



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0108732
(43) 공개일자 2010년10월08일

(51) Int. Cl.

C23C 14/08 (2006.01) *C25D 11/34* (2006.01)

C23C 14/58 (2006.01) *G01N 27/12* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0026894

(22) 출원일자 2009년03월30일

심사청구일자 2009년03월30일

(71) 출원인

서울대학교산학협력단

서울 관악구 신림동 산 56-1

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

홍성현

서울특별시 서초구 서초동 1682번지 서초래미안아파트 103-1504호

유현삼

서울특별시 광진구 중곡3동 177-16

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

남정길

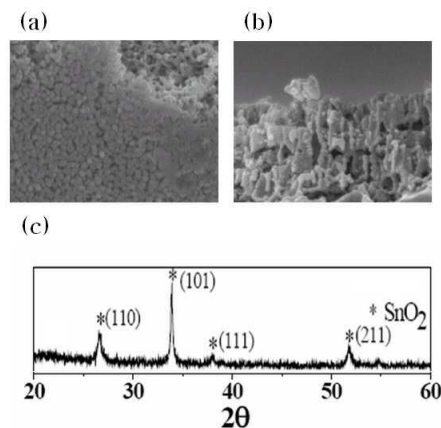
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 가스 감지용 박막, 이를 포함하는 가스 센서 및 가스 감지용 박막을 제조하는 방법

(57) 요약

일 실시 예에 따른 가스 감지용 박막 제조 방법에 있어서, 우선 기판 상에 주석 박막을 형성한다. 상기 주석 박막을 양극 산화하여 다공성 비정질 주석 산화물 박막을 형성한다. 상기 다공성 비정질 주석 산화물 박막을 열처리하여 다공성 결정질 주석 산화물 박막을 형성한다. 이로써 소정의 가스와의 반응도가 향상된 가스 감지용 박막을 획득할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이종훈

경기도 과천시 별양동 6번지 주공5단지 501-102

전정훈

서울특별시 관악구 신림2동 현대아파트 103-1406호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 M2008010013

부처명 지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 소재원천 기술개발 사업(In-situ공정에 의한 나노구조체 지능형 소재기술)

연구과제명 실시간 가스 감응 세라믹 나노구조체 소재기술

기여율

주관기관 고려대학교

연구기간 2008.07.01~2012.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

가스 감지용 박막 형성 방법에 있어서,

(a) 기관 상에 주석 박막을 형성하는 공정;

(b) 상기 주석 박막을 양극 산화하여 다공성 비정질 주석 산화물 박막을 형성하는 공정;

(c) 상기 다공성 비정질 주석 산화물 박막을 열처리하여 다공성 결정질 주석 산화물 박막을 형성하는 공정을 포함하는

가스 감지용 박막 형성 방법.

청구항 2

제1 항의 (a) 공정에 있어서,

상기 주석 박막은, 열 증발법(evaporation), 스퍼터링법 또는 이온빔 증착법에 의하여 증착되는 가스 감지용 박막 형성 방법.

청구항 3

제1 항의 (c) 공정에 있어서,

상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막은 채널형 세공을 포함하는 가스 감지용 박막 형성 방법.

청구항 4

제3 항에 있어서,

상기 채널형 세공은 실질적으로 상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막의 두께 방향으로 형성되는 가스 감지용 박막 형성 방법.

청구항 5

제1 항의 (c) 단계에 있어서,

상기 열처리는 500℃ 내지 700℃ 에서 진행되는 가스 감지용 박막 형성 방법.

청구항 6

제1 항의 (c) 단계에 있어서,

상기 열처리는 확산로(furnace) 열처리 또는 램프가열처리(Rapid Thermal Process)인 가스 감지용 박막 형성 방법.

청구항 7

가스 센서에 있어서,

가스 감지용 박막;

상기 가스 감지용 박막에 전위차를 발생시키는 제1 전극 및 제2 전극; 및

상기 가스 감지용 박막의 전기적 특성을 측정하는 측정기를 포함하되,

상기 가스 감지용 박막은 다공성 결정질 주석 산화물 박막인

가스 센서.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막은 실질적으로 두께 방향으로 형성된 채널형 세공을 구비하는 가스센서.

청구항 9

제8 항에 있어서,

상기 채널형 세공의 지름은 약 50 nm 이하이며, 복수의 상기 채널형 세공들 사이의 간격은 약 20 nm 이하인 가스 센서.

청구항 10

제7 항에 있어서,

상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막은 약 600 nm 이하인 가스 센서.

청구항 11

제7 항에 있어서,

상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막은 주석 박막을 양극 산화하여 다공성 비정질 주석 산화물 박막을 형성하고 상기 다공성 비정질 주석 산화물을 결정화함으로써 형성되는 가스 센서.

청구항 12

제7 항에 있어서,

상기 가스 센서는 수소, 암모니아 또는 일산화탄소를 감지하는 가스 센서.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 가스 감지용 박막, 이를 포함하는 가스 센서 및 가스 감지용 박막을 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 가스 감지용 다공성 결정질 주석 산화물 박막, 이를 포함하는 가스 센서 및 다공성 결정질 주석 산화물 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 가스 센서는 일반적으로 일산화 탄소, 이산화황, 산화질소와 같은 유독 가스를 감지하는 센서 장치를 의미한다. 현재 가스 센서는 그 작용 기작에 따라 크게 접촉 연소형 가스 센서와 반도체형 가스 센서로 분류될 수 있다. 이 중에서 반도체형 가스 센서는 금속산화물 반도체인 주석산화물, 아연산화물, 인듐산화물 등의 소결체를 가스 감지막으로 이용한다. 가스 감지막으로서 상기 금속산화물 반도체는 공기 중 특정 가스의 유무 및 농도에 따라 자체의 전기적 저항이 변화될 수 있는데, 이러한 전기적 저항의 변화를 관찰함으로써 특정 가스의 존재 유무를 알아낼 수 있다.

[0003] 상술한 여러 종류의 금속산화물 반도체 중에서 주석 산화물은 상대적으로 고온에서 입계 성장과 같은 상변화가 용이하게 발생하지 않음으로, 시간 경과에 따른 물성의 변화가 상대적으로 작다. 따라서, 주석산화물을 가스 감지막으로 사용할 경우, 일반적으로 고온 환경에서 동작하는 가스 센서의 수명과 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 이와 같이 금속산화물 반도체인 주석산화물을 가스 센서에 적용하는 관한 기술은 일례로서, Koh 등의 미국 등록 특허 6,059,937에 개시되어 있다. 미국 등록 특허 6,059,937은 이온화된 클러스터 빔 소스를 이용하여 주석 금속을 증착하면서 동시에 산소 이온을 이온 빔 형태로 제공하는 방법으로 주석 산화물 박막을 형성하고 이를 가스 감지막으로 적용하는 기술을 개시하고 있다. 또, 다른 예로서, 한국 등록 특허 0867576은 안티몬 산화물 및 몰리브덴 산화물이 첨가된 주석 산화물을 이용하여, 스크린 인쇄법 또는 플라즈마 증착법을 수행함으로써 가스 센서의 감지막을 형성하는 방법을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0004] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 감지하고자 하는 소정의 가스와의 반응도가 개선된 가스 감지용 박막을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 가스 감지용 박막을 포함하는 가스 센서를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0006] 상기의 기술적 과제를 이루기 위한 본 출원의 일 측면에 따른 가스 감지용 박막 제조 방법이 제공된다. 상기 박막 제조 방법에 있어서, 우선 기판 상에 주석 박막을 형성한다. 상기 주석 박막을 양극 산화하여 다공성 비정질 주석 산화물 박막을 형성한다. 상기 다공성 비정질 주석 산화물 박막을 열처리하여 다공성 결정질 주석 산화물 박막을 형성한다.

[0007] 일 실시 예에 따르면, 상기 주석 박막은 열 증발법(evaporation), 스퍼터링법 또는 이온빔 증착법에 의하여 증착될 수 있다. 다른 실시 예에 따르면, 상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막은 채널형 세공을 포함할 수 있다. 상기 채널형 세공은 실질적으로 상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막의 두께 방향으로 형성된다. 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 다공성 비정질 주석 산화물 박막의 열처리는 500℃ 내지 700℃ 에서 진행될 수 있다. 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 열처리는 확산로(furnace) 열처리 또는 램프가열처리(Rapid Thermal Process)일 수 있다.

[0008] 상기 기술적 과제를 이루기 위한 본 출원의 다른 측면에 따른 가스 센서가 제공된다. 상기 가스 센서는 가스 감지용 박막; 상기 가스 감지용 박막에 전위차를 발생시키는 제1 전극 및 제2 전극; 및 상기 가스 감지용 박막의 전기적 특성을 측정하는 측정기를 포함한다. 상기 가스 감지용 박막은 다공성 결정질 주석 산화물 박막이다.

[0009] 일 실시 예에 따르면, 상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막은 실질적으로 두께 방향으로 형성된 채널형 세공을 구비할 수 있다. 다른 실시 예에 따르면, 상기 채널형 세공의 지름은 약 50 nm 이하이며, 복수의 상기 채널형 세공들 사이의 간격은 약 20 nm 이하이다. 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 결정질 다공성 주석 산화물 박막은 약 600 nm 이하 일 수 있다. 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 결정질 다공성 주석 산화물 박막은 주석 박막을 양극 산화하여 비정질 다공성 주석 산화물 박막을 형성하고 상기 비정질 다공성 주석 산화물을 결정화함으로써 형성될 수 있다. 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 가스 센서는 수소, 암모니아 또는 일산화탄소를 감지할 수 있다.

효 과

[0010] 본 출원에 의하면, 주석 박막을 양극 산화 및 열처리를 수행함으로써 소정의 가스와의 반응도가 향상된 다공성 결정질 주석 산화물 박막을 제조할 수 있다.

[0011] 그리고, 본 출원에 의하면 상기의 다공성 결정질 주석 산화물 박막을 가스 감지용 박막으로 적용하는 가스 센서를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 출원의 실시 예들을 보다 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 본 출원에 개시된 기술은 여기서 설명되는 실시 예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 단지, 여기서 소개되는 실시 예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 출원의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 도면에서 여러 층(또는 막) 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 상기 층(또는 막) 및 영역들의 폭이나 두께를 확대하여 나타내었다. 전체적으로 도면 설명 시 관찰자 시점에서 설명하였고, 일 요소가 다른 요소 또는 기판 위에 위치하는 것으로 언급되는 경우, 이는 상기 일 요소가 다른 요소 또는 기판 위에 바로 위치하거나 또는 이들 요소들 사이에 추가적인 요소가 개재될 수 있다는 의미를 모두 포함한다. 또한, 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 출원의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 출원의 사상을 다양한 다른 형태로 구현할 수 있을 것이다. 그리고, 복수의 도면들 상의 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다.

- [0013] 도 1은 본 출원의 일 실시 예에 따른 가스 감지용 박막을 설명하는 도면이다. 구체적으로 도 1의 (a)는 일 실시 예에 따른 가스 감지용 박막의 평면 사진이며, 도 1의 (b)는 일 실시 예에 따른 가스 감지용 박막의 단면 사진이다. 도 1의 (c)는 일 실시 예에 따른 가스 감지용 박막의 X선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다. 상기 가스 감지용 박막은 실질적으로 주석 산화물 박막으로 이루어져 있다. 이는 상기 가스 감지용 박막이 상기 주석 산화물 이외의 다른 구성 요소를 포함하는 것을 완전히 배제한다는 것은 아니며, 본 출원이 이루고자 하는 효과를 발생시킬 수 있도록 상기 주석 산화물을 충분히 포함한다는 의미이다. 이하에서는 상기 가스 감지용 박막으로서의 주석 산화물 박막에 대하여 기술하고자 한다.
- [0014] 도 1의 (a)를 참조하면, 상기 주석 산화물 박막은 복수의 세공(pore)들을 포함하는 구조이다. 즉, 평면 사진으로부터 상기 주석 산화물의 복수의 그레인(grain) 들을 관찰할 수 있으며, 상기 그레인들 사이에 형성된 상기 복수의 세공(pore)들을 관찰할 수 있다. 상기 그레인들의 크기는 약 40 nm 이하이다. 도 1의 (b)를 참조하면, 상기 세공들은 상기 주석 산화물 박막의 표면에 대하여 실질적으로 두께 방향으로 형성되는 채널형 세공들일 수 있다. 상기 채널형 세공들 각각의 지름은 약 50 nm 이하이며, 복수의 채널형 세공들 사이의 간격은 약 20nm 이하이다. 도 1의 (c)를 참조하면, X선 회절 패턴 그래프 상에 표시되는 피크(peak)들은 이산화 주석의 결정상들((110), (101), (111) 및 (211))을 의미한다. 따라서, 상기 주석 산화물 박막이 결정질 박막임을 나타내고 있다.
- [0015] 이와 같이, 본 출원의 일 실시예에 따른 주석 산화물 박막은 복수의 세공들을 포함한다. 따라서, 가스 감지용 박막으로 적용될 때, 복수의 세공들로 인하여 검출하고자 하는 가스와 반응하는 주석 산화물의 표면적이 증가될 수 있다. 그리고, 박막의 두께 방향으로 형성된 채널형 세공들을 구비함으로써 박막 내부에서도 가스의 흡착 및 탈착 반응이 일어날 수 있다. 따라서, 종래의 경우 가스 감지용 박막의 표면에서만 상기 반응이 일어나는 것에 비해 반응 효율이 증가될 수 있다.
- [0016] 이하에서는 본 출원의 일 실시 예에 따른 주석 산화물 박막의 제조 방법에 대하여 기술한다.
- [0017] 도 2 내지 5는 본 출원의 일 실시 예에 따른 주석 산화물 박막의 제조 방법을 설명하는 개략도이다. 도 2를 참조하면, 상기 주석 산화물 박막을 형성하기 위한 기판(200)을 준비한다. 기판(200)은 예로서 반도체 기판, 도전성 기판 또는 절연 기판 일 수 있다. 반도체 기판은 예로서 실리콘 기판 또는 III-V족 반도체 기판일 수 있다. 도전성 기판은 예로서 금속 기판 또는 전도성 세라믹 기판일 수 있다. 절연 기판은 예로서 세라믹 기판 또는 실리콘 온 인슐레이터(silicon on insulator, SOI) 기판 일 수 있다. 기판(200)은 상술한 예시 이외에도 다양한 종류의 기판이 사용될 수 있다. 도 2를 다시 참조하면, 일 실시예에 따른 기판(200)은 실리콘 기판이며, 기판(200) 상에는 절연층으로 실리콘 산화막(220)을 형성한다.
- [0018] 도 3을 참조하면, 실리콘 산화막(220)이 형성된 기판(200) 상에 주석 박막(240)을 형성한다. 주석 박막(240)은 물리적 기상 증착법, 화학적 기상 증착법, 전기 도금법 등과 같은 공정으로 형성할 수 있다. 상기 물리적 기상 증착법은 일례로서, 열 증발법(evaporation), 스퍼터링, 이온 빔 증착법 등을 포함할 수 있다.
- [0019] 주석 박막(240)은 약 1000 nm 이하의 두께로 형성될 수 있다. 주석 박막(240)은 이후에 진행될 양극 산화 공정에 의해 충분히 산화될 수 있도록 두께를 조절할 수 있다. 일례로서, 주석 박막(240)은 약 500nm 내지 약 600nm의 두께를 가질 수 있다. 본 출원의 명세서에서는 상기 양극 산화 공정에 의해 산화될 수 있는 주석 박막의 최대 두께를 임계 두께라고 정의한다. 본 출원의 발명자들은 주석 박막을 임계 두께 이상으로, 일례로서 약 1000nm 이상 형성할 때, 양극 산화 공정 후에 일부의 주석 박막이 산화되지 않은 채 잔존하게 된다는 사실을 발견하였다.
- [0020] 도 4를 참조하면, 주석 박막(240)을 양극 산화시켜 주석 산화물 박막(260)을 형성한다. 형성된 주석 산화물 박막(260)은 다공성이며, 비정질 구조이다. 본 명세서에서 기술하고 있는 다공성의 의미는 박막의 표면 또는 내부에 세공들을 포함하는 박막의 구조를 지칭한다. 또, 본 명세서에서 기술하고 있는 비정질의 의미는 X선 회절 패턴에 결정상이 감지되지 않을 정도로 결정도가 낮은 상을 갖는 박막 구조를 지칭하며, 결정질의 의미는 X선 회절 패턴에 결정상이 감지될 정도로 결정도가 높은 상을 갖는 박막 구조를 지칭한다.
- [0021] 일 실시 예에 따르면, 주석 박막(240)을 양극으로 하고, 탄소판을 음극으로 하여 전해액 속에 담근 후, 외부로부터 전력을 공급하여 양극에서 주석 박막을 산화시키는 공정을 진행할 수 있다. 상기 전해액은 옥살산 등 당업자에게 알려진 전해액이며, 주석 박막(240)이 충분히 산화될 수 있도록 상기 전력 및 공정 시간을 제공할 수 있다.
- [0022] 도 5를 참조하면, 주석 산화물 박막(260)을 열처리하여 결정질 주석 산화물 박막(280)을 형성한다. 상기 열처리

를 통하여 다공성 비정질 주석 산화물 박막(260)을 다공성 결정질 주석 산화물(280)로 변환시킨다. 상기 열처리는 일례로서, 500℃ 이상에서 진행될 수 있다. 상기 열처리는 일례로서, 확산로(furnace) 열처리 또는 램프가열처리(Rapid Thermal Process)를 이용하여 수행될 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 확산로를 이용하여 700℃ 1시간 열처리함으로써, 결정질 주석 산화물(280)을 형성할 수 있다. 상기 다공성 결정질 주석 산화물(280)의 두께는 일례로서 약 600 nm 이하 일 수 있다. 상기 다공성 결정질 주석 산화물(280)의 두께의 하한치를 한정하지 않은 것은 상술한 양극 산화 공정을 이용함에 있어서, 당업자라면 주석 박막(240)의 두께를 상기 임계 두께 이하에서 조절할 수 있으며, 이에 따라 양극 산화되는 상기 다공성 결정질 주석 산화물(280) 두께의 하한치를 산출해 낼 수 있기 때문이다. 결론적으로 상기 열처리를 통하여 결정화함으로써 주석과 산소의 화학양론비가 일정한 주석 산화물(SnO₂)를 형성할 수 있으며, 가스 감지용 박막으로 응용할 수 있게 된다.

[0023] 결정질 주석 산화물(280)은 복수의 세공들을 내부에 포함할 수 있으며, 상기 세공들은 실질적으로 주석 산화물 박막(100)의 두께 방향, 즉 T 방향을 따라 형성되는 채널형 세공들일 수 있다. 상기 채널형 세공들 각각의 지름은 약 50 nm 이하이며, 복수의 채널형 세공들 사이의 간격은 약 20nm 이하일 수 있다.

[0024] 비교예로서, 본 출원의 발명자들은 도 3의 주석 박막(240)을 임계 두께 이상, 일례로서 1000 nm 이상의 두께로 형성하였다. 이 경우, 도 4의 양극 산화 공정을 거치면서 산화되지 않은 주석 박막(240)이 주석 산화물(260) 하부에 잔존하게 되었다. 이후 도 5에 도시된 500℃ 이상의 열처리를 진행할 때, 용융점이 약 240℃인 주석 박막이 용융하였으며 이로써 기판(100) 상에 형성된 주석 산화물(260) 박막 구조가 붕괴되는 것을 발견하였다. 즉, 본 출원의 발명자들은 주석 박막(240)을 양극 산화하여 주석 산화물 박막(260)을 형성하는 경우, 양극 산화의 대상이 되는 주석 박막(240)의 두께를 소정의 임계 두께 이하로 형성해야 한다는 사실을 알아내었다. 이와 같이, 본 출원에 개시된 실시 예들에 의하면 주석 박막(240)의 두께는 임계 두께 이하로 조절되고, 따라서 양극 산화 시에 주석 박막(240)은 주석 산화물 박막(260)으로 충분히 변환될 수 있다.

[0025] 본 출원의 실시예들에 따르면 양극 산화 및 열처리 공정을 수행하여 가스 감지용 박막인 결정질 주석 산화물 박막(280)을 형성할 수 있다. 이로서, 결정질 주석 산화물 박막(280)의 표면 및 내부에 복수의 세공들을 형성할 수 있어 검출하고자 하는 가스와 반응하는 주석 산화물의 표면적이 증가될 수 있다. 또, 상기 세공들은 박막의 두께 방향으로 형성된 채널형 세공들일 수 있으므로 박막 내부에서 상기 가스의 흡착 및 탈착 반응이 일어날 수 있다. 따라서, 종래의 경우 가스 감지용 박막의 표면에서만 반응이 일어나는 것에 비해 반응 효율이 증가될 수 있다.

[0026] 도 6은 본 출원의 일 실시 예에 의한 가스 센서를 개략적으로 나타내는 도면이다. 도 6을 참조하면, 가스 센서(600)는 기판(610)에 형성된 가스 감지용 박막(614), 가스 감지용 박막(614)에 전위차를 발생시키는 제1 전극 및 제2 전극(616, 618) 및 계측기(620)를 포함한다. 가스 센서(600)는 제1 전극 및 제2 전극(616, 618)에 전원을 공급하는 전원공급부(640)를 포함할 수 있다. 가스 센서(600)는 기판(610)과 가스 감지용 박막(614) 사이에 개재되는 절연막(612)을 포함할 수 있다.

[0027] 기판(610) 및 가스 감지용 박막(614)은 도 2 내지 도 5와 관련하여 상술한 실시예의 기판(200) 및 가스 감지용 박막(280)과 실질적으로 동일하다. 따라서, 중복을 피하기 위해 상세한 설명은 생략한다. 즉, 가스 감지용 박막(614)은 N 타입 반도체형 금속 산화물인 다공성 결정질 주석 산화물 박막(280)을 의미한다. 절연막(612)은 몇몇 실시 예들에서 생략될 수 있다.

[0028] 예비 상태에서 공기 중의 산소가 가스 감지용 박막(614)에 흡착될 때, 가스 감지용 박막(614)의 전기적 저항은 증가한다. 이후, 동작 상태에서 검출하고자 하는 소정의 가스가 제공되면 상기 소정의 가스는 가스 감지용 박막(614)에 흡착된 상기 산소와 결합하고, 가스 감지용 박막(614)으로부터 상기 산소를 탈착시킬 수 있다. 상기 소정의 가스는 일례로서 수소, 암모니아, 일산화탄소 등 일 수 있다. 가스 감지용 박막(614)으로부터 상기 산소가 탈착됨으로써, 가스 감지용 박막(614)의 전기적 저항은 감소한다.

[0029] 제1 전극 및 제2 전극(616, 618)은 가스 감지용 박막(614)에 전위차를 발생시킬 수 있다. 도시된 바와 같이, 제1 전극 및 제2 전극(616, 618)에 교류 전압이 공급되는 경우, 제1 전극 및 제2 전극(616, 618)은 각각 소정의 전위를 가지는 전극 및 그라운드 전위를 유지하는 전극일 수 있다. 이와는 달리, 제1 전극 및 제2 전극(616, 618)에 직류 전압이 공급되는 경우, 제1 전극 및 제2 전극(616, 618)은 상대적으로 양극 및 음극의 극성을 띠는 전극들일 수 있다. 제1 전극 및 제2 전극(616, 618)은 전원 공급부(640)로부터 전압을 공급 받을 수 있으며, 도시된 바와 같이, 제1 전극 및 제2 전극(616, 618)은 가스 감지용 박막(614) 상에 배치될 수 있다.

- [0030] 계측기(620)는 다공성 결정질 주석 산화물 박막(280)의 전기적 특성을 측정할 수 있다. 계측기(620)은 상기 예비 상태와 상기 동작 상태 간에 있어서 다공성 결정질 주석 산화물 박막(280)의 전기적 저항의 차이를 모니터링할 수 있다. 따라서, 상기 전기적 저항 차이의 모니터링 결과로부터 검출하고자 하는 소정의 가스의 존재 여부를 판단할 수 있다.
- [0031] 도 7은 본 출원의 다른 실시 예에 의한 가스 센서를 개략적으로 나타내는 도면이다. 도 7을 참조하면, 가스 센서(700)은 기판(710)에 형성된 가스 감지용 박막(714), 가스 감지용 박막(714)에 전위차를 발생시키는 제1 전극 및 제2 전극(716, 718) 및 계측기(720)를 포함한다. 가스 센서(700)은 제1 전극 및 제2 전극(716, 718)에 전원을 공급하는 전원공급부(740)를 포함할 수 있다. 가스 센서(700)는 기판(710)과 가스 감지용 박막(714) 사이에 개재되는 절연막(712)을 포함할 수 있다. 절연막(712)은 몇몇 실시 예들에 있어서 생략될 수 있다.
- [0032] 가스 센서(700)은 제1 전극 및 제2 전극(716, 718)의 배치를 제외하고는 도 6과 관련하여 상술한 가스 센서(600)와 실질적으로 동일하므로, 동일한 구성요소에 대한 설명은 중복을 피하기 위하여 생략한다.
- [0033] 제1 전극 및 제2 전극(716, 718)은 가스 감지용 박막(714)를 사이에 두고 배치될 수 있다. 제1 전극 및 제2 전극(716, 718)에 의해 가스 감지용 박막(714)에 형성되는 전위차는 가스 감지용 박막(714)의 두께 방향으로 전류가 흐르도록 할 수 있다. 상기 전류의 크기는 가스 감지용 박막(714)에 흡착된 산소와 감지하고자 하는 소정의 가스 사이에 발생하는 반응의 정도에 따라 달라질 수 있다. 도면에 따른 실시예에서는 가스 감지용 박막(714) 상에 배치된 제2 전극(718)이 제1 전극(716)보다 면적이 적도록 패터닝되어 있으나, 다른 실시예들에 있어서는 제1 전극 및 제2 전극(716, 718)이 가스 감지용 박막(714)을 사이에 두고 배치되는 요건을 만족하는 한, 제1 전극 및 제2 전극(716, 718)의 형상 및 크기는 당업자에게 자명한 다양한 변형 및 변경이 가능하다.
- [0034] 본 실시 예에 따르면, 가스 센서의 가스 감지용 박막으로 적용되는 주석 산화물 박막은 복수의 세공들을 포함하는 결정질 박막이다. 이로 인하여 검출하고자 하는 가스와 반응하는 주석 산화물의 표면적이 증가될 수 있다. 또, 상기 세공들은 박막의 두께 방향으로 형성된 채널형일 수 있으므로 박막 내부에서 가스의 흡착 및 탈착 반응이 일어날 수 있다. 따라서, 종래의 경우 가스 감지용 박막의 표면에서만 상기 반응이 일어나는 것에 비해 반응 효율이 증가될 수 있어 가스 센서의 예비 상태와 동작 상태 간의 전기적 저항 차이를 증가시킬 수 있다. 결과적으로, 민감도가 증가되어 가스 감지 능력이 향상된 가스 센서를 제공할 수 있다.
- [0035] 이하, 상술한 본 출원에 개시된 기술의 구성을 보다 명확하게 설명하는 실시예를 기재한다.
- [0036] [실시예]
- [0037] 실리콘 기판을 준비하고, 상기 실리콘 기판 상에 실리콘 산화막을 약 2 μm 두께로 형성하였다. 상기 실리콘 산화막 상에 주석 박막을 열 증발법에 의하여 약 600 nm 두께로 형성하였다. 상기 주석 박막이 형성된 실리콘 기판을 0.3 M 농도의 옥살 산 전해용액 속에 담그고 양극 산화 공정을 진행하였다. 구체적으로, 상기 주석 박막이 형성된 실리콘 기판을 양극으로 하고, 탄소판을 음극으로 사용하였으며, 양쪽 전극 사이에 6V의 직류 전압을 인가하여 양극 산화 공정을 진행하였다. 양극 산화 공정을 통해 주석 산화물 박막을 형성하고, 이후에 결정화를 위해 확산로에서 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리하였다. 이로서, 다공성 결정질 주석 산화물 박막을 형성하였다.
- [0038] [비교예]
- [0039] 상기의 실시예와 동일한 방법으로 실리콘 기판 상에 실리콘 산화막 2 μm 및 주석 박막 600 nm 형성하였다. 상기 주석 박막을 산소 분위기에서 700 $^{\circ}\text{C}$, 1시간 열처리하여 열산화 주석 산화물 박막을 형성하였다.
- [0040] 또, 상용의 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)사 제품인 이산화 주석(SnO_2) 파우더를 준비하였다. 상기 이산화 주석 파우더는 325 메시(mesh) 이하 규격의 크기를 갖는다.
- [0041] [실험례]
- [0042] 상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막의 가스 감지용 박막으로서의 특성을 평가하였다. 전기적 저항 측정을 위하여 상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막 및 상기 열산화 주석 산화물 박막 상에 각각 백금 전극 쌍을 형성하고 금(Au) 와이어를 사용하여 상기 백금 전극 쌍을 외부 전원과 전기적으로 연결하였다. 또한, 상용의 상기 이산화 주석(SnO_2) 파우더를 가스 감지용 박막으로 하는 측정 패턴을 구성하였다. 이를 위해 절연막 상에 각각 백금 전극 쌍을 먼저 형성하고, 상기 절연막 및 백금 전극 쌍 상에 상기 이산화 주석 파우더를 도포하였다.
- [0043] 가스 감지 능력을 평가하기 위해 감지 대상 가스로서 200, 1000, 5000, 10000 ppm 농도의 수소를 상기 다공성

결정질 주석 산화물 박막에 제공하고, 200℃ 내지 400℃의 작동 온도에서 상기 수소의 도입에 따른 상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막의 전기 저항 변화를 관찰하였다. 여기서, 작동 온도란 본 전기 저항 변화 실험을 진행될 때 상기 가스 감지용 박막의 온도를 의미한다. 또, 상기 열산화 주석 산화물 박막 및 상용의 이산화 주석 파우더를 가스 감지막으로 사용하고 수소를 감지 대상 가스로서 사용하여 전기 저항 변화를 각각 측정한 후에, 이들을 상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막의 전기 저항 변화와 비교하였다.

[0044] [평가]

[0045] 도 8은 본 출원의 일 실시예에 따른 가스 감지용 박막 형성 과정에 있어서 박막의 결정화도를 나타내는 X선 회절 패턴의 그래프이다. 도 8의 (A)로 표기되는 그래프는 상기 열 증발법에 의하여 상기 주석 박막을 형성한 후의 X선 회절 패턴이다. 주석 금속에 해당되는 회절 피크만이 관찰되고, 이는 상기 실리콘 기판 상에 결정질 주석 박막이 존재함을 의미한다. (B)로 표기되는 그래프는 상기 양극 산화 공정에 의하여 주석 산화물이 형성된 후에 촬영된 X선 회절 패턴이다. 주석 산화물에 해당되는 회절 피크가 관찰되지 않으므로, 형성된 주석 산화물은 비정질 상태임을 나타낸다. 그리고, 일정량의 미반응 주석 박막이 잔존하여 주석 금속에 해당되는 회절 피크가 나타남을 관찰할 수 있다. (C)로 표기되는 그래프는 700℃ 열처리 후의 X선 회절 패턴이다. 700℃ 열처리 후 주석 박막의 회절 피크가 사라지고 주석 산화물에 해당하는 회절 피크를 관찰할 수 있으므로, 열처리를 통해 결정질 주석 산화물이 형성된 것을 관찰할 수 있다.

[0046] 도 9 내지 도 11은 본 출원의 일 실시예에 있어서, 수소 가스의 도입에 따른 가스 감지용 박막의 전기 저항 변화를 도시한 그래프이다. 도 9는 감지하고자 하는 가스로서 수소를 제공한 경우에 상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막의 전기적 저항 변화를 도시하고 있다. 도 10은 감지하고자 하는 가스로서 수소를 제공한 경우, 상기 열산화 주석 산화물 박막의 전기적 저항 변화를 도시하고 있다. 도 11은 감지하고자 하는 가스로서 수소를 제공한 경우, 상기 상용의 이산화 주석 파우더의 전기적 저항 변화를 도시하고 있다.

[0047] 도 9를 참조하면, 작동온도가 400℃ 일때 상기 수소가 제공되기 전인 공기 분위기에서는 상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막은 약 104 Ω 수준의 전기적 저항을 나타낸다. A1 지점에서 10000 ppm의 수소가 제공되면 상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막의 저항은 약 102 Ω 수준으로 감소한다. 그리고, B1 지점에서 다시 수소 공급을 중단한 경우 상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막의 저항은 약 104 Ω 수준으로 회복됨을 알 수 있다. 또, 도 9는 상기 수소 제공(A1 내지 A4) 및 중단(B1 내지 B4)이 수차례 반복되더라도 상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막의 저항값의 고저 변화가 재연성 있게 나타나고 있음을 보여주고 있다. 제공되는 상기 수소의 농도가 10000 ppm 으로부터 1000 ppm으로 감소함에 따라 (A1, A2, A3 및 A4), 저항값의 고저 차이가 감소되는 것을 관찰할 수 있다.

[0048] 이하, 공기 분위기에서 안정화된 상태에서 측정된 박막 저항을 R_a 라 표기하고, 수소가 제공된 후 박막의 저항을 R_g 라고 표기한다. 이 때, 저항비 R_a/R_g 를 가스 민감도(S)로 정의하기로 한다. 가스 민감도가 클수록 수소가 제공될 때의 박막의 저항 변화가 커짐을 수식으로부터 확인할 수 있다. 상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막의 가스 민감도는 제공되는 수소의 농도가 10000 ppm 일때 약 52 인 것으로 관측된다.

[0049] 도 10을 참조하면, 작동온도가 400℃ 일때, 공기 분위기에서 상기 열산화 주석 산화물 박막은 약 1000 Ω 수준의 전기적 저항을 나타낸다. A1 지점에서 수소가 제공되면 상기 열산화 주석 산화물 박막은 약 400 Ω 수준의 전기적 저항을 나타낸다. 따라서, 상기 열산화 주석 산화물 박막의 가스 민감도는 수소의 농도가 10000 ppm 일때 약 3 이하인 것으로 관측된다. 제공되는 상기 수소의 농도가 10000 ppm 으로부터 1000 ppm으로 감소함에 따라 (A1, A2, A3 및 A4), 상기 열산화 주석 산화물 박막의 가스 민감도는 감소함을 관찰할 수 있다.

[0050] 도 11을 참조하면, 작동온도가 400℃ 일때, 공기 분위기에서 상기 상용의 이산화 주석 파우더는 약 1×10^6 Ω 수준의 전기적 저항을 나타낸다. A1 지점에서 수소가 제공되면 상기 상용의 이산화 주석 파우더는 4×10^4 Ω 수준으로 전기적 저항이 감소한다. 따라서, 상기 상용의 이산화 주석 파우더의 가스 민감도는 제공되는 상기 수소의 농도가 10000 ppm 일때 약 25인 것으로 관측된다. 제공되는 상기 수소의 농도가 10000 ppm 으로부터 1000 ppm으로 감소함에 따라(A1, A2, A3 및 A4), 상기 상용의 이산화 주석 파우더의 가스 민감도는 감소함을 관찰할 수 있다.

[0051] 도 12는 본 출원의 일 실시예에 있어서, 수소 가스의 도입에 따른 가스 감지용 박막의 가스 민감도 변화를 도시한 그래프이다. 도 12의 (a)는 각각의 수소 가스의 농도에 있어서, 작동 온도에 따른 상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막의 가스 민감도 변화를 나타낸다. 도 12의 (b)는 각각의 작동 온도에 있어서, 수소 가스의 농도에 따른 상기 다공성 결정질 주석 산화물 박막의 가스 민감도 변화를 나타낸다.

[0052] 도 12의 (a)를 참조하면, 제공되는 수소 농도가 200 ppm 인 경우를 제외한 나머지 수소 농도의 경우에 있어서, 400 ℃의 작동 온도에서 가스 민감도가 가장 높다. 도 12의 (b)를 참조하면, 작동 온도 전반에 걸쳐서, 제공되는 수소 가스의 농도가 증가할수록 가스 민감도는 증가한다. 즉, 제공되는 수소의 농도가 10000 ppm 인 경우가 나머지 수소의 농도의 경우보다 가스 민감도가 가장 높게 나타났다. 결과적으로, 상술한 바와 같이, 400 ℃의 작동 온도에서 수소 가스의 농도가 10000 ppm 인 경우가 가스 민감도가 가장 높으며, 약 52 정도를 나타낸다.

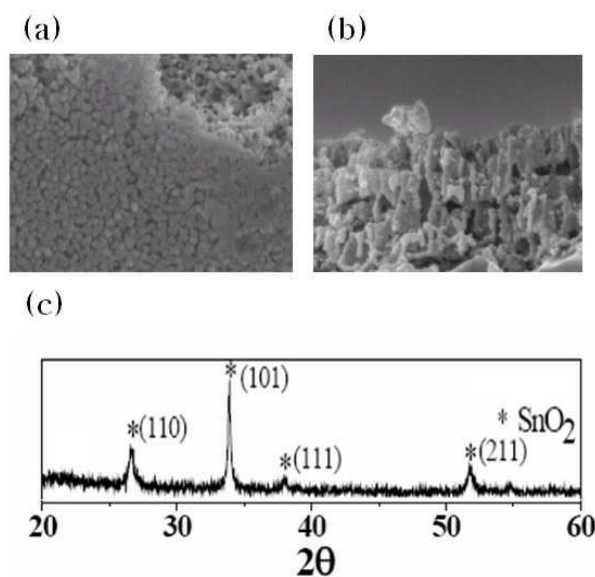
[0053] 이상에서는 도면 및 실시 예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된 본 출원의 기술적 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 출원에 개시된 실시예들을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

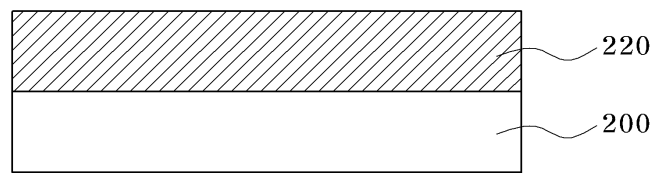
- [0054] 도 1은 본 출원의 일 실시 예에 따른 가스 감지용 박막(100)을 설명하는 도면이다.
- [0055] 도 2 내지 5는 본 출원의 일 실시 예에 따른 주석 산화물 박막의 제조 방법을 설명하는 개략도이다.
- [0056] 도 6은 본 출원의 일 실시 예에 의한 가스 센서를 개략적으로 나타내는 도면이다.
- [0057] 도 7은 본 출원의 다른 실시 예에 의한 가스 센서를 개략적으로 나타내는 도면이다.
- [0058] 도 8은 본 출원의 일 실시 예에 따른 가스 감지용 박막 형성 과정에 있어서 박막의 결정화도를 나타내는 X선 회절 패턴의 그래프이다.
- [0059] 도 9 내지 도 11은 본 출원의 일 실시 예에 있어서, 수소 가스의 도입에 따른 가스 감지용 박막의 전기 저항 변화를 도시한 그래프이다.
- [0060] 도 12는 본 출원의 일 실시 예에 있어서, 수소 가스의 도입에 따른 가스 감지용 박막의 가스 민감도 변화를 도시한 그래프이다.

도면

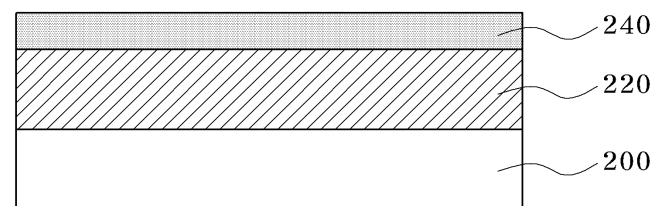
도면1



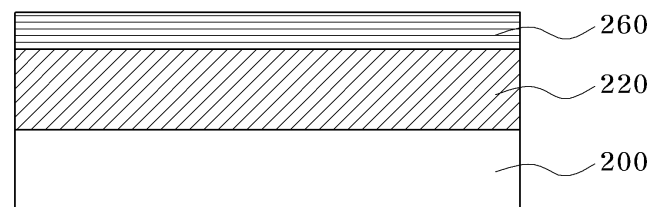
도면2



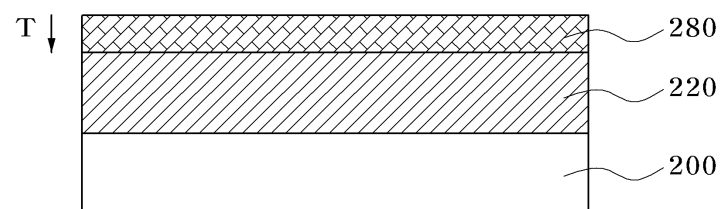
도면3



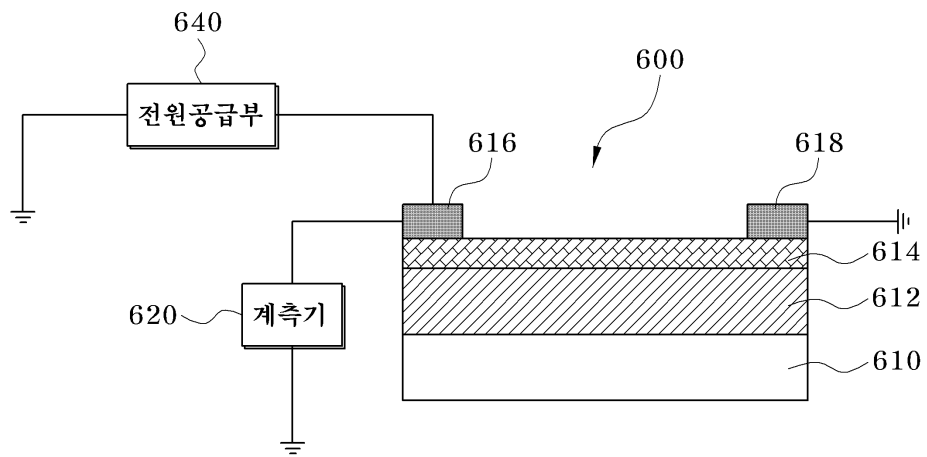
도면4



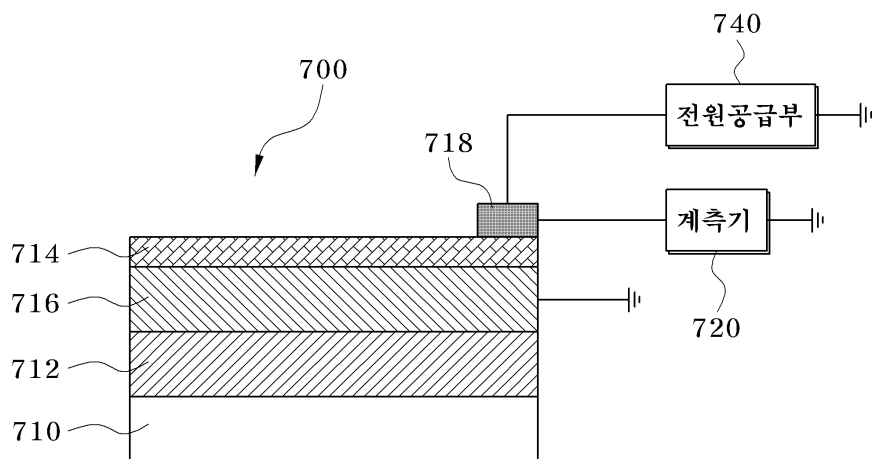
도면5



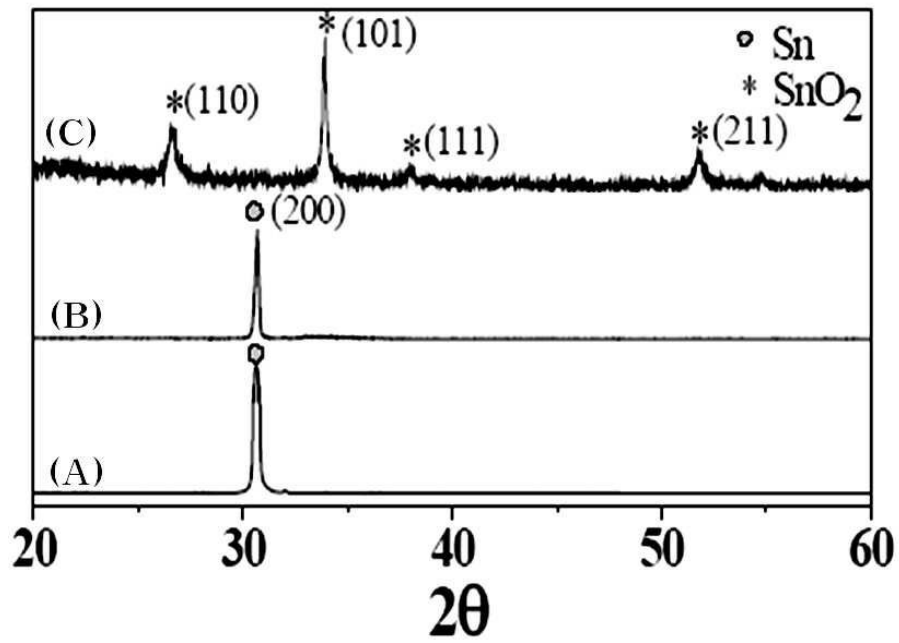
도면6



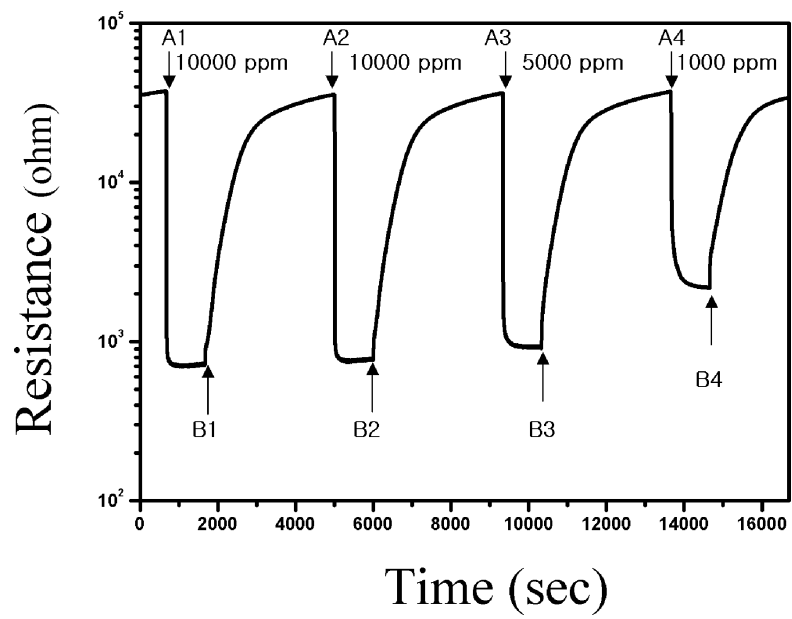
도면7



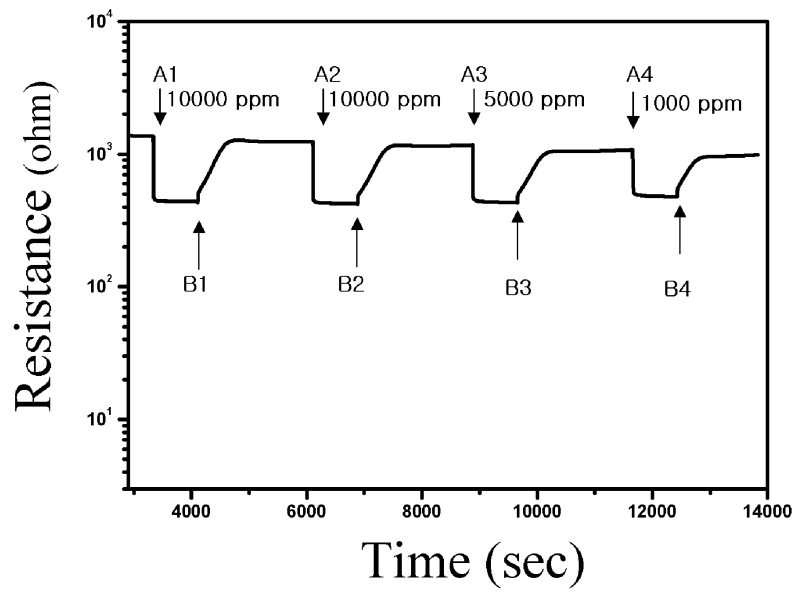
도면8



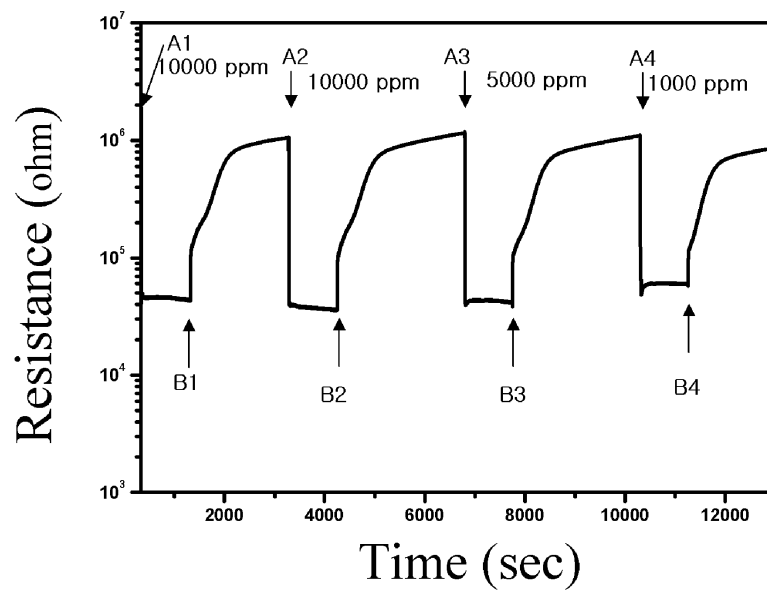
도면9



도면10



도면11



도면12

