



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월02일
(11) 등록번호 10-1813226
(24) 등록일자 2017년12월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/407 (2006.01) G01N 27/414 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/4075 (2013.01)
G01N 27/4143 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0155104
(22) 출원일자 2016년11월21일
심사청구일자 2016년11월21일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150085560 A
KR1020090053395 A
CN102661977 A

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
주식회사 티엠씨
충청남도 천안시 서북구 입장면 연곡길 443
(72) 발명자
이중훈
서울특별시 강남구 영동대로 230, 5동 602호
정성용
전라북도 익산시 성당면 두동길 13-18
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정은열

전체 청구항 수 : 총 8 항

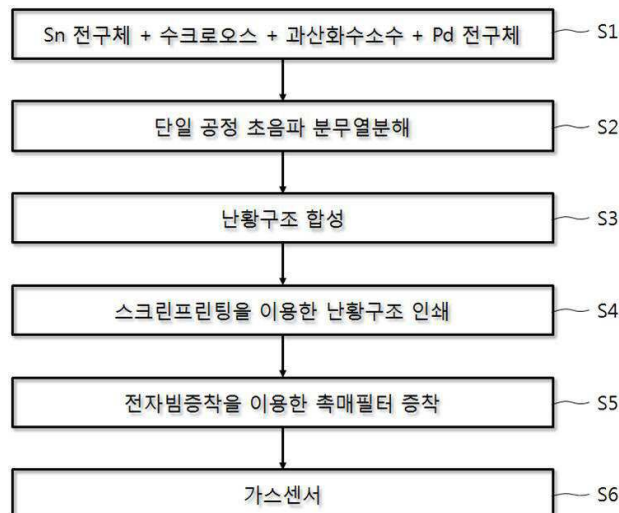
심사관 : 여경숙

(54) 발명의 명칭 다층 감응막 구조를 이용한 벤젠 가스 센서 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 산화물 반도체형 가스센서 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 팔라듐(Pd)이 첨가된 산화주석(SnO₂) 나황구조 미분말(Pd-loaded SnO₂ yolk shell spheres)로 이루어진 가스 감응층 상에 산화코발트(Co₃O₄), 산화크롬(Cr₂O₃), 산화망간(MnO₂), 산화바나듐(V₂O₅) 중에서 선택되는 1종 이상의 촉매층을 형성함으로써 인체에 악영향을 주는 실내 환경 가스인 벤젠을 고감도, 고선택적으로 검지할 수 있는 가스 센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김태형

인천광역시 서구 청라커널로 252, 103동 1304호

윤지옥

서울특별시 노원구 화랑로 425-3, 702호

안공훈

서울특별시 강남구 선릉로 120, 11동 1301호

정귀수

충청남도 천안시 서북구 한들3로 35-23, 208동 1401호

명세서

청구범위

청구항 1

가스 감응층이 팔라듐(Pd)이 첨가된 산화주석(SnO_2) 나황구조 미분말(Pd-loaded SnO_2 yolk shell spheres)로 이루어지고,

상기 가스 감응층 상에 산화코발트(Co_3O_4), 산화크롬(Cr_2O_3), 산화망간(MnO_2), 산화바나듐(V_2O_5) 중에서 선택되는 1종 이상의 촉매층이 형성된 것을 특징으로 하는 벤젠 가스 감지용 가스 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 촉매층의 두께는 10-150 nm인 것을 특징으로 하는 벤젠 가스 감지용 가스 센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 촉매층은 전자빔 증착(electron beam evaporation), 스퍼터링(sputtering) 또는 원자층 증착(atomic layer deposition)을 통해 형성된 것을 특징으로 하는 벤젠 가스 감지용 가스 센서.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 팔라듐의 첨가량이 0 wt% 보다 크고 3 wt% 이하인 것을 특징으로 하는 벤젠 가스 감지용 가스 센서.

청구항 5

팔라듐(Pd)이 첨가된 산화주석(SnO_2) 나황구조 미분말(Pd-loaded SnO_2 yolk shell spheres)을 형성하는 단계;

상기 미분말로 가스 감응층을 형성하는 단계; 및

상기 가스 감응층 상에 산화코발트(Co_3O_4), 산화크롬(Cr_2O_3), 산화망간(MnO_2), 산화바나듐(V_2O_5) 중에서 선택되는 1종 이상의 촉매층을 증착하는 단계;를 포함하는 벤젠 가스 감지용 가스 센서의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 촉매층의 두께는 10-150 nm인 것을 특징으로 하는 벤젠 가스 감지용 가스 센서의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 촉매층은 전자빔 증착(electron beam evaporation), 스퍼터링(sputtering) 또는 원자층 증착(atomic layer deposition)을 통해 증착되는 것을 특징으로 하는 벤젠 가스 감지용 가스 센서의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 미분말을 형성하는 단계는

주석 전구체, 수크로오스(sucrose), 과산화수소수 및 팔라듐 전구체를 혼합하여 분무 용액을 준비하는 단계; 및

상기 분무 용액을 이용해 단일 공정 초음파 분무열분해를 진행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 벤젠 가스 감지용 가스 센서의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화물 반도체형 가스센서 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 팔라듐(Pd)이 첨가된 산화주석(SnO_2) 난황구조 미분말(Pd-loaded SnO_2 yolk shell spheres)로 이루어진 가스 감응층 상에 산화코발트(Co_3O_4), 산화크롬(Cr_2O_3), 산화망간(MnO_2), 산화바나듐(V_2O_5) 중에서 선택되는 1종 이상의 촉매층을 형성함으로써 인체에 악영향을 주는 실내 환경 가스인 벤젠을 고감도, 고선택적으로 검지할 수 있는 가스 센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산화물 반도체형 가스센서는 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 실내외 환경 가스의 보다 정밀한 검지, 질병 자가진단용 가스센서, 모바일기기에 탑재 가능한 고기능의 인공후각센서에 사용 가능한 가스센서 등에 대한 수요가 급격히 증가하여, 미세농도의 검출 가스에 대하여 고감도, 고선택성을 나타내는 산화물 반도체형 가스센서에 대한 요구 역시 큰 폭으로 증가하고 있다.

[0003] 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. 실내외 환경에서 인체에 유해한 대표적인 물질로는 벤젠, 자일렌, 톨루엔, 포름알데히드, 알콜 등의 휘발성 유기화합물이 있다. 특히 벤젠, 자일렌, 톨루엔은 방향족 탄화수소로서 유사한 분자 구조를 가지고 있어 그 구별이 힘든 것으로 알려져있다. 그러나 벤젠은 백혈병 등을 유발시킬 수 있는 발암 물질로 알려져 있는 반면, 톨루엔, 자일렌 등의 메틸벤젠은 안질환, 편두통과 같은 호흡기 계통 및 신경계 계통의 다양한 질환을 유발할 수 있다고 보고되고 있는 등, 각 가스마다 인체에 미치는 영향과 발현되는 질병이 상이하다.

[0004] 대부분의 산화물 반도체형 가스센서는 상기 5종의 휘발성 유기화합물에 유사한 감도를 보인다. 그러나 상기 5종의 휘발성 유기화합물은 인체에 미치는 영향과 발현되는 질환이 위와 같이 서로 크게 다르므로, 개별적으로 선택성 있는 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 가스센서는 알콜 및 포름알데히드에 대한 감도가 낮아야 한다. 그러나 현재까지 대부분의 산화물 반도체형 가스센서는 알콜에 대한 감도가 매우 높다는 문제가 있다.

[0005] 관련 종래기술로 대한민국 공개특허 제10-2015-0085560호에는 팔라듐(Pd)이 첨가된 산화주석(SnO_2) 난황구조 미분말(Pd-loaded SnO_2 yolk shell spheres)로 이루어진 가스 감응층을 이용함으로써 자일렌, 톨루엔 등의 메틸벤젠에 대한 선택성이 향상된 가스 센서가 개시된바 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명에서는 휘발성 유기화합물 중 벤젠을 선택적이면서 고감도로 감응하는 개량된 성능의 벤젠 가스 감지용 가스 센서를 제공하고자 한다.

[0007] 또한, 본 발명에서는 상기 벤젠 가스 감지용 가스 센서를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,

- [0009] 가스 감응층이 팔라듐(Pd)이 첨가된 산화주석(SnO₂) 난황구조 미분말(Pd-loaded SnO₂ yolk shell spheres)로 이루어지고, 상기 가스 감응층 상에 산화코발트(Co₃O₄), 산화크롬(Cr₂O₃), 산화망간(MnO₂), 산화바나듐(V₂O₅) 중에서 선택되는 1종 이상의 촉매층이 형성된 것을 특징으로 하는 벤젠 가스 감지용 가스 센서를 제공한다.
- [0010] 상기 촉매층의 두께는 10-150 nm일 수 있다.
- [0011] 상기 촉매층은 전자빔 증착(electron beam evaporation), 스퍼터링(sputtering) 또는 원자층 증착(atomic layer deposition)을 통해 형성될 수 있다.
- [0012] 상기 팔라듐의 첨가량은 0 wt% 보다 크고 3 wt% 이하일 수 있다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 팔라듐(Pd)이 첨가된 산화주석(SnO₂) 난황구조 미분말(Pd-loaded SnO₂ yolk shell spheres)을 형성하는 단계; 상기 미분말로 가스 감응층을 형성하는 단계; 및 상기 가스 감응층 상에 산화코발트(Co₃O₄), 산화크롬(Cr₂O₃), 산화망간(MnO₂), 산화바나듐(V₂O₅) 중에서 선택되는 1종 이상의 촉매층을 증착하는 단계;를 포함하는 벤젠 가스 감지용 가스 센서의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 상기 미분말을 형성하는 단계는 주석 전구체, 수크로오스(sucrose), 과산화수소수 및 팔라듐 전구체를 혼합하여 분무 용액을 준비하는 단계; 및 상기 분무 용액을 이용해 단일 공정 초음파 분무열분해를 진행하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따른 가스센서는 가스 감응층 상에 산화코발트(Co₃O₄), 산화크롬(Cr₂O₃), 산화망간(MnO₂), 산화바나듐(V₂O₅) 중에서 선택되는 1종 이상의 촉매층을 형성함으로써 팔라듐 첨가 산화물 마이크로리액터와의 시너지적 결합에 의해 벤젠을 반응성이 우수한 가스들로 분해할 수 있는바, 벤젠을 높은 감도와 고선택성으로 검지할 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명에 따른 가스 센서는 알콜에 대한 감도가 낮아, 실내에서 요리, 음주 등의 환경에 의해 발생하는 알콜에 의한 센서의 오동작을 막을 수 있는 장점이 있으며, 벤젠과 화학적으로 유사하면서 독성은 상대적으로 낮은 메틸벤젠(톨루엔, 자일렌)에 의한 오동작을 막을 수 있다. 뿐만 아니라, 실내에서 높은 농도로 감지되는 포름알데히드에 대한 감도도 매우 낮으므로 독성이 매우 높은 벤젠을 선택적으로 감응하는 데 매우 유리하다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본 발명에 따른 가스 센서 제조 방법의 순서도이다.
- 도 2는 Pd-SnO₂ 난황(yolk-shell)구조 미분말의 SEM 이미지 및 TEM 이미지이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1, 2의 센서 감응막의 SEM 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1에 따른 센서의 동작온도 375 °C, 425 °C, 475 °C 에서의 5 ppm 벤젠, 5 ppm 메틸벤젠(톨루엔, 자일렌), 5 ppm 에탄올, 5 ppm 포름알데히드, 5 ppm 일산화탄소에 대한 동적 가스 감응 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1, 2에 따른 센서의 동작온도 375 °C, 400 °C, 425 °C, 450 °C, 475 °C 에서의 5 ppm 벤젠, 5 ppm 메틸벤젠(톨루엔, 자일렌), 5 ppm 에탄올, 5 ppm 포름알데히드, 5 ppm 일산화탄소에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 비교예 3(Co₃O₄ 박막)에 따른 센서의 동작온도 375 °C 에서의 5 ppm 벤젠, 5 ppm 메틸벤젠(톨루엔, 자일렌), 5 ppm 에탄올, 5 ppm 포름알데히드, 5 ppm 일산화탄소에 대한 동적 가스 감응 결과(a)와 가스 감도 비교 결과(b)를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따른 센서의 산화코발트(Co₃O₄) 촉매층의 분포를 보여주는 SEM, EPMA, TEM 이미지이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 3, 비교예 1, 2에 따른 센서의 동작온도 375 °C 에서의 5 ppm 벤젠, 5 ppm 메틸벤젠(톨루엔, 자일렌), 5 ppm 에탄올, 5 ppm 포름알데히드, 5 ppm 일산화탄소에 대한 가스 감도 비교 결과를

나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1 내지 3, 비교예 1, 2에 따른 센서의 동작온도 375 °C 에서의 5 ppm 벤젠, 5 ppm 메틸벤젠(톨루엔, 자일렌), 5 ppm 에탄올, 5 ppm 포름알데히드, 5 ppm 일산화탄소에 대한 가스 반응시간 비교 결과를 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 비교예 4 내지 8에 따른 센서의 동작온도 375 °C 에서의 5 ppm 벤젠, 5 ppm 메틸벤젠(톨루엔, 자일렌), 5 ppm 에탄올, 5 ppm 포름알데히드, 5 ppm 일산화탄소에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다.

도 11의 (a)는 본 발명의 실시예 1에 따른 센서의 동작온도 375 °C 에서 벤젠 농도에 따른 감도 변화를 나타낸 것이고, (b)는 실시예 1에 따른 센서의 벤젠 감도를 기존 산화물 가스센서 연구결과(참고문헌 [1] 내지 [11])와 비교한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 12 및 13은 본 발명에 따른 가스 센서의 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 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 해석되어져서는 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.
- [0019] 본 발명에 따른 가스센서는 가스 감응층이 팔라듐(Pd)이 첨가된 산화주석(SnO₂) 난황구조 미분말(Pd-loaded SnO₂ yolk shell spheres)로 이루어지고, 상기 가스 감응층 상에 산화코발트(Co₃O₄), 산화크롬(Cr₂O₃), 산화망간(MnO₂), 산화바나듐(V₂O₅) 중에서 선택되는 1종 이상의 촉매층이 형성된 것을 특징으로 하는 벤젠 가스 감지용 가스 센서이다. 본 발명의 이전에 팔라듐(Pd)이 첨가된 산화주석(SnO₂) 난황구조 미분말(Pd-loaded SnO₂ yolk shell spheres)로 이루어진 가스 감응층 상에 산화코발트(Co₃O₄), 산화크롬(Cr₂O₃), 산화망간(MnO₂), 산화바나듐(V₂O₅) 중에서 선택되는 1종 이상의 촉매층이 형성될 경우, 메틸벤젠(톨루엔, 자일렌), 포름알데히드, 일산화탄소, 알콜 등의 방해 가스에 대한 가스 감도는 매우 작으면서도, 유독 벤젠에 대해서만 고감도 및 높은 선택성을 가진다는 것은 알려지지 않았으며, 이는 본 발명에서 처음으로 밝혀낸 용도 및 효과이다.
- [0020] 종래 본 발명자의 선행 특허에서 제안된 팔라듐(Pd) 첨가 난황구조 산화주석(SnO₂) 감응층 만(대한민국 공개특허 제10-2015-0085560호)으로는 벤젠을 선택적으로 감응하는 것이 불가능하였다. 구체적으로, 선행특허에 개시된 바와 같이 Pd-첨가 SnO₂ 난황구조 표면의 팔라듐(Pd)은 에탄올이나 포름알데히드를 산화시켜 이들의 난황구조 내부 유입을 효과적으로 막아주고, shell 내부 및 yolk 부분의 팔라듐(Pd)은 껍질층을 통과한 이후에 난황구조 내부에 장시간 체류하는 메틸벤젠(톨루엔, 자일렌)을 반응성이 우수한 가스들로 분해시켜 메틸벤젠에 대한 감도를 증가시킨다. 그러나 이와 같은 촉매반응도 반응성이 매우 낮은 벤젠을 반응성이 우수한 가스들로 reforming 하지는 못하기 때문에 벤젠의 감도는 낮게 나타난다. 따라서, P팔라듐(Pd) 첨가 난황구조 산화주석(SnO₂) 감응층 만으로 벤젠을 선택적으로 측정하는 것은 불가능하다.
- [0021] 이에 따라, 본 발명에서는 상기 팔라듐(Pd) 첨가 난황구조 산화주석(SnO₂) 감응층 상부에 산화코발트(Co₃O₄), 산화크롬(Cr₂O₃), 산화망간(MnO₂), 산화바나듐(V₂O₅) 중에서 선택되는 1종 이상의 촉매층을 일정 두께로 형성함으로써 벤젠을 선택적으로 감응하도록 하였다. 구체적으로, 본 발명에 의할 경우 반응성이 매우 높은 에탄올, 포름알데히드 뿐만 아니라, 반응성이 벤젠과 에탄올의 중간에 해당되는 메틸벤젠의 경우에도 두 가지 촉매(Co₃O₄ 및 Pd, 또는 Cr₂O₃ 및 Pd, 또는 MnO₂ 및 Pd, 또는 V₂O₅ 및 Pd)에 의해 반응성이 없거나 낮은 CO₂, H₂O로 산화되므로 감도가 낮아지게 되는 반면, 안정성이 매우 높아 반응성이 낮은 벤젠의 경우, 촉매층(Co₃O₄, Cr₂O₃, MnO₂, V₂O₅)과 팔라듐(Pd) 첨가 산화물 마이크로리액터의 시너지적 결합에 의해서만 반응성이 우수한 가스들로 분해되기 때문에 높은 감도를 달성할 수 있다. 이러한 촉매를 이용함으로써 반응성이 매우 높거나, 약간 낮은 에탄올, 포름알데히드, 자일렌, 톨루엔의 대부분을 이산화탄소(CO₂), H₂O로 산화시키고, 반응성이 낮은 벤젠은 반응성이 높은 가스로 개질(reforming)하도록 함으로써 벤젠의 선택성을 현저히 높일 수 있다.

- [0022] 이때, 상기 촉매층의 두께는 10-150 nm인 것이 바람직하다. 촉매층의 두께가 상기 하한치 미만일 경우 촉매층의 두께가 너무 얇아 벤젠을 고감도의 작은 가스로 reforming 하는 능력이 낮아지고, 상기 상한치를 초과할 경우 촉매층의 두께가 너무 두꺼워 벤젠이 완전히 산화되어 감도가 나빠지는 문제가 있다.
- [0023] 상기 촉매층은 상기 감응층 상부에 증착할 수 있는 공지된 방법에 따라 증착될 수 있으며, 예를 들어 상기 촉매층은 전자빔 증착(electron beam evaporation), 스퍼터링(sputtering) 또는 원자층 증착(atomic layer deposition)을 통해 형성될 수 있다.
- [0024] 도 12 및 도 13은 본 발명에 따른 가스 센서의 개략적인 단면도들이다. 그러나 본 발명에 따른 가스 센서의 구조는 여기 제시된 것에 한정되지 않으며 난황 구조의 산화주석 마이크로리액터에 팔라듐이 첨가된 기본 물질로 이루어진 가스 감응층 및 상기 가스 감응층 상에 형성된 산화코발트(Co_3O_4), 산화크롬(Cr_2O_3), 산화망간(MnO_2), 산화바나듐(V_2O_5) 중에서 선택되는 1종 이상의 촉매층을 구비한 가스 센서라면 어떠한 구조이든 본 발명에 해당한다.
- [0025] 먼저, 도 12에 도시된 가스 센서는 가스 감응층(120), 상기 가스 감응층(120) 상에 형성된 본 발명에 따른 촉매층(미도시), 및 상기 촉매층의 상면과 가스 감응층의 하면에 각각 전극(110, 130)이 구비된 구조이다. 다음으로 도 13에 도시된 가스 센서는 기판(140) 상면에 두 개의 전극(150, 155)이 형성되어 있으며 그 위로 가스 감응층(160) 및 상기 가스 감응층 상에 형성된 본 발명에 따른 촉매층(170)이 구비된 구조이다. 도 12 및 도 13의 가스 센서에서의 가스 감응층(120, 160)은 모두 팔라듐이 첨가된 산화주석 난황구조 미분말로 이루어지며, 상기 가스 감응층(120, 160) 상에 형성된 촉매층(170)은 산화코발트(Co_3O_4), 산화크롬(Cr_2O_3), 산화망간(MnO_2), 산화바나듐(V_2O_5) 중에서 선택되는 1종 이상의 물질로 이루어진다.
- [0026] 상기 가스 감응층으로 사용된 난황구조는 shell과 yolk로 구성되며, 상기 난황구조는 구형 구조에 비해 비표면적이 크고 다수의 기공을 가지고 있어 가스 확산에 유리하며, 내부에 비어 있는 공간은 얇은 shell층을 통해 내부로 유입된 가스를 reforming 할 수 있는 마이크로리액터로 활용될 수 있다.
- [0027] 상기 팔라듐의 첨가량은 반드시 이에 제한되는 것은 아니지만 대한민국 공개특허 제10-2015-0085560호에 개시된 바와 같이 0 wt% 보다 크고 3 wt% 이하인 것이 바람직하다.
- [0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서 제조 방법의 순서도이다.
- [0029] 먼저 주석 전구체, 수크로오스(sucrose), 과산화수소수 및 팔라듐 전구체를 혼합하여 교반시켜 분무 용액을 준비한다(단계 S1). 주석 전구체로는 Tin(II) oxalate (SnC_2O_4), Tin (II) chloride ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Tin(IV) chloride ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Tin(IV) sulfate ($\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) 등을 사용할 수 있다. 난황구조를 유발하는 첨가제로 수크로오스(sucrose) 또는 글루코오스(glucose)등을 사용할 수 있다. 팔라듐 전구체로는 Palladium (II) nitrate ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 또는 Palladium (II) chloride (PdCl_2) 등을 사용할 수 있다.
- [0030] 다음, 단일 공정 초음파 분무열분해를 진행한다(단계 S2). 이 단계에서는 분무 용액을 분무함으로써 미세 액적을 발생시키고, 이 미세 액적을 반응기 내부로 유입시켜 분말을 합성하고 회수하는 과정이 포함될 수 있다. 미세 액적의 크기는 분무 장치 내부 압력, 분무 용액의 농도, 분무 용액의 점도, 그리고 초음파의 강도 등에 의해 제어될 수 있다. 상기 반응기 내부 온도는 1000 °C 전후로 유지한다. 상기 미세 액적을 상기 반응기 내부로 유입시키기 위해 산소, 공기, Ar, N_2 및 He 중 적어도 어느 하나의 운반기체를 사용할 수 있다. 상기 운반기체의 유량 변화를 통해 상기 미세 액적의 상기 반응기내 체류시간을 조절할 수 있는데, 이러한 고온의 반응기에서 짧은 체류시간이지만 가열에 의해, 상기 미세 액적에 포함된 유기 혹은 고분자 전구체들은 분해되며 얻고자 하는 조성의 성분만이 남게 된다.
- [0031] 이와 같이 분무열분해 공정을 통해 얻어지는 분말은 하나의 미세 액적에서 하나의 분말이 형성되기 때문에 추가적인 밀링 및 분급 공정이 필요 없이 서브마이크론 ~ 마이크로 단위의 분말의 미분말로 합성되어진다.
- [0032] S2에 의해 반응이 완료된 미분말은 Pd 첨가 SnO_2 난황구조로 합성 된다(단계 S3).
- [0033] 다음으로, 이러한 난황구조의 미분말을 이용하여 두 전극이 있는 알루미늄, 실리콘, 실리카 등의 기판 위에 가스 감응층을 도포한다(단계 S4). 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. 예컨대 100 °C 정도에서 건조 후 승온시켜 이보다 높은 온도에서 열처리하는 과정을 거칠 수 있다.

[0034] 다음으로, 진공증착을 통해 산화코발트(Co_3O_4), 산화크롬(Cr_2O_3), 산화망간(MnO_2), 산화바나듐(V_2O_5) 중에서 선택되는 1종 이상의 분말을 이용하여 촉매필터(촉매층)를 증착한다(단계 S5). 여기서 진공증착이란 전자빔 증착(electron beam evaporation), 스퍼터링(sputtering) 또는 원자층 증착(atomic layer deposition) 등 다양한 박막형성 방법을 의미하며, 촉매층을 상기 감응층 상부에 증착할 수 있는 공지된 방법이라면 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 다음, 유기 오염물질 등을 제거하고 불완전한 상의 안정화를 위해 필요하다면 가열, 즉 열처리가 수반될 수 있으며, 예를 들어 100~600 °C 정도 온도에서 열처리하는 과정을 거칠 수 있다.

[0036] 실시예 1

[0037] 먼저 270 ml의 증류수에 30 ml의 과산화수소수(H_2O_2 , 30 wt.% in H_2O)를 첨가한 후 최종 300 ml로 제조되는 용액을 제조한 후 0.1 M에 해당하는 Tin oxalate를 혼합한 후 24 시간 동안 교반시켰다. 이 용액에 0.5 M에 해당하는 수크로오스를 혼합하여 5 분간 교반시켜 분무용액을 제조했다. 준비된 분무용액에 SnO_2/Pd 의 무게비가 99.7/0.3에 해당하도록 계산하여 Pd nitrate를 첨가한 뒤 5 분간 교반시킨 후 초음파 분무했다. 합성된 전구체는 5 L min^{-1} 의 유량으로(in O_2) 분무와 동시에 분무 출구와 연결된 전기로(1000 °C)를 거치게 되면서 즉각적으로 열처리되어 팔라듐이 0.3 wt%가 첨가된 산화주석(0.3wt% Pd- SnO_2) 난황구조가 형성되었다. 이렇게 얻어진 난황구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 Pt 전극이 형성되어 있는 SiO_2/Si 기판에 23 μm 두께로 스크린 인쇄하고, 70 °C에서 2시간 건조한 다음, 600 °C에서 2시간 열처리하여 0.3wt% Pd- SnO_2 가스 감응막을 제조했다. 그 뒤, 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 통해 코발트 소스를 이용하여 다른 기판에 증착했을 경우 두께가 20 nm 가 되는 증착조건으로 촉매필터(산화코발트(Co_3O_4))를 증착하였고, 550 °C에서 2시간 열처리하여 Co_3O_4 가 도포된 0.3wt% Pd- SnO_2 가스센서를 제조하였다. 다음으로 제조한 센서를 고온 전기로 안의 퀴츠튜브(내경 15 mm)에 위치시키고 순수한 공기 또는 공기+혼합가스를 번갈아가며 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 하였다.

[0039] 실시예 2

[0040] 먼저, 실시예 1과 같은 과정을 거쳐 0.3wt% Pd- SnO_2 난황구조를 준비하였다. 이렇게 얻어진 난황구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 Pt 전극이 형성되어 있는 SiO_2/Si 기판에 실시예 1과 유사한 두께로 스크린 인쇄하고, 70 °C에서 2시간 건조한 다음, 600 °C에서 2시간 열처리하여 0.3wt% Pd- SnO_2 가스 감응막을 제조했다. 그 뒤 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 통해 코발트 소스를 이용하여 다른 기판에 증착했을 경우 두께가 60 nm 가 되는 증착조건으로 촉매필터(산화코발트(Co_3O_4))를 증착하였고, 550 °C에서 2시간 열처리하여 Co_3O_4 가 도포된 0.3wt% Pd- SnO_2 가스센서를 제조하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정은 실시예 1과 동일하다.

[0042] 실시예 3

[0043] 먼저 실시예 1과 같은 과정을 거쳐 0.3wt% Pd- SnO_2 난황구조를 준비하였다. 이렇게 얻어진 난황구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 Pt 전극이 형성되어 있는 SiO_2/Si 기판에 실시예 1과 유사한 두께로 스크린 인쇄하고, 70 °C에서 2시간 건조한 다음, 600 °C에서 2시간 열처리하여 0.3wt% Pd- SnO_2 가스 감응막을 제조했다. 그 뒤 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 통해 크롬 소스를 이용하여 다른 기판에 증착했을 경우 두께가 20 nm 가 되는 증착조건으로 촉매필터(산화크롬(Cr_2O_3))를 증착하였고, 550 °C에서 2시간 열처리하여 Cr_2O_3 가 도포된 0.3wt% Pd- SnO_2 가스센서를 제조하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정은 실시예 1과 동일하다.

[0045] 비교예 1

[0046] 먼저 실시예 1과 같은 과정을 거쳐 0.3wt% Pd- SnO_2 난황구조를 준비하였다. 이렇게 얻어진 난황구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 Pt 전극이 형성되어 있는 SiO_2/Si 기판에 6 μm 두께로 스크린 인쇄하고, 70 °C에서 2시간 건조한 다음, 600 °C에서 2시간 열처리하여 0.3wt% Pd- SnO_2 가스센서 제조했다. 그 뒤, 550°C에서 2시간 열

처리하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정은 실시예 1과 동일하다.

[0048] 비교예 2

[0049] 먼저 실시예 1과 같은 과정을 거쳐 0.3wt% Pd-SnO₂ 난황구조를 준비하였다. 이렇게 얻어진 난황구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 Pt 전극이 형성되어 있는 SiO₂/Si 기판에 25 μm 두께로 스크린 인쇄하고, 70 °C에서 2시간 건조한 다음, 600 °C에서 2시간 열처리하여 0.3wt% Pd-SnO₂ 가스센서 제조했다. 그 뒤, 550°C에서 2시간 열처리하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정은 실시예 1과 동일하다.

[0051] 비교예 3

[0052] 먼저 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 통해 코발트 소스를 이용하여 다른 기판에 증착했을 경우 두께가 20 nm 가 되는 증착조건으로 Pt 전극이 형성되어 있는 SiO₂/Si 기판에 산화코발트(Co₃O₄)를 증착하였고, 550 °C에서 2시간 열처리하여 Co₃O₄ 박막 가스센서를 제조하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정은 실시예 1과 동일하다.

[0054] 비교예 4

[0055] 먼저 실시예 1과 같은 과정을 거쳐 0.3wt% Pd-SnO₂ 난황구조를 준비하였다. 이렇게 얻어진 난황구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 Pt 전극이 형성되어 있는 SiO₂/Si 기판에 실시예 1과 유사한 두께로 스크린 인쇄하고, 70 °C에서 2시간 건조한 다음, 600 °C에서 2시간 열처리하여 0.3wt% Pd-SnO₂ 가스 감응막을 제조하였다. 그 뒤, 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 통해 니켈 소스를 이용하여 다른 기판에 증착했을 경우 두께가 20 nm 가 되는 증착조건으로 촉매필터(산화니켈(NiO))를 증착하였고, 550 °C에서 2시간 열처리하여 NiO가 도포된 0.3wt% Pd-SnO₂ 가스센서를 제조하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정은 실시예 1과 동일하다.

[0057] 비교예 5

[0058] 먼저 실시예 1과 같은 과정을 거쳐 0.3wt% Pd-SnO₂ 난황구조를 준비하였다. 이렇게 얻어진 난황구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 Pt 전극이 형성되어 있는 SiO₂/Si 기판에 실시예 1과 유사한 두께로 스크린 인쇄하고, 70 °C에서 2시간 건조한 다음, 600 °C에서 2시간 열처리하여 0.3wt% Pd-SnO₂ 가스 감응막을 제조하였다. 그 뒤 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 통해 알루미늄 소스를 이용하여 다른 기판에 증착했을 경우 두께가 20 nm 가 되는 증착조건으로 촉매필터(알루미늄(Al₂O₃))를 증착하였고, 550 °C에서 2시간 열처리하여 Al₂O₃가 도포된 0.3wt% Pd-SnO₂ 가스센서를 제조하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정은 실시예 1과 동일하다.

[0060] 비교예 6

[0061] 먼저 실시예 1과 같은 과정을 거쳐 0.3wt% Pd-SnO₂ 난황구조를 준비하였다. 이렇게 얻어진 난황구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 Pt 전극이 형성되어 있는 SiO₂/Si 기판에 실시예 1과 유사한 두께로 스크린 인쇄하고, 70 °C에서 2시간 건조한 다음, 600 °C에서 2시간 열처리하여 0.3wt% Pd-SnO₂ 가스 감응막을 제조하였다. 그 뒤 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 통해 구리 소스를 이용하여 다른 기판에 증착했을 경우 두께가 20 nm 가 되는 증착조건으로 촉매필터(산화구리(CuO))를 증착 하였고, 550 °C에서 2시간 열처리하여 CuO가 도포된 0.3wt% Pd-SnO₂ 가스센서를 제조하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정은 실시예 1과 동일하다.

[0063] 비교예 7

[0064] 먼저 실시예 1과 같은 과정을 거쳐 0.3wt% Pd-SnO₂ 난황구조를 준비하였다. 이렇게 얻어진 난황구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 Pt 전극이 형성되어 있는 SiO₂/Si 기판에 실시예 1과 유사한 두께로 스크린 인쇄하고, 70 °C에서 2시간 건조한 다음, 600 °C에서 2시간 열처리하여 0.3wt% Pd-SnO₂ 가스 감응막을 제조하였다. 그 뒤 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 통해 인듐 소스를 이용하여 다른 기판에 증착했을 경우 두께가 20 nm 가 되는 증착조건으로 촉매필터(산화인듐(In₂O₃))를 증착하였고, 550 °C에서 2시간 열처리하여 In₂O₃가 도포된 0.3wt% Pd-SnO₂ 가스센서를 제조하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정은 실시예 1과 동일하다.

[0066] **비교예 8**

[0067] 먼저 실시예 1과 같은 과정을 거쳐 0.3wt% Pd-SnO₂ 난황구조를 준비하였다. 이렇게 얻어진 난황구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 Pt 전극이 형성되어 있는 SiO₂/Si 기판에 실시예 1과 유사한 두께로 스크린 인쇄하고, 70 °C에서 2시간 건조한 다음, 600 °C에서 2시간 열처리하여 0.3wt% Pd-SnO₂ 가스 감응막을 제조하였다. 그 뒤 전자빔증착기(electron beam evaporator)를 통해 텅스텐 소스를 이용하여 다른 기판에 증착했을 경우 두께가 20 nm 가 되는 증착조건으로 촉매필터(산화텅스텐(WO₃))를 증착하였고, 550 °C에서 2시간 열처리하여 WO₃가 도포된 0.3wt% Pd-SnO₂ 가스센서를 제조하였다. 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정은 실시예 1과 동일하다.

[0069] 상기 제조된 가스 센서들을 375, 400, 425, 450, 475 °C 총 다섯 개의 온도 범위에서 가스 감응 특성을 측정하였고, 준비된 실내 환경 가스들에 해당하는 벤젠, 메틸벤젠(톨루엔, 자일렌), 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소에 대해 측정한 결과, 실시예 1과 실시예 2, 실시예 3, 비교예 1, 비교예 2는 모두 환원성 가스에 대해서 저항이 감소하는 n형 산화물 반도체형 거동을 보였다. 따라서 환원성 가스에 대한 가스 감도를 $S=R_a/R_g-1$ (R_a : 공기 중에서의 센서저항, R_g : 가스 중에서의 센서저항)로 정의하였다. 각 가스 센서들로 측정한 벤젠감도($S_{benzene}$)와 다른 방해가스들의 감도(S_{gas})와의 비($S_{benzene}/S_{gas}$)를 통해 벤젠 선택성을 계산했다.

[0070] 공기 중에서 센서의 저항이 일정한 상태가 되었을 때(R_a) 피검가스(벤젠, 메틸벤젠(톨루엔, 자일렌), 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소 5 ppm)를 주입하여 고온전기로 안의 퀴즈튜브 내의 분위기를 바꾸고, 가스 중에서의 저항이 일정해졌을 때(R_g) 공기를 흘려주어 분위기를 바꾸면서 저항변화를 측정했다. 가스에 노출되었을 때 도달되는 최종저항을 R_g 라고 하고, 공기중의 저항을 R_a 라고 할 때 (R_a-R_g)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 이때 역시 (R_a-R_g)의 90%가 변화되어 공기저항(R_a)에 가까운 점에 도달하는데 걸리는 시간을 90% 회복시간으로 정의하였다.

[0071] 도 2는 상기 실시예 및 비교예에서 사용된 Pd-SnO₂ 난황(yolk-shell)구조 미분말의 SEM 이미지 및 TEM 이미지이다. 이를 통해 구형의 미분말 중에서 깨진 미분말의 모양 및 TEM 이미지에서 난황구조를 확인할 수 있었다.

[0072] 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1, 2의 센서 감응막의 SEM 이미지이다. 비교예 1에 따른 센서의 감응막 두께는 6 μm이었으며, 비교예 2 및 실시예 1에 따른 센서의 두께는 25 및 23 μm이었다.

[0073] 도 4는 본 발명의 실시예 1에 따른 센서의 동작온도 375 °C, 425 °C, 475 °C 에서의 5 ppm 벤젠, 5 ppm 메틸벤젠(톨루엔, 자일렌), 5 ppm 에탄올, 5 ppm 포름알데히드, 5 ppm 일산화탄소에 대한 동적 가스 감응 결과를 나타낸 그래프이다. 산화코발트(Co₃O₄)가 도포된 팔라듐 첨가된 산화주석(Pd-SnO₂) 나노 복합체로 구성된 실시예 1은 상기 가스들에 대해서 n-형 반도체 가스 감응 거동을 보였으며 모든 가스에 대해 가역적인 거동을 보임을 확인하였다. 비교예 1, 2에 따른 센서 역시 n-형 반도체 가스 감응 거동을 보임을 확인하였다.

[0074] 도 5는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1, 2에 따른 센서의 동작온도 375 °C, 400 °C, 425 °C, 450 °C, 475 °C 에서의 5 ppm 벤젠, 5 ppm 메틸벤젠(톨루엔, 자일렌), 5 ppm 에탄올, 5 ppm 포름알데히드, 5 ppm 일산화탄소에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다. 도 5의 (a)는 비교예 1에 따른 센서의 가스 감도를 나타낸 것이고, (b)는 비교예 2에 따른 가스 센서의 가스 감도를 나타낸 것이며, (c)는 실시예 1에 따른 가스 센서의 가스 감도를 나타낸 것이다.

[0075] 이를 통해 비교예 1에 따른 센서의 경우(도 5a) 동작온도 375 °C에서 자일렌, 톨루엔, 벤젠 가스에 대해 각각 82.4, 48.6, 34.4 감도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이처럼, 비교예 1에 따른 센서가 메틸벤젠에 대해 우수한 선택성을 나타내는 것은 대한민국 공개특허 제10-2015-0085560호에서 개시한 특성과 일치함을 알 수 있다.

[0076] 비교예 2(도 5b)에 따른 센서의 경우 동작온도 375 °C에서 벤젠 가스에 65.9 감도를 나타내었고 톨루엔 가스에 60.9의 감도를 나타내는 것과 자일렌 가스에 66.6 감도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는 BTX 3가지 가스에 대해 유사한 특성을 나타내는 것이다. 그러나 벤젠에 대한 선택성은 확보할 수 없었다.

[0077] 실시예 1 (도 5c)에 따른 센서의 경우 동작온도 375 °C에서 특히 5 ppm 벤젠 가스에 87.9의 고감도를 나타내고,

5 ppm 톨루엔에 29.4, 자일렌에 17.7, 에탄올에 14.6 등의 낮은 감도를 각각 나타내었다. 이는 실시예 1에 따른 센서가 벤젠에 대해 매우 높은 선택성을 나타냄을 의미한다. 반면 비교예 3 (도 6: Co_3O_4 박막) 센서의 경우 환원성 가스에 대해 저항이 증가하는 p-형 산화물 반도체 가스 감응특성을 보였다 (도 6a). 따라서, 비교예 3의 경우에는 가스 감도를 R_g/R_0-1 로 정의했다. 비교예 3에 따른 센서는 BTX 모든 가스에 대해 0.02, 0.02, 0.04의 낮은 감도를 나타내었다 (도 6 b). 이는 감응막 상단에 증착된 산화코발트(Co_3O_4)와 팔라듐(Pd)이 첨가된 산화주석(SnO_2) 나황구조 감응막이 동시에 존재할 때만 벤젠의 선택성을 얻을 수 있음을 보여준다.

[0078] 또한, 실시예 1에 따른 센서는 전체 동작온도(375 ~ 475 °C)에 걸쳐서 벤젠에 대해서 고감도 및 고선택성을 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, 톨루엔 가스 대비 벤젠의 가스 선택성이($S_{\text{benzene}}/S_{\text{toluene}}$)이 2.98배 이상에 달하고 에탄올 가스 대비 벤젠의 가스 선택성이($S_{\text{benzene}}/S_{\text{ethanol}}$)이 6.02배 이상임을 확인하였다. 이는 실시예 1에 따른 센서가 벤젠을 선택적으로 검지하는바 실내 오염가스 검지 센서로 충분히 사용가능한 것을 의미한다.

[0079] 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따른 센서의 산화코발트(Co_3O_4) 촉매층의 분포를 보여주는 SEM, EPMA, TEM 이미지이다. 실시예 1(도 7a)에 따른 센서의 경우 감응막의 두께는 23 μm 였으며, 감응막의 최상부(도 7b, c)는 산화코발트(Co_3O_4)가 팔라듐(Pd) 첨가 산화주석(SnO_2) 나황구조에 절반 정도 고르게 분포하고 있음을 확인하였다. 또한 실시예 1(도 7e-h)에 따른 센서의 감응막에서 Sn, Pd와 Co 조성의 분포를 알 수 있는 EPMA 분석을 실시하였으며, Sn과 Pd는 전체적으로 고르게 분포하고 있는 것을 확인하였고, Co는 오직 감응막 표면의 최상단부에만 존재한다는 것을 다시 한번 확인하였다. 도 7i는 미분말의 TEM 맵핑 사진들로 미분말 자체에서도 Sn과 Pd는 고르게 분포하고 있고 나황구조를 갖고 있으며 Co는 팔라듐(Pd)이 첨가된 산화주석(SnO_2) 나황구조에 절반정도에 걸쳐 20~25nm 두께로 분포하고 있음을 확인하였다.

[0080] 도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 3, 비교예 1, 2에 따른 센서의 동작온도 375 °C 에서의 5 ppm 벤젠, 5 ppm 메틸벤젠(톨루엔, 자일렌), 5 ppm 에탄올, 5 ppm 포름알데히드, 5 ppm 일산화탄소에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다. 도 8에서 x축은 가스의 종류(B: 벤젠, T: 톨루엔, X: 자일렌, E: 에탄올, F: 포름알데히드, C: 일산화탄소, 농도 : 5 ppm)이고 y축은 R_g/R_0-1 로 정의한 가스 감도이다. 실시예 1에서 산화코발트(Co_3O_4) 촉매필터가 20 nm 두께로 도포된 경우 벤젠가스에 대해서 고감도화 및 고선택성화 되며, 실시예 2에서 산화코발트(Co_3O_4) 촉매필터가 60 nm 두께로 도포된 경우에도 벤젠가스에 대해서 고선택성화 된다는 것을 확인할 수 있었고, 산화코발트(Co_3O_4) 이외에도 실시예 3과 같이 산화크롬(Cr_2O_3)이 20 nm 두께로 도포된 경우에도 벤젠가스에 대해서 고선택성화 된다는 것을 알 수 있었다. 이는 벤젠의 선택적 검지를 위해서는 산화코발트(Co_3O_4)나 산화크롬(Cr_2O_3)과 같은 촉매필터가 필요하다는 것을 암시한다.

[0081] 도 9는 본 발명의 실시예 1 내지 3, 비교예 1, 2에 따른 센서의 동작온도 375 °C 에서의 5 ppm 벤젠, 5 ppm 메틸벤젠(톨루엔, 자일렌), 5 ppm 에탄올, 5 ppm 포름알데히드, 5 ppm 일산화탄소에 대한 가스 반응시간 비교 결과를 나타낸 그래프이다. 도 9에서 x축은 가스의 종류(B: 벤젠, T: 톨루엔, X: 자일렌, E: 에탄올, F: 포름알데히드, C: 일산화탄소, 농도 : 5 ppm)이고 y축은 가스에 노출되었을 때 도달되는 최종저항을 R_g 라고 하고, 공기 중의 저항을 R_0 라고 할 때 (R_0-R_g) 의 90%가 변화되어 가스저항(R_g)에 가까운 점에 도달하는데 걸리는 시간으로 정의한 90% 응답시간이다. 6 μm 두께의 감응막을 갖고 있는 비교예 1의 센서는 3 - 4s로 매우 빠른 반응시간을 보이며, 23 ~ 25 μm 로 감응막의 두께가 증가한 실시예 1과 비교예 2의 센서에서도 3 - 11s 비교적 빠른 반응시간을 나타내었다. 하지만 실시예 2의 경우 팔라듐(Pd)이 첨가된 산화주석(SnO_2) 감응층에 비해 매우 얇은 층(80nm)의 산화코발트(Co_3O_4) 촉매필터가 추가되었을 뿐인데 반응시간이 19 - 44s로 크게 증가한 것을 확인할 수 있었고, 이외에도 산화크롬(Cr_2O_3)이 20 nm의 두께로 존재 할 때에도 반응시간이 6 - 21s로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 산화코발트(Co_3O_4)와 산화크롬(Cr_2O_3)과 같은 촉매필터가 유입된 가스를 개질하여 다른 가스로 바꾸는 역할을 수행함을 보여준다.

[0082] 도 10은 본 발명의 비교예 4 내지 8에 따른 센서의 동작온도 375 °C 에서의 5 ppm 벤젠, 5 ppm 메틸벤젠(톨루엔, 자일렌), 5 ppm 에탄올, 5 ppm 포름알데히드, 5 ppm 일산화탄소에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다. 도 10에서 x축은 가스의 종류(B: 벤젠, T: 톨루엔, X: 자일렌, E: 에탄올, F: 포름알데히드, C: 일산화탄소, 농도 : 5ppm)이고 y축은 R_g/R_0-1 로 정의한 가스 감도이다. 비교예 4-8에 따른 센서는

NiO, Al₂O₃, CuO, In₂O₃, WO₃ 등이 실시예 1과 같이 산화코발트(Co₃O₄)와 같은 두께(20 nm)로 증착되었음에도 불구하고 벤젠에 대해서 선택적으로 감응하지 않았다. 이는 다른 산화물 촉매와는 다르게 산화코발트(Co₃O₄)와 산화크롬(Cr₂O₃)과 같은 촉매필터가 유입된 가스를 개질하여 다른 가스로 산화시켜 벤젠을 선택적으로 검지하는데 매우 중요한 촉매임을 증명해주는 결과이다. 이를 통해서, 본 발명에 따라 산화코발트(Co₃O₄)와 산화크롬(Cr₂O₃)과 같은 촉매필터가 상부에 코팅된 Pd-첨가 SnO₂ 난황구조 센서가 벤젠을 선택적으로 검출할 수 있음을 알 수 있다.

[0083] 도 11의 (a)는 본 발명의 실시예 1에 따른 센서의 동작온도 375 °C 에서 벤젠 농도에 따른 감도 변화를 나타낸 것이다. 이를 통해 벤젠의 검지를 위한 동작온도로서는 비교적 낮은 온도인 375 °C에서 5 ppm 벤젠 가스에 대해서 센서는 가역적인 반응을 하였으며, 농도에 따라 다른 가스 감도를 나타냄으로써 대기 중에 존재하는 벤젠에 대한 실시간 농도검출이 가능함을 보여주었다. 또한, 벤젠에 대한 가스 감도가 매우 고감도를 나타내었으므로 매우 소량의 가스(1 ppm 이하)에 대해서도 선택적인 검지가 가능함을 확인할 수 있었다.

[0084] 도 11의 (b)는 실시예 1에 따른 센서의 벤젠 감도를 기존 산화물 가스센서 연구결과(참고문헌 [1] 내지 [11])와 비교한 결과를 나타낸 그래프이다. 이처럼 다양한 연구 그룹에서 다양한 물질을 이용하여 벤젠 가스의 감도 및 선택성을 향상시키려는 연구가 진행되어 왔지만, 반응성이 우수한 톨루엔과 자일렌을 모두 포함한 메틸벤젠, 에탄올과 포름알데히드보다 2배 이상 높은 선택성을 갖는 연구는 보고되지 않았고, 5 ppm 이하의 저농도에서 80 이상의 고감도를 얻는 연구는 어려운 것으로 알려지고 있다. 이에 반해 본 발명에 따르면 산화코발트(Co₃O₄), 산화크롬(Cr₂O₃), 산화망간(MnO₂), 산화바나듐(V₂O₅) 중에서 선택되는 1종 이상의 촉매층이 도포된 팔라듐(Pd) 첨가 산화주석(0.3wt% Pd-SnO₂) 난황구조 감응막을 이용할 경우 5 ppm 의 저농도에서 85 이상의 고감도를 얻을 수 있고 특정가스(벤젠)에 대한 선택적 감지(톨루엔, 자일렌을 모두 포함한 메틸벤젠, 에탄올, 포름알데히드 대비 2 배 이상)가 가능함을 확인하였다.

[0086] 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 실시예들은 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.

[0088] 참고 문헌

- [0089] [1] Hubalek, J., Malysz, K., Prasek, J., Vilanova, X., Ivanov, P., Llobet, E., Brezmes, J., & Sverak, Z. Pt-loaded Al₂O₃ catalytic filters for screen-printed WO₃ sensors highly selective to benzene. *Sens. Actuators B* **101**, 277-283 (2004).
- [0090] [2] Gu, C., Xu, X., Huang, J., Wang, W., Sun, Y., & Liu, J. Porous flower-like SnO₂ nanostructures as sensitive gas sensors for volatile organic compounds detection. *Sens. Actuators B* **174**, 31-38 (2012).
- [0091] [3] Huang, J., Xu, X., Gu, C., Wang, W., Geng, B., Sun, Y., & Liu, J. Effective VOCs gas sensor based on porous SnO₂ microcubes prepared via spontaneous phase segregation. *Sens. Actuators B* **173**, 599-606 (2012).
- [0092] [4] Wang, L., Zhang, R., Zhou, T., Lou, Z., Deng, J., & Zhang, T. Concave Cu₂O octahedral nanoparticles as an advanced sensing material for benzene (C₆H₆) and nitrogen dioxide (NO₂) detection. *Sens. Actuators B* **223**, 311-317 (2016).
- [0093] [5] Ren, F., Gao, L., Yuan, Y., Zhang, Y., Alqrni, A., Al-Dossary, O. M., & Xu, J. Enhanced BTEX gas-sensing performance of CuO/SnO₂ composite. *Sens. Actuators B* **223**, 914-920 (2016).
- [0094] [6] Zhang, F., Wang, X., Dong, J., Qin, N., & Xu, J. Selective BTEX sensor based on a SnO₂/V₂O₅ composite. *Sens. Actuators B* **186**, 126-131 (2013).
- [0095] [7] Wang, L., Wang, S., Xu, M., Hu, X., Zhang, H., Wang, Y., & Huang, W. A Au-functionalized ZnO

nanowire gas sensor for detection of benzene and toluene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 17179-17186 (2013).

[0096] [8] Kim, J.-H., Wu, P., Kim, H. W., & Kim, S. S. Highly selective sensing of CO, C₆H₆, and C₇H₈ gases by catalytic functionalization with metal nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 7173-7183 (2016).

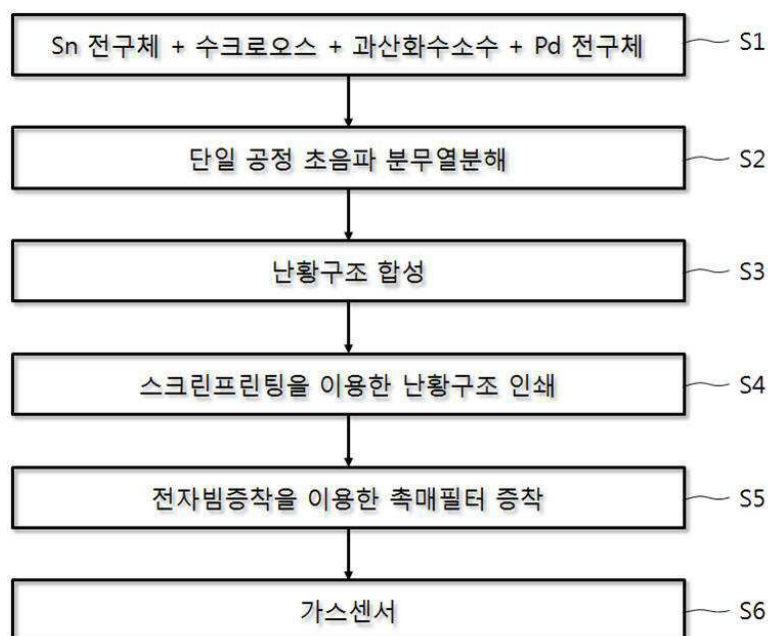
[0097] [9]. Hong, Y. J., Yoon, J. -W., Lee, J. -H., & Kang, Y. C. Onepot synthesis of Pdloaded SnO₂ yolkshell nanostructures for ultrasensitive methylbenzene sensors. *Chem. Eur. -J.* **20**, 2737-2741 (2014).

[0098] [10] Jeong, H.-M., Kim, H.-J., Rai, P., Yoon, J.-W., & Lee, J.-H. Cr-doped Co₃O₄ nanorods as chemiresistor for ultrasensitive monitoring of methylbenzene. *Sens. Actuators B* **201**, 482-489 (2014).

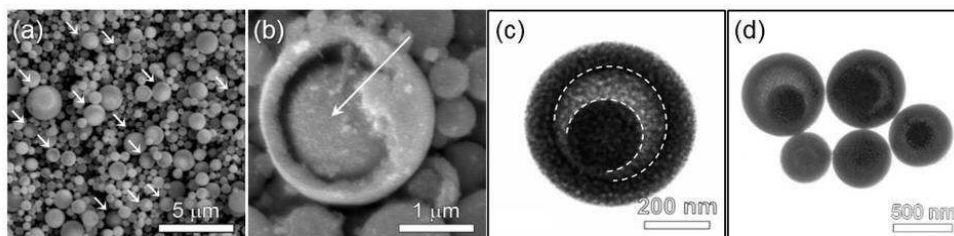
[0099] [11] Kim, J.-H., Kim, H. W., & Kim, S. S. Ultra-sensitive benzene detection by a novel approach: Core-shell nanowires combined with the Pd-functionalization. *Sens. Actuators B* **239**, 578-585 (2017).

도면

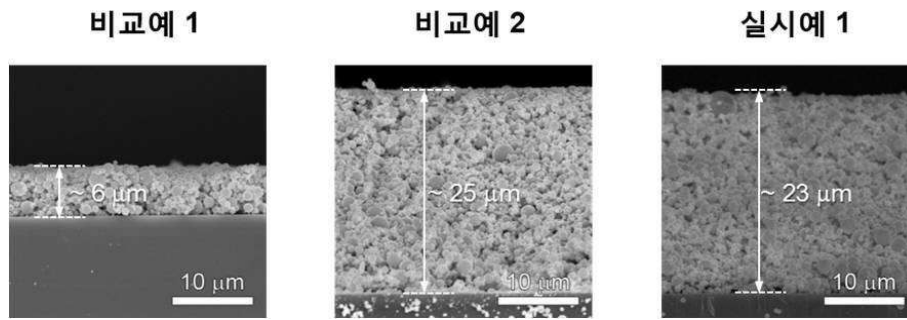
도면1



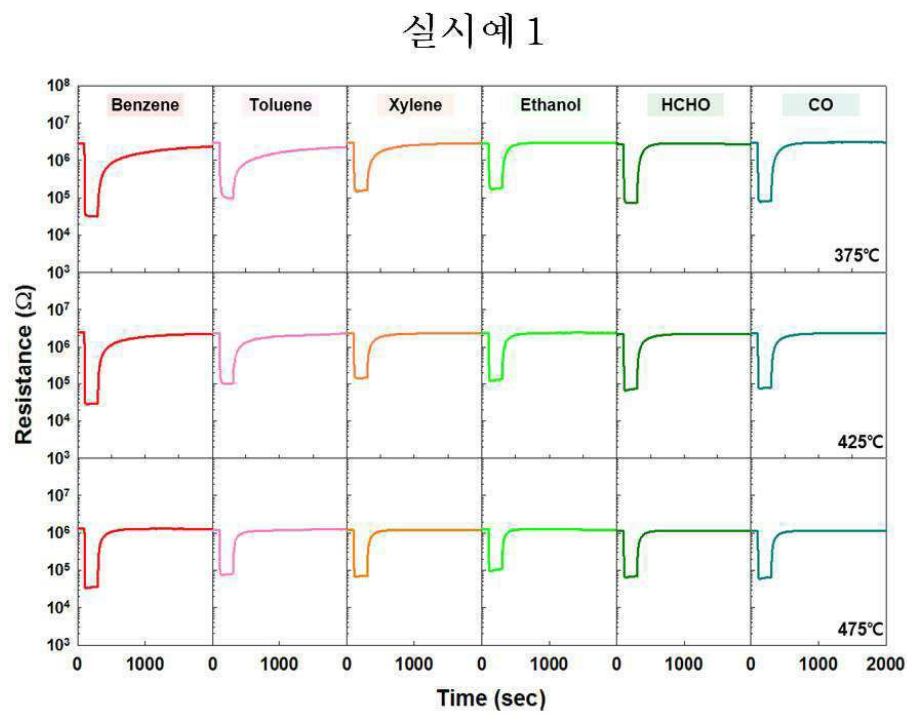
도면2



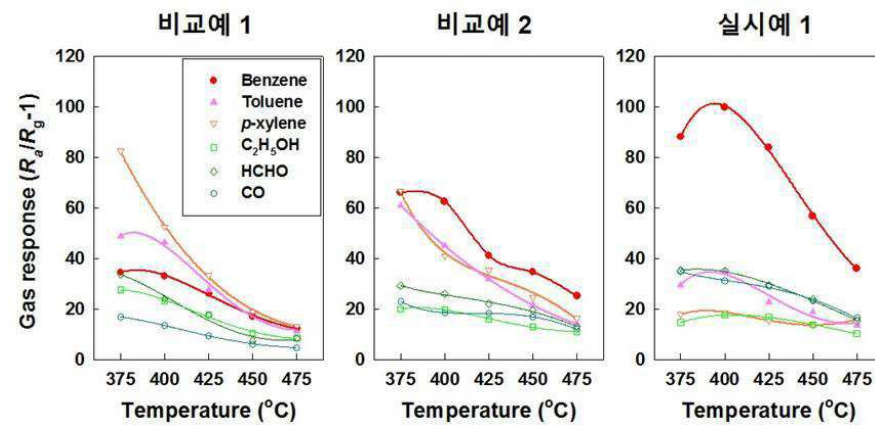
도면3



도면4

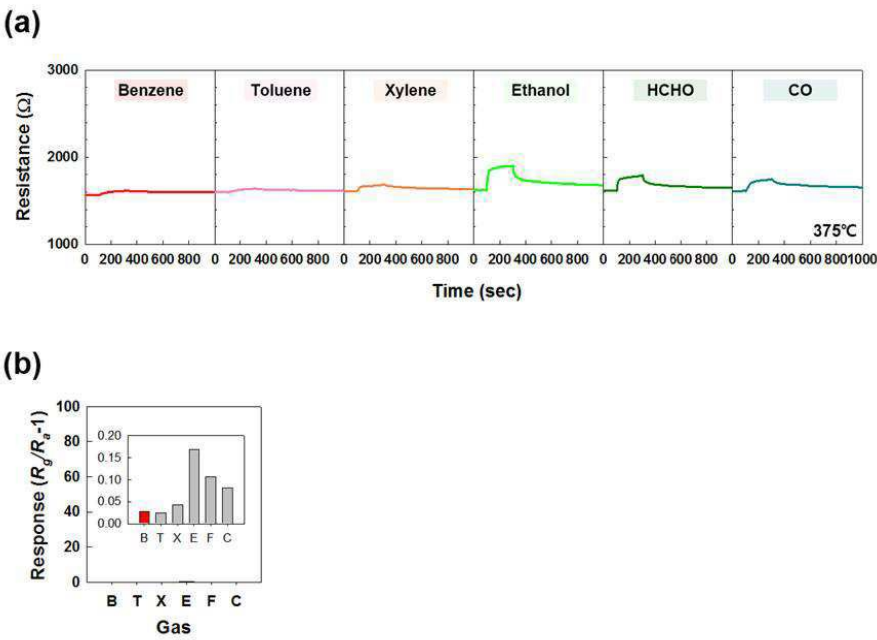


도면5



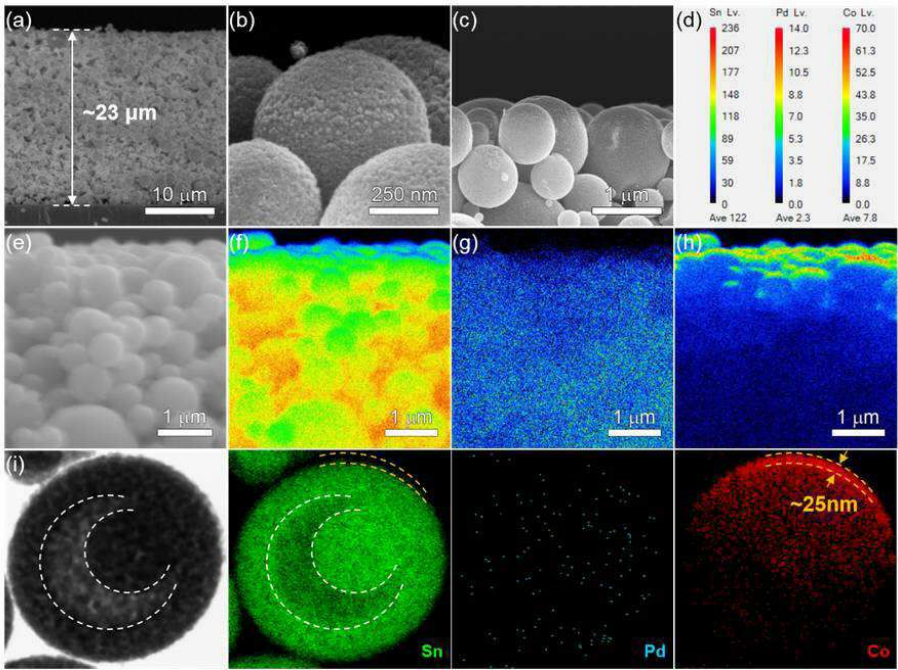
도면6

비교예 3

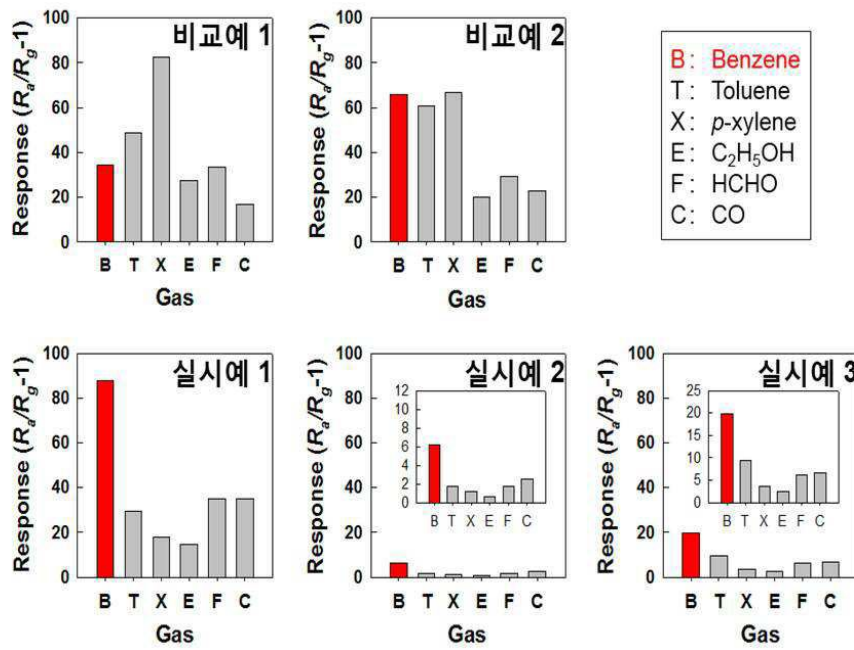


도면7

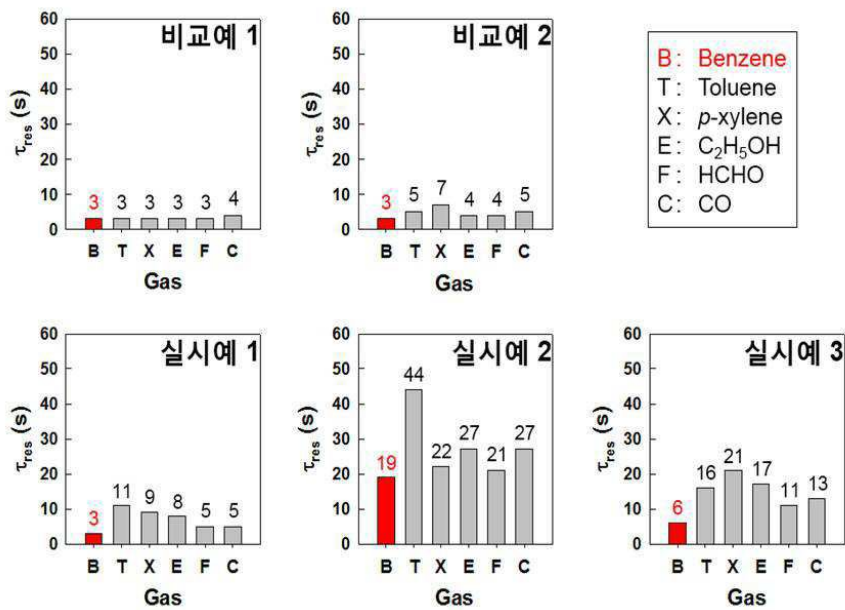
실시예 1



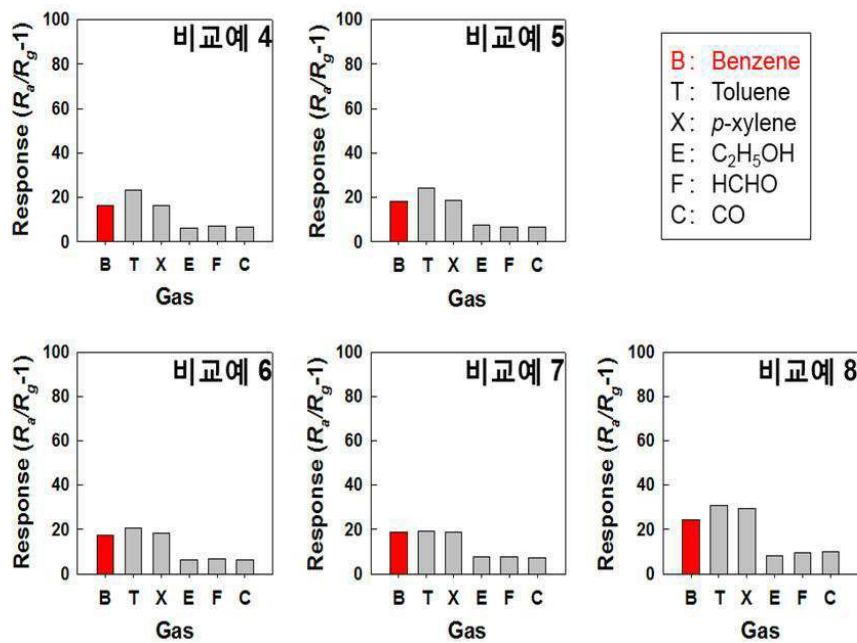
도면8



도면9

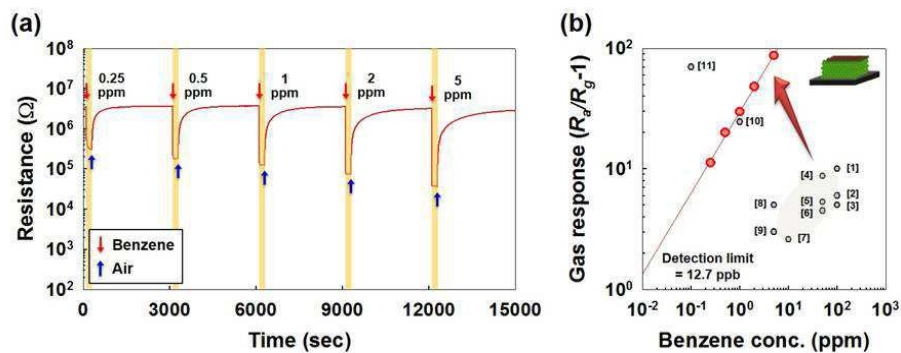


도면10

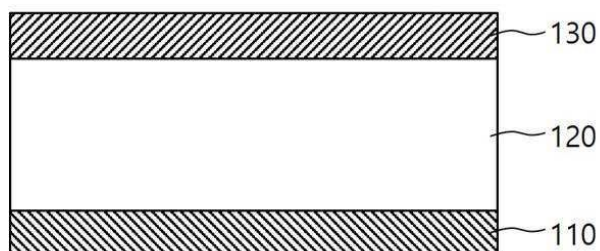


도면11

실시예 1



도면12



도면13

