(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0035141
(43) 공개일자 2019년04월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/125 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0124024
(22) 출원일자 2017년09월26일
심사청구일자 2017년09월26일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
김희동
서울특별시 광진구 능동로57길 30-8 , 501호
윤민주
서울특별시 광진구 군자로 121 세종대학교 새날관 107호
(74) 대리인
특허법인이상

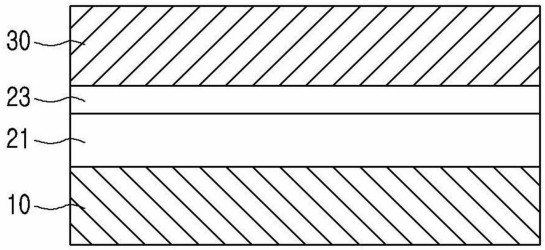
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **금속-산화막-금속 구조를 갖는 가스 센서 및 이의 동작방법**

(57) 요 약

금속-산화막-금속 구조를 갖는 가스 센서를 제공한다. 상기 가스 센서는 하부 전극을 구비한다. 상기 하부 전극 상에 제1 전이금속 산화막이 배치된다. 상기 제1 전이금속 산화막 상에 상기 제1 전이금속 산화막에 비해 트랩밀도가 큰 제2 전이금속 산화막이 배치된다. 상기 제2 전이금속 산화막 상에 상부 전극이 배치된다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345254773
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 이공학개인기초연구지원
연구과제명 양자 터널링 기반의 신개념 3차원 비휘발성 메모리 소자 개발
기 여 율 1/1
주관기관 세종대학교 산학협력단
연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

하부 전극;

상기 하부 전극 상에 배치된 제1 전이금속 산화막;

상기 제1 전이금속 산화막 상에 배치되고, 상기 제1 전이금속 산화막에 비해 트랩밀도가 큰 제2 전이금속 산화막; 및

상기 제2 전이금속 산화막 상에 배치된 상부 전극을 포함하는 가스 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 전이금속 산화막과 상기 제2 전이금속 산화막은 모두 화학양론이 맞는(stoichiometric) 전이금속 산화막으로, 트랩밀도에 차이가 있는 막들인 가스 센서.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제1 전이금속 산화막과 상기 제2 전이금속 산화막은 TiO_2, NiO, CuO, Cu_2O, 또는 HfO_2인 가스 센서.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 전이금속 산화막은 화학양론이 맞는(stoichiometric) 전이금속 산화막이고,

상기 제2 전이금속 산화막(23)은 화학양론이 맞지 않는(non-stoichiometric) 산소부족 전이금속 산화막인 가스 센서.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제1 전이금속 산화막은 TiO_2, NiO, CuO, Cu_2O, 또는 HfO_2이고,

상기 제2 전이금속 산화막은 $TiO_{(2-x)}$(0<X<1), $NiO_{(1-x)}$(0<X<0.5), $CuO_{(1-x)}$(0<X<0.5), $Cu_2O_{(1-x)}$(0<X<0.5), 또는 $HfO_{(2-x)}$(0<X<1)인 가스 센서.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 전이금속 산화막은 단결정막인 가스 센서.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 전이금속 산화막은 5 내지 15nm의 두께를 갖고,

상기 제2 전이금속 산화막은 2 내지 4nm의 두께를 갖는 가스 센서.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 상부 전극은 Pt막, Ir막, Cr막, 또는 Pd막인 가스 센서.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 가스 센서는 산소 센서인 가스 센서.

청구항 10

하부 전극, 상기 하부 전극 상에 차례로 배치된 제1 전이금속 산화막과 상기 제1 전이금속 산화막에 비해 트랩 밀도가 큰 제2 전이금속 산화막, 및 상기 제2 전이금속 산화막 상에 배치된 상부 전극을 포함하는 가스 센서를 제공하는 단계;

상기 하부 전극과 상기 상부 전극 사이에 동작 전계를 인가하여 상기 하부 전극과 상기 상부 전극 사이에 기준 전류를 흐르게 하는 단계; 및

상기 하부 전극과 상기 상부 전극 사이에 동작 전계를 인가한 상태에서 상기 상부 전극이 산소에 접하면 상기 하부 전극과 상기 상부 전극 사이에 흐르는 전류의 량이 기준 전류에 비해 줄어들어 산소 기체를 센싱하는 단계; 및

산소 기체를 센싱한 후, 상기 하부 전극과 상기 상부 전극 사이에 동작 전계와는 반대 부호의 전계를 인가하여 상기 가스 센서를 재생하는 단계를 포함하는 가스 센서 동작 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 센서에 관한 것으로, 구체적으로는 가스 센서에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 생활환경, 공장설비 등에서 다양한 종류의 가스를 정량하는 가스 센서가 다수 사용되고 있다.

[0003] 특히, 자동차의 엔진은 공기와 연료의 혼합비율인 공연비에 따라 엔진의 출력, 연료 소비량 및 배기 가스량이 변하므로, 항상 최적의 공연비를 유지하도록 제어하는 것이 필요하다. 특히 이러한 효율적인 제어를 통해 에너지 절감 및 유해 배기가스의 저감이 달성된다. 이러한 공연비는 자동차의 엔진에서 배출되는 배기가스 중에 포함되어 있는 산소의 함량을 측정함으로써 얻어지는데, 이러한 측정에는 통상적으로 산소센서가 사용된다.

[0004] 이러한 산소센서의 일 예가 WO 2014-051176호에 개시된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이러한 가스 센서들은 민감도가 더 향상될 필요성이 있으며, 또한 한 번의 가스 센싱 후 추가 사용이 용이하지 않은 단점이 있다.

[0006] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 민감도의 향상과 더불어서 재생 가능하여 여러 번 반복 사용할 수 있는 가스 센서를 제공함에 있다.

[0007] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 가스 센서를 제공한다. 상기 가스 센서는 하부 전극을 구비한다. 상기 하부 전극 상에 제1 전이금속 산화막이 배치된다. 상기 제1 전이금속 산화막 상에 상기 제1 전이금속 산화막에 비해 트랩밀도가 큰 제2 전이금속 산화막이 배치된다. 상기 제2 전이금속 산화막 상에 상부 전극

이 배치된다.

[0009] 상기 제1 전이금속 산화막과 상기 제2 전이금속 산화막은 모두 화학양론이 맞는(stoichiometric) 전이금속 산화막으로, 트랩밀도에 차이가 있는 막들일 수 있다. 일 예로서, 상기 제1 전이금속 산화막과 상기 제2 전이금속 산화막은 TiO_2, NiO, CuO, Cu_2O, 또는 HfO_2일 수 있다.

[0010] 다른 예에서, 상기 제1 전이금속 산화막은 화학양론이 맞는(stoichiometric) 전이금속 산화막이고, 상기 제2 전이금속 산화막(23)은 화학양론이 맞지 않는(non-stoichiometric) 산소부족 전이금속 산화막일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 전이금속 산화막은 TiO_2, NiO, CuO, Cu_2O, 또는 HfO_2이고, 상기 제2 전이금속 산화막은 $TiO_{(2-x)}(0<X<1)$, $NiO_{(1-x)}(0<X<0.5)$, $CuO_{(1-x)}(0<X<0.5)$, $Cu_2O_{(1-x)}(0<X<0.5)$, 또는 $HfO_{(2-x)}(0<X<1)$일 수 있다.

[0011] 상기 제1 전이금속 산화막은 5 내지 15nm의 두께를 갖고, 상기 제2 전이금속 산화막은 2 내지 4nm의 두께를 가질 수 있다. 상기 상부 전극은 Pt막, Ir막, Cr막, 또는 Pd막일 수 있다. 상기 가스 센서는 산소 센서일 수 있다.

[0012] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 가스 센서의 동작 방법을 제공한다. 먼저, 하부 전극, 상기 하부 전극 상에 차례로 배치된 제1 전이금속 산화막과 상기 제1 전이금속 산화막에 비해 트랩밀도가 큰 제2 전이금속 산화막, 및 상기 제2 전이금속 산화막 상에 배치된 상부 전극을 포함하는 가스 센서를 제공한다. 상기 하부 전극과 상기 상부 전극 사이에 동작 전계를 인가하여 상기 하부 전극과 상기 상부 전극 사이에 기준 전류를 흐르게 한다. 상기 하부 전극과 상기 상부 전극 사이에 동작 전계를 인가한 상태에서 상기 상부 전극이 산소에 접하면 상기 하부 전극과 상기 상부 전극 사이에 흐르는 전류의 량이 기준 전류에 비해 줄어들어 산소 기체를 센싱한다. 산소 기체를 센싱한 후, 상기 하부 전극과 상기 상부 전극 사이에 동작 전계와는 반대 부호의 전계를 인가하여 상기 가스 센서를 재생한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면, 가스 센서의 민감도를 향상시키면서도 가스 센서를 재생시킬 수 있어 반복 사용이 가능할 수 있다.

[0014] 그러나, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서를 나타낸 단면도이다.

도 2a, 도 2b, 및 도 2c는 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서의 동작 방법을 나타낸 개략도들이다.

도 3은 가스 센서 제조예를 통해 얻어진 가스 센서를 동작시키면서 얻어진 전압-전류 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 도면들에 있어서, 층이 다른 층 또는 기판 "상"에 있다고 언급되어지는 경우에 그것은 다른 층 또는 기판 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 층이 개재될 수도 있다. 본 실시예들에서 "제1", "제2", 또는 "제3"는 구성요소들에 어떠한 한정을 가하려는 것은 아니며, 다만 구성요소들을 구별하기 위한 용어로서 이해되어야 할 것이다.

[0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서를 나타낸 단면도이다.

[0018] 도 1을 참조하면, 가스 센서는 하부 전극(10), 상기 하부 전극(10) 상에 차례로 배치된 제1 전이금속 산화막(21)과 상기 제2 전이금속 산화막(23), 및 상기 제2 전이금속 산화막(23) 상에 배치된 상부 전극(30)을 구비한다.

[0019] 상기 하부 전극(10)은 W막, Pt막, Ru막, Ir막, Al막, Mo막 또는 TiN막일 수 있다. 상기 하부 전극(10)은 별도의 기판(미도시) 상에 형성되어 있을 수 있다.

[0020] 한편, 상기 상부 전극(30)은 외부 환경 예를 들어, 검출하고자 하는 가스가 있는 분위기에 접하고 있을 수

있다. 일 예로서, 상기 검출대상 가스는 산소일 수 있는데, 이 경우 상기 상부 전극(30)은 산소를 산소 이온으로 변화시킬 수 있고 상기 산소 이온을 전도시킬 수 있는 막으로, 일 예로서, Pt막, Ir막, Cr막, 또는 Pd막일 수 있다.

[0021] 상기 제2 전이금속 산화막(23)은 상기 제1 전이금속 산화막(21)에 비해 트랩밀도가 클 수 있다. 산화막 내에서의 트랩은 금속 불순물, 전이금속과 산소 사이의 결합이 끊어진 것, 또는 산소공공을 의미할 수 있다. 일 예로서 상기 제1 전이금속 산화막(21)과 상기 제2 전이금속 산화막(23)은 동일한 금속 산화막일 수 있고, 단지 트랩밀도에만 차이가 있을 수 있다. 일 예로서, 상기 제1 전이금속 산화막(21) 내의 트랩밀도는 $1 \times 10^{11}\ cm^{-2}$ 이하일 수 있고, 상기 제2 전이금속 산화막(23) 내의 트랩밀도는 제1 전이금속 산화막(21) 내의 트랩밀도 보다 10배 더 높은 구체적으로, $2 \times 10^{12}\ cm^{-2}$ 내지 $8 \times 10^{12}\ cm^{-2}$ 일 수 있다.

[0022] 일 예로서, 상기 제1 전이금속 산화막(21)과 상기 제2 전이금속 산화막(23)은 단지 트랩밀도에 차이가 있는 화학양론이 맞는(stoichiometric) 전이금속 산화막으로서, 서로에 관계없이 TiO_2, NiO, CuO, Cu_2O, 또는 HfO_2일 수 있다.

[0023] 다른 예에서, 상기 제1 전이금속 산화막(21)은 화학양론이 맞는(stoichiometric) 전이금속 산화막일 수 있고, 상기 제2 전이금속 산화막(23)은 화학양론이 맞지 않는(non-stoichiometric) 산소부족 전이금속 산화막일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 전이금속 산화막(21)은 TiO_2, NiO, CuO, Cu_2O, 또는 HfO_2일 수 있고, 상기 제2 전이금속 산화막(23)은 $TiO_{(2-x)}(0<X<1)$, $NiO_{(1-x)}(0<X<0.5)$, $CuO_{(1-x)}(0<X<0.5)$, $Cu_2O_{(1-x)}(0<X<0.5)$, 또는 $HfO_{(2-x)}(0<X<1)$일 수 있다.

[0024] 한편, 상기 제2 전이금속 산화막(23)은 상기 제1 전이금속 산화막(21)에 비해 두께가 얇은 막일 수 있다. 일 예로서, 상기 제1 전이금속 산화막(21)은 5 내지 15nm의 두께를 가질 수 있고, 상기 제2 전이금속 산화막(23)은 2 내지 4nm의 두께를 가질 수 있다.

[0025] 상기 하부 전극(10)과 상기 상부 전극(30)은 다양한 금속막 형성방법 일 예로서, PVD (physical vapor deposition) 또는 CVD (chemical vapor deposition)를 사용할 수 있다. 한편, 제1 전이금속 산화막(21)은 단결정 산화막 또는 결함이 매우 적은 산화막이 형성될 수 있도록 ALD (atomic layer deposition), MOCVD (metal organic chemical vapor deposition), MBE (molecular beam epitaxy)법을 사용하여 형성할 수 있고, 제2 전이금속 산화막(23)은 비정질 산화막 또는 결함이 상대적으로 많은 산화막이 형성될 수 있도록 PVD (physical vapor deposition)법을 사용하여 형성하거다, 저온에서 ALD (atomic layer deposition), MOCVD (metal organic chemical vapor deposition), MBE (molecular beam epitaxy)법을 사용하여 형성할 수 있다.

[0026]

[0027] 도 2a, 도 2b, 및 도 2c는 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서의 동작 방법을 나타낸 개략도들이다.

[0028] 도 2a를 참조하면, 하부 전극(10)과 상부 전극(30) 사이에 소정의 동작 전계를 인가할 수 있다. 일 예로, 상기 하부 전극(10)의 양의 전압을 인가하면서 상기 상부 전극(30)은 접지할 수 있다. 이 때, 트랩 또는 산소공공으로 인해 생성된 제2 전이금속 산화막(23) 내의 결함 에너지 준위(E_T)로 인해 전자는 보다 낮은 에너지($e\Phi-E_T$, $e\Phi$는 제2 전이금속 산화막의 전도대의 에너지 준위)만으로도, 상기 상부 전극(30)에서 제2 전이금속 산화막(23) 및 제1 전이금속 산화막(21)을 지나 상기 하부 전극(10)으로 전달될 수 있다. 그 결과, 상기 하부 전극(10)과 상기 상부 전극(30) 사이에 전류 즉, 기준 전류가 흐를 수 있다.

[0029] 도 2b를 참조하면, 상기 상부 전극(30)이 접하는 외부 환경 내에 산소 기체가 존재하는 경우, 산소 기체는 상기 상부 전극(30)을 통과하면서 이온화되고 산소 이온은 상기 제2 전이금속 산화막(23)의 트랩 내에 트랩핑되거나 혹은 산소공공의 적어도 일부를 메울 수 있다. 이 경우, 상기 제2 전이금속 산화막(23) 내에 결함 에너지 준위(E_T)의 량이 줄어들거나 완전히 제거되므로, 상기 제2 전이금속 산화막(23)의 저항은 높아질 수 있다. 그 결과, 상기 하부 전극(10)과 상기 상부 전극(30) 사이에 흐르는 전류 감소될 수 있다. 이러한 전류의 감소로 인해 산소 기체의 존재 혹은 산소 기체의 량을 센싱할 수 있다.

[0030] 도 2c를 참조하면, 하부 전극(10)과 상부 전극(30) 사이에 상기 동작 전계와는 반대 부호의 전계를 인가할 수 있다. 일 예로, 상기 하부 전극(10)의 음의 전압을 인가하면서 상기 상부 전극(30)은 접지할 수 있다. 이 경우, 상기 제2 전이금속 산화막(23)의 트랩 내에 트랩핑되었던 혹은 산소공공의 적어도 일부를 메우고 있던 산소

이온은 상기 상부 전극(30)을 통해 외부로 방출될 수 있다. 그 결과, 상기 제2 전이금속 산화막(23)은 다시 결함 에너지 준위(E_T)를 회복할 수 있다. 이로써, 센서를 초기상태로 재생시킬 수 있다.

[0031] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0032] **가스 센서 제조예**

[0033] 실리콘 기판 상에 하부 전극으로서 TiN막을 형성한 후, 상기 TiN막 상에 MOCVD법을 사용하여 400도 분위기에서 Hf와 O의 비가 1:2가 되도록 전구체들을 공급하여 단결정 HfO_2막을 15 nm로 형성하였다. 상기 HfO_2막 상에, 동일한 MOCVD 법을 사용하되 박막 성장 온도를 150도로 낮춘 상태에서, Hf와 O의 비가 1.25:1.75가 되도록 전구체들을 공급하여, 3 nm의 $Hf_{(1.25)}O_{(1.75)}$막을 형성하였다. 상기 $Hf_{(1.25)}O_{(1.75)}$막 상에 Radio frequency magnetron sputtering 법을 사용하여 20 nm의 Cr막을 형성하였다.

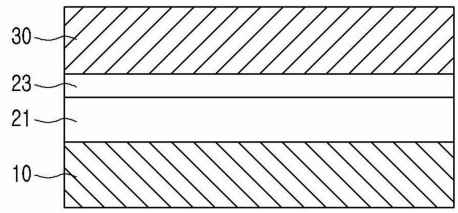
[0034] 도 3은 가스 센서 제조예를 통해 얻어진 가스 센서를 동작시키면서 얻어진 전압-전류 그래프이다.

[0035] 도 3을 참조하면, 가스 센서에 양의 전계를 인가하면 약 2V에서 가스 센서에 전류가 흐르고, 이 상태에서 가스 센서를 산소 가스에 노출시키면 $HfO_{(2-x)}$막 내의 트랩 또는 산소 공공 내에 산소 이온이 트랩되면서 가스 센서에 흐르는 전류는 감소한다. 한편, 상기 가스 센서에 음의 전계를 인가하면 상기 $HfO_{(2-x)}$막 내의 트랩 또는 산소 공공이 재생되면서 가스 센서는 초기 상태로 돌아올 수 있다.

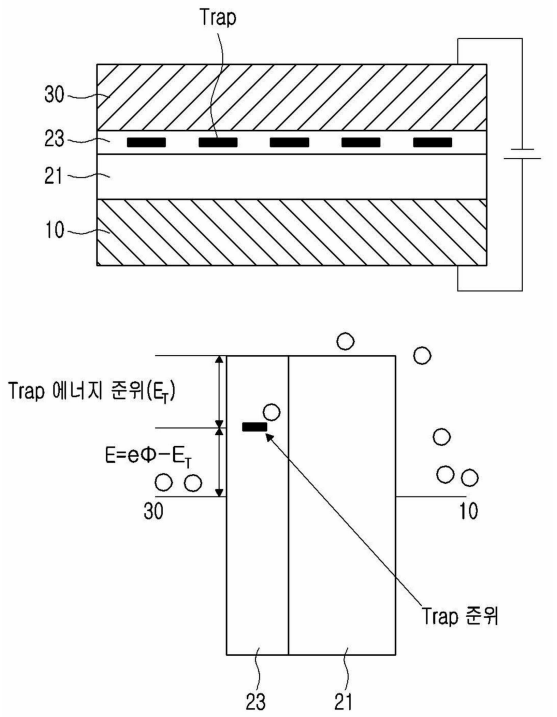
[0036] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

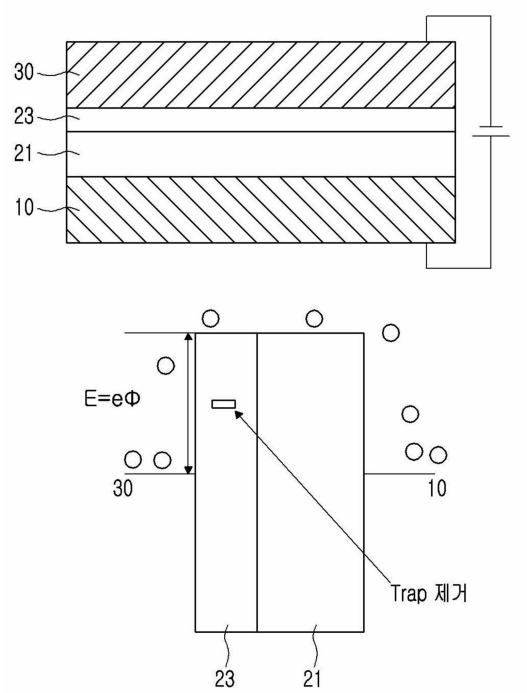
도면1



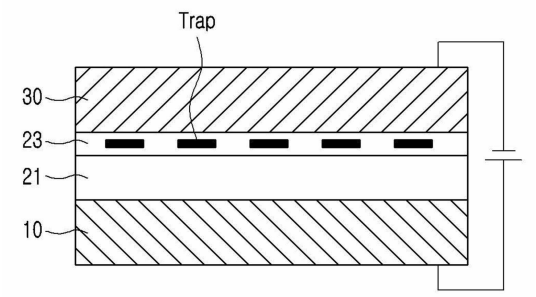
도면2a


Trap
30
23
21
10
Trap 에너지 준위(E_T)
E=eΦ−E_T
30
10
Trap 준위
23
21

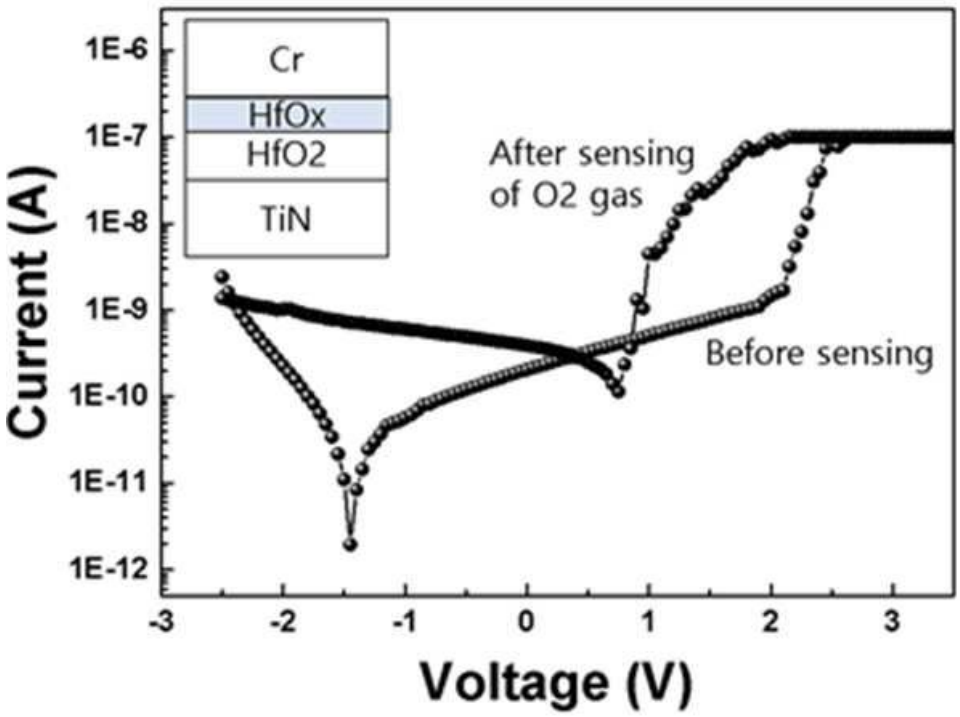
도면2b


30
23
21
10
E=eΦ
30
10
Trap 제거
23
21

도면2c


Trap
30
23
21
10

도면3


Cr
HfOx
HfO2
TiN
After sensing
of O2 gas
Before sensing
Current (A)
1E-6
1E-7
1E-8
1E-9
1E-10
1E-11
1E-12
-3
-2
-1
0
1
2
3
Voltage (V)