



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0147926

(43) 공개일자 2022년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/12 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)

G01N 33/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G01N 27/125 (2013.01)

C23C 14/34 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0055057

(22) 출원일자 2021년04월28일

심사청구일자 2021년04월28일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

명재하

인천광역시 연수구 랜드마크로 160, 116동 1302호(송도동, 더샵 송도 마리나베이)

조승연

서울특별시 양천구 남부순환로70길 19-24 (신월동)

(74) 대리인

특허법인 남앤남

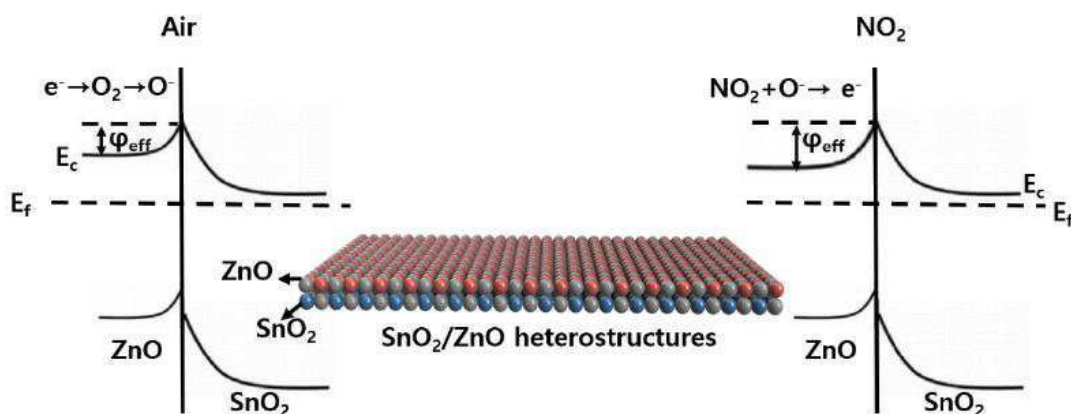
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 NO₂ 가스 센서 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 다양한 실시예는 스퍼터링 공정을 통해 제조되고, 센서 반응성, 선택성, 재현성 및 안정성이 우수한 NO₂ 가스 센서 및 그 제조 방법에 관한 것이고, NO₂ 가스 센서는, ZnO, SnO₂ 및 NiCr로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 결정립을 포함하는 제1 층; 상기 제1 층에 배치되고, ZnO, SnO₂ 및 NiCr로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 결정립을 포함하되 상기 제1 층의 물질과 다른 물질을 포함하는 제2 층을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 27/129 (2013.01)

G01N 33/0037 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711109719
과제번호	2018R1C1B5044487
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	고정형 나노금속입자 제어를 통한 다기능성 촉매 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

ZnO, SnO₂ 및 NiCr로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 결정립을 포함하는 제1 층;

상기 제1 층에 배치되고, ZnO, SnO₂ 및 NiCr로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 결정립을 포함하되 상기 제1 층의 물질과 다른 물질을 포함하는 제2 층을 포함하는 NO₂ 가스 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 층은 SnO₂를 포함하고,

상기 제2 층은 ZnO를 포함하는 것을 특징으로 하는 NO₂ 가스 센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 층은 NiCr를 포함하고,

상기 제2 층은 SnO₂를 포함하는 것을 특징으로 하는 NO₂ 가스 센서.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 NiCr은 Ni₄Cr₁인 것을 특징으로 하는 NO₂ 가스 센서.

청구항 5

전극을 포함하는 기판을 준비하는 단계;

ZnO, SnO₂ 및 NiCr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 제1 스퍼터링 타겟 및 제2 스퍼터링 타겟을 준비하는 단계;

스퍼터링으로 증착하는 단계; 및

열처리하는 단계를 포함하는 NO₂ 가스 센서의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 기판을 준비하는 단계에서는,

실리콘 기판 상에 전극 물질을 형성하는 단계를 포함하는 NO₂ 가스 센서의 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 증착하는 단계에서,

상기 제1 스퍼터링 타겟이 SnO₂를 포함하고,

상기 제2 스퍼터링 타겟이 ZnO를 포함하고,

상기 제1 스퍼터링 타겟의 RF 스퍼터링 파워는 40 W 내지 60 W이고,

상기 제2 스퍼터링 타겟의 RF 스퍼터링 파워는 70 W 내지 90 W인 것을 특징으로 하는 NO₂ 가스 센서의 제조 방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 증착하는 단계에서,

상기 제1 스퍼터링 타겟이 NiCr를 포함하고,

상기 제2 스퍼터링 타겟이 SnO₂를 포함하고,

상기 제1 스퍼터링 타겟의 DC 스퍼터링 파워는 15 W 내지 35 W이고,

상기 제2 스퍼터링 타겟의 RF 스퍼터링 파워는 40 W 내지 60 W인 것을 특징으로 하는 NO₂ 가스 센서의 제조 방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 증착하는 단계에서,

기저압력(base pressure)은 5×10^{-6} mbar 내지 6×10^{-6} mbar이고,

증착 압력(working pressure)은 8×10^{-3} mbar 내지 10×10^{-3} mbar인 것을 특징으로 하는 NO₂ 가스 센서의 제조 방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는,

공기 분위기 및 400 °C 내지 700 °C의 온도에서 진행되는 것을 특징으로 하는 NO₂ 가스 센서의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 NO₂ 가스 센서 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 자세하게는, 스퍼터링 공정을 통해 제조되고, 센서 반응성, 선택성, 재현성 및 안정성이 우수한 NO₂ 가스 센서 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] NO₂(질소 산화물)은 화석 연료 연소 및 자동차 배기가스이며 매우 낮은 농도라도 인체에 치명적인 질병을 일으킬 수 있다. 따라서 NO₂ 가스 센서의 개발은 건강 및 환경 분야에 있어 매우 중요하다. 금속 산화물 반도체 (metal oxide semiconductor, MOS)는 폭발성 및 유독성 가스 검출에 효과적인 성능을 나타내며 대표적으로 WO₃, In₂O₃, NiO, ZnO, SnO₂와 같은 다양한 종류가 있다. 하지만 MOS 기반의 가스 센서의 개발은 높은 생산성 및 높은 가스 선택성에 대한 요구, 오염으로 인한 불량 등의 문제로 인해 어려운 상태이다. 따라서 전이 금속의 도핑, 귀금속 촉매의 로딩 및 이중 금속 산화물 개발이 중요시되고 있다.

[0003] 한편, 두 개의 MOS로 구성된 이중층 센서를 제조하고자 하는 시도가 있다. 하지만 센서 위에 스크린 프린팅과 같은 후막 공정을 통한 적층 기법은 불순물로 인한 센서 오류 및 불량 요인으로 작용된다. 또한 후막 공정 후 전극과의 접합성을 향상시키기 위해 고온에서 열처리 공정을 진행하는데, 이는 고온에서 MOS의 확산으로 인한

센서 불량을 초래한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 불순물로 인한 오염을 최소화할 수 있는 진공 박막 증착 공정을 통해 MOS(Metal Oxide Semiconductor) 이중층의 NO₂ 가스 센서 및 그 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 NO₂ 가스 센서는, ZnO, SnO₂ 및 NiCr로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 결정립을 포함하는 제1 층; 상기 제1 층에 배치되고, ZnO, SnO₂ 및 NiCr로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 결정립을 포함하되 상기 제1 층의 물질과 다른 물질을 포함하는 제2 층을 포함한다.

[0006] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 NO₂ 가스 센서에서 상기 제1 층은 SnO₂를 포함하고, 상기 제2 층은 ZnO를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0007] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 NO₂ 가스 센서에서 상기 제1 층은 NiCr를 포함하고, 상기 제2 층은 SnO₂를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0008] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 NO₂ 가스 센서에서 상기 NiCr은 Ni₄Cr₁인 것을 특징으로 한다.

[0009] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 NO₂ 가스 센서의 제조 방법은, 전극을 포함하는 기판을 준비하는 단계; ZnO, SnO₂ 및 NiCr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 제1 스퍼터링 타겟 및 제2 스퍼터링 타겟을 준비하는 단계; 스퍼터링으로 증착하는 단계; 및 열처리하는 단계를 포함한다.

[0010] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 NO₂ 가스 센서의 제조 방법에서, 상기 기판을 준비하는 단계에서는, 실리콘 기판 상에 전극 물질을 형성하는 단계를 포함한다.

[0011] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 NO₂ 가스 센서의 제조 방법은, 상기 증착하는 단계에서, 상기 제1 스퍼터링 타겟이 SnO₂를 포함하고, 상기 제2 스퍼터링 타겟이 ZnO를 포함하고, 상기 제1 스퍼터링 타겟의 RF 스퍼터링 파워는 40 W 내지 60 W이고, 상기 제2 스퍼터링 타겟의 RF 스퍼터링 파워는 70 W 내지 90 W인 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 NO₂ 가스 센서의 제조 방법은, 상기 증착하는 단계에서, 상기 제1 스퍼터링 타겟이 NiCr를 포함하고, 상기 제2 스퍼터링 타겟이 SnO₂를 포함하고, 상기 제1 스퍼터링 타겟의 DC 스퍼터링 파워는 15 W 내지 35 W이고, 상기 제2 스퍼터링 타겟의 RF 스퍼터링 파워는 40 W 내지 60 W인 것을 특징으로 한다.

[0013] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 NO₂ 가스 센서의 제조 방법은, 상기 증착하는 단계에서, 기저압력(base pressure)은 5×10^{-6} mbar 내지 6×10^{-6} mbar이고, 증착 압력(working pressure)은 8×10^{-3} mbar 내지 10×10^{-3} mbar인 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 NO₂ 가스 센서의 제조 방법은, 상기 열처리하는 단계는, 공기 분위기 및 400 °C 내지 700 °C의 온도에서 진행되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 NO₂ 가스 센서는 센서 반응성 및 안정성이 우수하며 높은 재현성 및 선택성을 가진다. 본 발명의 NO₂ 가스 센서의 제조 방법은 불순물로 인한 오염을 최소화할 수 있는 고진공 환경의 진공 박막 증착 공정을 통해 감도가 우수한 NO₂ 센서를 제공할 수 있다. 또한 불량을 최소화하여 생산성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 NO₂ 가스 센서의 이중층의 센싱층을 개략적으로 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 NO₂ 가스 센서의 이중층의 센싱층을 개략적으로 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 NO₂ 가스 센서를 이용하여 반응성을 측정하는 실험 방법을 설명하기 위한 모식도이다.
- 도 4의 (a)는 전극 위에 형성된 SnO₂/ZnO 이중층의 SEM 사진이다. 도 4의 (b) 내지 (e)는 EDS 맵핑(mapping) 이미지이다.
- 도 5는 실시예 1에 따라 제조된 SnO₂/ZnO 이중층의 XRD 결과를 나타낸다.
- 도 6의 (a)는 다양한 온도 범위에서 SnO₂, ZnO, SnO₂/ZnO 이중층 각각의 가스 반응성을 나타내며 (b)는 NO₂ 가스 농도에 따른 SnO₂/ZnO 이중층의 가스 반응 커브를 나타낸다.
- 도 7의 (a)는 SnO₂/ZnO 이중층의 반응-회복 커브를 나타내며 (b)는 다양한 가스 종류에 따른 선택성을 나타낸다.
- 도 8은 실시예 2에 따른 NO₂ 가스 센서의 제조 방법을 설명하기 위한 모식도들이다.
- 도 9는 전극 위에 형성된 NiCr/SnO₂ 이중층의 SEM 사진이다.
- 도 10의 (a)는 실시예 2에 따라 제조된 NiCr/SnO₂ 이중층의 XRD 결과이고, (b) 내지 (f)는 EDS 맵핑 이미지이다.
- 도 11의 (a)는 실시예 2에 따른 NO₂ 가스 센서의 가스 반응성을 확인한 그래프이고, (b)는 센서의 재현성을 확인한 그래프이다.
- 도 12의 (a)는 다양한 가스 종류에 따른 선택성을 나타내고, (b)는 장기 안정성 평가 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명은 스퍼터링 공정을 통해 제조되고, 센서 반응성, 선택성, 재현성 및 안정성이 우수한 NO₂ 가스 센서 및 그 제조 방법에 관한 것이다.
- [0019] 구체적으로, 본 발명의 다양한 실시예에 따른 NO₂ 가스 센서는, 기판, 기판 상에 배치되는 전극, 전극 상에 배치되는 이중층의 센싱층을 포함할 수 있다.
- [0020] 기판은 SiO₂층이 형성된 실리콘 기판일 수 있다.
- [0021] 기판 상에 배치되는 전극은 백금(Pt)을 포함할 수 있다. 전극은 서로 맞물린 구조(interdigitated)로 형성될 수 있다. 전극은 180 nm 내지 220 nm의 두께로 형성될 수 있다.
- [0022] 센싱층은 제1 층 및 제1 층 상에 배치되는 제2 층의 이중층일 수 있다. 구체적으로, 제1 층은 ZnO, SnO₂ 및 NiCr로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 결정립을 포함할 수 있다. 제2 층은 ZnO, SnO₂ 및 NiCr로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 결정립을 포함하되 상기 제1 층의 물질과 다른 물질을 포함할 수 있다.
- [0023] 구체적으로, 도 1을 참고하면, 제1 층은 SnO₂를 포함하고, 제2 층은 ZnO를 포함하는 헤테로구조(heterostructure)를 형성할 수 있다. 또는, 도 2를 참고하면, 제1 층은 NiCr를 포함하고, 제2 층은 SnO₂를 포함하는 헤테로구조를 형성할 수 있다. 이때, NiCr은 Ni₄Cr₁일 수 있다.
- [0024] 이러한 헤테로구조를 형성하는 결정립들의 평균 크기는 10 nm 내지 70 nm일 수 있다. 또한, 제1 층 및 제2 층 각각의 두께는 5 nm 내지 15 nm일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 NO₂ 가스 센서는 이러한 이중층 구조의 센싱층을 통해 NO₂ 가스에 대한 감도 및

반응성을 향상시킬 수 있다.

- [0027] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 NO₂ 가스 센서의 제조 방법은, 전극을 포함하는 기관을 준비하는 단계; ZnO, SnO₂ 및 NiCr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 제1 스퍼터링 타겟 및 제2 스퍼터링 타겟을 준비하는 단계; 스퍼터링으로 증착하는 단계; 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0028] 기관을 준비하는 단계에서는, 실리콘 기관 상에 전극 물질을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 이때, 전극 물질을 스퍼터링 방법으로 증착하여 형성할 수 있다. 전극 물질은 백금(Pt)일 수 있다. 전극은 서로 맞물린 구조(interdigitated)의 패턴으로 형성될 수 있다.
- [0029] 제1 스퍼터링 타겟 및 제2 스퍼터링 타겟을 준비하는 단계에서는, 서로 다른 물질을 포함하는 스퍼터링 타겟을 준비할 수 있다. 예를 들면, 제1 스퍼터링 타겟은 SnO₂를 포함하고, 제2 스퍼터링 타겟은 ZnO를 포함할 수 있다. 이를 통해, 제1 층은 SnO₂를 포함하고, 제2 층은 ZnO를 포함하는 헤테로구조(heterostructure)를 형성할 수 있다.
- [0030] 또는, 제1 스퍼터링 타겟은 NiCr를 포함하고, 제2 스퍼터링 타겟은 SnO₂를 포함할 수 있다. 제1 스퍼터링 타겟이 NiCr를 포함할 때, Ni:Cr의 원자비(atomic ratio)는 4:1일 수 있다. 이를 통해, 제1 층은 Ni₄Cr₁를 포함하고, 제2 층은 SnO₂를 포함하는 헤테로구조를 형성할 수 있다.
- [0031] 다음으로 이러한 스퍼터링 타겟을 이용하여 전극이 형성된 기관 상에 스퍼터링 증착을 수행할 수 있다. 이때, SnO₂와 ZnO 산화물 스퍼터링 타겟을 이용하여 공정을 수행할 경우, 스퍼터링 챔버 내의 청정한 고진공 상태를 유지하기 위해 기저압력(base pressure)은 5×10^{-6} mbar 내지 6×10^{-6} mbar를 유지할 수 있다. 박막 증착을 위해 O₂/Ar 가스의 유량은 50:50이며 챔버 내 증착 압력(working pressure)은 8×10^{-3} mbar 내지 10×10^{-3} mbar로 고정될 수 있다.
- [0032] 한편, NiCr 및 SnO₂ 스퍼터링 타겟을 이용하여 공정을 수행할 경우, 스퍼터링 챔버 내의 청정한 고진공 상태를 유지하기 위해 기저압력(base pressure)은 8 mtorr 내지 10 mtorr을 유지할 수 있다. 박막 증착을 위해 O₂/Ar 가스의 유량은 50:50이며 챔버 내 증착 압력(working pressure)은 1×10^{-6} torr 내지 3×10^{-6} torr 로 고정될 수 있다.
- [0033] 본 발명에서는 고진공 환경에서 공정을 진행하므로 센서의 오염 및 불량 최소화가 가능하다.
- [0034] 본 발명의 제조 방법에 따르면, 스퍼터링 타겟의 종류에 따라 스퍼터링의 종류를 달리할 수 있다. 예를 들면, 스퍼터링 타겟이 SnO₂ 또는 ZnO를 포함할 경우, RF(radio frequency) 스퍼터링으로 증착할 수 있다. 한편, 스퍼터링 타겟이 NiCr를 포함할 경우, DC(direct current) 스퍼터링으로 증착할 수 있다.
- [0035] 또한, 스퍼터링 타겟의 종류에 따라 스퍼터링의 세기를 달리할 수 있다. 예를 들면, 스퍼터링 타겟이 SnO₂를 포함할 경우, RF 스퍼터링 파워는 40 W 내지 60 W일 수 있다. 스퍼터링 타겟이 ZnO를 포함할 경우, RF 스퍼터링 파워는 70 W 내지 90 W일 수 있다. 스퍼터링 타겟이 NiCr를 포함할 경우, DC 스퍼터링 파워는 15 W 내지 35 W일 수 있다.
- [0036] 다음으로, 스퍼터링 증착 후 열처리하는 단계를 수행할 수 있다. 이를 통해 NO₂ 가스 센서의 안정성을 보장할 수 있다. 열처리하는 단계는 공기 분위기 및 400 °C 내지 700 °C의 온도에서 진행될 수 있다. 열처리 온도가 700 °C 보다 높을 경우, 고온에서의 확산으로 인한 이차상 형성으로 성능 저하의 원인이 될 수 있다. 열처리 온도가 400 °C 미만일 경우, 기관과의 충분한 접합성을 갖지 못해 박막이 탈락할 수 있다.
- [0038] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0040] <실시예 1> SnO₂/ZnO 이중층 NO₂ 가스 센서 제조

[0041] SiO₂층이 형성된 실리콘 기판을 사용하여 도 3에 도시한 바와 같이 서로 맞물린 구조(interdigitated)의 전극을 형성하였다. 전극 형성은 스퍼터링 공정을 사용하였으며 전극 물질은 백금(Pt)을 사용하였다. 이렇게 형성된 전극 위에 스퍼터링 공정을 사용하여 SnO₂/ZnO 이중층 증착 공정을 수행하였다. SnO₂와 ZnO 산화물 타겟을 장착하여 상온에서 RF 스퍼터링을 진행하였다. 스퍼터링 공정에서 챔버 내의 청정한 고진공 상태를 유지하기 위해 기저압력 (base pressure)은 5.5×10^{-6} mbar을 유지하였다. 박막 증착을 위해 O₂/Ar 가스의 유량은 50:50이며 챔버 내 증착 압력은 9.0×10^{-3} mbar로 고정하였다. SnO₂의 스퍼터링 파워는 50 W이며 ZnO는 80 W으로 하여 20 분 동안 증착을 진행하였다. 각각의 층을 증착 후 센서의 안정성을 보장하기 위해 공기 분위기, 500 °C에서 3시간 동안 열처리를 진행하였다.

[0042] <실험예 1> SEM 이미지 및 XRD 결과

[0043] 실시예 1에 따라 형성된 센싱층인 SnO₂/ZnO 이중층의 모폴로지를 확인하였다.

[0044] 도 4의 (a)는 전극 위에 형성된 SnO₂/ZnO 이중층의 SEM 사진으로, 증착된 박막의 표면을 확대한 사진이다. 도 4의 (a)를 참고하면, 10 nm 단위의 결정립이 고르게 성장하였음을 확인할 수 있다. 도 4의 (a)의 오른쪽 위의 삽입 이미지는 증착된 박막의 단면의 확대 SEM 사진이다. 기판과 증착된 박막이 강하게 접합되어있는 것을 확인할 수 있다. 도 4의 (b) 내지 (e)는 EDS 맵핑(mapping) 이미지이다. 도 4의 (b) 내지 (e)를 통해 증착된 박막의 원소 분포를 확인할 수 있다. 특히, 박막의 표면에 Sn과 Zn가 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.

[0045] 도 5는 실시예 1에 따라 제조된 SnO₂/ZnO 이중층의 XRD 결과를 나타낸다. 도 5를 참고하면, SnO₂와 ZnO 각각의 피크가 날카롭고 깨끗하게 관찰됐으며 불순물이나 이차상은 확인되지 않았다.

[0046] <실험예 2> 가스 반응 평가

[0047] 실시예 1에 따라 제조된 센서의 평가를 위해 도 3과 같이 센싱 챔버(sensing chamber) 내에 센서를 위치시킨 후 가스 유량계(MFCs)와 멀티미터(multimeter)를 연결하여 센서 측정을 진행하였다. 유량계에서 공급된 가스는 챔버 내의 센서 모듈로 이동하여 표면에 흡착되며 텅스텐 와이어로 흐르는 전류값을 변환하여 측정한다. SnO₂/ZnO 이중층이 형성된 센서와의 비교를 위해 SnO₂ 및 ZnO 각각의 단일층으로 이루어진 센서와 함께 평가하였다.

[0048] 센서의 반응성 S는 Ra/Rg (Ra는 air에서의 저항이며 Rg는 NO₂가스에서의 저항)로 나타낸다. 도 6의 (a)는 가스의 반응도를 확인하기 위해 25 °C부터 400 °C까지 각각의 센서를 NO₂ 가스에 노출시킨 결과이다. 실시예 1에 따른 SnO₂/ZnO 가 작동 온도 100 °C에서 가장 높은 NO₂ 가스 반응성을 보였으며 이는 SnO₂ 및 ZnO 단일층으로 된 센서보다 약 5배 높음을 확인할 수 있다.

[0049] 도 6의 (b)는 다양한 NO₂ 농도에 따른 SnO₂/ZnO 이중층의 가스 반응성을 확인하기 위해 NO₂의 농도를 5 ppm 부터 50 ppm까지 변화하면서 측정한 결과이다. NO₂ 가스 반응성은 NO₂의 농도가 증가함에 따라 증가하며, 약 20 초에서 45 초 이내의 빠른 반응과 회복을 나타냈다.

[0050] 도 7의 (a)는 센서의 재현성을 보여준다. 100 °C의 온도에서 50 ppm의 NO₂ 가스의 주입을 반복하면서 센서의 저항을 평가하였으며 실시예 1에 따른 센서는 높은 재현성을 나타냄을 알 수 있다.

[0051] 도 7의 (b)는 센서의 가스 선택성을 나타낸다. 가스 센서는 목표로 하는 가스에서만 반응을 나타내야 한다. 선택성 평가를 위해 NO₂뿐만 아니라 acetone, hydrogen, methanol, ammonia 그리고 ethanol 가스를 사용하여 측정을 진행했다. 평가는 100 °C에서 100 ppm의 가스 농도로 진행하였다. 평가 결과 NO₂를 제외한 나머지 가스에서는 현저히 낮은 반응성을 보였으며 NO₂에서만 높은 가스 반응성을 나타냈다.

[0052] <실시예 2> NiCr/SnO₂ 이중층 NO₂ 가스 센서 제조

[0053] SiO₂층이 형성된 실리콘 기판을 사용하여 도 8의 (b)에 도시한 바와 같이 서로 맞물린 구조(interdigitated)의 전극을 형성하였다. 전극 형성은 스퍼터링 공정을 사용하였으며 전극 물질은 백금(Pt)을 사용하였다. 이렇게 형

성된 전극 위에 도 8의 (a)에 도시한 바와 같이 스퍼터링 공정을 사용하여 NiCr/SnO₂ 이중층 증착 공정을 수행하였다. NiCr(Ni:Cr의 원자비가 4:1) 및 SnO₂ 타겟을 장착하여 상온에서 각각 DC 및 RF 스퍼터링을 진행하였다. 스퍼터링 공정에서 챔버 내의 청정한 고진공 상태를 유지하기 위해 기저압력 (base pressure)은 9 mtorr을 유지하였다. 박막 증착을 위해 O₂/Ar 가스의 유량은 50:50이며 챔버 내 증착 압력은 2×10^{-6} torr로 고정하였다. NiCr의 DC 스퍼터링 파워는 25 W이고, SnO₂의 RF 스퍼터링 파워는 50 W으로 하여 20 분 동안 증착을 진행하였다. 각각의 층을 증착 후 센서의 안정성을 보장하기 위해 공기 분위기, 600 °C에서 3 시간 동안 열처리를 진행하였다.

[0054] <실험예 3> SEM 이미지 및 XRD 결과

[0055] 실시예 2에 따라 형성된 센싱층인 NiCr/SnO₂ 이중층의 모폴로지를 확인하였다.

[0056] 도 9는 전극 위에 형성된 NiCr/SnO₂ 이중층의 SEM 사진이다. 도 9의 (a)를 참고하면, NiCr 층 상에 SnO₂ 나노입자들이 잘 분산되어 있음을 알 수 있다. 도 9의 (b)를 참고하면, NiCr/SnO₂ 이중층의 헤테로구조를 확인할 수 있고, 30 nm 내지 50 nm 직경의 SnO₂ 나노입자들을 확인할 수 있다.

[0057] 도 10의 (a)는 실시예 2에 따라 제조된 NiCr/SnO₂ 이중층의 XRD 결과이고, (b) 내지 (f)는 EDS 맵핑 이미지이다. 도 10의 (a)를 참고하면, NiCr이 FCC 구조의 고용체(solid solution)를 형성함을 알 수 있다. 도 10의 (b) 내지 (f)를 참고하면, Ni, Cr, Sn 및 O 원소들이 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다.

[0058] <실험예 4> 가스 반응 평가

[0059] 실시예 2에 따라 제조된 센서의 평가를 위해 도 8의 (c)와 같이 센싱 챔버 내에 센서를 위치시킨 후 가스 유량계(MFCs)와 멀티미터를 연결하여 센서 측정을 진행하였다.

[0060] 센서의 반응성은 작동온도에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. 최적의 작동 온도를 확인하기 위해 5 ppm 내지 100 ppm의 NO₂ 농도에서 작동 온도를 25 °C 내지 150 °C로 달리하여 센서의 반응성을 확인하였다. 도 11의 (a)를 참고하면, 150 °C의 작동 온도에서 센서의 반응성이 높음을 확인할 수 있다. 즉, 150 °C의 작동 온도에서 가스의 빠른 흡착, 탈착 및 확산이 진행되었다. 즉, 실시예 2에 따라 제조된 센서의 최적의 작동 온도는 150 °C인 것으로 확인되었다.

[0061] 도 11의 (b)는 센서의 재현성을 보여준다. 150 °C에서 100 ppm의 NO₂ 가스의 주입을 반복하면서 센서의 저항을 평가하였으며 실시예 2에 따른 센서는 높은 재현성은 나타냄을 알 수 있다.

[0062] 도 12의 (a)는 센서의 가스 선택성을 나타낸다. 선택성 평가를 위해 NO₂뿐만 아니라 NH₃, C₂H₅OH, H₂ 및 H₂S 가스를 사용하여 측정을 진행했다. 평가는 150 °C에서 100 ppm의 가스 농도로 진행하였다. 평가 결과 NO₂를 제외한 나머지 가스에서는 현저히 낮은 반응성을 보였으며 NO₂에서만 높은 가스 반응성을 나타냈다.

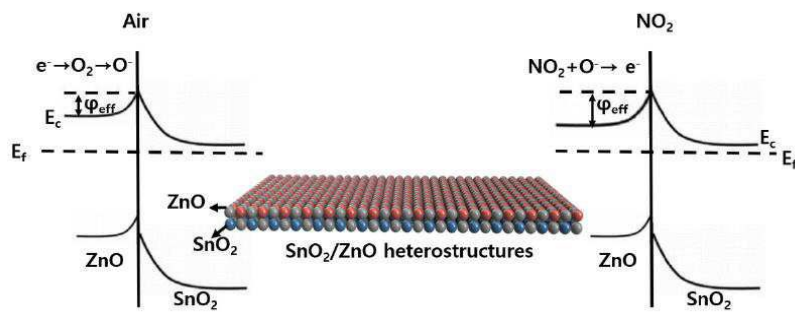
[0063] 도 12의 (b)는 센서의 장기 안정성 평가 결과이다. 150 °C에서 100 ppm의 NO₂ 가스에 대해 60일 동안 센서의 반응성을 측정하였다. 그 결과, 센서의 반응성은 약 0.4 % 내지 1.01 %의 매우 작은 수치로만 감소했고, 실시예 2에 따른 센서의 장기 안정성이 우수함을 확인하였다.

[0065] 상술한 실시예에 설명된 특징, 구조, 효과 등은 본 발명의 적어도 하나의 실시예에 포함되며, 반드시 하나의 실시예에만 한정되는 것은 아니다. 나아가, 각 실시예에서 예시된 특징, 구조, 효과 등은 실시예들이 속하는 분야의 통상의 지식을 가지는 자에 의하여 다른 실시예들에 대해서도 조합 또는 변형되어 실시 가능하다. 따라서 이러한 조합과 변형에 관계된 내용들은 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

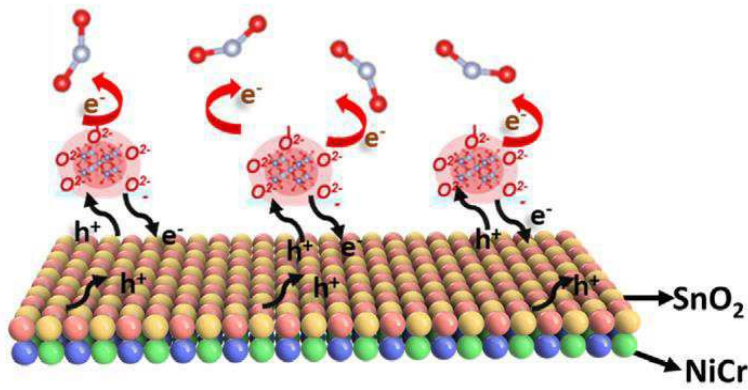
[0066] 또한, 이상에서 실시예들을 중심으로 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐 본 발명을 한정하는 것이 아니며, 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 본 실시예의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 이상에 예시되지 않은 여러 가지의 변형과 응용이 가능함을 알 수 있을 것이다. 예를 들어, 실시예들에 구체적으로 나타난 각 구성 요소는 변형하여 실시할 수 있는 것이다. 그리고 이러한 변형과 응용에 관계된 차이점들은 첨부한 청구 범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

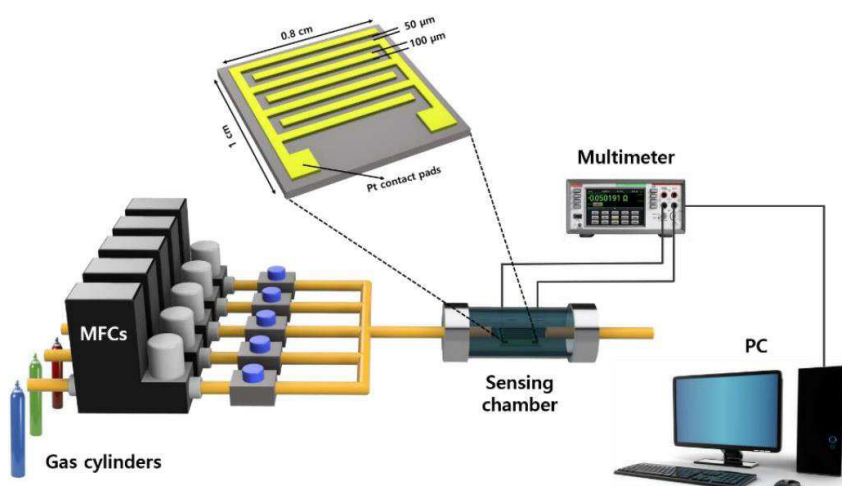
도면1



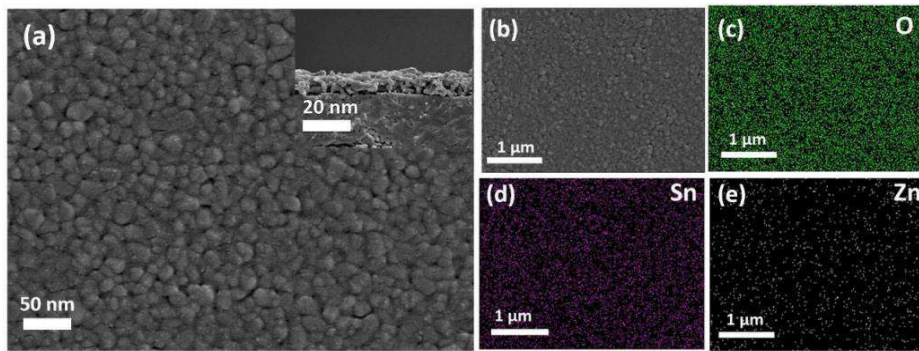
도면2



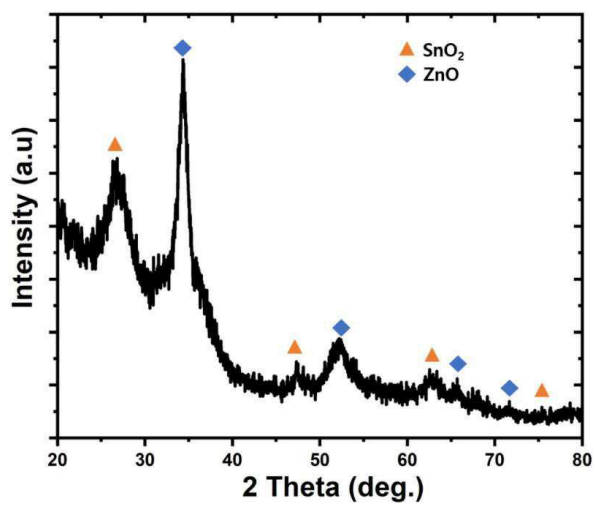
도면3



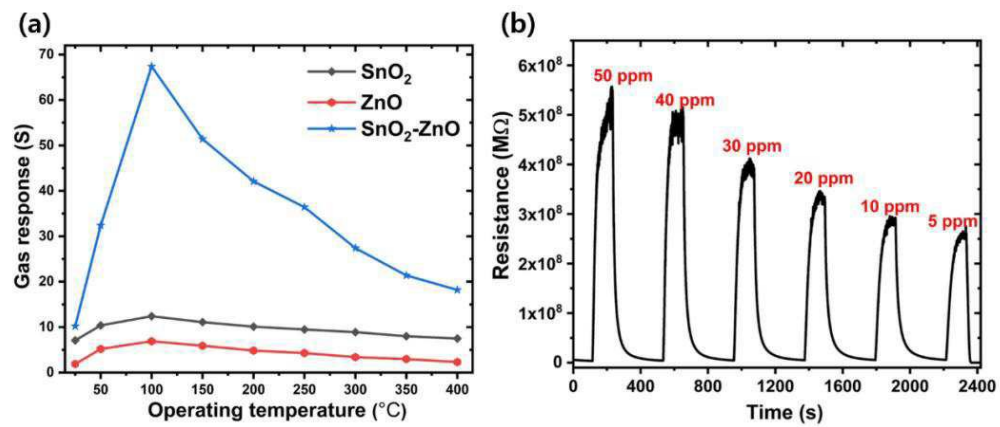
도면4



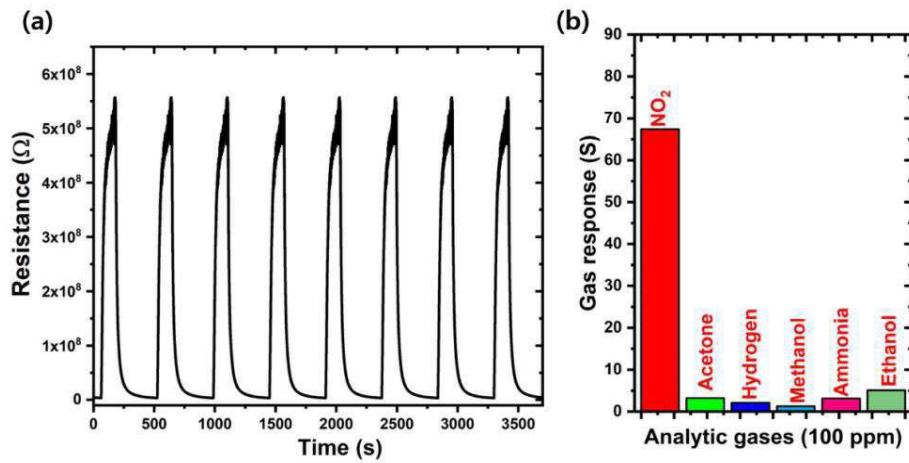
도면5



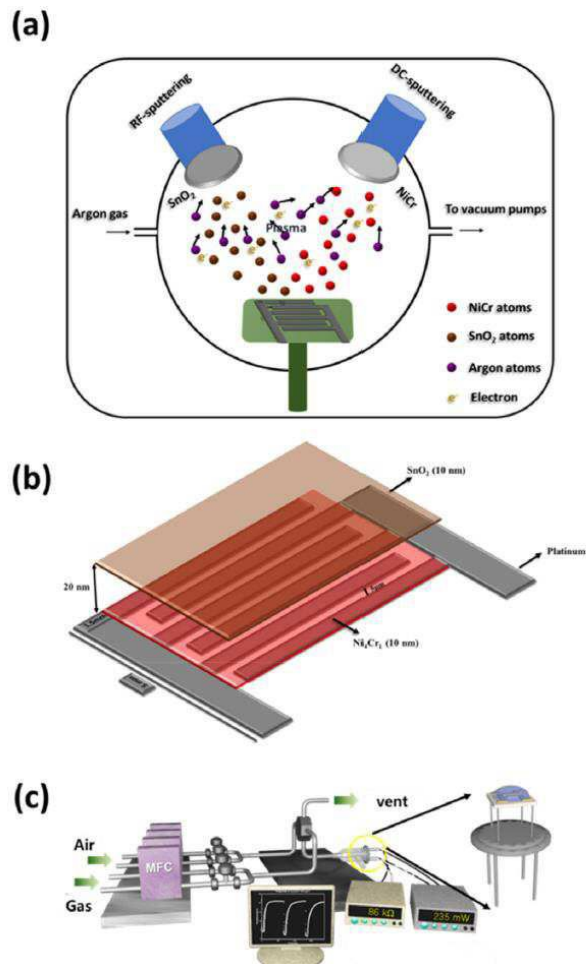
도면6



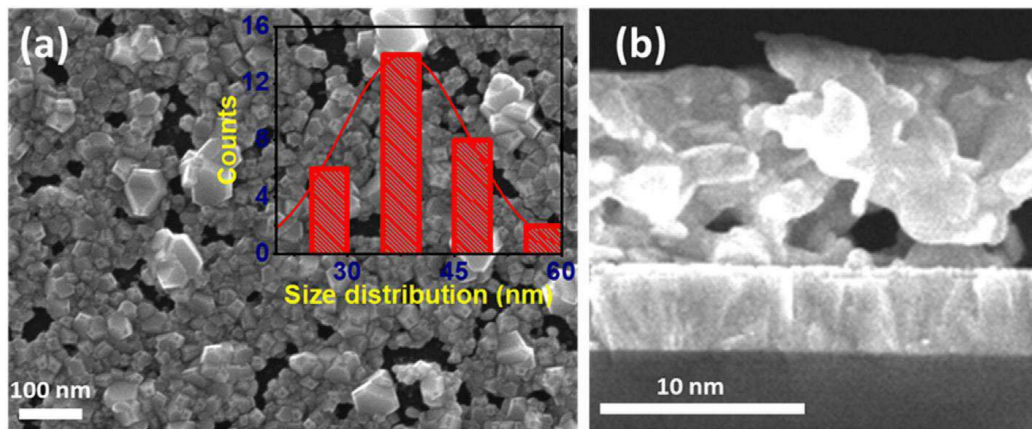
도면7



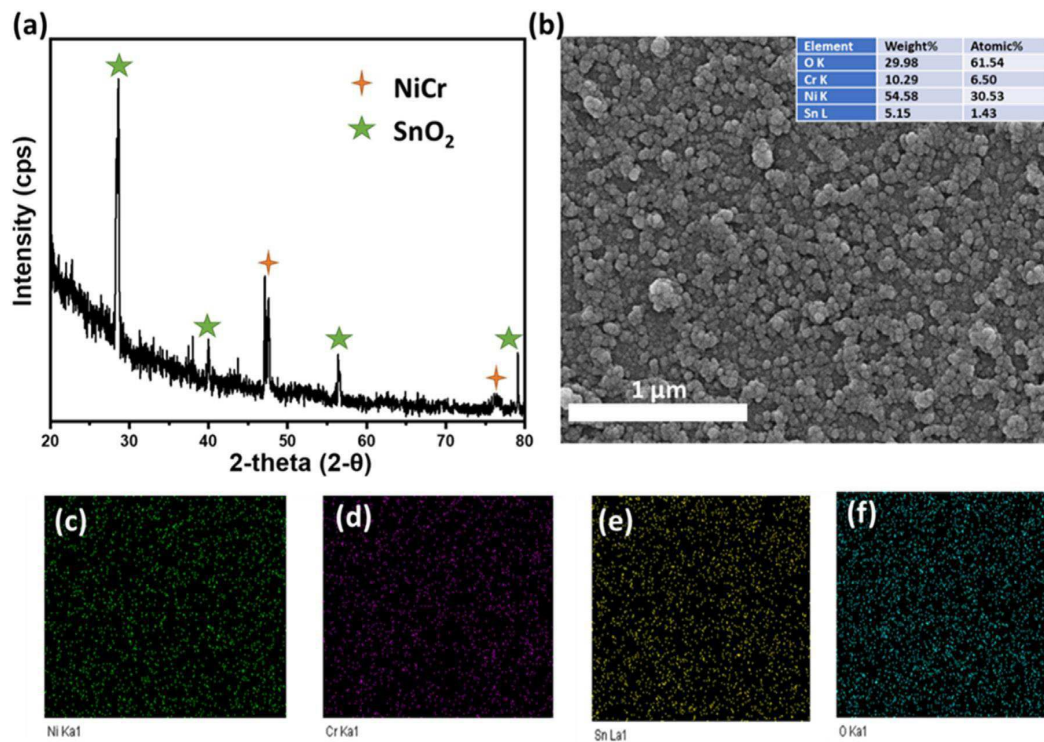
도면8



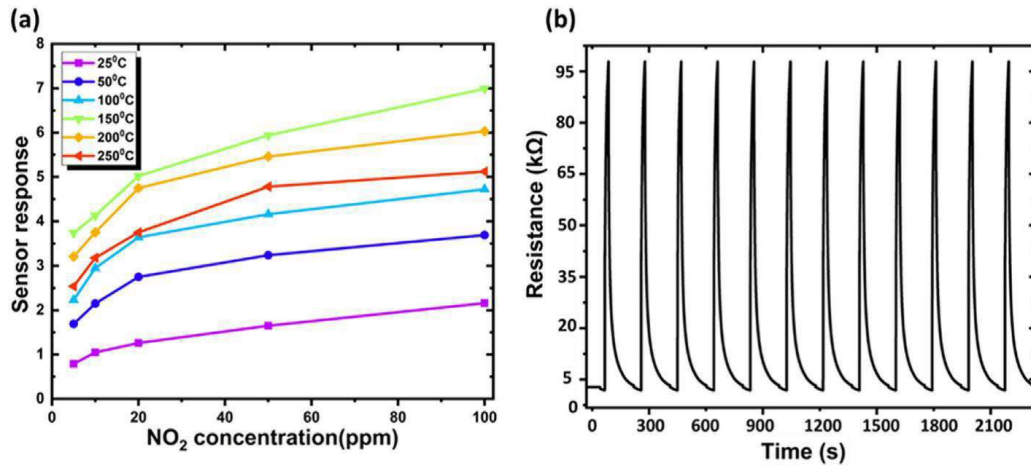
도면9



도면10



도면11



도면12

