



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월20일
 (11) 등록번호 10-1537945
 (24) 등록일자 2015년07월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/407 (2006.01) **G01N 27/30** (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0167010
 (22) 출원일자 2013년12월30일
 심사청구일자 2013년12월30일
 (65) 공개번호 10-2015-0077997
 (43) 공개일자 2015년07월08일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020110136114 A
 KR1020120121511 A
 JP63317753 A
 JP2005315874 A

(73) 특허권자
한국세라믹기술원
 경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물 세라믹소재종합지원센터)
 (72) 발명자
김창열
 경기 안양시 만안구 연현로79번길 56, 411동 102호 (석수동, 석수LG빌리지)
김홍진
 인천 서구 청마로 160, 402동 601호 (당하동, 당하1차풍림아이원아파트)
 (74) 대리인
고길수

전체 청구항 수 : 총 13 항

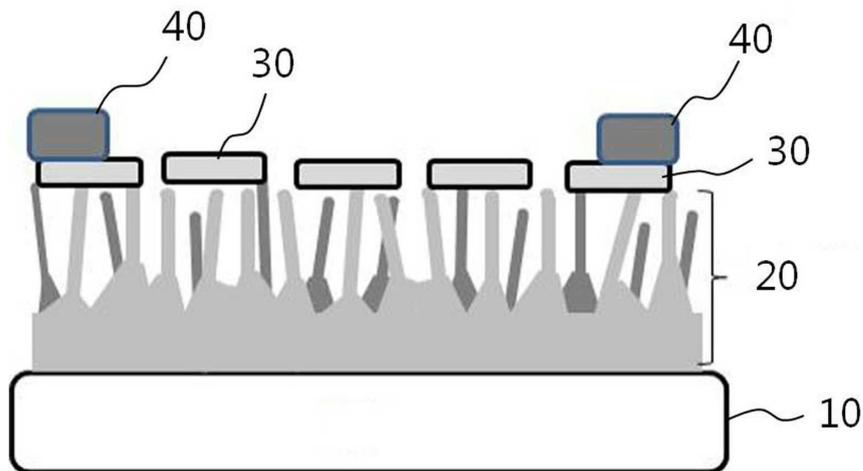
심사관 : 이경철

(54) 발명의 명칭 **복합 가스센싱 소자 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은, 기판과, 상기 기판 상부에 형성되고 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 나노로드로 이루어진 제1 가스 감지층과, 상기 제1 가스감지층 상부에 형성되고 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제2 가스감지층과, 상기 제2 가스감지층 상부에 형성되고 상기 제2 가스감지층과 전기적으로 연결된 전극을 포함하며, 상기 FTO 나노로드는 (110) 결정면이 우선 배향된 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 복합 가스센싱 소자 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 가스 선택성, 응답속도 및 회복속도가 우수한 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 나노로드를 포함하는 제1 가스감지층과 가스 선택성을 향상시킬 수 있는 플레이크 형태의 반도체 산화물을 포함하는 제2 가스감지층이 구비되어 인체에 유해한 독성가스와 같은 가스의 검출 성능이 우수하다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10041161

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 산업기술평가관리원

연구사업명 핵심소재원천기술개발사업

연구과제명 IT 윈도우 적용을 위한 200℃ 이하의 공정온도를 갖는 솔루션기반 투명 전도성 산화물 나
노용합소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국세라믹기술원

연구기간 2013.12.01 ~ 2014.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

기관;

상기 기관 상부에 형성되고 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 나노로드로 이루어진 제1 가스감지층;
상기 제1 가스감지층 상부에 형성되고 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제2 가스감지층; 및
상기 제2 가스감지층 상부에 형성되고 상기 제2 가스감지층과 전기적으로 연결된 전극을 포함하며,
상기 FTO 나노로드는 (110) 결정면이 우선 배향된 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 복합 가스센싱 소자.

청구항 2

기관;

상기 기관 상부에 형성된 전극;

상기 기관 상부에 형성되고 상기 전극과 전기적으로 연결되며 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 나노로드로 이루어진 제1 가스감지층; 및

상기 제1 가스감지층 상부에 형성되고 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제2 가스감지층을 포함하며,
상기 FTO 나노로드는 (110) 결정면이 우선 배향된 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 복합 가스센싱 소자.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 FTO 나노로드는 주석(Sn)과 불소(F)의 몰비가 1:0.01~2.0 범위를 이루고, 종횡비(aspect ratio)는 10~500 범위인 것을 특징으로 하는 복합 가스센싱 소자.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은 두께(Depth) 당 길이(Length)의 비율(L/D)이 1~50 범위이고,

상기 플레이크 형태의 반도체 산화물 사이에 간극이 존재하여 가스가 침투하는 공간을 제공하는 것을 특징으로 하는 복합 가스센싱 소자.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 가스감지층은 0.01~2 μ m 두께를 갖고,

상기 제2 가스감지층은 상기 제1 가스감지층의 두께 대비 0.01~1.0 범위를 이루는 것을 특징으로 하는 복합 가스센싱 소자.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은 CuO, Cu₂O, NiO, WO₃, Nb₂O₃ 및 TiO₂ 중에서

선택된 1종 이상의 물질로 이루어진 것을 특징으로 하는 복합 가스센싱 소자.

청구항 7

기판을 준비하는 단계;

상기 기판 상부에 (110) 결정면이 우선 배향된 구조의 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 나노로드로 이루어진 제 1 가스감지층을 형성하는 단계;

상기 제 1 가스감지층 상부에 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제 2 가스감지층을 형성하는 단계; 및

상기 제 2 가스감지층 상부에 상기 제 2 가스감지층과 전기적으로 연결되는 전극을 형성하는 단계를 포함하는 복합 가스센싱 소자의 제조방법.

청구항 8

기판을 준비하는 단계;

상기 기판 상부에 전극을 형성하는 단계;

상기 기판 상부에 (110) 결정면이 우선 배향된 구조의 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 나노로드로 이루어지고 상기 전극과 전기적으로 연결되는 제 1 가스감지층을 형성하는 단계; 및

상기 제 1 가스감지층 상부에 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제 2 가스감지층을 형성하는 단계를 포함하는 복합 가스센싱 소자의 제조방법.

청구항 9

제 7항 또는 제 8항에 있어서, 상기 FTO 나노로드는,

용매에 주석 전구체와 불소 전구체를 주석(Sn)과 불소(F)의 몰비가 1:0.01~2.0 범위를 이루도록 혼합하고, 혼합된 전구체 용액을 상기 기판 상부에 350~550℃의 온도에서 스프레이 코팅하여 형성하며,

상기 FTO 나노로드의 종횡비(aspect ratio)가 10~500 범위인 것을 특징으로 하는 복합 가스센싱 소자의 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 주석 전구체는 SnCl₄·5H₂O, SnCl₂ 및 SnCl₂·2H₂O 중에서 선택된 1종 이상의 물질이고, 상기 불소 전구체는 알킬기를 포함하지 않은 NH₄F, HF 및 아세틸 플루오라이드(acetyl fluoride) 중에서 선택된 1종 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 복합 가스센싱 소자의 제조방법.

청구항 11

제 7항 또는 제 8항에 있어서, 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은,

반도체 산화물의 전구체인 금속염화물, 금속황산염 또는 금속질산염을 용매에 용해하여 전구체 용액을 형성하고, 상기 전구체 용액을 상기 제 1 가스감지층 상부에 200~550℃의 온도에서 스프레이 코팅하여 형성하며,

상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은 두께(Depth) 당 길이(Length)의 비율(L/D)이 1~50 범위를 이루는 것을 특징으로 하는 복합 가스센싱 소자의 제조방법.

청구항 12

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 제1 가스감지층은 0.01~2 μ m 두께를 갖도록 형성하고, 상기 제2 가스감지층은 상기 제1 가스감지층의 두께 대비 0.01~1.0 범위를 이루게 형성하는 것을 특징으로 하는 복합 가스센싱 소자의 제조방법.

청구항 13

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은 CuO, Cu₂O, NiO, WO₃, Nb₂O₃ 및 TiO₂ 중에서 선택된 1종 이상의 물질로 형성하는 것을 특징으로 하는 복합 가스센싱 소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가스센싱 소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 나노로드를 포함하는 제1 가스감지층과 플레이크 형태의 반도체 산화물을 포함하는 제2 가스감지층이 구비된 복합 가스센싱 소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기존의 산화주석을 이용한 가스센서는 널리 상용되고 있으며, 산화주석 분말을 페이스트화하여 후막을 형성하거나 박막을 사용한 가스센서가 주로 이용되고 있다.

[0003] 최근에는 나노로드(nanorod)나 나노와이어(nanowire)를 가스센서로 사용하고자 하는 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 태양전지용 불소 함유 산화주석(fluorine-doped tin oxide; 이하 'FTO'라 함) 기판은 고투과율, 저저항, 고헤이즈(Haze) 특성이 요구되는데, 특히 입사된 태양빛을 p형 혹은 n형 박막에 오랫동안 머물게 하는 고헤이즈 물성은 태양전지 변환 효율에 크게 영향을 끼치기(약 2%) 때문에 나노 크기의 고헤이즈 물성 재료의 제조에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[0005] 지금까지 다양한 종류의 세라믹 나노선 즉, 나노로드, 나노와이어, 나노리본 제조법이 보고되고 있고, FTO 나노로드 형성에 대한 특허도 출원되어 있다(대한민국 특허등록 제10-1066016호).

[0006] 하지만, 가스센서로 응용하기 위해서는 보다 더 가스에 대한 선택성, 감도, 응답속도 및 회복속도 성능이 개선된 센서소재의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 특허등록 제10-1066016호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 가스 선택성, 응답속도 및 회복속도가 우수한 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 나노로드를 포함하는 제1 가스감지층과 가스 선택성을 향상시킬 수 있는 플레이크 형태의 반도체 산화물을 포함하는 제2 가스감지층이 구비되어 인체에 유해한 독성가스와 같은 가스의 검출 성능이 우수한 복합 가스센싱 소자 및 그 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은, 기판과, 상기 기판 상부에 형성되고 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 나노로드로 이루어진 제1 가스 감지층과, 상기 제1 가스감지층 상부에 형성되고 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제2 가스감지층과, 상기 제2 가스감지층 상부에 형성되고 상기 제2 가스감지층과 전기적으로 연결된 전극을 포함하며, 상기 FTO 나노로드는 (110) 결정면이 우선 배향된 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 복합 가스센싱 소자를 제공한다.
- [0010] 상기 FTO 나노로드는 주석(Sn)과 불소(F)의 몰비가 1:0.01~2.0 범위를 이루고, 종횡비(aspect ratio)는 10~500 범위인 것이 바람직하다.
- [0011] 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은 두께(Depth) 당 길이(Length)의 비율(L/D)이 1~50 범위인 것이 바람직하고, 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물 사이에 간극이 존재하여 가스가 침투하는 공간을 제공한다.
- [0012] 상기 제1 가스감지층은 0.01~2 μ m 두께를 갖고, 상기 제2 가스감지층은 상기 제1 가스감지층의 두께 대비 0.01~1.0 범위를 이루는 것이 바람직하다.
- [0013] 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은 CuO, Cu₂O, NiO, WO₃, Nb₂O₃ 및 TiO₂ 중에서 선택된 1종 이상의 물질로 이루어질 수 있다.
- [0014] 또한, 본 발명은, 기판과, 상기 기판 상부에 형성된 전극과, 상기 기판 상부에 형성되고 상기 전극과 전기적으로 연결되며 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 나노로드로 이루어진 제1 가스감지층과, 상기 제1 가스감지층 상부에 형성되고 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제2 가스감지층을 포함하며, 상기 FTO 나노로드는 (110) 결정면이 우선 배향된 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 복합 가스센싱 소자를 제공한다.
- [0015] 상기 FTO 나노로드는 주석(Sn)과 불소(F)의 몰비가 1:0.01~2.0 범위를 이루고, 종횡비(aspect ratio)는 10~500 범위인 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은 두께(Depth) 당 길이(Length)의 비율(L/D)이 1~50 범위인 것이 바람직하고, 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물 사이에 간극이 존재하여 가스가 침투하는 공간을 제공한다.
- [0017] 상기 제1 가스감지층은 0.01~2 μ m 두께를 갖고, 상기 제2 가스감지층은 상기 제1 가스감지층의 두께 대비 0.01~1.0 범위를 이루는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은 CuO, Cu₂O, NiO, WO₃, Nb₂O₃ 및 TiO₂ 중에서 선택된 1종 이상의 물질로 이루어질 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명은, 기판을 준비하는 단계와, 상기 기판 상부에 (110) 결정면이 우선 배향된 구조의 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 나노로드로 이루어진 제1 가스감지층을 형성하는 단계와, 상기 제1 가스감지층 상부에 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제2 가스감지층을 형성하는 단계 및 상기 제2 가스감지층 상부에 상기 제2 가스감지층과 전기적으로 연결되는 전극을 형성하는 단계를 포함하는 복합 가스센싱 소자의 제조 방법을 제공한다.
- [0020] 상기 FTO 나노로드는, 용매에 주석 전구체와 불소 전구체를 주석(Sn)과 불소(F)의 몰비가 1:0.01~2.0 범위를 이루도록 혼합하고, 혼합된 전구체 용액을 상기 기판 상부에 350~550 $^{\circ}$ C의 온도에서 스프레이 코팅하여 형성할 수 있으며, 상기 FTO 나노로드의 종횡비(aspect ratio)가 10~500 범위인 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 주석 전구체는 SnCl₄·5H₂O, SnCl₂ 및 SnCl₂·2H₂O 중에서 선택된 1종 이상의 물질이고, 상기 불소 전구체는 알킬기를 포함하지 않은 NH₄F, HF 및 아세틸 플루오라이드(acetyl fluoride) 중에서 선택된 1종 이상의 물질일 수 있다.
- [0022] 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은, 반도체 산화물의 전구체인 금속염화물, 금속황산염 또는 금속질산염을 용매에 용해하여 전구체 용액을 형성하고, 상기 전구체 용액을 상기 제1 가스감지층 상부에 200~550 $^{\circ}$ C의 온도에서 스프레이 코팅하여 형성할 수 있으며, 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은 두께(Depth) 당 길이(Length)의 비율(L/D)이 1~50 범위를 이루는 것이 바람직하다.
- [0023] 상기 제1 가스감지층은 0.01~2 μ m 두께를 갖도록 형성하는 것이 바람직하고, 상기 제2 가스감지층은 상기 제1

가스감지층의 두께 대비 0.01~1.0 범위를 이루게 형성하는 것이 바람직하다.

- [0024] 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은 CuO, Cu₂O, NiO, WO₃, Nb₂O₃ 및 TiO₂ 중에서 선택된 1종 이상의 물질로 형성할 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명은, 기판을 준비하는 단계와, 상기 기판 상부에 전극을 형성하는 단계와, 상기 기판 상부에 (110) 결정면이 우선 배향된 구조의 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 나노로드를 이루어지고 상기 전극과 전기적으로 연결되는 제1 가스감지층을 형성하는 단계와, 상기 제1 가스감지층 상부에 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제2 가스감지층을 형성하는 단계를 포함하는 복합 가스센싱 소자의 제조방법을 제공한다.
- [0026] 상기 FTO 나노로드는, 용매에 주석 전구체와 불소 전구체를 주석(Sn)과 불소(F)의 몰비가 1:0.01~2.0 범위를 이루도록 혼합하고, 혼합된 전구체 용액을 상기 기판 상부에 350~550℃의 온도에서 스프레이 코팅하여 형성할 수 있으며, 상기 FTO 나노로드의 종횡비(aspect ratio)가 10~500 범위인 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 주석 전구체는 SnCl₄·5H₂O, SnCl₂ 및 SnCl₂·2H₂O 중에서 선택된 1종 이상의 물질이고, 상기 불소 전구체는 알킬기를 포함하지 않은 NH₄F, HF 및 아세틸 플루오라이드(acetyl fluoride) 중에서 선택된 1종 이상의 물질일 수 있다.
- [0028] 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은, 반도체 산화물의 전구체인 금속염화물, 금속황산염 또는 금속질산염을 용매에 용해하여 전구체 용액을 형성하고, 상기 전구체 용액을 상기 제1 가스감지층 상부에 200~550℃의 온도에서 스프레이 코팅하여 형성할 수 있으며, 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은 두께(Depth) 당 길이(Length)의 비율(L/D)이 1~50 범위를 이루는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 제1 가스감지층은 0.01~2μm 두께를 갖도록 형성하는 것이 바람직하고, 상기 제2 가스감지층은 상기 제1 가스감지층의 두께 대비 0.01~1.0 범위를 이루게 형성하는 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은 CuO, Cu₂O, NiO, WO₃, Nb₂O₃ 및 TiO₂ 중에서 선택된 1종 이상의 물질로 형성할 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명의 복합 가스센싱 소자에 의하면, 가스 선택성, 응답속도 및 회복속도가 우수한 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 나노로드를 포함하는 제1 가스감지층과 가스 선택성을 향상시킬 수 있는 플레이크 형태의 반도체 산화물을 포함하는 제2 가스감지층이 구비되어 인체에 유해한 독성가스와 같은 가스의 검출 성능이 우수하다.
- [0032] 제1 가스감지층을 구성하는 FTO 나노로드를 이용하여 가스의 접촉면적을 늘리고, 이에 의해 가스의 감도를 향상시키는 효과를 가질 수 있으며, FTO 나노로드의 길이를 제어함으로써 감지 가스에 대한 응답속도 및 회복속도를 빠르게 하는 효과를 가진다. 또한, 제1 가스감지층 위에 플레이크 형태의 반도체 산화물을 포함하는 제2 가스감지층을 형성하는 것에 의하여 가스의 선택성을 갖는 효과가 있다.
- [0033] 본 발명의 복합 가스센싱 소자는 가연성 가스, H₂S와 같은 유독성 가스 등을 선택성 있게 검출하는 가스경보기 등에 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 복합 가스센싱 소자를 개략적으로 도시한 도면이다.
- 도 2는 실험예 1에 따라 형성된 FTO 나노로드를 이루어진 400nm 두께의 제1 가스감지층 표면을 관찰한 전계방출 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope; FE-SEM) 사진이다.
- 도 3은 실험예 1에 따라 형성된 FTO 나노로드를 이루어진 400nm 두께의 제1 가스감지층 단면을 관찰한 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.
- 도 4는 실험예 1에 따라 형성된 FTO 나노로드를 이루어진 800nm 두께의 제1 가스감지층 표면을 관찰한 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

도 5는 실험예 1에 따라 형성된 FTO 나노로드를 이루어진 800nm 두께의 제1 가스감지층 단면을 관찰한 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

도 6은 FTO 박막(350, 400, 450℃)과 실험예 1에 따라 형성된 FTO 나노로드(500℃)의 X-선 회절 패턴이다.

도 7은 실험예 2에 따라 형성된 플레이크 형태의 CuO 표면을 관찰한 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

도 8은 실험예 3에 따라 FTO 박막 위에 형성된 플레이크 형태의 CuO 표면을 관찰한 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

도 9는 실험예 3에 따라 FTO 박막 위에 형성된 플레이크 형태의 CuO 단면을 관찰한 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

도 10은 실험예 4에 따라 FTO 나노로드를 이루어진 400nm 두께의 제1 가스감지층 위에 형성된 플레이크 형태의 CuO 표면을 관찰한 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

도 11은 실험예 4에 따라 FTO 나노로드를 이루어진 400nm 두께의 제1 가스감지층 위에 형성된 플레이크 형태의 CuO 단면을 관찰한 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

도 12는 실험예 4에 따라 형성된 플레이크 형태의 CuO에 대한 X-선 회절 패턴이다.

도 13은 실험예 1에 따라 형성된 FTO 나노로드를 이루어진 400nm 두께의 제1 가스감지층을 이용하여 측정된 H₂S에 대한 가스센서 특성평가 그래프이다.

도 14는 FTO 나노로드를 이루어진 400nm 두께의 제1 가스감지층과 플레이크 형태의 제2 가스감지층의 복합층에 의한 H₂S에 대한 가스센서 특성평가 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 이 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자에게 본 발명이 충분히 이해되도록 제공되는 것으로서 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 기술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다. 도면상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다.

[0036] 도 1은 본 발명의 바람직한 제1 실시예에 따른 복합 가스센싱 소자를 개략적으로 도시한 도면이다.

[0037] 도 1을 참조하면, 본 발명의 바람직한 제1 실시예에 따른 복합 가스센싱 소자는, 기판(10)과, 기판(10) 상부에 형성되고 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 나노로드를 이루어진 제1 가스감지층(20)과, 제1 가스감지층(20) 상부에 형성되고 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제2 가스감지층(30)과, 제2 가스감지층(30) 상부에 형성되고 제2 가스감지층(30)과 전기적으로 연결된 전극(40)을 포함하며, 상기 FTO 나노로드는 (110) 결정면이 우선 배향된 구조로 이루어진다.

[0038] 도시되지는 않았지만, 본 발명의 바람직한 제2 실시예에 따른 복합 가스센싱 소자는, 기판과, 상기 기판 상부에 형성된 전극과, 상기 기판 상부에 형성되고 상기 전극과 전기적으로 연결되며 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 나노로드를 이루어진 제1 가스감지층과, 상기 제1 가스감지층 상부에 형성되고 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제2 가스감지층을 포함하며, 상기 FTO 나노로드는 (110) 결정면이 우선 배향된 구조로 이루어진다.

[0039] 기판(10)은 복합 가스센싱 소자가 고온에서 작동하여도 열충격에 의해서 깨지는 것을 방지할 수 있는 기판을 사용한다. 기판(10)은 유리 기판, 알루미늄(Al₂O₃) 기판, 실리콘 기판 등일 수 있다. 상기 유리 기판은 보로실리케이트계 유리, LAS(lithium aluminum silicate)계 내열유리 등을 사용할 수 있다.

[0040] 제1 가스감지층(20)은 기판(10) 상부에 형성되고 복수의 FTO 나노로드를 포함한다. 제1 가스감지층(20)은 n형 반도체 소재인 복수의 FTO 나노로드가 모여 층을 이루는 가스센서부이다. 상기 FTO 나노로드는 주석(Sn)과 불소(F)의 몰비가 1:0.01~2.0 범위이고, (110) 결정면이 우선 배향된 결정 구조로 이루어진다. 상기 FTO 나노로드의 종횡비(aspect ratio)는 10~500 범위인 것이 바람직하다. FTO 나노로드의 길이는 500nm 이하, 예컨대 50~500nm 정도인 것이 바람직하다. FTO 나노로드의 길이를 제어하는 것이 가스 감지의 감도, 응답속도 및 회복속도에 많은 영향을 끼친다. FTO 나노로드의 길이가 길면 가스를 감지할 수 있는 면적이 넓어지는 효과에 의하여 가스 감지의 감도는 증가하지만, 응답속도 및 회복속도에서는 오히려 시간이 증가하여 좋지 않은 효과를

나타낸다. 따라서, FTO 나노로드의 길이를 제어하여 감도, 응답속도 및 회복속도를 최적화하는 것이 중요하다.

[0041] FTO 나노로드에 함유되는 불소의 도핑양은 산화주석 대비 몰수의 비가 0.01~2M 농도로 제어함으로써 원하는 전기적 물성이나 광학적 물성이 개선될 수 있다. FTO 나노로드에 함유되는 불소 도핑양의 경우에, 산화주석에 불소를 첨가하지 않거나 불소를 첨가하더라도 2M 이상의 몰비로 첨가함으로써 도핑되는 양이 너무 많은 경우에는 투명하지 않고 전기저항이 커질 수 있으며 이에 따른 물성이 저하되는 경향이 있다. 따라서 가스를 감지할 수 있는 적절한 저항을 유지할 수 있는 범위에서 불소의 도핑양을 조절해야 한다. 불소의 도핑양을 조절하는 것에 의하여 FTO 나노로드로 이루어진 제1 가스감지층(10)의 전기적인 물성을 제어하는 것이 가능하다. 도핑된 불소는 산소의 자리를 치환하는 것에 의하여 결합에 의하여 FTO 나노로드로 이루어진 제1 가스감지층(20)의 캐리어 전자의 농도를 조절하는 것에 의하여 저항값을 변화시키는 것이 가능하다.

[0042] FTO 투명도전막은 투명전극으로 사용되는데, 투명전극으로 활용하기 위해서는 투명도는 높으면서 전기저항은 낮은 것이 바람직하며, 예를 들면, 가시광선 투과율은 90%이고 전기저항은 200hm/sq인 제품이 사용된다. 그러나, 가스감지 소재로 사용되기 위해서는 낮은 저항보다는 가스 감지 전 후의 저항변화가 큰 것, 즉 감도가 큰 것이 바람직하기 때문에 투명전극과 달리 반드시 낮은 저항이 유리한 것이 아니다. 따라서, 이러한 특성을 고려하여 FTO 나노로드가 이루는 제1 가스감지층(20)은 전기저항 및 광학적인 투명성을 고려하는 것이 필요하다. FTO 나노로드는 Sn 대비 F의 몰비를 조절하는데, 보통은 F가 도핑양이 증가하면 저항이 낮아지다가 다시 증가하는 경향을 보이며, 가스감지의 경우 반드시 저항이 낮은 것을 요구하지 않기 때문에 이를 고려하여 불소의 도핑양을 결정한다.

[0043] 제1 가스감지층(20)의 두께는 0.01~2 μ m의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 제1 가스감지층(20)의 두께가 0.01 μ m 미만일 경우 막이 형성되지 않을 수 있고 또한 나노로드가 형성되지 않기 때문에 전기를 통하지 않는 문제가 발생할 수 있다. 제1 가스감지층(20)의 두께가 2 μ m를 초과하는 경우에도 가스감지 기능을 할 수 있지만, 제1 가스감지층(20)의 두께가 두꺼울수록 감지하는 응답속도 및 회복속도는 더욱 느려지는 문제점이 있다. 따라서, 전기저항, 투명성, 가스감지 감도, 응답속도 및 회복속도를 고려하여 제1 가스감지층(20)의 두께 및 FTO 나노로드의 길이를 조절한다.

[0044] 제2 가스감지층(30)은 제1 가스감지층(20) 상부에 형성되고 플레이크 형태의 반도체 산화물을 포함한다. 제2 가스감지층(30)은 플레이크 형태의 반도체 산화물이 모여 층을 이루는 가스센서부이다. 제2 가스감지층(30)은 복수의 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물이 모여 층을 이루며, 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물 사이에 간극이 존재하여 가스가 침투하는 공간을 제공한다. 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은 두께(Depth)당 길이(Length)의 비율(L/D)이 1~50 범위인 것이 바람직하다.

[0045] 제2 가스감지층(30)은 제1 가스감지층(20) 위에 형성하는데, 제1 가스감지층(20)의 두께를 고려하여 제1 가스감지층(20)의 두께 대비 1 이하, 예컨대 0.01~1.0 범위가 되도록 하는 것이 바람직하다. 제2 가스감지층(20)의 두께가 너무 두꺼우면 감지하고자 하는 가스가 침투하기 어려울 수 있다. 제2 가스감지층(30)의 두께 조절은 반도체 산화물의 전구체(예컨대, 금속염화물, 금속황산염 또는 금속질산염)를 스프레이 코팅하는 온도 내지 증착 시간을 조절하여 제어하는 것이 가능하다.

[0046] 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은 CuO, Cu₂O, NiO, WO₃, Nb₂O₃ 및 TiO₂ 중에서 선택된 1종 이상의 물질로 이루어질 수 있다. FTO 나노로드로 이루어진 제1 가스감지층(20) 위에 형성하는 제2 가스감지층(30)의 결정은 감지하고자 하는 가스의 종류, 제1 가스감지층(20)과의 계면 특성, n형 또는 p형의 계면특성을 이용한 가스감지의 선택성, 응답속도, 회복속도, 감도 등을 고려하여 선정한다.

[0047] 기판(10) 위에 형성한 제1 가스감지층(20)과 제2 가스감지층(30)을 가스센서부(가스감지부)로 사용하기 위해서는 전극을 형성해야 한다. 전극(40)은 Ag, Au, Pt, Ni, Cu와 같은 금속전극으로 이루어질 수 있다. 전극(40)은 도 1에 도시된 바와 같이 제2 가스감지층(30) 상부에 형성할 수도 있으며, 도시하지는 않았지만 제2 실시예에 따른 복합 가스센싱 소자에서와 같이 제1 가스감지층과 전기적으로 연결되게 기판(10) 상부에 형성할 수도 있다. 제1 실시예에 따른 복합 가스센싱 소자의 경우는 제1 가스감지층(20)과 제2 가스감지층(30)을 먼저 형성한 후 그 위에 전극을 형성하는 경우라면, 제2 실시예에 따른 복합 가스센싱 소자의 경우는 먼저 전극을 형성한 후 그 위에 제1 가스감지층(20)과 제2 가스감지층(30)을 형성하는 경우이다. 전극은 제1 실시예에 따른 복합 가스센싱 소자나 제2 실시예에 따른 복합 가스센싱 소자에서와 같은 2가지 방법 중에서 어느 하나의 방법으로 형성할 수 있는데, 전극이 두 가지 중 어떠한 위치에 있더라도 가스감지 성능을 구현할 수 있다.

[0048] 한편, 상술한 제1 실시예에서는 기판(10) 상부에 FTO 나노로드로 이루어진 제1 가스감지층(20)이 구비되고 제1

가스감지층(20) 상부에 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제2 가스감지층(30)이 구비되는 경우를 예로 들었으나, 기판 상부에 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제2 가스감지층이 구비되고 제2 가스감지층 상부에 FTO 나노로드로 이루어진 제1 가스감지층이 구비될 수도 있으며 이와 같은 구조로 이루어져도 가스 감지 기능을 수행할 수 있다.

- [0049] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 복합 가스센싱 소자의 제조방법을 설명한다.
- [0050] 본 발명의 바람직한 제1 실시예에 따른 복합 가스센싱 소자의 제조방법은 기판을 준비하는 단계와, 상기 기판 상부에 (110) 결정면이 우선 배향된 구조의 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 나노로드로 이루어진 제1 가스감지층을 형성하는 단계와, 상기 제1 가스감지층 상부에 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제2 가스감지층을 형성하는 단계 및 상기 제2 가스감지층 상부에 상기 제2 가스감지층과 전기적으로 연결되는 전극을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0051] 본 발명의 바람직한 제2 실시예에 따른 복합 가스센싱 소자의 제조방법은, 기판을 준비하는 단계와, 상기 기판 상부에 전극을 형성하는 단계와, 상기 기판 상부에 (110) 결정면이 우선 배향된 구조의 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 나노로드로 이루어지고 상기 전극과 전기적으로 연결되는 제1 가스감지층을 형성하는 단계와, 상기 제1 가스감지층 상부에 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제2 가스감지층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0052] 이하에서, 본 발명의 바람직한 제1 실시예에 따른 복합 가스센싱 소자의 제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0053] 기판(10)을 준비한다. 기판(10)은 복합 가스센싱 소자가 고온에서 작동하여도 열충격에 의해서 깨지는 것을 방지할 수 있는 기판을 사용한다. 기판(10)은 유리 기판, 알루미늄나(Al₂O₃) 기판, 실리콘 기판 동일 수 있다. 상기 유리 기판은 보로실리케이트계 유리, LAS(lithium aluminum silicate)계 내열유리 등을 사용할 수 있다.
- [0054] 기판(10) 상부에 (110) 결정면이 우선 배향된 구조의 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 나노로드로 이루어진 제1 가스감지층(20)을 형성한다.
- [0055] 상기 FTO 나노로드는, 용매에 주석 전구체와 불소 전구체를 주석(Sn)과 불소(F)의 몰비가 1:0.01~2.0 범위를 이루도록 혼합하고, 혼합된 전구체 용액을 상기 기판 상부에 350~550℃의 온도에서 스프레이 코팅하여 형성할 수 있으며, 상기 FTO 나노로드의 중형비(aspect ratio)가 10~500 범위인 것이 바람직하다. 상기 주석 전구체는 SnCl₄·5H₂O, SnCl₂ 및 SnCl₂·2H₂O 중에서 선택된 1종 이상의 물질이고, 상기 불소 전구체는 알킬기를 포함하지 않은 NH₄F, HF 및 아세틸 플루오라이드(acetyl fluoride) 중에서 선택된 1종 이상의 물질일 수 있다. 상기 용매는 탈이온수 동일 수 있다.
- [0056] FTO 나노로드에 함유되는 불소의 도핑양은 산화주석 대비 몰수의 비가 0.01~2M 농도로 제어함으로써 원하는 전기적 물성이나 광학적 물성이 개선될 수 있다. FTO 나노로드에 함유되는 불소 도핑양의 경우에, 산화주석에 불소를 첨가하지 않거나 불소를 첨가하더라도 2M 이상의 몰비로 첨가함으로써 도핑되는 양이 너무 많은 경우에는 투명하지 않고 전기저항이 커질 수 있으며 이에 따른 물성이 저하되는 경향이 있다. 따라서 가스를 감지할 수 있는 적절한 저항을 유지할 수 있는 범위에서 불소의 도핑양을 조절해야 한다.
- [0057] FTO 투명도전막은 투명전극으로 사용되는데, 투명전극으로 활용하기 위해서는 투명도는 높으면서 전기저항은 낮은 것이 바람직하며, 예를 들면, 가시광선 투과율은 90%이고 전기저항은 200hm/sq인 제품이 사용된다. 그러나, 가스감지 소재로 사용되기 위해서는 낮은 저항보다는 가스 감지 전 후의 저항변화가 큰 것, 즉 감도가 큰 것이 바람직하기 때문에 투명전극과 달리 반드시 낮은 저항이 유리한 것이 아니다. 따라서, 이러한 특성을 고려하여 n형 반도체 소재인 FTO 나노로드가 이루는 제1 가스감지층(20)은 전기저항 및 광학적인 투명성을 고려하는 것이 필요하다. FTO 나노로드는 Sn 대비 F의 몰비를 조절하는데, 보통은 F가 도핑양이 증가하면 저항이 낮아지다가 다시 증가하는 경향을 보이며, 가스감지의 경우 반드시 저항이 낮은 것을 요구하지 않기 때문에 이를 고려하여 불소의 도핑양을 결정한다.
- [0058] 제1 가스감지층(20)은 0.01~2μm의 두께로 형성하는 것이 바람직하다. 제1 가스감지층(20)의 두께가 0.01μm 미만일 경우 막이 형성되지 않을 수 있고 또한 나노로드가 형성되지 않기 때문에 전기를 통하지 않는 문제가 발생할 수 있다. 제1 가스감지층(20)의 두께가 2μm를 초과하는 경우에도 가스감지 기능을 할 수 있지만, 제1 가스감지층(20)의 두께가 두꺼울수록 감지하는 응답속도 및 회복속도는 더욱 느려지는 문제점이 있다. 따라서, 전기저항, 투명성, 가스감지 감도, 응답속도 및 회복속도를 고려하여 제1 가스감지층(20)의 두께 및 FTO 나노로드의

길이를 조절한다.

- [0059] 상기 FTO 나노로드를 형성하는 방법을 더욱 구체적으로 살펴보면, 주석 전구체, 불소 전구체 및 용매를 혼합하여 전구체 용액을 형성한다. 상기 주석 전구체는 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SnCl_2 및 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 사용할 수 있다. 상기 불소 전구체는 알킬기를 포함하지 않은 NH_4F , HF 및 아세틸 플루오라이드(acetyl fluoride) 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 사용할 수 있다.
- [0060] 상기 용매로는 탈이온수를 사용할 수 있다. 스프레이 코팅하기 위한 상기 전구체 용액에 에탄올과 같은 알코올을 상기 탈이온수와 함께 첨가함으로써 보다 저저항을 달성할 수 있는 장점이 있다. 알코올이 FTO 나노로드의 결정성장을 (110) 면으로 잘 성장하도록 하게 하고, 제1 가스감지층(20)의 감도, 응답속도 및 회복속도를 향상시키기 위하여 제1 가스감지층(20)의 두께를 조절하는 것이 가능하다.
- [0061] FTO 나노로드의 불소 함유량은 FTO 나노로드로 이루어진 제1 가스감지층(20)의 가스감지의 저항 및 감도에 큰 영향을 미치는 매우 중요 인자이며, 상기 FTO 나노로드의 Sn 대비 F의 몰비는 0.01~2.0 범위를 유지하도록 한다. 이러한 불소 함량을 제어하기 위하여 상기 전구체 용액은 주석 전구체와 불소 전구체를 Sn 대비 F의 몰비가 0.01~2.0 범위를 이루도록 혼합한다.
- [0062] 이때, 불소의 함량이 너무 높으면 제1 가스감지층(20) 내부에 많은 캐리어 전자(또는 자유전자)가 형성되어 산란됨으로써 서로 저항으로 작용하게 되어 전기전도도가 떨어지는 문제점이 발생할 수 있고, 캐리어 전자의 수가 많아지면 표면플라즈마 공명에 의하여 투과율이 저하되는 문제점이 발생할 수 있으며, 불소의 함량이 너무 낮으면 전기전도도의 상승효과가 미미하고 결정배향면이 임의로 성장할 수 있으며, 제1 가스감지층(20) 내의 캐리어 전자의 수가 작기 때문에 투과율은 높지만 전기비저항이 높다는 문제점이 발생할 수 있으므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0063] 상기 전구체 용액을 기관(10) 상부에 350~550℃에서 스프레이 코팅하여 주석(Sn)과 불소(F)의 몰비가 1:0.01~2.0 범위이고 (110) 결정면이 우선 배향된 구조의 FTO 나노로드로 이루어진 제1 가스감지층(20)을 형성한다.
- [0064] 상기 스프레이 코팅은 대기 또는 산소 분위기 조건에서 수행할 수 있다. 상기 코팅에 의하여 생성되는 FTO 나노로드는 주된 결정 성장 방향이 (110) 결정면을 이루게 된다. 제1 가스감지층(20)은 가스와의 반응면적이 크고, 또한 나노로드의 길이에 따라서 가스반응속도 및 회복속도가 향상되는 것을 고려할 때, (110) 결정면이 우선 배향하도록 유지하도록 하는 것이 좋다. FTO 나노로드의 길이는 500nm 이하, 예컨대 50~500nm 정도인 것이 바람직하다. FTO 나노로드의 길이를 제어하는 것이 가스 감지의 감도, 응답속도 및 회복속도에 많은 영향을 끼친다. FTO 나노로드의 길이가 길면 가스를 감지할 수 있는 면적이 넓어지는 효과에 의하여 가스 감지의 감도는 증가하지만, 응답속도 및 회복속도에서는 오히려 시간이 증가하여 좋지 않은 효과를 나타낸다. 따라서, FTO 나노로드의 길이를 제어하여 감도, 응답속도 및 회복속도를 최적화하는 것이 중요하다.
- [0065] 스프레이 코팅법은 종래의 스퍼터링(Sputtering) 및 화학기상증착(Chemical Vapor Deposition; CVD)법에 비하여 제조 단가가 저렴하고, 제조 공정이 간단한 장점이 있다. 스프레이 코팅법은 특별히 한정되지는 않으며, 예를 들면 에어노즐이나 초음파 스프레이 노즐을 사용한 초음파 분무 코팅법을 사용할 수 있다.
- [0066] 제1 가스감지층(20)은 0.01~2 μm 의 두께를 갖도록 형성하는 것이 바람직하다. 이러한 두께를 가질 경우에 제1 가스감지층(20)의 저항이 10~1 $\times 10^6 \Omega$ 범위이고, 가스에 대한 감도는 가스감지 전과 감지 후의 저항변화가 1~100% 정도의 변화를 갖는 특성을 유지한다.
- [0067] 보통 가스센서는 저항이 낮은 것을 요구하지 않기 때문에 제1 가스감지층(20)의 두께가 2 μm 를 넘어도 되지만, 가능하면 감도를 유지하고 응답속도 및 회복속도를 높이기 위해서는 제1 가스감지층(20)의 두께가 낮은 것이 바람직하다. 너무 낮으면 나노로드가 형성되지 않고 박막이 형성되지 않아 너무 높은 저항을 갖기 때문에 이것도 바람직하지 않다. 제1 가스감지층(20)의 두께가 0.01 μm 미만으로 너무 낮은 두께를 가질 경우 비저항이 높아져 센서로서 적합하지 않다.
- [0068] 제1 가스감지층(20) 상부에 가스선택성을 높이기 위해서 p형 반도체 소재인 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제2 가스감지층(30)을 형성한다. 제2 가스감지층(30)은 플레이크 형태의 반도체 산화물이 모여 층을 이루는 가스센서부이다. 제2 가스감지층(30)은 복수의 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물이 모여 층을 이루며, 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물 사이에 간극이 존재하여 가스가 침투하는 공간을 제공한다.
- [0069] 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은, 반도체 산화물의 전구체인 금속염화물, 금속황산염 또는 금속질산염을

용매에 용해하여 전구체 용액을 형성하고, 상기 전구체 용액을 상기 제1 가스감지층(20) 상부에 200~550℃의 온도에서 스프레이 코팅하여 형성할 수 있으며, 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은 두께(Depth) 당 길이(Length)의 비율(L/D)이 1~50 범위를 이루는 것이 바람직하다. 상기 용매는 탈이온수, 에탄올 등일 수 있다.

[0070] 스프레이 방법에 의해 형성된 플레이크 형태의 반도체 산화물은 플레이크 사이에 간극이 존재하여 가스가 침투할 수 있는 장점이 있는 반면에, 반도체 산화물과 FTO 나노로드의 접촉면은 작은 점이 단점이라고 할 수 있다.

[0071] 본 실시예에서는 제2 가스감지층(30)을 형성하기 위해 스프레이 방법을 이용하는 경우를 예로 들어 설명하지만, 전구체 용액을 형성하고 FTO 나노로드로 이루어진 제1 가스감지층(20)을 상기 전구체 용액에 담근(딥 코팅) 후 꺼내어 열처리하는 방법으로 형성하거나, 스퍼터링하는 방법에 의해서도 제2 가스감지층(30)의 형성이 가능함은 물론이다. 딥 코팅이 스퍼터링에 의한 제2 가스감지층(30)의 형성 방법은 반도체 산화물과 제1 가스감지층(20) 사이의 계면이 잘 접촉된다는 장점이 있다.

[0072] 제2 가스감지층(30)은 가스선택성을 높이는 역할을 하며 p형 반도체 소재인 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진다. 상기 플레이크 형태의 반도체 산화물은 CuO, Cu₂O, NiO, WO₃, Nb₂O₅ 및 TiO₂ 중에서 선택된 1종 이상의 물질로 이루어질 수 있다. FTO 나노로드로 이루어진 제1 가스감지층(20) 위에 형성하는 제2 가스감지층(30)의 결정은 감지하고자 하는 가스의 종류, 제1 가스감지층(20)과의 계면 특성, n형 또는 p형의 계면특성을 이용한 가스감지의 선택성, 응답속도, 회복속도, 감도 등을 고려하여 선정한다.

[0073] 반도체 산화물이 CuO나 Cu₂O인 경우에는 반도체 산화물의 전구체로는 금속염화물인 CuCl₂·2H₂O, 금속황산염인 CuSO₄·xH₂O(x는 자연수), 금속질산염인 Cu(NO₃) 등을 사용할 수 있고, 반도체 산화물의 전구체를 0.01~2M 농도로 탈이온수나 에탄올과 같은 용매에 용해하여 사용할 수 있다. 반도체 산화물이 NiO인 경우에는 반도체 산화물의 전구체로는 금속염화물인 NiCl₂·2H₂O, 금속황산염인 NiSO₄·xH₂O(x는 자연수), 금속질산염인 Ni(NO₃) 등을 사용할 수 있다. 반응성 산화물이 WO₃, Nb₂O₅, TiO₂인 경우에도 적절한 금속염화물, 금속황산염 또는 금속질산염을 전구체로 선택하여 사용한다.

[0074] 제2 가스감지층(30)은 제1 가스감지층(20) 위에 형성하는데, 제1 가스감지층(20)의 두께를 고려하여 제1 가스감지층(20)의 두께 대비 1 이하, 예컨대 0.01~1.0 범위가 되도록 하는 것이 바람직하다. 따라서, 제2 가스감지층(30)의 두께 조절은 반도체 산화물의 전구체(예컨대, 금속염화물, 금속황산염 또는 금속질산염)를 스프레이 코팅하는 온도 내지 증착시간을 조절하여 제어하는 것이 가능하다. 이때 특이한 점은 FTO 나노로드와는 달리 플레이크 형태(또는 플레이크상)의 반도체 산화물이 형성된다. 이러한 플레이크 형태는 가스의 흡착이 용이하기 때문에 가스센서 특성으로서는 더 유리한 미세구조라고 판단된다. 증착시간을 달리함에 따라서 플레이크 형태의 반도체 산화물의 면적당 밀도가 달라지고 이로 말미암아 FTO 나노로드를 커버하는 면적이 달라지고 이는 곧 센서소재의 특성을 변화시키는 인자로 작용한다. 반도체 산화물의 전구체 농도는 증착되는 속도 및 막의 구조를 달리하기 때문에 0.01M 농도 미만에서는 증착이 잘 이루어지지 않고 2M을 초과하는 경우에는 너무 빨리 증착되어 균일한 막을 형성하기 어렵다. 또한 증착온도도 200℃ 미만에서는 전구체가 분해하여 증착되는 온도보다 낮아서 막이 형성되지 않을 수 있다. 너무 온도가 높아도 결정구조나 증착속도 등이 달라지고 또한 기판에 영향을 주기 때문에 200~550℃ 범위에서 코팅하는 것이 바람직하다.

[0075] 제2 가스감지층(30) 상부에 제2 가스감지층(30)과 전기적으로 연결되는 전극(40)을 형성한다. 전극(40)은 Ag, Au, Pt, Ni, Cu와 같은 금속전극으로 이루어질 수 있다. 상기 금속전극은 스크린 인쇄, 스퍼터링, 나노잉크 등을 이용하여 잉크젯이나 일렉트로하이드로다이나믹 젯을 사용하는 방법과 같은 다양한 방법으로 형성할 수 있다. 금속전극의 형성방법으로 일 예를 들면, Ag 페이스트와 같은 금속 페이스트를 인쇄한 후 350~650℃ 정도의 온도에서 가열하여 형성할 수 있다. 바람직한 예로서, 은(Ag) 전극의 경우에 Ag 페이스트를 인쇄한 후 500℃에서 30분 가열하여 형성할 수 있다.

[0076] 한편, 상술한 제1 실시예에서는 기판(10) 상부에 FTO 나노로드로 이루어진 제1 가스감지층(20)을 형성하고 제1 가스감지층(20) 상부에 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제2 가스감지층(30)을 형성하는 경우를 예로 들었으나, 기판 상부에 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제2 가스감지층을 먼저 형성하고 제2 가스감지층 상부에 FTO 나노로드로 이루어진 제1 가스감지층을 형성할 수도 있으며 이와 같이 형성하여도 가스 감지 기능을 수행할 수 있다.

[0077] 이하에서, 본 발명의 바람직한 제2 실시예에 따른 복합 가스센싱 소자의 제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다.

[0078] 기판을 준비한다. 상기 기판은 복합 가스센싱 소자가 고온에서 작동하여도 열충격에 의해서 깨지는 것을 방지할

수 있는 기판을 사용한다. 상기 기판은 유리 기판, 알루미늄(Al_2O_3) 기판, 실리콘 기판 등일 수 있다. 상기 유리 기판은 보로실리케이트계 유리, LAS(lithium aluminum silicate)계 내열유리 등을 사용할 수 있다.

[0079] 상기 기판 상부에 전극을 형성한다. 상기 전극은 Ag, Au, Pt, Ni, Cu와 같은 금속전극으로 이루어질 수 있다. 상기 금속전극은 스크린 인쇄, 스퍼터링, 나노잉크 등을 이용하여 잉크젯이나 일렉트로하이드로다이나믹 젯을 사용하는 방법과 같은 다양한 방법으로 형성할 수 있다. 금속전극의 형성방법으로 일 예를 들면, Ag 페이스트와 같은 금속 페이스트를 인쇄한 후 350~650℃ 정도의 온도에서 가열하여 형성할 수 있다. 바람직한 예로서, 은(Ag) 전극의 경우에 Ag 페이스트를 인쇄한 후 500℃에서 30분 가열하여 형성할 수 있다.

[0080] 상기 기판 상부에 (110) 결정면이 우선 배향된 구조의 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 나노로드를 이루어지고 상기 전극과 전기적으로 연결되는 제1 가스감지층을 형성한다. 상기 제1 가스감지층은 제1 실시예에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 형성할 수 있다.

[0081] 상기 제1 가스감지층 상부에 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제2 가스감지층을 형성한다. 상기 제2 가스감지층은 제1 실시예에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 형성할 수 있다.

[0082] 한편, 상술한 제2 실시예에서는 기판(10) 상부에 FTO 나노로드를 이루어진 제1 가스감지층(20)을 형성하고 제1 가스감지층(20) 상부에 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제2 가스감지층(30)을 형성하는 경우를 예로 들었으나, 기판 상부에 플레이크 형태의 반도체 산화물로 이루어진 제2 가스감지층을 먼저 형성하고 제2 가스감지층 상부에 FTO 나노로드를 이루어진 제1 가스감지층을 형성할 수도 있으며 이와 같이 형성하여도 가스 감지 기능을 수행할 수 있다.

[0083] 이하에서, 본 발명에 따른 실험예들을 구체적으로 제시하며, 다음에 제시하는 실험예들에 의하여 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0084] <실험예 1>

[0085] 기판 상부에 (110) 결정면이 우선 배향된 구조의 FTO 나노로드를 이루어진 제1 가스감지층을 형성하였다. 상기 기판은 유리 기판을 사용하였다.

[0086] 상기 FTO 나노로드는, 용매에 주석 전구체와 불소 전구체를 주석(Sn)과 불소(F)의 몰비가 1:1.65를 이루도록 혼합하고, 혼합된 전구체 용액을 상기 기판 상부에 500℃의 온도에서 스프레이 코팅하여 형성하였다. 상기 주석 전구체는 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 를 사용하였고, 상기 불소 전구체는 알킬기를 포함하지 않은 NH_4F 를 사용하였다. 상기 용매로는 탈이온수 100ml를 사용하였다. 상기 스프레이 코팅은 초음파 분무 코팅을 사용하였으며, 상기 전구체 용액은 500℃의 증착온도에서 20~50분(증착시간) 동안 초음파 분무 코팅하였으며, 상기 제1 가스감지층은 각각 400nm 정도의 두께와 800nm 정도의 두께로 형성하였다.

[0087] 도 2는 실험예 1에 따라 형성된 FTO 나노로드를 이루어진 400nm 두께의 제1 가스감지층 표면을 관찰한 전계방출 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope; FE-SEM) 사진이다.

[0088] 도 3은 실험예 1에 따라 형성된 FTO 나노로드를 이루어진 400nm 두께의 제1 가스감지층 단면을 관찰한 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

[0089] 도 4는 실험예 1에 따라 형성된 FTO 나노로드를 이루어진 800nm 두께의 제1 가스감지층 표면을 관찰한 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

[0090] 도 5는 실험예 1에 따라 형성된 FTO 나노로드를 이루어진 800nm 두께의 제1 가스감지층 단면을 관찰한 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

[0091] 도 6은 FTO 박막(350, 400, 450℃)과 실험예 1에 따라 형성된 FTO 나노로드(500℃)의 X-선 회절 패턴이다.

[0092] <실험예 2>

[0093] 기판 위에 플레이크 형태의 CuO 를 형성하였다. 상기 기판은 유리 기판을 사용하였다. 상기 플레이크 형태의 CuO 는, 전구체인 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 를 0.72M 농도로 탈이온수에 용해하여 전구체 용액을 형성하고, 상기 전구체 용액을 400℃의 온도에서 20분간 스프레이 코팅하여 형성하였다. 상기 스프레이 코팅은 초음파 분무 코팅을

사용하였다.

[0094] 도 7은 실험예 2에 따라 형성된 플레이크 형태의 CuO 표면을 관찰한 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

[0095] <실험예 3>

[0096] FTO 박막 위에 플레이크 형태의 CuO를 형성하였다. 상기 FTO 박막은 350~450℃의 온도에서 스프레이 코팅하여 형성한 것이다. 상기 플레이크 형태의 CuO는, 전구체인 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 0.72M 농도로 탈이온수에 용해하여 전구체 용액을 형성하고, 상기 전구체 용액을 400℃의 온도에서 20분간 스프레이 코팅하여 형성하였다. 상기 스프레이 코팅은 초음파 분무 코팅을 사용하였다.

[0097] 도 8은 실험예 3에 따라 FTO 박막 위에 형성된 플레이크 형태의 CuO 표면을 관찰한 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

[0098] 도 9는 실험예 3에 따라 FTO 박막 위에 형성된 플레이크 형태의 CuO 단면을 관찰한 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

[0099] <실험예 4>

[0100] 실험예 1에 따라 형성된 n형 반도체 소재인 FTO 나노로드를 이루어진 제1 가스감지층 위에 p형 소재인 플레이크 형태의 CuO를 이루어진 제2 가스감지층을 형성하였다. 상기 플레이크 형태의 CuO는, 전구체인 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 0.72M 농도로 탈이온수에 용해하여 전구체 용액을 형성하고, 상기 전구체 용액을 400℃의 온도에서 20분간 스프레이 코팅하여 형성하였다. 상기 스프레이 코팅은 초음파 분무 코팅을 사용하였다.

[0101] 도 10은 실험예 4에 따라 FTO 나노로드를 이루어진 400nm 두께의 제1 가스감지층 위에 형성된 플레이크 형태의 CuO 표면을 관찰한 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

[0102] 도 11은 실험예 4에 따라 FTO 나노로드를 이루어진 400nm 두께의 제1 가스감지층 위에 형성된 플레이크 형태의 CuO 단면을 관찰한 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

[0103] 이때 형성되는 결정상은 CuO인 것을 X-선회절(X-ray diffraction; XRD) 분석으로 확인하였으며, 성분도 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)로 확인하였다. 도 12는 실험예 4에 따라 형성된 플레이크 형태의 CuO에 대한 X-선 회절 패턴이다. 수백나노미터의 크기를 갖는 플레이크 상이 형성된 것을 도 10과 도 11에 나타난 주사전자현미경 사진을 통하여 확인할 수 있었다.

[0104] 이중접합의 가스감지층(가스센서부)을 형성하기 위해서 400nm 두께의 FTO 나노로드를 이루어진 제1 가스감지층 위에 400℃에서 Cu 전구체 용액을 20분간 스프레이 코팅하여 플레이크 형태의 CuO를 형성함으로써 가스감지층은 이중복합막(FTO 나노로드와 CuO의 복합막)으로 형성되는 것을 확인하였다.

[0105] [가스센서특성평가]

[0106] 가스센서의 특성은 베이스 가스로 합성공기를 사용하였으며, 반응가스로는 H_2S 를 사용하였다. 가스의 흐름은 항상 500sccm이 되도록 유지하여 가스의 농도를 변화하면서 350℃의 온도에서 공기만 흘렸을 때의 저항과 H_2S 를 흘렸을 때의 저항변화로 센서특성을 평가하였다.

[0107] 도 13은 실험예 1에 따라 형성된 FTO 나노로드를 이루어진 400nm 두께의 제1 가스감지층을 이용하여 측정한 H_2S 에 대한 가스센서 특성평가 그래프이다.

[0108] 도 14는 FTO 나노로드를 이루어진 400nm 두께의 제1 가스감지층과 플레이크 형태의 제2 가스감지층의 복합층에 의한 H_2S 에 대한 가스센서 특성평가 그래프이다.

[0109] 도 13 및 도 14를 참조하면, FTO 나노로드를 이루어진 400nm 두께의 제1 가스감지층과 플레이크 형태의 제2 가스감지층의 복합층에 의해 H_2S 가스의 감지능력이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0110]

이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

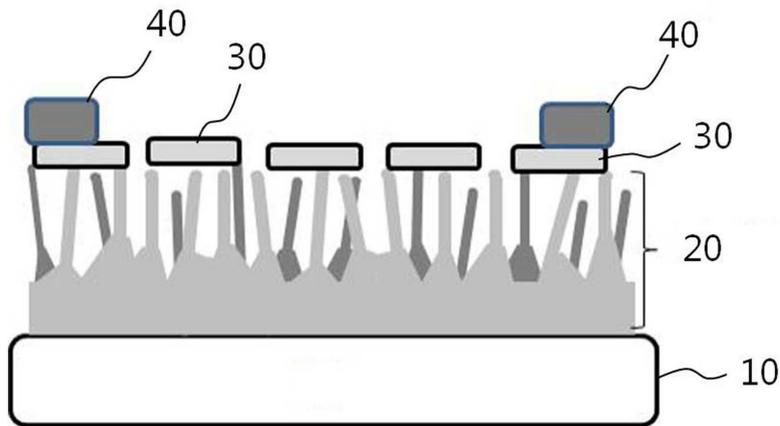
부호의 설명

[0111]

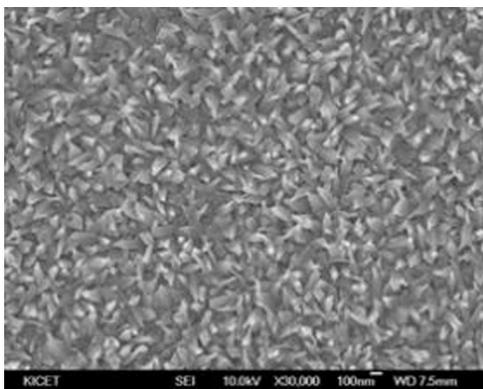
- 10: 기판
- 20: 제1 가스감지층
- 30: 제2 가스감지층
- 40: 전극

도면

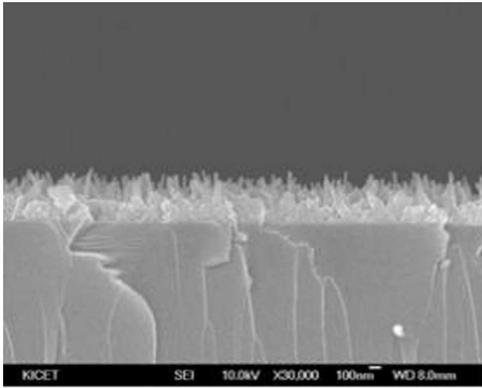
도면1



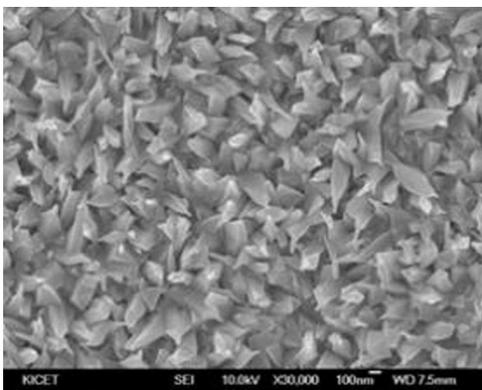
도면2



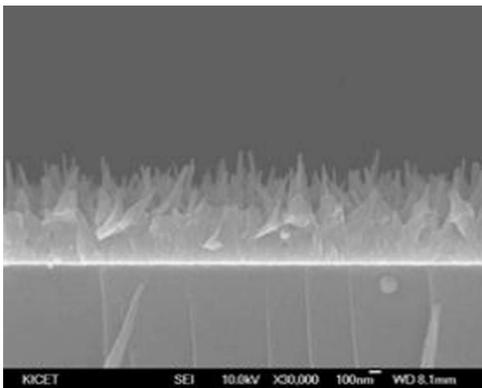
도면3



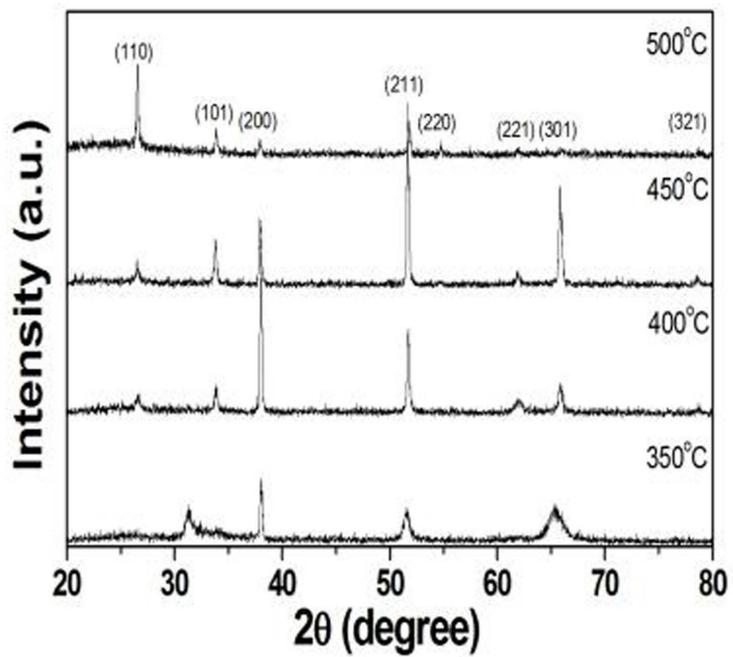
도면4



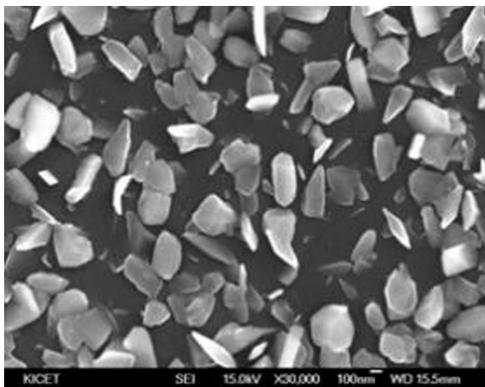
도면5



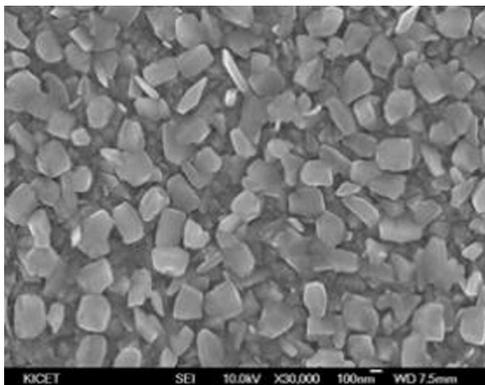
도면6



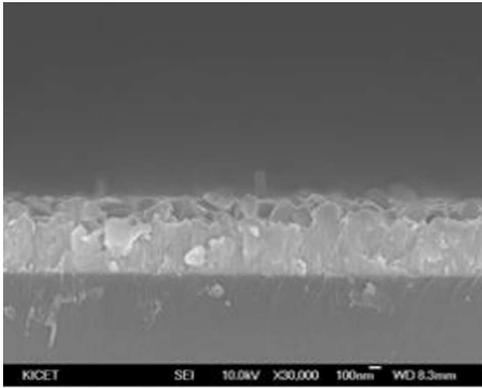
도면7



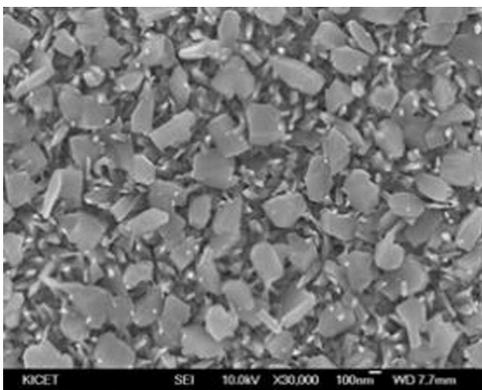
도면8



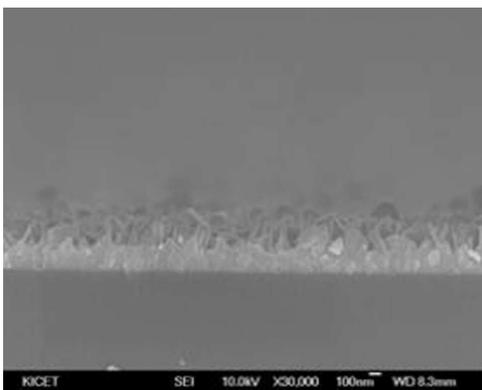
도면9



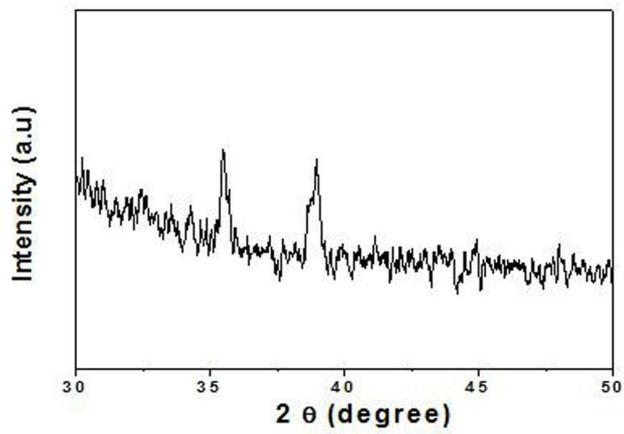
도면10



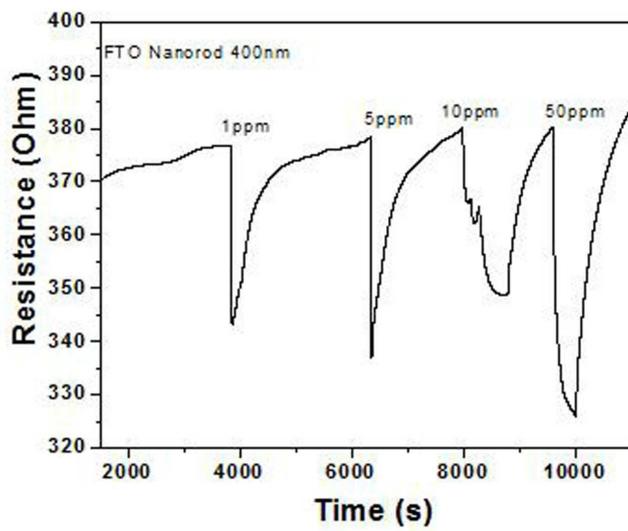
도면11



도면12



도면13



도면14

