(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0033659
(43) 공개일자 2022년03월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/18 (2006.01) *H01L 35/30* (2006.01)
H01L 35/32 (2021.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/18 (2013.01)
G01N 27/4071 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0115638
(22) 출원일자 2020년09월09일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
김세일
경상남도 창원시 성산구 동산로 115 (상남동, 대동아파트)
안홍주
경기도 동두천시 행선로 100-21 에이스아파트
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이지

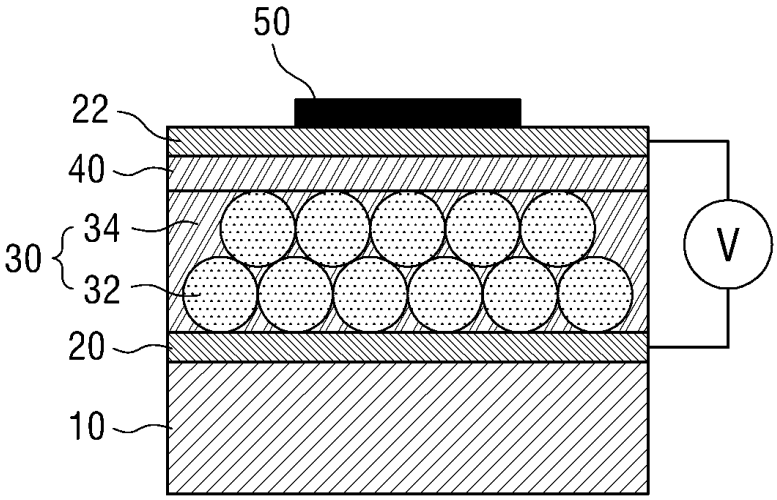
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게 센서 파손이 방지되어 안정적이고, 고농도 수소를 신뢰성 있게 검출할 수 있는 열전복합체 박막을 포함하는 열전식 가스 센서 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 35/30 (2013.01)
H01L 35/32 (2013.01)
(72) 발명자
유병욱
경상남도 창원시 성산구 창원대로780번길 32 (외동)
이규환
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9 (가음동, 창원가음한화꿈에그린)
이주열
경남 김해시 장유면 무계리 더 샲 아파트 104동1102호
좌용호
경기도 성남시 분당구 정자일로 55, 107동 1404호 (금곡동,분당두산위브아파트)
송요셉
경기도 안산시 상록구 한양대학1길 31-1 아림마을 201호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415167726
과제번호	20002694
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업핵심기술개발사업
연구과제명	광에너지 활성 세라믹 소재 기반 상온구동 다종 가스센서 기술 개발(3/4)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)포인트엔지니어링
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판;

상기 기판 상에 형성된 제1 전극;

상기 제1 전극 상에 형성되고, 폴리머 비드 및 열전물질을 포함하는 열전복합체 박막;

상기 열전복합체 박막 상에 형성되는 열전물질을 포함하는 열전체 박막;

상기 열전체 박막 상에 형성된 제2 전극; 및

상기 제2 전극 상에 형성되어 감지하려는 가스와 접촉하여 발열반응을 일으키는 촉매층;을 포함하는, 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기판은 폴리머 기판 또는 Si 기판인, 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리머 비드는, 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate), 폴리아미드(Polyamide), 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리에스터(Polyester), 폴리비닐클로라이드(polyvinyl chloride), 폴리카보네이트(Polycarbonate), 폴리프탈아미드(polyphthalamide), 폴리부타디엔테레프탈레이트(Polybutadiene terephthalate), 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate), 폴리에틸렌(Polyetylene), 폴리에테르에테르케톤(Polyether ether ketone), 및 폴리스티렌(Polystyrene) 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함하는, 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 열전물질은 칼코겐(chalcogen) 또는 칼코지나이드(chalcogenide)를 포함하는, 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 칼코겐은 텔루륨(Te) 또는 셀레늄(Se)을 포함하고,

칼코지나이드는 셀레늄(Se) 또는 텔루륨(Te)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 칼코겐을 포함하는 화합물인, 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 열전체 박막은 폴리머 비드를 포함하지 않는, 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열전복합체 박막은 100 nm 내지 5 ㎛의 두께를 갖는, 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열전체 박막은 100 nm 내지 1 ㎛의 두께를 갖는, 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 열전복합체 박막의 열전물질과 열전체 박막의 열전물질은 동일한, 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 촉매층은 Pt을 포함하는, 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서.

청구항 11

제1항에 있어서,

농도 50% 이상의 수소 가스를 검출할 수 있는, 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서.

청구항 12

i) 기판을 준비하는 단계;

ii) 상기 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계;

iii) 상기 제1 전극 상에 폴리머 비드 층을 형성하는 단계;

iv) 상기 폴리머 비드 상에 전기도금으로 열전물질을 부가하여 열전복합체 박막을 형성하는 단계;

v) 상기 열전복합체 박막 상에 전기도금으로 열전물질을 부가하여 열전체 박막을 형성하는 단계;

vi) 상기 열전체 박막 상에 제2 전극을 형성하는 단계; 및

vii) 상기 제2 전극 상에 촉매층을 형성하는 단계;를 포함하는, 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

단계 v)에서 상기 열전체 박막은 폴리머 비드를 포함하지 않도록 형성하는, 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

단계 v)에서 상기 열전체 박막은 100 nm 내지 1 ㎛의 두께로 형성하는, 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게 센서 파손이 방지되어 안정적이고, 고농도 수소를 신뢰성 있게 검출할 수 있는 열전복합체 박막을 포함하는 열전식 가스 센서 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수소 가스는 미래 청정연료로 관심이 높아지고 있다. 다만, 수소 가스는 대기 중의 산소와 결합하는 경우, 자연 발화하거나 폭발하는 성질이 있기 때문에 수소의 생산, 보관, 및 사용 과정에서 수소의 농도를 정밀하고 완벽하게 검출할 수 있는 기술이 중요하다. 일반적으로 수소 가스는 4-75%의 넓은 폭발 농도 범위를 가지고 있기 때문에, 저농도 및 광대역 가스 농도에서 센싱이 가능해야 한다.

[0003] 현재 수소 센서로는 반도체식, 접촉연소식, FET(field effect transistor) 방식, 전해질식(전기화학식), 광섬유식, 압전식, 및 열전식 등의 수소 센서가 활발히 연구 개발되고 있다.

[0004] 수소 센서 중 열전식 수소 센서는, Pt 촉매 표면에서 H_2가 O_2와 반응하여 H_2O를 생성하게 되고, 이때 발열반응으로 인하여 열이 발생하게 되고 발생한 열이 열전소재(Thermoelectricmaterial)에 전달되게 되면 기전력(output voltage)이 발생하게 된다. 이것이 센싱 시그널로 나타나는 원리를 이용하는 센서이다.

[0005] 대표적인 열전식 수소센서인 팔라듐/백금 게이트 FET(field effect transistor)형의 경우, 고농도 영역에서 감지 능력이 저하되는 문제점과, 팔라듐 기반의 센서의 경우에 팔라듐 기반의 센서가 반복되어 수소 기체에 노출될 경우 급격한 상변화(phase change)에 따른 성능저하를 일으키는 문제점이 있다.

[0006] 따라서, 고농도 영역에서 감지 능력이 우수하고 광범위한 측정 농도 범위, 짧은 응답시간, 안정성 등이 우수한 수소 센서에 대한 기술이 필요한 실정이다.

[0007] 본 발명의 배경기술로는 일본공개특허 제2018-115976호에 열전도식 가스 센서가 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본공개특허 제2018-115976호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 센서 파손이 방지되어 안정적이며, 고농도 수소를 신뢰성 있게 검출할 수 있는 열전식 가스

센서를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 센서 파손이 방지되어 안정적이며, 고농도 수소를 신뢰성 있게 검출할 수 있는 가스 센서를 효율적으로 제조할 수 있는 열전식 가스 센서 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 상세한 설명의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 일 측면에 따르면, 기판; 상기 기판 상에 형성된 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 형성되고, 폴리머 비드 및 열전물질을 포함하는 열전복합체 박막; 상기 열전복합체 박막 상에 형성되는 열전물질을 포함하는 열전체 박막; 상기 열전체 박막 상에 형성된 제2 전극; 및 상기 제2 전극 상에 형성되어 감지하려는 가스와 접촉하여 발열반응을 일으키는 촉매층;을 포함하는, 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서를 제공한다.

[0013] 일 실시예에 따르면, 상기 기판은 폴리머 또는 Si 기판일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리머 비드는, 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate), 폴리아미드(Polyamide), 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리에스터(Polyester), 폴리비닐클로라이드(polyvinyl chloride), 폴리카보네이트(Polycarbonate), 폴리프탈아미드(polyphthalamide), 폴리부타디엔테레프탈레이트(Polybutadiene terephthalate), 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate), 폴리에틸렌(Polyetylene), 폴리에테르에테르케톤(Polyether ether ketone), 및 폴리스티렌(Polystyrene) 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0015] 일 실시예에 따르면, 상기 열전물질은 칼코겐(chalcogen) 또는 칼코지나이드(chalcogenide)를 포함할 수 있다.

[0016] 일 실시예에 따르면, 상기 칼코겐은 텔루륨(Te) 또는 셀레늄(Se)을 포함하고, 칼코지나이드는 셀레늄(Se) 또는 텔루륨(Te)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 칼코겐을 포함하는 화합물일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 따르면, 상기 칼코지나이드는 셀레늄 및 텔루륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 칼코겐을 포함하는 이원계 이상의 화합물로서, Bi_xTe_y Sb_xTe_y, Bi_xSe_y, Sb_xSe_y,$(Bi_{1-m}Sb_m)_xSe_y$, PbSe, PbTe, CdSe, ZnSe, PbTeSe, $(Bi_{1-m}Sb_m)_xTe_y$, CdTe, ZnTe, La_3Te_4, $AgSbTe_2$, Ag_2Te, $AgPb_{18}BiTe_{20}$, $(GeTe)_x(AgSbTe_2)_{1-x}$(x는 1보다 작은 실수), $Ag_xPb_{18}SbTe_{20}$(x는 1보다 작은 실수), $Ag_xPb_{22.5}SbTe_{20}$(x는 1보다 작은 실수), Sb_xTe_{20}(x는 1보다 작은 실수), 및 $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(x는 2보다 작은 실수)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 상기 열전복합체 박막은 100 nm 내지 5 ㎛의 두께를 가질 수 있다.

[0019] 일 실시예에 따르면, 상기 열전체 박막은 폴리머 비드를 포함하지 않는다.

[0020] 일 실시예에 따르면, 상기 열전체 박막은 100 nm 내지 1 ㎛의 두께를 가질 수 있다.

[0021] 일 실시예에 따르면, 상기 열전복합체 박막의 열전물질과 열전체 박막의 열전물질은 동일할 수 있다.

[0022] 일 실시예에 따르면, 상기 촉매층은 Pt을 포함할 수 있다.

[0023] 일 실시예에 따르면, 본원의 가스 센서는 농도 50% 이상의 수소 가스를 검출할 수 있다.

[0024] 다른 측면에 따르면, i) 기판을 준비하는 단계; ii) 상기 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계; iii) 상기 제1 전극 상에 폴리머 비드 층을 형성하는 단계; iv) 상기 폴리머 비드 상에 전기도금으로 열전물질을 부가하여 열전복합체 박막을 형성하는 단계; v) 상기 열전복합체 박막 상에 전기도금으로 열전물질을 부가하여 열전체 박막을 형성하는 단계; vi) 상기 열전체 박막 상에 제2 전극을 형성하는 단계; 및 vii) 상기 제2 전극 상에 촉매층을 형성하는 단계;를 포함하는, 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서의 제조방법이 제공된다.

[0025] 일 실시예에 따르면, 단계 v)에서 상기 열전체 박막은 폴리머 비드를 포함하지 않도록 형성할 수 있다.

[0026] 일 실시예에 따르면, 단계 v)에서 상기 열전체 박막은 100 nm 내지 1 ㎛의 두께로 형성할 수 있다.

발명의 효과

[0027] 일 실시예에 따르면, 본원의 가스 센서는 폴리머 비드를 실질적으로 포함하지 않는 열전체 박막을 포함하여, 가

스 센싱 시 발생한 열에 의해 폴리머 비드가 변형되어 센서가 파손되는 것이 방지할 수 있어 가스 센서의 안정성을 확보할 수 있다.

[0028] 일 실시예에 따르면, 본원의 가스 센서는 50% 이상, 최대 약 100%의 고농도 수소를 정밀하고 안정적으로 검출할 수 있다. 따라서 본원의 가스 센서는 ppm 수준의 저농도에서 약 100%의 고농도의 광범위한 농도 범위의 수소를 검출할 수 있다.

[0029] 일 실시예에 따르며, 본원의 가스 센서는 수소 농도 검출 시 민감성 및 반복재현성이 우수하다.

[0030] 일 실시예에 따르면, 본원의 가스 센서 제조방법은 전기도금법을 이용하여 폴리머 비드를 실질적으로 포함하지 않는 열전체 박막을 용이하게 생성할 수 있다. 따라서, 본원에 의하면 센서 파손이 방지되어 안정적이며, 고농도 수소를 신뢰성 있게 검출할 수 있는 가스 센서를 효율적으로 대량 생산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 일 실시예에 의한 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2a 및 도 2b는 일 실시예에 의한 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서의 제조 방법을 모식적으로 나타낸 도면이다.

도 3a는 일 실시예에 의한 가스 센서의 열전복합체 박막의 SEM 사진이다.

도 3b는 도 3a의 확대 사진이다.

도 4a는 저농도 범위의 수소 농도에 따른 열전복합체 기반 열전 수소 센서의 수소 센싱 특성을 나타내는 그래프이다.

도 4b는 고농도 범위의 수소 농도에 따른 열전복합체 기반 열전 수소 센서의 수소 센싱 특성을 나타내는 그래프이다.

도 5는 수소 농도에 따른 열전 수소 센서의 단일형 및 열전복합체의 수소 센싱 특성을 나타내는 그래프이다.

도 6은 일 실시예에 따른 수소 센서에 3% 수소 가스 및 0% 수소가스를 포함하는 공기를 반복적으로 제공하는 경우, 시간에 따른 기전력을 나타내는 그래프이다.

도 7은 수소 농도에 따른 열전 센서 반응의 기전력을 나타내는 그래프이다.

도 8은 0.1 내지 7%의 수소 농도 범위 내에서 열전 수소 센서의 복합체 타입의 반응(T_{90}) 및 회복(D_{10}) 시간을 나타내는 그래프이다.

도 9는 일 실시예에 따른 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서의 측정 가능한 수소 농도를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 개시의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되는 이하의 상세한 설명과 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다.

[0033] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적으로 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 개시의 기술적 사상에 부합되는 의미나 개념으로 해석되어야 한다.

[0034] 본 명세서에서, 층, 부분, 또는 기판과 같은 구성요소가 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 이는 직접적으로 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것일 수 있고, 또한 양 구성요소 사이에 하나 이상의 다른 구성요소를 개재하여 있을 수 있다. 대조적으로, 구성요소가 다른 구성요소 "직접적으로 위에", "직접적으로 연결되어", 또는 "직접적으로 결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 양 구성요소 사이에는 다른 구성요소가 개재되어 있을 수 없다.

[0035] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 개시를 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0036] 본 명세서에서, '포함하다' 또는 '가지다' 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소,

부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0037] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 명세서 전체에서, "상에"라 함은 대상 부분의 위 또는 아래에 위치함을 의미하는 것이며, 반드시 중력 방향을 기준으로 상측에 위치하는 것을 의미하는 것이 아니다.

[0038] 본 개시는 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예들을 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 개시를 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 개시의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 개시를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 개시의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.

[0039] 도 1은 일 실시예에 의한 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0040] 도 1을 참조하면, 본원의 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서는 기판(10); 상기 기판(10) 상에 형성된 제1 전극(20); 상기 제1 전극(20) 상에 형성되고, 폴리머 비드(32) 및 열전물질(34)을 포함하는 열전복합체 박막(30); 상기 열전복합체 박막(30) 상에 형성되는 열전물질을 포함하는 열전체 박막(40); 상기 열전체 박막(40) 상에 형성된 제2 전극(22); 및 상기 제2 전극(22) 상에 형성되어 감지하려는 가스와 접촉하여 발열반응을 일으키는 촉매층(50);을 포함한다.

[0041] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 기판(10)은 폴리머 기판 또는 Si 기판일 수 있다. 상기 기판(10)이 폴리머 기판인 경우, 본원의 가스 센서를 유연 가스 센서로 활용할 수 있다. 상기 폴리머는 이에 한정되는 것은 아니나, 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylene naphthalate, PEN), 폴리이미드(Polyimide, PI), 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC), 폴리에테르설폰(Polyethersulfone, PES), 또는 이의 1종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0042] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 제1 전극(20) 및 제2 전극(20)은 실버 페이스트로 코팅되어 형성될 수 있고, 구리 도선에 연결될 수 있다.

[0043] 상기 폴리머 비드(32)는 구형으로 형성될 수 있다면 특별한 제한은 없다.

[0044] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 폴리머 비드(32)는 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate), 폴리아미드(Polyamide), 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리에스터(Polyester), 폴리비닐클로라이드(polyvinyl chloride), 폴리카보네이트(Polycarbonate), 폴리프탈아미드(polyphthalamide), 폴리부타디엔테레프탈레이트(Polybutadiene terephthalate), 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate), 폴리에틸렌(Polyetylene), 폴리에테르에테르케톤(Polyether ether ketone), 및 폴리스티렌(Polystyrene) 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0045] 상기 폴리머 비드(32)의 평균 크기는 50㎚ - 100㎛일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 폴리머 비드(32)의 평균 크기가 상기 범위에 있을 때, 열 절연성이 우수한 열전복합체 박막을 제조할 수 있다.

[0046] 상기 열전물질(34)은 전기전도성 및 열 절연성이 우수하면 특별한 제한은 없다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 열전물질(34)은 칼코겐(chalcogen) 또는 칼코지나이드(chalcogenide)를 포함할 수 있다. 상기 칼코겐은 텔루륨(Te) 또는 셀레늄(Se)을 포함하고, 칼코지나이드는 셀레늄(Se) 또는 텔루륨(Te)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 칼코겐을 포함하는 화합물일 수 있다.

[0047] 상기 칼코지나이드는 셀레늄 및 텔루륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 칼코겐을 포함하는 이원계 이상의 화합물로서, Bi_xTe_y Sb_xTe_y, Bi_xSe_y, Sb_xSe_y,$(Bi_{1-m}Sb_m)_xSe_y$, PbSe, PbTe, CdSe, ZnSe, PbTeSe, $(Bi_{1-m}Sb_m)_xTe_y$, CdTe, ZnTe, La_3Te_4, $AgSbTe_2$, Ag_2Te, $AgPb_{18}BiTe_{20}$, $(GeTe)_x(AgSbTe_2)_{1-x}$(x는 1보다 작은 실수), $Ag_xPb_{18}SbTe_{20}$(x는 1보다 작은 실수), $Ag_xPb_{22.5}SbTe_{20}$(x는 1보다 작은 실수), Sb_xTe_{20}(x는 1보다 작은 실수), 및 $Bi_xSb_{2-x}Te_3$(x는 2보다 작은 실수)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0048] 상기 열전복합체 박막(30)은 100 nm 내지 5 ㎛의 두께를 가질 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 열전복합체 박막(30)의 두께가 100 nm 미만이 되면 열 절연성이 낮아질 수 있고, 열전복합체 박막(30)의 두께가 5 ㎛ 초과

가 되면 두께 증가에 따른 센싱 특성이 눈에 띄게 향상되지 않을 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나 열전복합체 박막(30)의 두께는 약 100 nm 내지 5 ㎛가 적합할 수 있고, 200 nm 내지 3 ㎛가 더 적합할 수 있고, 200 nm 내지 2 ㎛가 더욱더 적합할 수 있다.

[0049] 상기 열전체 박막(40)은 실질적으로 폴리머 비드를 포함하지 않는다. 상기 실질적으로 폴리머 비드(32)를 포함하지 않는다는 것은 폴리머 비드가 5% 이하로 포함되는 것을 의미하고, 바람직하게는 1% 미만으로 포함하는 것을 의미한다. 폴리머 비드(32)가 발열이 발생되는 제2 전극(22)에 직접적으로 또는 가깝게 배치되는 경우 수소 센싱 시 발생하는 열에 의해 폴리머 비드(32)가 파손되는 문제점이 있었다. 본원에서는 상기.폴리머 비드(32)를 포함하지 않는 열전체 박막(40)을 구비하여 폴리머 비드(32)의 파손을 방지할 수 있다. 이에 의해 수소 센서의 파손을 방지하고 안정적으로 수소 센싱을 할 수 있다. 특히, 고농도 수소를 센싱하는 경우 열 발생으로 인한 문제가 더 클 수 있는데, 이러한 문제를 해결하고 고농도 수소의 신뢰성 있는 센싱이 가능하고, 광범위한 농도 범위의 수소 센싱이 가능하다.

[0050] 상기 열전복합체 박막(30)의 두께는 열전복합체 박막(30) 및 열전체 박막(40)의 합한 두께의 대략 2/3 정도이면 열 절연성 및 생산성 면에서 적합할 수 있다.

[0051] 상기 열전체 박막(40)은 100 nm 내지 1 ㎛의 두께를 가질 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 열전체 박막(40)의 두께가 100 nm 미만이 되면 폴리머 비드(32) 타버리는 현상(burning)이 발생할 수 있고, 열전체 박막(40)의 두께가 1 ㎛ 초과가 되면 두께 증가에 따른 센싱 특성이 눈에 띄게 향상되지 않을 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나 열전체 박막(40)의 두께는 약 100 nm 내지 1 ㎛가 적합할 수 있고, 100 nm 내지 500 nm가 더 적합할 수 있다.

[0052] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 열전복합체 박막(30)의 열전물질과 열전체 박막(40)의 열전물질은 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 열전복합체 박막(30)의 열전물질과 열전체 박막(40)의 열전물질은 동일한 경우, 동일한 공정 및 재료를 이용할 수 있어 제조 효율면에서 유리할 수 있다.

[0053] 상기 촉매층(50)은 감지하려는 가스와 접촉하여 발열반응을 일으킬 수 있다면 특별한 제한은 없다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 촉매층(50)은 상기 발열촉매 물질인 Pt/γ-alumina 또는 Pd/EOG(Edge Oxidized Graphene)를 포함할 수 있다.

[0054] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 가스 센서는 종래의 가스 센서로 측정이 어려운 농도 50% 이상의 수소 가스도 신뢰성 있게 검출할 수 있다.

[0055] 도 2a 및 도 2b는 일 실시예에 의한 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서의 제조 방법을 모식적으로 나타낸 도면이다.

[0056] 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 본원의 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서의 제조방법은, i) 기판을 준비하는 단계; ii) 상기 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계; iii) 상기 제1 전극 상에 폴리머 비드 층을 형성하는 단계; iv) 상기 폴리머 비드 상에 전기도금으로 열전물질을 부가하여 열전복합체 박막을 형성하는 단계; v) 상기 열전복합체 박막 상에 전기도금으로 열전물질을 부가하여 열전체 박막을 형성하는 단계; vi) 상기 열전체 박막 상에 제2 전극을 형성하는 단계; 및 vii) 상기 제2 전극 상에 촉매층을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0057] 상기 가스 센서에 대한 설명과 중복되는 부분은 상세한 설명을 생략한다.

[0058] 단계 i)은 기판을 준비하는 단계로, 상기 기판은 폴리머 기판 또는 Si 기판일 수 있다.

[0059] 단계 ii)은 상기 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계로 실버 페이스트(silver paste)를 코팅하여 형성할 수 있다.

[0060] 단계 iii)은 상기 제1 전극 상에 폴리머 비드 층을 형성하는 단계로 폴리머 비드를 코팅하여 형성할 수 있다.

[0061] 단계 iv)은 열전복합체 박막을 형성하는 단계로, 상기 폴리머 비드 상에 전기도금으로 열전물질을 부가하여 형성한다. 이때 전기도금은 열전물질을 상기 폴리머 비드 상에 부착할 수 있다면 특별한 제한이 없고, 공지의 기술을 이용할 수 있다. 전기도금을 이용하기 때문에, 대량 생산도 가능할 수 있다.

[0062] 상기 단계 v)은 열전체 박막을 형성하는 단계로, 상기 열전체 박막은 실질적으로 폴리머 비드를 포함하지 않도록 형성한다.

[0063] 상기 단계 v)에서 상기 열전체 박막은 100 nm 내지 1 ㎛의 두께로 형성하는 것이 센서의 파손을 방지할 수 있고

생산성 면에서 적합할 수 있다.

[0064] **실시예**

[0065] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 보다 상세하게 설명한다.

[0066] **수소 센서의 제조**

[0067] **1. 폴리스티렌 비드의 제조**

[0068] 모노디퍼스(monodiperse) 폴리스티렌(PS) 구는 에멀젼 중합에 의해 제조되었다. 페놀 저해제 및 기형성된 폴리머를 제거하기 위해, 스티렌((99.5% JUNSEI chemical Co. Ltd., Japan)은 0.1 M NaOH으로 5 회 및 탈이온수로 5회 세척되었다.

[0069] 반응기는 글래스 리액터(200 ml of a three-necked round bottom flask), 맨틀 히터(mantle heater), 온도제어기, 냉각기가 구비된 환류농축기(reflux condenser), 및 질소(N_2) 가스 유입구로 구성되었다. 3개 넥을 가진 바닥 플라스크 내의 탈이온수 59 ml는 80 ℃에서 가열되었다. N_2 가스가 반응기로부터 산소(O_2) 저해제를 제거하기 위해 공급되었다. 다음 반응기는 중합 동안 N_2-퍼지로 불활성 분위기가 유지되었다. 1시간 후, 1.5g 포타슘퍼옥소디설페이트(potassiumperoxodisulfate, 99.0%, JUNSEI chemical Co, Ltd., Japan) 용액이 플라스크로 공급되었다. 다음 0.029 g 소디움도데실설페이트(sodiumdodecylsulfate, SDS; JUNSEI chemical Co., Ltd., Japan)가 첨가되었다. 세척된 스티렌(21 ml)은 플라스크에 첨가되어 기계적 스터러로 혼합되었다. 전체 혼합물은 80℃에서 3 시간 동안 교반되고 가열되었다. 중합 후, 합성된 모노디퍼스 PS 구 용액은 바이알에서 5℃에서 보관되었다..

[0070] **2. Sb_2Te_3 박막 및 Sb_2Te_3/폴리스티렌(PS) 복합체 박막 합성**

[0071] Sb_2Te_3 박막 및 Sb_2Te_3/폴리스티렌(PS) 복합체 박막의 전기도금(electrodeposition)은 동일한 전해질로 상온에서 수행되었다. 전해질은 60℃에서 1M HNO_3 용액에 2.4 mM TeO_2 (99.9995%.Alfa Aesar, Inc.,USA)를 그리고 33 mM L-tartaricacid ($C_4H_6O_6$, 99.9%, Fisher Sci.) 용액에 3.6 mM Sb_2O_3 (99.9%, Fisher Sci., USA)을 각각 용해하여 준비되었다. 산화물이 완전히 용해되었을 때, 양 용액이 혼합되었고, 최종 부피에 이를 때까지 탈이온수가 첨가되었다. 용액의 pH는 대략 0.08이었다. 전기도금 시드층으로, Si 기판 상에 전자빔으로 80 nm 두께 Au 및 20 nm Ti가 증착되었다. 3 전극 전기화학 셀 시스템이 이용되었는데, 캐소드로서 Au/Ti/Si 기판, 애노드로서 Pt 메시 전극, 참조전극으로 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE)이 구비되었다.

[0072] **3. Sb_2Te_3 및 Sb_2Te_3/polystyrene (PS) 복합체 박막 기반 열전 가스 센서의 제조**

[0073] 본원에서는 열전 박막 상에 Pt-decorated graphene sheet catalyst를 형성하는 2개 타입의 열전 가스 센서를 제조하였다: Sb_2Te_3 박막-기반 열전 가스 센서 및 Sb_2Te_3/PS 복합체 박막-기반 열전 가스 센서.

[0074] Sb_2Te_3 박막-기반 열전 가스 센서의 제조의 개략도는 도 3b의 (a)-(e)에 나타내었다. 시드층(Au/Ti)은 Si 웨이퍼 상에 증착되었고(도 3b의 (a) 및 (b)), Sb_2Te_3 박막이 적절한 전압을 인가하여 전기화학적 증착되었다(도 3b의 (c)).

[0075] 다음, 구리 도전선이 Sb_2Te_3 박막 상면 및 하면에 연결되었고, 다음으로 전기적 접촉 및 열 전류를 방지하기 위해, 열 그리스(thermal grease, TC10, EVERCOOL Thermal Co., Ltd., Taiwan)가 Sb_2Te_3 박막 상면에 부가되었다(도 3b의 (d)).

[0076] Pt-decorated graphene sheet catalyst는 H_2 가스를 검출하기 위해 열 그리스 상에 추가되었다(도 3b의 (e)).

[0077] 한편, Sb_2Te_3/PS 복합체 박막 기반의 열전 가스 센서의 제조 공정은 도 3b의 (f)-(k)에 나타내었다. 시드층(Au/Ti)는 Si 웨이퍼 상에 증착되었고 기판의 젖음성을 향상시키기 위해 UV/오존 처리를 하였다(도 3b의 (f) 및 (g)). 제조된 PS 구는 Au-코팅된 Si 웨이퍼 상에 스핀-코터에 의해 3회 코팅되었다(도 3b의 (h)). 다음 Sb_2Te_3 박막이 적절한 전압을 인가하여 전기화학적 증착되었다(도 3b의 (i)).

[0078] 다음, 박막의 출력 전압 신호를 검출할 수 있도록 구리선이 Sb_2Te_3/PS 복합체 박막 상면 및 Au 전극 하면에 연결

되었다. 다음으로, 열 그리스(thermal grease, TC10, EVERCOOL Thermal Co., Ltd., Taiwan)가 Sb_2Te_3/PS 복합체 박막 상면에 부가되어, 전기적 접촉 및 열 전류를 방지한다(도 3b의 (i)). Pt-decorated graphene sheet catalyst는 H_2 gas가스를 검출하기 위해 열 그리스 상에 추가되었다(도 3b의 (k)).

[0079] 도 3a는 일 실시예에 의한 가스 센서의 열전복합체 박막의 SEM 사진이고, 도 3b는 도 3a의 확대 사진이다.

[0080] 도 3a 및 도 3b에 나타난 바와 같이, 열전복합체 박막 상에 열전체 박막이 형성된 것을 확인할 수 있다. 상기와 같이 열전복합체 박막 상에 열전체 박막이 형성되면, 수소 센싱 시 발생하는 열에 의해 폴리머 비드가 파손되는 것을 방지할 수 있다. 따라서 수소 센서의 파손을 방지할 수 있고 이에 의해 특히 고농도의 수소도 안정적으로 정확하게 센싱 할 수 있다.

[0081] **실험예 1**

[0082] 실시예에 따른 가스 센서의 제조 방법에 따라 제조된 가스 센서에 저농도의 산소 및 고농도의 수소 가스를 제공한 후, 상기 가스 센서의 산소 농도에 따른 기전력 값을 측정하였다. 상기 가스 센서의 산소 농도에 따른 기전력 값의 변화를 측정하여 본원의 실시예에 따른 가스 센서의 검출 가능한 수소 농도 범위를 분석하였고, 그 결과를 도 4a 및 도 4b에 나타내었다.

[0083] 즉, 도 4a는 저농도 범위의 수소 농도에 따른 열전복합체 기반 열전 수소 센서의 수소 센싱 특성을 나타내는 그래프이다. 도 4b는 고농도 범위의 수소 농도에 따른 열전복합체 기반 열전 수소 센서의 수소 센싱 특성을 나타내는 그래프이다.

[0084] 도 4a 및 도 4b를 참조하면, 본원의 실시예에 따른 가스 센서는 400 ppm 내지 1%의 저농도의 수소도 고감도로 검출할 수 있을 뿐만 아니나, 1 내지 7%의 고농도의 수소도 고감도로 검출할 수 있다. 따라서, 본원에 의한 가스 센서는 고농도의 수소도 고감도로 검출할 수 있고, 넓은 농도 범위의 수소를 신뢰성 있게 측정할 수 있다.

[0085] **실험예 2**

[0086] 열전복합체형의 수소 센싱 특성을 열전물질로만 이루어진 단일형과 비교하여 살펴보고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0087] 이때, 수소의 검출 농도 범위는 0.1 내지 2.5%였고, 가스 주입 시간은 120초/120초였다. 또한, 수소의 유속은 500 sccm으로 고정되었다.

[0088] 도 5는 수소 농도에 따른 열전 수소 센서의 단일형 및 열전복합체의 수소 센싱 특성을 나타내는 그래프이다.

[0089] 도 5에 나타난 바와 같이, 열전물질로만 이루어진 단일형은 수소 농도에 따른 기전력의 변화가 크기 않았으나 폴리머 비드와 열전물질로 이루어진 복합체형은 수소 농도에 따라 기전력이 현저하게 변화하는 것으로 나타났다. 따라서, 본원의 수소 센서를 활용하면 안정정이고 신뢰성 있게 수소 농도를 측정할 수 있다.

[0090] **실험예 3**

[0091] 실시예에 따른 가스 센서의 제조 방법에 따라 제조된 가스 센서에 3vol%의 수소 가스 및 건조 공기를 10회 교대로 반복해서 제공한 후, 상기 가스 센서의 시간에 따른 기전력 값을 측정하였다. 상기 가스 센서의 시간에 따른 기전력 값의 변화를 측정하여 본원의 실시예에 따른 가스 센서의 반복성(repeatability) 특성을 분석하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0092] 도 6은 일 실시예에 따른 수소 센서에 3% 수소 가스 및 0% 수소가스를 포함하는 공기를 반복적으로 제공하는 경우, 시간에 따른 기전력을 나타내는 그래프이다.

[0093] 도 6을 참조하면, 본원의 실시예에 따른 가스 센서에 수소 가스를 10회 반복적으로 제공하는 경우, 기전력 값의 변화가 거의 없음을 확인하였다. 즉, 본원의 실시예에 따른 가스 센서는 반복적인 수소 가스의 노출에도 불구하고 기전력 값에 큰 차이가 없는 것을 확인하였다. 이로부터, 본원의 실시예에 따른 가스 센서는, 우수한 반복성 특성을 갖는 것을 확인하였다.

[0094] **실험예 4**

[0095] 실시예에 따른 가스 센서의 제조 방법에 따라 제조된 가스 센서가 수소 농도에 따라 비례적으로 검출가능한 지 확인하기 위해서, 실험 데이터를 선형 피팅하였다. 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0096] 도 7은 수소 농도에 따른 열전 센서 반응의 기전력을 나타내는 그래프이다. 도 7을 참조하면, 본원의 실시예에

따른 가스 센서는 수소 농도에 따라 신뢰성을 가지고 비례적으로 검출이 가능하다.

[0097] **실험예 5**

[0098] 실시예에 따른 가스 센서의 제조 방법에 따라 제조된 가스 센서가 수소 농도에 따라 응답시간 및 회복시간이 동일하게 유지되는 확인하기 위해서, 실험을 진행하였다. 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0099] 도 8은 0.1 내지 7%의 수소 농도 범위 내에서 열전 수소 센서의 복합체 타입의 반응(T_{90}) 및 회복(D_{10}) 시간을 나타내는 그래프이다.

[0100] 도 8에 나타난 바와 같이, 본원의 실시예에 따른 가스 센서는 수소 농도에 무관하게 응답시간 및 회복시간이 일정하게 유지됨을 확인하였다.

[0101] **실험예 6**

[0102] 실시예에 따른 가스 센서의 제조 방법에 따라 제조된 가스 센서가 센싱 가능한 수소 농도를 확인하기 위하여, 실험을 진행하였다. 그 결과를 도 9에 나타내었다.

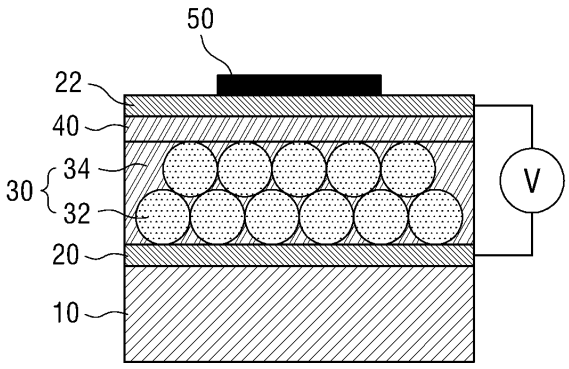
[0103] 도 9는 일 실시예에 따른 열전복합체 박막을 포함하는 가스 센서의 측정 가능한 수소 농도를 나타내는 그래프이다.

[0104] 도 9에 나타난 바와 같이, MFC(Mass flow controller) 장비에 의해 측정하였을 때, 98%, 이론적으로 99.96%까지, 즉 실질적으로 약 100% 농도의 수소를 감지할 수 있음을 확인하였다.

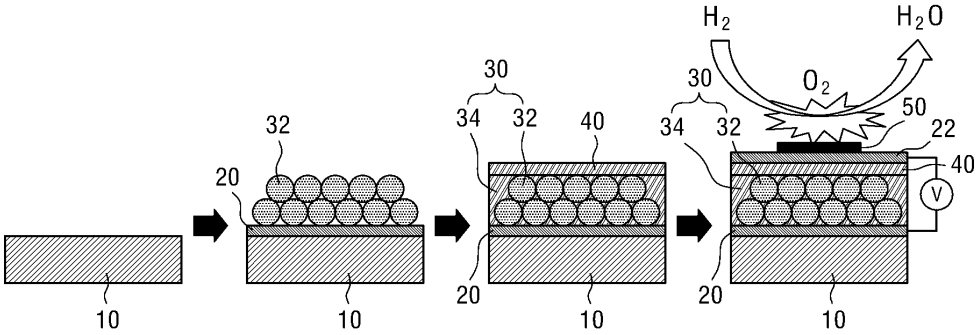
[0105] 이상 본 개시를 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 개시를 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 개시는 이에 한정되지 않으며, 본 개시의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다. 본 개시의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 개시의 영역에 속하는 것으로 본 개시의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

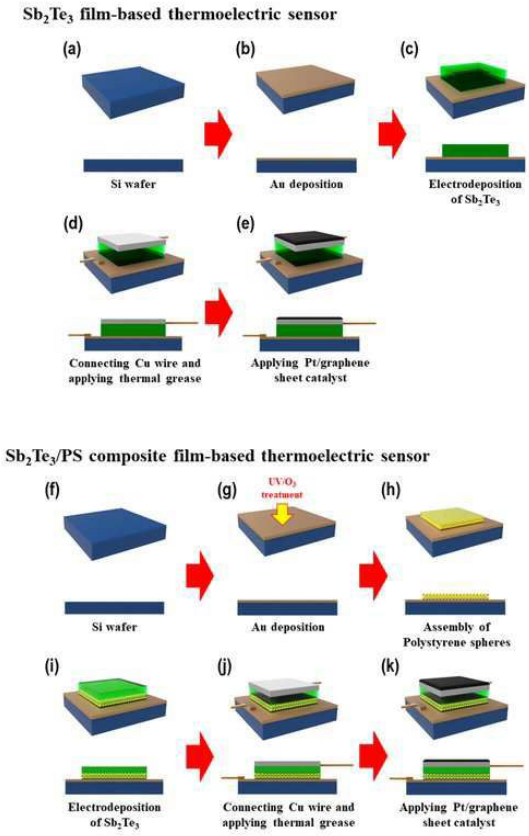
도면1



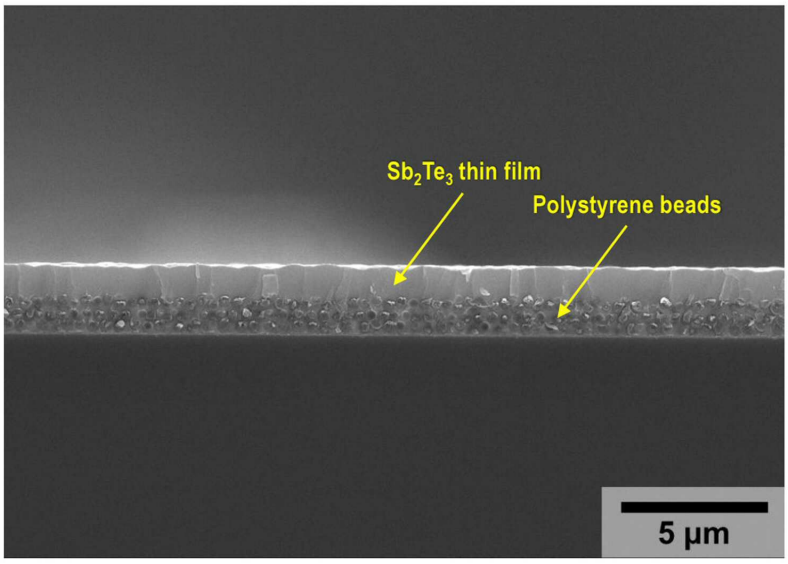
도면2a


H2
H2O
O2
30
34
32
40
50
22
20
10
V

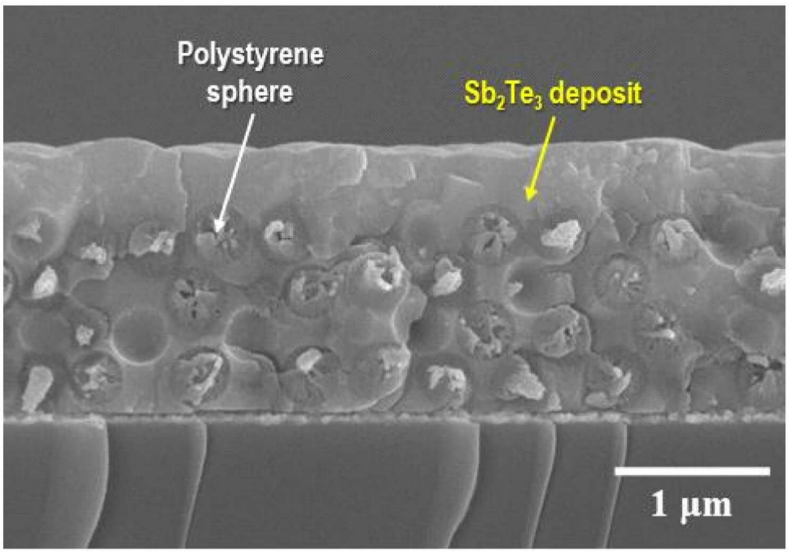
도면2b


Sb2Te3 film-based thermoelectric sensor
(a)
(b)
(c)
Si wafer
Au deposition
Electrodeposition of Sb2Te3
(d)
(e)
Connecting Cu wire and applying thermal grease
Applying Pt/graphene sheet catalyst
Sb2Te3/PS composite film-based thermoelectric sensor
(f)
(g)
UV/O3 treatment
(h)
Si wafer
Au deposition
Assembly of Polystyrene spheres
(i)
(j)
(k)
Electrodeposition of Sb2Te3
Connecting Cu wire and applying thermal grease
Applying Pt/graphene sheet catalyst

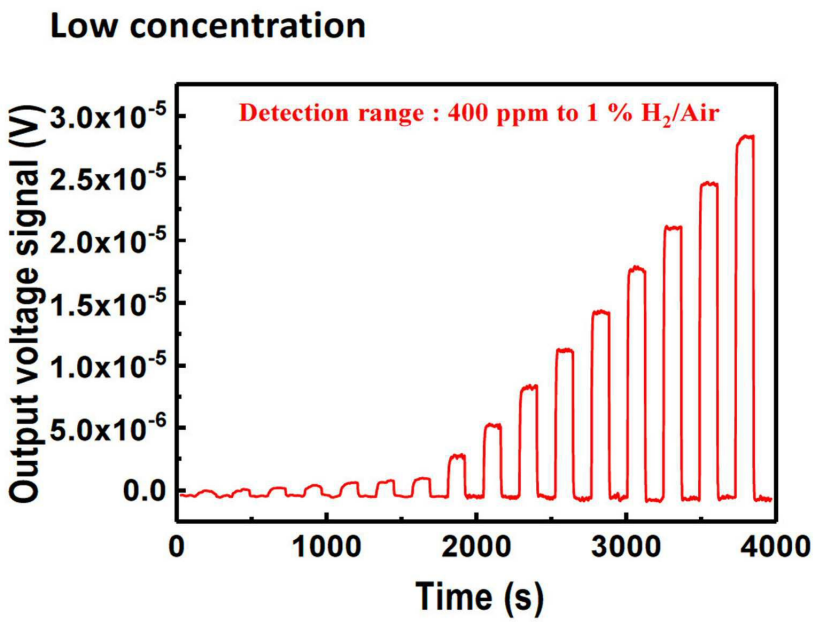
도면3a


Sb_2Te_3 thin film
Polystyrene beads
5 μm

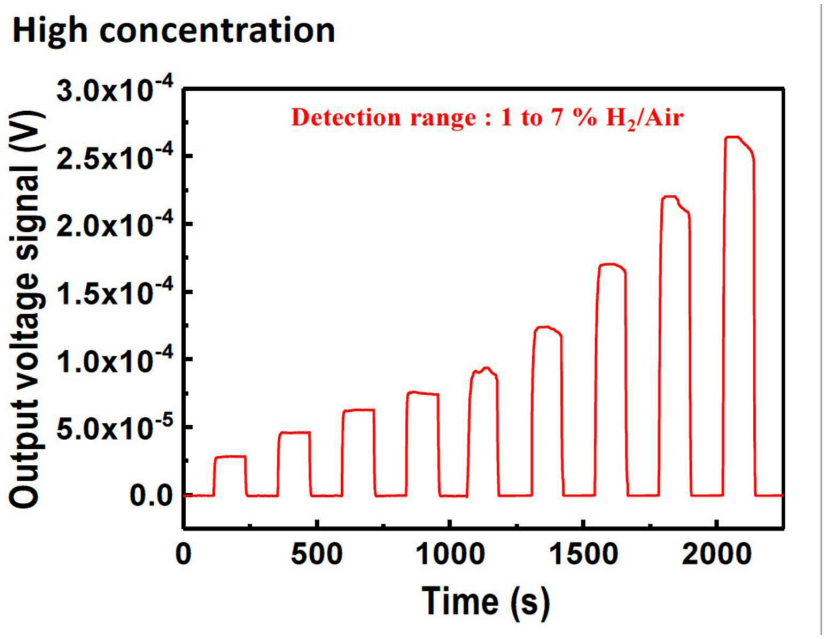
도면3b


Polystyrene sphere
Sb_2Te_3 deposit
1 μm

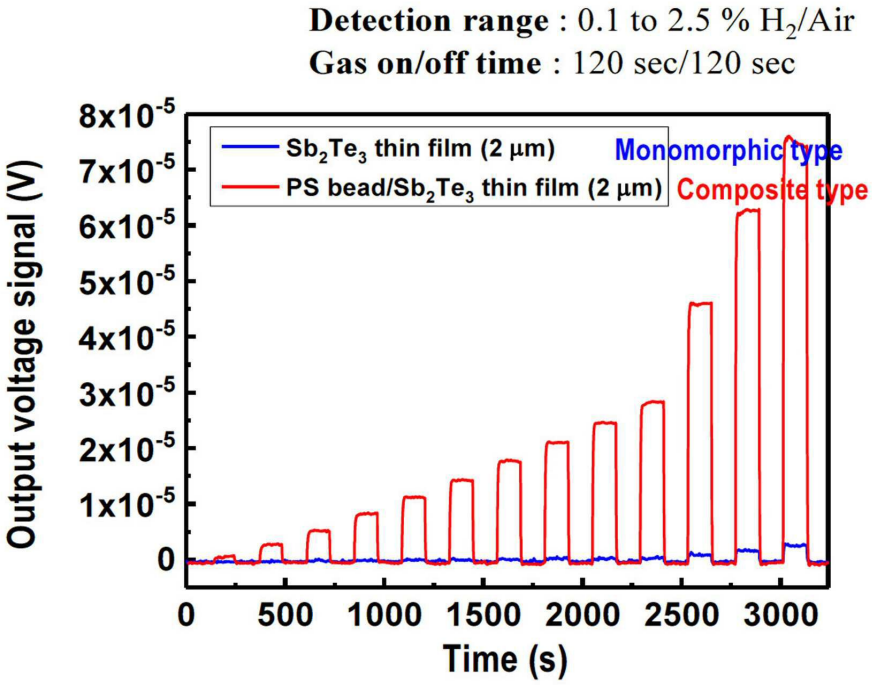
도면4a


Low concentration
Detection range : 400 ppm to 1 % H2/Air
Output voltage signal (V)
3.0x10-5
2.5x10-5
2.0x10-5
1.5x10-5
1.0x10-5
5.0x10-6
0.0
0
1000
2000
3000
4000
Time (s)

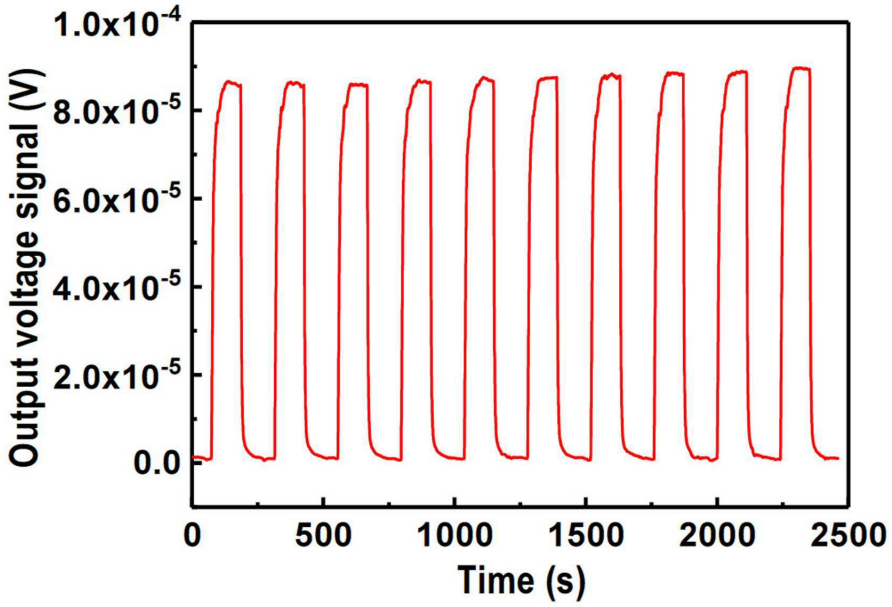
도면4b


High concentration
Detection range : 1 to 7 % H2/Air
Output voltage signal (V)
3.0x10-4
2.5x10-4
2.0x10-4
1.5x10-4
1.0x10-4
5.0x10-5
0.0
0
500
1000
1500
2000
Time (s)

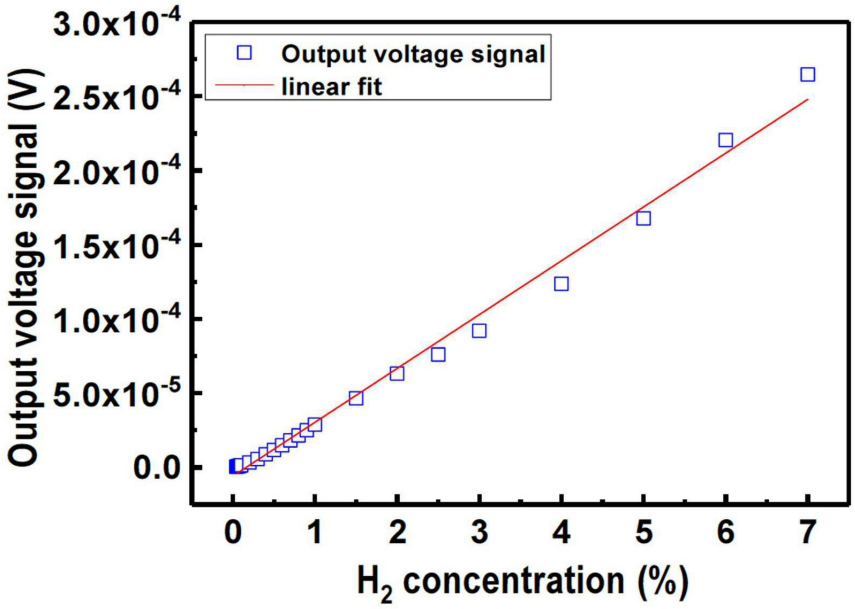
도면5


Detection range : 0.1 to 2.5 % H2/Air
Gas on/off time : 120 sec/120 sec
Sb2Te3 thin film (2 μm)
PS bead/Sb2Te3 thin film (2 μm)
Monomorphic type
Composite type
Output voltage signal (V)
8x10-5
7x10-5
6x10-5
5x10-5
4x10-5
3x10-5
2x10-5
1x10-5
0
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
Time (s)

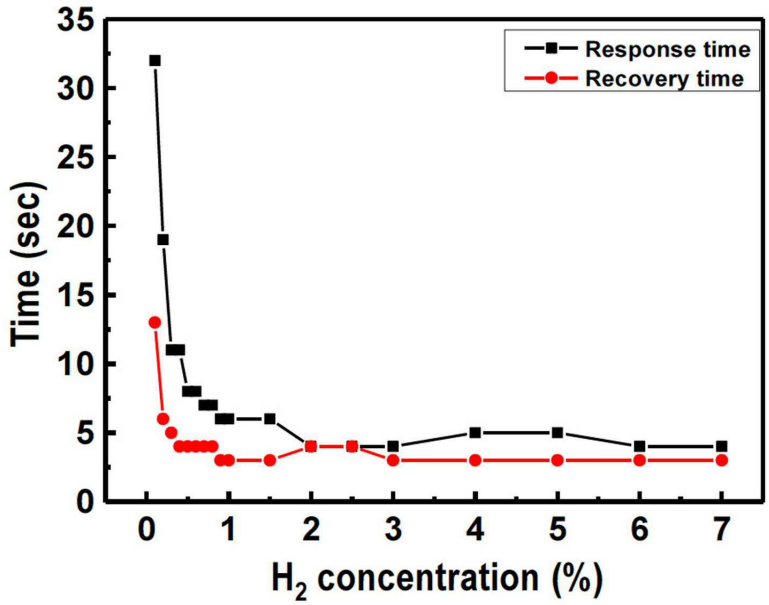
도면6


Output voltage signal (V)
1.0x10-4
8.0x10-5
6.0x10-5
4.0x10-5
2.0x10-5
0.0
0
500
1000
1500
2000
2500
Time (s)

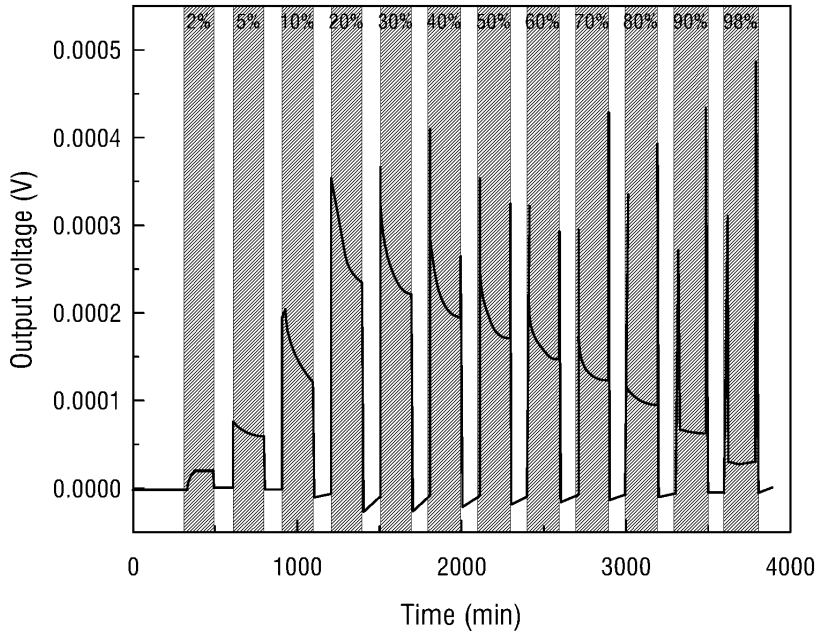
도면7


Output voltage signal
linear fit
Output voltage signal (V)
3.0x10-4
2.5x10-4
2.0x10-4
1.5x10-4
1.0x10-4
5.0x10-5
0.0
0
1
2
3
4
5
6
7
H2 concentration (%)

도면8


Response time
Recovery time
Time (sec)
35
30
25
20
15
10
5
0
0
1
2
3
4
5
6
7
H2 concentration (%)

도면9


2%
5%
10%
20%
30%
40%
50%
60%
70%
80%
90%
98%
0.0005
0.0004
0.0003
0.0002
0.0001
0.0000
Output voltage (V)
0
1000
2000
3000
4000
Time (min)