



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0102920
(43) 공개일자 2019년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) G01N 33/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/125 (2013.01)
G01N 27/128 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0024016
(22) 출원일자 2018년02월27일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
이우영
서울특별시 마포구 월드컵북로30길 9-22, 102동 1404호(성산동, 성산월드타운대림아파트)
김민형
서울특별시 마포구 마포대로 195, 202동 1703호(아현동, 마포 래미안 푸르지오)
장병진
서울특별시 영등포구 여의대방로43라길 9, 108동 104호(신길동, 삼환아파트)
(74) 대리인
특허법인이름리온

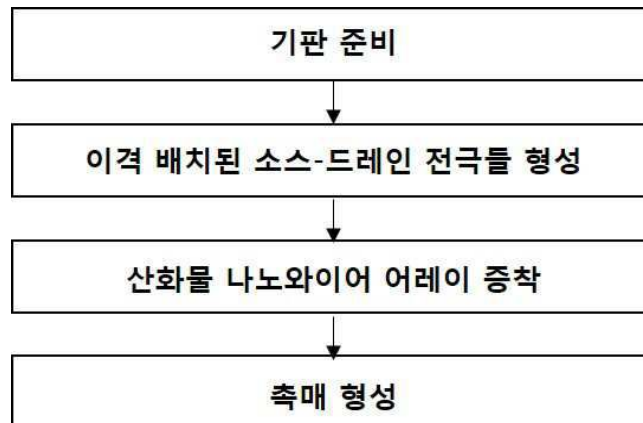
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 아세틸렌 감지 센서, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 아세틸렌 감지 시스템

(57) 요약

본 발명은 기판; 및 상기 기판 상에 형성되고, 주석(Sn), 텅스텐(W), 티타늄(Si) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 산화물 나노와이어 어레이를 포함하는 감지막을 포함하는 아세틸렌 감지 센서, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 아세틸렌 감지 시스템에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

G01N 27/129 (2013.01)

G01N 33/0047 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345267046

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 대학중점연구소지원사업

연구과제명 나노과학기술연구소

기 여 율 1/1

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2009.09.01 ~ 2018.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711064592

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 바이오의료기술개발사업

연구과제명 개인맞춤형 생애 전주기 비만 모니터링 모바일 호기 분석 시스템 개발

기 여 율 1/1

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2017.05.01 ~ 2022.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

기관; 및

상기 기관 상에 형성되고, 주석(Sn), 텅스텐(W), 티타늄(Si) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 산화물 나노와이어 어레이를 포함하는 감지막을 포함하는

아세틸렌 감지 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산화물 나노와이어의 길이는 250nm 내지 400nm인 것을 특징으로 하는

아세틸렌 감지 센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 산화물 나노와이어 간의 간격이 1nm 내지 100nm인 것을 특징으로 하는

아세틸렌 감지 센서.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 산화물 나노와이어 어레이는 스침각 증착(Glancing angle deposition; GLAD) 공정을 통해 증착된 것을 특징으로 하는

아세틸렌 감지 센서.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 산화물 나노와이어 어레이 표면에 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 팔라듐산화물(PdO), 니켈산화물(NiO), 사마륨산화물(Sm₂O₃), 환원그래핀산화물(rGO), 니켈(Ni), 은(Ag), 금(Au) 및 구리산화물(CuO)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 촉매가 형성된 것을 특징으로 하는

아세틸렌 감지 센서.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 아세틸렌 감지 센서는 50℃ 내지 500℃의 온도에서 작동하는 것을 특징으로 하는

아세틸렌 감지 센서.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 아세틸렌 감지 센서는 건조 공기 중 또는 절연유 중에서 10ppm 농도의 아세틸렌에 대한 하기 수학적 1에 따른 최대 반응도(Maximum Response)가 10%이상인

아세틸렌 감지 센서:

[수학적 1]

$$\text{Maximum Response (\%)} = \frac{(R_o - R_{g \min})}{R_{g \min}} \times 100$$

상기 수학적 1에서 R_o 는 아세틸렌 감지 전 저항값이고, $R_{g \min}$ 는 아세틸렌 감지 후 최소 저항값이다.

청구항 8

(a) 기관을 준비하는 단계; 및

(b) 상기 기관 상에 주석(Sn), 텅스텐(W), 티타늄(Si) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 산화물 나노와이어 어레이를 증착시켜 감지막을 형성하는 단계를 포함하는

아세틸렌 감지 센서의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

(c) 상기 산화물 나노와이어 어레이 표면에 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 팔라듐산화물(PdO), 니켈산화물(NiO), 사마륨산화물(Sm₂O₃), 환원그래핀산화물(rGO), 니켈(Ni), 은(Ag), 금(Au) 및 구리산화물(CuO)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 촉매를 형성하는 단계를 추가로 포함하는

아세틸렌 감지 센서의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 산화물 나노 어레이의 증착은 스침각 증착(Glancing angle deposition; GLAD) 공정을 통해 수행되는 것을 특징으로 하는

아세틸렌 감지 센서의 제조방법.

청구항 11

전원을 공급하기 위한 전원부;

상기 전원부에서 공급된 전원으로부터 센싱부의 동작을 구동시키기 위한 구동부;

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 아세틸렌 감지 센서를 포함하는 센싱부;

상기 센싱부에서 검출된 전류의 크기로부터 계산된 저항값으로부터 하기 수학적 2에 따른 반응도(Response)를

계산하고, 기준 반응도와 비교함으로써 아세틸렌 감지 여부를 판단하기 위한 판단부; 및
상기 판단부에서 판단된 결과를 표시하기 위한 표시부를 포함하는
아세틸렌 감지 시스템;

[수학식 2]

$$\text{Response (\%)} = \frac{(R_o - R_g)}{R_g} \times 100$$

상기 수학식 2에서 R_o 는 아세틸렌 감지 전 저항값이고, R_g 는 아세틸렌 감지 후 저항값이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아세틸렌 감지 센서, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 아세틸렌 감지 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 가스 감지 센서는 산업공정 제어, 대기환경 감시, 광산 유해 가스 감지, 알코올 농도 검사 등의 다양한 분야에서 사용되고 있다. 그러나, 산업 화합물(industrial chemicals)을 신속하고 정확하게 감지하는 기술은 현재 몇 가지가 되지 않는다.

[0003] 가스는 대부분 유기물을 취급하는 공장이나 자동차의 배기가스로부터 발생하는 가스로 불완전 연소과정을 통해 유출되기 쉬운 여러 가지 무색의 유독성 가스이다. 이러한 유독성 가스를 검출하기 위한 가스 감지 센서의 개발이 촉진되었는데, 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 반응도가 낮고 타 가스에 대한 선택성이 부족하여 상용화에 어려움을 겪고 있다.

[0004] 또한, 변압기 내에서 발생하는 10종 가스들 중에서 아세틸렌은 아크 방전을 예방할 수 있는 중요한 지표인 바, 아세틸렌이 발생한다는 자체만으로도 문제가 된다. 특히, 초기 변압기에서는 아세틸렌이 0.5ppm 이상만 발생하여도 아크 방전이 의심되기 때문에, 변압기 모니터링을 위해 꼭 센싱이 되어야 하는 가스이다. 특히, 요주의 레벨 이상에서 아세틸렌은 각 성분 가스량 중 고장 판정의 유효성이 높은 특징을 가진 가스로 지정되어 변압기 이상 진단의 주요 지표가 되고 있다. 따라서, 변압기 내에서 발생하는 10종 가스들 중에서도 아세틸렌을 높은 반응도로 감지하기 위한 센서가 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 아세틸렌에 대해 높은 반응도를 가지는, 기관; 및 상기 기관 상에 형성되고, 주석(Sn), 텅스텐(W), 티타늄(Si) 및 아연(Zn)으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 산화물 나노와이어 어레이를 포함하는 감지막을 포함하는 아세틸렌 감지 센서 등을 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 기관; 및 상기 기관 상에 형성되고, 주석(Sn), 텅스텐(W), 티타늄(Si) 및 아연(Zn)으로 이루어진 균

으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 산화물 나노와이어 어레이를 포함하는 감지막을 포함하는 아세틸렌 감지 센서를 제공한다.

[0008] 상기 산화물 나노와이어의 길이는 250nm 내지 400nm일 수 있다.

[0009] 상기 산화물 나노와이어 간의 간격이 1nm 내지 100nm일 수 있다.

[0010] 상기 산화물 나노와이어 어레이는 스침각 증착(Glancing angle deposition; GLAD) 공정을 통해 증착될 수 있다.

[0011] 상기 산화물 나노와이어 어레이 표면에 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 팔라듐산화물(PdO), 니켈산화물(NiO), 사마륨산화물(Sm₂O₃), 환원그래핀산화물(rGO), 니켈(Ni), 은(Ag), 금(Au) 및 구리산화물(CuO)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 촉매가 형성될 수 있다.

[0012] 상기 아세틸렌 감지 센서는 50℃ 내지 500℃의 온도에서 작동할 수 있다.

[0013] 상기 아세틸렌 감지 센서는 건조 공기 중 또는 절연유 중에서 10ppm 농도의 아세틸렌에 대한 하기 수학적 식 1에 따른 최대 반응도(Maximum Response)가 10%이상일 수 있다:

[0014] [수학적 식 1]

$$\text{Maximum Response (\%)} = \frac{(R_o - R_{g \min})}{R_{g \min}} \times 100$$

[0015]

[0016] 상기 수학적 식 1에서 R₀는 아세틸렌 감지 전 저항값이고, R_{g min}는 아세틸렌 감지 후 최소 저항값이다.

[0017] 본 발명의 일 구현예로, (a) 기판을 준비하는 단계; 및 (b) 상기 기판 상에 주석(Sn), 텅스텐(W), 티타늄(Si) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 산화물 나노와이어 어레이를 증착시켜 감지막을 형성하는 단계를 포함하는 아세틸렌 감지 센서의 제조방법을 제공한다.

[0018] (c) 상기 산화물 나노와이어 어레이 표면에 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 팔라듐산화물(PdO), 니켈산화물(NiO), 사마륨산화물(Sm₂O₃), 환원그래핀산화물(rGO), 니켈(Ni), 은(Ag), 금(Au) 및 구리산화물(CuO)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 촉매를 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0019] 상기 (b) 단계에서 산화물 나노 어레이의 증착은 스침각 증착(Glancing angle deposition; GLAD) 공정을 통해 수행될 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 구현예로, 전원을 공급하기 위한 전원부; 상기 전원부에서 공급된 전원으로부터 센싱부의 동작을 구동시키기 위한 구동부; 상기 아세틸렌 감지 센서를 포함하는 센싱부; 상기 센싱부에서 검출된 전류의 크기로부터 계산된 저항값으로부터 하기 수학적 식 2에 따른 반응도(Response)를 계산하고, 기준 반응도와 비교함으로써 아세틸렌 감지 여부를 판단하기 위한 판단부; 및 상기 판단부에서 판단된 결과를 표시하기 위한 표시부를 포함하는 아세틸렌 감지 시스템을 제공한다:

[0021] [수학적 식 2]

$$\text{Response (\%)} = \frac{(R_o - R_g)}{R_g} \times 100$$

[0022]

[0023] 상기 수학적 식 2에서 R₀는 아세틸렌 감지 전 저항값이고, R_g는 아세틸렌 감지 후 저항값이다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 아세틸렌 감지 센서는 주석(Sn), 텅스텐(W), 티타늄(Si) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 산화물 나노와이어 어레이를 포함하는 감지막을 적용한 것을 특징으로 하는바, 상기 산화물 나노와이어 어레이는 아세틸렌에 대해 높은 반응성을 가진다.

[0025] 특히, 상기 산화물 나노와이어 어레이의 길이를 최적화시키거나, 상기 아세틸렌 감지 센서의 작동 온도를 최적화시킴으로써, 아세틸렌에 대한 반응성을 더욱 향상시킬 수 있어, 건조 공기 뿐만 아니라, 절연유 중에서도 별도의 히터를 장착하지 않고, 아세틸렌에 대해 높은 반응성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 아세틸렌 감지 센서를 도시한 그림이다.
- 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 아세틸렌 감지 센서의 제조방법을 도시한 그림이다.
- 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따라 산화물 나노와이어 어레이를 증착시키기 위한 스침각 증착(Glancing angle deposition; GLAD) 장치를 도시한 그림이다.
- 도 4은 본 발명의 일 구현예에 따른 아세틸렌 감지 시스템을 도시한 그림이다.
- 도 5는 실시예 1에서 제조된 아세틸렌 감지 센서에서 감지막을 나타낸 SEM 사진이다.
- 도 6은 250℃의 챔버 내 건조 공기 중에서 실시예 1~5에서 제조한 아세틸렌 감지 센서에 저농도(10ppm)의 아세틸렌을 감지시킨 후, 최대 반응도(Maximum Response) 및 감지 시간에 따른 반응도(Response) 변화를 보여주는 그래프이다.
- 도 7은 50℃ 내지 350℃의 챔버 내 건조 공기 중에서 실시예 3에서 제조한 아세틸렌 감지 센서에 저농도(10ppm)의 아세틸렌을 감지시킨 후, 최대 반응도(Maximum Response) 및 감지 시간에 따른 반응도(Response) 변화를 보여주는 그래프이다.
- 도 8은 80℃의 절연유 중에서 실시예 3에서 제조한 아세틸렌 감지 센서에 별도의 히터를 장착하지 않고, 고농도(1000ppm)의 아세틸렌을 감지시킨 다음, 표면 저항의 변화를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 발명자들은 주석(Sn), 텅스텐(W), 티타늄(Si) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 산화물 나노와이어 어레이를 포함하는 감지막을 적용한 아세틸렌 감지 센서를 제조하고, 이는 아세틸렌에 대해 높은 반응도를 가짐을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.
- [0028] 본 명세서 내 "나노와이어"라 함은 나노미터 단위의 크기를 가지는 와이어 구조체를 의미하는 것으로, 10 nm 미만의 지름을 가지는 것에서부터 수백 nm 지름의 나노와이어를 포함해서 일컬으며, 길이 방향으로 특별히 크기의 제한이 없다. 또한, 본 명세서 내 "나노와이어 어레이"라 함은 복수개의 나노와이어의 집합체를 의미하는 것이다.
- [0029] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0030] 아세틸렌 감지 센서
- [0031] 본 발명은 기판; 및 상기 기판 상에 형성되고, 주석(Sn), 텅스텐(W), 티타늄(Si) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 산화물 나노와이어 어레이를 포함하는 감지막을 포함하는 아세틸렌 감지 센서를 제공한다.
- [0032] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 아세틸렌 감지 센서를 도시한 그림이다.
- [0033] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명의 일 구현예에 따른 아세틸렌 감지 센서는 기판(131); 상기 기판(131) 상에 형성되고, 이격 배치된 소스-드레인 전극들(132, 133); 상기 전극들(132, 133) 사이에 형성되고, 주석(Sn), 텅스텐(W), 티타늄(Si) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 감지막(134)을 포함한다. 상기 기판(131) 및 상기 전극들(132, 133) 사이에 실리콘 산화물을 포함하는 절연층(도면 미도시)이 추가로 형성될 수 있다.
- [0034] 도면에는 도시하지 않았으나, 본 발명의 다른 구현예에 따른 아세틸렌 감지 센서는 기판; 상기 기판 상에 전체적으로 형성되고, 주석(Sn), 텅스텐(W), 티타늄(Si) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 감지막; 및 상기 감지막 상에 형성되고, 이격 배치된 소스-드레인 전극들을 포함한다. 상

기 기관 및 상기 감지막 사이에 실리콘 산화물을 포함하는 절연층이 추가로 형성될 수 있다.

- [0035] 먼저, 본 발명에 따른 아세틸렌 감지 센서는 기관을 포함한다. 상기 기관은 소스-드레인 전극들 및 감지막을 형성하기 위한 것으로, 실리콘 또는 유리 등의 재료로 형성될 수 있다. 상기 기관 상에는 실리콘 산화물(SiO_2 등)을 포함하는 절연층이 추가로 형성될 수 있다.
- [0036] 다음으로, 본 발명에 따른 아세틸렌 감지 센서는 주석(Sn), 텅스텐(W), 티타늄(Si) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 산화물 나노와이어 어레이를 포함하는 감지막을 포함한다.
- [0037] 상기 감지막은 주석(Sn), 텅스텐(W), 티타늄(Si) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 산화물 나노와이어 어레이를 포함하는 것으로, 상기 산화물 나노와이어 어레이는 상기 전극들 사이에 형성되되, 복수개의 산화물 나노와이어가 상기 기관 상에 일정 간격을 두고 수직으로 배열될 수 있다.
- [0038] 또한, 상기 산화물 나노와이어 어레이는 SnO_2 , WO_3 , TiO_2 및 ZnO로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하고, SnO_2 를 포함하는 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 이때, SnO_2 , WO_3 , TiO_2 및 ZnO는 n-type 반도체로 공핍층(depletion layer) 변화를 유도하여 아세틸렌을 높은 반응도로 감지할 수 있는 이점을 가진다.
- [0039] 이때, 상기 산화물 나노와이어 어레이에서 산화물 나노와이어의 길이는 100nm 내지 1 μm 일 수 있고, 250nm 내지 700nm인 것이 바람직하고, 250nm 내지 400nm인 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 이때, 산화물 나노와이어의 길이가 너무 짧거나 길어지는 경우, 아세틸렌에 대한 최대 반응도(Maximum Response)가 오히려 저하되는 문제점이 있다.
- [0040] 또한, 상기 산화물 나노와이어 어레이에서 산화물 나노와이어의 직경은 20nm 내지 80nm일 수 있고, 산화물 나노와이어 간의 간격은 1nm 내지 100nm일 수 있다.
- [0041] 뿐만 아니라, 상기 산화물 나노와이어 어레이는 아세틸렌에 대한 반응성을 더욱 향상시키기 위해, n형 또는 p형 불순물로 도핑될 수 있다. 구체적으로, 상기 산화물 및 상기 불순물의 몰비는 99.9:1 내지 90:1인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 이때, 산화물 및 불순물의 몰비가 99.1:1을 초과하는 경우, 불순물 도핑으로 인한 효과가 충분하지 않은 문제점이 있고, 산화물 및 불순물의 몰비가 90:1 미만인 경우, 산화물 자리에 불순물의 도핑이 잘 되지 않는 문제점이 있다.
- [0042] 한편, 상기 산화물 나노와이어 어레이는 스침각 증착(Glancing angle deposition; GLAD) 공정을 통해 증착된 것일 수 있다. 상기 GLAD 공정은 상향식 나노구조체 형성을 위한 공정으로서, 증착 과정에서 나노구조체의 기본적인 틀을 형성하면서, 동시에, 세부적인 나노구조체의 형상을 제어할 수 있는 장점을 가진다. 상기 GLAD 공정에 따르면, 상기 산화물 나노와이어 어레이가 증착되기 위한 기관의 각도, 기관의 회전 속도 및 소스의 증기 유량 등을 조절함으로써, 상기 산화물 나노와이어 어레이에서 산화물 나노와이어의 길이, 직경 및 간격 등을 제어할 수 있다.
- [0043] 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따라 산화물 나노와이어 어레이를 증착시키기 위한 스침각 증착(Glancing angle deposition; GLAD) 장치를 도시한 그림이다.
- [0044] 선택적으로, 상기 산화물 나노와이어 어레이 표면에 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 팔라듐산화물(PdO), 니켈산화물(NiO), 사마륨산화물(Sm_2O_3), 환원그래핀산화물(rGO), 니켈(Ni), 은(Ag), 금(Au) 및 구리산화물(CuO)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 촉매가 형성될 수 있고, 팔라듐(Pd)을 포함하는 촉매가 형성되는 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 상기 촉매는 상기 나노 와이어 어레이 표면에 증착을 통해 형성되는 것으로, 상기 나노 와이어 어레이 표면에 전체적으로 형성되어 코어-셸(core-shell) 구조를 형성할 수도 있고, 상기 나노 와이어 어레이 표면에 부분적으로 형성될 수도 있다. 이때, 상기 촉매는 피막 형태로 형성될 수도 있고, 입자 형태로 형성될 수도 있다.

- [0045] 상기 촉매는 아세틸렌에 노출된 후, 공핍층(depletion layer) 변화를 유도하거나, 촉매에 의한 유출 효과(spillover effect)를 유도할 수 있다.
- [0046] 상기 촉매는 1nm 내지 20nm 두께인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 이때, 촉매는 상기 Glad 공정을 통해 연속적으로 증착될 수도 있고, 스퍼터링 방법 등의 새로운 공정을 통해 증착될 수도 있는 것으로, 촉매의 두께가 1nm 미만인 경우, 아세틸렌에 대한 반응이 이루어 지지 않는다는 문제점이 있고, 촉매의 두께가 20nm를 초과하는 경우, 아세틸렌에 노출된 후 반응회복을 위해 공기 중 노출을 시킬 때 회복시간이 길어진다는 문제점이 있다.
- [0047] 다음으로, 본 발명에 따른 아세틸렌 감지 센서는 상기 기판 또는 상기 감지막 상에 형성되고, 이격 배치된 소스-드레인 전극들, 즉, 소스 전극 및 드레인 전극을 포함할 수 있다. 상기 전극들은 전극 물질의 증착 후, 포토리소그래피(photolithography) 및 리프트오프법(lift-off)의 조합에 의해 패터닝되어 형성될 수 있다. 이때, 전극 물질은 금 또는 백금 재질일 수 있고, 전극들의 이격 간격은 약 5 μ m 내지 10 μ m일 수 있고, 각 두께는 약 1 μ m 내지 10 μ m일 수 있다.
- [0048] 따라서, 본 발명에 따른 아세틸렌 감지 센서는 50 $^{\circ}$ C 내지 500 $^{\circ}$ C의 온도에서 작동할 수 있고, 200 $^{\circ}$ C 내지 300 $^{\circ}$ C의 최적화된 온도에서 작동함으로써, 아세틸렌에 대한 최대 반응도(Maximum Response)를 향상시킬 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 아세틸렌 감지 센서는 건조 공기 중 또는 절연유 중에서 10ppm 농도의 아세틸렌에 대한 하기 수학적식 1에 따른 최대 반응도(Maximum Response)가 10% 이상일 수 있고, 100% 이상인 것이 바람직하고, 400% 이상인 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되지 않는다:
- [0050] [수학적식 1]
- [0051]
$$\text{Maximum Response (\%)} = \frac{(R_o - R_{g \min})}{R_{g \min}} \times 100$$
- [0052] 상기 수학적식 1에서 R_o 는 아세틸렌 감지 전 저항값이고, $R_{g \min}$ 는 아세틸렌 감지 후 최소 저항값이다.
- [0053] 본 명세서 내 "건조 공기"라 함은 일반적으로 습도 10~20%의 저습 공기를 의미하는 것으로, 수증기를 포함하지 않고 질소 및 산소만을 함유하는 공기를 의미할 수 있다.
- [0054] 또한, 본 명세서 내 "절연유"라 함은 변압기, 차단기, 축전기 및 케이블 등 전기 절연을 위해 사용되는 기름을 말하는 것으로, 대부분이 석유계의 것이나, 일부는 불연성 합성절연유로서 염화디페닐 등도 사용된다. 용도에 따라서 성상은 여러 가지이나, 일반적으로 부피전기저항이 크고 점도가 낮으며, 산화에 대하여 안정성이 있는 것이 선택된다.
- [0055] 아세틸렌 감지 센서의 제조방법
- [0056] 본 발명은 (a) 기판 상에 이격 배치된 소스-드레인 전극들을 형성하는 단계; 및 (b) 상기 전극들 사이에 주석(Sn), 텅스텐(W), 티타늄(Ti) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 산화물 나노와이어 어레이를 증착시켜 감지막을 형성하는 단계를 포함하는 아세틸렌 감지 센서의 제조방법을 제공한다.
- [0057] 선택적으로, (c) 상기 산화물 나노와이어 어레이 표면에 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 팔라듐산화물(PdO), 니켈산화물(NiO), 사마륨산화물(Sm₂O₃), 환원그래핀산화물(rGO), 니켈(Ni), 은(Ag), 금(Au) 및 구리산화물(CuO)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 촉매를 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0058] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 아세틸렌 감지 센서의 제조방법을 도시한 그림이다.
- [0059] 도 2에 도시한 바와 같이, 본 발명의 일 구현예에 따른 아세틸렌 감지 센서의 제조방법은 기판을 준비하고, 상기 기판 상에 이격 배치된 소스-드레인 전극들을 형성한 다음, 상기 전극들 사이에 주석(Sn), 텅스텐(W), 티타

늄(Si) 및 아연(Zn)으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 산화물 나노와이어 어레이를 증착시켜 감지막을 형성함으로써 이루어진다.

[0060] 선택적으로, 상기 산화물 나노와이어 어레이 표면에 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 팔라듐산화물(PdO), 니켈산화물(NiO), 사마륨산화물(Sm₂O₃), 환원그래핀산화물(rGO), 니켈(Ni), 은(Ag), 금(Au) 및 구리산화물(CuO)로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 촉매를 형성할 수도 있다.

[0061] 본 발명에 따른 가스 감지 센서의 제조방법에서, 기관, 소스-드레인 전극, 산화물 나노와이어 어레이의 구체적인 내용에 대해서는 전술한 바와 같다.

[0062] 특히, 상기 산화물 나노와이어 어레이의 증착은 스침각 증착(Glancing angle deposition; GLAD) 공정을 통해 수행될 수 있는데, 이때, GLAD 공정을 위해서는 공지의 E-빔 증발기(E-beam evaporator)를 사용할 수 있고, GLAD 공정의 구체적인 조건은 아래와 같은 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다:

[0063] 1) 기울어짐 각(Tilting angle): 75 ~ 85°

[0064] 2) 길이: 100 ~ 300nm

[0065] 3) 증착속도: 0.5 ~ 5 Å /s

[0066] 4) 진공도: $1.0 \times 10^{-6} \sim 10.0 \times 10^{-6}$ torr(초기)/ $1.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$ torr(작동중)

[0067] 5) 회전속도: 10 ~ 20rpm

[0068] 6) 전압: 4.0 ~ 5.0V

[0069] 7) 전류: 10 ~ 20A

[0070] 아세틸렌 감지 시스템

[0071] 본 발명은 전원을 공급하기 위한 전원부; 상기 전원부에서 공급된 전원에서부터 센싱부의 동작을 구동시키기 위한 구동부; 상기 아세틸렌 감지 센서를 포함하는 센싱부; 상기 센싱부에서 검출된 전류의 크기로부터 계산된 저항값으로부터 하기 수학식 2에 따른 반응도(Response)를 계산하고, 기준 반응도와 비교함으로써 아세틸렌 감지 여부를 판단하기 위한 판단부; 및 상기 판단부에서 판단된 결과를 표시하기 위한 표시부를 포함하는 아세틸렌 감지 시스템을 제공한다:

[0072] [수학식 2]

$$\text{Response (\%)} = \frac{(R_o - R_g)}{R_g} \times 100$$

[0073]

[0074] 상기 수학식 2에서 R₀는 아세틸렌 감지 전 저항값이고, R_g는 아세틸렌 감지 후 저항값이다.

[0075] 도 4는 본 발명의 일 구현예에 따른 아세틸렌 감지 시스템을 도시한 그림이다.

[0076] 도 4에 도시한 바와 같이, 본 발명의 일 구현예에 따른 아세틸렌 감지 시스템은 전원을 공급하기 위한 전원부(110); 상기 전원부에서 공급된 전원에서부터 센싱부의 동작을 구동시키기 위한 구동부(120); 상기 아세틸렌 감지 센서를 포함하는 센싱부(130); 상기 센싱부에서 검출된 전류의 크기로부터 계산된 저항값으로부터 반응도(Response)를 계산하고, 기준 반응도와 비교함으로써 아세틸렌 감지 여부를 판단하기 위한 판단부(140); 및 상기 판단부에서 판단된 결과를 표시하기 위한 표시부(150)를 포함하여 이루어진다.

[0077] 본 발명에 따른 아세틸렌 감지 시스템은 전원부, 구동부, 센싱부, 판단부 및 표시부를 포함한다.

[0078] 구체적으로, 상기 판단부는 마이크로프로세서 및 아날로그-디지털 컨버터(A/D Converter)를 포함하며, 판단 결과는 다음과 같다. 먼저, 상기 판단부의 아날로그-디지털 컨버터에서는 상기 센싱부에서 검출된 전류의 크기를

전류값으로 변환한다. 다음으로, 상기 판단부의 마이크로프로세서에서는 상기 변환된 전류값으로부터 저항값을 계산하고, 상기 계산된 저항값으로부터 반응도를 계산하며, 최종적으로 상기 계산된 반응도와 기설정된 기준 반응도와 비교함으로써 아세틸렌 감지 여부를 판단할 수 있다. 이때, 아세틸렌 감지 여부의 판단은 상기 계산된 반응도가 기설정된 기준 반응도를 초과하는 경우 아세틸렌이 감지된 것으로 결정하는 것이다. 또한, 기준 반응도 설정시에 필요한 센싱부의 저항값은 아세틸렌 감지 전 저항값과 같다.

[0079] 또한, 상기 표시부는 상기 판단부에서 판단된 결과를 문자 등 소정의 방법으로 표시하기 위한 것으로, LED 등 소정의 표시수단으로 이루어질 수 있다.

[0080] 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 아세틸렌 감지 센서는 주석(Sn), 텅스텐(W), 티타늄(Si) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 산화물 나노와이어 어레이를 포함하는 감지막을 적용한 것으로 특징으로 하는바, 상기 산화물 나노와이어 어레이는 아세틸렌에 대해 높은 반응성을 가진다.

[0081] 특히, 상기 산화물 나노와이어 어레이의 길이를 최적화시키거나, 상기 아세틸렌 감지 센서의 작동 온도를 최적화시킴으로써, 아세틸렌에 대한 반응성을 더욱 향상시킬 수 있어, 건조 공기 뿐만 아니라, 절연유 중에서도 별도의 히터를 장착하지 않고, 아세틸렌에 대해 높은 반응성을 가질 수 있다.

[0082] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0083] [실시예]

[0084] 실시예 1

[0085] Si 재료의 기판 및 SiO₂ 재료의 절연층 상에 약 8 μ m 이격 배치된 Pt 재료의 전극 물질을 증착한 후, 감광성 물질을 도포하여 포토리소그래피법(photolithography) 및 리프트오프법(lift-off)의 조합에 의해 소스-드레인 전극들로 패터닝하였다(가로×세로=약35 μ m×약12 μ m, 두께=약5 μ m). 전극들 사이에 스킴각 증착(Glancing angle deposition; GLAD) 공정을 통해 SnO₂ 나노와이어 어레이를 증착시켰다.

[0086] 이때, SnO₂ 나노와이어 어레이에서 산화물 나노와이어의 길이는 약 100nm이고, 직경은 약 30~40nm이며, 간격은 약 20~30nm인 것으로 확인된다. 이후, SnO₂ 나노와이어 어레이 표면에 스퍼터링 장비를 이용하여 약 10nm 두께의 Pd 촉매를 증착시켜 감지막을 형성함으로써(도 5 참조), 아세틸렌 감지 센서를 최종 제조하였다.

[0087] 실시예 2

[0088] GLAD 공정의 구체적인 조건을 변경함으로써, SnO₂ 나노와이어 어레이에서 산화물 나노와이어의 길이를 약 200nm로 조절한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

[0089] 실시예 3

[0090] GLAD 공정의 구체적인 조건을 변경함으로써, SnO₂ 나노와이어 어레이에서 산화물 나노와이어의 길이를 약 300nm로 조절한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

[0091] 실시예 4

[0092] GLAD 공정의 구체적인 조건을 변경함으로써, SnO₂ 나노와이어 어레이에서 산화물 나노와이어의 길이를 약 500nm로 조절한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

[0093] **실시예 5**

[0094] GLAD 공정의 구체적인 조건을 변경함으로써, SnO₂ 나노와이어 어레이에서 산화물 나노와이어의 길이를 약 1 μ m로 조절한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

[0095] 도 6은 250℃의 챔버 내 건조 공기 중에서 실시예 1~5에서 제조한 아세틸렌 감지 센서에 저농도(10ppm)의 아세틸렌을 감지시킨 후, 최대 반응도(Maximum Response) 및 감지 시간에 따른 반응도(Response) 변화를 보여주는 그래프이다.

[0096] 도 6에 나타난 바와 같이, 실시예 1~5에서 제조한 아세틸렌 감지 센서는 길이가 100nm 내지 1 μ m인 산화물 나노와이어를 적용한 것으로, 저농도(10ppm)의 아세틸렌에 대한 최대 반응도(Maximum Response)가 모두 높은 수준인 것으로 확인된다. 특히, 실시예 3~4에서 제조한 아세틸렌 감지 센서는 길이가 300nm 내지 500nm인 산화물 나노와이어를 적용한 것으로, 저농도(10ppm)의 아세틸렌에 대한 최대 반응도(Maximum Response)가 크게 향상된 것으로 확인된다. 더욱이, 실시예 3에서 제조한 아세틸렌 감지 센서는 길이가 300nm인 산화물 나노와이어를 적용한 것으로, 저농도(10ppm)의 아세틸렌에 대한 최대 반응도(Maximum Response)가 가장 향상된 것으로 확인되는데, 최적화된 산화물 나노와이어의 길이를 도출할 수 있었다.

[0097] 도 7은 50℃ 내지 350℃의 챔버 내 건조 공기 중에서 실시예 2에서 제조한 아세틸렌 감지 센서에 저농도(10ppm)의 아세틸렌을 감지시킨 후, 최대 반응도(Maximum Response) 및 감지 시간에 따른 반응도(Response) 변화를 보여주는 그래프이다.

[0098] 도 7에 나타난 바와 같이, 실시예 2에 따라 제조된 아세틸렌 감지 센서의 경우, 200℃ 내지 300℃가 최적화된 작동 온도에 해당하는 것으로, 이때, 저농도(10ppm)의 아세틸렌에 대한 최대 반응도(Maximum Response)는 약 400% 이상인 것으로 확인된다.

[0099] 도 8은 80℃의 절연유 중에서 실시예 3에서 제조한 아세틸렌 감지 센서에 별도의 히터를 장착하지 않고, 고농도(1000ppm)의 아세틸렌을 감지시킨 다음, 표면 저항의 변화를 보여주는 그래프이다.

[0100] 도 8에 나타난 바와 같이, 80℃의 절연유(동남석유공업, KS 1종2호) 중에서 실시예 3에서 제조한 아세틸렌 감지 센서의 경우, 별도의 히터를 장착하지 않고도, 고농도(1000ppm)의 아세틸렌 감지에 따른 표면 저항의 변화가 오히려 큰 것으로 확인되는데, 고농도(1000ppm)의 아세틸렌에 대해 높은 반응성을 가진다고 볼 수 있다.

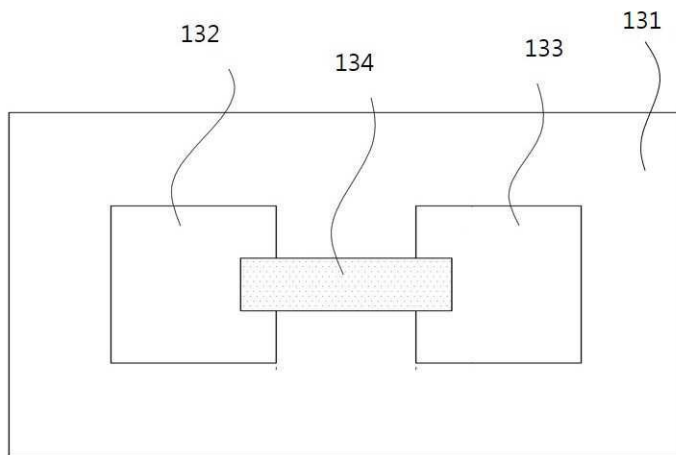
[0101] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

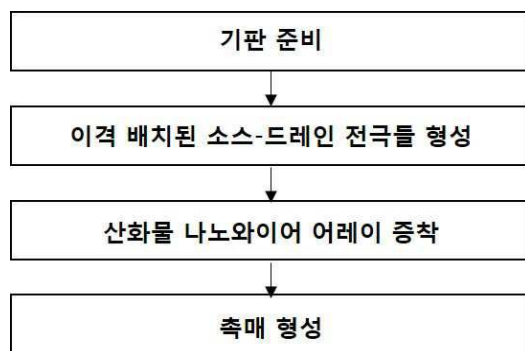
[0102] 110 : 전원부 120 : 구동부
130 : 센싱부 131 : 기판
132 : 소스 전극 133 : 드레인 전극
134 : 감지막 140 : 판단부
150 : 표시부

도면

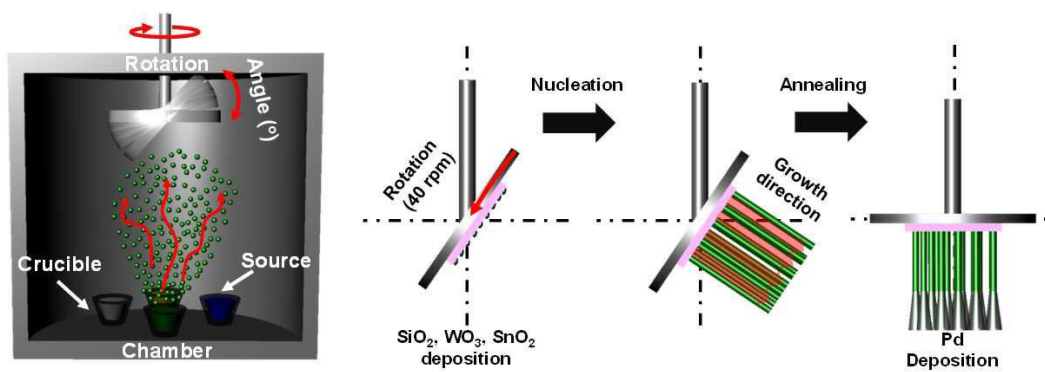
도면1



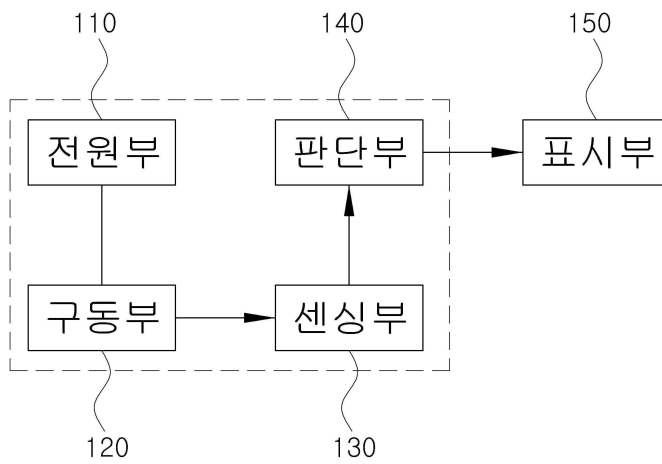
도면2



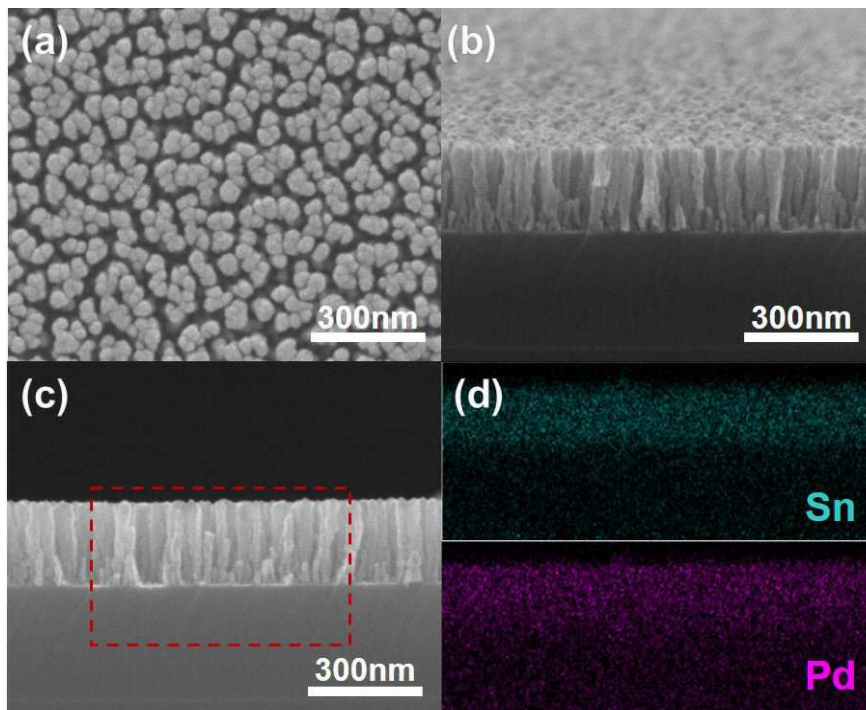
도면3



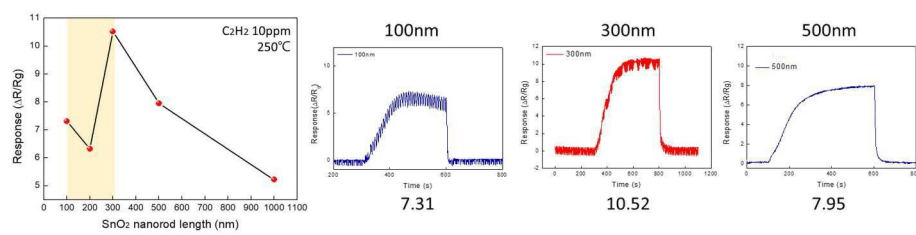
도면4



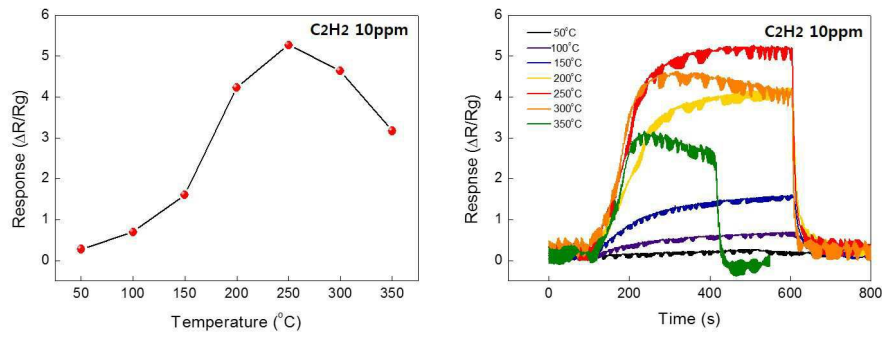
도면5



도면6



도면7



도면8

