



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0024504
(43) 공개일자 2020년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/12 (2006.01) D01D 5/00 (2006.01)
D02J 13/00 (2006.01) G01N 33/00 (2006.01)
H01B 5/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G01N 27/127 (2013.01)
D01D 5/003 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0101267

(22) 출원일자 2018년08월28일

심사청구일자 2018년08월28일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

최경진

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

강성범

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

아미트 생어

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 무한

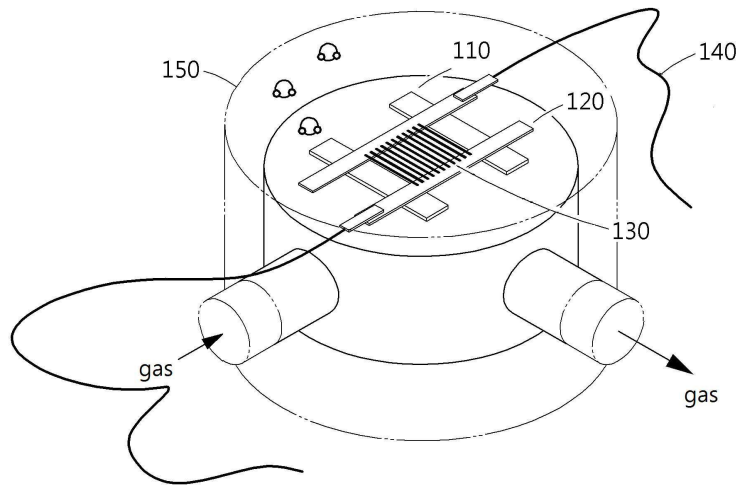
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 중공형 나노구조체를 이용한 상온구동형 가스센서 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 중공형 나노구조체를 이용한 상온구동형 가스센서 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 서로 평행하고 이격 되게 배치된 복수 개의 전극 프레임; 상기 복수 개의 전극 프레임 사이로 배열 되고, 상기 복수 개의 전극 프레임을 전기적으로 연결하는, 복수 개의 자가 지지형 (free-standing) 나노선 구조체를 포함하는 감지부; 를 포함하고, 상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 중공형인 것인, 상온구동형 가스센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D02J 13/00 (2013.01)

G01N 33/0027 (2013.01)

H01B 5/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711067716

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 정보통신기술진흥센터

연구사업명 방송통신산업기술개발사업

연구과제명 유연동작 감지 및 제어용 센서모듈 구현을 위한 다중소재 3D프린팅 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

서로 평행하고 이격 되게 배치된 복수 개의 전극 프레임;

소정의 간격을 두고 상기 복수 개의 전극 프레임 사이로 배열되고, 상기 복수 개의 전극 프레임을 전기적으로 연결하는, 복수 개의 자가 지지형 (free-standing) 나노선 구조체를 포함하는 감지부;

를 포함하고,

상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 중공형인 것인,

상온구동형 가스센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전극 프레임을 지지하는 지지체를 더 포함하고,

상기 지지체는, 유리, 실리콘, 사파이어 및 투명 폴리머로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 절연성 물질을 포함하는 것인,

상온구동형 가스센서.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 지지체는 복수 개이며, 상기 전극 프레임의 연장 방향과 수직을 형성하며 서로 평행하게 이격 배치된 것이고,

상기 전극 프레임은 상기 지지체 상부에 안착되어 복수 개의 지지체와 닿는 부분 외측으로 연장 형성된 것인,

상온구동형 가스센서.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전극 프레임은, 은(Ag), 구리(Cu), 금(Au), 크롬(Cr), 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 아연(Zn), 니켈(Ni), 철(Fe), 백금(Pt), 납(Pb), 마그네슘(Mg), 티타늄(Ti), 몰리브덴(Mo), 코발트(Co), 인듐틴옥사이드(ITO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드(AZO), 갈륨징크옥사이드(GZO), 플로린틴옥사이드(FTO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드(IZTO-Ag-IZTO) 및 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것인,

상온구동형 가스센서.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 상기 전극 프레임과 동일하거나 또는 상이한 전극물질을 포함하는 것인,
상온구동형 가스센서.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 제1 금속 산화물을 포함하는 내부층; 및 제2 금속 산화물을 포함하는 외부층을 포함하는 2중 층을 갖는 것인,

상온구동형 가스센서.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 라인, 격자 패턴 또는 랜덤한 형태로 배열된 것인,

상온구동형 가스센서.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 서로 이격되게 배치되는 것인,

상온구동형 가스센서.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 상온구동형 가스센서는, 이산화황(SO_2), 암모니아(NH_3), 포름알데이드(HCHO), 염소(Cl_2), 불산(HF), 히드라진(N_2H_4), 메틸아민(CH_3NH_2), 강산(HCl) 및 트리메틸아민($(\text{CH}_3)_3\text{N}$) 및 이산화질소(NO_2) 중 적어도 하나를 감지하는 것인,

상온구동형 가스센서.

청구항 10

제1항의 상온구동형 가스센서와 분석 대상을 접촉시키는 단계; 및

신호를 감지하여 분석하는 단계;

를 포함하는,

상온구동형 가스센서를 이용한 가스 감지 방법.

청구항 11

서로 평행하고 이격되게 배열된 복수 개의 전극 프레임을 준비하는 단계;

방사 용액을 상기 복수 개의 전극 프레임 사이로 방사하여 폴리머 섬유를 배열하는 단계;
 상기 폴리머 섬유를 전극 물질로 코팅하여 전극 물질-폴리머 섬유 복합체를 형성하는 단계; 및
 상기 전극 물질-폴리머 섬유 복합체를 열처리하여 폴리머 섬유를 제거하는 단계;
 를 포함하는,
 상온구동형 가스센서의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,
 상기 전극 물질-폴리머 섬유 복합체를 형성하는 단계는, 전극물질을 증착하는 것인,
 상온구동형 가스센서의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,
 상기 방사 용액은, 폴리머 물질, 또는 폴리머 물질 및 금속 산화물을 포함하고,
 상기 폴리머 물질은, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분(starch), 폴리아크릴산(PA), 히알루론산(Hyaluronic acid), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐아세테이트(PVAc) 및 PVC(폴리비닐클로라이드) 중 적어도 하나를 포함하고,
 상기 금속 산화물은, 은(Ag), 구리(Cu), 금(Au), 크롬(Cr), 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 아연(Zn), 니켈(Ni), 철(Fe), 백금(Pt), 납(Pb), 마그네슘(Mg), 티타늄(Ti), 몰리브덴(Mo), 코발트(Co) 중 적어도 하나를 포함하는 산화물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것인,
 상온구동형 가스센서의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,
 상기 폴리머 섬유를 배열하는 단계는, 폴리머 섬유를 상기 복수 개의 전극 프레임의 연장 방향과 수직으로 전기 방사하는 것인,
 상온구동형 가스센서의 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서,
 상기 폴리머 섬유를 제거하는 단계는, 200 ℃ 이상의 온도에서 열처리하는 것인,
 상온구동형 가스센서의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 중공형 나노구조체를 이용한 상온구동형 가스센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 독성 가스, 폭발성 가스 및 환경 유해 가스 등을 감지하는 가스 센서(gas sensor)는 건강관리, 국방과 테러 및 환경 분야 등의 여러 관련 산업에서 중요성이 증가하고 있다. 현재, 이러한 가스 센서에 관한 연구가 지속적으로 이루어지고 있으며, 특히 가스 감응 물질로서 금속 산화물 박막을 사용하는 반도체식 가스 센서의 관심이 높아지고 있다.

[0003] 대부분의 가스 센서는 가스 분자가 낮은 활성화 에너지로 인해 실온(RT)에서 감지 물질에 반응하지 않기 때문에 ~ 300 °C의 고온에서 작동된다. 고온에서 가스센서를 구동시키기 위해서는 히터를 회로 내부에 내장하는 등 복잡하고 높은 제조비용이 요구되고 공정이 추가되어야 한다. 이러한 고온 작동에 따른 전력 소비의 증가는, 빈번한 배터리 교체를 유발하여 어플리케이션 및 IoT 적용을 어렵게 한다.

[0004] 최근에 연구된 상온(RT)에서 작동하는 몇 가지 유형의 가스 센서는 전이 금속 TMDs(dichalcogenides), 그래핀 및 CNTs(carbon nanotubes)를 기반으로 개발되고 있지만, 이러한 가스 센서의 실제 적용은 열악한 가스 선택성, 짧은 수명, 느린 복구 특성, 대형 장치 제작의 어려움 및 신뢰할 수 없는 복구 동작 등과 같은 근본적인 문제로 인해 상용화하기에는 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은, 중공형 자가 지지형 나노선 구조체를 가스 센서에 적용하여 상온 구동이 가능하고, 감도가 향상된 상온 구동형 가스센서를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명은, 본 발명에 의한 상온 구동형 가스센서의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따라, 서로 평행하고 이격 되게 배치된 복수 개의 전극 프레임; 소정의 간격을 두고 상기 복수 개의 전극 프레임 사이로 배열되고, 상기 복수 개의 전극 프레임을 전기적으로 연결하는, 복수 개의 자가 지지형 (free-standing) 나노선 구조체를 포함하는 감지부; 를 포함하고, 상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 중공형인 것인, 상온구동형 가스센서에 관한 것이다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전극 프레임을 지지하는 지지체를 더 포함하고, 상기 지지체는, 유리, 실리콘, 사파이어 및 투명 폴리머로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 절연성 물질을 포함하는 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 지지체는 복수 개이며, 상기 전극 프레임의 연장 방향과 수직을 형성하며 서로 평행하게 이격 배치된 것이고, 상기 전극 프레임은 상기 지지체 상부에 안착되어 복수 개의 지지체와 닿는 부분 외측으로 연장 형성된 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전극 프레임은, 은(Ag), 구리(Cu), 금(Au), 크롬(Cr), 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 아연(Zn), 니켈(Ni), 철(Fe), 백금(Pt), 납(Pb), 마그네슘(Mg), 티타늄(Ti), 몰리브덴(Mo), 코발트(Co), 인듐틴옥사이드(ITO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드(AZO), 갈륨징크옥사이드(GZO), 플로린틴옥사이드(FTO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드(IZTO-Ag-IZTO) 및 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 상기 전극 프레임과 동일하거나 또는 상이한 전극물질을 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 1 nm 내지 500 nm의 외경 및 1 nm 내지 500 nm의 내경을 가질 수 있고, 외경 대 내경은 1:1 내지 1:100의 직경비를 가질 수 있다.

- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 제1 금속 산화물을 포함하는 내부층; 및 제2 금속 산화물을 포함하는 외부층을 포함하는 2중 층을 갖는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 라인, 격자 패턴 또는 랜덤한 형태로 배열된 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 서로 이격되게 배치되는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 상온구동형 가스센서는, 이산화황(SO_2), 암모니아(NH_3), 포름알데이드(HCHO), 염소(Cl_2), 불산(HF), 히드라진(N_2H_4), 메틸아민(CH_3NH_2), 강산(HCl) 및 트리메틸아민($(\text{CH}_3)_3\text{N}$) 및 이산화질소(NO_2) 중 적어도 하나를 감지하는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 상온구동형 가스센서와 분석 대상을 접촉시키는 단계; 및 신호를 감지하여 분석하는 단계; 를 포함하는, 상온구동형 가스센서를 이용한 가스 감지 방법에 관한 것이다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 서로 평행하고 이격되게 배열된 복수 개의 전극 프레임을 준비하는 단계; 방사 용액을 상기 복수 개의 전극 프레임 사이로 방사하여 폴리머 섬유를 배열하는 단계; 상기 폴리머 섬유를 전극 물질로 코팅하여 전극 물질-폴리머 섬유 복합체를 형성하는 단계; 및 상기 전극 물질-폴리머 섬유 복합체를 열처리하여 폴리머 섬유 중 적어도 일부분을 제거하는 단계; 를 포함하는, 상온구동형 가스센서의 제조방법에 관한 것이다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전극 물질-폴리머 섬유 복합체를 형성하는 단계는, 전극물질을 증착하는 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 방사 용액은, 폴리머 물질, 또는 폴리머 물질 및 금속 산화물을 포함하고, 상기 폴리머 물질은, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분(starch), 폴리아크릴산(PA), 히알루론산(Hyaluronic acid), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐아세테이트(PVAc) 및 PVC(폴리비닐클로라이드) 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 금속 산화물은, 은(Ag), 구리(Cu), 금(Au), 크롬(Cr), 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 아연(Zn), 니켈(Ni), 철(Fe), 백금(Pt), 납(Pb), 마그네슘(Mg), 티타늄(Ti), 몰리브덴(Mo) 및 코발트(Co) 중 적어도 하나를 포함하는 산화물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 폴리머 섬유를 배열하는 단계는, 폴리머 섬유를 상기 복수 개의 전극 프레임의 연장 방향과 수직으로 전기방사하는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 폴리머 섬유를 제거하는 단계는, 200 °C 이상의 온도에서 열처리하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명은, 상온에서 구동 가능하고, 고감도의 중공형 나노구조체를 적용하여 기존의 고온 작동에 따른 전력 소비의 증가 등에 따른 문제점을 해결하고, 센서의 성능이 향상된 상온구동형 가스 센서를 제공할 수 있다.
- [0025] 본 발명은, 중공형 나노구조체를 자가 지지형태로 가스 센서에 적용함으로써, 감지 대상 가스와의 충돌 빈도를 극대화하여 낮은 가스 농도에서 우수한 감지 성능을 갖는 상온구동형 가스 센서를 제공할 수 있다.
- [0026] 본 발명은, 분석 대상 가스에 대한 선택도가 높고, 장기간 안정적으로 우수한 성능을 제공할 수 있는 상온구동형 가스 센서를 제공할 수 있다.
- [0027] 본 발명은, 반도체 금속 산화물 기반의 가스 센서를 적용하여 제조비용을 낮추고, 긴 수명 및 높은 감도를 갖는 상온구동형 가스 센서를 제공할 수 있고, 상기 가스 센서는 다양한 어플리케이션 및 IoT 적용 가능한 웨어러블 가스 센서로 제조될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 상온구동형 가스 센서의 구성을 예시적으로 나타낸 것이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 상온구동형 가스 센서의 제조방법의 흐름도를 예시적으로

나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, (a) 각각, 300K, (b) 450K 및 (c) 600K에서 중공형 및 비중공형 섬유(filled fibers), (d) 중공형 섬유의 외부 및 내부 표면에 대한 충돌 주파수(Collision frequency) 대 온도 그래프, (e) 비중공형 섬유의 외부 표면 및 중공형 섬유의 내부 및 외부 표면과 가스 분자 간의 상호 작용에 대한 FDTD 시뮬레이션(Simulated collision frequency data)을 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 상온구동형 가스 센서의 제조방법의 공정을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 실시예에서 제조된 중공형 자가 지지형 AZO 나노선 구조체의 (a) SEM이미지, (b) XRD 패턴 및 (c) TEM 이미지를 나타낸 것이다. 이미지 내부에 관련 SAED 패턴을 삽입하고, 관련 가스 센서의 광학 이미지를 삽입하였다.

도 6은, 본 발명의 실시예에서 제조된 가스 센서에 관해서, (a) 0.5 ppm NO₂ 가스에 대한 자가 중공형 자가 지지형 AZO 나노섬유 가스 센서 대 작동 온도의 가스 반응 커브, (b) 50 °C 및 상온에서 0.5 ppm NO₂ 가스에 대한 자가 중공형 자가 지지형 AZO 나노섬유의 센싱의 반응 및 회복 경향, (c) 250 °C에서 다양한 NO₂ 농도(0.5-10 ppm)에 대한 중공형 자가 지지형 AZO 나노섬유의 가스 반응 커브, 및 (d) 250 °C에서 0.5 ppm NO₂ 농도에 대한 중공형 자가 지지형 AZO 나노섬유의 가스 반응 커브를 나타낸 것이다.

도 7은, 본 발명의 실시예에 따라, (a) 250 °C에서 상이한 농도를 갖는 여러 가스에 대한 중공형 자가 지지형 AZO 나노섬유의 가스 선택도 커브, (b) RT에서 상이한 상대 습도 조건 (10-75%)에서 0.5 ppm NO₂ 가스에 따른 중공형 자가 지지형 AZO 나노섬유의 가스 반응 커브 및 (c) RT에서 30 사이클까지 0.5 ppm NO₂ 가스에 대한 중공형 자가 지지형 AZO 나노섬유의 사이클 안정성 커브 및 (d) RT에서 60일 동안 0.5 ppm NO₂에 대한 가스 반응 유지 특성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0030] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0031] 본 발명은, 자가 지지형(free-standing) 나노선 구조체를 포함하는 상온구동형 가스센서에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 중공형 나노선 구조체를 자가 지지형으로 가스 센서에 적용하여 상온에서 유해 가스의 검출이 가능하고, 센서의 감도가 월등하게 향상시킬 수 있다.
- [0032] 본 발명에 의한 상온구동형 가스 센서는 도 1을 참조하며 설명하며, 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 상온구동형 가스센서의 구성을 예시적으로 나타낸 것이다. 도 1에서 상기 상온구동형 가스 센서는, 지지 프레임(110); 전극 프레임(120); 및 감지부(130)를 포함할 수 있다.
- [0033] 지지체(110)는, 전극 프레임을 지지하거나 또는 적어도 일부분에 전극이 형성될 수 있다. 지지체(110)는 복수 개이며, 전극 프레임(120)의 연장 방향과 수직을 형성하며 서로 평행하게 이격 배치될 수 있다. 또는, 지지체(100)는, 개방형 프레임이며, 원, 타원형 또는 다각형 형상일 수 있다. 지지체(110)의 높이는 다양한 디바이스에 적절한 부착 및 호환이 가능하도록 조절될 수 있다.
- [0034] 지지체(110)는, 필름, 시트, 박막, 플레이트 등의 형태일 수 있다.
- [0035] 지지체(110)는, 투명 재질을 포함하고, 예를 들어, 금속, 산화물, 폴리머 수지 등의 투명 절연성 물질을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 유리; 실리콘; 사파이어; 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트 및 폴리비닐알코올의 투명 폴리머로 이루어진 군에서

선택된 적어도 하나를 포함하고, 폴리머 수지의 경화, 성분 등을 조절하여 유연하고 투명한 특성을 나타낼 수 있다.

- [0036] 지지체(110)는, 상단의 적어도 일부분에 전도성 금속층을 더 포함할 수 있고, 예를 들어, (Ag), 구리(Cu), 금(Au), 크롬(Cr), 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 아연(Zn), 니켈(Ni), 철(Fe), 백금(Pt) 및 납(Pb)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 전도성 금속층은, 1 nm 이상; 1 nm 내지 1000 nm; 또는 1 nm 내지 10 μ m 두께를 가질 수 있다.
- [0037] 전극 프레임(120)은, 지지체 (110) 상부에 안착되어 복수 개의 지지체(110)와 닿는 부분 외측으로 연장 형성된 것일 수 있다. 전극 프레임(120)은, 서로 평행하고 이격되게 배치된 복수 개일 수 있다. 전극 프레임(120)은, 전극물질을 포함하고 상기 전극 물질 자체로 이루어지거나, 상기 전극물질의 증착층, 코팅층 또는 도금층을 포함하거나 필름, 시트 등이 부착될 수 있다.
- [0038] 상기 전극 물질은, 금속, 금속 산화물 등을 포함할 수 있고, 예를 들어, 은(Ag), 구리(Cu), 금(Au), 크롬(Cr), 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 아연(Zn), 니켈(Ni), 철(Fe), 백금(Pt), 납(Pb), 마그네슘(Mg), 티타늄(Ti), 몰리브덴(Mo), 코발트(Co), 인듐틴옥사이드(ITO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드(AZO), 갈륨징크옥사이드(GZO), 플로린틴옥사이드(FTO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드(IZTO-Ag-IZTO) 및 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다. 상기 전극물질은, 나노튜브(nanotube), 나노선(nanowire), 나노로드(nanorod), 나노니들(nanoneedle), 나노입자(nanoparticle) 등의 다양한 형상을 포함할 수 있다.
- [0039] 전극 프레임(120)은, 투명 전극일 수 있고, 1 nm 이상; 1 nm 내지 1000 nm; 10 nm 내지 500 μ m 또는 10 nm 내지 10 mm로 두께로 형성되고, 상기 두께 범위 내에 포함되면 자가 지지형 나노선 구조체를 안정적으로 안착시키고, 센서의 민감도를 개선시킬 수 있다.
- [0040] 감지부(130)는, 가스 감지를 위한 활성 물질로 복수 개의 자가 지지형(free-standing) 나노선 구조체를 포함하고, 상기 나노선 구조체는 중공형 구조체이고, 서로 평행하도록 배치된 복수 개의 전극 프레임(120) 사이로 배치될 수 있다. 즉, 상기 나노선 구조체의 양단은 서로 평행하는 전극 프레임(120) 상에 각각 접촉하여 배치되므로, 전극 프레임(120)들을 전기적으로 연결할 수 있고, 서로 평행하는 전극 프레임(120) 사이의 개방된 영역에서 자가 지지형 나노선 구조체가 노출될 뿐만 아니라, 중공형 구조에 의한 자가 지지형 나노 구조체의 가스 접촉 및 충돌, 및 감지 가능한 면적이 증가되어 상온에서 가스 센서의 감도 및 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0041] 이는 도 3을 참조하여 구체적으로 설명한다. 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라 중공형 나노선 구조체의 NO₂ 가스의 접촉 빈도의 FDTD 시뮬레이션을 나타낸 것으로, 도 3을 살펴보면, NO₂ 가스는 중공형 나노구조체의 내부에서 접촉 빈도가 크고, 이는 상온에서 감도 향상에 기여할 수 있다.
- [0042] 상기 자가 지지형(free-standing) 나노선 구조체는, 전극 프레임(120) 사이로 배열 시 배열 간격, 나노선 구조체의 직경, 나노선 구조체의 수 등에 따라 개수 밀도(number density)를 조절하여 가스 센서의 투명도 및 전기적 특성을 개선시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 복수 개의 자가 지지형 나노선 구조체는, 라인, 격자 형태 또는 랜덤한 형상으로 배열될 수 있다. 또한, 소정의 간격으로 서로 이격되게 배열될 수 있다. 이러한 개수 밀도(number density)의 조절에 의해서 나노선 구조체의 수 증가에 의한 투명도 감소를 방지하고, 전기적 저항성 증가로 인한 전기적 특성 저하를 방지할 수 있다.
- [0043] 상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 1 nm 내지 500 nm의 외경 및 1 nm 내지 500 nm의 내경(중경 직경)을 가질 수 있고, 외경 대 내경은 1:1 내지 1:100의 직경비를 가질 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 내경에 비하여 외경이 더 클 경우에 중공 내로 가스의 유입에 제한이 있고, 내부 표면에서 가스의 접촉 및 충돌 면적의 감소로 인한, 가스 센서의 상온 구동의 어려움과 감도가 낮아지는 것을 방지할 수 있다.
- [0044] 상기 자가 지지형 나노선 구조체는 다공성일 수 있고, 구조체 전체 면적의 10 % 이상; 30 % ; 또는 50 % 이상일 수 있다.
- [0045] 상기 자가 지지형 나노선 구조체에서 중공형 구조는 단일 또는 복수층의 셸로 구성될 수 있다. 상기 복수층의 셸은 동일하거나 또는 상이한 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 복수의 셸은, 제1 물질을 포함하는 내부층 및 제2 물질로 이루어진 외부층으로 이루어진 2중층으로 구성될 수 있다. 또한, 내부층은 소성 과정에서 폴리머의 제거로 인하여 외부층에 비하여 더 높은 다공도를 나타낼 수 있다. 상기 제1 물질 및 제2 물질은, 동

일하거나 또는 상이할 수 있다.

- [0046] 상기 자가 지지형 나노선 구조체는, 상기 투명전극과 동일하거나 또는 상이한 투명 전극물질을 포함할 수 있고, 예를 들어, 금속, 금속 산화물 등을 포함할 수 있고, 보다 구체적으로, 은(Ag), 구리(Cu), 금(Au), 크롬(Cr), 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 코발트(Co), 아연(Zn), 니켈(Ni), 철(Fe), 백금(Pt), 납(Pb), ZnO, SnO₂, WO₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, NiO, TiO₂, CuO, In₂O₃, Zn₂SnO₄, Co₃O₄, PdO, LaCoO₃, NiCo₂O₄, V₂O₅, RuO₂, IrO₂, MnO₂, InTaO₄, InTaO₄, 인듐틴옥사이드(ITO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드(AZO), 갈륨징크옥사이드(GZO), 플로린틴옥사이드(FTO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드(IZTO-Ag-IZTO) 및 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다. 상기 전극물질은, 나노튜브(nanotube), 나노선(nanowire), 나노로드(nanorod), 나노니들(nanoneedle), 나노입자(nanoparticle) 등의 다양한 형상을 포함할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 상온구동형 가스센서는, 300 nm 내지 1000 nm 파장 범위의 빛에 대하여 75 % 이상; 80 % 이상; 85 % 이상의 투과도(transmittance)를 나타낼 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 상온구동형 가스센서는, 상온 또는 상온 내지 100 ℃의 온도 및 0.5 ppm 이하의 저농도의 가스 농도에서 감지 대상에 대한 높은 선택도 및 고감도를 나타낼 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 상온구동형 가스센서는, 도 1에 제시한 바와 같이, 가스 감지 및 구동을 위한 구성을 더 포함할 수 있고, 다양한 기재, 케이스(150) 등과 함께 조립될 수 있다. 예를 들어, 전류 공급을 위한 구동부(140), 전류 신호 감지를 위한 분석부(미도시), 분석 시료가 주입 및 배출되는 입구 및 출구 등을 포함할 수 있고, 케이스는 용도에 따라 다양한 형상이 적용될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 상온구동형 가스센서는, 유해 가스 감지를 위한 것이며, 예를 들어, 이산화황(SO₂), 암모니아(NH₃), 포름알데이드(HCHO), 염소(Cl₂), 불산(HF), 히드라진(N₂H₄), 메틸아민(CH₃NH₂), 강산(HCl) 및 트리메틸아민((CH₃)₃N) 및 이산화질소(NO₂) 중 적어도 하나를 감지하고, 바람직하게는 이산화질소(NO₂)일 수 있다.
- [0051] 본 발명은, 본 발명에 의한 상온구동형 가스센스는, 투명한 전자 제품, 유리창, 창문 등에 다양한 기재 및 제품에 부착되어 가스 센서의 기능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 투명한 전자 제품은, 투명 디스플레이, 투명태양전지, 투명 휴대폰 및 스마트 워치 등일 수 있다. 예를 들어, 상온 구동에 의한 전력 소비를 낮추고 배터리 소비를 줄일 수 있으므로, IoT 센서 및 웨어러블 기기로 적용될 수 있다.
- [0052] 본 발명은, 본 발명에 의한 상온구동형 가스센서를 이용한 가스 감지 방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상온구동형 가스센서와 분석 대상을 접촉시키는 단계; 및 신호를 감지하여 분석하는 단계;를 포함할 수 있다. 상기 가스 감지 방법은, 전기저항 변화 등과 같은 전기적 신호를 활용하여 원하는 가스의 정량 및 정성 분석이 이루어질 수 있다. 상기 감지 대상은, 상기 언급한 바와 같다.
- [0053] 본 발명은, 본 발명에 의한 투명가스센서의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 지지체를 준비하는 단계(210); 전극 프레임을 형성하는 단계(220); 폴리머 섬유를 배열하는 단계(230); 전극물질-폴리머 섬유 복합체를 형성하는 단계(240); 및 열처리하여 폴리머 섬유를 제거하는 단계(250);를 포함할 수 있다.
- [0054] 지지체를 준비하는 단계(220)는, 센서의 용도에 따라 상기 언급한 지지 프레임을 준비하는 단계이다.
- [0055] 전극 프레임을 형성하는 단계(230)는, 지지체의 상부에 안착되고, 서로 평행하고 이격되게 배열된 복수 개의 전극 프레임을 형성하는 단계이다. 전극 프레임 형태로 안착하거나 또는 프레임 형태의 기재 상에 전극시트, 필름, 박막 등을 부착하거나 기재 상에 코팅 또는 증착하여 형성할 수 있다. 상기 코팅은, 딥 코팅(Dip coating), 스핀 코팅(Spin coating), 롤 코팅(Roll coating), 바 코팅(Bar coating) 및 스프레이 코팅(Spray coating)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 이용할 수 있다.
- [0056] 상기 증착은, 스퍼터링, 펄스 레이저 증착(PLD, Pulsed Laser Deposition), 열 증발법 (Thermal Evaporation), 전자빔 증발법(E-beam Evaporation), 기상화합증착법 (Chemical Vapor Deposition), 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition), 유도결합플라즈마 화학기상증착(Inductively Coupled Plasma-Chemical Vapor Deposition) 및 플라즈마 강화 화학기상증착(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)으로 이루어진 군에서 선택된 적

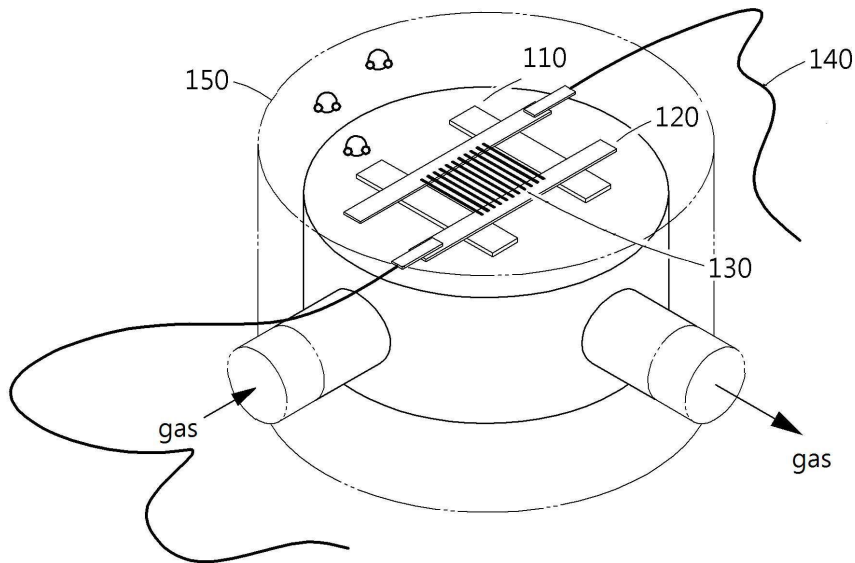
어도 하나를 이용할 수 있다. 상기 증착은, 상온 이상의 온도에서 실시될 수 있다.

- [0057] 폴리머 섬유를 배열하는 단계(230)는, 폴리머 섬유를 방사하여 상기 복수 개의 전극 프레임 사이로 배열된 폴리머 섬유를 배열하는 단계이다. 상기 폴리머 섬유를 배열하는 단계는, 폴리머 수지의 용융물 또는 폴리머 수지 및 용매를 포함하는 방사 용액을 이용하고, 상기 방사 용액은, 전극물질 및/또는 전극물질의 전구체를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리머 수지 및 용매를 포함하는 제1 방사 용액 및 폴리머 수지, 전극물질 및/또는 전극물질의 전구체 및 용매를 포함하는 제2 방사 용액을 각각, 동시 또는 교대로 방사할 수 있다.
- [0058] 상기 전극물질은, 상기 언급한 바와 같고, 0.1 nm 이상; 1 nm 이상; 10 nm 이상; 300 nm 이상; 500 nm 이상의 입자 크기(또는, 형태에 따라 직경, 길이 또는 두께)를 갖고, 나노튜브(nanotube), 나노선(nanowire), 나노로드(nanorod), 나노니들(nanoneedle), 나노입자(nanoparticle) 등의 형태를 가질 수 있다. 상기 전구체는, 상기 전극물질을 형성하기 위한 금속산화물, 아세테이트(acetate), 카르보닐(carbonyl), 금속 탄산염(carbonate), 질산염(nitrate), 황산염(sulfate), 인산염(phosphate) 및 염화염(halide) 등일 수 있다.
- [0059] 상기 폴리머 물질은, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분(starch), 폴리아크릴산(PA), 히알루론산(Hyaluronic acid), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐아세테이트(PVAc) 및 PVC(폴리비닐클로라이드), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 설펜(PES), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리카보네이트(PC), 폴리이미드(PI), 에틸렌비닐아세테이트(EVA), 아몰포스폴리에틸렌테레프탈레이트(APET), 폴리프로필렌테레프탈레이트(PPT), 폴리에틸렌테레프탈레이트글리세롤(PETG), 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트(PCTG), 변성트리아세틸셀룰로스(TAC), 사이클로올레핀고분자(COP), 사이클로올레핀코고분자(COC), 디시클로펜타디엔고분자(DCPD), 시클로펜타디엔고분자(CPD), 폴리아릴레이트(PAR), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리다이메틸실론세인(PDMS), 실리콘수지, 불소수지 및 변성에폭시수지로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 폴리머 수지 및/또는 전극물질 및 이의 전구체는, 상기 방사 용액 100 중량부에 대해 0.01 중량부 이상; 0.1 중량부 내지 60 중량부; 또는 1 중량부 내지 90 중량부;로 포함될 수 있다.
- [0061] 상기 용매는, 폴리머 수지의 용해 및/또는 분산; 및 전극물질 및/또는 전구체의 용해 및/또는 분산시켜 방사 용액을 제조할 수 있는 것으로, 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-메톡시-2-프로필아세테이트, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메톡시프로필아세테이트, 유산에틸, 아세트산에틸, 아세트니트릴, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 클로로포름, 톨루엔 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 또한, 상기 방사 용액은, 필요 시 분산제를 더 포함할 수 있다.
- [0062] 폴리머 섬유를 배열하는 단계(230)는 전기 방사(electro-spinning), 멜트 스피닝(melt spinning), 전기 블로잉(electro-blowing), 멜트-블로잉(melt-blowing)(복합방사, 분할사), 스핀-본디드(spun-bonded), 에어 레이드(air laid) 및 웨트 레이드(wet laid) 방법으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 이용할 수 있고, 바람직하게는 전기 방사(Electrospinning)일 수 있다. 상기 전기 방사는, 전계의 크기 및 방사 용액의 농도를 변화시켜 방사되는 섬유의 두께를 조절할 수 있다.
- [0063] 폴리머 섬유를 배열하는 단계(230) 이후에 건조하는 단계를 더 포함할 수 있고, 상온 내지 200 °C에서 1분 이상; 1 시간 내지 20 시간 동안 건조할 수 있다.
- [0064] 전극물질-폴리머 섬유 복합체를 형성하는 단계(230)는, 상기 폴리머 섬유를 전극물질로 코팅하여 전극물질-폴리머 섬유 복합체를 형성하는 단계이다. 상기 전극물질은, 상기 폴리머 섬유의 표면 상에 코팅하여 일정한 두께의 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0065] 전극물질-폴리머 섬유 복합체를 형성하는 단계(230)는, 코팅법, 증착법 또는 이 둘을 이용할 수 있고, 바람직하게는 증착법을 이용할 수 있다.
- [0066] 열처리하여 폴리머 섬유를 제거하는 단계(240)는, 상기 전극물질-폴리머 섬유 복합체를 열처리하여 폴리머 섬유 중 적어도 일부분을 제거하는 단계일 수 있다. 즉, 폴리머 섬유는 중공형 나노선 구조체 형성을 위한 템플레이트로 적용하여, 90 % 이상; 또는 전체를 제거할 수 있다. 상기 폴리머 섬유를 제거하여 중공형의 자가 지지형 나노섬유 구조체를 형성할 수 있다. 상기 자가 지지형 나노섬유 구조체는, 서로 평행하게 배치된 전극 프레임 사이에 걸쳐서 배열되어, 상기 전극의 전기적 연결과 가스에 대한 우수한 감지 기능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 자가 지지형 나노섬유 구조체의 외부층(또는, 표면층)은 전극물질로 이루어지고, 중공을 감싸는 내부층은 기공이 외부층 보다 발달되어 높은 다공성을 가질 수 있다.

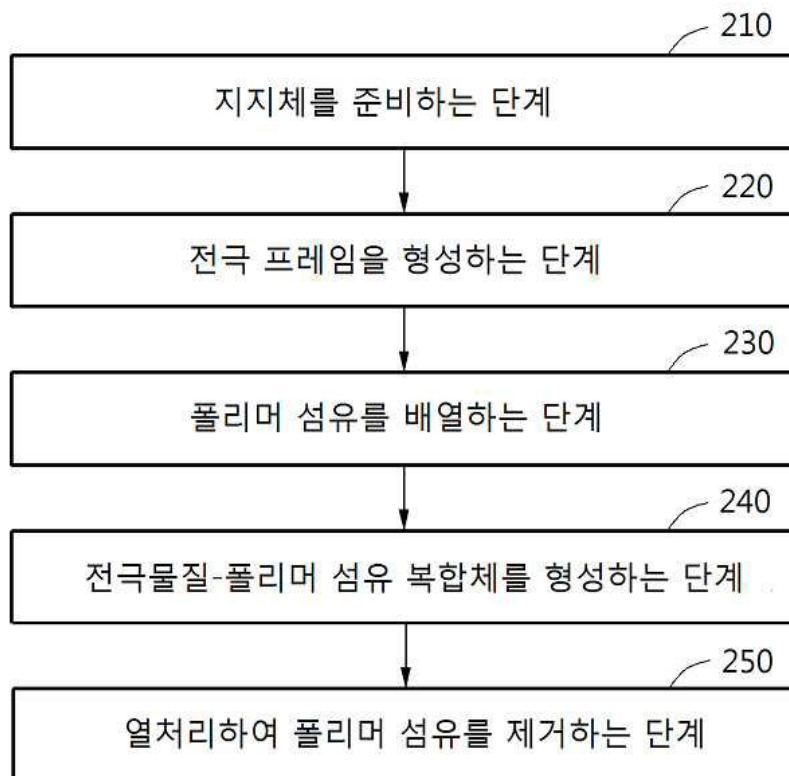
- [0067] 열처리하여 폴리머 섬유를 제거하는 단계(240)는, 공기, 산소 및 비활성 가스 중 적어도 하나의 분위기에서 실시되고, 200 °C 이상; 300 °C 이상; 또는 400 내지 1000 °C에서 실시될 수 있다. 또한, 10 분 이상; 30 분 이상; 1 시간 이상; 또는 1 시간 내지 20 시간 동안 실시될 수 있다.
- [0068] 실시예
- [0069] 도 2의 공정에서 제시한 바와 같이, 구리 전극 프레임 상에 전기방사 용액(PVP(1.6g) 및 Propanol(25ml))을 40 °C에서 1시간 동안 750 rpm으로 교반하여 제조한 이후, 전기방사(Electrospinning - 9.5 kV, Feeding rate= 0.8ml/h, distance 15 cm, 26-gauge needle)하여 나노섬유를 방사하였다. 방사된 나노섬유 상에 AZO(AZO (2 wt%, 99.999% pure), 50W RF power, distance 15 cm, 5 mTorr working pressure, RT.)를 스퍼터링 증착하여 코팅층을 형성하고, 튜브로에 넣어 400 °C에서 1시간 동안 열처리하여 폴리머를 제거하여 가스 센서를 제조하였다.
- [0070] 상기 제조된 중공형(Hollow) AZO 나노섬유의 SEM 이미지, XRD 패턴 및 TEM 이미지를 측정하여 도 5에 나타내었다. 도 5에서 AZO 셸을 갖는 중공형 나노구조체가 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0071] 제조된 가스 센서의 전기적 특성 및 감지 특성을 평가하여 도 6에 나타내었다. 도 6의 (a)에서 중공형 산화물 구조체 기반 센서는 0.5 ppm의 낮은 농도의 NO₂ 에서도 저항변화를 보이며, 상온 및 50 °C의 구동온도에서도 확실하게 낮은 농도의 NO₂ 가 감지되는 것을 확인할 수 있다.
- [0072] 제조된 가스 센서의 선택도 및 센서 응답 특성을 평가하여 도 7에 나타내었다. 도 7을 살펴보면, 상기 가스 센서는 대한 다른 가스(CO, H₂)에 대한 반응이 약한($R_a / R_g < 2.7$) 하지만, NO₂ 가스에 대해 현저하게 높은 가스 반응($R_g / R_a \sim 13$)을 나타내어 NO₂에 대한 높은 선택성을 확인했습니다. 센서 응답은 75 % RH 조건에서 단 3 % 만 감소되어, 실제 생활환경에서도 무리 없이 작동할 수 있는 수준이며, 30 사이클 걸쳐 안정된 가스 반응을 나타내고, 센서의 감도는 60 일 동안 일정한 센서 신호 (96.3 % 변화)를 나타내어 센서의 장기 안정성을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0073] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.
- [0074] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

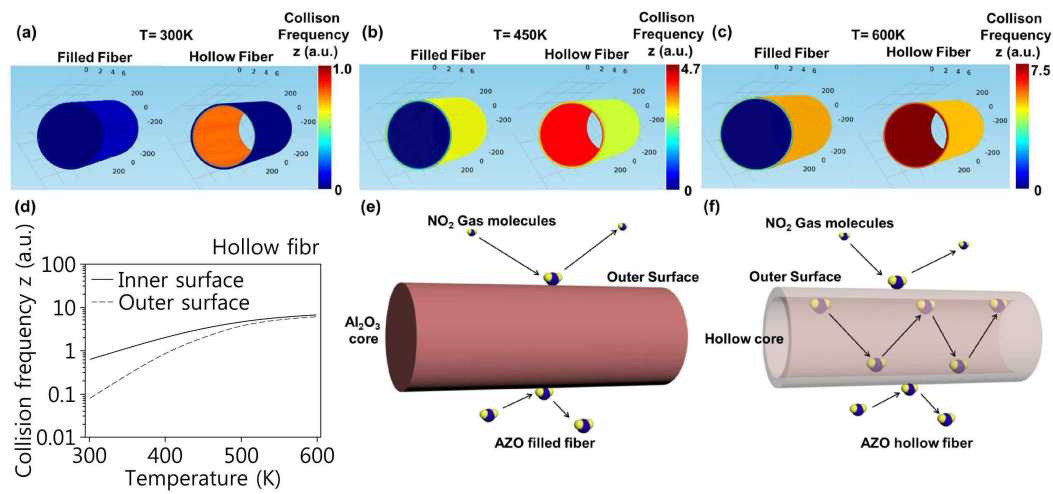
도면1



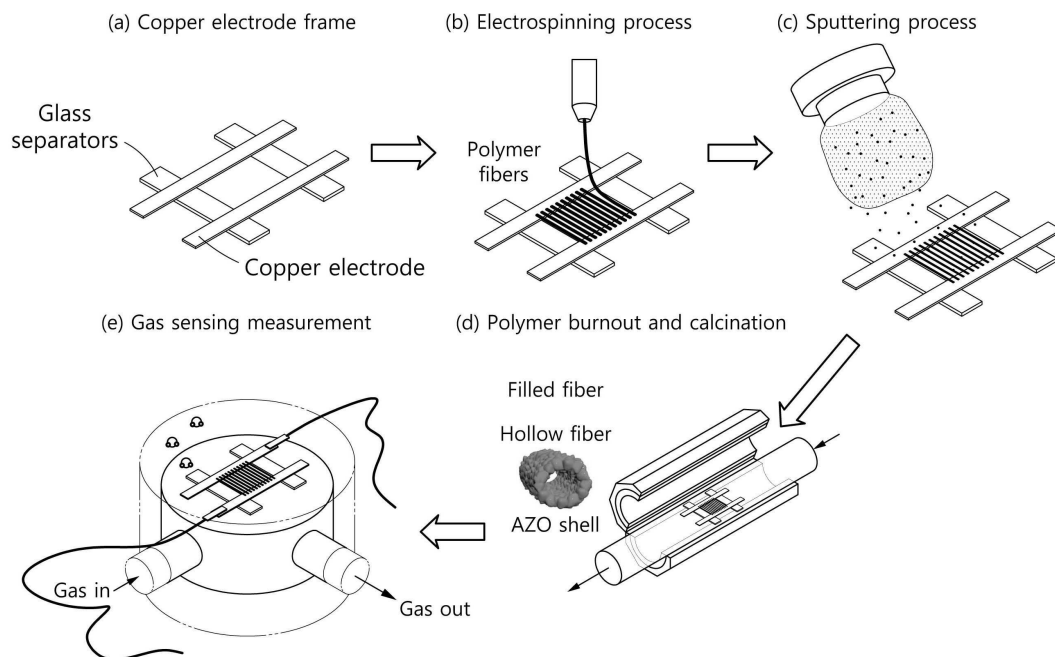
도면2



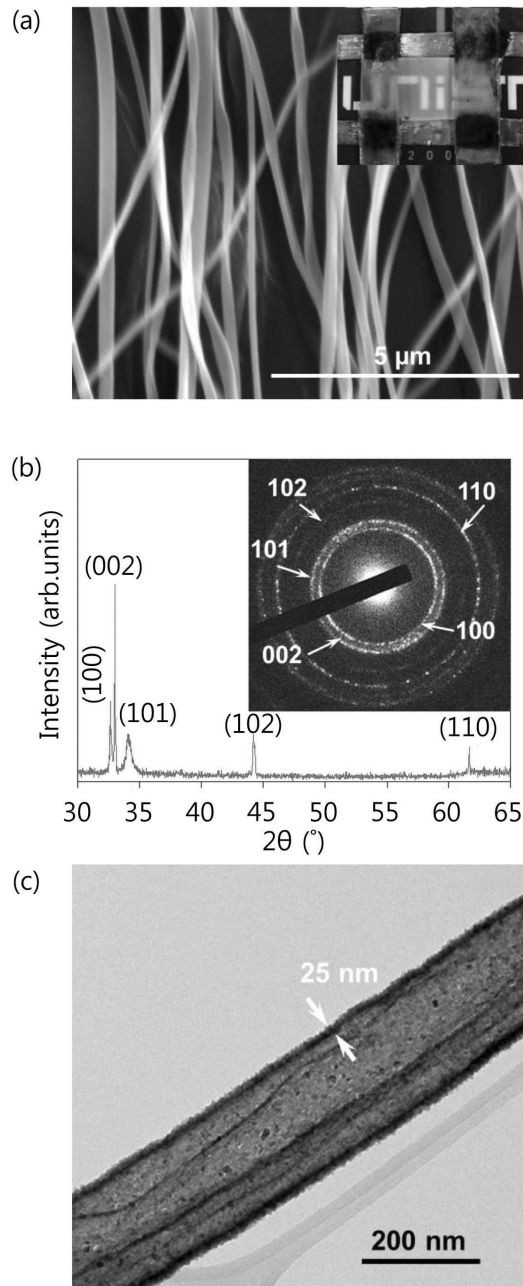
도면3



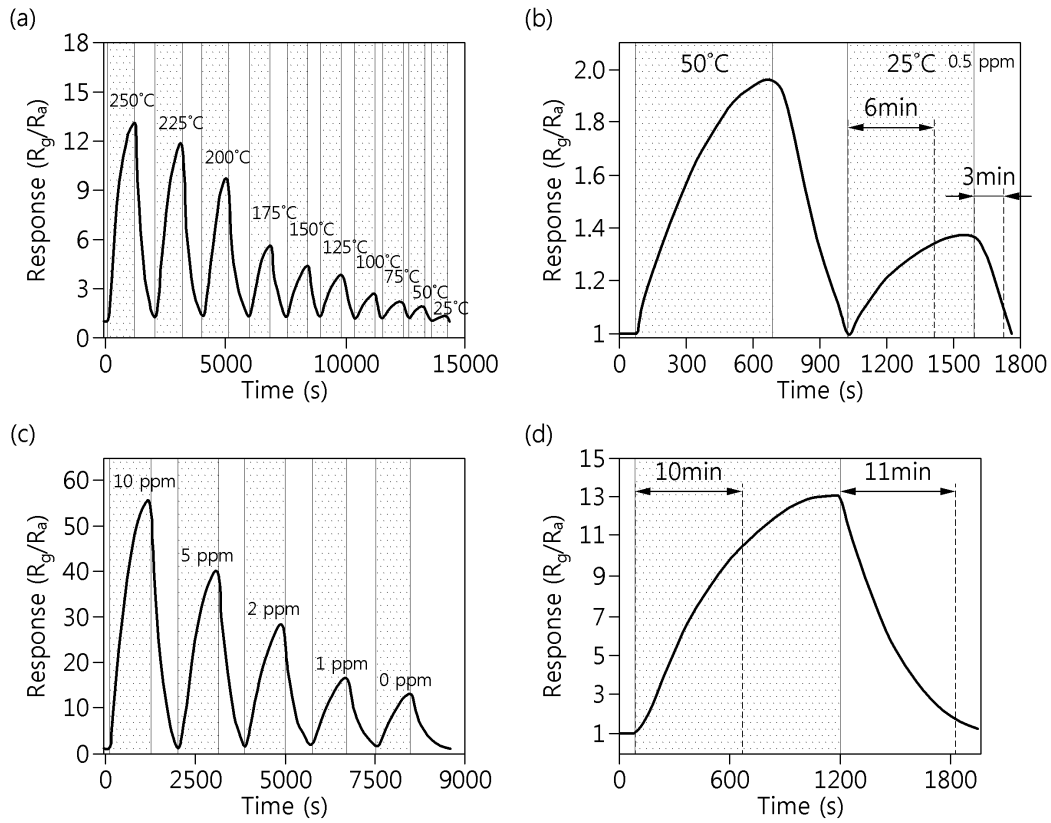
도면4



도면5



도면6



도면7

