(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0026151
(43) 공개일자 2015년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/02 (2006.01) *G01N 27/12* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0104584
(22) 출원일자 2013년09월02일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
(72) 발명자
신홍주
울산 울주군 범서읍 구영로 75-25, 107동 1503호 (동문굿모닝힐)
허정일
경기 용인시 기흥구 신촌로73번길 29-1, 303호 (보정동)
임영진
부산 사하구 다대낙조1길 42, 102동 1301호 (다대동, 성원아파트)
(74) 대리인
권오식, 김종관, 박창희

전체 청구항 수 : 총 11 항

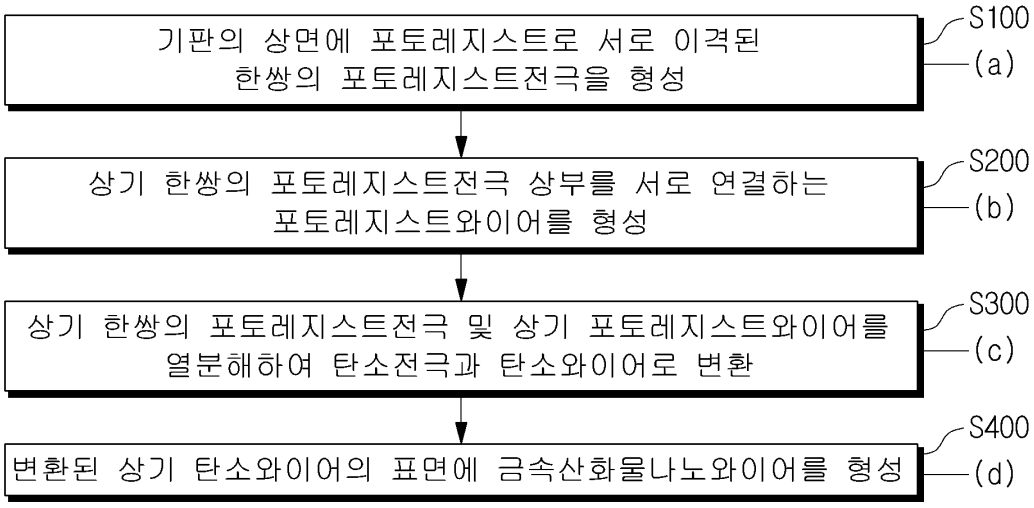
(54) 발명의 명칭 **가스센서 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 가스센서 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 (a)기판의 상면에 포토레지스트로 서로 이격된 한쌍의 포토레지스트전극을 형성하는 단계와, (b)상기 (a)단계에 의해 형성된 상기 한쌍의 포토레지스트전극 상부를 서로 연결하는 포토레지스트와이어를 형성하는 단계와, (c)상기 (a)단계 및 (b)단계에 의해 형성된 상기 한

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



쌍의 포토레지스트전극 및 상기 나노와이어를 열분해하여 탄소전극들과 상기 포토레지스트와이어로 변환하는 단계와, (d)상기 (c)단계에 의해 변환된 상기 탄소와이어의 표면에 금속산화물 나노와이어를 형성하는 단계로 이루어져, 종래 기판에 부착된 형태의 금속산화물 나노와이어 기반 가스센서가 가지는 기판으로 부터의 영향에 의한 감도 감소 및 노이즈 문제를 해결하고 금속산화물 나노와이어가 코팅된 탄소와이어 표면 전체를 감지부로 사용하며, 탄소와이어와 탄소전극과의 접촉이 물리적, 전기적으로 안정되고, 탄소와이어의 위치, 개수, 구조 등의 형태를 자유롭게 제어할 수 있으며, 금속산화물 나노와이어를 줄열을 이용해 탄소와이어에만 국부적으로 성장시킬 수 있으며, 금속산화물 나노와이어가 집적된 탄소와이어 기반의 센서의 생산 비용이 적으며 생산성이 획기적으로 높여 대량생산이 가능한 가스센서 제조방법을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a)기판의 상면에 포토레지스트로 서로 이격된 한쌍의 포토레지스트전극을 형성하는 단계;

(b)상기 (a)단계에 의해 형성된 상기 한쌍의 포토레지스트전극 상부를 서로 연결하는 포토레지스트와이어를 형성하는 단계;

(c)상기 (a)단계 및 (b)단계에 의해 형성된 상기 한쌍의 포토레지스트전극 및 상기 포토레지스트와이어를 열분해하여, 서로 연결되어 일체화된 탄소전극들과 상기 탄소와이어로 변환하는 단계; 및

(d)상기 (c)단계에 의해 변환된 상기 탄소와이어의 표면에 금속산화물나노와이어를 형성하는 단계를 포함하는 가스센서 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 (a)단계는

(a-1)실리콘웨이퍼로 된 기판 상면에 절연층을 형성하는 단계;

(a-2)상기 (a-1)단계에 의해 형성된 상기 절연층 상에 포토레지스트를 1차 도포하는 단계; 및

(a-3)상기 (a-2)단계에 의해 상기 포토레지스트가 도포된 상기 절연층의 상부에 포토레지스트전극 영역의 형태가 타공된 제1포토마스크를 위치한 후 자외선으로 1차 노광하는 단계를 더 포함하는 가스센서 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 (b)단계는

(b-1)상기 (a)단계에 의해 상면에 전극 형태로 자외선이 노광된 포토레지스트층 상부에 해당 포토레지스트와이어 형태로 타공된 제2포토마스크를 위치한 후 자외선으로 2차 노광하는 단계; 및

(b-2)상기 (a-3)과 (b-1)에 의해 노광된 부분을 제외한 나머지 부분의 포토레지스트를 현상하여 제거해, 상기 서로 이격된 한쌍의 포토레지스트전극의 상부를 서로 연결하는 포토레지스트와이어를 형성하는 단계를 더 포함하는 가스센서 제조방법.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 3에 있어서,

상기 (b)단계에서

상기 포토레지스트와이어는 선형의 단일 와이어 또는 복수의 와이어가 집합된 어레이(array), 메시(mesh) 또는 허니콤(honey comb) 형상 중 어느 한 형상으로 형성하는 것을 특징으로 하는 가스센서 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 (d)단계는

(d-1)상기 (c)단계에 의해 변환된 상기 탄소전극 및 탄소와이어 표면에 금속산화물 씨앗층(seed layer)를 코팅하는 단계;

(d-2)상기 (d-1)단계에 의해 금속산화물 씨앗층이 코팅된 탄소구조물들을 금속산화물 수용액이 수용된 압력용기에 넣어 지정 온도 이상 가열하여, 상기 씨앗층 상에 단결정 금속산화물나노와이어를 성장시키는 단계를 더 포함하는 가스센서 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 (d-1)단계에서

상기 금속산화물 씨앗층의 코팅은

금속산화물 나노파티클(nanoparticle)을 포함하는 용액을 기판 전체에 도포하여, 코팅하는 것을 특징으로 하는 가스센서 제조방법.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 (d-1)단계에서

상기 금속산화물 씨앗층의 코팅은

화학기상증착법(chemical vapor deposition)인 원자층증착법(atomic layer deposition)으로 금속산화물을 코팅하는 것을 특징으로 하는 가스센서 제조방법.

청구항 8

청구항 5에 있어서,

상기 (d-1)단계에서

상기 금속산화물 씨앗층의 코팅은

물리기상증착법(physical vapor deposition)인 서퍼트링(sputtering)으로 금속산화물을 코팅하는 것을 특징으로 하는 가스센서 제조방법.

청구항 9

청구항 5에 있어서,

상기 (d-1)단계에서

상기 금속산화물 씨앗층의 코팅은

상기 탄소전극 및 상기 탄소와이어에 금속 박막을 기상증착한 후 금속 박막을 산화시켜 금속산화물씨앗층을 형성하여, 코팅하는 것을 특징으로 하는 가스센서 제조방법.

청구항 10

청구항 5에 있어서,

상기 (d-2) 단계에서 탄소와이어의 온도만 선택적으로 증가시켜, 국부적으로 금속산화물나노와이어를 탄소와이

어 표면에만 성장시키는 것을 특징으로 하는 가스센서 제조방법.

청구항 11

절연층이 포함되는 기판 상면에 서로 이격 형성되는 한쌍의 탄소전극;

상기 한 쌍의 탄소전극 상부를 서로 연결하는 탄소와이어;

상기 탄소와이어의 표면에 가스 농도에 따라 전기전도도가 변화하는 금속산화물나노와이어를 포함하는 가스센서.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 가스센서 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 기판으로부터 일정 간격으로 이격된 탄소와이어 표면에 가스의 농도에 따라 저항이 변화하는 금속산화물나노와이어를 성장시켜, 상기 금속산화물나노와이어의 저항 변화를 측정하여 가스 농도를 검지하는 센서를 제조하는 가스센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 환경문제에 대한 관심 증가와 정보통신 기기의 발전과 더불어 다양한 가스에 대한 센서가 개발되고 있는 가운데 반도체 기술을 접목함으로써 제조가 간편해지고 그 성능이 향상되고 있다. 모든 센서는 성능 향상을 위하여 감지도를 높이는 것이 최대 목표이며, 이러한 목표를 달성하기 위한 노력도 증가되고 있다.

[0003] 한편, 종래의 반도체식 가스센서는 감지 물질이 반도체 박막이기 때문에 감지도에 대한 한계가 있었으며, 일예로, 이산화탄소(CO_2)와 같은 안정된 화학물질의 경우 감지가 거의 불가능하였다.

[0004] 따라서 일산화탄소(CO)나 이산화탄소 등과 같은 유해한 가스를 감지하기 위한 센서는 용액의 도전방식을 이용한 전기화학적 방법과 적외선 흡수법에 의한 광학적 방법, 그리고 나노입자 또는 나노와이어의 전기 저항을 측정하는 법이 적용되고 있다.

[0005] 상기 전기화학적 방법은 대상 가스를 전기화학적으로 산화 또는 환원하여 외부의 회로에 흐르는 전류를 측정하거나, 전해질 용액이나 고체에 용해 또는 이온화한 가스 상의 이온이 이온전극에 작용하여 생기는 기전력을 이용하는 것으로서, 이는 매우 느린 반응속도를 나타냄과 더불어 가스의 감지범위 및 사용 환경이 한정되어 있는 데다가 가격도 비싸다는 단점이 있다.

[0006] 또한, 적외선 흡수법에 의한 광학적 방법은 여타의 혼합가스나 습도에 의한 영향을 거의 받지 않는다는 장점은 있으나, 장치가 복잡하고 크기가 커질 뿐만 아니라 가격도 고가라는 단점이 있다.

[0007] 일반적으로, 화학센서는 접촉연소법에 의해 가스를 감지하기 위한 구조로 이루어져 있는 바, 가스가 촉매인 백금선을 포함하는 센서와 반응하였을 때 발열반응이나 흡열반응에 의한 백금선의 저항변화를 이용하여 가스를 감지할 수 있도록 되어 있어서 센서의 안정성과 감도를 향상시켰다.

[0008] 한편, 최근에는 가스의 화학흡착에 의한 접촉반응과 전자밀도와의 관계가 규명되면서 산화물 반도체식 가스센서가 개발되어 상용화되고 있는 바, 이러한 반도체식 가스센서는 가연성 가스를 비롯한 대부분의 가스를 감지할 수 있도록 개발되었고, 그에 따라 다른 방식의 가스센서에 비해 소형화와, 저가격화, 신뢰성의 향상이 가능하게 되었다.

[0009] 이러한 반도체식 가스센서로서 적용되는 탄소나노튜브를 이용한 가스센서는 여타의 센서가 산화질소 등을 검출하기 위해 약 300℃까지 가열하여야 하였지만, 탄소나노튜브가 실온에서도 동작이 가능하고, 탄소나노튜브의 입자크기가 나노단위이기 때문에 여타의 센서에 비해서 센서의 감도가 수천 배 정도 높다는 장점이 있다.

[0010] 측정 가스의 농도에 따른 나노 입자 자체 또는 나노 입자를 코팅한 물질의 전기 저항 변화를 측정하는 형식의 가스 센서가 개발되었다. 나노입자를 사용하면 부피 대 면적비가 매우 높아 가스농도 변화에 따른 표면 반응의 효과의 전체 부피에 대한 저항 변화로의 효과가 매우 크기 때문에 감도가 매우 높은 센서 제작이 가능하다.

[0011] 종래의 나노 입자나 나노와이어를 사용하는 센서는 등록특허 제10-0655640(2006.12.04)에서와 같이 표면에 불규

칙하게 분산시켜 특정 부분에만 이들 나노물질의 전기 저항 변화를 측정할 수 있는 전극을 연결하거나 미리 패터닝된 전극 위에 나노물질을 흘려보내거나 전기영동법을 사용하여 전극에 접촉시켜 전기 저항을 측정하였다.

[0012] 상기한 종래의 반도체식 가스센서는 나노물질과 전극과의 물리적, 전기적 연결이 불안정하고 표면과 접촉된 형태의 나노물질은 가스 센싱 과정에서 표면의 영향을 받는다는 단점을 지니고 있다.

[0013] 이후, 나노와이어를 표면과 일정 간격 이격되어있는 형태, 즉 기둥 형태의 전극 위에 전기영동법으로 고착시키거나, 나노와이어를 한 쪽 전극에서 반대 쪽 전극으로 선택적으로 성장시켜 공중부유 형태로 나노와이어 기반 센서를 제작하였다. 이러한 기존 공중부유형 나노와이어 센서는 감도는 좋지만 나노와이어와 전극의 접촉이 좋지 않고 제조 과정의 제어가 어려우며 제조 방식이 비용이 많이 들거나 제조 시간이 길어 센서의 대량생산을 통한 상용화에 한계를 지니고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 물리적, 화학적 성질이 우수한 탄소와이어와 가스농도에 따라 전기전도도가 변하는 기능성 금속산화물나노와이어를 집적된 형태의 가스센서 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[0015] 또한 종래 기판에 부착된 형태의 나노와이어 기반 가스 센서의 문제점인, 즉 기판으로 부터의 영향에 의한 감도 감소 및 노이즈 문제를 해결하도록 탄소와이어를 기판으로부터 일정 간격 이격된 형태로 제작하고, 탄소와이어 표면에 가스 감지 물질인 금속산화물나노와이어를 성장시켜, 금속산화물나노와이어가 기판의 영향으로부터 자유로운 가스센서 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[0016] 이때 기판으로부터 이격된 탄소와이어와 탄소와이어를 지탱하는 두 개의 탄소전극과의 접촉이 물리적, 전기적으로 안정하도록 탄소전극과 탄소와이어를 일체형을 제작하고, 두 개의 탄소전극이 탄소와이어를 통해서만 전기적 연결이 되어 두 탄소전극 사이의 저항 변화가 탄소와이어를 코팅한 금속산화물나노와이어의 저항변화에 지배받도록 한다.

[0017] 본 발명은 금속산화물나노와이어는 탄소와이어 표면에 방사상으로 성장하여, 측정하고자 하는 가스가 금속산화물나노와이어 표면으로 접근이 용이하게 되도록 하여, 가스센서의 성능을 높일 수 있는 계층형 나노구조물(hierachical nanostructure)을 손쉽게 제조할 수 있는 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[0018] 그리고 탄소와이어의 위치, 개수, 구조 등의 형태를 자유롭게 제어할 수 있으며, 금속산화물나노와이어를 탄소와이어 표면 또는 부근에 국부적으로 코팅(성장)할 수 있고, 생산 비용이 적으며 생산성이 획기적으로 높여 대량생산이 가능한 가스센서 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0019] 본 발명에 따른 가스센서 제조방법은 (a)기판의 상면에 포토레지스트로 서로 이격된 한쌍의 포토레지스트전극을 형성하는 단계와, (b)상기 (a)단계에 의해 형성된 상기 한쌍의 포토레지스트전극 상부를 서로 연결하는 포토레지스트와이어를 형성하는 단계와, (c)상기 (a)단계 및 (b)단계에 의해 형성된 상기 한쌍의 포토레지스트전극 및 상기 포토레지스트와이어를 열분해하여 탄소전극들과 상기 탄소와이어로 변환하는 단계와, (d)상기 (c)단계에 의해 변환된 상기 탄소와이어의 표면에 금속산화물나노와이어를 형성하는 단계가 포함된다.

[0020] 이때 본 발명에 따른 상기 (a)단계는, (a-1)실리콘웨이퍼로 된 기판 상면에 절연층을 형성하는 단계와, (a-2)상기 (a-1)단계에 의해 형성된 상기 절연층 상에 포토레지스트를 1차 도포하는 단계와, (a-3)상기 (a-2)단계에 의해 상기 포토레지스트가 도포된 상기 절연층의 상부에 포토레지스트전극 영역의 형태가 타공된 제1포토마스크를 위치한 후 자외선으로 1차 노광하는 단계가 포함될 수 있다.

[0021] 그리고 본 발명에 따른 상기 (b)단계는, (b-1)상기 (a)단계에 의해 상면에 전극 형태로 자외선이 노광된 포토레지스트층 상부에 해당 포토레지스트와이어 형태로 타공된 제2포토마스크를 위치한 후 자외선으로 2차 노광하는 단계와, (b-2)상기 (a-3)과 (b-1)에 의해 노광된 부분을 제외한 나머지 부분의 포토레지스트를 현상하여 제거해, 상기 서로 이격된 한쌍의 포토레지스트전극의 상부를 서로 연결하는 포토레지스트와이어를 형성하는 단

계가 포함될 수 있다.

[0022] 또한 본 발명에 따른 상기 (b)단계에서 상기 포토레지스트와이어는 선택적으로 선형의 단일 와이어 또는 복수의 와이어가 집합되어 형성된 어레이(array), 그리고 메시(mesh)형상 또는 허니콤(honey comb)형상으로 형성될 수 있다.

[0023] 상기 (c)단계는 상기 (b-2)단계에 의해 현상된 포토레지스트전극와 포토레지스트와이어를 열분해하여, 서로 연결되어 일체화된 탄소전극과 탄소와이어를 형성하는 단계가 포함될 수 있다. 이때 열분해 공정을 통하여 포토레지스트의 부피가 감소한다.

[0024] 더불어 본 발명에 따른 상기 (d)단계는, (d-1)상기 (c)단계에 의해 변환된 상기 탄소와이어 표면에 금속산화물 씨앗층(seed layer)를 코팅하는 단계와, (d-2) 씨앗층이 코팅된 탄소구조물을 금속산화물 수용액을 포함하는 압력용기에 넣어 일정 온도 이상 가열하여 씨앗층 위로 단결정 금속산화물나노와이어를 성장시키는 단계가 포함될 수 있다.

[0025] 이때 본 발명에 따른 상기 (d-1)단계에서의 금속산화물씨앗층 코팅은 금속산화물나노파티클(nanoparticle)을 포함하는 용액을 기판에 도포하거나, 원자층 증착법 (atomic layer deposition)과 같은 화학기상증착법(chemical vapor deposition) 또는 서퍼트링(sputtering)과 같은 물리기상증착법(physical vapor deposition)을 사용하여, 금속산화물을 직접 코팅하거나 금속 박막을 기상증착한 후, 금속 박막을 산화시켜 금속산화물씨앗층을 원하는 표면에 코팅할 수 있다. 본 발명에서는 금속산화물 나노파티클을 포함한 수용액을 이용한 씨앗층 코팅법을 사용한다. 이는 씨앗층은 금속산화물 나노파티클로 이루어져 전기전도도가 금속산화물나노와이어에 비해 적어 탄소와이어를 지탱하는 두 탄소전극 사이에 전압을 인가하였을 때 전류가 탄소와이어와 탄소와이어에 성장한 금속산화물나노와이어를 통해 대부분 흐르기 때문이다.

[0026] 상기 (d-2)단계에서 탄소와이어의 온도만 선택적으로 증가시켜 금속산화물 나노와이어를 탄소와이어 표면에만 국부적으로 성장시킬 수 있다. 탄소와이어를 지탱하는 두 전극이 마이크로 또는 나노 사이즈의 탄소와이어로 만 전기적으로 연결되고 탄소와이어의 크기가 작아 전기적 저항이 높고 외부로의 열전달이 제한되기 때문에 두 탄소 전극에 전압을 인가할 경우 탄소와이어를 통해 흐르는 전류에 의한 줄열(Joule heat)이 발생하여 탄소와이어의 온도만 효과적으로 상승시킬 수 있고 이러한 줄열을 이용하여 탄소와이어 표면에만 금속산화물나노와이어를 성장시킬 수 있다.

[0027] 그리고 본 발명의 실시 예에 따른 가스센서는 절연층이 포함되는 기판 상면에 서로 이격 형성되는 한 쌍의 탄소전극과, 상기 한 쌍의 탄소전극 상부를 서로 연결하는 탄소와이어와, 상기 탄소와이어의 표면에 가스 농도에 따라 전기전도도가 변화하는 금속산화물나노와이어를 포함한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 가스센서 및 그 제조방법은 다음과 같은 효과를 가진다.

[0029] 첫째, 공중 부유된 형태의 전도성 탄소와이어를 단일 포토레지스트 코팅과 연속된 1차, 2차 노광 공정과 열분해 공정으로 간단하게 저비용의 일괄 공정으로 생산할 수 있다.

[0030] 둘째, 탄소와이어와 탄소전극이 일체형으로 동시에 형성되므로 탄소전극와 탄소와이어의 물리적, 전기적 접촉을 향상시키기 위한 부가적인 추가 공정 없이 전기적 연결이 완벽한 가스 센서 구조를 완성할 수 있다.

[0031] 셋째, 탄소와이어의 형태가 2차 노광 공정의 포토마스크의 모양과 2차 노광 에너지의 양, 그리고 열분해 공정에 의하여 결정되며 탄소와이어와 기판 사이의 간격은 포토레지스트의 높이와 열분해 공정에 의해 결정되므로 다양한 형태의 공중부유형 탄소와이어 구조를 자유롭게 형성할 수 있다.

[0032] 넷째, 탄소와이어 구조가 마이크로 단위의 포토레지스트의 열분해를 통한 부피 감소로 인하여 형성되므로 고가의 나노공정 장비 없이 저비용으로 나노 구조체를 생산할 수 있다.

[0033] 다섯째, 열분해 과정 중 전극의 높이에 따라 발생하는 차별적 부피 감소로 인하여 탄소와이어에 인장응력이 발생하고 이러한 인장응력은 액상의 외부 환경에 의해 발생할 수 있는 탄소와이어의 변형을 방지할 수 있다.

[0034] 여섯째, 가스 감지 물질인 금속산화물나노와이어는 금속산화물 수용액이 일정 온도 이상으로 가열되었을 때 씨앗층 위에 성장하므로 탄소와이어의 온도만 줄열을 이용하여 증가시켜 탄소와이어 표면에만 국부적으로 금속산

화물나노와이어를 성장시킬 수 있다. 또한 탄소와이어의 크기가 작아 적은 전기에너지로도 탄소와이어의 온도를 쉽게 상승시킬 수 있다.

[0035] 일곱째, 탄소와이어를 지탱하고 있는 두 탄소 전극의 전기적 연결이 탄소와이어와 금속산화물나노와이어로만 형성되어 가스 농도 변화로 인한 금속산화물나노와이어의 전기전도도 변화를 두 탄소 전극 사이의 저항 변화로 쉽게 측정할 수 있다.

[0036] 여덟째, 금속산화물나노와이어가 기판으로부터 일정 간격 이격된 탄소와이어 표면에 성장되므로 금속산화물나노와이어가 기판의 온도, 오염물질, 정체층(stagnant layer) 등 기판의 영향으로부터 자유로와 센서의 감도를 높일 수 있다.

[0037] 아홉째, 탄소와이어가 기판으로부터 떨어져 있기 때문에 금속산화물나노와이어를 탄소와이어 전 표면에 성장시킬 수 있으며, 금속산화물나노와이어가 탄소와이어 상에 방사상으로 벌어진 형태로 성장되어 감지하려는 가스와 금속산화물나노와이어의 접촉 면적이 최대화되어 가스 센서의 감도를 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명에 따른 가스센서 제조방법의 실시 예를 보인 블록도이다.

도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 (a)단계를 보다 상세하게 나타낸 블록도이다.

도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 (b)단계를 보다 상세하게 나타낸 블록도이다.

도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 (d)단계를 보다 상세하게 나타낸 블록도이다.

도 5는 본 발명의 실시 예에 따른 가스센서 제조과정을 간략하게 보인 예시도이다.

도 6은 본 발명의 실시 예에 따라 완성된 가스센서의 구성을 보인 예시도이다.

도 7은 본 발명의 실시 예에 따라 완성된 가스센서의 요부를 보인 예시도이다.

도 8은 본 발명의 실시 예에 따른 다양한 탄소와이어의 형상을 나타낸 예시 사진이다.

도 9는 본 발명의 실시 예에 의하여 형성된 금속산화물나노와이어가 집적된 탄소와이어 형상을 나타낸 예시 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0040] 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들은 대체할 수 있는 균등한 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0041] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0042] 도 1은 본 발명에 따른 가스센서 제조방법의 실시 예를 보인 블록도이고, 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 (a)단계를 보다 상세하게 나타낸 블록도이며, 도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 (b)단계를 보다 상세하게 나타낸 블록도이고, 도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 가스센서 제조과정을 간략하게 보인 예시도이며, 도 5는 본 발명의 실시 예에 따라 완성된 가스센서의 구성을 보인 예시도이고, 도 6은 본 발명의 실시 예에 따라 완성된 가스센서의 요부를 보인 예시도이며, 도 7은 본 발명의 실시 예에 따른 탄소와이어의 형상을 보인 예시도이다.

[0043] 본 발명은 가스 감지 물질인 금속산화물나노와이어가 표면에 성장된 탄소와이어를 통하여 특정 가스의 농도를 검지하는 센서를 제조하는 가스센서 및 그 제조방법에 관한 것으로, 도면을 참조하여 실시 예를 살펴보면 다음과 같다.

[0044] (a)단계(S100)로,

[0045] 도 1 및 도 5를 참조하면 기판(10)의 상면에 포토레지스트(P)로 서로 이격된 한쌍의 포토레지스트전극(20)을 형성한다.

[0046] 이때 상기 기판(10)의 상면에 서로 이격된 한쌍의 포토레지스트전극(20)을 형성하는 상기 (a)단계(S100)를 세분화한 실시 예를 도 2 및 도 5를 참조하여 보다 상세하게 살펴보면 다음과 같다.

[0047] 먼저 (a-1)단계(S110)로,

[0048] 실리콘웨이퍼로 된 기판(10)의 상면에 절연층(11)을 형성한다.

[0049] 이때 상기 절연층(11)은 이산화규소, 또는 실리콘 나이트라이드 (silicon nitride) 등의 절연 물질로 이루어진다.

[0050] 또한 본 실시 예에서는 기판(10)의 상면에 절연층(11)을 형성하였으나, 상기 절연층(11)을 형성하는 단계를 생략하고, 상기 기판(10) 재질을 절연 재질로 형성하는 것도 가능하다.

[0051] 그리고 (a-2)단계(S120)로,

[0052] 상기 (a-1)단계(S110)에 의해 상면에 절연층(11)이 형성된 기판(10)의 상면에 포토레지스트(P)를 1차 도포한다. 즉 다시 말해 상기 기판(10)의 상면에 형성된 절연층(11)의 상면에 상기 포토레지스트(P)가 도포된다.

[0053] 이때 상기 포토레지스트(P)는 고른 도포를 위해 스핀 코팅방식으로 도포되는 바람직하고, 상기 포토레지스트(P)로 SU-8을 사용한다.

[0054] 본 발명의 실시 예에서는 상기 포토레지스트(P)를 SU-8로 한정하여 기술하나, 이에 한정하지 않고 네가티브(negative)형의 포토레지스트 중 어느 하나를 사용하여도 무방하다.

[0055] 그리고 (a-3)단계(S130)로,

[0056] 상기 (a-2)단계(S120)에 의해 상기 포토레지스트(P)가 도포된 상기 절연층(11)의 상부에 해당 전극영역이 타공된 제1포토마스크(M1)를 위치한 후 자외선을 조사하여 1차 노광한다.

[0057] 이때 노광된 자외선 광에너지는 상기 포토레지스트(P)가 포토레지스트 최상부부터 절연층(11) 바로 위까지 경화될 수 있도록 충분한 자외선을 조사해 주어야 한다.

[0058] 상기 1차 노광이 완료되면, 상기 절연층(11)의 상부에는 제1포토마스크(M1)의 타공에 의해 해당 전극영역 모양으로 포토레지스트(P)가 경화된다.

[0059] 상기한 (a)단계(S100)에 의해 기판(10)의 상면에 서로 이격된 한쌍의 포토레지스트전극(20)이 형성되면, 다음 단계로 (b)단계(S200)는,

[0060] 상기 (a)단계(S100)에 의해 형성된 상기 서로 이격된 한쌍의 포토레지스트전극(20) 상부를 서로 연결하는 포토레지스트와이어(30)를 형성한다.

[0061] 이때 상기 포토레지스트와이어(30)는 상기 기판(10)의 상면에 서로 이격되어 형성된 한쌍의 포토레지스트전극(20)들을 연결한 형태로 형성하는데, 상기 (b)단계(S200)를 세분화한 실시 예를 도 3 및 도 5를 참조하여 보다 상세하게 살펴보면 다음과 같다.

[0062] 먼저 (b-1)단계(S210)로,

[0063] 상기 (a-2)단계(S120)에 의해 포토레지스트(P)가 도포된 기판(10)의 상부에 해당 와이어 형태로 타공된 제2포토마스크(M2)를 위치한 후 자외선으로 2차 노광하는데, 이때 해당 와이어 형태의 타공은 선형의 단일 와이어 또는 단일 와이어 어레이(array) 그리고, 메시(mesh)형상 또는 허니콤(honey comb)형상으로 형성할 수도 있고, 노광된 자외선 광에너지는 상기 포토레지스트(P)의 최상부만 와이어 형태로 경화되어 될 수 있도록 조절해 주어야 한다.

[0064] 그리고 (b-2)단계(S220)로,

[0065] 상기 (b-1)단계(S210)에 의해 노광된 부분을 제외한 나머지 부분의 포토레지스트(P)를 현상하여 제거해 상기 서로 이격된 한쌍의 포토레지스트전극(20)의 상부를 서로 연결하는 포토레지스트와이어(30)를 형성한다.

[0066] 따라서 상기한 과정에 의해 상기 한쌍의 포토레지스트전극(20)들 사이에는 제2포토마스크(M2)의 타공에 따라 해당 와이어 형태로 포토레지스트(P)가 경화되어, 한쌍의 상기 포토레지스트전극(20)들을 연결한 포토레지스트와

이어(30)가 형성된다.

[0067] 이때 상기 포토레지스트와이어(30)는 도 8에 도시한 바와 같이 메시(mesh)형상 또는 허니콤(honey comb)형상으로 형성될 수 있다.

[0068] 상기한 (b)단계(S200)에 의해 상기 서로 이격된 한쌍의 포토레지스트전극(20)들을 연결한 포토레지스트와이어(30)가 형성되면, 다음 단계로 (c)단계(S300)는,

[0069] 상기 (a)단계(S100) 및 (b)단계(S200)에 의해 형성된 상기 한쌍의 포토레지스트전극(20) 및 상기 포토레지스트와이어(30)를 열분해하여 탄소전극(21)들과 상기 탄소와이어(31)로 변환한다.

[0070] 이때 상기 서로 이격된 한쌍의 포토레지스트전극(20) 및 상기 포토레지스트와이어(30)는 열분해를 통해 탄소화가 될 뿐만 아니라, 직경이 100㎚ ~ 수㎛이고, 길이가 수㎛~ 수백㎛, 그리고 기판과 와이어의 간격이 1㎛~ 수십㎛가 될 수 있다.

[0071] 상기 열분해의 환경 조건은 진공 상태나 불활성 가스 환경에서 800° C 이상이 되는 것이 바람직하다.

[0072] 상기한 (c)단계(S300)에 의해 한쌍의 상기 포토레지스트전극(20)과 상기 포토레지스트와이어(30)가 탄소전극(21)들과 상기 탄소와이어(31)로 변환되면, 다음 단계로 (d)단계(S400)는,

[0073] 도 5에 도시한 바와 같이 상기 (c)단계(S300)에 의해 변환된 상기 탄소와이어(31)의 표면에 금속산화물나노와이어(41)을 형성하여 가스센서를 완성한다.

[0074] 이때 금속산화물나노와이어(41)은 산화아연(ZnO), 산화구리(CuO), 산화이디움(In203), 산화주석(SnO2)과 같이 금속산화물 수용액에서 기판의 온도를 높여 성장시킬 수 있으며 가스농도에 따라 전기전도도가 변화하는 금속산화물이 될 수 있고, 본 발명에서는 상기 금속산화물은 산화아연을 사용한 것을 예시한다.

[0075] 상기 (d)단계(S400)를 보다 상세하게 살펴보면 다음과 같다.

[0076] 먼저 (d-1)단계(S410)로,

[0077] 상기 (c)단계(S300)에 의해 변환된 상기 탄소와이어(31)를 포함한 기판을 성장하고자 하는 금속산화물의 나노파티클을 형성할 수 있는 용액에 침지하는데, 이때 용액의 온도를 일정시간 동안 가열하여 금속산화물 나노파티클을 기판에 코팅한다.

[0078] 바람직하게는 산화아연 나노파티클을 코팅하기 위하여 Zinc acetate($Zn(CH_3CO_2)_2$)와 $NaOH$를 포함한 metanol 용액을 사용한다.

[0079] 또한 상기 (d-1)단계에서 씨앗층 코팅은 상술한 바와 같이 금속산화물 나노파티클(nanoparticle)을 포함한 용액을 기판에 도포하는 것이 바람직하나, 원자층 증착법 (atomic layer deposition)과 같은 화학기상증착법(chemical vapor deposition) 또는 스퍼터링(sputtering)과 같은 물리기상증착법(physical vapor deposition)을 사용하여 금속산화물을 집적적으로 코팅하거나, 금속 박막을 기상증착한 후 금속 박막을 산화시켜 금속산화물 씨앗층을 원하는 표면에 코팅할 수도 있다.

[0080] 그리고 본 발명에서는 바람직하게 금속산화물나노파티클을 포함한 수용액을 이용한 씨앗층 코팅법을 사용하는데, 이는 씨앗층은 금속산화물 나노파티클로 이루어져 전기전도도가 금속산화물나노와이어에 비해 적어 탄소와이어를 지탱하는 두 탄소전극 사이에 전압을 인가하였을 때 전류가 탄소와이어와 탄소와이어에 성장한 금속산화물나노와이어를 통해 대부분 흐르기 때문이다.

[0081] 그리고 (d-2)단계(S420)으로,

[0082] 상기 (d-1)단계(S410)에 의해 금속산화물 나노파티클이 코팅된 기판을 금속산화물 수용액을 포함한 압력용기(autoclave)에 침지한 후, 두 탄소전극(21)에 일정 전압을 인가하여 줄열에 의해, 상기 탄소와이어(31) 표면에 가스 감지물질인 금속산화물나노와이어를 선택적으로 성장시킬 수 있다.

[0083] 바람직하게는 산화아연나노와이어 성장을 위하여 Zinc nitride(Zn(NO3)2), HMTA(hexamethylenetetramine)가 포함된 수용액을 사용한다.

[0084] 그리고 본 발명의 실시 예에 따른 가스센서는 도 6 및 도 7을 참조하면 절연층(11)이 포함되는 기판(10) 상면에

는 한쌍의 탄소전극(21)이 서로 이격 형성되고, 상기 한쌍의 탄소전극(21) 상부를 서로 연결하는 탄소와이어(31)가 형성된다.

[0085] 이때 상기 탄소와이어(31)의 표면에 가스의 농도에 따라 전기전도도가 변화하는 금속산화물나노와이어(41)가 포함되는데, 이때 두 탄소전극(21)에 전압을 인가하여 흐르는 전류값의 변화를 측정해 가스의 농도를 알 수 있다. 산화아연나노와이어를 사용하면 C_2H_5OH, NO_2, H_2, H_2S, CO, O_2, NH_3 등의 다양한 가스를 검출할 수 있다.

[0086] 상기 (d-2) 단계에서 탄소와이어의 온도만 선택적으로 증가시켜 금속산화물 나노와이어를 탄소와이어 표면에만 국부적으로 성장시킬 수 있다. 탄소와이어를 지탱하는 두 전극이 마이크로 또는 나노 사이즈의 탄소와이어로만 전기적으로 연결되고, 탄소와이어의 크기가 작아 전기적 저항이 높고 외부로의 열전달이 제한되기 때문에 두 탄소 전극에 전압을 인가할 경우 탄소와이어를 통해 흐르는 전류에 의한 줄열(Joule heat)이 발생하여 탄소와이어의 온도만 효과적으로 상승시킬 수 있고 이러한 줄열을 이용하여 탄소와이어 표면에만 금속산화물나노와이어를 성장시킬 수 있다.

[0087] 그리고 본 발명의 실시 예에 따른 가스센서는 절연층이 포함되는 기판 상면에 서로 이격 형성되는 한쌍의 탄소전극과, 상기 한쌍의 탄소전극 상부를 서로 연결하는 탄소와이어와, 상기 탄소와이어의 표면에 가스 농도에 따라 전기전도도가 변화하는 금속산화물 나노와이어를 포함한다.

[0088] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

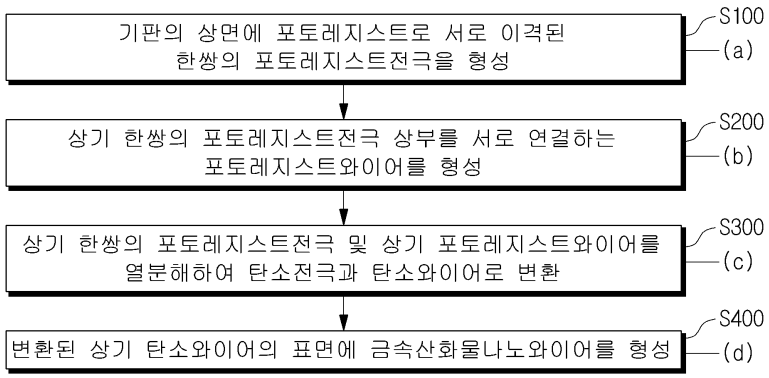
부호의 설명

[0089]

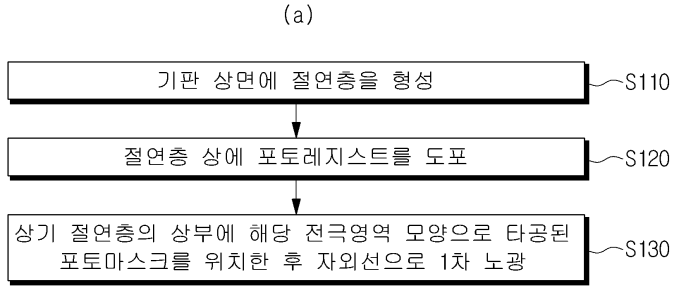
10: 기판	11: 절연층
20: 포토레지스트전극	21: 탄소전극
30:포토레지스트와이어	31: 탄소와이어
40: 금속산화물 씨앗층	41:금속산화물나노와이어

도면

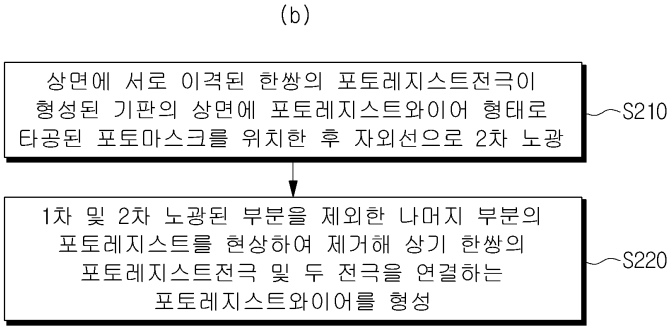
도면1



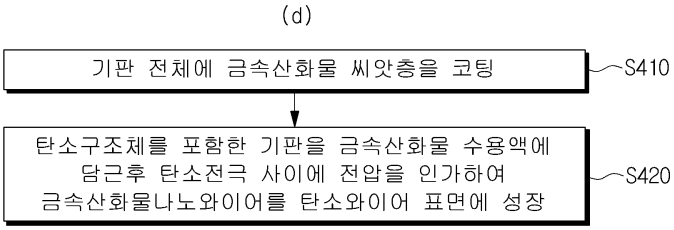
도면2


(a)
기판 상면에 절연층을 형성
S110
절연층 상에 포토레지스트를 도포
S120
상기 절연층의 상부에 해당 전극영역 모양으로 타공된 포토마스크를 위치한 후 자외선으로 1차 노광
S130

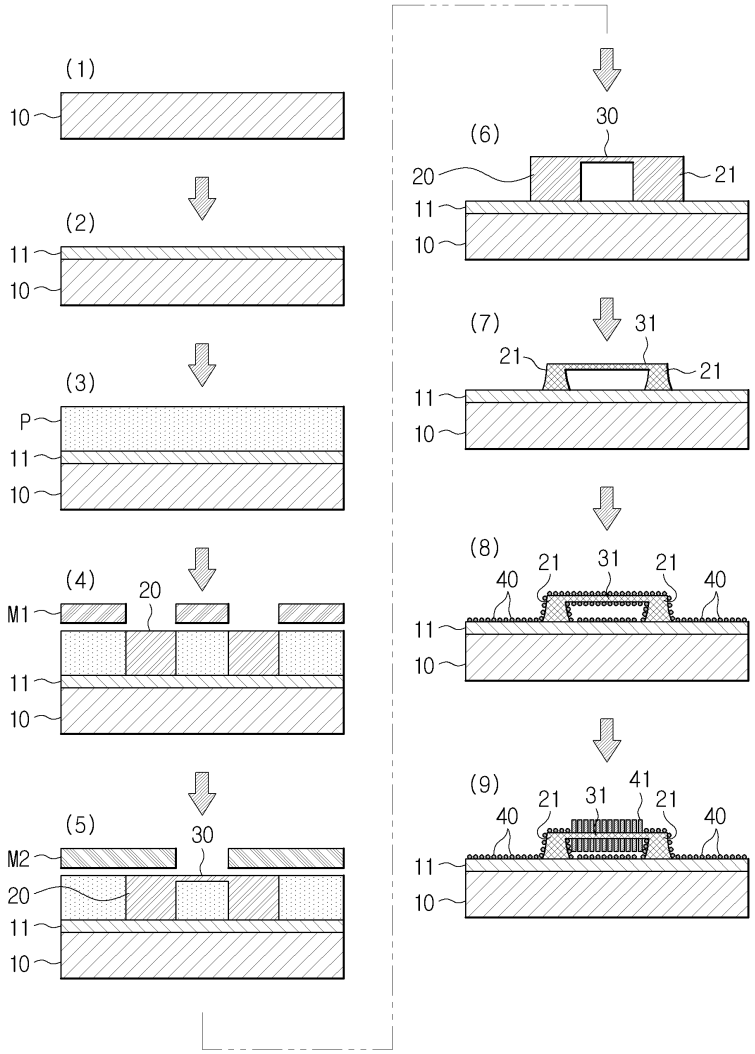
도면3


(b)
상면에 서로 이격된 한쌍의 포토레지스트전극이 형성된 기판의 상면에 포토레지스트와이어 형태로 타공된 포토마스크를 위치한 후 자외선으로 2차 노광
S210
1차 및 2차 노광된 부분을 제외한 나머지 부분의 포토레지스트를 현상하여 제거해 상기 한쌍의 포토레지스트전극 및 두 전극을 연결하는 포토레지스트와이어를 형성
S220

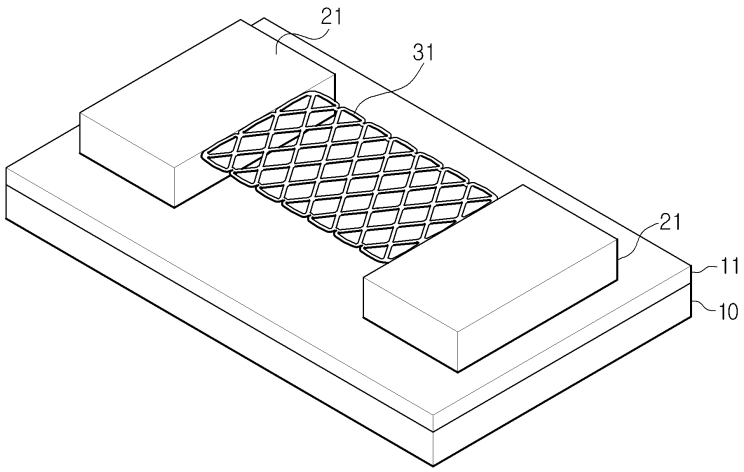
도면4


(d)
기판 전체에 금속산화물 씨앗층을 코팅
S410
탄소구조체를 포함한 기판을 금속산화물 수용액에 담근후 탄소전극 사이에 전압을 인가하여 금속산화물나노와이어를 탄소와이어 표면에 성장
S420

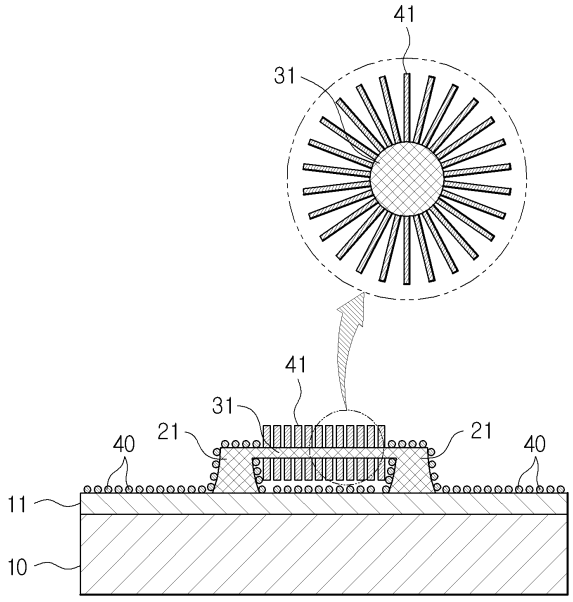
도면5


(1)
10
(2)
11
10
(3)
P
11
10
(4)
20
M1
11
10
(5)
30
M2
20
11
10
(6)
30
20
21
11
10
(7)
31
21
21
11
10
(8)
40
21
31
21
40
11
10
(9)
41
40
21
31
21
40
11
10

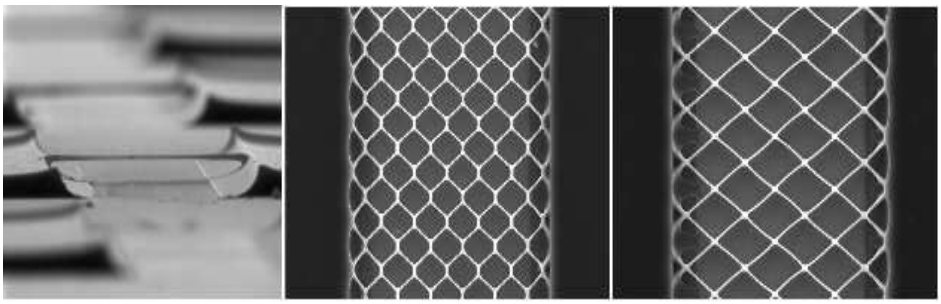
도면6



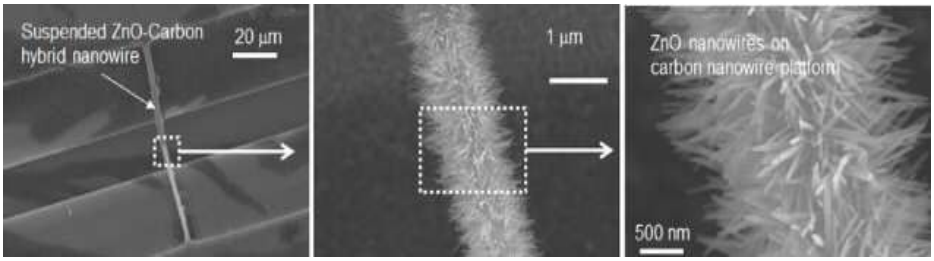
도면7



도면8



도면9


Suspended ZnO-Carbon hybrid nanowire
20 μm
1 μm
ZnO nanowires on carbon nanowire platform
500 nm