



- (51) 국제특허분류:
G01N 27/12 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/002011
- (22) 국제출원일: 2014년 3월 11일 (11.03.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0042633 2013년 4월 18일 (18.04.2013) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 136-713 서울시 성북구 안암로 145 고려대학교, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이종훈 (LEE, Jong-Heun); 135-834 서울시 강남구 영동대로 230 대치우성 1차 아파트 5동 602호, Seoul (KR). 김효중 (KIM, Hyo-Joong); 120-806 서울시 서대문구 가재울로 6길 55 2층, Seoul (KR). 윤지욱 (YOON, Jee-Uk); 136-075 서울시 성북구 인촌로 24길 3-28 4층 406호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 송경근 (SONG, Kyeong-Keun); 137-878 서울시 서초구 서초중앙로 56 블루타워 7층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

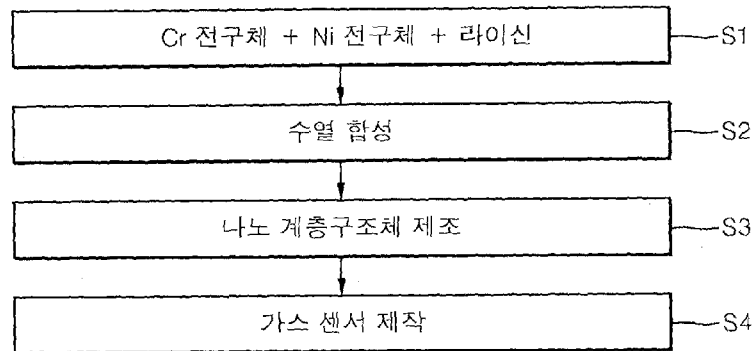
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHYLBENZENE GAS SENSOR USING CHROME-DOPED NICKEL OXIDE NANOSTRUCTURES AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭: 크롬이 도핑된 산화니켈 나노구조체를 이용한 메틸벤젠 가스 센서 및 그 제조 방법



S1 ... Cr precursor + Ni precursor + lysine
S2 ... Hydrothermal synthesis
S3 ... Producing a nano-hierarchical structure
S4 ... Producing a gas sensor

(57) Abstract: Provided is a gas sensor comprising a gas-sensitive layer consisting of nickel oxide (NiO) doped with chrome (Cr) so as to selectively detect methylbenzene gas. The gas sensor, according to the present invention, has a gas-sensitive layer consisting of Cr-doped NiO. The gas sensor exhibits superior selectivity for methylbenzene gas when compared to other gases. The gas sensor can be easily and mass produced according to the production method of the present invention and is not affected by the microstructures of the material forming the gas-sensitive layer. The present invention relates to a gas sensor exhibits a negligible sensitivity of benzene, formaldehyde, and alcohol and exhibits significantly high selectivity and sensitivity of methylbenzene gas such as xylene and toluene when the NiO sensor material with a hierarchical structure favorable to gas dispersion and response is doped with Cr.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



메틸벤젠 가스의 선택적 감응이 가능하도록 크롬(Cr)이 도핑된 산화니켈(NiO)로 이루어진 가스 감응층을 포함하는 가스 센서 및 그 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 가스 센서는 가스 감응층이 크롬이 도핑된 산화니켈로 이루어진다. 이러한 가스 센서는 여타 가스에 비해 메틸벤젠 가스에 대한 선택성이 매우 우수하다. 이러한 가스 센서는 본 발명 제조 방법에 따라 다량으로 쉽게 제조할 수 있으며 가스 감응층을 구성하는 물질의 미세구조에 영향을 받지 않는다. 본 발명에서는 가스 확산 및 반응에 유리한 계층 구조의 산화니켈 감응 물질에 크롬을 도핑할 경우, 벤젠, 포름알데히드, 알콜 등에 대한 감도가 무시할 수 있을 만큼 작으면서도, 자일렌, 톨루엔 등의 메틸벤젠 가스에 대해 매우 높은 선택성과 감도를 나타내는 가스 센서가 가능함을 제안한다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

크롬이 도핑된 산화니켈 나노구조체를 이용한 메틸벤젠 가스 센서 및 그 제조 방법

【기술분야】

본 발명은 산화물 반도체형 가스 센서 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 특정 피검 가스의 검지에 특화된 새로운 조성의 가스 센서 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

【배경기술】

산화물 반도체형 가스 센서는 소형 집적화가 가능하고 염가이며 감도(sensitivity)가 높고 응답이 빠르면서도 간단한 회로를 이용하여 전기 신호로서 가스 농도를 알아낼 수 있는 다양한 이점이 있어, 폭발성 가스 검출, 자동차용 배기 가스, 운전자의 음주 측정, 산업용 가스 감지 등의 각종 응용 분야에서 널리 사용되고 있다. 최근 산업의 첨단화 및 인체 건강, 환경 오염에 대한 관심이 깊어짐에 따라 실내·외 환경 가스의 보다 정밀한 검지, 질병 자가진단용 가스 센서, 모바일 기기에 탑재 가능한 고기능의 인공후각센서에 사용 가능한 가스 센서 등이 요구되고 있다.

감지가 필요한 가스 중에서도 휘발성 유기화합물은 인체에 유해한 것으로 알려져 있으며, 가구, 용매, 페인트 등 다양한 부분에서 방출되고 있으므로, 실내 환경에서 유해한 휘발성 유기화합물의 농도를 검출하는 것은 매우 중요하다. 실내·외 환경에서 인체에 유해한 대표적인 물질로는 벤젠, 자일렌, 톨루엔, 포름알데히드, 알콜 등의 휘발성 유기화합물이 있다. 특히 벤젠, 자일렌, 톨루엔은 방향족 탄화수소로서 유사한 분자 구조를 가지고 있다. 그러나, 벤젠은 백혈병 등을 유발시킬 수 있는 발암 물질로 알려져 있는 반면, 자일렌, 톨루엔은 안질환, 편두통과 같은 호흡기 계통 및 신경계 계통의 다양한 질환을 유발할 수 있다고 보고되고 있는 등, 인체에 미치는 영향은 서로 매우 다르다.

대부분의 산화물 반도체형 가스 센서는 상기 5종의 휘발성 유기화합물에 유사한 감도를 보인다. 그러나, 상기 5종의 휘발성 유기화합물은 인체에 미치는 영향이 위와 같이 서로 크게 다르므로, 개별적으로 선택성있는 감응이 요구된다. 이와 같은 방향족 탄화수소를 구별하지 못하고 단순히 방향족 탄화수소의 총량을 감응할 경우, 개별 오염원에 대한 대응 방법, 해결 방안을 적절히 결정할 수 없는 문제가 발생하기 때문이다. 또한, 실내에서는 요리, 음주 등의 환경에 의해 알콜 가스가

빈번히 발생하고 포름알데히드의 농도도 크게 나타나므로, 실내 환경 오염을 검지하는 가스 센서는 알콜 및 포름알데히드에 대한 감도가 낮아야 한다. 그러나, 현재까지 대부분의 산화물 반도체형 가스 센서는 알콜에 대한 감도가 매우 높다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명이 해결하고자 하는 과제는 휘발성 유기화합물 중에서도 인체에 미치는 영향이 서로 유사한 자일렌, 톨루엔을 포함하는 메틸벤젠 가스를 선택적으로 그리고 고감도로 감응하는 개량된 성능의 산화물 반도체형 가스 센서를 제공하는 것이다.

본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 위와 같은 산화물 반도체형 가스 센서를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

【기술적 해결방법】

상기 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 가스 센서는, 가스 감응층이 크롬(Cr)이 도핑된 산화니켈(NiO)로 이루어진 메틸벤젠 가스 감지용 가스 센서이다.

상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 가스 센서 제조 방법에서는, 크롬이 도핑된 산화니켈 나노구조체를 형성한 다음 이것을 이용해 가스 감응층을 형성한다.

【유리한 효과】

본 발명에 따르면, 크롬이 도핑된 산화니켈을 이용해 가스 센서를 제조한다. 크롬의 도핑은 정공(hole) 농도를 조절함으로써 초고감도를 구현하게 하며 촉매 기능을 통해 산화니켈의 표면을 기능화함으로써 인체에 미치는 영향이 유사한 자일렌, 톨루엔 등의 유해 환경 가스인 메틸벤젠 가스를 고선택성으로 검지할 수 있게 한다.

본 발명에 따른 가스 센서는 크롬이 도핑된 산화니켈 나노구조체와 같이 표면 개질 나노구조체를 이용하는 가스 센서로서, 첨가된 크롬으로 인해 특정 피검 가스인 메틸벤젠 가스와의 반응을 증가시킨다. 특히 본 발명의 가스 센서는 벤젠에 대한 가스 감도가 매우 낮아 메틸벤젠 계통의 유해 환경 가스만을 선택적으로 검출하여 이에 대한 적절한 대응을 할 수 있게 하는 장점을 가진다.

또한, 본 발명에 따른 가스 센서는 알콜에 대한 감도가 낮아, 실내에서 요리, 음주 등의 환경에 의해 발생하는 알콜 가스를 감지하지 않고 자일렌, 톨루엔을 선택적으로 감응하는 데 유리하다. 뿐만 아니라, 실내에서 보통 높은 농도로 감지되는 포름알데히드에 대한 감도도 매우 낮으므로 자일렌, 톨루엔을 선택적으로 감

응하는 데 매우 유리하다.

본 발명에 따른 가스 센서는 원료 물질인 크롬이 도핑된 산화니켈 나노구조체의 합성이 손쉬울 뿐 아니라 한 번에 다량의 원료 물질 합성이 가능하다. 본 발명에 따른 가스 센서 제조 방법에서는 크롬을 첨가하는 다양한 방법과 산화니켈의 다양한 구조에서 동일한 감응 특성을 나타냄을 보여준다. 이를 토대로 메틸벤젠 가스 센서를 제작할 경우 선택성면에서 기존 가스 센서 대비 매우 우수한 결과를 얻을 수 있다.

이와 같이 본 발명에 따르면, 크롬이 도핑된 산화니켈 나노구조체를 이용하여 감도의 증가폭이 매우 크고, 외부 습도에 대한 안정성이 우수한 p-형 산화물 반도체형 가스 센서를 제공할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1과 도 2는 본 발명에 따른 가스 센서의 개략적인 단면도들이다.

도 3은 본 발명 실시예에 따른 가스 센서 제조 방법의 순서도이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에서 제조한 나노구조체의 SEM 사진들이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에서 제조한 가스 센서의 기저저항 (air resistance)을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에서 제조한 가스 센서에 대하여 온도에 따른 에탄올 가스 대비 자일렌 가스 선택성($S_{\text{xyelene}}/S_{\text{ethanol}}$) 변화를 보여주는 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에서 제조한 가스 센서에서 다양한 가스에 대한 가스 감도를 평가한 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에서 제조한 가스 센서에서 자일렌 가스 및 에탄올 가스 감응 특성을 나타낸 것이다.

도 9는 에탄올이나 벤젠에 비해 자일렌 가스를 선택적 감지하는 본 발명을 기존 연구들과 비교한 결과이다.

도 10은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에서 제조한 가스 센서에서 에탄올, 자일렌, 벤젠, CO 및 H₂ 가스 감응 특성을 나타낸 것이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

본 발명에 따른 가스 센서에 있어서, 상기 크롬이 도핑된 산화니켈은 판상의 일차 입자가 모여 구형의 입자를 이룬 계층 구조일 수 있다. 상기 크롬의 첨가량은 0.2 ~ 2 at%일 수 있다.

본 발명에 따른 가스 센서 제조 방법에 있어서, 상기 크롬이 도핑된 산화니켈 나노구조체를 형성하는 단계는 무수에탄올과 탈이온수가 혼합된 용매에 니켈 전구체와 크롬 전구체를 혼합하여 원료 용액을 준비하는 단계; 상기 원료 용액을 가열하여 수열합성 반응을 진행하는 단계; 및 상기 수열합성 반응이 완료된 원료 용액을 원심분리를 통해 세척한 뒤 건조시키는 단계를 포함할 수 있다. 이 때, 상기 원료 용액에 라이신을 더 첨가할 수도 있다.

【발명의 실시를 위한 형태】

이하, 첨부 도면들을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명의 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소의 형상 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장되어진 것이다.

본 발명에 따른 가스 센서는 크롬이 도핑된 산화니켈로 이루어진 가스 감응층을 포함하는 가스 센서이다. 본 발명 이전에, 크롬이 도핑된 산화니켈이 유독 메틸벤젠 가스에 대해서만 높은 선택성을 가졌다는 것은 알려지지 않았으며 이것은 본 발명에서 처음으로 밝혀낸 용도 및 효과이다.

도 1과 도 2는 본 발명에 따라 가스 감응층이 크롬이 도핑된 산화니켈로 이루어진 가스 센서의 개략적인 단면도들이다. 그러나 본 발명에 따른 가스 센서의 구조는 여기 제시된 것에 한정되지 않으며 크롬이 도핑된 산화니켈로 이루어진 가스 감응층을 구비한 가스 센서라면 어떠한 구조이든 본 발명에 해당한다.

도 1에 도시한 가스 센서는 가스 감응층(120) 하면과 상면에 각각 전극(110, 130)이 구비된 구조이다. 도 2에 도시한 가스 센서는 기판(140) 하면에 마이크로히터(150)가 형성되고 기판(140) 상면에는 두 개의 전극(160, 165)이 형성되어 있으며 그 위로 가스 감응층(170)이 구비된 구조이다. 도 1 및 도 2 가스 센서에서의 가스 감응층(120, 170)은 모두 크롬이 도핑된 산화니켈로 이루어지며, 필요에 따라 크롬의 양은 조절될 수 있다.

본 발명에서는 산화니켈의 크롬에 대한 높은 고용도를 이용하여 크롬을 산화니켈 격자 내부로 치환시켜 정공 농도를 조절함으로써 전자 민감화(electronic sensitization) 효과를 통해 가스 감응 특성을 향상시킨다. 이와 동시에 크롬이 가지고 있는 고유의 산화 촉매 특성을 이용하여 메틸기가 포함된 탄화수소 가스, 다시 말해 메틸벤젠 가스, 예컨대 자일렌이나 톨루엔에 대한 선택적 감응을 가능하게

한다. 실험 결과, 산화니켈 대비 크롬의 첨가량은 0.2 ~ 2 at%가 적당하다. 크롬의 첨가량이 0.2 at% 이하일 경우와 크롬의 첨가량이 2 at% 이상이 될 경우에는 메틸벤젠 가스에 대한 감도가 저하되는 문제를 나타낸다. 크롬 첨가량이 0.2 at% 이하일 때는 센서의 저항 변화가 작아 전자 민감화 기구에 의한 감도 변화가 작고, 크롬이 2 at% 이상 첨가될 경우 2차상이 형성되어 감도의 증가 효과가 작아지기 때문이다.

본 발명에 따라 크롬이 도핑된 산화니켈로 이루어진 가스 감응층(120, 170)이 구비된 가스 센서는 p-형 산화물 반도체형 가스 센서이다. p-형 산화물 반도체의 표면에 음으로 대전된 산소가 흡착하면, 표면 부근의 정공이 모여 있는 정공과잉층(hole accumulation layer)이 생성된다. p-형 산화물 반도체가 환원성 가스에 노출되면, 환원성 가스가 음으로 대전된 산소와 반응하여 전자를 주입하게 되므로, 전자-정공의 재결합에 의해 정공의 농도가 줄어들고, 정공축적층의 두께가 감소하게 되므로 센서의 저항이 증가하게 된다. 반대로 p-형 산화물 반도체가 산화성 가스에 노출될 경우에는 정공축적층의 두께가 증가하게 되어 센서의 저항이 감소하게 된다. 이와 같이 가스의 표면 흡착에 의한 전도도 변화라는 가스 감응 기구에 의해 본 발명에 따른 가스 센서가 작동하게 된다.

현재까지 보고된 n-형 산화물 반도체(SnO_2 , In_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO 등)를 이용한 가스 센서는 가스감응성이 우수하지만 여러 가지 가스에 동시에 높은 감응성을 보여 선택성이 떨어지고, 기저저항이 수~수십 M Ω 로 높아 대기 중 습도에 민감하게 반응하여 기저저항이 큰 폭으로 변하므로 안정성이 떨어지는 문제점을 나타낸다. 반면에 p-형 산화물 반도체는 기저저항이 수~수십 K Ω 으로 낮으므로 센서의 장기동작시 공기 중 센서의 저항변화가 적어 장기안정성이 우수한 장점을 보이지만 가스감응성이 n-형 산화물 반도체에 비해 상대적으로 낮아 저농도의 가스 감지가 어려운 단점을 가지고 있다. 본 발명에 따른 가스 센서는 센서의 저항 변화가 작으면서도 감도가 매우 큰 p-형 산화물 가스 센서이므로 고감도의 신뢰도가 높은 가스 센서 개발을 이룰 수 있다.

본 발명에서는 다양한 구조의 산화니켈 감응 물질에 크롬을 도핑할 경우, n-형 산화물 반도체형 가스 센서에 비해 높은 안정성을 가짐과 동시에 메틸벤젠 가스에 대한 감도를 구조에 관계없이 기존에 비해 수 배 이상 높일 수 있다. 또한, 메틸벤젠 가스에 대한 우수한 선택성도 얻을 수 있음을 보여준다. 본 발명에 따르면, 다양한 구조의 p-형 산화물 반도체 산화니켈에 크롬을 첨가하여, 크롬을 산화니켈의 격자 안으로 치환시킴으로써 산화니켈 산화물 반도체형 가스 센서의 메틸벤젠

가스 감응성을 획기적으로 향상시킬 수 있다. 이와 동시에 메틸벤젠 가스에만 반응하는 높은 선택성도 얻을 수 있다. 제작된 고감도 p-형 산화물 반도체형 가스 센서는 뛰어난 장기안정성 및 선택성의 장점으로 인해 가스 센서의 상용화에 기여할 수 있다고 판단된다.

후술하는 실시예에서 보는 바와 같이, 가스 감응층(120, 170)을 구성하는 크롬이 도핑된 산화니켈은 수열합성을 통해서 단일공정으로 제조된 계층 구조의 나노분말일 수 있다. 여기서 계층 구조는 판상의 일차 입자가 모여 구형의 입자를 이룬 것을 의미한다. 이러한 계층 구조는 표면적이 커서 가스 확산에 유리한 구조이다.

그러나 크롬 첨가에 의한 메틸벤젠 가스에 대한 선택적 감응성 향상은 산화니켈의 특정 구조에 국한되지 않고 모든 산화니켈 감응 물질에서 동일하게 나타나므로 본 발명이 더욱 의미가 있다. 본 발명은 예를 들어 상용화된 산화니켈 분말에 크롬을 도핑하는 것과 같이 다양한 조성 및 구조를 포함한다. 또한 분말을 나노화할수록 가스 확산에 유리하므로 본 발명에서 가스 감응 물질로 이용하는 크롬이 도핑된 산화니켈은 나노구조체임이 바람직하다. 이하에서 설명하는 제조 방법에서는, 크롬이 도핑된 산화니켈 계층 구조의 나노분말과 같은 나노구조체를 합성하고 이를 이용해 가스 센서를 제조한다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서 제조 방법의 순서도이다.

먼저 무수에탄올과 탈이온수가 혼합된 용매에 니켈 전구체와 라이신을 첨가하여 교반한 후, 이 용액에 크롬 전구체를 더 첨가하여 교반하여 원료 용액을 준비한다(단계 S1). 라이신을 첨가하는 이유는 양으로 대전되는 아민그룹과 음으로 대전되는 카르복실그룹을 이용하여 자기조립 반응으로 가스 확산이 용이하고 비표면적이 큰 가스 감응에 유리한 나노 구조를 형성하는 데 있다.

다음, 원료 용액을 가열하여 수열합성 반응을 진행한다(단계 S2). 예컨대 180 ℃에서 4 시간동안 진행한다.

이러한 단계 S2에 의해 반응이 완료된 원료 용액은 원심분리를 통해 세척한 뒤 건조시킴으로써 계층 구조의 나노분말을 제조할 수 있다(단계 S3). 필요에 따라 이 분말은 예컨대 500 ~ 600℃에서 1 ~ 2 시간 열처리한다. 이와 같은 열처리 등의 단계는 반드시 수행하여야 하는 것은 아니지만, 이 단계를 수행함으로써 잔존 유기물을 제거하고 분말 자체에 강도를 부여하는 효과가 있으므로 수행하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

다음으로, 이러한 크롬 도핑된 산화니켈 분말을 이용하여 가스 감응층을 형성함으로써 도 1 또는 도 2에 도시한 것과 같은 구조로 가스 센서를 제작한다(단계

S4). 가스 센서 제작은 다음과 같은 단계로 이루어질 수 있다.

먼저 단계 S3에서 얻은 크롬 도핑된 산화니켈 분말을 적절한 용매 또는 바인더 등에 분산시켜 준비하여 적절한 기체, 예컨대 도 2에 도시한 바와 같은 기판(140)(마이크로히터(150)가 하면에 형성되고 두 전극(160, 165)이 상면에 형성됨) 위에 도포한다. 여기서 도포란 프린팅(printing), 브러싱(brushing), 블레이드 코팅(blade coating), 디스펜싱(dispensing), 마이크로 피펫 적하(dropping) 등 각종의 방법을 포함하는 의미로 사용되었다. 다음, 그로부터 용매를 제거하여 가스 감응층을 형성하게 된다. 용매의 제거를 돕기 위해 필요하다면 가열, 즉 열처리가 수반될 수 있다.

이와 같은 제조 방법 이외에도, 상용의 산화니켈 분말 혹은 나노크기의 분말에 크롬 도핑을 위한 크롬 전구체 용액을 적용한 후 적절한 열처리 등의 과정을 거쳐 형성한 크롬 도핑된 산화니켈 분말을 이용하여 가스 센서를 제작할 수도 있다.

<실시예 1>

45 ml의 무수에탄올(anhydrous ethanol)과 5 ml의 탈이온수가 혼합된 용매에 0.010 mol의 Nickel(II) acetate tetrahydrate($\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.998 % trace metals basis, Sigma-aldrich Co.)와 0.010 mol의 L(+)-Lysine($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$, 98%, Sigma-Aldrich Co.)을 첨가하여 5분간 교반하였다. 이 용액에 Chromium(III) acetylacetonate($\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3)_3$, 99.99 % trace metals basis, Sigma-Aldrich Co.)을 Cr/Ni의 비가 0.5(실시예 1-1), 1(실시예 1-2), 2(실시예 1-3) at%가 되도록 각각 계산하여 첨가한 뒤 10분간 교반하고 180℃에서 4 시간동안 수열합성 반응을 진행시켰다. 반응이 완료된 후 원심분리를 통해 5회 세척한 뒤 24 시간동안 건조시켜서 전구체를 합성하였다. 이렇게 얻어진 나노 계층 구조 미분말을 600℃에서 2 시간동안 열처리하여 크롬이 도핑된 산화니켈 나노 계층 구조를 얻었다. 열처리된 미분말을 유기바인더와 혼합하여 Au 전극이 형성되어 있는 알루미늄 기판에 스크린 인쇄하고, 100℃에서 5 시간 건조한 다음, 500℃에서 1 시간 열처리하여 도 1과 같은 가스 센서를 제조했다. 제조한 센서를 400℃의 퀴츠튜브 고온 전기로(내경 30 mm)에 위치시키고 순수한 공기 또는 공기+혼합가스를 번갈아 가며 주입하면서 저항의 변화를 측정했다. 가스는 미리 혼합시킨 후 4-웨이(way) 밸브를 이용하여 농도를 급격히 변화시켰다. 총 유량은 500 SCCM으로 고정하여 가스농도 변화시, 온도 차이가 나지 않도록 했다.

<실시예 2>

상용 파우더인 Nickel oxide(NiO, trace metals basis, Sigma-aldrich Co.) 미분말을 600℃에서 2 시간동안 열처리하여 산화니켈 나노분말을 얻었다. 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1과 동일하다.

<비교예 1>

실시예 1과 동일하게 진행하되 Chromium(III) acetylacetonate를 생략함으로써 순수한 계층 구조의 산화니켈 나노분말을 얻었고, 이를 이용해 가스 센서를 제작한 후 가스 감응을 측정하였다.

<비교예 2>

실시예 1과 동일하게 진행하되 Chromium(III) acetylacetonate 대신에 Rhodium(III) Chloride hydrate ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.9\%$ trace metals basis, Sigma-Aldrich Co.)을 Rh/Ni의 비가 0.5 at%가 되도록 계산하여 첨가함으로써 로듐(Rh)이 도핑된 계층 구조의 산화니켈 나노분말을 얻었다. 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1과 동일하다.

<비교예 3>

실시예 1과 동일하게 진행하되 Chromium(III) acetylacetonate 대신에 Antimony(Sb, 99.5 % trace metals basis, Sigma-Aldrich Co.)을 Sb/Ni의 비가 0.5 at%가 되도록 계산하여 첨가함으로써 안티모니(Sb)가 도핑된 계층 구조의 산화니켈 나노분말을 얻었다. 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1과 동일하다.

<비교예 4>

상용 파우더인 Nickel oxide(NiO, trace metals basis, Sigma-aldrich Co.) 미분말 1 g을 Ni 대비 Cr의 함량이 1 at%인 수용액에 첨가하여 용매가 전부 휘발될 때까지 100℃에서 교반한 후 600℃에서 2 시간동안 열처리하여 크롬이 도핑된 산화니켈 나노입자를 얻었다. 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1과 동일하다.

상기와 같은 방법으로 합성된 나노분말로 센서들을 제조하여 여러 온도에서 측정하였는데, 센서들은 측정된 모든 환원성 가스에 대해서 저항이 증가하는 p-형 반도체 특성을 나타내었다. 따라서 가스 감도를 R_g/R_a (R_g : 가스 중에서의 소자저항, R_a : 공기 중에서의 소자저항)로 정의하였다. 가스 감도를 측정하고 다른 가스와의 감도 차이를 통해 선택성을 계산했다.

공기 중에서 센서의 저항이 일정해졌을 때 갑자기 피검가스(자일렌, 톨루엔,

벤젠, 포름알데히드, 에탄올 5 ppm)로 분위기를 바꾸고, 가스 중에서의 저항이 일정해졌을 때 갑자기 공기로 분위기를 바꾸면서 저항변화를 측정했다. 가스에 노출되었을 때 도달되는 최종저항을 R_g 라고 하고, 공기 중의 저항을 R_a 라고 할 때 $(R_g - R_a)$ 의 90%가 변화되어 가스저항(R_g)에 가까운 점에 도달하는데 걸리는 시간을 90% 응답시간으로 정의하였다. 가스에 노출되었을 때 저항(R_g)에서 공기로 분위기를 바꿀 경우, 저항이 감소되는데, 이 때 역시 $(R_g - R_a)$ 의 90%가 변화되어 공기저항(R_a)에 가까운 점에 도달되는 데 걸리는 시간을 90% 회복시간으로 정의하였다.

도 4는 위 실험예들에 따라 형성한 나노구조체의 SEM 사진들로서, (a)는 비교예 1(순수한 산화니켈), (b)는 실시예 1-1(크롬이 0.5 at% 도핑된 산화니켈), (c)는 실시예 1-2(크롬이 1 at% 도핑된 산화니켈), (d)는 실시예 1-3(크롬이 2 at% 도핑된 산화니켈)의 모습이다. 모든 예시는 판상의 일차 입자가 모여 구형의 계층 구조를 이루고 있었다. 이는 극성을 가지고 있는 탈이온수가 소량 첨가되면서 일차 입자가 판상으로 성장하였기 때문이다. 또한, 실시예 1-1과 비교예 1은 크롬의 첨가에 상관없이 거의 동일한 구조 및 크기를 가지고 있었고, 비표면적 역시 동일하였다. 크롬의 양이 증가함에 따라 실시예 1-2과 실시예 1-3은 비표면적이 증가하였고, 평균입자 크기는 감소한 것을 알 수 있었다. 이와 같은 본 발명의 가스 센서는 가스 확산에 유리하고 비표면적이 큰 계층 구조의 나노구조체를 통해 가스 센서에 최적화된 구조를 달성할 수 있었다.

도 5는 실시예 1과 비교예 1의 기저저항을 나타낸 것이다. 도 5에서 x축은 크롬의 도핑 농도이고 y축은 기저저항이다. 감응 온도는 400℃부터 475℃까지 달리 하여 4가지 경우를 측정하였다. 도 5를 참조하면, 크롬의 첨가량이 증가함에 따라 기저저항이 증가하고 있다. 이를 통해 크롬이 산화니켈의 격자내로 치환되었음을 확인할 수 있다. 산화니켈(Ni^{2+}) 격자내로 Cr^{3+} 가 치환됨에 따라 정공 농도가 감소하고, 정공 농도의 감소는 기저저항의 증가로 이어지게 된다. 또한, 이러한 기저저항의 증가는 감응 온도가 낮을수록 커지는 경향을 나타내었다.

이러한 크롬의 첨가가 산화니켈을 이용하여 제작한 가스 센서의 자일렌 가스 선택성에 미치는 영향을 도 6에 나타내었다. 도 6에서 x축은 감응 온도이고 y축은 $S_{xylene}/S_{ethanol}$ 이다. 도 6을 참조하면, 비교예 1의 경우 5 ppm의 자일렌 gas와 에탄올 가스의 감도가 거의 유사하여 선택적인 검지가 매우 어려운 것을 알 수 있는 반면, 실시예 1-1, 실시예 1-2, 실시예 1-3은 에탄올 gas에 비해 자일렌 gas에 대한 감도가 큰 폭으로 향상되어 높은 선택성을 나타내는 것을 확인하였다. 이는 첨

가된 크롬이 메틸벤젠을 선택적으로 검지할 수 있게 하는 데 매우 중요한 촉매로 작용함을 의미한다. 또한, 크롬의 함량에 따른 선택성을 비교하여 보았을 때 크롬의 함량이 일정 농도 이상 증가할 경우 선택성의 향상의 효과가 비교적 감소하는 것을 알 수 있었고, 가장 높은 선택성을 얻을 수 있는 조건이 실시예 1-1임을 확인하였다. 이는 크롬이 매우 소량 존재하여 촉매로 작용할 경우 가장 높은 선택성 향상 효율을 나타냄을 의미하며, 크롬의 함량이 크게 증가하게 되면, 이차상의 생성 및 격자 결함의 증가로 인해 오히려 선택성이 감소하는 것으로 판단된다. 가장 좋은 결과는 감응 온도가 400℃일 때 실시예 1-1에서 얻어졌다. 크롬 도핑에 의한 감도 증가는 크롬이 산화니켈 격자 내부로 치환되는 과정에서 생긴 결함(defect ; electron generation, nickel vacancy)으로 인해 유효 전하이동자의 농도가 감소하기 때문으로 설명할 수 있다. 유효 전하 이동자, 즉 정공이 감소하게 되면, 전자 민감화 효과를 통해서 감응성이 증가하게 된다.

크롬이 갖는 산화 촉매 특성을 명확히 알아보기 위해 실시예 1-1, 비교예 1, 비교예 2(Rh이 첨가된 산화니켈), 비교예 3(Sb가 첨가된 산화니켈)의 다양한 가스(X: 자일렌, T: 톨루엔, B: 벤젠, F: 포름알데히드, E: 에탄올, 가스농도: 5 ppm)에 대한 선택성을 평가하여 도 7에 나타내었다. 도 7에서 x축은 가스의 종류이고 y축은 R_g/R_a 로 정의한 가스 감도이다.

도 7을 참조하면, 비교예 1은 모든 측정 가스에 대해서 매우 낮은 감도(1 ~ 1.5)를 나타내어 선택적인 검지가 어려운 것을 알 수 있었다. 크롬이 첨가된 실시예 1-1은 정공농도가 감소함에 따라 전자 민감화 효과를 통해서 전체적으로 감도가 증가하였지만, 특히 메틸벤젠 가스 즉, 자일렌과 톨루엔 가스의 감도가 매우 크게 증가한 것을 확인하였다. 이는 자일렌과 톨루엔 가스에 포함되어 있는 메틸기에 크롬이 촉매로 작용하여 분해시킴으로써 높은 감도를 얻게 되는 것으로 판단된다. 크롬의 선택적 감지 촉매의 특이성을 입증하기 위해 Rh과 Sb를 첨가한 비교예 2, 비교예 3의 가스 감응 특성을 측정하였다. Rh과 Sb 역시 산화니켈의 정공 농도를 감소시켜 측정 가스들의 감도를 증가시키는 작용을 하였지만, 특정 가스에 대한 선택적 감지에는 아무런 효과가 없음을 확인하였다. 이를 통해서, 크롬이 메틸벤젠 가스를 선택적으로 분해시키는 촉매로 매우 유용함을 알 수 있다.

도 8(a)와 (b)는 실시예 1-1과 비교예 1의 자일렌 가스 감응 특성을 가스 농도의 변화에 따라 나타낸 것이고, 도 8(c)와 (d)는 에탄올 가스 감응 특성을 가스 농도의 변화에 따라 나타낸 것이다. 도 8(a)와 (c)에서 x축은 시간이고 y축은 저항이다. 도 8(b)와 (d)에서 x축은 가스의 농도이고 y축은 가스 감도이다.

동작온도 400℃에서 5 ppm의 에탄올 가스에 대해서 실시예 1-1은 비교예 1에 비해 1.7배(비교예 1: 1.42, 실시예 1-1: 2.42)의 작은 감도 증가를 나타낸 반면, 자일렌 가스에 대해서는 5.5배(비교예 1: 2.05, 실시예 1-1: 11.40) 이상의 높은 감도 증가를 확인할 수 있었다. 또한, 자일렌 가스의 감도가 증가함에 따라 매우 소량의 가스(1 ppm 이하)도 선택적으로 검지할 수 있음을 알 수 있었다.

또한 에탄올이나 벤젠에 비해 자일렌 가스를 선택적 감지하는 본 발명을 기존 연구와 비교한 결과를 도 9에 나타내었다. 도 9(a)는 본 발명과 기존 연구에서 에탄올 가스에 대한 자일렌 가스의 선택성($S_{\text{xylene}}/S_{\text{ethanol}}$), 벤젠 가스에 대한 자일렌 가스의 선택성($S_{\text{xylene}}/S_{\text{benzene}}$)을 도시한 그래프이다. 다양한 연구 그룹에서 다양한 물질을 이용하여 자일렌 가스의 감도 및 선택성을 향상시키려는 연구가 진행되어 왔지만, 에탄올 가스보다 2배 이상 높은 선택성을 갖는 연구는 보고되지 않았고, 10 ppm 이하의 저농도에서 4 이상의 감도를 얻기 어려운 것으로 보고되고 있다. 도 9(a)를 보면 본 발명은 메틸벤젠 가스에 대한 선택적 감지가 에탄올 가스 감도 대비 5배 이상이므로, 본 발명의 성과가 기존에 진행되어 온 연구에 비해 월등히 높고, 지금까지 보고된 산화물 반도체형 가스 센서의 결과 중 세계 최고 수준의 선택성을 확보하였음을 확인할 수 있다.

도 9(b)는 가스 농도에 따른 가스 감도이다. 도 9(b)에서 보는 바와 같이, 본 발명의 경우가 기존의 가스 센서보다 높은 선택성을 얻음과 동시에 5 ppm의 저농도에서 10 이상의 고감도를 달성하였다. 따라서 본 발명의 결과를 통해 고감도 및 고선택성의 p-형 산화물 반도체형 가스 센서를 구현할 수 있음을 알 수 있다.

이러한 결과가 산화니켈 나노입자의 구조에 무관하게 효과를 나타냄을 확인하기 위해 실시예 2와 비교예 4를 통한 가스 감응 특성을 측정하여 도 10에 나타내었다. 시중에서 판매되는 산화니켈 나노입자는 측정 온도 구간인 300 ~ 450℃ 범위에서 에탄올 가스의 감도가 매우 높게 나타났으며, 자일렌 가스와의 감도는 거의 유사한(감도 = 1.2 ~ 1.5) 경향을 나타내었다. 반면에, Cr이 1 at% 첨가된 산화니켈 나노입자의 경우에는 에탄올과 자일렌의 감도가 모두 증가하였지만, 350 ~ 400℃ 사이의 온도에서 자일렌의 감도가 큰 폭으로 증가하여 매우 높은 선택성을 갖는 것을 확인하였다. 이를 통해서 메틸벤젠 가스의 선택성을 향상시키는 데 사용되는 Cr은 산화니켈의 구조와 관계없이 효과가 있음을 알 수 있다.

이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함은 명백하다. 본 발명의 실

시예들은 예시적이고 비한정적으로 모든 관점에서 고려되었으며, 이는 그 안에 상세한 설명 보다는 첨부된 청구범위와, 그 청구범위의 균등 범위와 수단내의 모든 변형예에 의해 나타난 본 발명의 범주를 포함시키려는 것이다.

【청구의 범위】**【청구항 1】**

가스 감응층이 크롬(Cr)이 도핑된 산화니켈(NiO)로 이루어진 메틸벤젠 가스 감지용 가스 센서.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 크롬이 도핑된 산화니켈은 판상의 일차 입자가 모여 구형의 입자를 이룬 계층 구조인 것을 특징으로 하는 가스 센서.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 크롬의 첨가량이 0.2 ~ 2 at%인 것을 특징으로 하는 가스 센서.

【청구항 4】

크롬(Cr)이 도핑된 산화니켈(NiO) 나노구조체를 형성하는 단계; 및
상기 크롬이 도핑된 산화니켈 나노구조체로 가스 감응층을 형성하는 단계를 포함하는 메틸벤젠 가스 감지용 가스 센서 제조 방법.

【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 크롬이 도핑된 산화니켈 나노구조체를 형성하는 단계는

무수에탄올과 탈이온수가 혼합된 용매에 니켈 전구체와 크롬 전구체를 혼합하여 원료 용액을 준비하는 단계;

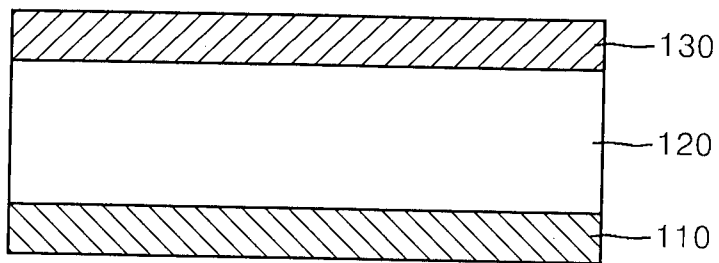
상기 원료 용액을 가열하여 수열합성 반응을 진행하는 단계; 및

상기 수열합성 반응이 완료된 원료 용액을 원심분리를 통해 세척한 뒤 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 센서 제조 방법.

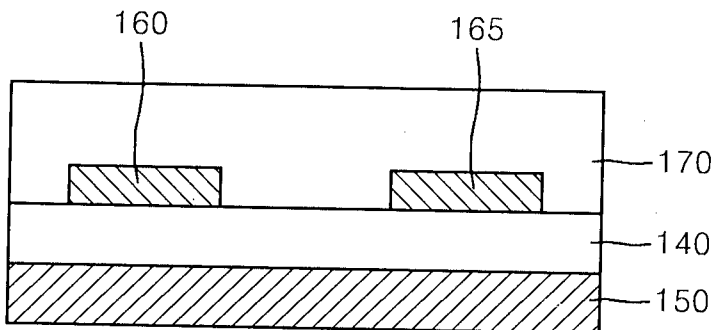
【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 원료 용액에 라이신을 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 가스 센서 제조 방법.

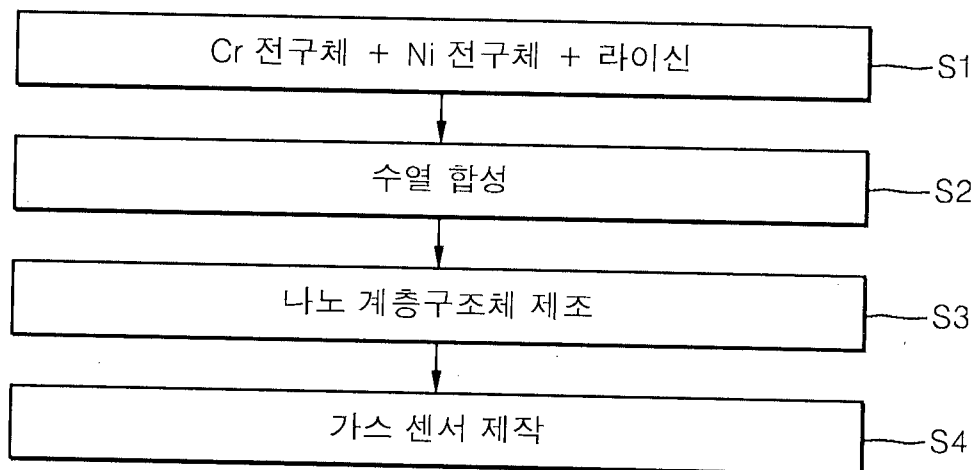
【도 1】



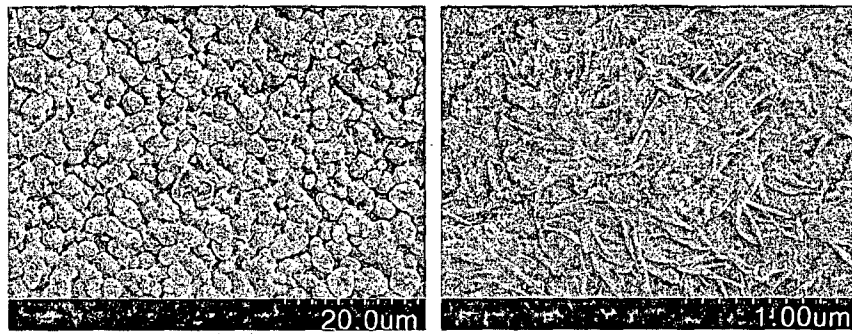
【도 2】



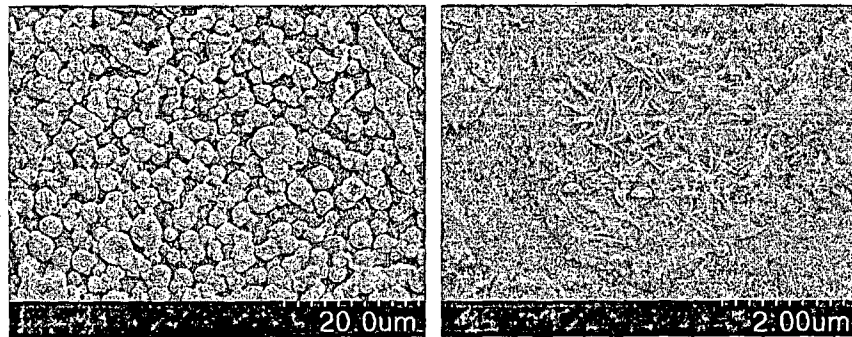
【도 3】



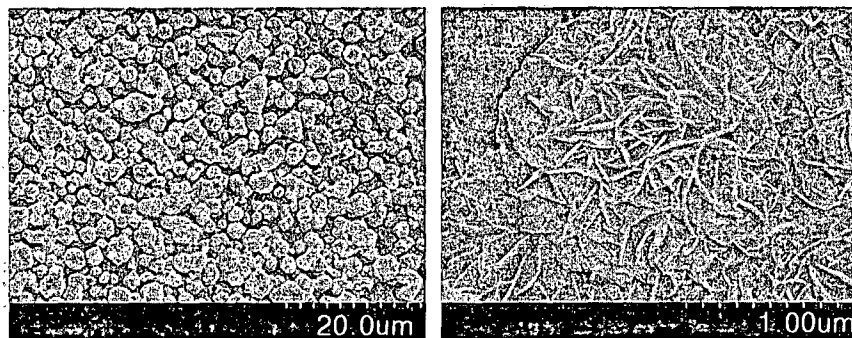
【도 4】



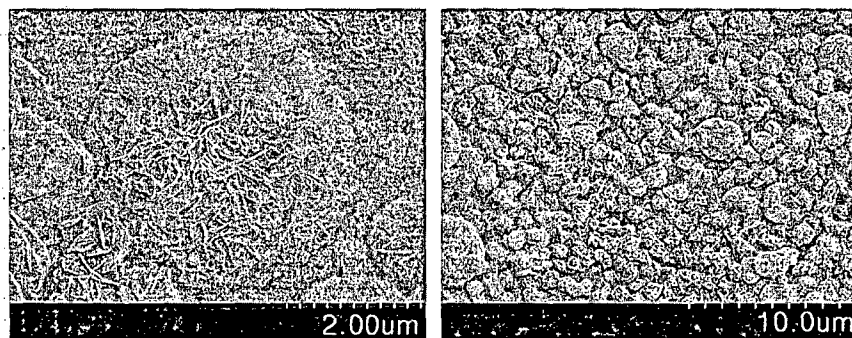
(a) 비교예 1



(b) 실시예 1-1

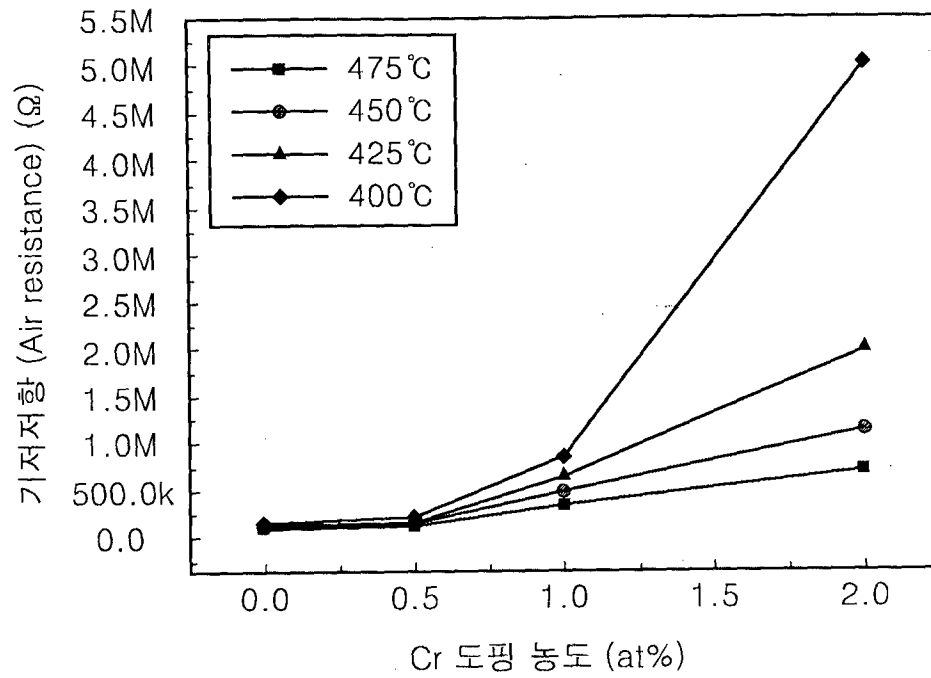


(c) 실시예 1-2

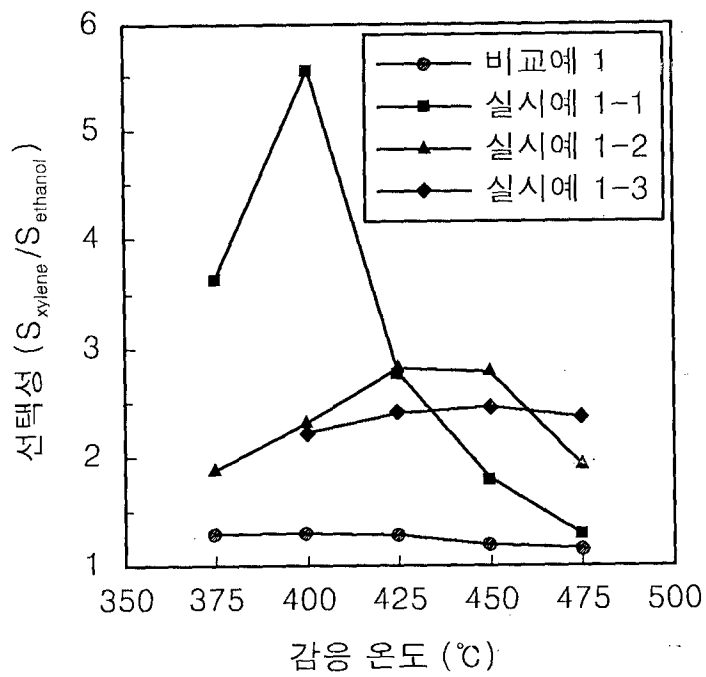


(d) 실시예 1-3

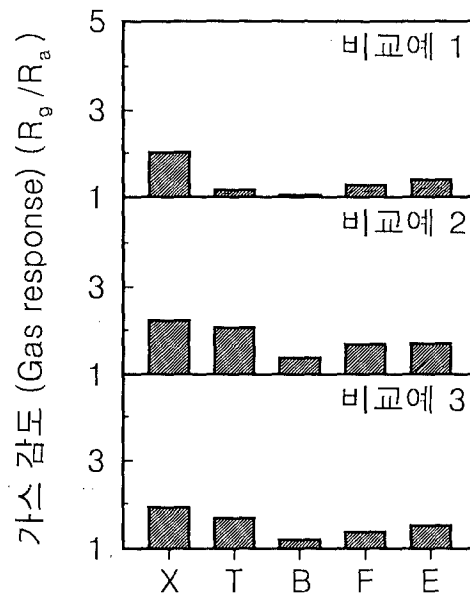
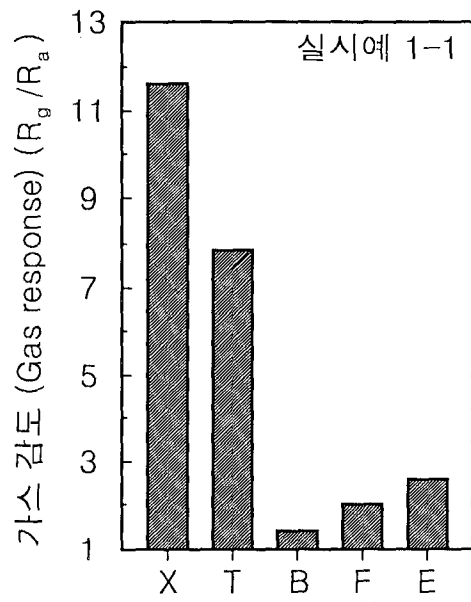
【도 5】



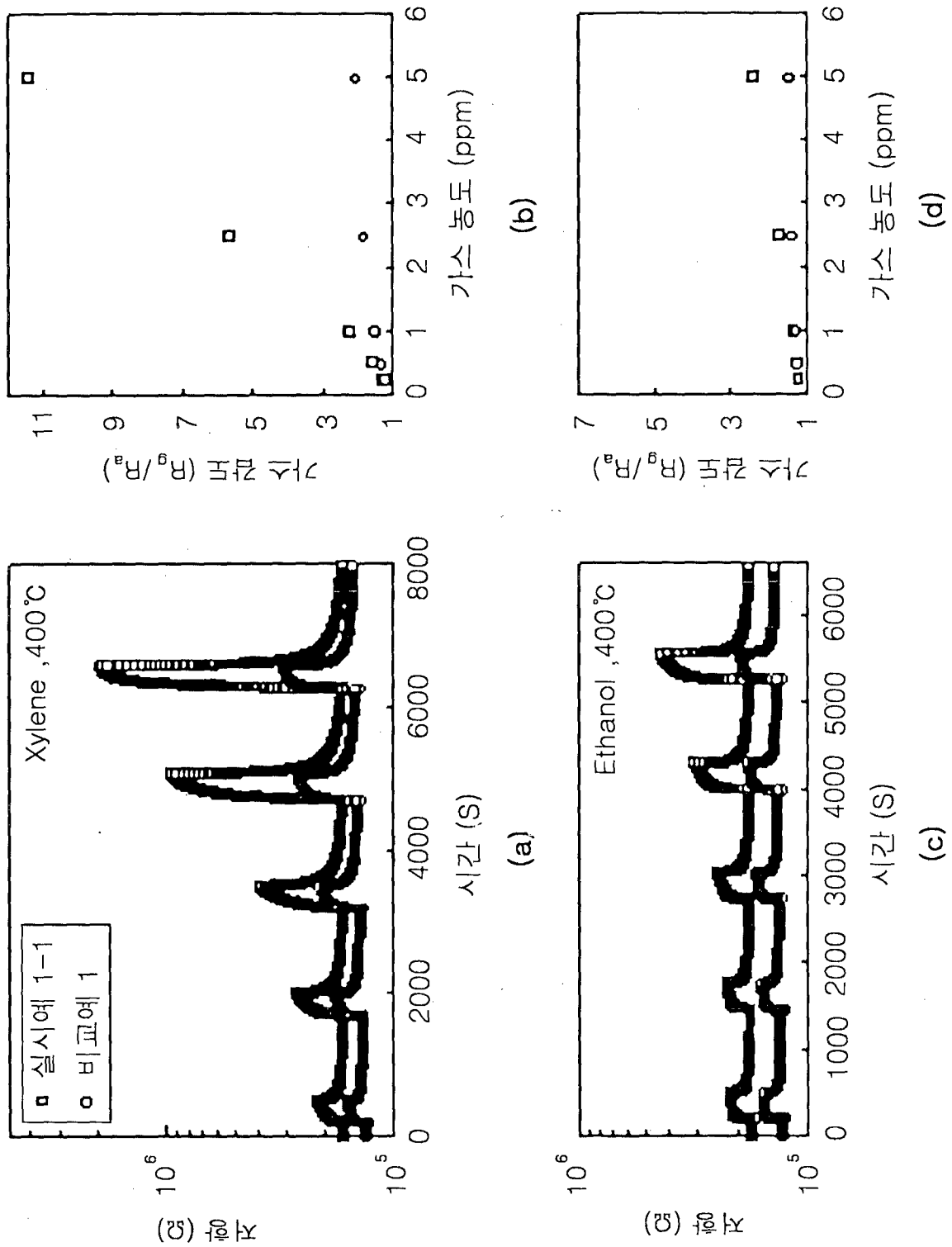
【도 6】



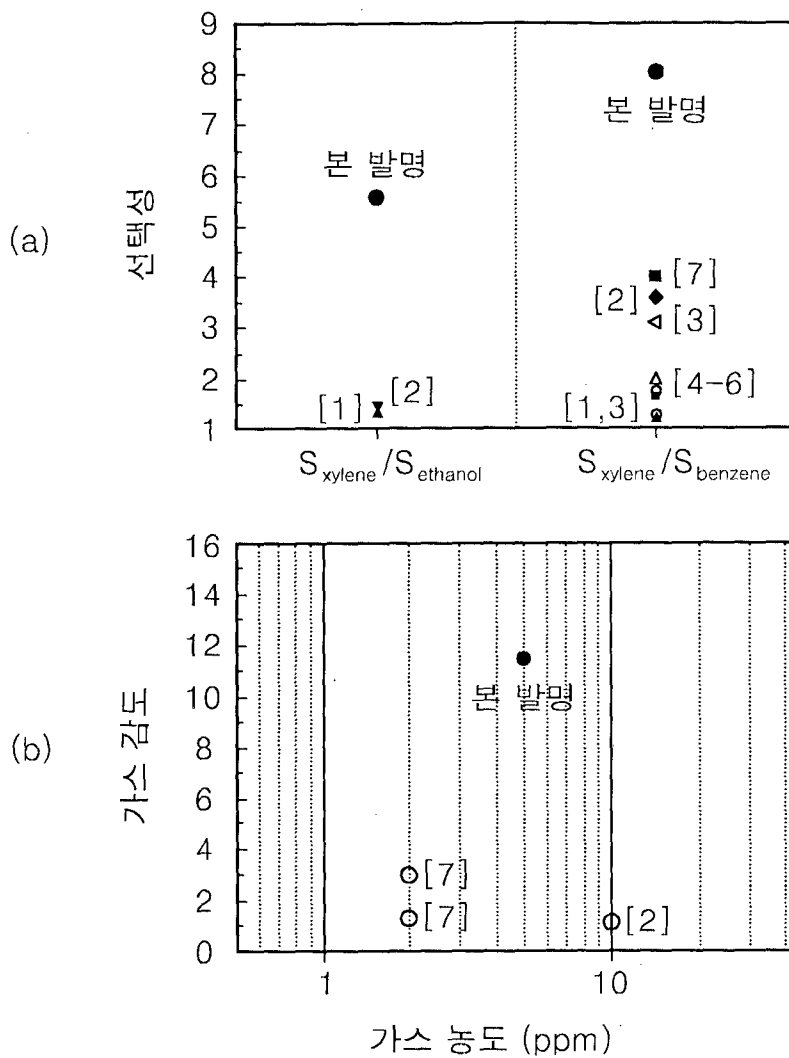
【도 7】



【도 8】

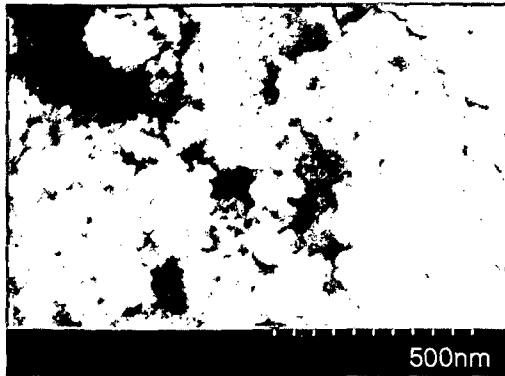


【도 9】

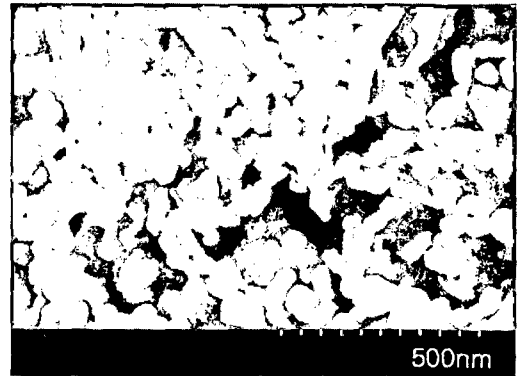


- [1] Q. Qi, Sens. & Act. B 137 (2009) 471-475
- [2] C. Sun, Sens. & Act. B 157 (2011) 681-685
- [3] C. Ge, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 3263-3267
- [4] B.L. Zhu, J. Mater. Sci.: Mater. In Electro. 14 (2003) 521-526
- [5] B.L. Zhu, Mater. Chem. And Phys. 89 (2005) 148-153
- [6] B.L. Zhu, Mater. Chem. And Phys. 96 (2006) 459-465
- [7] L. Liu, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 3437-3441

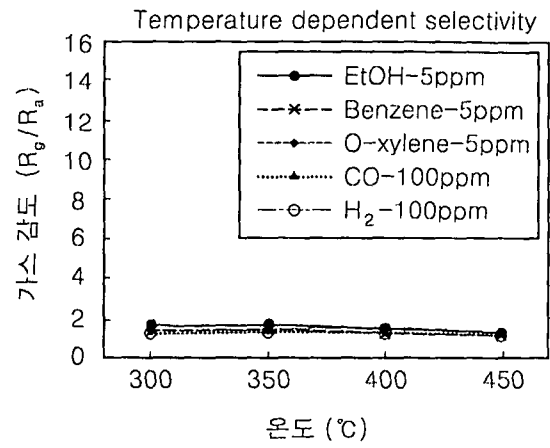
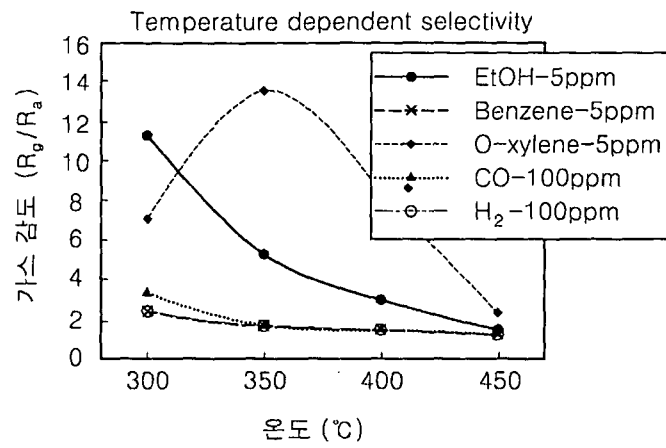
【도 10】



실시예 2



비교예 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/002011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 27/12(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N 27/12; G01N 21/27; B82B 3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: sensitivity, chromium, methyl benzene, toluene, xylene, p-type, and gas sensor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ELUMALAI, PERUMAL et al., "NO ₂ sensing properties of YSZ-based sensor using NiO and Cr-doped NiO sensing electrodes at high temperature" Ionics, 2009, vol. 15, no. 4, pp. 405-411. See pages 405-408 and figure 3.	1,3-4
A		2,5-6
A	RUIZ, ANA M. et al., "Cr-doped TiO ₂ gas sensor for exhaust NO ₂ monitoring" Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, vol. 93, no. 1, pp. 509-518. See abstract and pages 510-518.	1-6
A	LI, YONGXIANG et al., "Gas sensing properties of p-type semiconducting Cr-doped TiO ₂ thin films", Sensors and Actuators B: Chemical, 2002, vol. 83, no. 1, pp. 160-163. See abstract, pages 160-163 and figures 5-6.	1-6
A	KR 10-2012-0067082 A (GS ENGINEERING & CONSTRUCTION CORP. et al.) 25 June 2012 See paragraphs 42-105 and figures 1-12b.	1-6
PX	KIM, Hyo-Joong et al., "Ultrasensitive and sensitive detection of xylene and toluene for monitoring indoor air pollution using Cr-doped NiO hierarchical nanostructures", Nanoscale, 2013, vol. 5, no. 15, pp. 7066-7073. See abstract and pages 7067-7072.	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 JULY 2014 (10.07.2014)

Date of mailing of the international search report

11 JULY 2014 (11.07.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

Information on patent family members

PCT/KR2014/002011

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0067082 A	25/06/2012	KR 10-1173885 B1	16/08/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) G01N 27/12(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) G01N 27/12; G01N 21/27; B82B 3/00 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: sensitivity, chromium, methyl benzene, toluene, xylene, p-type 및 gas sensor		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	ELUMALAI, PERUMAL 외 3명, `NO2 sensing properties of YSZ-based sensor using NiO and Cr-doped NiO sensing electrodes at high temperature` Ionics, 2009, 제15권, 제4호, 페이지 405-411. 페이지 405-408 및 도면 3 참조.	1,3-4
A		2,5-6
A	RUIZ, ANA M. 외 5명, `Cr-doped TiO2 gas sensor for exhaust NO2 monitoring` Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, 제93권, 제1호, 페이지 509-518. 요약 및 페이지 510-518 참조.	1-6
A	LI, YONGXIANG 외 6명, `Gas sensing properties of p-type semiconducting Cr-doped TiO2 thin films`, Sensors and Actuators B: Chemical, 2002, 제83권, 제1호, 페이지 160-163. 요약, 페이지 160-163 및 도면 5-6 참조.	1-6
A	KR 10-2012-0067082 A (지에스건설 주식회사 외 1명) 2012.06.25 단락 42-105 및 도면 1-12b 참조.	1-6
PX	김효중 외 5명, `Ultrasensitive and sensitive detection of xylene and toluene for monitoring indoor air pollution using Cr-doped NiO hierarchical nanostructures`, Nanoscale, 2013, 제5권, 제15호, 페이지 7066-7073. 요약 및 페이지 7067-7072 참조.	1-6
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 07월 10일 (10.07.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 07월 11일 (11.07.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 안재열 전화번호 +82-42-481-8525 

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2012-0067082 A

2012/06/25

KR 10-1173885 B1

2012/08/16