(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0103218
(43) 공개일자 2025년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) *C23C 16/455* (2006.01)
G01N 33/00 (2006.01) *B82Y 15/00* (2017.01)
B82Y 40/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/127 (2013.01)
C23C 16/45529 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0195694
(22) 출원일자 2023년12월28일
심사청구일자 2023년12월28일

(71) 출원인
한국기술교육대학교 산학협력단
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)
(72) 발명자
심영석
세종특별자치시 반곡로 15, 319동 601호 (반곡동, 수루배마을 3단지)
박시형
부산광역시 남구 분포로 111, 109동 1203호 (용호동, 엘지메트로시티)
박경훈
경상남도 거제시 해명로4길 8, 103동 1302호 (수월동, 엘리유리안2차)
(74) 대리인
특허법인오암

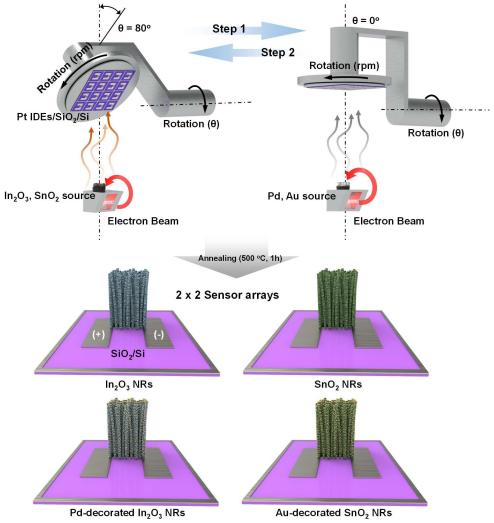
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **나노 구조 금속 산화물 반도체 가스 센서 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 수평에 대해 소정의 기울기로 기울어진 제1 경사각, 상기 제1 경사각과 다른 제2 경사각을 포함하고 상기 기판을 회전하는 단계; 상기 제1 경사각, 상기 제2 경사각에 각도 편차가 있는 n형 반도체 나노 기둥 및 금속층을 증착하는 단계; 상기 제1 경사각, 상기 제2 경사각의 각도로 증착된 상기 n형 반도체 나노 기둥을 열처리하는 단계; 및 상기 열처리 이후 상기 n형 반도체 나노 기둥 내부와 외면에 금속층이 입자로 응집되어 산화물이 형성되는 것을 특징으로 하는 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 16/45534 (2013.01)
G01N 33/0027 (2013.01)
B82Y 15/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345370650
과제번호	LINC3.0-2023-31
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	산학연협력고도화지원
연구과제명	3단계 산학연 협력 선도 대학 육성 사업(LINC3.0)(0.5)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국기술교육대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

(A) 수평에 대해 소정의 각도로 기울인 기판상에 n형 반도체 나노 기둥을 증착하는 단계;

(B) 수평과 일치하도록 기판을 회전시키고 금속층을 증착하는 단계; 및

(C) 상기 n형 반도체 나노 기둥 및 금속층을 열처리하는 단계;

를 포함하고,

상기 (A) 단계 및 (B) 단계를 수행하여 n형 반도체 나노 기둥의 외부 면에 금속층이 증착되는 단위체가 형성되며,

상기 (C) 단계에서 상기 금속층이 응집되며 산화물이 형성되는 것을 특징으로 하는 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속층은 상기 n형 반도체 나노 기둥보다 작은 두께를 가지며,

상기 금속층의 증착 속도는 n형 반도체 나노 기둥의 증착 속도보다 느린 것을 특징으로 하는 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (A) 단계 및 (B) 단계를 3 내지 10회 반복하여 상기 단위체를 3 내지 10회 적층한 후 상기 (C) 단계를 수행하는 것을 특징으로 하는 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (C) 단계에서, 상기 열처리는 공기 분위기에서 400 내지 600℃로 0.5 내지 2.0시간 동안 실시되는 것을 특징으로 하는 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 n형 반도체 나노 기둥 및 금속층은 기판이 이루는 수평면에 수직인 방향으로 각각 0.1 ㎚ 내지 100 ㎚의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 n형 반도체 나노 기둥은 실리카(SiO_2), 주석 산화물(SnO_2), 텅스텐 산화물(WO_3), 아연 산화물(ZnO), 철 산화물(Ⅲ)(Fe_2O_3), 철 산화물(Ⅱ,Ⅲ)(Fe_3O_4), 티타늄 산화물(TiO_2), 구리 산화물(Ⅱ)(CuO), 구리 산화물(Ⅰ)(Cu_2O), 인듐 산화물(In_2O_3), 아연 주석 산화물(Zn_2SnO_4), 코발트 산화물(Co_3O_4), 세륨 산화물(CeO_2), 란탄 코발트 산화물($LaCoO_3$), 니켈 코발트 산화물($NiCo_2O_4$), 칼슘 망간 산화물($Ca_2Mn_3O_8$), 바나듐 산화물(V_2O_5), 지르코늄 산화물(ZrO_2), 인듐 주석 산화물(ITO), 불소 도핑 주석 산화물(FTO), 알루미늄 아연 산화물(AZO), 은 바나

듐 산화물($Ag_2V_4O_{11}$), 알루미늄 산화물(Al_2O_3), 망간 산화물(MnO_2), 망간산화물(Mn_2O_3), 나이오븀 산화물(Nb_2O_5), 및 인듐 탄탈럼 산화물($InTaO_4$)로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속층은 금(Au), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 백금(Pt), 로듐(Rh), 루테늄(Ru), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 이리듐(Ir), 은(Ag), 아연(Zn), 텅스텐(W), 주석(Sn), 스트론튬(Sr), 인듐(In), 납(Pb), 철(Fe), 구리(Cu), 바나듐(V), 탄탈럼(Ta), 안티몬(Sb), 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 망간(Mn), 갈륨(Ga) 및 게르마늄(Ge)으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

n형 반도체 나노 기둥을 증착하는 단계는, 기판상에 수직인 방향을 따라 글랜싱 앵글 증착법 (Glancing Angle Deposition, GLAD)에 의해서 수행되는 것을 특징으로 하는 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서의 제조방법.

청구항 9

기판; n형 반도체 기둥; 및 금속층;을 포함하는 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서로,

상기 n형 반도체 기둥 및 금속층으로 이루어진 단위체를 포함하고,

상기 단위체가 3 내지 10개 적층되어 나노구조 금속 산화물 반도체가 형성되는을 특징으로 하는 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 단위체는 상기 기판에 수직인 방향으로 200 내지 1,000㎚의 높이를 갖도록 적층된 것인 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서는 수소(H_2), 아세톤(CH_3COCH_3), 에탄올(C_2H_5OH), 이산화탄소(CO_2), 이산화질소(NO_2), 일산화탄소(CO), 프로판(C_3H_8), 아이소프렌(C_5H_8), 톨루엔(C_7H_8), 메탄(CH_4), 메틸 메르캅탄(CH_4S), 염소(Cl_2), 이산화탄소(CO_2), 황화수소(H_2S), 폼알데하이드(HCHO), 질소(N_2), 암모니아(NH_3) 및 이산화질소(NO_2)의 검출이 가능한 것인 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수소 및 아세톤 센서에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 경사각 증착법을 이용한 나노 구조의 금속 반도체 산화물 가스 센서의 구조체로 활용이 가능하며, 수소 및 아세톤 가스에 대한 빠른 반응 및 응답성 극대화 등의 장점이 있는 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 환경문제에 대한 관심 증가와 정보통신 기기의 발전과 더불어 다양한 가스 센서가 개발되고 있는 가운데 반도체 기술을 접목함으로써 제조가 간편해지고 그 성능이 향상되고 있다. 보다 효율적인 가스 감지를 위해 감도의 향상을 위한 노력이 증가되고 있다.

[0003] 따라서 수소, 아세톤과 같은 일상생활과 밀접한 가스를 민감하게 감지하기 위해서는 감지물질의 표면적(surface area), 기공도(porosity), 표면반응(surface reaction) 등에 의해 크게 좌우가 된다. 일반적으로 10 ㎚ 이하의 두께를 갖는 표면 공핍층 (Surface Depletion Layer)에서 외부 가스의 흡착에 의한 저항의 변화가 크게 일어나기 때문에, 감지물질의 두께나 형상을 표면 공핍층 수준의 스케일로 낮추게 된다면 더 높은 감도를 기대할 수 있게 된다. 또한, 복합가스 내에서 특정 가스의 검출을 위해서는 선택성의 부가가 필요한 실정이다.

[0004] 따라서 나노 감지물질의 표면적을 넓히기 위해서, 나노 분말(nano powder), 나노와이어(nano wire), 중공 반구 hollow hemisphere), 나노 로드(nano rods) 구조 등 다양한 형태의 나노구조를 갖는 금속산화물 구조체의 개발과 함께 선택성 향상을 위한 금속 촉매의 실장 방법에 대한 개발이 필요하다,

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제2003-0087853호 (2003.11.15.)

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-1995498호 (2019.06.26.)

(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허공보 제10-1440648호 (2014.09.22.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 경사각 증착법을 통해 수직 정렬된 금속 산화물 반도체 나노 기둥과 박막 금속층을 반복 배치하여 감도와 선택성을 향상시키고, 센서 어레이를 형성하여 타겟하고자 하는 가스에 대해 높은 선택도를 갖는 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기한 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 (A) 수평에 대해 소정의 각도로 기울인 기판상에 n형 반도체 나노 기둥을 증착하는 단계; (B) 수평과 일치하도록 기판을 회전시키고 금속층을 증착하는 단계; 및 (C) 상기 n형 반도체 나노 기둥 및 금속층을 열처리하는 단계;를 포함하는 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서의 제조방법을 제공한다.

[0008] 상기 (A) 단계 및 (B) 단계를 수행하여 n형 반도체 나노 기둥의 외부 면에 금속층이 증착되는 단위체가 형성되는 것일 수 있다.

[0009] 상기 (C) 단계에서 상기 금속층이 응집되며 산화물이 형성되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0010] 상기 금속층은 상기 n형 반도체 나노 기둥보다 작은 두께를 가지며, 상기 금속층의 증착 속도는 n형 반도체 나노 기둥의 증착 속도보다 느릴 수 있다.

[0011] 상기 (A) 단계 및 (B) 단계를 3 내지 10회 반복하여 상기 단위체를 3 내지 10회 적층한 후 상기 (C) 단계를 수행하는 것일 수 있다.

[0012] 상기 (C) 단계에서, 상기 열처리는 공기 분위기에서 400 내지 600℃로 0.5 내지 2.0시간 동안 실시되는 것일 수 있다.

[0013] 상기 n형 반도체 나노 기둥 및 금속층은 기판이 이루는 수평면에 수직인 방향으로 각각 0.1 ㎚ 내지 100 ㎚의 두께를 갖는 것일 수 있다.

[0014] 상기 n형 반도체 나노 기둥은 실리카(SiO_2), 주석 산화물(SnO_2), 텅스텐 산화물(WO_3), 아연 산화물(ZnO), 철 산화물(Ⅲ)(Fe_2O_3), 철 산화물(Ⅱ,Ⅲ)(Fe_3O_4), 티타늄 산화물(TiO_2), 구리 산화물(Ⅱ)(CuO), 구리 산화물(Ⅰ)(Cu_2O), 인듐 산화물(In_2O_3), 아연 주석 산화물(Zn_2SnO_4), 코발트 산화물(Co_3O_4), 세륨 산화물(CeO_2), 란탄 코발트 산화물($LaCoO_3$), 니켈 코발트 산화물($NiCo_2O_4$), 칼슘 망간 산화물($Ca_2Mn_3O_8$), 바나듐 산화물(V_2O_5), 지르

코늄 산화물(ZrO_2), 인듐 주석 산화물(ITO), 불소 도핑 주석 산화물(FTO), 알루미늄 아연 산화물(AZO), 은 바나듐 산화물($Ag_2V_4O_{11}$), 알루미늄 산화물(Al_2O_3), 망간 산화물(MnO_2), 망간산화물(Mn_2O_3), 나이오븀 산화물(Nb_2O_5), 및 인듐 탄탈럼 산화물($InTaO_4$) 등으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 상기 금속층은 금(Au), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 백금(Pt), 로듐(Rh), 루테늄(Ru), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 이리듐(Ir), 은(Ag), 아연(Zn), 텅스텐(W), 주석(Sn), 스트론튬(Sr), 인듐(In), 납(Pb), 철(Fe), 구리(Cu), 바나듐(V), 탄탈럼(Ta), 안티몬(Sb), 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 망간(Mn), 갈륨(Ga) 및 게르마늄(Ge) 등으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있다.

[0016] n형 반도체 나노 기둥을 증착하는 단계는, 기판상에 수직인 방향을 따라 글랜싱 앵글 증착법 (Glancing Angle Deposition, GLAD)에 의해서 수행되는 것일 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명은 기판; n형 반도체 기둥; 및 금속층;을 포함하는 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서를 제공한다.

[0018] 상기 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서는 상기 n형 반도체 기둥 및 금속층으로 이루어진 단위체를 포함하고, 상기 단위체가 3 내지 10개 적층되어 나노구조 금속 산화물 반도체가 형성되는 센서부를 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 상기 단위체가 구성하는 센서부는 상기 기판에 수직인 방향으로 200 내지 1,000nm의 높이를 갖도록 적층된 것일 수 있다.

[0020] 상기 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서는 수소(H_2), 아세톤(CH_3COCH_3), 에탄올(C_2H_5OH), 이산화탄소(CO_2), 이산화질소(NO_2), 일산화탄소(CO), 프로판(C_3H_8), 아이소프렌(C_5H_8), 톨루엔(C_7H_8), 메탄(CH_4), 메틸 메르캅탄(CH_4S), 염소(Cl_2), 이산화탄소(CO_2), 황화수소(H_2S), 폼알데하이드(HCHO), 질소(N_2), 암모니아(NH_3) 및 이산화질소(NO_2)의 검출이 가능한 것일 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서의 제조방법은 기판상에 수직으로 성장한 나노 로드 사이에 금속 촉매 층을 형성시킴으로써 높은 활성면적의 제공을 통해 수소와 아세톤 가스에 대한 선택성 및 매우 빠른 감지속도를 달성할 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서의 모식도이다.

도 2(a)는 비교예 1의 단면 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지, (b)는 실시예 1의 SEM 이미지, (c)는 비교예 2의 SEM 이미지, (d) 실시예 2의 단면 SEM 이미지이며, 도 2(e-h)는 각각의 전면 이미지이다.

도 3은 300℃에서 50ppm의 가스에 대한 실시예 및 비교예의 반응 곡선으로, 각각 (a) 수소(H_2), (b) 아세톤(CH_3COCH_3), (c) 에탄올(C_2H_5OH), (d) 이산화탄소(CO_2), (e) 이산화질소(NO_2), (f) 일산화탄소(CO)에 대한 반응 곡선을 나타낸다.

도 4는 300℃에서 6종의 가스 50ppm에 대하여, (a) 비교예 1의 반응성, (b)실시예 1의 반응성, (c)는 (b)/(a) 반응성 비율, (d) 비교예 2의 반응성, (e) 실시예 2의 반응성, 도 4(f)는 (e)/(d) 반응성 비율을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하 본 발명에 따른 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개하는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로써 제공하는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 본 발명에서 사용하는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0025] 상기한 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 (A) 수평에 대해 소정의 각도로 기울인 기판상에 n형 반도체 나노 기둥을 증착하는 단계; (B) 수평과 일치하도록 기판을 회전시키고 금속층을 증착하는 단계; 및 (C) 상기 n형 반도체 나노 기둥 및 금속층을 열처리하는 단계;를 포함하는 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서의 제조방법을 제공한다.

[0026] 상기 (A) 단계 및 (B) 단계를 차례로 수행하여 n형 반도체 나노 기둥의 외부 면에 금속층이 증착되는 단위체가 형성되는 것일 수 있다.

[0027] 상기 (A) 단계에 있어서, 상기 소정의 각도는 수평에 대해 60 내지 85° 기울인 것을 의미할 수 있다. 도 1에서 상기 (A) 단계에서 상기 소정의 각도가 의미하는 바를 구체적으로 확인할 수 있다. 또한, 상기 (B) 단계에 있어서, 기판이 수평과 일치한다는 기재의 의미 또한 도 1로부터 확인할 수 있다.

[0028] 상기 (A) 단계 및 (B) 단계에 있어서, 상기 기판이 이루는 면의 중심축을 기준으로 하여 기판이 회전하면서 상기 n형 반도체 나노 기둥 및 금속층을 증착하는 것일 수 있다.

[0029] 상기 (C) 단계에서 상기 금속층이 응집되며 산화물이 형성되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0030] 상기 금속층은 상기 n형 반도체 나노 기둥보다 작은 두께를 가지며, 상기 금속층의 증착 속도는 n형 반도체 나노 기둥의 증착 속도보다 느릴 수 있다.

[0031] 상기 (A) 단계 및 (B) 단계를 3 내지 10회 반복하여 상기 단위체를 3 내지 10회 적층한 후 상기 (C) 단계를 수행하는 것일 수 있다.

[0032] 상기 (C) 단계에서, 상기 열처리는 공기 분위기에서 400 내지 600℃로 0.5 내지 2.0시간 동안 실시되는 것일 수 있다.

[0033] 상기 n형 반도체 나노 기둥 및 금속층은 기판이 이루는 수평면에 수직인 방향으로 각각 0.1 ㎚ 내지 100㎚의 두께를 갖는 것일 수 있다. 이때, 바람직하게는 상기 n형 반도체 기둥의 두께는 50 내지 100㎚, 상기 금속층의 두께는 0.1 내지 5.0㎚인 것이 좋다.

[0034] 상기 n형 반도체 나노 기둥은 실리카(SiO_2), 주석 산화물(SnO_2), 텅스텐 산화물(WO_3), 아연 산화물(ZnO), 철 산화물(Ⅲ)(Fe_2O_3), 철 산화물(Ⅱ,Ⅲ)(Fe_3O_4), 티타늄 산화물(TiO_2), 구리 산화물(Ⅱ)(CuO), 구리 산화물(Ⅰ)(Cu_2O), 인듐 산화물(In_2O_3), 아연 주석 산화물(Zn_2SnO_4), 코발트 산화물(Co_3O_4), 세륨 산화물(CeO_2), 란탄 코발트 산화물($LaCoO_3$), 니켈 코발트 산화물($NiCo_2O_4$), 칼슘 망간 산화물($Ca_2Mn_3O_8$), 바나듐 산화물(V_2O_5), 지르코늄 산화물(ZrO_2), 인듐 주석 산화물(ITO), 불소 도핑 주석 산화물(FTO), 알루미늄 아연 산화물(AZO), 은 바나듐 산화물($Ag_2V_4O_{11}$), 알루미늄 산화물(Al_2O_3), 망간 산화물(MnO_2), 망간산화물(Mn_2O_3), 나이오븀 산화물(Nb_2O_5), 및 인듐 탄탈럼 산화물($InTaO_4$) 등으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 n형 반도체 나노 기둥만으로도 수소(H_2), 아세톤(CH_3COCH_3), 에탄올(C_2H_5OH), 이산화탄소(CO_2), 이산화질소(NO_2), 일산화탄소(CO), 프로판(C_3H_8), 아이소프렌(C_5H_8), 톨루엔(C_7H_8), 메탄(CH_4), 메틸 메르캅탄(CH_4S), 염소(Cl_2), 이산화탄소(CO_2), 황화수소(H_2S), 폼알데하이드(HCHO), 질소(N_2), 암모니아(NH_3) 및 이산화질소(NO_2)의 검출이 가능한 센서로서 기능할 수 있으나, 금속층과 결합을 통해 상승효과를 나타내어 센서의 저항이 낮아지고, 가스 검출에 의한 신호의 증폭 효과가 클 수 있다. 바람직하게는 상기 n형 반도체 나노 기둥을 주석 산화물(SnO_2) 및 인듐 산화물(In_2O_3) 중 선택되는 어느 하나로 구성하였을 때 이와 같은 상승효과가 극대화될 수 있다.

[0035] 상기 금속층은 금(Au), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 백금(Pt), 로듐(Rh), 루테늄(Ru), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 이리듐(Ir), 은(Ag), 아연(Zn), 텅스텐(W), 주석(Sn), 스트론튬(Sr), 인듐(In), 납(Pb), 철(Fe), 구리(Cu), 바나듐(V), 탄탈럼(Ta), 안티몬(Sb), 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 망간(Mn), 갈륨(Ga) 및 게르마늄(Ge) 등으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있다. 이때, 바람직하게는 상기 금속층을 팔라듐(Pd) 및 금(Au)으로 구성하였을 때, 상기 n형 반도체 나노 기둥과의 상승효과가 극대화될 수 있다. 또한, 특히 주석 산화물(SnO_2)과 금(Au)을, 또는 인듐 산화물(In_2O_3)과 팔라듐(Pd)을 결합하였을 때 검출 신호를 증폭하는

효과가 매우 뛰어나다.

[0036] n형 반도체 나노 기둥을 증착하는 단계는, 기판상에 수직인 방향을 따라 글랜싱 앵글 증착법 (Glancing Angle Deposition, GLAD)에 의해서 수행되는 것일 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명은 기판; n형 반도체 기둥; 및 금속층;을 포함하는 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서를 제공한다.

[0038] 상기 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서는 상기 n형 반도체 기둥 및 금속층으로 이루어진 단위체를 포함하고, 상기 단위체가 3 내지 10개 적층되어 나노구조 금속 산화물 반도체가 형성되는 센서부를 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 나노구조 금속 산화물 반도체는 기판에 대하여 수직인 배향성을 갖는 막대의 형상으로,

[0039] 상기 단위체가 구성하는 센서부는 상기 기판에 수직인 방향으로 200 내지 1,000㎚의 높이를 갖도록 적층된 것일 수 있다.

[0040] 상기 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서는 수소(H_2), 아세톤(CH_3COCH_3), 에탄올(C_2H_5OH), 이산화탄소(CO_2), 이산화질소(NO_2), 일산화탄소(CO), 프로판(C_3H_8), 아이소프렌(C_5H_8), 톨루엔(C_7H_8), 메탄(CH_4), 메틸 메르캅탄(CH_4S), 염소(Cl_2), 이산화탄소(CO_2), 황화수소(H_2S), 폼알데하이드(HCHO), 질소(N_2), 암모니아(NH_3) 및 이산화질소(NO_2)의 검출이 가능한 것일 수 있다.

[0042] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 나노구조 금속 산화물 반도체 가스 센서 및 이의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0043] 또한, 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한, 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0045] **[실시예 1]** - In_2O_3/Pd

[0046] 도 1에 나타낸 바와 같이, (A) 기판을 수평면에 대해 80° 회전하여 인듐 산화물(In_2O_3)을 증착한 다음, (B) 기판을 수평면과 일치하도록 회전하여 팔라듐(Pd)을 증착하였다. 이때, (A), (B) 과정을 순차적으로 총 5회 되풀이한 다음, 500℃에서 1시간 동안 어닐링하여 기판상에 나노구조 금속 산화물 반도체를 형성하였다.

[0047] **[실시예 2]** - SnO_2/Au

[0048] 실시예 1과 동일하게 나노구조 금속 산화물 반도체를 형성하되, 인듐 산화물(In_2O_3) 대신 주석 산화물(SnO_2)을, 팔라듐(Pd) 대신 금(Au)을 증착하였다.

[0049] **[비교예 1]** - In_2O_3

[0050] 실시예 1과 동일하게 나노구조 금속 산화물 반도체를 형성하되, 팔라듐(Pd)을 증착하지 않았다.

[0051] **[비교예 2]** - SnO_2

[0052] 실시예 1과 동일하게 나노구조 금속 산화물 반도체를 형성하되, 인듐 산화물(In_2O_3) 대신 주석 산화물(SnO_2)을 증착하고, 팔라듐(Pd)을 증착하지 않았다.

[0053] **[특성 평가 방법]**

[0054] A. 구조 분석

[0055] 실시예 및 비교예의 단면 및 표면을 SEM(Scanning electron microscope)으로 촬영하였다. 도 2(a)는 비교예 1, (b)는 실시예 1, (c)는 비교예 2, (d)는 실시예 2의 단면 사진을 나타낸 것이다. 도 2(a)와 (b)에 나타난 비교

예 1, 실시예 1을 비교하면, 실시예 1의 나노구조 금속 산화물 반도체의 기둥 형태의 경계가 분명하여 형상이 뚜렷하였으며, 각각의 표면 사진(e), (f)에서 실시예 1의 표면이 더 밝고(전자 친화도가 좋고), 경계가 분명하게 나타났다.

[0056] 또한, 비교예 2와 실시예 2의 관계도 비교예 1과 실시예 1의 경우와 유사하게 나타났다. 다만, 비교예 2와 실시예 2의 경우 비교예 1 및 실시예 1보다 나노구조 금속 산화물 반도체의 밀도가 더 높고, 높이가 더 일정한 경향을 보였다.

[0057] B. 센서 성능 평가

[0058] 다음으로, 수소(H_2), 아세톤(CH_3COCH_3), 에탄올(C_2H_5OH), 이산화탄소(CO_2), 이산화질소(NO_2) 및 일산화탄소(CO) 6종의 기체에 대한 센서의 성능을 평가하였다.

[0059] 도 3(a)는 50ppm의 수소(H_2) 기체를 나노구조 금속 산화물 반도체 센서로 검출한 결과를 나타낸다. 실시예 1의 경우, 초기 저항이 가장 낮았으며, 기체 투입 시 이를 검출하는 반응이 매우 빠른 것을 확인할 수 있다. 실시예 2의 경우 초기 저항이 가장 높았으나, 기체 투입 시 이를 검출하는 반응은 매우 빨랐으며, 기체 검출에 따른 저항 변동 폭이 가장 컸다. 즉, 수소(H_2) 검출에 대하여 매우 민감한 반응을 보였다. 반면, 비교예 1, 2는 초기 저항이 높으면서도, 수소(H_2) 검출에 따른 저항 변동 폭도 실시예 1, 2에 비해 매우 작은 것을 확인할 수 있었다.

[0060] 도 3(b)는 50ppm의 아세톤(CH_3COCH_3) 기체를 나노구조 금속 산화물 반도체 센서로 검출한 결과를 나타낸다. 실시예 1의 경우, 수소(H_2)의 경우와 마찬가지로 초기 저항이 가장 낮았으며, 기체 투입 시 이를 검출하는 반응이 매우 빠른 것을 확인할 수 있다. 실시예 2 역시 초기 저항이 가장 높았으나, 마찬가지로 기체 투입 시 이를 검출하는 반응은 매우 빨랐으며, 기체 검출에 따른 저항 변동 폭도 가장 높아, 검출 시 실시예 1과 유사한 수준의 저항값을 나타내어, 아세톤(CH_3COCH_3) 기체 검출에 대하여 매우 민감한 반응을 보였다. 반면, 비교예 1, 2는 초기 저항이 높으면서도, 아세톤(CH_3COCH_3) 기체 검출에 따른 저항 변동 폭도 실시예 1, 2에 비해 매우 작은 것을 확인할 수 있었다.

[0061] 도 3(c)는 50ppm의 에탄올(C_2H_5OH) 기체를 나노구조 금속 산화물 반도체 센서로 검출한 결과를 나타낸다. 실시예 1의 경우, 수소(H_2)의 경우와 마찬가지로 초기 저항이 가장 낮았으며, 기체 투입 시 이를 검출하는 반응이 매우 빠른 것을 확인할 수 있다. 실시예 2는 초기 저항이 실시예 1보다 다소 높았으나, 마찬가지로 기체 투입 시 이를 검출하는 반응은 매우 빨랐으며, 검출 시 저항 변동 폭이 매우 커 실시예 1과 유사한 수준의 저항값을 나타내었고, 에탄올(C_2H_5OH) 기체 검출에 대하여 매우 민감한 반응을 보였다. 반면, 비교예 1, 2는 초기 저항이 실시예에 비해 매우 높았다. 이때, 비록 에탄올(C_2H_5OH) 기체 검출에 따른 저항 변동 폭도 컸으나, 검출된 후 감소된 저항이 회복되는 양상이 아닌, 약 160초까지 지속적으로 저항이 감소하는 경향이 보였다.

[0062] 도 3(d)는 50ppm의 이산화탄소(CO_2) 기체를 나노구조 금속 산화물 반도체 센서로 검출한 결과를 나타낸다. 실시예 1의 경우, 초기 저항이 가장 낮았으나, 기체 검출에 따른 저항 변화가 다소 작은 모습을 보였다. 실시예 2는 초기 저항이 실시예 1보다 다소 높았으나, 기체 검출에 따른 저항 변화 폭이 가장 컸다. 반면, 비교예 1, 2는 초기 저항이 실시예에 비해 매우 높았고, 기체 검출에 따른 저항 변화 폭도 작은 것을 확인할 수 있다.

[0063] 도 3(e)는 50ppm의 이산화질소(NO_2) 기체를 나노구조 금속 산화물 반도체 센서로 검출한 결과를 나타낸다. 이산화질소(NO_2)의 경우 타 기체들과 다르게, 기체 검출에 따라 저항이 크게 증가하는 경향이 일관적으로 보인다. 실시예 1의 경우, 초기 저항이 매우 낮고, 기체 검출에 따른 저항 변화가 가장 컸다. 또한, 실시예 2의 경우 초기 저항이 실시예 1보다 다소 높았으나, 기체 검출에 따른 저항 변화 폭은 소폭 작았으며, 최대 저항은 실시예 1과 유사하였다. 한편, 비교예 1은 저항 변화는 컸지만, 불안정하게 요동치는(fluctuation) 현상을 보였다. 또한, 비교예 2는 초기 저항이 높으면서, 검출 시 저항 변화 폭은 작은 것을 확인할 수 있다.

[0064] 도 3(f)는 50ppm의 일산화탄소(CO) 기체를 나노구조 금속 산화물 반도체 센서로 검출한 결과를 나타낸다. 실시예 1의 경우 초기 저항이 가장 낮았으나, 기체 검출 시 저항 변화 폭이 다소 작았고, 실시예 2의 경우 초기 저항이 실시예 1보다 높았으나, 기체 검출 시 저항 변화 폭이 가장 커, 실시예 1과 유사한 저항을 나타내었다. 한편, 비교예 1은 초기 저항이 매우 높으면서, 기체 검출 시 저항 변화 폭이 매우 작았고, 비교예 2는 초기 저항

은 실시예 2와 유사하였으나, 기체 검출 시 저항 변화 폭은 비교예 1과 유사하여 매우 작았다.

[0065] 도 4에는 6종의 가스 50ppm에 대하여 (a) 비교예 1의 반응성, (b)실시예 1의 반응성, (c)는 (b)/(a) 반응성 비율, (d) 비교예 2의 반응성, (e) 실시예 2의 반응성, 도 4(f)는 (e)/(d) 반응성 비율을 나타내었다.

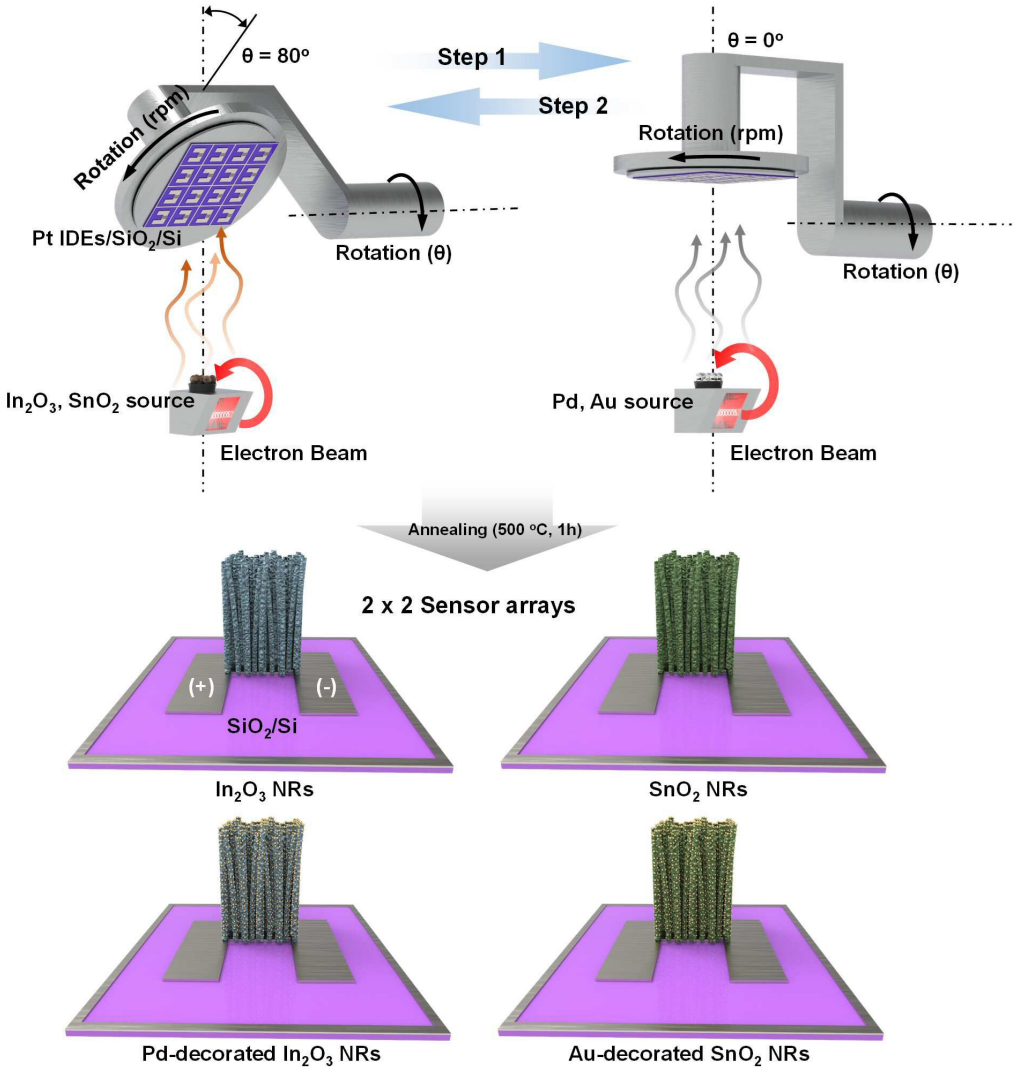
[0066] 실시예 1의 경우, 비교예 1에 비해 일산화탄소(CO), 이산화질소(NO_2), 아세톤(CH_3COCH_3), 이산화탄소(CO_2), 에탄올(C_2H_5OH)의 순으로 비교예 1에 비해 향상된 검출 반응성을 나타내었다. 또한, 실시예 2의 경우 이산화탄소(CO_2), 아세톤(CH_3COCH_3), 일산화탄소(CO)의 순으로 비교예 2에 비해 향상된 검출 반응성을 나타내었다.

[0068] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명을 설명하였으나, 이는 본 발명의 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

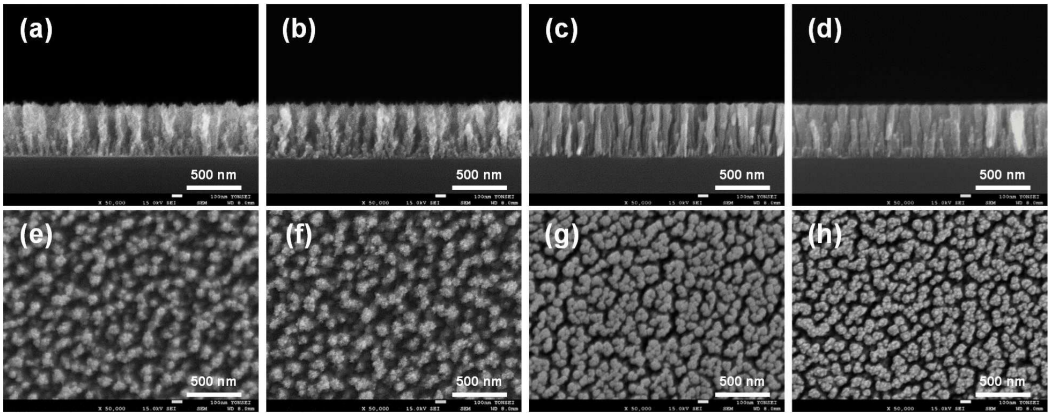
[0069] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

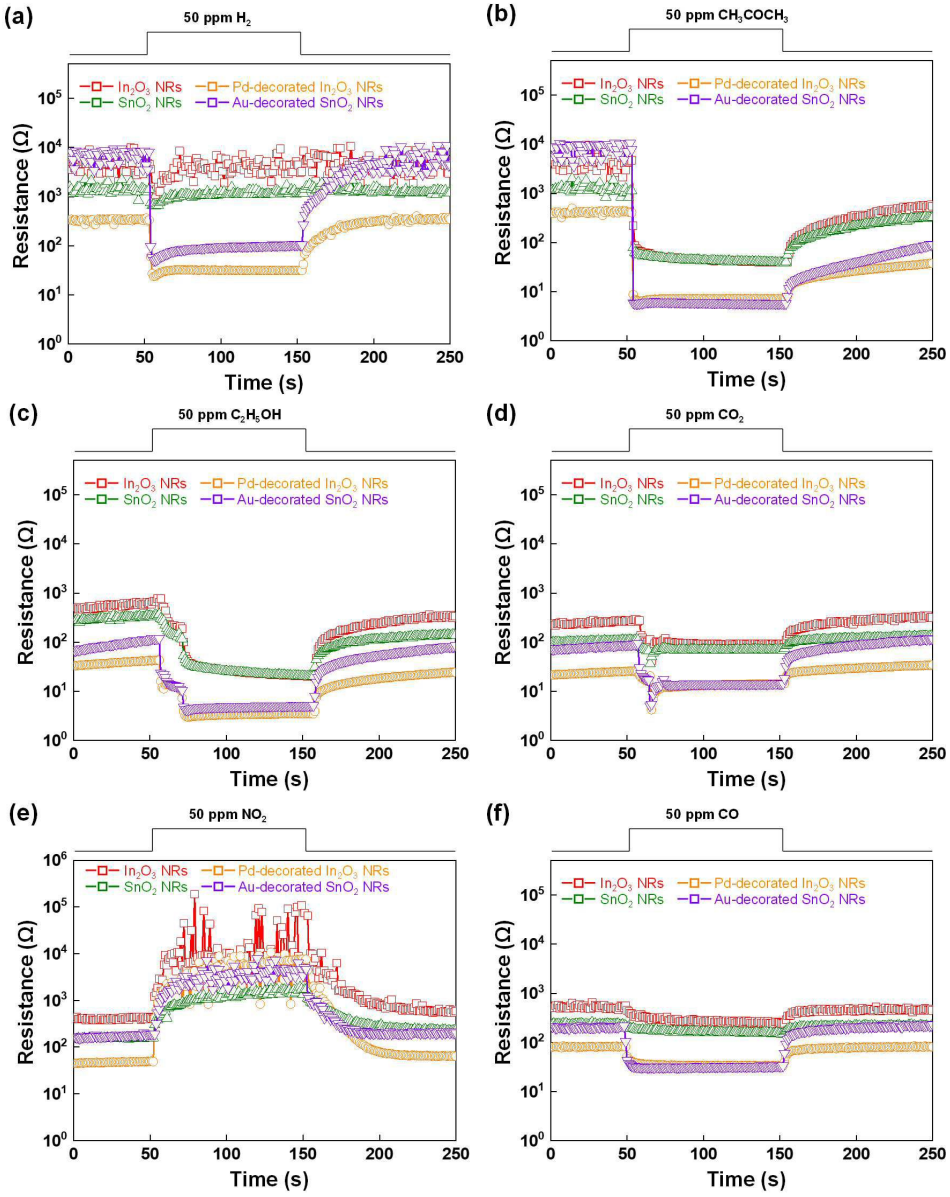
도면1



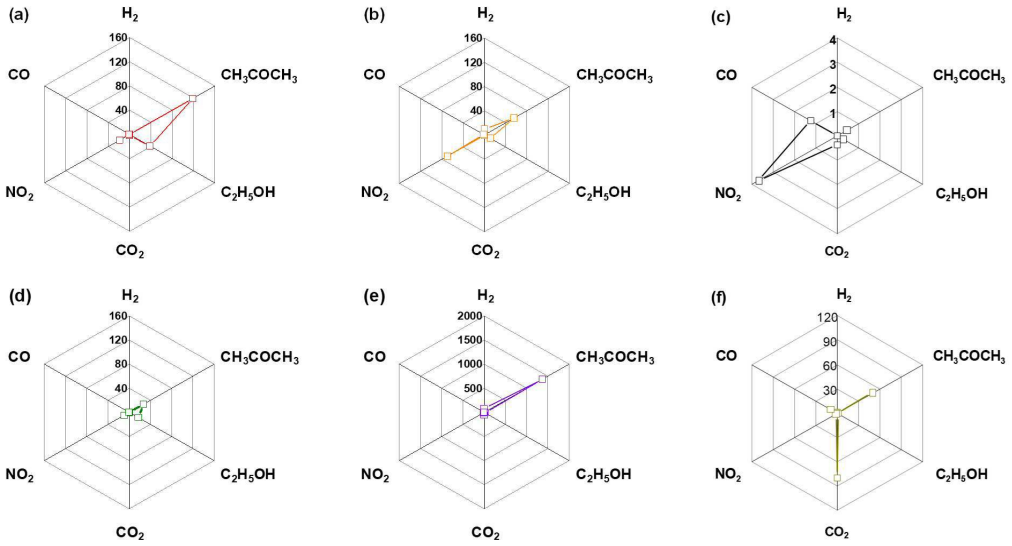
도면2


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
500 nm

도면3


(a) 50 ppm H_2
(b) 50 ppm CH_3COCH_3
(c) 50 ppm C_2H_5OH
(d) 50 ppm CO_2
(e) 50 ppm NO_2
(f) 50 ppm CO
In_2O_3 NRs
Pd-decorated In_2O_3 NRs
SnO_2 NRs
Au-decorated SnO_2 NRs
Resistance (Ω)
Time (s)

도면4


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
H2
CH3COCH3
C2H5OH
CO2
NO2
CO
160
120
80
40
4
3
2
1
2000
1500
1000
500
90
60
30