



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0070681

(43) 공개일자 2015년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/26 (2006.01) G01N 27/407 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0157180

(22) 출원일자 2013년12월17일

심사청구일자 2013년12월17일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

김상섭

경기 부천시 원미구 부흥로 237, 1315동 702호 (중동, 한신그린타운)

선건주

인천 계양구 임학안로 29, 2동 604호 (임학동, 한일아파트)

변준혁

인천 남구 주승로 253, 101동 707호 (관교동, 동부아파트)

(74) 대리인

이원희

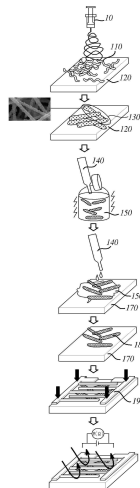
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 나노섬유 기반 가스센서 제조 방법

(57) 요약

나노섬유를 에탄올용매에 분산시켜 나노섬유 용액을 형성하는 단계, 상기 에탄올용매에 혼합된 나노섬유 용액을 초음파 처리하는 단계, 상기 초음파 처리된 나노섬유 용액을 절연기판상에 분산시키는 단계, 상기 절연기판상에 분산된 나노섬유용액에 포함된 상기 에탄올용매를 열처리를 통해 제거하는 단계, 상기 에탄올용매가 제거된 나노섬유층상에 접착층을 형성하는 단계 및 상기 접착층상에 전극층을 형성하는 단계를 포함하는 나노섬유 기반 가스센서 제조 방법.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 47869-1

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자 지원 핵심연구

연구과제명 코어-셀 나노섬유 기반 고감도 환원성 가스 센서소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2013.05.01 ~ 2014.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

나노섬유를 에탄올용매에 분산시켜 나노섬유 용액을 형성하는 단계;
상기 에탄올용매에 혼합된 나노섬유 용액을 초음파 처리하는 단계;
상기 초음파 처리된 나노섬유 용액을 절연기관상에 분산시키는 단계; 및
상기 절연기관상에 분산된 나노섬유용액에 포함된 상기 에탄올용매를 열처리를 통해 제거하는 단계;를 포함하는 나노섬유 기반 가스센서 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에서,
상기 나노섬유 용액을 형성하는 단계는,
상기 에탄올용매와 상기 나노섬유의 비율은 9:1 인 나노섬유 기반 가스센서 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에서,
상기 나노섬유 용액을 절연기관상에 분산시키는 단계는,
스포이드를 이용하여 절연기관에 분산시키는 나노섬유 기반 가스센서 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에서,
상기 상기 에탄올용매를 열처리를 통해 제거하는 단계는,
250° C 내지 350° C 의 온도범위에서 50분 내지 70분 동안 열처리 하는 단계를 포함하는 나노섬유 기반 가스센서 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에서 상기 상기 에탄올용매를 열처리를 통해 제거하는 단계 이후에,
상기 에탄올용매가 제거된 나노섬유층상에 접착층을 형성하는 단계; 및
상기 접착층상에 전극층을 형성하는 단계를 더 포함하는 나노섬유 기반 가스센서 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 나노섬유 기반 가스센서 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 재현성을 증가시켜 센서의 감응도 확보, 경제성 및 안정성을 증가시킨 나노섬유 기반 가스센서 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 최근 산업발전과 자동차의 증가에 따라 유해가스에 대한 경각심이 높아지고 있다. 특히 산업현장의 유해가스는 초기에 검출하지 못하면 인체에 해를 끼치거나 인명을 앗아갈 수도 있기 때문에 저농도에서 빠르게 검출할 수 있는 가스센서 설계가 매우 중요하다. 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. 가스감지용 산화물 반도체는 반응가스에 대하여 우수한 반응성, 안정성, 내구성 및 생산성을 나타내기 때문에 벌크(bulk), 후막, 칩(chip) 및 박막 형태로 연구 및 개발되고 있다. 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/무기 융합공정이 시도되고 있다.
- [0005] 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. 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. 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 전기방사 한 후 열처리하여 제조한다. 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. 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.
- [0006] 상술한 바와 같이 산화물 반도체 나노섬유 센서는 벌크, 박막 및 후막형 센서에 비해 매우 큰 비표면적을 가지고 있고, 이러한 특성을 이용하여 환경유해가스를 검지할 수 있는 초고감도, 고기능성 센서를 제작할 수 있다.
- [0007] 그러나, 현재 이러한 나노섬유의 이점이 있음에도 불구하고, 나노섬유를 이용한 환경유해가스 센서는 현재 상용화가 되지 못하고 있는 실정이다.
- [0008] 이러한 이유로는 첫째 반응가스에 대한 획기적인 반응성 개선을 나타낸 산화물 반도체 나노섬유 재료가 제한적이며 응답/회복 속도가 미흡한 문제, 둘째 반응성을 향상시키기 위한 방법들의 경제성 저하 등의 문제를 가지고 있다.
- [0009] 이를 해결하기 위하여 한국 등록특허 제 10-1201897호에서는 전기방사법을 통해 기판의 상부에 나노섬유층을 형성하고, 상기 형성된 나노섬유층의 가압 열처리를 통해 나노섬유의 접합력을 증가시키는 방법을 제안하였다. 그러나 이는 나노섬유 자체의 형상을 크게 손상되기 때문에 나노섬유 가스센서로써의 의미가 없어질 뿐만 아니라, 센서 감응도 저하 등의 문제를 가지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제 10-1201897호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 재현성이 높은 나노섬유 기반 가스센서 제조 방법을 제공하는데 있다.
- [0012] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는 안정성이 높은 나노섬유 기반 가스센서 제조 방법을 제공하는데 있다.
- [0013] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는 실제 현장에서 적용 가능하고, 생산성에 있어 재현성이 확보된 나노섬유 기반 가스센서 제조 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은, 나노섬유를 에탄올용매에 분산시켜 나노섬유 용액을 형성하는 단계, 상기 에탄올용매에 혼합된 나노섬유 용액을 초음파 처리하는 단계, 상기 초음파 처리된 나노섬유 용액을 절연기관상에 분산시키는 단계, 상기 절연기관상에 분산된 나노섬유용액에 포함된 상기 에탄올용매를 열처리를 통해 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 나노섬유 용액을 형성하는 단계는, 상기 에탄올용매와 상기 나노섬유의 비율은 9:1 일 수 있다.
- [0016] 상기 나노섬유 용액을 절연기관상에 분산시키는 단계는, 스포이드를 이용하여 절연기관에 분산시킬 수 있다.
- [0017] 상기 상기 에탄올용매를 열처리를 통해 제거하는 단계는, 상기 나노섬유와 상기 절연기관 사이의 접합력을 증가시키고, 상기 에탄올용매를 휘발시키기 위해 250° C 내지 350° C 의 온도범위에서 1시간 동안 열처리 하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 상기 에탄올용매를 열처리를 통해 제거하는 단계 이후에, 상기 에탄올용매가 제거된 나노섬유층상에 접촉층을 형성하는 단계 및 상기 접촉층상에 전극층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명의 실시형태에 따른 나노섬유 기반 가스센서 제조 방법은 나노섬유 기반의 가스센서 제작과정에서 이미 널리 인식되고 있는 전극 문제로 인한 낮은 재현성 문제를 해결하여 센서 제작 시 가스센서의 경제성 및 안정성을 확보할 수 있다.
- [0020] 또한 높은 재현성에 따라 실제 현장에서 적용 가능하고, 활용도가 더욱 높아질 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 나노섬유 기반 가스센서 제조 방법을 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 나노섬유 기반 가스센서 제조 방법을 나타낸 순서도이다.
- 도 3은 비교예 3의 방법으로 제조된 가스센서의 CO가스에 대한 저항변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1, 비교예 6 및 비교예 7의 분산 조건에 대한 샘플 재현성을 나타낸 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1의 방법으로 제조된 가스센서의 감응도를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1의 방법으로 제조된 가스센서의 초기저항을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1의 방법으로 제조된 가스센서의 CO가스 농도에 따른 저항변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하에서 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 나노섬유를 이용한 가스센서 제조방법 및 이를 이용한 가스센서에 대해 상세하게 설명한다. 이때 도면에 도시되고 또 이것에 의해서 설명되는 본 발명의 구성과 작용은 적어도 하나의 실시예로서 설명되는 것이며, 이것에 의해서 본 발명의 기술적 사상과 그 핵심 구성 및 작용이 제한되지는 않는다.
- [0023] 본 발명에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어를 선택하였으나, 이는 당해 기술분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례 또는 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 함을 밝혀두고자 한다.
- [0024] 본 발명은, 전기방사방법으로 나노섬유를 제조하는 단계, 상기 제조된 나노섬유를 하소(Calination)시키는 단계, 상기 하소된 나노섬유를 에탄올용매에 분산시켜 나노섬유용액을 제조하는 단계, 상기 나노섬유용액을 초음파 처리하여 나노섬유를 서로 분산시키는 단계, 상기 초음파 처리된 나노섬유용액을 마이크로 스포이드를 이용하여 절연기관상에 분산시키는 단계, 나노섬유와 절연기관의 접합력을 증대시키기 위해 상기 절연기관상에 분산된 나노섬유용액을 열처리하여 상기 에탄올용매를 제거하는 단계, 상기 열처리된 나노섬유상에 접착층을 증착시키는 단계 및 상기 접착층상에 전극층을 증착시키는 단계를 포함하는 나노섬유를 이용한 가스센서 제조방법을 제공한다.
- [0025] 이때 본 발명에 따른 나노섬유 기반 가스센서 제조 방법의 일례를 도 1 및 도 2를 통해 개략적으로 도시하였으며,
- [0026] 이하, 본 발명에 따른 상기 나노섬유 기반 가스센서 제조 방법을 각 단계별로 보다 상세히 설명한다.
- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유 기반 가스센서 제조 방법이 도시된 공정도이다.
- [0028] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유 기반 가스센서 제조 방법의 순서도이다.
- [0029] 도 1 및 도 2를 참조하면, 먼저, 기관(110)상에 전구체 물질, 폴리머 물질 및 용매가 혼합된 복합용액을 전기방사방법으로 방사하여 고분자 폴리머와 용매, 그리고 전구체 물질이 혼합되어 있는 복합 나노섬유(110)를 형성한다(S100). 이 상태를 As-spun이라 명시한다. 여기서, 상기 복합용액은 합성하고자 하는 재료의 전구체 물질, 그리고 고분자 폴리머 물질과 용매를 혼합하여 얻을 수 있다.
- [0030] 상기 나노섬유를 구성하는 산화물로는 ABO₃형 페로브스카이트 산화물(BaTiO₃, 금속 도핑된 BaTiO₃, SrTiO₃, BaSnO₃), ZnO, CuO, NiO, SnO₂, TiO₂, CoO, In₂O₃, WO₃, MgO, CaO, La₂O₃, Nd₂O₃, Y₂O₃, CeO₂, PbO, ZrO₂, Fe₂O₃, Bi₂O₃, V₂O₅, VO₂, Nb₂O₅, Co₃O₄ 또는 Al₂O₃ 전구체가 사용될 수 있고, 폴리머로는 폴리비닐페놀(PVP), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리비닐아세트산(PVAc), 폴리스티렌(PS), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리에테르 우레탄(PU), 폴리카보네이트(PC), 폴리-L-락타이드(PLLA), 폴리비닐카바졸(PVC), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리카프로락탐, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)가 사용될 수 있고, 용매로는 에탄올, 아세톤, 디메틸포름아미드(DMF), 테트라히드로퓨란(THF), 이소프로필 알코올(IPA), 물, 클로로포름, 포름산, 디에틸포름아미드(DEF), 디메틸아세트아미드(DMA), 디클로로메탄, 톨루엔, 및 아세트산이 사용될 수 있다.
- [0031] 상기 복합용액은 전기방사장치(10)에 넣어져, 직경이 100mm 내지 1mm인 분사노즐을 통해 방사되며, 이 경우, 분사노즐과 나노섬유가 채집되는 기관(110)사이에 1kV 내지 30kV의 전압을 인가하여, 복합용액이 방사되면서 접지된 콜렉터 위의 기관에 수집되면서, 직경이 1 내지 100nm인 나노섬유(110)가 얻어질 수 있다.
- [0032] 다음으로, 상기 합성된 나노섬유를 하소(Calcination)시킨다(S110). 이는 나노섬유의 합성시 혼합된 용매를 제거하기 위한 과정으로 상기 하소 단계를 통해 상기 합성된 나노섬유 내부에 포함된 혼합용매가 완전히 제거되는

것이 바람직하다.

[0033] 다음으로, 상기 혼합용매가 제거된 나노섬유(130)를 에탄올용매에 혼합시켜 나노섬유 용액(150)을 형성한다(S120).

[0034] 상기 나노섬유의 양과 상기 에탄올(Ethanol)용매의 중량비는 1:9의 비율이 바람직하다. 이는 나노섬유의 비율이 10wt%이다. 상기 나노섬유의 비율이 10wt% 미만인 경우 재현성을 확보하기 어려우며 10wt%를 초과할 경우 사용되는 나노섬유의 양이 지나치게 많아져 경제성이 떨어질 수 있는 문제점이 있다.

[0035] 다음으로, 상기 나노섬유 용액(150)상의 나노섬유를 균일하게 분산시키기 위하여 초음파 처리(sonification)를 한다(S130). 이는 용매에 혼합된 나노섬유를 균일하게 분산시키기 위한 과정이다. 상기 초음파 처리를 통해 나노섬유가 균등하게 분산된 용액이 형성된다. 상기 초음파 처리는 40kHz 의 주파수 대역에서 5분간 수행하는 것이 바람직하다. 45kHz이상의 주파수 대역에서 나노섬유를 분산시킬 경우, 개별입자로 이루어져있는 나노섬유가 대부분 끊어지거나 손상되어 나노섬유의 형태로 유지될 수가 없을 수도 있기 때문에 분산 시 초음파의 주파수 대역에 대한 엄밀한 조절이 필요하다. 또한 상기 초음파 처리가 35kHz 이하의 주파수대역에서 이루어질 경우 상기 나노섬유가 나노섬유 용액상에서 분산되지 않고 서로 뭉쳐있을 수 있다.

[0036] 다음으로, 상기 초음파 처리된 나노섬유 용액을 마이크로(Micro)단위의 스포이드(140)를 이용하여 절연기판(170)상에 분산시킨다(S140). 상기 절연기판(170)은 산화물 단결정 기판(예를 들면, Al_2O_3 , MgO 및 $SrTiO_3$), 세라믹 기판(예를 들면, Al_2O_3 및 퀴즈), 절연층이 상부에 형성된 실리콘 기판(예를 들면, SiO_2/Si), 유리기판으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0037] 다음으로, 상기 절연기판(170)상에 분산된 나노섬유 용액(150)의 에탄올용매를 제거하여 나노섬유층(180)을 형성한다(S150). 상기 용매를 제거하는 방법은 열처리방식이며 상기 나노섬유 용액(150)에 포함된 에탄올용매가 휘발되고 나노섬유와 절연기판(170) 사이에 접합력이 형성될 수 있는 충분히 높은 고온($250 \sim 350^\circ C$)에서 약 1 시간 동안 수행된다. 이를 통해 나노섬유간 네트워크 구조를 형성할 수 있고, 전극층(190)과 나노섬유층(180) 사이의 접착성을 향상시킬 수 있다. 상기 열처리를 통해 용매가 완전히 제거되는 것이 바람직하다.

[0038] 다음으로, 상기 절연기판상에 형성된 나노섬유층상에 접착층을 형성한다(S160). 상기 접착층은 이후 형성될 전극층과 상기 나노섬유층(180)의 접착성을 증가시키기 위한 것으로, 상기 접착층은 Pt, Pd, Au, Ag, Ti, Cr, Al, Cu, Sn, Mo, Ru 및 In으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며 본 발명에서는 Ti가 사용되었다. 또한 상기 접착층은 펄스레이저 증착법, 스퍼터링법(Sputtering) 및 졸-겔법 등과 같은 물리적 또는 화학적 증착법에 의해 상기 나노섬유층(180)상에 형성될 수 있다. 상기 접착층은 10nm 내지 100nm 이내로 형성되는 것이 바람직하다. 상기 접착층이 10nm 미만일 경우 실제 전극층과 나노섬유층(180) 사이의 접합력이 떨어져 측정 시, 전기 전도나 샘플 자체의 안정성에 큰 문제가 될 수 있으며, 상기 접착층이 100nm 를 초과할 경우, 실제 전극층과 나노섬유층(180) 사이의 전기 전도성에 큰 영향을 주어 센서의 가스 노출에 대한 저항 변화의 신뢰성이 떨어질 수 있게 된다.

[0039] 마지막으로, 상기 접착층상에 전극형성을 위한 전극층을 형성한다(S170). 상기 전극층은 Pt, Pd, Au, Ag, Ti, Cr, Al, Cu, Sn, Mo, Ru 및 In으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며 본 발명에서는 Pt가 사용되었다. 또한 상기 전극층은 펄스레이저 증착법, 스퍼터링법(Sputtering) 및 졸-겔법 등과 같은 물리적 또는 화학적 증착법에 의해 상기 접착층 위에 형성될 수 있다. 상기 전극층(S190)은 100nm 내지 500nm 이내로 형성되는 것이 바람직하다. 상기 전극층(S190)이 100nm 미만일 경우 전기 전도가 제대로 되지 않아 가스에 반응하여 생기는 저항 변화를 감지하기 힘들 수 있으며, 상기 전극층(S190)이 100nm 초과할 경우, 가스에 의한 나노섬유의 저항변화를 신뢰할 수 없을 가능성이 높다.

- [0040] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0041] <실시예 1> 나노섬유 기반 가스센서 전극 형성
- [0042] 나노섬유의 합성
- [0043] 본 발명의 확인을 위해 여러가지 산화물 나노섬유 중, 기존의 가스센서 물질로서 잘 알려진 SnO_2 가 선택되었다. 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate), 이하PVAc) 폴리머, 에탄올과 디메틸포름아미드(DMF)를 일정 중량비로 칭량하여 혼합하고, 그 후, SnO_2 의 전구체 물질인 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가한다. 70°C 의 온도에서 총 14시간 동안 교반하여 SnO_2 나노섬유를 합성하기 위한 복합 용액을 준비하였다. 이어서, 준비된 용액을 전기방사장치를 통해 방사하여 기관상에 SnO_2 전구체 물질과 고분자 폴리머, 그리고 용매 등이 혼재되어 있는 상태의 복합 나노섬유(이하 As-spun)를 형성하였다. 혼재되어 있는 고분자 폴리머, 용매 등을 제거하고 산화물 형태의 개별입자로 구성된 나노섬유를 합성하기 위해 일련의 열처리 과정인 하소(Calcination)과정을 거친다. 결과적으로 기관위에 산화물 형태의 SnO_2 나노섬유가 합성된다. 본 발명에서는 이렇게 합성된 SnO_2 나노섬유를 이용하여 실험을 실시하였다.
- [0044] 나노섬유층의 형성
- [0045] 상기 형성된 SnO_2 나노섬유를 에탄올 용매에 분산시킨다. 상기 에탄올 용매와 상기 나노섬유는 9:1의 중량비로, 즉, 상기 나노섬유가 10wt%의 비율로 에탄올용매와 혼합된다. 상기 에탄올용매에 혼합된 나노섬유를 분산시키기 위해 초음파 처리(sonification)를 수행한다. 상기 초음파 처리는 40kHz 영역대의 주파수로 5분간 수행한다. 상기 초음파 처리를 수행한 에탄올에 혼합된 나노섬유를 마이크로(Micro) 단위의 스포이드를 이용하여 SiO_2/Si 기관에 분산시킨다. 이어서 상기 SiO_2/Si 기관에 분산된 나노섬유를 공기중에서 300°C 의 온도에서 1시간 열처리하여 에탄올을 휘발시키면서 나노섬유와 절연기관상의 접합력을 증대시키고 결론적으로 나노섬유가 고르게 분산되어있는 상태의 나노섬유층을 형성하였다.
- [0046] 전극형성
- [0047] 상기 형성된 나노섬유층위에 스퍼터링(Sputtering) 방법을 이용하여 티타늄(Ti)을 증착시켜 50nm의 접착층을 형성한다. 상기 접착층 위에 스퍼터링(Sputtering) 방법을 이용하여 백금(Pt)을 증착시켜 200nm의 전극층을 형성한다.
- [0048] <비교예 1> 나노섬유 기반 가스센서 전극 형성 시도 1
- [0049] 본 발명의 확인을 위해 여러가지 산화물 나노섬유 중, SnO_2 가 선택되었다. 전기방사 용액을 전기방사장치를 통해 방사하여 기관상에 SnO_2 전구체 물질과 고분자 폴리머, 그리고 용매 등이 혼재되어 있는 상태의 복합 나노섬유(As-spun)를 형성하는데, 이 때 나노섬유가 채집되는 절연 기관이 붙어있는 콜렉터(Collector)의 온도를 100도, 200도까지 증가시켜 고분자 폴리머가 혼재되어있는 복합 나노섬유(As-spun) 상태의 나노섬유와 절연기관 사이의 접합력을 증대시키려 하였고, 그 후 하소(Calcination)과정을 통하여 고분자 폴리머와 용매를 제거하고 산화물 나노섬유를 합성하였다. 산화물 나노섬유 층이 형성되어있는 절연기관상에 스퍼터링(Sputtering)공정을 통하여 전극을 형성하였다.
- [0050] 그 결과, 상온에서의 센서 저항값이 모든 샘플들에 대해 기존의 가스센서 저항값 범위인 $10^3 \sim 10^6 \text{ Ohm}$ 범위보다 현저히 낮은 $10^1 \sim 10^2 \text{ Ohm}$ 범위로 나타났다. 이로 인해 일반적인 센서의 작동 온도인 300°C 범위에서 더욱 저항이 감소하여 제대로 된 가스 감응 측정이 이루어지지 못했다. 상기 비교예 1에서의 문제점은 나노섬유의 형상에 가장 중요한 영향을 주는 고분자 폴리머가 콜렉터의 온도가 높아지면서 열에 민감한 고분자 폴리머의 형상이 변

화되면서 생기는 영향으로 나노섬유의 형태 등이 영향을 받는다는 점이다.

[0051]

<비교예 2> 나노섬유 기반 가스센서 전극 형성 시도 2

[0052]

상기 비교예 1 에서 언급한 바와 동일한 과정을 거쳐 SnO_2 나노섬유를 합성한다. 차이점은 절연기판상에서 합성하는 것이 아닌 일반 기판상에서 나노섬유의 양을 상기 비교예 1 에 비하여 약 50% 많은 양으로 합성한다. 그와 동시에 절연 기판상에 스퍼터링 공정을 통하여 상기 언급된 Ti, Pt로 구성된 전극을 형성한다. 합성된 나노섬유를 채집하여 유기 Binder(Ethyl cellulose)와 α -terpinol 혼합 용액에 분산시킨다. 여기서 유기 Binder는 나노섬유와 전극 사이의 접합력을 증대시키기 위한 목적으로 사용되었다. 이 후, 스포이드를 이용하여 나노섬유가 분산된 혼합 용액을 전극이 형성된 절연 기판상에 형성시킨다. 그 후, 유기 Binder를 제거하기 위한 충분히 높은 온도에서 열처리 시켜 최종적으로 나노섬유를 전극위에 형성시킨다. 이러한 방법으로 구현된 나노섬유 가스센서의 경우 모든 샘플들의 저항이 너무 높아서 센싱 측정 프로그램이 감지할 수 있는 저항 범위를 초과하였다. 그로 인해 제대로 된 가스 센싱 측정이 되지 않았다. 이에 대한 정확한 원인은 파악할 수 없었지만 사용된 유기 Binder 제거 과정에서의 문제점으로 예상되었다.

[0053]

<비교예 3> 나노섬유 기반 가스센서 전극 형성 시도 3

[0054]

상기 비교예 1 에서 언급한 바와 동일한 과정을 거쳐 복합 나노섬유(As-spun)상태의 SnO_2 나노섬유를 절연기판상에서 합성하여 하소(Calcination)과정을 거친 후 산화물 나노섬유를 형성한다. 그 후 스퍼터링 공정을 통해 전극을 형성한다. 그 후, 상온과 100도 온도의 열판(Hot plate)위에 산화물 나노섬유가 합성되어있는 절연기판을 올린 후, 나노섬유의 형태가 손상되지 않을 정도의 무게를 가진 물체를 위에 올려 30분 동안 가압(Pressing)한다. 이는 나노섬유와 전극 사이의 접합력을 증대시켜 안정성을 도모하기 위한 방법이다. 그 후, 환원성 가스인 CO 가스에 대해 센싱 측정을 하였고 결과를 도 3에 나타내었다. 그 결과 상온과 100도에서 가압한 두 경우 모두 제대로 된 센싱 측정이 되지 않았다. 그 원인으로는 가압 시, 나노섬유의 형태와 전극 형태까지 손상된 결과로 예상된다.

[0055]

<비교예 4> 나노섬유 기반 가스센서 전극 형성 시도 4

[0056]

비교예 1과 동일한 방법으로 합성된 SnO_2 나노섬유를 증류수에 분산시킨다. 그와 동시에 비교예 2에서 언급된 바와 동일하게 아무것도 형성되어 있지 않은 절연 기판상에 스퍼터링 공정을 통해 Ti로 구성된 접착층 및 상기 접착층 상에 Pt로 구성된 전극층을 형성한다. 그 후 나노섬유가 분산된 증류수를 마이크로 스포이드를 이용하여 채집 후, 전극이 형성되어있는 절연 기판 위에 형성시킨다. 그 후, 증류수를 제거하고 나노섬유와 전극 사이의 접합력을 증대시키기 위해 100도 이상의 범위에서 열처리를 실시한다. 이렇게 구현된 나노섬유 가스센서의 측정 결과, 센싱 프로그램이 감지할 수 있는 저항 범위를 초과하여 제대로 된 가스 센싱 측정을 할 수 없었다. 이는 나노섬유의 증류수 분산 시, 증류수에 의해 나노섬유가 영향을 받아 변질되었을 가능성이 농후하고 이로 인한 영향이라 예상된다.

[0057]

<비교예 5>

[0058]

상기 실시예 1의 나노섬유층의 형성에서 상기 에탄올용매에 혼합된 나노섬유의 비율을 1wt%로 하여 가스센서를 제조하였다.

[0059]

<비교예 6>

[0060]

상기 실시예 1의 나노섬유층의 형성에서 상기 에탄올용매에 혼합된 나노섬유의 비율이 5wt%로 하여 가스센서를 제조하였다.

[0061]

도 4을 참조하면, 상기 실시예 1, 비교예 5 및 비교예 6로부터 5개의 샘플을 제조하여 상기 샘플 가스센서에 대

하여 일산화탄소(CO) 가스에 대한 감응도 특성평가를 실시하였다.

[0062] 비교예 5의 방법으로 제조된 5개의 샘플 모두 측정이 불가능한 샘플임을 알 수 있다.

[0063] 비교예 6의 방법으로 제조된 5개의 샘플들 중 1개의 샘플만이 가스측정이 가능한 샘플임을 알 수 있다.

[0064] 상기 실시예 1의 방법으로 제조된 5개의 샘플들 중 4개의 샘플이 가스측정이 가능한 샘플임을 알 수 있고, 상기 에탄올용매에 대한 상기 나노섬유의 비율이 10wt%일 때 상기 가스센서는 재현성이 높은 특징을 가진다.

[0065] 도 5는 상기 실시예 1로부터 제작된 가스센서에 대해서 CO가스 농도에 따른 가스 감응도를 나타내는 그래프이다. 여기서 감응도는 R_g/R_a 의 수식으로 계산되었으며 R_a 는 가스에 노출되기 전 센서의 저항값, R_g 는 가스에 노출된 후의 저항값을 나타낸다. 측정된 4개의 샘플들이 같은 측정 조건하에서 전부 큰 차이없는 감응도 재현성을 나타내었음을 확인할 수 있다.

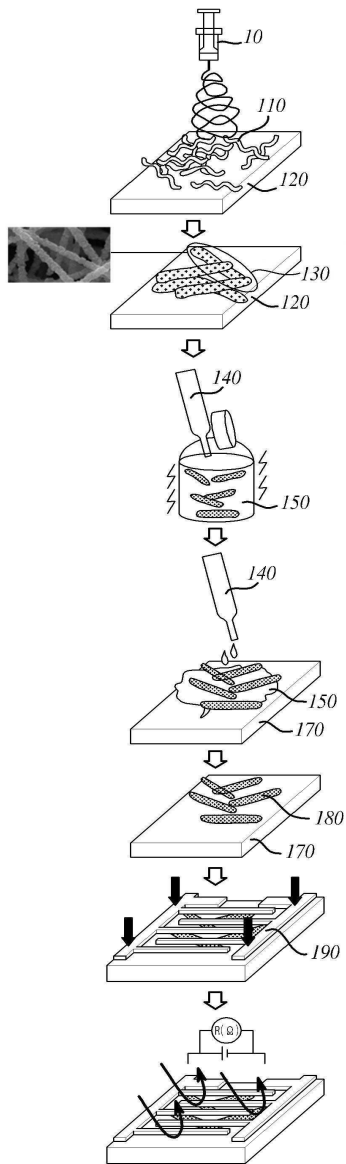
[0066] 도 6은 상기 실시예 1로부터 제작된 가스센서의 가스에 노출되기 전 초기 저항치의 재현성을 나타낸 그래프이다. 동일한 측정 조건 하에서 4개의 샘플 모두 큰 차이 없는 비슷한 초기 저항치를 보임을 확인할 수 있다.

[0067] 도 7을 참조하면, 상기 실시예 1에서 제조된 가스측정이 가능한 4개의 가스센서를 1ppm 내지 10ppm까지 CO가스의 농도를 변화시키면서 가스센서의 민감도의 변화를 저항의 변화로 측정하였으며, 4개의 샘플의 그래프가 유사하게 형성되어 유사한 가스 감응 특성을 가진다는 것을 알 수 있다. 또한 가스를 흘려주기 전, 안정화 된 상태의 초기 저항 또한 유사하다는 것을 확인할 수 있다.

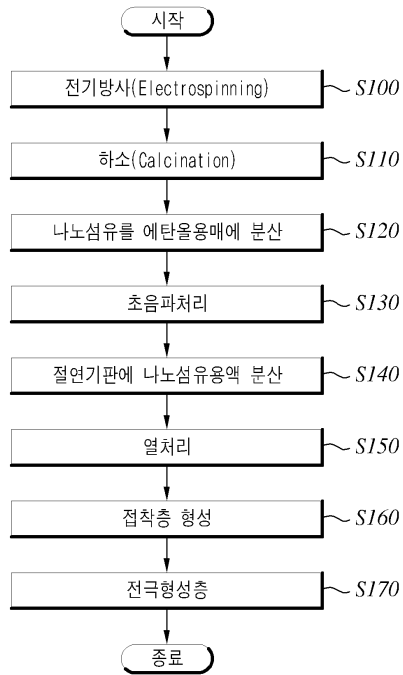
[0068] 도 7을 통하여 실시예 1에서 실시된 이번 발명의 재현성 높은 나노섬유 가스센서 전극 형성 과정을 알 수 있다.

도면

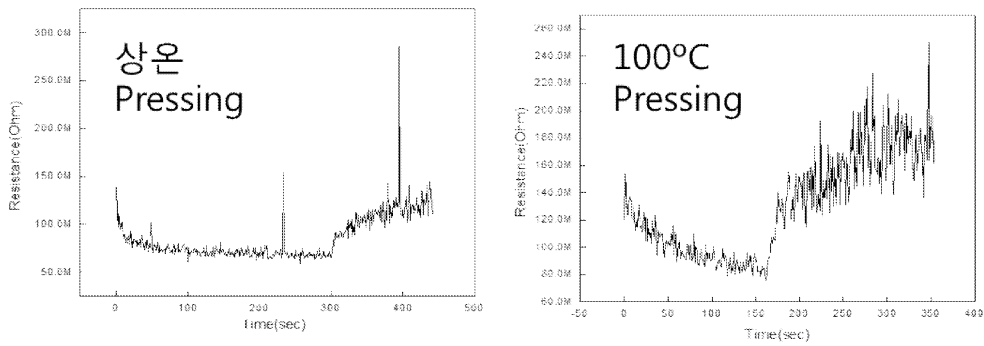
도면1



도면2



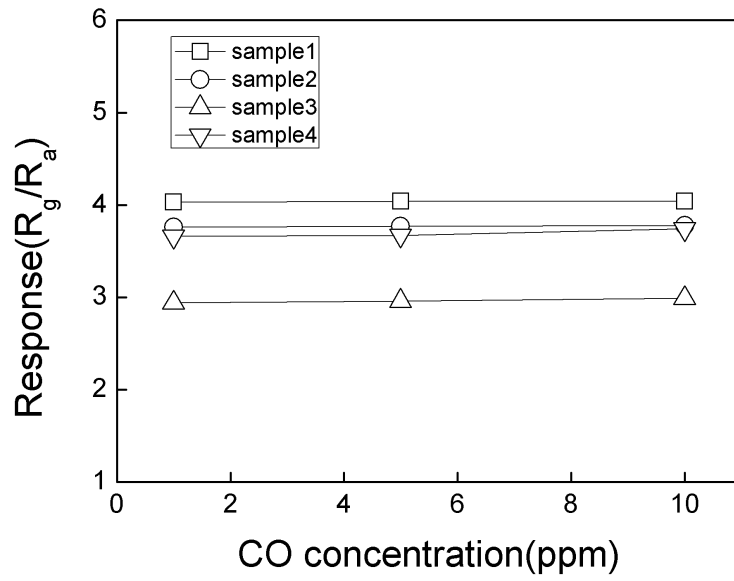
도면3



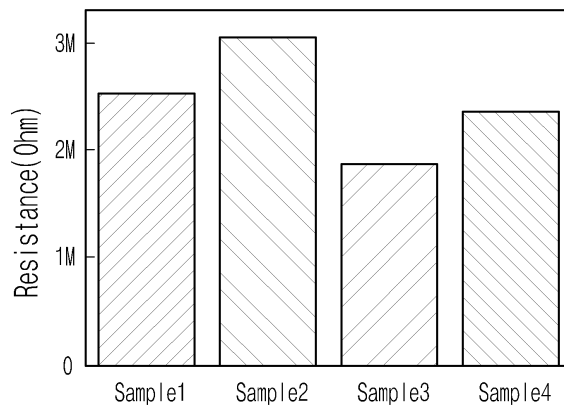
도면4

Sample number	1wt%	5wt%	10wt%
1	X	X	O
2	X	X	O
3	X	O	O
4	X	X	O
5	X	X	X

도면5



도면6



도면7

