



등록특허 10-2535469



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월26일

(11) 등록번호 10-2535469

(24) 등록일자 2023년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) G01N 33/497 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G01N 27/125 (2013.01)
G01N 27/123 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0192366

(22) 출원일자 2021년12월30일

심사청구일자 2021년12월30일

(56) 선행기술조사문헌

Wooseok Kim, et al. Generation of oxygen vacancies in ZnO nanorods/films and their effects on gas sensing properties. Sensors and Actuators B, 209 (2015) pp989-996.*

KR102337487 B1*

KR1020140024865 A

KR1020190092046 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

이우영

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 제2공학관 324호

박중혁

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 GS칼텍스 산학협력관 304호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 22 항

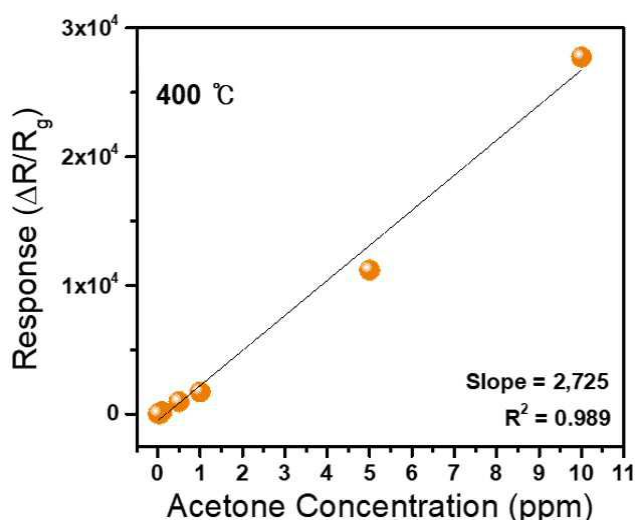
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 아세톤 감지 센서

(57) 요약

본 발명에 따른 아세톤 감지 센서는 서로 이격 대향하여 위치하는 소스 및 드레인 전극; 소스와 드레인 전극간의 이격 공간에 위치하며 산화아연을 함유하는 감지층;을 포함하며, 산화아연은 X-선 광전자분광 0 1s 스펙트럼에서, 528 eV 내지 534eV 영역에 위치하는 0 1s 피크의 총 면적에서 531.5eV 내지 532eV에 위치하는 피크가 차지하는 면적비가 0.40 이상이다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

G01N 27/128 (2013.01)

G01N 33/497 (2019.01)

G01N 2033/4975 (2013.01)

(72) 발명자

이현숙

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 제2공학관 328호

이지현

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 제2공학관 328호

최영문

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 GS칼텍스 산학협력관 411호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173534
과제번호	20013621
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술거점센터육성시범사업
연구과제명	[RCMS]초임계 소재 산업기술거점센터(2/3)
기 여 율	1/3
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711129067
과제번호	2017M3A9F1052297
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	[통합이지바로] 개인 맞춤형 생애 전주기 비만 모니터링 모바일 호기 분석 시스템 개발(2/2단계)(2/2)
기 여 율	1/3
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.01.01 ~ 2022.03.31

개발(2/2단계)(2/2)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345332192
과제번호	2019R1A6A1A11055660
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중점연구소지원사업
연구과제명	(통합Ezbaro) (후속)나노과학기술연구소(3/3,1단계)(2019.6.1~2025.2.28)
기 여 율	1/3
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

서로 이격 대향하여 위치하는 소스 및 드레인 전극;

상기 소스와 드레인 전극간의 이격 공간에 위치하며 산화아연을 함유하는 감지층;을 포함하며,

상기 산화아연은 X-선 광전자분광 0 1s 스펙트럼에서, 528 eV 내지 534eV 영역에 위치하는 0 1s 피크의 총 면적에서 531.5eV 내지 532eV에 위치하는 피크가 차지하는 면적비가 0.40 이상이고,

상기 산화아연은 평균 직경이 10nm 이상 100nm 이하인 입자상이며, Cu K α 선을 이용한 상기 산화아연의 X-선 회절 패턴에서, (110)면 회절 피크의 FWHM(Full Width at Half Maximum)는 0.8° 이상인 아세톤 감지 센서.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 산화아연은 산화제에 의해 산화아연이 과산화아연으로 전환되는 제1변태(first transition) 및 제1변태에 의해 생성된 과산화아연이 열에 의해 산화아연으로 전환되는 제2변태(second transition)를 포함하는 변태 이력(transition history)을 갖는 아세톤 감지 센서.

청구항 5

제 1항에 있어서,

400℃의 감지 온도에서, 상기 센서의 아세톤 검출 농도 한계는 0.10 ppm 이하인 아세톤 감지 센서.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 센서의 아세톤 검출 농도 한계는 0.01 ppm 이하인 아세톤 감지 센서.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 센서는 400℃의 감지 온도 및 0.01 내지 10 atomic ppm의 아세톤 농도 범위에서, 하기 식 1로 규정되는 반응도(response)와 아세톤 농도가 선형적 비례 관계를 갖는 아세톤 감지 센서.

(식 1)

$$response = \frac{(R_a - R_g)}{R_g}$$

(식 1에서 R_a 는 아세톤 감지 전 센서의 저항값이며, R_g 는 아세톤 감지 후 센서의 저항값이다)

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 반응도를 상기 아세톤 농도로 나눈 비례 상수인 감도(sensitivity)는 2500 이상인 아세톤 감지 센서.

청구항 9

제 1항에 있어서,

400℃의 감지 온도 및 10 atomic ppm의 아세톤 농도 기준, 하기 식 1로 규정되는 반응도는 5000 이상인 아세톤 감지 센서.

(식 1)

$$response = \frac{(R_a - R_g)}{R_g}$$

(식 1에서 R_a 는 아세톤 감지 전 센서의 저항값이며, R_g 는 아세톤 감지 후 센서의 저항값이다)

청구항 10

제 9항에 있어서,

400℃의 감지 온도, 디메틸메틸포스포네이트, 황화수소, 에탄올, 톨루엔, 일산화탄소, 아이소프렌, 벤젠, 수소, 메탄, 이산화탄소 및 포름알데하이드에서 하나 이상 선택되는 경쟁 가스 및 10 atomic ppm의 경쟁 가스 농도 기준, 경쟁 가스의 반응도는 아세톤 반응도의 0.10% 이하인 아세톤 감지 센서.

청구항 11

제 1항에 있어서,

400℃의 감지 온도 및 10 atomic ppm의 아세톤 농도 기준, 1.5초 이내의 반응 시간을 갖는 아세톤 감지 센서.

청구항 12

제 1항 및 제4항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 있어서,

감지 온도가 100 내지 500℃인 아세톤 감지 센서.

청구항 13

제 1항 및 제4항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 센서는 날숨에 함유된 아세톤을 감지하는 아세톤 감지 센서.

청구항 14

a) 산화제를 이용하여 산화아연을 과산화아연으로 전환시키는 제1변태 단계; 및

b) 열을 이용하여 제1변태 단계에 의해 생성된 과산화아연을 산화아연으로 전환시키는 제2변태 단계;를 포함하고,

상기 b) 단계의 산화아연은 평균 직경이 10nm 이상 100nm 이하인 입자상이며, Cu K α 선을 이용한 상기 산화아연의 X-선 회절 패턴에서, (110)면 회절 피크의 FWHM(Full Width at Half Maximum)는 0.8° 이상인 아세톤 감지용 감지물질의 제조방법.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 a) 단계의 산화제는 과산화수소를 포함하는 아세톤 감지용 감지물질의 제조방법.

청구항 16

제 14항에 있어서,

상기 a) 단계는 산화아연 및 산화제를 함유하는 수용액을 60 내지 90℃의 온도로 가열 및 교반하여 수행되는 아세톤 감지용 감지물질의 제조방법.

청구항 17

제 16항에 있어서,

a) 단계에서 산화아연 100 몰에 대해 0.1 내지 3몰의 산화제가 혼합되는 아세톤 감지용 감지물질의 제조방법.

청구항 18

제 14항에 있어서,

b) 단계는 상기 과산화아연을 산화 분위기에서 350 내지 450℃로 열처리하여 수행되는 아세톤 감지용 감지물질의 제조방법.

청구항 19

절연성 표면을 제공하는 기재의 절연성 표면 상에 서로 이격 대향하는 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계; 및

소스와 드레인 전극의 이격 공간에 제 14항 내지 제 18항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 아세톤 감지용 감지물질을 코팅하여 감지층을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 아세톤 감지용 감지물질은 평균 직경이 10nm 이상 100nm 이하인 입자상의 산화아연이고, Cu K α 선을 이용한 상기 산화아연의 X-선 회절 패턴에서, (110)면 회절 피크의 FWHM(Full Width at Half Maximum)는 0.8 이상인 아세톤 감지 센서의 제조방법.

청구항 20

제 1항 및 제4항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 따른 아세톤 감지 센서를 이용한 아세톤 감지 방법.

청구항 21

제 20항에 있어서,

I) 검출대상 가스를 아세톤 감지 센서의 감지층과 접촉시키는 단계;

II) 검출대상 가스와의 접촉에 의한 아세톤 감지 센서의 전류 변화나 전압 변화를 이용하여 저항 변화를 산출하는 단계; 및

III) 산출된 저항 변화를 기반으로 검출대상 가스의 아세톤 함유 여부 및 검출대상 가스에 함유된 아세톤의 농도를 산출하는 단계;

를 포함하는 아세톤 감지 방법.

청구항 22

제 21항에 있어서,

I) 단계 전, 아세톤 감지 센서를 감지 온도로 가열하는 단계를 더 포함하는 아세톤 감지 방법.

청구항 23

제 21항에 있어서,

상기 III) 단계의 아세톤 농도는 저항 변화에 기반하며 하기 식 1로 규정되는 반응도를 이용하여 하기 식 2에 의해 산출되는 아세톤 감지 방법.

(식 1)

$$response = \frac{(R_a - R_g)}{R_g}$$

(식 1에서 R_a 는 검출대상 gas와 접촉 전 센서의 저항값이며, R_g 는 검출대상 gas와 접촉 후 센서의 저항값이다)

(식 2)

$$response = S \times C_a$$

(식 2에서 response는 식 1에 따르며, S는 양의 실수 및 C_a 는 atomic ppm 단위의 아세톤 농도이다)

청구항 24

제 21항에 있어서,

상기 검출대상 gas는 인체에서 배출되는 날숨을 포함하는 아세톤 감지 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아세톤 감지 센서에 관한 것으로, 상세하게, 우수한 아세톤 선택성과 반응성을 가지며, 극미량의 아세톤을 검출할 수 있는 아세톤 감지 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 건강관리에 관심이 높아짐에 따라, 실내외 공기질 모니터링 및 비침습적 진단을 위한 호기 가스 모니터링에 대한 연구가 많아지고 있다. 특히, 휘발성 유기화합물중의 하나인 아세톤은 산업, 실험실, 그리고 실내 건축 자재 및 생활용품 등에서 흔하게 검출되는 유해가스이다. 이것은 실내외 환경을 오염시키고 인체 건강에 위협이 된다. 173 ppm 이상의 고농도 아세톤은 피부, 목, 코, 눈 뿐만 아니라 중추신경계에도 해를 입히기 때문에, 8시간 평균 업무시간을 고려해서 작업장에서 아세톤 가스의 노출한계는 250 ppm으로 알려져 있다. 또한, 아세톤은 휘발성이 강하여 고농도일 경우 폭발 위험이 있는데, 하한 농도는 2.6%, 상한 농도는 12.8% 이다. 이와 더불어, 아세톤은 신진 대사를 통해 인체에서 형성되는데 호기를 통해 배출된다. 고농도의 호기 아세톤은 당뇨병, 지방 대사, 심부전증과 관련이 있다. 건강한 사람의 경우 0.3-0.9 ppm, 당뇨병 질환 환자의 경우 1.8 ppm, 키토제닉 다이어트를 하는 사람의 경우 40 ppm이상의 아세톤이 호기로 배출되는 것으로 알려져 있다. 그러므로, 호기 아세톤은 당뇨, 비만, 심장수축성 기능장애 등의 병 진단 바이오마커로서 사용될 수 있다.

[0003] 호기와 공기중 아세톤 농도는 일반적으로 가스 크로마토그래피 및 질량 분석법에 기반한 장비들로 측정되고 있다. 그러나, 이러한 장비는 농도를 정확하게 측정할 수 있는 반면에 크기가 커서 고정형이고, 사용이 복잡하여 전문 조작자가 필요하며, 측정을 위해 샘플 가스를 미리 채집해야 하여 분석에 시간이 소요되며, 고가의 사용비용이 든다. 그러나, 언제 어디서든지 실시간 모니터링을 위해서는, 휴대가 가능하며, 조작이 쉽고, 저가 비용으로, 신속히 검지결과를 알 수 있는 고감도의 감지센서가 필요하다.

[0004] 일반적인 가스 감지 센서는 가스 분자의 흡착에 따라 전기 전도도 또는 전기 저항이 변화하는 특성을 이용하여 측정한다. 가스 감지 센서로 많이 사용되는 물질로는 금속산화물 반도체, 고체 전해질 물질, 다양한 유기물질, 그리고 카본 블랙과 유기물 복합체 등이 있다. 그러나, 대부분 감도가 낮고 타 gas에 대한 아세톤의 선택성이 부족하여 상용화에 어려움을 겪고 있다.

[0005] 이중 금속산화물 반도체의 경우 제조가 쉽고 고감도 감지 성능을 가져 가장 많이 연구되어왔는데, 특히 산화아연은 합성이 쉽고 화학적, 열적으로 안정하며, 밴드갭이 3.37 eV로 넓어 전자, 광학, 촉매, 센서 등 다양한 반도체 소자에 응용되고 있다. 특히 합성 방법에 따라 다양한 나노구조체로 합성 및 변형이 가능하며 이는 타겟 가스와의 흡착 면적이 중요한 가스 감지 센서 분야로의 응용 잠재력이 매우 크다. 산화아연은 일정 온도 하에 공기 중에서 노출되면 전기적 저항이 증가하였다가, 다양한 종류의 gas에 대해 반응하며 저항이 감소하여 큰

반응성을 보이기 때문에, 다양한 종류의 가스 감지 센서로 많은 연구가 진행 중이다. 또한, 휘발성 화합물 증기에 대하여 저농도에서 신속하게 흡착 및 탈착되므로, 복귀성이 뛰어난 특이적 탐지 센서로서의 활용 가능성이 예측되어 왔다.

[0006] 그러나, 산화아연의 높은 반응성은 아세톤에 대한 가스 선택성을 떨어뜨리는 문제점이 있으며, 특히 검출하고자 하는 아세톤의 농도가 낮을수록 이러한 다른 가스에 의한 간섭에 의해 정확한 검출결과를 얻기 어려운 문제점이 있다. 또한, 비표면적을 증가시켜 감도 및 반응 속도를 향상시키기 위해 수 나노미터 수준의 산화아연 나노입자로 감지층을 구성하는 경우 350℃ 이상의 온도에서 입자들의 응집이 발생하며 성능이 저하되는 문제점이 있다. 전이금속이나 귀금속을 도핑하여 감도를 향상시키고자 하는 연구 또한 시도되고 있으나, 전이금속 도핑은 귀금속 도핑보다 그 효과가 떨어지며, 귀금속 도핑의 경우 원재료 및 공정 비용 상승을 야기하여 상업화에 적합하지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2337487호 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 우수한 아세톤 선택성을 가지며 향상된 감도를 갖는 아세톤 감지센서를 제공하는 것이며, 휴대가 가능하며, 조작이 쉽고, 저비용으로 대량 생산 가능하여 상업화에 용이한 아세톤 감지 센서를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따른 아세톤 감지 센서는 서로 이격 대향하여 위치하는 소스 및 드레인 전극; 소스와 드레인 전극의 이격 공간에 위치하며 산화아연을 함유하는 감지층;을 포함하며, 산화아연은 X-선 광전자분광 0 1s 스펙트럼에서, 528 eV 내지 534eV 영역에 위치하는 0 1s 피크의 총 면적에서 531.5eV 내지 532eV에 위치하는 피크가 차지하는 면적비가 0.40 이상이다.

[0010] 일 구체예에 있어, 산화아연은 10nm 이상의 평균 직경을 갖는 입자상일 수 있다.

[0011] 일 구체예에 있어, Cu K α 선을 이용한 산화아연의 X-선 회절 패턴에서, (110)면 회절 피크의 FWHM(Full Width at Half Maximum)는 0.8° 이상일 수 있다.

[0012] 일 구체예에 있어, 산화아연은 산화제에 의해 산화아연이 과산화아연으로 전환되는 제1변태(first transition) 및 제1변태에 의해 생성된 과산화아연이 열에 의해 산화아연으로 전환되는 제2변태(second transition)를 포함하는 변태 이력(transition history)을 갖는 산화아연일 수 있다.

[0013] 일 구체예에 있어, 400℃의 감지 온도에서, 센서의 아세톤 검출 농도 한계는 0.10 ppm 이하일 수 있다.

[0014] 일 구체예에 있어, 센서의 아세톤 검출 농도 한계는 0.01 ppm 이하일 수 있다.

[0015] 일 구체예에 있어, 센서는 400℃의 감지 온도 및 0.01 내지 10 atomic ppm의 아세톤 농도 범위에서, 하기 식 1로 규정되는 반응도(response)와 아세톤 농도가 선형적 비례 관계를 가질 수 있다.

[0016] (식 1)

$$response = \frac{(R_a - R_g)}{R_g}$$

[0017]

[0018] 식 1에서 R_a는 아세톤 감지 전 센서의 저항값이며, R_g는 아세톤 감지 후 센서의 저항값이다.

[0019] 일 구체예에 있어, 반응도를 아세톤 농도로 나눈 비례 상수인 감도(sensitivity)는 2500 이상일 수 있다.

[0020] 일 구체예에 있어, 400℃의 감지 온도 및 10 atomic ppm의 아세톤 농도 기준, 하기 식 1로 규정되는 반응도는 5000 이상일 수 있다.

[0021] (식 1)

$$response = \frac{(R_a - R_g)}{R_g}$$

[0022]

[0023] 식 1에서 R_a 는 아세톤 감지 전 센서의 저항값이며, R_g 는 아세톤 감지 후 센서의 저항값이다.

[0024] 일 구체예에 있어, 400℃의 감지 온도, 디메틸메틸포스포네이트, 황화수소, 에탄올, 톨루엔, 일산화탄소, 아이소프렌, 벤젠, 수소, 메탄, 이산화탄소 및 포름알데하이드에서 하나 이상 선택되는 경쟁 가스 및 10 atomic ppm의 경쟁 가스 농도 기준, 경쟁 가스의 반응도는 아세톤 반응도의 0.10% 이하일 수 있다.

[0025] 일 구체예에 있어, 센서는 400℃의 감지 온도 및 10 atomic ppm의 아세톤 농도 기준, 1.5초 이내의 반응 시간을 가질 수 있다.

[0026] 일 구체예에 있어, 센서의 감지 온도는 100 내지 500℃일 수 있다.

[0027] 일 구체예에 있어, 센서는 날숨에 함유된 아세톤을 감지할 수 있다.

[0028] 본 발명은 아세톤 감지용 감지물질의 제조방법을 포함한다.

[0029] 본 발명에 따른 아세톤 감지용 감지물질의 제조방법은 a) 산화제를 이용하여 산화아연을 과산화아연으로 전환시키는 제1변태 단계; 및 b) 열을 이용하여 제1변태 단계에 의해 생성된 과산화아연을 산화아연으로 전환시키는 제2변태 단계;를 포함한다.

[0030] 일 구체예에 있어, a) 단계의 산화제는 과산화수소를 포함할 수 있다.

[0031] 일 구체예에 있어, a) 단계는 산화아연 및 산화제를 함유하는 수용액을 60 내지 90℃의 온도로 가열 및 교반하여 수행될 수 있다.

[0032] 일 구체예에 있어, a) 단계에서 산화아연 100 몰에 대해 0.1 내지 3몰의 산화제가 혼합될 수 있다.

[0033] 일 구체예에 있어, b) 단계는 과산화아연을 산화 분위기에서 350 내지 450℃로 열처리하여 수행될 수 있다.

[0034] 본 발명은 아세톤 감지 센서의 제조방법을 포함한다.

[0035] 본 발명에 따른 아세톤 감지 센서의 제조방법은 절연성 표면을 제공하는 기재의 절연성 표면 상에 서로 이격 대향하는 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계; 및 소스와 드레인 전극의 이격 공간에 상술한 아세톤 감지용 감지물질의 제조방법으로 제조된 아세톤 감지용 감지물질을 코팅하여 감지층을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0036] 본 발명은 상술한 아세톤 감지 센서를 이용한 아세톤 감지 방법을 포함한다.

[0037] 일 구체예에서, 아세톤 감지 방법은 I) 검출대상 가스를 아세톤 감지 센서의 감지층과 접촉시키는 단계; II) 검출대상 가스와 접촉에 의한 아세톤 감지 센서의 전류 변화나 전압 변화를 이용하여 저항 변화를 산출하는 단계; 및 III) 산출된 저항 변화를 기반으로 검출대상 가스의 아세톤 함유 여부 및 검출대상 가스에 함유된 아세톤의 농도를 산출하는 단계;를 포함한다.

[0038] 일 구체예에서, I) 단계 전, 아세톤 감지 센서를 감지 온도로 가열하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0039] 일 구체예에서, III) 단계의 아세톤 농도는 저항 변화에 기반하며 하기 식 1로 규정되는 반응도를 이용하여 하기 식 2에 의해 산출될 수 있다.

[0040] (식 1)

$$response = \frac{(R_a - R_g)}{R_g}$$

[0041]

[0042] 식 1에서 R_a 는 검출대상 가스와 접촉 전 센서의 저항값이며, R_g 는 검출대상 가스와 접촉 후 센서의 저항값이다.

[0043] (식 2)

[0044]
$$response = S \times C_a$$

[0045] 식 2에서 response는 식 1에 따르며, S는 양의 상수 및 C_a 는 atomic ppm 단위의 아세톤 농도이다.

[0046] 일 구체예에서, 검출대상 가스는 인체에서 배출되는 날숨을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0047] 본 발명에 따른 아세톤 감지 센서는 아세톤에 대해 극히 우수한 반응성을 가짐과 동시에, 디메틸메틸포스포네이트, 황화수소, 에탄올, 톨루엔, 일산화탄소, 아이소프렌, 벤젠, 수소, 메탄, 이산화탄소, 포름알데하이드등과 같은 경쟁 가스에 대해 매우 낮은 반응성을 가져 아세톤 선택성이 매우 높은 장점이 있다.

[0048] 또한, 본 발명에 따른 아세톤 감지 센서는 0.01 atomic ppm 수준의 극미량의 아세톤을 감지할 수 있는 장점이 있다.

[0049] 또한, 본 발명에 따른 아세톤 감지 센서는 정상인 내지 병자로부터 배출되는 날숨에 함유되는 극미량의 아세톤 농도 범위에서, 아세톤 농도와 저항 변화가 결과가 선형적 관계를 가져 정밀하게 매우 낮은 농도의 아세톤을 높은 신뢰도로 검출할 수 있는 장점이 있으며, 병변 보유 여부/ 병변 발생 위험등을 판단하기 위한 판단 근거를 제공할 수 있는 장점이 있다.

[0050] 또한, 본 발명에 따른 아세톤 감지 센서는 수십 나노미터 수준의, 센서 분야에서는 상대적으로 조대한 수십 나노미터 수준의 산화아연 입자에 기반하여 감지층이 구성됨에 따라, 센서가 원활히 동작하는 감지 온도에서 장기간 구동되는 경우에도 입자 응집에 의한 특성 열화가 효과적으로 억제되어, 향상된 수명을 갖는 장점이 있다.

[0051] 또한, 본 발명에 따른 아세톤 감지 센서의 제조방법은 기 상용화되어 수급이 용이한 수십 나노미터 수준의 조대한 산화아연 입자를 산화제 처리 및 단순 열처리하여 감지물질층을 제조할 수 있으며, 두 전극과 두 전극 사이에 감지물질층을 코팅하는 단순 공정에 의해 제조 가능함에 따라, 우수한 상업성을 갖는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아세톤 감지 센서의 상부 조감도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 감지물질(산화아연)의 X-선 회절 패턴을 측정 도시한 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 감지물질(산화아연)의 투과전자현미경 관찰 결과를 도시한 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 감지물질의 X-선 광전자 분광 스펙트럼을 도시한 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아세톤 감지 센서의 아세톤 반응도를 테스트한 결과를 도시한 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아세톤 감지 센서의 아세톤 반응시간을 측정 도시한 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아세톤 감지 센서에서, 아세톤의 농도에 따른 센서 반응도를 측정 도시한 도면이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아세톤 감지 센서에서, 0.01 ppm 내지 10 ppm 아세톤 농도 범위에서 센서의 반응도와 아세톤 농도간의 관계를 도시한 도면이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아세톤 감지 센서의 아세톤 선택성을 테스트한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 아세톤 감지 센서, 아세톤 감지를 위한 감지 물질의 제조방법, 아세톤 감지 센서의 제조방법 및 아세톤 감지 방법을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하

기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

- [0054] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0055] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.
- [0056] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성 요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 추가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.
- [0057] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역, 구성 요소 등의 부분이 다른 부분 위에 또는 상에 있다고 할 때, 다른 부분과 접하여 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막(층), 다른 영역, 다른 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0058] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 특별히 한정하지 않는 한, %는 중량%를 의미하며, 비는 질량비를 의미하고, ppm은 atomic ppm을 의미한다.
- [0059] 본 발명에 따른 아세톤 감지 센서는 아세톤 가스 감지 센서로, 서로 이격 대향하여 위치하는 소스 및 드레인 전극; 소스와 드레인 전극 사이의 이격 공간에 위치하며 산화아연을 함유하는 감지층;을 포함하며, 산화아연은 X-선 광전자분광 0 1s 스펙트럼에서, 528 eV 내지 534eV 영역에 위치하는 0 1s 피크의 총 면적에서 531.5eV 내지 532eV에 위치하는 피크가 차지하는 면적비가 0.40 이상이다.
- [0060] 산화아연의 X-선 광전자분광 0 1s 스펙트럼은, 낮은 바인딩 에너지 쪽에서 높은 바인딩 에너지 방향으로, O_I 피크, O_{II} 피크 및 O_{III} 피크를 가질 수 있다. O_I 피크는 결정 구조 내에서 아연과 결합된 격자 산소에 의한 피크이며, O_{II} 피크는 산소 결합(산소 격자 결합)과 관련된 피크이며, O_{III} 피크는 표면 흡착된 산소(일 예로, OH^- , O_2^{2-} 등)와 관련된 피크이다. O_I 피크의 피크 중심은 530 내지 531 eV, 구체적으로 530.5 eV 부근이며, O_{II} 피크의 피크 중심은 531.5 내지 532 eV, 구체적으로 531.9 eV 부근이며, O_{III} 피크의 피크 중심은 532.5 내지 533 eV, 구체적으로 532.8 eV 부근일 수 있다.
- [0061] 이에, 528 eV 내지 534eV 영역에 위치하는 0 1s 피크의 총 면적에서 531.5eV 내지 532eV에 위치하는 피크가 차지하는 면적비가 0.40 이상이라 함은 O_I 피크, O_{II} 피크 및 O_{III} 피크의 면적을 합한 총 면적에서 O_{II} 피크의 면적이 차지하는 비가 0.40 이상을 의미할 수 있다.
- [0062] 달리 상술하면, 이에, 528 eV 내지 534eV 영역에 위치하는 0 1s 피크의 총 면적에서 531.5eV 내지 532eV에 위치하는 피크가 차지하는 면적비가 0.40 이상이라 함은 530 내지 531 eV 범위에 위치하는 피크의 면적, 531.5 내지 532 eV 범위에 위치하는 피크의 면적 및 532.5 내지 533 eV 범위에 위치하는 피크의 면적을 합한 총 면적을 분모로, 531.5 내지 532 eV 범위에 위치하는 피크의 면적을 분자로 갖는 면적비가 0.40 이상임을 의미할 수 있다.
- [0063] 일 구체예에서, 상술한 면적비는 0.40 이상, 0.41 이상, 0.42 이상, 0.43 이상, 0.44 이상 또는 0.43 이상일 수 있으며, 실질적으로 0.50 이하, 보다 실질적으로 0.48 이하일 수 있다.
- [0064] X-선 광전자분광 0 1s 스펙트럼에서, 산소에 의한 피크들의 면적을 모두 합한 총 면적에서 531.5eV 내지 532eV에 위치하는 피크의 면적이 차지하는 비(면적비)는 감지층에 함유되는 산화아연의 산소 결합 정도를 나타내는 지표일 수 있다. 0.4 이상의 높은 면적비는 감지층에 함유되는 산화아연에 매우 다량의 산소 결합이 존재함을 의미하는 것이다.
- [0065] 일 구체예에서, 산화아연은 수십 나노미터의 수준의 직경을 갖는 입자일 수 있다, 수십 나노미터 수준의 입자는, 가스 감지 센서 분야에서 활성을 높이기 위해 큰 비표면적을 갖는 양자점이나 수 나노미터 수준의 나노 입자들이 통상적으로 사용됨을 고려할 때, 매우 조대한 크기이다. 구체적으로 산화아연의 평균 직경은 10nm 이상, 20nm 이상, 30nm 이상, 35nm 이상, 40nm 이상, 45nm 이상일 수 있으며, 실질적으로 100nm 이하, 보다 실질적으로 80nm 이하일 수 있다.

- [0066] 이러한 조대한 크기의 산화아연 입자에 기반하여 감지층이 구현됨에 따라, 고온의 감지 온도(센서 작동 온도)에서 장기간 동안 센서가 작동하는 경우에도 입자 응집등에 의한 활성 저하가 방지될 수 있으며, 센서의 수명을 향상시킬 수 있다. 또한, 수십 나노미터 수준의 산화아연은, 제품화되어 판매되고 있는, 잘 확립된 기술에 의해 이미 대량 생산 가능한 크기임에 따라, 센서의 상업화에 매우 유리하다.
- [0067] 일 구체예에서, 산화아연은 수십 나노미터의 수준의 직경, 구체적으로 10 nm 이상의 평균 직경을 갖는 입자상일 수 있으며, 이때, Cu K α 선을 이용한 산화아연(또는 감지층)의 X-선 회절 패턴에서, (110)면 회절 피크의 FWHM(Full Width at Half Maximum)는 0.8° 이상일 수 있다.
- [0068] 0.8° 이상의 FWHM은 입자 크기에 의한 피크 브로드닝(peak broadening)으로는 나타나기 어려운 값으로, 실질적으로, 수십 나노미터 수준의 평균 직경을 갖는 입자상 산화아연의 X-선 회절 패턴 상 (110)면 회절 피크의 FWHM은 0.2~0.4° 수준이다.
- [0069] (111) 회절 피크의 0.8° 이상 FWHM은 산화아연에 함유된 다량의 결함에 의한 것일 수 있다. 이에, 0.8° 이상, 구체적으로 0.8 내지 1.2°의 (111) 회절 피크 FWHM은 감지층에 함유되는 산화아연에 존재하는 결함 정도를 나타내는 또 다른 지표일 수 있다.
- [0070] 유리한 일 예에서, 감지층에 함유되는 산화아연은 산화제에 의해 산화아연이 과산화아연으로 전환되는 제1변태(first transition) 및 제1변태에 의해 생성된 과산화아연이 열에 의해 산화아연으로 전환되는 제2변태(second transition)를 포함하는 변태 이력(transition history)을 갖는 산화아연일 수 있다.
- [0071] 산화아연(ZnO)을 출발 물질로, 산화제를 이용한 화학적 방법으로 산화아연을 과산화아연(ZnO₂)로 전환시키는 제1변태가 수행된 후, 제1변태에 의해 수득되는 과산화아연(ZnO₂)를 열적으로 산화아연(ZnO)으로 전환시키는 제2변태를 포함하는 변태 이력에 의해, 센서의 아세톤 선택도, 아세톤 반응성, 아세톤 감지 속도 및 아세톤 민감도(검출 한계)가 현저하게 향상될 수 있다.
- [0072] 일 구체예에 있어, 400℃의 감지 온도에서, 센서의 아세톤 검출 농도 한계는 0.10 ppm 이하, 0.10 ppm 미만, 0.80 ppm 이하, 0.60 ppm 이하, 0.40 ppm 이하, 0.20 ppm 이하, 0.10 ppm 이하, 0.09 ppm 이하, 0.08 ppm 이하, 0.07 ppm 이하, 0.06 ppm 이하, 0.05 ppm 이하, 0.04 ppm 이하, 0.03 ppm 이하, 0.02 ppm 이하 또는 0.01 ppm 이하일 수 있다. 검출 농도 한계의 하한은 실질적으로, 0.001 ppm 또는 0.005ppm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0073] 실험적으로, 아세톤 검출 농도 한계는 400℃의 감지 온도에서 후술하는 식 1로 규정되는 반응도(response) 값이 20 이상인 최소 아세톤 ppm을 의미할 수 있다.
- [0074] 알려진 바와 같이, 건강한 사람의 경우 0.3~0.9 ppm, 당뇨병 질환 환자의 경우 1.8 ppm, 키토제닉 다이어트를 하는 사람의 경우 40 ppm이상의 아세톤이 날숨에 함유되어 배출된다. 이에, 10⁻² 수준의 아세톤 검출 한계는, 본 발명의 일 구체예에 따른 센서가 날숨을 배출한 생체의 병변 함유 여부나 병변 발생 가능성, 정상/ 비정상적 건강 상태등을 판별하기 위한 판별 자료(센서에 의해 검출된 날숨 내 아세톤 농도)를 제공할 수 있음을 의미한다.
- [0075] 일 구체예에서, 센서는 400℃의 감지 온도(감지를 위한 센서 구동 온도) 및 0.01 내지 10 ppm의 아세톤 농도 범위에서, 하기 식 1로 규정되는 반응도(response)와 아세톤 농도(ppm)가 선형적 비례 관계를 가질 수 있다.
- [0076] (식 1)
- $$response = \frac{(R_a - R_g)}{R_g}$$
- [0077]
- [0078] 식 1에서 R_a는 아세톤 감지 전 센서의 저항값이며, R_g는 아세톤 감지 후 센서의 저항값이다.
- [0079] 0.01 내지 10 ppm 범위는 상술한 바와 같이, 인체에서 배출되는 날숨에 함유되는 아세톤의 농도 범위이다. 이러한 농도 범위에서의 반응도와 검출대상 가스에 함유된 아세톤 농도 간의 선형적 비례 관계는 아세톤 감지의 정확성과 신뢰성을 향상시킬 수 있어 유리하다.
- [0080] 구체적으로, 반응도와 아세톤 농도 간의 선형적 비례 관계에서, 반응도를 아세톤 농도로 나눈 비례 상수인 감도(sensitivity)는 2500 이상일 수 있다.

- [0081] 이를 수식으로 표현하면, 일 구체예에 따른 센서는 0.01 내지 10 ppm의 아세톤 농도 범위에서, 하기 식 2를 만족할 수 있다.
- [0082] (식 2)
- $$response = S \times C_a$$
- [0083]
- [0084] 식 2에서 response는 식 1에 따르며, S는 양의 상수로 상술한 감도(sensitivity)이며, C_a 는 ppm 단위의 아세톤 농도이다. 이때, S는 2500 이상의 실수, 2600 이상의 실수 또는 2700 이상의 실수일 수 있으며, 실질적으로 4000 이하의 실수일 수 있다.
- [0085] 2500 이상의 큰 S 값은 미세한 아세톤 농도 변화에도 센서의 반응도가 크게 변화됨을 의미하는 것으로, 일 구체예에 따른 센서는 2500 이상의 큰 S 값에 의해, 0.01 내지 10 ppm의 극 저 농도의 아세톤 농도 범위에서, 미세한 아세톤 농도 차를 변별력 있게 검출할 수 있다.
- [0086] 일 구체예에서, 센서는 400℃의 감지 온도 및 10 ppm의 아세톤 농도 기준, 식 1로 규정되는 반응도가 5000 이상일 수 있다. 구체적으로, 400℃의 감지 온도 및 10 ppm의 아세톤 농도 기준, 센서의 아세톤 반응도는 5000 이상, 6000 이상, 8000 이상, 10000이상, 12000이상, 14000이상, 16000이상, 18000이상, 20000이상, 21000이상, 22000이상, 23000이상, 24000이상, 25000이상, 26000이상 또는 27000이상일 수 있으며, 실질적으로 30000이하일 수 있다.
- [0087] 일 구체예에 있어, 400℃의 감지 온도, 디메틸메틸포스포네이트(DMMP), 황화수소(H_2S), 에탄올, 톨루엔, 일산화탄소, 아이소프렌, 벤젠, 수소(H_2), 메탄(CH_4), 이산화탄소(CO_2) 및 포름알데하이드(HCHO)에서 하나 이상 선택되는 경쟁 가스 및 10 ppm의 경쟁 가스 농도 기준, 경쟁 가스의 반응도는 아세톤 반응도의 0.10% 이하일 수 있다.
- [0088] 즉, [경쟁 가스의 반응도/아세톤 반응도]*100은 0.10 이하일 수 있으며, 구체적으로 0.09 이하, 0.08 이하, 0.07 이하, 0.06 이하 또는 0.05 이하일 수 있으며, 실질적으로 0.001 이상일 수 있다.
- [0089] 보다 구체적으로, 일 구체예에 따른 센서는 디메틸메틸포스포네이트(DMMP), 황화수소(H_2S), 에탄올, 톨루엔, 일산화탄소, 아이소프렌, 벤젠, 수소(H_2), 메탄(CH_4), 이산화탄소(CO_2) 및 포름알데하이드(HCHO)의 모든 경쟁 가스 각각에 대해, 아세톤 반응도의 0.10% 이하 수준의 반응도(경쟁 가스 반응도)를 나타낼 수 있다.
- [0090] 이때, 경쟁 가스 반응도는, 식 1의 반응도(response)에서, R_g 를 아세톤 감지 전 센서의 저항값이 아닌 경쟁 가스 감지 전 센서의 저항값으로, R_g 를 아세톤 감지 후 센서의 저항값이 아닌 경쟁 가스 감지 후 센서의 저항값으로 하여 규정된 반응도이다.
- [0091] 상술한 아세톤 반응도 및 아세톤 반응도 대비 경쟁 가스 반응도는 일 구체예에 따른 센서가 경쟁 가스에 의한 교란 없이 아세톤을 선택적으로 고감도로 검출할 수 있음을 의미하는 것이다.
- [0092] 일 구체예에 있어, 400℃의 감지 온도 및 10 ppm의 아세톤 농도 기준, 센서의 아세톤 감지 시간(반응시간)은 1.5초 이내일 수 있다. 실험적으로 아세톤 감지 시간(반응시간)은 센서가 아세톤 가스와 접촉한 시점을 원점으로 하여 아세톤 가스와 접촉한 센서의 전기적 변화(저항/전류값)가 안정화(saturation)되는 시점까지 소요되는 시간을 의미할 수 있다.
- [0093] 1.5초 이내의 극히 짧은 감지 시간(반응 시간)은 매우 신속한 아세톤 농도 감지를 가능하게 하여, 센서가 실시간에 준하는 속도로 아세톤 농도 및 농도의 변화를 검출할 수 있다.
- [0094] 상술한 센서 특성에서, 실험적으로, 아세톤 가스나 경쟁 가스는 기 설정된 농도(ppm 단위)로 캐리어 가스에 실려 센서로 공급될 수 있으며, 캐리어 가스는 산소 및 질소로 이루어진 공기(건조 공기)일 수 있으나, 센서 특성에 영향을 미치지 않는 한 어떠한 가스를 캐리어 가스로 사용하여도 무방하다. 일 예로, 건조 공기 대신 불활성 가스를 캐리어 가스로 사용할 수 있다.
- [0095] 일 구체예에서, 아세톤 감지를 위해 센서가 구동되는 온도(감지 온도)는 100 내지 500℃, 구체적으로 300 내지 500℃, 보다 구체적으로 350 내지 450℃, 보다 더 구체적으로 350 내지 430℃일 수 있으나, 본 발명이 센서의 구동 온도에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.

- [0096] 도 1은 일 구체예에 따른 아세톤 감지 센서를 상부에서 조감한 일 조감도이다.
- [0097] 도 1에 도시한 일 예와 같이, 센서는 절연성 표면을 제공하는 기재(300); 절연성 표면 상에 서로 이격 대향하는 소스 전극(210)과 드레인 전극(220); 및 소스 전극(210)과 드레인 전극(220) 사이의 이격 공간에 위치하며 양 말단이 각각 소스 전극(210)과 드레인 전극(220)에 접하며, 상술한 X-선 광전자분광 0 1s 스펙트럼 특성을 만족하는 산화아연을 함유하는 감지층;을 포함할 수 있다.
- [0098] 기재(300)는 전극들과 감지층을 지지하는 지지부재로, 절연성 표면을 제공할 수 있으며 센서의 구동 온도에서 열적으로 안정한 물질이면 족하다. 일 예로, 기재는 금속 및 준금속에 속하는 하나 이상의 원소의 산화물, 질화물, 탄화물, 산질화물등의 절연체나 유리등과 같은 비정질 절연체일 수 있으며, 이와 달리 반도체 기재에 절연성 표면층이 형성된 적층체등일 수 있으나, 본 발명이 기재의 구체 물질에 한정될 수 없음은 물론이다. 다만, 센서와 다른 전자 부품들간의 용이한 융합 측면에서, 기재는 실리콘 산화물의 표면층이 형성된 실리콘 반도체일 수 있다.
- [0099] 기재(300)의 절연성 표면 상에 서로 이격 대향하는 소스 전극(210)과 드레인 전극(220)은 금, 백금, 구리, 알루미늄, 은, 니켈등과 같이 센서 분야에서 전극 물질로 통상적으로 사용되는 금속이면 무방하다.
- [0100] 감지층은 입자상의 산화아연을 함유할 수 있으며, 입자상의 산화아연으로 이루어질 수 있다. 필요시 감지층은 산화아연을 보다 강하게 고정시키기 위해 센서 분야에서 센서 물질(산화아연)을 결합하는데 통상적으로 사용되는 결합제를 더 함유할 수 있으나, 본 발명이 결합제의 유무나 구체 종류에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.
- [0101] 전극 및 감지층의 구체 크기는, 아세톤 감지 센서의 구체 활용 상황을 고려하여, 적절히 변화될 수 있다. 다만, 안정적인 전류 흐름을 담보하고 센서를 소형화하는 측면에서, 전극의 폭과 길이는 각각 수십 마이크로미터 수준, 구체적으로 10 내지 50 μm 수준일 수 있으며, 전극의 두께는 수십 나노미터에서 수 마이크로미터 수준, 구체적으로 50nm 내지 9 μm 수준일 수 있다. 또한, 안정적인 아세톤 감지능을 유지하며 센서를 소형화하는 측면에서, 감지층의 폭과 길이는 각각 수 내지 수십 마이크로미터 수준, 구체적으로 5 내지 20 μm 수준일 수 있으며, 감지층의 두께는 수 나노미터에서 수 마이크로미터 수준, 구체적으로 5nm 내지 9 μm 수준일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이때, 길이는 두 전극이 서로 이격된 방향(D1)으로의 크기를 의미할 수 있으며, 폭은 방향(D1)에 수직인 방향(D2)으로의 크기를 의미할 수 있다. 이에, 감지층의 길이(아세톤 감지가 수행되는 활성 영역의 길이)는 실질적으로 두 전극간의 이격 거리에 상응할 수 있다.
- [0102] 일 구체예에서, 센서는 날숨에 함유된 아세톤을 감지하는 아세톤 감지 센서일 수 있다.
- [0103] 이에, 아세톤 감지 센서는 아세톤 감지를 위한 날숨 센서일 수 있으며, 본 발명은 아세톤을 감지하기 위한 날숨 센서를 포함한다.
- [0104] 본 발명에 따른 날숨 센서는 앞서 아세톤 감지 센서에서 상술한 모든 내용을 포함한다. 다만, 날숨 센서에서 검출대상 가스는 날숨을 포함하는 가스일 수 있으며, 구체적으로, 인체로부터 배출된 날숨이 수집된 날숨수집가스일 수 있다.
- [0105] 또한, 본 발명에 따른 날숨 센서에서 검지 대상 가스인 아세톤은 당뇨병의 보유 여부나 위험 여부 또는 진행 정도를 판별하는데 사용되는 바이오 마커일 수 있다.
- [0106] 본 발명은 상술한 아세톤 감지 센서의 감지층에 함유되는 산화아연(감지물질)의 제조방법을 포함한다.
- [0107] 본 발명에 따른 아세톤 감지용 감지물질(아세톤 감지용 산화아연)의 제조방법은 a) 산화제를 이용하여 산화아연을 과산화아연으로 전환시키는 제1변태 단계; 및 b) 열을 이용하여 제1변태 단계에 의해 생성된 과산화아연을 산화아연으로 전환시키는 제2변태 단계;를 포함한다.
- [0108] 산화제를 이용한 화학적 방법으로 산화아연을 과산화아연(ZnO_2)으로 전환시키는 제1변태가 수행된 후, 제1변태에 의해 수득되는 과산화아연(ZnO_2)를 열적으로 산화아연(ZnO)으로 전환시키는 제2변태를 통해 감지물질을 제조함으로써, 아세톤 선택도, 아세톤 반응성, 아세톤 감지 속도 및 아세톤 민감도(검출 한계)가 현저하게 향상된 검출 물질이 제조될 수 있다.
- [0109] a) 단계에서 제1변태를 위해 사용되는 산화아연은 평균 직경이 10nm 이상, 20nm 이상, 30nm 이상, 35nm 이상, 40nm 이상 또는 45nm 이상이며, 실질적으로 100nm 이하, 보다 실질적으로 80nm 이하인 입자일 수 있다. 또한, a) 단계의 제1변태를 위해 사용되는 산화아연은 육방정계 우르짜이트 구조(hexagonal wurtzite structure)일 수

있다.

- [0110] a) 단계의 산화제는 과산화수소일 수 있으며, a) 단계의 제1변태는, 산화아연 및 산화제를 함유하는 수용액을 60 내지 90℃의 온도로 가열 및 교반하여 수행될 수 있다. 가열 및 교반이 수행되는 시간은 수용액 내 산화아연이 충분히 과산화아연으로 전환될 수 있는 정도면 족하다. 일 예로, 1 내지 4시간동안 가열 및 교반이 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0111] 수용액은 산화아연 100 몰에 대해 0.1 내지 3몰의 산화제, 유리하게 0.3 내지 1.5몰의 산화제, 보다 유리하게 0.4 내지 1.0몰의 산화제를 함유할 수 있다. 제1변태 과정에서 수용액 내 산화아연 대비 산화제의 상대적 함량은 제2변태에 의해 수득되는 감지물질의 아세톤 감지 물성에 영향을 미칠 수 있다. 상술한 산화아연 대비 산화제의 함량은 제조되는 감지물질의 아세톤 반응성을 보다 더 향상시킬 수 있는 함량이다.
- [0112] b) 단계의 제2변태는 제1변태에 의해 수득되는 과산화아연을 산화 분위기에서 열처리하여 수행될 수 있다. 이때, 산화 분위기는 공기 분위기일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0113] 제2변태 시 열처리는 350 내지 450℃, 구체적으로 370 내지 430℃의 저온 열처리인 것이 유리한데, 제1변태와 저온 열처리를 통한 제2변태를 통해 다량의 산소 결합을 함유하는 감지물질이 제조될 수 있다.
- [0114] 열처리 시간은 과산화아연이 충분히 산화아연으로 전환될 수 있는 정도면 족하며, 일 예로, 1 내지 3시간동안 열처리가 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0115] 본 발명은 상술한 아세톤 감지 센서의 제조방법을 포함한다.
- [0116] 본 발명에 따른 아세톤 감지 센서의 제조방법은 절연성 표면을 제공하는 기체의 절연성 표면 상에 서로 이격 대향하는 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계; 및 소스와 드레인 전극의 이격 공간에 상술한 감지물질의 제조방법으로 제조된 아세톤 감지용 감지물질을 코팅하여 감지층을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0117] 다른 측면에서, 본 발명에 따른 아세톤 감지 센서의 제조방법은 p1)절연성 표면을 제공하는 기체의 절연성 표면 상에 서로 이격 대향하는 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계; p1) 단계와 독립적으로, p2) 산화제를 이용하여 산화아연을 과산화아연으로 전환시킨 후, 열을 이용하여 수득된 과산화아연을 산화아연으로 전환시키는 단계; 및 p3) 소스와 드레인 전극의 이격 공간에 p2) 단계에서 수득된 산화아연을 코팅하여 감지층을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0118] 기체의 절연성 표면상 소스 및 드레인 전극의 형성은 증착 마스크를 이용한 통상의 증착 방법을 통해 제조될 수 있다 일 예로, 기체의 절연성 표면 상 포토레지스트를 도포하고 노광 및 현상하여 전극에 상응하는 패턴을 형성한 후, 열증착이나 스퍼터링등 같은 통상의 증착 방법을 이용하여 전극 물질을 증착한 후, 리프트오프를 이용하여 포토레지스트를 제거함으로써 서로 이격 대향하는 소스 및 드레인 전극을 형성할 수 있다.
- [0119] 감지층은 제1변태 후 수행되는 제2변태에 의해 수득되는 산화아연을 임프린트, 슬롯 다이, 테이프 캐스팅등의 코팅 방법을 이용하여 산화아연(감지물질) 슬러리를 코팅한 후 용매를 휘발 제거하여 제조될 수 있다.
- [0120] 이때, 제2변태에 의해 수득되는 산화아연 대신, 제1변태에 의해 수득되는 과산화아연을 코팅하여 소스와 드레인 전극간 이격 공간에 전구층을 형성한 후, 산화분위기 하 열처리를 통해 전구층 내 과산화아연을 산화아연으로 전환(전구층을 감지층으로 전환)시킬 수도 있다. 이는 감지물질의 제조와 감지층의 제조가 동시에 이루어지는 방법으로, 본 발명의 아세톤 감지 센서의 제조방법에 기반한 일 변형예에 해당한다.
- [0121] 본 발명은 상술한 아세톤 감지 센서를 이용한 아세톤 감지 방법을 포함한다.
- [0122] 본 발명에 따른 아세톤 감지 방법은 I) 검출대상 가스를 아세톤 감지 센서의 감지층과 접촉시키는 단계; II) 검출대상 가스와의 접촉에 의한 아세톤 감지 센서의 전류 변화나 전압 변화를 이용하여 저항 변화를 산출하는 단계; 및 III) 산출된 저항 변화를 기반으로 검출대상 가스의 아세톤 함유 여부 및 검출대상 가스에 함유된 아세톤의 농도를 산출하는 단계;를 포함한다.
- [0123] 일 구체예에 있어, 감출 대상 가스와 접촉하는 아세톤 감지 센서는 감지 온도로 가열된 상태일 수 있으며, 이에, I) 단계 전, 아세톤 감지 센서를 감지 온도로 가열하는 단계가 더 수행될 수 있다.
- [0124] 또한, 검출대상 가스와 접촉 전/후 센서의 전류 변화(constant voltage 조건)나 전압 변화(constant current 조건)등과 같은 전기적 특성 변화를 기반으로 저항 변화를 산출함에 따라, I) 단계 전, 종게는 감지온도로 센서를 가열 한 후 및 검출 대상 가스와의 접촉 전, 아세톤 감지 센서의 전류나 전압을 측정하여 대기(IDLE) 상태에

서의 센서 저항을 산출하는 단계가 더 수행될 수 있다.

[0125] 상세하게, 일 구체예에 따른 아세톤 감지 방법은 I-1) 아세톤 감지 센서를 감지 온도로 가열하는 단계; II-1) 검출 대상 가스와 접촉하지 않은 대기 상태에서 아세톤 감지 센서의 전류나 전압을 측정하여 센서 저항(식 1의 R_a 에 대응)을 산출하는 단계; I-2) 검출대상 가스를 아세톤 감지 센서의 감지층과 접촉시키는 단계; II-2) 검출 대상 가스와 접촉한 아세톤 감지 센서의 전류나 전압을 측정하여 센서 저항(식 1의 R_g 에 대응)을 산출하는 단계; 및 III) 산출된 저항 변화를 기반으로 검출대상 가스의 아세톤 함유 여부 및 검출대상 가스에 함유된 아세톤의 농도를 산출하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0126] 대기 상태 및 검출대상 가스와 접촉하여 전기적 특성이 변화된 검출 상태에서, 센서는 CC(constant current) 조건으로 구동될 수 있으며, 이때, 셋팅된 전류(I_{ds})는 수 내지 수십 나노암페어 수준, 구체적으로 1nA 내지 50nA 일 수 있으나, 본 발명이 CC/CV등과 같은 구체 센서 동작 상태이나 각 동작상태에서 설정된 구체 전압값/구체 전류값에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0127] 일 구체예에서, III) 단계의 아세톤 농도는 저항 변화에 기반하며 하기 식 1로 규정되는 반응도를 이용하여 하기 식 2에 의해 산출될 수 있다.

[0128] (식 1)

$$response = \frac{(R_a - R_g)}{R_g}$$

[0129]

[0130] 식 1에서 R_a 는 검출대상 가스와 접촉 전 센서의 저항값이며, R_g 는 검출대상 가스와 접촉 후 센서의 저항값이다.

[0131] (식 2)

$$response = S \times C_a$$

[0132]

[0133] 식 2에서 response는 식 1에 따르며, S는 양의 상수 및 C_a 는 ppm 단위의 아세톤 농도이다. 앞서 아세톤 감지 센서에서 상술한 바와 같이, S는 2500 이상의 실수, 2600 이상의 실수 또는 2700 이상의 실수일 수 있으며, 실질적으로 5000 이하의 실수일 수 있다.

[0134] 일 구체예에서, 검출대상 가스는 날숨을 포함하는 가스일 수 있으며, 구체적으로, 인체로부터 배출된 날숨이 수집된 날숨수집가스일 수 있다.

[0135] 날숨 중 아세톤 농도는 당뇨를 포함한 질병 유무를 판별하는데 사용되는 바이오 마커임에 따라, 본 발명에 따른 아세톤 감지 방법은, 의료 전문가가 당뇨를 포함한 질병 보유 유무를 판별하기 위해 사용할 수 있는 병변 지표 검출 방법에 상응할 수 있다. 이때, 병변 지표는 날숨수집가스를 검출대상 가스로 하여 III) 단계에서 식 2에 의해 산출된 아세톤 농도(C_a)일 수 있다.

[0136] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 감지물질(산화아연)의 X-선 회절 패턴을 측정 도시한 도면이다. 상세하게, 50 nm의 입자크기를 갖는 상용 산화아연 나노분말 300 mg을 80 mL의 탈이온수에 투입하고 75 °C 에서 1 시간 동안 교반하여 산화아연 분산액을 제조한 후, 0.075M, 0.125 M, 0.25M 또는 1M 농도의 과산화수소수를 산화아연 분산액의 50wt%에 해당하는 중량으로 투입하고 75 °C 에서 2시간 동안 교반하여 제1변태를 수행하였다. 제1변태 후 수득된 생성물을 탈이온수로 세척하고 원심분리(11000rpm)를 통해 분리회수한 후 실온에서 건조하였다. 이후, 건조된 제1변태에 의해 수득된 생성물을 400 °C 에서 2시간 동안 공기 분위기에서 열처리하여 제2변태를 수행하고 감지물질을 수득하였다.

[0137] 도 2에서 'commercial zinc oxide powder'는 원료로 사용된 상용 ZnO 분말(평균 크기 50nm)의 X-선 회절 패턴 결과이며, 'first transition'은 과산화수소에 의한 제1변태에 의해 수득된 생성물의 X-선 회절 패턴 결과이며, 'second transition : sensing material'은 제2변태에 의해 수득된 생성물인 감지물질의 X-선 회절 패턴 결과이다. 또한, 도 2의 하부에는 JCPDS에 따른 산화아연의 회절 패턴과 과산화아연의 회절 패턴을 추가 도시하였다.

[0138] X-선 회절(XRD)은 X-선 회절 장비(Rigaku Smartlab diffractometer)를 이용하여 수행되었으며, 40kV, 15mA에서

생성된 Cu K α 선을 이용하였고, 스캔 속도는 4°/min이었다.

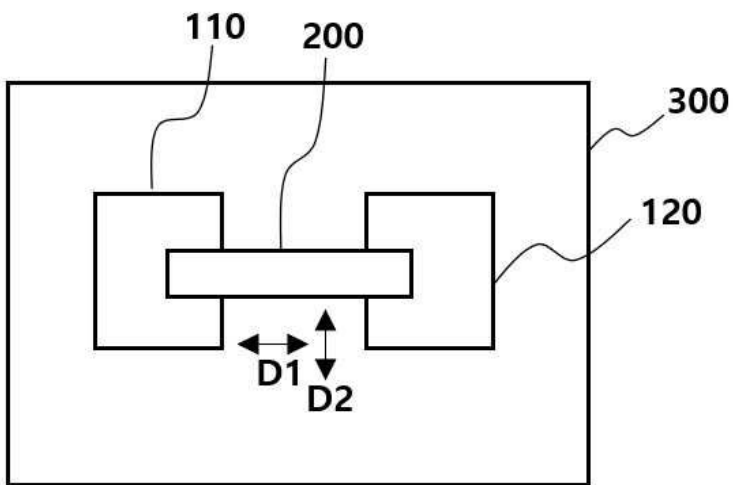
- [0139] 도 2에서 알 수 있듯이, 육방정계 우르차이트 구조의 산화아연 입자가, 과산화수소에 의해 Куб 과산화아연(cubic ZnO₂)으로 전환됨을 확인할 수 있으며, 열처리에 의해 과산화아연이 다시 육방정계 우르차이트 구조의 산화아연으로 전환됨을 알 수 있다.
- [0140] 또한, 도 2에서 원료 물질인 ZnO에서의 (110) 회절 피크의 FWHM은 약 3° 수준이나, 제1변태와 제2변태를 거친 ZnO(감지물질)의 경우 원료와 동일 크기 및 동일 결정 구조(육방정계 우르차이트 구조)임에도 (110) 회절 피크의 FWHM가 약 9°로 현저한 피크 브로드닝이 발생함을 알 수 있다.
- [0141] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 감지물질(산화아연)의 투과전자현미경 관찰 결과를 도시한 도면이다. 상세하게, 도 3(a)는 원료로 사용된 상용 ZnO 분말(평균 크기 50nm)의 투과전자현미경 관찰 사진이며, 도 3(b)는 도 3(a)에서 붉은 사각형으로 표시된 영역의 고배율 투과전자현미경 관찰 사진(HRTEM)이다. 도 3(c)는 도 2를 기반으로 상술한 감지물질 제조예에서, 0.125 M 농도의 과산화수소수를 이용하여 제1변태가 수행되고, 공기중 400 °C에서 2시간 동안 열처리하여 제2변태가 수행되어 수득된 감지물질의 투과전자현미경 관찰 사진이며, 도 3(d)는 도 3(c)에서 노란색 사각형으로 표시된 영역의 고배율 투과전자현미경 관찰 사진(HRTEM)이다.
- [0142] 상용 산화아연 입자와 제1변태와 제2변태를 통해 수득된 산화아연 입자의 표면을 투과전자현미경으로 관찰한 결과, 제1변태와 제2변태를 통해 수득된 산화아연 입자의 표면에 결함이 많이 형성되었음을 확인하였다
- [0143] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 감지물질의 X-선 광전자 분광 스펙트럼을 도시한 도면으로, 도 3에서 관찰한 감지물질과 동일한 물질의 0 1s 스펙트럼을 도시한 도면이다. 상세하게, 도 4(a)는 원료물질인 상용 산화아연 입자의 0 1s 스펙트럼을 도시한 것이며, 도 4(b)는 감지물질의 0 1s 스펙트럼을 도시한 것이다. 이때, X-선 광전자 분광 분석(XPS; X-ray photoelectron spectroscopy)은 Al K α (150W) 소스가 구비된 ESCALAB XPS 시스템을 이용하여 수행되었다.
- [0144] 도 4의 0 1s 스펙트럼을 통해 알 수 있듯이, 감지물질은 제1변태와 제2변태를 거치며 다량의 산소 공공 결함(oxygen vacancy defect)이 형성된 것을 알 수 있다. 상세하게, 상용 산화아연의 경우 0 1s 피크의 총 면적에서 산소 공공 결함을 나타내는 피크(붉은색으로 도시, 피크 중심 531.9 eV 부근)의 면적이 차지하는 면적 비율은 36%였으며, 0.125M 농도의 과산화수소수로 처리되어 수득된 감지물질의 경우 산소 피크의 총 면적에서 산소 공공 결함을 나타내는 피크(붉은색으로 도시, 피크 중심 531.9 eV 부근)의 면적이 차지하는 면적 비율은 46%였다. 또한, 과산화수소의 농도와 무관하게 제1변태와 제2변태를 통해 수득된 감지물질은 모두 상용 산화아연보다 높은 산소 공공 결함을 가졌다. 이중 0.075M 농도의 과산화수소수를 사용한 경우 산소 공공 결함을 나타내는 피크가 차지하는 면적 비율이 41%였으며, 0.125M 농도를 사용한 경우 가장 높은 면적 비율(46%)을 나타내 상대적으로 낮은 몰농도의 과산화수소를 이용하여 제1변태가 수행되는 것이 산소 결함 유도에 보다 효과적임을 알 수 있다.
- [0145] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아세톤 감지 센서의 아세톤 반응도를 테스트한 결과를 도시한 도면으로, 10 ppm 아세톤 농도에서 센서 구동 온도에 따른 센서 반응도를 테스트한 결과이다. 상세하게, 도 5 내지 도 9의 아세톤 감지 센서는 실리콘 산화막이 형성된 실리콘 기판을 기제로, 실리콘 산화막 상에 8 μ m의 이격 거리로 이격 대향하는 두 Pt 전극을 형성한 후, 두 Pt 전극 사이에 도 3 및 도 4를 통해 관찰한 감지물질(산화아연)을 코팅하여, 양 말단이 Pt 전극과 겹치는 스트립 형태의 감지층을 형성하여 제조된 것이다. 비교를 위해 동일하게 센서를 제조하되, 감지물질 대신 원료인 상용 산화아연으로 감지층을 형성하였으며, 이하, 상용 산화아연의 감지층이 구비된 센서는 레퍼런스 센서 또는 commercial ZnO로 지칭될 수 있다.
- [0146] 센서 성능 테스트는 설정된 센서 구동 온도에서 설정된 ppm 단위 농도를 갖도록 아세톤을 산소와 질소로 이루어진 건조 공기에 실어 센서로 공급하여 수행되었다. 센서는 Ids(소스-드레인간 전류)= 10nA 조건으로 구동되었으며, Vds(소스-드레인간 전압)을 측정하여 센서의 저항을 산출하고, 상술한 식 1에 따라 반응도(response)를 산출하였다.
- [0147] 도 5에서 알 수 있듯이, 본 발명의 일 구체예에 따른 감지물질이 구비된 센서의 경우 300 내지 500°C의 전 센서 구동 온도 영역에서 레퍼런스 센서보다 우수한 아세톤 반응도를 나타냈으며, 400°C에서 가장 우수한 반응도(최대 반응도=27562)를 나타냈다.
- [0148] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아세톤 감지 센서의 아세톤 반응시간을 측정 도시한 도면으로,

10ppm 아세톤 농도에서, 350℃, 400℃, 500℃의 구동온도에서 반응 시간이 1.3 sec, 1.3sec, 1.4 sec로 모두 1.5 sec 이내의 현저하게 짧은 반응시간을 가짐을 알 수 있다.

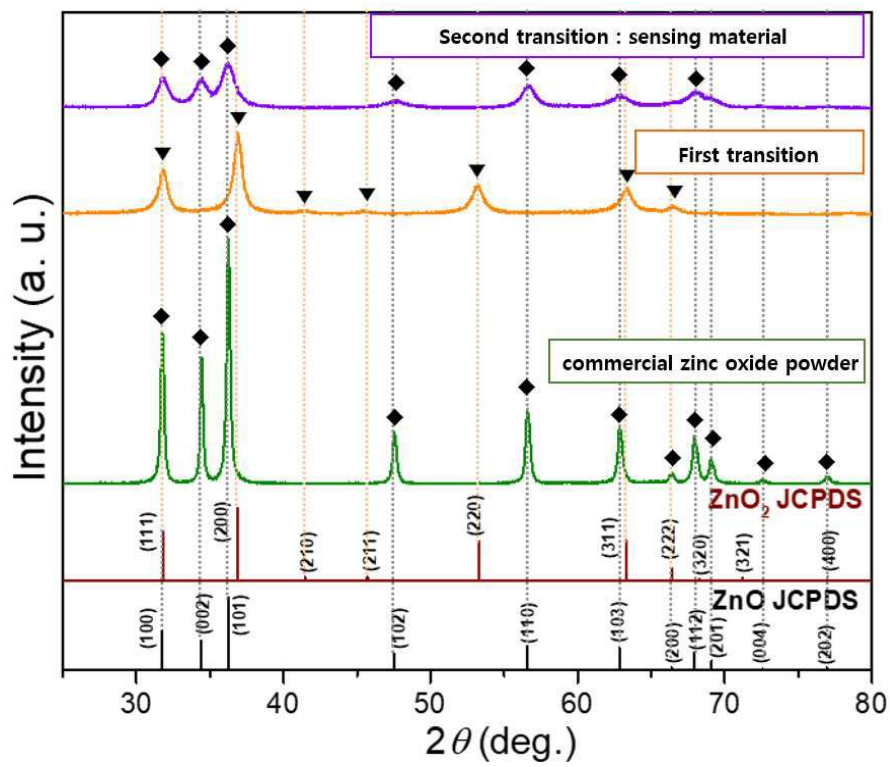
- [0149] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아세톤 감지 센서에서, 0.01 ppm, 0.1 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm, 5 ppm 또는 10 ppm으로 아세톤의 농도를 달리하여 시간에 따른 센서 반응도를 측정 도시한 도면이다. 이때, 센서의 구동 온도는 400℃였다.
- [0150] 도 7에서 알 수 있듯이 아세톤 농도가 증가하며 센서의 반응도(response)가 증가함을 알 수 있으며, 또한 도 7의 좌측 상부에 삽입한 0.01 ppm 농도의 측정 결를 통해, 0.01 ppm의 극 미량의 아세톤 또한 안정적이며 재현성 있게 측정 가능한 수준(response=23)으로 검출됨을 알 수 있다.
- [0151] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아세톤 감지 센서에서, 0.01 ppm 내지 10 ppm 아세톤 농도 범위 및 400℃의 구동 온도에서, 아세톤 농도에 따른 센서의 반응도를 도시한 도면이다.
- [0152] 도 8에서 알 수 있듯이, 0.01 ppm 내지 10 ppm 범위의 초 저 농도 범위에서 센서의 반응도와 아세톤 농도가 선형 비례 관계를 가짐을 알 수 있다. 선형 피팅을 통해 비례식을 산출한 결과, 센서 반응도(response) = $S \times C_a$ (C_a =ppm 단위의 아세톤 농도), 감도(sensitivity) $S=2725$ 를 만족함을 알 수 있다. 초 저 농도 범위에서의 높은 반응도와 높은 감도는 일 구체예에 따른 아세톤 감지 센서가 인체에서 배출되는 날숨에 함유된 바이오마커(아세톤)의 검출에 매우 효과적으로 활용됨을 지시하는 것이다.
- [0153] 알려진 바와 같이, 산화아연은 수소, 알데하이드류, 일산화탄소나 이산화탄소, 탄화수소 가스등 아세톤 이외에도 다양한 가스에 대해 높은 반응성을 나타낸다. 이러한 높은 활성은 아세톤의 선택적 검출을 어렵게 하며, 특히 극미량의 아세톤을 정량적으로 신뢰성있게 감지해야 하는 날숨 센서로의 활용을 어렵게 한다.
- [0154] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아세톤 감지 센서의 아세톤 선택성을 테스트한 결과로, 400℃의 구동 온도 및 10 ppm의 아세톤 농도 또는 10 ppm의 경쟁 가스 농도에서, 아세톤이나 경쟁 가스에 대한 반응도(response)를 측정 도시한 도면이다. 경쟁 가스는 디메틸메틸포스포네이트(DMMP), 황화수소(H_2S), 에탄올, 톨루엔, 일산화탄소, 아이소프렌, 벤젠, 수소(H_2), 메탄(CH_4), 이산화탄소(CO_2), 포름알데하이드(HCHO)를 사용하였다.
- [0155] 도 9를 통해 알 수 있듯이, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아세톤 감지 센서는 현저히 높은 아세톤 선택성을 가지며, 디메틸메틸포스포네이트(DMMP), 황화수소(H_2S), 에탄올, 톨루엔, 일산화탄소, 아이소프렌, 벤젠, 수소(H_2), 메탄(CH_4), 이산화탄소(CO_2), 포름알데하이드(HCHO)의 모든 경쟁 가스에 대해 극히 우수한 아세톤 선택성을 가짐을 알 수 있다. 실질적으로 경쟁 가스의 반응도는 아세톤 반응도의 0.10% 이하였으며, 경쟁 가스들 중 가장 높은 반응도를 나타낸 DMMP를 기준하여도 DMMP의 반응도가 아세톤 반응도의 0.05%에 불과함을 알 수 있다.
- [0156] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0157] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

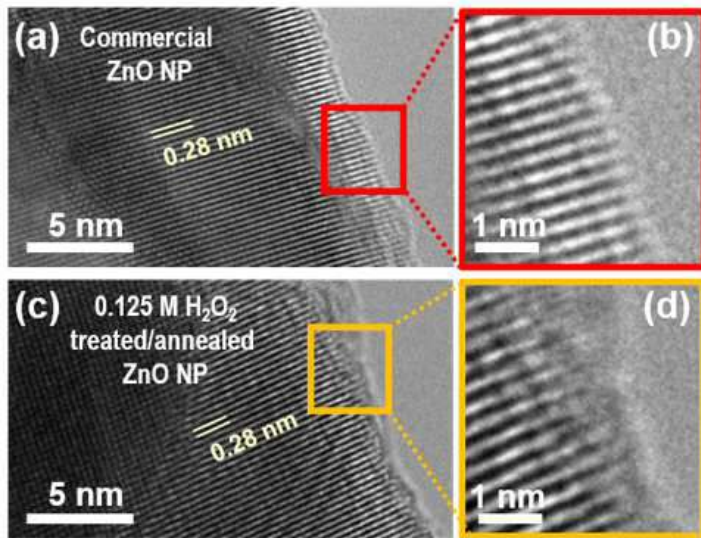
도면1



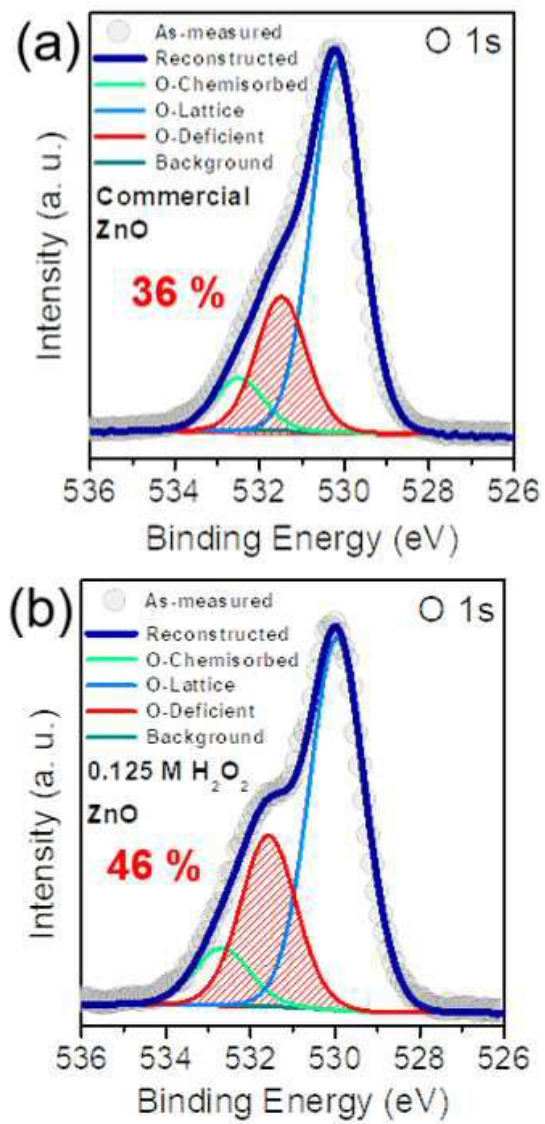
도면2



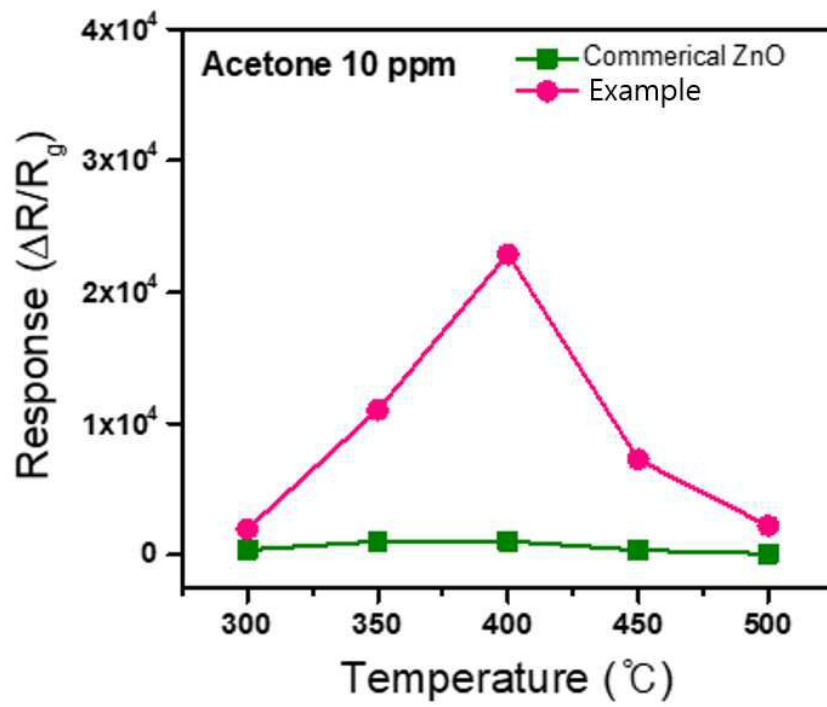
도면3



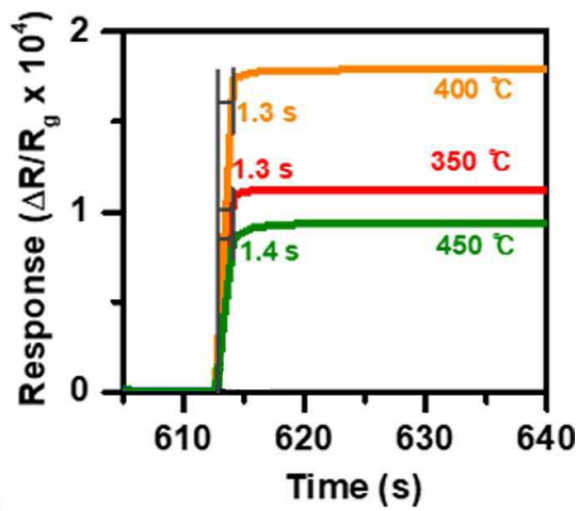
도면4



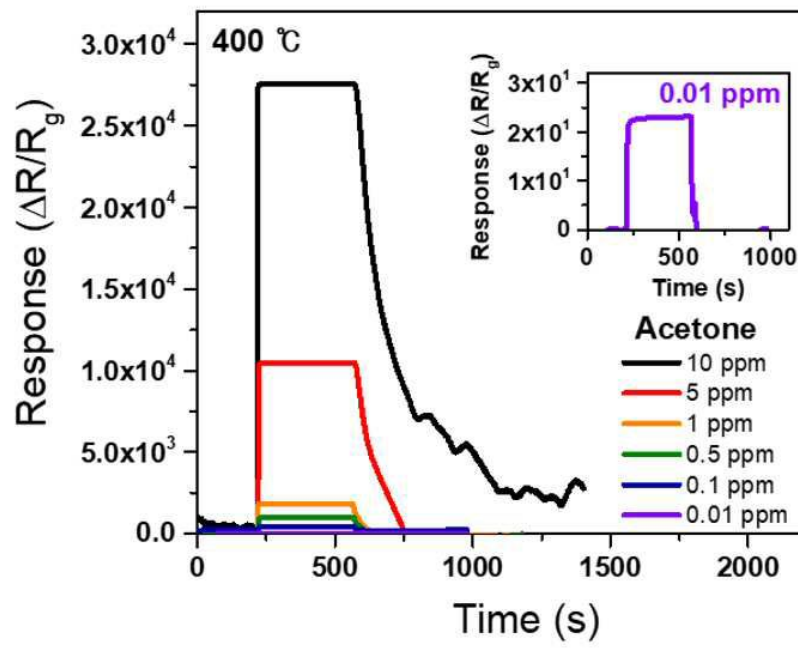
도면5



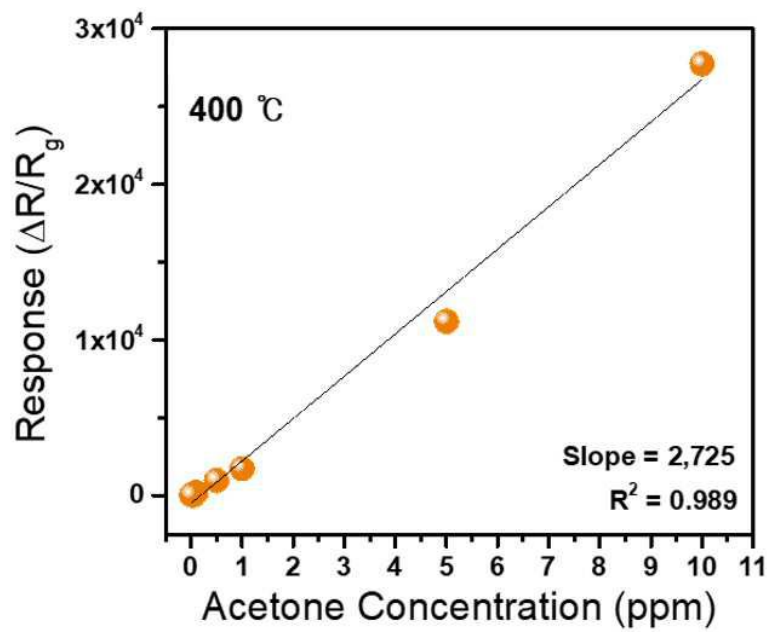
도면6



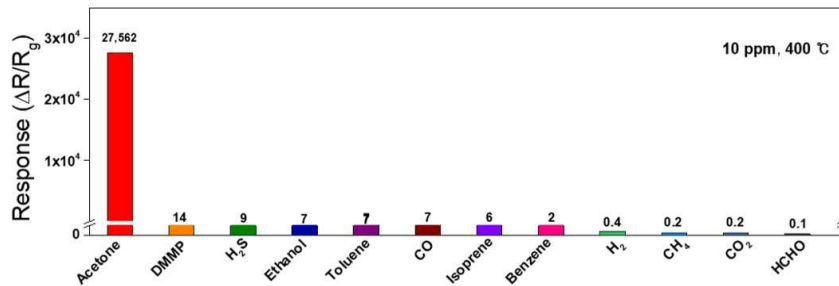
도면7



도면8



도면9



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 19

【변경전】

절연성 표면을 제공하는 기재의 절연성 표면 상에 서로 이격 대향하는 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계; 및

소스와 드레인 전극의 이격 공간에 제 14항 내지 제 18항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 아세톤 감지용 감지물질층을 코팅하여 감지층을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 아세톤 감지용 감지물질층은 평균 직경이 10nm 이상 100nm 이하인 입자상의 산화아연이고, Cu K α 선을 이용한 상기 산화아연의 X-선 회절 패턴에서, (110)면 회절 피크의 FWHM(Full Width at Half Maximum)는 0.8 이상인 아세톤 감지 센서의 제조방법.

【변경후】

절연성 표면을 제공하는 기재의 절연성 표면 상에 서로 이격 대향하는 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계; 및

소스와 드레인 전극의 이격 공간에 제 14항 내지 제 18항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 아세톤 감지용 감지물질층을 코팅하여 감지층을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 아세톤 감지용 감지물질층은 평균 직경이 10nm 이상 100nm 이하인 입자상의 산화아연이고, Cu K α 선을 이용한 상기 산화아연의 X-선 회절 패턴에서, (110)면 회절 피크의 FWHM(Full Width at Half Maximum)는 0.8 이상인 아세톤 감지 센서의 제조방법.