(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0063614
(43) 공개일자 2008년07월07일

(51) Int. Cl.
G01N 27/12 (2006.01) *G01N 27/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0000242
(22) 출원일자 2007년01월02일
심사청구일자 2007년11월19일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내
(72) 발명자
이종흔
경기 과천시 별양동 6번지 주공5단지 501동 102호
김선중
서울 도봉구 도봉2동 동아에코빌아파트 103동 705호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
현종철

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 알콜센서 및 알콜센서의 제조방법

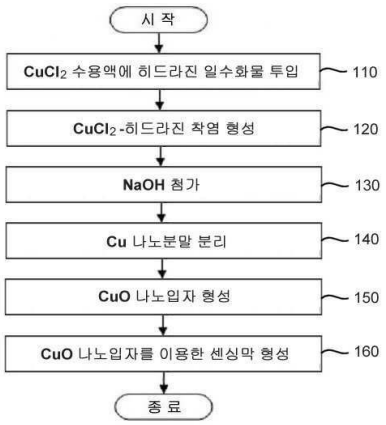
(57) 요 약

알콜센서 및 알콜센서의 제조방법이 개시된다.

본 발명에 따른 알콜센서는 절연성 기판과; 상기 절연성 기판 상에 패턴형성된 한 쌍의 전극; 상기 전극 상에 CuO 나노입자로 이루어진 센싱막을 포함하며, 상기 CuO 나노입자는 $CuCl_2$, 상기 $CuCl_2$를 기준으로 4 내지 8 당량의 몰수를 갖는 히드라진 일수화물 및 상기 히드라진 일수화물과 동일한 몰수를 갖는 NaOH를 반응시켜 제조된 Cu 나노분말을 열처리하여 얻어진 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따르면, 알콜 가스의 감도 및 선택성을 높일 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이진우

서울 광진구 중곡4동 90-23

주병권

서울 종로구 평창동 234-24번지 (8/5)

특허청구의 범위

청구항 1

절연성 기판과; 상기 절연성 기판 상에 패턴형성된 한 쌍의 전극; 상기 전극 상에 CuO 나노입자로 이루어진 센싱막을 포함하며, 상기 CuO 나노입자는 $CuCl_2$, 상기 $CuCl_2$를 기준으로 4 내지 8 당량의 몰수를 갖는 히드라진 일수화물 및 상기 히드라진 일수화물과 동일한 몰수를 갖는 NaOH를 반응시켜 제조된 Cu 나노분말을 열처리하여 얻어진 것을 특징으로 하는 알콜센서.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 알콜과 아세톤을 선택적으로 감지하는 것을 특징으로 하는 알콜센서.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 200~300℃의 온도에서 작동하는 것을 특징으로 하는 알콜센서.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 절연성 기판은 알루미나, 실리콘 또는 멀라이트인 것을 특징으로 하는 알콜센서.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 전극은 금, 은 또는 백금인 것을 특징으로 하는 알콜센서.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 CuO 나노입자의 직경은 100~400nm인 것을 특징으로 하는 알콜센서.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 센싱막의 두께는 3~500㎛인 것을 특징으로 하는 알콜센서.

청구항 8

$CuCl_2$가 용해된 수용액에 상기 $CuCl_2$를 기준으로 4 내지 8 당량의 몰수를 갖는 히드라진 일수화물을 투입하여 상기 수용액 중에 $CuCl_2$-히드라진 착염을 생성하는 단계;

상기 $CuCl_2$-히드라진 착염이 생성된 수용액에 상기 히드라진 일수화물과 동일한 몰수를 갖는 NaOH를 첨가하여 상기 $CuCl_2$-히드라진 착염으로부터 Cu 나노분말을 분리하는 단계;

상기 분리된 Cu 나노분말로부터 CuO 나노입자를 형성하는 단계; 및

한 쌍의 전극이 패턴형성된 절연성 기판의 상에 상기 CuO 나노입자를 이용한 센싱막을 형성하는 단계를 포함하는 알콜센서의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 센싱막을 450~700℃의 온도하에서 1~5시간 동안 열처리하여 어닐링하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 알콜센서의 제조방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 히드라진 일수화물은 상기 $CuCl_2$의 수용액의 온도가 20~40℃일 때 투입하는 것을 특징으로 하는 알콜센서의 제조방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 NaOH는 상기 $CuCl_2$-히드라진 착염이 생성된 수용액의 온도가 30~50℃일 때 첨가되는 것을 특징으로 하는 알콜센서의 제조방법.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 CuO 나노입자를 형성하는 단계는 상기 Cu 나노분말을 450~ 700℃의 온도하에서 1~5시간 동안 가열하는 것을 특징으로 하는 알콜센서의 제조방법.

청구항 13

제 8 항에 있어서,

상기 CuO 나노입자의 직경은 100~400nm인 것을 특징으로 하는 알콜센서의 제조방법.

청구항 14

제 9 항에 있어서,

상기 센싱막의 두께는 3~500㎛인 것을 특징으로 하는 알콜센서의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<11> 본 발명은 알콜센서 및 알콜센서의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 알콜 가스의 감도 및 선택성을 높일 수 있는 알콜센서에 관한 것이다.

<12> 가스센서는 인간의 오감 중 후각에 해당하는 기능을 갖는 소자로서 지금까지 공기중의 각종 가스를 검지, 정량하는데 이용되어 온 화학센서의 일종이다. 가스센서에는 반도체식 가스센서, 고체 전해질식 가스센서, 전기화학식 가스센서 및 접촉 연소식 가스센서가 있다.

<13> 그 중에서도 산화물 반도체형 가스센서는 1962년 일본 큐슈 대학의 T. Seiyama 교수가 제시한 이래 감도가 뛰어나고 응답속도가 빠르며 생산공정이 간단하고 생산비용과 유지비용이 저렴할 뿐만 아니라 장기적으로 안정성이 보장된다는 장점 때문에 폭넓게 이용되고 있다.

<14> 산화물 반도체형 가스센서는 표면에 흡착된 가스의 농도에 따른 전기 전도도의 변화를 이용하여 가스의 농도를 검지하는 것으로서, n-타입 산화물 반도체식 가스센서와 p-타입 산화물 반도체식 가스센서가 있다. n-타입 산화물 반도체식 가스센서는 300~400℃로 가열되면 산화물 표면에 산소가 흡착한 후 음으로 대전되며, 이 과정에서 산화물 표면의 전자를 소모하여, 산화물의 표면에는 전자공핍층(electron depletion layer)이 생성된다. 이후에 CO, C_3H_8, CH_4, H_2 등의 환원성 가스에 노출될 경우 이들 가스와 표면의 음으로 대전된 산소가 반응하여 산화된다. 이 과정에서 발생한 전자는 산화물 반도체 내부로 다시 주입되므로, 가스 농도에 비례한 저항의 감소를 나타낸다. 반대로 NOx 등의 산화성 가스에 노출될 경우 음으로 대전된 산소량이 증가하고 전자공핍층이 두꺼워져 센서의 저항이 증가하는 반대현상이 나타난다. 반면에 p-타입 산화물 반도체식 가스센서는 환원성 가스에 노출될 경우에는 저항이 증가하고, 산화성 가스에는 저항이 감소하는 경향을 나타내게 된다.

<15> 대표적인 n-타입 산화물 반도체식 가스센서의 재료인 산화주석(SnO_2)을 이용한 산화주석계 가스센서가 주로 사용

되며 지속적으로 연구 개발되고 있다. 그러나, 산화주석계 가스센서는 여러 산화성 가스와 여러 환원성 가스에 동시에 감응함으로써 선택성 및 선형성이 취약한 단점이 있다. 그 때문에 산화주석계 가스센서에 Pt, Pd, Ag 및 Rh 등의 귀금속 촉매의 첨가, 감응온도의 변화를 주거나 산화주석 대신 ZnO, InO_3, WO_3, γ-Fe_2O_3, $ZnFe_2O_4$ 등의 이종 산화물의 사용 또는 이종 산화물의 나노복합체 형성시켜 사용하는 등 반도체식 가스센서의 선택성 및 선형성을 향상시키기 위한 연구가 진행되어 일산화탄소(CO), 수소(H_2), 프로판(C_3H_8), 메탄(CH_4), 알콜 등의 가스에 대한 선택적 감도를 높이는 데 어느 정도 성공을 거두었다.

<16> 그러나, 알콜 가스에 대한 선택적인 감도를 높이는 것은 여전히 숙제로 남아있다. 이는 화학적 특성 및 산화시에 아세트알데히드(CH_3CHO)와 같은 중간화합물을 형성하는 특성이 알콜 가스와 유사하여 반도체식 가스센서에서 유사 감도를 나타내는 아세톤 등의 케톤류의 가스 때문이다. 예컨대, 알콜과 아세톤에 대하여 유사감도를 나타내는 반도체식 가스센서를 활용한 음주측정기는 운전자가 심한 당뇨병 환자일 경우 운전자로부터 배출되는 아세톤을 알콜로 감지하여 당뇨병 환자를 음주운전자로 판단하는 문제가 있다.

<17> 하지만, 현재 개시되어 있는 반도체식 가스센서에서 알콜 가스와 아세톤 가스를 선택적으로 감지한 사례는 찾아볼 수 없으므로 아세톤 가스에 대한 알콜 가스의 선택적인 감도를 구현한 알콜센서의 기술 개발이 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<18> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 알콜 가스의 감도 및 선택성을 높일 수 있는 알콜센서를 제공하는 것이다.

<19> 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 알콜센서의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<20> 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

<21> 절연성 기판과, 상기 절연성 기판 상에 패턴형성된 한 쌍의 전극, 상기 전극 상에 CuO 나노입자로 이루어진 센싱막을 포함하며, 상기 CuO 나노입자는 $CuCl_2$, 상기 $CuCl_2$를 기준으로 4 내지 8 당량의 몰수를 갖는 히드라진 일수화물 및 상기 히드라진 일수화물과 동일한 몰수를 갖는 NaOH를 반응시켜 제조된 Cu 나노분말을 열처리하여 얻어진 것을 특징으로 하는 알콜센서를 제공한다.

<22> 또한, 본 발명에 따른 알콜센서는 알콜과 아세톤을 선택적으로 감지할 수 있다.

<23> 아울러, 본 발명에 따른 알콜센서는 200~300℃의 온도에서 작동할 수 있다.

<24> 그리고, 상기 절연성 기판은 알루미나, 실리콘 또는 멀라이트일 수 있다.

<25> 또한, 상기 전극은 금, 음 또는 백금일 수 있다.

<26> 더불어, 상기 센싱막의 두께는 3~500㎛일 수 있다.

<27> 아울러, 상기 CuO 나노입자의 직경은 100~400nm일 수 있다.

<28> 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

<29> $CuCl_2$가 용해된 수용액에 상기 $CuCl_2$를 기준으로 4 내지 8 당량의 몰수를 갖는 히드라진 일수화물을 투입하여 상기 수용액 중에 $CuCl_2$-히드라진 착염을 생성하는 단계; 상기 $CuCl_2$-히드라진 착염이 생성된 수용액에 상기 히드라진 일수화물과 동일한 몰수를 갖는 NaOH를 첨가하여 상기 $CuCl_2$-히드라진 착염으로부터 Cu 나노분말을 분리하는 단계; 상기 분리된 Cu 나노분말로부터 CuO 나노입자를 형성하는 단계; 및 한 쌍의 전극이 패턴형성된 절연성 기판의 상에 상기 CuO 나노입자를 이용한 센싱막을 형성하는 단계를 포함하는 알콜센서의 제조방법을 제공한다.

<30> 그리고, 상기 센싱막을 450~700℃의 온도하에서 1~5시간 동안 열처리하여 어닐링하는 단계를 더 포함할 수 있다.

<31> 또한, 상기 히드라진 일수화물은 상기 $CuCl_2$의 수용액의 온도가 20~40℃일 때 투입할 수 있다.

<32> 아울러, 상기 NaOH는 상기 $CuCl_2$-히드라진 착염이 생성된 수용액의 온도가 30~50℃일 때 첨가될 수 있다.

<33> 더불어, 상기 CuO 나노입자를 형성하는 단계는 상기 Cu 나노분말을 450~ 700℃의 온도하에서 1~5시간 동안 가열할 수 있다.

<34> 그리고, 상기 CuO 나노입자의 직경은 100~400nm일 수 있다.

<35> 아울러, 상기 센싱막의 두께는 3~500㎛일 수 있다.

<36> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

<37> 본 발명에 따른 알콜센서는 CuO 나노입자를 이용한 센싱막을 도포함으로써 CO, C_3H_8, H_2 및 NO_2의 가스에 대한 감도를 최소한으로 하고 아세톤 가스와 구별되는 감도를 갖기 때문에 알콜 가스에 대한 감도 및 선택성이 뛰어난 것을 특징으로 한다.

<38> 또한, 본 발명에 따른 알콜센서는 200~300℃에서 작동될 수 있다. 바람직하게는 본 발명에 따른 알콜센서는 200℃에서 작동되어 열손실을 최소화하면서도 감도 구별이 어려운 아세톤과 알콜을 선택적으로 감지할 수 있다.

<39> 본 발명에 따른 알콜센서는 절연성 기판 상에 소정의 간격을 두고 패턴을 형성하며 설치된 한 쌍의 전극 및 상기 전극을 전기적으로 연결하기 위하여 상기 한 쌍의 전극 상에 형성되고, 상기 전극이 형성되지 않은 상기 절연성 기판 상에도 형성되는 센싱막을 포함하며, 상기 센싱막은 CuO 나노입자를 포함한다.

<40> 본 발명에 따른 알콜센서는 상기 절연성 기판을 가열하기 위한 히터를 더 포함할 수 있다. 상기 히터는 상기 절연성 기판에 부착될 수 있다. 상기 히터에 의하여 절연성 기판을 가열하므로써, 외부 열원이 없어도 센싱막의 온도를 가스 감지에 적당한 온도로 상승시킬 수 있다. 상기 히터는 Pt, Au, Ru 등으로 이루어진 히터일 수 있으며 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

<41> 상기 절연성 기판은 표면이 절연성을 갖는 임의의 재료를 사용할 수 있는데 통상적으로 사용되는 재료를 사용할 수 있다. 예를 들면, 알루미나, 실리콘 또는 멀라이트 등이 있다.

<42> 상기 전극은 상기 센싱막의 저항값을 측정하기 위하여 상기 센싱막에 전압을 인가하는 역할을 한다. 그러한 목적에 부합하는 한 전극의 재료, 구성, 패턴은 특별히 제한하지 않는다.

<43> 상기 한 쌍의 전극을 전기적으로 연결하고 있는 센싱막은 CuO 나노입자를 포함한다. 상기 CuO 나노입자는 $CuCl_2$, 상기 $CuCl_2$를 기준으로 4 내지 8 당량의 몰수를 갖는 히드라진 일수화물 및 상기 히드라진 일수화물과 동일한 몰수를 갖는 NaOH를 반응시켜 제조된 Cu 나노분말을 열처리하여 얻어진 것이다. 상기 히드라진 일수화물의 투입량이 상기 $CuCl_2$를 기준으로 4당량 미만의 몰수일 경우에는 NaOH를 첨가한 이후에 환원력이 충분하지 않아 Cu 입자의 생성이 어려운 문제가 있고, 상기 $CuCl_2$를 기준으로 8당량을 초과하는 몰수일 경우에는 NaOH를 첨가한 이후에 환원반응이 매우 급격하게 일어나 입자 생성시 핵생성 반응이 촉진되어, 입자간의 응집이 심화되어 가스 감응 속도가 느려지는 문제가 있기 때문에 바람직하지 않다.

<44> 또한, 상기 NaOH는 상기 $CuCl_2$를 기준으로 4당량 미만의 몰수를 갖도록 첨가될 경우에는 환원반응이 진행되기 어렵고, 8당량을 초과하는 몰수를 갖도록 첨가될 경우에는 반응속도는 빠르나 용액 내에 잔류 이온들이 많아져서 경제성이 떨어질 뿐만 아니라 불순물이 증가하여 제조되는 CuO 나노입자의 신뢰성을 낮추기 때문에 바람직하지 않다.

<45> 아울러, NaOH에서 발생한 OH^- 이온과 히드라진 일수화물이 반응하여 Cu^{2+}이온을 Cu로 환원하여 Cu 나노분말이 형성되는데, 상기 NaOH의 몰수가 상기 히드라진 일수화물의 몰수와 동일하지 않을 경우 환원반응이 어렵고, 잔류 이온의 증가하여 제조되는 Cu 나노분말의 신뢰도를 낮추고 가스 감응속도를 낮추고 반응의 경제성을 저하시키기 때문에 상기 히드라진 일수화물과 상기 NaOH를 동일한 당량의 몰수로 첨가함으로써 효율적인 Cu 나노분말의 제조가 가능하다.

<46> 본 발명에서는 센싱막의 재료인 CuO 나노입자를 균일하게 제조하기 위해서 히드라진(N_2H_4)을 이용한 용액환원법을 이용한다. 용액환원법을 이용한 나노분말 제조공정은 낮은 단가로 대량 생산이 가능하고 공정 제어가 용이하면서도 제조되는 나노분말의 입도분포가 균일한 장점이 있어서 알콜센서의 치밀한 센싱막을 형성하기에 적합하기 때문이다.

<47> 더욱 상세한 상기 CuO 나노입자의 제조방법은 하기 알콜센서의 제조방법을 통하여 설명하기로 한다.

<48> 상기 CuO 나노입자의 직경은 100~400nm일 수 있다. 상기 CuO 나노입자의 직경이 100nm 미만일 경우에는 반데르발스(van der Waals) 인력에 의해 입자끼리의 응집이 심해져서 알콜센서의 가스감응속도가 느려질 수 있고, 400nm를 초과할 경우에는 가스감응 반응을 위한 표면적이 작아져서 알콜센서의 가스감도가 낮아질 수 있다.

<49> 상기 센싱막은 3~500㎛의 두께로 형성될 수 있다. 상기 센싱막이 3㎛ 미만으로 형성될 경우에는 알콜센서의 저항이 너무 커져서 센서회로의 설계가 어려워질 수 있고, 500㎛을 초과할 경우에는 센싱막 내부로 가스의 확산이 어려워져서 알콜센서의 가스감도가 저하되고 가스감응속도가 느려질 수 있다.

<50> 도 1은 본 발명에 따른 알콜센서의 제조방법의 흐름도이다.

<51> 도 1을 참조하면, 우선, $CuCL_2$이 용해된 수용액에 히드라진 일수화물을 투입하여(110 과정), 상기 수용액 중에 $CuCl_2$-히드라진(N_2H_4) 착염을 생성한다(120 과정).

<52> 상기 히드라진 일수화물의 투입량은 생성되는 나노입자의 상(phase) 및 모양에 매우 중요한 역할을 하는데, 본 발명에서 상기 히드라진 일수화물은 상기 $CuCl_2$ 1몰을 기준으로 4 내지 8 당량의 몰수를 갖도록 투입하는 것을 특징으로 한다. 상기 히드라진 일수화물의 투입량이 상기 $CuCl_2$를 기준으로 4당량 미만의 몰수일 경우에는 NaOH를 첨가한 이후에 환원력이 충분하지 않아 Cu 나노분말의 생성이 어려운 문제가 있고, 상기 $CuCl_2$를 기준으로 8당량을 초과하는 몰수일 경우에는 NaOH를 첨가한 이후에 환원반응이 매우 급격하게 일어나 입자 생성시 핵생성 반응이 촉진되어, 입자 간의 응집이 심화되어 가스 감응 속도가 느려지는 문제가 있기 때문에 바람직하지 않다.

<53> 상기 $CuCl_2$ 수용액은 증류수에 $CuCl_2$를 용해시켜서 20~40℃의 온도를 갖도록 준비할 수 있다. 상기 $CuCl_2$ 수용액의 온도가 20℃ 미만일 경우에는 얻고자 하는 중간상의 형태가 형성되지 않고 다른 형태의 중간상이 형성되는 반응이 일어날 수 있고, 40℃를 초과할 경우에는 중간상이 형성되는 반응이 일어남과 동시에 부분적으로 환원반응이 일어날 수 있기 때문이다.

<54> 아울러, 본 발명에서는 CuO 분말을 합성하기 위해 사용되는 전구체로서 황산구리($CuSO_4$) 대신 염화구리($CuCl_2$)를 사용하는데, 염화구리는 황산구리와는 달리 상대적으로 전기음성도가 큰 음이온 작용기를 갖고 있어 용액 내에 존재하게 되면 황산이온과는 다른 음이온 효과를 가져오게 되어 제조되는 분말이 서로 응집되는 현상을 억제시킬 수 있기 때문에 더욱 나노분말의 제조가 가능하며, 특히 표면형상제어에 우수한 작용을 한다.

<55> 다음으로, 상기 $CuCl_2$-히드라진 착염이 생성된 수용액에 NaOH을 첨가하여(130 과정), 상기 $CuCl_2$-히드라진 착염으로부터 Cu 나노분말을 분리한다(140 과정).

<56> 상기 NaOH이 첨가되면 상기 염화구리-히드라진 착염이 분해되어 Cu^{2+} 이온이 형성되고, 상기 Cu^{2+} 이온이 Cu로 환원하여 상기 수용액 속에 Cu 침전물이 형성된다. 상기 Cu 침전물은 통상의 세척방법에 의해 세척되고 건조 과정을 거쳐서 Cu 나노분말이 된다. 상기 $CuCl_2$-히드라진 착염이 분해되면 상기 $CuCl_2$-히드라진 착염으로부터 발생하는 히드라진은 용액에 균일하게 분포하기 때문에 환원되어 Cu 나노분말 및 후속 공정에서 수득되는 CuO 나노입자의 입자크기를 균일하게 한다.

<57> 상기 NaOH는 상기 $CuCl_2$를 기준으로 4 내지 8당량의 몰수를 갖도록 투입되는 상기 히드라진 일수화물과 동일한 당량의 몰수를 갖도록 첨가된다.

<58> 상기 NaOH는 상기 $CuCl_2$를 기준으로 4당량 미만의 몰수를 갖도록 첨가될 경우에는 환원반응이 진행되기 어렵고, 8당량을 초과하는 몰수를 갖도록 첨가될 경우에는 반응속도는 빠르나 용액 내에 잔류 이온들이 많아져서 경제성이 떨어질 뿐만 아니라 불순물이 증가하여 제조되는 CuO 나노입자의 신뢰성을 낮추기 때문에 바람직하지 않다.

<59> 아울러, 상기 NaOH의 몰수가 상기 히드라진 일수화물의 몰수와 동일하지 않을 경우 환원반응이 어렵고, 잔류 이온의 증가하여 제조되는 Cu 나노분말의 신뢰도를 낮추고 가스 감응속도를 낮추고 반응의 경제성을 저하시키기 때문에 상기 히드라진 일수화물과 상기 NaOH를 동일한 몰수로 첨가함으로써 효율적인 Cu 나노분말의 제조가 가능하다.

<60> 상기 $CuCl_2$-히드라진 착염이 생성되는 반응은 발열반응으로서 상기 $CuCl_2$-히드라진 착염이 형성된 수용액의 온도는 60 내지 70℃로 상승하기 때문에 상기 NaOH은 상기 착염이 형성된 수용액의 온도가 30~50℃로 내려갔을 때 첨가될 수 있다.

<61> 상기 착염이 형성된 수용액의 온도가 30℃ 미만일 경우에는 환원 반응속도가 느려질 수 있고, 50℃를 초과할 경우에는 환원 반응속도는 빨라지나 너무 고온에서 반응하기 때문에 제조되는 Cu 나노분말의 응집이 심해질 수 있다.

<62> 상기 NaOH이 첨가된 수용액은 금속이온의 환원반응에 의해 상기 수용액의 온도는 상승하게 된다.

<63> 다음으로, 상기 Cu 나노분말로부터 CuO 나노입자를 형성한다(150 과정).

<64> 상기 CuO 나노입자의 형성단계는 450~700℃의 온도에서 1~5시간 동안 상기 Cu 나노분말을 열처리하여 형성될 수 있다. 이는 형성되는 CuO 나노입자의 응집을 억제시키고 입도의 분포를 균일하게 하기 위해서이다. 상기 Cu 나노분말을 가열하는 온도가 450℃ 미만일 경우에는 알콜센서가 장기간 동작되었을 때 입성장(grain growth)이 일어남에 따라 공기 중에서의 저항값이 변화되어 알콜센서의 안정성이 저하될 수 있고, 700℃를 초과할 경우에는 열처리에 의한 지나친 입성장으로 인하여 가스감도가 저하될 수 있다. 또한, 상기 Cu 나노분말을 가열하는 시간이 1시간 미만일 경우에는 CuO 나노입자의 형성이 어려울 수 있고, 5시간을 초과할 경우에는 입성장이 지나치게 일어나 알콜센서의 가스감도를 저하시킬 수 있다.

<65> 다음으로, 한 쌍의 전극이 패턴형성된 절연성 기판 상에 상기 CuO 나노입자를 이용한 센싱막을 형성한다(160 과정).

<66> 상기 CuO 나노입자를 이용한 센싱막은 스크린 인쇄법, RF-마그네트론 스퍼터링법, 기상증착법 등을 사용하여 전극이 형성되어 있는 상기 절연성 기판 상에 도포할 수 있으나, 본 발명이 센싱막의 도포방법에 의해 제한되는 것은 아니다.

<67> 상기 CuO 나노입자의 직경은 100~400nm일 수 있다. 상기 CuO 나노입자의 직경이 100nm 미만일 경우에는 반데르발스 인력에 의해 입자끼리 응집이 심해져 알콜센서의 가스감응속도가 느려질 수 있고, 400nm 미만일 경우에는 가스감응 반응을 위한 표면적이 작아져서 알콜센서의 가스감도가 낮아질 수 있다.

<68> 상기 센싱막은 3~500㎛의 두께로 형성될 수 있다. 상기 센싱막이 3㎛ 미만으로 형성될 경우에는 알콜센서의 저항이 너무 커져서 센서회로의 설계가 어려워질 수 있고, 500㎛을 초과할 경우에는 센싱막 내부로 가스의 확산이 어려워져서 알콜센서의 가스감도가 저하되고 가스감응속도가 느려질 수 있다.

<69> 본 발명에 따른 알콜센서의 제조방법은 상기 센싱막을 어닐링하는 단계가 더 포함될 수 있다. 상기 센싱막을 형성시킨 후 건조한 다음 450~700℃의 온도하에서 1~5시간 동안 열처리하여 어닐링할 수 있다. 상기 열처리 과정을 통해 두껍고 치밀한 센싱막을 형성시킬 수 있어서 상기 센싱막의 신뢰도를 향상시킬 수 있다. 상기 센싱막을 어닐링하는 온도가 450℃ 미만일 경우에는 상기 센싱막의 밀착력이 저하될 수 있고, 700℃를 초과할 경우에는 알콜센서의 가스감도를 저하시킬 수 있다.

<70> 또한, 상기 센싱막을 어닐링하는 시간이 1시간 미만일 경우에는 센싱막의 밀착력 및 균일도가 낮아질 수 있고, 5시간을 초과할 경우에는 알콜센서의 가스감도를 저하되고 가스감응속도가 낮아질 수 있다.

<71> 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

<72> 실시예 1-(1) 산화구리 나노입자의 제조 ($CuCl_2$:히드라진일수화물:NaOH=1:4:4)

<73> 염화구리 분말(copperⅡ chloride dihydate, Kanto Chemical Co., Inc., Japan) 13.414g을 증류수 57.756mL에 용해시킨 후, 히드라진 일수화물(N_2H_4 80% 용액, Samchunn Chemical. Co., Inc., Korea) 15.756g을 급격히 첨가하여 $CuCl_2$-히드라진 착염을 형성시켰다. 착염형성에 의한 발열로 용액의 온도가 60℃까지 승온된 후 3분 경과 후 외기에 의하여 40℃가 되었을 때 수산화나트륨 용액(NaOH 50% 수용액, Samchunn Chemical. Co., Inc., Korea) 25.179g을 첨가하여 Cu 침전을 형성시켰다. Cu 침전을 증류수로 4번 세척하고 에탄올로 1번 세척하여 건조시켜 Cu 나노분말을 합성하였다. 이후 전기로에 Cu 나노분말을 투입하고 2℃/min의 승온속도로 600℃까지 승온시킨 후 2시간 동안 유지하여 5g(1M), 평균 직경 300nm의 CuO 나노입자를 제조하였다.

<74> 1-(2) 알콜센서소자의 제조

<75> Au 전극이 패턴형성되어 있는 가로 1mm×세로 1mm× 높이 0.2mm의 알루미나 기판의 상부면에 상기 실시예 1-(1)에서 제조된 5g(1M)의 CuO 나노입자를 D.I 용매에 졸 형태로 만들어 두께 500㎛의 막을 형성한 후 24시간 건조시킨 후 600℃하에서 2시간동안 열처리를 하여 알콜센서소자를 제조하였다.

<76> 실시예 2-(1) 산화구리 나노입자의 제조 ($CuCl_2$:히드라진일수화물:NaOH=1:8:8)

<77> 염화구리 분말(copperⅡ chloride dihydate, Kanto Chemical Co., Inc., Japan) 13.414g을 증류수 39.330mL에 용해시킨 후, 히드라진 일수화물(N_2H_4 80% 용액, Samchunn Chemical. Co., Inc., Korea) 31.512g을 급격히 첨가하여 $CuCl_2$-히드라진 착염을 형성시켰다. 착염형성에 의한 발열로 용액의 온도가 68℃까지 승온된 후 3분 경과 후 외기에 의하여 40℃가 되었을 때 수산화나트륨 용액(NaOH 50% 수용액, Samchunn Chemical. Co., Inc., Korea) 50.358g을 첨가하여 Cu 침전을 형성시켰다. 침전을 형성시킨 후 55℃에서 3시간 동안 유지시킨 다음 Cu 침전을 증류수로 4번 세척하고 에탄올로 1번 세척하여 건조시켜 Cu 나노분말을 합성하였다. 이후 전기로에 Cu 나노분말을 투입하고 2℃/min의 승온속도로 600℃까지 승온시킨 후 2시간 동안 유지하여 5g(1M), 평균 직경 280nm의 CuO 나노입자를 제조하였다.

<78> 2-(2) 가스센서소자의 제조

<79> Au 전극이 패턴형성되어 있는 가로 1mm×세로 1mm× 높이 0.2mm의 알루미나 기판의 상부면에 상기 실시예 2-(1)에서 제조된 5g(1M)의 CuO 나노입자를 D.1 용매에 졸 형태로 만들어 두께 500㎛의 막을 형성한 후 24시간 건조시킨 후 600℃로 2시간동안 열처리를 하여 알콜센서소자를 제조하였다.

<80> 비교예 1-(1) 산화구리 나노입자의 제조 ($CuCl_2$:히드라진 일수화물:NaOH=1:10:10)

<81> 염화구리 분말(copperⅡ chloride dihydate, Kanto Chemical Co., Inc., Japan) 13.414g을 증류수 57.756mL에 용해시킨 후, 히드라진 일수화물(N_2H_4 80% 용액, Samchunn Chemical. Co., Inc., Korea) 39.39g을 급격히 첨가하여 $CuCl_2$-히드라진 착염을 형성시켰다. 착염형성에 의한 발열로 용액의 온도가 60℃까지 승온된 후 3분 경과 후 외기에 의하여 40℃가 되었을 때 수산화나트륨 용액(NaOH 50% 수용액, Samchunn Chemical. Co., Inc., Korea) 62.947g을 첨가하여 Cu 침전을 형성시켰다. Cu 침전을 증류수로 4번 세척하고 에탄올로 1번 세척하여 건조시켜 Cu 나노분말을 합성하였다. 이후 전기로에 Cu 나노분말을 투입하고 2℃/min의 승온속도로 600℃까지 승온시킨 후 2시간 동안 유지하여 5g(1M), 평균 직경 360nm의 CuO 나노입자를 제조하였다.

<82> 1-(2) 알콜센서소자의 제조

<83> Au 전극이 패턴형성되어 있는 가로 1mm×세로 1mm× 높이 0.2mm의 알루미나 기판의 상부면에 상기 비교예 1-(1)에서 제조된 5g(1M)의 CuO 나노입자를 D.1 용매에 졸 형태로 만들어 두께 500㎛의 막을 형성한 후 24시간 건조시킨 후 600℃하에서 2시간동안 열처리를 하여 알콜센서소자를 제조하였다.

<84> 비교예 2-(1) 산화구리 나노입자의 제조 ($CuCl_2$:히드라진일수화물:NaOH=1:2:2)

<85> 염화구리 분말(copperⅡ chloride dihydate, Kanto Chemical Co., Inc., Japan) 13.414g을 증류수 57.756mL에 용해시킨 후, 히드라진 일수화물(N_2H_4 80% 용액, Samchunn Chemical. Co., Inc., Korea) 7.878g을 급격히 첨가하여 $CuCl_2$-히드라진 착염을 형성시켰다. 착염형성에 의한 발열로 용액의 온도가 60℃까지 승온된 후 3분 경과 후 외기에 의하여 40℃가 되었을 때 수산화나트륨 용액(NaOH 50% 수용액, Samchunn Chemical. Co., Inc., Korea) 12.589g을 첨가하여 Cu 침전을 형성시켰다. Cu 침전을 증류수로 4번 세척하고 에탄올로 1번 세척하여 건조시켜 Cu 나노분말을 합성하였다. 이후 전기로에 Cu 나노분말을 투입하고 2℃/min의 승온속도로 600℃까지 승온시킨 후 2시간 동안 유지하여 5g(1M), 평균 직경 80nm의 CuO 나노입자를 제조하였다.

<86> 2-(2) 알콜센서소자의 제조

<87> Au 전극이 패턴형성되어 있는 가로 1mm×세로 1mm× 높이 0.2mm의 알루미나 기판의 상부면에 상기 비교예 2-(1)에서 제조된 5g(1M)의 CuO 나노입자를 D.1 용매에 졸 형태로 만들어 두께 500㎛의 막을 형성한 후 24시간 건조시킨 후 600℃하에서 2시간동안 열처리를 하여 알콜센서소자를 제조하였다.

<88> 비교예 3-(1) 산화구리 나노입자의 제조 ($CuCl_2$:히드라진일수화물:NaOH=1:4:8)

<89> 염화구리 분말(copperⅡ chloride dihydate, Kanto Chemical Co., Inc., Japan) 13.414g을 증류수 57.756mL에 용해시킨 후, 히드라진 일수화물(N_2H_4 80% 용액, Samchunn Chemical. Co., Inc., Korea) 15.756g을 급격히 첨가하여 $CuCl_2$-히드라진 착염을 형성시켰다. 착염형성에 의한 발열로 용액의 온도가 60℃까지 승온된 후 3분 경과 후 외기에 의하여 40℃가 되었을 때 수산화나트륨 용액(NaOH 50% 수용액, Samchunn Chemical. Co., Inc.,

Korea) 50.358g을 첨가하여 Cu 침전을 형성시켰다. Cu 침전을 증류수로 4번 세척하고 에탄올로 1번 세척하여 건조시켜 Cu 나노분말을 합성하였다. 이후 전기로에 Cu 나노분말을 투입하고 2℃/min의 승온속도로 600℃까지 승온시킨 후 2시간 동안 유지하여 5g(1M), 평균 직경 420nm의 CuO 나노입자를 제조하였다.

<90> 3-(2) 알콜센서소자의 제조

<91> Au 전극이 패턴형성되어 있는 가로 1mm×세로 1mm× 높이 0.2mm의 알루미나 기판의 상부면에 상기 비교예 3-(1)에서 제조된 5g(1M)의 CuO 나노입자를 D.1 용매에 졸 형태로 만들어 두께 500㎛의 막을 형성한 후 24시간 건조시킨 후 600℃하에서 2시간동안 열처리를 하여 알콜센서소자를 제조하였다.

<92> 평가예 1. X선 회절 패턴의 분석

<93> 도 2에는 상기 실시예 1-(1) 및 상기 실시예 2-(1)에 의해 제조된 산화구리 나노입자의 X선 회절 패턴 그래프를 도시하였다.

<94> 도 2를 참조하면, 상기 실시예 1-(1) 및 상기 실시예 2-(1)에 의해 제조된 나노입자는 산화구리임을 확인할 수 있다.

<95> 평가예 2. 전자주사현미경 관찰

<96> 도 3a는 상기 실시예 1-(1)에서 제조된 산화구리 나노입자의 SEM 이미지이고, 도 3b는 상기 실시예 2-(1)에서 제조된 산화구리 나노입자의 SEM 이미지이다.

<97> 도 3a 및 도 3b를 참조하면, 상기 실시예 1-(1) 및 상기 실시예 2-(1)에 의해 제조된 산화구리 나노입자는 단사정계의 결정구조를 갖고 100~400nm의 입경을 갖는 구형의 입자라는 사실을 알 수 있다. 또한, 일차입자 사이에 약간의 응집현상(necking)이 일어나 연응집체 상태가 된 이차입자를 형성한 것을 확인할 수 있다. 연응집체는 미립자끼리 약한 힘으로 서로 끌어당기고 있어서 물리적, 화학적인 수법에 의해서 응집체를 구성하는 미립자를 개열, 분산시키기 용이하기 때문에 상기 산화구리 나노입자를 이용하여 치밀한 센싱막이 형성된다는 것을 추측할 수 있다.

<98> 평가예 3. 응답속도 평가

<99> 도 4a는 300℃ 하에서 상기 실시예 1에서 제조된 알콜센서소자를 알콜 200ppm에 노출시켰을 때 저항변화 그래프이다. 도 4b는 300℃ 하에서 상기 실시예 2에서 제조된 알콜센서소자를 알콜 200ppm에 노출시켰을 때 시간에 따른 저항변화 그래프이다.

<100> 도 4a 및 도 4b를 참조하면, 상기 실시예 1 및 상기 실시예 2에서 제조된 가스센서소자는 응답속도가 빠르며, 저항의 회복특성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

<101> 평가예 4. 가스감도 특성평가

<102> 석영튜브 내부에 상기 실시예 1 및 상기 실시예 2에서 제조된 가스센서소자를 각각 위치시키고 농도 200ppm의 CO, C_3H_8, H_2 , NO_2, 아세톤 및 알콜의 각각의 가스를 공기와 혼합하여 석영튜브 내부로 주입하여 가스 중에서의 소자저항을 측정하였다. 또한, 공기만을 주입하여 공기 중에서의 소자저항 측정하였다. 가스감도는 가스 중에서의 소자저항(Rg)/공기 중에서의 소자 저항(Ra)으로 하였다.

<103> 도 5a는 200℃하에서 상기 실시예 1에 따른 알콜센서소자의 가스감도를 나타낸 그래프이고, 도 5b는 300℃하에서 상기 실시예 1에 따른 알콜센서소자의 가스감도를 나타낸 그래프이고, 도 6a는 200℃하에서 상기 실시예 2에 따른 알콜센서소자의 가스감도를 나타낸 그래프이고, 도 6b는 300℃하에서 상기 실시예 2에 따른 알콜센서소자의 가스감도를 나타낸 그래프이다. 표 1은 상기 실시예 1 내지 상기 실시예 2 및 상기 비교예 1 내지 상기 비교예 3에 따른 알콜센서소자의 알콜 및 아세톤 감도를 비교한 것이다.

표 1

	동작온도 200℃			동작온도 300℃		
	알콜감도	아세톤감도	알콜감도/아세톤감도	알콜감도	아세톤감도	알콜감도/아세톤감도
실시예 1	3.26	1.79	1.82	6.58	6.26	1.04
실시예 2	1.93	1.33	1.45	3.34	3.63	0.92
비교예 1	1.30	1.19	1.09	2.81	2.79	1.01
비교예 2	1.41	1.16	1.21	2.20	2.31	0.95
비교예 3	1.23	1.10	1.11	2.14	2.47	0.87

<104>

<105> 도 5a, 도 5b, 도 6a, 도 6b 및 표 1을 참조하면, 상기 실시예 1 및 상기 실시예 2에서 제조된 가스센서소자는 CO, C_3H_8, H_2, NO_2에 비해 상대적으로 알콜 및 아세톤에 대한 가스감도가 높은 것을 확인할 수 있으며 특히, 상기 비교예 1 내지 상기 비교예 3에 따른 알콜센서소자에 비하여 알콜에 대한 가스감도가 높고, 아세톤에 대한 가스감도와 구별되는 알콜에 대한 가스감도를 갖는 것을 확인할 수 있다. 특히, 상기 실시예 1 및 상기 실시예 2에서 제조된 가스센서를 200℃에서 동작시켰을 때 아세톤에 대한 알콜의 선택적인 감도가 뛰어난 것을 알 수 있다.

<106> 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 등록 청구범위의 기술적 사항에 의해 정해져야 할 것이다.

발명의 효과

<107> 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 알콜센서 및 알콜센서의 제조방법은 알콜 가스에 대한 감도 및 선택성을 높일 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명에 따른 알콜센서의 제조방법의 흐름도이다.

<2> 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 CuO 나노입자의 X선 회절 패턴 그래프이다.

<3> 도 3a는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 산화구리 나노입자의 SEM 이미지이다.

<4> 도 3b는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 산화구리 나노입자의 SEM 이미지이다.

<5> 도 4a는 300℃하에서 본 발명의 실시예 1에 따른 알콜센서소자를 알콜 200ppm에 노출시켰을 때 저항변화 그래프이다.

<6> 도 4b는 300℃하에서 본 발명의 실시예 2에 따른 알콜센서소자를 알콜 200ppm에 노출시켰을 때 시간에 따른 저항변화 그래프이다.

<7> 도 5a는 200℃하에서 본 발명의 실시예 1에 따른 알콜센서소자의 가스감도특성을 나타낸 그래프이다.

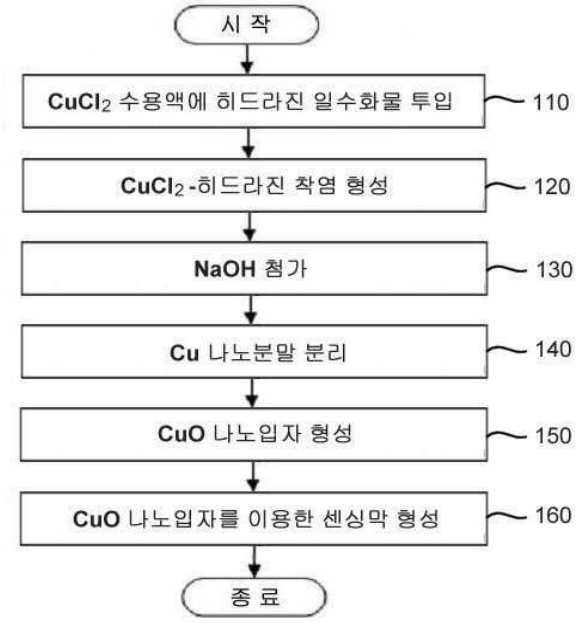
<8> 도 5b는 300℃하에서 본 발명의 실시예 1에 따른 알콜센서소자의 가스감도특성을 나타낸 그래프이다.

<9> 도 6a는 200℃하에서 본 발명의 실시예 2에 따른 알콜센서소자의 가스감도특성을 나타낸 그래프이다.

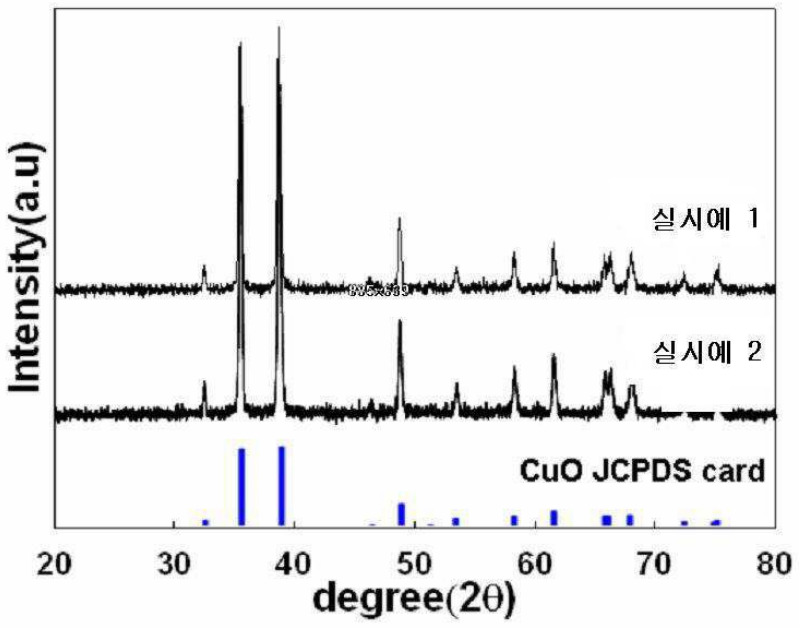
<10> 도 6b는 300℃하에서 본 발명의 실시예 2에 따른 알콜센서소자의 가스감도특성을 나타낸 그래프이다.

도면

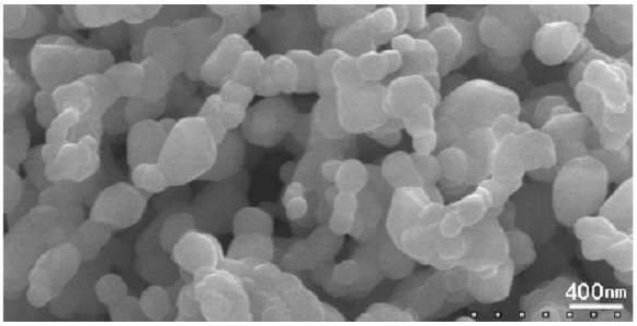
도면1


시 작
CuCl2 수용액에 히드라진 일수화물 투입
110
CuCl2-히드라진 착염 형성
120
NaOH 첨가
130
Cu 나노분말 분리
140
CuO 나노입자 형성
150
CuO 나노입자를 이용한 센싱막 형성
160
종 료

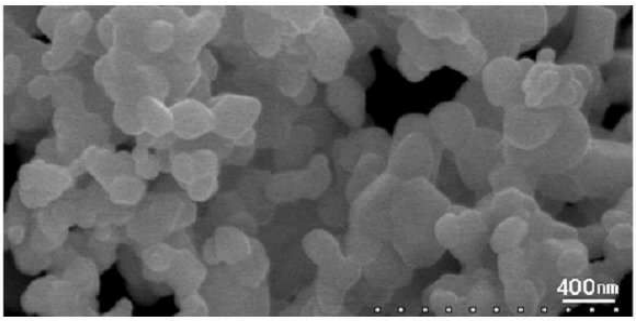
도면2


Intensity(a.u)
실시예 1
실시예 2
CuO JCPDS card
20
30
40
50
60
70
80
degree(2θ)

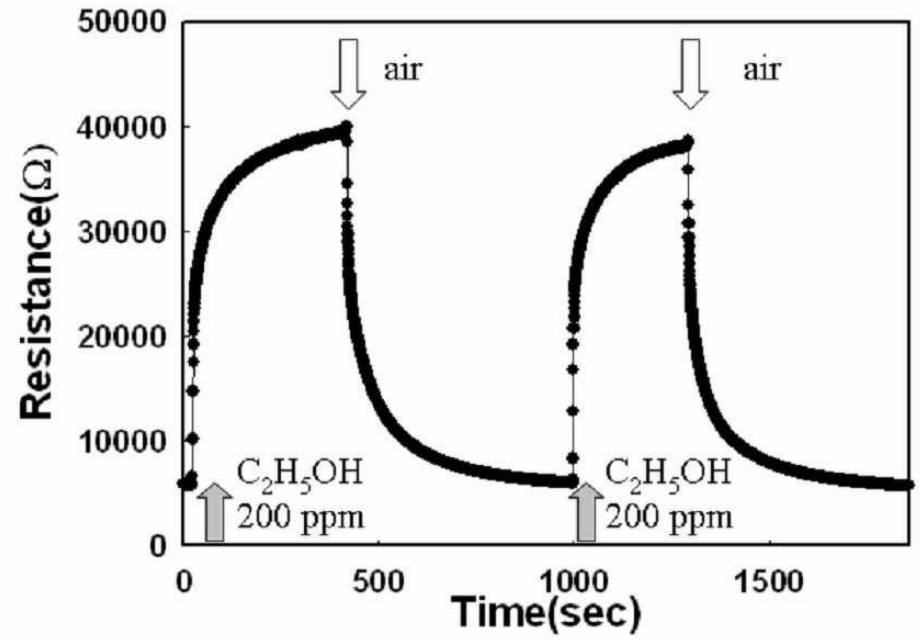
도면3a



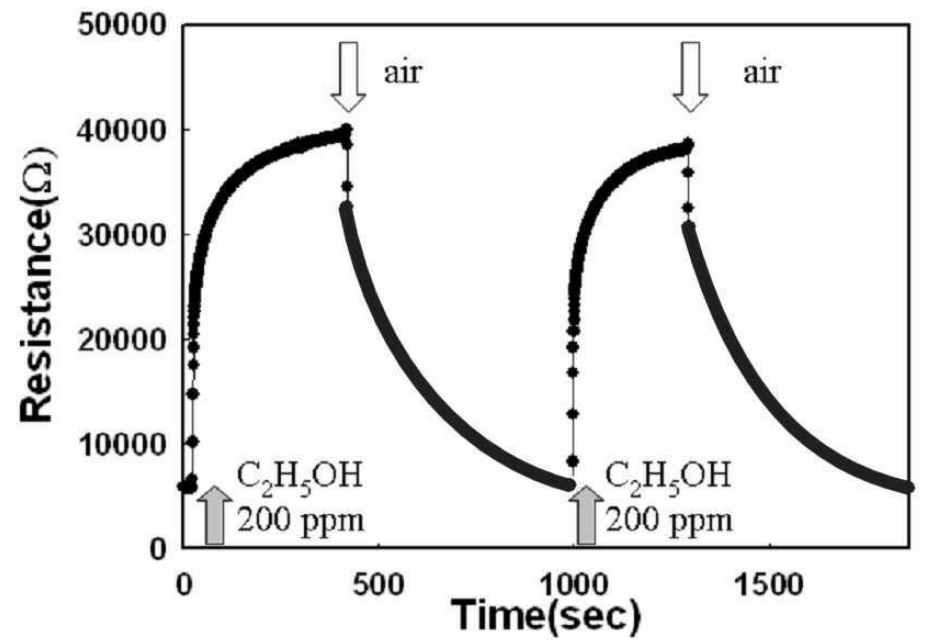
도면3b



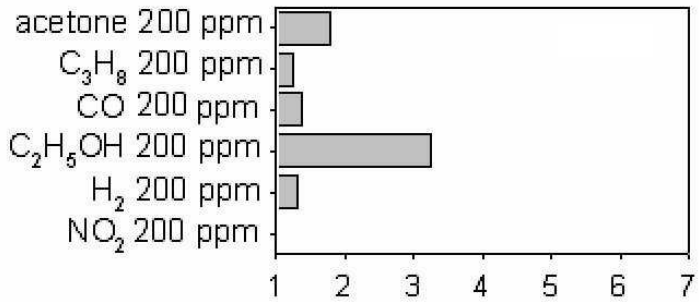
도면4a



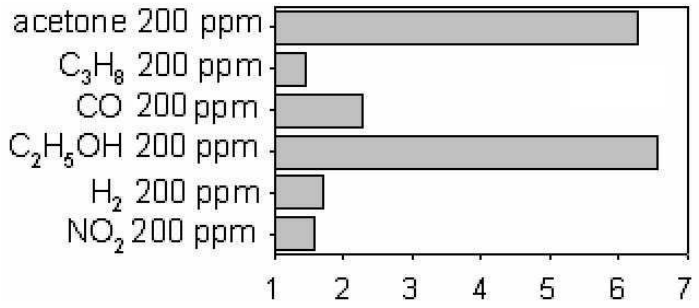
도면4b



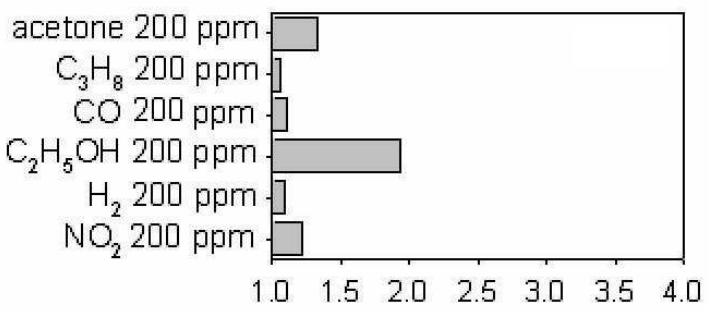
도면5a



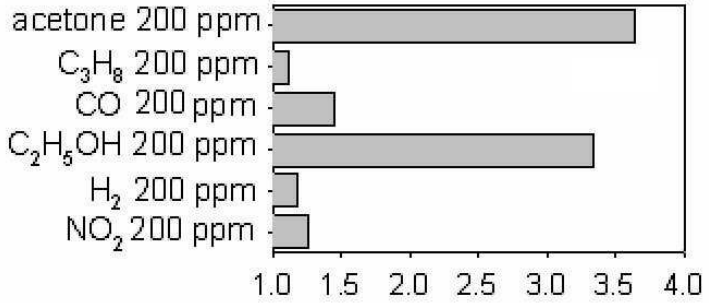
도면5b



도면6a


acetone 200 ppm
C_3H_8 200 ppm
CO 200 ppm
C_2H_5OH 200 ppm
H_2 200 ppm
NO_2 200 ppm
1.0 1.5 2.0 2.5 3.0 3.5 4.0

도면6b


acetone 200 ppm
C_3H_8 200 ppm
CO 200 ppm
C_2H_5OH 200 ppm
H_2 200 ppm
NO_2 200 ppm
1.0 1.5 2.0 2.5 3.0 3.5 4.0