(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0074546
(43) 공개일자 2017년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01T 1/24 (2006.01) *C01B 13/14* (2006.01)
B82Y 15/00 (2017.01) *B82Y 40/00* (2017.01)
(52) CPC특허분류
G01T 1/24 (2013.01)
C01B 13/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0183955
(22) 출원일자 2015년12월22일
심사청구일자 2015년12월22일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
김상섭
인천광역시 연수구 송도문화로28번길 28(송도동, 송도글로벌캠퍼스푸르지오) 102동 1201호
김재훈
인천광역시 남구 한나루로477번길 65 (용현동) 401호
(74) 대리인
이원희

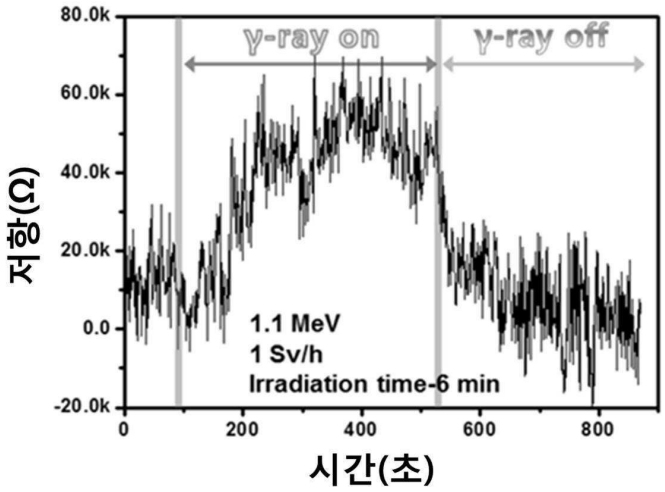
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **코어-쉘(core-shell)구조를 포함하는 금속 산화물 나노로드(nanorod)를 포함하는 감마선 검출 센서**

(57) 요 약

본 발명은 본 발명은 코어-쉘(core-shell)구조를 포함하는 금속 산화물 나노로드(nanorod)를 포함하는 감마선 검출센서, 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 상세하게는 기판; 상기 기판상에 서로 이격된 2 개의 전극층;및 상기 전극층 상에 형성시킨 제1 금속 산화물을 포함하는 로드(rod)형 코어 및 상기 코어 상에 형성된 제2 금속 산화물을 포함하는 로드(rod)형 쉘을 포함하는 코어-쉘 구조를 포함하는 금속 산화물 나노로드(nanorod);를 포함하는 감마선 검출센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 상기 코어-쉘(core-shell)구조를 포함하는 금속 산화물 나노로드를 포함하는 감마선 검출센서는 감마선에 대해 보다 우수한 감응성을 가지는 감마선 검출센서를 제공하며, 또한, 다양한 분야에서 유용하게 이용될 수 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
G01T 1/241 (2013.01)
B82Y 15/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)
C01P 2004/16 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판;

상기 기판상에 서로 이격된 2 개의 전극층;및

상기 전극층 상에 형성시킨 제1 금속 산화물을 포함하는 로드(rod)형 코어 및 상기 코어 상에 형성된 제2 금속 산화물을 포함하는 로드(rod)형 쉘을 포함하는 코어-쉘(core-shell)구조를 포함하는 금속 산화물 나노로드(nanorod)를 포함하는 감마선 검출센서.

청구항 2

제1항에 있어서

상기 제1 금속 산화물 및 제2 금속 산화물은,

1) n형 산화물 반도체 및 p형 산화물 반도체;

2) p형 산화물 반도체 및 n형 산화물 반도체;

3) n형 산화물 반도체 및 n형 산화물 반도체이되, 서로의 일함수가 상이한 형태; 및

4) p형 산화물 반도체 및 p형 산화물 반도체이되, 서로의 가전자대(valence band)의 위치가 상이한 형태인 것;을 포함하는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 감마선 검출센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 쉘은 그 표면에 금속입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 감마선 검출센서.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 금속입자의 직경은 10 내지 30 nm인 것을 특징으로 하는 감마선 검출센서.

청구항 5

기판;

상기 기판상에 서로 이격된 2 개의 전극층;및

상기 전극층 상에 형성시킨 제1 금속 산화물 나노로드(nanorod) 및 상기 나노로드(nanorod) 표면에 불연속적으로 부착된 제2 금속 산화물 나노섬(nano islands);을 포함하는 감마선 검출센서.

청구항 6

제5항에 있어서

상기 제1 금속 산화물 및 제2 금속 산화물은,

1) n형 산화물 반도체 및 p형 산화물 반도체;

2) p형 산화물 반도체 및 n형 산화물 반도체;

3) n형 산화물 반도체 및 n형 산화물 반도체이되, 서로의 일함수가 상이한 형태; 및

4) p형 산화물 반도체 및 p형 산화물 반도체이되, 서로의 가전자대(valence band)의 위치가 상이한 형태인 것;

을 포함하는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 감마선 검출센서.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 나노로드(nanorod)의 전체 표면적에 대해 상기 나노섬(nano islands)이 부착된 면적의 합(나노섬이 부착된 면적의 합/나노로드(nanorod)의 전체 표면적)은, 0.2 내지 0.5인 것을 특징으로 하는 감마선 검출센서.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 나노섬(nano islands)의 직경은 10 내지 30 ㎚인 것을 특징으로 하는 감마선 검출센서.

청구항 9

기판을 준비하는 단계(단계 1);

상기 기판상에 서로 이격된 2 개의 전극층을 형성하는 단계(단계 2);및

상기 전극층 상에 제1 금속 산화물을 포함하는 로드형 코어를 형성하고, 상기 코어 상에 제2 금속 산화물을 포함하는 로드형 쉘을 형성하여, 코어-쉘 구조의 금속 산화물 나노로드를 포함하는 센싱부를 형성하는 단계(단계 3);를 포함하는 감마선 검출센서의 제조방법.

청구항 10

기판을 준비하는 단계(단계 1);

상기 기판상에 서로 이격된 2 개의 전극층을 형성하는 단계(단계 2);및

상기 전극층 상에 제1 금속 산화물을 포함하는 나노로드를 형성하고, 상기 나노로드 상에 제2 금속 산화물 나노섬(nano islands)을 형성하여, 나노로드 및 나노섬을 포함하는 센싱부를 형성하는 단계(단계 3);를 포함하는 감마선 검출센서 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 코어-쉘(core-shell)구조를 포함하는 금속 산화물 나노로드(nanorod)를 포함하는 감마선 검출센서, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 감마선은 파장이 매우 짧은 전자기파로 10 pm(10^{-9}m)보다 작은 파장을 갖는 자연방사선 중의 하나이다. 전자기파는 에너지가 클수록 파장이 짧아지기 때문에 원자핵의 붕괴 시 높은 에너지를 갖는 감마선이 방출되게 된다. 감마선은 그 자체로는 이온화 능력을 가지고 있지 않지만, 에너지가 매우 크기 때문에 물질의 원자나 분자를 건드려서 에너지를 주어 이온화를 일으켜, 이로부터 광전효과나 컴프턴 효과(Compton effect)와 같은 현상으로 나타내기도 한다. 한편, 감마선은 인체에 닿을 시 화상과 암, 유전자 변형 등을 유발하는 높은 위험성을 가진 반면, 감마선은 투과력이 매우 강력해서 감마선을 차단하기 위해서는 콘크리트나 철, 납처럼 밀도가 높은 물질을 통해서 또는 납을 사용하더라도 10cm 정도의 두께 이상이 필요하다. 하지만, 이러한 고 위험성에도 불구하고, 감마선은 높은 에너지와 투과력을 이용하여 보건 의료 제품에서 무균 제품을 생산하기 위해 사용되는 등 의학 및 공업 분야 등 다양한 분야에서 살균 및 성질 개선 등을 목적으로 널리 활용되고 있다. 이렇게 감마선에 대한 이용 분야의 증가에 따라 감마선 노출에 대한 위험이 증가하고 있어, 감마선 탐지를 위한 기술이 절실히 요구되고 있다.

[0005] 감마선을 탐지하기 위한 검출 센서는 정확한 농도를 측정하여 이용하기 위해 사용됨은 물론, 앞서 설명한 위험성을 방지하기 위해 감마선 누출을 검출하기 위한 용도로 사용될 수 있어 특히 일반인에 대한 감마선 노출위험성의 증대로 모바일 기기와의 결합 등 휴대가 가능한 초소형, 저전력의 방사선 센서가 개발될 경우 원자력 안전과 환경분야 고부가 가치 산업에 큰 기여가 될 수 있다.

[0007] 현재 알려져 있는 감마선을 검출하기 위한 방법은 측정 원리에 따라 크게 기체형 검출기(전리함, 비례계수관, Geiger-Mueller (GM) 검출기), 섬광체형 검출기 및 반도체형 검출기로 구분할 수 있다, 이러한 감마선 검출기는 구성 물질, 형태, 크기 등에 따라 그 적용 범위가 상이하기 때문에 측정 대상이 되는 감마선의 강도, 사용 목적 등을 고려하여 설계될 수 있다.

[0008] 그 중 기체형 검출기에 해당하는 가이거-뮐러(GM) 검출기의 경우, 감마선이 기체를 지날 때 기체를 이온화시키는 것을 이용하여 검출하는 원리를 가지고 있다.즉, 계측관 내의 헬륨, 네온, 아르곤과 같은 불활성 기체에 감마선 조사시, 방사능 에너지에 의해 불활성 기체가 이온화되고, 불활성 기체가 이온화되면서 계측관 내 전류가 흐르게 된다. 이러한 불활성 기체의 이온화에 의한 전류는 극미량이지만 타운센드 방전 등을 이용하여 증폭하여 측정이 용이하게 할 수 있어, 이를 통해 감마선을 검출해내는 원리를 갖고 있다.

[0009] 한편, 섬광체형 검출기인 경우, 방사선이 형광 물질에 충돌하여 내는 형광을 관측하여 검출하는 원리를 가지고 있다. 상기 섬광체형 검출기는 섬광물질과 광전자 증배관으로 구성되어, 섬광물질이 방사선의 에너지를 흡수하였을 때 원자가 전자대에 있던 전자가 전도대로 여기 되었다가 다시 천이하면서 가시광선으로 변환하여 방출하고, 이때 방출되는 가시광선 방출량은 방사선 장의 세기에 비례하며, 증배관에서 변환된 빛을 증배시켜, 감마선을 검출해 내는 원리를 갖고 있다.

[0010] 이러한 가이거-뮐러 검출기와 섬광 검출기의 경우, 방사선이 가지고 있는 에너지 및 개수 등을 측정하여 감마선을 검출해 내는 원리를 갖고 있고, 정밀도가 높은 장점이 있는 반면, 소형으로의 제작이 쉽지 않아, 휴대가 불가능하고 모바일 기기와의 결합 혹은 탑재가 어렵다는 단점을 가지고 있다.

[0012] 한편, 고순도 Ge 검출기, CdTe 검출기, CdZnTe 검출기 등의 반도체 검출기의 경우, 방사선 정보를 보다 정확하게 감지할 수 있고, 그로 인해 실온에서 동작이 가능하며, 분해능과 효율이 우수한 검출기 개발을 위해 여러 반도체 재료의 연구가 활발히 진행되고 있으나 결정 성장의 한계, 소형화, 비용 등의 문제와 상용화율이 낮은 문제점을 가지고 있다.

[0014] 이러한 종래의 감마선 검출기들이 갖고 있는 소형화 제작의 어려움 등의 문제를 해결하기 위하여, 소형의 감마선 검출기 제작을 위한 연구가 진행되고 있다. 이에 대한민국 공개특허 제20-2013-0004670호에서는 휴대용 방사선측정기를 제안하고 있으며, 상세하게는 방사선원으로부터 방출되는 방사선(α선, β선, γ선)을 검출하기 위한 휴대용 방사선측정기로써, 고입자 에너지인 방사선을 검출하는 섬광체를 이용하여 사용자가 이동하면서 간편하게 현장에서 손쉽게 조작하여 사용할 수 있으며, 소형화 및 경제성이 우수한 휴대용 방사선측정기에 관한 것

으로서, 섬광형 검출기를 보다 단순화 소형화시킨 휴대용 방사선측정기를 제시한 바 있다.

[0015] 또한, 대한민국 공개특허 제10-1198953호에서는 중성자 및 감마선을 계측함에 있어 단일센서를 사용함으로써 검출기를 소형화하였고, 검출기의 신호증폭과 노이즈를 제거하기 위한 고감도 증폭회로를 사용하여 방사선 계측에 대한 신호 대 잡음비를 향상시킨 감마선 측정장치를 제안한 바 있다.

[0017] 한편, 감마선 검출센서의 소형화 제작을 위한 방법으로, 산화물 반도체 나노구조체를 이용하여 감마선 검출 센서를 제작할 수 있다. 금속 산화물 나노선은 감마선 조사에 의해 전자-공공쌍의 형성 및 나노선과 전극의 쇼트키 결합의 장벽에너지 변화각 나타나며, 이를 통해 감마선을 검출해낼 수 있다. 또한, 상기 산화물 나노선이 특정 촉매층에서만 성장하는 특성을 이용하여 촉매 물질을 전극 상단에 형성하여 초정밀 전극 구조를 지닌 플랫폼을 제조할 수 있으며, 이를 통해 초소형/초경량/초저전력 방사선 검출 센서 플랫폼을 형성할 수 있다. 이에 따라, 종래의 가이거-뮐러 검출기와 섬광검출기의 경우에 비하여 간단한 리소그라피 공정을 적용하여 초소형의 감마선 센서를 제작할 수 있는 장점을 가지고 있어 모바일 기기와의 결합 등을 위한 검출기로서 사용이 가능하다.

[0019] 이에 본 발명자들은 종래의 감마선 센서가 갖는 문제를 해결하고 초소형, 저전력 및 감도가 높은 감마선 검출센서를 제작하기 위하여, 코어-쉘 형태의 금속 산화물 나노로드를 포함하는 감마선 검출센서를 제작하여, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0021] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제20-2013-0004670호

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-1198953호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0022] 본 발명의 목적은, 코어-쉘(core-shell)구조를 포함하는 금속 산화물 나노로드(nanorod)를 포함하는 감마선 검출센서를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0024] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

[0025] 기판;

[0026] 상기 기판상에 서로 이격된 2 개의 전극층;및

[0027] 상기 전극층 상에 형성시킨 제1 금속 산화물을 포함하는 로드(rod)형 코어 및 상기 코어 상에 형성된 제2 금속 산화물을 포함하는 로드(rod)형 쉘을 포함하는 코어-쉘 구조를 포함하는 금속 산화물 나노로드(nanorod);를 포함하는 감마선 검출센서를 제공하며,

[0029] 또한 본 발명은,

[0030] 기판;

[0031] 상기 기판상에 서로 이격된 2 개의 전극층;및

[0032] 상기 전극층 상에 형성시킨 제1 금속 산화물 나노로드(nanorod) 및 상기 나노로드(nanorod) 표면에 불연속적으로 부착된 제2 금속 산화물 나노섬(nano islands);을 포함하는 감마선 검출센서를 제공한다.

[0034] 나아가 본 발명은,

[0035] 기판을 준비하는 단계(단계 1);

[0036] 상기 기판상에 서로 이격된 2 개의 전극층을 형성하는 단계(단계 2);및

[0037] 상기 전극층 상에 제1 금속 산화물을 포함하는 로드형 코어를 형성하고, 상기 코어 상에 제2 금속 산화물을 포함하는 로드형 쉘을 형성하여, 코어-쉘 구조의 금속 산화물 나노로드(nanorod)를 포함하는 센싱부를 형성하는 단계(단계 3);를 포함하는 감마선 검출센서의 제조방법을 제공하며,

[0039] 더 나아가 본 발명은,

[0040] 기판을 준비하는 단계(단계 1);

[0041] 상기 기판상에 서로 이격된 2 개의 전극층을 형성하는 단계(단계 2);및

[0042] 상기 전극층 상에 제1 금속 산화물을 포함하는 나노로드를 형성하고, 상기 로드 상에 제2 금속 산화물 나노섬(nano islands)을 형성하여, 나노로드 및 나노섬을 포함하는 센싱부를 형성하는 단계(단계 3);를 포함하는 감마선 검출센서의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0044] 본 발명에 따른 센서는 코어-쉘(core-shell)구조를 포함하는 금속 산화물 나노로드(nanorod)를 포함하는 감마선 검출센서로서, 감마선에 대해 보다 우수한 감응성을 가지는 감마선 검출센서를 제공하며, 다양한 분야에서 유용하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0046] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 코어-쉘 구조를 포함하는 금속 산화물 나노로드를 포함하는 감마선 검출센서를 제조하는 공정도이고,

도 2는 도 1의 금속 촉매층 상부에 형성된 금속 산화물 나노로드를 포함하는 센싱부를 확대하여 나타낸 모식도이고,

도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 코어-쉘(core-shell) 구조를 포함하는 금속산화물 나노로드(nanorod)의 감마선 조사에 따른 저항값 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 이하, 본 발명에 따른 코어-쉘(core-shell)구조를 포함하는 금속 산화물 나노로드(nanorod)를 포함하는 감마선 검출센서를 상세히 설명한다.

[0049] 본 발명은,

[0050] 기판;

[0051] 상기 기판상에 서로 이격된 2 개의 전극층;및

[0052] 상기 전극층 상에 형성시킨 제1 금속 산화물을 포함하는 로드(rod)형 코어 및 상기 코어 상에 형성된 제2 금속 산화물을 포함하는 로드(rod)형 쉘을 포함하는 코어-쉘(core-shell)구조를 포함하는 금속 산화물 나노로드(nanorod)를 포함하는 감마선 검출센서를 제공한다.

[0054] 이때, 상기 코어-쉘 구조를 포함하는 금속 산화물 나노로드(nanorod)는 제1 금속 산화물을 포함하는 코어, 및 상기 코어 상에 형성된 제2 금속 산화물을 포함하는 쉘을 포함하는 코어-쉘 구조를 포함하는 감마선 검출센서로, 상기 제1 금속 산화물 및 제2 금속 산화물은,

[0055] 1) n형 산화물 반도체 및 p형 산화물 반도체;

[0056] 2) p형 산화물 반도체 및 n형 산화물 반도체;

[0057] 3) n형 산화물 반도체 및 n형 산화물 반도체이되, 서로의 일함수가 상이한 형태; 및

[0058] 4) p형 산화물 반도체 및 p형 산화물 반도체이되, 서로의 가전자대(valence band)의 위치가 상이한 형태인 것;

을 포함하는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 포함할 수 있다.

[0060] 이때, 상기 n형 산화물 반도체로는 ZnO, SnO_2, In_2O_3, WO_3, Fe_2O_3, TiO_2 등을 이용할 수 있다. 그러나, 상기 n형 산화물 반도체가 이에 제한되는 것은 아니며, 감마선 검출물질로 사용될 수 있는 산화물 반도체를 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0061] 또한, 상기 p형 산화물 반도체로는 Co_3O_4, CoO, NiO, Ni_2O_3, MnO_2, Mn_3O_4, CuO, Cr_2O_3, Bi_2O_3 등을 이용할 수 있다. 그러나, 상기 p형 산화물 반도체가 이에 제한되는 것은 아니며, 감마선 검출센서로 적용될 수 있는 산화물 반도체를 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0063] 또한, 본 발명에 따른 상기 감마선 검출센서에 있어서, 상기 제1 금속 산화물 및 상기 제2 금속 산화물은 서로 상이한 금속의 산화물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0064] 예를 들어, 상기 코어에 포함되는 상기 제1 금속 산화물 및 상기 쉘에 포함되는 상기 제2 금속 산화물로서 서로 상이한 금속의 산화물을 이용함으로써, 상기 코어-쉘 나노 구조체의 상기 코어와 상기 쉘의 계면에 헤테로 접합(heterojunction)이 형성되도록 할 수 있고, 상기 헤테로 접합은 본 발명의 코어-쉘 나노 구조체를 포함하는 센서의 감응성향상에 기여할 수 있으며, 상기 제1 금속 산화물 및 상기 제2 금속 산화물은 서로 상이한 에너지 밴드 구조(energy band structure)를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0065]

[0066] 예를 들어, p-n 타입의 코어-쉘 구조로, CuO-ZnO, CuO-SnO_2, CuO-TiO_2, NiO-ZnO, NiO-SnO_2, NiO-TiO_2. Co_3O_4-ZnO, Co_3O_4-SnO_2, 또는 Co_3O_4-TiO_2 코어-쉘 나노 구조체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 p-n 타입 코어-쉘 나노 구조체를 센서의 센싱부에 포함시킬 경우, 단일 물질로 구성된 나노 구조체를 센서의 센싱부에 포함시키는 경우에 비해 높은 감응성을 나타내도록 할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0067] 또한, n-n 타입의 코어-쉘 구조로, Fe_2O_3-ZnO, In_2O_3-ZnO, SnO_2-ZnO, TiO_2-ZnO, ZnO-TiO_2, 또는 TiO_2-SnO_2 코어-쉘 나노 구조체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 n-n 타입 코어-쉘 나노 구조체를 센서의 센싱부에 포함시킬 경우, 단일 물질로 구성된 나노 구조체를 센서의 센싱부에 포함시키는 경우에 비해 높은 감응성을 나타내도록 할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0069] 또한, 본 발명에 따른 상기 코어-쉘 구조를 포함하는 감마선 검출센서에 있어서, 상기 쉘은 그 표면에 금속입자를 포함할 수도 있다.

[0070] 상기 금속입자가 형성된 쉘을 포함하는 감마선 검출센서의 경우, 상기 쉘 영역(제2 금속 산화물층)의 표면에 배치된 금속입자로 인하여 쉘 영역의 두께가 두꺼워지더라도 나노로드에서 발생하는 저항이 증가하게 된다. 따라서, 이와 같은 금속입자가 형성된 쉘을 포함하는 감마선 검출센서는 감마선에 대한 감응도를 보다 증가시킬 수도 있다.

[0071] 이때 상기 금속입자는 팔라듐(Pd) 또는 백금(Pt) 금속입자 일 수 있으나, 이에 제한된 것은 아니며, 상기와 같이, 감마선 검출 성능을 향상시키는 역할을 하는 금속입자인 경우, 이에 적합한 다른 금속입자를 적용시킬 수도

있다.

[0073] 한편, 상기 금속입자의 직경은 10 내지 30 nm인 것이 바람직하다. 상기 금속입자의 크기가 상기 범위를 벗어나는 경우, 금속입자 간의 접촉이 발생하여 센서 물질의 저항 변화에 기여하게 되어 감응특성을 하락시키는 문제점이 발생할 수도 있다.

[0075] 또한 본 발명은

[0076] 기판;

[0077] 상기 기판상에 서로 이격된 2 개의 전극층;및

[0078] 상기 전극층 상에 형성시킨 제1 금속 산화물 나노로드(nanorod) 및 상기 나노로드(nanorod) 표면에 불연속적으로 부착된 제2 금속 산화물 나노섬(nano islands);을 포함하는 감마선 검출센서를 제공한다.

[0080] 상기 감마선 검출센서는 감마선 검출 물질로서 표면으로 불연속적인 나노섬(nano islands)을 형성시킨 금속 산화물 나노로드(nanorod)를 이용하여. 고감응, 짧은 반응시간, 회복시간 등의 우수한 센서 특성을 나타낼 수도 있다. 즉, 원천적으로 우수한 감응특성 지니고 있는 금속 산화물 나노로드 표면에 금속 산화물 나노섬을 불연속적으로 형성시킴에 따라 극미량의 감마선을 검출할 수 있다.

[0082] 이때, 상기 제1 금속 산화물 및 제2 금속 산화물은,

[0083] 1) n형 산화물 반도체 및 p형 산화물 반도체;

[0084] 2) p형 산화물 반도체 및 n형 산화물 반도체;

[0085] 3) n형 산화물 반도체 및 n형 산화물 반도체이되, 서로의 일함수가 상이한 형태; 및

[0086] 4) p형 산화물 반도체 및 p형 산화물 반도체이되, 서로의 가전자대(valence band)의 위치가 상이한 형태인 것;을 포함하는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 포함할 수 있다.

[0088] 예를 들어, 상기 나노로드 및 나노섬은, 제1 금속 산화물로써 n형 산화물 반도체인 SnO_2를, 제2 금속 산화물로써 p형 산화물 반도체인 Cr_2O_3를 조합하여 사용할 수 있으나, 상기 산화물 반도체의 조합이 이에 제한된 것은 아니다.

[0090] 또한, 상기 나노로드의 전체 표면적에 대한 나노섬이 부착된 면적의 합(나노섬이 부착된 면적의 합/나노로드의 전체 표면적)은 0.2 내지 0.5인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 상기 비율이 0.4 내지 0.5일 수 있다. 만약, 상기 면적의 비율이 상기 범위를 만족하지 못하는 경우에는 감마선 검출능이 저하될 수 있다.

[0092] 또한, 상기 나노섬의 직경은 10 내지 30 nm인 것이 바람직하다.

[0093] 만약, 상기 나노섬의 직경이 상기 범위 미만인 경우에는 나노로드 전도채널 모듈레이션 효과의 극대화를 기대할 수 없는 문제가 있고, 나노섬의 직경이 상기 범위를 초과하는 경우에는 나노섬과 나노섬간의 접촉이 발생, 센서 소자의 저항 손실로 작용하게 되어 감마선 검출에 취약한 문제가 있을 수도 있다.

[0095] 한편, 본 발명은

[0096] 기판을 준비하는 단계(단계 1);

[0097] 상기 기판상에 서로 이격된 2 개의 전극층을 형성하는 단계(단계 2);및

[0098] 상기 전극층 상에 제1 금속 산화물을 포함하는 로드형 코어를 형성하고, 상기 코어 상에 제2 금속 산화물을 포함하는 로드형 쉘을 형성하여, 코어-쉘 구조의 금속 산화물 나노로드(rod)를 포함하는 센싱부를 형성하는 단계(단계 3);를 포함하는 감마선 검출센서의 제조방법을 제공한다.

[0100] 이하, 본 발명에 따른 감마선 검출센서의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0102] 본 발명에 따른 센서의 감마선 검출센서의 제조방법에 있어서, 단계 1은 기판을 준비하는 단계이다. 이때, 상기 기판은 기판 상부에 배치된 전극을 지지하고 절연하는 역할을 할 수 있다. 상기 기판은 특별히 제한되지 않으며, 실리콘웨이퍼, 석영 기판, 산화물 기판 등일 수 있으며, 상기 기판상에는 전극이 배치될 수 있다.

[0104] 본 발명에 따른 센서의 감마선 검출센서의 제조방법에 있어서, 단계 2는 기판상에 서로 이격된 2 개의 전극층을 형성하는 단계이다.

[0105] 상기 전극은 전원부로부터 공급되는 전류가 흐르는 통로를 형성하며, 상기 전극 상에 배치된 나노로드에 전류를 공급하는 역할을 할 수 있다. 또한, 상기 나노로드를 형성하고 지지하는 역할을 할 수 있다. 상기 전극의 재료는 전자 기기 분야에서 일반적으로 사용되는 도전성 물질일 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 상기 전극은 Au-Pt-Ti가 순차적으로 적층된 형상을 가질 수도 있다. 상기 전극의 제조 방법 역시 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 포토리소그래피 공정(photolithography process)에 의해 형성될 수 있다.

[0107] 한편, 상기 기판 및 전극 사이에는 절연층이 배치될 수도 있다. 상기 절연층은 전극을 지지하고 절연하는 역할을 할 수 있다. 또한, 상기 전극에 전류를 공급하는 전원부를 포함할 수 있다. 상기 전원부를 통해 공급된 전류는 전극 및 나노로드를 거쳐 흐를 수 있다. 상기 전류의 흐름에 따라 발생하는 저항 및 그 변화를 측정함으로써 감마선을 검출할 수 있다. 본 발명에서 상기 전원부의 형상 및 원리 등은 특별히 한정되지 않는다.

[0109] 한편, 상기 전극 상에는 나노로드가 배치되며, 상기 나노로드는 상기 전극으로부터 뻗어 나오도록 형성될 수 있다. 다만, 나노로드의 형상 및 배치는 특별히 제한되지 않는다.

[0111] 본 발명에 따른 센서의 감마선 검출센서의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 전극층 상에 형성시킨 제1 금속 산화물을 포함하는 로드형 코어, 및 상기 코어 상에 형성된 제2 금속 산화물을 포함하는 로드형 쉘을 포함하는 코어-쉘 구조를 포함하는 금속 산화물 나노로드(nanorod)를 포함하는 센싱부를 형성하는 단계이다.

[0113] 상기 단계 3에 있어서 제1 금속 산화물을 포함하는 코어 부분을 형성시키는 경우, 상기 코어는 기상-액상-고상법(VLS)을 적용하여 형성되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한 된 것은 아니다.

[0115] 또한, 상기 단계 3에 있어서 상기 코어 상에 형성된 제2 금속 산화물을 포함하는 로드형 쉘을 형성시키는 경우, 상기 쉘은 원자층 증착법을 이용하여 형성되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또는, 상기 원자층 증착법 이외에도, 예를 들어, 상기 쉘은 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition; CVD), 레이저 어블레이션(Laser Ablation), 또는 템플릿(template)을 이용하는 방법으로 상기 코어의 외부에 상기 쉘을 형성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0116] 상기 원자층 증착법을 이용하여 상기 쉘을 형성하는 경우, 중요한 두 가지 변수로 작용하는 것은 반응기 내부의 온도와 압력인데, 상기 반응기 내부의 온도와 압력은 상기 원자층 증착법을 적용하는 물질의 증기압에 따라 달라지는 값일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, ZnO 쉘 층을 형성하기 위하여 출발 물질로서

디에틸아연[$Zn(C_2H_5)_2$, DEZn] 및 H_2O를 이용하는 경우, 상기 반응기 내부의 온도는 약 150 ℃정도가 되도록 하고 상기 반응기 내부의 압력은 약 0.3 Torr 정도가 되도록 하여 상기 원자층 증착법을 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것을 아니다.

[0117] 상기 쉘을 형성하기 위한 상기 원자층 증착법은 복수회 반복 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, ZnO 쉘 층을 형성하기 위하여 출발 물질로서 DEZn 및 H_2O를 이용하는 경우, DEZn을 공급하는 것, 질소 등 불활성 기체를 이용하여 환기하는 것, 및 H_2O를 공급하는 것이 상기 원자층 증착법의 1 회에 해당할 수 있으며, 이와 같은 공정을 복수 회 반복 수행함으로써 수행 횟수에 선형적으로 비례하여 증가된 두께의 쉘을 형성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0119] 한편, 상기 단계 3에 있어서, 제2 금속 산화물을 포함하는 쉘 표면에 금속입자를 포함할 수도 있다. 상기 금속입자는 상기 금속을 포함하는 전구체 용액으로부터 금속 나노입자를 환원시켜 쉘 표면에 형성시킬 수 있다. 이때, 상기 금속입자는 팔라듐 또는 백금 금속입자 일 수 있으나, 이에 제한된 것은 아니며, 나노로드에서 발생하는 저항을 증가시켜, 감마선 검출 성능을 향상시키는 역할을 하는 금속입자인 경우, 적절하게 적용시킬 수 있다.

[0120] 이때, 상기 팔라듐 전구체로는 아세트산 팔라듐, 아세틸 아세토네이트 팔라듐, 브롬화 팔라듐, 디클로로비스 팔라듐, 트리페닐포스핀 팔라듐, 염화팔라듐, 질산 팔라듐, 황산 팔라듐 및 시안화 팔라듐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 백금 전구체는 헥사클로로백금산, 디클로로백금, 에틸렌디아민 백금, 디클로로비스 백금, 트리페닐포스핀 백금, 백금 아세틸 아세토네이트, 브롬화 백금, 염화 백금, 산화 백금, 질산 백금 및 시안화 백금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0122] 또한, 본 발명은,

[0123] 기판을 준비하는 단계(단계 1);

[0124] 상기 기판상에 서로 이격된 2 개의 전극층을 형성하는 단계(단계 2);및

[0125] 상기 전극층 상에 제1 금속 산화물을 포함하는 나노로드를 형성하고, 상기 로드 상에 제2 금속 산화물 나노섬(nano islands)을 형성하여, 나노로드 및 나노섬을 포함하는 센싱부를 형성하는 단계(단계 3);를 포함하는 감마선 검출센서 제조방법을 제공한다.

[0127] 이때, 단계 1 및 단계 2는 전술한 바와 동일하기 때문에 이에 대한 설명은 생략한다.

[0129] 한편, 상기 단계 3에 있어서 제1 금속 산화물을 포함하는 나노로드를 형성시키는 경우, 상기 나노로드는 기상-액상-고상법(VLS)을 적용하여 형성되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한된 것은 아니다.

[0130] 또한, 상기 단계 3에 있어서, 나노섬 구조의 형성은 산화물 반도체 입자를 열 증착법, 스퍼터링, 용액법, 방사선 분해(Radiolysis) 등의 공정을 통해 나노로드 표면에 불연속적으로 형성시킴으로써 수행될 수 있다. 그러나, 상기 나노섬 구조의 형성이 이에 제한되는 것은 아니며, 나노로드 표면에 나노섬을 불연속적으로 형성시킬 수 있는 공정을 적절히 선택하여 상기 단계 3의 나노섬 구조를 형성시킬 수 있다.

[0132] 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0134] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0136] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0138] <실시예 1> 감마선 검출센서의 제조 1

[0139] SnO_2-ZnO 코어-쉘 나노로드는, 도 1에 도시한 바와 같은 공정에 의하여 제조하였으며, 이를 통해 감마선 검출센서를 제조하였다.

[0140] 먼저, 두께가 300 nm인 SiO_2가 표면에 형성된 Si 기판을 준비하였다. 이후 스퍼터링으로 공정을 통해 이격된 2개의 전극을 형성하였다. 상세하게는, 기판과 전극의 접합을 위해 상기 기판상에 두께 50 nm인 Ti층을 증착한 후, 상기 Ti층 상부에 두께 200 nm인 Pt을 증착하여 전극층을 형성하였으며, 이후 동일한 방법으로 상기 Pt층 상부에 두께 3 nm인 Au층을 증착하여 금속 산화물 나노로드가 성장할 촉매층을 형성하였다. 상기 기판상에 형성된 Au-Pt-Ti층은 포토리소그래피 공정(photolithography process)을 사용하여 인터디지테이티드 전극(interdigitated electrodes, 이하 IDEs)형태, 즉, 두 개의 빗 구조가 서로 마주하여 있는 형태를 하도록 형성하였다.

[0141] 이후, 기상-액상-고상법(VLS)을 통해 SnO_2 코어 구조를 상기 Au 상에 선택적으로 성장시켰다.

[0142] 아울러, 상기 SnO_2 코어 표면에 ZnO 쉘 구조를 형성하기 위하여, 수평 벽 반응기(horizontal wall reactor)를 구비한 ALD 시스템을 이용하였다. 이때, 전구체로는 디에틸아연[Zn(C2H5)2, DEZn] 및 H_2O의 2개의 전구체를 사용하였다. 상기 두 전구체 간에 격렬한 예비-반응이 일어나는 것을 방지하기 위하여, DEZn과 H_2O는 성장 반응기 내부로 분리 도입되었으며, 상기 반응기의 온도 및 압력 조건은 각각 200 ℃, 0.3 Torr였다. DEZn은 0℃의 버블러에서 보관되었고, H_2O는 10 ℃의 버블러에서 보관되었다. ALD 펄스 길이는 DEZn 첨가량(dosing)에 대하여 0.3초, N_2 퍼징에 대하여 10 초, H_2O 첨가량에 대하여 0.5 초, 및 N_2 퍼징에 대하여 10 초로 설정하였으며, 이 과정을 모두 수행한 것이 ALD 사이클 1회에 해당하였다. ALD 사이클 수는 각각 0, 20, 35, 65, 130, 200, 300, 530회 사이로 조절되었고, 이를 통해 ZnO 쉘 층의 두께를 3.5 nm 내지 90 nm로 조절하여, SnO_2 로드(rod)형 코어 상에 ZnO 로드(rod)형 쉘을 형성하여, SnO_2 로드(rod)형 코어 및 ZnO 로드(rod)형 쉘로 이루어진 코어-쉘 구조를 갖는 금속 산화물 나노로드(nanorod)를 포함하는 감마선 검출센서를 제조하였다.

[0144] <실시예 2> 감마선 검출센서의 제조 2

[0145] ALD를 통하여 상기 쉘 물질을 ZnO 대신 TiO_2로 증착한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, SnO_2 로드(rod)형 코어 및 TiO_2 로드(rod)형 쉘로 이루어진 코어-쉘 구조를 갖는 금속 산화물 나노로드(nanorod)를 포함하는 감마선 검출센서를 제조하였다.

[0147] <실시예 3> 감마선 검출센서의 제조 3

[0148] 기상-액상-고상법(VLS)을 적용하여 상기 코어 물질을 SnO_2 대신 TiO_2를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, TiO_2 로드(rod)형 코어 및 ZnO 로드(rod)형 쉘로 이루어진 코어-쉘 구조를 갖는 금속 산화물 나노로드(nanorod)를 포함하는 감마선 검출센서를 제조하였다.

[0150] <실시예 4> 감마선 검출센서의 제조 4

[0151] 상기 실시예 1과 동일하게 수행한 후, ZnO 쉘 표면에 팔라듐(Pd) 금속입자를 형성시키기 위하여, 0.051 mM의 염

화 팔라듐($PdCl_2$, Kojima Chemicals Co.)을 50 부피 %의 아세톤과 50 부피 %의 2-프로판올의 혼합용매에 녹이고 이를 상온에서 24 시간 동안 교반하여 팔라듐 전구체 용액을 제조하였다. 이후 앞서 형성한 SnO_2 로드(rod)형 코어 및 ZnO 로드(rod)형 쉘를 포함하는 나노로드가 형성된 기판(110)을 상기 전구체 용액에 침지하고 방사선을 조사한다. 상기 방사선은 ^{60}Co(동위원소)를 소스로 할 수 있고, 10kGy/h의 선량률로 2시간 동안 조사할 수 있다. 이 때 총선량률은 20 kGy일 수있다. 다음으로, 상기 기판(110)을 500℃에서 1시간 동안 열처리하여 나노로드 표면에 부착된 용매를 건조 시켜, SnO_2 로드(rod)형 코어 및 표면에 팔라듐(Pd) 금속입자가 부착된 ZnO 로드(rod)형 쉘로 이루어진 코어-쉘 구조를 갖는 금속 산화물 나노로드(nanorod)를 포함하는 감마선 검출센서를 제조하였다.

[0153] <실시예 5> 감마선 검출센서의 제조 5

[0154] 먼저, 두께가 300 nm인 SiO_2가 표면에 형성된 Si 기판을 준비하였다. 이후 스퍼터링으로 공정을 통해 이격된 2개의 전극을 형성하였다. 상세하게는, 기판과 전극의 접합을 위해 상기 기판상에 두께 100 nm인 Ti층을 증착한 후, 상기 Ti층 상부에 두께 100 nm인 Pt을 증착하여 전극층을 형성하였으며, 이후 동일한 방법으로 상기 Pt층 상부에 두께 3 nm인 Au층을 증착하여 금속 산화물 나노로드가 성장할 촉매층을 형성하였다. 상기 기판상에 형성된 Au-Pt-Ti층은 포토리소그래피 공정(photolithography process)을 사용하여 인터디지테이티드 전극(interdigitated electrodes, 이하 IDEs)형태, 즉, 두 개의 빗 구조가 서로 마주하여 있는 형태를 하도록 형성하였다.

[0155] 이후, 기상-액상-고상법(VLS)을 통해 SnO_2 나노로드를 선택적으로 상기 Au 상에 성장시켰으며, 크롬(Cr) 타겟이 장착된 DC 스퍼터링을 이용하여 상기 SnO_2 나노로드가 형성된 기판에 크롬을 30초간 증착하였다. 이후, 700 ℃의 산소 분위기 하에서 2시간 동안 열처리를 하여, 표면에 Cr_2O_3 나노섬이 불연속적으로 부착된 SnO_2 나노로드(nanorod)를 포함하는 감마선 검출센서를 제조하였다.

[0157] <실시예 6> 감마선 검출센서의 제조 6

[0158] 상기 실시예 5에서 크롬(Cr) 타겟 대신 티타늄(Ti) 타겟을 장착하여 스퍼터링 공정을 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일하게 수행하여 표면에 TiO_2 나노섬이 불연속적으로 부착된 SnO_2 나노로드(nanorod)를 포함하는 감마선 검출센서를 제조하였다.

[0160] <실시예 7> 감마선 검출센서의 제조 7

[0161] 상기 실시예 5에서 크롬(Cr) 타겟 대신 텅스텐(W) 타겟을 장착하여 스퍼터링 공정을 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일하게 수행하여 표면에 WO_3 나노섬이 불연속적으로 부착된 SnO_2 나노로드(nanorod)를 포함하는 감마선 검출센서를 제조하였다.

[0163] <비교예 1>

[0164] 상기 실시예 1에서 코어인 SnO_2 표면에 쉘인 ZnO을 ALD를 통하여 증착시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 SnO_2 나노로드(nanorod)를 포함하는 감마선 검출센서를 제조하였다.

[0166] <실험예 1> 금속 산화물 나노선 감마선 검출센서의 감응 특성

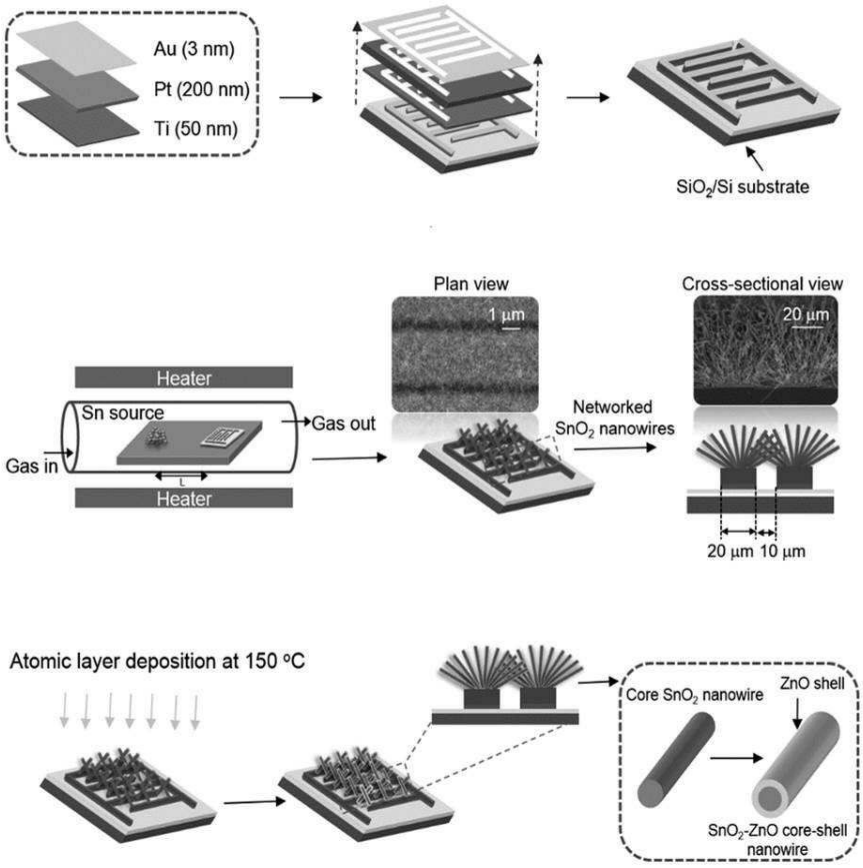
[0167] 본 발명에 따라 제조된 감마선 검출센서의 감응특성을 확인하기 위하여, 실시예 1 의해 제조된 감마선 검출센서에 대하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0169] 실시예 1에 의하여 제조된 감마선 검출센서에 감마선을 조사한 후 1V의 전압을 인가하여 감마선 검출센서의 저항변화를 측정하였으며, 그 결과를 도 1을 통해 나타내었다.

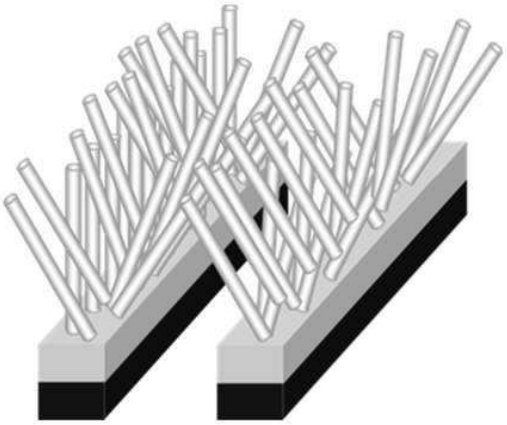
[0170] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 감마선 센서는, 감마선 조사에 따라 저항 변화가 나타났으며, 이를 통해 감마선을 검출해 낼 수 있다. 특히, 본 발명의 코어-쉘을 포함하는 금속 산화물 나노로드를 포함하는 감마선 검출센서는 단일 나노로드에 비해, 감마선에 대한 감응성이 보다 높음을 알 수 있다.

도면

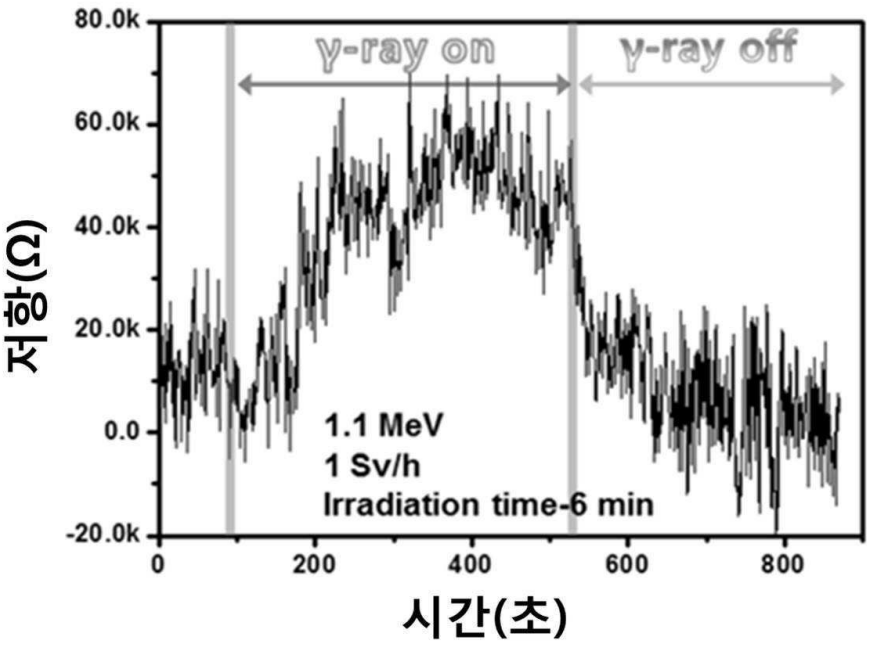
도면1



도면2



도면3


80.0k
60.0k
40.0k
20.0k
0.0
-20.0k
저항(Ω)
γ-ray on
γ-ray off
1.1 MeV
1 Sv/h
Irradiation time-6 min
0
200
400
600
800
시간(초)