



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0017267
(43) 공개일자 2017년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/407 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G01N 27/407 (2013.01)
G01N 27/4074 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0110940

(22) 출원일자 2015년08월06일
심사청구일자 2015년08월06일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

김상섭

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

김재훈

인천광역시 남구 한나루로477번길 65 (용현동) 401호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

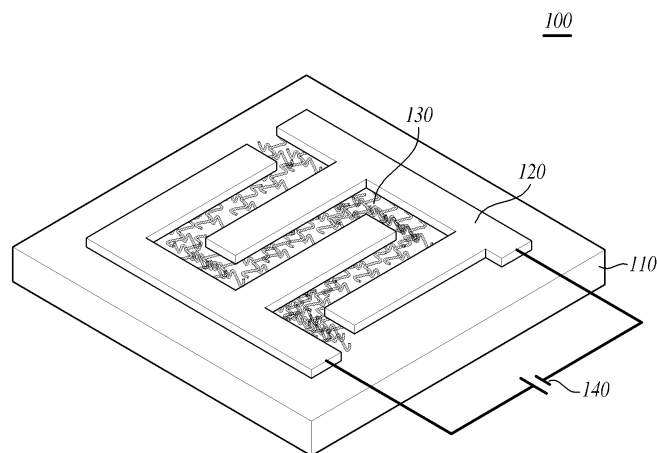
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 수소 검출용 가스 센서

(57) 요약

본 발명은 수소 검출용 가스 센서에 관한 것으로, 제1 금속 산화물을 포함하는 금속 산화물부를 포함하고, 상기 제1 금속 산화물은 ZnO이고, 또한, 환원 그래인 옥사이드를 포함할 수 있고, 제2 금속 산화물을 포함할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 27/4075 (2013.01)

(72) 발명자

김현우

서울특별시 서대문구 연희로11길 55-9, 2층(
연희동)

자인울아비딘

인천광역시 남구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
인하대학교 5서 251B 나노박막재료연구실

명세서

청구범위

청구항 1

제1 금속 산화물을 포함하는 금속 산화물부를 포함하고,
상기 제1 금속 산화물은 ZnO인 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 금속 산화물부는 환원 그래핀 옥사이드(RGO: Reduced graphene Oxide)를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스 센서.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 금속 산화물부에 함유된 상기 환원 그래핀 옥사이드의 함량은 0.44 wt% 이상인 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스 센서.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 금속 산화물부는 제2 금속 산화물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스 센서.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 금속 산화물부에 있어서, 제2 금속 산화물에 대한 ZnO의 분자비(molar ratio)는 10 % 이상인 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스 센서.

청구항 6

제4항에 있어서,
상기 제2 금속 산화물은 SnO₂인 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스 센서.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 ZnO는 그래인 형태로 배치되는 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스 센서.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 금속 산화물부는 나노 파이버 형태인 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스 센서.

청구항 9

제1항에 있어서,

10 ppm 내지 1ppm 이하의 저농도를 검출하는 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수소 검출용 가스 센서에 관한 것이다. 보다 구체적으로는 금속 산화물을 포함하는 수소 검출용 가스 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 수소 가스 (H_2)는 깨끗하고 자원량이 풍부하고, 유망한 에너지 원으로 다양한 분야에 활용되고 있으며, 이러한 활용을 위하여 다양한 연구가 진행되고 있다. 그러나, 수소 가스는 반응성이 높기 때문에 폭발 등의 위험이 있는 바, 세심한 관리가 필요하다. 특히, 운송 및 저장 등이 어렵고, 누출사고의 위험성이 있다.

[0005] 수소 검출용 가스 센서는 수소 가스의 정확한 농도를 측정하여 이용하기 위해 사용됨은 물론, 앞서 설명한 위험을 방지하기 위해 수소 가스 누출을 검출하기 위한 용도로도 사용될 수 있다. 따라서, 감도가 높은 고성능 수소 가스 센서를 개발하는 것이 필수적이다.

[0007] 아래의 선행기술문헌은 금속 산화물을 포함하는 수소 검출용 가스 센서를 개시하고 있다.

[0009] 본 발명자는 상기 금속 산화물의 성분, 형상 등의 가스 센서의 다양한 구성을 보다 구체화함으로써 종래기술과 차별화된 수소 검출용 가스 센서를 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-1269510호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은, 수소에 대한 감응도가 높은 수소 검출용 가스 센서를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서는, 제1 금속 산화물을 포함하는 금속 산화물부를 포함하고, 상기 제1 금속 산화물은 ZnO이다.
- [0016] 상기 ZnO는 그래인 형태로 배치될 수 있으며, 상기 금속 산화물부는 ZnO의 필름, 나노 파이버 또는 나노 와이어 형태일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서는, 상기 금속 산화물부는 환원 그래핀 옥사이드(RGO: Reduced graphene Oxide)를 포함할 수 있다. 상기 ZnO 및 환원 그래핀 옥사이드는 그래인 형태로 배치되고, 상기 ZnO 그래인 및 환원 그래핀 옥사이드 그래핀의 경계가 서로 접하여 있을 수 있다.
- [0020] 또한, 상기 금속 산화물부에 함유된 상기 환원 그래핀 옥사이드의 함량은 0.44 wt% 이상일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서는, 상기 금속 산화물부는 제2 금속 산화물을 더 포함할 수 있다. 상기 ZnO 및 제2 금속 산화물은 그래인 형태로 배치될 수 있고, 상기 ZnO 그래인 및 제2 산화물의 경계가 서로 접하여 이중 접합을 가질 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 금속 산화물부에 있어서, 제2 금속 산화물에 대한 ZnO의 분자비(molar ratio)는 10 % 이상일 수 있으며, 상기 제2 금속 산화물은 SnO₂일 수 있다.
- [0026] 상기 수소 검출용 가스 센서는 10 ppm 내지 1ppm 이하의 저농도 수소를 검출하는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서는, 수소에 대한 감응도가 매우 높다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서를 도시한 것이다.
- 도 2는 도 1의 금속 산화물부를 도시한 것이다.
- 도 3은 수소 검출용 가스 센서의 검출원리를 설명한 것이다.
- 도 4는 ZnO 나노 파이버를 수소에 노출시키기 전 및 수소에 노출시킨 후 그 표면을 XPS 분석한 결과를 도시한 것이다.
- 도 5는 금속 산화물의 종류에 따른 수소에 대한 선택성 여부를 관찰한 것이다.
- 도 6은 수소 분위기 하에서 금속 산화물의 종류에 따른 검출 여부를 관찰한 것이다.
- 도 7 및 도 8은 ZnO 이외의 금속 산화물을 포함하는 가스 센서의 수소에 대한 선택성 여부를 관찰한 것이다.
- 도 9(a)는 전기 방사법을 이용하여 금속 산화물부를 제조하는 방법을 도한 것이고, 도 9(b)는 이와 같은 방법으로 제조된 ZnO로 구성된 나노 파이버 형태의 금속 산화물부의 SEM 사진을 도시한 것이다.
- 도 10은 본 발명의 다른 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서에 포함되는 금속 산화물부를 도시한 것이다.

도 11은 환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 ZnO로 구성된 금속 산화물부의 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진이다.

도 12는 환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 ZnO로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서의 검출 원리를 도시한 것이다.

도 13은 환원 그래핀 옥사이드의 포함 여부 및 가스의 종류에 따른 가스 센서의 감응도(반응(R_{air}/R_{gas}))를 측정하여 도시한 것이다.

도 14(a)는 환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 SnO_2 로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서를 이용하여, 수소 가스 분위기 하에서 온도에 대한 저항 및 반응(R_{air}/R_{gas})을 측정한 것이고, 도 14(b)는 환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 ZnO로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서를 이용하여, 수소 가스 분위기 하에서 온도에 대한 저항 및 반응(R_{air}/R_{gas})을 측정한 것이다.

도 15는 금속 산화물부에 포함된 환원 그래핀 옥사이드의 함량에 따른 감응도(반응(R_{air}/R_{gas}))를 측정하여 도시한 것이다.

도 16은 환원 그래핀 옥사이드(RGO)를 포함하는 수소 검출용 가스 센서의 제조 방법을 도시한 것이다.

도 17은 본 발명의 다른 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서에 포함되는 금속 산화물부를 도시한 것이다.

도 18은 금속 산화물부에 포함되는 ZnO의 함량에 따른 그래핀 크기를 도시한 것이다.

도 19는 ZnO 그래핀 및 SnO_2 그래핀을 포함하는 금속 산화물부의 SEM 사진이다.

도 20은 가스 센서의 검출 원리를 도시한 것이다.

도 21은 금속 산화물부에서 ZnO 및 SnO_2 의 함량에 따른 저항, 반응을 측정한 것이다.

도 22는 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서의 가스 별 선택성을 관찰한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 다음과 같이 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면 상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다. 또한, 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부호를 사용한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0033] 도 1은 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서(100)를 도시한 것이고, 도 2는 도 1의 금속 산화물부(130)를 도시한 것이다.

[0035] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서(100)는, 제1 금속 산화물(131)을 포함하는 금속 산화물부(130)를 포함하고, 상기 제1 금속 산화물(131)은 ZnO이다. 상기 ZnO는 그래핀 형태로 배치될 수 있으나 본 발명이 여기에 한정하는 것은 아니다. 이와 같이 ZnO를 포함하는 금속 산화물부(130)를 포함함으로써 수소에 대한 선택성이 높은 가스 센서를 제공할 수 있다.

[0037] 도 3은 수소 검출용 가스 센서의 검출원리를 설명한 것이다. 도 3을 참조하여 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 가스 센서의 원리를 설명한다.

- [0039] 도 3(a)는 SnO₂를 포함하는 가스 센서의 검출 원리를 도시한 것이다. 금속 산화물을 포함하는 가스 센서의 가스 감지 특성은, 금속 산화물에 포함되어 있는 나노 그래인 사이의 전위 장벽(potential barrier)에 의해 결정될 수 있다. 상기 금속 산화물이 공기 중에 노출되면 공기 중의 산소 분자가 금속 산화물로 확산된다. 상기 산소 분자는 금속 산화물로부터 전자를 포획하며, 상기 금속 산화물부에는 전자 공핍층이 형성될 수 있다. 이 상태에서, 수소 가스에 노출되면 금속 산화물에서는 아래와 같은 반응이 일어날 수 있다.
- [0041]
$$\text{H}_2 + \text{O}^- (\text{ad}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$$
- [0043] 이로 인하여 금속 산화물부에 전자가 공급되고 상기 전자 공핍층이 축소되어 전위 장벽이 낮아 질 수 있다. 이와 같이 전자 공핍층이 축소되면 금속 산화물부의 저항이 감소할 수 있다. 상기 저항 감소로부터 수소 농도를 측정할 수 있다.
- [0045] 도 3(b)는 ZnO를 포함하는 가스 센서의 검출 원리를 도시한 것이다. 도 3(b)를 참조하면, ZnO를 포함하는 금속 산화물부는 공기 중에서 산소 분자가 흡착하게 되고 상기 금속 산화물부에는 전자 공핍층이 형성되어 저항이 증가하게 된다. 상기 금속 산화물부가 수소 분위기에 놓이게 되면, 수소가 ZnO의 O 영역에 흡착되어 안정한 O-H 결합을 형성하게 되어 상기 금속 산화물부의 표면에는 Zn 금속이 형성될 수 있다.
- [0047] 이와 같은 현상을 표면 금속화라고 칭할 수 있다. 이로써 Zn 원자의 4s 및 3d 오비탈이 전도 경로로서 역할을 수행할 수 있게 된다. 이와 같이 ZnO를 포함하는 금속 산화물부의 표면에 수소가 흡착되면 ZnO의 도전성이 향상될 수 있으며 저항이 크게 낮아진다. 도 3(b)에서 ZnO를 중심으로 전위 장벽이 크게 낮아짐을 알 수 있다. 따라서, 금속 산화물부가 ZnO를 포함하는 경우 수소에 대한 감응도가 크게 향상된다. 이와 같이, 저항 변화의 폭이 큰 경우 수소 농도를 보다 정확하고 민감하게 측정할 수 있으며, 금속 산화물부가 ZnO를 포함하는 경우 수소에 대한 감응도가 높다.
- [0049] 도 4는 ZnO 나노 파이버를 수소에 노출시키기 전 및 수소에 노출시킨 후 그 표면을 XPS 분석한 결과를 도시한 것으로, 수소 분위기에서 ZnO 나노 파이버의 표면에 Zn 금속화가 일어남을 보여준다.
- [0051] 도 4(a) 및 (b)를 참조하면, ZnO 나노 파이버에서 Zn, O 및 C 원소가 검출됨을 알 수 있으며, 상기 C 원소는 XPS 설비에서 비롯된 것이다. 도 4(b)를 참조하면, ZnO 나노 파이버가 수소에 노출되기 전 Zn 2p_{3/2} 및 Zn 2p_{1/2} 사이의 바인딩 에너지(binding energy) 값은 23.0 eV이고 수소에 노출된 후에는 23.1 eV로 변화했음을 알 수 있다. 상기 바인딩 에너지(binding energy) 값인 23.0 eV 및 23.1 eV는 ZnO에서의 Zn 상태 및 중성 Zn 원자에서의 Zn 상태에 해당하는 값으로 알려져 있다. 이를 참조하면, ZnO 나노 파이버의 표면이 수소 분위기에서 Zn으로 금속화함을 알 수 있다. 이러한 ZnO 나노 파이버의 표면 금속화로 인하여 금속 산화물부가 ZnO를 포함하는 경우 수소에 대한 감응도가 크게 향상될 수 있다.
- [0053] 도 5는 금속 산화물의 종류에 따른 수소에 대한 선택성 여부를 관찰한 것이다. 도 5(a)는 SnO₂으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서로 톨루엔, 일산화탄소, 벤젠 및 수소에 대한 반응($R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$)을 측정한 것이고, 도 5(b)는 ZnO으로 구성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서로 톨루엔, 일산화탄소, 벤젠 및 수소에 대한 반응($R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$)을 측정한 것이다.
- [0055] 도 5에 의하면, SnO₂으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서의 경우 각 가스에 대한 반응($R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$) 차이가 거의 없음을 알 수 있다. 따라서, SnO₂으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서는 수소에 대한 선

택성이 없다. 반면, ZnO으로 구성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서는 톨루엔, 일산화탄소 또는 벤젠을 측정 한 반응(R_{air}/R_{gas}) 보다 수소를 측정한 반응(R_{air}/R_{gas})이 수 내지 수십 배 높다는 것을 알 수 있다. 따라서, ZnO으로 구성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서는 수소에 대한 선택성이 있음을 알 수 있다. 이와 같이 도 5를 통하여 앞서 도 3에서 설명한 ZnO으로 구성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서의 수소에 대한 현저한 선택성이 입증된 것으로 판단된다.

[0057] 도 6은 수소 분위기 하에서 금속 산화물의 종류에 따른 검출 여부를 관찰한 것이다.

[0059] 도 6(a)는 SnO₂으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서 및 ZnO으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서를 이용하여 0.1 ppm, 1 ppm, 5 ppm 10 ppm 농도의 수소 분위기에서 저항을 측정한 것을 도시한 것이다.

[0061] 도 6(a)를 참조하면, ZnO으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서가 측정한 저항 값의 변화 폭이 각 수소 농도에서 SnO₂으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서에서 측정한 저항 값의 변화 폭보다 10 내지 20배 이상 높은 것을 알 수 있다. 이는 ZnO으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서가 그렇지 않은 가스 센서에 비하여 수소에 대한 선택성이 월등함을 입증한다. 또한, ZnO으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서가 측정한 저항 값은 수소 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향이 명확하지만, SnO₂으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서가 측정한 저항 값은 수소 농도의 변화에 따른 변화가 관찰되지 않는다. 이는 ZnO으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서가 그렇지 않은 가스 센서에 비하여 수소에 대한 선택성이 월등하므로 수소 농도 변화를 측정할 수 있음을 입증한다.

[0063] 도 6(b)는 SnO₂으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서 및 ZnO으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서를 이용하여 수소 농도의 변화에 따른 반응(R_{air}/R_{gas})을 측정한 것이다. 수소 농도를 0 내지 10 ppm 사이에서 변화시키면서 각 센서의 반응(R_{air}/R_{gas})을 측정하였다.

[0065] 도 6(b)를 참조하면, SnO₂으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서의 경우 수소 농도 변화에 따른 반응(R_{air}/R_{gas}) 변화의 폭이 관찰되기 힘들 정도로 작다. 따라서, SnO₂으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서로는 낮은 농도의 수소를 검출하는 데 적당하지 않다. 반면에, ZnO으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서의 경우 수소 농도 변화에 따른 반응(R_{air}/R_{gas}) 변화의 폭이 큼을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시 예를 따름으로써 10 ppm 내지 1ppm 이하의 낮은 농도의 수소를 검출하는 것이 가능함을 알 수 있다.

[0067] 도 6(c)는 10 ppm의 수소 농도 분위기에서 SnO₂으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서 및 ZnO으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서를 이용하여 온도 변화에 따른 반응(R_{air}/R_{gas})을 측정한 것이다.

[0069] SnO₂으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서의 경우 300℃ 및 350℃에서 반응(R_{air}/R_{gas})이 10 미만으로 측정되어 10 ppm의 수소 농도를 검출하는 데 적당하지 않다. 반면, ZnO으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서의 경우 300℃ 및 350℃에서 반응(R_{air}/R_{gas})이 SnO₂ 그레인으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서의 경우 보다 수십 배 높은 값을 나타내는 바, 10 ppm의 수소 농도에도 민감하게 반응함을 알 수 있다.

[0071] 상기 도 6을 통하여 본 발명의 실시 예를 따르는 ZnO으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서는 수소에

대한 감응성이 높아 낮은 농도의 수소를 검출하는 데 사용될 수 있음을 알 수 있다. 이와 대조적으로, 금속 산화물을 포함하지만, ZnO가 아닌 다른 금속 산화물을 포함하는 가스 센서의 경우에는 낮은 농도의 수소를 검출할 수 없음을 알 수 있다.

[0073] 도 7 및 도 8은 ZnO 이외의 금속 산화물을 포함하는 가스 센서의 수소에 대한 선택성 여부를 관찰한 것이다. 도 7 및 도 8을 통하여 ZnO 이외의 금속 산화물은 수소에 대한 선택성이 없거나 부족하여, 수소 검출용 가스 센서에 사용하는 것이 적당하지 않음을 알 수 있다.

[0075] 도 7은 BaTiO₃를 금속 산화물로 포함하는 가스 센서를 이용하여 벤젠, 수소 및 톨루엔에서 저항 및 반응(R_{air}/R_{gas})을 측정하는 것이다. 도 7(a)를 참조하면 BaTiO₃를 금속 산화물로 포함하는 가스 센서의 경우 벤젠, 수소 및 톨루엔 모두에서 비슷한 저항 값을 보이기 때문에 수소에 대한 선택성이 없음을 알 수 있다. 또한, 도 7(b)를 참조하면 BaTiO₃를 금속 산화물로 포함하는 가스 센서의 경우 벤젠, 수소 및 톨루엔 모두에서 비슷한 반응(R_{air}/R_{gas}) 값을 보이며, 수소 농도가 1에서 10 ppm으로 변하는 동안 반응(R_{air}/R_{gas})의 변화 폭이 0.00001 수준임을 알 수 있다. 앞서 설명한 도 6(b)에서 ZnO로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서는 수소의 경우 수소 농도가 0에서 10 ppm으로 변하는 동안 반응(R_{air}/R_{gas})의 변화 폭이 100 수준이었던 것과 비교하면 BaTiO₃를 금속 산화물로 포함하는 가스 센서는 수소에 대한 선택성이 없으며 감응성이 현저하게 떨어짐을 알 수 있다.

[0077] 도 8은 TiO₂를 금속 산화물로 포함하는 가스 센서를 이용하여 벤젠, 수소 및 톨루엔에서 저항 및 반응(R_{air}/R_{gas})을 측정하는 것이다. 도 8(a)를 참조하면 TiO₂를 금속 산화물로 포함하는 가스 센서의 경우 벤젠, 수소 및 톨루엔 모두에서 비슷한 저항 값을 보임을 알 수 있다. 또한, 도 8(b)를 참조하면 TiO₂를 금속 산화물로 포함하는 가스 센서의 경우 벤젠, 수소 및 톨루엔 모두에서 비슷한 반응(R_{air}/R_{gas}) 값을 보이며, 수소 농도가 1에서 10 ppm으로 변하는 동안 반응(R_{air}/R_{gas})의 변화 폭이 0.0001 수준임을 알 수 있다. 앞서 설명한 도 6(b)에서 ZnO로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서는 수소의 경우 수소 농도가 0에서 10 ppm으로 변하는 동안 반응(R_{air}/R_{gas})의 변화 폭이 100 수준이었던 것과 비교하면 TiO₂를 금속 산화물로 포함하는 가스 센서는 수소에 대한 선택성이 없으며 감응성이 현저하게 떨어짐을 알 수 있다.

[0079] 결론적으로, 도 5 내지 도 8을 참조하면, ZnO로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서는 수소에 대하여 선택성이 있고 감응성이 현저하게 우수하지만, 그 외의 금속 산화물의 경우에는 수소에 대하여 선택성이 없거나 수소 검출용 가스 센서에 적용하기에 부족하고 수소에 대한 감응성이 낮음을 알 수 있다.

[0081] 도 9(a)는 전기 방사법을 이용하여 금속 산화물부를 제조하는 방법을 도한 것이고, 도 9(b)는 이와 같은 방법으로 제조된 ZnO로 구성된 나노 파이버 형태의 금속 산화물부의 SEM 사진을 도시한 것이다.

[0083] 도 9(a)를 참조하면, 금속 산화물부는 전구용액을 $Zn(OAc)_2 + PVA + DI\ water$ 를 합성해 제조하여 전기방사법을 이용해 합성하여 나노 파이버의 형태로 제조될 수 있다.

[0085] ZnO 나노 파이버를 제조하기 위해, DMF 및 에탄올을 1:1로 섞은 솔벤트 혼합물 18ml에 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 1.75 g을 넣어 전구체 용액을 제조하였다. 그 후, PVP 8 중량%를 넣고 8시간 동안 교반 하였다. 또한, SnO_2 나노 파이버를 제조하기 위해, DI water 18 ml에 PVA 10 wt%(2ml) 넣은 후 70도에서 4시간 교반 하였다. 그 후 $Zn(OAc)_2$ 전구체

를 1g을 PVA 용액(20ml)에 첨가한 후 70도 온도에서 6시간 교반 하였다.

- [0087] 상기 전구체 용액을 내부 직경이 0.51 mm인 주사바늘을 가진 주사기를 이용하여 실리콘 기판 상에 방사시킴으로써 SnO₂ 나노 파이버 및 ZnO 나노 파이버를 제조하였다. 이 때, 주사기 및 실리콘 기판 사이에 15kV의 전압을 인가하였으며, 상기 주사기의 바늘 및 콜렉터 사이의 거리는 20cm로 유지하였다. 전구체 용액의 방사 속도는 0.05ml/h 였으며 실온에서 수행하였다. 그 후, 0.5 °C / min의 가열속도 및 600 °C에서 0.5 시간 동안 하소(calcine, 燒)하였다.
- [0089] 이와 같이 금속 산화물부를 형성한 후, 상기 금속 산화물부에 접하도록 전극을 형성하고, 상기 전극에 전원을 공급하는 전원부를 형성함으로써 수소 검출용 가스 센서를 제조할 수 있다. 상기 제조 방법은 일 실시 예에 해당하므로 본 발명에 여기에 한정하는 것은 아니다.
- [0091] 도 9(b)를 참조하면, 금속 산화물부는 미세한 나노 크기의 ZnO 그래인을 포함하고 있음을 알 수 있다.
- [0093] 도 1을 참조하면 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서(100)는, 금속 산화물부(130)와 연결된 전극(120) 및 기판(110)을 더 포함할 수 있다.
- [0095] 기판(110)은 기판(110) 상부에 배치된 전극(120)을 지지하고 절연하는 역할을 할 수 있다. 상기 기판(110)은 특별히 제한 되지 않으며, 실리콘 웨이퍼, 석영 기판, 산화물 기판 등일 수 있다.
- [0097] 상기 기판(110) 상에는 금속 산화물부(130)가 배치되고, 상기 금속 산화물부(130)에 접하도록 전극(120)이 배치될 수 있다. 또한, 상기 기판 상에 전극이 배치되고 상기 전극 상에 금속 산화물부가 배치될 수 있다. 상기 전극(120)은 전원부로부터 공급되는 전류가 흐르는 통로를 형성하며, 상기 전극(120)과 접하여 배치된 금속 산화물부(130)에 전류를 공급하는 역할을 할 수 있다. 또한, 상기 금속 산화물부(130)를 지지하는 역할을 할 수 있다.
- [0099] 상기 전극(120)의 재료는 전자 기기 분야에서 일반적으로 사용되는 도전성 물질일 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 상기 전극(120)은 Au-Pt-Ti가 순차적으로 적층된 형상을 가질 수 있다. 상기 전극(120)의 제조 방법 역시 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 포토리소그래피 공정(photolithography process)에 의해 형성될 수 있다.
- [0101] 상기 기판(110) 및 금속 산화물부(130) 사이에는 절연층(미 도시)이 배치될 수 있다. 상기 절연층은 금속 산화물부(130) 또는 전극(120)을 지지하고 절연하는 역할을 할 수 있다.
- [0103] 또한, 상기 전극(120)에 전류를 공급하는 전원부(140)를 포함할 수 있다. 상기 전원부(140)를 통해 공급된 전류는 전극(120) 및 금속 산화물부(130)를 거쳐 흐를 수 있다. 상기 전류의 흐름에 따라 발생하는 저항 및 그 변화를 측정함으로써 가스의 농도를 측정할 수 있다. 본 발명에서 상기 전원부(140)의 형상 및 원리 등은 특별히 한정되지 않는다.
- [0105] 도 10은 본 발명의 다른 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서의 금속 산화물부(230)를 확대하여 도시한 것이고, 도 11은 환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 ZnO로 구성된 금속 산화물부의 SEM 사진이다.

- [0107] 도 10 및 도 11를 참조하면, 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서는 금속 산화물부(230)가 제1 금속 산화물(231)로서 ZnO를 포함하고, 환원 그래핀 옥사이드(RGO: Reduced graphene Oxide)(232)를 포함한다.
- [0109] 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서에서, 제1 금속 산화물(231)인 ZnO 및 환원 그래핀 옥사이드(232)는 그래인 형태로 배치될 수 있고, 상기 ZnO 및 환원 그래핀 옥사이드 그래핀의 경계가 서로 접하여 있을 수 있다.
- [0111] 이와 같이, ZnO 및 환원 그래핀 옥사이드를 금속 산화물부에 포함함으로써 수소에 대한 감응도를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0113] 도 12는 환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 ZnO로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서의 검출 원리를 도시한 것이다.
- [0115] 이하, 도 12를 참조하여 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서의 검출 원리를 설명한다.
- [0117] 도 12의 왼쪽 그림을 참조하여 공기 중에서의 환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 ZnO로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서의 구동을 설명한다. 금속 산화물부에 형성된 ZnO 및 환원 그래핀 옥사이드는 각각 n-type 및 p-type의 전위 특성을 갖는다. 따라서, 상기 ZnO 및 환원 그래핀 옥사이드가 접하는 부분은 p-n 접합을 형성하게 되고, 상기 p-n 접합은 추가적인 저항으로서 역할을 한다. 즉, ZnO으로 형성된 금속 산화물부에 환원 그래핀 옥사이드가 포함됨으로써 추가적인 저항이 형성되고, 이로 인하여 공기 중에서 금속 산화물부의 저항이 보다 증가하게 된다.
- [0119] 도 12의 오른쪽 그림을 참조하여 수소 분위기에서의 환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 ZnO로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서의 구동을 설명한다. 수소 분위기에서 공기 중의 수소가 ZnO의 O에 흡착하여 안정적인 O-H 결합을 형성하게 된다. 이와 같이 ZnO의 O가 수소와 반응함으로써 ZnO 표면에는 Zn 금속이 형성되며, 금속 산화물부의 저항이 감소한다.
- [0121] 환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 금속 산화물의 공기 중에서의 저항에 대한 수소 분위기에서의 저항의 비는, 환원 그래핀 옥사이드를 포함하지 않는 금속 산화물의 공기 중에서의 저항에 대한 수소 분위기에서의 저항의 비에 비하여 월등히 크다. 즉, 수소 분위기에서의 저항(R_{gas})에 대한 산소 분위기에서의 저항(R_{air})의 비로 나타나는 반응(R_{air}/R_{gas}) 값을 높게 한다. 따라서, 환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 ZnO로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서가 환원 그래핀 옥사이드를 포함하지 않는 가스 센서에 비하여 수소에 대한 감응성이 크다.
- [0123] 도 13은 환원 그래핀 옥사이드의 포함 여부 및 가스의 종류에 따른 가스 센서의 감응도(반응)를 측정하여 도시한 것이다.
- [0125] 도 13은 ZnO 및 환원 그래핀 옥사이드(RGO: Reduced graphene Oxide)을 포함하는 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서 및 ZnO를 포함하고 환원 그래핀 옥사이드(RGO: Reduced graphene Oxide)을 포함하지 않는 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서를 이용하여 수소(H_2), 벤젠(C_6H_6), 톨루엔(C_2H_5OH) 및 일산화탄소(CO)의 농도가 1ppm인 분위기 하에서 반응(R_{air}/R_{gas})을 측정한 것이다. 측정 온도는 200 °C이다. 상기 금속 산화물부에 포함된 환원 G

래핀 옥사이드의 함량은 0.44 wt% 이다.

[0127] 도 13을 참조하면, ZnO 및 환원 그래핀 옥사이드(RGO: Reduced graphene Oxide)를 포함하는 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서의 경우, 환원 그래핀 옥사이드(RGO: Reduced graphene Oxide)를 포함하지 않는 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서에 비하여 수소에 대한 감응도가 월등히 높음을 알 수 있다.

[0129] 또한, ZnO 및 환원 그래핀 옥사이드(RGO: Reduced graphene Oxide)를 포함하는 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서는 톨루엔, 벤젠 및 일산화탄소에 비하여 수소에 대한 감응도가 월등히 높음을 알 수 있다.

[0131] 도 14(a)는 환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 SnO₂로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서를 이용하여, 수소 가스 분위기 하에서 온도에 대한 저항 및 반응(R_{air}/R_{gas})을 측정한 것이고, 도 14(b)는 환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 ZnO로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서를 이용하여, 수소 가스 분위기 하에서 온도에 대한 저항 및 반응(R_{air}/R_{gas})을 측정한 것이다.

[0133] 도 14를 참조하면, 환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 ZnO로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서의 경우, 300℃ 내지 400℃에서 저항 및 반응(R_{air}/R_{gas})이 월등히 높음을 알 수 있다.

[0135] 표 1은 환원 그래핀 옥사이드가 포함된 나노 파이버 형태의 금속 산화물을 이용하여 온도에 따른 반응(R_{air}/R_{gas})을 측정한 것이다.

표 1

수소 농도	반응(R_{air}/R_{gas})					
	환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 SnO ₂ 로 형성된 금속 산화물부			환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 ZnO로 형성된 금속 산화물부		
	300℃	350℃	400℃	300℃	350℃	400℃
100 ppb	12.06	13	16.49	422.94	485.33	865.87
1 ppm	17.08	16.99	24.02	721.33	1019.3	1415.4
5 ppm	23.17	24.22	38.66	852.6	1593.22	2010.34
10 ppm	42.02	47.82	74.82	1007.5	1731.58	2523.99

[0139] 상기 표 1을 참조하면, 환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 ZnO로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서의 경우, 각 온도에서 수소 농도에 따라 반응(R_{air}/R_{gas})의 차이가 현저하므로 수소 가스의 농도가 100 ppb인 경우에 도 검출이 가능할 정도로 수소에 대한 감응도가 현저히 높음을 알 수 있다.

[0141] 반면, 환원 그래핀 옥사이드를 포함하는 SnO₂로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서의 경우, 각 온도에서 수소 농도에 따른 반응(R_{air}/R_{gas})의 차이가 크지 않음을 알 수 있다.

[0143] 상기 도 13, 도 14 및 표 1을 참조하면, 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서는, 금속 산화물부가 ZnO를 포함하고 환원 그래핀 옥사이드(RGO: Reduced graphene Oxide)를 포함함으로써 수소에 대한 감응도가 월등히 향상되었음을 알 수 있다. 또한, 수소 농도가 100 ppb 수준의 저농도 수소를 검출하고 그 농도를 측정할

수 있음을 알 수 있다.

- [0145] 도 15는 금속 산화물부에 포함된 환원 그래핀 옥사이드의 함량에 따른 감응도(반응)를 측정하여 도시한 것이다. ZnO를 포함하는 금속 산화물부에 포함되는 환원 그래핀 옥사이드의 함량을 0, 0.04, 0.11, 0.17, 0.44, 0.77 및 1.04 wt%로 설정하였다. 도 15(a)는 측정 온도를 300, 350, 200℃로 변화하여 환원 그래핀 옥사이드의 함량에 따른 반응(R_{air}/R_{gas})을 측정한 것이고, 도 15(b)는 측정 온도를 400℃로 유지한 경우 환원 그래핀 옥사이드의 함량에 따른 반응(R_{air}/R_{gas})을 측정한 것이다.
- [0147] 도 15(a) 및 도 15(b)를 참조하면, 400℃에서 환원 그래핀 옥사이드의 함량이 0.17 wt% 이상인 경우 반응(R_{air}/R_{gas})이 75를 초과하며, 함량이 0.44 wt% 인 경우 가장 높은 반응(R_{air}/R_{gas})을 보이며, 함량이 0.44 wt%를 초과하는 경우에는 반응(R_{air}/R_{gas})이 다소 감소한다. 다만 여전히 75를 초과하고 있음을 알 수 있다. 따라서, 수소에 대한 높은 감응도를 위하여, 금속 산화물부에 함유된 환원 그래핀 옥사이드의 함량이 0.17 wt% 이상인 것이 바람직하며, 0.44 wt% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0149] 이하 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서의 금속 산화물부의 제조 방법을 설명한다. 본 제조 방법은 일 실시 예를 설명한 것이므로, 본 발명의 제조 방법이 여기에 한정하는 것은 아니다.
- [0151] 도 16은 환원 그래핀 옥사이드(RGO)를 포함하는 수소 검출용 가스 센서의 제조 방법을 도시한 것이다. 환원 그래핀 옥사이드는 다음과 같은 방법으로 제조할 수 있다. 우선 박리된 그래핀 옥사이드 500ml를 30분 동안 교반하고 하이드라진 모노하이드레이트(hydrazine monohydrate)를 10ml 첨가한 후, 상기 혼합물을 145~155℃에서 24시간 동안 가열한다. 원심분리 방법을 통하여 생성물을 수집하고 pH가 7이 될 때까지 탈 이온수(DIW) 및 메탄올로 세정을 한다. 그 후, 수집된 환원 그래핀 옥사이드를 건조한다.
- [0153] 환원 그래핀 옥사이드를 전구체 용액과 혼합한 후 전기 방사법을 이용하여 ZnO를 포함하는 금속 산화물에 접하는 환원 그래핀 옥사이드(RGO)를 포함하는 수소 검출용 가스 센서를 제조할 수 있다.
- [0155] 상기 환원 그래핀 옥사이드가 혼합된 전구체 용액을 내부 직경이 0.51 mm인 주사바늘을 가진 주사기를 이용하여 산화 실리콘막이 형성된 실리콘 기판 상에 배출시킴으로써 환원 그래핀 옥사이드가 접하도록 형성된 ZnO 나노 파이버를 제조할 수 있다. 이와 같이 제조된 금속 산화물부에 전극 및 전원부를 추가로 배치함으로써 수소 검출용 가스 센서를 제조할 수 있다. 상기 전극은 특별히 제한되지 않지만 Ti 및 Pt 막이 적층된 구조일 수 있다. 이와 같은 제조 방법은 일 실시 예에 불과하므로, 상기 환원 그래핀 옥사이드의 제조 방법이 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0157] 도 17은 본 발명의 다른 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서의 금속 산화물부(330)를 도시한 것이다. 도 17을 참조하면, 상기 금속 산화물부(330)가 제1 금속 산화물(331)로 ZnO를 포함하는 외에, ZnO와 다른 종류의 금속 산화물인 제2 금속 산화물(333)을 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 금속 산화물부(330)는 나노 파이버 형상을 갖고 ZnO 그래핀 및 제2 금속 산화물의 그래핀이 서로 접합하고 있을 수 있다. 이와 같이, 금속 산화물부를 이중 접합을 갖도록 형성함으로써 수소 가스에 대한 감응성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0159] 상기 제2 금속 산화물은 바람직하게는 SnO₂일 수 있다. SnO₂는 큰 밴드 갭 (3.56 eV at 300K)을 가지며 높은 캐리어 농도($5.70 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 이상)를 갖기 때문에 수소 검출용 가스 센서용 금속 산화물로 사용함에 있어 유리하다. 도 17에서 ZnO 및 SnO₂이 서로 분산되어 배치되어 있음을 알 수 있다.

- [0161] 도 18은 ZnO 및 SnO₂를 포함하는 나노 파이버 형태의 금속 산화물에서, ZnO의 함량에 따른 그레인 사이즈(grain size)의 관계를 도시한 것이다. SnO₂에 대한 ZnO의 분자비(molar ratio)가 0.1 미만인 경우에는 그레인 사이즈가 점차 작아지지만, ZnO의 분자비가 0.1 이상인 경우에는 그레인 사이즈가 증가함을 알 수 있다. 다만, 나노 파이버 형태인 금속 산화물의 직경은 ZnO의 함량에 영향을 받지 않고 90 nm 수준을 유지하는 것으로 관찰되었다.
- [0163] 도 19는 ZnO 및 SnO₂를 포함하는 금속 산화물부의 TEM 사진이다. 도 19를 참조하면 ZnO 및 SnO₂이 이중 접합을 형성하고 있음을 알 수 있다.
- [0165] 도 20은 SnO₂ 및 ZnO를 금속 산화물로 포함하는 금속 산화물부를 포함하는 수소 검출용 가스 센서의 작동 원리를 설명한 것이다.
- [0167] 상기 수소 검출용 가스 센서의 작동 원리는 크게 2가지일 수 있다. 첫 번째는 SnO₂와 SnO₂의 접합을 통해 발생하는 저항 차이이고, 두 번째는 SnO₂와 ZnO의 접합에 따른 저항 차이이다.
- [0169] 도 20(a)를 참조하면, 상기 첫 번째 작동 원리(Mechanism (m₁))는 다음과 같다. 공기 중의 산소가 금속 산화물부의 표면에서 전자를 빼앗아 금속 산화물부에 전자 공핍층이 형성되고 저항이 증가한다. 수소가 공급되면 상기 금속 산화물부의 표면에서 산소 및 수소가 반응하여 H₂O를 형성한다. 이로 인하여 금속 산화물부에 형성된 전자 공핍층이 감소하고, 금속 산화물부의 SnO₂ 사이의 전위 장벽이 하강하게 되어 저항이 감소한다. 이 경우, ZnO만으로 형성된 금속 산화물부에 비하여 수소 분위기에서의 저항(R_{gas})에 대한 산소 분위기에서의 저항(R_{air})의 비로 나타나는 반응(R_{air}/R_{gas}) 값을 높게 할 수 있다.
- [0171] 앞서 설명한 바와 같이, 금속 산화물부에 포함되는 ZnO의 분자비에 따라 SnO₂의 그레인의 크기가 미세하게 조정될 수 있다. 이와 같이 SnO₂의 그레인 크기가 미세한 경우 입계(grain boundary)의 면적이 증가하게 된다. 따라서, SnO₂ 입계가 증가함에 따라 가스 센서의 수소에 대한 감응성은 보다 증가할 수 있다.
- [0173] 도 20(b)를 참조하면, 상기 두 번째 작동 원리(Mechanism (m₂))는 다음과 같다. SnO₂와 ZnO가 접합하도록 금속 산화물부를 형성하는 경우가 ZnO만으로 금속 산화물을 형성하는 경우에 비하여 저항이 높다. 이는 ZnO 및 SnO₂의 일 함수(work function) 차이로 인하여 ZnO 표면의 전자가 SnO₂로 이동하기 때문에 ZnO 표면에 전자 공핍층이 형성되고, 에너지 장벽이 형성되기 때문이다. 이로 인하여 전자의 흐름에 장벽(barrier)이 생겨 저항이 증가하게 된다.
- [0175] 수소가 공급되는 경우 상기 수소는 ZnO의 O 영역에 흡착되어 안정한 O-H 결합을 형성하게 되어 Zn 금속이 형성된다. Zn 원자의 4s 및 3d 오비탈이 전도 경로로서 역할을 수행할 수 있게 된다. 이 경우, ZnO를 포함하는 금속 산화물부의 표면에 수소가 흡착되면 ZnO의 도전성이 향상될 수 있으며 저항이 크게 낮아진다. 이와 같은 결과로, ZnO에서는 반도체(ZnO) 및 금속(Zn)이 접한 것과 같이 전위 장벽이 변화하게 된다. 또한, ZnO에 접해있는 SnO₂로 인한 전위 장벽 차이로 인하여, ZnO의 전자가 SnO₂로 급격하게 이동하게 된다. 결과적으로 금속 산화물부 전체의 저항이 감소하게 되어 수소에 대한 감응성이 크게 향상된다. 즉, SnO₂와 ZnO가 접합하기 때문에 수

소 분위기에서의 저항(R_{gas})에 대한 산소 분위기에서의 저항(R_{air})의 비로 나타나는 반응(R_{air}/R_{gas}) 값을 높게 한다.

[0177] 이와 같이, SnO_2 와 ZnO 가 접합하도록 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서가 ZnO 만으로 형성된 금속 산화물부 포함하는 가스 센서에 비하여 수소 분위기에서의 저항(R_{gas})에 대한 산소 분위기에서의 저항(R_{air})의 비로 나타나는 반응(R_{air}/R_{gas}) 값을 높게 한다. 따라서, 제1 금속 산화물인 ZnO 및 제2 산화물이 접합하도록 형성된 금속 산화물부 포함하는 가스 센서는 ZnO 만으로 형성된 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서에 비하여 수소에 대한 감응성이 커지게 된다.

[0179] 도 21은 금속 산화물부에 포함되는 SnO_2 및 ZnO 의 분자비를 달리하여 저항 및 반응(R_{air}/R_{gas})를 측정한 것이다.

[0181] 도 21(a) 및 도 21(b)는 수소 농도가 0.1, 1, 10 ppm에서 SnO_2 및 ZnO 의 분자비를 0.9: 0.1, 0.7: 0.3, 0.5: 0.5, 0.99: 0.01, 0.97: 0.03 및 0.95: 0.05로 설정하여 반응(R_{air}/R_{gas})을 측정한 것이다. 도 21(a)를 참조하면, ZnO 의 분자비가 0.1을 이상인 경우에는 ZnO 의 분자비가 낮을수록 수소에 대한 반응(R_{air}/R_{gas})이 높음을 알 수 있다. 반면, 도 21(b)를 참조하면, ZnO 의 분자비가 0.1 미만인 경우에는 ZnO 의 분자비가 높을수록 수소에 대한 반응(R_{air}/R_{gas})이 높음을 알 수 있다. 또한, 도 21(a) 및 도 21(b)를 비교하면, ZnO 의 분자비가 0.1 이상인 경우가 ZnO 의 분자비가 0.1 미만인 경우에 비하여 수소에 대한 반응(R_{air}/R_{gas})이 현저하게 높은 것을 알 수 있다.

[0183] 도 21(c) 및 도 21(d)는 가스 센서의 금속 산화물부가 0.9 SnO_2 -0.1 ZnO 인 나노 파이버인 것, ZnO 인 나노 파이버로 된 것, SnO_2 인 나노 파이버로 된 것을 이용하여 수소 이온의 농도가 0.1, 1, 5, 10 ppm인 상태에서의 저항 및 반응(R_{air}/R_{gas})을 측정한 것이다. 이 실험으로부터 0.9 SnO_2 -0.1 ZnO 인 나노 파이버를 사용한 경우가 모든 수소 농도 범위에서 현저하게 높은 저항 및 반응(R_{air}/R_{gas}) 값을 나타냄을 알 수 있다.

[0185] 도 21(e)는 수소 농도 0.1 ppm 조건에서 ZnO 의 분자비에 따른 반응(R_{air}/R_{gas}) 값을 도시한 것이다.

[0187] 도 21(a) 내지 (e)로부터 가스 센서의 금속 산화물부가 SnO_2 - ZnO 로 구성된 경우 수소에 대한 감응도가 높음을 알 수 있고, 상기 금속 산화물부에서 ZnO 의 분자비가 0.1 이상인 경우, 즉 10 % 이상인 경우 수소에 대한 감응도가 보다 높으며, 특히 0.9:0.1인 경우 수소에 대한 감응도가 가장 높음을 알 수 있다.

[0189] 도 22는 SnO_2 및 ZnO 를 금속 산화물로 포함하는 금속 산화물부를 포함하는 가스 센서로 가스 별 반응을 측정한 것이다. 이 때, SnO_2 및 ZnO 의 분자비는 0.9:0.1이며 금속 산화물부는 나노 파이버 형태로 제조한 것이다. 도 22를 참조하면, 톨루엔, CO, 벤젠에 비하여 수소 가스에 대한 반응(R_{air}/R_{gas})이 현저하게 높음을 알 수 있다.

[0191] 상기 금속 산화물부는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다. ZnO 및 제2 금속 산화물을 함께 혼합 및 교반 하여 조성이 $xZnO-(1-x)SnO_2$ ($x = 0.01 \sim 0.05$)인 혼합물을 만든다. $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 1.4 g 및 $Zn(OAc)_2$ 0.35 g을 DMF와 에탄올을 1:1로 섞은 혼합물에 용해한다. 다음으로 8 중량%의 PVP를 Sn-Zn 전구체 용액에 넣고 10시간 동안 교반 한다. 이와 같이 제조된 전구체 용액을 전기 방사법을 이용함으로써 제조될 수 있다. 상기 전구체 용액을 주사기에 넣고 산화실리콘이 형성된 실리콘 기판 위에 배출하며, 이 때, 상기 주사기 및 실리콘 기판 사이에 15

kV 전압을 가한다. 전구체 용액의 방사 속도는 0.05 ml/h 일 수 있다. 그 후, 0.5 °C / min의 가열속도 및 700 °C에서 0.5 시간 동안 하소(calcine)하였다. 이와 같이 700 °C로 하소함으로써 SnO₂ 및 ZnO의 결정을 얻을 수 있을 뿐 아니라, PVP 및 PVA 등의 중합체를 제거할 수 있다.

[0193] 이와 같이 금속 산화물부를 형성한 후, 상기 금속 산화물부에 접하도록 전극을 형성하고, 상기 전극에 전원을 공급하는 전원부를 형성함으로써 수소 검출용 가스 센서를 제조할 수 있다. 상기 제조 방법은 일 실시 예에 해당하는 것이므로 본 발명이 여기에 한정하는 것은 아니다.

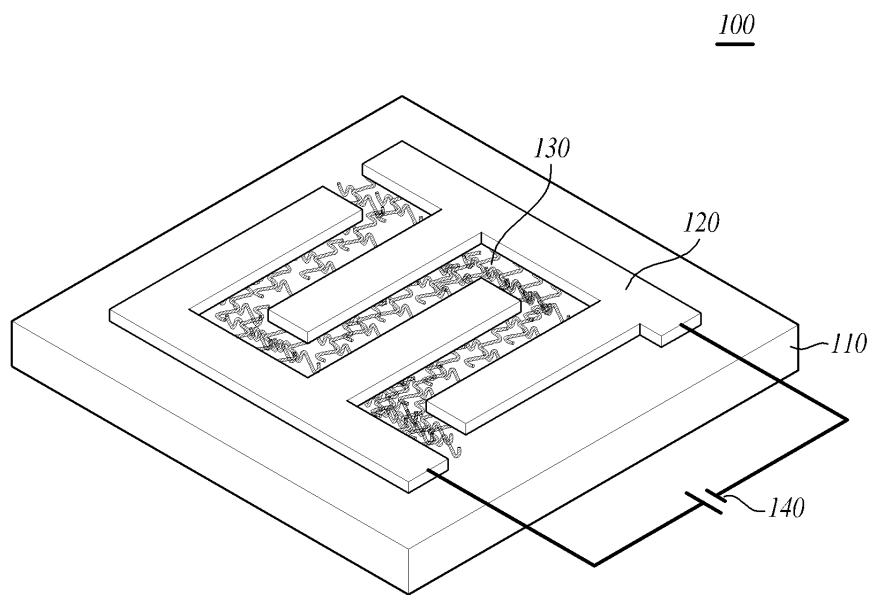
[0195] 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

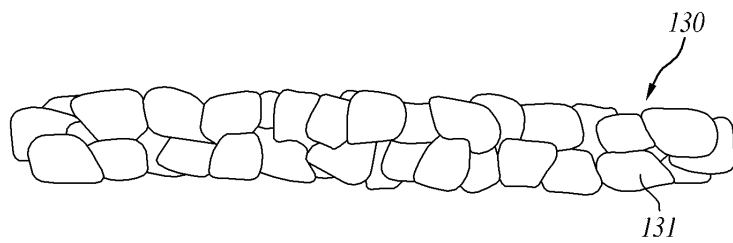
[0197] 100: 수소 검출용 가스 센서
110: 기판
120: 전극
130, 230, 330: 금속 산화물부
140: 전원부
131, 231, 331: 제1 금속 산화물
232: 환원 그래핀 옥사이드
333: 제2 금속 산화물

도면

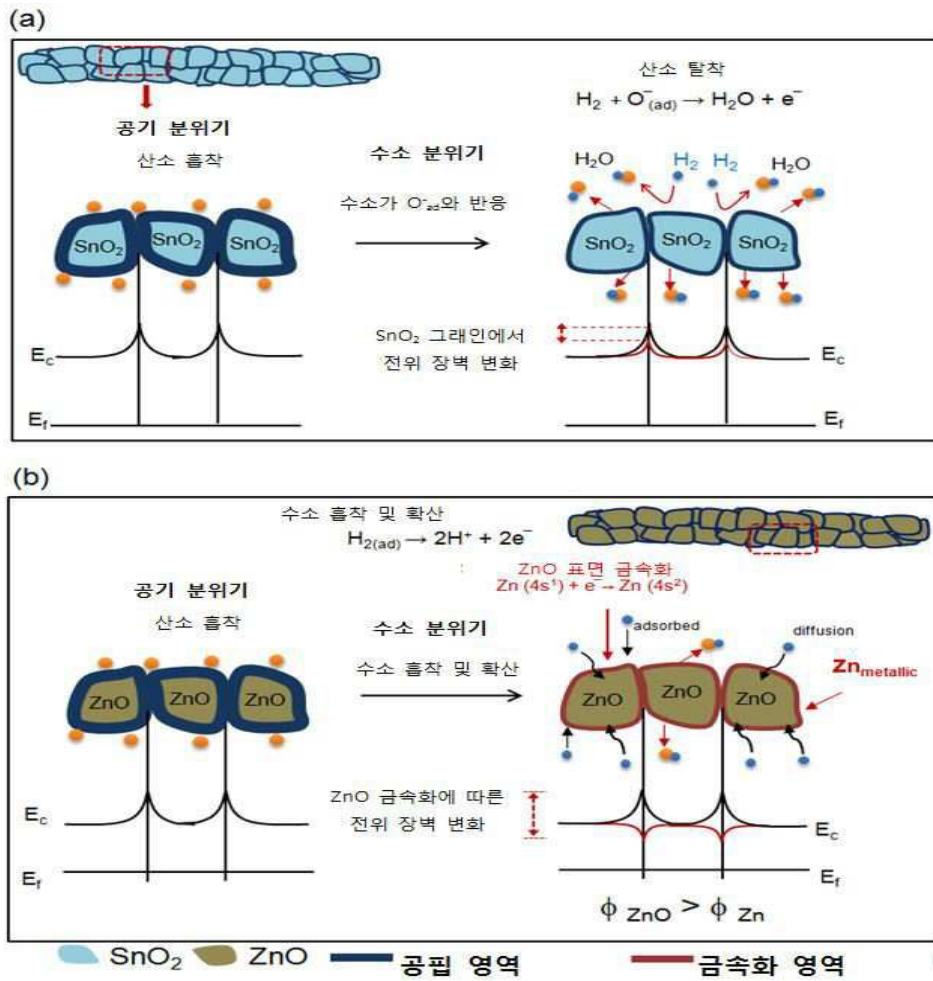
도면1



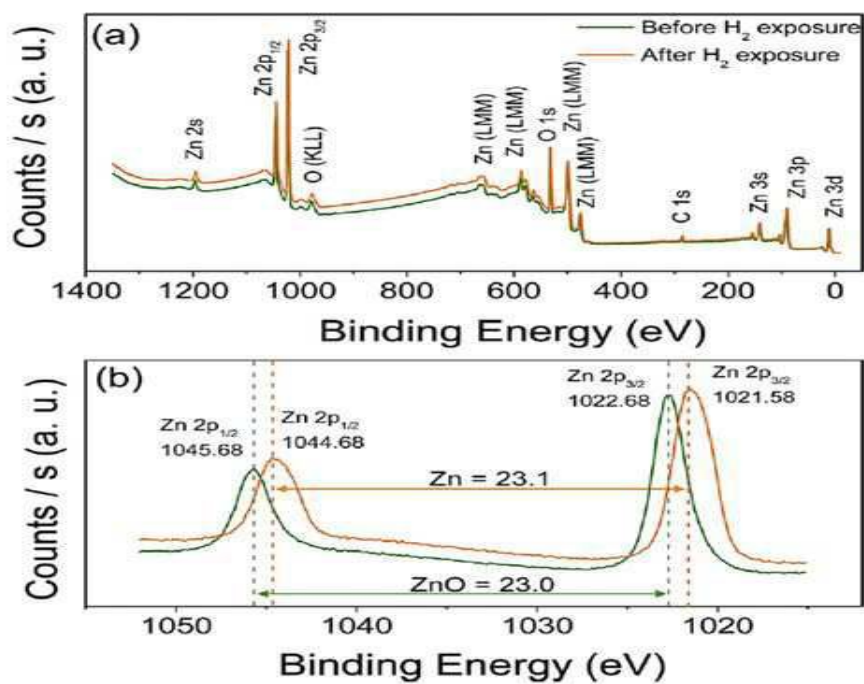
도면2



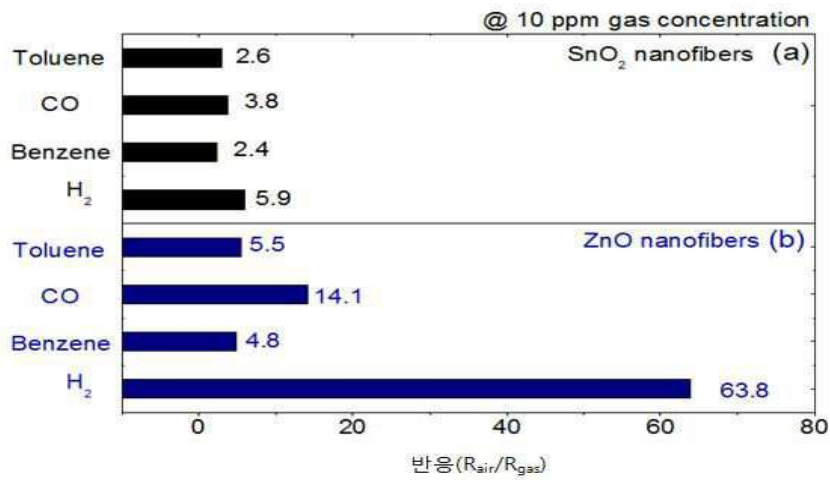
도면3



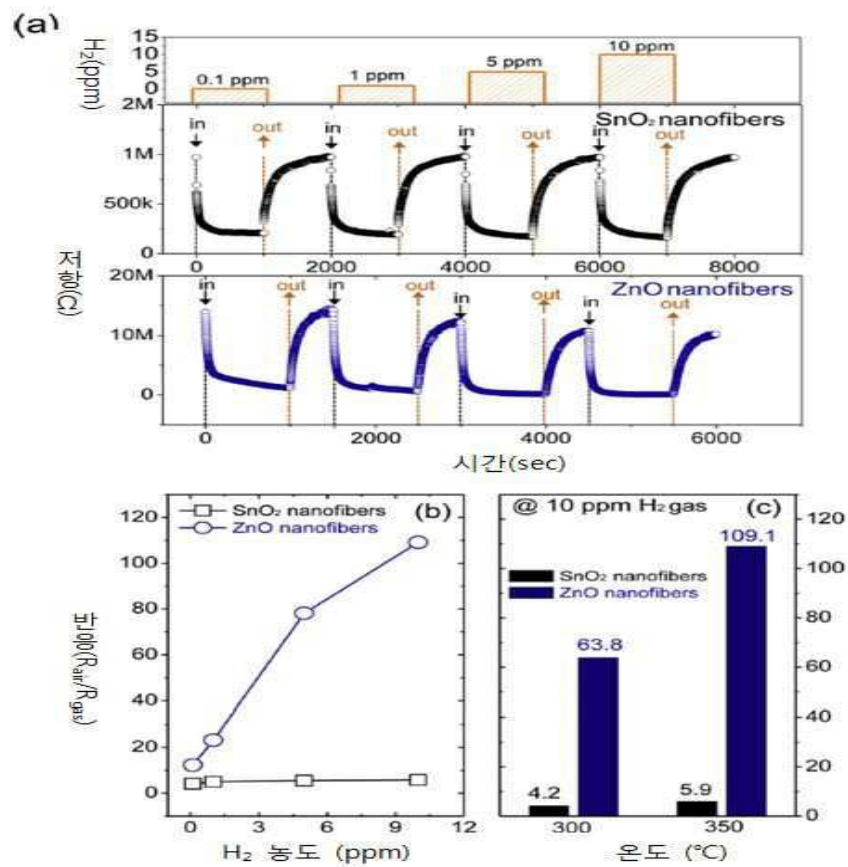
도면4



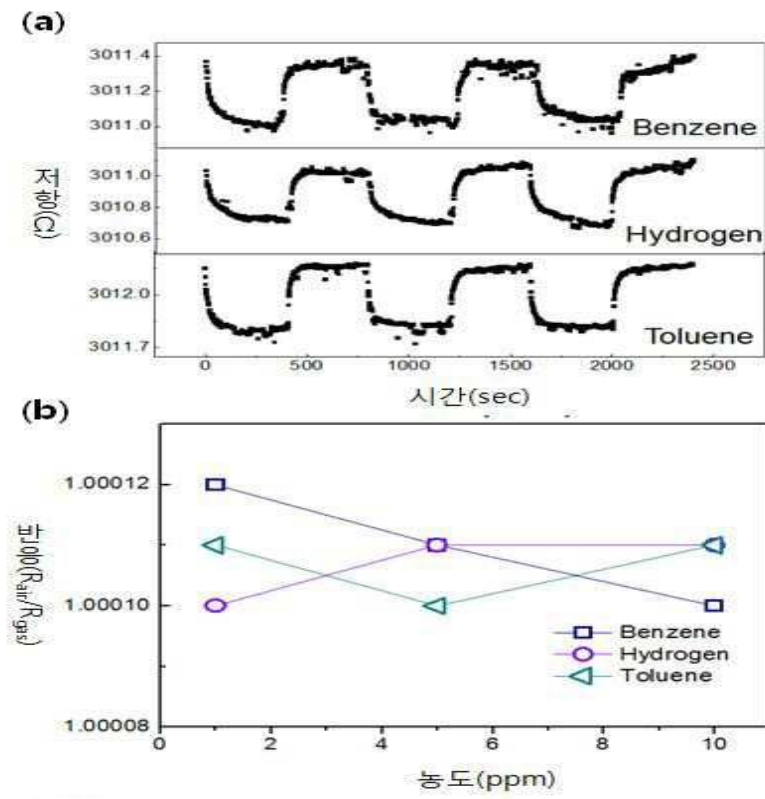
도면5



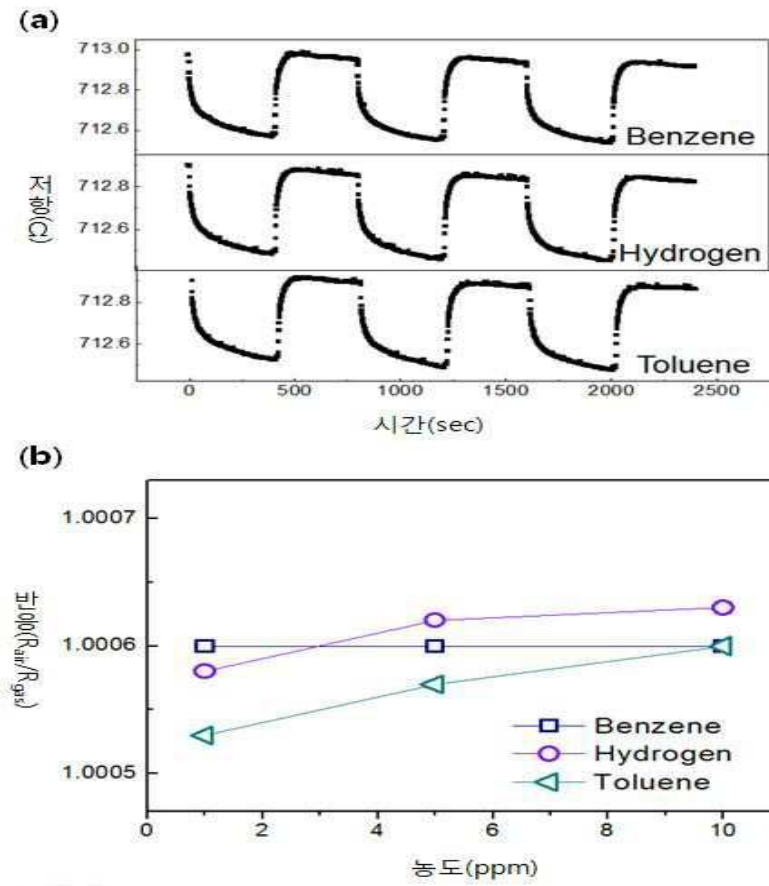
도면6



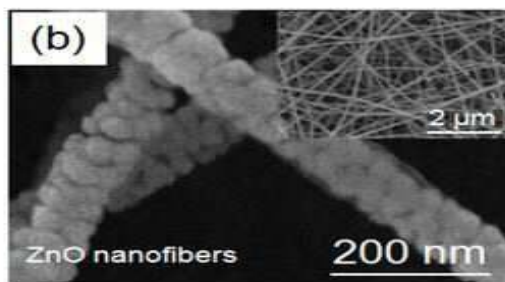
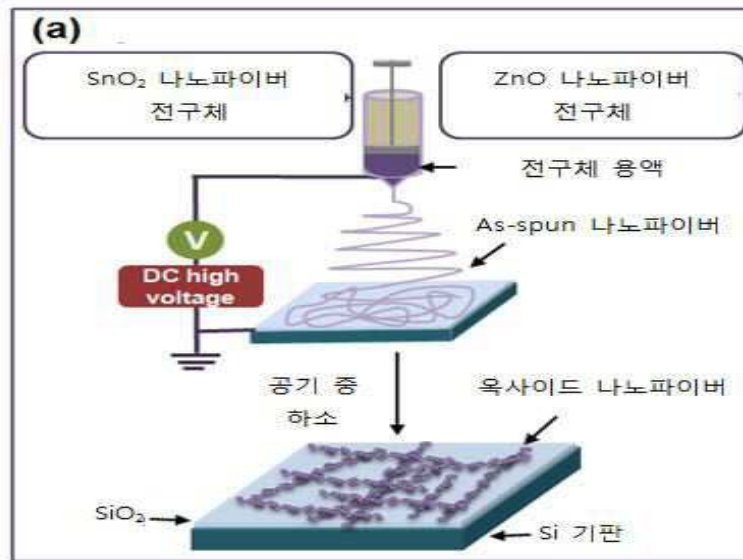
도면7



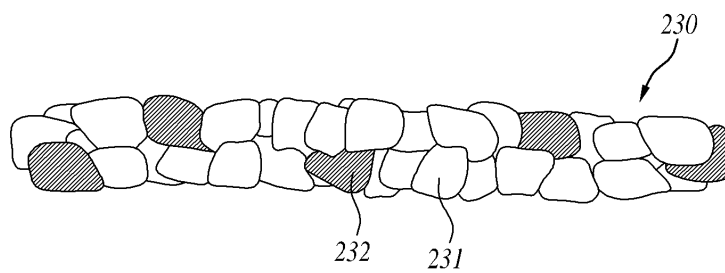
도면8



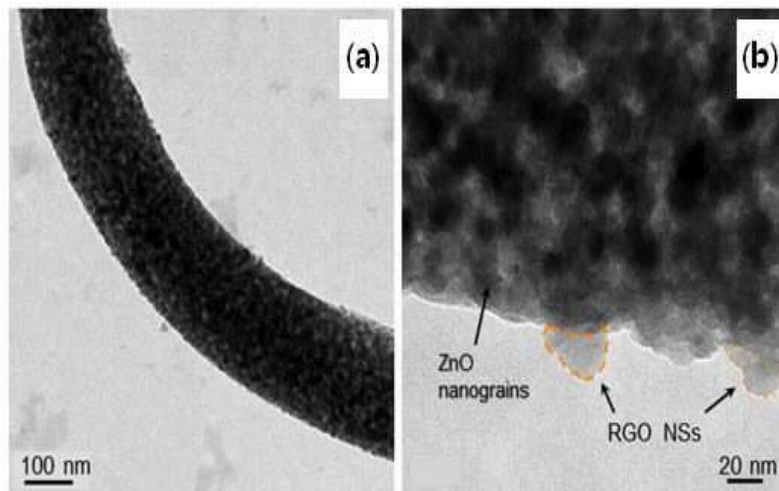
도면9



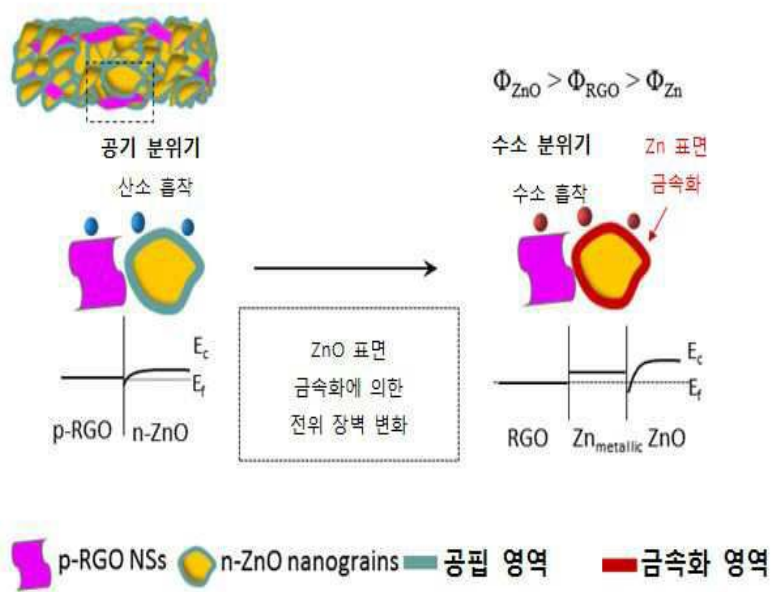
도면10



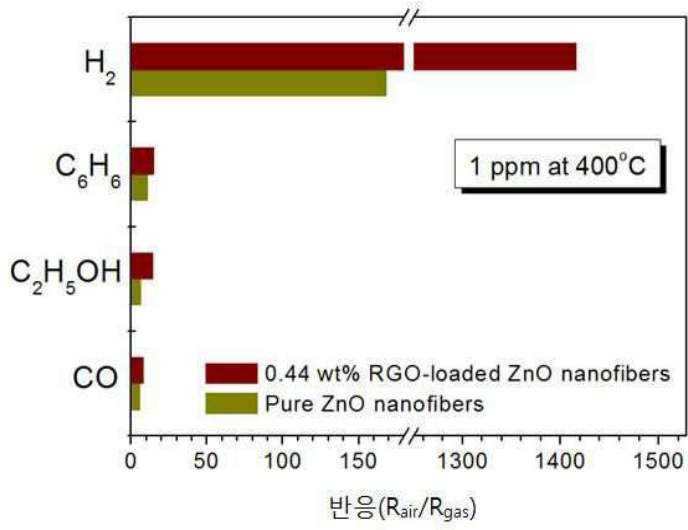
도면11



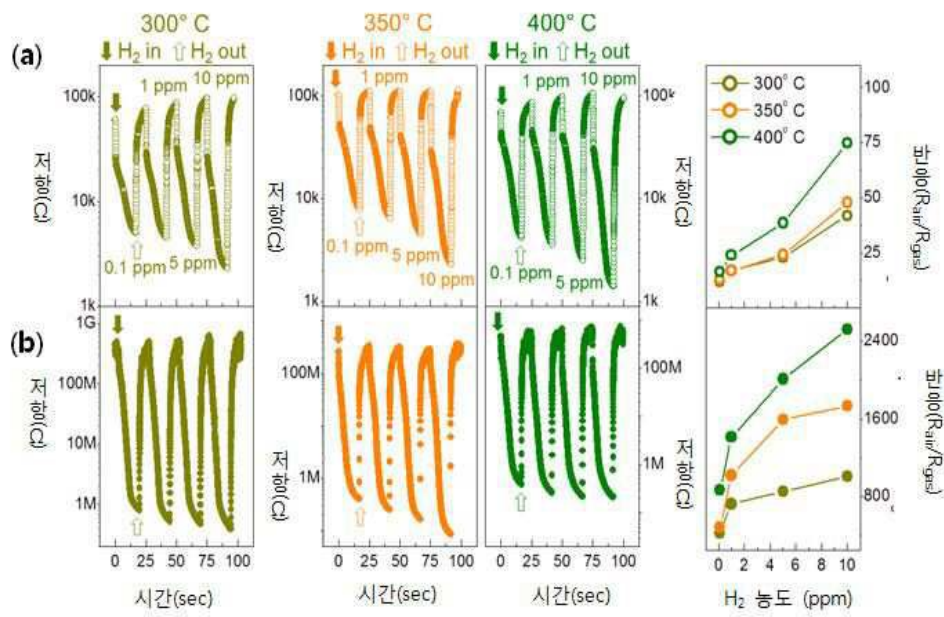
도면12



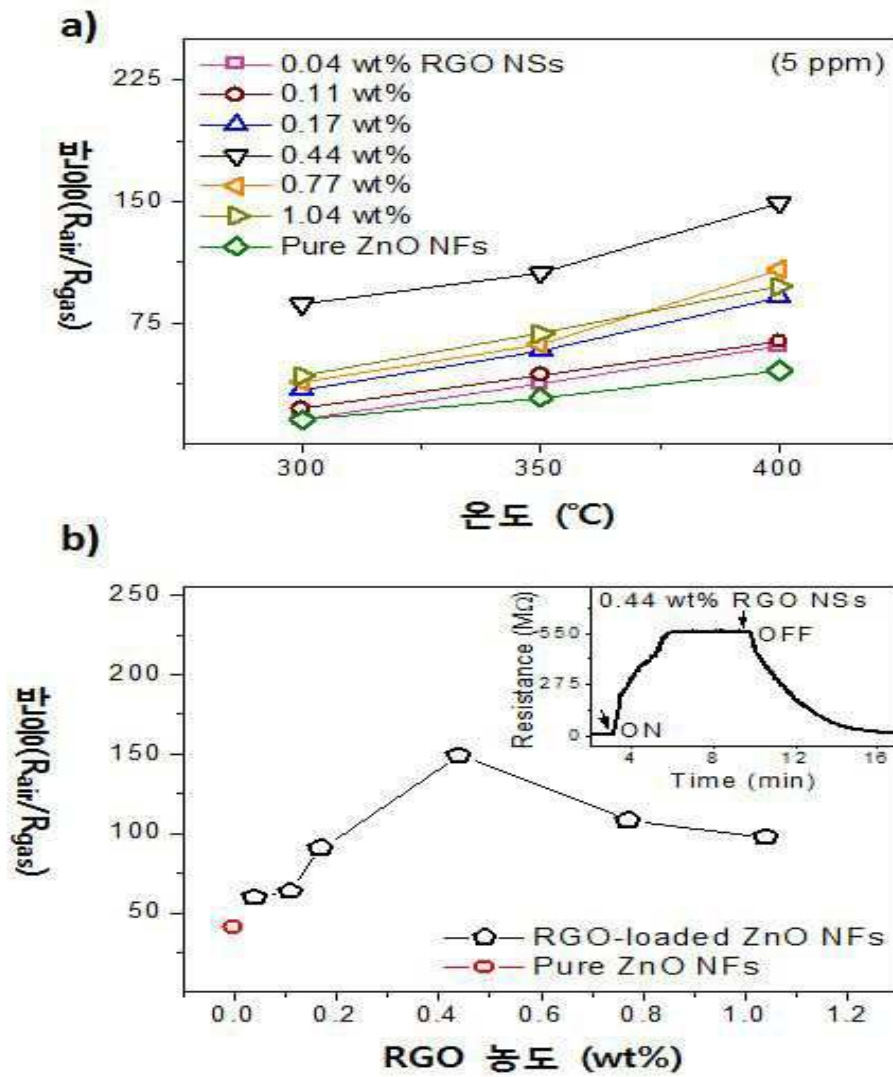
도면13



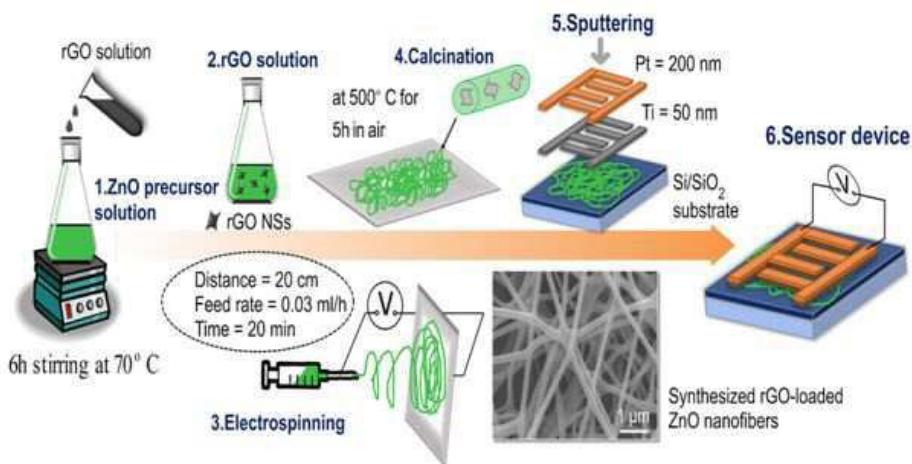
도면14



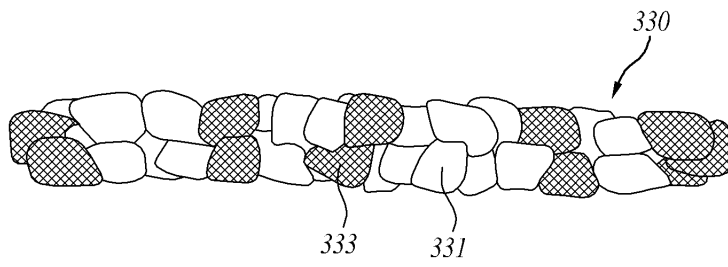
도면15



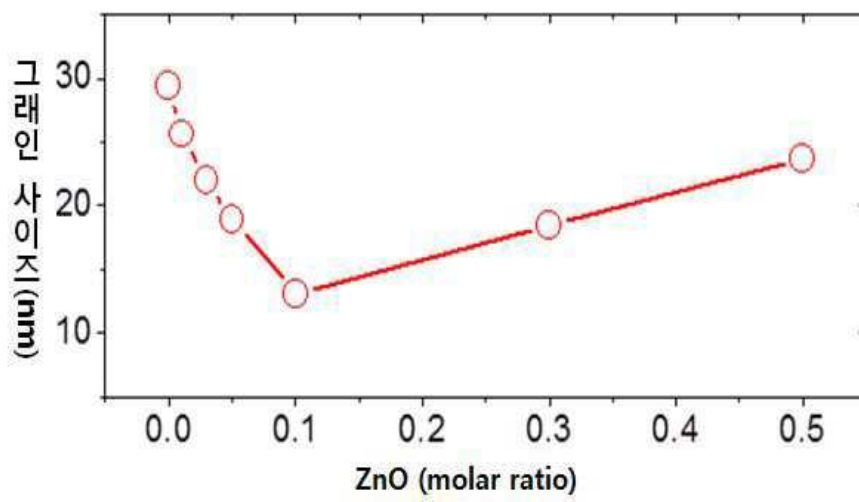
도면16



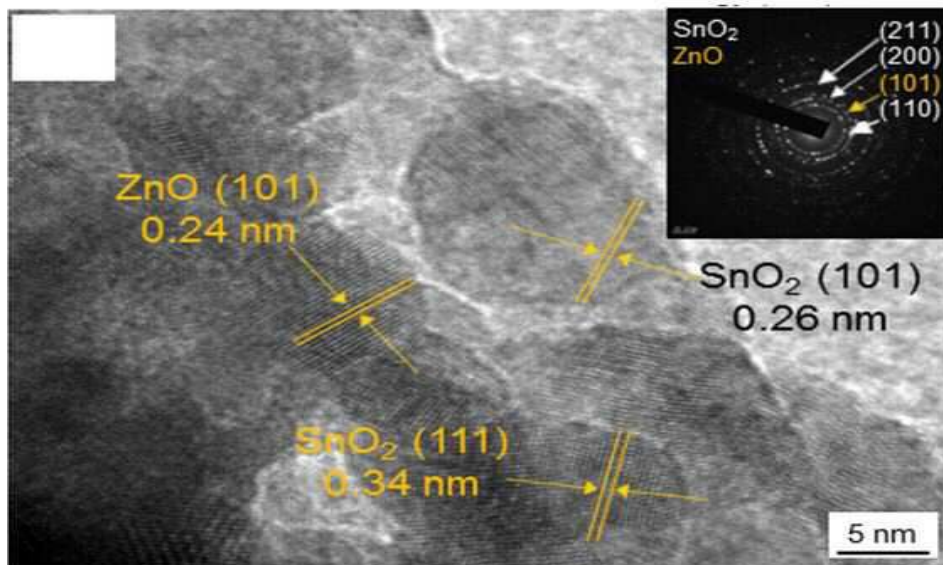
도면17



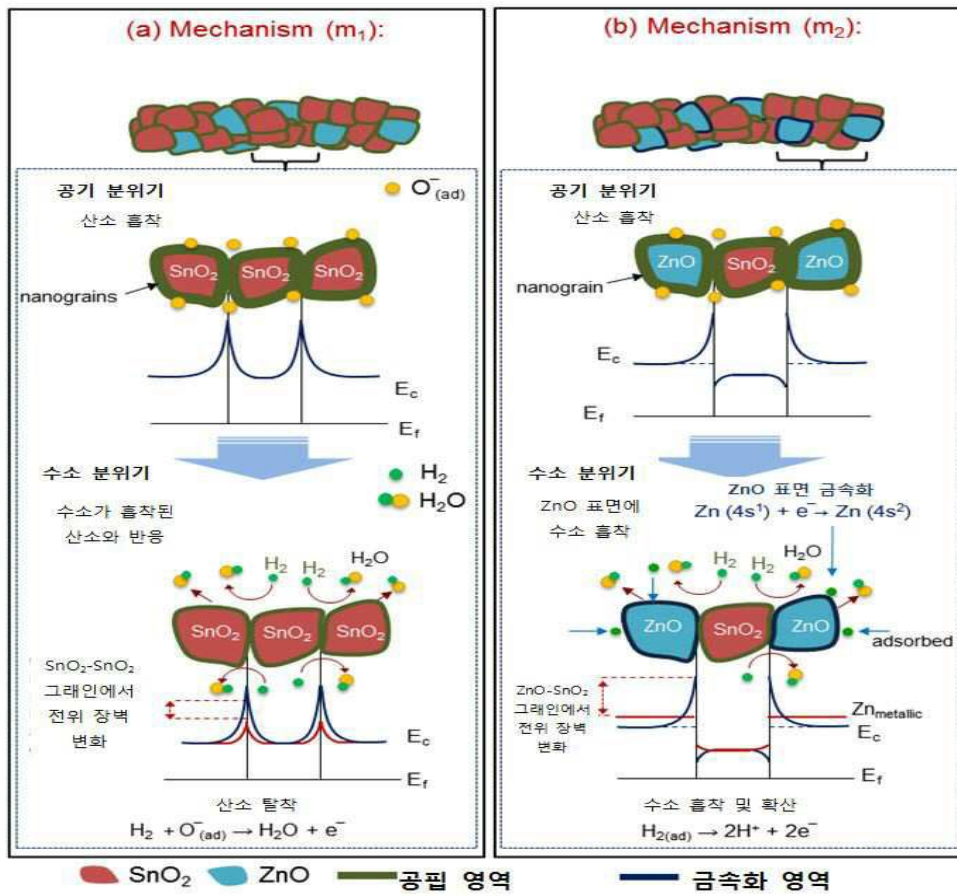
도면18



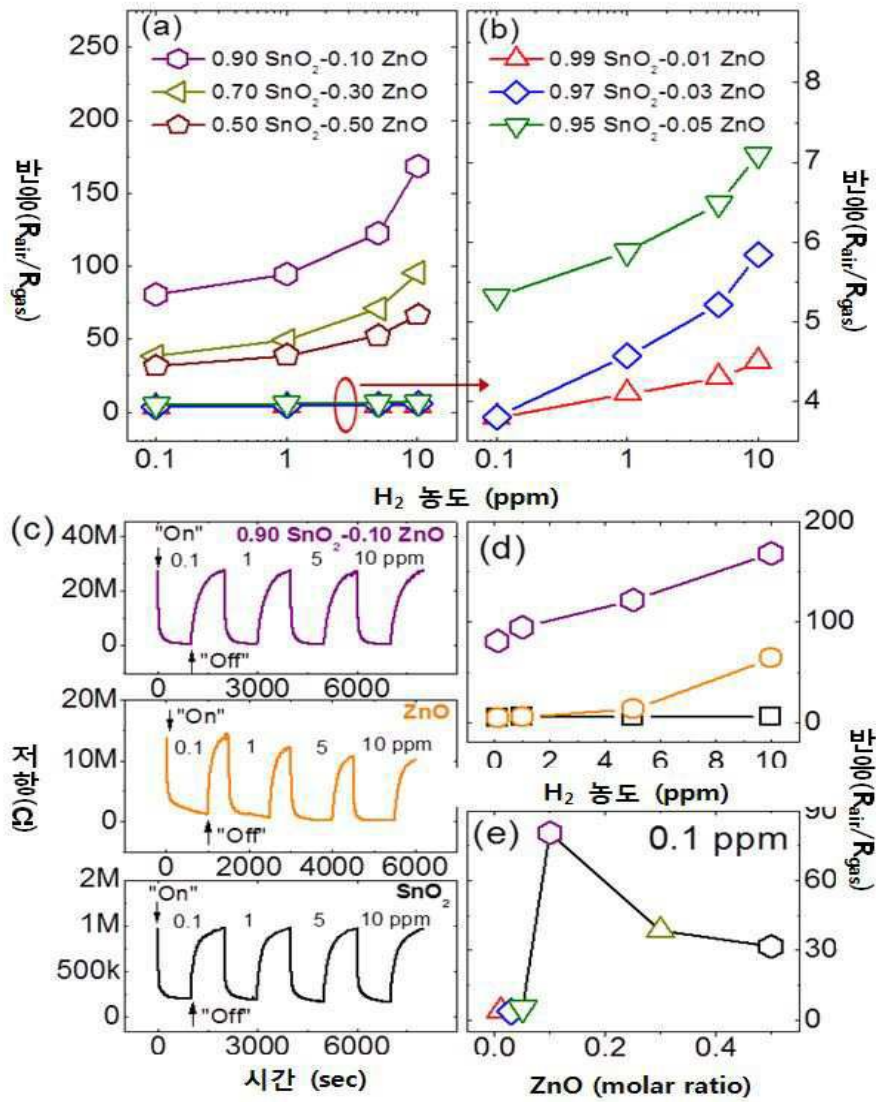
도면19



도면20



도면21



도면22

