



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0001488
(43) 공개일자 2011년01월06일

(51) Int. Cl.

G01N 27/12 (2006.01) H01L 21/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0059041

(22) 출원일자 2009년06월30일

심사청구일자 2009년06월30일

(71) 출원인

계명대학교 산학협력단

대구 달서구 신당동 1000번지

한국이엔에쓰 주식회사

대구광역시 달서구 호림동 3-13

(72) 발명자

김용재

대구광역시 달서구 신당동 1000번지 계명대학교
백은관 261호

민병삼

대구광역시 달서구 신당동 1000번지 계명대학교
백은관 261호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김일환

전체 청구항 수 : 총 5 항

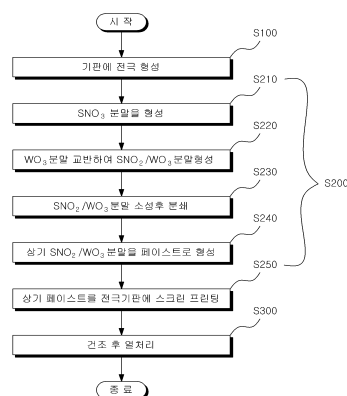
(54) 황화합물 검출용 가스 센서 제조방법

(57) 요약

본 발명은 황화합물 검출용 가스센서의 제조방법에 관한 것으로, 기관의 상면에 전극을 형성하는 단계와; 상기 전극을 커버하며, WO_3 에 SnO_2 를 첨가하여 감지막을 형성하는 단계와; 상기 기관의 하면에 히터를 형성하는 단계를 포함하여 구성한다.

이와 같은 본 발명을 제공하면, 인체에 치명적 영향을 줄 수 있으므로 황화수소가스를 실시간으로 감지하여 이로 부터 유발될 수 있는 사고를 사전에 예방할 수 있는 가스센서 제조방법을 제공하고자 하는 것뿐만 아니라, 휴대용 센서를 개발함으로써 안전한 작업환경을 확보할 수 있는 계기를 마련할 수 있게 된다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

이창섭

대구 달서구 월성동 1261 월성자이 104-1001

이형락

대구 수성구 범어1동 371 궁전맨션 2동 609

특허청구의 범위

청구항 1

기판의 상면에 전극을 형성하는 단계와;

상기 전극을 커버하며, WO_3 에 SnO_2 를 첨가하여 감지막을 형성하는 단계와;

상기 기판의 하면에 히터를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 황화합물 검출용 WO_3 계 가스 센서의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 감지막을 형성하는 단계는 SnO_2 분말을 형성하는 단계;

상기 SnO_2 분말과 WO_3 분말을 혼합하여 SnO_2/WO_3 분말을 형성하는 단계;

상기 SnO_2/WO_3 분말을 소성시킨 후 분쇄하는 단계;

상기 분쇄된 분말을 이용하여 페이스트를 형성하는 단계; 및

상기 페이스트를 상기 전극 부분의 형성된 기판에 스크린 프린팅 하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 황화합물 검출용 WO_3 계 가스 센서의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 WO_3 분말은 졸-겔 법으로 합성하여 얻은 분말을 사용하는 것을 특징으로 하는 황화합물 검출용 WO_3 계 가스 센서의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 분말의 SnO_2 에 대한 WO_3 에 대한 무게비는 1 내지 20%로 하는 것을 특징으로 하는 황화합물 검출용 WO_3 계 가스 센서의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 감지막 형성 단계에서, Pd, In, Ru, Pt 중 어느 하나의 금속 촉매가 더 첨가되는 것을 특징으로 하는 황화합물 검출용 WO_3 계 가스 센서의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가스센서의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 황화합물 가스를 감지할 수 있는 WO₃계 가스센서의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 황화합물 가스는 질소화합물 가스와 함께 대표적인 악취 및 공해 물질로 분류되며, 그 종류도 다양하다. 대표적인 황화합물 가스로는 메틸메르캡탄(methyl mercaptan, CH₃SH), 에틸 메르캡탄(ethyl mercaptan, C₂H₅SH), 황화메틸(methyl sulfide, (CH₃)₂S), 황화에틸(ethyl sulfide, (C₂H₅)₂S), 황화수소(hydrogen sulfide, H₂S) 등이 있다.

[0003] 이러한 황화합물 가스는 쉰 양과 냄새나 마늘 냄새, 계란 냄새 등 특유의 악취를 풍길 뿐 아니라 부식성이 있고 인체에 유해하여 반드시 제어가 필요하다. 특히 황화수소의 경우에는 황이 존재하는 조건에서 박테리아에 의한 분해 작용이 일어나는 곳이면 어디든지 존재하는데, 구강 악취의 주성분이기도 하며, 정유 공장, 식품 공장, 음식물 처리장 등에서 많이 발생된다.

[0004] 황화합물 가스는 1ppm 이하에서 이미 냄새를 느낄 수 있으며, 이에 의해 요구되는 검지 농도가 매우 낮기 때문에 구강 의료적인 측면이나 생활 환경의 측면에서 매우 낮은 농도를 검지하기 위한 가스 센서의 개발이 필요하다. 또한 황화수소는 인체에 미치는 독성 이외에도 철강을 부식시키거나 취성에 의한 파괴를 일으키는 등 산업적으로도 방제가 필요한 대상이다.

[0005] 황화합물계 가스는 공통적으로 황(sulfur, S)을 포함하기 때문에 가스센서에 대해 비슷한 검지 특성을 나타내는 데, 이중 황화수소를 검지하기 위한 센서의 연구를 중심으로 하여 많이 진행되어 있다. 황화수소를 검지하기 위한 센서에는 여러 가지 종류가 알려져 있다. 전기화학적 방법은 가장 대표적인 방법으로 매우 낮은 농도까지 직선적인 감도 출력 분포를 보인다는 장점이 있으나 소자가 매우 고가이므로 경제적으로 불리하다.

[0006] 그리고 황화수소와 같은 황화합물계는 작업환경측정대상 유해인자로 산업현장에서 발생하였을 때 근로자에게 직접적인 영향을 끼치는 물질이다. 황화수소가스에 단기간 또는 장기간 노출될 경우 인체에 치명적 영향을 줄 수 있으므로 황화수소가스를 실시간으로 감지하여 이로부터 유발될 수 있는 사고를 사전에 예방할 필요성이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 상술한 문제를 해결하기 위한 본 발명의 과제는 인체에 치명적 영향을 줄 수 있으므로 황화수소가스를 실시간으로 감지하여 이로부터 유발될 수 있는 사고를 사전에 예방할 수 있는 가스센서 제조방법을 제공하고자 하는 것 뿐만 아니라, 휴대용 센서를 개발함으로써 안전한 작업환경을 확보할 수 있는 계기를 마련하고자 함이다.

[0008] 또한, 기존 분석법과 비교하여 값이 싸고 신속성 및 동시 검출 능력이 더 좋아지고 자동화의 잠재성이 있는 상품의 개발 가능성을 증가시키고자 함이다.

과제 해결수단

[0009] 상술한 문제를 해결하기 위한 본 발명의 특징은 기관의 상면에 전극을 형성하는 단계; 상기 전극을 커버하며, WO₃에 SnO₂를 첨가하여 감지막을 형성하는 단계와; 상기 기관의 하면에 히터를 형성하는 단계를 포함한다.

[0010] 여기서, 상기 감지막을 형성하는 단계는 SnO₂ 분말을 형성하는 단계; 상기 SnO₂ 분말과 WO₃ 분말을 혼합하여 SnO₂/WO₃ 분말을 형성하는 단계; 상기 SnO₂/WO₃ 분말을 소성시킨 후 분쇄하는 단계; 상기 분쇄된 분말을 이용하여 페이스트를 형성하는 단계; 및 상기 페이스트를 상기 전극 부분의 형성된 기관에 스크린 프린팅 하는 단계를

포함하는 것이 바람직하다.

[0011] 또한, 상기 WO_3 분말은 졸-겔 법으로 합성하여 얻은 분말을 사용하는 것이 바람직하고, 상기 분말의 SnO_2 에 대한 WO_3 에 대한 무게비는 1 내지 20%로 하는 것이 바람직하다.

[0012] 더하여, 바람직하게는 상기 감지막 형성 단계에서, Pd, In, Ru, Pt 중 어느 하나의 금속 촉매가 더 첨가되는 것일 수 있다.

효 과

[0013] 이와 같은 본 발명을 제공하면, 인체에 치명적 영향을 줄 수 있으므로 황화수소가스를 실시간으로 감지하여 이로부터 유발될 수 있는 사고를 사전에 예방할 수 있는 가스센서 제조방법을 제공하고자 하는 것뿐만 아니라, 휴대용 센서를 개발함으로써 안전한 작업환경을 확보할 수 있는 계기를 마련할 수 있게 된다.

[0014] 또한, 기존 분석법과 비교하여 값이 싸고 신속성 및 동시 검출 능력이 더 좋아지고 자동화의 잠재성이 있는 상품의 개발 가능성을 증가시키게 된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0015] 이하에서 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한다.

[0016] < 센서물질의 제조 >

[0017] 본 발명에 따른 가스 센서에서, 센서 물질은 금속 산화물 반도체로서, WO_3 을 기본물질로 하고 다른 금속산화물(SnO_2)과 다양한 금속촉매의 혼합비를 달리하여 가스감지용 센서 물질을 제조한다.

[0018] 본 발명에서는 황화수소(H_2S) 가스의 감지물질로서 졸-겔(sol-gel)법으로 합성한 WO_3 를 사용하였다. 도 1은 WO_3 나노분말을 제조하기 위한 개략도이다. 에틸알코올(ethyl alcohol)(aldrich) 0.1L 용액에 WCl_6 0.01mol을 혼합한 후 $70^\circ C$ 에서 36시간 동안 교반하여 완전히 용해시켜 균질한 $W(OC_2H_5)_6$ 졸(sol)을 제조하였다. 이 $W(OC_2H_5)_6$ sol에 NH_4OH 의 수용액을 pH 5 이하에서 적정하여 $W(OH)_6$ 겔(gel) 분말을 석출하였다. 세척은 잔류 Cl^- 이온을 제거하기 위해 NH_3NO_3 수용액과 증류수 및 에탄올을 이용하였다. 그리고 잔류 Cl^- 이온의 존재 유무는 $AgNO_3$ 용액을 사용하여 은거울반응의 유무를 통해 확인하였다. 세척된 침전물은 $100^\circ C$ 에서 12시간 동안 건조하고 소성과정을 거쳐 WO_3 나노 분말을 제조하였다. 또한, 센서 물질의 전기적 특성의 안정화를 위하여 SnO_2 를 다양한 조성비율로 증류수에 혼합한 후 자기교반기로 교반하면서 주 물질인 WO_3 에 첨가하였다.

[0019] 가스센서의 기본적인 조건인 감도와 선택성을 향상시키기 위하여 금속촉매를 함침법으로 첨가하였다. 함침법의 경우 전이금속인 Pd와 Pt, Ru, In을 1~5wt% 무게비가 되도록 칭량한 후 비이커에 넣고 염산 1ml를 첨가하여 금속촉매를 완전히 녹인 후 증류수를 첨가하여 균일 용액을 제조하였다. WO_3 분말이나 SnO_2/WO_3 분말을 첨가하여 금속촉매를 함침시킨 후 자기교반기로 교반하면서 서서히 가열하여 금속촉매가 담지된 WO_3 분말이나 SnO_2/WO_3 분말을 제조하였다. 얻은 물질을 $100^\circ C$ 에서 12시간 건조하고 $500^\circ C$ 에서 2시간 소성시킨 후 분말을 분쇄하여 센서물질을 얻었다.

[0020] <후막 센서의 제작 및 구조>

[0021] 도 2는 본 발명에 따른 황화합물 검출용 WO 계 가스센서 제조방법의 흐름도를 예시한 도면이다. 도 2에 나타낸 바와 같이 본 발명의 가스센서는 알루미늄 기판의 상면에 전극을 형성하는 단계(S100); 상기 전극을 커버하며, WO_3 에 SnO_2 를 첨가하여 감지막을 형성하는 단계(S200)와; 상기 기판의 하면에 히터를 형성하는 단계(S300)를 포함하여 구성한다.

- [0022] 여기서, 상기 감지막을 형성하는 단계(200)는 SnO_2 분말을 형성하는 단계(S210); 상기 SnO_2 분말과 WO_3 분말을 혼합하여 SnO_2/WO_3 분말을 형성하는 단계(S220); 상기 SnO_2/WO_3 분말을 소성시킨 후 분쇄하는 단계(S230); 상기 분쇄된 분말을 이용하여 페이스트를 형성하는 단계(S240); 및 상기 페이스트를 상기 전극 부분의 형성된 기판에 스크린 프린팅 하는 단계(S250)를 포함하여 구성하는 것이 바람직하다.
- [0023] 이처럼, SnO_2/WO_3 분말은 센서소자의 전기적인 안정화 특성의 향상을 위하여 WO_3 를 다양한 조성 비율로 탈 이온수에 혼합한 후 자기 교반기로 교반하면서 주 물질인 SnO_2 에 첨가한다. 이때 WO_3 는 졸-겔 법으로 합성하여 얻은 분말을 사용하고, 무게비는 SnO_2 에 대한 금속산화물의 무게비를 1 내지 20%가 되도록 칭량한다. 이와같이 얻어진 분말은 110℃ 대류 건조기에서 24시간 정도 건조하고 약 600℃에서 2시간 하소 공정을 거친 후 분쇄하여 WO_3 가 첨가된 SnO_2 를 제조하게 된다.
- [0024] 그리고 나서, 분쇄된 SnO_2/WO_3 분말은 다시 페이스트를 형성하여(S240) 전극이 형성된 기판에 스크린 프린팅하여 후막 센서를 제작하게 되는데, 보다 구체적으로 분말 무게의 10wt%가 되도록 바인더인 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol)과 30wt%의 증류수를 첨가하여 적당한 점도를 가진 페이스트(paste)를 전극 부분이 형성된 알루미늄 기판 위에 스크린 프린팅 하고(S250), 상온에서 24시간 정도를 건조하고 대류 건조기에서 약 5℃/10min로 사출시켜서 약 110℃에서 12시간 정도 건조 후 열처리를 600℃에서 1시간 동안 진행하여 최종적인 센서를 제작하게 된다.(S300)
- [0025] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 SnO_2/WO_3 센서(100)를 나타낸 도면으로, 각각 (a), (b), (c), (d)는 상기 센서의 단면, 전면, 배면, 스크린 프린팅 후의 전면을 나타낸다.
- [0026] 상기 센서(100)는, 본 발명에 의한 센서 물질을 이용하여 만들어지는데, 기판(10)으로 알루미늄(Al_2O_3) 기판이 사용될 수 있고, 상기 기판(10)의 상면에는 서로 대향하는 한 쌍의 빗살형(IDT(interdigit)형)의 백금(Pt) 전극(20)을 형성하고, 하면에는 니켈-크롬(Ni-Cr)으로 만들어진 히터(40)가 형성된다. 미부호 50는 절연체이다.
- [0027] 또한, 기판(10)은 상기 알루미늄 이외에 SiO_2 등의 기판이 사용될 수 있으며, 상기 센서(100)에 사용되는 센서 물질은, 상기 한 쌍의 빗살형 전극(20)의 빗살부분을 덮으며 감지막(30)으로 형성할 수 있다. 상기 센서 물질을 후막으로 도포하기 전 기판 위의 오염물질을 제거하기 위해 아세톤을 이용한 세척과정과 300℃에서 열처리 과정을 거쳤다. 위의 과정을 거친 후, 센서 물질 페이스트(paste)를 기판 위에 스크린 인쇄법(screen printing)으로 20 μm 의 두께로 후막을 형성할 수 있다. 이후 형성된 후막 소자는 상온에서 24시간 건조하고 대류 건조기에서 5℃/10min로 승온하여 110℃에서 12시간 건조 후 500℃에서 1시간 동안 열처리한다. 이때, 감지막을 형성하는 방법은 전술한 스크린 인쇄법 이외에 플라즈마 증착을 통한 감지막 형성 등 다양한 감지막 증착 방법이 사용될 수 있다.
- [0028] 도 3은 상기 알루미늄 기판에 비교적 균일하게 후막이 도포된 후의 단면도를 나타낸 SEM 영상이다.
- [0029] 위와 같이 만들어진 SnO_2/WO_3 센서(100)의 특성을 파악하기 위해 도 4와 같은 가스 측정 장치를 구성하였다.
- [0030] 상기 가스센서를 10L(250mm×200mm×200mm) 용량의 용기(chamber)에서 지면으로부터 50mm의 간격을 두고 고정시키고 센서의 작동온도를 200~400℃로 변화시켜가며 감도를 측정하였다. 소자 내부에 있는 전자를 없애기 위해 측정온도와 동일한 온도에서 12시간 동안 안정화 처리를 하였으며, 이 용기 내에 진공 펌프(vacuum pump)를 통해 감지 가스를 주입하고, 팬(fan)을 동작시킨 후 평형농도에 도달될 때 멀티미터(multimeter)로 저항 변화를 측정하였다. 센서의 감도는 공기 중에서의 전기저항값(R_a)에 대한 감지가스 주입 후 전기저항값(R_g)의 비(R_a/R_g)로 정의하였다. 여기서, 본 가스센서는 황화합물에 주 대상이다.
- [0031] 아래의 식은 상기 센서의 감도(Sensitivity, S)로 측정가스가 주입 전인 공기 중의 저항값(R_a)과 감지 가스 주입 후의 저항값(R_g)의 변화율(%)로 계산하였고, 주입 후 10분간의 감도 중 가장 높은 값을 센서의 감도로 계산한다.

수학식 1

$$S(\%) = \frac{Ra - Rg}{Ra} * 100 = \frac{\Delta R}{R} * 100$$

[0032]

[0033] 이와 같이 본 발명에 따른 황화합물 검출용 가스센서의 제조방법을 제공하게 되면, 반도체 가스센서를 이용한 산업현장에서의 위험을 즉각적으로 감지하는 휴대용 센서를 용이하게 제조하여 안전한 작업환경을 확보할 수 있는 계기를 마련할 수 있게 된다.

[0034] 또한, 본 발명에 의해 제조된 가스센서의 경우, 기존의 분석법과 비교하여 값이 싸고 신속성 및 동시 검출 능력이 더 좋아지고 자동화의 잠재성이 있는 상품의 개발 가능성을 높이는 장점이 있다.

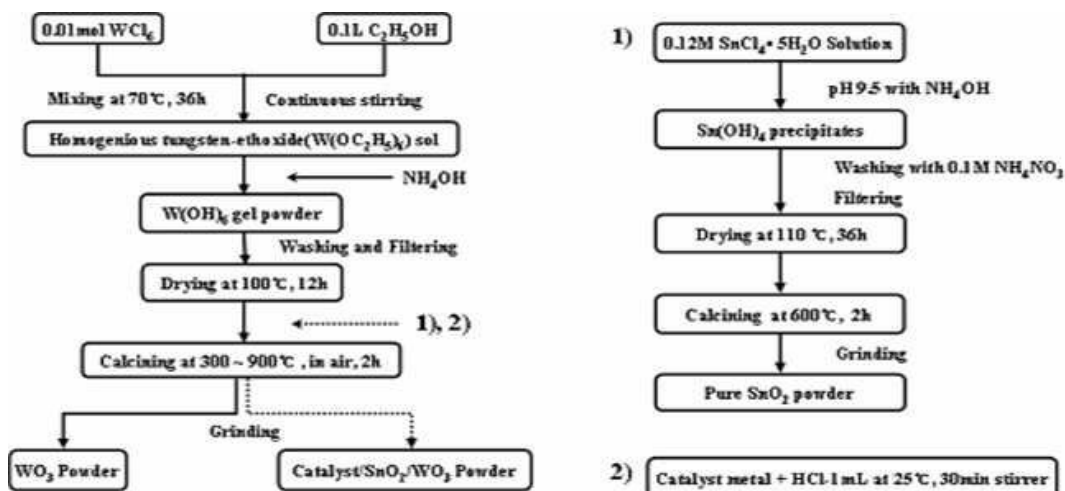
[0035] 이상의 설명에서 본 발명은 특정의 실시 예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

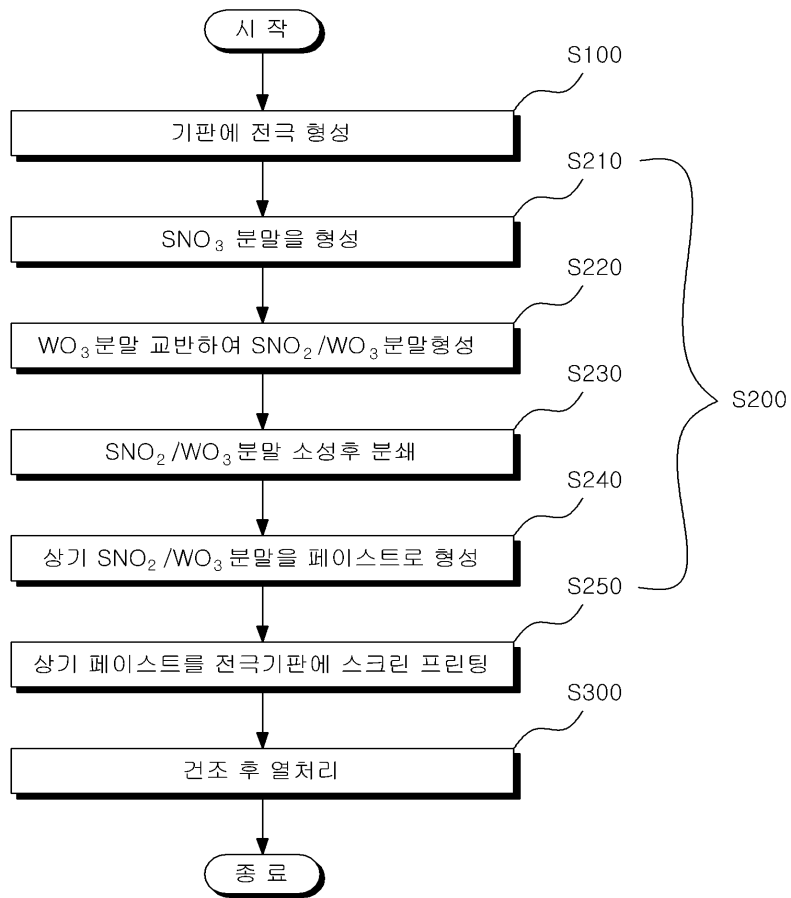
- [0036] 도 1은 본 발명에 따른 가스 센서의 WO₃ 나노분말을 제조하기 위한 과정을 나타낸 흐름도,
- [0037] 도 2는 본 발명에 따른 황화합물 검출용 WO 계 가스센서 제조방법의 흐름도를 예시한 도면,
- [0038] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 SnO₂/WO₃센서(100)를 나타낸 도면으로, 각각 (a), (b), (c), (d)는 상기 센서의 단면, 전면, 배면, 스크린 프린팅 후의 전면을 나타낸 것이며,
- [0039] 도 4는 상기 알루미늄 기판에 비교적 균일하게 후막이 도포된 후의 단면도를 나타낸 SEM 영상의 사진,
- [0040] 도 5는 본 발명에 따라 제조된 가스센서를 이용한 가스 측정 장치의 구성도이다.

도면

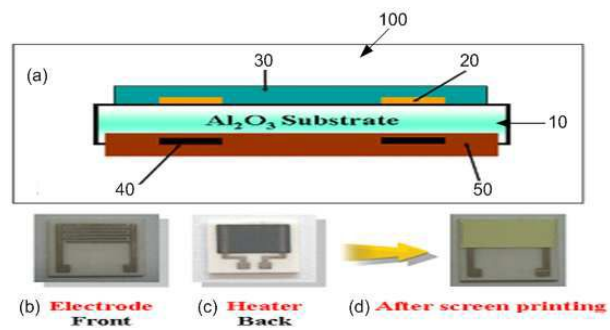
도면1



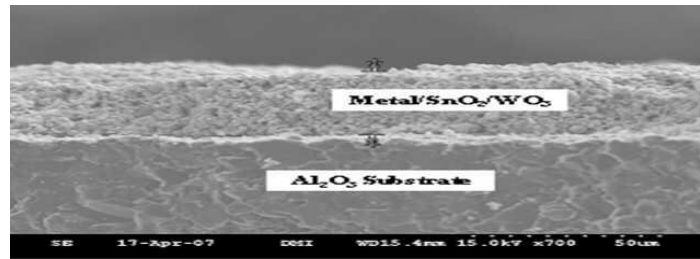
도면2



도면3



도면4



도면5

