



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월20일

(11) 등록번호 10-2545477

(24) 등록일자 2023년06월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/12 (2006.01) B82B 1/00 (2017.01)
C23C 14/08 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)
C23C 24/04 (2006.01) B82Y 15/00 (2017.01)
B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

G01N 27/127 (2013.01)
B82B 1/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0061125

(22) 출원일자 2021년05월12일

심사청구일자 2021년05월12일

(65) 공개번호 10-2022-0153761

(43) 공개일자 2022년11월21일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020180128690 A

US8623662 B1

KR1020200085065 A*

KR1020170129238 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

이규형

서울특별시 서대문구 연세로 50 제2공학관 B319

진창현

인천광역시 서구 모월곶로 41 아시아드 대광로제비앙 107동 1101호

최명식

경기도 양주시 독바위로 55 용보아파트 908호

(74) 대리인

노경규

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김동원

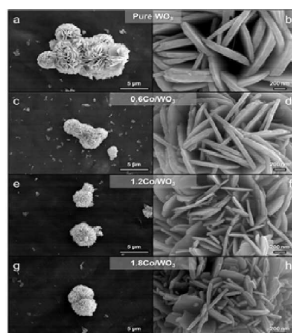
(54) 발명의 명칭 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트 및 이를 이용한 가스 센서

(57) 요약

본 발명은 에탄올 가스 검출을 위한 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트 및 이를 이용한 가스 센서에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 한 번의 용매열(solvothermal) 공정으로 제조된 순차적인 코발트가 도핑된 3차원의 꽃모양(flower-like) 삼산화텅스텐 나노플레이트들 및 이런 나노플레이트들을 포함하는 환원성 가스인 에탄올 가스 센서에 관한 것이다.

본 발명에 따른 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트는 코발트가 도핑됨으로써 나노플레이트의 성장에 영향을 주어 두께 및 단면적에 차이를 줌으로써 가스센싱의 효율이 증가되어 고감도 에탄올 가스 검출이 가능하다. 또한, 꽃모양으로 합성됨으로써 에탄올 가스의 흡착면이 증가되어 가스센싱 특성을 향상시킬 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

C23C 14/083 (2013.01)

C23C 16/405 (2013.01)

C23C 24/04 (2013.01)

G01N 27/129 (2013.01)

B82Y 15/00 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2021110477
과제번호	2020M3H1A1077207
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	혁신성장선도고급연구인재성장지원(KIURI) 사업
연구과제명	극한물성 소재-초고부가 부품 KIURI 연구단(2/4)
기 여 율	50/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2020110222
과제번호	2019R1A6A1A11055660
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구소지원 (후속연구)
연구과제명	나노과학기술연구소
기 여 율	50/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트를 포함하고,

상기 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트는

(A) 텅스텐헥사클로라이드(WCl_6 , Tungsten hexachloride) 및 코발트(III)아세틸아세토네이트($Co(acac)_3$, Cobalt(III) acetylacetonate)를 에탄올 용매에 첨가하여 교반하는 단계;

(B) 교반이 완료된 용액을 오토클레이브에 넣고 210~250℃에서 20~30시간 동안 반응시켜 $Co_2W_2O_7$ 를 합성하는 단계;

(C) 상기 단계 B에서 합성된 $Co_2W_2O_7$ 에 에탄올을 첨가하여 원심분리하는 단계;

(D) 상기 단계 C에서 원심분리된 $Co_2W_2O_7$ 에 증류수를 첨가하여 초음파 세척기에서 음파처리하여 분산시키는 단계;

(E) 상기 단계 E에서 분산된 $Co_2W_2O_7$ 를 오븐에서 건조 후, 그라인딩하는 단계;

(F) 상기 단계 E에서 그라인딩 후 얻어진 $Co_2W_2O_7$ 분말을 열처리 후 자연냉각하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조하는 것을 특징으로 하는 가스 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트는 둘 이상의 나노플레이트들이 계층적(hierarchical) 구조를 가지고 3차원의 꽃모양으로 뭉쳐있는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 가스 센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 코발트의 도핑 농도는 0.5 내지 1.5at%인 것을 특징으로 하는 가스 센서.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

기판;

상기 기판 상에 배치된 전극; 및

상기 전극 상에 형성된 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트를 포함하는 센싱층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 센서.

청구항 6

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 가스 센서는 에탄올 가스를 검출하는 것을 특징으로 하는 가스 센서.

청구항 7

기관 상에 전극을 배치시키는 단계; 및

상기 전극 상에 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트를 증착하여 센싱층을 형성하는 단계;를 포함하고,
상기 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트는

(A) 텅스텐헥사클로라이드(WCl_6 , Tungsten hexachloride) 및 코발트(III)아세틸아세토네이트($Co(acac)_3$, Cobalt(III) acetylacetonate)를 에탄올 용매에 첨가하여 교반하는 단계;

(B) 교반이 완료된 용액을 오토클레이브에 넣고 $210\sim 250^\circ C$ 에서 20~30시간 동안 반응시켜 $Co-WO_3$ 를 합성하는 단계;

(C) 상기 단계 B에서 합성된 $Co-WO_3$ 에 에탄올을 첨가하여 원심분리하는 단계;

(D) 상기 단계 C에서 원심분리된 $Co-WO_3$ 에 증류수를 첨가하여 초음파 세척기에서 음파처리하여 분산시키는 단계;

(E) 상기 단계 E에서 분산된 $Co-WO_3$ 를 오븐에서 건조 후, 그라인딩하는 단계;

(F) 상기 단계 E에서 그라인딩 후 얻어진 $Co-WO_3$ 분말을 열처리 후 자연냉각하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조하는 것을 특징으로 하는 가스 센서의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트는 둘 이상의 나노플레이트들이 계층적(hierarchical) 구조를 가지고 3차원의 꽃모양으로 뭉쳐있는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 가스 센서의 제조방법.

청구항 10

제7항 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가스 센서는 에탄올 가스를 검출하는 것을 특징으로 하는 가스 센서의 제조방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트 및 이를 이용한 가스 센서에 관한 것으로, 에탄올에 대한 검출 특성이 있는 코발트가 도핑된 3차원 꽃모양(flower-like)의 삼산화텅스텐 나노플레이트 및 이를 이용한 가스 센서에 대한 것이다.

배경 기술

[0003] 화석연료의 오남용으로 인해 생긴 온실가스로 인한 지구온난화 때문에 전에는 볼 수 없었던 많은 자연재해들이 연이어 발생하고 있다. 예를 들면, 극지방이 빠르게 녹아 해수면이 상승하거나, 기후변화로 인해 동식물의 개체 수가 줄거나, 말라리아와 땡기열과 같은 질병이 증가하는 것 등이 있다.

[0004] 상기의 온실가스의 주범은 열을 붙들어두는 능력이 있는 이산화탄소, 메테인, 이산화질소, 프레온 등이 있다고 알려져 있는데, 화석 연료를 주원료로 하여 상기의 온실가스를 유발하는 각종 교통수단을 완전한 탄소프리로 대체하지 못한다면 지구의 온도 상승 문제를 완전히 해결하는 데는 한계가 있을 수밖에 없다.

[0005] 그러한 예로, 현재 자동차 내연기관에 널리 사용되는 휘발유에는 대표적으로 메테인뿐만 아니라, 상온에서 쉽게 기화되는 높은 폭발성으로 인해 에탄올이 일부 포함되어 있다. 술의 주성분이기도 한 에탄올은 보통 가스의 형태로 존재하며, 음주운전의 여부를 측정할 경우에 사용되기도 하지만, 에탄올의 농도가 심할 경우 구역질, 두통, 어지러움, 혼수상태, 마취, 청색증, 결막염 등의 부작용을 일으킬 수 있기 때문에 반드시 일정 저농도 이내로 유지되어야 하며, 임계 농도 이상으로 노출되기 전에 반드시 사용자에게 먼저 보고되어야 한다.

[0006] 현재 이러한 저농도의 유독가스를 효과적으로 검출하기 위해서, 전기화학식 가스 센서와 반도체식 가스 센서가 사용되고 있다. 그중에서도 특히 반도체 금속 산화물-based 가스 센서 소자들은, (1) 제작단가가 낮고, (2) 크기가 작고, (3) 작동원리가 비교적 간단하고, (4) 종류가 다양하고, (5) 호환성이 뛰어나고, (6) 여러 가지 조성, 형태, 미세구조의 조절이 용이하다는 장점이 있기 때문에, 전기화학식-based 가스 센서에 비해 감도와 신뢰성이 떨어지는 단점이 있음에도 불구하고, 다양한 차원, 조성, 형태, 미세구조, 기능화로 지속적인 연구 및 개발되어왔다.

[0007] 예를 들어 2차원 흑린은 산소나 질소를 포함하는 분자가 흡착하면, 단위자 단위의 전도성 변화(i.e., CO: 0.032e, CO₂: 0.045e, NH₃: 0.12e, NO₂: 0.162e)가 엄청 크며, 2차원 MoS₂는 NH₃나 NO₂ 가스 분자들이 흡착시 전하의 이동이 민감하게 변화하기 때문에, 이러한 2차원 흑린 또는 MoS₂를 이용하여 고민감도 가스 센서로 응용하였다.

[0008] 또한 Jing Hu et al 는 “Self-Assemble” 방법을 통해 반도체가 안고 있는 상온에서의 캐리어가 적은 단점을 극복하는 계층적 Cu₂O/CuO 메조결정(mesocrystal)을 제조하여 NO₂ 가스의 감도를 확인하였으며, Xu Liu et al은 simple solvothermal method를 이용하여 무작위로 들어찬 웜홀과 같은 기공(random-packed wormhole-like pore)이 있는 Pt 활성화된(activated) SnO₂ 나노입자(nanoparticle)들을 합성하여 암모니아의 감도를 확인하였다.

[0009] 위와 같이 우수한 센서 특성을 가지고 있는 반도체 금속 산화물-based 가스 센서와 관련하여 물질의 구조 변화 및 귀금속 또는 산화물 촉매의 첨가를 통해 가스의 저농도 고감응 특성과 선택적 감응 특성을 향상시키는 연구는 지난 수년 간 많이 진행되어 왔으나, 제조공정이 복잡하거나, 재현성, 안정성, 센싱 성능 및 검출 한계의 향상에 대한 문제점이 있었다.

[0010] 이에 본 발명자들은 환경오염에 따른 유독가스의 저농도 검출의 필요성과 그 동안의 반도체 산화물-based 발전 성과를 참고하여, 에탄올 가스 검출에 있어서 (1) 가장 경제적이면서도 파워풀한 용매열 합성법(solvothermal technique)으로, (2) 3차원의 계층적 꽃(hierarchical flower) 형태로서, 가스센싱에 유리한 차원과 형태로 자유롭게 조절하면서, (3) 간편한 WO₃ 나노구조의 합성과 동시다발적으로 Co 도핑을 통하여 기존의 반도체 산화물의 감도(response), 감응속도(response time), 회복시간(recovery time)과 같은 가스센싱 특성을 업그레이드 해 줄 수 있는 기술을 개발함으로써, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2019-0103703호

(특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-1267116호

(특허문헌 0003) 일본등록특허 제3951019호

(특허문헌 0004) 미국등록특허 제9823535호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 목적은 종래의 문제점을 해결하는 것으로, 가스센싱에 유리한 차원과 형태로 자유롭게 조절 가능하도록 용매열 방법을 이용해 제조된 코발트가 도핑된 3차원 꽃모양의 삼산화텅스텐 나노플레이트를 제공하는 데 있다.
- [0014] 또한 본 발명의 목적은 상기 코발트가 도핑된 3차원 꽃모양의 삼산화텅스텐 나노플레이트를 합성하는 방법을 제공하는 데 있다.
- [0015] 또한 본 발명의 목적은 이와 같은 코발트가 도핑된 3차원 꽃모양의 삼산화텅스텐 나노플레이트를 포함하는 에탄올 가스 검출 능력이 우수한 가스 센서를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여,
- [0018] 본 발명은 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트를 포함하는 가스 센서를 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은
- [0020] 기판 상에 전극을 배치시키는 단계; 및
- [0021] 상기 전극 상에 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트를 증착하여 센싱층을 형성하는 단계;를 포함하는 가스 센서의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 또한, 본 발명은 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트의 복수 개가 계층적(hierarchical) 구조를 가지고 3차원의 꽃모양으로 뭉쳐있는 나노구조체를 제공한다.
- [0023] 아울러, 본 발명은 한 번의 용매열(solvothermal) 공정을 이용하여 상기 본 발명에 따른 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트의 복수개가 계층적(hierarchical) 구조를 가지고 3차원의 꽃모양으로 뭉쳐있는 나노구조체를 합성하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명의 코발트가 도핑된 나노플레이트는 코발트가 도핑됨으로써 나노플레이트의 성장에 있어서 두께 및 단면적에 차이를 주어 가스센싱의 효율이 증가되어 고감도 에탄올 가스 검출이 가능하다.
- [0026] 또한, 꽃모양으로 합성됨으로써 에탄올 가스의 흡착면이 증가되어 가스센싱 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노플레이트의 SEM 이미지이다. 도 1의 a는 저배율의 Pure WO_3 의 SEM 이미지이고, b는 고배율의 Pure WO_3 의 SEM 이미지이며, c는 저배율의 0.6at% Co_2WO_7 의 SEM 이미지이고, d는 고배율의 0.6at% Co_2WO_7 의 SEM 이미지이며, e는 저배율의 1.2at% Co_2WO_7 의 SEM 이미지이고, f는 고배율의 1.2at% Co_2WO_7 의 SEM 이미지이며, g는 저배율의 1.8at% Co_2WO_7 의 SEM 이미지이고, h는 고배율의 1.8at% Co_2WO_7 의 SEM 이미지이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노플레이트의 표면 결함 종류 이미지이다.
- 도 3은 고체 결정이 액체와 기체로 형성될 때 필요한 에너지 사이의 관계에 관한 그래프이다.

도 4는 균질 핵형성과 이중 핵형성 반경에 따른 계면에너지와 부피에너지의 관계에 관한 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노플레이트의 XRD 분석 결과이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노플레이트의 XPS 분석 결과이다. 도 6의 a는 Pure WO_3 의 화학적 조성을 확인한 XPS 분석 결과이고, b는 0.6at% Co_WO_3 의 화학적 조성을 확인한 XPS 분석 결과이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서의 에탄올 가스 센싱 특성 평가 결과이다. 도 7의 a는 Pure WO_3 의 감도를 나타내는 그림이고, b는 0.6at% Co_WO_3 의 감도를 나타내는 그림이며, c는 1.2at% Co_WO_3 의 감도를 나타내는 그림이고, d는 1.8at% Co_WO_3 의 감도를 나타내는 그림이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노플레이트의 가스 종류에 따른 반도체 내부의 전자공핍층(electron depletion layer, EDL) 및 전도 채널 두께(Conductive Channel Width)의 변화에 대한 개략도이다. 도 8의 a는 Pure WO_3 에 공기가 흡착될 때의 EDL 및 CCW의 변화에 대한 개략도이고, b는 코발트가 도핑된 Co_WO_3 에 공기가 흡착될 때의 EDL 및 CCW의 변화에 대한 개략도이며, c는 코발트가 도핑된 Co_WO_3 에 에탄올이 흡착될 때의 EDL 및 CCW의 변화에 대한 개략도이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노플레이트의 도핑 농도에 따른 초기 저항 변화에 대한 그래프이다. 도 9의 a는 100℃에서의 코발트 도핑 농도에 따른 초기 저항 변화에 대한 그래프이고, b는 150℃에서의 코발트 도핑 농도에 따른 초기 저항 변화에 대한 그래프이며, c는 200℃에서의 코발트 도핑 농도에 따른 초기 저항 변화에 대한 그래프이고, d는 250℃에서의 코발트 도핑 농도에 따른 초기 저항 변화에 대한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 상세한 설명은 생략할 수 있다.
- [0030] 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적 의미로 한정되어 해석되지 아니하며, 본 발명의 기술적 사항에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [0031] 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예이며, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것이 아니므로, 본 출원 시점에서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있다.
- [0033] 본 발명은 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트를 포함하는 가스 센서를 제공한다.
- [0034] 상기 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트는 둘 이상의 나노플레이트들이 계층적(hierarchical) 구조를 가지고 3차원의 꽃모양으로 뭉쳐있는 구조를 가질 수 있다.
- [0035] 상기 코발트의 도핑 농도는 0.5 내지 1.5at%인 것이 바람직하다.
- [0036] 상기 코발트의 도핑 농도가 상기 범위를 초과할 경우 WO_3 의 핵생성에 영향을 미치지 못하고 오히려 나노플레이트의 성장에 영향을 미쳐 두께를 두껍게 하는 것과 같은 문제점이 발생할 수 있으며, 상기 범위를 미달할 경우 WO_3 의 핵생성에 영향을 최대치로 미치지 못해 여러 곳에서 골고루 핵생성이 일어나지 않는 것과 같은 문제점이 발생할 수 있다.
- [0037] 상기 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트는
- [0038] (A) 텅스텐헥사클로라이드(WCl_6 , Tungsten hexachloride) 및 코발트(III)아세틸아세토네이트($Co(acac)_3$, Cobalt(III) acetylacetonate)를 에탄올 용매에 첨가하여 교반하는 단계;
- [0039] (B) 교반이 완료된 용액을 오토클레이브에 넣고 210~250℃에서 20~30시간 동안 반응시켜 Co_WO_3 를 합성하는 단계;
- [0040] (C) 상기 단계 B에서 합성된 Co_WO_3 에 에탄올을 첨가하여 원심분리하는 단계;
- [0041] (D) 상기 단계 C에서 원심분리된 Co_WO_3 에 증류수를 첨가하여 초음파 세척기에서 음파처리하여 분산시키는 단계;

- [0042] (E)상기 단계 E에서 분산된 Co_2WO_3 를 오븐에서 건조 후, 그라인딩하는 단계;
- [0043] (F)상기 단계 E에서 그라인딩 후 얻어진 Co_2WO_3 분말을 열처리 후 자연냉각하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조된다.
- [0044] 상기 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트는 도 1을 참고하면, 얇은 나노플레이트들이 계층적 구조를 가지며 꽃처럼 뭉쳐 있는 꽃모양을 취하고 있는데, 수직 상태로 바라봤을 때, 나노플레이트의 윗면 보다 높이에 해당하는 면이 노출되어 있으며, 꽃모양의 각 엣지에는 나노플레이트들의 윗면과 높이에 해당하는 면이 만나는 모서리들이 많이 노출되어 있다. 이러한 형태로 인해 가스의 흡착 또는 탈착 사이트가 많아져 가스센싱 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0045] 이것은 테라스 절벽 꼬임 모델(terrace-ledge-kink (TLK) model)을 통해 설명될 수 있는데, 도 1의 WO_3 의 표면을 확대해 보면, 도 2와 같이 크게 세 가지의 특징적인 반응면(흡착할 수 있는 사이트)의 종류가 있는 것을 알 수 있다.
- [0046] 첫 번째로, 어떠한 계단식 구조도 없는, 구체적으로 서로 다른 높이로 인해 생기는 레지(ledge)가 형성되지 않는 테라스(terrace)에 해당하는 평평한 표면(surface)이 있을 수 있다. 두 번째로, 어떠한 원인이든 관계없이 인접 원자(vicinal atom)간에 높이 차가 발생하여 긴 모서리로 형성된 레지(ledge)가 형성될 수 있다. 이것은 기존과는 다른 헤테로지니어스(heterogeneous)한 성질을 가지는 것으로 상대적으로 호모지니어스(homogeneous)한 성질을 지니는 테라스(terrace)보다 더 적은 에너지로도 표면에 흡착할 수 있다.
- [0047] 세 번째로 모서리인 레지(ledge)에 그것과는 다른 성질의 새로운 레지(ledge)가 발생하여 꼭지점과 같은 킥(kink)이 발생할 수 있다. 이는 상대적으로 호모지니어스(homogeneous)한 성질을 지니는 레지(ledge)보다 더 적은 에너지로도 가스분자의 반응성이 더욱 민감해질 수 있다.
- [0048] 이는 에너지적으로 접근하였을 때, 도 3과 같이 액체와 기체로부터 고체(Crystal)의 결정이 형성될 때($\Delta G = 2\pi r h E_l - \pi r^2 h \Delta G_v$, 여기서 ΔG 는 디스크 형성 에너지, r 은 unit ledge의 반지름의 길이, h 는 unit ledge의 높이, E_l 는 unit ledge의 에너지, ΔG_v 는 unit ledge의 volume energy를 나타낸다.)와 도 4와 같이 배아(embryo)로부터 핵이 생성될 때 모두 헤테로지니어스한 상태가 호모지니어스한 상태보다 요구되는 에너지가 훨씬 적게 드는 것과 같은 원리다.
- [0049] 따라서 가스센싱 효율을 향상하기 위해 단면적만을 고려하였던 종래의 기술과 달리, 본 발명은 좀 더 디테일하게 흡착하는 표면의 차원, 즉 2차원인 단면적, 1차원의 모서리, 0차원의 꼭지점을 갖춘 꽃모양으로 나노플레이트를 제조함으로써 가스센싱 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0050] 상기 가스 센서는
- [0051] 기관;
- [0052] 상기 기관 상에 배치된 전극; 및
- [0053] 상기 전극 상에 형성된 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트를 포함하는 센싱층;을 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 가스 센서는 기관에 전극과 센싱층을 형성하여 제조할 수 있고, 또는 기관에 전극을 배치한 후 전극 상에 센싱층을 형성하여 제조할 수도 있으며, 기관에 센싱층을 형성한 후, 센싱층 상에 전극을 배치하여 형성할 수도 있다.
- [0055] 상기 기관은 세라믹 기관, 알루미늄(Al_2O_3)기관, 절연층이 증착된 실리콘(Si) 기관, 실리콘옥사이드(SiO_2) 기관 등을 사용할 수 있다.
- [0056] 상기 센싱층은 전극 상에 라인 패턴, 격자 형상, 굴곡진 형상, 원기둥 형상, 사각 기둥 형상, 역원뿔 형상, 직육면체 형상, 팽이 형상, 겹 형상 및 ㄷ자 형상으로 이루어진 군에서 선택되는 형상일 수 있다.
- [0057] 상기 센싱층은 전극 상에 화학기상증착법(CVD), 원자층 증착법(atomic layer deposition), 스퍼터링법(sputtering), 레이저어블레이션법(laser ablation), 플라즈마증착법, 열화학 기상증착법 및 스프레이 코팅으로 이루어진 군에서 선택되는 방법으로 증착되어 형성될 수 있다.
- [0058] 상기 전극으로는 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 니켈(Ni), 구리(Cu), 티타늄(Ti) 등을 단독으로 또는 복합층으로 구성하여 사용할 수 있다.

- [0059] 상기 전극은 기판 상에 제1 전극 및 제2 전극이 서로 이격되어 배치될 수 있으며, 제1 전극 및 제2 전극이 서로 이격되어 센싱층을 노출시키는 부분이 실질적으로 가스 센서에서의 센싱 영역(sensing area)이 된다.
- [0060] 상기 가스 센서는 에탄올 가스를 검출하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니며 다양한 가스를 검출하는 것에 응용이 가능하다.
- [0061] 또한, 본 발명은
- [0062] 기판 상에 전극을 배치시키는 단계; 및
- [0063] 상기 전극 상에 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트를 증착하여 센싱층을 형성하는 단계;를 포함하는 가스 센서의 제조방법을 제공한다.
- [0064] 상기 제조방법에 있어서,
- [0065] 상기 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트는
- [0066] (A)텅스텐헥사클로라이드(WCl_6 , Tungsten hexachloride) 및 코발트(III)아세틸아세토네이트($Co(acac)_3$, Cobalt(III) acetylacetonate)를 에탄올 용매에 첨가하여 교반하는 단계;
- [0067] (B)교반이 완료된 용액을 오토클레이브에 넣고 210~250℃에서 20~30시간 동안 반응시켜 $Co_2W_3O_{12}$ 를 합성하는 단계;
- [0068] (C)상기 단계 B에서 합성된 $Co_2W_3O_{12}$ 에 에탄올을 첨가하여 원심분리하는 단계;
- [0069] (D)상기 단계 C에서 원심분리된 $Co_2W_3O_{12}$ 에 증류수를 첨가하여 초음파 세척기에서 음파처리하여 분산시키는 단계;
- [0070] (E)상기 단계 E에서 분산된 $Co_2W_3O_{12}$ 를 오븐에서 건조 후, 그라인딩하는 단계;
- [0071] (F)상기 단계 E에서 그라인딩 후 얻어진 $Co_2W_3O_{12}$ 분말을 열처리 후 자연냉각하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0072] 상기 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트는 둘 이상의 나노플레이트들이 계층적(hierarchical) 구조를 가지고 3차원의 꽃모양으로 뭉쳐있는 구조를 가질 수 있다.
- [0073] 상기 가스 센서는 에탄올 가스를 검출하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니며 다양한 가스를 검출하는 것에 응용이 가능하다.
- [0074] 상기 단계 A에서 텅스텐헥사클로라이드(WCl_6 , Tungsten hexachloride)는 1 내지 5g을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0075] 상기 단계 A에서 코발트(III)아세틸아세토네이트($Co(acac)_3$, Cobalt(III) acetylacetonate)는 0.016g 내지 0.048g을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0076] 상기의 코발트(III)아세틸아세토네이트($Co(acac)_3$, Cobalt(III) acetylacetonate)의 함량이 상기 범위를 초과할 경우 WO_3 에 과도하게 도핑이 되어 가스센싱 효율이 떨어지는 것과 같은 문제점이 발생할 수 있으며, 상기 범위를 미달할 경우 코발트가 충분하게 도핑되지 않아 가스에 대해 반응을 하지 못하거나, 효율이 떨어지는 것과 같은 문제점이 발생할 수 있다.
- [0077] 상기 기판은 세라믹 기판, 알루미늄(Al_2O_3)기판, 절연층이 증착된 실리콘(Si) 기판, 실리콘옥사이드(SiO_2) 기판 등을 사용할 수 있다.
- [0078] 상기 센싱층은 전극 상에 라인 패턴, 격자 형상, 굴곡진 형상, 원기둥 형상, 사각 기둥 형상, 역원뿔 형상, 직육면체 형상, 팬이 형상, 컵 형상 및 ㄷ자 형상으로 이루어진 군에서 선택되는 형상일 수 있다.
- [0079] 상기 센싱층은 전극 상에 화학기상증착법(CVD), 원자층 증착법(atomic layer deposition), 스퍼터링법(sputtering), 레이저어블레이션법(laser ablation), 플라즈마증착법, 열화학 기상증착법 및 스프레이 코팅으로 이루어진 군에서 선택되는 방법으로 증착되어 형성될 수 있다.
- [0080] 상기 전극은 기판 상에 제1 전극 및 제2 전극이 서로 이격되어 배치될 수 있다.

- [0081] 상기 단계 F에서 열처리는 온도 300 내지 700℃, 1 내지 6시간 동안 분당 2 내지 7도의 승온 속도로 수행되는 것이 바람직하다.
- [0082] 상기 단계 F에서 열처리의 온도가 상기 범위를 초과할 경우 샘플의 조대화와 형상의 변화와 같은 문제점이 발생할 수 있으며, 상기 범위를 미달할 경우 유기물의 미제거와 같은 문제점이 발생할 수 있다.
- [0083] 상기 단계 F에서 열처리의 시간이 상기 범위를 초과할 경우 샘플의 크랙과 같은 문제점이 발생할 수 있으며, 상기 범위를 미달할 경우 유기물의 미제거와 같은 문제점이 발생할 수 있다.
- [0084] 상기 단계 F에서 열처리의 승온 속도가 상기 범위를 초과할 경우 열충격과 같은 문제점이 발생할 수 있으며, 상기 범위를 미달할 경우 생산성 저하와 같은 문제점이 발생할 수 있다.
- [0086] 또한, 본 발명은 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트의 복수개가 계층적(hierarchical) 구조를 가지고 3차원의 꽃모양으로 뭉쳐있는 나노구조체를 제공한다.
- [0087] 아울러, 본 발명은 한 번의 용매열(solvothermal) 공정을 이용하여 상기 본 발명에 따른 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트의 복수개가 계층적(hierarchical) 구조를 가지고 3차원의 꽃모양으로 뭉쳐있는 나노구조체를 합성하는 방법을 제공한다.
- [0089] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명한 것이다.
- [0091] 실시예 1 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트의 합성(Co₂WO₆(0.6at%))
- [0092] 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트를 합성하기 위해 전구체로 시그마알드리치의 WCl₆ (Tungsten hexachloride) (99.9%), Co(acac)₃ (Cobalt(III) acetylacetonate) (99.99%)와 용매로는 Duksan reagents로부터 95%의 에탄올을 각각 사용하였다.
- [0093] 먼저 250ml 테플론-라인드 스테인레스 스틸 오토클레이브(Teflon-lined stainless steel autoclave)의 테플론(Teflon) 용기에 에탄올 150ml를 넣었다. 그리고 WCl₆ 3g을 용기에 마그네틱 교반 바(magnetic stirring bar)와 함께 넣고 교반해 주었다.
- [0094] 연속해서 Co(acac)₃ 0.016g을 용기에 넣고 교반해 준 후, 오븐에 넣고 200℃에서 24시간 동안 용매열 합성을 진행하였다. 합성이 끝나고 오븐에서 자연냉각 후 꺼내서 합성된 Co₂WO₆ 침전물 위의 에탄올을 따라버렸다. 그리고 새 에탄올을 부은 후 침전관(centrifuge tube)에 옮겨담고 손으로 흔들어서 분산시키고, 원심분리기에 돌려서 침전물 위의 에탄올을 따라버리는 과정을 3회 반복했다.
- [0095] 이후 DI water를 침전관에 침전되어 있는 합성물이 잠길 정도로 소량 첨가 후 초음파 세척기에서 음파처리하여 분산시켰다. 이를 페트리 접시(Petri dish)에 붓고 오븐에서 80℃의 온도에서 건조시켰다.
- [0096] 건조된 샘플을 ohp 필름을 이용하여 굽어낸 후, 이를 유발로 그라인딩하여 분말을 제조하였다. 제조된 분말을 분당 5도의 승온속도로 500℃, 2시간 동안 박스 전기로(box furnace)에서 열처리 후 자연냉각하여 코발트가 0.6at%로 도핑된 Co₂WO₆(0.6at%)를 제조하였다.
- [0098] 실시예 2 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트의 합성(Co₂WO₆(1.2at%))
- [0099] Co(acac)₃를 0.032g을 첨가하여 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트를 제조하였다.
- [0101] 실시예 3 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트의 합성(Co₂WO₆(1.8at%))
- [0102] Co(acac)₃를 0.048g을 첨가하여 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트를 제조하였다.
- [0104] 비교예 1 삼산화텅스텐 나노플레이트의 합성(Pure WO₃)
- [0105] Co(acac)₃를 첨가하지 않고 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 삼산화텅스텐 나노플레이트를

제조하였다.

- [0107] 실시예 4 가스 센서 제조(Co_xWO_3 (0.6at%))
- [0108] Al_2O_3 기판 위에 DC 스퍼터를 이용하여 Au interdigitated electrodes 전극을 증착하였다. 상기 전극은 80mA로 12분 동안 증착하였고, 최종 두께는 300nm였다.
- [0109] 상기 전극 상에 실시예 1에 따라 제조된 나노플레이트를 스프레이 코팅하여 가스 센서를 제조하였다.
- [0111] 실시예 5 가스 센서 제조(Co_xWO_3 (1.2at%))
- [0112] 실시예 1에 따라 제조된 나노플레이트 대신에 실시예 2에 따라 제조된 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 가스 센서를 제조하였다.
- [0114] 실시예 6 가스 센서 제조(Co_xWO_3 (1.8at%))
- [0115] 실시예 1에 따라 제조된 나노플레이트 대신에 실시예 3에 따라 제조된 코발트가 도핑된 삼산화텅스텐 나노플레이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 가스 센서를 제조하였다.
- [0117] 비교예 2 가스 센서 제조(Pure WO_3)
- [0118] 실시예 1에 따라 제조된 나노플레이트 대신에 비교예 1에 따라 제조된 삼산화텅스텐 나노플레이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 가스 센서를 제조하였다.
- [0120] 실험예 1 재료분석(물질 형상 확인)
- [0121] Scanning Electron Microscopy (SEM, JEOL-7800F, JEOL Ltd), transmission electron microscope (TEM, Talos F200X, FEI)을 이용하여 실시예 1 내지 3 및 비교예 1로부터 합성된 나노플레이트의 형상을 확인하였다.
- [0122] 용매열(Solvothermal) 방법을 이용하여 형성된 WO_3 의 최종 형태는 도 1을 참고하면, 얇은 나노플레이트(nanoplate)들이 계층적(hierarchical) 구조를 가지며 하나의 꽃처럼 뭉쳐 있는 형태(꽃모양)를 취하고 있는 것을 알 수 있다.
- [0123] 수직 상태로 바라봤을 때, 나노플레이트의 윗면 보다 높이에 해당하는 면이 노출되어 있으며, 꽃모양의 각 엣지에는 나노플레이트들의 윗면과 높이에 해당하는 면이 만나는 모서리들이 많이 노출되어 있다.
- [0124] 이러한 형태는 미시적으로 곡면을 이루지 못한 부분에서 울퉁불퉁한 꼭지점을 가지게 되며, 이러한 면에서 모서리로, 모서리에서 꼭지점으로 가스의 흡착 또는 탈착 사이트가 많아져 가스센싱 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0126] 실험예 2 재료분석(도핑 농도에 따른 두께 확인)
- [0127] 도 1은 같은 용매열 합성의 조건(200℃, 24시간)과 후열처리 공정의 조건(공기 중에서 500℃, 2시간)에서 코발트(Co)의 도핑 정도에 차이를 두었을 때의 SEM 이미지이다.(1a, 1c, 1e, 1g는 저배율, 1b, 1d, 1f, 1h는 고배율)
- [0128] 도 1b, 1d, 1f, 1h 및 표 1을 참고하면, 코발트(Co)의 도핑 농도가 높아질수록 계층적인 꽃모양의 나노플레이트들의 두께는 점차 감소하며(도 1b, 1d), 1.2at% Co_xWO_3 (도 1f)에서 평균적으로 최소 두께인 약 49nm를 보이다가, 코발트(Co)의 도핑 농도가 더 높아지면(1.8at% Co_xWO_3 , 도 1h) 다시 나노플레이트들의 두께가 증가하는 것을 알 수 있다.

표 1

나노플레이트 두께(nm)	1	2	3	4	5	평균 두께(nm)
Pure WO_3	126.34nm	106.10nm	100.96nm	93.45nm	91.16nm	104nm
0.6at% Co_xWO_3	90.38nm	88.98nm	86.84nm	85.02nm	73.01nm	85nm
1.2at% Co_xWO_3	52.83nm	51.63nm	48.33nm	47.68nm	45.15nm	49nm
1.8at% Co_xWO_3	76.88nm	76.88nm	75.24nm	67.43nm	63.48nm	72nm

- [0132] 도핑 농도에 따라서 두께가 변화하는 이유는, 용매열 합성시에 WO_3 나노 구조가 형성될 때 코발트 전구체가 일종의 촉매로 작용하였기 때문이다. 즉, 용매열 합성에서 다량의 WO_3 의 나노구조가 형성될 때 코발트는 WO_3 가 호모지니어스하게 균일하게 핵생성하게 하는 것이 아닌 코발트 전구체가 균일하게 분포하여 WO_3 의 관점에서 불균일하게 쉽고 빠르게 핵을 생성할 수 있는 헤테로지니어스한 핵생성 사이트를 제공해 주는 것과 같다.
- [0133] 이때 WO_3 의 핵생성에 필요한 촉매의 양이 무수히 많은 것이 무조건 유리한 것이 아니라 일정 양만큼 정해져 있고, 또한 일정 농도 이상에서는 오히려 핵생성에 영향을 주는 것이 아닌 나노구조의 성장에 더 영향을 주는 것을 알 수 있다.
- [0134] 즉 일정 농도까지는 전체적인 WO_3 의 핵생성에 영향을 미쳐서, 여러 곳에서 골고루 핵생성이 일어나는 데에 집중적으로 기여하지만, 그 이상의 농도에서는 상대적으로 WO_3 의 성장에는 별 영향을 못 미치게 되며, 오히려 다시 나노플레이트의 두께가 두꺼워지는 성장에 기여를 하게 되는 것이다.
- [0135] 이에 따라, 도핑 농도에 따라 나노플레이트의 두께가 결정될 수 있고, 이에 따른 단면적의 차이로 가스센싱의 효율을 결정할 수 있음을 확인할 수 있었다.
- [0137] 실험예 3 XRD 분석(결정구조 확인)
- [0138] 도 5는 코발트의 농도별 촉매 효과에서 보이는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 결정학적 변화를 XRD 분석으로 확인한 그림이다. 도 5를 참고하면, 계층적 꽃모양의 WO_3 결정구조는 JCPDS no. 83-0951의 레퍼런스(reference)와 정확히 일치함을 알 수 있다.
- [0139] Pure WO_3 의 결정구조를 기준으로, 대부분은 비슷한 결정성을 나타내나, 0.6at% Co_WO_3 의 경우에는 25도 밑에서 (002)면의 피크가 나머지 (020)과 (200)면에 비해 두드러지게 발달되는 것을 알 수 있다. 또한 1.2at% Co_WO_3 와 1.8at% Co_WO_3 의 경우에는 Pure WO_3 와 마찬가지로 (002)면 보다는 (020)과 (200)면이 더욱 두드러지는 것을 확인하였다.
- [0141] 실험예 4 XPS 분석(화학적 조성 확인)
- [0142] X-ray photo-electron spectroscopy (XPS, Thermo Fisher Scientific Co.)를 이용하여 실시예 1 및 비교예 1로부터 합성된 나노플레이트의 화학적 조성을 확인하였다.
- [0143] 도 6a 및 도 6b와 같이, 각 나노플레이트의 표면에서도 약간의 카본이 검출되었으며, 코발트가 도핑되지 않은 것과 도핑된 것 이외의 조성 차이 말고는 어떠한 불순물도 검출되지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [0144] 또한 화학적 결합(Chemical bonding)의 종류를 살펴보면, 도 6a에서 텅스텐(W)의 경우 495.08 eV와 428.08 eV에서 W 4p, 261.08 eV와 248.08 eV에서 W 4d, 37.08 eV에서 W 4f가 주로 관찰되는 것에 반해, 도 6b의 코발트가 도핑된 샘플에서는 782.08 eV에서 Co 2p 피크가 추가적으로 관찰되었다.
- [0145] 산소(O)의 경우 격자 산소 종류(lattice oxygen species), 결함(oxygen vacancy), 표면 화학흡착 산소 종류(surface chemisorbed oxygen species)와 같이 여러 가지 다른 에너지 상태에 있는 바인딩 에너지(binding energy)들이 검출된 것을 확인할 수 있다.
- [0147] 실험예 5 도핑 농도에 따른 저항 확인
- [0148] 코발트 도핑 농도에 따른 초기 저항을 확인하기 위해 100, 150, 200, 250℃의 온도에서 실시예 4 내지 6 및 비교예 2에 따라 제조된 Co_WO_3 가스센서의 전극에 키슬리 소스미터를 이용하여 1V의 전압을 걸어주어 초기저항을 측정하는 실험을 진행하였다.
- [0149] 반도체 금속 산화물은 온도가 높아지면 활성 캐리어(activated carrier)들의 수가 증가하여 반도체 전체에 전도 채널링이 형성될 수 있다. 이때, 시편 표면에서 산소의 전자 친화도가 높기 때문에 산소가 Co_WO_3 샘플 표면의 전자를 빼앗아 이온화가 된다. 도 8을 참고하면, 샘플 표면은 산소로 전자를 빼앗겨서 결국은 샘플 표면과 전도 채널층이 형성되어 있는 샘플 내부 사이에는 국부적으로 전자공핍층(electron depletion layer, EDL)이 형성된다. 이러한 상태가 타겟가스가 흡착되기 전의 에어(air) 상황일 때의 상태가 된다.(도 8a)

- [0150] 이때, 환원성 가스인 에탄올 가스가 샘플 표면에 주입되면, 전자 캐리어를 더욱 많이 공급하게 되어 연속적으로 샘플 표면과 내부의 EDL의 두께가 얇아지면서 결국은 반도체 내부의 전도 채널링의 폭이 넓어지는 효과로 나타나기 때문에, 저항은 에어(air)의 상태일 때보다 더욱 감소하게 된다.(도 8c)
- [0151] 그리고 이러한 에탄올이 탈착을 할 때는 다시 에어(air)의 상태가 되면서, 흡착할 때의 얇아진 EDL의 두께가 처음의 상태로 되돌아오면서 상대적으로 두꺼워지고, 그것에 연동하여 전도 채널링은 감소하며 저항은 다시 높아지게 된다.
- [0152] 이처럼 타겟가스 흡착 전후에서 EDL과 전도 채널링의 폭으로 가스센싱의 전체적인 효율이 결정된다 할 수 있으며, 도 9를 참고하면, 모든 온도 영역에서 코발트의 도핑 농도가 증가할수록 초기 저항이 점차 높아지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 도핑되면서 부분적인 쇼트키 정션의 효과로 전체 전자 캐리어를 감소시키기 때문이다.
- [0153] 따라서, 도핑의 농도가 너무 크게 되면 타겟 가스와의 반응이 오히려 떨어질 수 있음을 알 수 있다.
- [0155] 실험예 6 가스 센싱 특성 평가
- [0156] 실시예 4 내지 6 및 비교예 2에 따라 제조된 Co_2WO_3 가스센서를 세라믹 히터가 장착된 챔버에 넣고, 자체 제작된 가스 센싱 시스템으로 가스 센싱 특성을 측정하였다. 목표 유독가스와 아르곤(Air) 가스를 MFCs(mass flow controllers)를 이용하여 혼합하였다. 총 유량은 500sccm으로 하였고 에어(air) 상태일때의 저항을 R_a , 목표 유독가스가 존재할 때를 R_g 로 표기하였고 키슬리(Keithley) 2450을 이용하여 저항을 측정하였다. 감도(Response)는 $R = R_a/R_g$ (환원성 가스)로 정하였다. 감응 시간(Response time)은 목표 유독 가스를 흘려주고, 최종 도달한 저항값의 90%로 정하였다.
- [0157] 실시예 4 내지 6 및 비교예 2에 따라 제조된 가스 센서의 250℃에서 코발트 도핑에 따른 에탄올 가스 센싱 특성 평가 결과를 도 7 및 아래 표 2에 나타내었다.

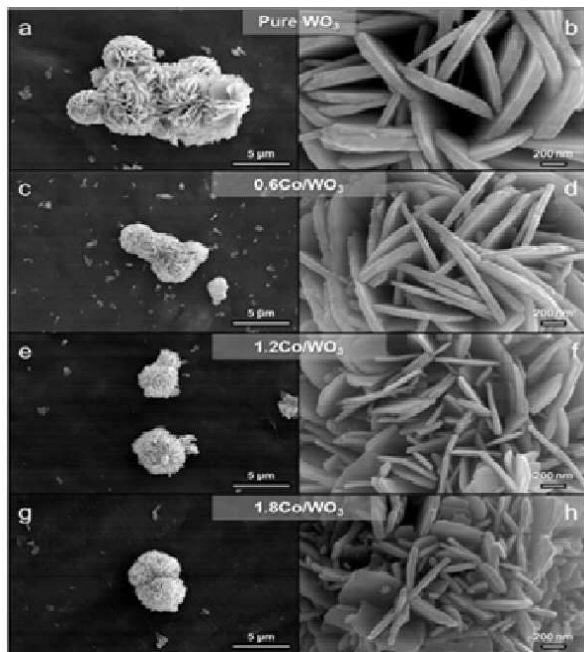
표 2

에탄올 가스 농도(ppm)	실시예 4(0.6at%)		실시예 5(1.2at%)		실시예 6(1.8at%)		비교예 2(Pure)	
	감도((R_a/R_g))	감응시간(s)	감도((R_a/R_g))	감응시간(s)	감도((R_a/R_g))	감응시간(s)	감도((R_a/R_g))	감응시간(s)
20	2.339	25	2.034	21	1.778	26	1.881	34
10	1.848	26	1.705	22	1.484	26	1.584	34
6	1.604	35	1.555	25	1.347	27	1.437	34
2	1.260	10	1.260	33	1.155	38	1.234	45

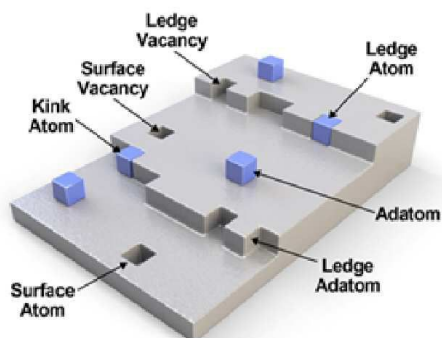
- [0161] 도 7 및 표 2를 참고하면, 실시예 4 내지 6 및 비교예 2에 따라 제조된 가스 센서 모두 에탄올 가스 20, 10, 6, 2ppm에 대해 n-type의 거동을 보이는 것으로 나타났다. 또한 모든 에탄올 가스 농도에서 실시예 4에 따라 제조된 가스 센서(0.6at%)가 더 좋은 감도를 보이는 것을 확인할 수 있다.

도면

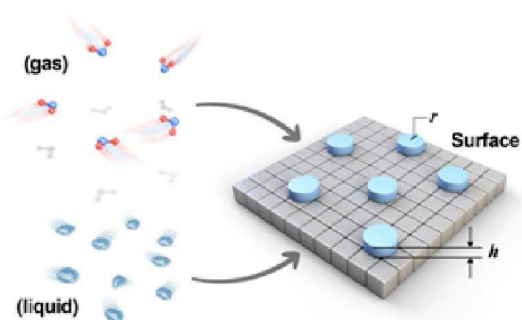
도면1



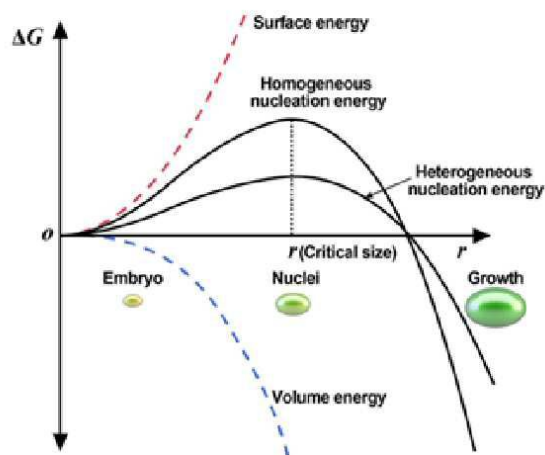
도면2



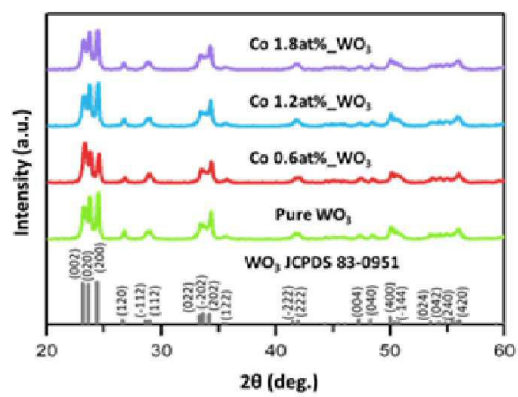
도면3



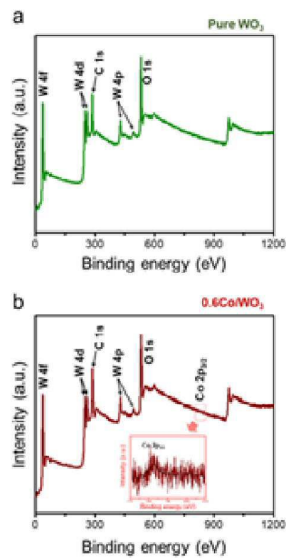
도면4



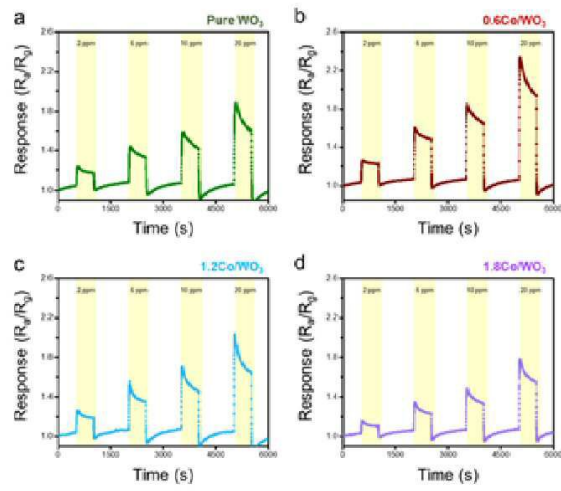
도면5



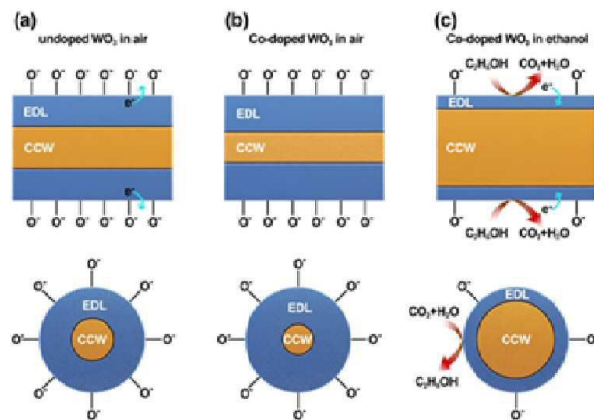
도면6



도면7



도면8



도면9

