 다양한 신호 중 몇몇은 센서 전극의 전압 및/또는 센서 전극쌍의 전압차를 포함한다. 다중화(multiplexing)는 대응하는 다수의 센서 전극쌍으로부터 다수의 전압 신호를 모니터 하도록 사용될 수 있다. 온도 센서의 저항 또는 다른 매개 변수 모니터링은 또한 달성될 수 있으면, 다중화를 사용할 수도 있다.

[0082] 다수의 실시예들은 상기 센서 관련 전기적 특성을 측정하는 검출기를 포함한다. 상기 센서 배열에 있어서의 하나의 검출 방법은 전위차일 것이다. 상기 배열은 전도계량(conductimetric) (또는 임피던스계량(impedancemetric)), 용량성(capacitive)과 같은 다른 검출 방법, 또는 가스 종을 검출하는 다른 방법을 포함할 수도 있다. 상기 센서 배열의 이 확장은 모놀리식으로(monolithically) 또는 공용 측정 시스템에 연결된 분리된 기관에서 이뤄질 수 있다. 예를 들어, 검출기는 대응하는 적어도 두 개의 EMF 신호들을 측정하는 EMF 검출기, 적어도 두 개의 센서 전극들 중 각각의 센서 전극에 대한 전기적 특성을 측정하기 위한 임피던스 검출기 및 적어도 두 개의 센서 전극들 중 각각의 센서 전극에 대한 전기적 특성을 측정하기 위한 전류 검출기가 있다.

[0083] 본 장치의 실시예의 제조에서 이용되는 많은 기술이 있다. 다수의 장치들은 제조 후 다양한 수단에 의해 동시에 혹은 분리되어 만들어 질 수도 있을 것이다. 다음의 기술들의 어떤 조합이라도 사용될 수 있을 것이다. 테이프 캐스트 및/또는 스크린 프린팅과 같은 다층 제조가 사용될 수 있다. 펌프 또는 에어로졸을 기초로 한 증착(deposition) 등의 직접 기입 방법(direct-write methods), 레이저 미세 기계가공(laser micromachining), 및/또는 레이저 소결(laser micromachining)과 같은 상향식 (첨가제) 제조 방법이 사용될 수 있다. 포토리소그라피(photolithography)를 사용한 미세 조립(microfabrication), 마이크로 전자(microelectronics)의 제조에 사용되는 다른 기술들, 미세기전 시스템(MEMS), 및/또는 전자빔 및 레이저 베이스 감산과 같은, 단단계 (감산) 제조 방법이 사용될 수 있다. 금속화 또는 와이어 부착에 사용되는 금속과 같은 것들은 거친 환경에서 견딜 수 있어야 한다. (Au 또는 Pt 와이어 같은) 와이어 본딩, 브레이징(brazing) 및/또는 다른 와이어 부착 방법이 사용될 수 있다. (물질 또는 다른 것)의 다른 금속화는 다층에서 존재 할 수 있고, 층들과 상기 장치의 외부 사이에 존재하는 비아들(vias)에 의해 서로 연결될 수도 있을 것이다. 장치 포장은 기본의 또는 다른 포장 기술을 통해 달성될 수 있을 것이다. 고온 (또는 다른) 전자장치 및/또는 센서의 디자인은 이 장치와 함께 사용될 수 있을 것이다. 이것들은 모놀리식 장치의 센서에 포함될 수 있거나 하이브리드 시스템의 한 부분으로 존재할 수도 있을 것이다.

[0084] 여기에서 언급되거나, 인용된 모든 특허, 특허 출원, 가출원 및 공보는 이 명세서의 명백한 사상과 불일치 하지 않는 정도까지 모든 도면과 표 포함 그것들의 전체에서 참조로 포함된다.

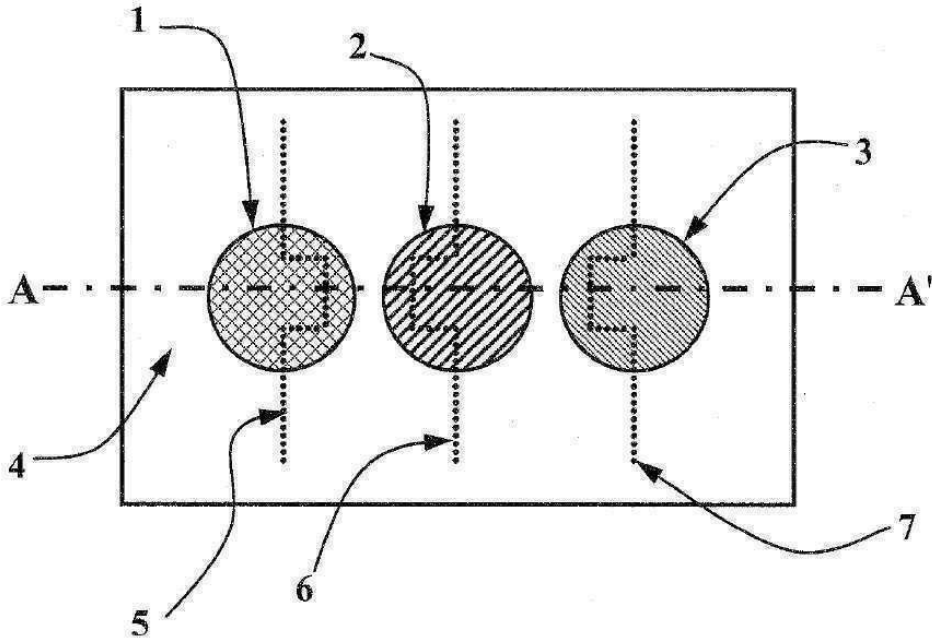
[0085] 여기서 묘사된 예 및 실시예는 그것의 다양한 변형이나 변화가 당업자에게 시사되도록 단지 실례로 들기 위함이며, 이 출원의 목적 및 범위 내에 포함될 수 있다.

부호의 설명

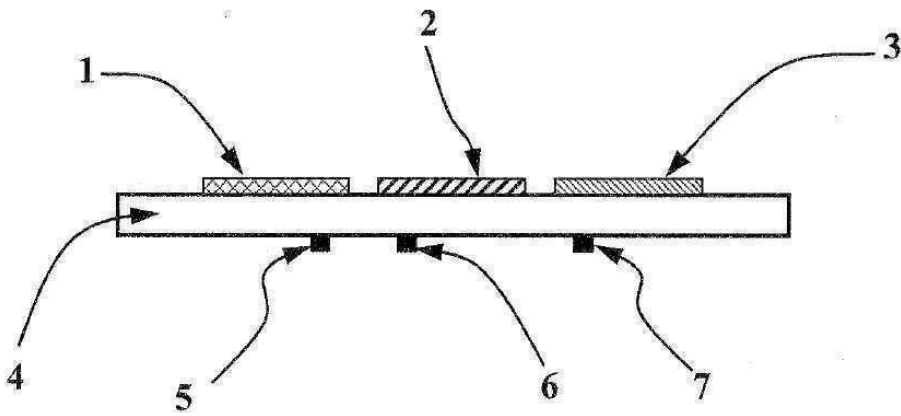
- [0086] 1, 2, 3 : 전극
- 4 : 기판
- 5, 6, 7 : 온도센서

도면

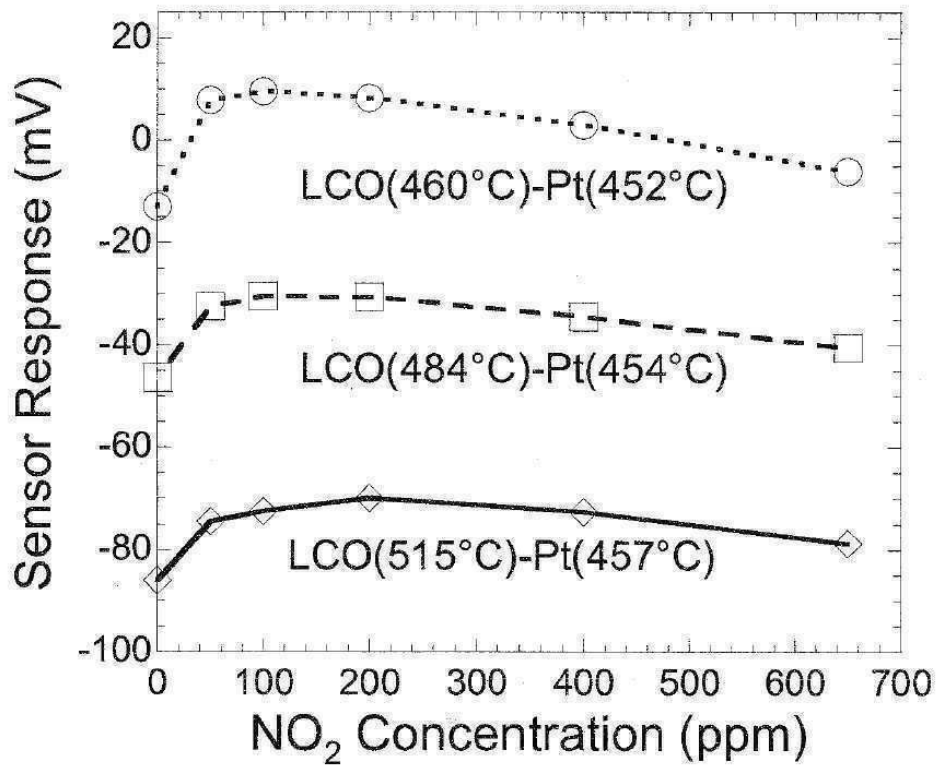
도면1



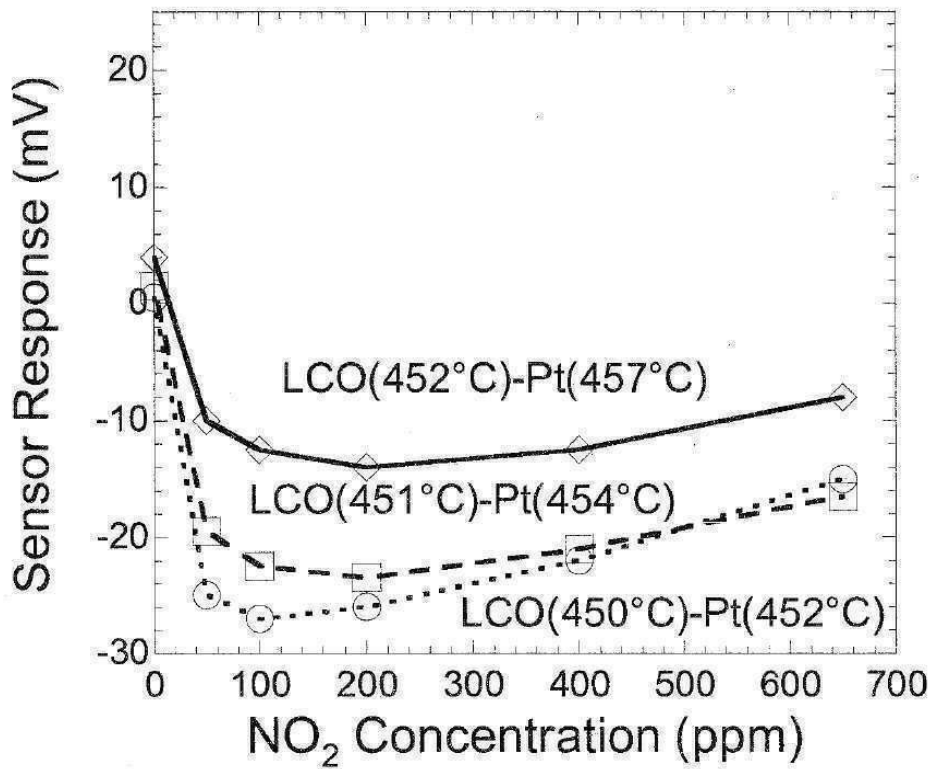
도면2



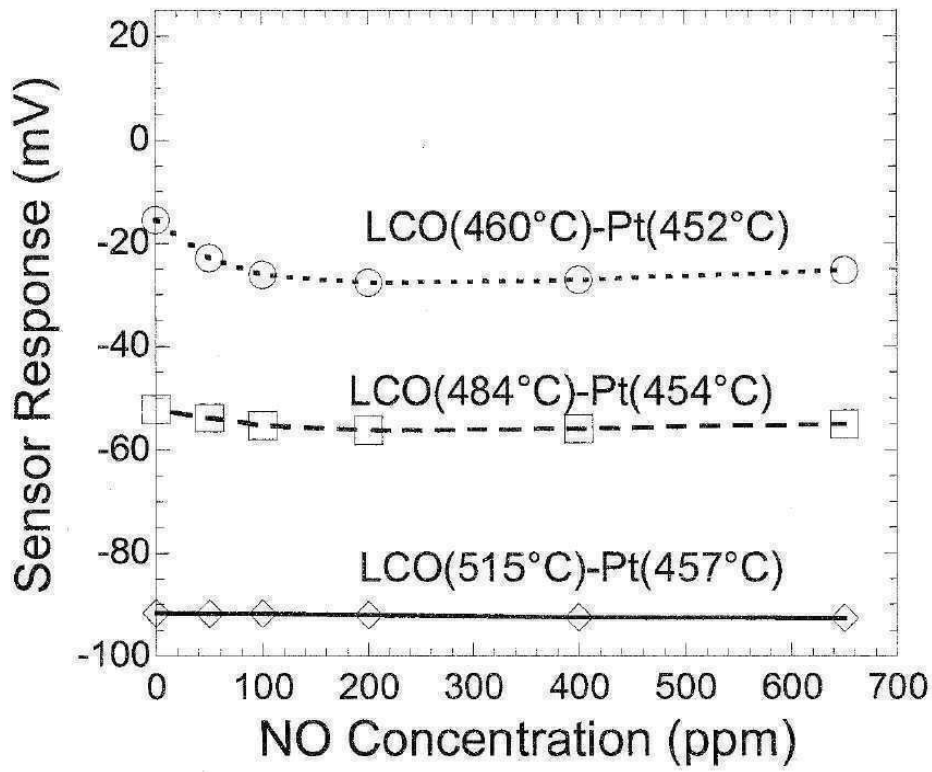
도면3



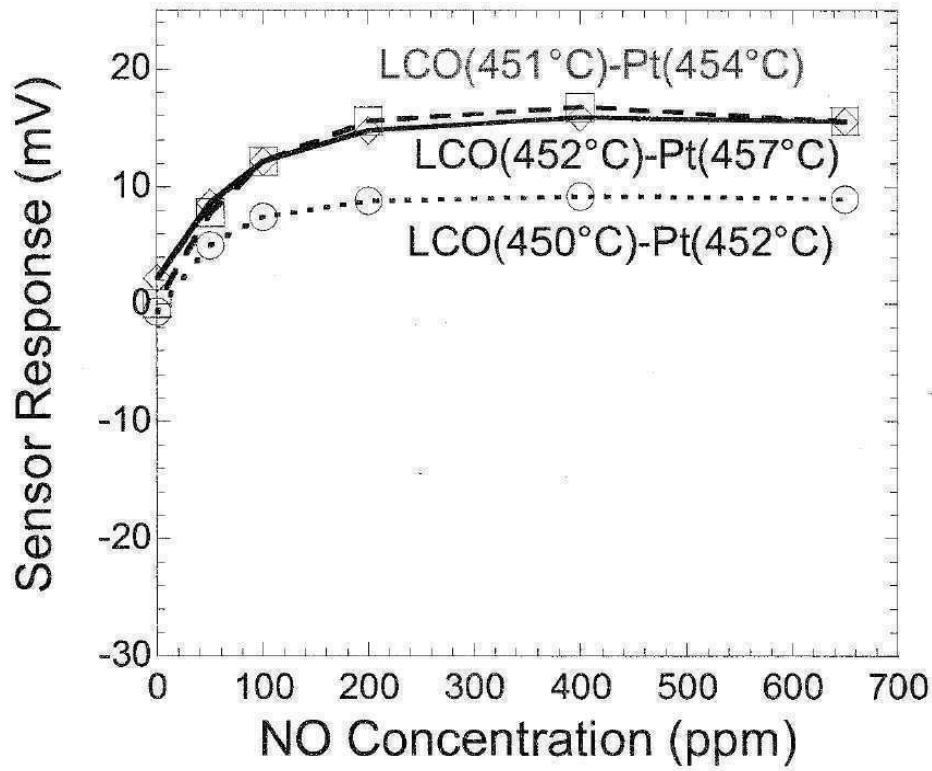
도면4



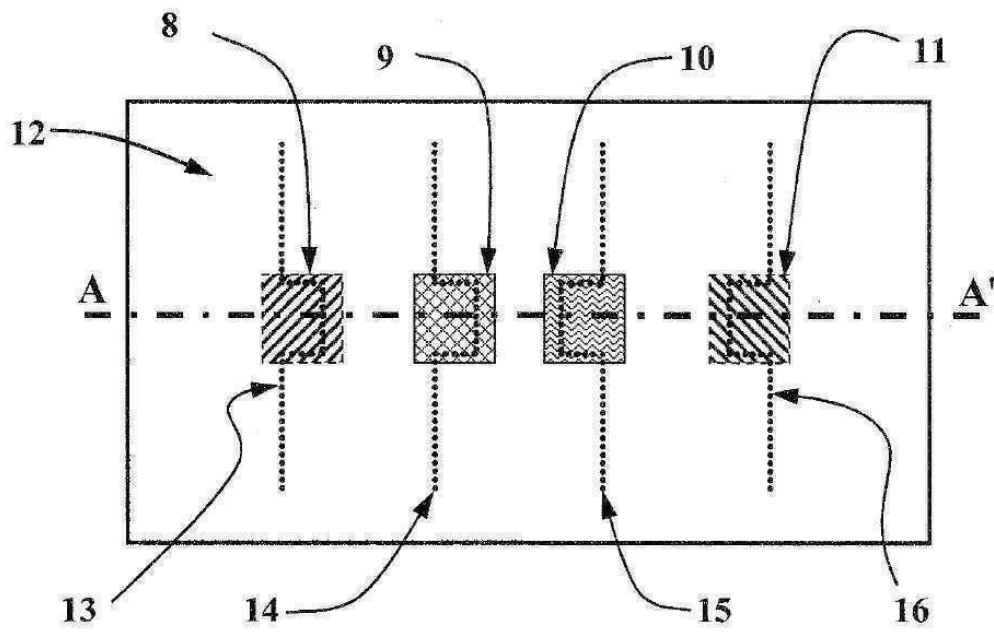
도면5



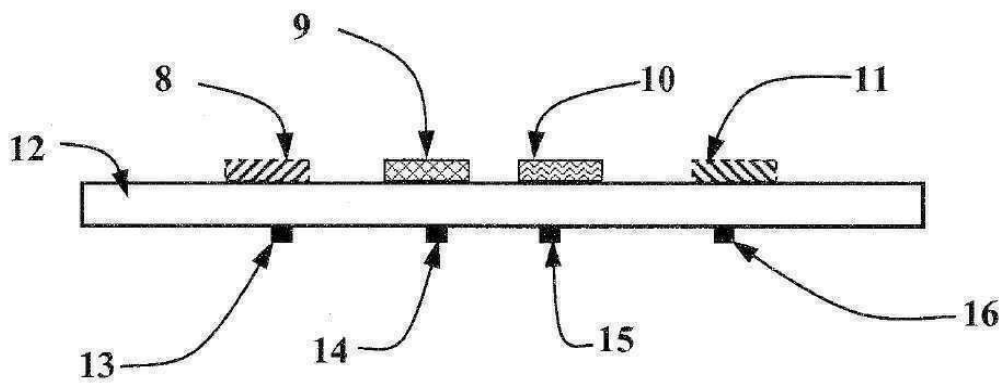
도면6



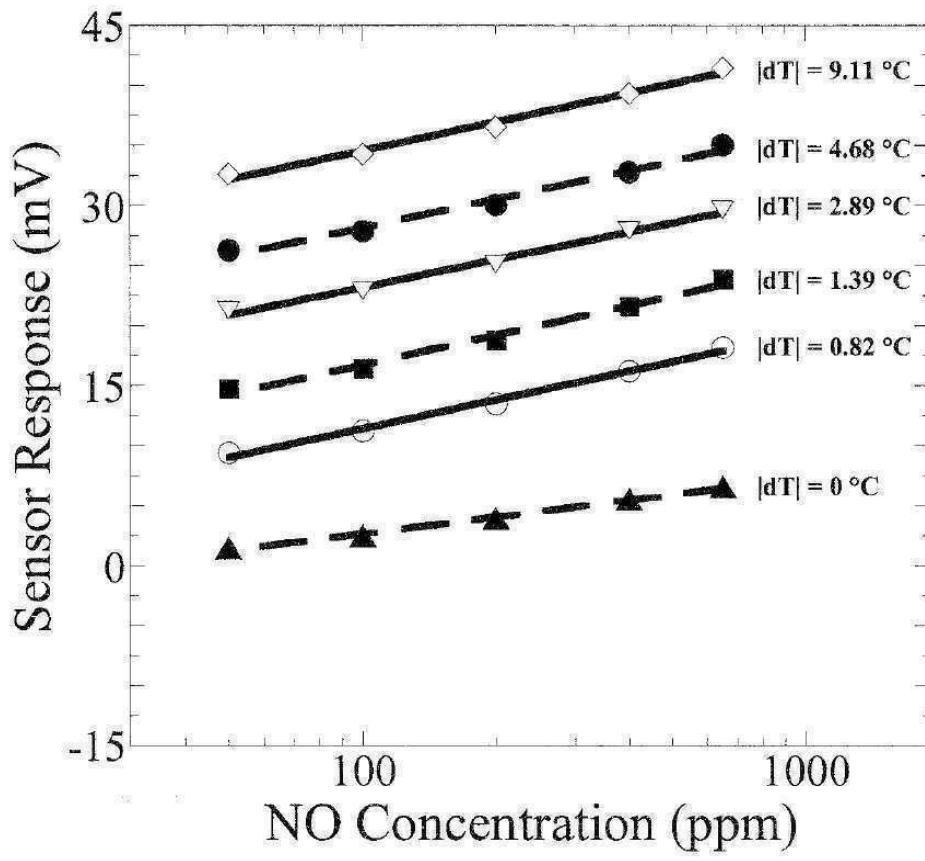
도면7



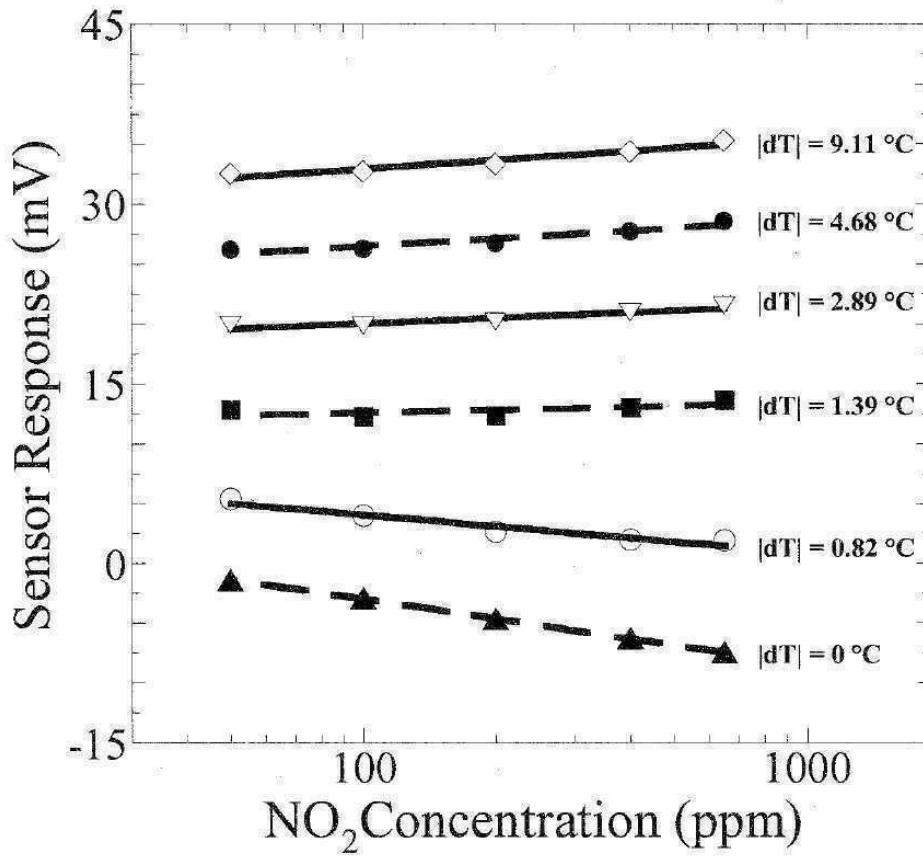
도면8



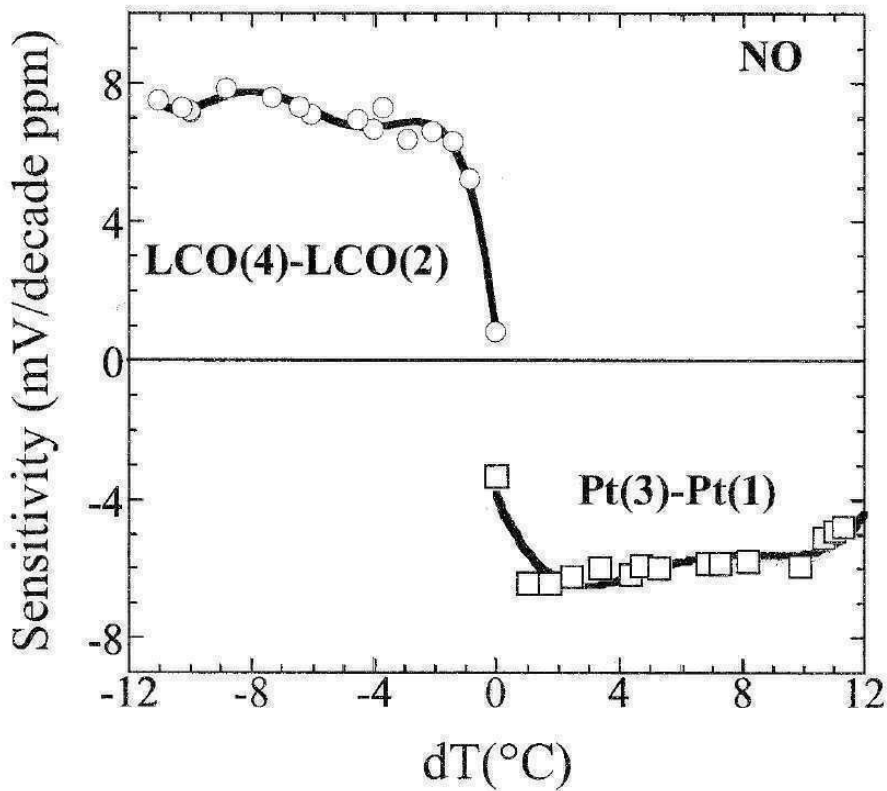
도면9



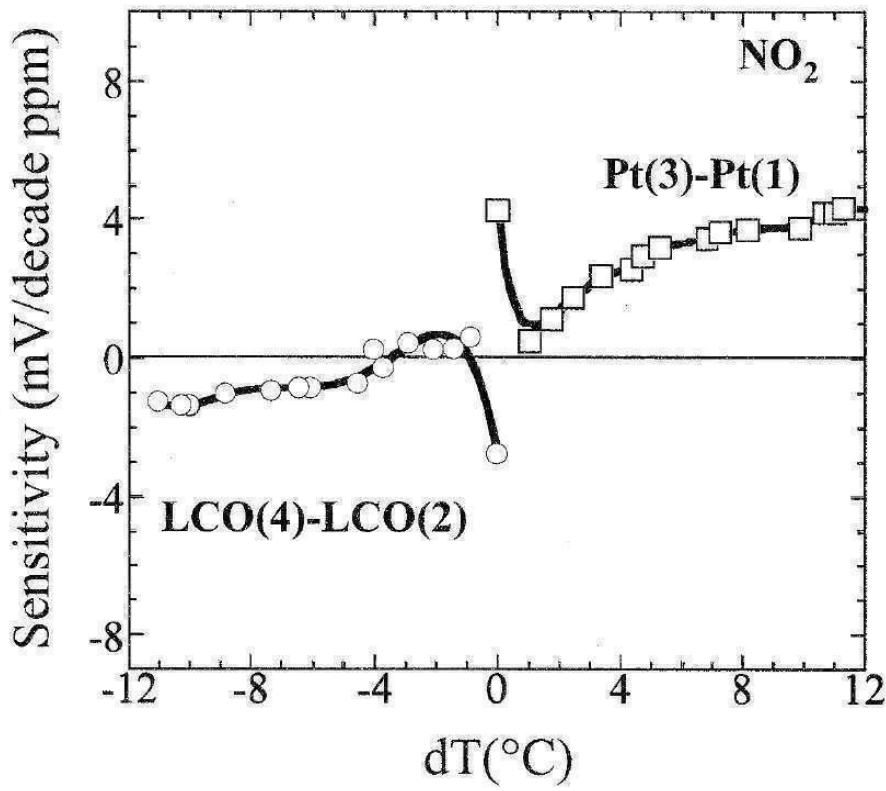
도면10



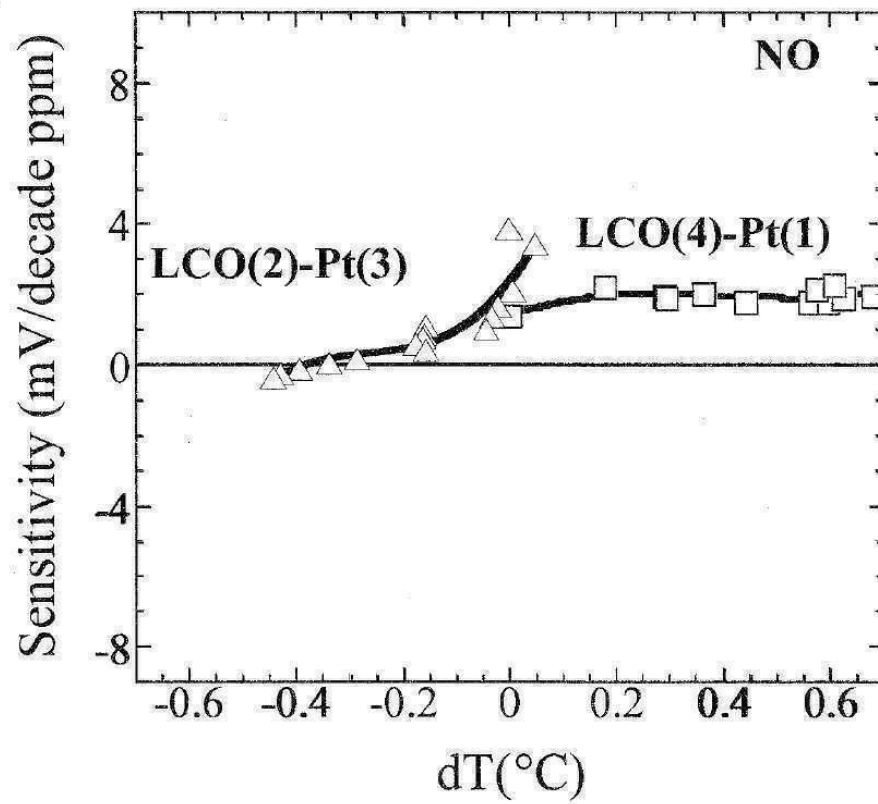
도면11



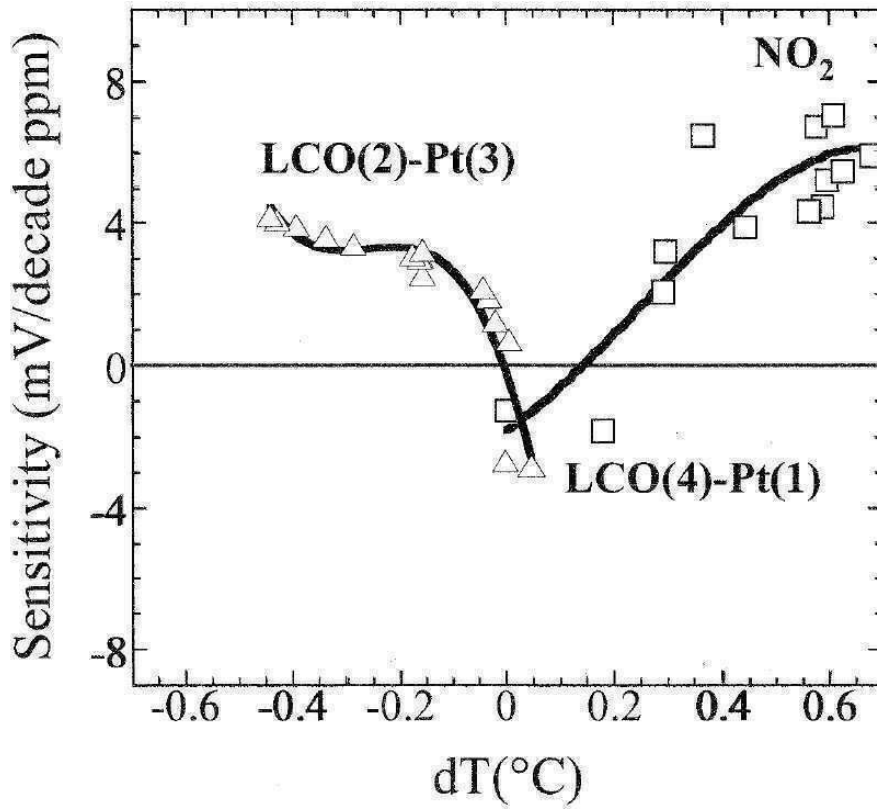
도면12



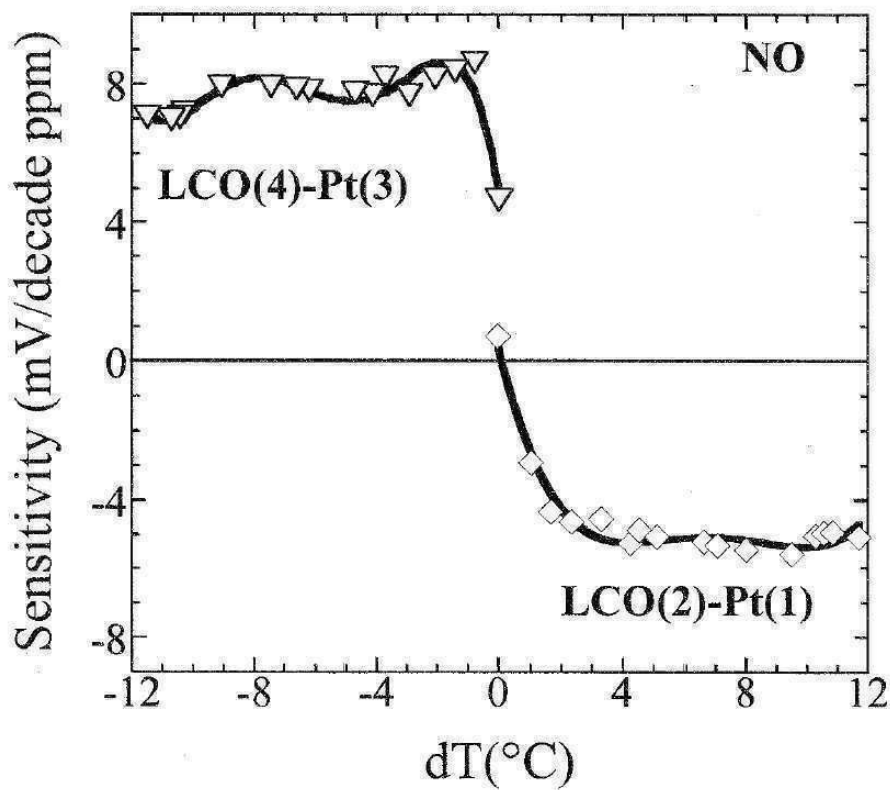
도면13



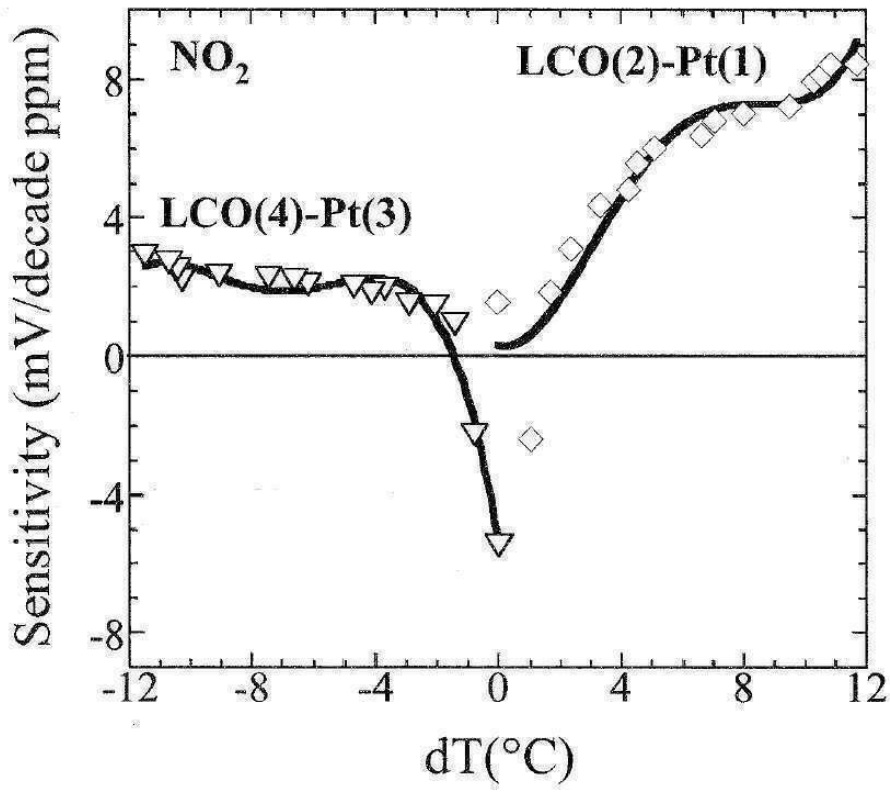
도면14



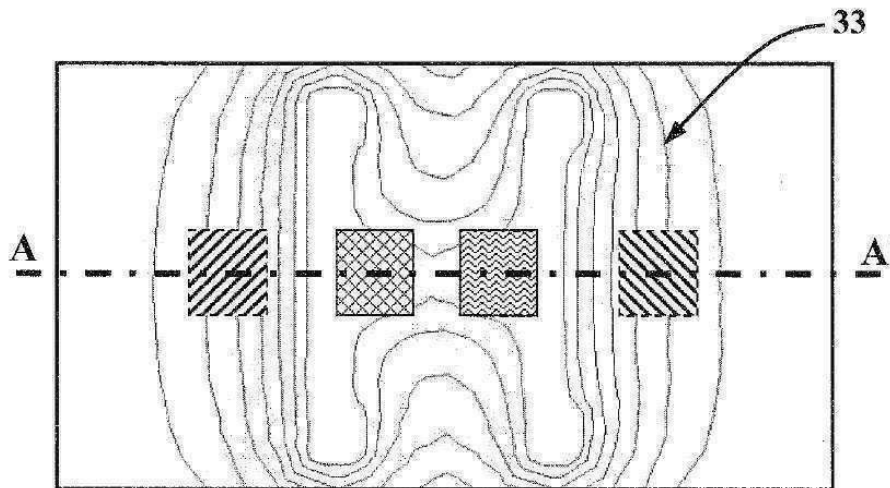
도면15



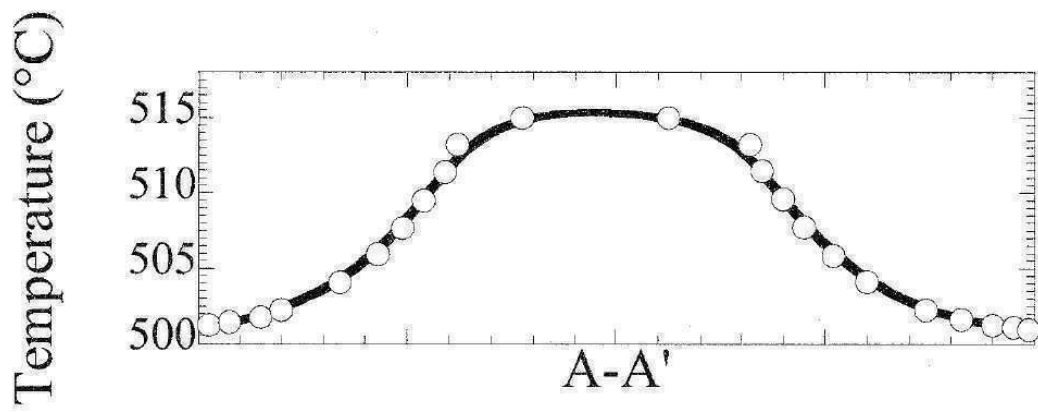
도면16



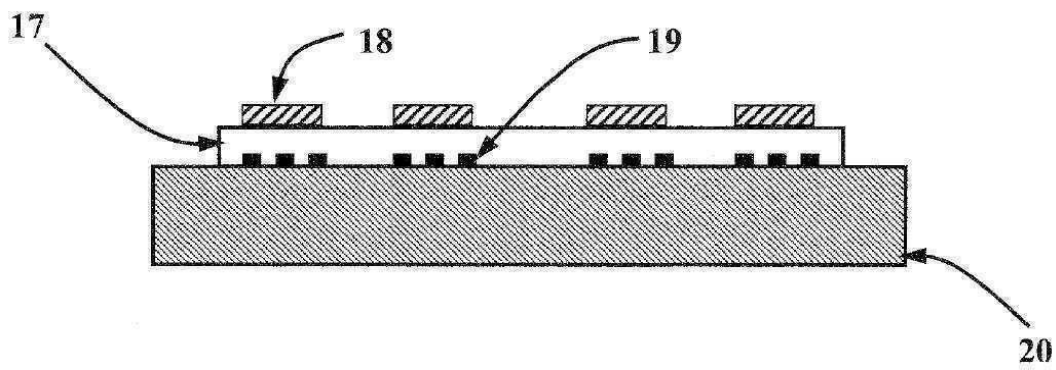
도면17a



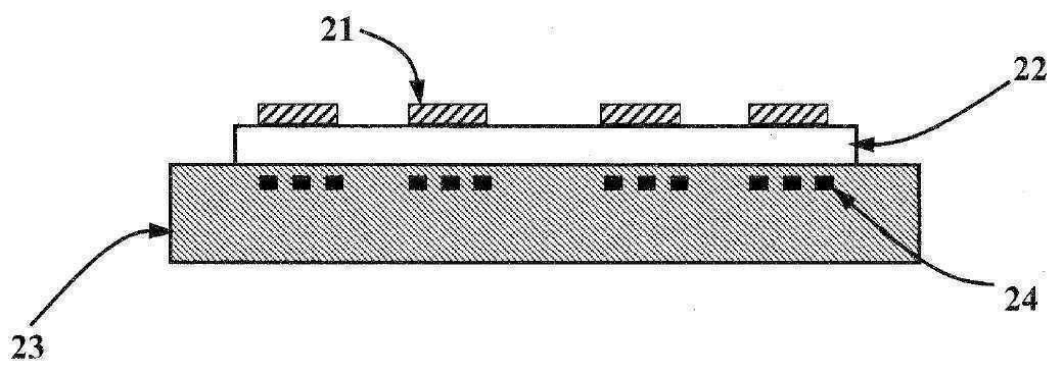
도면17b



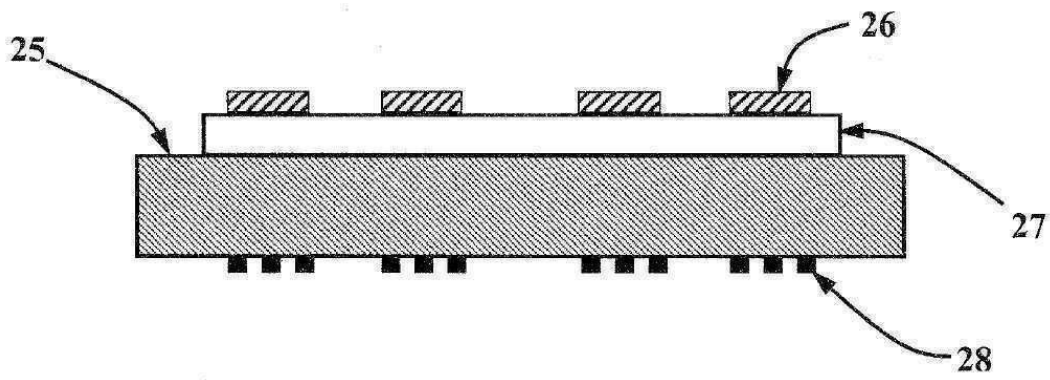
도면18a



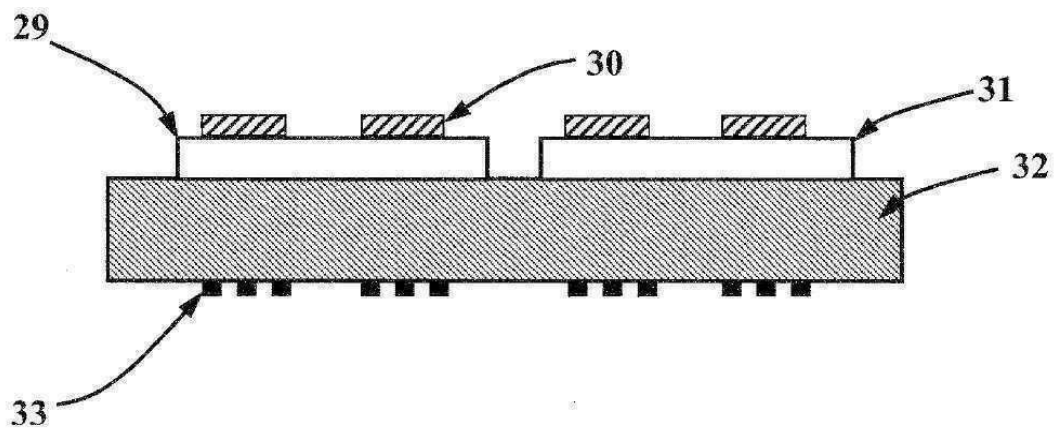
도면18b



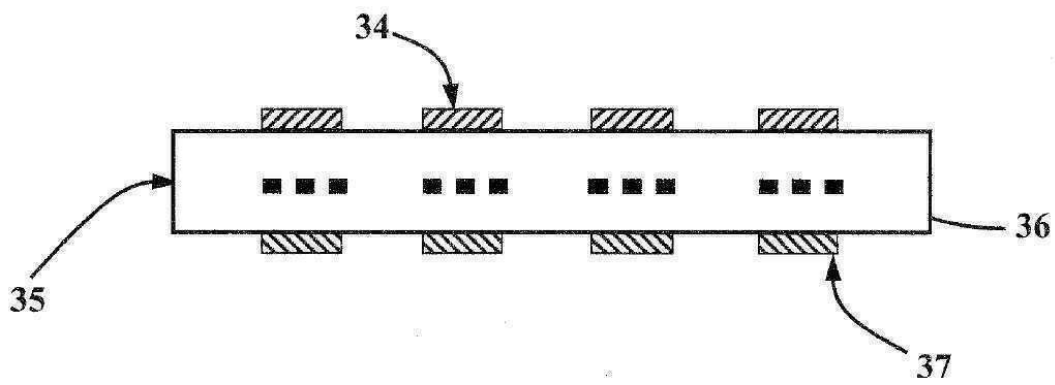
도면18c



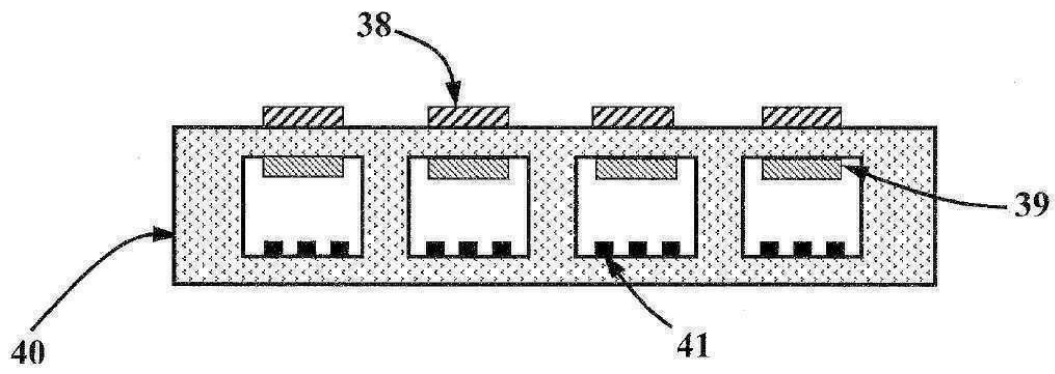
도면18d



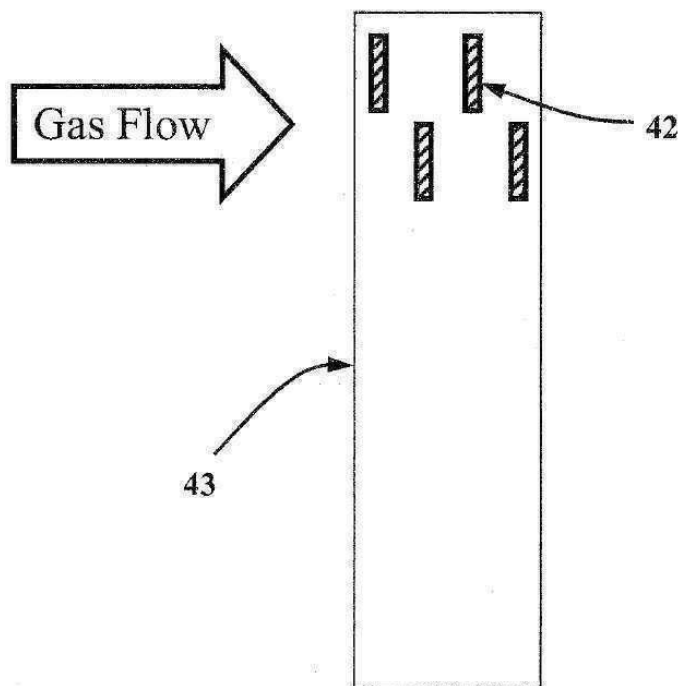
도면19



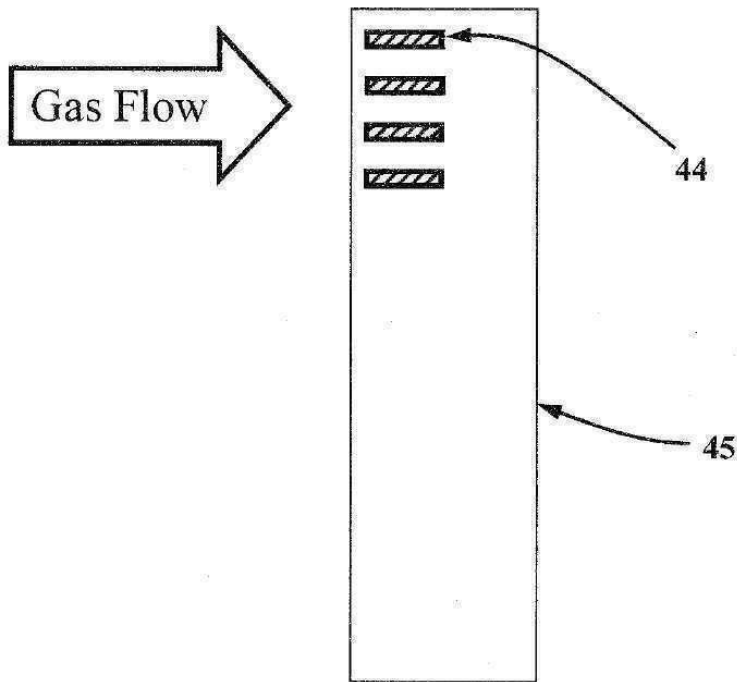
도면20



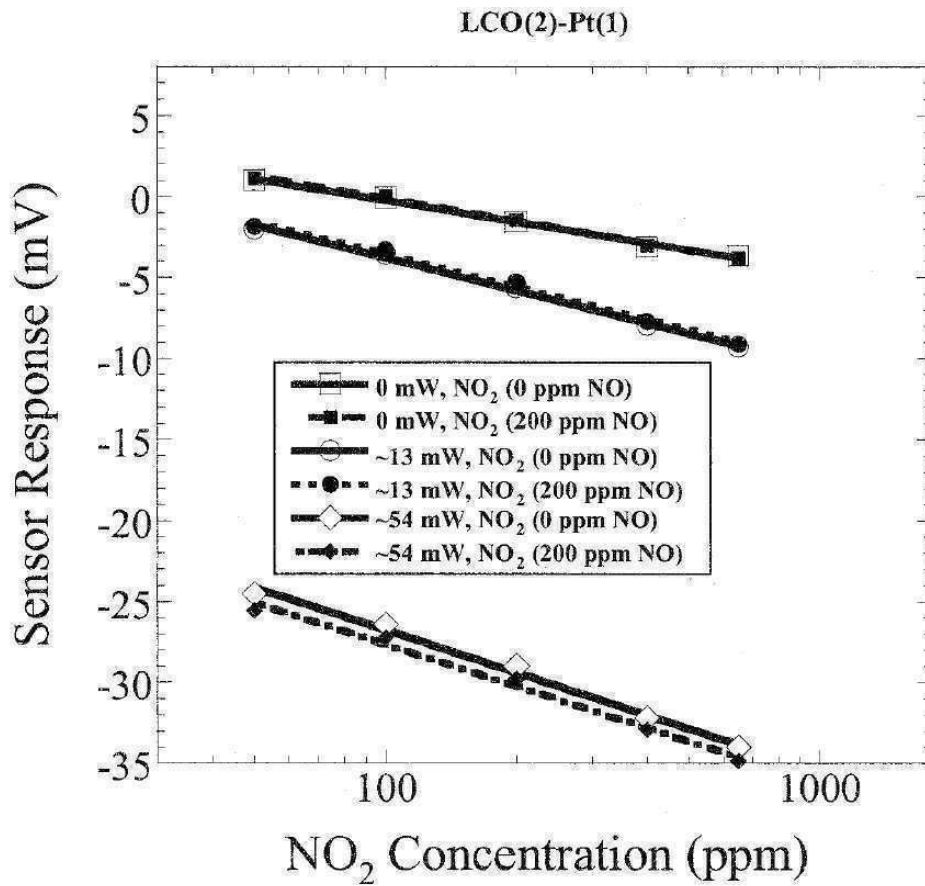
도면21a



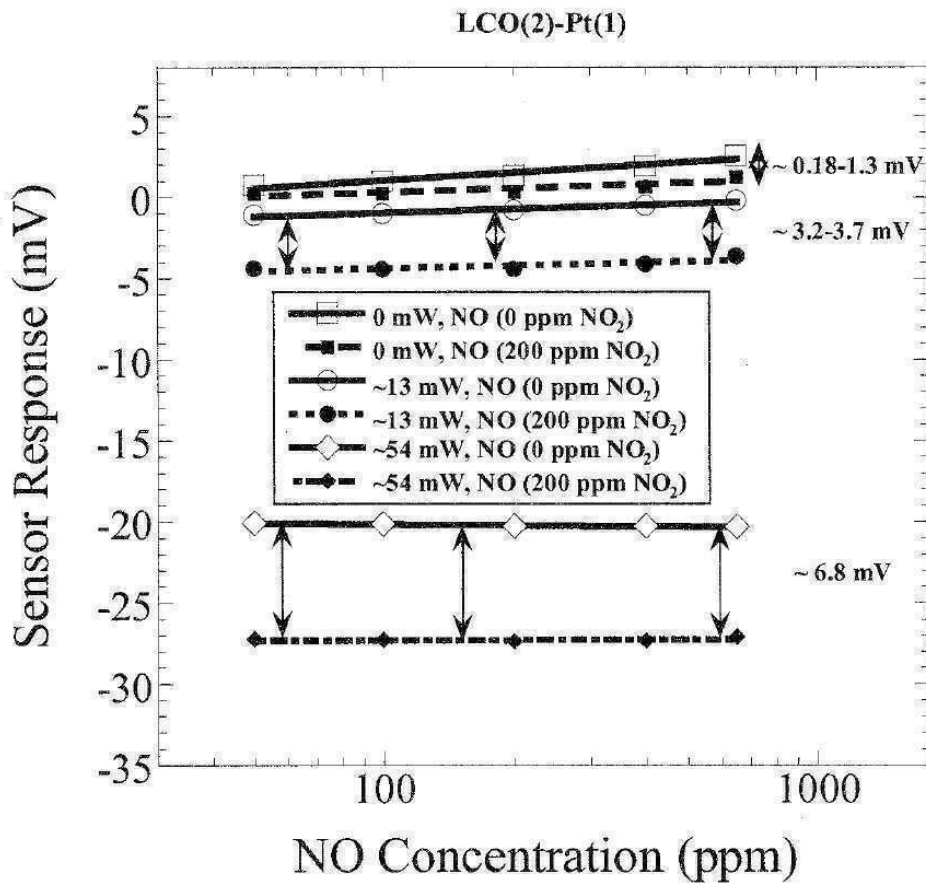
도면21b



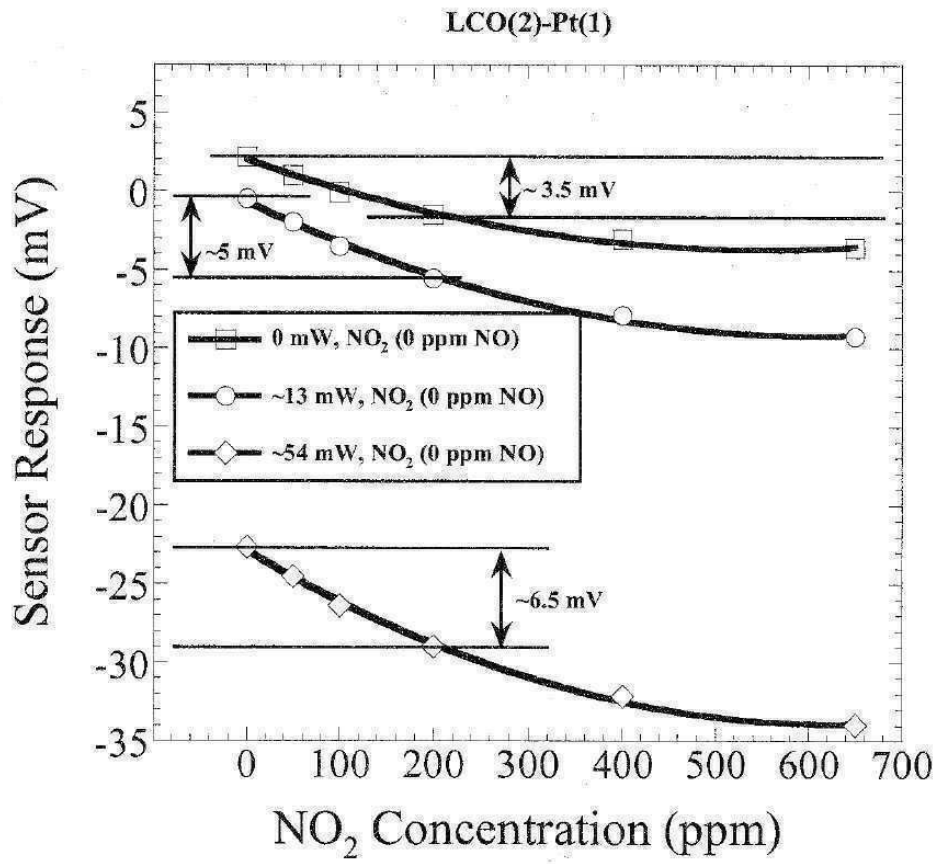
도면22



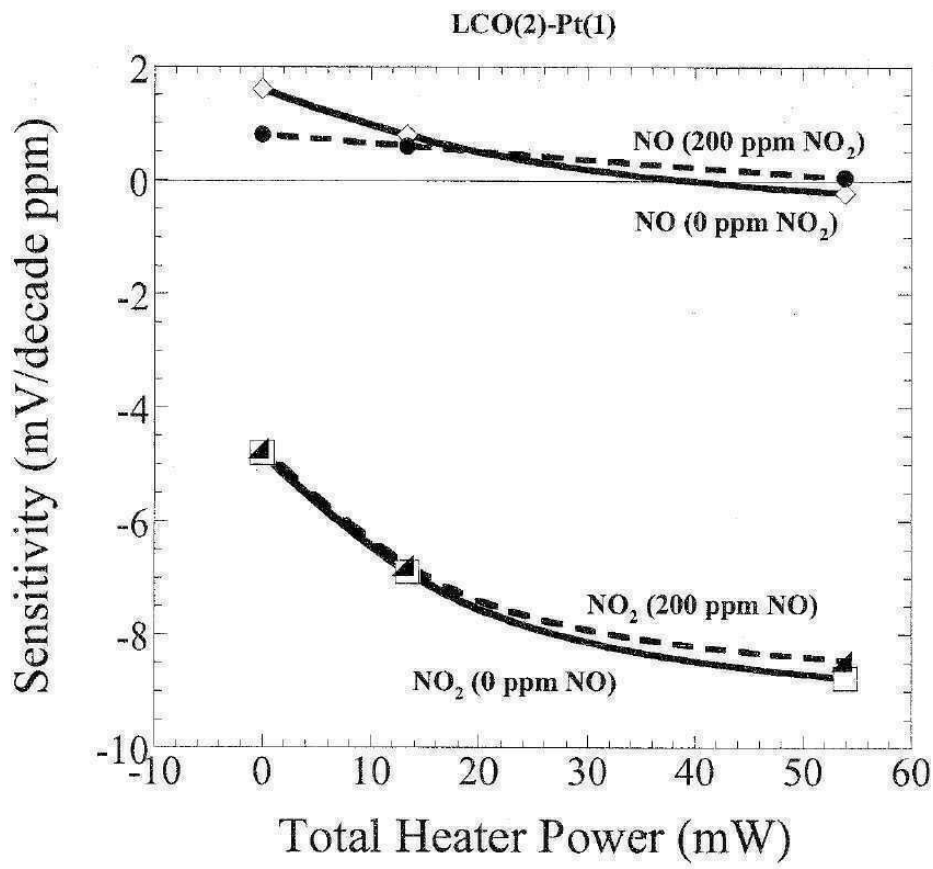
도면23



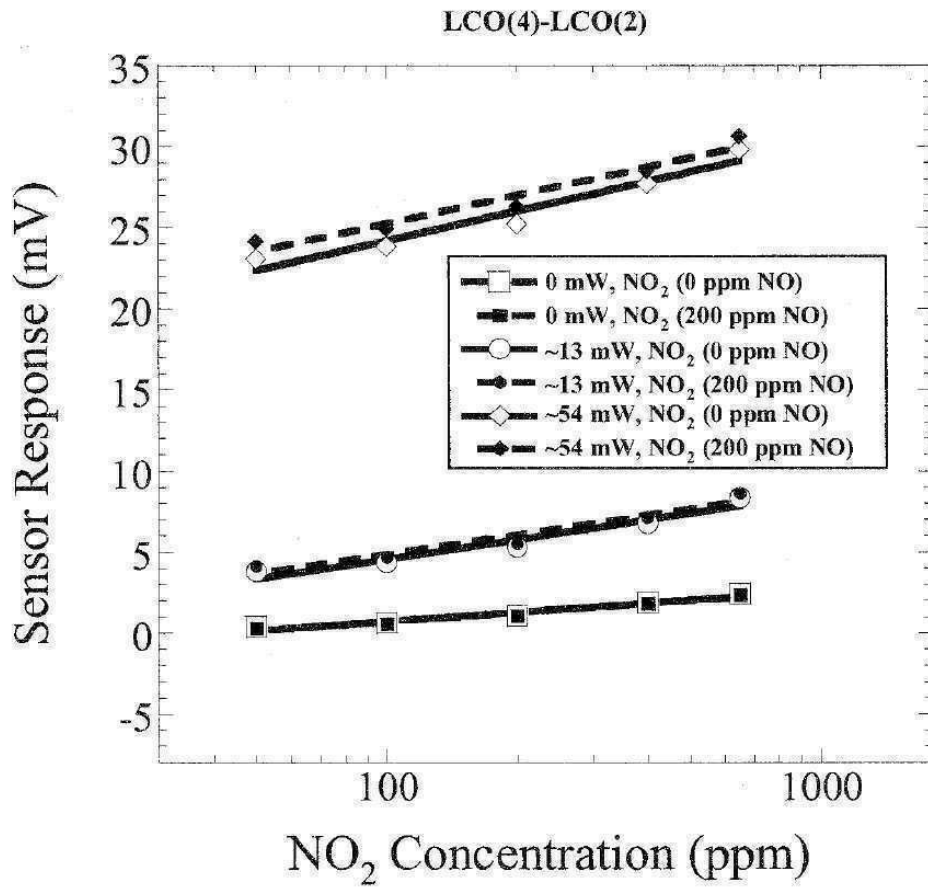
도면24



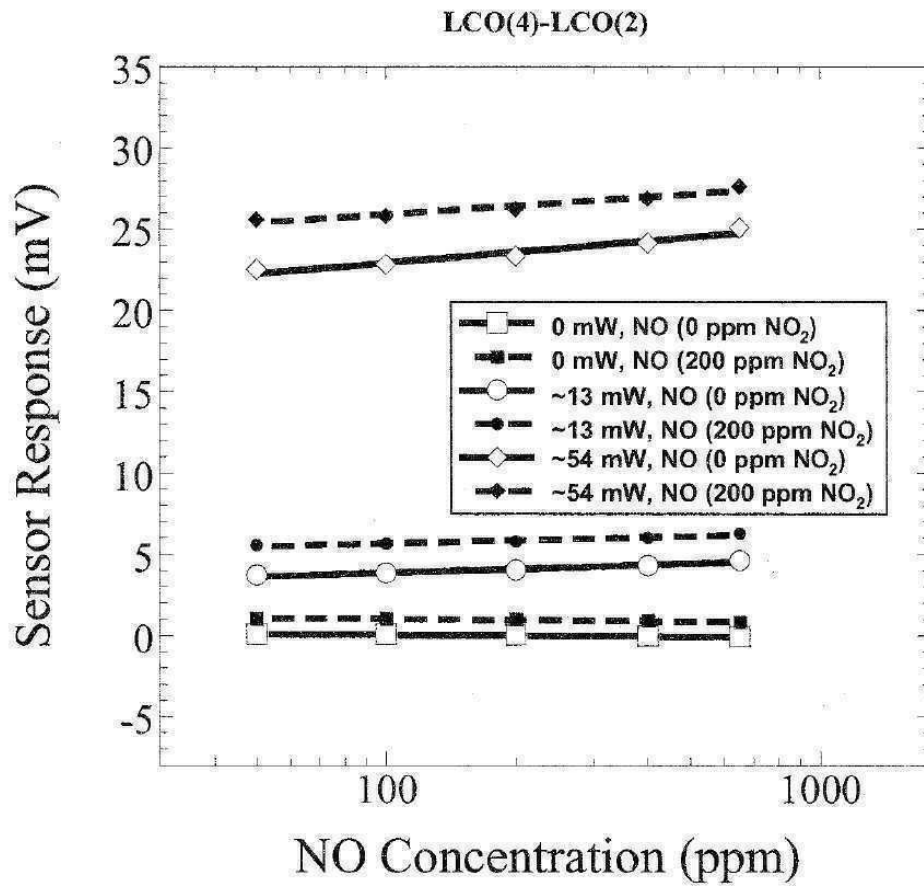
도면25



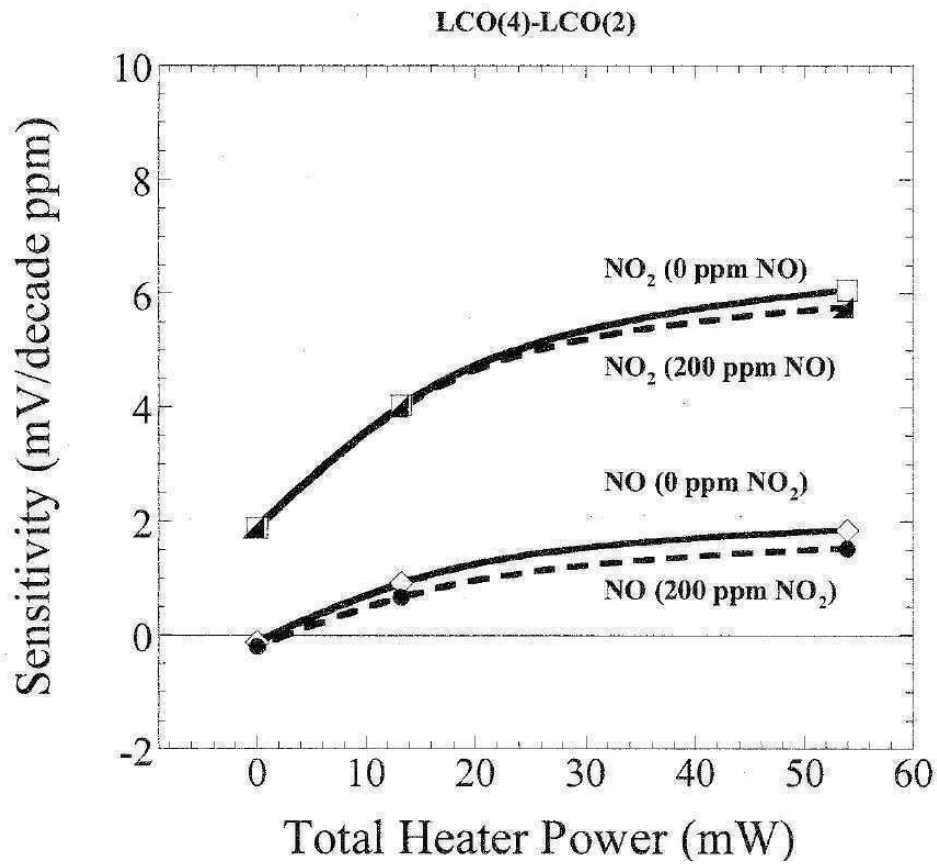
도면26



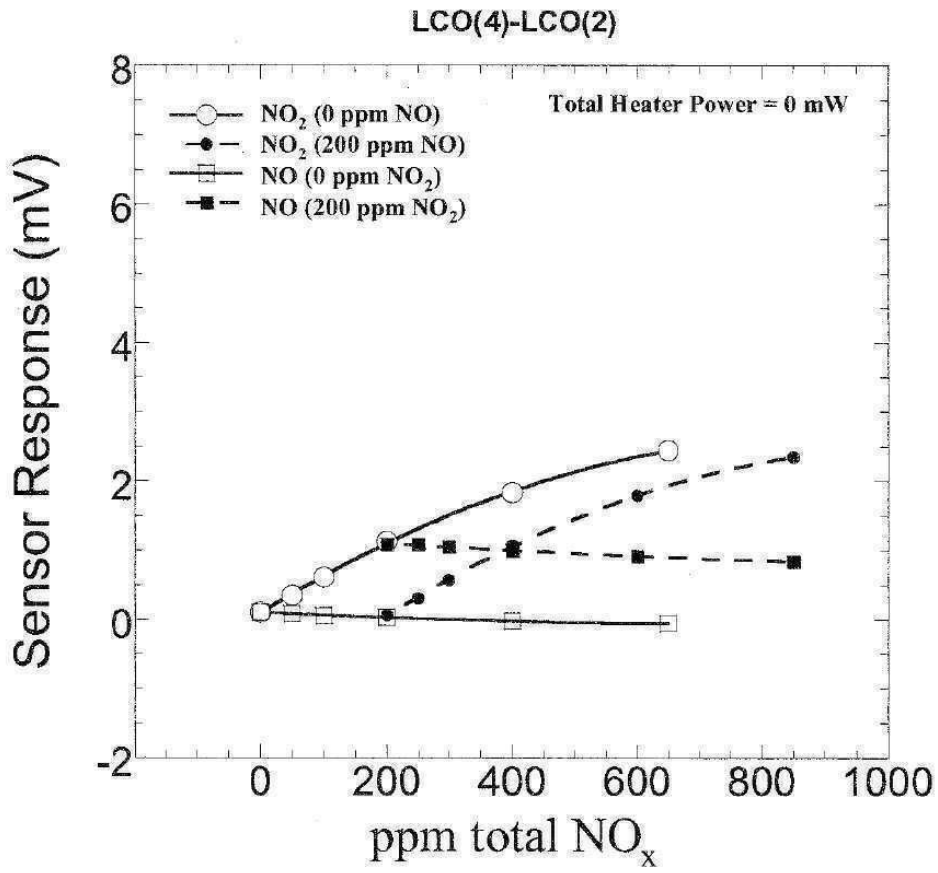
도면27



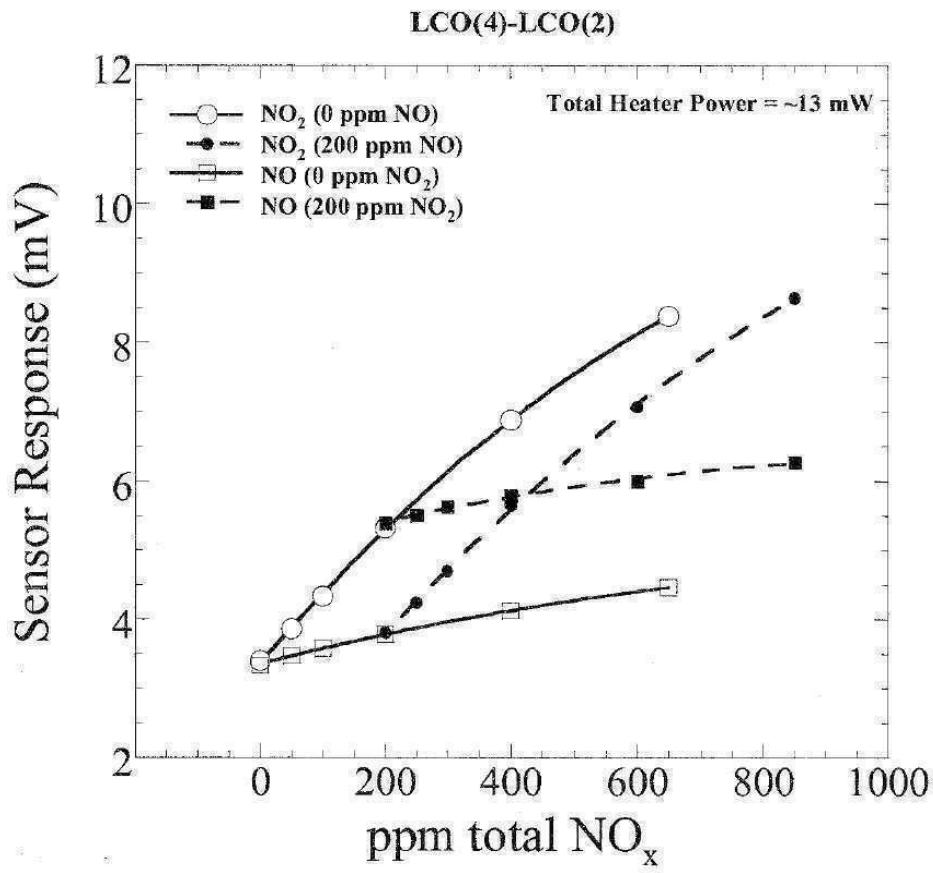
도면28



도면29



도면30



도면31

