

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국(43) 국제공개일
2009년 10월 29일 (29.10.2009)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2009/131306 A9

- (51) 국제특허분류:
G01N 27/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/001032
- (22) 국제출원일: 2009년 3월 3일 (03.03.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2008-0036957 2008년 4월 22일 (22.04.2008) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국이엔에스 주식회사 (KOREA E&S CO., LTD.) [KR/KR]; 대구광역시 달서구 호림동 3-13, 704-240 Daegu (KR). 계명대학교 산학협력단 (INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION KEIMYUNG UNIVERSITY) [KR/KR]; 대구광역시 신당동 1000 번지, 704-701 Daegu (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 이창섭 (LEE, Chang-Seop) [KR/KR]; 대구광역시 달서구 월성동 1261 월성

자이 104-101, 704-400 Daegu (KR). 전재목 (JUN, Jae-Mok) [KR/KR]; 경상북도 포항시 북구 죽도 2 동 670-16, 791-052 Gyeongsangbuk-do (KR). 최경진 (CHOI, Kyung Jin) [KR/KR]; 대구광역시 동구 방촌동 925-99, 701-120 Daegu (KR). 이형락 (LEE, Hyuong-Rag) [KR/KR]; 대구광역시 수성구 범어동 371 번지 궁전맨션 2 동 609 호, 706-010 Daegu (KR).

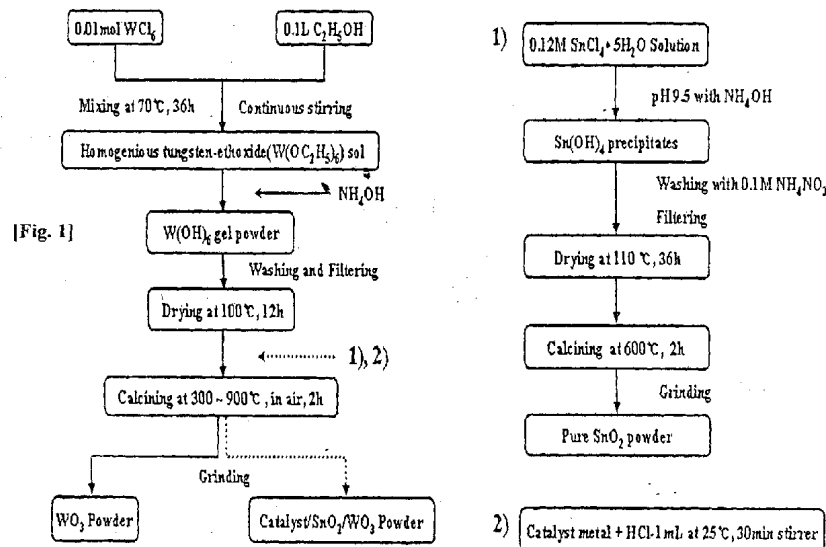
(74) 대리인: 김일환 (KIM, Il-Hwan); 서울특별시 관악구 봉천 7 동 1627-10 옥산빌딩 4 층, 151-818 Seoul (KR).

(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: A TUNGSTEN TRIOXIDE (WO₃)-BASED GAS SENSOR FOR SENSING GASEOUS VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS, AND A PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 휘발성 유기화합물 가스 감지용 WO₃ 계 가스 센서 및 그 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a tungsten trioxide (WO₃)-based gas sensor which can sense gaseous volatile organic compounds, and to a production method therefor. To this end, the present invention provides a gaseous VOC sensor which is a tungsten trioxide-based gas sensor comprising a substrate, an electrode formed on the upper surface of the substrate, a sensing layer formed from a sensor material and produced by covering the said electrode and adding tin dioxide (SnO₂) to tungsten trioxide (WO₃), and a heater formed on the under surface of the said substrate, and it provides a production method therefor.

(57) 요약서: 본 발명은 휘발성 유기화합물 가스를 감지할 수 있는 WO₃ 계 가스 센서 및 그 제조방법에 관한 것이다. 이를 위해, 본 발명은, VOCs 가스 센서에 있어서, 기판과, 상기 기판의 상면에 형성된 전극과, 상기 전극을 커버하며, WO₃에 SnO₂를 첨가하여 만들어진 센서물질로 형성된 감지막과, 상기 기판의 하면에 형성된 히터를 포함하는 WO₃ 계 가스 센서 및 그 제조방법을 제안한다.



(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유
럽 (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(48) **본 정정판 공개일:** 2009 년 12 월 23 일

(15) **정정사항에 관한 정보:**
2009 년 12 월 23 일 자 공지 참조

명세서

휘발성 유기화합물 가스 감지용 WO₃계 가스 센서 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 가스 센서 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 휘발성 유기화합물 가스를 감지할 수 있는 WO₃계 가스 센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 지속적인 산업발달, 인구증가, 교통량의 증가로 광화학 스모그, 온실효과, 산성비, 오존층 감소 등 환경오염이 심각한 문제로 떠오르고 있다. 특히 인간의 건강이나 동식물의 생육에 위해를 줄 만큼의 충분한 양이 대기나 지표 중에 장기간 머무르고 있으며, 이러한 오염물질 중에서 최근 오존 등 광화학 옥시던트로 인한 대기오염과 공단지역에서의 건강피해가 가시화됨에 따라 휘발성 유기화합물이 대기오염물질로서 관심이 증대되고 있다. 여기서, 휘발성 유기화합물(VOCs: Volatile Organic Compounds)은 증기압이 높아 대기 중으로 쉽게 증발하는 물질로서 대기 중에 질소산화물 공존시 광화학반응을 일으킨다. 이는 오존, PAN 등 광화학 물질을 생성시켜 광화학 스모그를 유발하는데, 이런 휘발성 유기화합물이 인체에 노출되면 백혈병, 중추신경장애 및 생식기능의 장애 등 치명적 영향을 미치게 된다. 가령, 휘발성 유기화합물 중에서 아세트알데하이드는 포름알데하이드와 함께 대기 중에 많이 퍼져있는 카르보닐 화합물이다. 물질의 연소와 대기 산화로부터 나오는 알데히드는 광화학반응에 관여하여 오존을 생성하여 지구온난화를 가중시키며, 성층권의 오존층을 파괴하고 있으며, 상온에서 주로 기상으로 존재하는 물질로서 대기 중에 장기적으로 축적 및 체류하고 있다.
- [3] 이 아세트알데하이드는 최근 새집증후군으로 잘 알려진 만큼 실내외 공기 중 어디에서나 출현 가능성이 높다. 이 알데하이드에 노출될 경우 심각한 독성을 일으키는데 이는 목, 코, 기관지 등의 호흡기관을 자극하고, 중추신경계에 마취작용을 일으키며, 마비, 호흡기 장애, 혼수상태를 유발하는 등의 직접적인 신체반응을 야기하고 있다. 따라서 환경측면이나 인체유해성 감지측면에서도 가스의 존재유무를 측정할 필요성이 발생한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 발명은 전술한 요구에 부응하고자 안출된 것으로, WO₃에 적절한 무게비의 SnO₂를 첨가하여 센서물질을 형성함으로써, 휘발성 유기화합물 가스의 감지

- [5] 감도를 향상시킬 수 있는 센서 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
게다가 금속촉매를 센서물질에 첨가하여 상기 가스에 대한 감도와 선택성을 향상시키는 센서 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

기술적 해결방법

- [6] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명의 일측면에 따르면, VOCs 가스 센서에 있어서, 기판과, 상기 기판의 상면에 형성된 전극과, 상기 전극을 커버하며, WO_3 에 SnO_2 을 첨가하여 만들어진 센서물질로 형성된 감지막과, 상기 기판의 하면에 형성된 히터를 포함하는 WO_3 계 가스 센서를 제공한다.
- [7] 바람직하게는 상기 센서물질의 전체중량 대비, 상기 SnO_2 는 3 내지 10 중량% 범위를 가지며, 이처럼 금속 산화물(SnO_2)을 첨가하여 안정성 증가 및 모물질의 입자성장을 억제함으로써 인해 감도 특성을 증가시키게 할 수 있다.
- [8] 또한, 상기 감지물질에 Pd, In, Ru, Pt 중 어느 하나의 금속 촉매가 더 포함되며, 이를 통해 저 농도의 가스검출 및 선택성을 개선할 수 있게 한다.
- [9] 바람직하게는 상기 센서물질의 전체중량 대비, 상기 금속 촉매는 1 중량% 이하의 범위를 가진다.
- [10] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 기판의 상면에 전극을 형성하는 단계와, 상기 전극을 커버하며, WO_3 에 SnO_2 를 첨가하여 감지막을 형성하는 단계와, 상기 기판의 하면에 히터를 형성하는 단계를 구비하는 WO_3 계 가스 센서의 제조방법을 제공한다.
- [11] 또한, 상기 감지막 형성 단계에서, 전체 중량대비 상기 SnO_2 는 3 내지 10 중량% 범위에서 첨가되는 것을 특징으로 한다.
- [12] 또한, 상기 감지막 형성 단계에서, Pd, In, Ru, Pt 중 어느 하나의 금속 촉매가 더 첨가되는데, 전체중량 대비 상기 금속 촉매는 1 중량% 이하의 범위에서 첨가되는 것이 바람직하다.

유리한 효과

- [13] 본 발명은 반도체식 가스 센서로서, WO_3 계 금속산화물을 센서물질로 이용하여 다음과 같은 효과를 가질 수 있다.
- [14] 첫째, WO_3 계 후막 가스 센서는 금속 산화물(SnO_2)을 첨가하여 안정성 증가 및 모물질의 입자성장을 억제함으로써 인해 미량의 VOCs 가스에 대해 좋은 감도 특성을 가지게 한다.
- [15] 둘째, 상기 감지물질에 Pd, In, Ru, Pt 중 어느 하나의 금속 촉매가 더 첨가되어 저 농도의 가스검출 및 선택성을 개선할 수 있게 한다. 특히, 아세트알데하이드 가스에 대해 매우 좋은 선택성을 나타낸다.
- [16] 따라서, 본 발명에 따른 가스 센서는 환경오염 가스 측정에 널리 활용될 수 있어 환경 개선이나 인체유해성 가스 예방에 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [17] 도 1은 본 발명에 따른 가스 센서의 WO_3 나노분말을 제조하기 위한 과정을

- 나타낸 흐름도,
- [18] 도 2는 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 나타낸 것이며,
- [19] 도 3은 상기 알루미늄 기판에 비교적 균일하게 후막이 도포된 후의 단면도를 나타낸 SEM 영상,
- [20] 도 4는 가스 측정 장치의 구성도이고,
- [21] 도 5는 소성온도에 따른 WO_3 의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이고,
- [22] 도 6은 소성온도에 따른 WO_3 에 금속산화물과 금속촉매를 첨가하였을 경우의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이고,
- [23] 도 7은 각각 (a)300°C, (b)500°C, (c)700°C, (d)900°C의 소성온도에 따른 WO_3 의 표면상태를 관찰한 SEM 영상이고,
- [24] 도 8은 각각 (a) WO_3 , (b) WO_3+SnO_2 , (c) WO_3+Ru , (d) $\text{WO}_3+\text{SnO}_2+\text{Ru}$ 에서는 WO_3 에 금속산화물과 금속촉매를 첨가한 각 센서물질의 SEM 영상과 EDS 결과를 나타낸 도면이고,
- [25] 도 9는 SnO_2 첨가량에 따른 기공 분포(pore distribution)를 측정한 결과를 나타낸 그래프이고,
- [26] 도 10은 소성온도에 따른 WO_3 의 작동온도별 100ppm의 아세트알데하이드 가스에 대한 감도특성을 나타낸 그래프이고,
- [27] 도 11은 금속산화물(SnO_2)과 금속촉매의 첨가에 따른 각각의 작동온도에서의 100ppm의 아세트알데하이드 가스에 대한 감도특성을 나타낸 그래프이고,
- [28] 도 12는 SnO_2 를 다양한 무게비로 첨가한 후 아세트알데하이드 가스의 감도특성을 나타낸 그래프이고,
- [29] 도 13은 금속촉매의 종류에 따른 아세트알데하이드 가스에 대한 감도특성을 나타낸 그래프이고,
- [30] 도 14는 기판 위에 도포된 후막의 두께에 따른 아세트알데하이드 가스에 대한 감도특성을 나타낸 그래프이고,
- [31] 도 15는 1중량% Ru / 5중량% SnO_2/WO_3 센서물질을 이용하여 10ppm 이하의 저농도에서 아세트알데하이드 가스에 대한 감도를 측정한 그래프이고,
- [32] 도 16은 1중량% Ru / 5중량% SnO_2/WO_3 센서물질을 이용하여 다양한 VOCs 가스에 대한 선택성을 조사한 그래프이고,
- [33] 도 17은 아세트알데하이드 가스와 다른 VOCs 가스들의 반응회복특성을 나타낸 그래프이다.

[34]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

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

[36]

[37] < 센서물질의 제조 >

- [38] 본 발명에 따른 가스 센서에서, 센서 물질은 금속 산화물 반도체로서, WO_3 를 기본물질로 하고 다른 금속산화물(SnO_2)과 다양한 금속촉매의 혼합비를 달리하여 가스감지용 센서 물질을 제조한다.
- [39] 본 발명에서는 아세트알데하이드(Acetaldehyde)의 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°C 에서 36시간 동안 교반하여 완전히 용해시켜 균질한 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 졸(sol)을 제조하였다. 이 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ sol에 NH_4OH 의 수용액을 pH 5 이하에서 적정하여 $\text{W}(\text{OH})_6$ 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°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.
- [40] 가스센서의 기본적인 조건인 감도와 선택성을 향상시키기 위하여 금속촉매를 함침법으로 첨가하였으며, 그 방법을 도 1에 나타내었다. 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°C 에서 12시간 건조하고 500°C 에서 2시간 소성시킨 후 분말을 분쇄하여 센서물질을 얻었다.
- [41]
- [42] <후막 센서의 제작 및 구조>
- [43] 도 2는 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.
- [44] 상기 센서(100)는, 본 발명에 의한 센서 물질을 이용하여 만들어지는데, 기판(10)으로 알루미나(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.
- [45] 또한, 기판(10)은 상기 알루미나 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°C에서 열처리 과정을 거쳤다. 위의 과정을 거친 후, 센서 물질 페이스트(paste)를 기판 위에 스크린 인쇄법(screen printing)으로 20 μ m의 두께로 후막을 형성할 수 있다. 이후 형성된 후막 소자는 상온에서 24시간 건조하고 대류 건조기에서 5°C/10min로 승온하여 110°C에서 12시간 건조 후 500°C에서 1시간 동안 열처리한다. 이때, 감지막을 형성하는 방법은 전술한 스크린 인쇄법 이외에 플라즈마 증착을 통한 감지막 형성 등 다양한 감지막 증착 방법이 사용될 수 있다.

[46] 도 3은 상기 알루미늄 기판에 비교적 균일하게 후막이 도포된 후의 단면도를 나타낸 SEM 영상이다.

[47]

[48] 위와 같이 만들어진 SnO₂/WO₃ 센서(100)의 특성을 파악하기 위해 도 4와 같은 가스 측정 장치를 구성하였다.

[49] 상기 가스센서를 10L(250mm×200mm×200mm) 용량의 용기(chamber)에서 지면으로부터 50mm의 간격을 두고 고정시키고 센서의 작동온도를 200~400°C로 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 VOCs 흡착가스에 의한 전기적 저항 변화를 이용하였으며, 아세트알데하이드(acetaldehyde) 가스에 대한 측정을 예로 들었으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 포름알데하이드 등 휘발성 유기화합물에 주 대상이다.

[50] 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 계산하였다.

[51] [수학식]

$$[52] \quad S(\%) = \frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100 = \frac{\Delta R}{R} \times 100$$

[53]

[54] <센서 물질의 특성 분석>

[55] 본 발명은 주 물질인 WO₃ 분말 및 금속산화물과 금속촉매의 혼합비를 달리하여 가스감지용 센서 물질을 제조하는데, 전술한 감도 계산식(수학식1)을 이용하여 감도를 측정하고 제조된 각 센서물질의 결정화 상태, 상 확인, 표면상태, 원소분석, 비표면적을 측정하기 위해 XRD, SEM/EDS, BET 분석기를 이용하는데, 이하에서 센서 물질의 특성을 분석한다.

[56] 우선 소성온도에 따른 WO₃의 XRD 패턴과 WO₃에 금속산화물과 금속촉매를

첨가하였을 경우의 XRD 패턴을 각각 도 5와 도 6에서 나타내었다.

- [57] 도 5를 참조하면, 소성온도가 증가할수록 WO_3 의 결정성을 나타내는 피크의 강도(intensity)가 증가하는 것으로 보아 소성온도가 증가할수록 결정성이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이 결과를 표준자료인 JCPDS의 WO_3 의 여러 값들과 일치성을 비교한 결과, WO_3 가 가지고 있는 3개의 구조 중 사방정계(Orthorhombic) 구조와 일치함을 알 수 있다.
- [58] 도 6을 참조하면, 금속촉매와 금속산화물을 첨가함에 따라 특정 2 θ 값에서 새로운 피크가 형성되는 것을 확인할 수 있다.
- [59] 소성온도에 따른 WO_3 의 표면상태를 SEM으로 관찰한 것을 도 7의 (a)300°C, (b)500°C, (c)700°C, (d)900°C에 나타내었다. 도 7을 참조하면, 소성온도가 증가할수록 WO_3 입자가 성장하는 것을 SEM 영상을 통해 확인할 수 있다.
- [60] 도 8의 (a) WO_3 , (b) WO_3+SnO_2 , (c) WO_3+Ru , (d) $\text{WO}_3+\text{SnO}_2+\text{Ru}$ 에서는 WO_3 에 금속산화물과 금속촉매를 첨가한 각 센서물질의 SEM 영상과 EDS 결과를 나타내었다. 도 8의 (a), (b), (c), (d)를 참조하면, SEM 영상을 통해 각 센서물질의 표면상태를 확인할 수 있고, EDS 결과로부터 각 센서물질별 성분 원소의 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [61] 도 9는 SnO_2 첨가량에 따른 기공 분포(pore distribution)를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [62] 도 9를 참조하면, SnO_2 를 5wt.% 첨가하였을 경우, 다른 센서물질들보다 비교적 균일한 기공 분포(pore distribution)를 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [63] 표 1에는 SnO_2 첨가량에 따른 각 센서물질별 비표면적을 측정한 결과를 나타내었다. 앞선 연구에서 비교적 균일한 기공 분포를 나타내었던 5wt.% SnO_2 를 첨가한 센서물질이 비표면적에서도 14.83m²/g으로 가장 큰 것으로 나타났다. 이는 WO_3 에 SnO_2 가 첨가됨에 따라 입자의 성장을 억제하여 비표면적의 증가를 초래함으로 인해 감도향상에 기여한 것이라고 사료된다.
- [64]

【표 1】

0~10 중량(wt)%를 갖는 SnO_2/WO_3 센서의 비표면적(Surface area), 기공 체적(Total pore volume), 기공 직경(pore diameter)

샘플(Sample)	BET 표면적 (m^2/g)	기공 직경 (nm)	기공 체적 (cm^3/g)
WO_3	6.6713	11.72	0.029713
$\text{WO}_3 + \text{SnO}_2$ (3중량%)	13.4527	18.37	0.103673
$\text{WO}_3 + \text{SnO}_2$ (5중량%)	14.8296	20.74	0.101604
$\text{WO}_3 + \text{SnO}_2$ (7중량%)	12.5545	17.08	0.100055
$\text{WO}_3 + \text{SnO}_2$ (10중량%)	10.8391	16.20	0.088917

[65] < 센서물질에 대한 온도효과 >

[66] 도 10은 소성온도에 따른 WO_3 의 작동온도별 100ppm의 아세트알데하이드 가스에 대한 감도특성을 나타낸 그래프이다. 도 10을 참조하면, 500°C로 소성한 WO_3 가 350°C에서 가장 좋은 감도를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[67] 도 11은 금속산화물(SnO_2)과 금속촉매의 첨가에 따른 각각의 작동온도에서의 100ppm의 아세트알데하이드 가스에 대한 감도특성을 나타낸 그래프이다.

[68] 도 11을 참조하면, WO_3 단일물질일 경우에는 350°C에서 가장 좋은 감도를 나타냈으나, WO_3 에 SnO_2 와 Ru를 첨가하였을 경우에는 300°C에서 가장 좋은 감도를 가지는 것을 확인할 수 있다. 이것은 금속산화물의 양과 촉매금속의 종류에 따라 활성화 에너지가 적당한 온도에서 빠르게 변화하기 때문이다. 따라서 이후의 실험에서는 작동온도를 300°C로 고정하고 실험을 하였다. 300°C 이상의 고온에서는 감도가 다시 낮아지는 특성을 보이는데 Mcalcer 등의 보고에 의하면 온도가 상승하면 소자표면의 활성이 증가하여 감도가 증가하다가 임계온도 이상이 되면 환원성 가스에 의한 산소 흡착종의 탈착과 공기로부터의 산소 흡착종의 재흡착이 대단히 신속하게 일어나서 가스가 소자의 표면에서 모두 반응하여 차단함으로써 소자내로 가스가 침투하지 못하게 되어 감도가 저하된다고 보고하였다.

[69]

[70] < SnO_2 의 첨가량에 따른 WO_3 의 가스 감지 특성 >

[71] 도 12는 가스센서의 필수 요건 중의 하나인 안정성 향상을 위해 SnO_2 를 다양한 무게비로 첨가한 후 아세트알데하이드 가스의 감도특성을 나타낸 그래프이다.

- [72] 도 12를 참조하면, SnO_2 를 첨가하였을 경우 농도증가에 따라 감도가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 5wt.% SnO_2 를 첨가하였을 경우 감도가 가장 우수한 것을 확인할 수 있다. 이는 도 9에서 가장 좋은 기공분포와 비표면적을 나타내었던 센서물질과 일치하는 것으로 보아 비교적 균일한 기공분포와 비표면적 증가에 따른 물성이 가스감도에 영향을 미치는 것으로 생각된다.
- [73]
- [74] <다양한 금속촉매의 첨가에 따른 가스감응 특성>
- [75] 아세트알데하이드 가스에 대한 감도와 선택성을 높이기 위하여 금속촉매를 센서물질에 첨가하였다. 금속산화물에 금속촉매를 혼합하였을 때 전자의 수수가 원활하게 됨으로써 증가된 양의 흡착종들은 흡탈착현상에 관여하게 되어 전기전도도의 변화를 증가시킨다. 이러한 촉매작용의 효과를 높이기 위해서는 가스에 대한 촉매의 접촉면적을 크게 함으로써 감도와 선택성 및 동작온도에 영향을 주는 것으로 판단된다.
- [76] 도 13은 금속촉매의 종류에 따른 아세트알데하이드 가스에 대한 감도특성을 나타낸 그래프이다.
- [77] 도 13을 참조하면, 5중량%를 갖는 SnO_2/WO_3 를 기본센서물질로 하여 다양한 금속촉매를 첨가하였는데, 도 13에 나타낸 바와 같이, 1중량% Ru를 첨가한 센서물질이 다른 금속촉매들보다 감도가 더 좋은 것을 알 수 있다. 이는 1wt중량 Ru + 5중량% SnO_2/WO_3 의 센서물질이 아세트알데하이드 가스를 다른 센서물질에 비해 빠른 속도로 산화시키면서, 좋은 선택성을 보인다는 것을 나타낸다. 그리고 금속촉매를 1중량%를 첨가한 이유는 Ru의 함량이 0~1중량% 함량에서는 아세트알데하이드 가스에 대해 감도가 증가하지만, 1중량% 이상의 함량에서는 감도가 거의 증가하지 않는 것으로 나타났다. 이는 1중량% 이상 첨가되면 Ru 입자들이 서로 뭉쳐져 표면에 고르게 확산이 되지 못하고 그로 인해 비표면적의 감소를 가져올 뿐만 아니라 감도저하에도 영향을 미치는 것으로 생각된다.
- [78]
- [79] <후막두께에 따른 가스 감응특성>
- [80] 도 14는 기판 위에 도포된 후막의 두께에 따른 아세트알데하이드 가스에 대한 감도특성을 나타낸 그래프이다. 도 14를 참조하면, 후막의 두께가 증가할수록 감도는 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 20 μm 일 경우 가장 좋은 감도를 나타낸다.
- [81]
- [82] <저농도에서의 가스감도 특성>
- [83] 도 15는 1중량% Ru / 5중량% SnO_2/WO_3 센서물질을 이용하여 10ppm 이하의 저농도에서 아세트알데하이드 가스에 대한 감도를 측정한 그래프이다.
- [84] 도 15를 참조하면, 저 농도에서도 거의 직선성으로 좋은 감도의 증가를 보이는 것을 확인할 수 있다. 삽입된 그림에서는 아세트알데하이드 가스의 넓은 농도

범위(1~1000ppm)에서도 비교적 고른 직선성의 감도의 증가를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[85]

[86] <센서물질에 따른 TMA 가스의 선택성 및 반응회복특성 >

[87] 도 16은 1중량% Ru/ 5중량% SnO₂/WO₃센서물질을 이용하여 다양한 VOCs 가스에 대한 선택성을 조사한 그래프이다.

[88] 도 16을 참조하면, 1중량% Ru/ 5중량% SnO₂/WO₃센서를 작동온도 300°C에서 100ppm의 다양한 가스에 대해 감도를 측정한 결과 다른 가스들의 감도보다 아세트알데하이드 가스에 대한 감도가 월등히 좋은 것을 확인할 수 있다. 따라서, 이 센서는 아세트알데하이드 가스에 대한 선택성이 매우 우수하다는 것을 알 수 있다. 이는 1중량% Ru/ 5중량% SnO₂/WO₃일 경우가 다른 VOCs 가스보다 아세트알데하이드 가스를 잘 분해시키고 반응을 활성화시켜 선택성을 향상시키는 것으로 생각된다.

[89] 도 17은 아세트알데하이드 가스와 다른 VOCs 가스들의 반응회복특성을 나타낸 그래프이다.

[90] 여기서, 회복특성은 실험의 빠른 진행을 위해 강제배기를 시킨 결과인데, 도 17을 참조하면, 다른 VOCs 가스들보다 아세트알데하이드 가스의 반응회복특성이 가장 좋은 것을 확인할 수 있다.

[91] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 WO₃ 계 가스 센서는 WO₃를 기본물질로 하고 금속산화물(SnO₂)과 다양한 촉매금속을 첨가한 센서물질로서, 아세트알데하이드 가스 검출에 우수한 특성을 가짐을 확인할 수 있다. 특히, 아세트알데하이드 가스의 감지를 위해서는, 작동온도는 300°C이고, 후막 두께는 20μm이고, 바인더는 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 구성은 1중량% Ru + 5중량% SnO₂ + WO₃ 형태를 가질 경우, 가장 최적의 감도 및 선택성 그리고 회복반응특성을 보임을 확인할 수 있다.

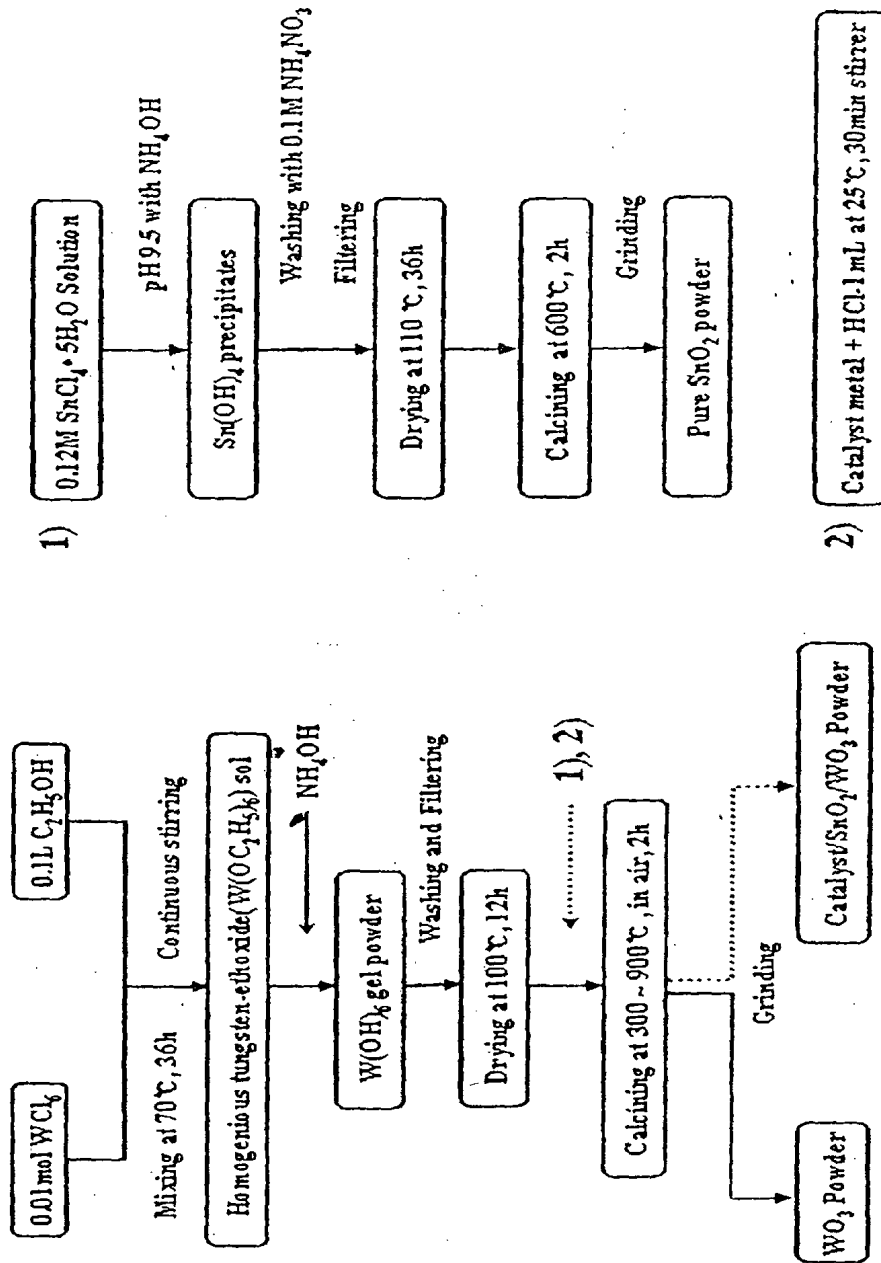
산업상 이용가능성

[92] 본 발명은 WO₃계 금속산화물을 센서물질로 이용하여 반도체식 가스센서로 활용할 수 있다. 특히, 미량의 VOCs 가스에 대해 좋은 감도 특성을 가지므로 환경오염 가스 측정에 널리 활용될 수 있어 환경 개선 관련 산업, 인체유해성 가스 예방 등의 재난 관련 산업, 또는 의료 관련 산업의 발전에 기여할 수 있다.

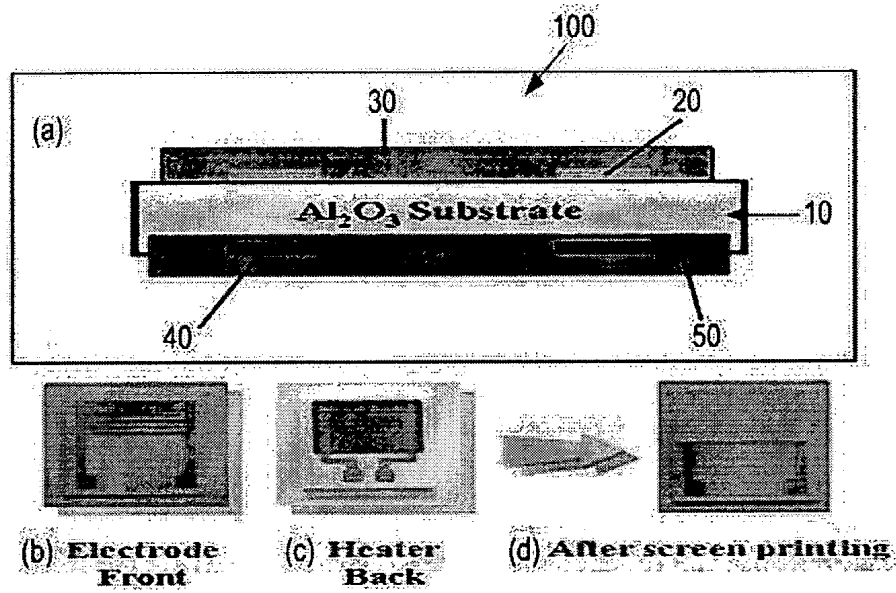
청구범위

- [1] VOCs 가스 센서에 있어서,
기판과;
상기 기판의 상면에 형성된 전극과;
상기 전극을 커버하며, WO_3 에 SnO_2 을 첨가하여 만들어진 센서물질로
형성된 감지막과;
상기 기판의 하면에 형성된 히터;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 WO_3 계 가스 센서.
- [2] 제1항에 있어서,
상기 센서물질의 전체중량 대비, 상기 SnO_2 는 3 내지 10 중량% 범위를 갖는
것을 특징으로 하는 WO_3 계 가스 센서.
- [3] 제1항에 있어서,
상기 감지물질에 Pd, In, Ru, Pt 중 어느 하나의 금속 촉매가 더 포함되는
것을 특징으로 하는 WO_3 계 가스 센서.
- [4] 제3항에 있어서,
상기 센서물질의 전체중량 대비, 상기 금속 촉매는 1 중량% 이하의 범위를
갖는 것을 특징으로 하는 WO_3 계 가스 센서.
- [5] 기판의 상면에 전극을 형성하는 단계와;
상기 전극을 커버하며, WO_3 에 SnO_2 를 첨가하여 감지막을 형성하는 단계와;
상기 기판의 하면에 히터를 형성하는 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 WO_3 가스 센서의 제조방법.
- [6] 제5항에 있어서,
상기 감지막 형성 단계에서, 전체 중량대비 상기 SnO_2 는 3 내지 10 중량%
범위에서 첨가되는 것을 특징으로 하는 WO_3 계 가스 센서의 제조방법.
- [7] 제5항에 있어서,
상기 감지막 형성 단계에서, Pd, In, Ru, Pt 중 어느 하나의 금속 촉매가 더
첨가되는 것을 특징으로 하는 WO_3 계 가스 센서의 제조방법.
- [8] 제7항에 있어서,
상기 감지막 형성 단계에서, 전체중량 대비 상기 금속 촉매는 1 중량%
이하의 범위에서 첨가되는 것을 특징으로 하는 WO_3 계 가스 센서의
제조방법.

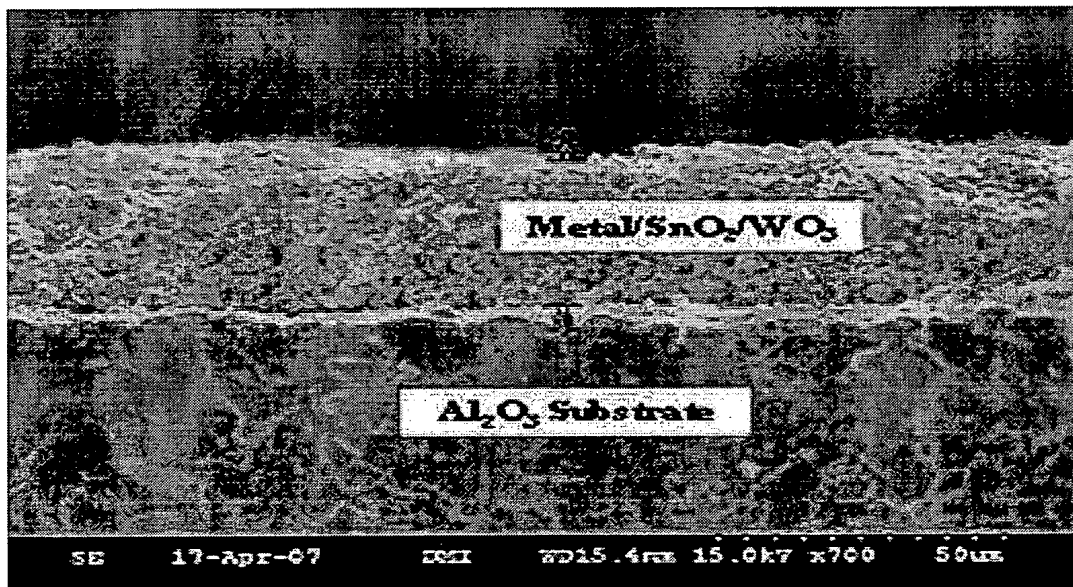
[Fig. 1]



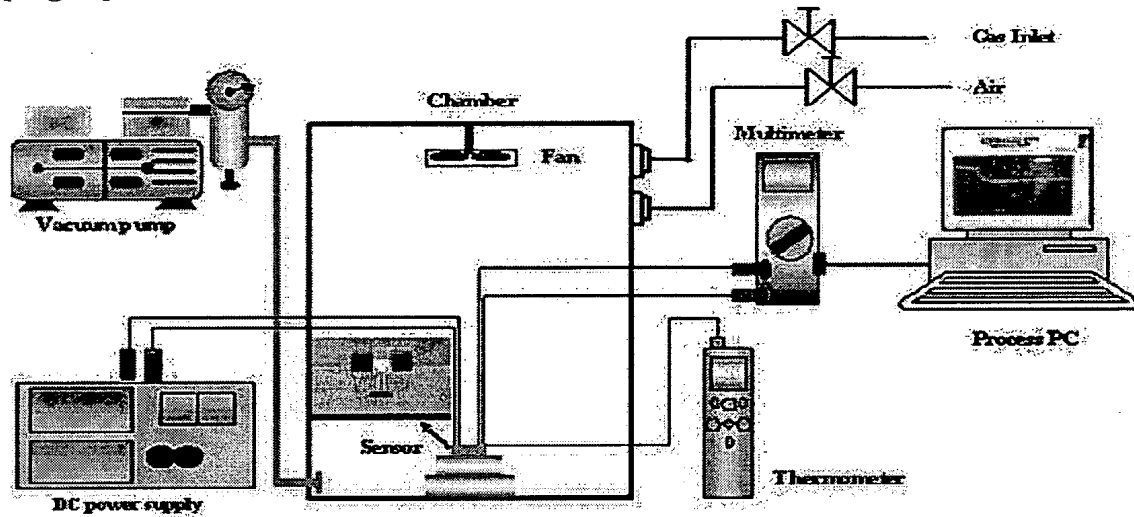
[Fig. 2]



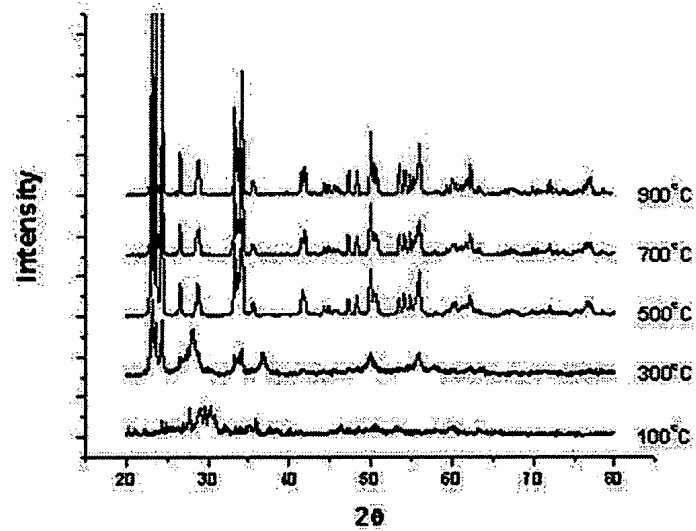
[Fig. 3]



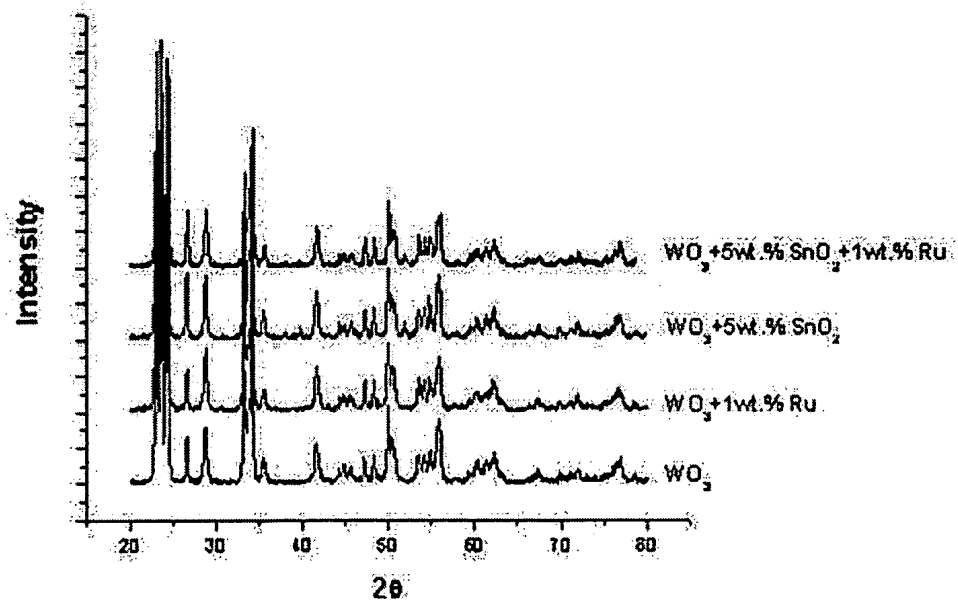
[Fig. 4]



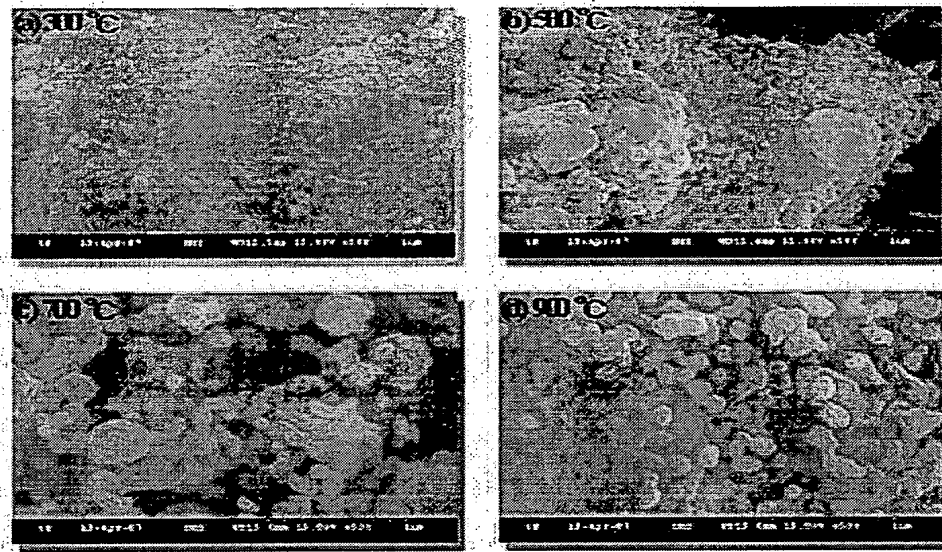
[Fig. 5]



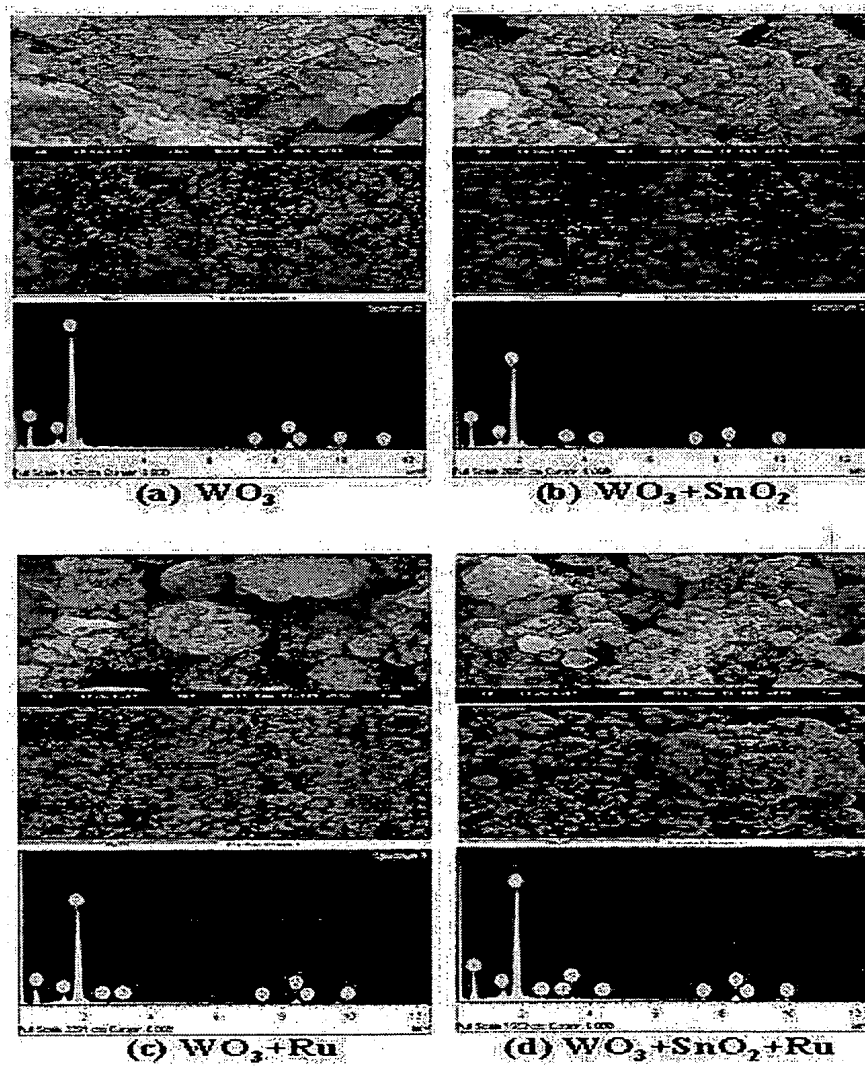
[Fig. 6]



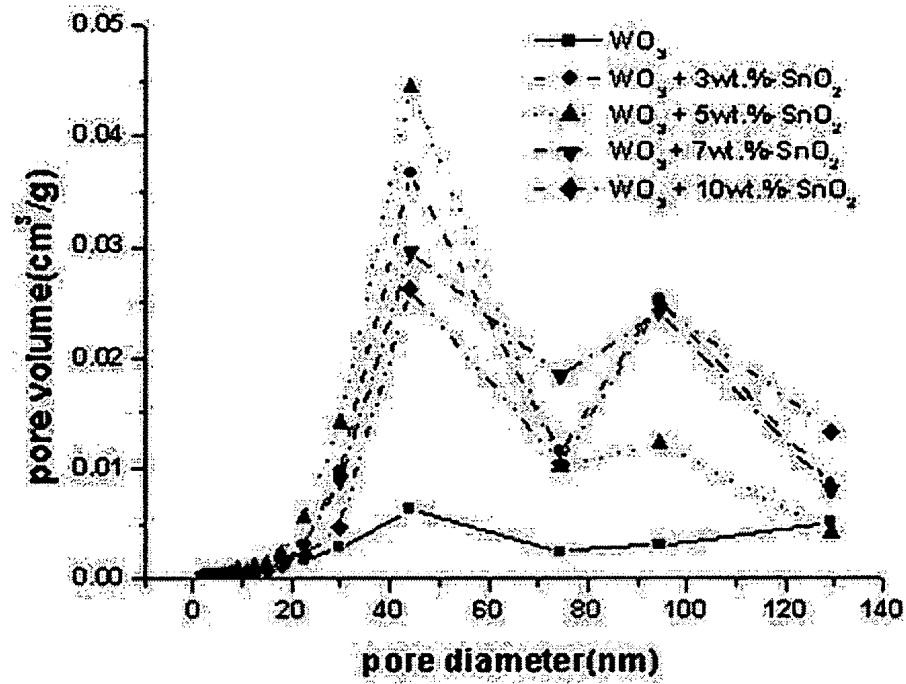
[Fig. 7]



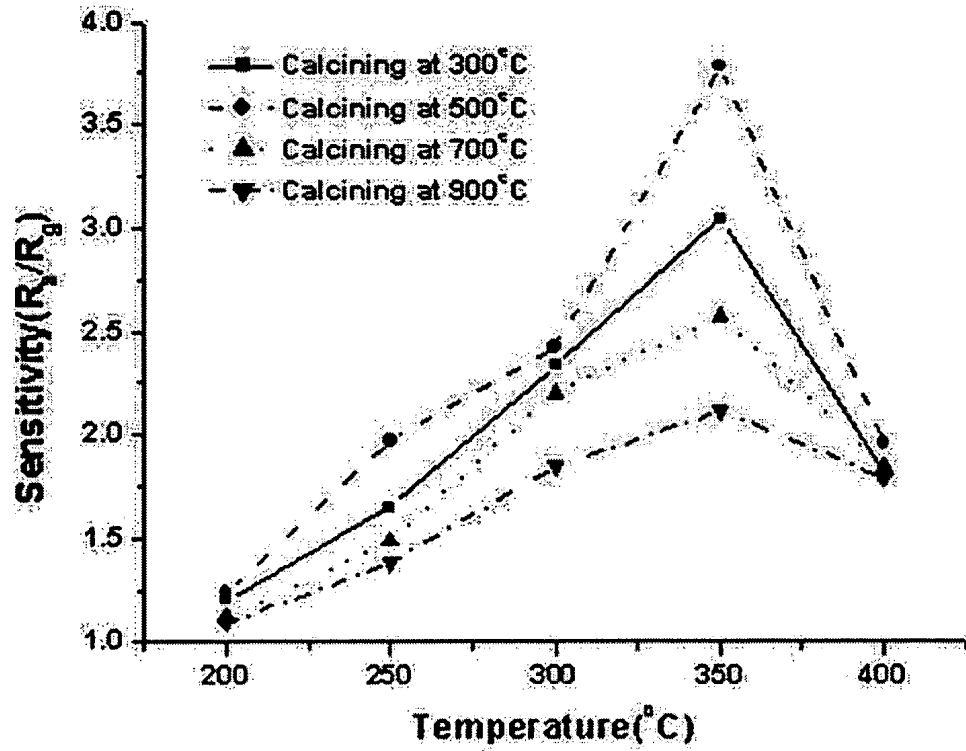
[Fig. 8]



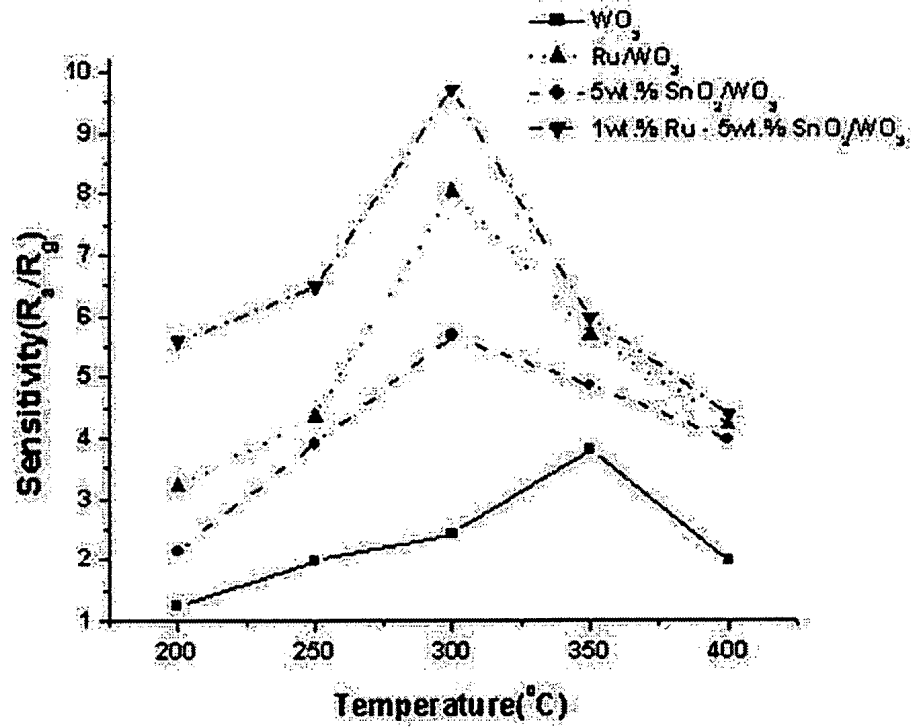
[Fig. 9]



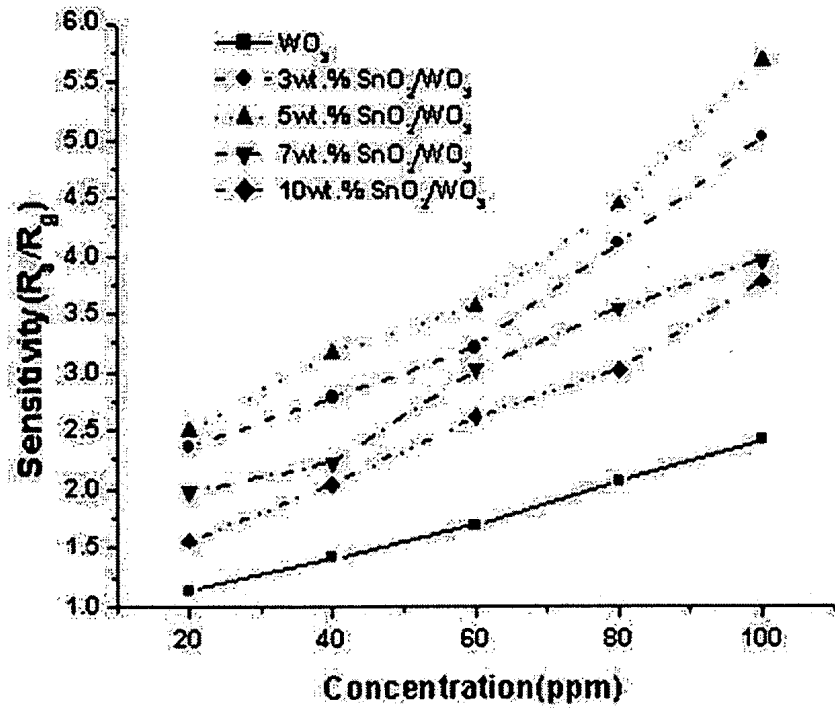
[Fig. 10]



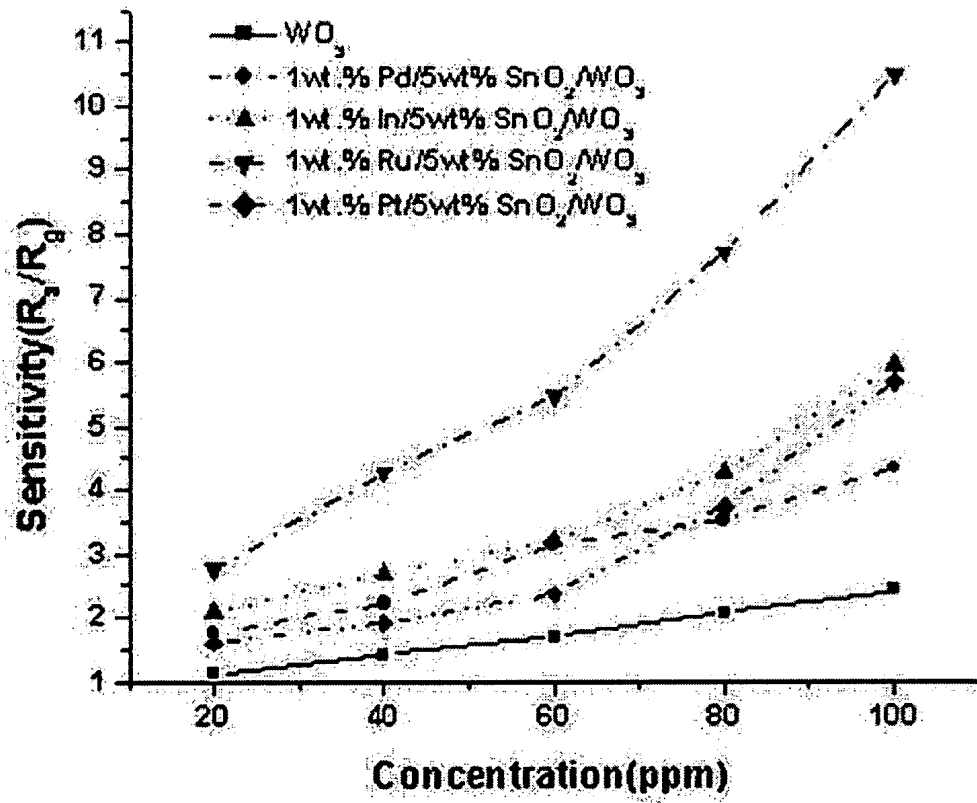
[Fig. 11]



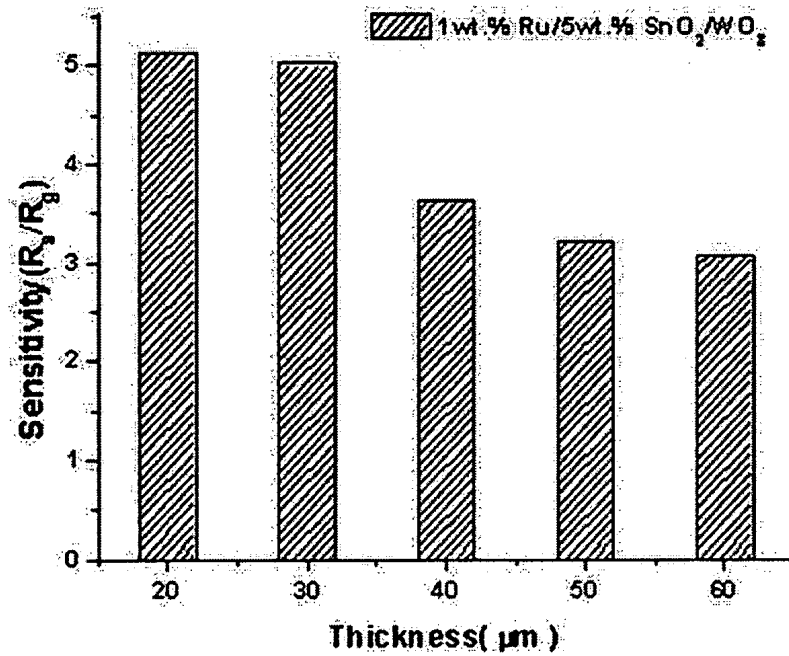
[Fig. 12]



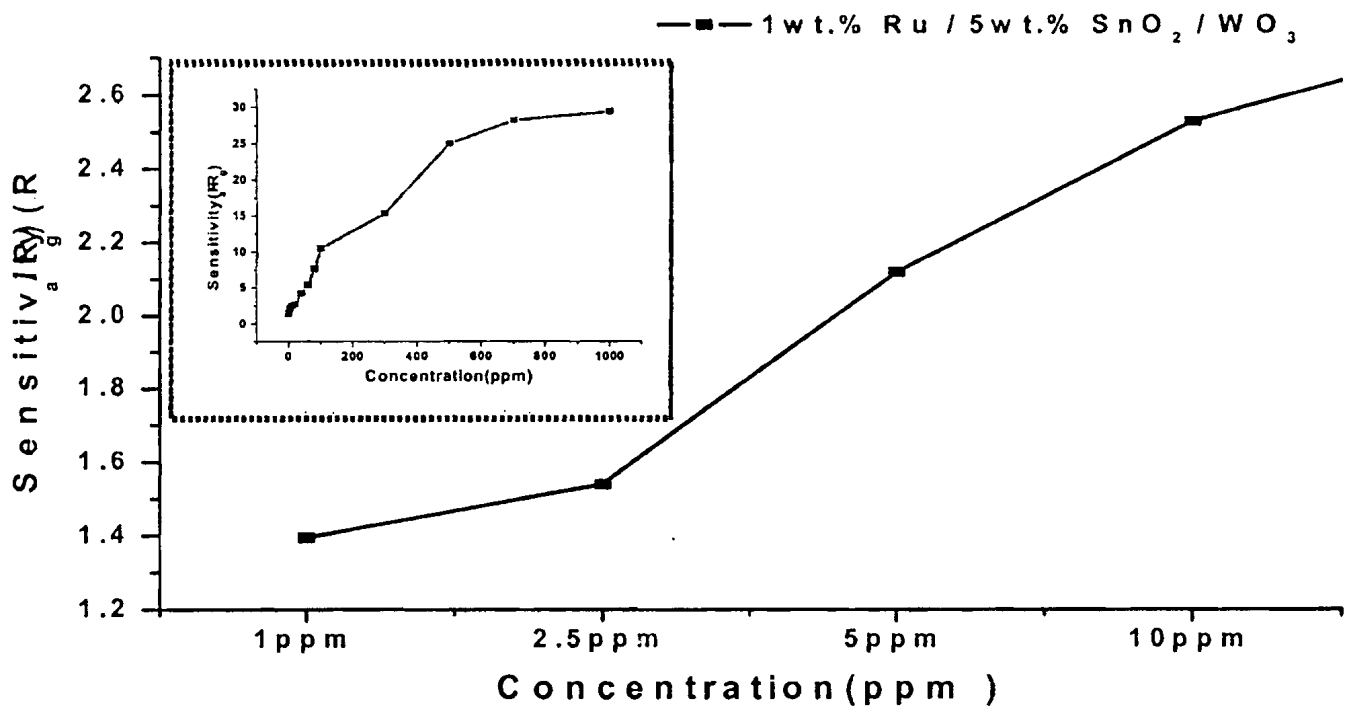
[Fig. 13]



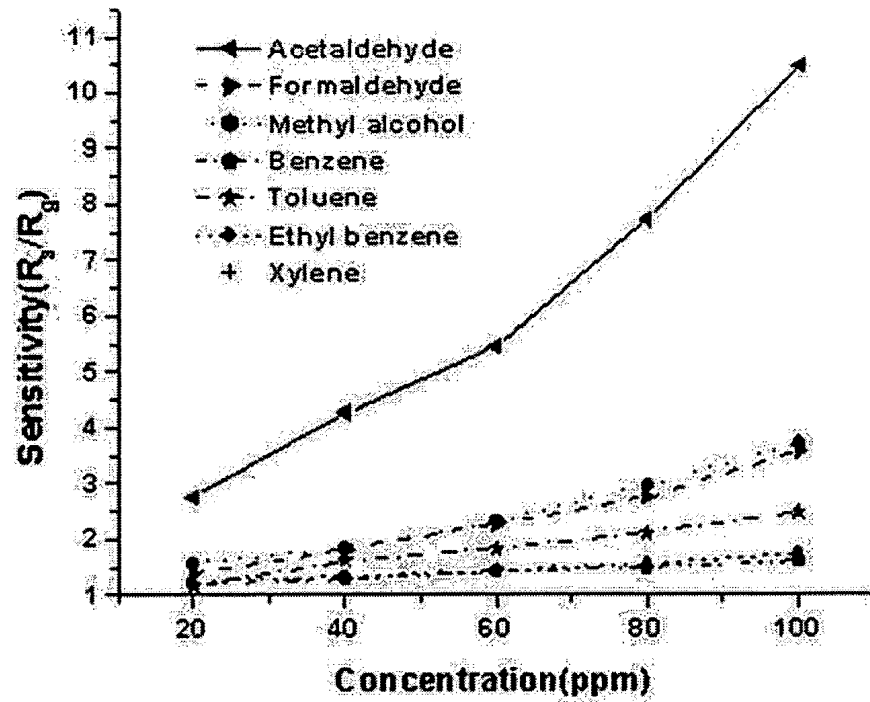
[Fig. 14]



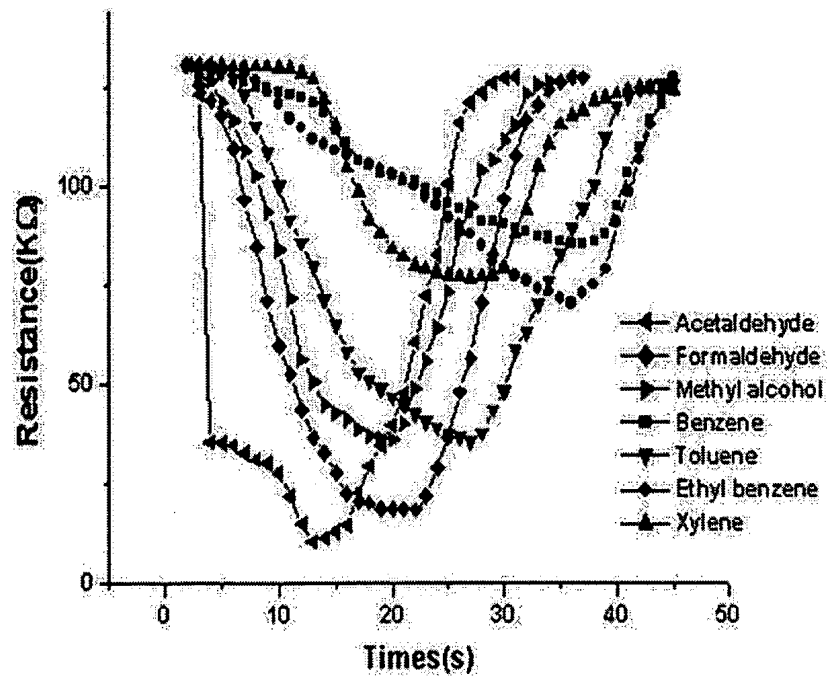
[Fig. 15]



[Fig. 16]



[Fig. 17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2009/001032**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****G01N 27/12(2006.01);**

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)

IPC G01N 27/12

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

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

D/B : eKIPASS

KEY WORD : Sensor, VOC, SnO2

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X / Y	KR 10-2001-0056905 A (Lee Duk-Dong) 04 JUL. 2001 See page 3, line 1 - page 3, line 57; claims 1, 3-5	1-8 / 1, 3-5, 7-8
Y	KR 10-0141771 B1 (LG Electronics Inc.) 25 MAR. 1998 See page 2, line 4 - page 3, line 20; claims 1-4	1, 3-5, 7-8
Y	KR 10-1997-0028534 A (LG Electronics Inc.) 24 JUN. 1997 See claim 1	1
A	JP 2005-083950 A (Yazaki Co.) 31 MAR. 2005 See the whole document	1
A	JP 2002-031614 A (Riken KK.) 31 JAN. 2002 See the whole document	1
	----- END OF DOCUMENT -----	



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

23 APRIL 2009 (23.04.2009)

Date of mailing of the international search report

23 APRIL 2009 (23.04.2009)

Name and mailing address of the ISA/



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea
Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2009/001032

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 10-2001-0056905 A	04.07.2001	None	
KR 10-0141771 B1	25.03.1998	None	
KR 10-1997-0028534 A	24.06.1997	CN 1158995 A JP 9159634 A US 5777207 A	10.09.1997 20.06.1997 07.07.1998
JP 2005-083950 A	31.03.2005	None	
JP 2002-031614 A	31.01.2002	None	
----- END OF DOCUMENT -----			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) G01N 27/12(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) IPC G01N 27/12 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) D/B : eKIPASS KEY WORD : Sensor, VOC, SnO2		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X / Y	KR 10-2001-0056905 A (Lee Duk-Dong) 04 JUL. 2001 see page 3, line 1 - page 3, line 57; claims 1, 3-5	1-8 / 1, 3-5, 7-8
Y	KR 10-0141771 B1 (LG Electronics Inc.) 25 MAR. 1998 see page 2, line 4 - page 3, line 20; claims 1-4	1, 3-5, 7-8
Y	KR 10-1997-0028534 A (LG Electronics Inc.) 24 JUN. 1997 see claim 1	1
A	JP 2005-083950 A (Yazaki Co.) 31 MAR. 2005 see the whole document	1
A	JP 2002-031614 A (Riken KK.) 31 JAN. 2002 see the whole document -----END OF DOCUMENT-----	1
☐ 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 2009년 04월 23일 (23.04.2009)	국제조사보고서 발송일 2009년 04월 23일 (23.04.2009)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 선사로 139, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 최석진 전화번호 82-42-481-8472 	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2001-0056905 A	04.07.2001	None	
KR 10-0141771 B1	25.03.1998	None	
KR 10-1997-0028534 A	24.06.1997	CN 1158995 A JP 9159634 A US 5777207 A	10.09.1997 20.06.1997 07.07.1998
JP 2005-083950 A	31.03.2005	None	
JP 2002-031614 A	31.01.2002	None	
-----END OF DOCUMENT-----			