

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2023-0070801
(43) 공개일자 2023년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) G01N 33/497 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/125 (2013.01)
G01N 27/129 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0156762
(22) 출원일자 2021년11월15일
심사청구일자 2021년11월15일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
이중훈
서울특별시 송파구 양재대로 1218, 231동 504호(
방이동, 올림픽선수기자촌아파트)
박세웅
경기도 고양시 일산동구 산들로 270 밤가시건영빌
라3단지 302동 201호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
백두진, 유광철, 강일신, 권성현, 김정연

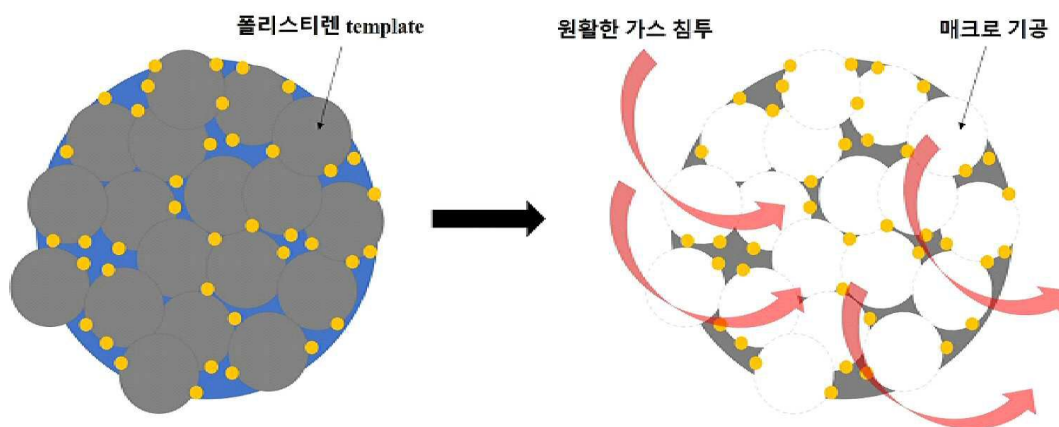
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 아이소프렌의 선택적 감지용 가스 센서 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 가스 감응층을 포함하는 가스 센서에 있어서, 상기 가스 감응층은, 복수의 기공을 가지는 복수의 다공성 구조체, 및 상기 기공의 표면에 배치된 금속 촉매를 포함하고, 상기 기공은 50nm 내지 1 μ m의 직경을 가지는 아이소프렌의 선택적 감지용 가스 센서를 개시한다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

G01N 33/497 (2019.01)

(72) 발명자

정성용

서울특별시 동대문구 무학로51길 61, 3층 401호

문영국

서울특별시 성북구 인촌로26길 9-5

김기범

인천광역시 연수구 청능대로 175, 107동 1003호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711141438
과제번호	2021M3H4A3A02086430
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발(R&D)
연구과제명	다차원 이중접합 나노구조체 기반 호기센서개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.07.26 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

가스 감응층을 포함하는 가스 센서에 있어서,
상기 가스 감응층은,
복수의 기공을 가지는 복수의 다공성 구조체, 및
상기 기공의 표면에 배치된 금속 촉매를 포함하고,
상기 기공은 50nm 내지 1 μ m의 직경을 갖는 아이소프렌의 선택적 감지용 가스 센서.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 다공성 구조체에서,
구조체의 단위질량 당 상기 기공이 차지하는 부피 비율이 0.015 cm³/g 내지 0.025 cm³/g인 아이소프렌의 선택적 감지용 가스 센서.

청구항 3

제 2항에 있어서,
상기 다공성 구조체에서,
복수의 상기 기공은 이웃하는 기공과 3차원적으로 상호 연통되는 아이소프렌의 선택적 감지용 가스 센서.

청구항 4

제 1항에 있어서,
상기 다공성 구조체는 산화 텅스텐(WO₃)을 포함하고, 상기 금속 촉매는 금(Au)을 포함하는 아이소프렌의 선택적 감지용 가스 센서.

청구항 5

제 4항에 있어서,
상기 다공성 구조체와 상기 금속 촉매의 몰농도비는 0.01 내지 0.5인 아이소프렌의 선택적 감지용 가스 센서.

청구항 6

고분자 비드를 형성하는 단계;
상기 고분자 비드, 가스 감응 분말 및 금속염 용액을 혼합하여, 혼합액을 형성하는 단계;
초음파 분무 열분해법을 통해 상기 혼합액으로 전구체를 형성하는 단계;

상기 고분자 비드를 제거하여, 기공의 표면에 배치된 금속 촉매를 갖는 다공성 구조체를 형성하는 단계; 및
 상기 다공성 구조체로 가스 감응층을 형성하는 단계; 포함하고,
 상기 다공성 구조체를 형성하는 단계에서, 상기 기공은 50nm 내지 1 μ m의 직경을 갖는 아이소프렌의 선택적 감지용 가스 센서의 제조 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,
 상기 다공성 구조체를 형성하는 단계에서,
 상기 다공성 구조체에서,
 복수의 상기 기공은 이웃하는 기공과 3차원적으로 상호 연통되는 아이소프렌의 선택적 감지용 가스 센서의 제조 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,
 상기 혼합액을 형성하는 단계;
 상기 혼합액에서,
 상기 가스 감응 분말의 원소 대비 상기 고분자 비드의 비율(mM/g)은 5 내지 8인 아이소프렌의 선택적 감지용 가스 센서의 제조 방법.

청구항 9

제 6항에 있어서,
 상기 전구체를 형성하는 단계에서,
 상기 전구체 내의 복수의 고분자 비드는 상호 접촉되어 배치된 아이소프렌의 선택적 감지용 가스 센서의 제조 방법.

청구항 10

제 6항에 있어서,
 상기 가스 감응 분말은 산화 텅스텐(WO_3)을 포함하고, 상기 금속염 용액은 금(Au)을 포함하는 아이소프렌의 선택적 감지용 가스 센서의 제조 방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,
 상기 다공성 구조체와 상기 금속 촉매의 물농도비는 0.01 내지 0.5인 아이소프렌의 선택적 감지용 가스 센서의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아이소프렌의 선택적 감지용 가스 센서 및 이의 제조 방법 에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 산화물 반도체형 가스센서는 높은 감도(gas response), 빠른 응답속도, 높은 신뢰성, 경제적인 가격, 모바일 및 소형 기기에의 집적화 용이성 등의 다양한 장점을 가지고 있어 폭발성가스 검출, 운전자 음주 측정, 산업용 유해 가스 검지, 식품의 신선도 평가, 차량 내부 및 실내의 환경 가스 모니터링 등의 다양한 응용분야에서 활용될 수 있다. 최근 산업의 첨단화, 4차 산업혁명의 발전, 인체 건강 및 환경 오염에 대한 관심 증가에 따라 실내의 유해 환경 가스 검출 센서, 비침습적 질병 진단용 가스센서, 모바일 기기에 탑재된 초소형 인공 후각 센서 등 가스 센서에 대한 수요가 급격히 증가하고 있다. 특히 가스센서의 새로운 응용을 위해서 고감도, 고 선택적 검지 특성을 나타내는 가스 센서에 대한 요구가 크게 증가하고 있다.

[0004] 질병 등이 진행될 때 물질대사 과정으로 사람의 호흡에서 나오는 가스를 바이오마커 가스라고 하며 바이오마커 가스의 검출 여부 및 농도를 통하여 비침습적 질병 진단이 가능하다.

[0005] 대표적인 바이오마커 가스로는 아세톤, 수소, 암모니아, 톨루엔, 일산화탄소 등이 있으며 그 외에 에탄올 등이 사람의 호기에 포함되어있다. 아이소프렌은 인체 내에서 콜레스테롤 대사 과정에서 합성되기 때문에 혈중 콜레스테롤 수치와 비례한다고 알려져 있을 뿐만 아니라, 근육 내에 저장되었다가 운동 시에 호기를 통해 방출되며, 수면 직후 호기에서 과량으로 배출되다가 rapid eye movement(REM) 수면 상태에 접어들면서 그 양이 감소하는 바이오마커 가스이다.

[0006] 이러한 이유로 호기의 아이소프렌 검지는 혈중콜레스테롤 농도, 운동 중 혹은 수면 시 인체의 생리학적 상태에 대한 정보를 제공할 수 있다. 인간의 호기가 상대습도 80% 이상임을 감안하면, 고습도 분위기에서 저농도의 아이소프렌을 고감도, 고선택적으로 감지할 수 있는 감응 물질이 필요하다.

[0007] 하지만 현재 이용되고 있는 대부분의 산화물 반도체형 가스센서는 아세톤이나 에탄올 등 반응성이 높은 가스들에 대해서만 큰 감도를 나타내는 문제점이 있고, 특히 호기 속 아이소프렌은 수 ~ 수 백 ppb 수준으로 다른 바이오마커 가스들에 비해 미량 존재하기 때문에 아이소프렌을 선택적으로 감지할 수 있는 감응 물질이 절실히 요구된다.

[0008] 또한 산화물 반도체형 가스센서는 습도분위기에서의 가스 감도가 감소되는 경우가 많아, 고습도 분위기에서 저농도의 아이소프렌을 고감도로 검출하는 것은 매우 어려운 기술적 과제이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 사람의 호흡에서 아이소프렌을 고감도, 고선택적으로 감지할 수 있는 선택적 감지용 가스센서를 제공하는 것이다.

[0011] 또한, 본 발명에서는 가스 감응층을 구성하고 있는 물질의 조성 및 구조를 변화시켜 고습도 분위기 하에서 아이소프렌에 대해 선택적으로 반응하는 가스 센서를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[0012] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 실시예에 따른 아이소프렌의 선택적 감지용 가스 센서는 가스 감응층을 포함하는 가스 센서에 있어서, 상기 가스 감응층은, 복수의 기공을 가지는 복수의 다공성 구조체, 및 상기 기공의 표면에 배치된 금속 촉매를 포함하고, 상기 기공은 50nm 내지 1 μ m의 직경을 가질 수 있다.

- [0015] 또한, 상기 다공성 구조체에서, 구조체의 단위질량 당 상기 기공이 차지하는 부피 비율은 $0.015 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $0.025 \text{ cm}^3/\text{g}$ 일 수 있다.
- [0016] 또한, 상기 다공성 구조체에서, 복수의 상기 기공은 이웃하는 기공과 3차원적으로 상호 연통 될 수 있다.
- [0017] 또한, 상기 다공성 구조체는 산화 텅스텐(WO_3)을 포함하고, 상기 금속 촉매는 금(Au)을 포함할 수 있다.
- [0018] 또한, 상기 다공성 구조체와 상기 금속 촉매의 몰농도비는 0.01 내지 0.5인 아이소프렌의 선택적 감지용 가스 센서.
- [0020] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 아이소프렌의 선택적 감지용 가스 센서의 제조 방법은 고분자 비드를 형성하는 단계; 상기 고분자 비드, 가스 감응 분말 및 금속염 용액을 혼합하여, 혼합액을 형성하는 단계; 초음파 분무 열분해법을 통해 상기 혼합액으로 전구체를 형성하는 단계; 상기 고분자 비드를 제거하여, 기공의 표면에 배치된 금속 촉매를 갖는 다공성 구조체를 형성하는 단계; 및 상기 다공성 구조체로 가스 감응층을 형성하는 단계; 포함하고, 상기 다공성 구조체를 형성하는 단계에서, 상기 기공은 50nm 내지 1 μm 의 직경을 가질 수 있다.
- [0021] 또한, 상기 다공성 구조체를 형성하는 단계에서, 상기 다공성 구조체에서, 복수의 상기 기공은 이웃하는 기공과 3차원적으로 상호 연통 될 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 혼합액을 형성하는 단계에서; 상기 혼합액에서, 텅스텐 원소 대비 상기 고분자 비드의 비율(mM/g)은 5 내지 8 일 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 전구체를 형성하는 단계에서, 상기 전구체 내의 복수의 고분자 비드는 상호 접촉되어 배치될 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 가스 감응 분말은 산화 텅스텐(WO_3)을 포함하고, 상기 금속염 용액은 금(Au)을 포함할 수 있다.
- [0025] 또한, 상기 다공성 구조체와 상기 금속 촉매의 몰농도비는 0.01 내지 0.5일 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명의 실시예에 따르면 아세톤, 에탄올, 수소, 일산화탄소, 톨루엔 등의 방해 가스에 대한 가스 감도는 매우 낮아, 혈중 콜레스테롤 수치, 운동 상태, 그리고 수면 패턴에 대한 정보를 제공하는 가스인 아이소프렌을 선택적으로 감지하는데 유리하다.
- [0028] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명에 따른 가스 센서를 특성을 설명하기 위한 예시도이고,
 도 2 및 도 3은 본 발명에 따른 가스 센서를 개략적으로 나타낸 단면도이고,
 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서에서, 다공성 구조체의 구조를 개략적으로 나타낸 예시도이고,
 도 5는 비교예에 따른 가스 센서에서, 다공성 구조체의 구조를 개략적으로 나타낸 예시도이고,
 도 6는 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서 제조 방법을 나타낸 순서도를 나타내고,
 도 7은 본 발명의 실시예1-1, 실시예1-2 및 실시예1-3에 따른 가스 감응층의 SEM이미지를 나타내고,
 도 8은 비교예1-1 및 비교예1-2에 따른 가스 감응층의 SEM이미지를 나타내고,
 도 9는 본 발명의 실시예2-1에 따른 가스 감응층의 SEM이미지를 나타내고,

도 10은 본 발명의 실시예1-2에 따른 가스 감응층의 FIB 처리 후의 SEM 이미지, HAADF-STEM과 EDS elemental mapping 이미지, 및 기공 내에 있는 Au의 HR-TEM 이미지를 나타내고,

도 11은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 다공성 구조체의 X-ray 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이고,

도 12는 동작 온도 275℃ 내지 375℃에서 본 발명의 실시예1-1, 실시예1-2 및 실시예1-3에 따른 가스 센서에서의 0.1 ppm 아이소프렌, 1 ppm 아세톤, 0.5 ppm 에탄올, 1 ppm 일산화탄소, 20 ppm 수소, 0.05 ppm 톨루엔에 대한 가스 감도를 비교하여 나타낸 그래프이고,

도 13은 동작 온도 275℃ 내지 375℃에서 비교예1-1, 비교예1-2 및 비교예1-3에 따른 가스 센서에서의 0.1 ppm 아이소프렌, 1 ppm 아세톤, 0.5 ppm 에탄올, 1 ppm 일산화탄소, 20 ppm 수소, 0.05 ppm 톨루엔에 대한 가스 감도를 비교하여 나타낸 그래프이고,

도 14는 동작 온도 275℃ 내지 375℃에서 본 발명의 실시예2-1 및, 비교예2-1에 따른 가스 센서에서의 0.1 ppm 아이소프렌, 1 ppm 아세톤, 0.5 ppm 에탄올, 1 ppm 일산화탄소, 20 ppm 수소, 0.05 ppm 톨루엔에 대한 가스 감도를 비교하여 나타낸 그래프이고,

도 15는 동작 온도 300℃에서 본 발명의 실시예 1-2에 따른 가스 센서의 아이소프렌 가스 농도(0.025 ~ 0.1 ppm)에 대한 가스 감응 특성 결과를 나타낸 그래프이고,

도 16은 동작 온도 300℃에서 본 발명의 실시예 1-2에 따른 가스 센서의 반복적 아이소프렌 가스(0.1 ppm)에 대한 가스 감응 특성 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.
- [0032] 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시 예에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하되, 도면의 구성요소들에 참조 번호를 부여함에 있어서 동일 구성요소에 대해서는 비록 다른 도면 상에 있더라도 동일 참조 번호를 부여하였으며 당해 도면에 대한 설명 시 필요한 경우 다른 도면의 구성요소를 인용할 수 있음을 미리 밝혀둔다.
- [0033] 도 1은 본 발명에 따른 가스 센서를 특성을 설명하기 위한 예시도이다.
- [0034] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 가스센서는 가스 감응층이 금(Au)이 첨가된 산화 텅스텐(WO₃) 매크로 다공성 구조 미분말(Au-loaded WO₃ macroporous spheres)로 이루어져 있으며, Au의 농도 조절 및 Au와 다공성 구조의 시너지적인 효과에 따라 아세톤, 에탄올, 수소, 일산화탄소, 톨루엔과 같은 방해 가스에 대한 감도는 낮으면서 아이소프렌에 대해 고감도, 고선택성의 산화물 반도체형 가스센서의 설계가 가능하다는 것을 제안한다.
- [0035] 한편, 나노 다공성 구조는 그 기공의 크기에 따라 기공의 평균 입경이 2nm 미만인 마이크로포어스(microporous), 기공의 평균 입경이 2nm 내지 50nm인 메조포러스(mesoporous) 및 기공의 평균 입경이 50nm 초과인 매크로포러스(macroporous)로 분류될 수 있다.
- [0036] 또한, 본 발명에 따른 가스 센서는 다공성 구조체 감응 소재로 아이소프렌을 선택적으로 구별하여 검지할 수 있으므로, 간단하고 경제적인 방법으로 사람의 호흡에서 나오는 바이오마커 가스의 검출 여부 및 농도를 통하여 비침습적 질병 진단이 가능하다.
- [0037] 도 2 및 도 3은 본 발명에 따른 가스 센서를 개략적으로 나타낸 단면도이고, 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서에서, 다공성 구조체의 구조를 개략적으로 나타낸 예시도이고, 도 5는 비교예에 따른 가스 센서에서, 다공성 구조체의 구조를 개략적으로 나타낸 예시도이다.
- [0038] 그러나 본 발명에 따른 가스 센서의 구조는 여기 제시된 것에 한정되지 않으며 금(Au)이 첨가된 산화 텅스텐(WO₃) 매크로 다공성 구조 미분말로 이루어진 가스 감응층을 구비한 가스 센서라면 어떠한 구조이든 본 발명에 해당한다.

- [0039] 도 2에 도시한 가스 센서는 가스 감응층(120) 하면과 상면에 각각 전극(110, 130)이 구비된 구조이다.
- [0040] 도 3에 도시한 가스 센서는 기관(140) 하면에 마이크로히터(150)가 형성되고 기관(140) 상면에는 두 개의 전극(160, 165)이 형성되어 있으며 그 위로 가스 감응층(170)이 구비된 구조이다. 도 2 및 도 3에 따른 가스 센서에서 가스 감응층(120, 170)은 모두 금(Au)이 첨가된 산화 텅스텐(WO₃) 매크로 다공성 구조 미분말로 이루어지며, 필요에 따라 촉매의 양은 조절될 수 있다.
- [0041] 한편, 본 발명에 따른 가스 센서에서 가스 감응층(120, 170)의 두께는 2 μm 내지 40 μm 로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0042] 여기서, 가스 감응층(120, 170)의 두께가 2 μm 미만인 경우 아이소프렌에 선택성을 나타내지 못하는 문제가 있고, 가스 감응층(120, 170)의 두께가 40 μm 를 초과하는 경우 감도가 크게 감소하는 문제가 있다.
- [0043] 도 4 및 도 5를 참조하면, 다공성 구조체의 기공은 제조 과정 중 고분자 비드의 자리가 제거되며 구조적으로 기공을 형성할 수 있다.
- [0044] 여기서, 고분자 비드는 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리비닐리덴플루오라이드 및 폴리카보네이트로 이루어진 군으로부터 고분자로 구성될 수 있다.
- [0045] 본 발명에서는 가스 감응층을 이루는 복수의 다공성 구조체 각각의 기공은 50nm 내지 1 μm 의 직경을 갖는 것이 바람직하다.
- [0046] 여기서, 다공성 구조체의 기공이 50nm 미만인 경우 가스 접근성이 떨어지거나 가스가 기공 내에서 개질반응 하기에 충분한 공간을 확보하지 못하는 문제가 있을 수 있고, 다공성 구조체의 기공이 1 μm 초과인 경우 구조체 내부에 포함되는 기공의 총 양이 줄어들기 때문에 가스가 개질반응하는 접촉면적이 낮아지는 문제가 있을 수 있다.
- [0047] 또한, 가스 감응층을 이루는 복수의 다공성 구조체 분말의 단위질량 당 상기 기공이 차지하는 부피 비율은 0.015 cm^3/g 내지 0.025 cm^3/g 일 수 있다.
- [0048] 여기서, 다공성 구조체에서 기공이 차지하는 비율이 0.015 cm^3/g 미만인 경우 기공의 연결성이 떨어지기 때문에 가스 접근성에 문제가 있을 수 있고, 다공성 구조체에서 기공이 차지하는 비율이 0.025 cm^3/g 초과인 경우 구조체 자체가 무너지는 문제가 있을 수 있다.
- [0049] 한편, 합성 과정에서 기공 형성을 위한 sulfonated polystyrene, 혹은 polystyrene의 양으로 조절한다. 더 자세하게는 300 mL의 분무용액 기준으로, 텅스텐 원소 15 mM 당 2 g 내지 3 g을 포함할 수 있다.
- [0050] 즉, 다공성 구조체의 제조 과정에서 텅스텐 원소 대비 상기 고분자 비드의 비율(mM/g)은 5 내지 8 일 수 있다. 한편, 도 4에 도시된 바와 같이, 다공성 구조체에서, 복수의 기공은 이웃하는 기공과 3차원적으로 상호 연통되는 것이 바람직하다.
- [0051] 이를 통해, 아이소프렌을 포함하는 가스가 상호 연통된 기공과 기공 사이를 이동하면서, 침투되고 다공성 구조체의 기공 내에서 체류하는 시간을 늘릴 수 있어, 촉매와 가스의 반응 시간을 증가시킬 수 있어, 반응성이 낮은 가스가 촉매와의 반응을 거쳐 반응성이 높은 종의 가스로 변화시키는 가스 개질 반응(Gas reforming reaction)을 야기할 수 있다.
- [0052] 이에 반해, 도 5에 도시된 바와 같이, 상호 연통되지 않은 기공을 갖는 다공성 구조체에서는 가스가 구조체의 표면 측에 침투한 후 바로 배출되어, 기공 내에서 체류하는 시간이 단축되어, 가스 개질 반응을 야기할 수 없다.
- [0053] 한편, 본 발명에 따른 가스 감응층에서, 다공성 구조체의 기공의 표면에 증착된 촉매는 금(Au)으로 구성될 수 있고, 다공성 구조체를 제조 시, 금과 텅스텐의 몰농도비(Au/W)는 0.01 내지 0.5인 것이 바람직하다.
- [0054] 여기서, 금과 텅스텐의 몰농도비(Au/W)가 0.01 미만인 경우 촉매의 양이 너무 적기 때문에 충분한 촉매활성을 통한 가스 감응특성 증가가 일어나지 않을 수 있고, 금과 텅스텐의 몰농도비(Au/W)가 0.5초과인 경우 과한 촉매활성으로 검지 타겟 가스인 아이소프렌이 반응성이 낮은 CO₂나 H₂O로 완전산화 되어 가스 감응 특성이 저하되는 문제가 있을 수 있다.

- [0056] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서 제조 방법을 나타낸 순서도를 나타낸다.
- [0057] 구체적으로 도 6 (A)에서 Au는 실시예 1, Pd, Pt는 각각 비교예 1-2, 1-3의 제조 방법을 나타낸 순서도이고, (b)는 실시예 2-1, (c)는 비교예 2-1의 제조 방법을 나타낸 순서도이다.
- [0058] 먼저, 고분자 비드를 형성한다.
- [0059] 고분자 비드는 제조된 다공성 구조체에 매크로 기공을 형성하기 위해서 첨가되는 물질인 바, 이는 직경 50nm 내지 1 μ m의 직경을 갖는 구형 입자일 수 있으며, 다양한 크기로 합성이 가능한 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리비닐리덴플루오라이드 및 폴리카보네이트로 이루어진 군으로부터 고분자 입자를 사용할 수 있다.
- [0060] 한편, 이러한 고분자 비드를 형성하는 방법은 다양한 방법으로 구현될 수 있으며, 본 발명에서 이를 한정하는 것은 아니다.
- [0061] 이후, 고분자 비드, 가스 감응 분말 및 금속염 용액을 혼합하여, 혼합액을 형성할 수 있다.
- [0062] 한편, 가스 감응 분말은 이후 다공성 구조체를 이루는 산화 텅스텐(WO_3) 전구체를 포함할 수 있고, 금속염 용액은 이후 촉매를 이루는 금(Au) 전구체를 포함할 수 있다.
- [0063] 한편, 혼합액에서, 고분자 비드가 차지하는 부피 비율은 합성 과정에서 기공 형성을 위한 고분자 비드의 첨가량으로 조절한다.
- [0064] 텅스텐 원소 대비 상기 고분자 비드의 비율(mM/g)은 5 내지 8 일 수 있다.
- [0065] 여기서, 텅스텐 원소 대비 상기 고분자 비드의 비율(mM/g)이 5 미만인 경우 기공의 연결성이 떨어지기 때문에 가스 접근성에 문제가 있을 수 있고, 텅스텐 원소 대비 상기 고분자 비드의 비율(mM/g)이 8 초과인 경우 구조체 자체가 무너지는 문제가 있을 수 있다.
- [0066] 더 자세하게는 300 mL의 분무용액 기준으로, 고분자 비드는 텅스텐 원소 15 mM 당 2 g 내지 3 g을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0067] 또한, 상술한 바와 같이, 금과 텅스텐의 몰농도비(Au/W)는 0.01 내지 0.5인 것이 바람직하다.
- [0068] 이후, 초음파 분무 열분해법을 통해 혼합액으로 전구체를 형성할 수 있다.
- [0069] 상술한 혼합액을 이용한 공정을 통해 전구체를 형성한다. 예를 들어 혼합액을 초음파를 통해 분무하고 퀴즈 튜브관을 통과하도록 해 열분해하여 나노 구조체를 형성할 수 있다.
- [0070] 이 단계에서는 혼합액을 분무함으로써 미세 액적을 발생시키고, 이 미세 액적을 반응기 내부로 유입시켜 분말을 합성하고 회수하는 과정이 포함될 수 있다. 미세 액적의 크기는 분무 장치 내부 압력, 분무 용액의 농도, 분무 용액의 점도 등에 의해 제어될 수 있다. 반응기에서의 가열(약, 600 $^{\circ}$ C에 의해, 미세 액적에 포함된 대부분의 용매가 휘발되고 고분자 비드, 산화물 전구체(WO_3) 및 금속 촉매 전구체(Au) 성분이 남게 된다.
- [0071] 한편, 전구체를 형성하는 과정에서, 복수의 고분자 비드는 상호 접촉된 상태로 전구체 내에서 정렬될 수 있다. 이를 통해, 이후 고분자 비드를 제거하면, 고분자가 제거된 공간에 형성된 기공이 상호 3차원적으로 연통될 수 있다.
- [0072] 한편, 전구체를 형성하는 과정에서, 고분자 비드의 표면을 따라 금(Au) 전구체가 증착된 형태를 이룰 수 있다.
- [0073] 여기서, 고분자 비드를 에탄올에 분산시킨 후, Au가 포함된 염과 충분한 시간동안 교반 후, 환원제인 $NaBH_4$ 를 넣어서 Au이온을 Au 금속 입자로 환원시켜준다. 이 때, Au 금속 입자는 열역학적으로 핵 생성 및 성장이 유리한 고분자 표면에서 일어나게 되어 금 입자가 고분자 비드에 증착된 형태를 띠게 된다.
- [0074] 이후, 전구체 내에서 고분자 비드를 제거하여, 기공의 표면에 배치된 금속 촉매를 갖는 다공성 구조체를 형성할 수 있다.
- [0075] 구체적으로 전구체를 500 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 열처리하여 Au가 첨가된 WO_3 매크로 다공성 구조체를 형성할 수 있

다.

- [0076] 이러한 열처리를 통해, 전구체 내에서 고분자 비드는 용해되어 제거됨으로써, 고분자 비드가 제거된 공간에 기공이 형성될 수 있으며, 다공성 구조체는 상호 3차원적으로 연통된 복수의 기공을 가질 수 있다.
- [0077] 이러한 나노 구조를 이용하여 가스 감응층을 형성함으로써 가스 센서를 제작한다.
- [0078] 구체적으로는 이렇게 얻어진 다공성 구조체를 물에 분산시켜 두 전극이 있는 알루미늄 기판 위에 도포하여 가스 감응층을 형성한다.
- [0079] 한편, 도포란 프린팅(printing), 브러싱(brushing), 블레이드 코팅(blade coating), 디스펜싱(dispensing), 마이크로 피펫 적하(dropping) 등 각종 방법을 포함하는 의미로 사용되었고, 본 발명에 이를 한정하는 것은 아니다.
- [0081] 이하에서는, 다공성 구조체를 포함하는 실시예의 가스 센서와, 비교예에 따른 가스 센서의 특성을 비교 설명한다.
- [0083] <실시예 1-1>
- [0084] 200 nm 크기의 polystyrene beads를 합성하기 위해 300 mL 증류수에 30 g의 styrene monomer, 0.055 g의 poly(sodium 4-styrenesulfonic acid), 0.15 g의 sodium bicarbonate를 넣어 70 °C에서 한 시간 동안 교반시켰다.
- [0085] 그 후, 0.25 g의 potassium persulfate를 상기 용액에 넣고 18시간 동안 질소 분위기에서 70 °C를 유지한 채로 교반시켰다.
- [0086] 그 후 polystyrene beads가 포함된 현탁액을 다섯 차례 원심 분리를 통해 세척 후 건조시켰다. 2.5 g의 건조된 polystyrene beads를 90 mL의 진한 황산(96%)에 분산시켜 55 °C에서 2시간 동안 교반시킨 후 에탄올로 5번 세척 및 건조하여 sulfonated polystyrene beads를 제조했다.
- [0087] 200 mL의 에탄올에 2.5g의 제조된 sulfonated polystyrene beads과 gold chloride trihydrate를 넣어 2시간 동안 교반시킨 후, 0.0026 M의 sodium borohydride 용액 100 mL를 추가로 넣어주고 2시간 동안 60°C에서 교반시켰다.
- [0088] 증류수와 에탄올을 통해 각각 3회 세척 및 건조 후, 300 mL의 증류수에 합성된 2.5 g의 Au가 첨가된 sulfonated polystyrene beads, 1.11 g의 ammonium metatungstate hydrate를 넣고 교반하여 분무 용액을 제조했다. 이 때, Au/W의 농도비는 0.05가 되도록 계산되었다.
- [0089] 제조된 분무 용액을 10 mL·min⁻¹의 유량으로 질소를 통해 초음파 분무와 동시에 분무 출구와 연결된 로(600 °C)를 거치면서 전구체가 형성된다.
- [0090] 그 후, 전구체를 500 °C에서 2시간 동안 열처리하여 Au가 첨가된 WO₃ 매크로 다공성 구조체를 형성한다. 이렇게 얻어진 분말을 물에 분산시켜 두 전극이 있는 알루미늄 기판 위에 가스 감응층을 도포한다. 여기서 도포란 프린팅(printing), 브러싱(brushing), 블레이드 코팅(blade coating), 디스펜싱(dispensing), 마이크로 피펫 적하(dropping) 등 각종 방법을 포함하는 의미로 사용되었다.
- [0091] 이 후, 제작된 가스 센서를 quartz tube로 구성된 gas sensing chamber 내부에 위치시키고 순수한 공기 또는 혼합가스를 번 갈아가며 주입해 가스센서의 저항 변화를 실시간으로 측정했다. 가스는 MFC를 통해 미리 적정 농도로 혼합시킨 후, 4-way 밸브를 이용해 급격히 주입하여 gas sensing chamber 내부의 가스 농도를 변화시켰다. Gas sensing chamber 내부의 총 유량은 200 sccm으로 고정하여 가스 농도의 급격한 변화에도 가스센서의 온도가 유지되도록 했다.
- [0093] <실시예 1-2>
- [0094] 실시예 1-1과 합성 과정, 전극 기판 위 감응층 형성 과정 및 제조된 가스 센서의 감응 측정은 동일하다. 다만,

Au/W의 농도비는 0.08이 되도록 맞춰주었다.

[0095] 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응 측정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0097] <실시예 1-3>

[0098] 실시예 1-1과 합성 과정, 전극 기관 위 감응층 형성 과정 및 제조된 가스 센서의 감응 측정은 동일하다. 다만, Au/W의 농도비는 0.23이 되도록 맞춰주었다.

[0099] 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응 측정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0101] <비교예 1-1>

[0102] 실시예 1-1과 합성 과정, 전극 기관 위 감응층 형성 과정 및 제조된 가스 센서의 감응 측정은 동일하다. 다만, Au를 첨가하는 과정이 생략되었다.

[0103] 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응 측정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0105] <비교예 1-2>

[0106] 실시예 1-1과 합성 과정, 전극 기관 위 감응층 형성 과정 및 제조된 가스 센서의 감응 측정은 동일하다.

[0107] 다만, gold chloride trihydrate 대신 palladium nitrate hydrate를 sulfonated polystyrene beads에 첨가했다. 여기서, Pd/W의 농도비는 0.08이 되도록 맞춰주었다.

[0108] 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응 측정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0110] <비교예 1-3>

[0111] 실시예 1-1과 합성 과정, 전극 기관 위 감응층 형성 과정 및 제조된 가스 센서의 감응 측정은 동일하다.

[0112] 다만, gold chloride trihydrate 대신 chloroplatinic acid hydrate를 sulfonated polystyrene beads에 첨가했다. 여기서, Pt/W의 농도비는 0.08이 되도록 맞춰주었다.

[0113] 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응 측정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0115] <실시예 2-1>

[0116] 실시예 1-1의 polystyrene beads 합성 과정은 동일하다. 그 후, 증류수 300 mL에 준비된 2.5 g의 polystyrene beads, 1.11 g의 ammonium metatungstate hydrate Au/W의 농도비가 0.08이 되도록 맞추어 gold chloride trihydrate를 넣어 교반하여 분무액을 만들었다.

[0117] 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응 측정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0119] <비교예 2-1>

[0120] 실시예 2-1과 합성 과정, 전극 기관 위 감응층 형성 과정 및 제조된 가스 센서의 감응 측정은 동일하다.

[0121] 다만, 분무액에 polystyrene beads을 넣어주는 과정이 생략되었다. 제조된 분무 용액을 $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 유량으로 공기 중에서 초음파 분무와 동시에 분무 출구와 연결된 로(400 °C)를 거치게 되면서 전구체가 형성된다.

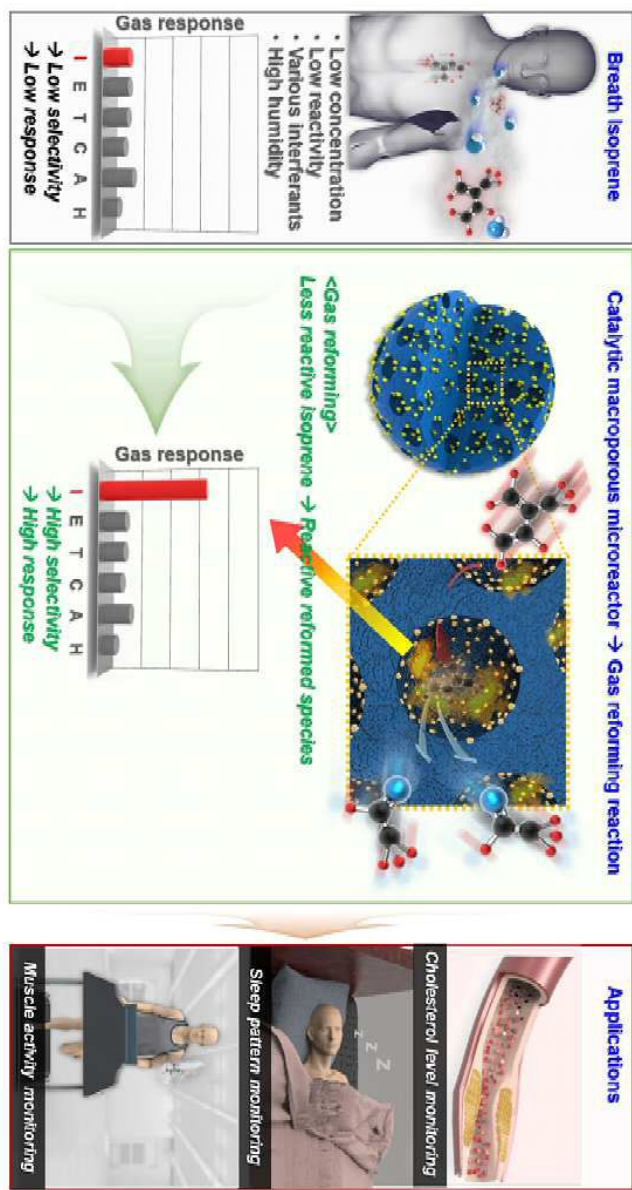
[0122] 이후 형성된 전구체를 600 °C에서 2시간동안 열처리하여 WO_3 난황구조 구조체를 형성한다.

- [0123] 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응 측정은 실시예 1-1과 동일하다.
- [0125] <특성 평가>
- [0126] 상기 방법들로 합성된 분말들을 이용하여 가스 센서를 제조해 275, 300, 325, 350, 375 °C 총 다섯 개의 온도에서 측정했다.
- [0127] 상대습도가 80%인 습도분위기의 상온 공기 중에서 감응 온도로 가열된 센서의 저항이 일정해졌을 때 피검가스(아이소프렌, 아세톤, 에탄올, 수소, 일산화탄소, 톨루엔)로 분위기를 바꾸고, 가스 중에서의 저항이 일정해졌을 때 다시 공기로 분위기를 바꾸면서 저항 변화를 측정했다. 합성된 감응 물질 모두 환원성 가스에 대해서 저항이 감소하는 n-형 산화물 반도체의 특성을 나타내었다. 따라서 가스 감도를 $S=R_a/R_g-1$ (S: 가스 감도, R_a : 공기 중에서의 소자 저항, R_g : 가스 중에서의 소자 저항)로 정의하였다. 합성된 분말을 이용하여 센서를 제조한 뒤 가스 감도를 측정하고 다른 가스와의 감도를 비교해 선택성을 계산했다.
- [0129] 도 7은 본 발명의 실시예1-1, 실시예1-2 및 실시예1-3에 따른 가스 감응층의 SEM이미지를 나타내고, 도 8은 비교예1-1 및 비교예1-2에 따른 가스 감응층의 SEM이미지를 나타내고, 도 9는 본 발명의 실시예2-1에 따른 가스 감응층의 SEM이미지를 나타내고, 도 10은 본 발명의 실시예1-2에 따른 가스 감응층의 FIB 처리 후의 SEM 이미지, HAADF-STEM과 EDS elemental mapping 이미지, 및 기공 내에 있는 Au의 HR-TEM 이미지를 나타낸다.
- [0130] 우선, 도 7을 참조하면, 실시예1-1, 실시예1-2 및 실시예1-3에 따른 가스 감응층 모두 구형 구조를 가지고 있으며, 매크로 기공이 구형 구조의 다공성 구조체 내부에 분포하는 것을 확인할 수 있다.
- [0131] 도 8을 참조하면, 비교예1-1 및 비교예1-2에 따른 가스 감응층 모두 구형 구조를 가지고 있으며, 비교예 2-1은 매크로 기공 없이 내부가 밀집된(가득찬) 형상을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0132] 도 9를 참조하면, 실시예 2-1은 비교예 1-1, 실시예 1-1, 1-2, 1-3과 마찬가지로 구형의 다공성 구조체 내부에 매크로 기공이 분포함을 확인할 수 있다.
- [0133] 도 10을 참조하면, 실시예1-2는 매크로 기공 내부에만 Au가 첨가되었음을 확인할 수 있고, HR-TEM의 면간 거리 분석을 통해 Au가 cubic 구조임을 확인할 수 있다.
- [0135] 도 11은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 다공성 구조체의 X-ray 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0136] 도 11을 참조하면, Au가 첨가되지 않은 비교예 1-1과 Au가 매크로 기공 내부에만 첨가된 실시예 1-1, 1-2, 1-3의 경우 monoclinic WO_3 상을 보임을 확인할 수 있었고, 레퍼런스 피크와 비교했을 때, 피크들의 시프트가 일어나지 않았음을 확인했다.
- [0137] 이는 Au가 WO_3 의 격자 내로 고용되지 않았음을 알 수 있는 결과이다. 또한, 위의 모든 시편들에 대해 Au의 상은 확인되지 않았고 이는 Au가 첨가된 실시예들에 대해 XRD의 측정 하한 이하의 Au가 포함되었음을 의미한다.
- [0139] 도 12는 동작 온도 275°C 내지 375°C에서 본 발명의 실시예1-1, 실시예1-2 및 실시예1-3에 따른 가스 센서에서의 0.1 ppm 아이소프렌, 1 ppm 아세톤, 0.5 ppm 에탄올, 1 ppm 일산화탄소, 20 ppm 수소, 0.05 ppm 톨루엔에 대한 가스 감도를 비교하여 나타낸 그래프이고, 도 13은 동작 온도 275°C 내지 375°C에서 본 발명의 비교예1-1, 비교예1-2 및 비교예1-3에 따른 가스 센서에서의 0.1 ppm 아이소프렌, 1 ppm 아세톤, 0.5 ppm 에탄올, 1 ppm 일산화탄소, 20 ppm 수소, 0.05 ppm 톨루엔에 대한 가스 감도를 비교하여 나타낸 그래프이고, 도 14는 동작 온도 275°C 내지 375°C에서 본 발명의 실시예2-1 및, 비교예2-1에 따른 가스 센서에서의 0.1 ppm 아이소프렌, 1 ppm 아세톤, 0.5 ppm 에탄올, 1 ppm 일산화탄소, 20 ppm 수소, 0.05 ppm 톨루엔에 대한 가스 감도를 비교하여 나타낸 그래프이고, 도 15는 동작 온도 300°C에서 본 발명의 실시예 1-2에 따른 가스 센서의 아이소프렌 가스 농도 (0.025 ~ 0.1 ppm)에 대한 가스 감응 특성 결과를 나타낸 그래프이고, 도 16은 동작 온도 300°C에서 본 발명의 실시예 1-2에 따른 가스 센서의 반복적 아이소프렌 가스 (0.1 ppm)에 대한 가스 감응 특성 결과를 나타낸 그래프이다.

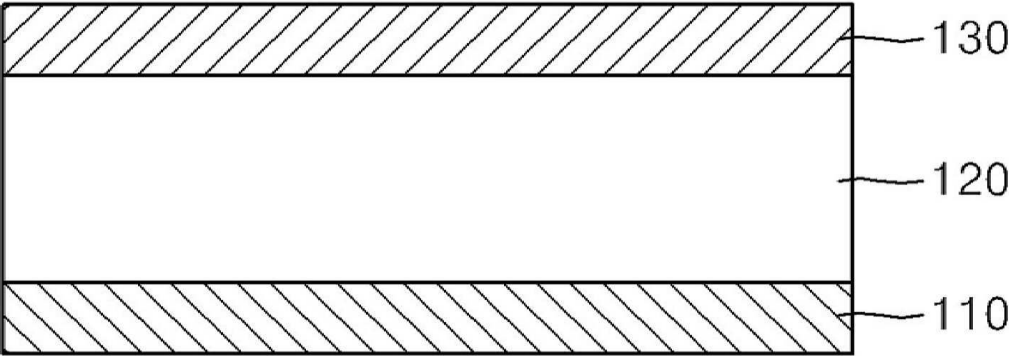
- [0140] 여기서, 각 바이오마커 가스의 농도는 질병이 걸린 사람의 호기에서 나오는 대표적인 농도를 참고하여 설정되었다.
- [0141] 분석 결과, Au가 첨가되지 않은 비교예 1-1의 경우 아이소프렌의 농도가 다른 가스들에 비해 뚜렷한 선택성을 나타내지 않았고, 300 ~ 375 °C 구간에서는 아세톤의 감도가 아이소프렌의 감도보다 크게 나타났다. 하지만, Au가 매크로 기공 내부에만 첨가된 실시예 1-1, 1-2, 1-3의 경우 아이소프렌의 감도가 다른 가스들 대비 뚜렷한 선택성을 나타냄을 확인했다.
- [0142] 특히, 실시예 1-2의 경우, 300 °C의 동작온도에서 아이소프렌의 감도(Sisoprene=13.2)가 가장 높았고, 방해가스 대비 선택성 (Sisoprene/Sinterference=4.1-2.8) 또한 높게 나타났다. 이는 Au가 첨가된 WO₃의 매크로 기공 내에서 상대적으로 반응성이 낮은 isoprene 가스가 체류하면서 반응성이 더 큰 종으로 개질되는 가스 개질반응을 통해 감도가 향상된 것으로 판단된다.
- [0143] 한편, 비교예 2-1의 경우 275 °C에서 아이소프렌의 감도가 아세톤에 비해 미세하게 높게 나타났지만, 300 ~ 375 °C 구간에서는 아세톤의 감도가 모든 가스들이 대해 가장 높게 나타났다. 그러나 실시예 2-1의 경우 275 ~ 375 °C에서 모두 아이소프렌의 감도가 가장 높게 나타났고 방해가스 대비 선택성(Sisoprene/Sinterference=3.2-2.3) 또한 높게 나타났다. 이는 Au의 존재만으로는 아이소프렌에 대한 고감도 고선택적 가스센서 설계에 한계가 있고, 감응 물질의 매크로 기공과 Au의 첨가되는 구조적 형태가, 모두가 아이소프렌의 선택적 검지에 매우 중요한 역할을 수행한다 할 수 있다.
- [0144] 또한, 실시예 1-2이 습도분위기에서도 고감도를 보이는 것을 확인할 수 있으며, 아이소프렌 감도(Sisoprene > 1.2)가 계산된 검지 하한이 0.2 ppb로 극저농도에서도 상대적 큰 감도를 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0145] 이를 통해 실시예 1-2의 센서가 아이소프렌에 대한 여러 번의 반복 측정, 장기간 (50 일) 센서 측정에서도 안정적인 아이소프렌 검지 특성을 보였음을 확인했다.
- [0146] 즉, 기존의 산화물 반도체형 가스 센서는 아이소프렌과 다른 환원성 가스를 감도로 구별하는 것이 어려우며, 특히 고습도 분위기에서는 대부분의 가스에 대해 감도가 낮아지는 문제가 있다. 반면, 본 발명의 센서는 Au 첨가와 매크로 다공성 구조를 만드는 기술을 통해 고습도 분위기에서도 아이소프렌을 고감도 및 고선택성으로 검지할 수 있으며, 혈중콜레스테롤 농도, 운동 중 혹은 수면 시 인체의 생리학적 상태에 대한 정보를 제공할 수 있을 정도의 저농도 아이소프렌 측정이 가능하다는 장점이 있다.
- [0148] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 기술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위 내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

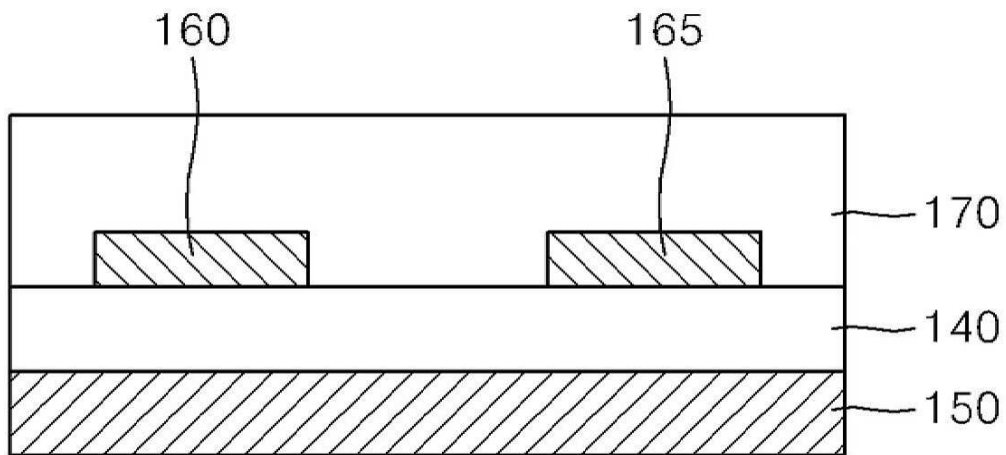
도면1



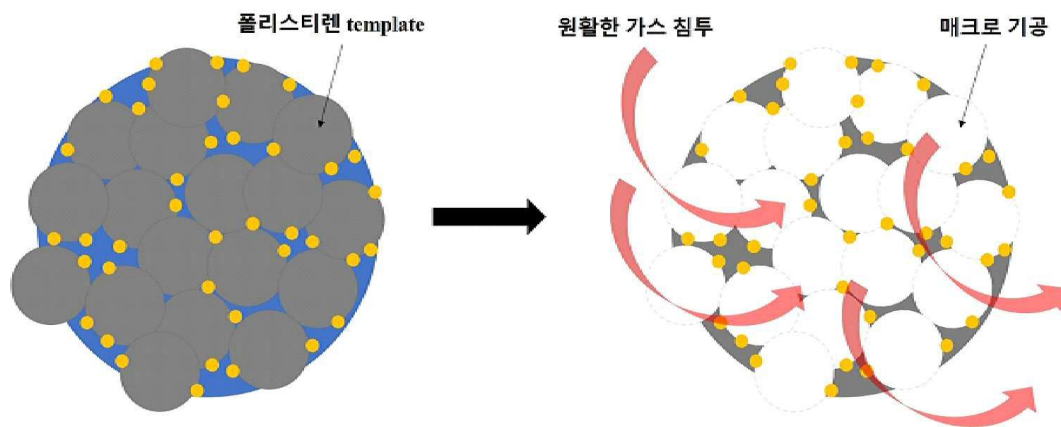
도면2



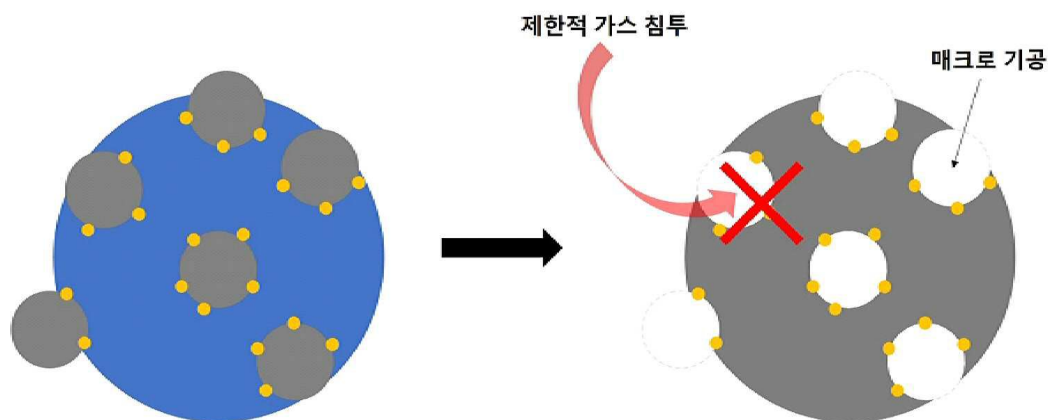
도면3



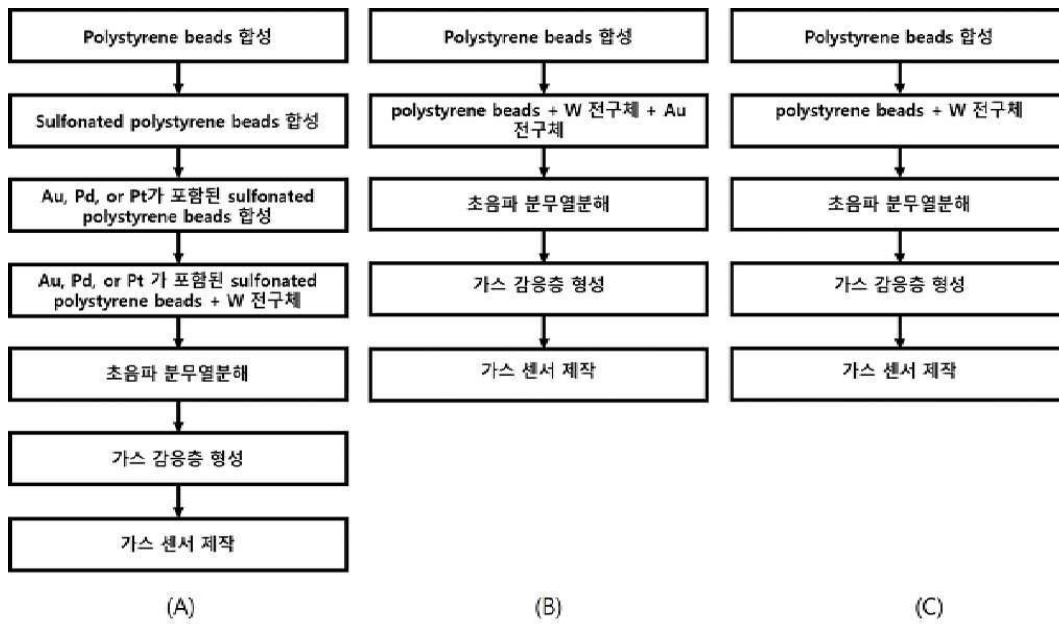
도면4



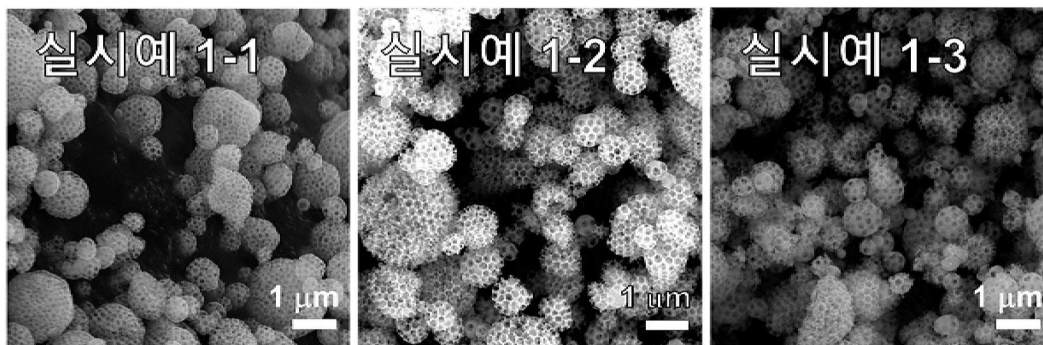
도면5



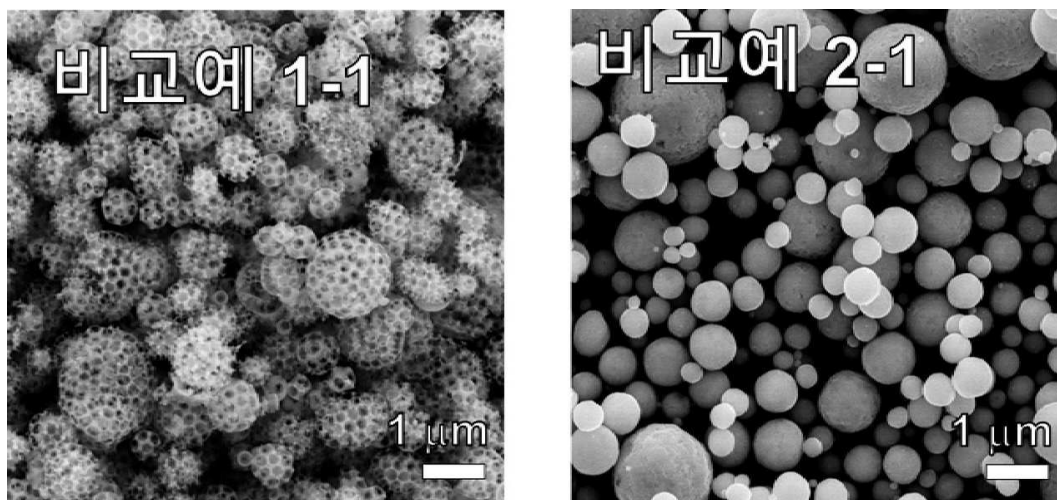
도면6



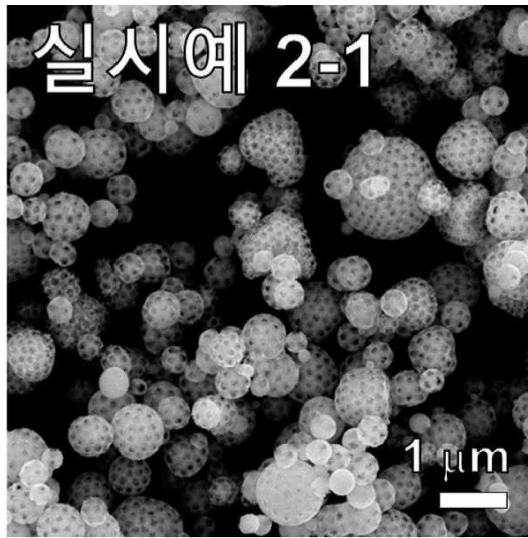
도면7



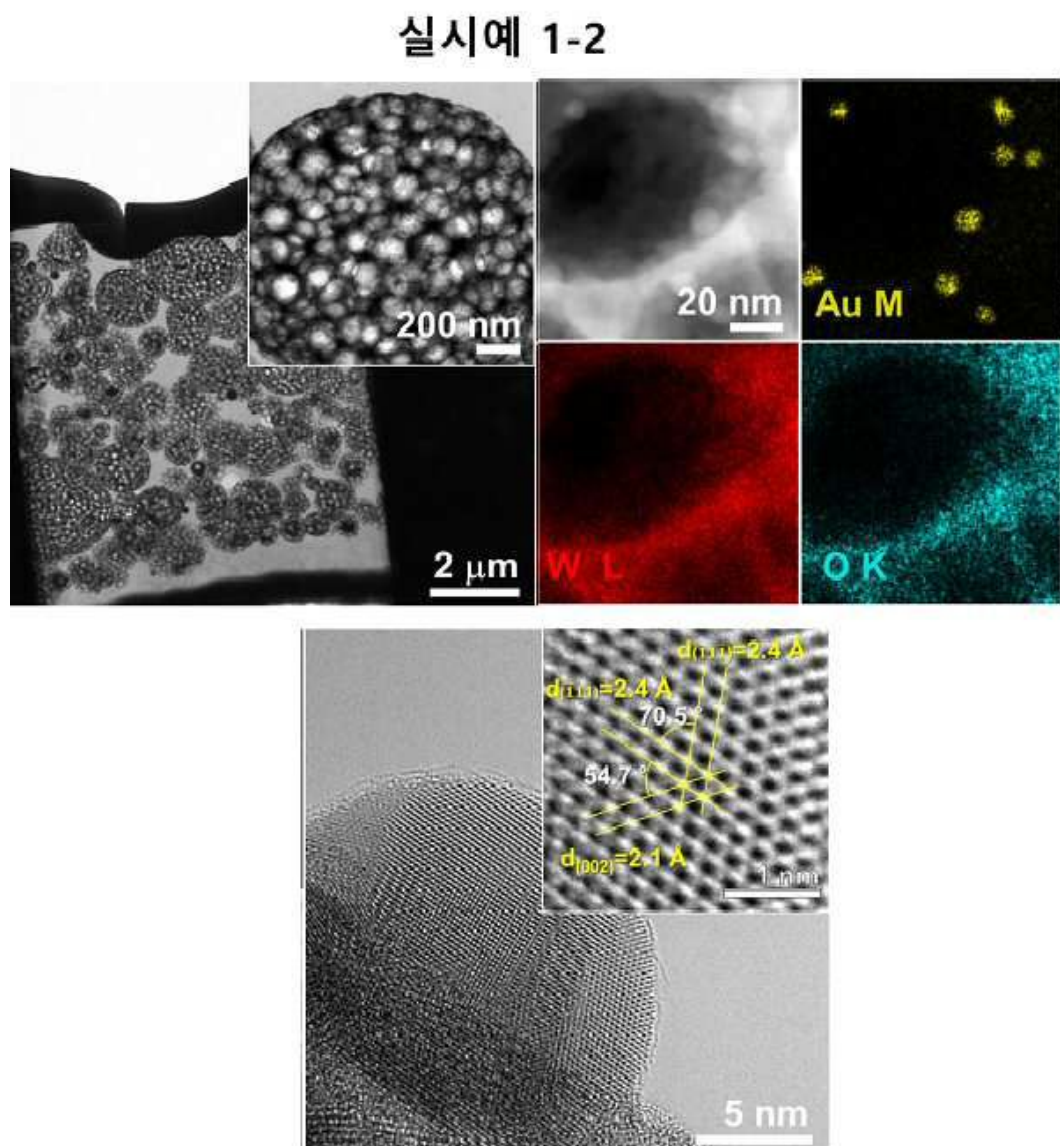
도면8



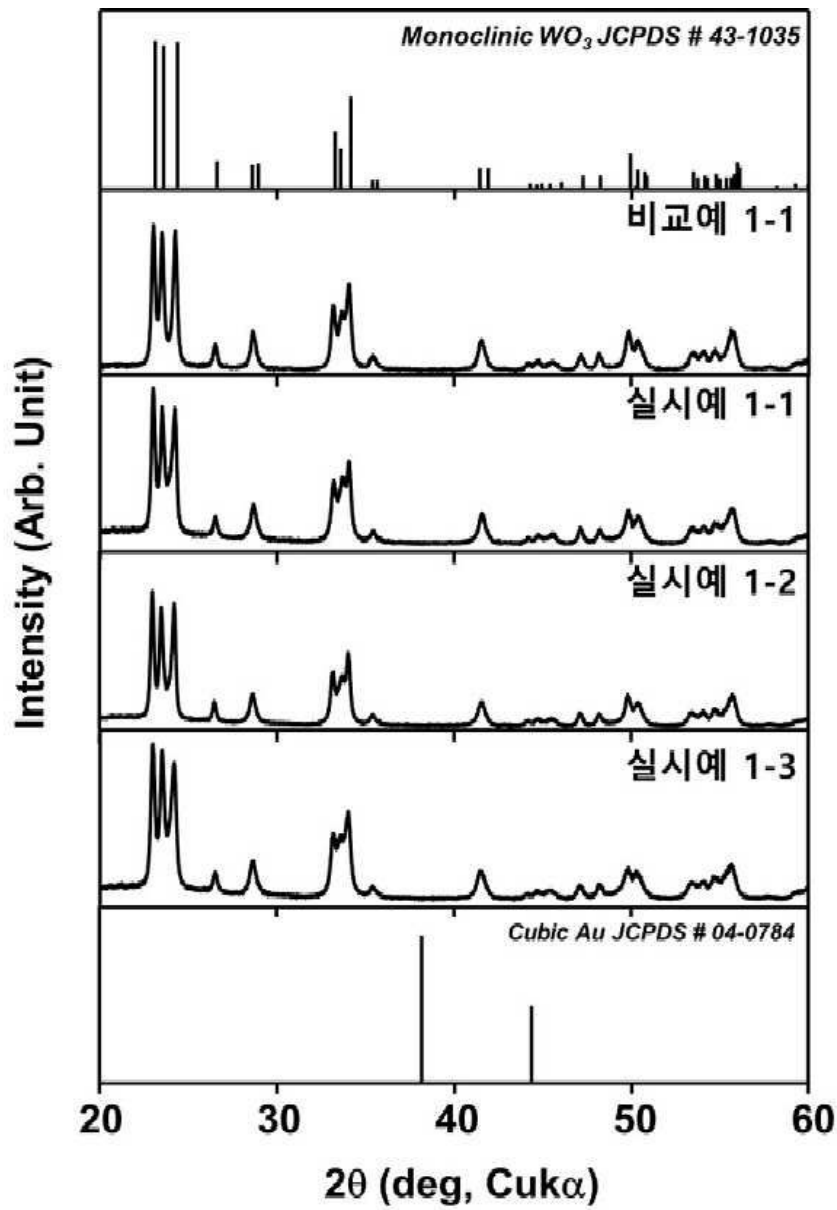
도면9



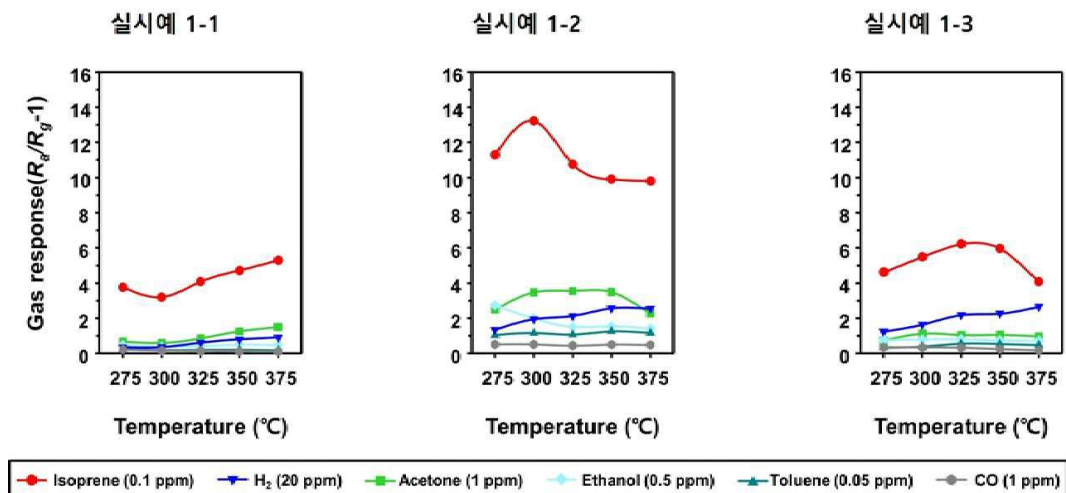
도면10



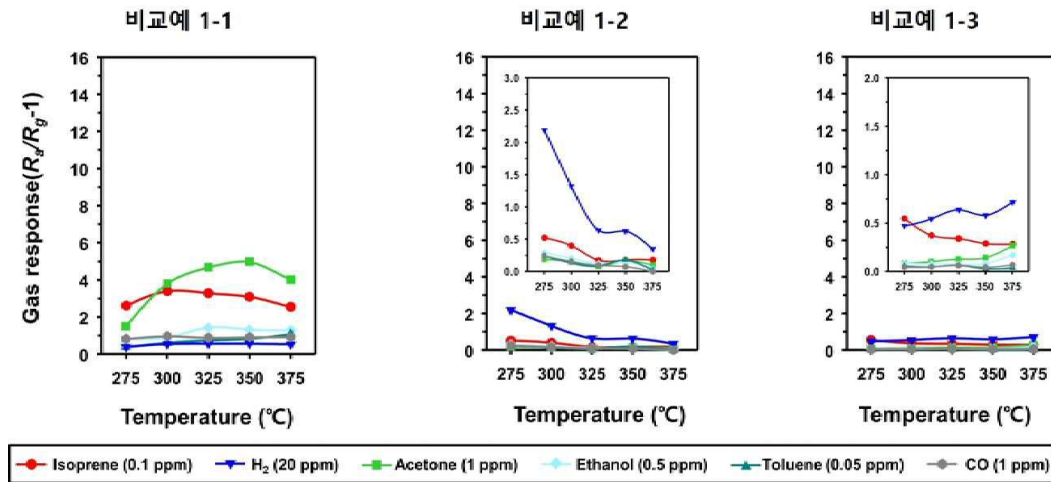
도면11



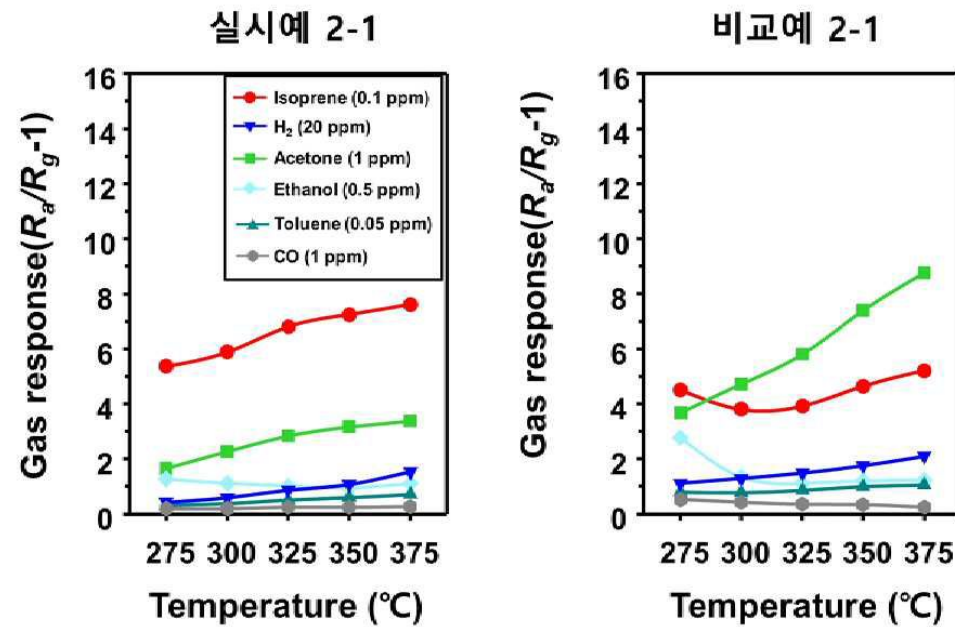
도면12



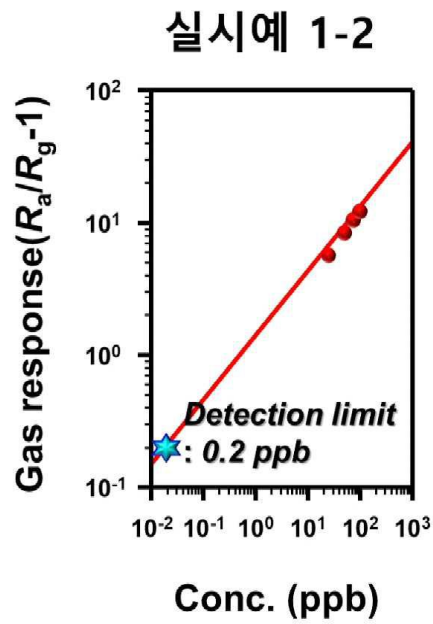
도면13



도면14



도면15



도면16

