



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0134174
(43) 공개일자 2014년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/407 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0053982

(22) 출원일자 2013년05월13일

심사청구일자 2013년05월13일

(71) 출원인

현대중공업 주식회사

울산광역시 동구 방어진순환도로 1000 (전하동)

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93

(72) 발명자

곽성호

울산광역시 남구 변영로 195, 101동 2703호 (신정동, 동문아뮤티)

정귀상

울산광역시 울주군 범서읍 장검길 123, 105동 1202호 (문수마을 동문굿모닝힐)

(74) 대리인

특허법인충정

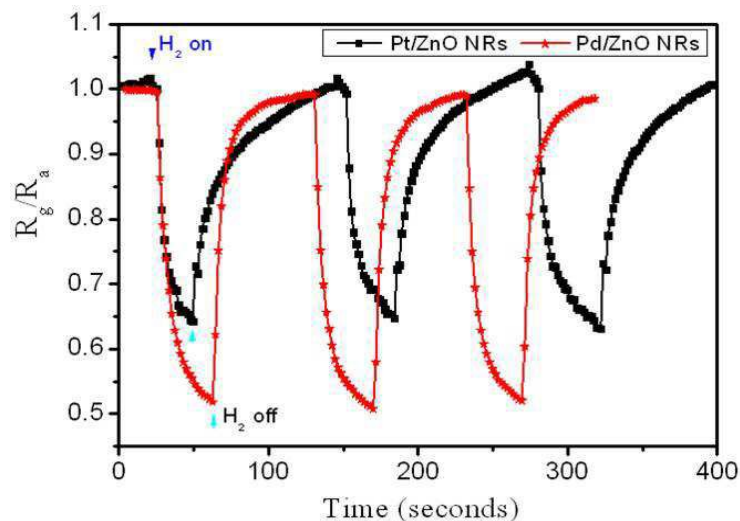
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 산화아연 기반 수소 센서 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 산화아연 기반 수소 센서 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 저농도의 수소 가스 검출이 가능하고 반응 시간과 회복 시간이 짧으며 장기 안정성을 갖는 수소 센서를 제공할 수 있다. 본 발명의 수소 센서는 기판; 상기 기판 위에 형성되어 있고 표면에 팔라듐 나노입자가 증착되어 있는 산화아연 나노로드; 및 상기 산화아연 나노로드 상부 또는 하부 소정 위치에 배치되는 전극을 포함하는 것을 특징으로 하고, 본 발명의 수소 센서 제조방법은, (a) 기판을 준비하는 단계; (b) 상기 기판 상부에 산화아연 용액을 이용하여 산화아연 씨드 레이어를 형성하는 단계; (c) 열수법에 의하여 상기 산화아연 씨드 레이어 상에서 산화아연 나노로드를 성장시키는 단계; (d) 상기 성장된 산화아연 나노로드 상부 또는 하부에 전극을 배치시키는 단계; 및 (e) 상기 산화아연 나노로드에 팔라듐 나노입자를 증착시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도5



특허청구의 범위

청구항 1

기관;

상기 기관 위에 형성되어 있고 표면에 팔라듐 나노입자가 증착되어 있는 산화아연 나노로드; 및

상기 산화아연 나노로드 상부 또는 하부 소정 위치에 배치되는 전극을 포함하는 산화아연 기반 수소 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산화아연 나노로드의 직경은 20 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 팔라듐 나노입자의 크기는 4 내지 11 nm인 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기관은 질화알루미늄(aluminum nitride), SiO_2 , Si, Al_2O_3 , 및 폴리마이드로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 산화아연에 갈륨(Ga)이 1 내지 5 중량% 도핑되어 있는 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 전극은 상기 산화아연 나노로드 상부에 배치된 두 개 이상의 옴릭 콘택트(Ohmic contact)인 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전극은 상기 산화아연 나노로드 하부에 배치되는 평거형 지간 전극인 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전극은 상기 산화아연 나노로드 상부에 배치되는 평거형 지간 전극인 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 수소 센서는 20 내지 200℃의 공기 내에서 수소 가스를 검출할 수 있는 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 수소 센서는 20 내지 200℃의 오일 내에서 수소 가스를 검출할 수 있는 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서.

청구항 11

히터;

상기 히터 위에 형성되어 있고 표면에 팔라듐 나노입자가 증착되어 있는 산화아연 나노로드; 및

상기 산화아연 나노로드 소정 위치에 배치된 두 개 이상의 오믹 콘택트(Ohmic contact)를 포함하는 히터와 일체 형성된 산화아연 기반 수소 센서.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 히터는 세라믹 히터인 것을 특징으로 하는 히터와 일체 형성된 산화아연 기반 수소 센서.

청구항 13

(a) 기관을 준비하는 단계;

(b) 상기 기관 상부에 산화아연 용액을 이용하여 산화아연 씨드 레이어를 형성하는 단계;

(c) 열수법에 의하여 상기 산화아연 씨드 레이어 상에서 산화아연 나노로드를 성장시키는 단계;

(d) 상기 성장된 산화아연 나노로드 상부 또는 하부에 전극을 배치시키는 단계; 및

(e) 상기 산화아연 나노로드에 팔라듐 나노입자를 증착시키는 단계를 포함하는 산화아연 기반 수소 센서의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서

상기 (b) 단계에서 상기 산화아연 용액은 1~5 중량% Ga-도핑된 산화아연 용액인 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서

상기 (c) 단계에서 상기 열수법은 질산아연 및 헥사메틸렌테트라아민의 수용액 내에서 85 내지 100℃에서 3 내지 5시간 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서의 제조방법.

청구항 16

제13항에 있어서

상기 (e) 단계에서 상기 증착 시간은 7 내지 21초인 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서의 제조방법.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서

상기 수소 센서는 제13항의 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 산화아연 기반 수소 센서 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는 변압기 내에서 저농도의 수소 가스도 검출할 수 있는 산화아연 기반 수소 센서 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 미래 수소-기반 경제에서, 수소(H_2) 센서는 안전을 위하여 중요하고 다양한 분야에 적용이 가능하다. 저항, 쇼트키 다이오드(Schottky diodes), 전계-효과 트랜지스터(field-effect transistors: FETs), 및 광학 및 표면탄성파(surface acoustic wave: SAW) 기술과 같은 다양한 타입의 H_2 감지 메카니즘이 개발되어 왔다. 이 감지 메카니즘 중에서, 저항 기반 센서(resistance based sensor)가 간단한 구조, 높은 감도, 빠른 반응, 낮은 비용 및 낮은 전력 소비를 포함하여 여러 이점이 있다. 일반적인 수소 감지 기반 나노물질은 폴리아닐린(polyaniline: PANI) 나노화이버, 금속 산화물 나노구조체(ZnO , WO_3 , SnO_2 , In_2O_3 ...) 및 탄소 기반 물질(탄소 나노튜브 및 그래핀)을 포함한다. 이러한 물질들 중, 금속 산화물 기반 가스 센서는 합성이 용이하고, 원재료 비용이 저렴하며, 마이크로/나노 기계적 시스템 공정(micro/nano mechanical system: M/NEMS)으로 적합한 형태 및 크기로 조절할 수 있는 등의 이점이 있다.

[0003] 산화아연(Zinc Oxide: ZnO)은 화학적 및 열적 안정성으로 인해 가장 광범위하게 적용되는 가스 감지 산화물이다. 또한, 산화아연은 저비용 및 간단한 방법을 통하여 다른 나노구조체로 쉽게 합성될 수 있는 이점이 있다. 나노입자(nanoparticles: NPs) 및 나노로드/나노와이어(nanorods: NRs/nanowires: NWs)와 같은 나노구조체는 컴팩트센싱 필름에 비하여 용적 대비 표면 비율(surface-to-volume ratio)이 높고 깊이 침투함으로써 감도가 높다. 효율적인 가스 감지 물질로서 ZnO 박막, NPs 및 NRs가 광범위하게 적용되고 있음이 보고되고 있지만, 이들 간에 센싱 성능 차이를 설명하기 위한 근원적 메카니즘은 확인되지 않고 있다. 가스 센싱에 있어 ZnO 나노구조체의 이점은 높은 용적 대비 표면 비율뿐만 아니라 나노구조체 표면에 분포되는 결정성 구조 및 표면 결함(defects)에 있다. 가스 분자를 흡수하는 활성 위치로 기여하는 이러한 표면 결함의 역할은 지금까지 잘 인식되지 못하였다.

[0004] 가스 감지를 강화하도록 ZnO NRs 직경을 제어하기 위하여, 계면활성제를 추가하거나, 성장 시간에 변화를 주거나 또는 전처리에 의해 ZnO 씨드 레이어(seed layer)를 변경하거나 알루미늄(Al) 및 갈륨(Ga)과 같은 이종 성분 에 의해 씨드 레이어를 도핑하는 등의 시도가 있었다[R.S. Kumar, P. Sudhagar, P. Matheswaran, R. Sathyamoorthy, Y.S. Kang, Mat. Sci. Eng. B 172 (2010) 283; J. Zhang, W. Que, Sol. Ener. Mat. and Solar Cells 94 (2010) 2181]. 이러한 방법 중, 도핑에 의한 변경된(modified) ZnO -씨드-레이어가 간단한 방법, 대규모, 재현성 및 ZnO NRs의 강화된 광학 특성의 이점을 갖는다. 다양한 도펀트(dopant) 중, Ga 도핑이 Zn의 이온 반경(0.74 Å) 및 공유결합 반경(1.34 Å)과 유사한 이온 반경(0.62 Å) 및 공유결합 반경(1.26 Å)을 가지므로 가장 촉망된다. Ga^{3+} 는 작은 격자 왜곡(lattice distortion)으로 Fe^{2+} 로 치환될 수 있고, 이는 ZnO 내 스트레스를 방지한다[D.-T. Phan, G.-S. Chung, Sens. Actuators B (2012), in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.080>].

[0005] 고온에서 작동되는 고상(solid state)의 가스 센서용 ZnO 기반 수소 센서는 장기 안정성 문제 및 타겟 가스에 대한 교차 선택(cross selectivity)을 직시해야 한다. 실온에서 작동될 수 있는 수소 센서는 크기와 전력 소비를 줄이고, 장기 안정성 및 선택성이 강화되어야 한다. 따라서, Pt, Pd, Au, Ag, Ti 및 Ni를 포함하는 귀금속 촉매들이 실온에서 수소 센서의 성능을 강화시키기 위하여 사용되어 왔다. Au, Ag, Ti 및 Ni는 수소 분리에 대한 낮은 활성도로 인하여 잘 작동하지 않는다. 이러한 금속 촉매 중, Pt과 Pd이 실온에서 ZnO 에 데코레이팅되어(decorate) 있을 때 H_2 를 H^+ 양성자로 분리시키는데 가장 효율적이다[H.T. Wang, B.S. Kang, F. Ren, L.C. Tien, P.W. Sadik, D.P. Norton, S.J. Pearton, J. Lin, Appl. Phys. A 81 (2005) 1117; T.-R. Rashid, D.-T. Phan, G.-S. Chung, Sens. Actuators B (2013), in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.01.015>].

[0006] 저항형 수소 센서는 센싱 물질의 저항 변화를 모니터링함으로써 수소를 감지하기 위하여 보통 두 가지 디자인의 전극 배열을 따른다. 첫 번째 디자인은 센싱 레이어 상에 마이크로 간격으로 두 지점의 금속 컨택트를 갖는 전형적인 간단한 구조이다. 두 번째 디자인은 센싱 레이어 상부 또는 하부에 마이크로 간격으로 어레이 핑거형(array finger-like) 지간 전극(interdigital electrodes: IDEs)이다. 첫 번째 디자인은 센싱 구역이 넓어 높은 감도를 갖는 이점이 있으나 반응이 늦고 센서 내 높은 저항온도계수(temperature coefficient of

resistance: TCR)를 갖는 단점이 있다. MEMS 시스템을 이용하여 마이크로-IDEs(두 번째 디자인)를 제작하는 이 점은 전류의 통로를 단축함으로써 자유 전하의 손실을 줄일 수 있는 두 전극 사이의 마이크로-간격을 포함하여 센서의 반응 시간을 강화시킬 수 있다.

[0007] 이에, 본 발명자들은 수소 가스 감도(sensitivity)가 우수하여 저농도의 수소 가스 검출이 가능할 뿐만 아니라 반응 시간과 회복 시간이 빠르고 장기 안정성을 갖는 산화아연 기반 수소 센서를 발명하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 저농도의 수소 가스 검출이 가능하면서 반응 시간과 회복 시간이 빠른 산화아연 기반 수소 센서를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 반응 시간과 감도를 향상시키고 외부 온도의 영향을 최소화할 수 있도록 히터와 일체 형성된 산화아연 기반 수소 센서를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 저농도의 수소 가스 검출이 가능하면서 반응 시간과 회복 시간이 빠른 산화아연 기반 수소 센서의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은,

[0012] 기판;

[0013] 상기 기판 위에 형성되어 있고 표면에 팔라듐 나노입자가 증착되어 있는 산화아연 나노로드; 및

[0014] 상기 산화아연 나노로드 상부 또는 하부 소정 위치에 배치되는 전극을 포함하는 산화아연 기반 수소 센서를 제공한다.

[0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 산화아연 나노로드의 직경은 10 내지 100 nm인 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 팔라듐 나노입자의 크기는 4 내지 11 nm인 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 기판은 질화알루미늄(aluminum nitride), SiO₂, Si, Al₂O₃, 및 폴리마이드로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택되는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 산화아연에 갈륨(Ga)이 1 내지 5 중량% 도핑되어 있는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 전극은 상기 산화아연 나노로드 상부에 배치된 두 개 이상의 옴믹 콘택트(Ohmic contact)인 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 전극은 상기 산화아연 나노로드 하부에 배치되는 평거형 지간 전극일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 전극은 상기 산화아연 나노로드 상부에 배치되는 평거형 지간 전극일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 수소 센서는 20 내지 200℃의 공기 내에서 수소 가스를 검출할 수 있는 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 수소 센서는 20 내지 200℃의 오일 내에서 수소 가스를 검출할 수 있는 것일 수 있다.

[0024] 또한, 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은,

[0025] 히터;

[0026] 상기 히터 위에 형성되어 있고 표면에 팔라듐 나노입자가 증착되어 있는 산화아연 나노로드; 및

[0027] 상기 산화아연 나노로드 소정 위치에 배치된 두 개 이상의 옴믹 콘택트(Ohmic contact)를 포함하는 히터와 일체 형성된 산화아연 기반 수소 센서를 제공한다.

- [0028] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 히터는 세라믹 히터일 수 있다.
- [0029] 또한, 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은,
- [0030] (a) 기관을 준비하는 단계;
- [0031] (b) 상기 기관 상부에 산화아연 용액을 이용하여 산화아연 씨드 레이어를 형성하는 단계;
- [0032] (c) 열수법(hydrothermal method)에 의하여 상기 산화아연 씨드 레이어 상에서 산화아연 나노로드를 성장시키는 단계;
- [0033] (d) 상기 성장된 산화아연 나노로드 상부 또는 하부에 전극을 배치시키는 단계; 및
- [0034] (e) 상기 산화아연 나노로드에 팔라듐 나노입자를 증착시키는 단계를 포함하는 산화아연 기반 수소 센서의 제조 방법을 제공한다.
- [0035] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 (b) 단계에서 상기 산화아연 용액은 1~5 중량% Ga-도핑된 산화아연 용액일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서 상기 열수법은 질산아연 및 헥사메틸렌테트라아민의 수용액 내에서 85 내지 100℃에서 3 내지 5시간 동안 실시하는 것일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 (e) 단계에서 상기 증착 시간은 7 내지 21초인 것일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 수소 센서는 상기한 방법으로 제조되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0039] 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서는 수소 가스 감도가 우수하여 저농도의 수소 가스 검출이 가능할 뿐만 아니라 반응 시간이 짧고 회복 시간이 짧으며 장기 안정성을 가져 장기간(8주 이상) 사용 가능하다.
- [0040] 특히, 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서는 오일에 용해된 수소를 감지할 수 있는 능력이 뛰어나 변압기 안전 진단용 절연유 중 수소가스 센서로 유용하게 이용될 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서 제조방법을 이용하면 간단한 방법으로 상기와 같이 우수한 특성을 갖는 수소 센서를 대량으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1(a)는 스퍼터링법에 의해 제조된 ZnO 밀집 필름 상에 코팅된 Pt 표면의 SEM 이미지이고, 도 1(b)는 졸겔법에 의해 제조된 ZnO NPs 상에 코팅된 Pt 표면의 SEM 이미지이고, 도 1(c)는 열수법에 의해 제조된 ZnO NRs 상에 코팅된 Pt 표면의 SEM 이미지이고, 도 1(d)는 스퍼터링법에 의해 제조된 ZnO 밀집 필름 상에 코팅된 Pt 표면의 XRD 패턴이고, 도 1(e)는 졸겔법에 의해 제조된 ZnO NPs 상에 코팅된 Pt 표면의 XRD 패턴이고, 도 1(f)는 열수법에 의해 제조된 ZnO NRs 상에 코팅된 Pt 표면의 XRD 패턴이다.
- 도 2(a)는 다양한 ZnO 형태를 이용하여 제작된 수소 센서의 검출 한계를 나타내는 그래프이고, 도 2(b)는 실온 1000 ppm 수소 농도에서 수소 센서의 반응도를 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 다양한 방법으로 제조된 ZnO 박막 나노구조체의 PL 스펙트럼이다.
- 도 4는 ZnO 박막 구조체 상태 및 금속 촉매와의 조력에 의한 센싱 메커니즘을 나타내는 것으로, (a)는 스퍼터링법에 의한 ZnO 밀집 필름, (b)는 졸겔법에 의한 ZnO 나노입자, 및 (c)는 ZnO 나노로드의 경우이다.
- 도 5는 ZnO NRs에 테코레이팅된 Pt 및 Pd 촉매의 실온 1000 ppm H₂와의 센싱 반응도를 나타내는 그래프이다.
- 도 6(a)는 15초 Pd 로딩 조건으로 Pd/ZnO NRs의 저배율 TEM 이미지이고, 도 6(b)는 Pd/ZnO NRs의 7초, 도 6(c)는 15초 및 도 6(d)는 21초 TEM 이미지이다.
- 도 7은 실온 다양한 Pd 로딩 조건으로 1000 ppm H₂에서의 수소 센서의 반응 반복성을 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 AlN/Si 상에 다양한 Ga-변경된 ZnO 씨드 레이어 상에 Pd-로딩 ZnO NRs의 SEM 이미지를 나타내는 것으로, (a)는 ZnO:0, (b)는 ZnO:1, (c)는 ZnO:2 및 (d)는 ZnO:3이다.

도 9는 다양한 Ga-변경된 씨드 레이어에서 ZnO NRs/GZO/AlN/Si의 PL 스펙트럼이다.

도 10은 실온에서 다양한 Ga-변경된 씨드 레이어 조건에 대한 수소 센서 반응도를 나타내는 것으로, (a)는 1000 ppm H₂에서의 반응 반복성, (b)는 다양한 H₂ 농도에서의 센서 반응도 플롯(plot), (c)는 낮은 H₂ 농도에서 Ga-도핑 3%(ZnO:3)의 전형적인 센서 반응도를 나타내는 그래프이다.

도 11(a)는 다양한 센서 디자인의 계통도이고, 도 11(b)는 다양한 전극 배치(디자인 1, 2, 3)의 TCR 값을 나타내는 그래프이고, 도 11(c)는 각 전극 배치 디자인의 H₂ 센싱 특성을 나타내는 그래프이다.

도 12(a)는 수소 센서(디자인 1)의 회복 상태 성능에 대한 가열 영향을 나타내는 그래프이고(삽도는 히터 상에 형성된 센서), 도 12(b)는 1000 ppm H₂에서 센서의 반복 성능에 대한 가열 영향을 나타내는 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 수소 센서의 오일 내에서 수소 가스에 대한 반응성을 나타내는 그래프이다.

도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 수소 센서의 장기 안정 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0044] 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서는,
- [0045] 기판;
- [0046] 상기 기판 위에 형성되어 있고 표면에 팔라듐 나노입자가 증착되어 있는 산화아연 나노로드; 및
- [0047] 상기 산화아연 나노로드 상부 또는 하부 소정 위치에 배치되는 전극을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0048] 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서에 있어서, 상기 산화아연 나노로드의 직경은 10 내지 100 nm인 것이 바람직하다. 산화아연 나노로드의 직경이 10 nm 미만이면 나노로드 형상 유지가 어려운 문제점이 있고, 산화아연 나노로드의 직경이 100 nm를 초과하면 용적 대비 표면적 비율이 낮아 센서의 감도가 떨어지는 문제점이 있다. 보다 바람직한 산화아연 나노로드의 직경은 20 내지 60 nm이다.
- [0049] 본 발명의 기반 수소 센서에 있어서, 상기 팔라듐 나노입자의 크기는 4 내지 11 nm인 것이 바람직하다. 상기 팔라듐 나노입자의 크기가 4 nm 미만이면 팔라듐 나노입자가 산화아연 나노로드에서 떨어져 나갈 우려가 있으며, 팔라듐 나노입자의 크기가 11 nm를 초과하면 센서의 반응도가 떨어지고 반응 시간과 회복 시간(recovery time)이 길어지는 문제점이 있다. 보다 바람직한 팔라듐 나노입자의 크기는 6 내지 10 nm이다.
- [0050] 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서에 있어서, 상기 기판은 질화알루미늄(aluminum nitride), SiO₂, Si, Al₂O₃, 및 폴리마이드로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택되는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0051] 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서에 있어서, 상기 산화아연에 갈륨(Ga)이 1 내지 5 중량% 도핑되어 있는 것이 바람직하다.
- [0052] 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서에 있어서, 상기 전극은 상기 산화아연 나노로드 상부에 배치된 두 개 이상의 옴릭 콘택트(Ohmic contact)인 것일 수 있다.
- [0053] 상기 옴릭 콘택트는 금(Au), 알루미늄(Al) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택되는 재질로 이루어지는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0054] 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서에 있어서, 상기 전극은 상기 산화아연 나노로드 상부 또는 하부에 배치되는 평거형 지간 전극일 수 있다.
- [0055] 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서는 20 내지 200℃의 공기 내에서 수소 가스를 검출할 수 있다. 바람직한 수소 감지 온도는 20 내지 100℃이고, 보다 바람직한 수소 감지 온도는 20 내지 50℃이다.
- [0056] 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서는 공기 내에서 5 내지 10,000 ppm 수소 가스를 검출할 수 있다. 보다 바람직한 수소 감지 가능량은 10 내지 3000 ppm이다.
- [0057] 또한, 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서는 오일에 녹아있는 수소 가스를 검출할 수 있다. 본 발명의 수소 센서는 20 내지 200℃의 오일 내에서 수소 가스를 검출할 수 있다. 보다 바람직한 수소 감지 온도는 40 내지 80℃

이다.

- [0058] 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서는 오일 내에서 5 내지 3000 ppm 수소 가스를 검출할 수 있다. 보다 바람직한 수소 감지 가능량은 5 내지 1000 ppm이다.
- [0059] 따라서, 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서는 변압기 절연유 내에서 변압기 오작동시 발생하는 수소 가스 검출 기로서 사용될 수 있다.
- [0060] 한편, 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서는 히터와 일체로 형성되어 제공될 수 있다.
- [0061] 본 발명의 히터와 일체 형성된 산화아연 기반 수소 센서는,
- [0062] 히터;
- [0063] 상기 히터 위에 형성되어 있고 표면에 팔라듐 나노입자가 증착되어 있는 산화아연 나노로드; 및
- [0064] 상기 산화아연 나노로드 소정 위치에 배치된 두 개 이상의 옴믹 컨택트(Ohmic contact)를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0065] 본 발명의 히터와 일체 형성된 산화아연 기반 수소 센서에 있어서, 앞서 설명된 산화아연 기반 수소 센서와 동일하게 적용되는 것은 그 설명을 생략하는 것으로 한다.
- [0066] 상기 히터는 세라믹 히터가 바람직하게 사용된다.
- [0067] 또한, 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서의 제조방법은,
- [0068] (a) 기관을 준비하는 단계;
- [0069] (b) 상기 기관 상부에 산화아연 용액을 이용하여 산화아연 씨드 레이어를 형성하는 단계;
- [0070] (c) 열수법에 의하여 상기 산화아연 씨드 레이어 상에서 산화아연 나노로드를 성장시키는 단계;
- [0071] (d) 상기 성장된 산화아연 나노로드 상부 또는 하부에 전극을 배치시키는 단계; 및
- [0072] (e) 상기 산화아연 나노로드에 팔라듐 나노입자를 증착시키는 단계를 포함하는 산화아연 기반 수소 센서의 제조 방법을 제공한다.
- [0073] 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서 제조방법을 설명하는데 있어, 앞서 설명된 산화아연 기반 수소 센서와 동일하게 적용되는 것은 그 설명을 생략하는 것으로 한다. 예를 들면, 본 발명의 수소 센서에 적용되는 기관, 컨택트, 전극 등의 종류 등은 앞서 설명된 것과 동일하게 적용된다.
- [0074] 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서 제조방법을 보다 상세하게 설명하면, 우선, 기관을 준비한다((a) 단계).
- [0075] 이어, 상기 기관 상부에 산화아연 용액을 이용하여 산화아연 씨드 레이어를 형성한다((b) 단계). 이때 상기 산화아연 용액은 1~5 중량% Ga-도핑된 산화아연 용액일 수 있다.
- [0076] 이어, 열수법에 의하여 상기 산화아연 씨드 레이어 상에서 산화아연 나노로드를 성장시킨다((c) 단계). 상기 열수법은 질산아연 및 헥사메틸렌테트라아민의 수용액 내에서 85 내지 100℃에서 3 내지 5시간 동안 실시하는 것이 바람직하다.
- [0077] 이어, 상기 성장된 산화아연 나노로드 상부 또는 하부에 전극을 배치시킨다((d) 단계).
- [0078] 이어, 상기 산화아연 나노로드에 팔라듐 나노입자를 증착시킨다((e) 단계). 이때 증착 시간은 7 내지 21초인 것이 바람직하다. 증착시간이 7초 미만이면 산화아연 나노로드에 증착되는 팔라듐 나노입자의 양이 너무 적어 촉매 활성이 미비한 문제점이 있고, 증착시간이 21초를 초과하면 팔라듐 나노입자의 크기가 커져 센서의 반응도가 떨어지고 반응 시간과 회복 시간이 길어지는 문제점이 있다. 보다 바람직한 증착시간은 10 내지 18초이다.
- [0079] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0080] <실시예> 산화아연 기반 수소 센서 제조

- [0081] 1 um 두께의 다결정 질화알루미늄(aluminum nitride: AlN) 박막이 절연재로 (100)-Si 웨이퍼 상에 펄스 반응

마그네트론 스퍼터링 시스템(pulsed reactive magnetron sputtering system)에 의해 증착되었다[D.-T. Phan, G.-S. Chung, Sens. Actuators B 161 (2012) 341]. AlN이 고온에서도 수소에 대해 우수한 안정성을 가짐으로써 절연체로 선택되었고, 이는 MEMS 센서 제작 공정과 완전히 호환된다(마이크로-간격을 가진 다양한 종류의 금속 전극의 패터닝이 용이). 또한, AlN과 ZnO 사이의 조밀 격자 부정합(close lattice mismatch)은 ZnO 물질 성장에 있어 고품질을 양산한다. 전류의 누출을 막고 화학저항 수소 센서 내 모든 저항 변화가 IDEs 간의 센싱 물질로부터 유래되는 것을 확실히 하기 위하여 절연체(insulator) 하나가 IDEs 하부에 사용되었다.

[0082] 다양한 타입의 ZnO 박막 나노구조체(ZnO 밀집 필름(dense film), ZnO 나노입자 및 ZnO 나로로드)가 다양한 기술로 AlN/Si 상에 증착되었다. ZnO 밀집 필름이 RF 마그네트론 스퍼터링법에 의해 제조되었고 ZnO NPs이 졸겔법에 의해 제조되고 스핀 코팅법에 의해 센서 칩 상에 코팅되었다. 이 ZnO 박막들의 상세 증착 조건들은 D.T. Phan 등에 기재되어 있다[D.T. Phan, G.S. Chung, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 3285].

[0083] ZnO NRs 제조와 관련하여, 원-스텝 스핀 코팅 ZnO 씨드 레이어가 상기 ZnO 졸겔 용액으로부터 먼저 제조되었다. 다음으로, ZnO NRs가 열수법(hydrothermal method)에 의해 AlN/Si 구조물 상에 코팅된 ZnO 씨드 레이어 상에서 성장되었다. 0.025 M 질산아연 6수화물($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)과 0.025 M 헥사메틸렌테트라아민($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) 수용액 100 ml가 담긴 테플론 입힌(Teflon-lined) 밀봉 오토클레이브(autoclave)에 IDEs/AlN/Si 상의 ZnO 씨드를 장입시켰다. 이어, 상기 오토클레이브를 90°C 실험실 오븐에서 4 시간 동안 유지시켰다.

[0084] ZnO NRs 직경을 제어하기 위하여, 순수 ZnO 씨드 대신에 Ga 도펀트 수치를 1 wt%, 2 wt% 및 3 wt%로 바꾸면서 Ga-변경된 ZnO 씨드 레이어(GZO)가 사용되었다. H.-S 등에 기재된 것과 같이 Ga-도핑된 ZnO 코팅 용액을 제조하였다[H.-S. Hong, G.-S. Chung, Sens. Actuators B 150 (2010) 681].

[0085] 고온에서 높은 안정성을 갖는 백금(Pt)을 전극 금속으로 이용하였다. ZnO 필름 상에 Pt(100 nm의 Pt 두께)로 이루어진 두 개의 콘택트가 금속 마스크를 통해 스퍼터링법으로 제조되었다(디자인 1). 10 μm 의 전극 주기를 가진 50 μm 폭의 Pt-IDEs이 다른 전극 배열을 위하여 사용되었다. 통상의 사진평판술(photolithography) 및 리프트 오프(lift-off) 기술을 이용하여 평거형 Pt-IDEs이 ZnO 센싱 레이어 하부(디자인 2) 및 0.9 x 0.9 cm^2 고정 크기의 ZnO/AlN/Si(디자인 3) 상부에 제작되었다. Pt 및 Pd 촉매가 스퍼터링법에 의해 디자인 1~3의 센서에 코팅되었다. Pt 및 Pd 촉매 크기는 스퍼터링 머신(KVS-C4055)으로부터 초의 단위로 증착 시간(7초~21초)을 조정함으로써 제어하여 다양한 수소 센서를 제조하였다.

[0086] <시험>

[0087] H_2 의 농도를 달리하여 저항형 수소 센서의 H_2 가스 센싱 특징을 테스트하였다. 실시예에서 제조된 센서를 밀폐 환경 챔버 내에 장착하였다. 1 V로 고정된 바이어스 전압(bias voltage)을 갖는 키슬리 프로브 스테이션(Keithley probe station)(SCS-4200)을 이용하여 상기 센서의 저항값을 기록하였다. 프로그램 작동 가능한 핫 칩 컨트롤러(Hot Chuck Controller)(MSTech)가 온도 제어를 위하여 사용되었다. 컴퓨터화된 매스 플로우 컨트롤러(ATOVAC, GMC 1200) 시스템이 질소(N_2) 가스 내 H_2 의 농도 변화를 위하여 사용되었다. 상기 가스 혼합물이 수소의 농도를 달리하면서 50 sccm(standard cubic centimeters per minute)의 균일한 흐름율로 상기 챔버로 전달되었다. 가스 노출 시간은 H_2 가스의 각 펄스 동안으로 고정되었고 각 펄스 사이에 상기 챔버(cell)에 N_2 가 투입되어 상기 센서의 표면이 대기 조건으로 회복되도록 하였다.

[0088] 2 θ 범위 20-80° 내 CuK α 1($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 방사 이용 X선 회절(X-Ray diffraction: XRD, Philips XpertPro)을 이용하여 AlN/Si 구조물 상의 ZnO 필름에 데코레이팅되어 있는 귀금속의 결정형 특징을 조사하였다. 30 mA의 전류로 음극 Cu에 40 kV 전압을 인가하여 X-선을 발생시켰다. JSM-6500F(JEOL, Japan) FE-SEM(field emission scanning electron microscope)을 이용하여 상기 박막의 표면 특징을 조사하고, 가속 전압은 15 kV에서 제어되었다. 초고해상 FE-SEM(JEOL JEM-2100F)을 이용하여 금속(Pt, Pd) 촉매의 TEM 및 고해상 TEM(HRTEM) 이미지를 캡처하였다. 제논 여기 레이저(Xenon laser excitation)(254 nm 방사) 이용 실온에서 시마즈(Shimadzu) RF-5301PC를 이용하여 광루미네선스(PL) 스펙트라를 측정하였다.

[0089] 이하, 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서를 도면을 참조하면서 보다 상세하게 설명한다.

[0090] <결과 및 고찰>

[0091] 1. ZnO 형태(morphology)의 영향

[0092] 도 1은 다양한 방법으로 제조된 ZnO 형태의 SEM 표면 이미지를 나타낸다. 도 1(a)에 도시된 스퍼터링법에 의해 제조된 ZnO 밀집 필름은 100 nm 이상의 입자 크기(grain size)를 갖고 평균평방근 표면 거칠기(root mean square surface roughness)가 5.3 nm(AFM 이미지 미도시)였다. 입자(grains) 사이에 미세공간(microvoid)은 존재하지 않았다. 도 1(b)에 졸겔법 및 스펀코팅법에 의해 제조된 나노입자 및 다공성 ZnO 필름이 도시되어 있다. 나노입자의 평균 크기는 약 50 nm였다. 도 1(c)에 열수법에 의해 성장된 ZnO NRs 표면의 SEM 이미지가 도시되어 있다. ZnO NRs는 완전히 균일하지 않거나 수직적으로 일렬화되어 있지 않고 ZnO NRs 사이의 상호접속점(interconnect points) 상에 변화를 제공하며 이는 가스 센싱에 있어 매우 중요한 역할을 한다. 4시간 성장 후, ZnO NRs 평균 직경은 약 100 nm이고 길이는 500 nm였다. H₂ 감지를 위한 ZnO 형태를 최적화하기 위하여, 실온에서 수소 감지 특성을 증진시키도록 우선 Pt 나노입자 촉매가 사용되었다. Pt 촉매의 증착 전후의 ZnO 필름의 형태는 유사하였다; Pt 나노입자(~ 8 nm)가 매우 작기 때문에 형태의 차이를 인지하기 어려웠다.

[0093] 도 1(d), 도 1(e) 및 도 1(f)에 AlN/Si 상의 ZnO 밀집 필름, ZnO 나노입자 및 ZnO 나노로드의 다양한 타입의 XRD 패턴이 도시되어 있다. 섬유아연석(wurtzite) 구조 ZnO의 (100), (002) 및 (004) 반사값(JCPDS 00-036-1451)에 해당하는 $2\theta = 31.79^\circ$, 34.46° 및 72.5° 에서 피크가 관찰되었다. $2\theta = 36.08^\circ$ 및 76.47° 에서 나타나는 다른 피크들은 AlN 필름의 (002) 및 (004) 면들을 나타낸다(JCPDS 00-065-0831). 육방정계의 ZnO 필름과 관련된 가장 강한 피크는 $2\theta = 34.46^\circ$ 에서 나타나고, 이는 폴리(poly) AlN 상에 성장된 ZnO 필름이 (002) 우세 배향된 면을 갖는 것을 나타낸다. ZnO 필름의 (002) 피크에서 요동 곡선(rocking curve)의 FWHM(full-width at half-maximum) 값은 RF 스퍼터링법에 의해 제조된 ZnO 필름, 졸겔법에 의해 제조된 ZnO 나노입자 및 열수법에 의해 제조된 ZnO 나노로드 각각에 대하여 0.2496° , 0.3105° 및 0.2721° 였다.

[0094] 스퍼터링법에 의해 제조된 ZnO 필름의 바람직한 (002) 피크의 가장 작은 FWHM 값이 물리적 증착법에 의해 제조된 필름의 가장 좋은 결정 품질을 갖는다. 스트레스 없으면서 ZnO 결정에서 가장 빠르게 성장하는 방향인, 가장 바람직한 (002) ZnO 배향이 열수법에 의해 성장된 ZnO 나노로드에서 관찰되었다. 졸겔법에 의해 제조된 ZnO 나노입자의 XRD 결과가 가장 낮은 결정성 필름 품질을 나타내었다. $2\theta = 39.88^\circ$ 에서의 가장 작은 피크(JCPDS 01-089-7382)는 Pt (111) 면으로 구조물에 Pt의 존재를 나타낸다.

[0095] 도 2(a)는 Pt 촉매에 의해 보조된 다양한 ZnO 필름 형태를 이용하여 실온에서 저항형 수소 센서(디자인 2)의 검출 한계를 나타낸다. 감도 인자(sensitivity factor)가 정규화된 저항도(R_g/R_a) 측면에서 관찰되었고, 여기서 R_a 는 공기 내에서의 최초 저항이고 R_g 는 H₂ 가스 존재 하에서의 센서의 저항이다. 클리어하게 스퍼터링하여 제조된 Pt/ZnO 밀집 필름은 300 ppm H₂에서 반응을 나타내고 이 검출 한계가 ZnO 나노입자와 ZnO 나노로드 각각에 대하여 250 nm 및 100 nm로 감소하였다. 이 결과는 다공성 필름 또는 ZnO 나노구조가 센서 감도를 증진시키는데 중요한 역할을 함을 나타낸다. 높은 용적 대비 표면 비율을 갖는 ZnO NPs/NRs는 센싱 영역 또는 촉매-지지 영역을 강화시켜 밀집 필름(컴팩트 형태)과 비교하여 가스 흡착 사이트를 더 크게 하고 더 높은 감도를 갖도록 한다. 그러나, 도 2(a)에 도시되어 있는 바와 같이, 저항 강하율(resistance drop rate)은 ZnO 형태 상태에 달려있다. Pt/ZnO 밀집 필름은 ZnO 필름 표면상의 H₂ 가스의 흡착/탈착으로 인하여 가장 빠른 반응도를 갖는다. ZnO NPs/NRs에 있어, 가스 분자는 필름 내로 깊게 확산되기 위하여 더 많은 시간이 필요할 수 있다. 도 2(b)는 실온에서 1000 ppm 수소와 ZnO 필름들의 반응 행동(response behavior)을 비교한다. 멀티사이클 테스트가 모든 ZnO 형태들의 저항형 수소 센서(디자인 2)의 반복성을 나타낸다. 정규화된 저항값(R_g/R_a)은 1000 ppm H₂에 노출되었을 때 센서의 진폭 저항 변화를 나타낸다. 도 2(b)에 도시되어 있는 바와 같이, 센서 저항값이 Pt/ZnO 밀집 필름, Pt/ZnO NPs 및 Pt/ZnO NRs 각각에서 14%, 25% 및 41% 변화하였다. 반응 시간(t_{90})은 90% 저항 변화에 도달하는 시간으로 정의되고, 센서의 반응 시간은 각각 24초, 38초 및 50초였다. 따라서, 더 큰 변화로 포화상태(saturation)에 도달하기 위해 더 많은 시간이 필요하므로 더 높은 반응도를 갖는 센서는 더 긴 반응 시간을 갖는다. 표 1에 ZnO 형태가 H₂ 센싱에 미치는 영향에 대해 요약되어 있다.

표 1

[0096]

저항용 수소 센서에서의 ZnO 형태 영향(실온 1000 H₂에서)

Factors (at RT)	Pt/ZnO dense films	Pt/ZnO NPs	Pt/ZnO NRs
Response, S (%)	14	25	41
Response time (sec)	24	25	50
Recovery time (sec)	38	120	35
Repeatability	good	not good	very good
Detectable range (ppm)	1,000 ~ 10,000	250 ~ 10,000	100 ~ 10,000

[0097]

본 발명에서 회복 시간은 90% 저항 변화로부터 회복되는 시간으로 정의된다. 도 2(b)로부터, 졸겔법에 의한 ZnO NPs는 밀집 필름 및 ZnO NRs와 비교하여 늦은 반응을 나타낸다. ZnO의 표면 결함이 이 늦은 반응을 설명한다. ZnO 물질에서 결정 결함을 확인하기 위하여, 다양한 방법으로 합성된 ZnO 마이크로구조체의 광루미네선스(photoluminescence: PL) 스펙트라를 관찰하였다. 도 3은 실온에서 380 nm 파장의 자외선(UV) 방사 및 580 nm 파장의 넓은 녹색 방사로 이루어진 ZnO의 PL 스펙트라를 나타낸다. ZnO 표면 상의 산소 결함과 관련 있는, 전도-가전자 밴드(conduction-valence band) 조합(~ 375 nm) 및 580 nm에서의 넓은 녹색 방사 피크에 의해, ZnO의 결정 품질과 깊이 관련 있는 강한 UV 방사가 상당히 기인되고 또한 산소 사이의 결함(oxygen interstitial defects)(과잉 산소)에 의해 상당히 기인된다. 도 3에 도시되어 있는 바와 같이, ZnO NPs 및 NRs로부터의 가시광선 방사 강도는 높고, 높은 용적 대비 표면 비율을 갖고 더 많은 표면 결함을 노출시키는 나노구조체의 특성을 나타낸다. PL 스펙트라에서 자외선 발광에 대한 가시광선 발광에 대한 강도 비율(I_{VL}/I_{UL})은 ZnO 밀집 필름, ZnO NPs 및 ZnO NRs 각각에 대하여 0.23, 1.5 및 0.44였다. 상기 PL 스펙트라의 결과는 상기 XRD 결과의 결정 품질 분석과 일치하였다.

[0098]

Pt/ZnO NPs의 좋지 못한 회복 상태는 낮은 결정 품질 또는 졸겔법에 의해 제조된 ZnO 필름 내 결함과 관련있을 수 있다. 도 3의 PL 스펙트라로부터, 과잉 산소(산소 사이의 결함)는 자유 산소가 ZnO 표면으로 화학흡착되는 것을 막아 H₂ 가스 탈착 동안 ZnO NPs 내 회복 시간을 증가시킨다[N. Han, X. Wu, L. Chai, H. Liu, Y. Chen, Sens. Actuators B 150 (2010) 230]. PL 스펙트라(I_{VL}/I_{UL})에 의해 결정된 결함의 양과 ZnO 물질 내 가스 감도 사이의 관계를 결정하려는 다양한 연구가 있었다[D.-T. Phan, G.-S. Chung, Sens. Actuators B (2012), in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.080>; N. Han, P. Hu, A. Zuo, D. Zhang, Y. Tian, Y. Chen, Sens. Actuators B 145 (2010) 114; N. Han, X. Wu, L. Chai, H. Liu, Y. Chen, Sens. Actuators B 150 (2010) 230]. 더 낮은 I_{VL}/I_{UL} 비율은 표면 상에 어셉터-결함(acceptor-defects)의 부족으로 인하여 ZnO 물질 내 가스 분자와 높은 감도를 나타낸다. I_{VL}/I_{UL} 비율은 ZnO 밀집 필름, ZnO NPs 및 ZnO NRs 각각에 대하여 0.23, 1.5 및 0.44였다. ZnO 밀집 필름의 낮은 용적 대비 표면 비율에 기인하는 ZnO 밀집 필름(I_{VL}/I_{UL} 비율이 가장 작아도) 내 낮은 가스 감도는 ZnO NRs와 비교된다.

[0099]

용적 대비 표면 비율이 높고, 표면 상 어셉터-결함이 적으므로, ZnO NRs가 센서 내에서 높은 감도를 나타내어 ZnO 박막 나노구조물을 기반으로 한 고성능 수소 센서 개발을 위하여 선택되었다. 이어 ZnO NRs에 대하여 수소 센서를 위한 최적의 촉매 크기, 로드 직경 및 전극 배치에 대하여 설명한다.

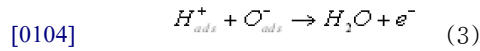
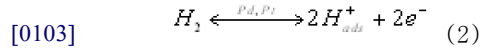
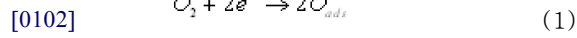
[0100]

2. 금속 촉매 종류 및 촉매 크기의 영향

[0101]

ZnO와 결합된 금속 촉매(Pt, Pd)에서 수소 센서의 센싱 메카니즘에 대하여 여러 연구가 있었다[D.-T. Phan, G.-S. Chung, Sens. Actuators B 161 (2012) 341; L.C. Tien, P.W. Sadik, D.P. Norton, L.F. Voss, S.J. Pearton, H.T. Wang, B.S. Kang, F. Ren, J. Jun, J. Lin, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 222106; H.T. Wang, B.S. Kang, F. Ren, L.C. Tien, P.W. Sadik, D.P. Norton, S.J. Pearton, J. Lin, Appl. Phys. A 81 (2005) 1117; A.Z. Sadek, W. Wlodarski, Y.X. Li, W. Yu, X. Li, X. Yu, K. Kalantar-zadeh, Thin Solid Films 515 (2007) 8705]. 도 4에 도시되어 있는 바와 같이, ZnO가 공기에 노출되면, 산소 분자가 ZnO의 전도대로부터 전자들을 받고 O_{ads}^- 로서 이동(transfer)함으로써 ZnO 표면 상에 흡착하고(chemisorb), 이는 ZnO 표면 상에 감소 구역(depletion region)을 형성함으로써 ZnO 박막 내에서 저항을 증가시킨다. Pd 또는 Pt 촉매 면이 도입되면, H₂ 분자는 훨씬 낮은 반응 에너지를 갖는 촉매 반응에 의하여 쉽게 분리된다. Pd, Pt 촉매를 통하여 흡착된 H₂는

ZnO 표면 상에 흡착된 산소와 반응하여, 물(H₂O)과 자유전자(e⁻)를 방출한다. 최종적으로, 하나의 네트(net) 전자가 생성되어 ZnO의 전도대에 주어 ZnO 표면 상에 감소 구역을 줄임으로써 ZnO 필름 내에서 저항을 감소시킨다. 도 4에 박막 구조물의 상태와 그 센싱 메카니즘이 요약되어 있다. 상기 메카니즘은 다음의 반응으로 요약될 수 있다:



[0105] ZnO 물질 기반 저항형 센서는 작동되기 위하여 산소가 필요함이 명백하게 이해되어야 하고 대부분의 H₂ 센서가 충분한 외기(ambient air)에서 작동하므로 이것이 단점이 되지 않는다. 이러한 센서의 감도는 두 개의 인자에 종속된다: ZnO 표면 상의 흡착된 산소(O_{ads}⁻) 및 금속 촉매를 통하여 분리되는 H⁺의 양으로, 금속 촉매 품질과 각 금속 촉매의 H₂ 분리능력이 의존된다.

[0106] 도 5는 ZnO NRs 상의 다양한 촉매(Pt 및 Pd)를 갖는 센서의 반응도를 나타낸다. 8nm의 Pd 및 Pt가 스퍼터링법에 의하여 ZnO NRs 상에 증착되었다. 동일한 테스트 조건에서 Pd가 H₂ 가스 분자와 높은 활성을 나타내었다. 반응도는 Pt/ZnO NRs 및 Pd/ZnO NRs 샘플 각각에서 36% 및 49%를 나타내었다. Pd가 더 낮은 H₂ 흡수 에너지로 인하여 Pt 보다 H₂ 분자와 활성을 나타내었다.

[0107] 도 6(a)는 단일 ZnO NR에 테코레이팅된 Pd(15초 스퍼터링)의 저배율 TEM 이미지를 나타낸다. TEM 이미지로부터, ZnO NRs 표면 상에 Pd NPs의 존재를 알 수 있고 다양한 조건 중에서 Pd NPs의 명백한 크기 차이를 알 수 있다. 도 6(b)에 도시되어 있는 바와 같이, 약 4 nm 크기의 Pd NPs가 7초 동안의 Pd 로딩 시간으로 ZnO NRs 표면 상에 분산되어 있다. 도 6(c) 및 도 6(d)의 입자 크기는 각각 15초 및 21초 동안의 스퍼터링 조건에서 약 8 nm 와 11 nm이다. ZnO NRs 표면 상의 Pd NPs의 두께는 Pd 로딩 시간이 증가함에 따라 증가된다. 7초의 적은 스퍼터링 조건에서는 유리된 Pd NPs가 관찰되었으나(도 6(b)), 스퍼터링 시간이 증가됨에 따라 레이어 바이 레이어(layer by layer) Pd NPs가 형성되었다(도 6(d)).

[0108] 도 7은 수소 센싱에 대한 Pd 촉매 크기의 영향을 나타낸다. 8 nm의 Pd(15초 증착)가 4 nm Pd(7초 증착) 및 11 nm(21초 증착)의 Pd에 비하여 가장 우수한 감도를 나타내었다. 이러한 결과는 순수 ZnO 표면과 촉매량 사이의 균형(trade-off)에 기인한다. 상기 순수 ZnO 표면은 산소 흡수(O_{ads}⁻)(식 (1))를 위한 공간과 H₂ 흡수(식 (2))를 위한 금속 촉매량을 제공한다. 이 둘 모두는 H₂ 센서의 최종 감도 값에 영향을 미친다(식 (3)). 수소 센서에 대한 촉매 및 촉매 크기의 영향이 표 2에 요약되어 있다.

표 2

[0109] 저항용 수소 센서에서의 금속 촉매 영향(실온 1000 H₂에서)

Factors (at RT)	ZnO NR, un-doped seed layer			
	Pt, 8 nm	Pd, 8 nm	Pd, 4 nm	Pd, 11 nm
	142 W, 11 sec	100 W, 15 sec	100 W, 7 sec	100 W, 21 sec
Response, S (%)	36	49	16	30
Response time (sec)	15	21	51	48
Recovery time (sec)	61	22	92	88
Repeatability	very good	very good	good	very good
Detectable range (ppm)	100 ~ 10,000	20 ~ 10,000	200 ~ 10,000	100 ~ 10,000

[0110] 3. ZnO 나노로드(NRs) 직경의 영향

[0111] 도 8(a) 내지 도 8(d)는 다양한 Ga-변경된 씨드 레이어 하에서 얻어진 Pd-로딩 ZnO NRs의 전형적인 SEM 이미지

를 나타낸다. AlN/Si 기판 상에 ZnO 씨드 레이어가 형성되면 ZnO NRs가 수직으로 잘 배열되는 식으로 성장한다. 상기 ZnO 씨드 레이어에 도펀트로서 Ga이 일정량 도핑되어 Ga-변경된 ZnO 씨드 레이어가 사용될 수 있다. 본 발명의 일실시예에 있어서, 변경되지 않은 씨드 레이어로부터 3% Ga-변경된 씨드 레이어(3% Ga-도핑 ZnO)까지의 Ga-도핑 씨드 레이어 조건의 ZnO NRs에 따라 ZnO:0 ~ ZnO:3로 나타내었다. 도핑되지 않은 씨드 레이어(0%)(ZnO:0)로부터 3% 씨드 레이어(ZnO:3)까지 NRs의 SEM 이미지로부터 100 ± 5 nm의 NRs 직경이 30 ± 2 nm로 약간 감소하는 것을 쉽게 관찰할 수 있다. 적절 열수 조건이 시작되면 도핑되지 않은 씨드 레이어와 Ga-변경된 씨드 레이어 상의 ZnO NRs의 성장 스테이지는 자가-조립 핵화 공정(self-assembly nucleation process)을 따르고 ZnO 핵의 형성은 씨드 레이어 상에서 개시된다[D. Polsongkram, P. Chamninok, S. Pukird, L. Chow, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, S. Park, A. Schulte, Physica B: Condensed Matter 403 (2008) 3713]. 졸겔법에 의해 제공된 자가-템플리트 씨드 레이어(self-template seed layer)는 ZnO 핵을 위하여 필수적인 역할을 하고 있다. ZnO가 정전기적 인력으로 인하여 양의 $Zn(Zn^{2+})$ 과 음의(O^{2-})의 연속적인 원자간 결합을 하는 극성 결정이라는 것은 잘 알려져 있다. Ga-변경된 씨드 레이어가 유도되면, Zn^{2+} 가 Ga^{3+} 로 치환되고 격자 왜곡 모델이 된다[J. Zhang, W. Que, Sol. Ener. Mat. and Solar Cells 94 (2010) 2181]. Ga의 공유결합 반경(1.26 Å)이 Zn의 공유결합 반경(1.34 Å) 보다 작으므로, Ga이 씨딩된 레이어에 유도되면, 쌍극자 결합은 약해지고 원자들 사이에 원자간 공간이 줄어들어 GZO 레이어에 더 작은 입자가 얻어진다. 도펀트 농도가 증가하면 졸겔 유도된(driven) Ga-도펀트 박막의 결정 크기가 감소하였다[H.-S. Hong, G.-S. Chung, Sens. Actuat. B 150 (2010) 681]. 따라서 Ga의 결합이 ZnO 석출을 지연시키고 Ga-변경된 씨드 레이어의 결정 입자 크기를 감소시킨다. 이로 인하여, 감소된 결정 크기는 ZnO NRs의 직경을 더 작게한다. 이는 Ga-변경된 씨드 레이어를 증가시킬 때 높은 종횡비(aspect ratio)로, ZnO 씨드 템플리트로부터 성장된다.

[0112] 도 9에 실온에서, 다양한 Ga-변경된 씨드 레이어 상에 ZnO NRs의 PL 스펙트럼이 도시되어 있다. 스펙트럼은 또한 좁은 자외선(UV) 방사 밴드(380 nm 부근), 573 nm에서의 넓은 가시광선 방사 밴드 및 758 nm에서의 근적외선(NIR) 방사 밴드의 3개의 피크로 이루어져 있다. 상기 PL 스펙트럼은 ZnO NRs 직경이 Ga-변경된 ZnO 씨드 레이어를 통하여 적은 왜곡으로 제어될 수 있고 ZnO NRs 내 결합을 야기시킬 수 있음을 확인한다. ZnO NRs의 광학 특성이 Ga-변경된 씨드 레이어에 의해 개선된다. Ga-변경된 다양한 경우들 ZnO:0(0%), ZnO:1(1%), ZnO:2(2%), 및 ZnO:3(3%) 각각에 대하여 PL 스펙트럼으로부터 계산된 I_{UV}/I_{UL} 은 1.12, 0.53, 0.49 및 0.31이다.

[0113] 도 10은 다양한 Ga-도핑된 씨드 레이어에서 Pd/ZnO NRs의 H_2 가스의 반응도를 나타낸다. 센서가 H_2 가스에 노출되면, 저항이 빨리 감소하고, 수소 가스 공급이 중단되고 공기가 유입되면 거의 이전 상태로 돌아간다. 모든 센서 반응은 안정성과 멀티-사이클 테스트 반복성을 나타낸다. ZnO:3 조건에서 더 높은 반응 인자(~72%)와 더 빠른 반응 시간(~18초)을 나타냄을 알 수 있었다. Pd NPs가 ZnO NRs 위에서 동일한 조건으로 스퍼터링되고(이 경우 15초) 모든 ZnO NRs가 AlN/Si 상 다양한 Ga-변경된 씨드 레이어 위에서 동일 조건하에서 합성된다 하더라도, 모든 샘플들은 유사한 표면 결합과 결정 배향을 갖는 Pd NPs(~ 8 nm)의 동일한 촉매 효과를 갖는다. 이들 보다, 샘플들은 센서 반응에 중대한 영향을 미칠 수 있는 NRs 크기를 갖는다. 따라서 센서 반응의 차이가 NRs 크기로 설명될 수 있다. ZnO:0 부터 ZnO:3 조건까지 종횡비(aspect ratio)가 더 높아짐을 SEM으로부터 명확히 알 수 있다. NRs 직경이 얇아질수록, 향상된 용적 대비 표면 비율이 도입되고, 이는 표면 원자 조직(coordination)을 불충분하게 하고 표면에너지지를 높게 한다. 상기 표면이 충분히 활성화되면, 더 많은 산소 흡착이 일어나 센서의 반응을 높인다. 도 10의 실시간 반응으로부터, 강화된 반응 인자가 더 큰 직경의 NRs로부터 더 작은 직경의 NRs 까지 적용되고 이러한 경향이 ZnO:0에서 ZnO:3로 이어짐이 명백하다. 도 10은 다양한 수소 농도에서 Ga-변경된 씨드 레이어를 갖는 센서의 반응도를 나타낸다. 센서는 낮은 수소 농도 범위(1 ~ 100 ppm) 및 더 높은 농도(100 ~ 1000 ppm) 포화상태에서 높은 감도를 나타낸다. 도 10(c)에 도시되어 있는 바와 같이, ZnO:3의 가장 높은 감도는 20 내지 100 ppm 수소와 명확하고 선형성(linearity) 반응도를 나타내었다. ZnO NRs 직경에 대한 Ga-변경된 씨드 레이어의 영향 및 그 센싱 특징을 표 3에 나타내었다.

표 3

[0114] 저항용 수소 센서에서의 ZnO NRs 직경 영향(실온 1000 H_2 에서)

Factors (at RT)	Pd 8 nm, 100 W, 15 seconds sputtering			
	Un-doped	Ga-doped 1%	Ga-doped 2%	Ga-doped 3%
	~ 100 nm	~ 60 nm	~ 45 nm	~ 30 nm
Response, S (%)	48	58	66	72
Response time (sec)	24	23	27	18

Recovery time (sec)	87	86	65	69
Repeatability	very good	very good	very good	very good
Detectable range (ppm)	20 ~ 10,000	5 ~ 10,000	5 ~ 10,000	5 ~ 10,000

[0115] 4. 전극 배열의 영향

[0116] 센서 특성에 대한 전극 배열 및 그 위치(position)의 영향을 연구하기 위하여 ZnO NRs 상에 테코레이팅된 최적 크기의 촉매(~8 nm, 15초 증착)가 Ga-도핑 ZnO 씨드 레이어 3% (ZnO:3) 상에 성장되었다. 도 11(a)에 다양한 디자인의 센서 계통도가 도시되어 있다. Pt가 고온에서 높은 안정성을 가지므로 전극 재료로 선택되었다. 디자인 1은 ZnO NRs 어레이 상부에 전형적인 두 개의 콘택트를 갖는 형태이다. 평거형 전극 IDEs는 ZnO NRs 어레이 아래(디자인 2) 또는 ZnO NRs 어레이 상부(디자인 3)에 50 쌍(10 um 너비 평거)을 가진 Pt 재료로 이루어진다.

[0117] 도 11(b)에 도시되어 있는 바와 같이, 각 센서의 TCR(temperature coefficient of resistance) 값이 25~200℃의 온도 범위에서 센서의 열안정성에 대하여 평가되었다. 디자인 1, 2 및 3 각각에 대하여 TCR 값은 -1786 ppm/K, 64 ppm/K 및 175 ppm/K였다. 디자인 1 샘플이 더 높은 총 센싱 구역과 더 많은 전도 통로로 인하여 가장 높은 TCR 값을 나타내었다. 디자인 2 및 3은 두 개의 전극 사이의 전류 통로(~ 10 um)가 짧으므로 더 낮은 TCR 값을 나타내었다. 이들 디자인의 TCR 값은 양(positive)의 값이고, 이는 전극 배열에 의해 야기되는 디자인 1과는 반대이다. 디자인 2는 전극 위치가 센싱 레이어(ZnO NRs) 아래에 있고 주위 온도에 영향을 받지 않으므로 가장 작은 TCR 값을 나타내었다.

[0118] 도 11(c)는 다양한 디자인의 센서들의 다양한 농도에서의 반응도를 나타낸다. 이러한 ZnO 물질 기반 수소 저항형 센서는 낮은 수소 농도(1~100 ppm)에서 선형성을 갖고 고농도에서 포화상태를 나타내었다. 디자인 1은 넓은 센싱 영역으로 인하여 가장 높은 감도를 나타낸다. 그러나, 디자인 1은 디자인 2와 3에 비하여 반응이 느리고 반복성이 없으며 TCR 값이 높다. 디자인 1의 높은 TCR 값은 환경과 센서의 낮은 안정성을 나타낸다. 전극 디자인과 관련되는 구체적인 센서 특징이 표 4에 나타나있다. 디자인 1이 가장 높은 감도를 나타내지만, 시그널 상의 “이동(drift)”과 완전히 회복되지 않는 것이 디자인 1의 단점이다. 전극이 마이크로-간격으로 패턴화되면, 전극은 전류 통로를 단축시키고 센싱 레이어 내 전하 이동 중 전자 손실을 방지하여 디자인 2 및 3에서와 같이 빠른 반응이 되도록 한다. 디자인 2와 비교하면, 센싱 레이어 상부에 평거형-IDEs를 갖는 디자인 3은 거의 대부분의 가스 분자가 ZnO 표면에 흡수되기 때문에 높은 감도와 빠른 반응을 나타낸다. 따라서, ZnO 표면 상에 위치됨으로써, 상기 전극은 발생 전자를 신속히 수집하여 디자인 3에서 높은 성능을 나타낸다.

표 4

[0119] 저항용 수소 센서에서의 전극 배열 영향(실온 1000 H₂에서)

Factors (at RT)	Design 1	Design 2	Design 3
	Two-point contact	Finger-IDEs under sensing layer	Finger-IDEs on sensing layer
Response, S (%)	92	72	79
Response time (sec)	160	18	21
Recovery time (sec)	N/A	69	56
Repeatability	poor	very good	very good
Detectable range (ppm)	0.2 ~ 10,000	5 ~ 10,000	5 ~ 10,000
TCR values	-1786 ppm/K	64 ppm/K	175 ppm/K
Reproducibility	very good	good	not good

[0120] 5. 작동 온도의 영향 및 히터 상 일체화된 센서

[0121] 상기에 언급된 바와 같이, 디자인 1은 높은 감도를 갖는 이점이 있다. 그러나 반응이 느리고 최초 몇 사이클로 완전히 회복되지 않는(시그널 기준선 이동) 단점이 남아있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 센서의 안정성과 반응 시간을 증진시키기 위하여 센서를 히터에 통합시켰다. 센싱 레이어로서 Pd/ZnO NRs가 세라믹 히터 상에 직접적으로 성장되고 Pt로 이루어지는 두 개의 콘택트가 스퍼터링법에 의하여 제조되었다. 도 12(a)의 삽도에 센서의 이미지가 도시되어 있다. 도 12(b)는 센서의 회복 상태에 대한 온도와 재현성에 대한 영향을 나타낸다. 일반적으로, 센서는 높은 온도(>100℃)에서 빨리 회복되고 시그널의 기준선에 이동이 없다. 상기 센서는 100℃에

서 완벽한 반복성을 나타낸다. 평균 반응값은 100℃까지 온도가 올라감으로써 약간 증가한다. 200℃에서, 센서의 반응도가 저하된다. 센서의 최고 작동 온도는 높은 반응값과 빠른 반응 및 완전한 회복을 나타내는 100℃이다. 표 5에 센서 성능에 대한 가열 영향이 요약되어 있다.

표 5

[0122] 저항용 수소 센서(디자인 1)에서의 온도 영향(실온 1000 H₂에서)

Factors	RT	50	100	150
Average Response, S (%)	58.8	71.4	76.7	66.6
Response time	~ 3 min	~ 1 min	~ 30 sec	~ 25 sec
Recovery time	~ 12 min	~ 6 min	~ 250 sec	~ 150 sec
Repeatability	No	OK	very good	poor
Drift	Yes	Little	No	Yes

[0123] 6. 본 발명의 수소 센서의 오일 중 수소 반응성 측정

[0124] 실시예에서 제조된 수소 센서(Pd(8 nm)/Ga-doped 3% ZnO NRs/AlN/Si)를 오일이 담긴 챔버 내에 장착시키고 상기 챔버 내로 수소를 투여하였다. 오일의 온도 및 수소의 농도에 따른 상기 수소 센서의 저항값을 측정하여 그 결과를 도 13에 도시하였다.

[0125] 도 13에 도시되어 있는 바와 같이, 오일의 온도가 20 내지 80℃일 때 5 내지 1000 ppm 수소를 감지함을 알 수 있었다. 특히 40 내지 80℃일 때 오일 내 수소의 용해성이 높아짐에 따라 20℃일 때 보다 수소와의 반응이 빠르게 일어남을 알 수 있었다.

[0126] 7. 본 발명의 수소 센서의 장기 안정성

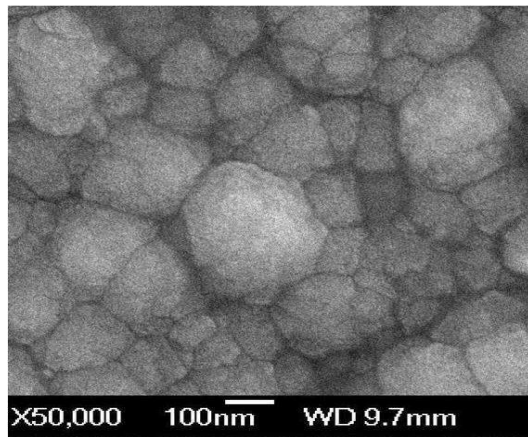
[0127] 실시예에서 제조된 수소 센서(Pd(8 nm)/Ga-doped 3% ZnO NRs/AlN/Si)를 변압기 절연유에 넣어 8주 동안 사용하고 2주 간격으로 수소 센서의 반응도를 측정하여 도 14에 도시하였다.

[0128] 도 14에 도시되어 있는 바와 같이, 반응도가 8주 동안 큰 차이가 없음을 확인할 수 있었다. 따라서 본 발명의 수소 센서는 적어도 8주 동안은 안정적으로 사용할 수 있다.

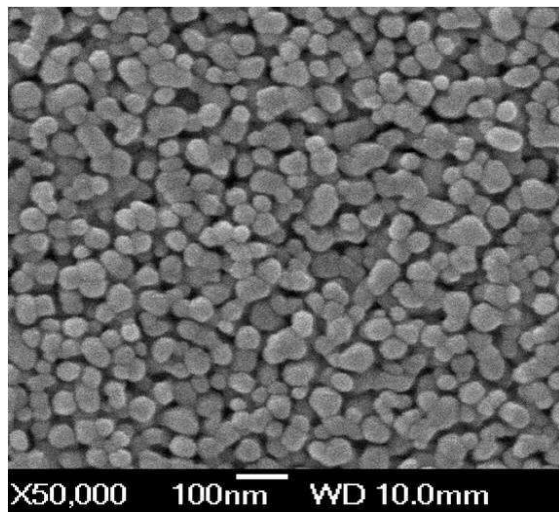
[0129] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

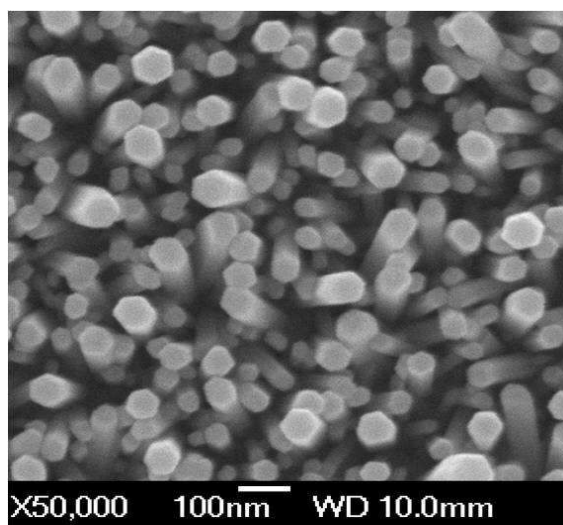
도면1a



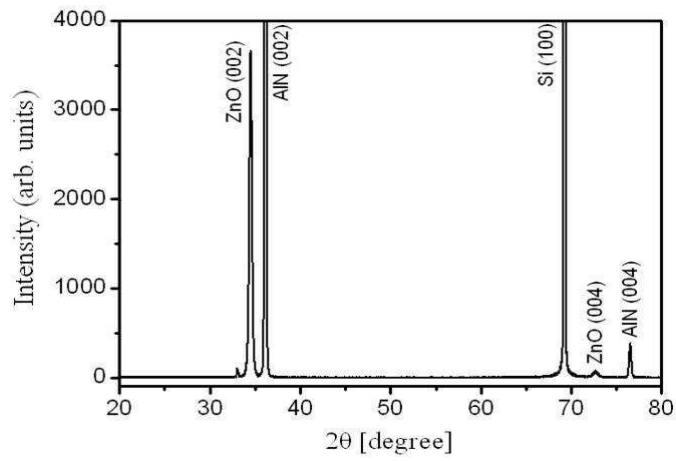
도면1b



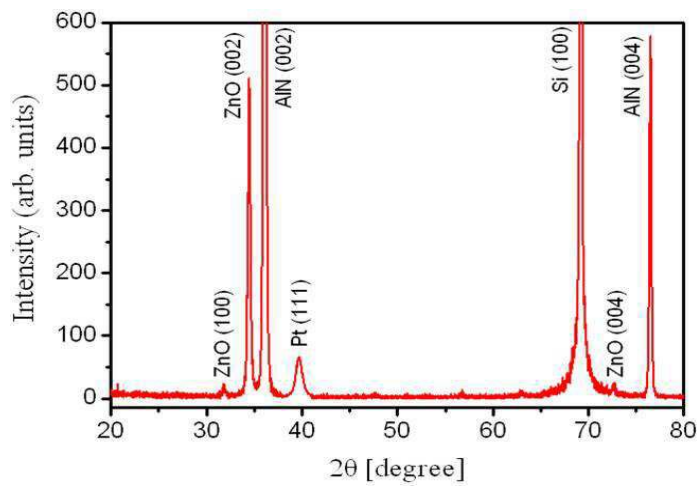
도면1c



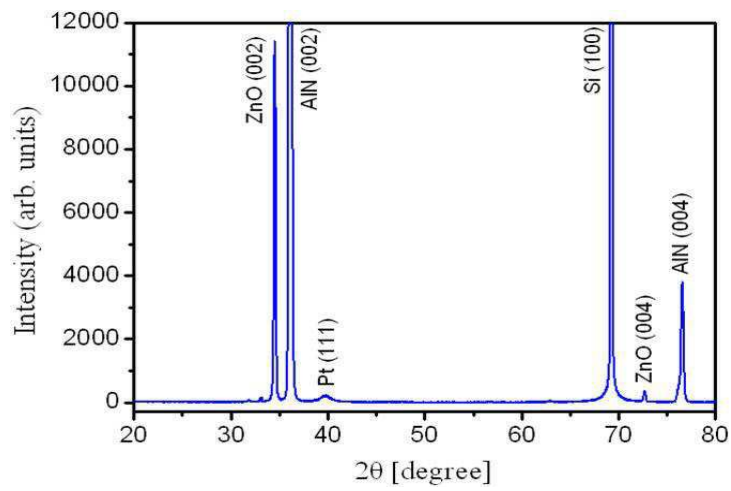
도면1d



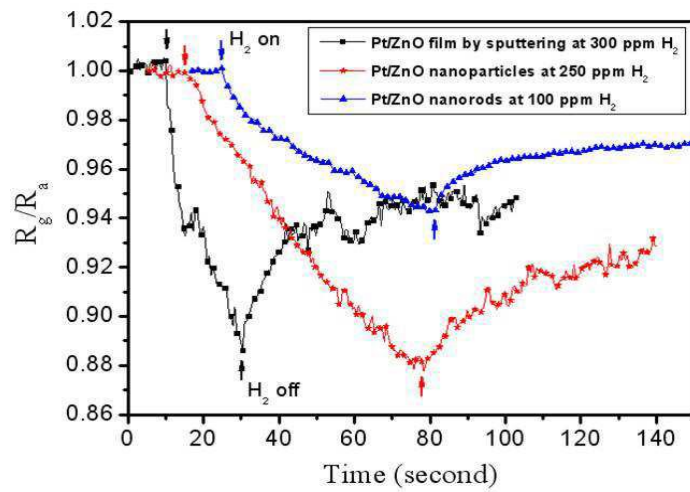
도면1e



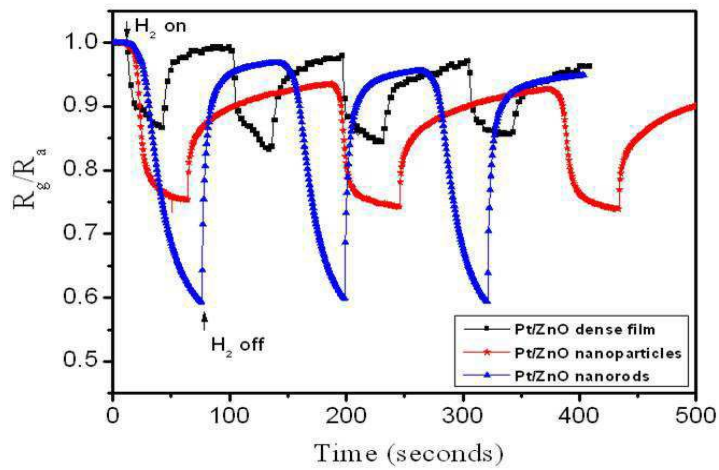
도면1f



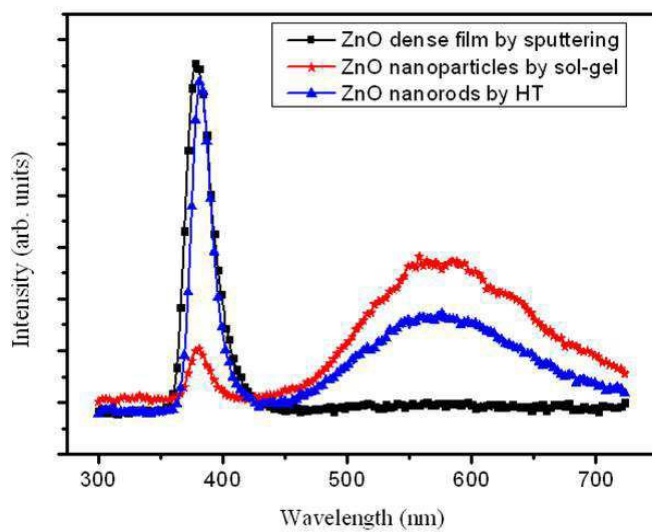
도면2a



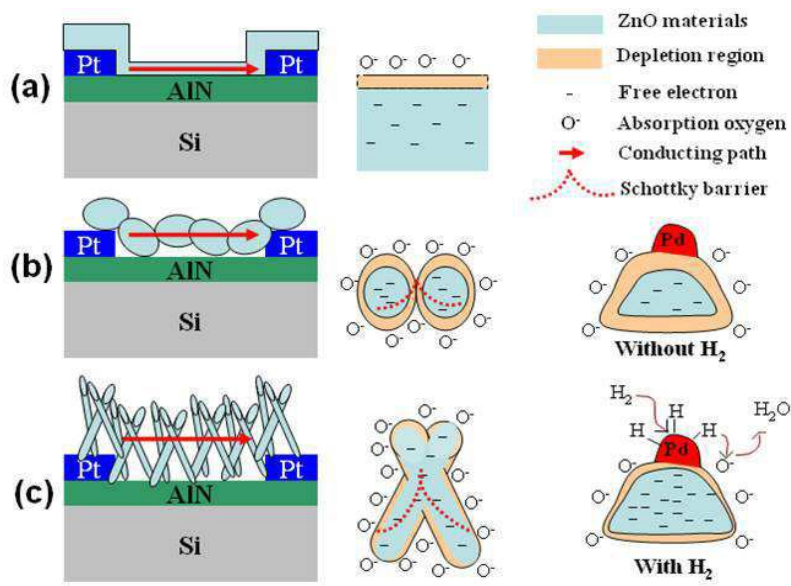
도면2b



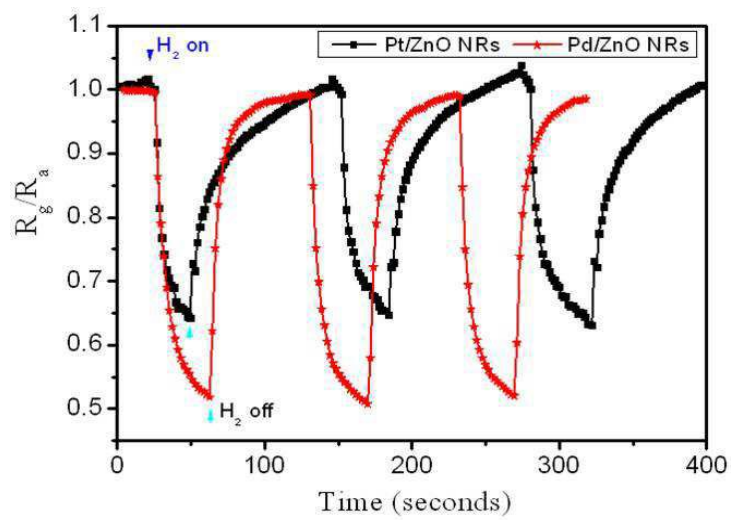
도면3



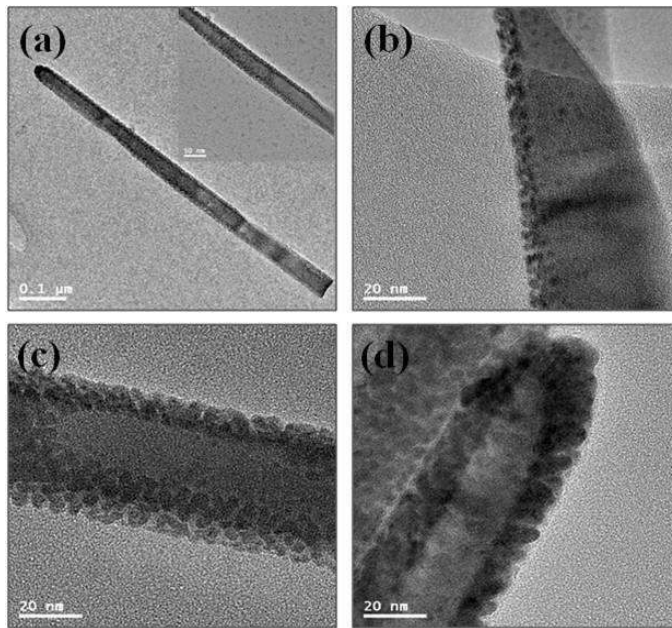
도면4



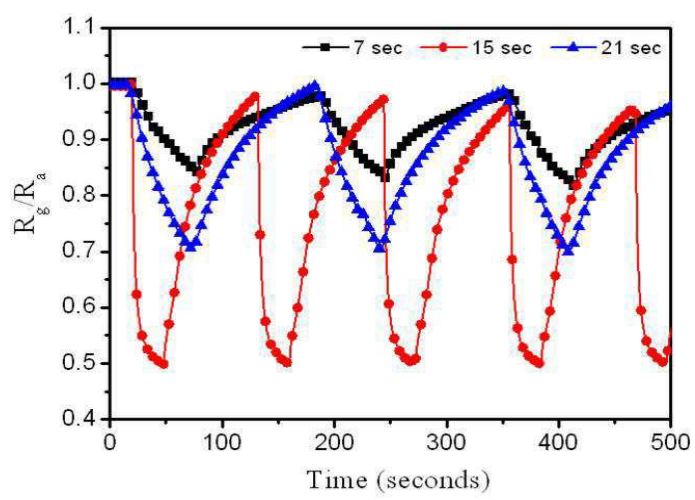
도면5



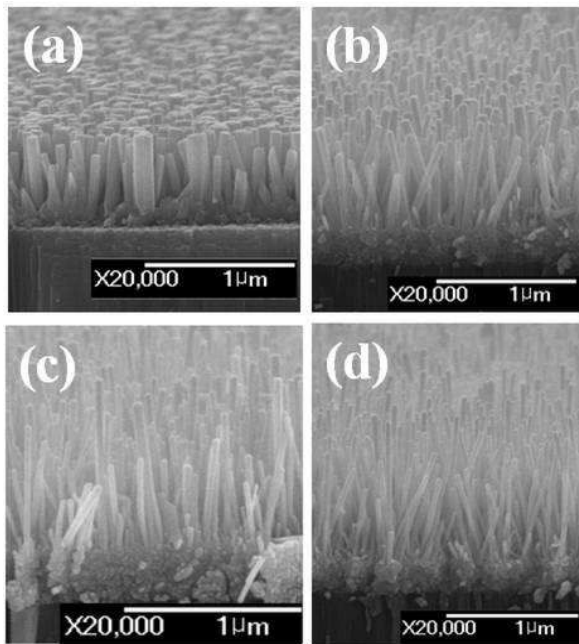
도면6



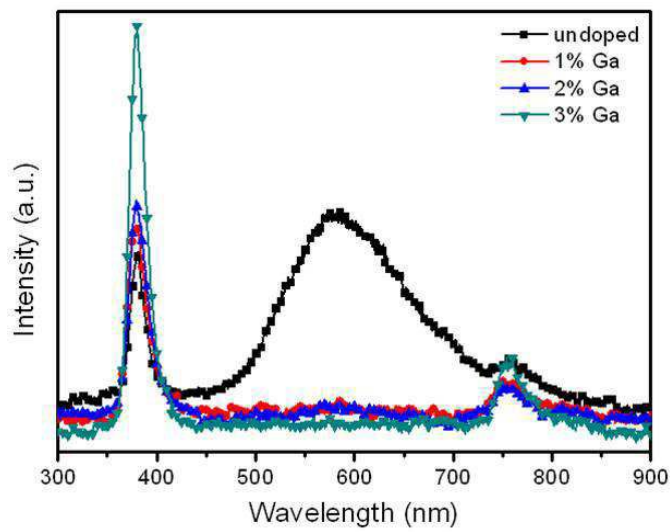
도면7



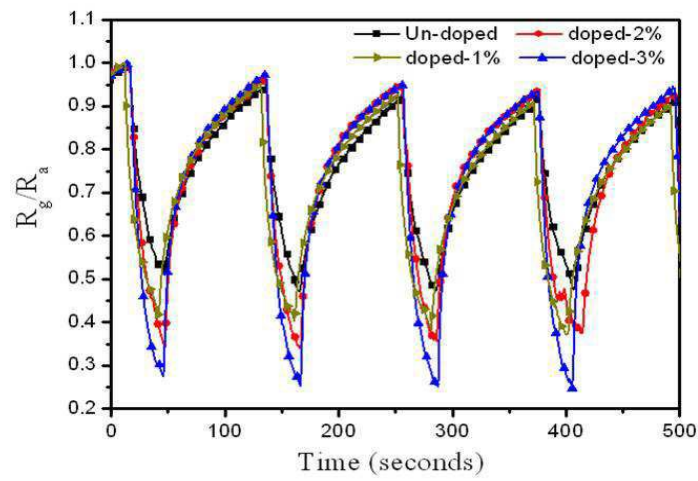
도면8



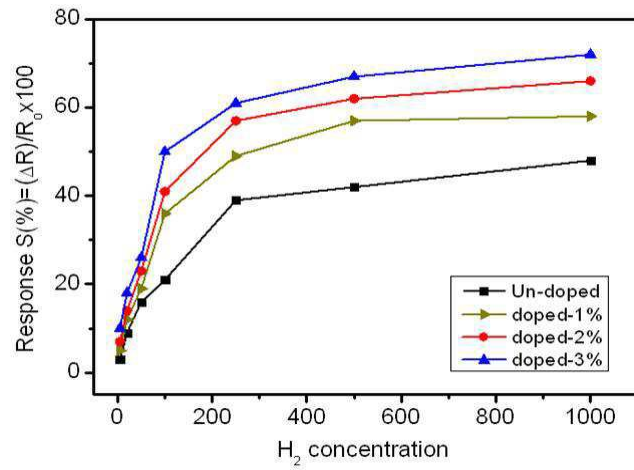
도면9



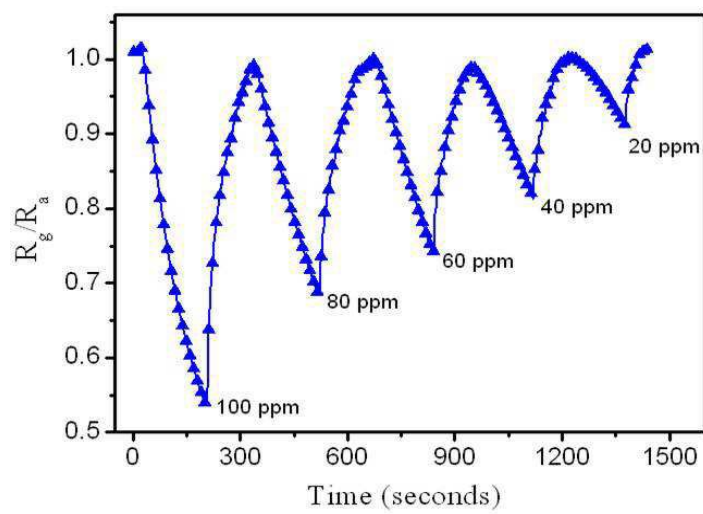
도면10a



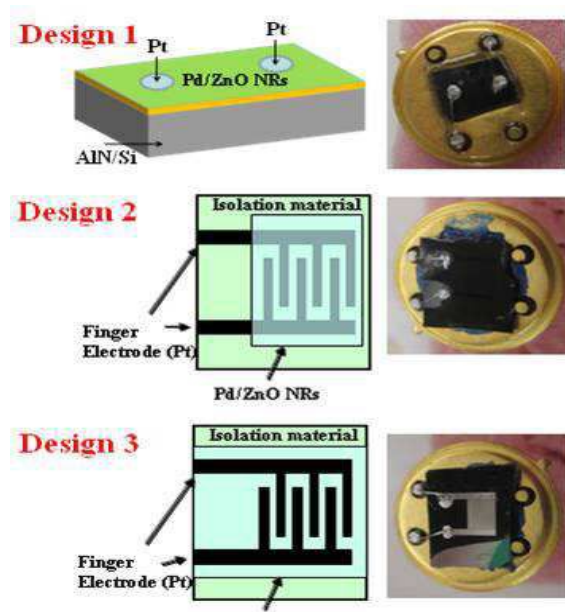
도면10b



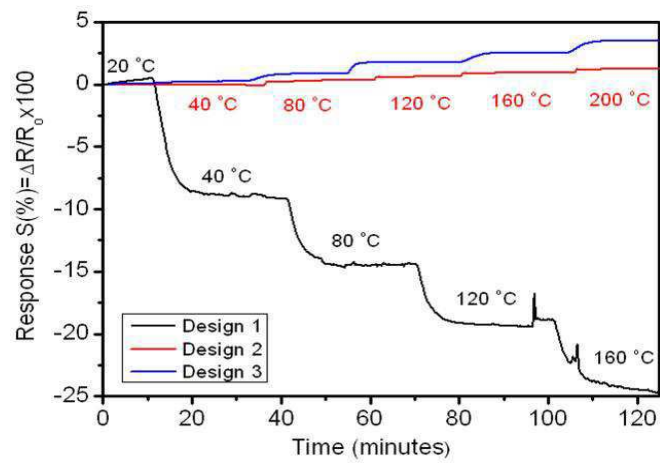
도면10c



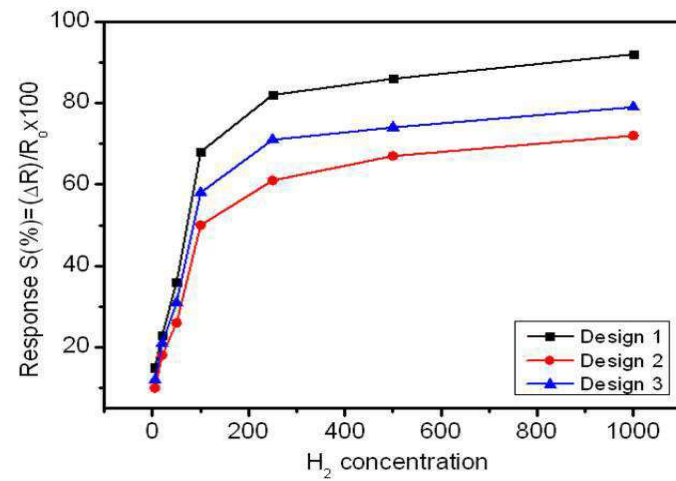
도면11a



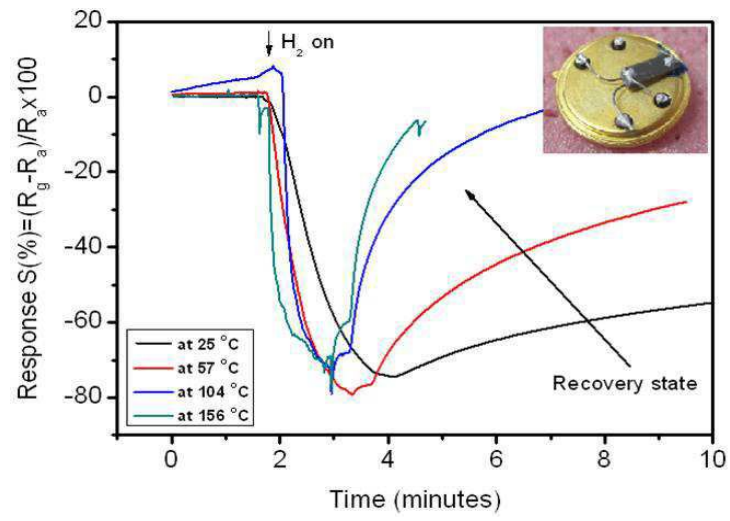
도면11b



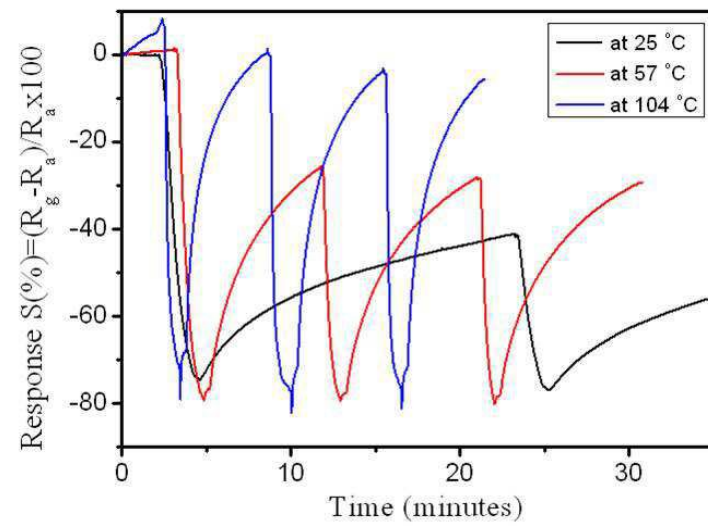
도면11c



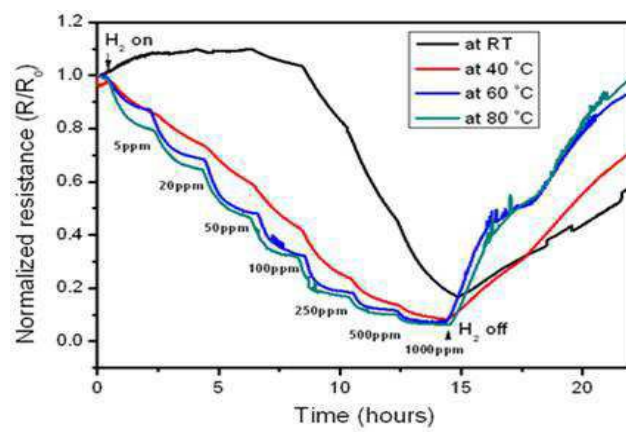
도면12a



도면12b



도면13



도면14

