

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0006800 (43) 공개일자 2011년01월21일
(51) Int. Cl. <i>G01N 27/12</i> (2006.01) <i>B82B 3/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2009-0064355 (22) 출원일자 2009년07월15일 심사청구일자 2009년07월15일	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1 (72) 발명자 이중훈 경기 과천시 별양동 6번지 주공5단지 501-1202 최권일 서울특별시 구로구 고척2동 248-16 김해룡 서울특별시 동대문구 용두동 안암빌딩 409호 (74) 대리인 박보경, 송경근	

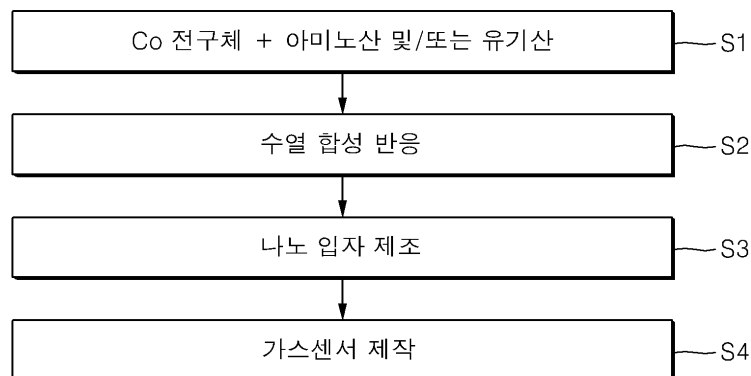
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 나노 기공성 구조의 산화코발트를 이용한 가스 센서 및 그 제조 방법

(57) 요약

가스 감응층이 나노 기공성 구조를 가지는 산화코발트(Co_3O_4)로 이루어진 가스 센서 및 그 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 나노 기공성 구조의 Co_3O_4 가스 센서는 알코올 계열 가스에 대한 선택성이 우수하며 빠른 응답속도 및 빠른 회복속도를 얻을 수 있다. 이러한 가스 센서는 본 발명에 따라 Co_3O_4 단일성분계로 쉽게 합성할 수 있으며 다양한 구조로 만들 수 있다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 M20080100131

부처명 한국부품소재산업진흥원

연구관리전문기관

연구사업명 소재원천기술개발사업

연구과제명 In-situ 공정에 의한 나노구조체 지능형 소재 기술(세부명:실시간 저전력 가스감응 세라
믹 나노구조체 소재 기술(소재원천-1단계1차))

기여율

주관기관 서울대학교

연구기간 2008년 07월 01일 ~ 2009년 06월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

가스 감응층이 나노 기공성 구조를 가지는 Co_3O_4 로 이루어진 가스 센서.

청구항 2

Co 전구체의 수열 합성 반응을 일으켜 나노 구조를 가지는 Co_3O_4 입자를 형성하는 단계; 및

상기 입자로 막을 형성하여 나노 기공성 구조의 Co_3O_4 가스 감응층을 형성하는 단계를 포함하는 가스 센서 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 Co 전구체에 아미노산(amino acid)을 첨가하여 상기 수열 합성 반응을 일으키는 것을 특징으로 하는 가스 센서 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 아미노산은 L(+)-라이신 일수화물[L(+)-Lysine monohydrate], L-아르기닌(L-Arginine), 글루타민(glutamine) 및 글루탐산(glutamic acid) 중의 어느 하나를 이용하는 것을 특징으로 하는 가스 센서 제조 방법.

청구항 5

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 Co 전구체에 유기산을 더 첨가하여 상기 수열 합성 반응을 일으키는 것을 특징으로 하는 가스 센서 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 유기산은 옥살산을 이용하는 것을 특징으로 하는 가스 센서 제조 방법.

청구항 7

제2항에 있어서, 상기 Co_3O_4 입자는 나노시트(sheet), 나노선(wire), 및 나노큐브(cube) 형상 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 가스 센서 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 산업 발전과 더불어 야기된 대기오염, 환경오염, 음주운전의 단속, 산업현장의 안정성 문제로 인하여 여러 가지 유해·환경 가스종(H_2 , CO, NO_x , SO_x , NH_3 , VOCs 등) 및 알코올 계열 가스를 감지하기 위한 가스 센서의 필요성이 증가하고 있다. 이러한 가스 감지 부분에서 산화물 반도체형 가스 센서가 널리 활용되고 있으며 대표적인 가스 감응 물질로는 SnO_2 , WO_3 , ZnO 등이 있다.

[0003] 환경 측정용, 자동차용, 의료용, 국방용, 산업용 등의 각종 응용 분야에서 요구되는 기능과 목적을 위해서는 빠른 응답속도, 고감도, 안정성, 선택성 등을 충족시키는 가스 센서가 필요하다. 유해·환경 가스의 검지(화학테러 조기경보, 유독, 폭발성, 환경오염 가스 검지 등) 및 알코올 계열 가스의 검지에 사용되기 위해서는 특히 고속의 응답특성과 특정 가스에만 반응하는 선택성이 요구된다. 또한 급격하게 변화하는 가스의 농도를 실시간

으로 검출하기 위해서는 가스 센서의 저항 회복이 빠른 속도로 이루어지는 것이 바람직하다.

- [0004] n-형 산화물 반도체를 300 ~ 400 °C로 가열하면, 산화물 반도체 표면에 산소가 흡착한 후 음으로 대전된다. 이 과정에서 산화물 반도체 표면의 전자를 소모하여, 산화물 반도체의 표면에는 전자공핍층(electron depletion layer)이 생성된다. 이후에 에탄올, C_3H_8 , H_2 등의 환원성 가스가 존재할 경우 이들 가스와 산화물 반도체 표면의 음으로 대전된 산소가 반응하여 산화된다. 이 과정에서 발생한 전자는 산화물 반도체 내부로 다시 주입되므로 가스 농도에 비례한 저항의 감소를 나타낸다.
- [0005] 반대로 NO_x 등의 산화성 가스에 노출될 경우 음으로 대전된 산소량이 증가하고, 전자공핍층이 두꺼워져 센서의 저항이 증가하는 반대현상이 나타난다. 탄소나노튜브와 같은 p형 반도체가 가스에 반응할 경우에는 환원성 가스에 대해서는 저항이 증가하고, 산화성 가스에는 저항이 감소하는 경향을 나타내게 된다.
- [0006] 이상의 가스 감응 원리(가스의 표면 흡착에 의한 전도도 변화)에서 고찰된 바와 같이, 산화물 반도체형 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 진행되었으며, 가스 감응은 입자 표면에 흡착된 산소와 가스의 반응이므로 감응 물질의 표면적을 극대화하기 위해 나노 구조가 유리하다. 0차원 나노 구조인 나노 입자의 경우 감도의 증가에 효과적이었다.
- [0007] 그러나 입자의 크기가 수 ~ 수십 nm 정도로 작아질 경우 반데르발스(van der Waals) 인력이 매우 커지고, 이에 따라 입자 입자간의 응집이 매우 심해진다. 응집된 입자 입자는 주로 치밀한 구조를 가지고 있고 기공이 작아 피검가스가 내부의 입자 입자와 반응하기 위해서는 장시간의 가스 확산이 요구된다. 따라서 측정하고자 하는 가스에 노출된 이후에 저항이 변화하는 데 50초 이상의 장시간이 소요되는 것이 일반적이다. 이후 가스 센서가 다시 공기에 노출되는 경우에는 나노 입자 부근에 남아있는 부산물 가스가 센서의 외부로 확산해 나가야 되고, 공기 중의 산소가 다시 산화물 반도체의 표면에 흡착한 후, 분해되어 음으로 대전하는 반응이 필요하므로 저항 회복에 100초 이상의 장시간이 소요된다. 또한 같은 환원성 가스들에 대한 비슷한 반응 메커니즘에 의해 비슷한 결과를 얻게 되어 피검가스의 정확한 종류를 알기 어렵다.
- [0008] 현재까지 보고된 산화물 반도체형 가스 센서(SnO_2 , WO_3 , ZnO , TiO_2 등)는 가스감응성은 우수하지만 대부분 60 ~ 300초 범위의 느린 응답시간과 100 ~ 600초 범위의 느린 회복시간을 보이고, 여러 가지 가스에 동시에 반응하는 문제점을 보여주고 있다. 이상과 같은 문제를 해결하기 위해서는 입자 입자의 크기가 작으면서도 응집이 되지 않는 구조가 바람직하고, 같은 환원성 가스들 중에서도 특정가스에만 크게 반응하는 선택성이 필요하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 유해·환경 가스의 검지 및 알코올 계열 가스 감응에 사용되기 위해 요구되는 고속의 응답특성과 선택성을 가진 개량된 구조의 산화물 반도체형 가스 센서 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- [0010] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 가스 센서는, 가스 감응층이 나노 기공성 구조를 가지는 Co_3O_4 로 이루어진 가스 센서이다.
- [0011] 본 발명에 따라 나노 기공성 구조는 입자 입자의 크기가 작으면서도 응집이 되지 않는 나노 구조의 입자로부터 얻어지게 되어 나노 기공을 많이 포함하게 되며, 이는 넓은 표면적을 제공하여 단위 부피당 비교적 많은 수의 산화, 환원 반응을 촉진하도록 한다. 또한 나노 기공에 의해 가스의 확산이 빨리 일어나 가스 응답 및 회복속도를 빠르게 하는 효과를 나타낸다.
- [0012] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 가스 센서 제조 방법에 따르면, Co 전구체의 수열 합성 반응을 일으켜 나노 구조를 가지는 Co_3O_4 입자를 형성한 다음, 상기 입자로 막을 형성하여 나노 기공성 구조를 가지는 Co_3O_4 로 이루어진 가스 감응층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0013] 이 때, 상기 Co 전구체에 아미노산(amino acid) 및 유기산 중 적어도 어느 하나를 첨가하여 상기 수열 합성 반응을 일으키도록 한다.

효 과

- [0014] 본 발명에 따르면, 나노 기공성 구조를 가진 Co_3O_4 를 이용해 다공질의 가스 센서를 제조함으로써 일차 입자의 크기가 작으면서도 응집이 되지 않은 가스 센서를 제조할 수 있다.
- [0015] 본 발명에 따른 가스 센서는 나노 구조의 Co_3O_4 입자를 이용한 나노 기공성 구조로 인해 피검가스의 확산이 매우 빨라 가스에 대한 응답속도를 매우 빠르게 한다. 즉, 산화코발트 분말의 모양 변화를 통해 감도 및 응답과 회복속도를 개선한 것이다. 특히, 촉매를 첨가하지 않아도 알코올 계열 가스에 대한 감도가 매우 커서 선택성이 있으며 그 응답속도가 15 ~ 25초 정도로 매우 빠르다. 나아가 회복속도가 10 ~ 20초 정도로 매우 짧아 회복성이 매우 우수하다. 이로써 실시간 감응을 실현할 수 있게 된다.
- [0016] 본 발명에 따른 가스 센서는 Co_3O_4 단일성분계로 쉽게 합성할 수 있으며, 본 발명에 따른 가스 센서 제조 방법에서는 다양한 구조를 만들기 위한 합성법을 제시한다. 이를 토대로 알코올 계열 가스 센서를 제작할 경우 회복성, 감도, 응답속도 면에서 기존 가스 센서 대비 수 ~ 수십 배 우수한 결과를 얻을 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 첨부 도면들을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명의 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예로 한정되는 것으로 해석되어져서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소의 형상 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장되어진 것이다.
- [0018] 도 1과 도 2는 본 발명에 따라 가스 감응층이 나노 기공성 구조를 가진 Co_3O_4 로 이루어진 가스 센서의 개략적인 단면도들이다. 그러나, 본 발명에 따른 가스 센서의 구조는 여기 제시된 것에 한정되지 않으며 나노 기공성 구조를 가진 Co_3O_4 로 이루어진 가스 감응층을 구비한 가스 센서라면 어떠한 구조이든 본 발명에 해당한다.
- [0019] 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 두개의 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 나노 기공성 구조를 가지는 Co_3O_4 로 이루어지며, 필요에 따라 적절한 촉매 성분이 도핑될 수도 있지만 촉매를 도핑하지 않아도 에탄올과 같은 알코올 계열 가스에 대한 감도가 높아 알코올 계열 가스 검지용 가스 센서로 사용될 수 있다.
- [0020] 본 발명에 따라 나노 기공성 구조를 가지는 Co_3O_4 로 이루어진 가스 감응층(120, 170)이 구비된 가스 센서는 p-형 반도체형 가스 센서이다. 후술하는 실시예에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따라 수열 합성 반응을 이용해 형성하는 Co_3O_4 나노 입자는 나노시트(sheet), 나노선(wire), 나노큐브(cube) 등의 형태를 가진다. 이러한 나노 입자를 이용해 막을 형성하면 나노 입자들 사이에 나노 기공이 분포하는 다공질로 형성되며 이러한 구조를 나노 기공성 구조라고 할 수 있으며 이 막이 가스 감응층(120, 170)으로 기능하게 된다.
- [0021] 도 3은 본 발명에 따른 가스 센서 제조 방법의 순서도이다.
- [0022] 먼저 Co 전구체의 수열 합성 반응을 일으켜 나노 구조를 가지는 Co_3O_4 입자를 형성한다. 이를 위해, Co 전구체에 아미노산 및 유기산 중 적어도 어느 하나를 첨가(단계 S1)하여 수열 합성 반응을 일으킨다(단계 S2).
- [0023] 아미노산은 L(+)-라이신 일수화물[L(+)-Lysine monohydrate], L-아르기닌(L-Arginine), 글루타민(glutamine) 및 글루탐산(glutamic acid) 중의 어느 하나일 수 있으며, 유기산은 옥살산일 수 있다.
- [0024] 다음, 수열 합성 반응의 침전물을 건조시키고 세척하고 열처리하는 등의 일반적인 과정을 수행하여 Co_3O_4 입자를 얻는다(단계 S3). 아미노산 및/또는 유기산의 첨가에 따라 다양한 구조의 나노 입자를 얻을 수 있다.
- [0025] 다음으로, 이러한 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.
- [0026] 먼저 단계 S3에서 얻은 나노 입자를 적절한 용매 또는 바인더 등에 분산시켜 준비하여 적절한 기재, 예컨대 도

2에 도식한 바와 같은 기판(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.

[0027] 다음, 그로부터 용매를 제거하여 가스 감응층을 형성하게 된다. 용매의 제거를 돕기 위해 필요하다면 가열, 즉 열처리가 수반될 수 있다. 단계 S3에서 얻은 나노 입자는 일차 입자의 크기가 작으면서도 응집이 되지 않은 형태이며 이를 기판 위에 막으로 형성하게 되면 나노 입자 사이에 나노 기공이 분포하는 다공질, 즉 나노 기공성 구조로 가스 감응층을 제조할 수 있게 된다.

[0028] 이하에서는 다양한 구조의 Co_3O_4 나노 입자(실시에 1 내지 3)를 이용해 가스 센서로 제조한 뒤 에탄올 가스에 대한 선택성, 응답 및 회복속도를 순수한 Co_3O_4 분말(비교예)로 제작한 가스 센서에서의 에탄올 가스에 대한 선택성과 응답 및 회복속도와 비교한 결과를 설명한다.

[0029] [실시에 1]

[0030] Co 전구체로서 0.01 mol의 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Co}$ [Cobalt(II) acetate, 99.995% metals basis, Aldrich, Inc., USA]를 25 ml의 에탄올과 25 ml의 증류수의 혼합용액에 용해시켜 투명한 용액으로 만들었다. 여기에 0.01 mol의 L(+)-라이신 일수화물[$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, L(+)-Lysine monohydrate, 99%, Acros Organics, USA]을 첨가하여 투명한 스톡 용액(stock solution)을 얻었다. 이 투명한 용액을 100cc 용량의 테플론(Teflon) 용기에 옮겨 담은 후, 오토클레이브(autoclave)를 이용하여 180℃에서 18시간 동안 수열 합성 반응을 하였다. 얻어진 침전물을 에탄올로 5회 세척한 이후 60℃에서 24시간 건조하였다. 건조된 분말은 400℃까지 1시간동안 승온한 이후 400℃에서 1시간 열처리하였다.

[0031] 열처리된 입자를 유기바인더와 혼합하여 Au 전극이 형성되어 있는 알루미늄 기판에 스크린 인쇄하고, 100℃에서 5시간 건조한 다음, 400℃에서 1시간 열처리하여 가스 센서를 제조하였다. 제조한 센서를 300℃의 퀴츠튜브 고온 전기로(내경 30 mm)에 위치시키고 순수한 공기 또는 공기 + 혼합가스(에탄올 100 ppm, H_2 100 ppm, C_3O_8 100 ppm, NO_x 1ppm)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.

[0032] 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1의 방법으로 제조된 Co_3O_4 나노 입자의 SEM 사진이다. 도 4에서 보는 바와 같이, Co 전구체에 L(+)-라이신 일수화물을 첨가하여 수열 합성 반응시킬 경우 나노미터 크기의 1차 입자들이 2차원 평면적으로 배열되어 판상의 구조를 가지는 나노쉬트 형상의 2차 입자를 얻게 되는데, 쉬트 내에서 1차 입자들의 응집이 심하지 않고 나노미터 크기의 기공이 1차 입자들 사이에 존재하는 다공성 구조로 형성됨을 알 수 있다. 이러한 나노쉬트 입자들을 이용해 가스 감응층을 형성하면 가스 감응층 역시 기공을 많이 포함하는 다공질로 형성되어 가스의 확산이 빨라 높은 응답속도 및 회복속도를 가지게 된다.

[0033] [실시에 2]

[0034] 상기 실시예 1에서 L(+)-라이신 일수화물은 첨가하지 않고 대신에 0.01 mol의 옥살산[(COOH) $_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Oxalic acid, 99.5%, Kanto Chemical Co., Inc., Japan]을 첨가하였다. 그리고, 수열 합성 반응을 1시간동안 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 Co_3O_4 나노 입자를 제조하였다. 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 가스 센서를 제조하고 저항의 변화를 측정하였다.

[0035] 도 5는 본 발명에 따른 실시예 2의 방법으로 제조된 Co_3O_4 나노 입자의 SEM 사진인데, Co 전구체에 옥살산을 첨가하여 수열 합성 반응시킬 경우 나노미터 크기의 1차 입자들이 1차원으로 배열되어 선형의 구조를 가지는 나노선 형상의 2차 입자를 얻게 됨을 확인할 수 있다. 이러한 나노선 입자들을 이용해 가스 감응층을 형성하면 기공을 많이 포함하는 나노선들이 치밀하게 응집하지 않고 열기설기 쌓임에 따라 가스 감응층 역시 기공을 많이 포함하는 다공질로 형성되어 가스의 확산이 빨라 높은 응답속도 및 회복속도를 가지게 된다.

[0036] [실시에 3]

[0037] 상기 실시예 1에서 L(+)-라이신 일수화물을 첨가한 후 0.01 mol의 옥살산도 첨가하여 스톡 용액을 얻었다. 이후 실시예 1과 동일하게 수행하여 Co_3O_4 나노 입자를 제조하였다. 그리고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로

가스 센서를 제조하고 저항의 변화를 측정하였다.

- [0038] 도 6은 이러한 실시예 3의 방법으로 제조된 Co_3O_4 나노 입자의 SEM 사진으로, Co 전구체에 L(+)-라이신 일수화물과 옥살산을 첨가하여 수열 합성 반응시킬 경우 나노미터 크기의 1차 입자들이 3차원 입체적으로 배열되어 육면체의 구조를 가지는 나노큐브 형상의 2차 입자를 얻게 됨을 확인할 수 있다. 이러한 나노큐브 입자들은 그 안에 기공을 많이 포함하고 있어 이것을 이용해 가스 감응층을 형성하면 가스 감응층 역시 기공을 많이 포함하는 다공질로 형성되어 가스의 확산이 빨라 높은 응답속도 및 회복속도를 가지게 된다.
- [0039] [비교예]
- [0040] 0.01 mol의 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Co}$ [Cobalt(II) acetate, 99.995% metals basis, Aldrich. Inc., USA]를 25 ml의 에탄올과 25ml의 증류수의 혼합용액에 용해시켜 투명한 용액으로 만들었다. $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [히드라진 일수화물, Hydrazine monohydrate, 80.0%, Samchun Chemicals Co., Inc., Korea] 1ml와 0.01 mol의 옥살산을 차례대로 첨가하여 침전물을 얻었다. 이후 세척 및 건조, 열처리 과정과 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1과 동일하다.
- [0041] 도 7은 이러한 비교예의 방법으로 제조된 Co_3O_4 입자의 SEM 사진으로, 도 4 내지 도 6에서 보는 다공성의 나노 입자와는 달리 1차 입자가 응집하여 기공이 없는 매우 치밀한 구조의 2차 입자를 구성한 응집체 분말로 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0042] 이상 실시예 1 내지 3의 Co_3O_4 나노 입자, 그리고 비교예의 Co_3O_4 응집체 입자를 가지고 센서 소자를 제조하여 여러 온도에서 측정한 결과 300℃에서 최적의 작동성능을 나타냄을 관찰하였는데, 측정된 모든 환원성 가스에 대해서 저항이 증가하는 p-형 반도체형 특성을 나타내었다. 따라서, 가스 감도를 R_g/R_a 로 정의하였다(R_a : 공기 중에서의 소자저항, R_g : 가스 중에서의 소자저항).
- [0043] 그리고 최적의 작동성능을 보이는 300℃에서의 가스 감도를 측정하고 가스 감응속도를 계산하였다. 공기 중에서 센서의 저항이 일정해졌을 때 갑자기 피검가스(에탄올 100 ppm, H_2 100 ppm, C_3O_8 100 ppm, NO_x 1ppm)로 분위기를 바꾸고, 이때 저항이 올라가는 유동성(transient)을 관찰하였다. R_g-R_a 의 90%가 변화되어 R_g 에 가까운 점에 도달되는 데 걸리는 시간을 90% 응답시간으로 정의하였다. 가스에 노출되었을 때 저항(R_g)에서 공기로 분위기를 바꿀 경우 저항이 감소되는데, 이 때 역시 (R_g-R_a)의 90%가 변화되어 R_a 에 가까운 점에 도달되는 데 걸리는 시간을 90% 회복시간으로 정의하였다.
- [0044] 도 8은 실시예 1 내지 3 그리고 비교예의 가스 센서가 피검가스(에탄올 100 ppm, H_2 100 ppm, C_3O_8 100 ppm, NO_x 1ppm)에 노출되었을 때의 가스 응답특성을 나타낸다.
- [0045] 도 8을 참조하면, 실시예 1 내지 3은 Co_3O_4 나노 입자를 이용해 막을 형성함으로써 나노 기공성 구조를 가진 가스 감응층의 가스 감응 특성을 나타낸다. 다른 가스들에 비해 에탄올 가스의 응답성이 10배 이상 높아 매우 우수하여 에탄올 가스에 대한 선택성을 가짐을 볼 수 있다.
- [0046] 표 1은 실시예 1 내지 3 그리고 비교예의 가스 센서가 에탄올 가스에 노출되었을 때의 가스 감도 및 감응시간을 나타낸 것이다.

표 1

측정 온도 : 300°C, 측정 가스 : 에탄올 가스 100 ppm					
(a) 실시예 1			(b) 실시예 2		
L(+)-라이신을 이용하여 합성한 Co_3O_4 나노분말			옥살산을 이용하여 합성한 Co_3O_4 나노분말		
가스감도 (R_g/R_a)	$t_{90\%(\text{air-to-gas})}$ (s)	$t_{90\%(\text{gas-to-air})}$ (s)	가스감도 (R_g/R_a)	$t_{90\%(\text{air-to-gas})}$ (s)	$t_{90\%(\text{gas-to-air})}$ (s)
23.4	27	19	25.7	29	11
(c) 실시예 3			(d) 비교예		
라이신 + 옥살산을 이용하여 합성한 Co_3O_4 나노분말			히드라진 + 옥살산을 이용하여 합성한 Co_3O_4 응집체분말		
가스감도 (R_g/R_a)	$t_{90\%(\text{air-to-gas})}$ (s)	$t_{90\%(\text{gas-to-air})}$ (s)	가스감도 (R_g/R_a)	$t_{90\%(\text{air-to-gas})}$ (s)	$t_{90\%(\text{gas-to-air})}$ (s)
21.2	84	6	5.5	150	55

[0047]

[0048]

표 1에서 보는 바와 같이 실시예 1의 90% 응답속도는 27초, 90% 회복속도는 19초, 실시예 2의 90% 응답속도는 29초, 90% 회복속도는 11초, 실시예 3의 90% 응답속도는 84초, 90% 회복속도는 6초이다. 따라서, 응집체 분말을 이용한 비교예의 가스 센서에 비해 본 발명의 나노 다공성 구조를 이용한 가스 센서가 빠른 감응속도와 회복속도를 나타낸다. 이것은 나노 기공을 통한 피검가스의 확산이 용이하여 센서 물질 표면에 빨리 확산된 결과로 여겨지고, 표면반응을 촉진시키는 촉매가 없는 상태에서 회복속도가 빠른 것도 같은 이유로 해석된다.

[0049]

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

도면의 간단한 설명

[0050]

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

[0051]

도 3은 본 발명에 따른 가스 센서 제조 방법의 순서도이다.

[0052]

도 4는 본 발명의 실시예 1 방법으로 제조된 Co_3O_4 나노쉬트의 SEM 사진이다.

[0053]

도 5는 본 발명의 실시예 2 방법으로 제조된 Co_3O_4 나노선의 SEM 사진이다.

[0054]

도 6은 본 발명의 실시예 3 방법으로 제조된 Co_3O_4 나노큐브의 SEM 사진이다.

[0055]

도 7은 비교예의 방법으로 제조된 Co_3O_4 응집체 분말의 SEM 사진이다.

[0056]

도 8은 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 및 비교예의 가스 센서에 대한 가스 응답특성 및 가스 감응시간을 나타낸 것이다.

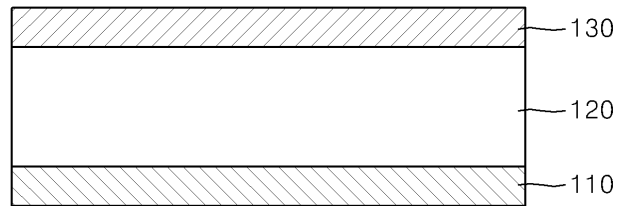
[0057]

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

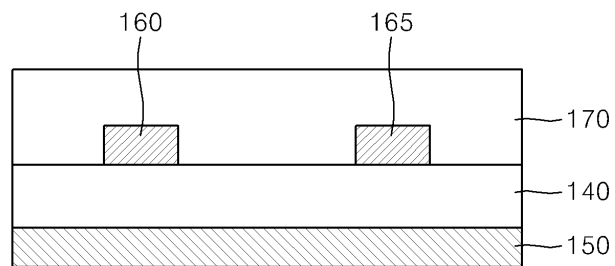
- [0058] 110, 130, 160, 165...전극
- [0059] 120, 170...가스 감응층
- [0060] 140...기판
- [0061] 150...마이크로히터

도면

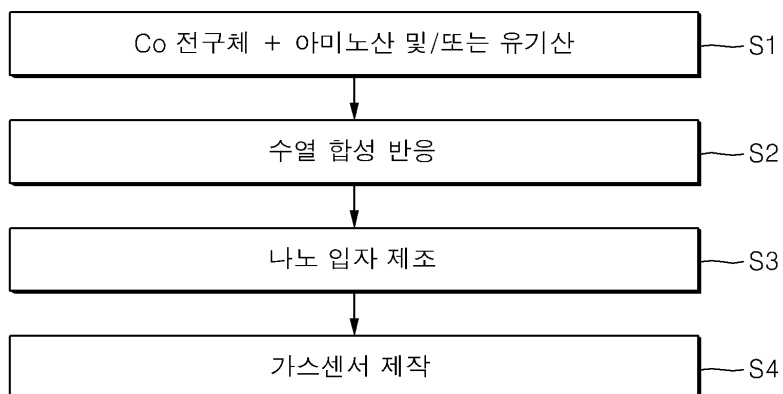
도면1



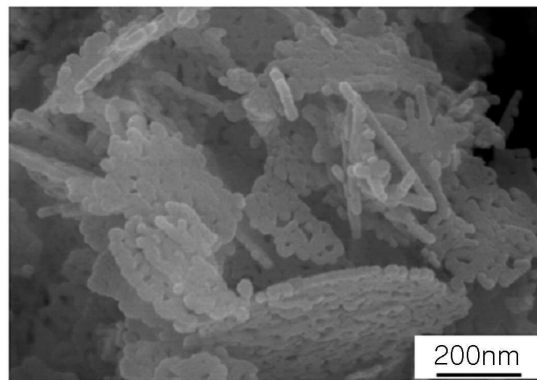
도면2



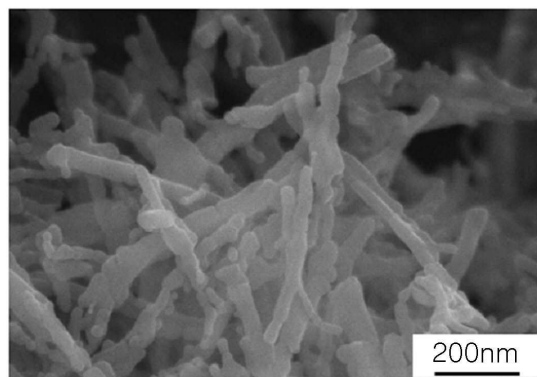
도면3



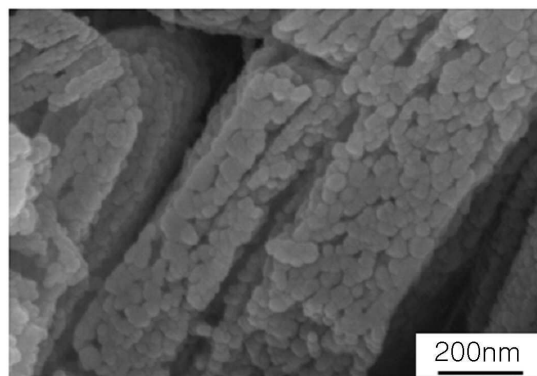
도면4



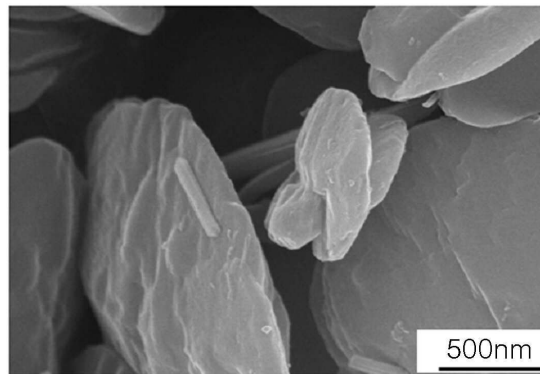
도면5



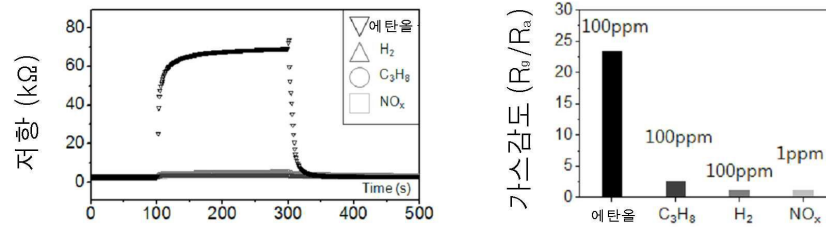
도면6



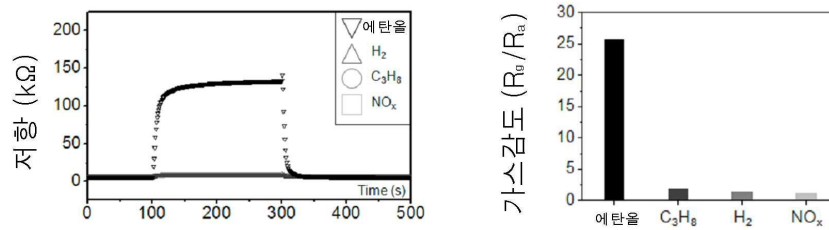
도면7



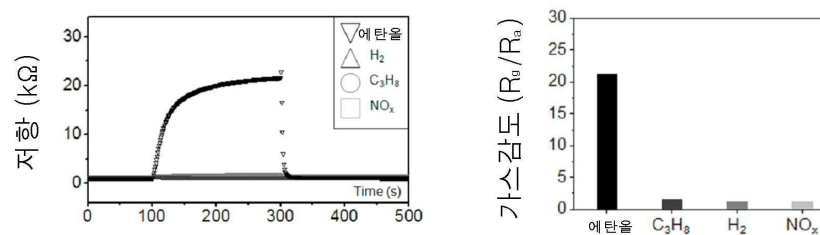
도면8



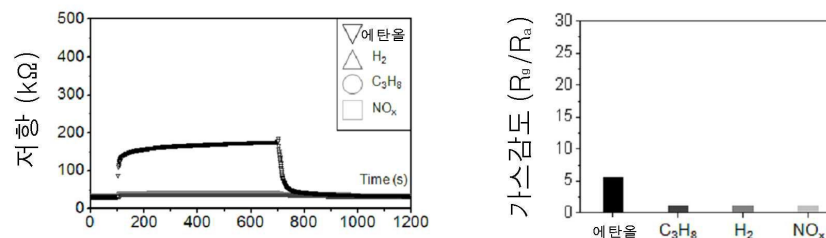
(a) 실시예 1



(b) 실시예 2



(c) 실시예 3



(d) 비교예