



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0141774  
(43) 공개일자 2014년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G01N 27/407 (2006.01) G01N 33/02 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-0061903  
(22) 출원일자 2013년05월30일  
심사청구일자 2013년05월30일

(71) 출원인  
고려대학교 산학협력단  
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)  
(주)센텍코리아  
경기도 파주시 신촌동 63-23  
(72) 발명자  
이중훈  
서울 강남구 영동대로 230, 5동 602호 (대치동, 우성1차아파트)  
조윤희  
서울 동대문구 제기로4길 46, (제기동)  
강윤찬  
서울 광진구 광나루로56길 32, 208동 2202호 (구의동, 현대2차아파트)  
(74) 대리인  
송정근, 박보경

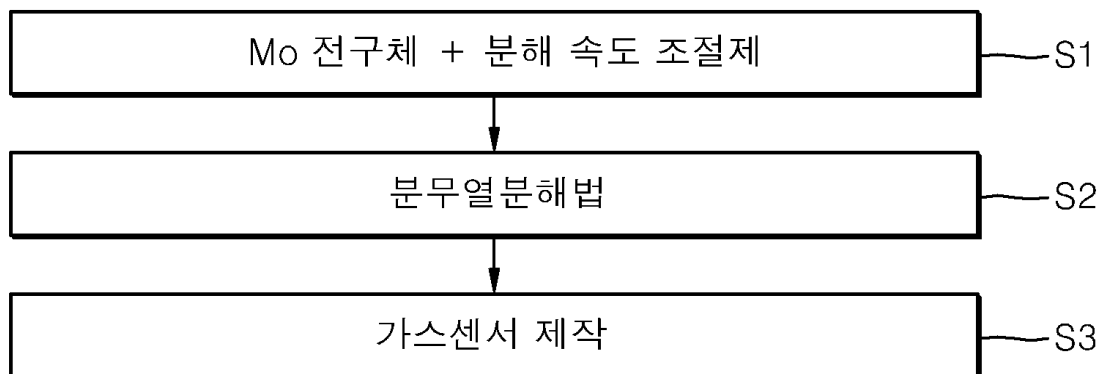
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 산화몰리브덴을 이용한 휘발성 염기 질소 가스 센서 및 그 제조 방법

### (57) 요약

트리메틸아민과 같은 휘발성 염기 질소 가스의 선택적 감응이 가능하도록 하는 가스 센서 및 그 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 가스 센서는 가스 감응층이 분무열분해법에 의한 산화몰리브덴( $\text{MoO}_3$ ) 분말로부터 형성된 것이다. 본 발명에 따른 가스 센서 제조 방법에서는, 분무열분해법에 의해 산화몰리브덴 분말을 형성한 다음, 이것을 박판 구조로 제작해 가스 감응층을 형성한다. 분무열분해법을 이용하면 미세구조를 쉽게 조절하여 가스 확산에 유리한 구조를 얻고 동시에 2차 입자의 성장을 막아 가스 감도를 큰 폭으로 향상시켜 트리메틸아민 가스에 대한 선택적 감응성을 크게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 00044932

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 중소기업산학협력센터

연구사업명 산학연공동기술개발사업

연구과제명 저온 공정 나노선 네트워크를 이용한 양산용 가스센서의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

가스 감응층이 분무열분해법에 의한 산화몰리브덴( $\text{MoO}_3$ ) 분말로부터 형성된 것을 특징으로 하는 휘발성 염기 질소 가스 센서.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 가스 감응층은 그 두께가  $0.1 \mu\text{m}$  이하인 얇은 판상이 적층된 박판 구조인 것을 특징으로 하는 휘발성 염기 질소 가스 센서.

### 청구항 3

Mo 전구체와 분해 속도 조절제 및 용매를 혼합해 원료 용액을 제조하는 단계;

상기 원료 용액을 분무열분해하여 산화몰리브덴 분말을 형성하는 단계; 및

상기 산화몰리브덴 분말을 이용해 가스 감응층을 형성하는 단계를 포함하는 휘발성 염기 질소 가스 센서 제조 방법.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 분해 속도 조절제는 구연산, 에틸렌글리콜, EDTA 및 그 조합 중 어느 하나를 이용하는 것을 특징으로 하는 휘발성 염기 질소 가스 센서 제조 방법.

### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 원료 용액을 분무열분해하여 산화몰리브덴 분말을 형성하는 단계는,

분무장치를 이용하여 상기 원료 용액을 미세 액적으로 분무시키는 단계;

상기 미세 액적을 반응기 내부로 유입시켜 산화몰리브덴 분말을 합성하는 단계; 및

상기 산화몰리브덴 분말을 회수하여 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 휘발성 염기 질소 가스 센서 제조 방법.

### 청구항 6

제3항에 있어서, 상기 산화몰리브덴 분말을 이용해 가스 감응층을 형성하는 단계는,

상기 산화몰리브덴 분말을 슬러리 상태로 준비하여 기재 위에 도포하는 단계; 및

상기 도포된 산화몰리브덴 슬러리를 건조시켜 박판 구조의 가스 감응층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 휘발성 염기 질소 가스 센서 제조 방법.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 산화물 반도체 가스 센서 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 특정 피검 가스의 검지에 특화된 가스 센서 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 산업 발전과 더불어 야기된 대기 오염, 환경 오염, 산업 현장의 안정성 문제로 인하여 여러 가지 유해·환경 가스종( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ , VOC 등)을 감지하기 위한 가스 센서의 필요성이 증가하고 있다. 이러한 가스 감지 부분에서 산화물 반도체 가스 센서가 널리 활용되고 있다.

[0003] 산화물 반도체 가스 센서는 낮은 농도의 가스를 검출하는 데 유리하므로, 초기의 가스 센서 물질 연구의 주요

목적은 그 감응성(sensitivity)에 있었다. 가스 감응성을 높이기 위해서 Pt, Pd, Ag, Rh 등의 귀금속 촉매를 첨가하는 연구가 진행되었다. 그러나 위와 같은 감응 원리는 같은 환원성 가스들에 대한 비슷한 반응 메커니즘에 의해 비슷한 결과를 얻게 되어 피검 가스의 정확한 종류를 알기 어렵다는 단점을 가지고 있다. 따라서 현재 산화물 반도체 가스 센서의 가장 큰 취약점은 가스 검지의 선택성이며, 이것은 실용화를 위해서 해결해야 할 우선 과제이기도 하다.

[0004] 한편, 최근 소비자들의 건강에 대한 관심의 증가로 인해 곡류의 소비가 감소하고 채소, 육류, 생선의 소비가 지속적으로 증가하고 있는 추세이다. 또한 구매 시 구입 가격보다는 맛과 품질의 우수성을 추구하고 있으며 특히 식품의 안전성을 우선적으로 고려하고 있다. 이러한 현상에 맞추어 국가에서는 2008년부터 국제품질보증제도인 ISO 9000을 채택하는 등 식품에 대한 기준이 엄격해지고 있다. 특히 상하기 쉬운 채소나 육류, 생선을 원자재로 하는 식품들은 생산 직후 진공포장을 하지 않아 공기 중의 산소에 노출되어 부패가 일어나기도 한다. 또한 보관 상태에 따라 신선도에 큰 차이를 보이기 때문에 신선도를 물리적, 화학적인 정확한 수치로 나타낼 필요성이 있다.

[0005] 생선의 신선도를 과학적인 수치로 알기 위해 생선에서 나오는 가스를 감지하는 방법이 있다. 암모니아(ammonia)를 주로 하여 트리메틸아민(TMA), 디메틸아민(DMA) 등의 휘발성 염기 질소(volatile basic nitrogen : VBN) 가스는 어획 직후의 생선 중에는 극히 적으나 선도 저하와 더불어 증가하므로, 이들 휘발성 염기 질소량을 측정하여 선도를 판정할 수 있다. 생선의 부패 여부를 결정하는 트리메틸아민 배출량은 10 ppm 정도이며, 미연방 기구인 National Institute for Occupational Safety and Health에서 사람의 트리메틸아민 가스에 대한 노출 가능 한계를 10 ppm, 10 시간으로 정하고 있으므로 10 ppm 이하의 트리메틸아민 가스를 고감도로 검출하는 것이 매우 중요하다.

[0006] 기존의 생선 신선도 측정법에는 관능 검사, 수정진동자저울, 기체 분석법, 고성능의 액체 분석법, 질량 분석법, 이온 이동도 분석법 등이 있다. 관능 검사는 사람의 오감을 통하여 생선의 신선도를 평가하는 방법으로, 전문가라도 정확한 상태를 알 수 없는 문제점이 있다. 그 외 수정진동자저울, 기체 분석법, 고성능의 액체 분석법, 질량 분석법, 이온 이동도 분석법 등은 생선의 신선도에 대한 정확한 값을 얻을 수 있지만 전문적인 기술을 갖고 있는 전문가가 필요하고 시료 제작에 시간이 오래 걸려 측정하는 과정에서 생선이 상할 수도 있다는 단점을 가지고 있다.

[0007] 따라서, 비전문가가 현장에서 실시간으로 생선의 신선도를 화학적, 또는 물리적 수치로 얻을 수 있는 산화물 반도체 가스 센서 기술이 요구된다. 또한 트리메틸아민 가스를 측정할 때 에탄올(ethanol), H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, 톨루엔(toluene) 등의 실내 환경 가스에 의한 간섭을 최소화하고 센서의 오동작을 막기 위해서 트리메틸아민 가스에 대한 선택성을 높일 필요가 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 트리메틸아민 gas와 같은 휘발성 염기 질소 gas에 대한 선택성이 우수한 가스 센서를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 휘발성 염기 질소 gas에 대한 선택성이 우수한 가스 센서 제조 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 가스 센서는, 가스 감응층이 분무열분해법에 의한 산화몰리브덴(MoO<sub>3</sub>) 분말로부터 형성된 것을 특징으로 하는 휘발성 염기 질소 감지용의 가스 센서이다. 상기 가스 감응층은 그 두께가 0.1 μm 이하인 얇은 판상이 적층된 박판 구조임이 바람직하다.

[0011] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 가스 센서 제조 방법에서는, 분무열분해법에 의해 산화몰리브덴 분말을 형성한 다음, 이것을 박판 구조로 제작해 가스 감응층을 형성한다.

[0012] 구체적으로, Mo 전구체와 분해 속도 조절제 및 용매를 혼합해 원료 용액을 제조한 후, 분무장치를 이용하여 상기 원료 용액을 미세 액적으로 분무시킨다. 그런 다음, 상기 미세 액적을 반응기 내부로 유입시켜 산화몰리브덴 분말을 합성하고, 상기 산화몰리브덴 분말을 회수하여 열처리한다. 상기 산화몰리브덴 분말을 슬러리 상태

로 준비하여 기재 위에 도포한 후, 이를 건조시켜 박판 구조의 가스 감응층을 형성한다.

[0013] 상기 분해 속도 조절제로는 구연산, 에틸렌글리콜, EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid) 및 그 조합 중 어느 하나를 이용할 수 있다.

### 발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 분무열분해법에 의한 산화몰리브덴을 이용해 가스 센서를 제조한다. 분무열분해법에 의한 산화몰리브덴은 특정 피검 가스인 트리메틸아민과 같은 휘발성 염기 질소 가스에 대한 반응성이 월등히 커서 에탄올이나 수소, 이산화탄소, 암모니아, 이산화질소, 톨루엔 등의 기타 실내 가스에 비해 매우 높은 감도와 선택성이 있으며 이로써 트리메틸아민 가스 검지에 특화된 가스 센서 제작을 실현할 수 있게 된다. 따라서, 생선이 부패할 때 발생하는 대표적인 가스인 트리메틸아민에 대한 감응성과 우수한 선택성을 충족시키는 가스 센서를 제조할 수 있어, 트리메틸아민의 선택적인 검지에 사용될 수 있다.

[0015] 본 발명에서는 분무열분해법을 이용하여 제조한 산화몰리브덴 분말을 이용해 가스 센서를 제조한다. 분무열분해법을 이용하면 산화몰리브덴 분말의 합성이 손쉬울 뿐 아니라 한 번에 다량의 원료 물질 합성이 가능하다. 그리고, 미세구조를 쉽게 조절하여 가스 확산에 유리한 구조를 얻고 동시에 2차 입자의 성장을 막아 가스 감도를 큰 폭으로 향상시켜 트리메틸아민에 대한 선택적 감응성을 크게 향상시킨다.

[0016] 본 발명을 토대로 트리메틸아민 가스 센서를 제작할 경우 비전문가가 현장에서 실시간으로 생선의 신선도를 화학적, 또는 물리적 수치로 얻을 수 있는 산화물 반도체 가스 센서를 저비용으로 대량 생산할 수 있게 된다.

### 도면의 간단한 설명

[0017] 도 1과 도 2는 본 발명에 따른 가스 센서의 개략적인 단면도들이다.

도 3은 본 발명에 따른 가스 센서 제조 방법의 순서도이다.

도 4는 비교예 1, 2, 3과 실시예 1 분말의 XRD 패턴이다.

도 5는 비교예 1, 2, 3과 실시예 1의 SEM을 통한 미세구조 분석 사진이다.

도 6은 실시예 1의 온도별 에탄올(EtOH), 수소(H<sub>2</sub>), 일산화탄소(CO), 암모니아(NH<sub>3</sub>), 이산화질소(NO<sub>2</sub>), 트리메틸아민(TMA), 톨루엔(toluene) 5ppm에 대한 가스 감도 그래프이다.

도 7은 300℃에서 실시예 1과 비교예 1, 2, 3의 에탄올, 수소, 일산화탄소, 암모니아, 이산화질소, 트리메틸아민, 톨루엔 5 ppm에 대한 가스 감도 그래프이다.

도 8은 실시예 1의 300℃에서 트리메틸아민 가스 감응 특성을 가스 농도의 변화에 따라 나타난 것이다.

도 9는 선택성과 감도에 대해 본 발명을 기존 연구들과 비교한 결과이다.

### 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] 트리메틸아민 가스는 인체에 유해한 물질이며 동시에 생선의 부패 여부를 확인할 수 있는 물질로, 특히 10ppm 이하의 낮은 농도의 가스를 검출하는 것이 의미가 있다. 그러나 현재까지 연구된 트리메틸아민 가스 검출 물질들은 이 같은 저농도에서 다른 가스들에 비해 선택성 및 감도가 충분히 확보되지 않았으므로 이를 대체할 물질을 찾아내야 한다. 산화몰리브덴(MoO<sub>3</sub>)은 트리메틸아민 가스에 선택적으로 반응하는 대표적인 물질 중 하나로서 고려 대상이 될 수 있지만, 열처리시 2차 입자의 성장이 크게 일어나므로, 고감도와 선택성을 얻기 힘든 문제가 있다. 본 발명에서는 2차 입자의 미세구조를 조절하여 산화몰리브덴의 입성장과 응집을 최소화하는 데에 적합한 방법으로서 분무열분해법을 찾아내었고, 이를 통해서 트리메틸아민 가스에 대해 높은 선택성과 감도를 보이는 가스 센서의 제작이 가능함을 제안한다.

[0020] 본 발명에 따른 가스 센서는 분무열분해법에 의한 산화몰리브덴 분말로부터 제조된 가스 감응층을 포함하는 가

스 센서이다. 본 발명자들은 분무열분해법을 이용하여 산화몰리브덴을 형성함으로써 트리메틸아민 가스에 대한 선택성과 감도를 높였다.

[0021] 도 1과 도 2는 본 발명에 따른 가스 센서의 개략적인 단면도들이다.

[0022] 도 1에 도시한 가스 센서는 가스 감응층(20) 하면과 상면에 각각 전극(10, 30)이 구비된 구조이다. 도 2에 도시한 가스 센서는 기판(40) 하면에 마이크로히터(50)가 형성되고 기판(40) 상면에는 두 개의 전극(60, 65)이 형성되어 있으며 그 위로 가스 감응층(70)이 구비된 구조이다. 도 1 및 도 2 가스 센서에서의 가스 감응층(20, 70)은 모두 분무열분해법에 의한 산화몰리브덴 분말로부터 형성된다.

[0023] 본 발명에서는 분무열분해법에 의해 산화몰리브덴 분말을 합성하고 이를 전극을 포함하는 기재 상에 코팅해 박판 형태로 만들어 가스 센서로 제조한다. 분무열분해법을 이용해 형성한 산화몰리브덴 분말로 가스 감응층을 형성하면 산화몰리브덴의 입성장과 응집이 최소화되어 미세한 입자 구조 사이에 가스가 확산될 통로가 충분히 확보되어 트리메틸아민을 선택 감지하기 위한 가스 감응층(20, 70)으로서의 기능을 달성하게 된다.

[0024] 이와 같이 본 발명에서는 산화물 반도체 가스 센서 물질로서 분무열분해법에 의한 산화몰리브덴을 제안함으로써 트리메틸아민 가스에 대한 응답성을 대폭 향상시켜 해당 가스에 대한 선택성을 증가시킨다. 분무열분해법이 아닌 다른 방법으로 형성되는 산화몰리브덴 분말은 열처리시 2차 입자의 성장이 크게 일어나므로 고감도와 선택성을 얻기 힘든 문제가 있다. 본 발명에서는 분무열분해법을 통해 산화몰리브덴의 입성장과 응집을 최소화함으로써 이러한 문제를 해결한다.

[0025] 기존 산화물 반도체 센서 분야에서는 가스 감응성을 높이기 위해서 Pt, Pd, Ag, Rh 등의 귀금속 촉매를 첨가하는 연구가 진행되었다. 귀금속 촉매는 고온에서 표면에 흡착되는 산소의 양을 늘리고 피검 가스의 분해를 도와 가스 감응성을 증가시키지만 그와 동시에 원하지 않는 가스에 대한 감응성도 같이 증가시키는 문제가 있다. 또한, 현재까지 보고된 산화물 반도체 가스 센서는 대부분 알코올 계열의 가스에 큰 감응성을 나타내어 타 가스들에 대한 선택적 감지가 매우 어렵다.

[0026] 본 발명에서는 이상과 같은 문제를 해결하기 위해서는 기존의 촉매를 첨가하는 연구에서 벗어나 새로운 제조 방법을 이용한다. 본 발명은 분무열분해법을 이용하므로 가스 감응층 물질의 미세구조를 조절하여 가스 확산에 유리한 구조를 얻고, 동시에 2차 입자의 성장을 막아 가스 감도를 큰 폭으로 향상시킬 수 있다. 특히 분무열분해법은 비용이 저렴하고 가스 감응층 물질을 쉽고 저렴하게 형성할 수 있으므로, 이를 반도체형 가스 센서로 활용하면 트리메틸아민에 대한 높은 감도와 우수한 선택성을 실현할 수 있다.

[0027] 도 3은 본 발명에 따른 가스 센서 제조 방법의 순서도이다.

[0028] 먼저 Mo 전구체와 분해 속도 조절제 및 용매를 혼합해 원료 용액을 제조한다(단계 S1). 원료 용액은 구성 물질의 혼합 후 적절한 교반을 통하여 제조될 수 있다. 원료 용액은 다음 제조 단계에서 분무열분해법에 이용된다.

[0029] Mo 전구체로는 물이나 알코올 등의 용매에 쉽게 용해하는 초산염(acetate), 질산염(nitrate), 염화물(chloride), 수화물(hydrate), 산화물(oxide) 등의 염들을 사용할 수 있으며, 서로의 조합에 의해 최적의 조성 조합을 도출할 수도 있다. 실시예에서는 hexaammonium heptamolybdate tetrahydrate((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O)를 이용하였고, 증류수를 용매로 하였다.

[0030] 분해 속도 조절제는 보다 미세한 분말을 얻기 위해서나 입자의 모양을 조절하기 위하여 원료 용액에 첨가되는 유기물이다. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O의 화학식을 가지는 구연산이 대표적이며 에틸렌글리콜 또는 EDTA가 사용될 수도 있다. 구연산과 에틸렌글리콜을 모두 첨가하는 경우에는 내부가 팽창 구형의 입자를 얻을 수 있으며, 구연산만을 첨가하는 경우에는 구형의 중공구조를 얻게 된다. 실시예에서는 0.01mol의 구연산을 이용하였다.

[0031] 다음으로, 원료 용액의 분무열분해를 실시한다(단계 S2).

[0032] 먼저 분무장치를 이용하여 원료 용액을 예컨대 0.1 ~ 100 μm 직경의 미세 액적으로 분무시키는 과정을 수행한다. 이 때, 원료 용액을 액적으로 분무시키기 위하여 분무장치로서는 초음파 분무장치, 공기 노즐 분무장치, 초음파 노즐 분무장치, 디스크 타입 액적발생장치 또는 필터 팽창 액적 발생장치(filter expansion aerosol generator, FEAG) 등이 사용될 수 있다. 미세 액적의 크기는 분무장치 내부 압력, 원료 용액의 농도, 원료 용액의 점도, 그리고 초음파의 강도 등에 의해 제어될 수 있다. 특히 원료 용액의 농도 변화를 통해 수득

하는 분말의 크기를 제어할 수 있다.

- [0033] 다음으로, 미세 액적을 반응기 내부로 유입시켜 산화몰리브덴 분말을 합성한다. 상기 반응기 내부 온도는 200 ~ 1000℃로 유지한다. 이러한 고온의 반응로에서 짧은 체류시간이지만 가열에 의해, 상기 원료 용액에 포함된 유기 혹은 고분자 전구체들은 분해되며 얻고자 하는 조성의 성분만이 남게 된다. 실시예에서는 반응기 내부 온도를 700℃로 하였고 분무 유량은 40L/min으로 하였다.
- [0034] 기상 공정을 통해 얻어지는 분말은 하나의 액적에서 하나의 분말이 형성되기 때문에 추가적인 밀링 및 분급공정이 필요 없이 서브마이크론 단위의 분말이 합성되어진다. 회수된 분말은 200 ~ 700℃의 온도에서 2시간 이상 유지하여 열처리한다. 수득된 분말은 세척하고 건조하는 등의 일반적인 과정을 거쳐 가스 센서 감응 물질을 구성하는 재료로 이용할 수 있게 된다. 이와 같은 분무열분해법을 이용하면 열처리시 2차 입성장이 억제되는 산화몰리브덴 분말을 얻을 수 있으며, Mo 전구체 양을 조절하거나 분무장치 내부 압력, 원료 용액의 농도, 원료 용액의 점도, 그리고 초음파의 강도 등을 조절함으로써 분말의 크기를 제어할 수 있다.
- [0035] 다음으로, 이러한 분무열분해법에 의한 산화몰리브덴 분말을 이용하여 가스 감응층을 형성함으로써 도 1 또는 도 2에 도시한 것과 같은 구조로 가스 센서를 제작한다(단계 S3). 가스 센서 제작은 다음과 같은 단계로 이루어질 수 있다.
- [0036] 먼저 단계 S2에서 얻은 분무열분해법에 의한 산화몰리브덴 분말을 적절한 용매 또는 바인더 등에 분산시켜 슬러리 상태로 준비하여 적절한 기재, 예컨대 도 2에 도시한 바와 같은 기판(40)(마이크로히터(50)가 하면에 형성되고 두 전극(60, 65)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 사용되며, 적절한 두께의 박판을 얻기 위해 도포 과정을 여러 번 수행할 수도 있다. 다음, 그로부터 용매를 제거하는 건조 과정을 거쳐 박판 구조의 가스 감응층을 형성하게 된다. 용매의 제거를 돕기 위해 필요하다면 가열, 추가적인 열처리가 수반될 수 있다.
- [0037] 본 발명에서는 분무열분해법을 이용한 MoO<sub>3</sub> 분말(실시예 1)을 이용해 가스 센서로 제작한 후 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O의 열처리로 얻은 분말(비교예 1), X. Chu 등의 논문[Sensors and Actuators B 148 (2010) 399-403]에 실려 있는 MoO<sub>3</sub> 분말(비교예 2), 상용분말(비교예 3)로도 가스 센서를 제작해, 트리메틸아민 가스 감도 및 선택성을 비교하였다.
- [0038] [실시예 1]
- [0039] 1L의 증류수에 3.531g의 hexaammonium heptamolybdate tetrahydrate ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O, 99%, Junsei)와 0.01mol의 Citric acid monohydrate(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O, 99%, Sigma-Aldrich)를 첨가하여 3시간 동안 교반하였다. 이 용액을 분무열분해법을 이용하여(700℃, 유량 40L/min) 전구체를 제조하였다. 전구체를 450℃에서 2시간 동안 열처리한 후 증류수로 5회 세척한 뒤 24시간 동안 건조시켜 MoO<sub>3</sub> 분말을 얻었다. 1ml의 증류수에 0.01g의 열처리된 분말을 혼합하여 초음파로 5분간 처리하였다. 알루미늄 기판(1.5mm x 1.5mm)의 위에 Au 전극이 형성되어 있고 뒷부분에는 마이크로히터가 설치되어 있는 더미센서에 0.2 μl의 용액을 떨어뜨려 60℃에서 20분간 건조하였다. 0.2 μl씩 용액을 떨어뜨린 후 20분간 건조하기를 5회 반복한 후 퀵스튜브 고온 전기로(내경 30mm)에 위치시키고 450℃, 공기분위기(80%N<sub>2</sub> + 20%O<sub>2</sub>)에서 5시간 동안 열처리하여 가스 센서를 제작하였다. 가스 감도를 측정하기 위해 공기 또는 공기 + 혼합가스를 번갈아가며 주입하면서 센서의 저항 변화를 측정하였다. 가스는 미리 혼합 후 4-way 밸브를 이용하여 농도를 급격히 변화시켰다. 총 유량은 500sccm으로 고정하여 가스 농도 변화시에 온도 차이가 나지 않도록 하였다.
- [0040] [비교예 1]
- [0041] hexaammonium heptamolybdate tetrahydrate((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O, 99%, Junsei) 5g을 450℃에서 2시간 열처리한 후, 증류수로 5회 세척한 뒤 24시간 동안 건조시켜 MoO<sub>3</sub> 분말을 얻었다. 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1과 동일하다.
- [0042] [비교예 2]
- [0043] X.Chu 등이 Sensors and Actuators B 148 (2010) 399-403에 게재한 TMA 감도가 좋은 MoO<sub>3</sub> 분말의 제법을 사용하

여 비교예 2를 제작하였다.

- [0044] 200ml의 증류수에 6.0g의 hexaammonium heptamolybdate tetrahydrate ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Junsei)를 녹인 후, 1.20g의 Urea( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ , 99%, Junsei)와 0.12g의 sodium dodecyl sulphate( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S} \cdot \text{Na}$ , 99%, Sigma-Aldrich)를 첨가하였다. 용액을 nitric acid( $\text{HNO}_3$ , 60.0%, Samchun)를 첨가하여 pH 3.0으로 유지시킨 후 30분 간 초음파 처리하여 전구체를 제조하였다. 전구체를 450℃에서 2시간 열처리 후 증류수로 5회 세척, 24시간 건조하여 분말을 얻었다. 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1과 동일하다.
- [0045] [비교예 3]
- [0046] 상용 분말인 Molybdenum(VI) oxide( $\text{MoO}_3$ , 99.5%, Sigma-Aldrich) 분말 5g을 450℃에서 2시간 열처리하여 분말을 얻었다. 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1과 동일하다.
- [0047] 상기와 같은 방법으로 합성된 분말들로 센서 소자를 제조하여 여러 온도에서 측정하였고, 측정된 모든 환원성 가스에 대해서 저항이 증가하는 n-type 반도체형 특성을 나타내었다. 따라서 가스 감도를  $R_a/R_g$  ( $R_a$ : 공기 중에서의 소자저항,  $R_g$ : 가스 중에서의 소자저항)로 정의하였다. 합성된 분말을 이용하여 센서를 제조한 뒤 가스 감도를 측정하고 다른 가스와의 감도 차이를 통해 선택성을 계산했다.
- [0048] 공기 중에서 센서의 저항이 일정해졌을 때 순간적으로 피검가스(에탄올, 수소, 일산화탄소, 암모니아, 이산화질소, 트리메틸아민, 톨루엔 5 ppm)로 분위기를 바꾸고, 가스 중에서의 저항이 일정해지면 다시 순간적으로 공기로 분위기를 바꾸면서 저항변화를 측정했다. 공기 중의 저항을  $R_a$  라고 하고, 가스에 노출되었을 때 도달되는 최종저항을  $R_g$ 로 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 증가하는데, 이때 역시  $(R_a - R_g)$ 의 90%가 변화되어 공기저항( $R_a$ )에 가까운 점에 도달하는 데 걸리는 시간을 90% 회복시간으로 정의하였다.
- [0049] 도 4는 비교예 1, 2, 3과 실시예 1 분말의 XRD 패턴이다. 모든 예시의 분말이 Orthorhombic 구조의  $\text{MoO}_3$  분말(JCPDS #05-0609)의 XRD 패턴과 일치하여 분말의 제조 방법과 상관없이 모든 분말이 같은  $\text{MoO}_3$ 상을 보임을 확인하였다.
- [0050] 도 5는 비교예 1, 2, 3과 실시예 1의 SEM을 통한 미세구조 분석 사진이다. 비교예 1, 2, 3은 여러 결의 판상이 합쳐진 모습의 두꺼운 판상을 이루고 있었다. 판상의 두께는 비교예 1의 경우 약 0.5  $\mu\text{m}$ , 비교예 2의 경우 약 1  $\mu\text{m}$ , 비교예 3의 경우 약 3  $\mu\text{m}$ 로 조사되었다.
- [0051] 실시예 1의 열처리 전 사진(도 5 (d))에서는 2차 입자가 구형의 중공구조로 합성되었으며, 2차 입자의 상대적인 크기가 비교예 1, 2, 3보다 작음을 확인할 수 있다. 이를 통해 열처리 후 분말(도 5(e))은 판상구조를 나타내면서도 그 두께가 0.1  $\mu\text{m}$  이하로 비교예 1, 2, 3에 비해 판상구조의 두께가 현저히 얇음을 알 수 있다. 이는 분무열분해법에 의해 속이 빈 중공구조의 전구체를 형성하고 이를 열처리할 경우, 일차 입자끼리의 입성장이 큰 폭으로 억제되기 때문인 것으로 판단된다. 실시예 1의 미세구조를 통해 본 발명의 가스 센서는 작고 얇은 판상을 이루고 있으므로 2차 입자의 크기가 커지는 것을 막는 동시에, 2차 입자의 응집을 억제하여 가스 확산에도 유리하여 가스 센서에 최적화된 구조를 구현한 것으로 판단된다.
- [0052] 도 6에 실시예 1의 온도별 에탄올( $\text{EtOH}$ ), 수소( $\text{H}_2$ ), 일산화탄소( $\text{CO}$ ), 암모니아( $\text{NH}_3$ ), 이산화질소( $\text{NO}_2$ ), 트리메틸아민(TMA), 톨루엔(toluene) 5ppm에 대한 가스 감도를 나타내었다. 감응(측정) 온도가 낮아질수록 트리메틸아민에 대한 가스 감도가 증가하여 300℃에서 373.7의 높은 감도를 보임을 확인하였다. 이보다 더 낮은 온도에서는 반응 및 회복속도가 너무 늦어지므로 측정 온도를 300℃로 특정하여 가스 감도를 조사하였다.
- [0053] 도 7에 300℃에서 실시예 1과 비교예 1, 2, 3의 에탄올( $\text{EtOH}$ ), 수소( $\text{H}_2$ ), 일산화탄소( $\text{CO}$ ), 암모니아( $\text{NH}_3$ ), 이산화질소( $\text{NO}_2$ ), 트리메틸아민(TMA), 톨루엔(toluene) 5 ppm에 대한 가스 감도를 나타내었다. 비교예 1, 2, 3의 경우 도 4의 XRD 분석에서 확인하였듯이 실시예 1과 같은 상의 물질임에도 불구하고, 트리메틸아민의 감도가 각각 33.9, 11.9, 39.3으로 실시예 1의 감도에 비해 1/10~1/30 정도로 매우 낮은 값을 보였다.
- [0054] 도 8은 실시예 1의 300℃에서 트리메틸아민 가스 감응 특성을 가스 농도의 변화에 따라 나타난 것이다. 도

8(a)에서 x축은 시간이고 y축은 저항이다. 도 8(b)에서 x축은 가스의 농도이고 y축은 가스 감도이다. 250 ppb에서 9.0배, 500 ppb에서 30.2배, 1 ppm에서 68.1배, 2 ppm에서 135.6배, 3.5 ppm에서 236.5배, 5 ppm에서 348.5배로 농도에 따라 선형의 가스 감도의 증가를 보이므로 실제 환경에서 사용할 때 감도를 보고 피검현장의 트리메틸아민 가스의 농도를 예측할 수 있다. 또 이상의 감도를 고려해 볼 때 본 실시예의 센서는 트리메틸아민 가스를 10 ppb 이하의 수준까지도 측정할 수 있는 초 고감도를 나타내는 것으로 판단된다.

[0055] 일반적으로 n-type 산화물 반도체에서 가장 높은 감도를 보이는 에탄올에 비해 트리메틸아민 가스의 선택적 감지를 기존 연구와 비교한 결과를 도 9(a)에 나타내었다. 도 9(a)는 본 발명과 기존 연구에서 에탄올 가스에 대한 트리메틸아민 가스의 선택성( $S_{TMA}/S_{ethanol}$ )을 도시한 그래프이다. 기존 트리메틸아민 가스에 대한 연구는 고농도(800 ~ 1000ppm)에 대한 감도를 측정한 것이 많으나 실사용시 10 ppm 이하의 저농도를 감지해야 하므로 저농도에 대한 연구결과들만을 모아 정리하였다.

[0056] 기존의 연구결과들에서는  $TiO_2$ ,  $WO_3$  나노분말을 재료로 하고 있으며 In, Ru, Pt, Pd 등의 촉매를 사용하였으나 측정된 가스가 트리메틸아민과 암모니아가 혼합된 가스 50ppm으로 높다. 그러나 10ppm 이하의 저농도 트리메틸아민 가스 하나에만 높은 감도 및 선택성을 나타내는 결과는 보고되지 않았다. 이와 같이 다양한 연구 그룹에서 다양한 물질을 이용하여 트리메틸아민 가스의 감도 및 선택성을 향상시키려는 연구가 진행되어 왔지만, 에탄올 가스보다 20배 이상 높은 선택성을 갖는 연구는 보고되지 않았고, 10 ppm 이하의 저농도에서 40 이상의 감도를 얻기 어려운 것으로 보고되고 있다. 도 9(a)를 보면 본 발명은 트리메틸아민 가스에 대한 선택적 감지가 에탄올 가스 감도 대비 60배 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.

[0057] 도 9(b)는 가스 농도에 따른 가스 감도를 본 발명과 기존 연구에 대해 비교한 것이다. 도 9(b)에서 보는 바와 같이, 본 발명의 경우가 기존의 가스 센서보다 높은 선택성을 얻음과 동시에 5 ppm의 저농도에서 400에 가까운 고감도를 달성하였다.

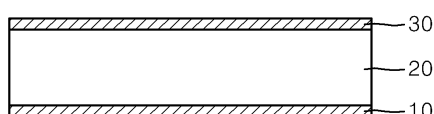
[0058] 이상과 같이 본 발명에 따르면, 분무열분해법을 이용하여 산화몰리브덴의 미세구조를 조절하여 5 ppm 저농도의 트리메틸아민 가스에 대해 300배 이상의 고감도를 얻을 수 있고 선택적 감지(에탄올 가스 감도 대비 50배 이상)가 매우 우수한 산화물 반도체 가스 센서를 제공할 수 있다. 따라서 본 발명의 결과를 통해 고감도 및 고선택성의 트리메틸아민 가스 센서를 구현할 수 있다.

[0059] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 의한 분무열분해법에 의한 산화몰리브덴은 현재까지 보고된 다른 감응물질에 비해 저농도의 트리메틸아민에 대해 현저히 높은 감도와 선택성을 나타낸다. 분무열분해법을 통해 산화몰리브덴의 미세구조를 조절하여 인체에 유해하며, 생선의 신선도를 가늠할 수 있는 가스인 트리메틸아민 가스에 대해 에탄올이나 수소, 이산화탄소, 암모니아, 이산화질소, 톨루엔 등의 기타 실내 가스에 비해 매우 높은 감도와 선택성을 동시에 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명의 분무열분해법에 의한 산화몰리브덴 가스 센서는 수산물 및 육류의 신선도 판별 등에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

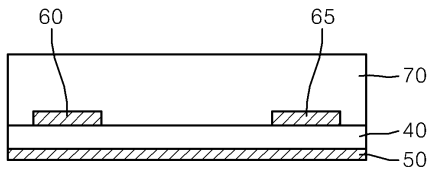
[0060] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함은 명백하다. 본 발명의 실시예들은 예시적이고 비한정적으로 모든 관점에서 고려되었으며, 이는 그 안에 상세한 설명보다는 첨부된 청구범위와, 그 청구범위의 균등 범위와 수단내의 모든 변형예에 의해 나타난 본 발명의 범주를 포함시키려는 것이다.

## 도면

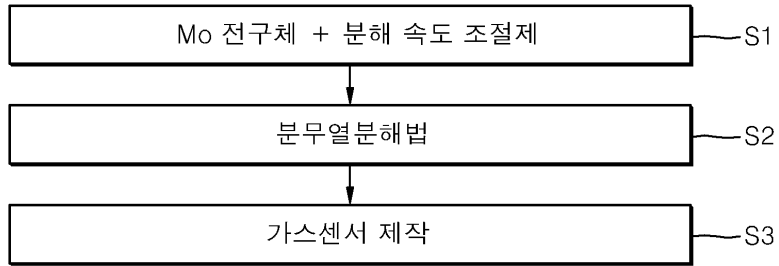
### 도면1



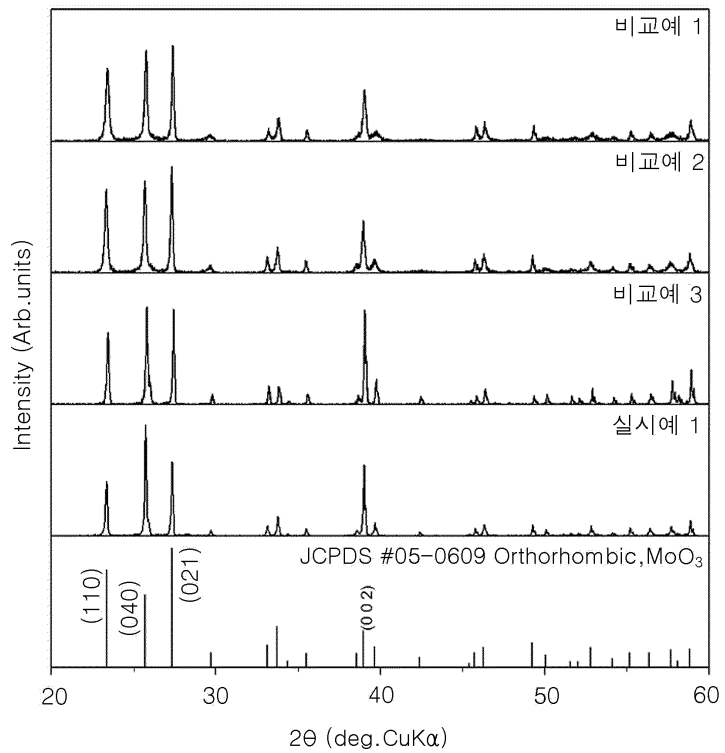
도면2



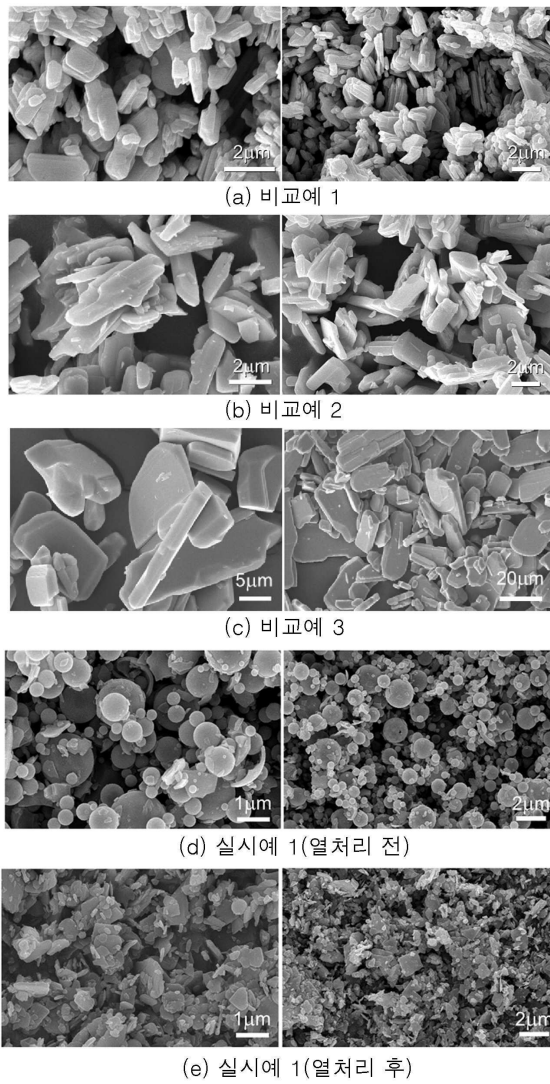
도면3



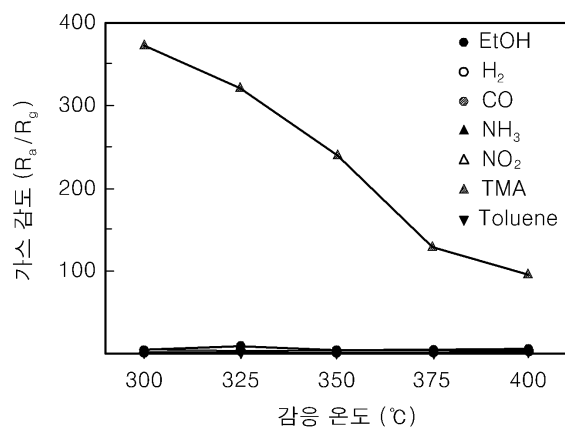
도면4



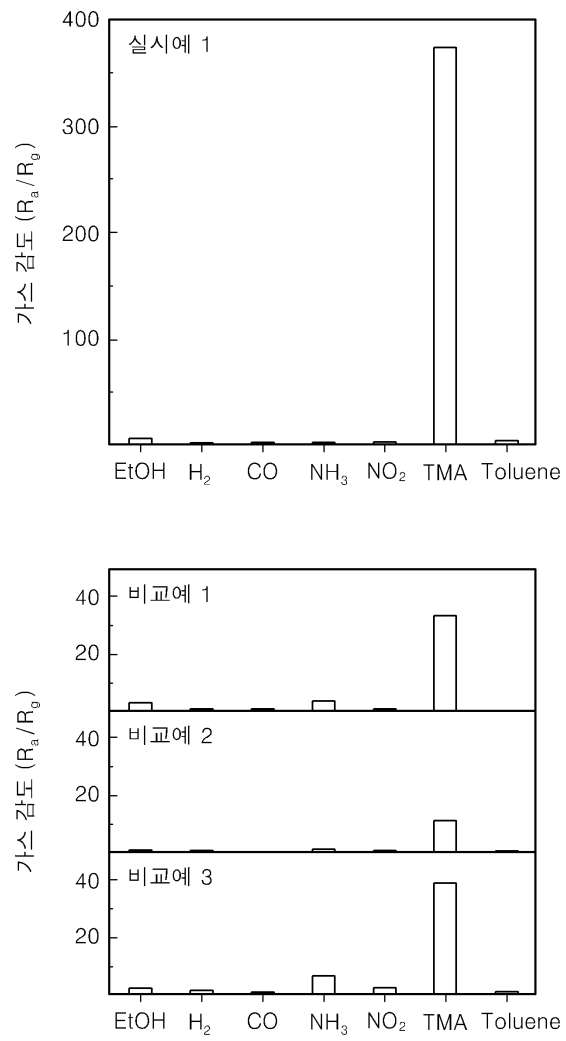
도면5



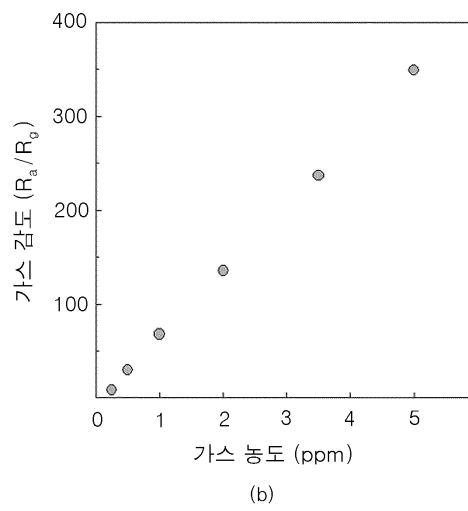
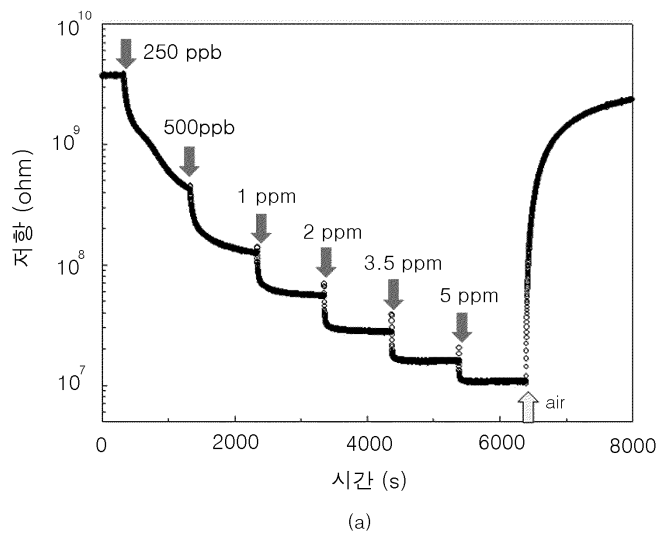
도면6



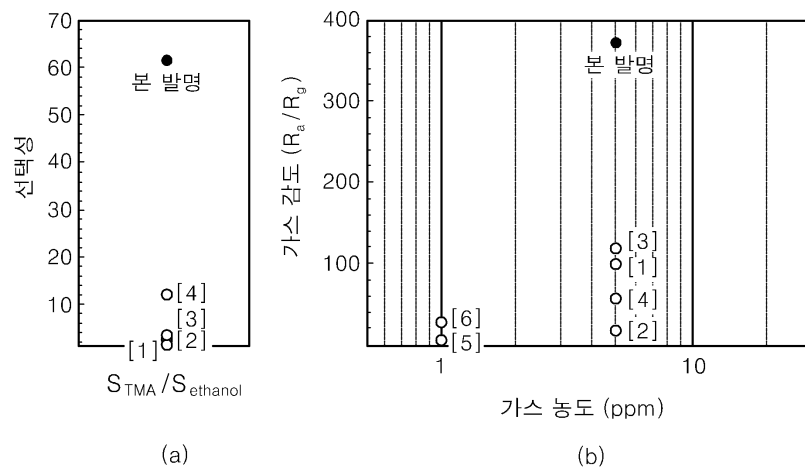
도면7



도면8



도면9



- [1] K.-M. Kim, Sens. & Act. B 166 (2012) 733
- [2] H.-S. Woo, Nanotechnology 23 (2012) 2445501
- [3] C.-S. Lee, Sens. & Act. B 181 (2013) 463
- [4] Y. H. Cho, Sens. & Act. B 176 (2013) 971
- [5] W.-H Zhang, Sens. & Act. B 134 (2008) 403
- [6] X. Chu, Mater. Sci. & Engr. B 164 (2009) 65