

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0080899 (43) 공개일자 2012년07월18일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C23C 14/35 (2006.01) C23C 14/58 (2006.01) C23C 14/08 (2006.01)		(71) 출원인 울산대학교 산학협력단 울산 남구 무거2동 산29
(21) 출원번호 10-2011-0002367 (22) 출원일자 2011년01월10일 심사청구일자 2012년04월30일 기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도	(72) 발명자 김대일 울산광역시 남구 대학로 93, 첨단소재공학부 18호관 506호 (무거동, 울산대학교)	
도		(74) 대리인 특허법인 충정
전체 청구항 수 : 총 7 항		

(54) 발명의 명칭 수소 검출센서 및 그 제조방법

(57) 요약

수소 검출센서 및 그 제조방법이 개시된다. 본 발명의 실시예에 따른 수소 검출센서는, 유리 기판; 및 유리 기판의 일면에 물리적 기상 증착(PVD) 방법을 통해 증착되는 TiO_2/ZnO 재질의 박막층을 포함하는 것을 특징으로 한다. 박막층은, RF 마그네트론 스퍼터 및 전자빔 조사 장치를 이용하여 7×10^{-7} Torr 이하까지 배기한 후에 아르곤과 산소를 동시에 주입하여 1×10^{-3} Torr의 진공도를 유지하며 TiO_2 와 ZnO 타겟에 증착 순서대로 13.56MHz의 교류를 인가하여 증착될 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0685

부처명 교육과학기술부

연구사업명 울산지방과학연구단지 기초원천 연구분야 연구테마지원사업

연구과제명 TiO_2 /ZnO 적층형 고감도 수소센서 개발

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2010.04.15 ~ 2010.12.15

특허청구의 범위

청구항 1

유리 기판; 및

상기 유리 기판의 일면에 물리적 기상 증착(PVD) 방법을 통해 증착되는 TiO_2/ZnO 재질의 박막층을 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 검출센서.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 TiO_2/ZnO 재질의 박막층은

마그네트론 스퍼터(magnetron sputter)를 이용하여 증착되는 것을 특징으로 하는 수소 검출센서.

청구항 3

제 1항에 있어서,

진공조건에서 상기 박막층에 전자빔을 조사(irradiation)하여 표면 열처리하는 것을 특징으로 하는 수소 검출센서.

청구항 4

제 3항에 있어서,

전자빔 가속기를 이용하여 300W-450eV와 300W-900eV로 가속된 전자빔을 스퍼터 증착과 동시에 상기 박막층에 조사하는 것을 특징으로 하는 수소 검출센서.

청구항 5

유리 기판의 일면에 물리적 기상 증착(PVD) 방법을 통해 TiO_2/ZnO 재질의 박막층을 증착하는 단계; 및

진공조건에서 상기 박막층에 전자빔을 조사(irradiation)하여 표면 열처리하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 검출센서의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 TiO_2/ZnO 재질의 박막층을 증착하는 단계는

마그네트론 스퍼터(magnetron sputter)를 이용하여 상기 TiO_2/ZnO 재질의 박막층을 증착하는 것을 특징으로 하는 수소 검출센서의 제조방법.

청구항 7

제 5항에 있어서, 상기 표면 열처리하는 단계는

전자빔 가속기를 이용하여 300W-450eV와 300W-900eV로 가속된 전자빔을 스퍼터 증착과 동시에 상기 박막층에 조사하는 것을 특징으로 하는 수소 검출센서의 제조방법.

명세서

기술 분야

- [0001] 본 발명은 수소 검출센서 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 실온조건에서 마그네트론 스퍼터를 이용하여 TiO_2/ZnO 적층박막을 유리기판에 증착하고, 진공조건에서 특정 에너지를 갖는 전자빔을 조사하여 표면열처리를 실시함으로써 광촉매 효과와 수소 검출 센서기능을 동시에 갖는 TiO_2/ZnO 수소 검출센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근, 대기 환경과 인체에 유해한 가스의 누출과 수소와 같은 가연성 가스에 의한 폭발사고를 방지하기 위한 가스센서의 사용량이 급증하고 있는 추세이다. 1962년 세이야마가 금속산화물 박막의 가스 검출효과를 발견하고 N. Taguchi가 가스센서의 실용화에 성공한 이후, 다양한 금속산화물이 가연 및 인체에 유해한 가스 센서소재로 개발되고 있다.
- [0003] 일반적인 금속산화물을 기반으로 하는 가스센서는 검출 대상 가스의 센서 표면의 흡착과 탈착에 의해 전기저항(Electrical resistance)이 변하는 특성을 이용하여 가스의 존재와 농도를 측정하게 된다. 특히 금속산화물 센서는 저비용, 저전력 소모, 미세공정 적합성을 갖고 있으나, 300-500℃에 이르는 높은 작동온도에 따른 기판소재의 선택제약성과 높지 않은 검출민감도(Sensitivity, S)와 같은 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 발명은 실온조건에서 마그네트론 스퍼터를 이용하여 TiO_2/ZnO 적층박막을 유리기판에 증착하고, 진공조건에서 특정 에너지를 갖는 전자빔을 조사하여 표면열처리를 실시함으로써 광촉매 효과와 수소 검출 센서기능을 동시에 갖는 TiO_2/ZnO 수소 검출센서 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0005] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 수소 검출센서는, 유리 기판; 및 상기 유리 기판의 일면에 물리적 기상 증착(PVD) 방법을 통해 증착되는 TiO_2/ZnO 재질의 박막층을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0006] 상기 TiO_2/ZnO 재질의 박막층은 마그네트론 스퍼터(magnetron sputter)를 이용하여 증착된다.
- [0007] 더욱 바람직하게는, 진공조건에서 상기 박막층에 전자빔을 조사(irradiation)하여 표면 열처리한다.
- [0008] 또한, 전자빔 가속기를 이용하여 300W-450eV와 300W-900eV로 가속된 전자빔을 스퍼터 증착과 동시에 상기 박막층에 조사할 수 있다.
- [0009] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 수소 검출센서의 제조방법은, 유리 기판의 일면에 물리적 기상 증착(PVD) 방법을 통해 TiO_2/ZnO 재질의 박막층을 증착하는 단계; 및 진공조건에서 상기 박막층에 전자빔을 조사(irradiation)하여 표면 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0010] 상기 TiO_2/ZnO 재질의 박막층을 증착하는 단계는 마그네트론 스퍼터(magnetron sputter)를 이용하여 상기 TiO_2/ZnO 재질의 박막층을 증착한다.
- [0011] 또한, 상기 표면 열처리하는 단계는 전자빔 가속기를 이용하여 300W-450eV와 300W-900eV로 가속된 전자빔을 스퍼터 증착과 동시에 상기 박막층에 조사하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명의 실시예에 따르면, 실온조건에서 마그네트론 스퍼터를 이용하여 TiO_2/ZnO 적층박막을 유리기판에 증착하고, 진공조건에서 특정 에너지를 갖는 전자빔을 조사하여 표면열처리를 실시함으로써 광촉매 효과와 수소 검출 센서기능을 동시에 가질 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 수소 검출센서의 구조의 예를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 박막센서 증착 장치의 예를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 전자빔이 조사된 ZnO (두께: 100nm)와 적층형 TiO_2 (100nm)/ ZnO (100nm) 박막(전체두께: 200nm)의 XRD 분석결과(전자빔 조건: 300W-900eV)를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 전자빔이 조사된 TiO_2/ZnO 적층 박막센서 표면형상과 접촉각 측정 결과(전자빔 조사조건: 300W-900eV)를 나타낸 도면이다.
- 도 5는 수소농도 변화에 따른 TiO_2/ZnO 적층형 박막센서의 수소 검출 민감도(박막센서 온도는 200℃로 고정)를 나타낸 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 수소 검출센서의 제조방법을 나타낸 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명한다. 이하의 설명에 있어서, 당업자에게 주지 저명한 기술에 대해서는 그 상세한 설명을 생략할 수 있다.
- [0015] 또한, 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 동일한 명칭의 구성 요소에 대하여 도면에 따라 다른 참조부호를 부여할 수도 있으며, 서로 다른 도면임에도 불구하고 동일한 참조부호를 부여할 수도 있다. 그러나, 이와 같은 경우라 하더라도 해당 구성 요소가 실시예에 따라 서로 다른 기능을 갖는다는 것을 의미하거나, 서로 다른 실시예에서 동일한 기능을 갖는다는 것을 의미하는 것은 아니며, 각각의 구성 요소의 기능은 해당 실시예에서의 각각의 구성요소에 대한 설명에 기초하여 판단하여야 할 것이다.
- [0016] 또한, 본 발명의 실시예를 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [0018] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 수소 검출센서의 구조의 예를 나타낸 도면이다.
- [0019] 도면을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 수소 검출센서는 유리 기판(10), 및 유리 기판(10)의 일면에 마그네트론 스퍼터(magnetron sputter)를 이용하여 증착되는 TiO_2/ZnO 재질의 박막층(20 및 30)을 포함한다.
- [0020] 열증발에 의한 박막 증착은 1887년에 처음 보고되었다. 과거 50년 동안, 진공증착 기술의 숫자는 다양하였으며, 박막 사용은 기하급수적으로 성장하였다. 연구, 의학, 군사, 상업적 또는 소비재 용도들을 위한 현대의 많은 생산물들이 박막에 의존한다.
- [0021] 박막 증착 방법은 증착을 일으키는 중요한 원칙에 따라 물리적 기상 증착(Physical Vapor Deposition: PVD) 및 화학적 기상 증착(Chemical Vapor Deposition: CVD)으로 나누어진다. PVD 방법은 기판 위에 박막을 증착하기 위한 빔이나 가스의 흐름을 만들어내면서 물질을 증발시키거나 때린다. CVD 방법은 가열된 기판 위에서 분해되는 휘발성의 화합물을 이용한다. 시작물질은 상대적으로 낮은 온도에서 열분해되어 비 휘발성의 박막물질

과 펌프로 배기시킬 수 있는 기체상태로 분리되는 유기 혹은 수소화합물이다. 두 방법은 특정 목적을 달성하기 위해서 사용되는 보조적인 장치의 다양한 기술들로 분류된다. 주요한 PVD 기술은 스퍼터링(Sputtering), E-빔(beam), 증발(Evaporation) 및 열 증발(Thermal Evaporation)이다. 그 중, 모든 종류의 스퍼터링에서 박막이 만들어지는 덩어리 물질은 타겟(target) 또는 음극(캐소드)이라고 불린다(후자는 스퍼터링 하는 동안에 그 전기적 에너지를 일컫는다). 초기의 다이오드 스퍼터링 소스는 플라스마(plasma) 최적화를 위해 전기장 모양으로 만들어진 타겟을 사용하였다. 그러나 다이오드의 비효율성과 복잡한 타겟 모양 때문에 대부분 타겟 근처에 자기장을 갖는 소스로 대체되었다. 세 가지 중요한 효과는 타겟 모양이 디스크, 튜브 또는 직사각형이라는 것, 플라스마로부터의 전자손실이 감소된다는 것, 그리고 전자의 수행 경로가 증가한다는 것이다. 결과적으로 마그네트론 스퍼터링 소스의 고밀도의 플라스마는 증착속도와 타겟 효율을 상당히 증가시킨다.

[0022] 도 1의 박막층(20 및 30)은 도 2에 도시한 바와 같은 RF 마그네트론 스퍼터 및 전자빔 조사 장치를 이용하여 7×10^{-7} Torr 이하까지 배기한 후에 아르곤과 산소를 동시에 주입하여 1×10^{-3} Torr의 진공도를 유지하며 TiO_2 (20)와 ZnO (30) 타겟에 증착 순서대로 13.56MHz의 교류를 인가하여 증착될 수 있다. 여기서, TiO_2 (20)와 ZnO (30)의 순서는 역으로 증착될 수도 있다. 이와 같은 방법으로 유리 기판(10)에 200 nm 두께의 TiO_2 (100nm)/ ZnO (100nm) 적층형 센서박막을 제작하였다.

[0023] 진공조건에서 박막층(20 및 30)에 전자빔을 조사(irradiation)하여 표면 열처리하는 것이 바람직하다. 이를 위해, TiO_2 와 ZnO 박막의 증착율은 인가되는 RF 전력을 조정하여 10nm/min 으로 일정하게 하였고, 전자빔 조사 (Irradiation) 조건에 따른 수소센서의 가스검출민감도 (Sensitivity) 변화를 측정하기 위하여 전자빔 가속기를 이용하여 300W-450eV와 300W-900eV로 가속된 전자빔을 스퍼터 증착과 동시에 센서박막에 조사하였다. 수소 검출민감도 측정 장치내부의 수소 농도는 250부터 1000 ppm까지 변화시켰고, 센서 작동온도는 실온에서 200℃로 일정하게 유지하였다.

[0024] TiO_2 박막센서의 수소 검출민감도(Sensitivity, S)는 건조 공기에서 측정된 센서박막과 수소가스에 노출된 센서박막에서 별도로 측정된 전기 전도도(Conductance, G)값의 차이를 이용한 수학적 식 1과 같은 관계식으로 나타낸다.

[0025] [수학적 식 1]

[0026]
$$S = (G_{\text{gas}} - G_{\text{air}})/G_{\text{air}}$$

[0027] 여기서, G_{gas} 는 수소가스에 노출되었을 때의 전기전도도이고 G_{air} 는 대기 건조공기 조건에서 측정된 전기전도도이다. 대부분의 반도체식 금속 산화물 센서의 가스검출 메커니즘은 센서 표면에서의 가스 흡착과 탈착으로 인한 전기저항 혹은 전도도의 변화에 기반을 두고 있다. TiO_2 / ZnO 적층박막의 표면이 대기 중의 산소에 노출되면 산소가 표면에 흡착되어 TiO_2 / ZnO 전도대의 전자를 포획함으로써 산소음이온이 생성된다. 이러한 상태에서 센서가 수소가스에 노출되면, 수소가스는 센서표면의 산소음이온과 반응하여 H_2O 분자를 생성하면서 전자를 다시 전도띠로 돌려줌으로써 센서박막의 저항이 감소하게 된다. 이러한 수소센서 소재의 수소검출 민감도를 제고하기 위하여 전자빔 조사에 따른 TiO_2 / ZnO 박막의 결정성은 XRD로 관찰하였고 표면의 접촉각 및 평균거칠기는 접촉각측정기와 원자간력현미경(AFM)을 이용하여 측정하였다.

[0028] 도 3은 전자빔 조사 (300W-900eV) 처리 후의 ZnO 박막과 TiO_2/ZnO 박막의 XRD 회절패턴이다. 전자빔이 조사된 ZnO 박막은 ZnO (002) 회절피크를 보였으나 상부 TiO_2 박막에서는 회절피크가 관측되지않아 상부 TiO_2 박막은 비정질화 상태임을 알 수 있다.

[0029] 센서의 표면거칠기 증가는 수소가스와 접촉하는 비표면적의 변화를 유발하므로 가스 검출민감도에 영향을 미친다. 도 4는 300W-900eV의 에너지를 갖는 전자빔이 조사된 센서박막의 표면 접촉각과 원자간력현미경(AFM)으로 측정한 표면형상이다. 전자빔이 조사되지 않은 TiO_2/ZnO 센서박막은 2.5nm 그리고 450eV 조건에서 전자빔이 조사된 박막은 2.9nm 그리고 900eV 조건에서 전자빔이 조사된 박막은 4.0nm의 평균거칠기 값을 보임으로써, 전자빔 조사에 의해 표면거칠기가 증가함을 알 수 있다. 또한 접촉각 분석결과 또한 전자빔이 조사되지 않은 TiO_2/ZnO 센서박막은 52 그리고 450eV 조건에서 전자빔이 조사된 박막은 각각 54 그리고 900eV 조건에서 전자빔이 조사된 박막은 60의 접촉각을 보임으로써, 전자빔 조사에 의해 표면에너지와 표면적이 증

가하고 소수성으로 변함을 알 수 있었다. 일반적으로 금속산화물계 가스센서의 가스 검출 민감도는 표면의 형상과 구조에 민감하게 의존하므로, 표면이 거친 구조를 갖는 300W-900eV의 전자빔이 조사된 TiO_2/ZnO 박막센서가 효율적으로 높은 검출 민감도를 나타낼 것으로 사료된다.

[0030] 도 5에 수소농도 변화에 따른 (작동온도는 200℃ 고정) 전자빔이 조사된 TiO_2/ZnO 적층박막 센서와 전자빔을 조사하지 않고 단순 RF 마그네트론 스퍼터링으로 제작된 TiO_2/ZnO 박막센서의 수소가스 검출 민감도의 변화를 나타내었다. 300W-900eV의 에너지 조건에서 전자빔이 조사된 TiO_2/ZnO 박막센서가 전자빔이 조사되지 않은 박막센서 보다 상대적으로 높은 수소 검출 민감도를 보임으로써, 전자빔 조사효과가 센서의 검출 민감도를 향상시킴을 알 수 있다.

[0031] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 수소 검출센서의 제조방법을 나타낸 흐름도이다.

[0032] 도 1 및 도 6을 참조하면, 유리 기판(10)의 일면에 마그네트론 스퍼터(magnetron sputter)를 이용하여 TiO_2/ZnO 재질의 박막층(20 및 30)을 증착하고(S610), 진공조건에서 박막층(20 및 30)에 전자빔을 조사(irradiation)하여 표면 열처리를 수행한다(S620).

[0033] 박막층(20 및 30)은 RF 마그네트론 스퍼터 및 전자빔 조사 장치를 이용하여 7×10^{-7} Torr 이하까지 배기한 후에 아르곤과 산소를 동시에 주입하여 1×10^{-3} Torr의 진공도를 유지하며 TiO_2 (20)와 ZnO (30) 타겟에 증착 순서대로 13.56MHz의 교류를 인가하여 증착될 수 있다. 여기서, TiO_2 (20)와 ZnO (30)의 순서는 역으로 증착될 수도 있다. 이와 같은 방법으로 유리 기판(10)에 200 nm 두께의 TiO_2 (100nm)/ ZnO (100nm) 적층형 센서박막을 제작할 수 있다.

[0034] 진공조건에서 박막층(20 및 30)에 전자빔을 조사(irradiation)하여 표면 열처리하기 위해, TiO_2 와 ZnO 박막의 증착율은 인가되는 RF 전력을 조정하여 10nm/min 으로 일정하게 하며, 전자빔 조사 (Irradiation) 조건에 따른 수소센서의 가스검출민감도 (Sensitivity) 변화를 측정하기 위하여 전자빔 가속기를 이용하여 300W-450eV와 300W-900eV로 가속된 전자빔을 스퍼터 증착과 동시에 센서박막에 조사한다. 수소 검출민감도 측정 장치내부의 수소 농도는 250부터 1000 ppm까지 변화시키고, 센서 작동온도는 실온에서 200℃로 일정하게 유지할 수 있다.

[0035] 이상에서, 본 발명의 실시예를 구성하는 모든 구성 요소들이 하나로 결합하거나 결합하여 동작하는 것으로 기재되어 있다고 해서, 본 발명이 반드시 이러한 실시예에 한정되는 것은 아니다. 즉, 본 발명의 목적 범위 안에서라면, 그 모든 구성 요소들이 하나 이상으로 선택적으로 결합하여 동작할 수도 있다. 또한, 그 모든 구성 요소들이 각각 하나의 독립적인 하드웨어로 구현될 수 있지만, 각 구성 요소들의 그 일부 또는 전부가 선택적으로 조합되어 하나 또는 복수 개의 하드웨어에서 조합된 일부 또는 전부의 기능을 수행하는 프로그램 모듈을 갖는 컴퓨터 프로그램으로서 구현될 수도 있다. 또한, 이와 같은 컴퓨터 프로그램은 USB 메모리, CD 디스크, 플래쉬 메모리 등과 같은 컴퓨터가 읽을 수 있는 저장매체(Computer Readable Media)에 저장되어 컴퓨터에 의하여 읽혀지고 실행됨으로써, 본 발명의 실시예를 구현할 수 있다. 컴퓨터 프로그램의 저장매체로서는 자기 기록매체, 광 기록매체, 캐리어 웨이브 매체 등이 포함될 수 있다.

[0036] 또한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함한 모든 용어들은, 상세한 설명에서 다르게 정의되지 않는 한, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 사전에 정의된 용어와 같이 일반적으로 사용되는 용어들은 관련 기술의 문맥상의 의미와 일치하는 것으로 해석되어야 하며, 본 발명에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

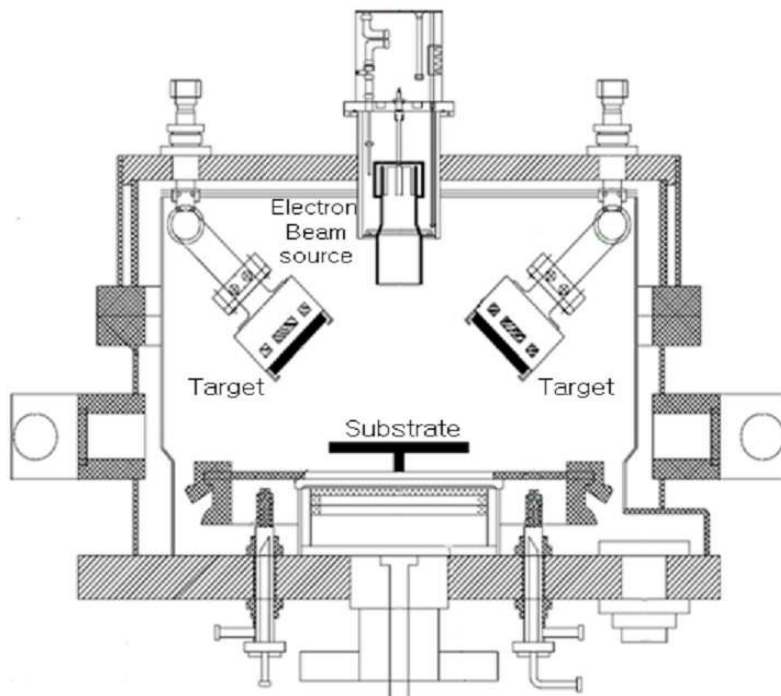
[0037] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 또한, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이며, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 따라서, 본 발명의 보호 범위는 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 균등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

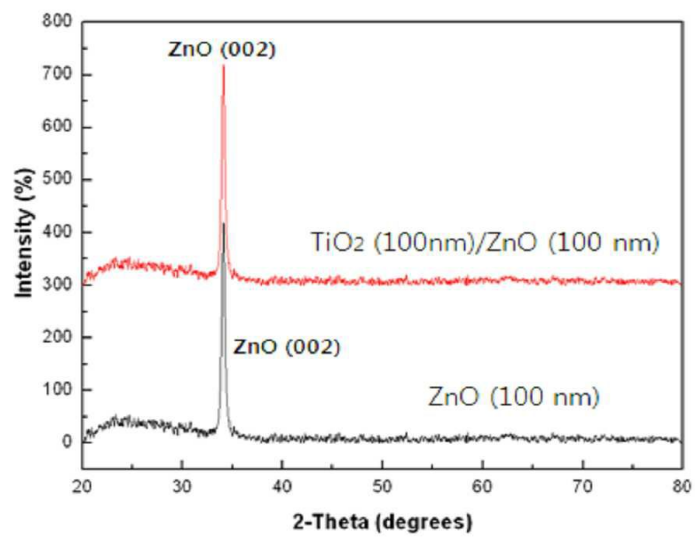
도면1



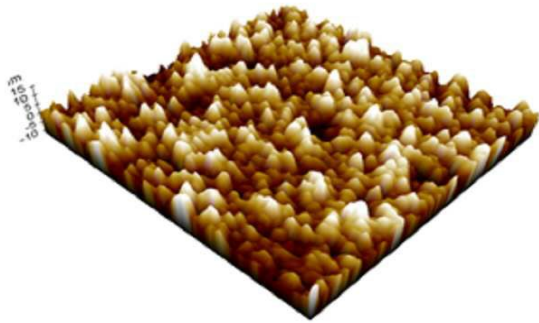
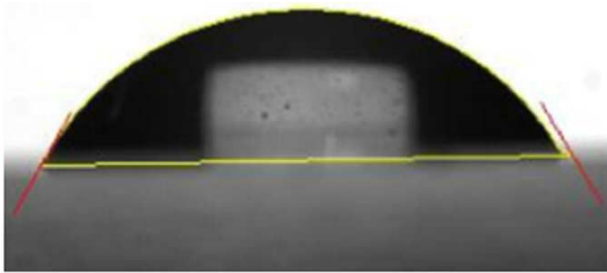
도면2



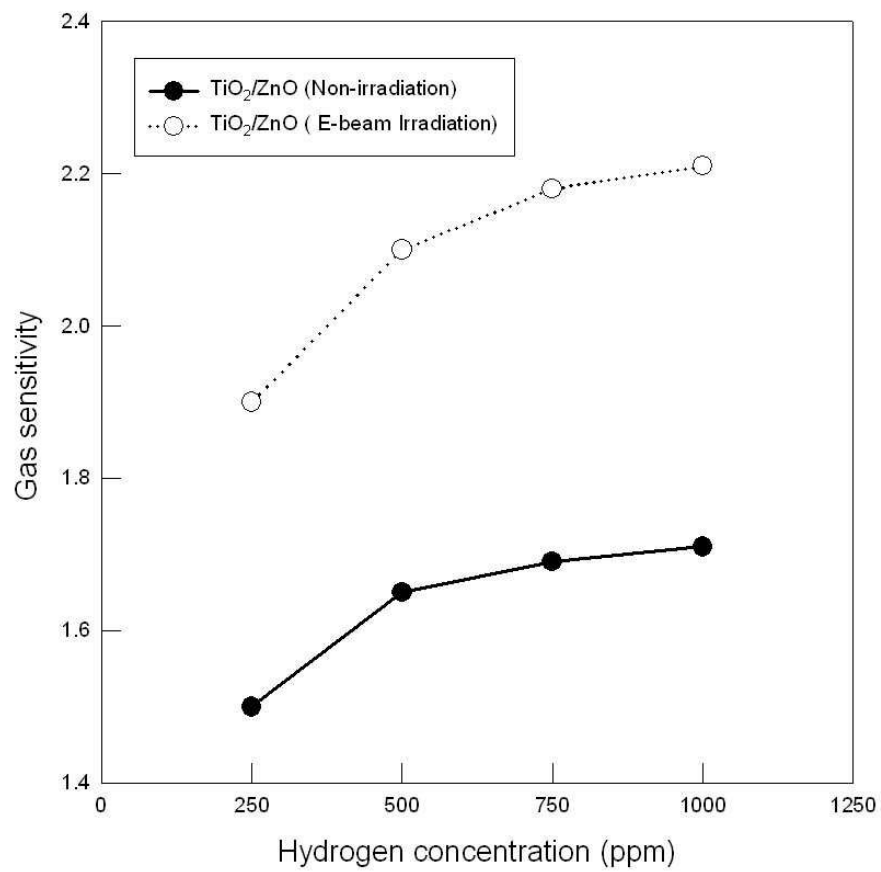
도면3



도면4



도면5



도면6

