



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0027449
(43) 공개일자 2016년03월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/407 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

C22C 29/12 (2006.01) C22C 9/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0114293

(22) 출원일자 2014년08월29일

심사청구일자 2014년08월29일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

김상섭

인천광역시 연수구 송도문화로28번길 28 (송도동, 송도글로벌캠퍼스푸르지오) 102동 1201호

최선우

경북 김천시 평화중앙5길 6-3

카토치아카쉬

인천광역시 남구 인하로47번길 91 (용현동) 28

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 8 항

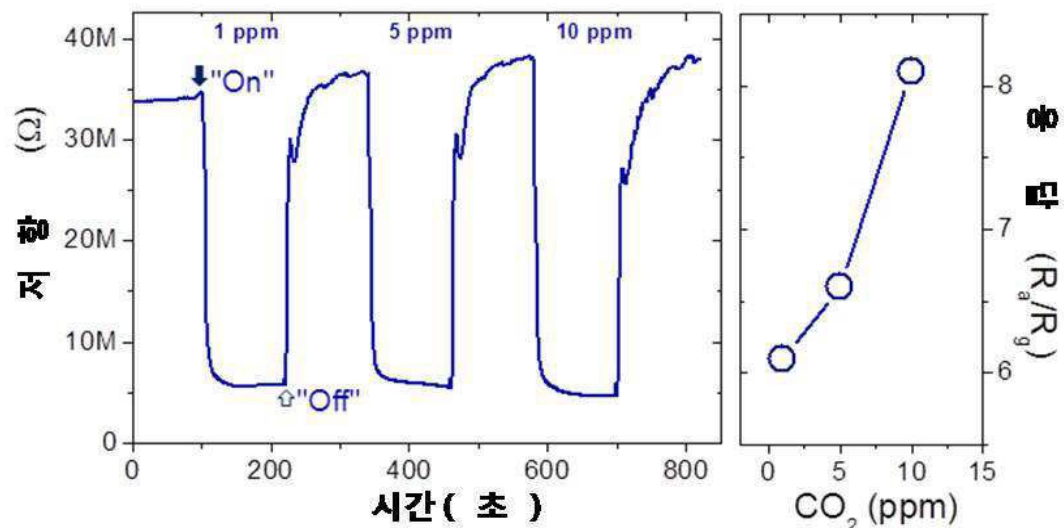
(54) 발명의 명칭 산화구리-산화주석 복합 나노섬유를 포함하는 이산화탄소 센서 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소 센서 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 산화구리-산화주석 복합 나노섬유를 포함하는 이산화탄소 센서 및 용매에 고분자, 주석 및 구리 전구체를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계(단계 1); 상기 단계 1의 혼합용액을 전기방사하여 기관 상에 나노 섬유를 형성시키는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2의 기관 상에 형성된 나노 섬유를 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 산화구리-산화주석 복합 나노 섬유를 포함하는 이산화탄소 센서의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따른 전기 방사된 산화구리-산화주석 나노섬유로 제조된 이산화탄소 센서는, 산화주석 및 산화구리가 p-n 접합을 형성하여 페르미 레벨 고정 및 에너지 밴드 배열됨으로써 계면에서 우수한 전자 전도도를 나타낼 수 있으므로 상온에서 1 ppm의 이산화탄소도 감지할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 47869-1

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 핵심연구(개인)

연구과제명 코어-셀 나노섬유 기반 고감도 환원성 가스 센서소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국연구재단

연구기간 2013.05.01 ~ 2014.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

산화구리-산화주석 복합 나노섬유를 포함하는 이산화탄소 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산화구리-산화주석 복합 나노섬유는 1:0.8 내지 1.2의 산화구리:산화주석 몰비를 갖는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

0.1 내지 10 ppm의 이산화탄소를 상온에서 감지 가능한 것을 특징으로 하는 이산화탄소 센서.

청구항 4

용매에 고분자, 주석 및 구리 전구체를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 혼합용액을 전기방사하여 기판 상에 나노 섬유를 형성시키는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2의 기판 상에 형성된 나노 섬유를 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 산화구리-산화주석 복합 나노 섬유를 포함하는 이산화탄소 센서의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 단계 1의 용매는 C_{1-5} 의 직쇄 또는 측쇄 알콜, N,N-다이메틸포름아마이드, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 클로로포름 및 증류수로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 산화구리-산화주석 복합 나노 섬유를 포함하는 이산화탄소 센서의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 단계 1의 고분자는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리비닐아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 산화구리-산화주석 복합 나노 섬유를 포함하는 이산화탄소 센서의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 단계 1의 주석 전구체는 주석 염화염, 주석 질산염, 주석 아세트산염, 주석 알콕시화물로 이루어진 군으로

부터 선택되는 1종 이상이고, 구리 전구체는 구리 질산염, 구리염화염, 구리 아세트산염, 구리 알콕시화물 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 산화구리-산화주석 복합 나노 섬유를 포함하는 이산화탄소 센서의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 단계 3의 열처리는 500 내지 800 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 산화구리-산화주석 복합 나노 섬유를 포함하는 이산화탄소 센서의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화구리-산화주석 복합 나노섬유를 포함하는 이산화탄소 센서 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 반도체식 복합 나노섬유를 이용하여 이산화탄소를 감지하는 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 가스센서에는 접촉연소식(Catalytic combustion type) 가스센서와 금속산화물 반도체형(Oxide semiconductor type) 가스센서가 있다.

[0003] 접촉식 가스센서는 가스센서의 연소에 의한 온도변화를 금속선 저항변화로 검출하는 센서로 주로 메탄, 프로판 및 수소와 같은 가스의 검출에 사용되어왔다.

[0004] 반면 산화물 반도체 가스센서는 산화물 표면과 피검가스의 반응에 의해 반도체의 전기전도도가 변화된다. 가스 감지용 산화물 반도체는 반응가스에 대하여 우수한 반응성, 안정성, 내구성 및 생산성을 나타내기 때문에 벌크(bulk), 후막, 칩(chip) 및 박막 형태로 연구 및 개발되고 있다.

[0005] 산화물 반도체 가스센서의 반응가스에 대한 가스감지 특성은 산화물 표면에 반응가스가 흡/탈착시 발생하는 가역적 화학반응에 의하여 반도체 산화물의 전기적 특성이 변화하는 것에 기인한다. 산화물 반도체 가스센서의 가스감지 특성 개선은 주로 반응성이 높은 반도체 산화물 소재 개발과 제조공정의 개선에 집중되고 있다. 특히 수 nm에서 수백 nm 정도의 직경을 갖는 결정화된 산화물 센서소재를 이용하여 체적대비 표면적과 다공률이 높은 2, 3차원 구조의 반도체 산화물 박막 가스센서를 제조하기 위한 노력이 진행되고 있다. 게다가 고분자 템플레이트(template)를 이용하는 등 다양한 유/무기융합공정이 시도되고 있다.

[0006] 그러나 산화물 반도체 박막 가스센서는 절연 지지 기판과 가스감지용 산화물 사이의 계면반응(interfacial reaction)이 존재하고, 반응면적의 증대에 제한이 따르는 등 근본적인 구조적 한계를 갖고 있어 새로운 공정의 접근이 요구되고 있다.

[0007] 이와 관련하여 최근 들어 산화물 나노섬유를 이용한 가스센서에 대한 연구가 활발히 시도되고 있다. 산화물 반도체 나노섬유의 제조방법 중에서 전기방사법은 제조비용이 저렴하고, 간단하며, 생산성이 높아 가장 효과적으로 나노섬유를 제조할 수 있는 방법으로 제시되고 있다.

[0008] 전기방사를 이용한 나노섬유의 제조에서 산화물 반도체 나노섬유는 그 물질의 기반이 되는 전구체, 용액의 점도를 주기 위한 고분자 물질, 그리고 앞서 언급한 바들을 용해시키기 위한 용매를 혼합한 복합용액을 전기방사한 후, 열처리하여 제조한다.

[0009] 이렇게 제조한 나노섬유는 결정화된 산화물 개별입자로 구성된 극세섬유로서 수 nm에서 수백 nm의 직경과 수 mm에 이르는 길이를 나타낸다. 반도체 산화물 나노섬유는 외형적으로 견고하고, 박막과 비교하여 월등히 높은 체적대비 표면적과 기공율을 제공하는 이점이 있다.

[0010] 또한, 전기방사의 공정변수, 부품과 장치를 간단히 조절함으로써 더욱 극세한 나노섬유를 제조할 수 있다. 즉, 나노섬유의 직경을 공핍층(depletion layer)의 폭에 가깝게 제조할 수 있는 이점을 제공한다. 때문에 극소량의 반응가스의 농도에 대해서도 높은 감도와 응답/회복속도를 나타내는 새로운 1차원 가스센서 재료로 응용하고자 하는 시도 및 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[0011] 반도체 산화물을 이용한 가스센서와 관련된 종래의 기술로서 대한민국 등록특허 제10-0780076호에서는 반도체형 가스센서용 감지막 형성방법 및 반도체형가스센서 어레이를 제공하고 있다. 구체적으로는 반도체형 가스센서용 감지막 형성방법에 있어서, 기판 상에 주석 박막을 형성하는 단계; 상기 주석 박막 상에 촉매제 박막을 형성하는 단계; 및 상기 주석 박막 및 상기 촉매제 박막을 열산화하여 촉매제가 첨가된 산화주석 박막을 형성하는 단계를 포함하는 반도체형 가스센서용 감지막 형성방법을 제공하고 있다.

[0012] 또한, 대한민국 등록특허 제10-1303616호에서는 반도체식 가스센서 형성방법을 제공하고 있다. 구체적으로는 반도체식 가스센서 형성방법에 있어서, 기판상의 활성영역에 제1박막물질을 형성하되, 상기 제1박막물질은 두께가 두꺼운 돌출부와 두께가 얇은 홈부가 반복되면서 형성되도록 하고, 상기 제1박막물질 위에 제2박막물질을 형성시킨 후 800 °C에서 8시간 동안 열산화시킴으로써 제1박막과 제2박막이 결합된 이중산화물 감지막이 형성되도록 하되, 상기 제1박막은 SnO₂이고, 상기 제2박막은 CuO 인 것을 특징으로 하는 반도체식 가스센서 형성방법을 제공하고 있습니다.

[0013] 그러나, 상기한 바와 같은 박막형태의 가스센서는 절연 지지 기판과 가스감지용 산화물 사이의 계면반응(interfacial reaction)이 존재하고, 반응면적의 증대에 제한이 따르는 등 근본적인 구조적 한계를 가지고 있는 문제점이 있고, 또한, 일산화탄소와 같은 환원성 가스를 감지하는 구성이 개시되어 있을 뿐, 이산화탄소와 같은 상대적 비활성 가스를 감지할 수 있다는 기제가 개시되어 있지 않다.

[0014] 이에, 본 발명의 발명자들은 이산화탄소를 높은 감지효율로 감지할 수 있는 반도체식 가스 센서에 대하여 연구를 수행하던 중, 산화구리-산화 주석을 이용하여 특정 물비로 복합 나노 섬유를 제조하고 이를 이산화탄소 가스 센서로 제조할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 목적은,

[0016] 이산화탄소 센서를 제공하는 데 있다.

[0017] 본 발명의 다른 목적은,

[0018] 이산화탄소 센서의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
- [0020] 산화구리-산화주석 복합 나노섬유를 포함하는 이산화탄소 센서를 제공한다.
- [0021] 또한, 본 발명은,
- [0022] 용매에 고분자, 주석 및 구리 전구체를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0023] 상기 단계 1의 혼합용액을 전기방사하여 기판 상에 나노 섬유를 형성시키는 단계(단계 2); 및
- [0024] 상기 단계 2의 기판 상에 형성된 나노 섬유를 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 산화구리-산화주석 복합 나노 섬유를 포함하는 이산화탄소 센서의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따른 전기 방사된 산화구리-산화주석 나노섬유로 제조된 이산화탄소 센서는, 산화주석 및 산화구리가 p-n 접합을 형성하여 페르미 레벨 고정 및 에너지 밴드 배열됨으로써 계면에서 우수한 전자 전도도를 나타낼 수 있으므로 상온에서 1 ppm의 이산화탄소도 감지할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 실시예 1에서 제조된 산화구리-산화주석 복합 나노섬유를 주사전자현미경 및 투과전자현미경으로 관찰한 사진이고;
- 도 2는 실시예 1에서 제조된 산화구리-산화주석 복합 나노섬유를 X-선 회절분석기로 관찰한 그래프이고;
- 도 3은 실시예 1에서 제조된 이산화탄소 센서를 이산화탄소 노출농도 1, 5, 10 ppm에 따른 저항 및 응답을 나타낸 그래프이고;
- 도 4는 실시예 1에서 제조된 이산화탄소 센서를 C₆H₆, H₂S 및 NO₂에 노출한 후 저항을 나타낸 그래프이고;
- 도 5는 실시예 1에서 제조된 이산화탄소 센서의 작동온도 50, 100, 150, 200, 250, 300 °C에서의 저항을 나타낸 그래프이고;
- 도 6은 실시예 1에서 제조된 이산화탄소 센서의 작동온도 50, 100, 150, 200, 250, 300 °C에서의 응답을 나타낸 그래프이고;
- 도 7은 p-n 접합된 산화구리 및 산화주석의 밴드 배열을 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 발명은
- [0028] 산화구리-산화주석 복합 나노섬유를 포함하는 이산화탄소 센서를 제공한다.
- [0029] 이산화탄소 센서는 공기질 모니터링, 농업 생산, 청정 에너지 기술, 엔진 배기가스 및 화학 산업 전반에 걸쳐 널리 사용되고 있다. 하지만, 산소, 수소, 일산화탄소 또는 질소산화물(NO_x)과 같은 가스가 환원 반응에 기초하여 기체-고체간 상호작용에 의해 쉽게 감지되는 반면, 이산화탄소는 환원 또는 산화 반응에 대하여 다소 비활성적이다. 게다가, 상온에서 저항-기반의 센서로 이산화탄소를 감지하는 것은 이산화탄소 분자의 중심-대칭성, 비분극성에 기인하여 어려운 것이 증명되었다. 이러한 이유로, 반도체 기반의 이산화탄소 센서의 개발은 가스 센서 기술에 있어 도전적인 과제로 남겨졌다.
- [0030] 본 발명에서는 전기 방사된 산화구리-산화주석 나노섬유로 제조된 센서를 제공하며, 상기 센서는 상온에서 1

ppm의 이산화탄소도 감지할 수 있다.

[0031] 산화주석이 산화구리와 결합하면, n-SnO₂/p-CuO 접합이 계면에 형성된다. SnO₂/CuO의 감지 거동은 p-n 접합 계면에서의 페르미 레벨 고정 및 에너지 밴드 배열에 의해 지배된다. 이산화탄소가 가해진 계면 상태는 p-n 접합 계면을 가로질러 우수한 전자 전도도를 나타낼 수 있게 한다.

[0032] 이때, 상기 산화구리-산화주석 복합 나노섬유는 1:0.8 내지 1.2의 산화구리:산화주석 물비를 가질 수 있다.

[0033] 상기와 같은 물비를 가짐으로써 복합 나노 섬유 내의 p-n 접합이 가장 균일하게 형성될 확률이 가장 높기 때문에 고효율의 이산화탄소 가스 센서로 작동할 수 있다.

[0034] 만약, 상기 산화구리-산화주석 복합 나노섬유가 1: 0.8 미만의 물비를 갖거나 1: 1.2 초과 물비를 갖는 경우에는 p-n 접합이 균일하게 형성되지 못할 가능성이 높은 문제점이 발생할 수 있다.

[0035] 또한, 본 발명의 이산화탄소 센서는 0.1 내지 10 ppm의 이산화탄소를 상온에서 감지할 수 있다.

[0036] 산화구리/산화주석의 뛰어난 상온에서의 감지 능력은 CO₂ 관련 종에 의해 야기된 높은 밀도의 계면 상태에 인한 것일 수 있다. 이산화탄소 가스가 있는 산화구리/산화주석 접합의 반응은 하기의 에너지 밴드 메커니즘을 사용하여 설명될 수 있다. 1) 초기 상태(공기 중의 접합)에서, 내장 포텐셜 및 초기 계면층이 나타난다. 여기에서는, 접합을 가로지르는 전기 전류는 이상적인 앤더슨 법칙(Bard, A. J. 등 J. Am. Chem. Soc. 1980, 102 (11), 3671-3677.)이 적용되지 않는다. 2) 이산화탄소 가스가 노출되면, 이산화탄소 분자의 포텐셜 배리어의 변화에 의해 새로운 계면 상태가 형성될 수 있다. 산화구리 및 산화주석 사이의 공간 내에서, 이산화탄소 종으로부터의 계면 상태의 존재는 페르미 레벨 고정을 나타내게 한다. 결과적으로 유도된 계면 상태를 통한 전자의 터널링 또는 재결합이 접합을 통한 전하 이동에 커다란 역할을 하고, 전도도를 증가시킨다.

[0037] 상기와 같은 원리로, 본 발명의 이산화탄소 센서는 0.1 내지 10 ppm의 적은 양의 이산화탄소도 상온에서 감지할 수 있는 효과가 있는 것으로 설명될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0038] 본 발명은,

[0039] 용매에 고분자, 주석 및 구리 전구체를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계(단계 1);

[0040] 상기 단계 1의 혼합용액을 전기방사하여 기관 상에 나노 섬유를 형성시키는 단계(단계 2); 및

[0041] 상기 단계 2의 기관 상에 형성된 나노 섬유를 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 산화구리-산화주석 복합 나노 섬유를 포함하는 이산화탄소 센서의 제조방법을 제공한다.

[0042] 이산화탄소는 환원 또는 산화 반응에 대하여 다소 비활성이었기 때문에, 환원성 가스와는 달리 감지가 어려웠다.

[0043] 본 발명에서는, 구리, 주석 전구체를 전기 방사방법을 사용하여 산화구리-산화주석이 복합적으로 혼재된 형태의 나노 섬유를 제조할 수 있고, 상기 산화구리-산화주석의 계면에 형성된 p-n 접합이 이산화탄소와 반응하여 높은 전도도를 나타내기 때문에, 적은 양의 이산화탄소도 상온에서 감지할 수 있는 효과가 있다.

[0044] 이하, 본 발명에 따른 이산화탄소 센서의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

본 발명의 이산화탄소 센서의 제조방법에 있어서 단계 1은 용매에 고분자, 주석 및 구리 전구체를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계이다.

[0045] 상기 주석 및 구리 전구체를 이용하여 혼합 용액을 제조함으로써 후속 공정에서 전기방사를 수행하여 산화주석-산화구리 복합 나노섬유를 제조할 수 있다.

- [0046] 상기 단계 1의 용매는 C_{1-5} 의 직쇄 또는 측쇄 알콜, N,N-다이메틸포름아마이드, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 클로로포름 및 증류수로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 사용할 수 있으나, 고분자, 주석 및 구리 전구체를 용해할 수 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0047] 상기 단계 1의 고분자는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리비닐아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 산화구리-산화주석 복합 나노 섬유를 형성할 수 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0048] 상기 단계 1의 주석 전구체는 주석 염화염, 주석 질산염, 주석 아세트산염, 주석 알콕시화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, 구리 전구체는 구리 질산염, 구리염화염, 구리 아세트산염, 구리 알콕시화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0049] 이때, 제조되는 산화구리-산화주석 복합 나노 섬유의 산화구리의 몰 비율이 1:0.8 내지 1.2가 되도록, 구리 전구체 및 주석 전구체의 몰 비는 1:0.8 내지 1.2이 될 수 있다.
- [0050] 만약, 상기 구리 전구체 및 주석 전구체의 몰 비가 1: 0.8 미만의 몰비를 갖거나 1: 1.2 초과인 몰비를 갖는 경우에는 제조되는 산화구리-산화주석 복합 나노섬유에서 p-n 접합이 균일하게 형성되지 못할 가능성이 높은 문제점이 발생할 수 있다.
- [0051] 본 발명에 따른 이산화탄소 센서 제조방법에 있어서 단계 2는 상기 단계 1의 혼합용액을 전기방사하여 기판 상에 나노 섬유를 형성시키는 단계이다.
- [0052] 단계 1에서 구리 및 주석 전구체가 혼합된 혼합용액을 이용하여 전기방사함으로써, 산화구리-산화주석 복합 나노 섬유를 제조할 수 있다.
- [0053] 이때, 전기방사에 사용되는 바늘의 크기는 20 내지 22 게이지인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 바늘의 크기가 20 게이지 미만인 것을 사용하면, 섬유의 직경이 지나치게 커지거나 나노섬유가 아닌 입자 형태로 형성되는 문제점이 발생할 수 있고, 22 게이지 초과인 것을 사용하면, 방사 용액의 점성으로 인해 방사가 용이치 않는 문제가 있다.
- [0054] 상기 단계 2의 기판은 통상적으로 나노섬유의 제조에 사용되는 것이라면 제한없이 사용할 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따른 이산화탄소 센서 제조방법에 있어서 단계 3은 상기 단계 2의 기판 상에 형성된 나노 섬유를 열처리하는 단계이다.
- [0056] 상기 열처리를 통하여 전기 방사 후의 용매를 증발시키고 불순물을 제거함으로써, 나노 섬유를 수득할 수 있다.
- [0057] 이때, 상기 단계 3의 열처리는 500 내지 800 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0058] 상기 단계 3에 있어서, 열처리는 500 내지 800 °C에서 1 시간 내지 10 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 500 °C 미만에서 수행하면, 고분자 및 용매의 제거가 충분히 이루어지지 않는 문제점이 있고, 800 °C 초과로 수행하면, 나노섬유를 이루는 나노그레인의 성장을 야기시켜 복합 나노섬유내의 균일한 p-n접합이 이룰 수 없게 되는 문제점이 있다. 또한, 상기 단계 3의 열처리를 1 시간 미만으로 수행하면, 나노섬유 내 고분자 및 용매의 제거가 충분히 이루어지지 않는 문제점이 있고, 10 시간 초과로 수행하면, 나노섬유를 이루는 나노그레인의 성장을 야기시켜 복합 나노섬유내의 균일한 p-n접합이 이룰 수 없게 되는 문제점이 있다.

- [0059] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0060] <실시예 1>
- [0061] 단계 1: 11.7 g의 에탄올(제이.티.베이커) 및 9.42g의 N,N-다이메틸포름아마이드 무수물(DMF, 시그마-알드리치사)가 혼합된 용매를 준비하였다.
- [0062] 1.54 g의 폴리비닐아세테이트(PVAc, 분자량 500,000 이하), 주석 전구체로 1 g의 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 구리 전구체로 0.76g의 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 상기 용매에 넣고, 상온에서 6 시간 동안 연속적으로 교반함으로써 전기방사를 위한 혼합 용액을 제조하였다.
- [0063] 단계 2: 내부 지름이 0.51 mm인 21-게이지의 스테인레스 스틸 바늘이 있는 시린지(syringe) 내로 상기 용액을 주입하였다.
- [0064] 바늘의 끝 부분과 집진기 사이의 거리는 20 cm로 고정되었다. 15 kV의 양전압이 바늘에 인가되었고, 집진기는 접지되었다. 용액의 공급속도는 정확한 시린지 펌프를 사용함으로써 0.03 ml/h로 조절되었다. 공기 중 상온에서 전기 방사가 15 분간 수행되었다.
- [0065] 전기방사된 섬유는 집진기 상에 위치한 SiO_2 가 성장한 Si 웨이퍼에 균일하게 분산되었다. SiO_2 층의 두께는 250 nm이고, 제조된 감지 장치 및 Si 기판 사이의 절연 층의 역할을 한다.
- [0066] 단계 3: 전기방사된 섬유는 0.5 °C/분의 가열속도로 600 °C에서 4시간 동안 공기 중에서 열처리함으로써, 산화구리-산화주석 복합 나노섬유를 포함하는 이산화탄소 센서를 제조하였다.
- [0067] <실험예 1> 전기방사된 나노섬유의 구조 분석
- [0068] 실시예 1에서 제조된 산화구리-산화주석 복합 나노섬유의 모폴로지를 관찰하기 위해, 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하고 그 결과를 도 1에 도시하였다. 또한, 제조된 산화구리-산화주석 복합 나노섬유의 성분을 관찰하기 위해, X-선 회절분석기로 관찰하고 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0069] 도 1(a)에 나타난 바와 같이, 균일하고 균질한 나노섬유의 직경 분포 및 높은 정도로 서로 얽힌 나노 섬유를 관찰할 수 있고, 이 때문에 많은 수의 산화구리-산화주석 나노 섬유가 가스 감지 과정에 참여할 수 있으며, 결과적으로 향상된 감지 성능을 나타낼 수 있다.
- [0070] 도 1(b) 및 (c)에 나타난 바와 같이, 산화구리-산화주석 복합 나노섬유를 관찰할 수 있다.
- [0071] 도 1(d)에 나타난 바와 같이, 산화구리 및 산화주석의 결정 격자의 공존을 확인할 수 있다. 0.33 nm의 면간거리는 루틸 구조 산화주석의 (110) 면의 공간의 면간 거리와 유사하고, 0.25 nm의 면간 거리는 단사정계 산화구리의 (002) 면의 거리와 유사하므로, 산화구리 및 산화주석이 나노섬유 상에 형성되었음을 알 수 있다.
- [0072] 또한, 복합 나노섬유 내의 산화구리 및 산화주석 상에 의해 형성된 계면의 수가 다수이므로, 산화구리-산화주석 계면에 p-n 접합이 형성되었음을 알 수 있다.
- [0073] 도 2에 나타난 X-선 회절 분석 패턴과 같이, 모든 브래그 피크는 산화주석(JCPDS 88-0287)의 정방정계 루틸 구조 및 산화구리(JCPDS 89-5899)의 단사정계 구조와 일치함을 알 수 있다. 주석이나 구리 금속에 대응하는 피크는 없었으며, 다른 상들도 감지되지 않아 제조된 나노섬유의 높은 순도를 알 수 있다.

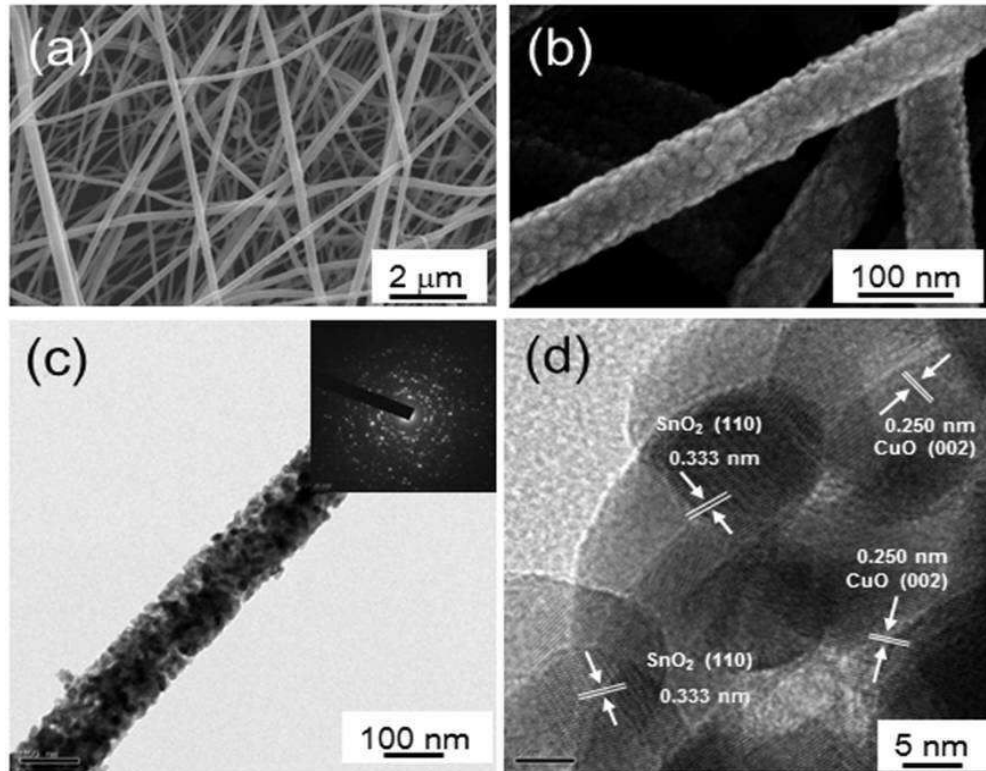
- [0074] <실험예 2> 가스 센서의 거동 분석
- [0075] 실시예 1에서 제조된 이산화탄소 가스 센서를 이용하여, 상온에서 이산화탄소 노출농도 1, 5, 10 ppm에서 성능을 관찰하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다. C₆H₆, H₂S 및 NO₂와 같은 가스의 감지능력 또한 상온에서 측정 한 후, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0076] 도 3에 나타난 바와 같이, 가스 센서가 이산화탄소에 노출된 경우, 급격하고 날카로운 저항 감소를 나타낸다. 측정된 응답 및 회복속도는 수 초 이내이다. 또한, 산화구리/산화주석 복합 나노섬유 센서는 상온에서 오직 1 ppm의 농도에서도 이산화탄소를 성공적으로 감지할 수 있음을 알 수 있다.
- [0077] 도 4에 나타난 바와 같이, C₆H₆, H₂S 및 NO₂와 같은 가스들에는 센서가 응답하지 않음을 알 수 있고, 이로써 본 발명의 가스 센서가 이산화탄소에 대해 높은 선택도를 나타냄을 알 수 있다.
- [0078] <실험예 3> 감지 원리 분석
- [0079] 상기 실시예 1에서 제조된 가스 센서의 이산화탄소 감지 원리를 분석하기 위해,
- [0080] 건조한 공기 내의 이산화탄소 농도를 1에서 10 ppm 까지 증가시켰다. 작동 온도는 50, 100, 150, 200, 250, 300 ℃로 조절하였다. 공기 내 이산화탄소의 혼합물을 각각 노출 후에, 회복 기간이 뒤따랐다. 감지 저항은 가스/감지 장치 상호의 가역성을 나타내는 공기 중의 평형 값으로 돌아간다.
- [0081] 응답은 R_a/R_g로 정의되었고, 각각 R_g 및 R_a는 가스 및 공기 내의 저항이며, 응답 및 회복 시간은 목표 가스의 공급 또는 제거에 대한 저항이 90 % 변화에 도달할 때까지의 시간으로 정의되었다. 가스 농도는 질량 유량계를 통해 건조한 공기에서 이산화탄소의 혼합비율을 변화함으로써 조절되었다.
- [0082] 도 5에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 가스 센서는 모든 온도에서 강한 응답을 나타내었고, 이는 하기의 구분된 두 가지 거동에 의한 것일 수 있다.
- [0083] 1) 높은 온도 구역(T > 150℃)에서 산화구리/산화주석 센서는 n-타입 가스 감지 거동을 나타낸다. 이산화탄소 가스를 산화시키기 위한 노출 시, 센서 저항은 도 5에 나타난 것과 같이 대단히 증가한다.
- [0084] 상기 온도 구역에서의 전도는 p-타입의 산화구리보다는 n-타입의 산화주석에 의해 지배된다. 상기 감지 메커니즘은 가스 분자 및 산화물 표면 사이의 환원-산화(redox)의 틀 내에서 설명 가능하다. 산화주석 센서에 있어서, 부분적으로 환원된 양이온 Sn²⁺ 및 단일의 또는 두배로 이온화된 음이온 공공은 이산화탄소 화학적 흡착을 위한 주요 표면 부위이다. 상기 경우에서, 산화주석 표면의 이산화탄소 가스의 상호작용은 하기 반응식으로 설명될 수 있다.
- [0085]
$$\text{CO}_{2,\text{gas}} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow (\text{Sn}^{3+} - \text{CO}_2^-) \rightarrow (\text{Sn}^{3+} - \text{O}_{\text{ads}}^-) + \text{CO}_{\text{gas}}$$
- [0086]
$$\text{CO}_{2,\text{gas}} + \text{V}_0^\bullet \rightarrow (\text{V}_0 - \text{CO}_2^-) \rightarrow (\text{V}_0 - \text{O}_{\text{ads}}^-) + \text{CO}_{\text{gas}}$$
- [0087] 산화주석 표면에서의 화학적 흡착에 있어서, 이산화탄소 분자들은 CO₂⁻ 종을 형성시킴으로써 산화주석의 전도대로부터 전자를 빼앗아간다. 전도대 내에서 전하 캐리어들의 환원은 도 5에 나타난 바와 같이 센서 저항의 증가를 야기한다. 화학적 흡착 결합의 형성 및 이산화탄소 오비탈 내로 활성 부위로부터 전하 이동은 이산화탄소 분자의 분해를 더 쉽게 만드는 C-O 결합 강도에서 환원을 야기한다.

- [0088] $2(\text{Sn}^{3+} - \text{O}_{\text{ads}}^-) \rightarrow 2\text{Sn}^{2+} + \text{O}_{2,\text{gas}}$
- [0089] $2(\text{V}_0 - \text{O}_{\text{ads}}^-) \rightarrow 2\text{V}_0^\bullet + \text{O}_{2,\text{gas}}$
- [0090] 상기 탈착에서, 화학적 흡착된 산소종이 하기 반응을 통해 산소 가스로써 방출될 때, 산화주석은 초기의 저항을 회복할 수 있다. 도 5에 나타나 있듯이, 탈착 반응은 온도가 증가할수록 더욱 빨라지며, 따라서, 회복 속도도 온도의 증가에 따라 빨라진다.
- [0091] 이산화탄소 가스에 대한 산화구리/산화주석 센서의 최대 응답은 250 °C에서 관찰되고, 그 후에는 반응은 감소하기 시작한다. 그 이유는 도 6에 나타난 바와 같이, 300 °C와 같은 높은 온도에서 이산화탄소 분자는 화학적 흡착이 가능한 표면 부위 때문에 산소와 다투기 때문으로 추정된다. 게다가, O_{ads}^- 이온이 넓은 면적으로 덮고 있는 상황하에서는, 이산화탄소가 직접적으로 화학적 흡착되지 않고, 이산화탄소가 O_{ads}^- 이온과 반응하여 다른 복합체를 형성한다.
- [0092] 2) 상온 및 150 °C 미만에서는 다른 뚜렷한 거동이 나타난다. 이 경우, 센서 표면에서 이산화탄소 분자의 화학적 흡착은 중요하지 않을 것으로 예상된다. 낮은 온도에서 우수한 감지 거동은 가스가 인가된 계면 상태에 기인한 p-n 접합에서 에너지대 배열 및 페르미 레벨 고정에 지배된다.
- [0093] 상기 범위에서, 센서 거동은 기본적인 반도체 물리의 틀 내에서 설명가능하다. 산화구리는 p-타입 반도체이고, 밴드갭은 1.35 eV이다. 산화주석은 n-타입 반도체이고, 밴드갭은 3.8 eV이다. 산화구리 및 산화주석이 결합하면, p-n 접합이 형성된다. 도 7에 나타난 바와 같이, 캐리어 농도의 차이 때문에, 전자는 n-타입 산화주석에서 p-타입 산화구리로 흐르고, 페르미 레벨의 평형, 내장 전압(built-in voltage) 형성 및 밴드 구부러짐이 일어난다. 공핍층이 p-n 접합 사이에 형성된다. p-n 접합의 포텐셜 차이는, 내장 포텐셜(V_{Bi})이라 불리고, 이는 두 물질 사이의 일함수 및 밴드갭 차이, 최종적인 계면 상태의 존재에 의존한다.
- [0094] 대부분의 반도체 p-n 접합에서는, 공핍층 정전용량(C_d)은 지배적인 요소로 작용하는 반면, 계면 상태 정전용량(C_i)은 계면 상태가 거의 없어 무시될 수 있다. 그러나, 나노-산화물 접합(산화구리/산화주석과 같은)에서는, 계면 상태(C_i)로부터 발생한 정전용량이 공핍층 정전용량(C_d)에 커다란 역할을 하는 것으로 보고되었다.
- [0095] 나아가, 산화구리/산화주석의 뛰어난 상온에서의 감지 능력은 CO_2 관련 종에 의해 야기된 계면 상태의 높은 밀도로 인한 것으로 예상된다. 이산화탄소 가스가 있는 산화구리/산화주석 접합의 반응은 하기 에너지 밴드 메커니즘을 사용하여 설명될 수 있다. 1) 초기 상태(공기 중의 접합)에서, 내장 포텐셜 및 초기 계면층이 나타난다. 여기에, 접합을 가로지르는 전기 전류는 이상적인 앤더슨 법칙에 적용되지 않는다. 2) 이산화탄소 가스의 노출에서, 이산화탄소 분자의 포텐셜 배리어의 변화에 의해 새로운 계면 상태가 형성된다. 산화구리 및 산화주석 사이의 공간 내에 이산화탄소 종으로부터의 계면 상태의 존재는 페르미 레벨 고정을 나타나게 하며, 결과적으로 유도된 계면 상태를 통한 전자의 터널링 또는 재결합이 접합을 통한 전하 이동에 커다란 역할을 하고, 전도도를 증가시킨다.
- [0096] 이를 통해, 높은 온도 구역(150 °C 초과)에서, 센서에서 이산화탄소의 반응은 표면 화학흡착 공정에 의해 지배되고, 산화주석 표면에서의 환원 반응을 동반하는 전하 이동은 가스 농도에 대해 비례적이며, 따라서 가스 노출에 대해 증가된 센서 저항을 나타냄을 알 수 있다.
- [0097] 낮은 온도 구역(150 °C 미만)에서는, 산화구리-산화주석의 감지 거동은 p-n 접합 계면에서의 에너지 밴드 배열

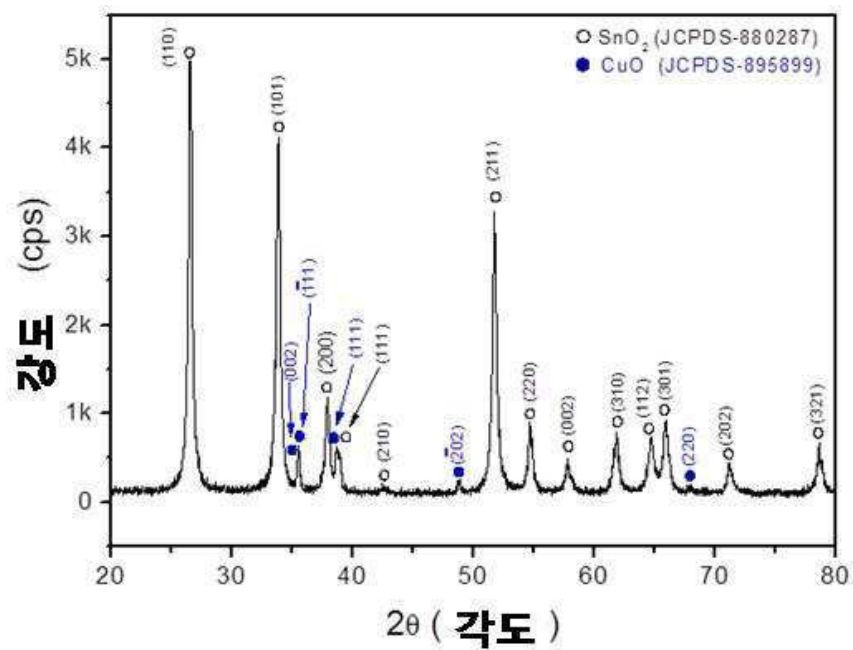
및 페르미 레벨 고정에 의해 지배되고, 이산화탄소가 가해진 계면 상태는 p-n 계면을 가로질러 향상된 전자 전도도를 나타내게 하며, 상기 현상은 전기분해, 또는 습도 센서와 같은 물리적으로 흡착된 물 분자의 바이어스 인가된 변화와 유사함을 알 수 있다.

도면

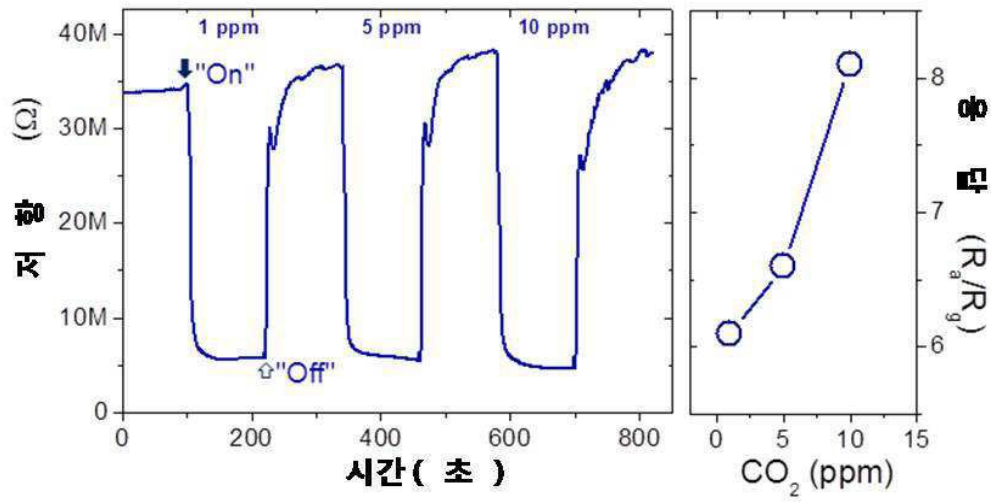
도면1



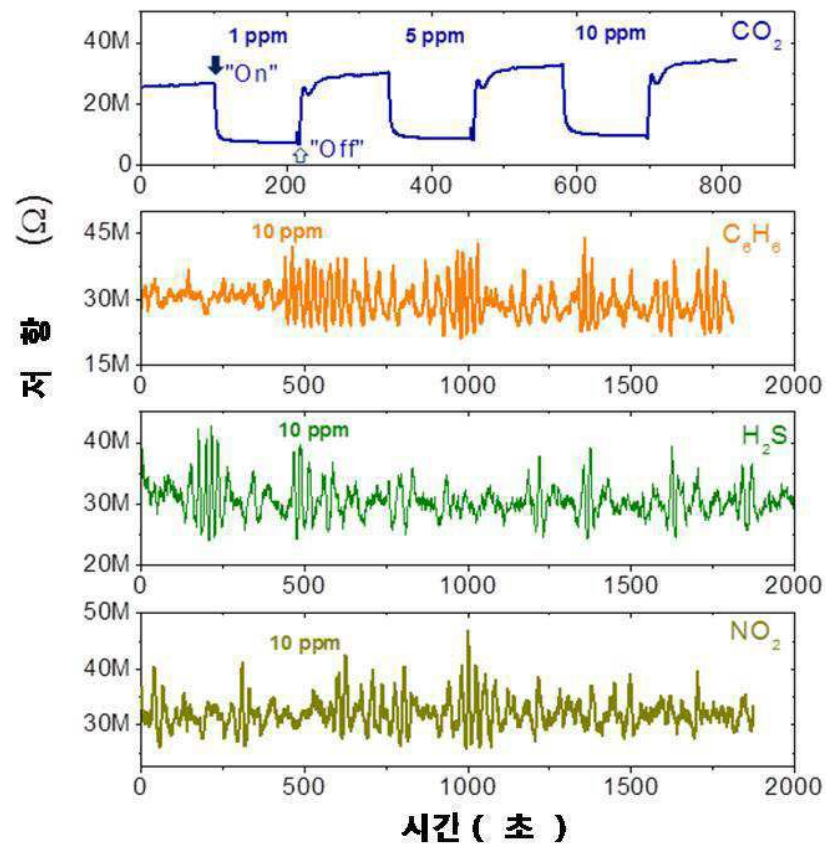
도면2



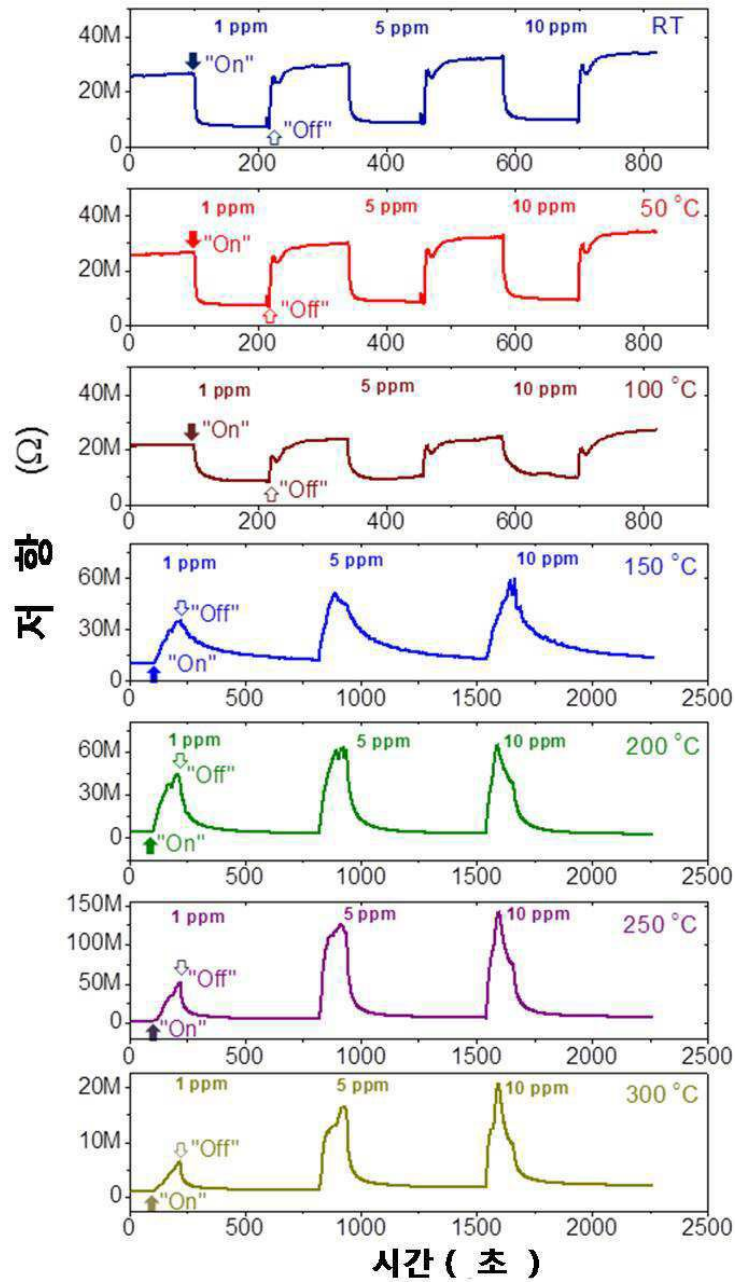
도면3



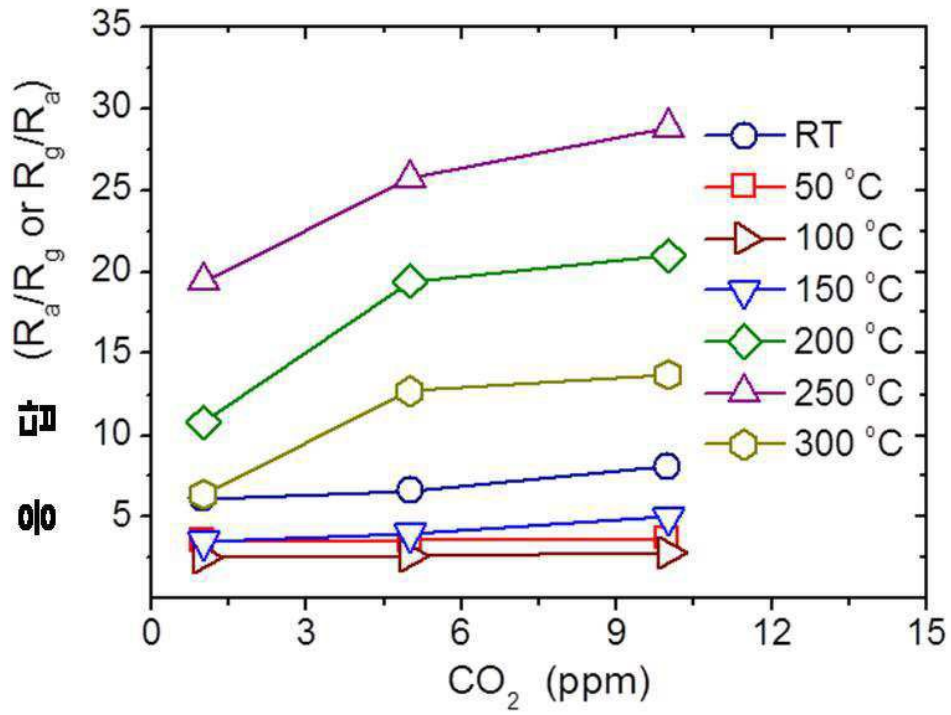
도면4



도면5



도면6



도면7

