(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0090258
(43) 공개일자 2014년07월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/27 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7015736
(22) 출원일자(국제) 2012년12월27일
심사청구일자 2014년06월10일
(85) 번역문제출일자 2014년06월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/083880
(87) 국제공개번호 WO 2013/105450
국제공개일자 2013년07월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-004964 2012년01월13일 일본(JP)

(71) 출원인
도꾜 다이가꾸
일본 도꾜도 분꾜꾸 혼고 7-3-1
오므론 가부시키가이샤
일본 교토후 교토시 시모교쿠 시오코우지도오리 호리카와히가시이루 미나미후도우도우쵸 801
(72) 발명자
시모야마, 이사오
일본 1138654 도꾜도 분꾜꾸 혼고 7쪼메 3-1 도꾜다이가꾸 내
마쯔모또, 기요시
일본 1138654 도꾜도 분꾜꾸 혼고 7쪼메 3-1 도꾜다이가꾸 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 이중희

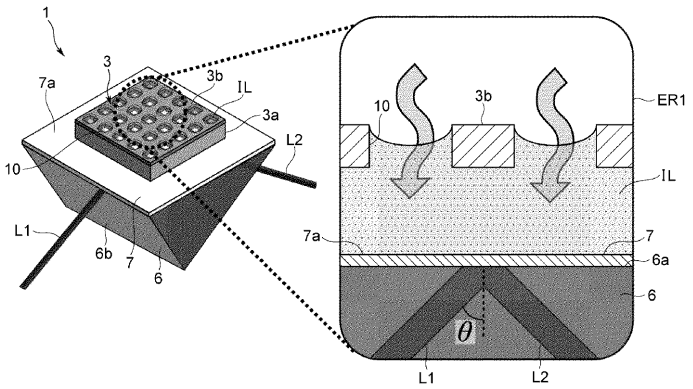
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **가스 센서**

(57) 요 약

소형화를 도모하면서, 신규한 구성에 의해 가스의 검출을 행할 수 있는 가스 센서를 제안한다. 이 가스 센서(1)에서는, 종래 기술과 같은 광 흡수 경로를 필요로 하지 않으므로, 그만큼, 소형화를 도모할 수 있고, 또한 이온 액체(IL)로 가스를 흡수하고, 또한 가스를 흡수함으로써 변화하는 이온 액체(IL)의 유전율을, 금속층(7)에서의 표면 프라즈몬 공명 현상에 의해 발생하는 광 강도 변화에 의해 측정할 수 있어, 이와 같은 방식으로, 광 강도의 변화를 기초로 가스를 검출할 수 있는 신규한 구성을 포함하는 가스 센서(1)를 실현할 수 있다.

대 표 도



(72) 발명자

간, 데쯔오

일본 1138654 도꾜도 분꾜꾸 혼고 7쪼메 3-1 도꾜다이가꾸 내

다께이, 유스께

일본 1138654 도꾜도 분꾜꾸 혼고 7쪼메 3-1 도꾜다이가꾸 내

다까하시, 히데또시

일본 1138654 도꾜도 분꾜꾸 혼고 7쪼메 3-1 도꾜다이가꾸 내

이시즈, 고우따로

일본 1138654 도꾜도 분꾜꾸 혼고 7쪼메 3-1 도꾜다이가꾸 내

혼다, 마사히또

일본 6008530 교또후 교또시 시모교꾸 시오꼬지도리 호리까와히가시이루 미나미후도도쪼 801 오므론가부시키가이샤내

특허청구의 범위

청구항 1

검출 대상으로 되는 가스를 검출하는 가스 센서로서,

광원으로부터 입사되는 입사광의 조사 범위에 금속층을 갖고, 상기 금속층에서 상기 입사광의 경로를 바꾸어서 상기 입사광을 출사광으로서 출사하는 프리즘과,

상기 금속층의 표면에 배치되고, 상기 가스를 흡수 가능한 가스 흡수 액체를 구비하고,

상기 가스 흡수 액체가 상기 가스를 흡수함으로써 상기 가스 흡수 액체의 유전율이 변화하고, 상기 유전율의 변화에 따라서 상기 금속층에서 발생하는 표면 프라즈몬 공명 현상에 의한 상기 출사광의 광 강도 변화를 기초로 상기 가스를 검출하는 것을 특징으로 하는 가스 센서.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 가스 흡수 액체가 상기 가스를 흡수했을 때, 상기 표면 프라즈몬 공명 현상에 의해 발생하는 딥각의 변화량을 기초로 상기 가스를 검출하는 것을 특징으로 하는 가스 센서.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 가스 흡수 액체가 상기 가스를 흡수했을 때, 상기 표면 프라즈몬 공명 현상에 의해 발생하는 반사 강도의 변화량을 기초로 상기 가스를 검출하는 것을 특징으로 하는 가스 센서.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가스 흡수 액체를 덮고, 상기 가스 흡수 액체를 상기 금속층 상에 유지시키는 유지 수단이 설치되어 있는 것을 특징으로 하는 가스 센서.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가스 흡수 액체가 이온 액체인 것을 특징으로 하는 가스 센서.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가스 흡수 액체가, 알칼리 금속 및 알칼리 토류 금속의 수산화물 수용액인 것을 특징으로 하는 가스 센서.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 가스 센서에 관한 것으로, 예를 들어 CO_2나 NH_3 등의 가스의 검출에 적용하기에 적합한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 들어, 환경 모니터링의 요청으로 예를 들어 CO_2를 검출하는 가스 센서의 연구가 행하여지고 있다. 이러한 종류의 가스 센서로서는 적외광 흡수형의 가스 센서(NDIR: Nondispersive infrared detector(비분산형 적외 검출 장치))가 알려져 있다(예를 들어, 비특허문헌 1 참조). 또한, 그 밖의 가스 센서로서는, 표면 프라즈몬 공명(SPR: surface plasmon resonance)을 이용한 가스 센서도 알려져 있다(예를 들어, 비특허문헌 2 참조).

선행기술문헌

비특허문헌

[0003] (비특허문헌 0001) S.Neethirajan, D.S.Jayas, and S.Sadistap, "Carbon dioxide (CO2) sensors for theagri-food industry-a review," Food BioprocessTechnol., vol. 2, pp.115-121, 2009.

(비특허문헌 0002) ShozoMiwa, and Tsuyoshi Arakawa, "Selective gas detection bymeans of surface plasmon resonance sensors," Thin SolidFilms, vol. 281, pp. 466-468, 1996.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그러나, 전자에 나타낸 적외광 흡수형의 가스 센서에서는, 광 흡수 경로를 배치할 필요가 있는 점에서, 광학적 시스템이 대형화되어 버린다고 하는 문제가 있었다. 또한, 후자의 가스 센서에서는, 광 흡수 경로를 필요로 하지 않아, 그만큼, 소형화를 도모할 수 있지만, 측정하는 굴절률이 대략 분자량에 비례하는 점에서, 예를 들어 CO_2와 같은 분자량이 작은 가스를 측정하는 것은 곤란하였다. 그로 인해, 분자량이 작은 가스도 검출하는 것이 가능한 신규한 구성을 포함하는 가스 센서의 실현이 요망되고 있었다.

[0005] 따라서, 본 발명은 이상의 점을 고려하여 이루어진 것으로, 소형화를 도모하면서, 신규한 구성에 의해 가스의 검출을 행할 수 있는 가스 센서를 제안하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은, 검출 대상으로 되는 가스를 검출하는 가스 센서이며, 광원으로부터 입사되는 입사광의 조사 범위에 금속층을 갖고, 상기 금속층에서 상기 입사광의 경로를 바꾸어서 상기 입사광을 출사광으로서 출사하는 프리즘과, 상기 금속층의 표면에 설치되어, 상기 가스를 흡수 가능한 가스 흡수 액체를 배치하고, 상기 가스 흡수 액체가 상기 가스를 흡수함으로써 상기 가스 흡수 액체의 유전율이 변화하고, 상기 유전율의 변화에 따라서 상기 금속층에서 발생하는 표면 프라즈몬 공명 현상에 의한 상기 출사광의 광 강도 변화를 기초로 상기 가스를 검출하는 것을 특징으로 하는 가스 센서이다.

발명의 효과

[0007] 본 발명에 따르면, 종래 기술과 같은 광 흡수 경로를 필요로 하지 않으므로, 그만큼, 소형화를 도모할 수 있고, 또한, 가스 흡수 액체로 가스를 흡수하고, 또한 가스를 흡수함으로써 변화하는 가스 흡수 액체의 유전율을, 금속층에서의 표면 프라즈몬 공명 현상에 의해 발생하는 광 강도 변화에 의해 측정할 수 있어, 이러한 방식으로, 광 강도의 변화를 기초로 가스를 검출할 수 있는 신규한 구성을 포함하는 가스 센서를 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 본 발명에 의한 가스 센서의 구성을 도시하는 개략도이다.

도 2a 및 2b는 표면 프라즈몬 공명 현상의 설명에 제공되는 개략도이다.

도 3은 본 발명에 의한 가스 센서의 측단면 구성을 도시하는 단면도이다.

도 4는 입사각과 반사 강도와의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 5는 프레임체의 제조 방법의 설명(1)에 제공되는 개략도이다.

도 6은 프레임체의 제조 방법의 설명(2)에 제공되는 개략도이다.

도 7은 프레임체의 제조 방법의 설명(3)에 제공되는 개략도이다.

도 8은 프레임체의 제조 방법의 설명(4)에 제공되는 개략도이다.

도 9는 가스 센서의 제조 방법의 설명(1)에 제공되는 개략도이다.

도 10은 가스 센서의 제조 방법의 설명(2)에 제공되는 개략도이다.

도 11은 가스 센서의 제조 방법의 설명(3)에 제공되는 개략도이다.

도 12는 가스 센서의 제조 방법의 설명(4)에 제공되는 개략도이다.

도 13은 가스 센서의 제조 방법의 설명(5)에 제공되는 개략도이다.

도 14는 실제로 제조한 가스 센서의 구성을 나타내는 사진이다.

도 15는 실험 장치의 전체 구성을 도시하는 개략도이다.

도 16은 CO_2 및 외기의 혼합 가스와, 외기만일 때의 입사각과 반사 강도와의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 17은 딥각(dip angle) 시프트와, CO_2 농도와의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 18은 딥각 시프트의 시간 변화를 나타내는 그래프이다.

도 19는 CO_2 및 외기의 혼합 가스와, 외기만일 때의 딥각 시프트와 반사 강도 변화와의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 20은 반사 강도 변화율의 시간 변화를 나타내는 그래프이다.

도 21은 디바이스 A의 제조 방법을 도시하는 개략도이다.

도 22는 디바이스 B의 제조 방법을 도시하는 개략도이다.

도 23은 디바이스 A와 디바이스 B의 각 치수를 나타내는 표이다.

도 24는 디바이스 A와 디바이스 B를 각각 사용한 가스 센서의 실험 결과를 나타내는 표이다.

도 25는 다른 실시 형태에 의한 가스 센서의 측단면 구성을 도시하는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 이하 도면에 기초하여 본 발명의 실시 형태를 상세하게 설명한다.

[0010] (1)본 발명의 가스 센서의 개략

[0011] 도 1에 있어서, 참고 부호 1은 본 발명에 의한 가스 센서를 나타내고, 이 가스 센서(1)는, 예를 들어 CO_2를 검출 대상으로서 검출할 수 있도록 이루어져 있다. 실제로, 가스 센서(1)는, 도시하지 않은 광원으로부터의 입사광 L1이 입사되는 프리즘(6)을 갖고, 프리즘(6)에 입사된 입사광 L1의 조사 범위에 금속층(7)을 구비하고 있으며, 이 금속층(7)의 표면(7a) 상에 이온 액체 IL이 배치된 구성을 갖는다.

[0012] 실제로, 프리즘(6)은, 예를 들어 유리나 아크릴 등의 투명 부재를 포함하며, 광원으로부터 발한 입사광 L1이 내부에 투과할 수 있도록 이루어져 있다. 또한, 이 실시 형태의 경우, 프리즘(6)은, 대략 삼각 기둥 형상으로 형성되어 있으며, 4변 형상의 입사면(6b)에 입사광 L1이 입사될 수 있도록 이루어져 있다. 프리즘(6)은, 입사면(6b)으로부터 입사된 입사광 L1이 내부를 투과하고, 다른 4변 형상의 조사면(6a)에 증착된 금속층(7)까지 도달할 수 있도록 이루어져 있으며, 당해 금속층(7)에서 입사광 L1의 경로를 변경시킨 후, 다른 4변 형상의 출사면으로부터 출사광 L2로서 출사할 수 있도록 이루어져 있다.

[0013] 또한, 이 금속층(7)에는, 벽부(3a)와 천장판부(3b)로 구성된 프레임체(3)가 표면(7a)에 고착되어 있으며, 이 프레임체(3)에 의해 이온 액체 IL이 표면(7a) 상에 저류되어 있다. 실제로, 프레임체(3)는, 예를 들어 실리콘에 의해 형성되고, 그 높이가 250[㎛]로 선정되어 있다. 또한, 프레임체(3)는, 1변이 10[㎜]로 선정된 액연 형태의 벽부(3a)에 판상의 천장판부(3b)가 설치되고, 금속층(7)의 표면(7a)과, 벽부(3a)와, 천장판부(3b)로 둘러싸인 내부 공간을 형성하고, 이 내부 공간에 이온 액체 IL을 저류시키도록 이루어져 있다.

[0014] 여기서, 프레임체(3)는, 천장판부(3b)에 복수의 관통 구멍(10)이 뚫어 형성된 구성을 갖고, 도 1의 가스 센서(1)의 일부를 확대한 에리어 ER1로 도시하는 바와 같이, 관통 구멍(10)으로부터 외부로 내부 공간의 이온 액체 IL을 노출시켜서, 당해 내부 공간의 이온 액체 IL에, 프레임체(3)의 외주변의 외기에 접촉시킬 수 있도록 이루어져 있다. 이에 의해 프레임체(3) 내에 유지된 이온 액체 IL은, 외기에 포함되는 검출 대상인 가스를 흡수할 수 있도록 이루어져 있다. 이와 관련하여, 프레임체(3)는, 천장판부(3b)에 뚫어 형성되는 관통 구멍(10)이 미소한 점에서, 내부 공간에 주입된 이온 액체 IL이 관통 구멍(10)에 의해 외기에 노출되지만, 그 표면 장력에 의해 관통 구멍(10)으로부터 누출되지 않고 프레임체(3) 내에 계속 머물러, 이온 액체 IL을 금속층(7)의 표면(7a) 상에 안정적으로 유지할 수 있도록 이루어져 있다.

[0015] 여기서, 이온 액체 IL이 재치되는 금속층(7)은, 예를 들어 Au나 Cr/Au부재를 포함하며 막 두께는 약 50㎚로 선정되어 있다. 금속층(7)은, 프리즘(6) 내를 투과한 입사광 L1이 입사각 Θ로 조사되면, 입사광 L1을 반사시켜

서 경로를 변경시킬 수 있다. 또한, 여기에서 입사각 Θ란, 금속층(7)의 면과 직교한 수직선에 대한 입사광 L1의 각도를 말한다. 이러한 구성 외에, 이 금속층(7)은, 입사광 L1이 조사되었을 때, 표면(7a)에 재치된 이온 액체 IL의 유전율의 상태에 따라서, 표면 프라즈몬 공명 현상을 발생시킬 수 있도록 이루어져 있다.

[0016] 이와 관련하여, 표면 프라즈몬 공명 현상이란, 프리즘(6)에 입사광 L1을 입사시키면, 금속층(7)을 증착한 프리즘 표면에 있어서 항상 발생하고 있는 에바네센트파와, 금속층(7)의 표면(7a)에 있어서 여기된 표면 프라즈몬파가 공명하여, 금속층(7)에서 반사하는 출사광 L2의 광 강도(이하, 이를 반사 강도라고도 함)가 감소하는 현상을 말한다.

[0017] 여기서, 가스 흡수 액체로서의 이온 액체 IL은, 예를 들어 [EMIM][BF_4](1-에틸-3-메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트)나, [BMIM][BF_4](1-부틸-3-메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트), [BMIM][PF_6](1-부틸-3-메틸이미다졸륨헥사플루오로 포스페이트), [OMIM][Br](1-n-옥틸-3-메틸이미다졸륨브로마이드) 외에, [Hmpy][Tf_2N], [HMIM][Tf_2N], [BMIM][Tf_2N], [$C_6H_4F_9$mim][Tf_2N], [AMIM][BF_4], [Pabim][Bf_4], [Am-im][DCA], [Am-im][BF_4], [BMIM][BF_4]+PVDF, [C_3NH_2mim][CF_6SO_3]+PTFE, [C_3NH_2mim][Tf_2N]+PTFE, [$H_2NC_3H_6$mim][Tf_2N]+cross-linked Nylon66, P[VBBI][BF_4], P[MABI][BF_4], P[VBBI][Tf_2N], P[VBTMA][BF_4], P[MATMA][BF_4] 등을 포함하며, 검출 대상으로 되는 가스의 종류에 따라서 당해 가스를 흡수 가능한 이온 액체가 적절히 선정될 수 있다.

[0018] 여기서, 예를 들어, CO_2를 검출 가능한 가스 센서(1)로 하는 경우에는, CO_2가 흡수 가능한 [EMIM][BF_4], [EMIM][BF_4], [BMIM][BF_4], [BMIM][PF_6], [Hmpy][Tf_2N], [HMIM][Tf_2N], [BMIM][Tf_2N], [$C_6H_4F_9$mim][Tf_2N], [AMIM][BF_4], [Pabim][Bf_4], [Am-im][DCA], [Am-im][BF_4], [BMIM][BF_4]+PVDF, [C_3NH_2mim][CF_6SO_3]+PTFE, [C_3NH_2mim][Tf_2N]+PTFE, [$H_2NC_3H_6$mim][Tf_2N]+cross-linked Nylon66, P[VBBI][BF_4], P[MABI][BF_4], P[VBBI][Tf_2N], P[VBTMA][BF_4], P[MATMA][BF_4] 등을 이온 액체 IL로서 사용한다. 또한, NH_3을 검출 가능한 가스 센서(1)로 하는 경우에는, NH_3이 흡수 가능한 [EMIM][BF_4] 등, 물을 흡수하는 이온 액체 전반을 이온 액체 IL로서 사용한다. 또한, 이 이온 액체 IL에는, 예를 들어 PEI(폴리에틸렌이민)를 첨가해도 좋다.

[0019] 또한, 상술한 실시 형태에 있어서는, 가스 흡수 액체로서, 이온 액체 IL을 적용한 경우에 대해서 설명했지만, 본 발명은 이에 한정되지 않고, 예를 들어 알칼리 금속 및 알칼리 토류 금속의 수산화물 수용액 등 기타 여러가지 가스 흡수 액체를 적용해도 좋다. 또한, 가스 흡수 액체로서 알칼리 금속 및 알칼리 토류 금속의 수산화물 수용액을 사용한 경우에는, CO_2를 흡수할 수 있으므로, 검출 대상을 CO_2로 하는 가스 센서를 실현할 수 있다.

[0020] 이러한 이온 액체 IL은 검출 대상인 가스를 흡수하면, 당해 가스의 흡수량에 따라서 유전율이 변화할 수 있도록 이루어져 있다. 이온 액체 IL이 재치된 금속층(7)은, 이온 액체 IL에서 유전율이 변화하면, 이 유전율의 변화에 따라서 출사광 L2의 광 강도(반사 강도)가 변화할 수 있도록 이루어져 있다.

[0021] 실제로, 도 2a에 도시하는 바와 같이, 금속층(7)은, 예를 들어 외기 중에 검출 대상인 가스가 포함되어 있지 않을 때, 이온 액체 IL에서 가스에 의한 유전율의 변화가 발생하지 않으며, 입사각 Θ로 조사된 입사광 L1을 반사시켜서, 출사광 L2로서 소정의 광 강도로 출사할 수 있다. 한편, 도 2b에 도시하는 바와 같이, 금속층(7)은, 예를 들어 외기 중에 검출 대상인 가스가 포함되어 있을 때, 가스에 의해 이온 액체 IL의 유전율이 변화하여, 동일한 입사각 Θ로 입사광 L1을 입사시켜도, 유전율 변화의 영향을 받아서 금속층(7)의 면 방향에 발생한 표면 프라즈몬파 L3이 에바네센트파와 공명하여, 출사광 L2의 광 강도(반사 강도)를 감소시킬 수 있다.

[0022] 그리고, 도 3에 도시하는 바와 같이, 이 가스 센서는, 출사면(6c)과 대향하는 위치에 출사광 L2의 광 강도를 측정하는 강도계 C를 구비하고 있으며, 표면 프라즈몬 공명 현상에 의해 발생하는 출사광 L2의 광 강도의 변화를 강도계 C에 의해 측정할 수 있다. 가스 센서(1)는, 이 강도계 C에 의해, 이온 액체 IL의 유전율 변화에 따라서 금속층(7)에서 발생하는 표면 프라즈몬 공명 현상에 의한 출사광 L2의 광 강도 변화를 측정하고, 그 측정 결과에 기초하여 외기에 포함되는 가스를 검출할 수 있도록 이루어져 있다.

[0023] 실제로, 이 가스 센서(1)는, 도 4에 도시하는 바와 같이, 검출 대상인 CO_2의 농도가 낮을 때, 예를 들어 입사각 Θ_{sp1}에서 표면 프라즈몬 공명 현상에 의해 반사 강도가 감소하는 측정 결과가 얻어진다. 이에 반해, 검출 대상인 CO_2의 농도가 높은 경우, 가스 센서(1)에서는, 입사각 Θ_{sp1}과는 상이한 입사각 Θ_{sp2}에서 표면 프라즈몬 공명 현상에 의해 반사 강도가 감소하는 측정 결과가 얻어져, 표면 프라즈몬 공명 현상에 의해 반사 강도가 감소하는

딥각이, CO_2의 농도에 따라서 입사각 Θ_{sp1}로부터 입사각 Θ_{sp2}로 변화할 수 있다. 따라서, 이 가스 센서(1)에서는, 이온 액체 IL의 유전율 변화에 따라서 금속층(7)에서 발생하는 표면 프라즈몬 공명 현상에 의한 출사광 L2의 광 강도 변화를 기초로, 외기 중에 CO_2가 소정 농도 이상 포함되어 있는지의 여부를 검출할 수 있도록 이루어져 있다. 또한, 표면 프라즈몬 공명 현상에 의해 반사 강도가 감소하는 딥각은, CO_2의 농도에 따라서 변화한다. 이로 인해, 이 가스 센서(1)에서는, 출사광 L2의 광 강도의 변화량이나, 딥각의 변화량에 기초하여, 외기 중에 포함되는 CO_2의 농도를 추측할 수 있도록 이루어져 있다.

[0024] (2) 가스 센서의 제조 방법

[0025] 다음으로 본 발명의 가스 센서(1)의 제조 방법에 대해서 설명한다. 여기에서는, 프레임체의 제조 방법에 대해서 설명한 후, 이 프레임체를 사용한 가스 센서의 제조 방법에 대해서 순서대로 설명한다. 우선 처음에, 도 5에 도시하는 바와 같이, 천장판부(3b)로 되는 두께 250[㎛]의 실리콘 기판(12)을 준비하고, 도 6에 도시하는 바와 같이, 650[㎛]의 간격으로 종횡 500[㎛]의 관통 구멍(13a)을 가진 레지스트층(13)을, 당해 실리콘 기판(12)의 한 면에 형성한다. 또한, 이와는 별도로, 스핀 코트 및 패터닝에 의해, 예를 들어 두께 30[㎛]의 레지스트 부재(닛본 가야꾸(주) 제조 KMPR-1035)에 의해 실리콘 기판(12)의 다른 면에 벽부(3a)를 형성한다.

[0026] 계속해서, 실리콘 기판(12)의 한 면에 형성한 레지스트층(13)을 사용하여, 당해 실리콘 기판(12)을 에칭한 후, 레지스트층(13)을 제거하여, 도 7에 도시하는 바와 같이, 복수의 관통 구멍(10)을 가진 천장판부(3b)를 형성하고, 이렇게 하여 그물코 형상의 천장판부(3b)의 프레임을 따라서 다른 면에 액연 형태의 벽부(3a)가 고착된 프레임체(3)를 형성한다. 계속해서, 도 8에 도시하는 바와 같이, 예를 들어 폴리디메틸실록산(PDMS: Polydimethylsiloxane)을 포함하는 접착층(14)을, 후술하는 프리즘(6) 상의 금속층(7)에, 프레임체(3)를 고착시키기 위해서, 벽부(3a)의 저면부에 형성한다.

[0027] 이어서, 이와 같이 하여 제작한 프레임체(3)를 사용하는 가스 센서(1)의 제조 방법에 대해서 설명한다. 여기에서는, 우선 처음에, 도 9에 도시하는 바와 같은 삼각 기둥 형상의 유리(예를 들어 SF11 유리제, 광파장 675[nm]에서 굴곡율 1.774)를 포함하는 프리즘(6)을 준비한 후, 4변 형상을 포함하는 평탄한 조사면(6a)에만, 도 10에 도시하는 바와 같은 Cr/Au(2[nm]/50[nm])를 포함하는 금속층(7)을 증착시킨다. 또한, 이 금속층(7)의 막 두께는, 표면 프라즈몬 공명의 감도를 최대로 하도록 최적화한다.

[0028] 계속해서, 도 11에 도시하는 바와 같이, 미리 제작한 프레임체(3)의 벽부(3a)를, 프리즘(6) 상의 금속층(7)에 재치한 후, 110[℃]에서 5분, 히터로 가열해서 접착층(14)으로 프레임체(3)의 벽부(3a)를 금속층(7)에 고착시킨다. 계속해서, 도 12에 도시하는 바와 같이, 스포이트 등의 주입 수단(15)을 통해서 프레임체(3)의 관통 구멍(10)으로부터 프레임체(3)의 내부 공간에 이온 액체 IL을 주입함으로써, 도 13에 도시하는 바와 같은 본 발명의 가스 센서(1)를 제조할 수 있다.

[0029] (3) 검증 시험

[0030] 다음으로 각종 검증 시험에 대해서 설명한다. 여기에서는, 상술한 제조 방법에 따라서, 도 14에 나타내는 바와 같이, 금속층(7)이 거의 수평으로 유지되고, 10[㎜]×10[㎜]의 프레임체(3) 내에 10[μl]의 이온 액체 IL을 유지시키면서, 프레임체(3)의 500[㎛]×500[㎛]의 관통 구멍(10)으로부터 외부로 이온 액체 IL을 노출시킨 가스 센서(1)를 제조하였다. 또한, 이 가스 센서(1)에 있어서의 프레임체(3)의 외부로의 개구율은 60[%]로 하였다.

[0031] 그리고, 도 15에 도시하는 바와 같은 실험 장치(20)를 사용하여 가스 센서(1)로 검출 대상인 CO_2를 검출할 수 있는지의 여부에 대해서 검증을 행하였다. 실제로, 이 실험 장치(20)에서는, 가스 공급 장치(25)를 구비하고 있으며, 가스 공급 장치(25)로부터, 가스 센서(1)에 설치한 격리실(22)에 소정의 CO_2 농도로 조정한 기체를 공급하였다. 여기서, 가스 공급 장치(25)는, 챔버(26)와 가스 저류부(27)와 펌프 P를 구비하고 있으며, 가스 저류부(27)로부터 챔버(26) 내에 CO_2가 공급되고, 챔버(26) 내의 농도 센서(26a)의 검출 농도를 기준으로, 챔버(26) 내에서 소정의 CO_2 농도로 조정한 기체를 생성하였다.

[0032] 또한, 가스 공급 장치(25)는, 펌프 P에 의해 챔버(26)로부터 격리실(22)로 공급관(23a)을 통해서 챔버(26) 내의 기체를 공급하면서, 회수관(23b)을 통해서 격리실(22)로부터 기체를 챔버(26)로 회수하여, 기체를 순환시키도록 하였다. 또한, 챔버(26)에는 배기관(28b)이 설치되어 있어, 필요에 따라서 챔버(26) 내의 기체를 배기관(28b)으로부터 외부로 배기하였다. 격리실(22)은, 상자체를 포함하며, 가스 센서(1)에 있어서의 금속층(7) 상의 프레임체(3) 전체를 덮도록 해서 금속층(7) 상에 설치하여, 가스 센서(1)의 이온 액체 IL을 외기로부터 격리시켰

다. 이에 의해 이 실험에서는, 챔버(26)에서 생성된 소정의 CO_2 농도의 기체 중에, 가스 센서(1)의 이온 액체 IL을 배치시켰다.

[0033] 또한, 이 실험 장치(20)에서는, 파장 675[nm]의 TM 편광파를 발하는 광원(21)을 설치하고, 이 TM 편광파를 입사광 L1로서 프리즘(6)의 입사면(6b)에 조사하였다. 실제로는, 레이저 다이오드로부터의 레이저광을 편광판에 의해 편광하고, 슬릿에 의해 0.3[nm]의 스폿으로 한 입사광 L1을 광원(21)에 의해 생성하고, 이를 프리즘(6)에 조사하였다. 또한, 여기에서는, 가스 센서(1)의 프리즘(6)의 입사면(6b)으로부터 금속층(7)을 향해서 입사광 L1을 조사하고, 가스 센서(1)의 금속층(7)에서 경로를 변경시켜서 이를 출사광 L2로서 출사면(6c)으로부터 출사시키도록 하였다. 또한 출사면(6c)에 대향하는 위치에 강도계 C를 배치하고, 이 강도계 C로 출사광 L2의 광 강도를 측정하였다.

[0034] 이러한 실험 장치(20)를 사용하여, 우선 처음에 CO_2의 농도가 0×10^5[ppm]인 기체(즉 CO_2가 포함되어 있지 않은 기체)를 격리실(22) 내에 가득 채우고, 안정 후에 광원(21)으로부터 프리즘(6)에 대하여 입사광 L1을 조사한 후, 각(角) 분해능 0.05[°]에서 50[°] 내지 60[°]까지 입사광 L1의 입사각 Θ를 바꾸어가, 이 때의 출사광 L2의 광 강도(반사 강도)를 강도계 C로 측정하였다. 또한, 격리실(22)을 리프레시한 후, CO_2의 농도가 5.0×10^5[ppm]인 기체를 격리실(22) 내에 가득 채우고, 안정 후에 광원(21)으로부터 프리즘(6)에 대하여 입사광 L1을 조사한 후, 다시 각 분해능 0.05[°]에서 50[°] 내지 60[°]까지 입사광 L1의 입사각 Θ를 바꾸어가, 이 때의 출사광 L2의 광 강도(반사 강도)를 강도계 C로 측정하였다.

[0035] 그 결과, 도 16에 나타내는 바와 같은 결과가 얻어졌다. 도 16으로부터, 가장 낮은 반사 강도가 나타나는 딥각에 착안하면, 기체 중의 CO_2 농도가 높아지면, 딥각의 시프트량을 나타내는 딥각 시프트 $\triangle\Theta_{sp}$가 0.3[°]로 되고, 딥각이 시프트하는 것을 확인할 수 있었다. 이어서, CO_2 농도를 1.0×10^5[ppm], 2.5×10^5[ppm], 5.0×10^5[ppm]으로 했을 때의 딥각 시프트 $\triangle\Theta_{sp}$를 조사한 바, 도 17에 나타내는 바와 같은 결과가 얻어졌다. 도 17로부터, 이 가스 센서(1)에서는, CO_2 농도가 높아짐에 따라서, 딥각 시프트 $\triangle\Theta_{sp}$도 커지는 것을 확인할 수 있어, 이와 같이 하여, 딥각 시프트 $\triangle\Theta_{sp}$의 크기를 측정함으로써, 외기 중에 있어서의 CO_2 농도도 추측할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0036] 이어서, CO_2 농도를 바꾸고 나서 딥각 시프트 $\triangle\Theta_{sp}$가 변화할 때까지의 응답 시간에 대해서 조사한 바, 도 18에 나타내는 바와 같은 결과가 얻어졌다. 도 18로부터, 5.0×10^5[ppm]의 CO_2 가스가 격리실(22) 내에 공급되었을 때는, 딥각 시프트 $\triangle\Theta_{sp}$가 CO_2 가스 공급으로부터 13분 후에 안정되는 것을 알 수 있고, 또한 1.0×10^5[ppm]의 CO_2 가스, 2.5×10^5[ppm]의 CO_2 가스에서는, 각각 평균적인 응답 시간이 7분과 12분인 것을 알 수 있고, 분 단위로 가스 검출을 행할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0037] 여기서, 도 19는, CO_2 농도를 0×10^5[ppm], 5.0×10^5[ppm]로 했을 때의 가스 센서(1)로 얻어진 딥각 시프트 $\triangle\Theta_{sp}$와, 반사 강도 변화의 비율을 비교한 그래프이다. 도 19에서는, 반사 강도 변화를 조사하는 영역으로서, 표면 프라즈몬 공명 현상에 의해 출사광 L2의 광 강도가 저하되기 시작하는 입사각 Θ_1에 착안하였다. 도 19에 나타내는 바와 같이, 가스 센서(1)로부터 얻어진 측정 결과로서는, 딥각 시프트 $\triangle\Theta_{sp}$에 비하여, 입사각 Θ_1에서의 반사 강도 변화의 비율 쪽이 큰 것을 알았다. 이로 부터 가스 센서(1)에서는, 딥각 시프트 $\triangle\Theta_{sp}$에 비하여 변화량이 큰 반사 강도의 변화량을 측정하고, 이 반사 강도의 변화량을 기초로 외기 중의 가스를 검출하도록 하면, 외기 중에 약간의 가스가 포함되어 있어도, 딥각 시프트 $\triangle\Theta_{sp}$보다도 큰 변화량으로 간단하게 상기 가스를 검출할 수 있는 것을 알았다.

[0038] 또한, 도 20은, 격리실(22)에 6500[ppm]의 CO_2 농도의 기체를 공급하기 시작했을 때부터의 반사 강도 변화율의 시간적 변화를 조사한 결과를 나타내고, 가스 공급 개시로부터 4분 경과 후에 반사 강도 변화율이 상승하기 시작하여, 28분 후에 안정된 값으로 되었다. 또한, 반사 강도 변화율은 17[%](10[μW]로부터 11.7[μW]까지) 증가하였다. 또한, 도 20으로부터, 반사 강도 변화율이 2[%](0.2[μW]) 미만일 때, 반사 강도 변화율이 일단 내

려가는 등의 불안정한 거동을 나타냈다. 따라서, 가스 센서(1)에서는, 그 일례로서, CO_2 농도에 비례해서 안정적으로 반사 강도 변화율이 증가되어 가는, 2[%] 이상의 반사 강도 변화율을 사용하여 CO_2 농도를 검출하는 것도 바람직하고, 이 경우, 약 700[ppm] 정도(6500[ppm]의 CO_2 농도로 반사 강도 변화율 17[%]라고 하는 실험 수치로부터 산출한 것임)의 CO_2 농도까지 안정적으로 검출 가능한 것을 알았다.

[0039] 이어서, 내부 공간의 크기가 상이한 2종류의 프레임체를 준비하고, 이 프레임체를 설치한 2종류의 가스 센서로, CO_2 농도를 바꾸었을 때에 반사 강도 변화율이 변화하는 반응 시간(응답 시간)을 조사하였다. 실제로, 도 21에 도시하는 바와 같이, 우선 처음에, 하층 실리콘층(32) 상에 실리콘 산화막(33)을 통해서 상층 실리콘층(34)이 설치된 SOI 웨이퍼(31)를 준비한다. 계속해서, 미세 구멍 형성 기술인 DRIE(Deep Reactive. Ion Etching)로 하층 실리콘층(32) 및 상층 실리콘층(34)을 가공한 후, 불화 수소(HF)에 의해 세정을 행함으로써, 하층 실리콘층(32)으로부터 액연 형태의 벽부(36a)를 형성하고, 상층 실리콘층(34)으로부터 복수의 관통 구멍(10)을 가진 그물코 형상의 천장판부(36b)를 형성하고, 벽부(36a) 상에 실리콘 산화막(33a)을 통해서 천장판부(36b)가 적층된 제1 프레임체(36)를 제작하고, 이를 디바이스 A라고 하였다.

[0040] 또한, 이와는 별도로, 도 22에 도시하는 바와 같이, 감광성 수지(KMPR-1035)를 포함하는 기판(41)을 준비하고, 미세 구멍 형성 기술인 DRIE(Deep Reactive. Ion Etching)로 기판(41)을 패터닝해서 복수의 관통 구멍(10)을 가진 그물코 형상의 천장판부(42b)를 제작하였다. 또한 이 천장판부(42b)의 프레임을 따라서 액연 형태의 벽부(42a)를 형성하여 제2 프레임체(42)를 제작하고, 이를 디바이스 B라고 하였다.

[0041] 도 23에 도시하는 바와 같이, 예를 들어 천장판부(3b)의 높이를 h1이라고 하고, 벽부(3a)의 높이를 h2라고 하여, 디바이스 A 및 디바이스 B에 대해서도 마찬가지로, 그 높이 h1, h2를 각각 측정하였다. 그 결과, 도 23에 나타내는 표와 같이, 디바이스 A는, 천장판부(36b)의 높이 h1이 50[㎛], 벽부(36a)의 높이 h2가 300[㎛]로 되어, 가스 센서(1)의 금속층(7) 상에 고착되었을 때 내부 공간에 주입할 수 있는 이온 액체 IL의 액량이 21[㎕]이었다. 한편, 디바이스 B에 대해서는, 천장판부(42b)의 높이 h1이 250[㎛], 벽부(42a)의 높이 h2가 35[㎛]로 되어, 가스 센서(1)의 금속층(7) 상에 고착되었을 때 내부 공간에 주입할 수 있는 이온 액체 IL의 액량이 12[㎕]이었다.

[0042] 그리고, 실험 장치(20)를 이용하여, 이러한 디바이스 A를 설치한 가스 센서와, 디바이스 B를 설치한 가스 센서에 대하여, CO_2 농도가 10[%], 25[%], 50[%]의 기체를 각각 격리실(22)로 공급하고, 가스 공급 개시로부터 딥각이 발생할 때까지의 반응 시간을 조사한 바, 도 24에 나타내는 바와 같은 결과가 얻어졌다. 또한, 도 24에서는, 높이 h1, h2를 합친 높이를 D[㎛]라고 표기하고 있다. 이 도 24의 결과로부터, 이온 액체 IL의 액량이 적은 디바이스 B를 설치한 가스 센서 쪽이, 평균적으로 56[%] 반응 시간이 짧아, 반응 시간이 빨라지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 검출 대상의 가스에 대하여 반응 시간이 빠른 가스 센서를 제작하는 경우에는, 이온 액체 IL의 액량을 적게하면 되는 것을 확인할 수 있었다.

[0043] (4) 작용 및 효과

[0044] 이상의 구성에 있어서, 이 가스 센서(1)에서는, 광원으로부터 입사되는 입사광 L1의 조사 범위에 금속층(7)을 구비한 프리즘(6)을 갖고, 이 프리즘(6)의 금속층(7)에서 입사광 L1의 경로를 바꾸어서 입사광 L1을 출사광 L2로서 출사한다. 또한, 이 가스 센서(1)에서는, 금속층(7)의 표면(7a) 상에 검출 대상인 가스를 흡수 가능한 이온 액체 IL을 배치하여, 이 이온 액체 IL이 가스를 흡수함으로써 이온 액체 IL의 유전율이 변화하고, 이 유전율의 변화에 따라서 금속층(7)에서 발생하는 표면 프라즈몬 공명 현상에 의해 출사광 L2의 광 강도가 변화된다. 이에 의해 가스 센서(1)에서는, 출사광 L2의 광 강도 변화를 측정하여, 이 출사광 L2의 광 강도의 변화의 경향에 기초하여 외기 중의 가스를 검출할 수 있다.

[0045] 또한, 이 가스 센서(1)에서는, 종래 기술과 같은 광 흡수 경로를 필요로 하지 않으므로, 그만큼, 소형화를 도모할 수 있다. 또한, 이 가스 센서(1)에서는, CO_2와 같은 분자량이 작은 가스이어도, 이온 액체 IL에 의해 흡수할 수 있으며, 또한 가스를 흡수함으로써 변화하는 이온 액체 IL의 유전율을, 금속층(7)에서의 표면 프라즈몬 공명 현상에 의해 발생하는 반사 강도 변화에 의해 측정할 수 있는 점에서, 종래, 측정이 곤란한 분자량이 작은 가스이어도 검출할 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명의 가스 센서(1)에서는, 금속층(7) 상에 구비하는 이온 액체 IL의 종류를 바꾸는 것 만으로, 분자량이 작은 가스 뿐만 아니라, 다양한 분자량을 포함하는 가스도 간단하게 검출할 수 있다. 이와 같이 본 발명에서는, 이온 액체 IL의 유전율 변화를, 금속층(7)에서의 표면 프라즈몬 공명 현상에 의해 발생하는 광 강도 변

화에 의해 측정할 수 있어, 이러한, 광 강도의 변화를 기초로 가스를 검출할 수 있는 신규한 구성을 포함하는 가스 센서(1)를 실현할 수 있다.

[0047] 또한, 이 가스 센서(1)에서는, 금속층(7)에서의 표면 프라즈몬 공명 현상에 의해 발생하는 딥각의 변화량을 기초로 가스를 검출하도록 함으로써, 반사 강도를 가장 작게 인식하기 쉬운 딥각을 기준으로 하여, 외기 중의 가스를 용이하게 검출할 수 있다. 또한, 이 가스 센서(1)에서는, 이온 액체 IL을 금속층(7) 상에 유지시키는 프레임체(3)를 설치하도록 함으로써, 금속층(7)에 대하여 외력이 가해져도, 이온 액체 IL을 안정적으로 금속층(7) 상에 계속 유지시킬 수 있다.

[0048] (5) 다른 실시 형태

[0049] 또한, 본 발명은, 본 실시 형태에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 요지의 범위 내에서 다양한 변형 실시가 가능하며, 상술한 실시 형태에 있어서는, 유지 수단으로서, 천장판부(3b)에 복수의 관통 구멍(10)이 뚫어 형성되고, 천장판부(3b)와 벽부(3a)로 이온 액체 IL을 둘러싸서 금속층(7)에 유지시키는 프레임체(3)를 적용한 경우에 대해서 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되지 않고, 파릴렌 등과 같이 가스를 통과 가능한 재질을 포함하며, 금속층(7) 상에 적하된 반구 형상의 이온 액체 IL의 표면 전체를 덮어서 금속층(7)에 유지시키는 피복막을 적용해도 좋다.

[0050] 실제로, 도 3과의 대응 부분에 동일 부호를 붙여서 도시하는 도 25와 같이, 이 가스 센서(51)는, 외기가 통과 가능한 파릴렌 등을 포함하는 피복막(53)이 금속층(7) 상에 형성되어 있으며, 이 피복막(53) 내에 이온 액체 IL이 저류된 구성을 갖는다. 이 경우, 가스 센서(51)에서는, 가령 금속층(7)에 대하여 외력이 가하여져 기우는 것 같이 하더라도, 유지 수단으로서의 피복막(53)에 의해 이온 액체 IL을 안정적으로 금속층(7)에 계속 유지시킬 수 있다. 이와 관련하여, 이 가스 센서(51)는, 파릴렌 등의 외기가 통과 가능한 피복재에 의해, 피복막(53)을 금속층(7) 상에 미리 형성시켜 두고, 당해 피복막(53) 내에 이온 액체 IL을 주입해서 밀봉함으로써 제조할 수 있다.

[0051] 또한, 그 밖의 실시 형태로서는, 이온 액체 IL을 저류시킨 상자 형상의 저류부 내에, 프리즘(6)의 금속층(7)을 저면으로 하여 설치하고, 비스듬히 상방에 배치한 광원으로부터 입사광 L1을 조사하는 구성으로 해도 되고, 사용 상황에 따라서, 금속층(7)을 설치한 프리즘(6)과, 이온 액체 IL과의 배치 관계를 적절히 변경한 가스 센서를 적용해도 된다.

부호의 설명

[0052] 1, 51 가스 센서

3 프레임체(유지 수단)

6 프리즘

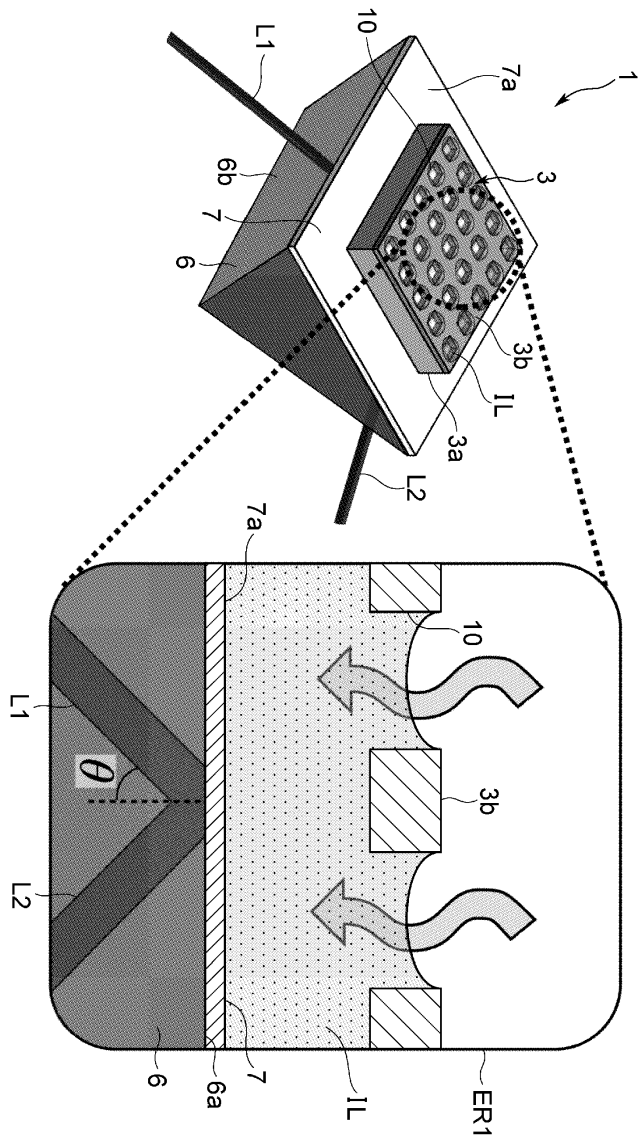
7 금속층

IL 이온 액체(가스 흡수 액체)

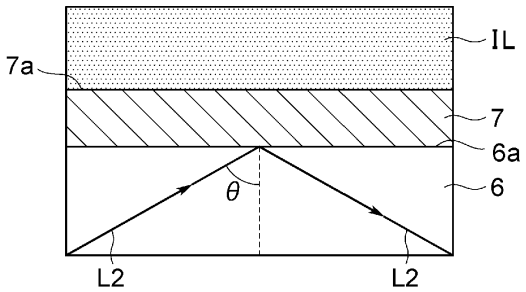
53 피복막(유지 수단)

도면

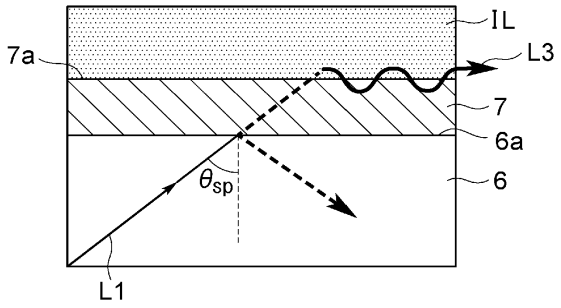
도면1


L1
10
7a
1
6b
3
7
6
3b
IL
3a
L2
7a
10
L1
θ
3b
L2
6
6a
7
IL
ER1

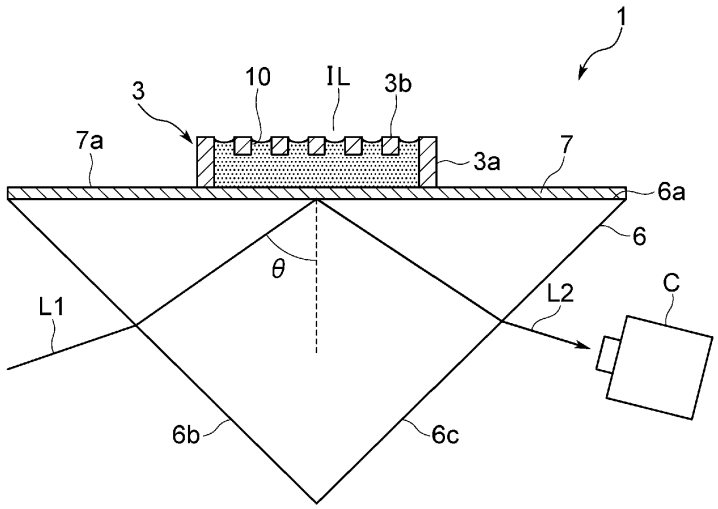
도면2a


7a
IL
7
6a
θ
6
L2
L2

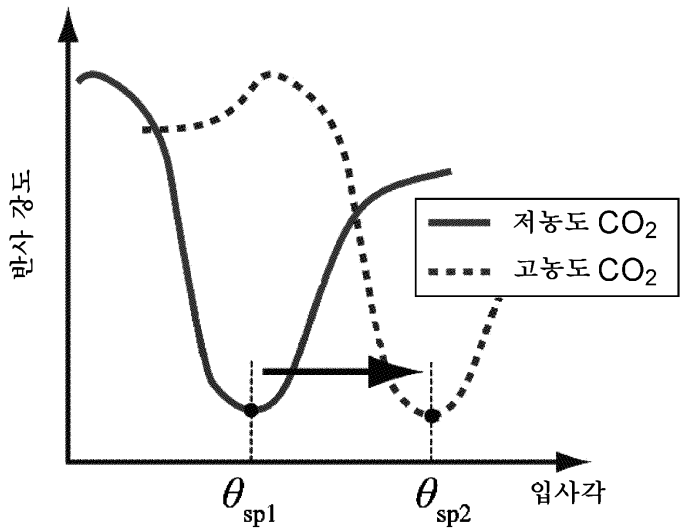
도면2b


IL
7a
L3
7
6a
6
θsp
L1

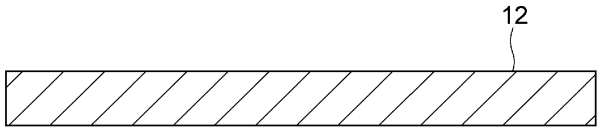
도면3


1
3
10
IL
3b
7a
3a
7
6a
6
θ
L1
L2
C
6b
6c

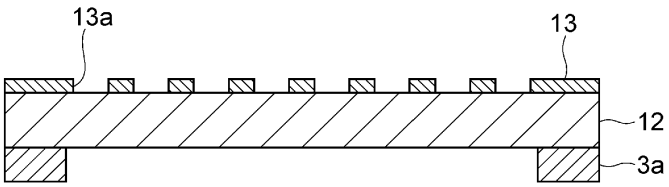
도면4


반사 강도
저농도 CO2
고농도 CO2
θsp1
θsp2
입사각

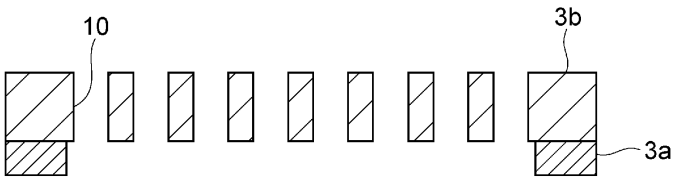
도면5



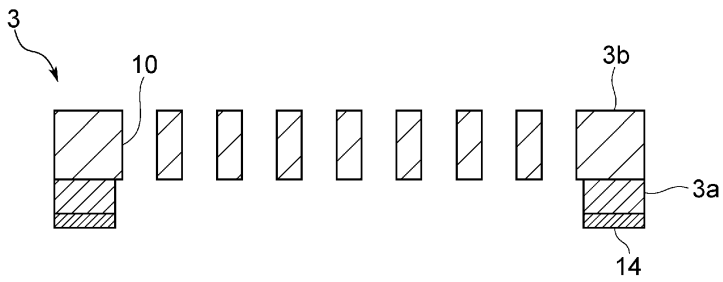
도면6



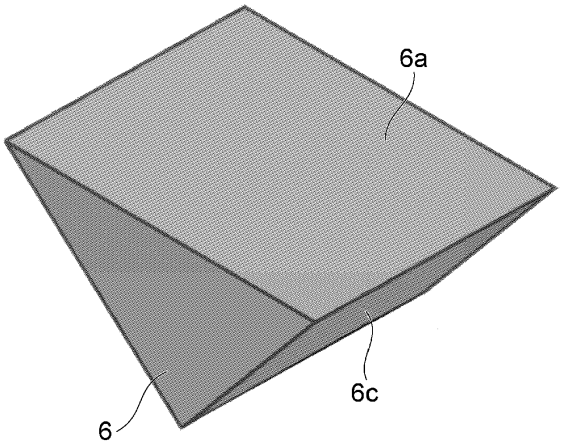
도면7



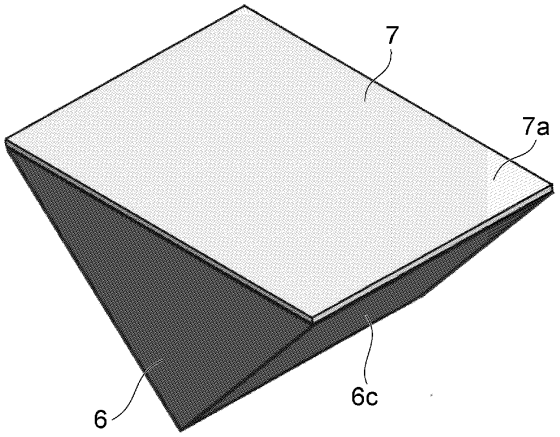
도면8



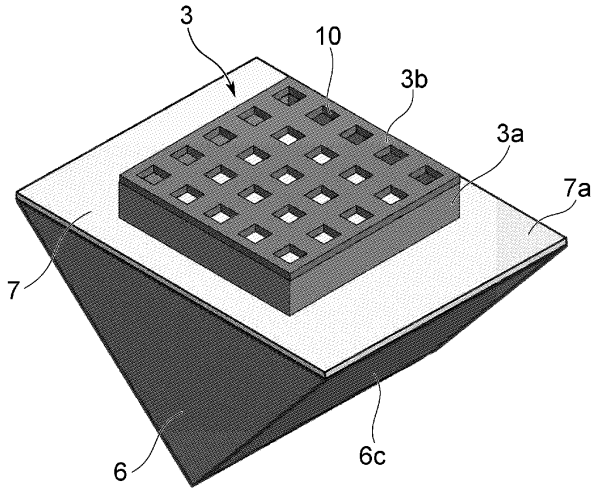
도면9



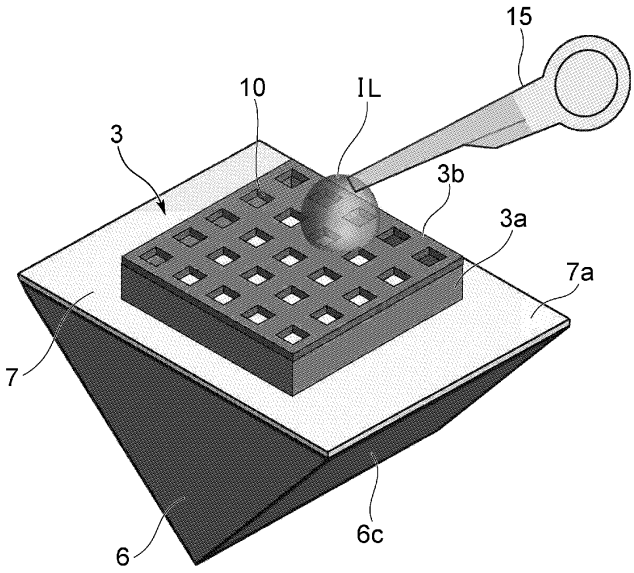
도면10



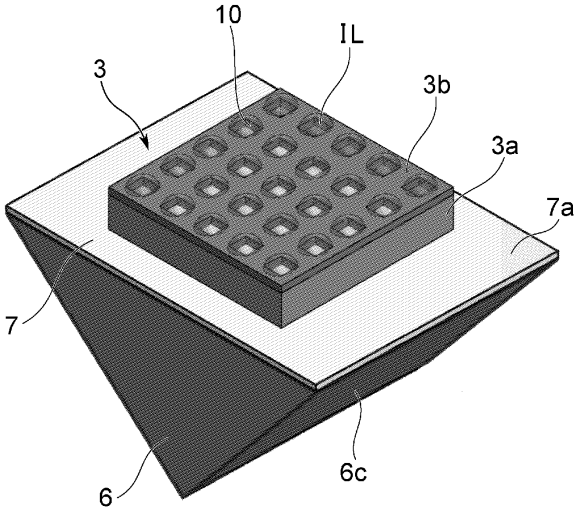
도면11



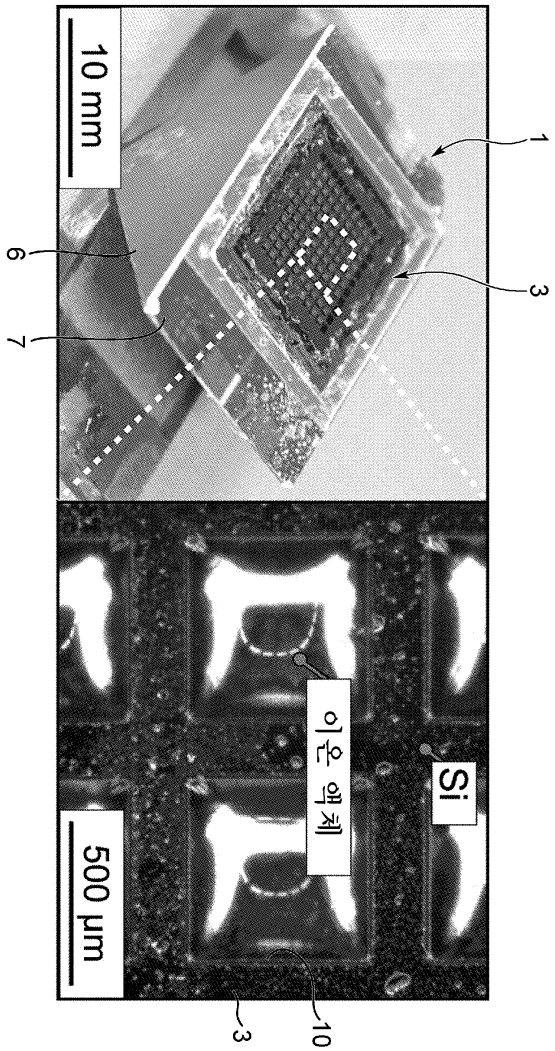
도면12



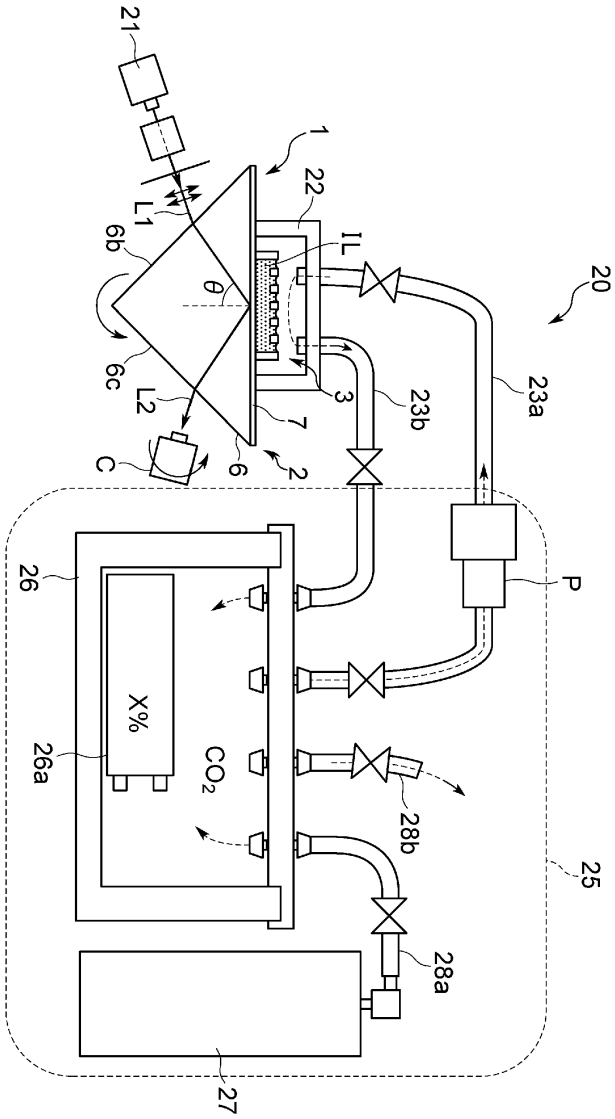
도면13



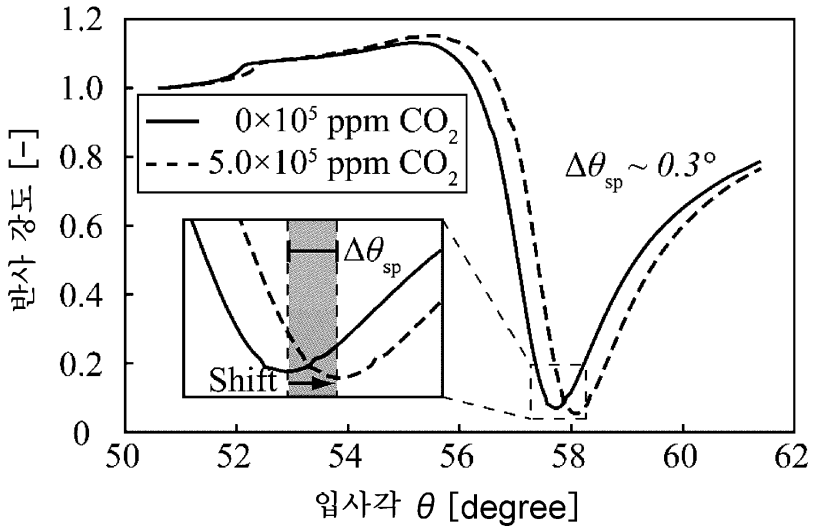
도면14



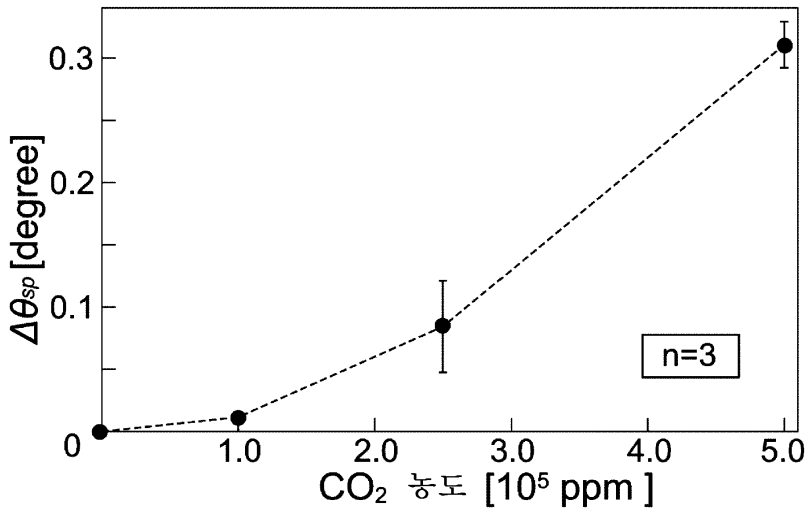
도면15



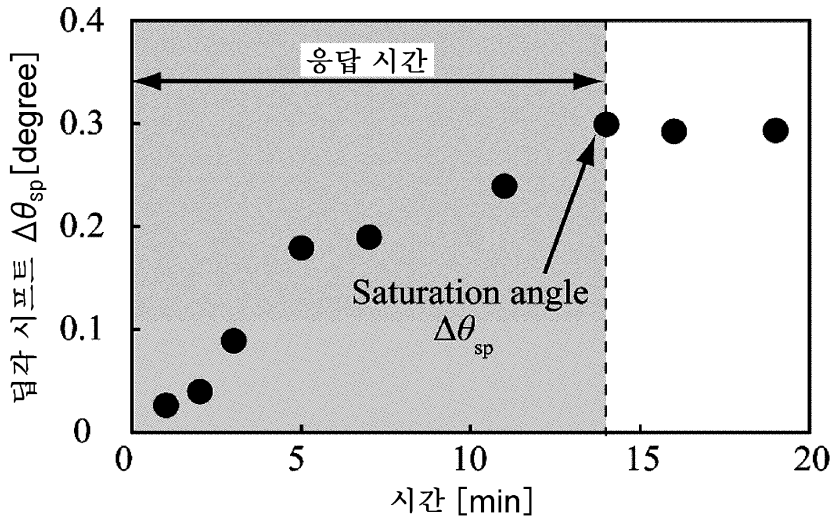
도면16


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0
반사 강도 [-]
0×10⁵ ppm CO2
5.0×10⁵ ppm CO2
Δθsp ~ 0.3°
Δθsp
Shift
50
52
54
56
58
60
62
입사각 θ [degree]

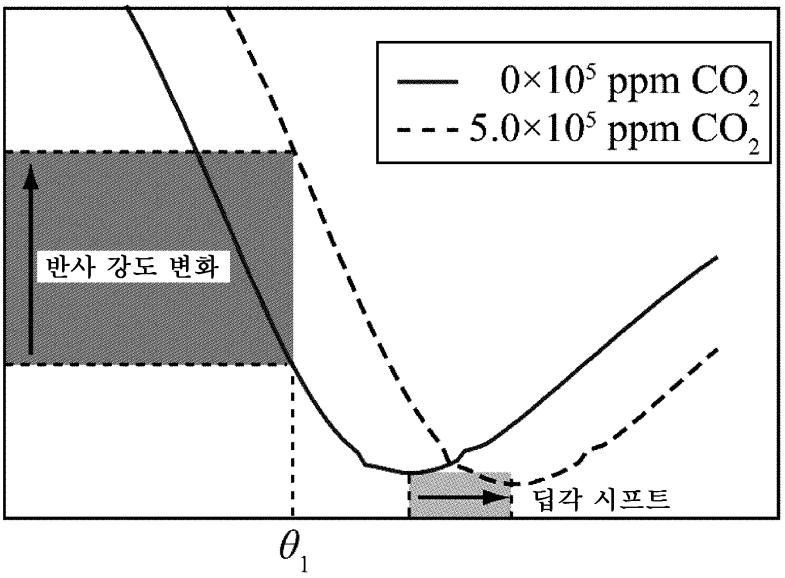
도면17


0.3
0.2
0.1
0
Δθsp [degree]
n=3
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
CO2 농도 [10⁵ ppm]

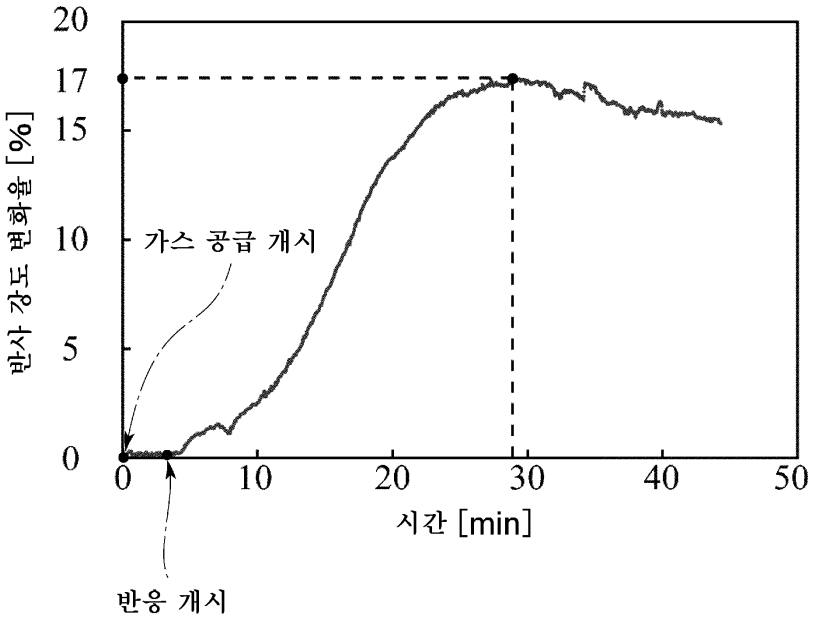
도면18


0.4
0.3
0.2
0.1
0
딥각 시프트 $\Delta\theta_{sp}$ [degree]
응답 시간
Saturation angle
$\Delta\theta_{sp}$
0
5
10
15
20
시간 [min]

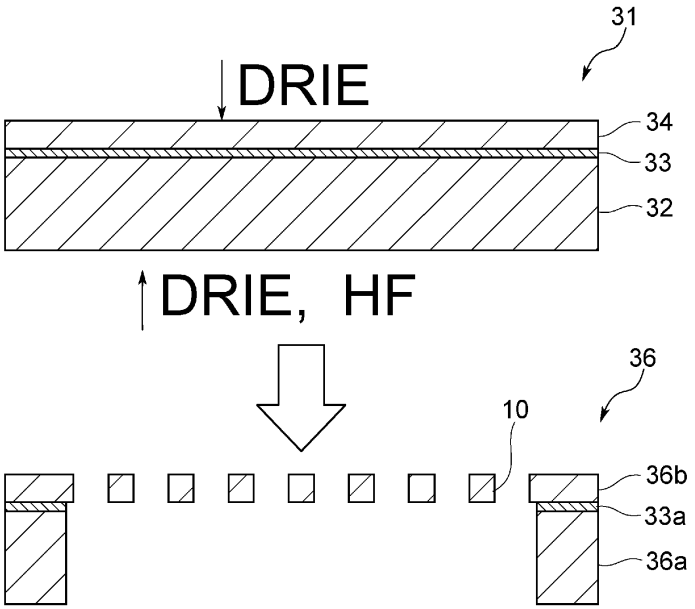
도면19


0×10^5 ppm CO_2
5.0×10^5 ppm CO_2
반사 강도 변화
딥각 시프트
θ_1

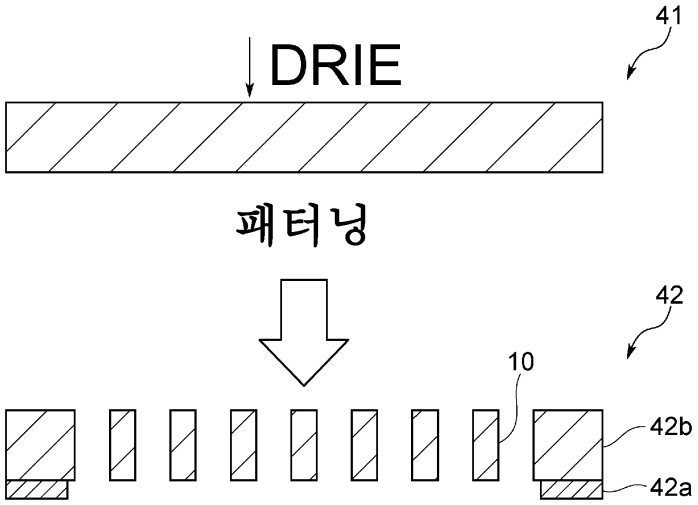
도면20


20
17
15
10
5
0
반사 강도 변화율 [%]
가스 공급 개시
0
10
20
30
40
50
시간 [min]
반응 개시

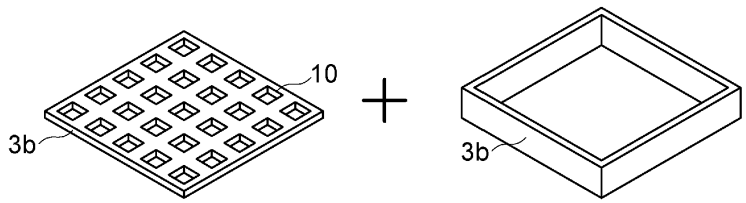
도면21


31
DRIE
34
33
32
DRIE, HF
36
10
36b
33a
36a

도면22



도면23



	h1 [μm]	h2 [μm]	이온 액체 액량
디바이스 A	50	300	21 [μl]
디바이스 B	250	35	12 [μl]

도면24

	D [μm]	이온 액체 액량	반응 시간[min]		
			10%	25%	50%
디바이스 A	350	21 [μl]	21	20	33
디바이스 B	285	12 [μl]	7	12	13

평균 56% 감소

도면25

