



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0090199
(43) 공개일자 2022년06월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/407 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G01N 27/4071 (2013.01)
G01N 27/4074 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0181164
(22) 출원일자 2020년12월22일
심사청구일자 2020년12월22일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이중훈

서울특별시 송파구 양재대로 1218, 231동 504호(방이동, 올림픽선수기자촌아파트)

문영국

서울특별시 동대문구 무학로49길 48, 403호 용두동)

정성용

전라북도 익산시 성당면 두동길 13-18

(74) 대리인

백두진, 김정연, 권성현, 유광철, 강일신

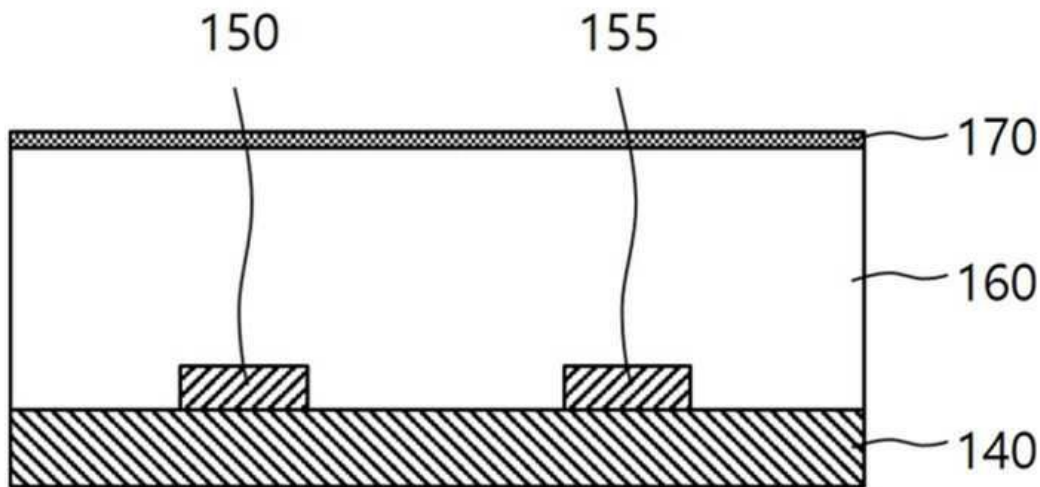
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 가스 센서, 이를 포함하는 가스 분석 장치 및 가스 센서의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 가스 감응층; 및 상기 가스 감응층 상에 배치된 촉매층; 을 포함하고, 상기 촉매층은 로듐(Rh)를 포함하는 가스 센서를 개시한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
G01N 27/4075 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

가스 감응층; 및
상기 가스 감응층 상에 배치된 촉매층; 을 포함하고,
상기 촉매층은 로듐(Rh)를 포함하는 가스 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 촉매층은 산화물을 더 포함하는 가스 센서.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 촉매층에서, 상기 산화물은 TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO 및 CeO_2 중 적어도 하나를 포함하는 가스 센서.

청구항 4

가스 감응층, 및 상기 가스 감응층 상에 배치되며 로듐(Rh)를 포함하는 촉매층을 포함하는 가스 센서; 및
설정된 복수의 환경 각각에 상기 가스 센서를 노출하여 측정된 측정값을 PCA 공간에 입력하여, 가스 별 PCA 분석 패턴을 생성하며, 임의의 환경에서 상기 가스 센서를 노출하여, 측정된 측정값을 상기 PCA 분석 패턴에 대입하여, 상기 임의의 환경에서의 가스 농도를 판단하는 처리부; 포함하는 가스 분석 장치.

청구항 5

제 4항에 있어서,
상기 처리부에서 판단된 임의의 환경에서의 가스 농도를 출력하는 출력부; 및
상기 처리부에서 판단된 임의의 환경에서의 가스 농도를 외부로 전송하는 통신부를 더 포함하는 가스 분석 장치.

청구항 6

(A) 가스 감응층을 형성하는 단계; 및
(B) 가스 감응층 상에 촉매층을 형성하는 단계를 포함하고,
상기 (B) 단계에서, 상기 촉매층은 로듐(Rh)를 포함하는 가스 센서의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 (B) 단계에서, 상기 촉매층은 산화물을 더 포함하는 가스 센서의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 (B) 단계에서, 상기 촉매층의 상기 산화물은 TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO 및 CeO_2 중 적어도 하나를 포함하는 가스 센서의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가스 센서, 이를 포함하는 가스 분석 장치 및 가스 센서의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산화물 반도체형 가스 센서는 소형 집적화가 가능하고 경제적이며 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 가스 센서, 모바일기기에 탑재 가능한 고기능의 인공후각가스 센서에 사용 가능한 가스 센서 등에 대한 수요가 급격히 증가하여, 미세농도의 검출 가스에 대하여 고감도, 고선택성을 나타내는 산화물 반도체형 가스 센서에 대한 요구 역시 큰 폭으로 증가하고 있다.

[0003] 벤젠(C_6H_6)은 대표적인 휘발성 유기 화합물(VOC)로 저농도 노출 만으로도 백혈병 및 재생불량성 빈혈, 암 등의 심각한 질병을 야기하는 유독한 물질로 알려져 있다. 벤젠은 일상 생활의 담배연기, 자동차 연료/배기가스, 건축자재, 가구, 접착제등 다양한 곳에서 가스의 형태로 지속적으로 배출되어 많은 사람들이 위험에 무방비하게 노출되어 있다. 실제로 미국 산업안전보건국(OSHA)에서는 유독성의 벤젠에 대한 노출 한계를 8시간 작업 시 1 ppm 이하로 규정하고, 그 위험성을 경고하고 있다. 따라서 이러한 벤젠가스를 고감도 및 고선택성으로 검출하는 것은 매우 중요하다. 그러나, 벤젠은 벤젠고리의 안정적인 결합으로 낮은 반응성을 나타냄으로 기존의 산화물 반도체형 가스 센서로는 선택적인 검출이 매우 어려운 가스로 알려져 있다. 이러한 벤젠에 메틸기가 첨가된 구조인 톨루엔과 자일렌 역시 비교적 낮은 반응성으로 검출이 어려운 것으로 알려져 있고 공기 중에 노출 시 신경계, 심혈관계, 호흡계 및 소화계에 손상을 유발하는 매우 유해한 가스이다. 실제로 OSHA에서는 이러한 톨루엔과 자일렌의 8시간 작업 시 노출 한계를 각각 200 ppm 과 100 ppm으로 규정하고 있다. 현재 실내공기의 오염원을 측정하는 산화물 반도체형 가스 센서는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 포름알데히드, 일산화탄소, 에탄올 등 다양한 오염원에 대해 반응하는 것으로, 각 가스가 건강에 미치는 영향을 제대로 고려하지 못한다는 문제가 있다. 특히, 벤젠고리를 가지고 있는 벤젠, 자일렌, 톨루엔을 구별하고, 이들의 농도를 검출하는 것은 혼합가스가 건강에 미치는 영향을 조사하는 데 필수적이다.

[0004] 프로판과 메탄은 대표적인 폭발성 가스로써 무색무취의 가스이다. 이러한 가스들 각각의 폭발 하한은 23,000 ppm과 50,000 ppm으로 단일 가스 존재 시 산화물반도체형 가스 센서를 이용한 검지는 비교적 수월하지만 다른 가스(에탄올, 포름알데히드, 방향족 가스)가 혼합되어 존재하는 실내환경, 주유소, 산업환경에서의 선택적 검지는 어려운 과제로 남아있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 휘발성 유기화합물 중 적은 양으로도 인체에 유해한 벤젠을 고선택적이면서도 고감도로 감응하며, 메틸벤젠(톨루엔, 자일렌)을 선택적으로 구분하며, 폭발성 가스인 프로판과 메탄을 고선택적이면서도 고감도로 감응하는 가스 센서, 및 가스 센서의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 또한, 본 발명에서는 촉매층을 조절한 이중층 가스 센서 배열을 이용한 인공후각으로 벤젠, 톨루엔, 자일렌을 각각 1-5 ppm 및 그 이상의 범위에서 구분이 가능한 가스 분석 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 실시예에 따른 가스 센서는 가스 감응층; 및 상기 가스 감응층 상에 배치된 촉매층; 을 포함하고, 상기 촉매층은 로듐(Rh)를 포함할 수 있다.

[0009] 또한, 상기 촉매층은 산화물을 더 포함할 수 있다.

[0010] 상기 촉매층에서, 상기 산화물은 TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO 및 CeO_2 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 가스 분석 장치는 가스 감응층, 및 상기 가스 감응층 상에 배치되며 로듐(Rh)를 포함하는 촉매층을 포함하는 가스 센서; 및 설정된 복수의 환경 각각에 상기 가스 센서를 노출하여 측정된 측정값을 PCA 공간에 입력하여, 가스 별 PCA 분석 패턴을 생성하며, 임의의 환경에서 상기 가스 센서를 노출하여, 측정된 측정값을 상기 PCA 분석 패턴에 대입하여, 상기 임의의 환경에서의 가스 농도를 판단하는 처리부; 포함할 수 있다.

[0013] 또한, 상기 처리부에서 판단된 임의의 환경에서의 가스 농도를 출력하는 출력부; 및 상기 처리부에서 판단된 임의의 환경에서의 가스 농도를 외부로 전송하는 통신부를 더 포함할 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 가스 센서의 제조 방법은 (A) 가스 감응층을 형성하는 단계; 및 (B) 가스 감응층 상에 촉매층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 (B) 단계에서, 상기 촉매층은 로듐(Rh)를 포함할 수 있다.

[0015] 또한, 상기 (B) 단계에서, 상기 촉매층은 산화물을 더 포함할 수 있다.

[0016] 또한, 상기 (B) 단계에서, 상기 촉매층의 상기 산화물은 TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO 및 CeO_2 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 실시예에 따르면, 휘발성 유기화합물 중 적은 양으로도 인체에 유해한 벤젠을 고선택적이면서도 고감도로 감응하며, 메틸벤젠(톨루엔, 자일렌)을 선택적으로 구분하며, 폭발성 가스인 프로판과 메탄을 고선택적이면서도 고감도로 감응하는 가스 센서, 및 가스 센서의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 촉매층을 조절한 이중층 가스 센서 배열을 이용한 인공후각으로 벤젠, 톨루엔, 자일렌을 각각 1-5 ppm의 범위에서 구분이 가능한 가스 분석 장치를 제공할 수 있다.

[0019] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명에 따른 가스 센서의 구조이다.

도 2은 본 발명에 따른 가스 센서 제조 방법의 순서도이다.

도 3는 SnO_2 미분말의 SEM 이미지 및 TEM 이미지이다.

도 4은 본 발명에 따른 실시예의 가스 센서 감응층의 SEM 이미지(a) 및 EPMA 이미지(b)이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1-1의 가스 센서의 동작온도 $325^{\circ}C$, $375^{\circ}C$, $425^{\circ}C$ 에서의 5 ppm 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소에 대한 동적 가스 감응 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6는 본 발명의 실시예 1-1 내지 1-4과 비교예 1-1 및 1-2에 따른 가스 센서의 동작온도 325 °C, 350 °C, 375 °C, 400 °C, 425 °C 에서의 5 ppm 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1-1 내지 1-4, 비교예 1-1, 1-2에 따른 가스 센서의 동작온도 325 °C 에서의 5 ppm 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1-5 의 1 내지 5 ppm의 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소에 대한 주성분 분석데이터이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1-5의 벤젠, 톨루엔, 자일렌 혼합가스에 대한 주성분 분석 데이터이다.

도 10은 본 발명의 실시예 2, 비교예 2에 따른 가스 센서의 동작온도 400 °C에서의 5 ppm 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실시예 3, 비교예 3에 따른 가스 센서의 동작온도 350 °C, 375 °C, 400 °C, 425 °C, 450 °C 에서의 5 ppm 프로판, 메탄, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다.

도 12은 본 발명의 실시예 1-3에 대한 1-5 ppm의 가스 농도에 대한 감도와 안정성에 대한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.
- [0022] 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시 예에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하되, 도면의 구성요소들에 참조번호를 부여함에 있어서 동일 구성요소에 대해서는 비록 다른 도면상에 있더라도 동일 참조번호를 부여하였으며 당해 도면에 대한 설명 시 필요한 경우 다른 도면의 구성요소를 인용할 수 있음을 미리 밝혀둔다.
- [0023] 본 발명에서는 산화물 기반 가스 감응층 상에 로듐(Rh) 나노 입자가 함유된 산화물(TiO₂(P25), Al₂O₃, TiO₂(rutile))를 도포함으로써 인체에 악영향을 주는 실내 유해 방향족 화합물인 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 폭발성가스인 프로판, 메탄 가스를 각각 반응성이 우수한 가스들로 분해하거나 방해가스들을 반응성이 낮은 가스들로 분해 할 수 있는 바, 표적가스들을 고감도로 검지할 수 있게 하고 방해가스들의 감도를 무시할 수준으로 만들어 고선택적인 가스 검지를 할 수 있게 한다.
- [0024] 또한, 본 발명에 따른 가스 센서는 나노 구조체 감응 소재로 아세톤을 선택적으로 구별하여 검지할 수 있으므로, 간단하고 경제적인 방법으로 사람의 호흡에서 나오는 바이오마커 가스의 검출 여부 및 농도를 통하여 비침습적 질병 진단이 가능하다.
- [0025] 도 1은 본 발명에 따른 가스 센서를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- [0026] 그러나 본 발명에 따른 가스 센서의 구조는 여기 제시된 것에 한정되지 않으며 산화물 기반 가스 감응층(160)상에 형성된 Rh이 함유된 산화물(170)을 코팅하는 가스 센서라면 어떠한 구조이든 본 발명에 해당한다.
- [0027] 도 1에 도시한 가스 센서는 기판(140) 상면에는 두 개의 전극(150, 155)이 형성되어 있으며 그 위로 가스 감응층(160)이 구비되고, 가스 감응층(160) 상에 촉매층(170)이 구비될 수 있다.
- [0028] 여기서, 도 2은 본 발명에 따른 가스 센서 제조 방법의 순서도이다.
- [0029] 먼저 주석 전구체, 구연산을 혼합하여 교반시켜 분무 용액을 준비한다(S1). 주석 전구체로는 Tin(II) oxalate (SnC₂O₄), Tin (II) chloride (SnCl₂·2H₂O), Tin(IV) chloride (SnCl₄·5H₂O), Tin(IV) sulfate (Sn(SO₄)₂·2H₂O) 등을 사용할 수 있다.
- [0030] 다음, 단일 공정 초음파 분무열분해를 진행한다(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 제어

될 수 있다. 상기 반응기 내부 온도는 1000 °C 전후로 유지한다. 상기 미세 액적을 상기 반응기 내부로 유입시키기 위해 산소, 공기, Ar, N₂ 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] 본 발명의 실시예는 분무열분해법으로 감응소재인 SnO₂ 구형미분말을 사용했지만, 다른 물리화학적 방법으로 합성된 SnO₂, ZnO, In₂O₃, Fe₂O₃, W₂O₃, Co₃O₄, Cr₂O₃, CuO 등의 다양한 산화물이 감응소재로 사용될 수 있다.

[0032] 감응소재 미분말을 이용하여 두 전극(150,155)이 있는 알루미늄, 실리콘, 실리카 등의 기판(140) 위에 가스 감응층(160)을 도포한다(S4). 여기서 도포란 프린팅(printing), 브러싱(brushing), 블레이드 코팅(blade coating), 디스펜싱(dispensing), 마이크로 피펫 적하(dropping) 등 각종의 방법을 포함하는 의미로 사용되었다. 다음, 열처리를 통해 용매 및 유기물 성분을 제거하여 가스 감응층(160)을 형성하게 된다.

[0033] 다음으로, 스크린프린팅을 통해 Rh이 첨가된 산화물(TiO₂(P25), Al₂O₃, TiO₂(rutile)) 중에서 선택되는 1종 이상의 분말을 이용하여 촉매층(170)을 코팅한다(S5). 여기서 코팅방법은 전자빔 증착(electron beam evaporation), 스퍼터링(sputtering) 또는 디스펜싱, 드랍코팅, 스핀코팅 등 다양한 박막형성 방법을 의미하며, 촉매층을 상기 감응층 상부에 코팅할 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 내지 600 °C 정도 온도에서 열처리하는 과정을 거칠 수 있다.

[0034] 한편, 촉매층(170)의 두께는 3 ~ 30 μm 일 수 있다.

[0035] 여기서, 촉매층(170)의 두께가 3 μm 미만인 경우 방향족가스에 대한 선택성부족의 문제가 있을 수 있고, 촉매층(170)의 두께가 30 μm 초과인 경우 가스의 감응속도 저하와 감도저하 문제가 있을 수 있다.

[0036] 또한, 촉매층(170)에는 Rh의 함량비가 0.1 wt% 내지 5 wt%일 수 있다.

[0037] 여기서, 촉매층(170)에서 Rh의 함량이 0.1 wt% 미만인 경우 방향족가스에 대한 선택성 부족의 문제가 있을 수 있고, 촉매층(170)에서 Rh의 함량이 5 wt% 초과인 경우 표적가스의 감도가 낮아지는 문제가 있을 수 있다.

[0039] 이하에서는, [표 1], 도 3 내지 도 12를 참조하여, 본 발명의 실시예에 따른 가스 센서와 비교예에 따른 가스 센서의 특성을 비교 설명한다.

표 1

	가스 감응층	촉매층에서 Rh 함량비(wt%)	촉매층의 산화물
실시예 1-1	SnO ₂	0.5	TiO ₂ (P25)
실시예 1-2	SnO ₂	1	TiO ₂ (P25)
실시예 1-3	SnO ₂	2	TiO ₂ (P25)
실시예 1-4	SnO ₂	2	Al ₂ O ₃
실시예 2	WO ₃	2	TiO ₂ (P25)
실시예 3	SnO ₂	1.5	TiO ₂ (rutile)
비교예 1-1	SnO ₂	X	X
비교예 1-2	SnO ₂	X	TiO ₂ (P25)
비교예 2	WO ₃	X	X
실시예 3	SnO ₂	X	TiO ₂ (rutile)

[0041] <실시예 1-1>

[0042] 먼저 980 mL의 증류수에 20 mL의 염산(HCl, 35.0-37.0 %)를 첨가한 후 최종 1 L로 제조되는 용액을 제조한 후 0.1 M에 해당하는 Tin chloride dihydrate 를 혼합한 후 1 시간 동안 교반시켰다. 이 용액에 0.025 M에 해당하는

는 구연산을 혼합하여 5 분간 교반시켜 분무용액을 제조했다. 합성된 전구체는 20 L min⁻¹의 유량으로(in O₂) 분무와 동시에 분무 출구와 연결된 전기로(700 ℃)를 거치게 되면서 즉각적으로 열처리되어 산화주석(SnO₂) 중공구조가 형성되었다.

[0043] 이렇게 얻어진 중공구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 금 전극이 형성되어 있는 알루미늄 기판에 약 10 μm 두께로 스크린 인쇄하고, 200 ℃에서 2시간 건조한 다음 SnO₂ 가스 감응층을 제조했다. 그 뒤, 스크린프린팅을 통해 0.5wt%의 로듐(Rh)이 첨가된 TiO₂(P25, Rutile상과 Anatase 상의 혼합체, 평균입경: 21 nm, Degussa, 독일)을 도포하였고, 500 ℃에서 2시간 열처리하여 0.5wt% 로듐 첨가 TiO₂(P25)가 도포된 SnO₂ 가스 센서를 제조하였다.

[0044] 다음으로 제조한 가스 센서를 퀵스 튜브에 위치시키고 순수한 공기 또는 공기+혼합가스를 번갈아가며 주입하면서 저항의 변화를 측정했다. 가스는 미리 혼합시킨 후 4-웨이(way) 밸브를 이용하여 농도를 급격히 변화시켰다.

[0046] <실시예 1-2>

[0047] 먼저 실시예 1-1과 같은 과정을 거쳐 SnO₂ 감응층을 제조하였다. 그 뒤, 스크린프린팅을 통해 1wt%의 로듐(Rh)이 첨가된 TiO₂(P25)을 도포하였고, 500 ℃에서 2시간 열처리하여 1wt% 로듐 첨가 TiO₂(P25)가 도포된 SnO₂ 가스 센서를 제조하였다. 이외의 가스 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0049] <실시예 1-3>

[0050] 먼저 실시예 1-1과 같은 과정을 거쳐 SnO₂ 감응층을 제조하였다. 그 뒤, 스크린프린팅을 통해 2wt%의 로듐(Rh)이 첨가된 TiO₂(P25)을 도포하였고, 500 ℃에서 2시간 열처리하여 2wt%의 로듐 첨가 TiO₂(P25)가 도포된 SnO₂ 가스 센서를 제조하였다. 이외의 가스 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0052] <실시예 1-4>

[0053] 먼저 실시예 1-1과 같은 과정을 거쳐 SnO₂ 감응층을 제조하였다. 그 뒤, 스크린프린팅을 통해 2wt%의 로듐(Rh)이 첨가된 Al₂O₃을 도포하였고, 500 ℃에서 2시간 열처리하여 2wt% 로듐 첨가 Al₂O₃가 도포된 SnO₂ 가스 센서를 제조하였다. 이외의 가스 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0055] <실시예 1-5>

[0056] 실시예 1-1 내지 1-3의 가스 센서들의 어레이를 제작한다. 다음으로 325도에서 1-5 ppm의 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소에 대한 가스감도를 측정했다. 가스는 미리 혼합시킨 후 4-웨이(way) 밸브를 이용하여 농도를 급격히 변화시켰다. 그 후 주성분분석을 통해 나타난 가스감도를 분석하였다.

[0058] <실시예 2>

[0059] 2.8-3.0% 의 ammonium hydroxide 수용액 500 mL에 2.3 g의 W₃ 와 2.1 g의 구연산, 6.0 g의 에틸렌글리콜을 첨가하여 80 ℃에서 2시간 교반하여 산화텅스텐 중공구조용 분무용액을 제조했다. 각각 합성된 분무용액은 20 L min⁻¹의 유량으로(in O₂) 분무와 동시에 분무 출구와 연결된 전기로(700 ℃)를 거치게 되면서 즉각적으로 열처리되어 산화텅스텐(W₃) 중공구조가 형성되었다. 이렇게 얻어진 중공구조 미분말(W₃)을 유기바인더와 혼합하여 금 전극이 형성되어 있는 알루미늄 기판에 약 10 μm 두께로 스크린 인쇄하고, 200 ℃에서 2시간 건조한 다음 W₃ 가스 감응층을 제조했다. 그 뒤, 스크린프린팅을 통해 2wt%의 로듐(Rh)이 첨가된 TiO₂(P25)을 각각 도포하였고, 500 ℃에서 2시간 열처리하여 2wt% 로듐 첨가 TiO₂(P25)가 도포된 W₃ 가스 센서를 제조하였다. 이외의 가스 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0061] <실시예 3>

- [0062] 먼저 실시예 1-1과 같은 과정을 거쳐 SnO₂ 감응층을 제조하였다. 그 뒤, 스크린프린팅을 통해 1.5wt%의 로듐(Rh)이 첨가된 TiO₂(rutile)을 도포하였고, 500 °C에서 2시간 열처리하여 1.5wt% 로듐 첨가 TiO₂(rutile)가 도포된 SnO₂ 가스 센서를 제조하였다. 이외의 가스 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.
- [0064] <비교예 1-1>
- [0065] 먼저 실시예 1-1과 같은 과정을 거쳐 SnO₂ 중공구조를 제조하였다. 이렇게 얻어진 중공구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 금 전극이 형성되어 있는 알루미늄 기판에 10 μm 두께로 스크린 인쇄하고 500 °C에서 2시간 열처리하여 SnO₂ 가스 감응층을 제조했다. 이외의 가스 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.
- [0067] <비교예 1-2>
- [0068] 먼저 실시예 1과 같은 과정을 거쳐 SnO₂ 감응층을 제조하였다. 그 뒤, 스크린프린팅을 통해 TiO₂(P25)을 도포하였고, 500 °C에서 2시간 열처리하여 TiO₂(P25)가 도포된 SnO₂ 가스 센서를 제조하였다. 이외의 가스 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.
- [0070] <비교예 2>
- [0071] 먼저 실시예 2과 같은 과정을 거쳐 WO₃ 중공구조를 제조하였다. 이렇게 얻어진 중공구조 미분말들을 유기바인더와 혼합하여 금 전극이 형성되어 있는 알루미늄 기판에 10 μm 두께로 스크린 인쇄하고 500 °C에서 2시간 열처리하여 WO₃ 가스 감응층을 제조했다. 이외의 가스 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.
- [0073] <비교예 3>
- [0074] 먼저 실시예 3과 같은 과정을 거쳐 SnO₂ 감응층을 제조하였다. 그 뒤, 스크린프린팅을 통해 TiO₂(rutile)을 도포하였고, 500 °C에서 2시간 열처리하여 TiO₂(rutile)가 도포된 SnO₂ 가스 센서를 제조하였다. 이외의 가스 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.
- [0075] 상기 제조된 가스 센서들을 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소, 프로판, 메탄, 수소에 대해 측정한 결과, 실시예 1-1, 실시예 1-2, 실시예 1-3, 실시예 1-4, 실시예 2, 실시예 3, 비교예 1-1, 비교예 1-2, 비교예 2, 비교예 3은 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 가스 센서저항, R_g : 가스 중에서의 가스 센서저항)로 정의하였다.
- [0076] 공기 중에서 가스 센서의 저항이 일정한 상태가 되었을 때(R_a) 피검가스(벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소, 프로판, 메탄, 수소 5 ppm)를 주입하여 퀴츠튜브 내의 분위기를 바꾸고, 가스 중에서의 저항이 일정해졌을 때(R_g) 공기를 흘려주어 분위기를 바꾸면서 저항변화를 측정했다.
- [0077] 도 3은 상기 실시예 및 비교예에서 사용된 산화주석(SnO₂) 중공구조 미분말(SnO₂ hollow spheres)의 SEM, TEM 이미지이다. 이를 통해 구형의 미분말 중에서 깨진 미분말의 모양과 TEM의 밝기 차이에서 중공구조를 확인할 수 있다.
- [0078] 도 4은 본 발명의 실시예 1-3에 따른 가스 센서의 구조 SEM이미지이다. 실시예 1-3에 따른 가스 센서의 경우 감응층의 두께는 10 μm 정도 였으며(도 4 a), EPMA 분석을 통해 상단부의 층은 Rh와 TiO₂(P25)으로 이루어지고 SnO₂는 하부에 존재하는 것을 확인 할 수 있다(도 4 b).
- [0079] 도 5는 본 발명의 실시예 1-1의 동작온도 325 °C, 375 °C, 425 °C 에서의 5 ppm 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소에 대한 동적 가스 감응 결과를 나타낸 그래프이다. 실시예 1-1 내지 1-3은 상기 가스들에 대해서 n-형 반도체 가스 감응 거동을 보였으며 모든 가스에 대해 가역적인 거동을 보임을 확인하였다. 이 밖의 실시예 1-4, 실시예 2, 실시예 3의 가스 센서 역시 n-형 반도체 가스 감응 거동을 보임을 확인하였다.
- [0080] 도 6는 본 발명의 실시예 1-1 내지 1-4의 가스 센서와 비교예 1-1 내지 1-2가스 센서의 동작온도 325 °C, 350

℃, 375 ℃, 400 ℃, 425 ℃ 에서의 5 ppm의 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다.

- [0081] 실시예 1-1 내지 1-4의 가스 센서의 경우 모든 온도에서 벤젠, 톨루엔, 자일렌의 감도가 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소보다 큰 반면 비교예 1-1 내지 1-2의 가스 센서의 경우 벤젠, 톨루엔, 자일렌의 감도와 에탄올의 감도가 비슷하여 벤젠, 톨루엔, 자일렌의 가스 센서로의 사용이 불가능하다.
- [0082] 도 7은 본 발명의 실시예 1-1 내지 1-4와 비교예 1-1 내지 1-2의 가스 센서의 동작온도 325 ℃ 에서의 5 ppm의 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0083] 도 7에서 x축은 가스의 종류(B: 벤젠, T: 톨루엔, X: 자일렌, E: 에탄올, F: 포름알데히드, C: CO, 농도: 5 ppm)이고 y축은 R_a/R_g-1 로 정의한 가스 감도이다. 실시예 1-1 내지 1-2는 모두 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소대비 벤젠, 톨루엔, 자일렌의 감도가 매우 커 방향족 가스(벤젠, 톨루엔, 자일렌)의 총량을 측정하는 가스 센서로 사용하기에 적합하다.
- [0084] 또한, 실시예 1-1의 경우 자일렌의 감도가 가장 크고 실시예 1-2의 경우 톨루엔의 감도가 가장 크다. 실시예 1-3의 경우 다른 가스(톨루엔, 자일렌, 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소)의 감도는 무시할 수 있는 수준이 되고 벤젠의 감도만이 높게 나타나므로 고선택적인 벤젠 가스 센서로 활용될 수 있다.
- [0085] 실시예 1-4는 앞선 실시예 1 내지 2와 마찬가지로 방향족가스의 총량을 측정하는 가스 센서로 사용하기에 적합하다.
- [0086] 반면, 비교예 1-1과 같이 산화주석 위에 촉매층이 존재하지 않거나 비교예 1-2와 같이 촉매층 내부에 로듐(Rh)가 존재하지 않을 경우 전체 방향족 가스에 대한 고선택적, 고감도 감응이 어렵다는 것을 확인 할 수 있다.
- [0087] 이는 Rh 첨가 산화물층이 코팅된 가스 센서를 이용해 가스 센서의 새로운 기능을 구현할 수 있음을 잘 보여준다.
- [0088] 도 8은 본 발명의 실시예 1-1 내지 1-3의 세가지 가스 센서를 어레이로 한 후(실시예 1-5) 동작온도 325 ℃ 에서 1-5 ppm의 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소에 대한 가스감도를 주성분 분석을 통해 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0089] 도 8에서 x축이 양의 방향으로 커짐에 따라 벤젠, 톨루엔, 자일렌의 가스 농도가 높아지는 것을 확인할 수 있고 다른 방향으로 뻗어나가 각각의 가스들을 구별하면서, 그 농도를 측정할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 각각의 방향족 가스들은 다른 방해가스(에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소)와 확연하게 구분되는 것을 확인할 수 있다.
- [0090] 도 9는 본 발명의 실시예 1-1 내지 1-3의 세가지 가스 센서를 어레이로 한 후(실시예 1-5) 벤젠, 자일렌, 톨루엔의 혼합가스를 주성분 분석(PCA, Principal Component Analysis)으로 분석한 결과를 나타낸다. 도 9에 도시된 바와 같이, 본 실시예 1-5의 가스 분석 장치(예를 들어, 인공 후각)이 혼합 가스의 조성 분석도 가능하게 할 수 있다.
- [0091] 한편, 혼합가스를 주성분 분석(PCA, Principal Component Analysis)으로 분석하는 과정을 이후 후술한다.
- [0092] 도 10은 본 발명의 실시예 2와 비교예 2의 가스 센서의 동작온도 400 ℃에서의 5 ppm 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0093] 산화텅스텐 감응층 위에 2wt%의 로듐이 도포된 TiO₂(P25)(촉매층)를 코팅한 실시예 2의 경우에 자일렌 뿐만 아니라 톨루엔까지도 검지할 수 있는 메틸벤젠의 가스 센서가 되었다. 하지만 상단의 코팅층(촉매층)이 없는 산화텅스텐 감응층의 경우(비교예2) 에탄올이나 포름알데히드 대비 자일렌의 감도만이 두드러지게 크게 나타났지만 톨루엔의 감도는 여전히 낮았다.
- [0094] 이러한 결과는 로듐이 첨가된 산화물 촉매층이 다양한 산화물 감응물질에서도 방향족화합물에 대한 선택성을 확보할 수 있는 효과가 있음을 보여준다.
- [0095] 도 11은 본 발명의 실시예 3과 비교예 3가스 센서의 동작온도 350 ℃, 375 ℃, 400 ℃, 425 ℃, 450 ℃ 에서의 5 ppm 프로판, 메탄, 수소, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다. 산화주석 감응층 위에 1.5 wt%의 로듐이 도포된 TiO₂(rutile)를 코팅한 실시예 3의 경우 프로판과 메탄과 같은 폭발성가스의 감도는 다른 휘발성 유기화합물(벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소)의 감도보다 현저히 크게 나타난다. 반면 로듐이 없는 TiO₂(rutile)이 코팅된 비교예 3의

경우 휘발성유기화합물의 감도가 폭발성 가스보다 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 Rh 나노 입자가 첨가된 지지체 산화물을 조절할 경우 다양한 가스에 대한 선택성을 조절할 수 있음을 잘 보여준다.

- [0096] 도 12는 실시예 1-3의 가스 센서의 동작온도 325 °C 에서 벤젠 농도에 따른 감도 변화를 나타낸 것이다. 이를 통해 벤젠의 검지를 위한 동작 온도로서는 비교적 낮은 온도인 325 °C에서 5 ppm 벤젠 가스에 대해서 가스 센서는 가역적인 반응을 하였으며, 농도에 따라 다른 가스 감도를 나타냄으로써 대기 중에 존재하는 벤젠에 대한 실시간 농도 검출이 가능함을 보여주었다. 또한, 벤젠에 대한 가스 감도가 매우 고감도를 나타내었으므로 매우 소량의 가스(1 ppm 이하)에 대해서도 선택적인 검지가 가능함을 확인할 수 있다.
- [0097] 한편, 도 8, 도 9 를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 가스 분석 장치는 상술한 가스 센서를 이용해, 임의의 환경에서의 가스 농도를 분석할 수 있다.
- [0098] 구체적으로 도시하지 않았지만, 본 발명의 실시예에 따른 가스 분석 장치는 상술한 가스 센서, 처리부, 출력부 및 통신부를 포함할 수 있다.
- [0099] 우선, 출력부는 분석된 가스 농도를 시각적 방식, 청각적 방식 또는 촉각적 방식으로 사용자에게 제공할 수 있다.
- [0100] 여기서, 출력부는 시각, 청각 또는 촉각 등과 관련된 출력을 발생시키기 위한 것으로, 이에 디스플레이부, 음향 출력 모듈, 알람부, 햅틱 모듈 및 프로젝터 모듈 등이 포함될 수 있다.
- [0101] 또한, 통신부는 분석된 가스 농도를 외부의 단말 또는 네트워크로 전송할 수 있다.
- [0102] 여기서, 통신부는 외부의 휴대 단말 또는 지역 통신이 위치한 네트워크와 무선 통신을 가능하게 하는 하나 이상의 모듈을 포함할 수 있다. 예를 들어, 통신부는 이동통신 모듈, 무선 인터넷 모듈 및 근거리 통신 모듈 등을 포함할 수 있다.
- [0103] 처리부는 주성분 분석(PCA: Principal Component Analysis) 알고리즘을 사용하여 임의의 환경에서의 가스 농도를 분석할 수 있다.
- [0104] 한편, 주성분 분석은, 서로 관련 있는 변수들의 데이터 집합이 관측되었을 때, 변수들이 가지고 있는 원래 정보들을 최대한 반영할 수 있는 보다 적은 수의 새로운 변수들을 생성하는 방법이다. 주성분 분석은, 원래의 변수들이 가지고 있는 정보의 양을 가장 많이 확보하는 순서대로 변수들의 선형 결합을 이용하여 새로운 변수를 만들고, 고차원 데이터를 저차원의 데이터로 변환한다. 즉, 주성분 분석은 입력 데이터의 평균과 분산에 의한 직교 기저함수로 데이터를 표현하기 때문에 데이터에 함유된 고유의 특징을 잃지 않으면서 선형 변환하거나 낮은 차원으로 변환시키는데 있어서 최적의 변환방식을 제공한다. 이와 같이, 주성분 분석은 다차원 특징 벡터로 이루어진 데이터에 대하여 고차원의 정보를 유지하면서 저차원으로 차원을 축소하는 다변량 데이터 처리 방법 중의 하나이다.
- [0105] 일반적으로 주성분 분석을 이용한 특징 추출 방법은 고차원의 입력 데이터를 저차원의 주성분이 되는 특징 축을 찾고, 이 축을 기준으로 투영하여 특징을 뽑는다. 한 개의 축으로 사상시켰을 때 그 분산이 가장 커지는 축을 첫 번째 좌표축으로 하고 두 번째로 커지는 축을 두 번째 좌표축으로 하는 방법으로 새로운 좌표계로 데이터를 선형 변환한다. 이와 같이 각각의 축에 데이터의 가장 중요한 성분을 위치시킴으로써 입력 데이터의 특징을 추출한다.
- [0106] 우선, 처리부는 1-5 ppm의 에탄올, 포름알데히드, 일산화탄소, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 단일가스에 대한 가스 센서 측정값과 도9의 a1-c1과 같이 가스의 농도가 설정된 복수의 환경에서의 가스 센서 측정값을 PCA 공간(도9의 a2-c2)에 입력하여 저장할 수 있다.
- [0107] 한편, 처리부는 예를 들어, MCU(Micro Controller Unit)일 수 있으며, 처리부는 가스 센서의 아날로그 신호를 디지털 신호로 변환하는 아날로그-디지털 컨버터 기능을 수행할 수 있다.
- [0108] 여기서, 측정값은 가스 센서를 통해 검출된 가스의 감도값일 수 있다.
- [0109] 또한, 여기서 가스 센서는 실시예 1-5와 같이, 실시예 1-1, 1-2 및 1-3에 따른 가스 센서의 어레이로 수행되는 것이 바람직하다.
- [0110] 이후, 처리부는 주성분 분석 알고리즘을 통해, 입력된 측정 데이터를 기반으로 고차원 데이터(3차원)를 저차원(2차원)의 데이터로 변환하여, 도 8과 같이 각 가스 별 PCA 분석 패턴을 생성할 수 있다.

[0111] 구체적으로 처리부는 주성분분석을 통해서 진행한다. 이는 센서데이터로부터 구해진공분산행렬(covariance matrix)에 대한 고유값 분해(eigen decomposition)를 진행하는 것으로 아래와 같은 공분산 행렬의 eigenvector 와 eigenvalue값을 구하는 것으로 설명할 수 있다.

$$C=(e_1 \cdots e_n) \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_1^T \\ \vdots \\ e_n^T \end{pmatrix}$$

[0112]

[0113] 여기서, C: 공분산행렬

$$C=PEP^T$$

[0114]

$$Ce_i = \lambda_i e_i$$

[0115]

[0116] e_i : eigenvector of C, direction of variation

[0117]

[0117] λ_i : eigenvalue, e_i

[0118]

[0118] 이고 여기서 분산이 가장 큰 방향이 e_1 , e_1 에 수직이면 다음으로 분산이 큰 방향이 e_2 , e_1 & e_2 와 모두 수직이면 서 다음으로 분산이 큰방향을 e_3 라하고 이때 각각의 eigenvector에 대응하는 eigenvalue의 전체 eigenvalue의 합에 대한 비율을 통해서 각각의 축의 비율을 정의하게 된다.

[0119] 이후, 가스 농도가 정의되지 않은 임의의 환경에 놓인 가스센서는 특정 검출값을 센싱하고, 처리부는 측정된 측정값을 상기 PCA 분석 패턴에 대입하여, 임의의 환경에서의 가스 농도를 판단할 수 있다.

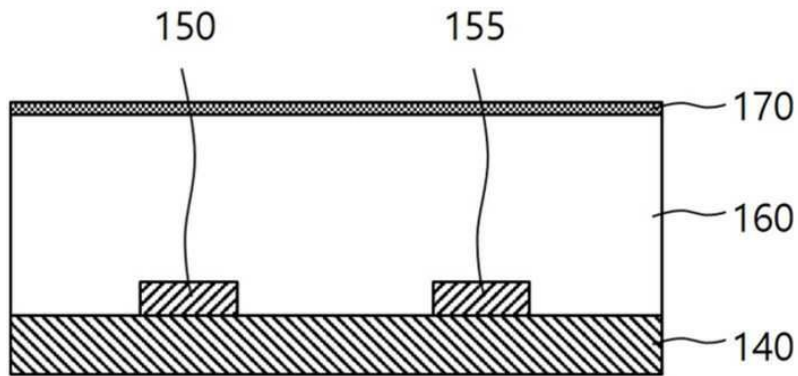
[0120] 구체적으로 처리부는 벤젠, 톨루엔, 자일렌 중 두 가지의 가스만이 존재한다는 가정하에, 각각의 가스의 농도는 각각의 가스에 대한 패턴을 통한 분석이 가능하다. 가령, 벤젠과 톨루엔이 섞여 있는 환경일 경우 측정한 가스 센서의 데이터를 통한 가스여레이의 패턴이 도면 9a-2의 1이라는 점에 형성된다면 그 때의 농도는 도면 9a-1의 1의 점과 같이 벤젠과 톨루엔이 각각 1.25 ppm과 1.25 ppm이 섞여 있다고 역산 할 수 있다.

[0121] 이후, 처리부에서 판단된 임의의 환경의 가스 농도는 각 가스 별로 ppm 단위로 결정될 수 있으며, 이렇게 판단된 농도값은 출력부를 통해 사용자가 식별가능하도록 출력될 수 있으며, 통신부를 통해 사용자 단말 또는 외부 네트워크로 전송될 수 있다.

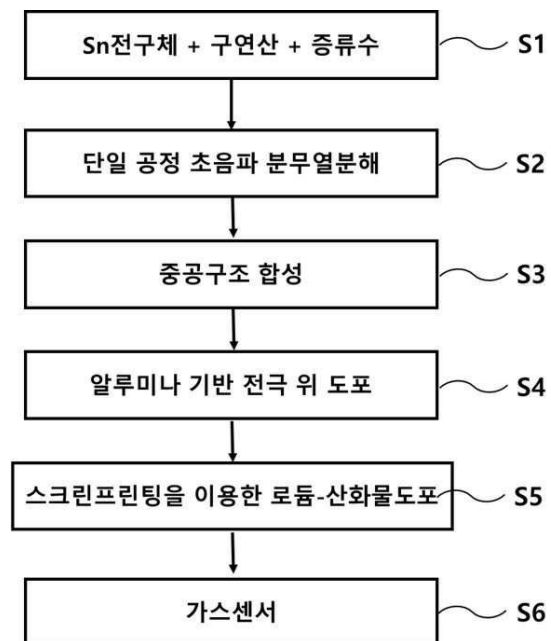
[0123] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 전술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1

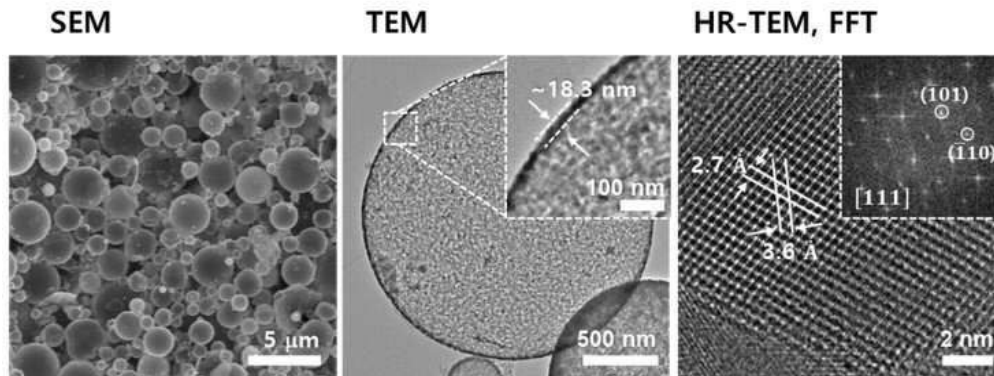


도면2

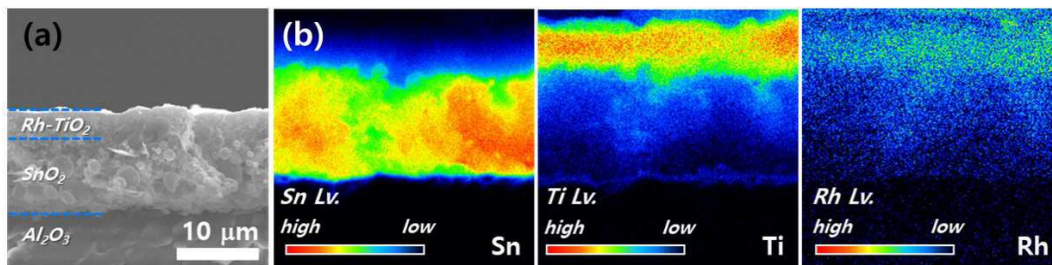


도면3

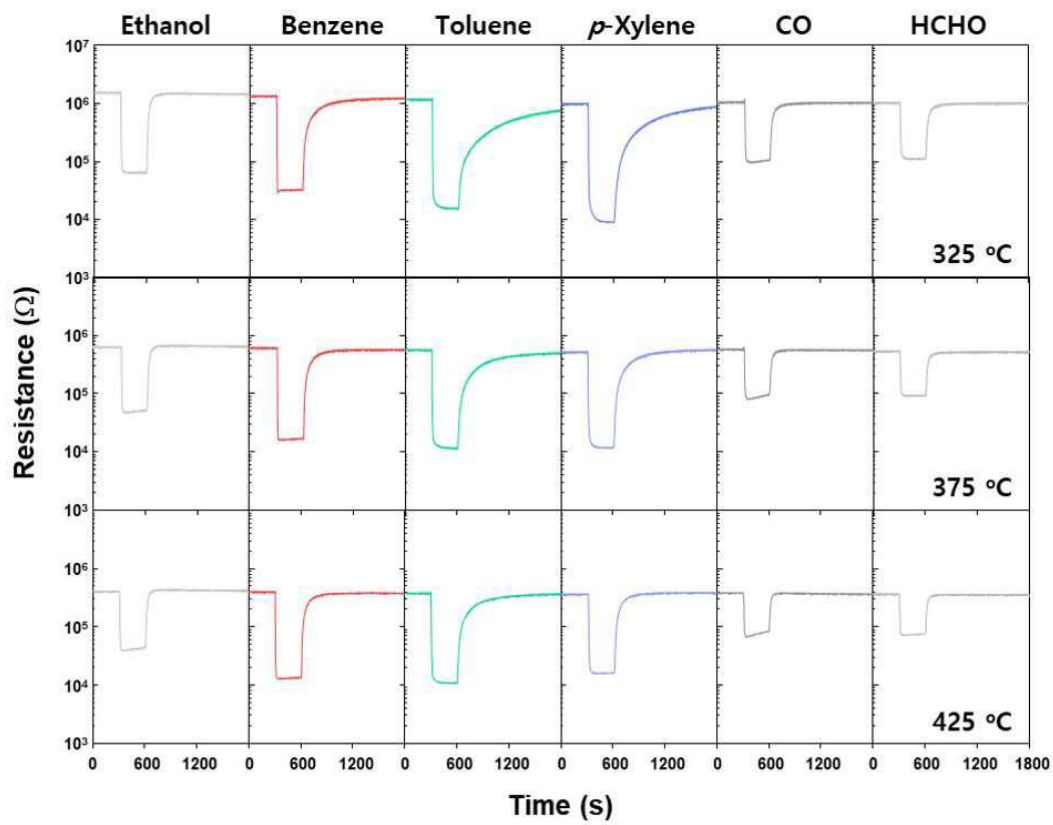
산화주석



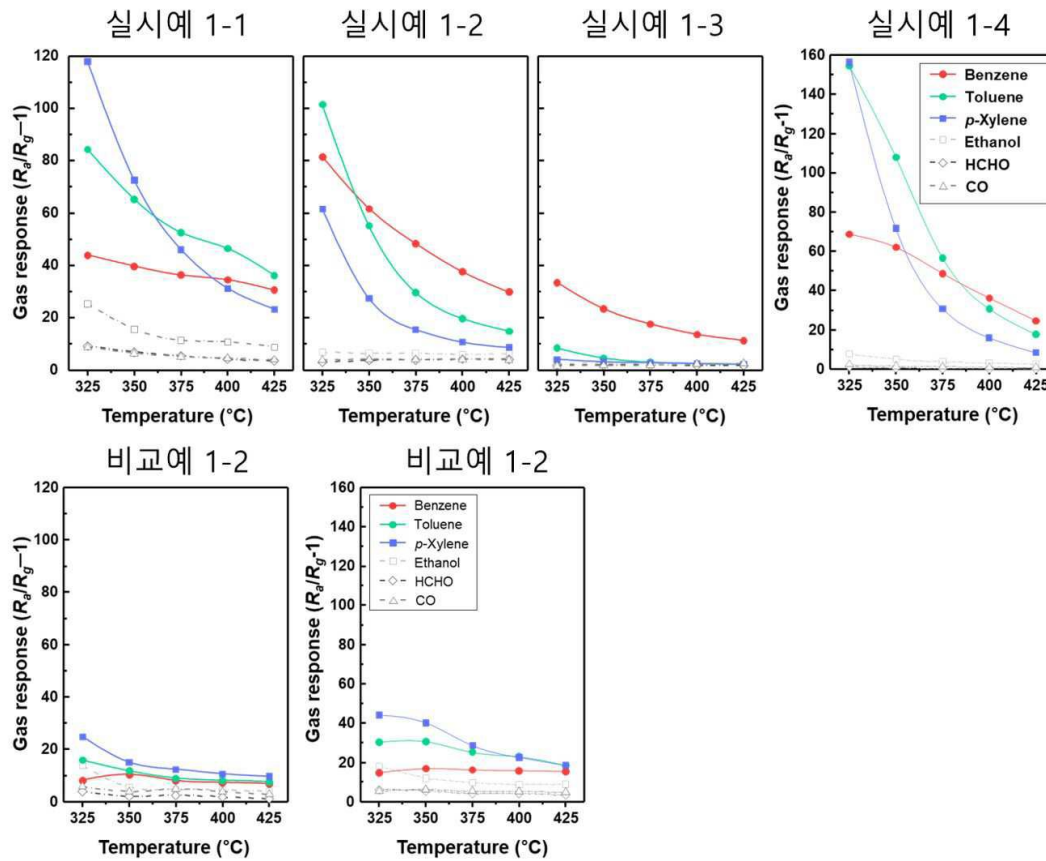
도면4



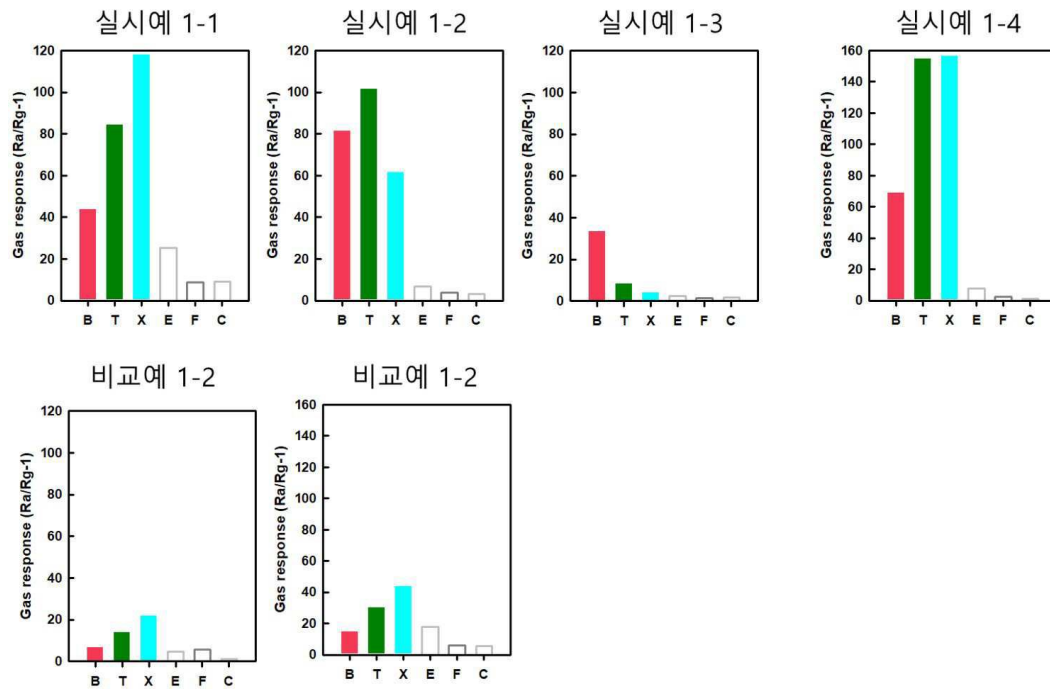
도면5



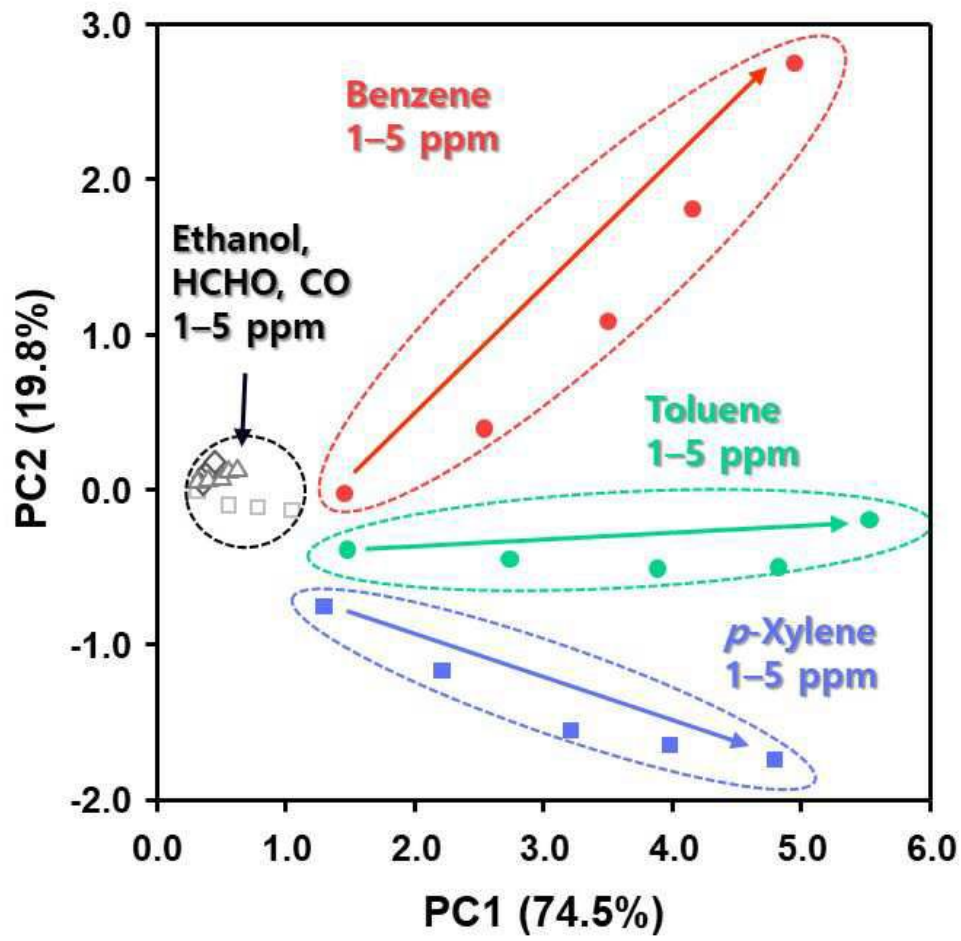
도면6



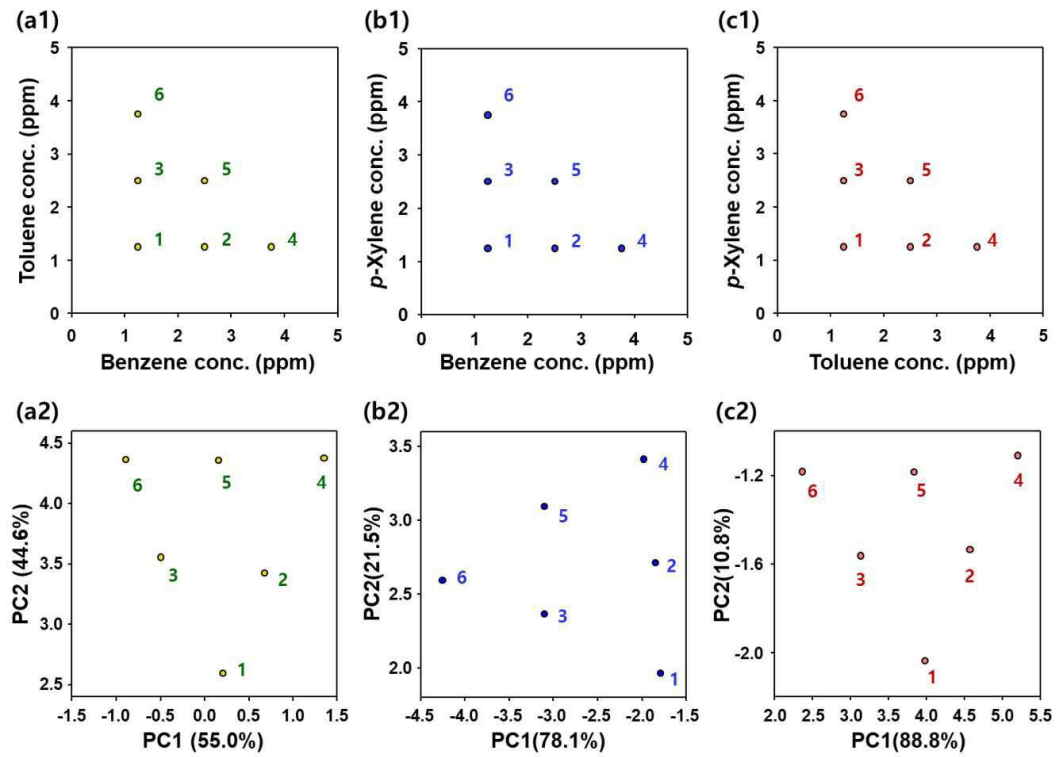
도면7



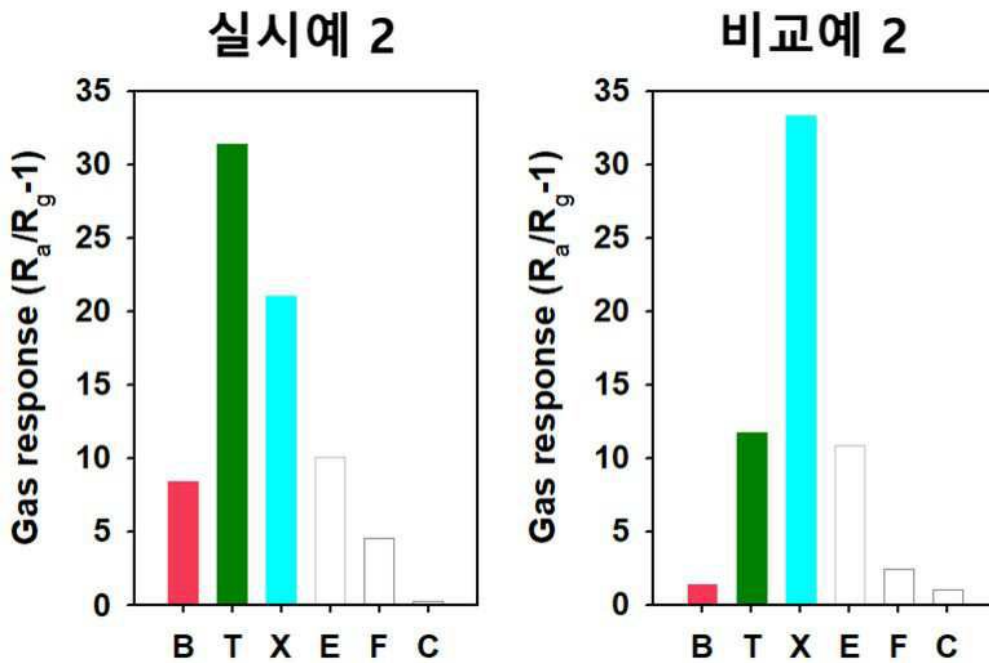
도면8



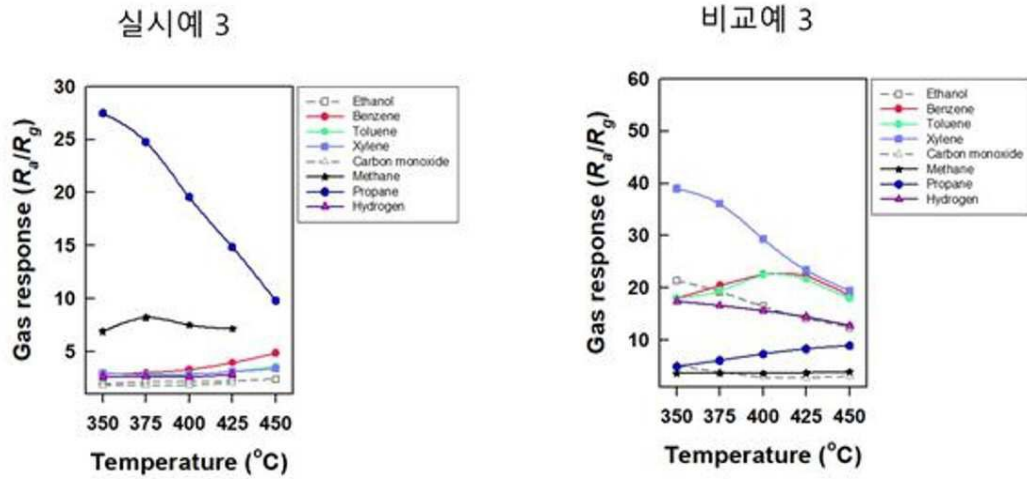
도면9



도면10



도면11



도면12

