



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0015128
(43) 공개일자 2017년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/407 (2006.01) B82B 1/00 (2017.01)
B82B 3/00 (2017.01) B82Y 15/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/407 (2013.01)
B82B 1/008 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0073529
(22) 출원일자 2016년06월14일
심사청구일자 2016년06월14일
(30) 우선권주장
1020150108636 2015년07월31일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한양대학교 에리카산학협력단
경기도 안산시 상록구 한양대학로 55
(72) 발명자
좌용호
경기도 안산시 상록구 해양로 16, 907동 1302호
(사동, 안산고잔9차푸르지오)
임효령
경기도 안산시 상록구 향가울로 310, 402호 (이동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
고길수

전체 청구항 수 : 총 29 항

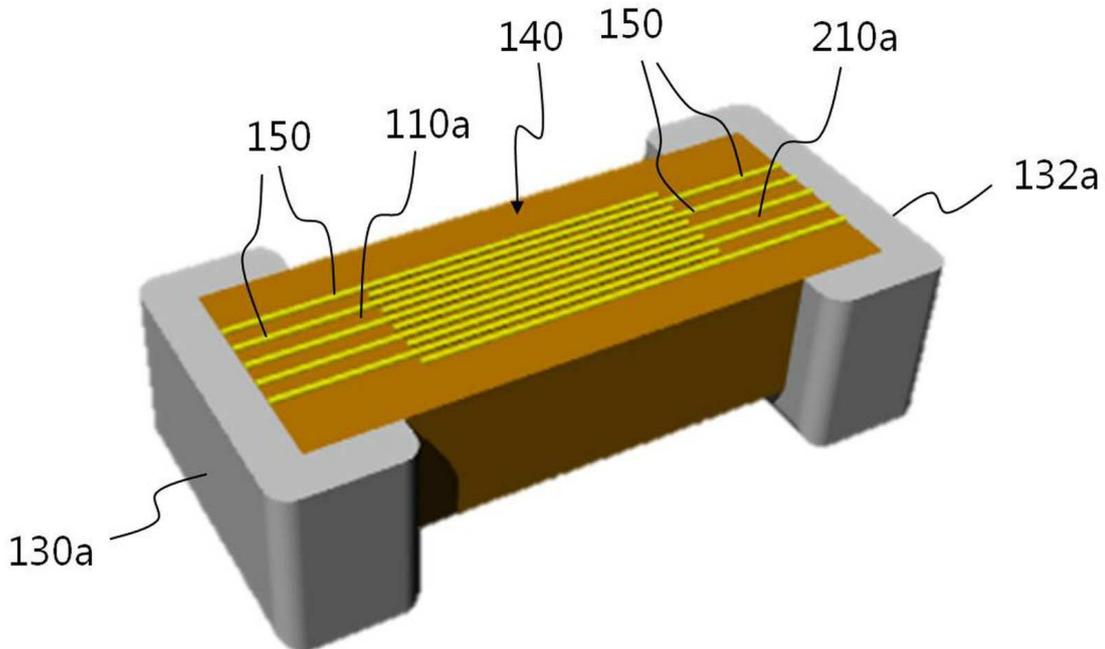
(54) 발명의 명칭 세라믹/금속 적층형 가스센서 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 세라믹 유전체와 금속의 순차적 층 구조가 복수 개로 적층되어 있는 형태의 적층형 세라믹/금속 플랫폼이 적층 방향으로 커팅되어 가스센서의 센서몸체를 이루며, 상기 센서몸체는 세라믹 유전체, 제1 내부전극, 세라믹 유전체 및 제2 내부전극이 순차적으로 층을 이루는 적층체를 적어도 1개 포함하고, 상기 커팅에 의한 절단

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3



면을 통해 상기 제1 내부전극과 상기 제2 내부전극이 노출되고, 상기 제1 내부전극은 상기 센서몸체의 제1 측면에 구비된 제1 전극단자에 전기적으로 연결되어 있고, 상기 제2 내부전극은 상기 제1 측면과 마주보는 상기 센서몸체의 제2 측면에 구비된 제2 전극단자에 전기적으로 연결되어 있으며, 상기 제1 전극단자와 상기 제2 전극단자가 설치된 상기 센서몸체의 측면을 제외한 적어도 하나의 측면에 상기 제1 내부전극과 상기 제2 내부전극이 노출되어 센싱면을 이루며, 상기 센싱면의 일부 또는 전체 상부에 가스 검출을 위한 가스감응물질층이 형성되어 있거나, 노출된 상기 제1 내부전극 및 상기 제2 내부전극 상부에 상기 제1 및 제2 내부전극에 비하여 가스감응물질층과의 접촉저항이 낮은 금속막이 형성되어 있고 상기 금속막이 형성되어 있는 상기 센싱면의 일부 또는 전체 상부에 가스 검출을 위한 가스감응물질층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 가스센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B82B 3/0038 (2013.01)

G01N 27/4075 (2013.01)

B82Y 15/00 (2013.01)

(72) 발명자

최요민

경기도 안산시 상록구 후곡안길 13-1, 202호 (사동)

엄누시아

경기도 평택시 팽성읍 동서촌로 129번길 32 (객사리)

김성열

경기도 수원시 장안구 장안로 56, 3-3 3층 (영화동)

명세서

청구범위

청구항 1

세라믹 유전체와 금속의 순차적 층 구조가 복수 개로 적층되어 있는 형태로 세라믹/금속 적층 공정(Multi-Layer Ceramic/metal Process)이 적용된 적층형 세라믹/금속 플랫폼이 적층 방향으로 커팅되어 가스센서의 센서몸체를 이루며,

상기 센서몸체는 세라믹 유전체, 제1 내부전극, 세라믹 유전체 및 제2 내부전극이 순차적으로 층을 이루는 적층체를 적어도 1개 포함하고,

상기 커팅에 의한 절단면을 통해 상기 제1 내부전극과 상기 제2 내부전극이 노출되고,

상기 제1 내부전극은 상기 센서몸체의 제1 측면에 구비된 제1 전극단자에 전기적으로 연결되어 있고,

상기 제2 내부전극은 상기 제1 측면과 마주보는 상기 센서몸체의 제2 측면에 구비된 제2 전극단자에 전기적으로 연결되어 있으며,

상기 제1 전극단자와 상기 제2 전극단자가 설치된 상기 센서몸체의 측면을 제외한 적어도 하나의 측면에 상기 제1 내부전극과 상기 제2 내부전극이 노출되어 센싱면을 이루며,

상기 센싱면의 일부 또는 전체 상부에 가스 검출을 위한 가스감응물질층이 형성되어 있거나,

노출된 상기 제1 내부전극 및 상기 제2 내부전극 상부에 상기 제1 및 제2 내부전극에 비하여 가스감응물질층과의 접촉저항이 낮은 금속막이 형성되어 있고 상기 금속막이 형성되어 있는 상기 센싱면의 일부 또는 전체 상부에 가스 검출을 위한 가스감응물질층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 세라믹 유전체는 알루미늄(Al_2O_3), 마그네시아(MgO), 실리카(SiO_2), 지르코니아(ZrO_2) 및 티탄산바륨($BaTiO_3$) 중에서 선택된 1종 이상의 세라믹을 포함하는 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 금속막은 금(Au), 은(Ag), 아연(Zn), 구리(Cu), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 마그네슘(Mg) 및 코발트(Co) 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 가스감응물질층은 가스를 감지할 수 있는 산화물 반도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 산화물 반도체는 산화주석(SnO_2), 산화티타늄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 산화텅스텐(WO_3), 산화카드뮴(CdO), 산화철(Fe_2O_3) 및 산화인듐(In_2O_3) 중에서 선택된 1종 이상의 n형 반도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 산화물 반도체는 산화니켈(NiO), 산화구리(CuO), 산화크로뮴(Cr₂O₃) 및 산화코발트(Co₃O₄) 중에서 선택된 1종 이상의 p형 반도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 가스감응물질층은 가스를 감지할 수 있는 탄소나노튜브를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 탄소나노튜브에 가스 감응도를 개선하기 위한 촉매가 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 촉매는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 이리듐(Ir), 로듐(Rh) 및 루테튬(Ru) 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 상기 금속막의 배열에 교차되게 배열되어 있는 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 가스감응물질층은 상기 센싱면에 노출된 제1 및 제2 내부전극의 갈바닉 치환 반응에 의해 형성된 칼코젠(chalcogen)을 포함하며,

상기 칼코젠은 셀레늄(Se) 및 텔루륨(Te) 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함하고,

상기 칼코젠은 로드(rod) 형태의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 가스감응물질층은 상기 센싱면에 노출된 제1 및 제2 내부전극이 토폠타틱 반응(Topotactic reaction) 및 양이온 치환 반응(Cation exchange reaction)에 의해 형성된 칼코게나이드(chalcogenide)를 포함하며,

상기 칼코게나이드는 금속 텔루라이드(telluride), 금속 셀레나이드(selenide) 및 금속 황화물(metal sulfide) 중에서 선택된 1종 이상의 칼코젠 화합물을 포함하고,

상기 칼코게나이드는 로드(rod) 형태의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 13

세라믹 유전체와 금속의 순차적 층 구조가 복수 개로 적층되어 있는 형태를 이루고, 세라믹 유전체, 제1 내부전

극, 세라믹 유전체 및 제2 내부전극이 순차적으로 층을 이루는 적층체를 적어도 1개 포함하며, 상기 제1 내부전극은 제1 측면에 구비된 제1 전극단자에 전기적으로 연결되어 있고, 상기 제2 내부전극은 상기 제1 측면과 마주보는 제2 측면에 구비된 제2 전극단자에 전기적으로 연결되어 있는 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 준비하는 단계;

상기 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 적층 방향으로 커팅하여 가스센서의 센서몸체를 형성하되, 상기 커팅에 의한 절단면을 통해 상기 제1 내부전극과 상기 제2 내부전극이 노출되게 하고, 상기 제1 전극단자와 상기 제2 전극단자가 설치된 상기 센서몸체의 측면을 제외한 적어도 하나의 측면에 상기 제1 내부전극과 상기 제2 내부전극이 노출되게 하여 센싱면을 이루게 하는 단계; 및

상기 센싱면의 일부 또는 전체 상부에 가스 검출을 위한 가스감응물질을 도포 또는 증착하거나, 노출된 상기 제1 내부전극 및 상기 제2 내부전극 상부에 상기 제1 및 제2 내부전극에 비하여 가스감응물질층과의 접촉저항이 낮은 금속막을 형성하고 상기 금속막이 형성되어 있는 상기 센싱면의 일부 또는 전체 상부에 가스 검출을 위한 가스감응물질을 도포 또는 증착하는 단계를 포함하며,

상기 센서몸체는 세라믹 유전체, 제1 내부전극, 세라믹 유전체 및 제2 내부전극이 순차적으로 층을 이루는 적층체를 적어도 1개 포함하고,

상기 센서몸체에 구비된 상기 제1 내부전극은 상기 센서몸체의 제1 측면에 구비된 제1 전극단자에 전기적으로 연결되어 있고,

상기 센서몸체에 구비된 상기 제2 내부전극은 상기 제1 측면과 마주보는 상기 센서몸체의 제2 측면에 구비된 제2 전극단자에 전기적으로 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 가스센서의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 세라믹 유전체는 알루미늄(Al_2O_3), 마그네시아(MgO), 실리카(SiO_2), 지르코니아(ZrO_2) 및 티탄산바륨($BaTiO_3$) 중에서 선택된 1종 이상의 세라믹을 포함하는 것을 특징으로 하는 가스센서의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 금속막은 금(Au), 은(Ag), 아연(Zn), 구리(Cu), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 마그네슘(Mg) 및 코발트(Co) 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 전해도금법 또는 무전해도금법으로 도금하여 형성하는 것을 특징으로 하는 가스센서의 제조방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 가스감응물질층은 가스를 감지할 수 있는 산화물 반도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스센서의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 산화물 반도체는 산화주석(SnO_2), 산화티타늄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 산화텅스텐(WO_3), 산화카드뮴(CdO), 산화철(Fe_2O_3) 및 산화인듐(In_2O_3) 중에서 선택된 1종 이상의 n형 반도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스센서의 제조방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 산화물 반도체는 산화니켈(NiO), 산화구리(CuO), 산화크로뮴(Cr_2O_3) 및 산화코발트

(Co₃O₄) 중에서 선택된 1종 이상의 p형 반도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스센서의 제조방법.

청구항 19

제16항에 있어서, 상기 산화물 반도체는 분무열분해법으로 형성하며,

상기 분무열분해법은,

증착하려는 영역을 제외한 영역을 마스크로 덮는 단계;

상기 가스물체가 고정되어 있는 지그를 챔버 내부의 회전 서셉터(susceptor)에 장착한 뒤 회전시키면서 예열하는 단계;

초음파 변환기를 사용하여 금속 전구체와 용매가 혼합된 분무 용액을 액적(mist) 형태로 만드는 단계; 및

운반기체를 사용하여 액적을 상기 챔버 내부로 유입시켜 산화물 반도체 박막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스센서의 제조방법.

청구항 20

제13항에 있어서, 상기 가스감응물질층은 가스를 감지할 수 있는 탄소나노튜브를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스센서의 제조방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 탄소나노튜브에 가스 감응도를 개선하기 위한 촉매가 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 가스센서의 제조방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 촉매는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 이리듐(Ir), 로듐(Rh) 및 루테튬(Ru) 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 가스센서의 제조방법.

청구항 23

제21항에 있어서, 탄소나노튜브의 현탁액에 촉매의 전구체를 혼합하여 분산시키고, 촉매의 전구체가 혼합된 분산액을 상기 금속막이 노출되어 있는 센싱면의 일부 또는 전체에 도포하고 건조한 후, 수소 플라즈마 건식 식각하여 촉매의 전구체를 촉매로 환원시킴으로써 상기 탄소나노튜브에 코팅된 촉매를 얻는 것을 특징으로 하는 가스센서의 제조방법.

청구항 24

제20항에 있어서, 탄소나노튜브의 현탁액을 상기 금속막이 노출되어 있는 센싱면의 일부 또는 전체에 도포하고, 교류 전기장을 인가하여 상기 탄소나노튜브가 상기 금속막의 배열에 교차되게 배열되게 하고 건조함으로써 상기 금속막의 배열에 교차되게 배열된 탄소나노튜브를 얻는 것을 특징으로 하는 가스센서의 제조방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 교류 전기장은 60kHz~20MHz의 주파수로 인가하고, 인가 시간은 10~300초 범위인 것을

특징으로 하는 가스센서의 제조방법.

청구항 26

제13항에 있어서, 상기 가스감응물질층은 상기 센싱면에 노출된 제1 및 제2 내부전극의 갈바닉 치환 반응에 의해 형성된 칼코젠(chalcogen)을 포함하며,

상기 칼코젠은 셀레늄(Se) 및 텔루륨(Te) 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함하고,

상기 칼코젠은 로드(rod) 형태의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 가스센서의 제조방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 센서몸체의 센싱면에 노출되어 있는 상기 제1 및 제2 내부전극에 가스감응물질을 증착하기 위해 증착하려는 영역을 제외한 영역을 전기적으로 절연시키고, 칼코젠의 소스가 첨가되어 있는 갈바닉 치환 용액에 상기 센서몸체를 함침함으로써 상기 센싱면에 노출된 상기 제1 및 제2 내부전극의 갈바닉 치환 반응에 의해 칼코젠으로 형성되게 하는 것을 특징으로 하는 가스센서의 제조방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 로드(rod) 형태의 구조를 갖는 칼코젠의 감응도와 접합성을 높이고 로드(rod) 형태의 구조를 조절하기 위하여 CTAB(Cetyl trimethylammonium bromide), POM(polyoxometalates), PVP(polyvinylpyrrolidone), PDDA(poly diallyldimethyl ammonium chloride), SDS(sodium dodecyl sulfate) 또는 이들의 혼합물을 상기 갈바닉 치환 용액에 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 가스센서의 제조방법.

청구항 29

제13항에 있어서, 상기 가스감응물질층은 상기 센싱면에 노출된 제1 및 제2 내부전극의 갈바닉 치환 반응, 토포택틱 반응(Topotactic reaction) 및 양이온 치환 반응(Cation exchange reaction)에 의해 형성된 칼코게나이드(chalcogenide)를 포함하며,

상기 칼코게나이드는 금속 텔루라이드(telluride), 금속 셀레나이드(selenide) 및 금속 황화물(metal sulfide) 중에서 선택된 1종 이상의 칼코젠 화합물을 포함하고,

상기 칼코게나이드는 로드(rod) 형태의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 가스센서의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가스를 감지할 수 있는 가스센서 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 세라믹/금속 적층 공정을 이용하여 저렴한 단가로 센서 플랫폼의 대량생산이 가능하며, 금속으로 이루어진 내부전극들과 세라믹 유전체의 두께, 적층 개수의 조절이 용이하며, 서로 이격되어 있는 내부전극들이 세라믹 유전체에 의해 분리된 구조로 단락을 방지함과 아울러 장기안정성을 확보할 수 있고, 내부전극들이 노출되어 있는 센싱면에 가스감응 물질층을 형성하여 감응도를 향상시킬 수 있으며, 대상 가스에 따라 가스감응물질의 종류와 증착 공정을 다양하게 적용 가능한 세라믹/금속 적층형 가스센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 가스센서는 재료의 물리·화학·전기적 성질 변화를 이용하여 NO_x, CO, H₂S, NH₃, SO₂ 등의 유독가스, H₂, CH₄ 등의 폭발성 가스를 감지(感知)하여 컴퓨터나 사용자에게 제공하는 장치이다. 최근에는 사물인터넷(IoT; Internet

of Things), 웨어러블(wearable) 등 새로운 성장산업이 출현함에 따라 가스센서의 수요가 급증하고 있다.

- [0004] 가스센서는 가격저렴화, 복합화, 저소비전력화, 양산화 등을 위하여 박막(thin film)화 및 마이크로(micro)형 센서로의 전환 및 발전이 이루어지고 있다. 박막화된 마이크로형 가스센서는 상대적으로 센서 소자의 두께가 얇고 일체형 센서 어레이(array) 구성이 가능하기 때문에 경박단소화, 다기능화에 적합하다. 박막화된 마이크로형 가스센서는 인터디지테이티드 전극(IDE; Interdigitated electrode)을 감지전극으로 하며, 매크로 전극(macroelectrode) 대비 고감도 특성을 가진다. 가스센서의 인터디지테이티드 전극은 두 쌍의 평행한 금속 다리(metallic legs)와 접극단자를 포함하며, 가스 접촉에 의한 전기적 신호 변화를 전달하는 역할을 하며, 주로 포토리소그래피(photolithography)나 스크린 프린팅(screenprinting) 기법으로 제조된다.
- [0005] 인터디지테이티드 전극(IDE; Interdigitated electrode)을 포토리소그래피(photolithography) 기법으로 형성할 경우, 고진공 공정을 적용해야 하므로 공정 비용이 비싸지고, 공정 단계가 복잡하여 산업화에 어려움이 있다.
- [0006] 인터디지테이티드 전극(IDE; Interdigitated electrode)을 형성하는데 있어서, 공정 비용이 저렴하고 공정이 간단한 스크린 프린팅 기법을 도입하여 생산 단가를 낮추는 것이 가능하나, 스크린 프린팅 기법을 적용하는 경우에 바인더가 첨가된 페이스트를 제조하여 사용하므로 100℃ 이상의 고온에서 건조시키는 과정이 필요하며, 2차원 형태 특성 상 센서 구동 중 온도변화에 따른 전극 단락이 일어나기 쉽기 때문에 가스 감지 특성의 산포(散布)가 일어날 수 있다는 단점이 있다.
- [0007] 가스감응물질로 나노 입자를 사용할 경우, 나노 입자의 직경이 작을수록 가스와의 반응면적이 증가하여 가스센서의 감응도를 향상시킬 수 있으나, 응집(aggregation)하여 이차입자(secondary particle)를 형성하려는 경향이 있다. 주로 고온 분위기에서 사용되는 가스센서 특성상 나노 입자의 분산성을 확보하기 어렵고, 따라서 이차입자의 표면에서만 반응이 일어나 감응도가 현저히 저하되는 문제가 있다.
- [0008] 따라서, 본 발명의 발명자들은 나노선, 나노튜브를 도입하여 분산 문제를 해결하고자 하는 연구가 진행 중이나, 단일 나노선을 사용한 센서는 제조가 어렵고 비용이 비싸 산업화에 어려움이 있으며, 다발의 나노선 네트워크를 합성하여 감지전극과 연결할 경우 쉽게 단락이 일어나 장기안정성 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1044306호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 세라믹/금속 적층 공정을 이용하여 저렴한 단가로 센서 플랫폼의 대량생산이 가능하며, 금속으로 이루어진 내부전극들과 세라믹 유전체의 두께, 적층 개수의 조절이 용이하며, 서로 이격되어 있는 내부전극들이 세라믹 유전체에 의해 분리된 구조로 단락을 방지함과 아울러 장기안정성을 확보할 수 있고, 내부전극들이 노출되어 있는 센싱면에 가스감응물질층을 형성하여 감응도를 향상시킬 수 있으며, 대상 가스에 따라 가스감응물질의 종류와 증착 공정을 다양하게 적용 가능한 세라믹/금속 적층형 가스센서 및 그 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은, 세라믹 유전체와 금속의 순차적 층 구조가 복수 개로 적층되어 있는 형태로 세라믹/금속 적층 공정(Multi-Layer Ceramic/metal Process; MLCP)이 적용된 적층형 세라믹/금속 플랫폼이 적층 방향으로 커팅되어 가스센서의 센서몸체를 이루며, 상기 센서몸체는 세라믹 유전체, 제1 내부전극, 세라믹 유전체 및 제2 내부전극이 순차적으로 층을 이루는 적층체를 적어도 1개 포함하고, 상기 커팅에 의한 절단면을 통해 상기 제1 내부전극과 상기 제2 내부전극이 노출되고, 상기 제1 내부전극은 상기 센서몸체의 제1 측면에 구비된 제1 전극단자에 전

기적으로 연결되어 있고, 상기 제2 내부전극은 상기 제1 측면과 마주보는 상기 센서몸체의 제2 측면에 구비된 제2 전극단자에 전기적으로 연결되어 있으며, 상기 제1 전극단자와 상기 제2 전극단자가 설치된 상기 센서몸체의 측면을 제외한 적어도 하나의 측면에 상기 제1 내부전극과 상기 제2 내부전극이 노출되어 센싱면을 이루며, 상기 센싱면의 일부 또는 전체 상부에 가스 검출을 위한 가스감응물질층이 형성되어 있거나, 노출된 상기 제1 내부전극 및 상기 제2 내부전극 상부에 상기 제1 및 제2 내부전극에 비하여 가스감응물질층과의 접촉저항이 낮은 금속막이 형성되어 있고 상기 금속막이 형성되어 있는 상기 센싱면의 일부 또는 전체 상부에 가스 검출을 위한 가스감응물질층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 가스센서를 제공한다.

- [0014] 상기 세라믹 유전체는 알루미늄(Al_2O_3), 마그네시아(MgO), 실리카(SiO_2), 지르코니아(ZrO_2) 및 티탄산바륨($BaTiO_3$) 중에서 선택된 1종 이상의 세라믹을 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 금속막은 금(Au), 은(Ag), 아연(Zn), 구리(Cu), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 마그네슘(Mg) 및 코발트(Co) 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 가스감응물질층은 가스를 감지할 수 있는 산화물 반도체를 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 산화물 반도체는 산화주석(SnO_2), 산화티타늄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 산화텅스텐(WO_3), 산화카드뮴(CdO), 산화철(Fe_2O_3) 및 산화인듐(In_2O_3) 중에서 선택된 1종 이상의 n형 반도체를 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 산화물 반도체는 산화니켈(NiO), 산화구리(CuO), 산화크로뮴(Cr_2O_3) 및 산화코발트(Co_3O_4) 중에서 선택된 1종 이상의 p형 반도체를 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 가스감응물질층은 가스를 감지할 수 있는 탄소나노튜브를 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 탄소나노튜브에 가스 감응도를 개선하기 위한 촉매가 코팅되어 있을 수 있다.
- [0021] 상기 촉매는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 이리듐(Ir), 로듐(Rh) 및 루테튬(Ru) 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 탄소나노튜브는 상기 금속막의 배열에 교차되게 배열되어 있을 수 있다.
- [0023] 상기 가스감응물질층은 상기 센싱면에 노출된 제1 및 제2 내부전극의 갈바닉 치환 반응에 의해 형성된 칼코젠(chalcogen)을 포함할 수 있다. 상기 칼코젠은 셀레늄(Se) 및 텔루륨(Te) 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다. 상기 칼코젠은 로드(rod) 형태의 구조를 가질 수 있다.
- [0024] 상기 가스감응물질층은 상기 센싱면에 노출된 제1 및 제2 내부전극의 갈바닉 치환 반응, 토폠타틱 반응(Topotactic reaction) 및 양이온 치환 반응(Cation exchange reaction)에 의해 형성된 칼코게나이드(chalcogenide)를 포함할 수 있다. 상기 칼코게나이드는 금속 텔루라이드(telluride), 금속 셀레나이드(selenide) 및 금속 황화물(metal sulfide) 중에서 선택된 1종 이상의 칼코젠 화합물을 포함할 수 있다. 상기 칼코게나이드는 로드(rod) 형태의 구조를 가질 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명은, 세라믹 유전체와 금속의 순차적 층 구조가 복수 개로 적층되어 있는 형태를 이루고, 세라믹 유전체, 제1 내부전극, 세라믹 유전체 및 제2 내부전극이 순차적으로 층을 이루는 적층체를 적어도 1개 포함하며, 상기 제1 내부전극은 제1 측면에 구비된 제1 전극단자에 전기적으로 연결되어 있고, 상기 제2 내부전극은 상기 제1 측면과 마주보는 제2 측면에 구비된 제2 전극단자에 전기적으로 연결되어 있는 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 준비하는 단계와, 상기 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 적층 방향으로 커팅하여 가스센서의 센서몸체를 형성하되, 상기 커팅에 의한 절단면을 통해 상기 제1 내부전극과 상기 제2 내부전극이 노출되게 하고, 상기 제1 전극단자와 상기 제2 전극단자가 설치된 상기 센서몸체의 측면을 제외한 적어도 하나의 측면에 상기 제1 내부전극과 상기 제2 내부전극이 노출되게 하여 센싱면을 이루게 하는 단계와, 상기 센싱면의 일부 또는 전체 상부에 가스 검출을 위한 가스감응물질을 도포 또는 증착하거나, 노출된 상기 제1 내부전극 및 상기 제2 내부전극 상부에 상기 제1 및 제2 내부전극에 비하여 가스감응물질층과의 접촉저항이 낮은 금속막을 형성하고 상기 금속막이 형성되어 있는 상기 센싱면의 일부 또는 전체 상부에 가스 검출을 위한 가스감응물질을 도포 또는 증착하는 단계를 포함하며, 상기 센서몸체는 세라믹 유전체, 제1 내부전극, 세라믹 유전체 및 제2 내부전극이 순차적으로 층을 이루는 적층체를 적어도 1개 포함하고, 상기 센서몸체에 구비된 상기 제1 내부전극은 상기 센서몸체의 제1 측면에 구비된 제1 전극단자에 전기적으로 연결되어 있고, 상기 센서몸체에 구비된 상기 제2 내부전극은 상기

제1 측면과 마주보는 상기 센서몸체의 제2 측면에 구비된 제2 전극단자에 전기적으로 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 가스센서의 제조방법을 제공한다.

- [0026] 상기 세라믹 유전체는 알루미늄(Al_2O_3), 마그네시아(MgO), 실리카(SiO_2), 지르코니아(ZrO_2) 및 티탄산바륨($BaTiO_3$) 중에서 선택된 1종 이상의 세라믹을 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 금속막은 금(Au), 은(Ag), 아연(Zn), 구리(Cu), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 마그네슘(Mg) 및 코발트(Co) 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 전해도금법(electrodeposition method) 또는 무전해도금법(electroless deposition method)으로 도금하여 형성할 수 있다.
- [0028] 상기 가스감응물질층은 가스를 감지할 수 있는 산화물 반도체를 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 산화물 반도체는 산화주석(SnO_2), 산화티타늄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 산화텅스텐(WO_3), 산화카드뮴(CdO), 산화철(Fe_2O_3) 및 산화인듐(In_2O_3) 중에서 선택된 1종 이상의 n형 반도체를 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 산화물 반도체는 산화니켈(NiO), 산화구리(CuO), 산화크로뮴(Cr_2O_3) 및 산화코발트(Co_3O_4) 중에서 선택된 1종 이상의 p형 반도체를 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 산화물 반도체는 분무열분해법(Spray Pyrolysis Deposition; SPD)으로 형성할 수 있으며, 상기 분무열분해법은 증착하려는 영역을 제외한 영역을 마스크로 덮는 단계와, 상기 가스몸체가 고정되어 있는 지그를 챔버 내부의 회전 서셉터(susceptor)에 장착한 뒤 회전시키면서 예열하는 단계와, 초음파 변환기를 사용하여 금속 전구체와 용매가 혼합된 분무 용액을 액적(mist) 형태로 만드는 단계 및 운반기체를 사용하여 액적을 상기 챔버 내부로 유입시켜 산화물 반도체 박막을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 가스감응물질층은 가스를 감지할 수 있는 탄소나노튜브를 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 탄소나노튜브에 가스 감응도를 개선하기 위한 촉매가 코팅되어 있을 수 있다.
- [0034] 상기 촉매는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 이리듐(Ir), 로듐(Rh) 및 루테튬(Ru) 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다.
- [0035] 탄소나노튜브의 현탁액에 촉매의 전구체를 혼합하여 분산시키고, 촉매의 전구체가 혼합된 분산액을 상기 금속막이 노출되어 있는 면의 일부 또는 전체에 도포하고 건조한 후, 수소 플라즈마 건식 식각하여 촉매의 전구체를 촉매로 환원시킴으로써 상기 탄소나노튜브에 코팅된 촉매를 얻을 수 있다.
- [0036] 탄소나노튜브의 현탁액을 상기 금속막이 노출되어 있는 센싱면의 일부 또는 전체에 도포하고, 교류 전기장을 인가하여 상기 탄소나노튜브가 상기 금속막의 배열에 교차되게 배열되게 하고 건조함으로써 상기 금속막의 배열에 교차되게 배열된 탄소나노튜브를 얻을 수 있다.
- [0037] 상기 교류 전기장은 60kHz~20MHz의 주파수로 인가하고, 인가 시간은 10~300초 범위인 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 가스감응물질층은 상기 센싱면에 노출된 제1 및 제2 내부전극의 갈바닉 치환 반응에 의해 형성된 칼코젠(chalcogen)을 포함할 수 있다. 상기 칼코젠은 셀레늄(Se) 및 텔루륨(Te) 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다. 상기 칼코젠은 로드(rod) 형태의 구조를 가질 수 있다.
- [0039] 상기 센서몸체의 센싱면에 노출되어 있는 상기 제1 및 제2 내부전극에 가스감응물질을 증착하기 위해 증착하려는 영역을 제외한 영역을 전기적으로 절연시키고, 칼코젠의 소스가 첨가되어 있는 갈바닉 치환 용액에 상기 센서몸체를 함침함으로써 상기 센싱면에 노출된 상기 제1 및 제2 내부전극의 갈바닉 치환 반응에 의해 칼코젠으로 형성되게 할 수 있다.
- [0040] 로드(rod) 형태의 구조를 갖는 칼코젠의 감응도와 접합성을 높이고 로드(rod) 형태의 구조를 조절하기 위하여 CTAB(Cetyl trimethylammonium bromide), POM(polyoxometalates), PVP(polyvinylpyrrolidone), PDDA(polydiallyldimethyl ammonium chloride), SDS(sodium dodecyl sulfate) 또는 이들의 혼합물을 상기 갈바닉 치환 용액에 더 첨가할 수도 있다.
- [0041] 상기 가스감응물질층은 상기 센싱면에 노출된 제1 및 제2 내부전극의 갈바닉 치환 반응, 토폠타틱 반응(Topotactic reaction) 및 양이온 치환 반응(Cation exchange reaction)에 의해 형성된 칼코게나이드(chalcogenide)를 포함할 수 있다. 상기 칼코게나이드는 금속 텔루라이드(telluride), 금속 셀레나이드

(selenide) 및 금속 황화물(metal sulfide) 중에서 선택된 1종 이상의 칼코겐 화합물을 포함할 수 있다. 상기 칼코게나이드는 로드(rod) 형태의 구조를 가질 수 있다.

발명의 효과

- [0043] 본 발명에 의하면, 세라믹/금속 적층 공정을 이용하여 저렴한 단가로 센서 플랫폼의 대량생산이 가능하며, 금속으로 이루어진 내부전극들과 세라믹 유전체의 두께, 적층 개수의 조절이 용이하며, 서로 이격되어 있는 내부전극들이 세라믹 유전체에 의해 분리된 구조로 단락을 방지함과 아울러 장기안정성을 확보할 수 있다.
- [0044] 내부전극들이 노출되어 있는 센싱면에 가스감응물질층을 형성하여 감응도를 향상시킬 수 있으며, 대상 가스에 따라 가스감응물질의 종류와 증착 공정을 다양하게 적용 가능하다.
- [0045] 센싱면에 노출된 내부전극들 상부에 가스감응물질층과의 접촉저항이 내부전극들에 비하여 낮은 금속을 전해도금(electrodeposition) 또는 무전해도금(electroless deposition)하여 감응도를 향상시킬 수 있고, 내부전극들이 노출되어 있는 센싱면의 일부 또는 전체에 가스를 감지할 수 있는 금속(또는 금속합금), 산화물 반도체, 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT) 등의 가스감응물질을 도포하여 가스 감응 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0046] 또한, 센싱면에 노출된 내부전극들을 갈바닉 치환(galvanic replacement)하여 칼코젠을 성장시켜 가스감응물질층을 형성함으로써 가스 감응 특성을 향상시킬 수도 있다. 상기 갈바닉 치환 시에 반응 시간(time), 첨가물(additive)의 농도 등에 따라 수 나노미터 내지 수십 마이크로미터의 직경을 갖는 로드(rod) 형태로 형성하여 가스 감응도를 향상시킬 수 있다.
- [0047] 또한, 센싱면에 노출된 내부전극들을 갈바닉 치환(galvanic replacement), 토포태틱 반응(Topotactic reaction) 및 양이온 치환 반응(Cation exchange reaction)에 의해 칼코게나이드(chalcogenide)로 변환시켜 가스감응물질층을 형성함으로써 가스 감응 특성을 향상시킬 수도 있다.
- [0048] 또한, 본 발명의 가스센서는 대상 가스에 따라 가스감응물질의 종류와 증착 공정을 다양하게 적용 가능하고, 가스를 감지할 수 있는 금속(또는 금속합금), 산화물 반도체, 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT), 칼코젠, 칼코게나이드 등으로 가스감응물질층을 형성하여 감응도(sensitivity), 선택성(selectivity), 안정성을 확보하는 것이 가능하다.
- [0049] 또한, 본 발명에 의하면, 세라믹/금속 적층 공정(Multi-Layer Ceramic/metal Process; MLCP)이 적용된 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 단순히 커팅하여 센서몸체로 사용할 수 있으므로 제조 공정이 간단하고 제조 비용을 크게 절약할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0051] 도 1은 일 예에 따른 세라믹/금속 적층 공정(Multi-Layer Ceramic/metal Process; MLCP)이 적용된 적층형 세라믹/금속 플랫폼의 내부와 외부 구조를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 이용하여 센서몸체를 형성한 모습을 보여주는 도면이다.
- 도 3은 센싱면을 통해 노출되어 있는 내부전극들 상부에 내부전극들에 비하여 가스감응물질층과의 접촉저항이 낮은 금속막이 형성되어 있는 센서몸체의 구조를 보여주는 도면이다.
- 도 4 내지 도 7은 도 2에 나타낸 가스센서의 내부전극들 상부에 도전성 금속인 금(Au)이 형성된 센서몸체의 단면을 보여주는 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진이다.
- 도 8은 금속막이 노출되어 있는 센싱면의 상부에 가스감응물질로 금속산화물막(metal oxide layer)을 증착하여 산화물 반도체 가스센서를 형성한 모습을 보여주는 도면이다.
- 도 9 내지 도 12는 분무열분해법(Spray Pyrolysis Deposition; SPD)으로 증착된 산화주석(SnO₂) 박막의 주사전자현미경 사진으로서, 도 9는 250℃의 공정 온도에서 증착한 경우이고, 도 10은 300℃의 공정 온도에서 증착한 경우이며, 도 11은 350℃의 공정 온도에서 증착한 경우이고, 도 12는 400℃의 공정 온도에서 증착한 경우이다.
- 도 13은 분무열분해법으로 증착된 산화주석(SnO₂) 박막의 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴을 보여주는

그래프이다.

도 14는 도 13에서와 같은 공정 온도 조건에서 분무열분해법으로 증착된 산화주석(SnO_2) 박막의 비저항(도 14의 (a) 참조), 이동도(도 14의 (b) 참조) 및 캐리어 농도(도 14의 (c) 참조)를 나타낸 그래프이다.

도 15 내지 도 18은 분무열분해법으로 증착된 산화주석 박막의 주사전자현미경 사진으로서, 도 15는 350℃의 공정 온도에서 5분 증착한 경우이고, 도 16은 350℃의 공정 온도에서 10분 증착한 경우이며, 도 17은 350℃의 공정 온도에서 30분 증착한 경우이고, 도 18은 350℃의 공정 온도에서 60분 증착한 경우이다.

도 19는 분무열분해법으로 증착된 산화주석 박막의 X-선 회절(XRD) 패턴을 보여주는 그래프이다.

도 20은 분무열분해법으로 증착된 산화주석의 비저항(도 20의 (a) 참조), 이동도(도 20의 (b) 참조) 및 캐리어 농도(도 20의 (c) 참조)를 나타낸 그래프이다.

도 21 및 도 22는 증착된 산화주석 박막의 황화수소(H_2S) 가스 감응 특성을 나타낸 그래프이다.

도 23은 단일벽 탄소나노튜브가 분산된 현탁액의 제조방법을 설명하기 위하여 도시한 도면이다.

도 24는 단일벽 탄소나노튜브에 백금 촉매를 형성하는 과정을 보여주는 도면이다.

도 25 내지 도 28은 서로 다른 전력(power)에서 수소 플라즈마 처리(수소 플라즈마 건식 식각)로 백금 촉매 입자를 형성시킨 단일벽 탄소나노튜브를 관찰한 주사전자현미경 사진이다.

도 29는 서로 다른 전력에서 수소 플라즈마 처리(수소 플라즈마 건식 식각)로 백금 촉매 입자를 형성시킨 단일벽 탄소나노튜브를 분석한 X-선 회절 그래프이다.

도 30에서 (a)는 도 26에 나타낸 주사전자현미경 사진에 대한 투과전자현미경(transmission electron microscope; TEM) 사진이고, (b)는 고분해능 투과전자현미경(high resolution transmission electron microscope) 사진이며, (c)는 SAED(selected area electron diffraction) 패턴 사진이다.

도 31 내지 도 34는 도 24를 참조하여 설명한 방법으로 서로 다른 교류 전기장 주파수를 인가함에 따라 배열된 단일벽 탄소나노튜브의 주사전자현미경 사진이다.

도 35는 암모니아(NH_3) 가스에 대한 단일벽 탄소나노튜브의 저항 변화를 나타낸 그래프이다.

도 36은 수소(H_2) 가스에 대한 단일벽 탄소나노튜브의 저항 변화를 나타낸 그래프이다.

도 37 내지 도 40은 갈바닉 치환 반응 시간에 따른 텔루륨 구조체(텔루륨 증착물)의 형상을 분석한 주사전자현미경 사진이다.

도 41 내지 도 46은 갈바닉 치환 반응 용액의 첨가물 농도에 따른 텔루륨 구조체(텔루륨 증착물)의 형상을 분석한 주사전자현미경 사진이다.

도 47은 첨가물인 CTAB의 농도에 따른 텔루륨 구조체(텔루륨 증착물)의 직경을 나타낸 그래프이다.

도 48에서 (a)는 도 45에 나타낸 텔루륨 구조체(텔루륨 증착물)에 대하여 투과전자현미경으로 관찰한 사진이고, (b)는 고분해능 투과전자현미경 사진, (c)는 SAED 패턴 사진이다.

도 49 및 도 50은 137mM의 CTAB를 첨가한 용액에서 성장시킨 텔루륨 나노 로드(nano rod)의 이산화질소(NO_2) 가스 감지 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 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.

[0053] 이하에서, '나노'라 함은 나노미터(nm) 단위의 크기로서 1~1000nm의 크기를 의미하고, '마이크로'라 함은 마이크로미터(μm) 단위의 크기로서 1~1000 μm 의 크기를 의미하는 것으로 사용한다. 또한, '나노 로드'라 함은 직경이 1~1000nm의 크기인 로드(rod)를 의미하고, '마이크로 로드'라 함은 직경이 1~1000 μm 의 크기인 로드(rod)를

의미하는 것으로 사용한다.

- [0054] 가스센서는 재료의 물리·화학·전기적 성질 변화를 이용하여 NO_x, CO, H₂S, NH₃, SO₂ 등의 유독가스, H₂, CH₄ 등의 폭발성 가스 등을 감지(感知)한다.
- [0055] 본 발명은 세라믹과 금속을 교대로 적층하고, 서로 마주보는 한 쌍의 측벽에 금속을 증착하여 상기 금속에 전기적으로 연결된 전극단자를 형성한 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 만들고, 상기 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 적층면에 수직인 방향(적층 방향)으로 커팅(cutting)하여 절단면에서 금속선(metal line)이 노출되게 하여 센싱면을 형성하고, 노출시킨 금속선을 내부전극으로 이용하는 가스센서 및 그 제조방법을 제시한다.
- [0056] 센싱면에 노출된 내부전극들 상부에 가스감응물질층과의 접촉저항이 내부전극들에 비하여 낮은 금속을 전해도금(electrodeposition) 또는 무전해도금(electroless deposition)하여 감응도를 향상시킬 수 있고, 내부전극들이 노출되어 있는 센싱면의 일부 또는 전체에 가스를 감지할 수 있는 금속(또는 금속합금), 산화물 반도체, 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT) 등의 가스감응물질을 도포하여 가스 감응 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0057] 또한, 센싱면에 노출된 내부전극들을 갈바닉 치환(galvanic replacement)하여 칼코젠을 성장시켜 가스감응물질층을 형성함으로써 가스 감응 특성을 향상시킬 수도 있다. 상기 갈바닉 치환 시에 반응 시간(time), 첨가물(additive)의 농도 등에 따라 수 나노미터 내지 수십 마이크로미터의 직경을 갖는 로드(rod) 형태로 형성하여 가스 감응도를 향상시킬 수 있다.
- [0058] 또한, 센싱면에 노출된 내부전극들을 갈바닉 치환(galvanic replacement), 토포태틱 반응(Topotactic reaction) 및 양이온 치환 반응(Cation exchange reaction)에 의해 칼코게나이드(chalcogenide)로 변환시켜 가스감응물질층을 형성함으로써 가스 감응 특성을 향상시킬 수도 있다.
- [0059] 본 발명에 의하면, 세라믹/금속 적층 공정을 이용하여 저렴한 단가로 센서 플랫폼의 대량생산이 가능하며, 금속으로 이루어진 내부전극들과 세라믹 유전체의 두께, 적층 개수의 조절이 용이하며, 서로 이격되어 있는 내부전극들이 세라믹 유전체에 의해 분리된 구조로 단락을 방지함과 아울러 장기안정성을 확보할 수 있다. 내부전극들이 노출되어 있는 센싱면에 가스감응물질층을 형성하여 감응도를 향상시킬 수 있으며, 대상 가스에 따라 가스감응물질의 종류와 증착 공정을 다양하게 적용 가능하다.
- [0060] 이러한 가스센서는 대상 가스에 따라 가스감응물질의 종류와 증착 공정을 다양하게 적용 가능하고, 가스를 감지할 수 있는 금속(또는 금속합금), 산화물 반도체, 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT), 칼코젠, 칼코게나이드 등으로 가스감응물질층을 형성하여 감응도, 선택성, 안정성을 확보하는 것이 가능하다.
- [0061] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 세라믹/금속 적층형 가스센서는, 세라믹 유전체와 금속의 순차적 층 구조가 복수 개로 적층되어 있는 형태로 세라믹/금속 적층 공정(Multi-Layer Ceramic/metal Process; MLCP)이 적용된 적층형 세라믹/금속 플랫폼이 적층 방향으로 커팅되어 가스센서의 센서몸체를 이루며, 상기 센서몸체는 세라믹 유전체, 제1 내부전극, 세라믹 유전체 및 제2 내부전극이 순차적으로 층을 이루는 적층체를 적어도 1개 포함하고, 상기 커팅에 의한 절단면을 통해 상기 제1 내부전극과 상기 제2 내부전극이 노출되고, 상기 제1 내부전극은 상기 센서몸체의 제1 측면에 구비된 제1 전극단자에 전기적으로 연결되어 있고, 상기 제2 내부전극은 상기 제1 측면과 마주보는 상기 센서몸체의 제2 측면에 구비된 제2 전극단자에 전기적으로 연결되어 있으며, 상기 제1 전극단자와 상기 제2 전극단자가 설치된 상기 센서몸체의 측면을 제외한 적어도 하나의 측면에 상기 제1 내부전극과 상기 제2 내부전극이 노출되어 센싱면을 이루며, 상기 센싱면의 일부 또는 전체 상부에 가스 검출을 위한 가스감응물질층이 형성되어 있거나, 노출된 상기 제1 내부전극 및 상기 제2 내부전극 상부에 상기 제1 및 제2 내부전극에 비하여 가스감응물질층과의 접촉저항이 낮은 금속막이 형성되어 있고 상기 금속막이 형성되어 있는 상기 센싱면의 일부 또는 전체 상부에 가스 검출을 위한 가스감응물질층이 형성되어 있다.
- [0062] 상기 세라믹 유전체는 알루미늄(Al₂O₃), 마그네시아(MgO), 실리카(SiO₂), 지르코니아(ZrO₂) 및 티탄산바륨(BaTiO₃) 중에서 선택된 1종 이상의 세라믹을 포함할 수 있다.
- [0063] 상기 금속막은 금(Au), 은(Ag), 아연(Zn), 구리(Cu), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 마그네슘(Mg) 및 코발트(Co) 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다.
- [0064] 상기 가스감응물질층은 가스를 감지할 수 있는 산화물 반도체를 포함할 수 있다.
- [0065] 상기 산화물 반도체는 산화주석(SnO₂), 산화티타늄(TiO₂), 산화아연(ZnO), 산화텅스텐(WO₃), 산화카드뮴(CdO),

산화철(Fe_2O_3) 및 산화인듐(In_2O_3) 중에서 선택된 1종 이상의 n형 반도체를 포함할 수 있다.

- [0066] 상기 산화물 반도체는 산화니켈(NiO), 산화구리(CuO), 산화크로뮴(Cr_2O_3) 및 산화코발트(Co_3O_4) 중에서 선택된 1종 이상의 p형 반도체를 포함할 수 있다.
- [0067] 상기 가스감응물질층은 가스를 감지할 수 있는 탄소나노튜브를 포함할 수 있다.
- [0068] 상기 탄소나노튜브에 가스 감응도를 개선하기 위한 촉매가 코팅되어 있을 수 있다.
- [0069] 상기 촉매는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 이리듐(Ir), 로듐(Rh) 및 루테튬(Ru) 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다.
- [0070] 상기 탄소나노튜브는 상기 금속막의 배열에 교차되게 배열되어 있을 수 있다.
- [0071] 상기 가스감응물질층은 상기 센싱면에 노출된 제1 및 제2 내부전극의 갈바닉 치환 반응에 의해 형성된 칼코젠(chalcogen)을 포함할 수 있으며, 상기 칼코젠은 로드(rod) 형태의 구조를 가질 수 있다. 상기 칼코젠은 셀레늄(Se) 및 텔루륨(Te) 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [0072] 상기 가스감응물질층은 상기 센싱면에 노출된 제1 및 제2 내부전극의 갈바닉 치환 반응, 토포태틱 반응(Topotactic reaction) 및 양이온 치환 반응(Cation exchange reaction)에 의해 형성된 칼코게나이드(chalcogenide)를 포함할 수 있으며, 상기 칼코게나이드는 로드(rod) 형태의 구조를 가질 수 있다. 상기 칼코게나이드는 금속 텔루라이드(telluride), 금속 셀레나이드(selenide) 및 금속 황화물(metal sulfide) 중에서 선택된 1종 이상의 칼코젠 화합물을 포함할 수 있다.
- [0073] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 세라믹/금속 적층형 가스센서의 제조방법은, 세라믹 유전체와 금속의 순차적 층 구조가 복수 개로 적층되어 있는 형태를 이루고, 세라믹 유전체, 제1 내부전극, 세라믹 유전체 및 제2 내부전극이 순차적으로 층을 이루는 적층체를 적어도 1개 포함하며, 상기 제1 내부전극은 제1 측면에 구비된 제1 전극단자에 전기적으로 연결되어 있고, 상기 제2 내부전극은 상기 제1 측면과 마주보는 제2 측면에 구비된 제2 전극단자에 전기적으로 연결되어 있는 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 준비하는 단계와, 상기 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 적층 방향으로 커팅하여 가스센서의 센서몸체를 형성하되, 상기 커팅에 의한 절단면을 통해 상기 제1 내부전극과 상기 제2 내부전극이 노출되게 하고, 상기 제1 전극단자와 상기 제2 전극단자가 설치된 상기 센서몸체의 측면을 제외한 적어도 하나의 측면에 상기 제1 내부전극과 상기 제2 내부전극이 노출되게 하여 센싱면을 이루게 하는 단계와, 상기 센싱면의 일부 또는 전체 상부에 가스 검출을 위한 가스감응물질을 도포 또는 증착하거나, 노출된 상기 제1 내부전극 및 상기 제2 내부전극 상부에 상기 제1 및 제2 내부전극에 비하여 가스감응물질층과의 접촉저항이 낮은 금속막을 형성하고 상기 금속막이 형성되어 있는 상기 센싱면의 일부 또는 전체 상부에 가스 검출을 위한 가스감응물질을 도포 또는 증착하는 단계를 포함하며, 상기 센서몸체는 세라믹 유전체, 제1 내부전극, 세라믹 유전체 및 제2 내부전극이 순차적으로 층을 이루는 적층체를 적어도 1개 포함하고, 상기 센서몸체에 구비된 상기 제1 내부전극은 상기 센서몸체의 제1 측면에 구비된 제1 전극단자에 전기적으로 연결되어 있고, 상기 센서몸체에 구비된 상기 제2 내부전극은 상기 제1 측면과 마주보는 상기 센서몸체의 제2 측면에 구비된 제2 전극단자에 전기적으로 연결되어 있다.
- [0074] 상기 세라믹 유전체는 알루미늄(Al_2O_3), 마그네시아(MgO), 실리카(SiO_2), 지르코니아(ZrO_2) 및 티탄산바륨(BaTiO_3) 중에서 선택된 1종 이상의 세라믹을 포함할 수 있다.
- [0075] 상기 금속막은 금(Au), 은(Ag), 아연(Zn), 구리(Cu), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 마그네슘(Mg) 및 코발트(Co) 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 전해도금법(electrodeposition method) 또는 무전해도금법(electroless deposition method)으로 도금하여 형성할 수 있다.
- [0076] 상기 가스감응물질층은 가스를 감지할 수 있는 산화물 반도체를 포함할 수 있다.
- [0077] 상기 산화물 반도체는 산화주석(SnO_2), 산화티타늄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 산화텅스텐(WO_3), 산화카드뮴(CdO), 산화철(Fe_2O_3) 및 산화인듐(In_2O_3) 중에서 선택된 1종 이상의 n형 반도체를 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 산화물 반도체는 산화니켈(NiO), 산화구리(CuO), 산화크로뮴(Cr_2O_3) 및 산화코발트(Co_3O_4) 중에서 선택된 1종 이상의 p형 반도체를 포함할 수 있다.

- [0079] 상기 산화물 반도체는 분무열분해법(Spray Pyrolysis Deposition; SPD)으로 형성할 수 있으며, 상기 분무열분해법은 증착하려는 영역을 제외한 영역을 마스크로 덮는 단계와, 상기 가스물체가 고정되어 있는 지그를 챔버 내부의 회전 서셉터(susceptor)에 장착한 뒤 회전시키면서 예열하는 단계와, 초음파 변환기를 사용하여 금속 전구체와 용매가 혼합된 분무 용액을 액적(mist) 형태로 만드는 단계 및 운반기체를 사용하여 액적을 상기 챔버 내부로 유입시켜 산화물 반도체 박막을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 가스감응물질층은 가스를 감지할 수 있는 탄소나노튜브를 포함할 수 있다.
- [0081] 상기 탄소나노튜브에 가스 감응도를 개선하기 위한 촉매가 코팅되어 있을 수 있다.
- [0082] 상기 촉매는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 이리듐(Ir), 로듐(Rh) 및 루테튬(Ru) 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다.
- [0083] 탄소나노튜브의 현탁액에 촉매의 전구체를 혼합하여 분산시키고, 촉매의 전구체가 혼합된 분산액을 상기 금속막이 노출되어 있는 센싱면의 일부 또는 전체에 도포하고 건조한 후, 수소 플라즈마 건식 식각하여 촉매의 전구체를 촉매로 환원시킴으로써 상기 탄소나노튜브에 코팅된 촉매를 얻을 수 있다.
- [0084] 탄소나노튜브의 현탁액을 상기 금속막이 노출되어 있는 센싱면의 일부 또는 전체에 도포하고, 교류 전기장을 인가하여 상기 탄소나노튜브가 상기 금속막의 배열에 교차되게 배열되게 하고 건조함으로써 상기 금속막의 배열에 교차되게 배열된 탄소나노튜브를 얻을 수 있다.
- [0085] 상기 교류 전기장은 60kHz~20MHz의 주파수로 인가하고, 인가 시간은 10~300초 범위인 것이 바람직하다.
- [0086] 상기 가스감응물질층은 상기 센싱면에 노출된 제1 및 제2 내부전극의 갈바닉 치환 반응에 의해 형성된 칼코젠(chalcogen)을 포함할 수 있다. 상기 칼코젠은 셀레늄(Se) 및 텔루륨(Te) 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다. 상기 칼코젠은 로드(rod) 형태의 구조를 가질 수 있다.
- [0087] 상기 센서몸체의 센싱면에 노출되어 있는 상기 제1 및 제2 내부전극에 가스감응물질을 증착하기 위해 증착하려는 영역을 제외한 영역을 전기적으로 절연시키고, 칼코젠의 소스가 첨가되어 있는 갈바닉 치환 용액에 상기 센서몸체를 침침함으로써 상기 센싱면에 노출된 상기 제1 및 제2 내부전극의 갈바닉 치환 반응에 의해 칼코젠으로 형성되게 할 수 있다.
- [0088] 로드(rod) 형태의 구조를 갖는 칼코젠의 감응도와 접합성을 높이고 로드(rod) 형태의 구조를 조절하기 위하여 CTAB(Cetyl trimethylammonium bromide), POM(polyoxometalates), PVP(polyvinylpyrrolidone), PDDA(polydiallyldimethyl ammonium chloride), SDS(sodium dodecyl sulfate) 또는 이들의 혼합물을 상기 갈바닉 치환 용액에 더 첨가할 수도 있다.
- [0089] 상기 가스감응물질층은 상기 센싱면에 노출된 제1 및 제2 내부전극의 갈바닉 치환 반응, 토포태틱 반응(Topotactic reaction) 및 양이온 치환 반응(Cation exchange reaction)에 의해 형성된 칼코게나이드(chalcogenide)를 포함할 수 있다. 상기 칼코게나이드는 금속 텔루라이드(telluride), 금속 셀레나이드(selenide) 및 금속 황화물(metal sulfide) 중에서 선택된 1종 이상의 칼코젠 화합물을 포함할 수 있다. 상기 칼코게나이드는 로드(rod) 형태의 구조를 가질 수 있다.
- [0090] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 세라믹/금속 적층형 가스센서를 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0091] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 가스센서는 세라믹/금속 적층 공정(Multi-Layer Ceramic/metal Process; MLCP)이 적용된 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 이용할 수 있다.
- [0092] 도 1은 일 예에 따른 세라믹/금속 적층 공정(Multi-Layer Ceramic/metal Process; MLCP)이 적용된 적층형 세라믹/금속 플랫폼의 내부와 외부 구조를 나타낸 도면이다. 도 2는 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 이용하여 센서몸체를 형성한 모습을 보여주는 도면이다. 도 3은 센싱면을 통해 노출되어 있는 내부전극들 상부에 내부전극들에 비하여 가스감응물질층과의 접촉저항이 낮은 금속막이 형성되어 있는 센서몸체의 구조를 보여주는 도면이다.
- [0093] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 세라믹/금속 적층 공정(Multi-Layer Ceramic/metal Process; MLCP)이 적용된 적층형 세라믹/금속 플랫폼은 세라믹 유전체와 금속의 순차적 층 구조가 복수 개로 적층되어 있고, 내부전극(120, 122)으로 사용되는 상기 금속은 양 끝에 형성된 전극단자(130, 132)에 전기적으로 연결되어 있다. 적층형 세라믹/금속 플랫폼은 세라믹 유전체(110), 제1 내부전극(120), 세라믹 유전체(110) 및 제2 내부전극(122)이 순차적으로 층을 이루는 적층체를 적어도 1개 포함하며, 상기 제1 내부전극(110)은 제1 측면에 구비된 제1 전극단자(130)에 전기적으로 연결되어 있고, 상기 제2 내부전극(122)은 상기 제1 측면과 마주보는 제2 측면에 구비된 제

2 전극단자(132)에 전기적으로 연결되어 있다.

- [0094] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 가스센서는, 세라믹 유전체와 금속의 순차적 층 구조가 복수 개로 적층되어 있는 형태의 적층형 세라믹/금속 플랫폼이 적층 방향으로 커팅되어 가스센서의 센서몸체를 이룬다. 상기 커팅에 의한 절단면을 통해 상기 제1 내부전극(120a)과 상기 제2 내부전극(122a)이 노출된다.
- [0095] 상기 센서몸체는 세라믹 유전체(110a), 제1 내부전극(120a), 세라믹 유전체(110a) 및 제2 내부전극(122a)이 순차적으로 층을 이루는 적층체를 적어도 1개 포함한다. 상기 세라믹 유전체(110a)는 알루미늄(Al_2O_3), 마그네시아(MgO), 실리카(SiO_2), 지르코니아(ZrO_2) 및 티탄산바륨($BaTiO_3$) 중에서 선택된 1종 이상의 세라믹을 포함할 수 있다. 상기 제1 및 제2 내부전극(120a, 122a)은 금(Au), 은(Ag), 아연(Zn), 니켈(Ni), 구리(Cu), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 마그네슘(Mg), 코발트(Co) 등의 금속으로 이루어질 수 있다.
- [0096] 상기 제1 내부전극(120a)은 상기 센서몸체의 제1 측면에 구비된 제1 전극단자(또는 제1 외부전극)(130a)에 전기적으로 연결되어 있고, 상기 제2 내부전극은 상기 제1 측면과 마주보는 상기 센서몸체의 제2 측면에 구비된 제2 전극단자(또는 제2 외부전극)(132a)에 전기적으로 연결되어 있다.
- [0097] 상기 제1 전극단자(130a)와 상기 제2 전극단자(132a)가 설치된 상기 센서몸체의 측면을 제외한 적어도 하나의 측면에 상기 제1 내부전극(120a)과 상기 제2 내부전극(122a)이 노출되어 센싱면(140)을 이룬다.
- [0098] 상기 센싱면(140)의 일부 또는 전체 상부에 가스 검출을 위한 가스감응물질층이 형성되어 있거나, 노출된 상기 제1 내부전극(120a) 및 상기 제2 내부전극(122a) 상부에 상기 제1 및 제2 내부전극(120a, 122a)에 비하여 제1 및 제2 내부전극(120a, 122a)에 비하여 가스감응물질층과의 접촉저항이 낮은 금속막(150)이 형성되어 있고 상기 금속막(150)이 형성되어 있는 상기 센싱면(140)의 일부 또는 전체 상부에 가스 검출을 위한 가스감응물질층이 형성되어 있다.
- [0099] 상기 금속막(150)은 금(Au), 은(Ag), 아연(Zn), 구리(Cu), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 마그네슘(Mg) 및 코발트(Co) 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다.
- [0100] 상기 가스감응물질층은 가스를 감지할 수 있는 산화물 반도체를 포함할 수 있다.
- [0101] 상기 산화물 반도체는 산화주석(SnO_2), 산화티타늄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 산화텅스텐(WO_3), 산화카드뮴(CdO), 산화철(Fe_2O_3) 및 산화인듐(In_2O_3) 중에서 선택된 1종 이상의 n형 반도체를 포함할 수 있다.
- [0102] 상기 산화물 반도체는 산화니켈(NiO), 산화구리(CuO), 산화크로뮴(Cr_2O_3) 및 산화코발트(Co_3O_4) 중에서 선택된 1종 이상의 p형 반도체를 포함할 수 있다.
- [0103] 상기 가스감응물질층은 가스를 감지할 수 있는 탄소나노튜브를 포함할 수 있다.
- [0104] 상기 탄소나노튜브에 가스 감응도를 개선하기 위한 촉매가 코팅되어 있을 수 있다.
- [0105] 상기 촉매는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 이리듐(Ir), 로듐(Rh) 및 루테튬(Ru) 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다.
- [0106] 상기 탄소나노튜브는 상기 금속막(150)의 배열에 교차되게 배열되어 있을 수 있다.
- [0107] 상기 가스감응물질층은 상기 센싱면(140)에 노출된 제1 및 제2 내부전극(120a, 122a)이 갈바닉 치환 반응에 의해 형성된 칼코겐(chalcogen)을 포함할 수 있다. 상기 칼코겐은 셀레늄(Se) 및 텔루륨(Te) 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다. 상기 칼코겐은 로드(rod) 형태의 구조를 가질 수 있다.
- [0108] 상기 가스감응물질층은 상기 센싱면(140)에 노출된 제1 및 제2 내부전극(120a, 122a)이 갈바닉 치환 반응, 토포택틱 반응(Topotactic reaction) 및 양이온 치환 반응(Cation exchange reaction)에 의해 형성된 칼코게나이드(chalcogenide)를 포함할 수 있다. 상기 칼코게나이드는 금속 텔루라이드(telluride), 금속 셀레나이드(selenide) 및 금속 황화물(metal sulfide) 중에서 선택된 1종 이상의 칼코겐 화합물을 포함할 수 있다. 상기 칼코게나이드는 로드(rod) 형태의 구조를 가질 수 있다.
- [0109] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 세라믹/금속 적층형 가스센서의 제조방법을 더욱 구체적으로 설명

한다.

- [0110] 가스센서를 제조하기 위해 세라믹/금속 적층 공정(Multi-Layer Ceramic/metal Process; MLCP)이 적용된 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 이용할 수 있다.
- [0111] 도 1은 일 예에 따른 세라믹/금속 적층 공정(Multi-Layer Ceramic/metal Process; MLCP)이 적용된 적층형 세라믹/금속 플랫폼의 내부와 외부 구조를 나타낸 도면이다. 세라믹/금속 적층 공정(Multi-Layer Ceramic/metal Process; MLCP)이 적용된 적층형 세라믹/금속 플랫폼은 세라믹 유전체와 금속의 순차적 층 구조가 복수 개로 적층되어 있고, 내부전극(120, 122)으로 사용되는 상기 금속은 양 끝에 형성된 전극단자(130, 132)에 전기적으로 연결되어 있다. 적층형 세라믹/금속 플랫폼은 세라믹 유전체(110), 제1 내부전극(120), 세라믹 유전체(110) 및 제2 내부전극(122)이 순차적으로 층을 이루는 적층체를 적어도 1개 포함하며, 상기 제1 내부전극(120)은 제1 측면에 구비된 제1 전극단자(132)에 전기적으로 연결되어 있고, 상기 제2 내부전극(122)은 상기 제1 측면과 마주 보는 제2 측면에 구비된 제2 전극단자(132)에 전기적으로 연결되어 있다.
- [0112] 적층형 세라믹/금속 플랫폼의 적층 구조는 다양한 후막 제조공정 기술을 적용하여 얻을 수 있으며, 예를 들면 테이프 캐스팅(tape casting), 스크린 프린팅(screen printing), 하이브리드 졸-겔(hybrid sol-gel) 등의 습식 공정을 포함할 수 있고, 열용사(thermal spray), 저온 분사(Cold Spray), 에어로졸 대포지션(aerosol deposition) 등의 건식 공정을 포함할 수도 있다.
- [0113] 상기 세라믹 유전체(110) 형성을 위한 세라믹 물질로는 전기 절연성, 내식성, 내마모성이 우수한 알루미늄(Al_2O_3), 마그네시아(MgO), 실리카(SiO_2), 지르코니아(ZrO_2), 티탄산바륨($BaTiO_3$) 등을 사용할 수 있다.
- [0114] 상기 제1 및 제2 내부전극(120, 122) 형성을 위한 금속 물질로는 전기 전도도가 우수한 금(Au), 은(Ag), 아연(Zn), 니켈(Ni), 구리(Cu), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 마그네슘(Mg), 코발트(Co) 등의 금속을 사용할 수 있다.
- [0115] 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 제조하기 위한 일 예로서 스크린 프린팅은 금속 분말과 용매를 섞은 금속 잉크(또는 금속 페이스트)를 세라믹 시트에 인쇄하고 열처리하는 방법이다. 예컨대, 바인더와 용매를 섞은 세라믹 분말 슬러리를 컨베이어 벨트에서 가열하여 시트(sheet) 형태로 세라믹 시트를 제조하고, 내부전극 형성을 위한 금속 분말과 용매를 섞은 금속 잉크(또는 금속 페이스트)를 상기 세라믹 시트 상단에 스크린 프린팅(screen printing)하고, 금속 잉크가 스크린 프린팅된 시트를 복수로 적층하고 열처리하거나 금속 잉크가 스크린 프린팅된 시트를 열처리하고 복수로 적층하며, 금속 등으로 전극단자를 형성함으로써 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 제조할 수 있다. 상기 스크린 프린팅 방법은 일반적으로 잘 알려진 방법이므로 여기서는 그에 대한 상세한 설명을 생략한다. 상기 열처리는 300~600℃ 정도의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0116] 상기 금속으로 이루어진 제1 및 제2 내부전극(120, 122) 사이에 세라믹 유전체(세라믹층)(110)이 위치하여 층과 층 사이의 내부전극들(120, 122)은 서로 이격되어 연결되지 않는다. 또한, 내부전극들(120, 122)은 적층형 세라믹/금속 플랫폼 내부에 매립된 형태로 존재하며, 전극단자(130, 132)에 접촉되는 부분을 제외한 내부전극들(120, 122)은 외부로 노출되어 있지 않다. 내부전극들(120, 122)은 적층형 세라믹/금속 플랫폼의 측면에 구비된 전극단자(130, 132)에 전기적으로 연결되는 구조를 이룬다. 적층형 세라믹/금속 플랫폼 제조 공정에서 금속과 세라믹을 이루는 물질을 조절하여 가스 감응 특성을 변화시키거나, 세라믹/금속 적층 조건을 조절함으로써 내부전극의 폭이나 길이 조절이 용이하다. 세라믹/금속 적층 공정을 적용하기 때문에 제조 공정이 간단하고 제조 비용을 적게 할 수 있다.
- [0117] 상기와 같은 세라믹/금속 적층 공정(Multi-Layer Ceramic/metal Process; MLCP)이 적용된 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 원하는 크기로 적층 방향(적층면에 수직인 방향)으로 커팅(cutting)하여 가스센서의 센서몸체를 형성한다. 예컨대, 도 1에 도시된 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 I-I' 면과 II-II' 면으로 커팅(cutting)하여 도 2에 도시된 바와 같은 센서몸체를 형성할 수 있다. 도 1에 도시된 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 I-I' 면으로만 커팅하여 센서몸체를 형성할 수도 있고, 도 1에 도시된 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 II-II' 면으로만 커팅하여 센서몸체를 형성할 수도 있다.
- [0118] 전극단자가 설치된 측면을 제외한 적어도 하나의 측면에서 내부전극들이 노출되게 커팅한다. 센서몸체의 적어도 하나의 측면에서 내부전극들(120a, 122a)이 노출되게 절단하는 것이 바람직하며, 절단면을 통해 내부전극들(120a, 122a)이 노출된다. 도 2에서 내부전극들(120a, 122a)이 노출되어 있는 면이 절단면이며, 절단면을 통해 내부전극들(120a, 122a)이 노출되어 있는 모습을 나타낸다. 상기 커팅에 의한 절단면을 통해 상기 제1 내부전극(120a)과 상기 제2 내부전극(122a)이 노출되게 하고, 상기 제1 전극단자(130a)와 상기 제2 전극단자(132a)가 설

치된 상기 센서몸체의 측면을 제외한 적어도 하나의 측면에 상기 제1 내부전극(120a)과 상기 제2 내부전극(122a)이 노출되게 하여 센싱면(140)을 이루게 한다.

- [0119] 가스센서의 센서몸체는 세라믹 유전체와 금속의 순차적 층 구조가 복수 개로 적층되어 있는 형태를 갖고, 내부전극으로 사용되는 상기 금속은 양 끝에 형성된 전극단자(130a, 130b)에 전기적으로 연결되어 있다.
- [0120] 상기 센서몸체는 세라믹 유전체(110a), 제1 내부전극(120a), 세라믹 유전체(110a) 및 제2 내부전극(122a)이 순차적으로 층을 이루는 적층체를 적어도 1개 포함한다. 상기 세라믹 유전체(110a)는 알루미늄(Al_2O_3), 마그네시아(MgO), 실리카(SiO_2), 지르코니아(ZrO_2) 및 티탄산바륨($BaTiO_3$) 중에서 선택된 1종 이상의 세라믹을 포함할 수 있다. 상기 제1 및 제2 내부전극(120a, 122a)은 금(Au), 은(Ag), 아연(Zn), 니켈(Ni), 구리(Cu), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 마그네슘(Mg), 코발트(Co) 등의 금속으로 이루어질 수 있다. 센서몸체는 육면체 형상을 가질 수 있으며, 센서몸체의 최하부층과 최상부층은 세라믹 유전체(110a)로 이루어지는 구조를 갖는 것이 바람직하다. 금속으로 이루어진 내부전극들(120a, 122a) 사이에 세라믹 유전체(세라믹층)(110a)이 위치하여 층과 층 사이의 내부전극들(120a, 122a)은 서로 이격되어 연결되지 않는다. 또한, 내부전극들(120a, 122a)은 센서몸체 내부에서 세라믹 유전체(110a)에 의해 분리되어 있으므로 전극 단락이 방지되고 신뢰성이 향상될 수 있다. 상기 적층형 세라믹/금속 플랫폼 제조 공정에서 금속과 세라믹을 이루는 물질을 조절하여 가스 감응 특성을 변화시키거나, 세라믹/금속 적층 조건을 조절함으로써 내부전극의 폭이나 길이 조절이 가능하고, 내부전극 사이의 간격도 조절이 가능하다.
- [0121] 상기 제1 내부전극(120a)은 상기 센서몸체의 제1 측면에 구비된 제1 전극단자(또는 제1 외부전극)(130a)에 전기적으로 연결되어 있고, 상기 제2 내부전극(122a)은 상기 제1 측면과 마주보는 상기 센서몸체의 제2 측면에 구비된 제2 전극단자(또는 제2 외부전극)(132a)에 전기적으로 연결되어 있다.
- [0122] 상기 제1 전극단자(130a)와 상기 제2 전극단자(132a)가 설치된 상기 센서몸체의 측면을 제외한 적어도 하나의 측면에 상기 제1 내부전극(120a)과 상기 제2 내부전극(122a)이 노출되어 센싱면(140)을 이룬다.
- [0123] 세라믹/금속 적층 공정(Multi-Layer Ceramic/metal Process; MLCP)이 적용된 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 단순히 커팅하여 센서몸체로 사용할 수 있으므로 제조 공정이 간단하고 제조 비용을 크게 절감할 수 있다.
- [0124] 상기 센싱면(140)의 일부 또는 전체 상부에 가스 검출을 위한 가스감응물질을 도포 또는 증착하거나, 노출된 상기 제1 내부전극(120a) 및 상기 제2 내부전극(122a) 상부에 제1 및 제2 내부전극(120a, 122a)에 비하여 가스감응물질층과의 접촉저항이 낮은 도전성 금속을 도포 또는 증착하여 금속막(150)을 형성하고 상기 금속막(150)이 형성되어 있는 상기 센싱면(140)의 일부 또는 전체 상부에 가스 검출을 위한 가스감응물질을 도포 또는 증착한다.
- [0125] 내부전극들(120a, 122a)이 노출되어 있는 면에는 센싱하고자 하는 가스에 따라 실시예 1 내지 실시예 4에서 설명하는 다양한 종류의 가스감응물질이 도포된다. 이러한 가스센서는 대상 가스에 따라 가스감응물질의 종류와 증착 공정을 다양하게 적용 가능하다.
- [0126] 가스감응은 표면반응이므로 반응 면적을 증가시키기 위해 센서몸체를 도입하고, 가스를 감지할 수 있는 금속(또는 금속합금), 산화물 반도체, 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT), 칼코젠, 칼코게나이드 등으로 가스감응물질층을 형성하여 감응도(sensitivity), 선택성(selectivity), 응답속도(response time), 신뢰도(reliability) 등 가스센서의 특성 향상을 도모하고, 복합 기능을 부여하여 사용 분야를 확장할 수 있다.
- [0127] 상기 가스감응물질의 가스 접촉에 의한 전기적 신호 변화는 내부전극들(120a, 122a)과 전극단자들(130a, 132a)로 유용하게 전달할 수 있다.
- [0128] <실시예 1>
- [0129] 가스 감응도를 개선하기 위하여 센서몸체의 센싱면(140)을 통해 노출된 내부전극들(120a, 122a) 상부에 내부전극들(120a, 122a)에 비하여 가스감응물질층과의 접촉저항이 낮은 도전성 금속으로 금속막(150)을 형성한다.
- [0130] 내부전극들(120a, 122a) 상부에 산화물 반도체, 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT), 칼코젠, 칼코게나이드 등으로 가스감응물질층을 형성할 때 각각의 가스감응물질층과의 접촉 저항이 낮은 금속을 선택할 수 있다.
- [0131] 예컨대, 내부전극들(120a, 122a)을 이루는 니켈(Ni)은 상온에서 서서히 산화되어 전기적 물성이 바뀌고, 특히 가스센서가 고온에서 구동할 시 전극 특성이 크게 열화된다는 문제점이 있다. 따라서, 가스감응물질층과의 접촉 저항이 낮은 도전성 금속을 내부전극들(120a, 122a) 상부에 도금(또는 증착)한다. 내부전극들(120a, 122a) 상부

에 내부전극들(120a, 122a)에 비하여 가스감응물질층과의 접촉저항이 낮은 도전성 금속이 도금(또는 증착)되게 되면, 감응도를 향상시키고 전극의 산화 방지로 신뢰도를 확보할 수 있다. 도금 조건을 변화시켜 가스 감응도를 더욱 향상시킬 수도 있다. 가스감응물질층과의 접촉저항이 내부전극들(120a, 122a)에 비하여 낮은 도전성 금속 물질은 금(Au), 은(Ag), 아연(Zn), 구리(Cu), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 마그네슘(Mg), 코발트(Co) 등일 수 있으며, 이러한 도전성 금속은 무전해도금(electroless deposition)이나 전해도금(electrodeposition)하여 형성할 수 있다.

[0132] 내부전극들(120a, 122a)에 비하여 가스감응물질층과의 접촉저항이 낮은 도전성 금속인 금(Au)을 형성하는 방법을 예로 들어 설명하면, 금 도금을 위한 용매(예컨대, MIKO-2 (YMT Co.))와 금 전구체인 사이안화금포타슘(potassium gold cyanide)을 증류수에 첨가하여 금 도금 용액(gold plating solution)을 준비하고, 센싱면(140)을 통해 내부전극들(120a, 122a)이 노출되어 있는 센서몸체를 HCl 용액에 함침하여 내부전극들(120a, 122a) 상부의 자연산화층을 식각하고 불순물을 제거한 뒤 증류수로 세척하고, 세척된 센서몸체를 상기 금 도금 용액에 소정 온도(예컨대, 80~90℃)에서 함침하여 무전해도금하고, 증류수로 세척해서 건조한다.

[0133] 내부전극들(120a, 122a)에 비하여 가스감응물질층과의 접촉저항이 낮은 도전성 금속은 내부전극들(120a, 122a) 상부에 도포할 수 있고, 도 3은 가스 감응도를 개선하기 위해 센싱면(140)을 통해 노출되어 있는 내부전극들(120a, 122a) 상부에 금 도금을 수행하여 가스감응물질층과의 접촉저항이 낮은 금속막(150)을 형성한 모습을 나타낸 도면이다.

[0134] <실시예 2>

[0135] 금속막(150)이 노출되어 있는 센싱면(140)의 일부 또는 전체 상부에 가스감응물질로 가스를 감응할 수 있는 금속 또는 산화물 반도체를 증착(또는 도포)하여 박막형 또는 후막형 가스센서를 제조할 수 있다. 박막형 또는 후막형 가스센서는 벌크형 가스센서에 비하여 제조가 간편하고 감응도가 뛰어난 장점을 지닌다.

[0136] 박막형 또는 후막형 가스센서의 일 예로서 산화물 반도체 가스센서는 금속막(150)이 노출되어 있는 센싱면(140)(도 3 참조)의 일부 또는 전체 상부에 가스감응물질로 산화물 반도체를 증착(또는 도포)하여 형성할 수 있다. 도 8은 금속막(150)이 노출되어 있는 센싱면(140)(도 3 참조)의 상부에 가스감응물질로 금속산화물막(metal oxide layer)을 증착하여 산화물 반도체 가스센서를 형성한 모습을 보여준다.

[0137] 도 8을 참조하면, 가스센서의 가스감응물질은 금속막(150)이 노출되어 있는 센싱면(140)의 일부 또는 전체에 도포할 수 있고, 도 8은 금속막(150)이 노출되어 있는 센싱면(140)의 일부에 가스감응물질을 도포하여 나타낸 도면이다.

[0138] 가스센서 중에서 산화물 반도체 가스센서는 CO, H, C₃H₈, C₂H₅OH, CH₄, H₂S 등의 환원성 가스, NO, NO₂, O₃ 등의 산화성 가스 접촉에 따른 물질의 전기적 신호(저항, 전기전도도)의 변화로 가스 감응도(gas response)를 나타낸다.

[0139] 산화물 반도체 가스센서의 가스감응물질로 고온에서의 신뢰성이 높고 반응성 및 부식성 분위기에서 높은 신뢰성을 지니는 세라믹을 사용할 수 있다. 예컨대, 상기 가스감응물질은 n형 반도체인 산화주석(SnO₂), 산화티타늄(TiO₂), 산화아연(ZnO), 산화텅스텐(WO₃), 산화카드뮴(CdO), 산화철(Fe₂O₃), 산화인듐(In₂O₃) 또는 이들의 혼합물 등을 포함할 수 있다. 또한, 상기 가스감응물질은 p형 반도체인 산화니켈(NiO), 산화구리(CuO), 산화크로뮴(Cr₂O₃), 산화코발트(Co₃O₄) 또는 이들의 혼합물 등을 포함할 수 있다.

[0140] 산화물 반도체 박막은 금속막(150)이 노출되어 있는 센싱면(140)(도 3 참조)의 일부 또는 전체 상부에 분무열분해법(spray pyrolysis deposition; SPD) 등으로 증착하여 형성할 수 있다.

[0141] 예컨대, 산화물 반도체 박막은 다음과 같은 분무열분해법으로 형성할 수 있다. 증착하려는 영역을 제외한 영역인 전극단자 등을 커버그라스 등과 같은 마스크로 덮고, 센서몸체가 고정되어 있는 지그를 챔버 내부의 회전 서셉터(susceptor)에 장착한 뒤 회전시키면서 예열하고, 초음파 변환기를 사용하여 금속 전구체와 용매가 혼합된 분무 용액을 액적(mist) 형태로 만들고, 공기(Air) 등을 운반기체로 사용하여 액적을 챔버 내부로 유입시킨다. 분무 시간은 1~60분 정도인 것이 바람직하며, 공정 온도는 250~400℃ 정도인 것이 바람직하다.

[0142] 상기 가스감응물질은 수소(H₂), 황화수소(H₂S), 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 이산화질소(NO₂), 암모니아(NH₃) 등 유해가스나, 악취 함유 공기를 감지할 수 있는 물질이다.

- [0143] <실시예 3>
- [0144] 탄소나노튜브 가스센서는 금속막(150)이 노출되어 있는 센싱면(140)(도 3 참조)의 일부 또는 전체 상부에 가스 감응물질로 탄소나노튜브를 증착(또는 도포)하여 형성할 수 있다.
- [0145] 탄소나노튜브는 직경이 작고, 비표면적이 넓으며, 적은 양의 가스 흡착만으로도 전류의 흐름이 민감하게 변화하고, 기계적 특성이 좋으며, 전기적 특성이 우수하다.
- [0146] 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(single-wall nanotube; SWNT), 다중벽 탄소나노튜브(multi-wall nanotube; MWNT)를 사용할 수 있지만, 센서의 감응도, 민감도 등을 고려할 때 단일벽 탄소나노튜브를 사용하는 것이 바람직하다. 탄소나노튜브는 화학기상증착법(chemical vapor deposition; CVD) 등의 방법을 이용하여 합성할 수 있으며, 탄소나노튜브를 합성하는 방법은 이미 알려져 있으므로 여기서는 그 상세한 설명을 생략한다. 탄소나노튜브 가스센서에 사용되는 탄소나노튜브는 직경이 1~20nm 정도이고, 길이가 1~50 μ m 정도인 것이 바람직하다.
- [0147] 탄소나노튜브가 분산된 현탁액을 제조하고, 금속막(150)이 노출되어 있는 센싱면(140)(도 3 참조)의 일부 또는 전체 상부에 탄소나노튜브 현탁액을 증착(또는 도포)하고 건조하여 탄소나노튜브 센서를 제조할 수 있다.
- [0148] 도 23은 단일벽 탄소나노튜브가 분산된 현탁액의 제조방법을 설명하기 위하여 도시한 도면이다.
- [0149] 도 23을 참조하면, 탄소나노튜브를 산(acid) 용액이 담긴 비커에 넣고, 상기 비커를 밀봉한 상태로 교반하면서 산 처리(acid treatment) 한다. 상기 산 처리는 40~90 $^{\circ}$ C 정도의 온도에서 10분~72시간 정도 수행하는 것이 바람직하다. 상기 산 용액은 황산(H₂SO₄) 용액, 질산(HNO₃) 용액, 이들의 혼합용액 등일 수 있다. 상기 교반은 5~100rpm 정도의 회전속도로 수행하는 것이 바람직하다.
- [0150] 교반된 결과물을 필터페이퍼(예컨대, 셀룰로오스 필터페이퍼) 등을 이용하여 여과하고, 여과된 결과물을 증류수 등으로 세척하고, 필터페이퍼에 수집된 탄소나노튜브를 아세톤 등으로 세척하여 불순물을 제거한 후, 건조한다. 상기 건조는 진공 오븐에서 수행하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 건조는 40~90 $^{\circ}$ C 정도의 온도에서 10분~72시간 정도 수행하는 것이 바람직하다.
- [0151] 건조된 탄소나노튜브 용매(예컨대, 증류수)에 담그고, 혼(horn)을 이용하여 초음파 진동을 인가하여 초음파 처리(sonification)한다. 상기 초음파 처리는 10~200W 정도의 전력으로 1분~24시간 정도 수행하는 것이 바람직하다.
- [0152] 초음파 처리된 결과물은 원심분리(centrifugation)하여 큰 잔여 번들(bundles)이 제거된 상청액을 수취하고, 필터페이퍼로 상기 상청액을 여과하여(filtration) 탄소나노튜브가 분산된 현탁액(탄소나노튜브 현탁액)을 형성한다. 상기 원심분리는 8,000~20,000rpm 정도의 회전속도로 수행하는 것이 바람직하다.
- [0153] 상기 탄소나노튜브에 가스 감응도를 개선하기 위한 촉매가 코팅되어 있을 수 있다. 탄소나노튜브 가스센서의 선택성이 낮은 단점을 극복하고 감응도를 향상하기 위하여 탄소나노튜브에 촉매를 코팅(담지)하여 H₂, CH₄, H₂S, CO, NO_x 등의 가스를 유용하게 탐지할 수 있다. 도 24는 탄소나노튜브에 촉매의 일 예로서 백금 촉매를 형성하는 과정을 보여주는 도면이다.
- [0154] 도 24를 참조하면, 탄소나노튜브의 벽면에 촉매의 전구체를 형성하고, 탄소나노튜브의 벽면에 형성된 촉매의 전구체를 환원하기 위해 수소 플라즈마 처리(수소 플라즈마 건식 식각)를 수행할 수 있다.
- [0155] 촉매를 탄소나노튜브에 코팅(담지)하기 위해, 촉매의 전구체를 탄소나노튜브 현탁액에 분산시킨다. 상기 촉매는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 이리듐(Ir), 로듐(Rh) 및 루테튬(Ru) 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다. 상기 촉매의 전구체는 상기 촉매가 백금(Pt)일 경우에는 염화제이백금산 용액(H₂PtCl₆ 수용액) 등일 수 있고, 상기 촉매가 팔라듐(Pd)일 경우에는 염화팔라듐산 용액(H₂PdCl₆ 수용액) 등일 수 있다.
- [0156] 금속막(150)이 노출되어 있는 센싱면(140)의 일부 또는 전체 상부에 탄소나노튜브 현탁액(촉매의 전구체를 포함하는 탄소나노튜브 현탁액)도포하고 건조한 후, 수소 플라즈마 처리(수소 플라즈마 건식 식각)를 수행한다. 상기 수소 플라즈마 처리를 수행하기 위하여 금속막(150)이 노출되어 있는 센싱면(140)(도 3 참조) 상부에 도포되어 있는 탄소나노튜브(촉매의 전구체를 포함하는 탄소나노튜브)를 반응챔버에 장입하고, 상기 반응챔버에 수소(H₂)를 흘려주고, 플라즈마 점화한다. 상기 수소 플라즈마 처리(수소 플라즈마 건식 식각)는 20~95W의 전력을 인가하여 수행하는 것이 바람직하며, 인가 시간은 10~300초 정도인 것이 바람직하다. 95W 보다 높은 전력으로

인가하는 경우에는 탄소나노튜브의 형상이 손상되어 탄소나노튜브 특유의 형상이 아닌 입자와 같은 형상을 나타낼 수 있다. 상기 수소 플라즈마 처리(수소 플라즈마 건식 식각)에 의해 탄소나노튜브의 벽면에 형성된 촉매의 전구체는 환원되게 된다. 이와 같이 촉매가 함유된 탄소나노튜브 가스센서는 암모니아(NH₃) 가스, 수소(H₂) 가스 등에 대한 가스 감응도가 증가하는 장점이 있다.

[0157] 유전영동(Dielectrophoresis; DEP)법으로 탄소나노튜브를 배열할 수도 있다. 탄소나노튜브의 현탁액을 금속막(150)이 노출되어 있는 센싱면(140)의 일부 또는 전체에 도포하고, 교류 전기장을 인가하여 상기 탄소나노튜브가 금속막(150)의 배열에 교차되게 배열되게 하고 건조함으로써 금속막(150)의 배열에 교차되게 배열된 탄소나노튜브를 얻을 수 있다. 상기 교류 전기장은 60kHz~20MHz 정도의 주파수로 인가하는 것이 바람직하며, 인가 시간은 10~300초 정도인 것이 바람직하다. 60kHz 미만의 주파수를 가하면 전극 배열 방향과 무관하게 무작위로 위치할 수 있다. 60kHz~20MHz 정도의 주파수를 인가하게 되면, 탄소나노튜브는 금속막(150)과 교차하여 균일하게 배열되게 된다. 교류 전기장이 인가된 결과물을 증류수 등으로 세척한 후, 건조한다. 상기 건조는 상기 건조는 40~90℃ 정도의 온도에서 10분~72시간 정도 수행하는 것이 바람직하다.

[0158] 촉매가 코팅된 탄소나노튜브도 유전영동(Dielectrophoresis; DEP)법으로 금속막(150)의 배열에 교차되게 배열할 수도 있다. 이를 위해 촉매의 전구체가 분산되어 있는 탄소나노튜브 현탁액(분산액)을 금속막(150)이 노출되어 있는 센싱면(140)(도 3 참조)의 일부 또는 전체에 마이크로 피펫 등으로 떨어뜨리고, 일정 주파수의 교류 전기장을 인가한다. 상기 교류 전기장은 60kHz~20MHz 정도의 주파수로 인가하는 것이 바람직하며, 인가 시간은 10~300초 정도인 것이 바람직하다. 60kHz 미만의 주파수를 가하면 전극 배열 방향과 무관하게 무작위로 위치할 수 있다. 60kHz~20MHz 정도의 주파수를 인가하게 되면, 탄소나노튜브는 금속막(150)과 교차하여 균일하게 배열되게 된다. 교류 전기장이 인가된 결과물을 증류수 등으로 세척한 후, 건조한다. 상기 건조는 상기 건조는 40~90℃ 정도의 온도에서 10분~72시간 정도 수행하는 것이 바람직하다. 이와 같은 유전영동(Dielectrophoresis; DEP)법에 의해 촉매의 전구체를 포함하는 탄소나노튜브는 금속막(150)이 노출되어 있는 센싱면(140)(도 3 참조)의 상부에서 배열을 이루게 된다. 금속막(150)이 노출되어 있는 센싱면(140)(도 3 참조) 상부에 배열되어 있는 탄소나노튜브(촉매의 전구체를 포함하는 탄소나노튜브)에 대하여 수소 플라즈마 처리(수소 플라즈마 건식 식각)를 수행한다. 상기 수소 플라즈마 처리를 수행하기 위하여 금속막(150)이 노출되어 있는 센싱면(140)(도 3 참조) 상부에 배열되어 있는 탄소나노튜브(촉매의 전구체를 포함하는 탄소나노튜브)가 장입되어 있는 반응챔버에 수소(H₂)를 흘려주고, 플라즈마 점화한다. 상기 수소 플라즈마 처리(수소 플라즈마 건식 식각)는 20~95W의 전력을 인가하여 수행하는 것이 바람직하며, 인가 시간은 10~300초 정도인 것이 바람직하다. 95W 보다 높은 전력으로 인가하는 경우에는 탄소나노튜브의 형상이 손상되어 탄소나노튜브 특유의 형상이 아닌 입자와 같은 형상을 나타낼 수 있다. 상기 수소 플라즈마 처리(수소 플라즈마 건식 식각)에 의해 탄소나노튜브의 벽면에 형성된 촉매의 전구체는 환원되게 된다. 이와 같이 촉매가 함유된 탄소나노튜브 가스센서는 암모니아(NH₃) 가스, 수소(H₂) 가스 등에 대한 가스 감응도가 증가하는 장점이 있다.

[0159] <실시에 4>

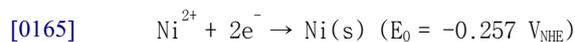
[0160] 로드(rod)형 가스센서는 센싱면(140)을 통해 노출된 내부전극들(120a, 122a)(도 2 참조)을 갈바닉 치환하여 가스감응물질로 로드(rod) 형태로 형성하여 제조할 수 있다.

[0161] 갈바닉 치환 반응은 무전해도금의 일종으로서 환원제 없이 산화환원전위차(redox potential)에 의해 금속을 도금하는 기술이다.

[0162] 이하에서, 갈바닉 치환 반응의 일 예를 설명한다. 갈바닉 치환 반응을 이용하여 센싱면(140)을 통해 노출된 내부전극들(120a, 122a)(도 2 참조)을 칼코겐(chalcogen)으로 치환한다. 칼코겐은 도 2에 나타난 내부전극과 갈바닉 반응을 일으킬 수 있는 물질이다. 상기 칼코겐은 산소(O), 황(S) 및 폴로늄(Po)을 제외한 셀레늄(Se) 및 텔루륨(Te) 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0163] 일 예로서 니켈 내부전극을 텔루륨(Te)으로 치환하는 예를 살펴보면, 하기의 반응식 1 내지 반응식 3과 같이, 상대적으로 낮은 표준 전극 전위(standard electrode potential)의 니켈은 산화되고, 상대적으로 높은 환원 전위의 텔루륨은 환원된다.

[0164] [반응식 1]



- [0166] [반응식 2]
- [0167] $\text{HTeO}_2^+ + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Te}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$ ($E_0 = 0.551 \text{ V}_{\text{NHE}}$)
- [0168] [반응식 3]
- [0169] $\text{HTeO}_2^+ + 3\text{H}^+ + 2\text{Ni}(\text{s}) \rightarrow \text{Te}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ni}^{2+}$
- [0170] 갈바닉 치환 반응에 의해 증착되는 칼코겐의 형상과 결정성은 칼코겐 소스, 첨가물 등에 따른 전해액 (electrolyte)의 농도, 반응 온도, 반응 시간, 수소이온농도지수(pH) 등에 따라 조절될 수 있으며, 이에 따라 가스 감응도를 향상시키는 것이 가능하다.
- [0171] 갈바닉 치환 반응을 위해, 센싱면(140)을 통해 노출된 내부전극들(120a, 122a)을 포함하는 센서몸체(도 2 참조)를 HCl 용액 등에 함침하여 내부전극 상부의 자연산화층과 불순물을 제거하고, 증류수 등으로 세척한다.
- [0172] 내부전극들(120a, 122a)을 갈바닉 치환하기 위해 칼코겐 이온을 포함하는 갈바닉 치환 용액을 제조한다. 예컨대, 질산(HNO_3) 용액, 불산(HF) 용액 등의 산(acid) 용액이나 수산화나트륨(NaOH) 용액 등의 염기(base) 용액에 칼코겐의 소스(예컨대, 텔루륨의 소스인 이산화텔루륨(TeO_2) 등)를 첨가하고, 60~90℃ 정도의 온도에서 교반하여 갈바닉 치환 용액을 제조할 수 있다. 형성되는 로드(rod) 형태의 구조체의 감응도와 접합성을 높이고 로드(rod) 형태의 구조체의 형상을 조절하기 위하여 CTAB(Cetyl trimethylammonium bromide), POM(polyoxometalates), PVP(polyvinylpyrrolidone), PDDA(poly diallyldimethyl ammonium chloride), SDS(sodium dodecyl sulfate) 또는 이들의 혼합물 등을 포함하는 첨가물을 갈바닉 치환 용액에 더 첨가할 수도 있다. 상기 첨가물은 1~900mM 정도의 농도로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0173] 상기 센서몸체의 센싱면(140)에 노출되어 있는 내부전극들(120a, 122a)에만 가스감응물질을 증착하기 위해 증착하려는 영역을 제외한 영역(전극단자를 포함한 영역)을 전기적으로 절연시키고, 상기 갈바닉 치환 용액에 함침하여 칼코겐을 도금한다. 갈바닉 치환 반응은 5~120분 정도 수행하는 것이 바람직하다. 형성되는 구조체는 6면체 구조(hexagonal structure)의 로드(rod) 형태로 성장한다. 갈바닉 치환 반응 시간이 증가함에 따라 형성되는 로드(rod) 형태의 구조체의 지름이 증가한다. 상기 첨가물의 농도가 증가할수록 증착된 로드(rod) 형태의 구조체의 직경은 감소한다. 갈바닉 치환 반응 시간과 첨가물의 농도 등을 적절히 조절하여 형성되는 로드(rod) 형태의 구조체의 형상, 직경 등을 용이하게 조절할 수가 있다.
- [0174] 상기 갈바닉 치환 반응을 활용하여 내부전극재(예컨대, 니켈) 대비 높은 환원 전위를 갖는 다양한 물질의 형성 뿐만 아니라, 갈바닉 치환 반응, 토포태틱 반응(Topotactic reaction), 그리고 양이온 치환반응을 통해 칼코게나이드(chalcogenide)의 형성도 가능하다.
- [0175] 이를 위해 센싱면(140)에 노출된 제1 및 제2 내부전극(120a, 122a)을 갈바닉 치환 반응, 토포태틱 반응(Topotactic reaction) 및 양이온 치환 반응(Cation exchange reaction)에 의해 칼코게나이드(chalcogenide)로 변환시킨다.
- [0176] 상기 칼코게나이드(chalcogenide)는 황(S), 셀레늄(Se) 및 텔루륨(Te) 선택된 1종 이상의 칼코겐을 포함하는 이원계 이상의 화합물로서, 금속 텔루라이드(telluride), 금속 셀레나이드(selenide), 금속 황화물(metal sulfide) 등의 칼코겐 화합물(chalcogenide)을 포함한다. 더욱 구체적으로 이러한 칼코게나이드로는 CdS , Bi_2Se_3 , PbSe , CdSe , PbTeSe , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , PbTe , CdTe , ZnTe , La_3Te_4 , AgSbTe_2 , Ag_2Te , $\text{AgPb}_{18}\text{BiTe}_{20}$, $(\text{GeTe})_x(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}$ (x는 1보다 작은 실수), $\text{Ag}_x\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ (x는 1보다 작은 실수), $\text{Ag}_x\text{Pb}_{22.5}\text{SbTe}_{20}$ (x는 1보다 작은 실수), $\text{Sb}_x\text{Te}_{20}$ (x는 1보다 작은 실수), $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ (x는 2보다 작은 실수) 또는 이들의 혼합물을 그 예로 들 수 있다. 칼코겐은 앞서 상술한 갈바닉 치환 반응을 통해 형성하고, 토포태틱 반응(Topotactic reaction)과 양이온 치환 반응(Cation exchange reaction)과 같은 화학적 변환법(Chemical transformation)을 이용하여 칼코겐을 칼코게나이드로 변환시킨다.
- [0177] 칼코게나이드를 형성하기 위해 상기 칼코겐과 토포태틱 반응 반응을 일으킬 수 있는 물질이 용해된 용액에 칼코겐이 형성된 센서몸체를 침지시켜 칼코겐을 토포태틱 반응생성물로 변환시키고, 상기 토포태틱 반응생성물과 양이온 치환 반응을 일으킬 수 있는 물질이 용해된 용액에 토포태틱 반응생성물이 형성된 센서몸체를 침지시켜 양이온 치환 반응에 의해 칼코지나이드로 변환시킬 수 있다.

- [0178] 이하에서, 칼코게나이드를 형성하는 방법을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0179] 칼코젠과 토포태틱 반응(Topotactic reaction)을 일으킬 수 있는 물질이 용해된 용액을 만들고, 칼코젠이 형성된 센서물체를 침지시켜 칼코젠을 목표하는 토포태틱 반응생성물로 변환시킨다. 토포태틱 반응생성물을 형성하기 위해 사용되는 물질은 상기 칼코젠과 화합물을 형성할 수 있는 물질이면 모두 사용할 수 있으며, 이는 염 또는 알콕사이드 형태일 수 있다. 예컨대, 상기 칼코젠과 토포태틱 반응을 일으킬 수 있는 상기 물질은 실버계 염(silver salt) 또는 실버계 알콕사이드(silver alkoxide)일 수 있으며, 예컨대 실버 나이트레이트(AgNO_3)를 그 예로 들 수 있다. 또한, 칼코젠과 토포태틱 반응을 일으킬 수 있는 물질이 용해된 용액을 형성하기 위해 사용되는 용매는 칼코젠과 토포태틱 반응을 일으킬 수 있는 물질을 용해할 수 있는 용매이면 모두 사용할 수 있다.
- [0180] 상기 토포태틱 반응생성물과 양이온 치환 반응(Cation exchange reaction)을 일으킬 수 있는 물질이 용해된 용액을 만들고, 센서면(140)에 토포태틱 반응생성물이 형성된 센서물체를 침지시켜 토포태틱 반응생성물을 칼코게나이드로 변환시킨다. 칼코게나이드를 형성하기 위해 사용되는 물질은 상기 토포태틱 반응생성물과 양이온 치환 반응하여 칼코게나이드를 형성할 수 있는 물질이면 모두 사용할 수 있으며, 이는 염 또는 알콕사이드 형태일 수 있다. 예컨대, 상기 토포태틱 반응생성물과 양이온 치환 반응을 일으킬 수 있는 상기 물질은 카드뮴계 염, 카드뮴계 알콕사이드, 아연계 염, 아연계 알콕사이드, 납계 염, 납계 알콕사이드, 구리계 염, 구리계 알콕사이드, 백금계 염, 백금계 알콕사이드, 팔라듐계 염, 팔라듐계 알콕사이드, 비스무트계 염, 비스무트계 알콕사이드, 주석계 염 및 주석계 알콕사이드 중에서 선택된 1종 이상의 물질일 수 있다. 토포태틱 반응생성물과 양이온 치환 반응을 일으킬 수 있는 상기 물질의 구체적인 예로는 카드뮴 나이트레이트($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$)를 들 수 있다. 또한, 토포태틱 반응생성물과 양이온 치환 반응을 일으킬 수 있는 물질이 용해된 용액을 형성하기 위해 사용되는 용매는 토포태틱 반응생성물과 양이온 치환 반응을 일으킬 수 있는 물질을 용해할 수 있는 용매이면 모두 사용할 수 있다.
- [0181] 더욱 구체적인 예를 들어 칼코게나이드를 형성하는 방법을 설명하면, 칼코젠인 텔루륨(Te)과 토포태틱 반응을 일으킬 수 있는 실버 나이트레이트(AgNO_3)가 용해된 용액을 만들고, 칼코젠이 형성된 센서물체를 침지시켜 텔루륨(Te)을 토포태틱 반응생성물인 실버 테룰라이드(Ag_2Te)로 변환시킬 수 있으며, 상기 용액은 0.1g의 실버 나이트레이트(AgNO_3)를 5ml의 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol)에 용해하여 제조할 수 있으며, 텔루륨(Te)은 토포태틱 반응에 의해 실버 테룰라이드(Ag_2Te)로 화학적으로 변환되게 된다. 실버테룰라이드(Ag_2Te)가 형성된 센서물체를 카드뮴 나이트레이트($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$)가 용해된 용액에 침지하여 3시간 동안 반응시켜 카드뮴 테룰라이드(CdTe)를 형성할 수 있으며, 이를 위해 0.056M의 카드뮴 나이트레이트($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$)를 메탄올에 용해시킨 용액을 사용할 수 있다.
- [0182] 상기 칼코게나이드는 칼코젠과 마찬가지로 로드(rod) 형태의 구조를 가질 수 있다.
- [0183] 이러한 칼코젠 또는 칼코게나이드는 내부전극들(120a, 122a)에 비해 높은 환원 전위를 갖는다.
- [0184] 이하에서, 본 발명에 따른 실험예들을 구체적으로 제시하며, 다음에 제시하는 실험예들에 의하여 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0185] 세라믹과 금속을 교대로 적층하고, 서로 마주보는 한 쌍의 측벽에 금속을 증착하여 전극단자를 형성한 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 만들고, 상기 적층형 세라믹/금속 플랫폼에서 세라믹/금속 적층면에 수직인 방향으로 커팅하여 센서물체를 형성하는데, 상기 커팅에 의해 전극단자가 형성된 측면을 제외한 측면에서 내부전극들이 노출되게 하였다.
- [0186] 내부전극 상부에 가스감응물질층과의 접촉저항이 내부전극들에 비하여 낮은 금속을 전해도금 또는 무전해도금하여 감응도를 향상시켰으며, 산화물 반도체, CNT 등의 가스감응물질을 도포하여 가스 감응 특성을 평가하였다.
- [0187] 또 다른 실험예로서, 센서면(내부전극들이 노출되어 있는 면)을 갈바닉 치환 용액에 담가 갈바닉 치환반응을 일으켜 가스감응물질층을 성장시키고, 반응 시간(time), 첨가물(additive)의 농도 등에 따라 로드(rod) 형태의 구조체로 형성하여 가스 감응도를 평가하였다.
- [0188] <실험예 1>
- [0189] 가스센서를 제조하기 위해, 세라믹/금속 적층 공정(Multi-Layer Ceramic/metal Process; MLCP)이 적용된 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 사용하였다.

- [0190] 도 1에 나타낸 바와 같은 적층형 세라믹/금속 플랫폼을 사용하였으며, 적층형 세라믹/금속 플랫폼은 세라믹 유전체와 금속의 순차적 층 구조가 복수 개로 적층되어 있고, 내부전극으로 사용되는 상기 금속은 양 끝에 형성된 전극단자에 전기적으로 연결되어 있다. 본 실험예에서 사용한 적층형 세라믹/금속 플랫폼은, 크기가 $2.0 \times 1.2 \times 0.6 \text{ mm}^3$ 이고, 티탄산바륨(BaTiO_3)이 세라믹 유전체(세라믹층)를 이루고, 니켈(Ni)이 내부전극을 형성하며, 니켈 내부전극들은 주석(Sn) 전극단자에 연결되어 있다. 니켈 내부전극들은 길이와 두께가 각각 1.7mm, $2\mu\text{m}$ 이고 니켈 사이의 피치(pitch)는 $14 \mu\text{m}$ 이다.
- [0191] 적층형 세라믹/금속 플랫폼의 세라믹/금속 적층면에 수직인 방향으로 커팅(cutting) 및 연마하여 Ni 금속(내부전극)들이 노출되게 하여 도 2에 도시된 바와 같은 센서몸체를 형성하였다. 상기 Ni 금속으로 이루어진 내부전극들은 그 사이에 세라믹 유전체(세라믹층)이 위치하여 서로 이격되어 연결되지 않고, 세라믹 유전체에 의해 분리되어 있으므로 전극 단락 방지에 의한 신뢰성을 향상시킬 수 있고, 양 끝에 형성된 전극단자에 전기적으로 연결되는 구조를 이룬다. 전극단자가 설치된 측면을 제외한 적어도 하나의 측면에서 내부전극들이 노출되게 커팅하였으며, 절단면을 통해 내부전극들이 노출되게 하였다. 상기 커팅에 의한 절단면을 통해 상기 제1 내부전극과 상기 제2 내부전극이 노출되게 하고, 상기 제1 전극단자와 상기 제2 전극단자가 설치된 상기 센서몸체의 측면을 제외한 측면에 상기 제1 내부전극과 상기 제2 내부전극이 노출되게 하여 센싱면을 이루게 하였다.
- [0192] 가스 감응도를 개선하기 위하여 센싱면을 통해 노출된 내부전극들 상부에 도전성 금속인 금(Au)을 도금하여 금속막을 형성하였다.
- [0193] 내부전극들 상부에 산화물 반도체, 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT), 칼코젠, 칼코게나이드 등으로 가스감응물질층을 형성할 때 각각의 가스감응물질층과의 접촉 저항이 낮은 금속을 선택할 수 있다.
- [0194] 내부전극들을 이루는 니켈(Ni)은 상온에서 서서히 산화되어 전기적 물성이 바뀌고, 특히 가스센서가 고온에서 구동할 시 전극 특성이 크게 열화된다는 문제점이 있다. 따라서, 니켈 내부전극들에 비하여 가스감응물질층과의 접촉저항이 낮은 금(Au)을 센싱면을 통해 내부전극들 상부에 도금(또는 증착)하였다. 내부전극들 상부에 금(Au)이 도금(또는 증착)되게 되면, 감응도를 향상시키고 전극의 산화 방지로 신뢰도를 확보할 수 있고, 도금 조건을 변화시켜 가스 감응도를 더욱 향상시킬 수도 있다.
- [0195] 도전성 금속인 금(Au)은 다음과 같은 방법으로 형성하였다. 금 도금을 위한 용매(MIKO-2 (YMT Co.)) 5ml과 금 전구체인 사이안화금포타슘(potassium gold cyanide) 1 g을 증류수에 첨가하여 금 도금 용액을 준비하고, 센싱면을 통해 노출된 내부전극들을 포함하는 센서몸체(도 2 참조)를 3.5% HCl 용액에 30초 동안 함침하여 내부전극들 상부의 자연산화층을 식각하고 불순물을 제거한 뒤 증류수로 세척하고, 세척된 센서몸체를 상기 금 도금 용액에 각각 70°C , 80°C , 90°C 의 온도에서 10분 동안 함침하여 무전해도금하고, 증류수로 세척해서 건조하였다.
- [0196] 도 4 내지 도 7은 도 2에 나타낸 가스센서의 내부전극들 상부에 도전성 금속인 금(Au)이 형성된 센서몸체의 단면을 보여주는 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진이다. 도 4는 무전해도금 전의 단면 형상을 보여주고, 도 5는 70°C 에서 무전해도금이 이루어진 단면의 형상을 보여주며, 도 6은 80°C 에서 무전해도금이 이루어진 단면의 형상을 보여주고, 도 7은 90°C 에서 무전해도금이 이루어진 단면의 형상을 보여준다.
- [0197] 도 4 내지 도 7을 참조하면, 80°C 보다 낮은 온도에서 무전해도금이 이루어진 경우에는 입자상의 증착물이 확인되었지만, 90°C 에서 무전해도금이 이루어진 경우에는 약 $5 \mu\text{m}$ 두께의 치밀한 금이 증착된 것으로 확인되었으며, 가스감응물질층과의 접촉저항이 낮은 금속막 형성 조건으로 적합한 것으로 판단되었다.
- [0198] <실험예 2>
- [0199] 본 실험예에서는 박막형 또는 후막형 가스센서의 일 예로서 산화물 반도체 가스센서를 제작하였다. 가스감응물질은 고온과 반응성 및 부식성 분위기에서 높은 신뢰성을 지니는 세라믹인 산화주석 박막을 증착하였다.
- [0200] 도 8에 도시된 바와 같이 금속막(실험예 1에서 금(Au)을 도금하여 형성된 금속막)이 노출되어 있는 센싱면(도 3 참조)의 일부 상부에 가스감응물질로 산화주석(SnO_2)을 증착하여 가스센서를 형성하였다.
- [0201] 산화주석(SnO_2) 박막은 금속막이 노출되어 있는 센싱면(도 3 참조)의 일부 상부에 분무열분해법(spray pyrolysis deposition; SPD)으로 증착하여 형성하였다.
- [0202] 산화주석(SnO_2) 박막은 다음과 같은 방법으로 형성하였다. 직접 제작한 지그를 사용하여 증착하려는 영역을 제외한 영역인 전극단자 등을 커버글라스로 덮고, 센서몸체가 고정되어 있는 지그를 챔버 내부의 회전 서플터

(susceptor)에 장착한 뒤 회전시키면서 예열하고, 분무열분해법을 이용하여 산화주석(SnO₂) 박막을 형성하였으며, 이때 공정 온도와 공정 시간 조건을 달리하면서 실험을 진행하였다. 분무 용액은 주석 전구체인 염화제이주석 5수화물(SnCl₄ · 5H₂O) 230.2 g과 에탄올 50ml을 950ml 증류수에 넣어 제조하고, 1.6 MHz의 주파수로 작동하는 초음파 변환기를 사용하여 액적(mist) 형태로 만들고, 공기(Air)를 운반기체로 사용하여 1 L/min 유속으로 챔버 내부로 액적을 유입시켰다.

- [0203] 도 9 내지 도 12는 분무열분해법으로 증착된 산화주석(SnO₂) 박막의 주사전자현미경 사진이다. 금속막(실험에 1에서 금(Au)을 도금하여 형성된 금속막)이 노출되어 있는 센싱면(도 3 참조)에 30분 동안 증착하였고, 도 9는 250℃의 공정 온도에서 증착한 경우이고, 도 10은 300℃의 공정 온도에서 증착한 경우이며, 도 11은 350℃의 공정 온도에서 증착한 경우이고, 도 12는 400℃의 공정 온도에서 증착한 경우이다.
- [0204] 도 9 내지 도 12를 참조하면, 250℃의 공정 온도에서 증착한 경우에는 입자의 크기가 작고, 온도가 높아질수록 입자 성장 속도가 빨라지기 때문에 입자의 크기가 증가하였으며, 400℃의 공정 온도에서 증착한 경우에는 나노 로드(rod) 형상을 얻을 수 있었다.
- [0205] 도 13은 분무열분해법으로 증착된 산화주석(SnO₂) 박막의 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴을 보여주는 그래프이다. 도 13에서 (a)는 250℃의 공정 온도 조건에서 분무열분해법으로 유리 기판 상에 증착하여 형성된 산화주석(SnO₂) 박막의 X-선 회절 패턴이고, (b)는 300℃의 공정 온도 조건에서 분무열분해법으로 유리 기판 상에 증착하여 형성된 산화주석(SnO₂) 박막의 X-선 회절 패턴이며, (c)는 350℃의 공정 온도 조건에서 분무열분해법으로 유리 기판 상에 증착하여 형성된 산화주석(SnO₂) 박막의 X-선 회절 패턴이고, (d)는 400℃의 공정 온도 조건에서 분무열분해법으로 유리 기판 상에 증착하여 형성된 산화주석(SnO₂) 박막의 X-선 회절 패턴이다.
- [0206] 도 13을 참조하면, 300℃ 이하의 공정 온도 조건에서는 주로 비정질상이 형성되고, 350℃ 이상의 공정 온도 조건에서는 JCPDS No. 77-0452에 해당하는 다결정 산화주석이 잘 증착되었음을 확인할 수 있었다. 결정 성장 방향은 (110) 방향으로 우세하며, 작은 강도의 (101), (200), (211), (220), (310) 결정 피크를 포함하였다.
- [0207] 도 14는 도 13에서와 같은 공정 온도 조건에서 분무열분해법으로 증착된 산화주석(SnO₂) 박막의 비저항(도 14의 (a) 참조), 이동도(도 14의 (b) 참조) 및 캐리어 농도(도 14의 (c) 참조)를 나타낸 그래프이다.
- [0208] 도 14를 참조하면, 산화주석의 결정성은 전기적 특성에 영향을 미친다. 전기적 특성은 홀저항 측정장비(hall measurement system)를 이용하여 측정되었다. 공정 온도가 250℃와 300℃에서 350℃로 증가하면 비저항은 감소하고 이동도와 캐리어 농도는 증가하였으며, 400℃로 더욱 증가하면 비저항이 증가하고 이동도와 캐리어 농도는 감소하였다. 250℃와 300℃에서 350℃로 온도가 증가함에 따라 산화주석 박막의 입자 성장과 결정성 증가로 인해 비저항이 감소하고, 결정립 크기 증가 및 입계에서의 캐리어 산란 억제로 인해 이동도가 증가하고, 산소 결함이 많은 (110) 방향으로 우세하게 성장함으로 인해 캐리어 농도가 증가하는 것으로 판단된다. 온도가 400℃로 더욱 증가하면, 도 12에서 확인한 나노 로드의 형상이 얻어지며, 이는 박막 내부에 기공이 많아지는 현상에 기인하는 것으로 보인다. 따라서, 분무열분해법으로 증착된 산화주석의 가스 감응도를 높이기 위한 공정 온도는 350℃가 적합한 것으로 판단된다.
- [0209] 도 15 내지 도 18은 분무열분해법으로 증착된 산화주석 박막의 주사전자현미경 사진이다. 금속막이 노출되어 있는 센싱면(도 3 참조)에 도 8을 참조하여 설명한 방법으로 350℃에서 증착하였고, 공정 시간은 각각 5분(도 15 참조), 10분(도 16 참조), 30분(도 17 참조), 60분(도 18 참조) 이었다.
- [0210] 도 15 내지 도 18을 참조하면, 분무 용액이 350℃로 가열된 기판에 닿으면, 고립된 산화주석 입자가 형성되고, 증착 시간이 늘어날수록 입자 성장이 일어나는 것을 확인할 수 있었다.
- [0211] 도 19는 분무열분해법으로 증착된 산화주석 박막의 X-선 회절(XRD) 패턴을 보여주는 그래프이다. 도 19에서 (a)는 분무열분해법으로 5분의 공정 시간 조건에서 증착하여 형성된 산화주석(SnO₂) 박막의 X-선 회절 패턴이고, (b)는 분무열분해법으로 10분의 공정 시간 조건에서 증착하여 형성된 산화주석(SnO₂) 박막의 X-선 회절 패턴이며, (c)는 분무열분해법으로 30분의 공정 시간 조건에서 증착하여 형성된 산화주석(SnO₂) 박막의 X-선 회절 패턴이고, (d)는 분무열분해법으로 60분의 공정 시간 조건에서 증착하여 형성된 산화주석(SnO₂) 박막의 X-선 회절 패턴이다.

- [0212] 도 19를 참조하면, 산화주석은 열역학적으로 안정한 (110) 방향으로 우세하게 성장하다가, 증착 시간이 늘어날수록 (211), (101) 방향으로 성장하는 입자가 증가하면서 다결정성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0213] 도 20은 분무열분해법으로 증착된 산화주석의 비저항(도 20의 (a) 참조), 이동도(도 20의 (b) 참조) 및 캐리어 농도(도 20의 (c) 참조)를 나타낸 그래프이다.
- [0214] 도 20을 참조하면, 증착 시간에 따른 이동도, 비저항, 캐리어 농도를 홀 측정방법으로 측정한 결과, 증착시간이 늘어날수록 결정립계의 캐리어 산란 현상이 억제되어 비저항은 감소하고 이동도는 증가하며, 산소 결함이 많은 (110) 방향으로 성장한 결정의 비중이 감소하여 캐리어 농도는 감소하는 것을 확인하였다. 따라서, 전기적 특성이 좋은 (110) 방향으로 성장시킨 산화주석이 가스감응물질로 가장 적합한 것으로 판단된다.
- [0215] 도 21 및 도 22는 증착된 산화주석 박막의 황화수소(H₂S) 가스 감응 특성을 나타낸 그래프이다. 금속막이 노출되어 있는 센싱면(도 3 참조)에 도 8을 참조하여 설명한 방법으로 350℃에서 30분 동안 증착된 산화주석 박막을 가스감응물질로 사용하고, 기준 가스로 건조 공기를 사용하고 건조 공기를 흘려주다가 1~5 ppm의 황화수소 가스에 흘려주었다. 250℃에서 황화수소 가스에 노출되었을 때의 저항값(R_f)과 공기 중에서 센서의 저항값(R₀)를 측정하고, 감응도는 저항의 변화량 (R_f-R₀)/R₀으로 나타내었다.
- [0216] 도 21 및 도 22를 참조하면, 황화수소 농도에 따른 산화주석 비저항의 변화는 선형상관관계를 이루며(도 22 참조), 황화수소 가스의 허용농도(Threshold limit value; TLV)인 1 ppm에서 0.032 ppm⁻¹의 감응도(도 21 참조)를 나타내는 것을 확인하였다. 상기 감응도는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 루테튬(Ru), 니켈(Ni), 코발트(Co), 산화란탄늄(La₂O₃), 산화구리(CuO), 산화티타늄(TiO₂) 등의 귀금속 또는 산화물 촉매를 첨가하여 향상시킬 수 있으며, 250℃에서 검출한계는 1 ppm으로 종래의 산화주석 박막 가스센서 대비 차세대 가스센서로 용이하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.
- [0217] <실험예 3>
- [0218] 금속막이 노출되어 있는 센싱면(도 3 참조)에 가스감응물질로 단일벽 탄소나노튜브를 증착하여 탄소나노튜브 가스센서를 제조하였다.
- [0219] 탄소나노튜브는 직경이 작고, 비표면적이 넓으며, 적은 양의 가스 흡착만으로도 전류의 흐름이 민감하게 변화하고, 기계적 특성이 좋으며, 전기적 특성이 우수하다. 탄소나노튜브 가스센서의 선택성이 낮은 단점을 극복하고 감응도를 향상하기 위하여 다양한 물질과 촉매를 첨가하여 H₂, CH₄, H₂S, CO, NO_x 등의 가스를 유용하게 탐지할 수 있다.
- [0220] 본 실험예에서는 화학기상증착법(chemical vapor deposition; CVD)으로 합성된 단일벽 탄소나노튜브(single-wall nanotube; SWNT)(Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.)를 사용하였으며, 상기 단일벽 탄소나노튜브의 직경과 길이는 각각 1~2nm, 5~20 μ m 이었다.
- [0221] 도 23에 도시된 바와 같이 단일벽 탄소나노튜브가 분산된 현탁액을 제조하였다.
- [0222] 도 23을 참조하면, 2 g의 단일벽 탄소나노튜브를 300ml의 황산(H₂SO₄)과 200ml의 질산(HNO₃) 용액이 담긴 비커(beaker)에 넣고, 상기 비커를 밀봉한 상태로 60℃에서 24시간 동안 교반하면서 산 처리(acid treatment) 하였다. 교반된 결과물을 셀룰로오스 필터페이퍼를 이용하여 여과하고, 여과된 결과물을 pH가 7이 될 때까지 증류수로 세척하고, 필터페이퍼에 수집된 단일벽 탄소나노튜브를 아세톤으로 세척하여 불순물을 제거하고, 60℃의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조된 단일벽 탄소나노튜브 3 mg을 150ml 증류수에 담그고, 혼(horn)을 이용하여 80W로 60분 동안 초음파 진동을 인가하여 초음파 처리(sonification)하고, 14,000 rpm의 속도로 원심 분리(centrifugation)하여 큰 잔여 번들(bundles)이 제거된 상청액을 수취하고, 필터페이퍼로 상기 상청액을 여과(filtration)하여 단일벽 탄소나노튜브가 분산된 현탁액(탄소나노튜브 현탁액)을 제조하였다.
- [0223] 도 24에 도시된 바와 같이 단일벽 탄소나노튜브에 백금 촉매를 형성하였다.
- [0224] 도 24를 참조하면, 탄소나노튜브의 벽면에 촉매의 전구체를 형성하고, 유전영동(Dielectrophoresis; DEP)법으로 탄소나노튜브를 배열한 후, 탄소나노튜브의 벽면에 촉매의 전구체를 환원하기 위해 수소 플라즈마 처리(수소 플라즈마 건식 식각)를 수행하였다.
- [0225] 먼저, 백금(Pt)을 단일벽 탄소나노튜브에 추가하기 위해, 백금 전구체인 염화제이백금산 용액(8wt% H₂PtCl₆ 수용

액) 5 μ l를 탄소나노튜브 현탁액 10ml에 분산시키고, 백금 전구체가 분산된 분산액을 금속막이 노출되어 있는 센싱면(도 3 참조)에 마이크로 피펫으로 0.5 μ l 떨어뜨리고, 일정 주파수의 10 V_{r-p} 교류 전기장을 60초 동안 인가하고, 증류수로 세척한 후, 60 $^{\circ}$ C의 오븐에서 60 분 동안 건조하고, 수소 플라즈마 처리(수소 플라즈마 건식 식각)하였다.

- [0226] 도 25 내지 도 28은 서로 다른 전력(power)에서 수소 플라즈마 처리(수소 플라즈마 건식 식각)로 백금 촉매 입자를 형성시킨 단일벽 탄소나노튜브를 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 도 25는 수소 플라즈마 처리 전, 도 26은 전력 40W, 도 27은 100W, 도 28은 200W로 수소 플라즈마 처리한(수소 플라즈마 건식 식각한) 샘플의 분석 결과이다.
- [0227] 도 25 내지 도 28을 참조하면, 1,000mTorr의 압력으로 99.999%의 고순도 수소를 흘려준 반응 챔버에 30분 동안 플라즈마 접화하였다. 전력 40W를 가하면 수소 플라즈마 처리 전의 탄소나노튜브의 형상을 유지하지만, 100W 이상으로 높으면 탄소나노튜브의 형상이 심하게 손상되어 입자와 같은 형상을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 100W 보다 낮은 40W의 전력을 가하는 것이 적합한 것으로 판단되었다.
- [0228] 도 29는 서로 다른 전력에서 수소 플라즈마 처리(수소 플라즈마 건식 식각)로 백금 촉매 입자를 형성시킨 단일벽 탄소나노튜브를 분석한 X-선 회절 그래프이다. 도 29에서 (a)는 수소 플라즈마 처리 전, (b)는 전력 40W, (c)는 100W, (d)는 200W로 수소 플라즈마 처리한 샘플의 분석 결과이다.
- [0229] 도 29를 참조하면, 전력 40W 이상에서 수소 플라즈마 처리한 모든 샘플은 JCPDS No. 04-0802에 해당하는 백금 결정 피크와 잘 일치한다.
- [0230] 도 30에서 (a)는 도 26에 나타난 주사전자현미경 사진에 대한 투과전자현미경(transmission electron microscope; TEM) 사진이고, (b)는 고분해능 투과전자현미경(high resolution transmission electron microscope) 사진이며, (c)는 SAED(selected area electron diffraction) 패턴 사진이다.
- [0231] 도 30을 참조하면, 단일벽 탄소나노튜브 상에 직경이 2nm이며 FCC 구조의 (111) 방향의 단결정 백금 입자가 잘 분산되어 형성된 것을 확인하였다. 이에 기초하여, 단일벽 탄소나노튜브 상에 백금 전구체를 형성한 뒤 환원하여 촉매를 형성하는 공정으로 수소 플라즈마 처리(수소 플라즈마 건식 식각)가 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있었다.
- [0232] 도 31 내지 도 34는 도 24를 참조하여 설명한 방법으로 서로 다른 교류 전기장 주파수를 인가함에 따라 배열된 단일벽 탄소나노튜브의 주사전자현미경 사진이다. 도 31은 전기장을 가하기 전, 도 32는 50 kHz, 도 33은 500 kHz, 도 34는 5 MHz를 인가한 후의 분석 결과이다.
- [0233] 도 31 내지 도 34를 참조하면, 단일벽 탄소나노튜브는 50 kHz 이하의 주파수를 가하면 전극 배열 방향과 무관하게 무작위로 위치하고, 주파수 5 MHz를 가하면 전극과 교차하여 균일하게 배열되는 것을 확인하였다.
- [0234] 도 35는 암모니아(NH₃) 가스에 대한 단일벽 탄소나노튜브의 저항 변화를 나타낸 그래프이고, 도 35에서 (i)는 백금 촉매를 코팅(담지)한 단일벽 탄소나노튜브의 저항 변화를 나타내고, (ii)는 백금 촉매를 코팅(담지)하지 않은 단일벽 탄소나노튜브의 저항 변화를 나타낸다.
- [0235] 도 36은 수소(H₂) 가스에 대한 단일벽 탄소나노튜브의 저항 변화를 나타낸 그래프이고, 도 36에서 (i)는 백금 촉매를 코팅(담지)한 단일벽 탄소나노튜브의 저항 변화를 나타내고, (ii)는 백금 촉매를 코팅(담지)하지 않은 단일벽 탄소나노튜브의 저항 변화를 나타낸다.
- [0236] 도 35 및 도 36을 참조하면, 상온에서 암모니아 가스와 수소 가스에 노출되었을 때의 저항값(R_T)과 공기 중에서의 센서의 저항값(R₀)를 측정하고, 감응도는 저항의 변화량 (R_T-R₀)/R₀으로 나타내었다. 상온에서 암모니아 가스의 농도가 30에서 100 ppm까지 증가할 때, 백금 촉매를 코팅(담지)함에 따라 단일벽 탄소나노튜브의 가스 감응도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다(도 35 참조). 상온에서 수소 가스의 농도가 50에서 1000 ppm까지 증가할 때, 백금 촉매를 코팅(담지)함에 따라 단일벽 탄소나노튜브와 수소 가스 사이의 약한 상호작용을 증폭시켜 감응도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다(도 36 참조).
- [0237] <실험예 4>
- [0238] 본 실험예에서는 센싱면을 통해 노출된 내부전극들(도 2 참조)을 갈바닉 치환하여 가스감응물질로 로드(rod)형의 텔루륨을 형성한 가스센서를 제조하였다.

- [0239] 갈바닉 치환 반응은 무전해도금의 일종으로서 환원제 없이 산화환원전위차(redox potential)에 의해 금속을 도금하는 기술이다. 본 실험에는 니켈 내부전극을 텔루륨으로 치환하여 로드(rod) 형태의 텔루륨 구조체를 가스감응물질층으로 형성하였으며, 이를 위해 니켈 내부전극을 텔루륨(Te)으로 치환하고 성장시켰다. 갈바닉 치환 반응에 의해, 하기의 반응식 1 내지 반응식 3과 같이, 상대적으로 낮은 표준 전극 전위(standard electrode potential)의 니켈은 산화되고, 상대적으로 높은 환원 전위의 텔루륨은 환원된다.
- [0240] [반응식 1]
- [0241] $Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni(s)$ ($E_0 = -0.257 V_{NHE}$)
- [0242] [반응식 2]
- [0243] $HTeO_2^{+} + 3H^{+} + 4e^{-} \rightarrow Te(s) + 2H_2O$ ($E_0 = 0.551 V_{NHE}$)
- [0244] [반응식 3]
- [0245] $HTeO_2^{+} + 3H^{+} + 2Ni(s) \rightarrow Te(s) + 2H_2O + 2Ni^{2+}$
- [0246] 갈바닉 치환 반응에 의해 증착되는 텔루륨의 형상과 결정성은 텔루륨, 첨가물 등에 따른 전해액(electrolyte)의 농도, 반응 온도, 반응 시간, 수소이온농도지수(pH) 등에 따라 조절될 수 있으며, 이에 따라 가스 감응도를 향상시키는 것이 가능하다. 상기 갈바닉 치환 반응을 활용하여 전극재(니켈) 대비 높은 환원 전위를 갖는 텔루륨의 증착이 가능하다.
- [0247] 도 37 내지 도 40은 갈바닉 치환 반응 시간에 따른 텔루륨 구조체(텔루륨 증착물)의 형상을 분석한 주사전자현미경 사진이다. 도 37은 5분, 도 38은 10분, 도 39는 30분, 도 40은 60분 동안 반응시킨 경우이다.
- [0248] 도 37 내지 도 40을 참조하면, 센싱면을 통해 내부전극들이 노출된 센서몸체(도 2 참조)를 3.5% HCl 용액에 30초 동안 침적하여 니켈 내부전극 상부의 자연산화층과 불순물을 제거하고, 증류수로 세척하였다.
- [0249] 내부전극들을 갈바닉 치환하기 위해 텔루륨 이온을 포함하는 갈바닉 치환 용액을 제조하였다. 1M의 질산(HNO₃)에 10mM의 이산화텔루륨(TeO₂)을 첨가하고, 80°C에서 5시간 동안 교반하여 갈바닉 치환 용액을 제조하였다. 센서몸체의 센싱면(내부전극들이 노출되어 있는 면)의 원하는 영역에만 가스감응물질층을 증착하기 위해 증착하려는 영역을 제외한 영역(전극단자를 포함한 영역)을 전기적으로 절연시키고, 상기 갈바닉 치환 용액에 침적하여 텔루륨을 도금하였다.
- [0250] 도 37은 5분, 도 38은 10분, 도 39는 30분, 도 40은 60분 동안 갈바닉 치환 반응시켜 텔루륨을 도금한 경우를 보여준다. 증착된 텔루륨은 6면체 구조(hexagonal structure)의 마이크로 로드(micro rod) 형태로 성장하며, 5분, 10분, 30분, 60분 동안 갈바닉 치환 반응시킨 경우에 지름은 각각 1.1 μ m, 1.8 μ m, 3.1 μ m, 5.8 μ m로 측정되었다. 60분 동안 갈바닉 치환 반응시킨 샘플의 경우(도 40 참조), 센싱면(내부전극들이 노출되어 있는 면)이 전부 텔루륨 마이크로 로드(micro rod)로 덮이며, 이는 텔루륨 간의 접합(junction)이 효과적으로 형성되었다는 것을 의미하며, 상기 접합은 전자들의 전기적 통로 역할을 한다.
- [0251] 도 41 내지 도 46은 갈바닉 치환 반응 용액의 첨가물 농도에 따른 텔루륨 구조체(텔루륨 증착물)의 형상을 분석한 주사전자현미경 사진이다. 도 41은 1mM, 도 42는 3mM, 도 43은 14mM, 도 44는 27mM, 도 45는 137mM, 도 46은 374mM로 CTAB의 농도를 조절한 경우이다.
- [0252] 도 41 내지 도 46을 참조하면, 도 37 내지 도 40에 나타난 텔루륨 마이크로 로드의 감응도와 접합성을 높이기 위한 방법으로 텔루륨 구조체(텔루륨 증착물)의 형상을 조절하기 위해 서로 다른 농도의 CTAB(Cetyl trimethylammonium bromide)를 첨가하였다. CTAB는 시드(seed) 입자의 특정면에 결합하여 텔루륨 구조체(텔루륨 증착물)의 성장방향, 성장속도, 구조 등을 조절할 수 있다. 상기 첨가제는 CTAB 외에도 POM(polyoxometalates), PVP(polyvinylpyrrolidone), PDDA(poly diallyldimethyl ammonium chloride), SDS(sodium dodecyl sulfate) 등을 포함할 수 있다. 도 41은 1mM, 도 42는 3mM, 도 43은 14mM, 도 44는 27mM, 도 45는 137mM, 도 46은 374mM로 CTAB의 농도를 조절한 결과이며, CTAB의 농도가 증가할수록 증착된 텔루륨 로드(rod)의 직경이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0253] 도 47은 첨가물인 CTAB의 농도에 따른 텔루륨 구조체(텔루륨 증착물)의 직경을 나타낸 그래프이다.

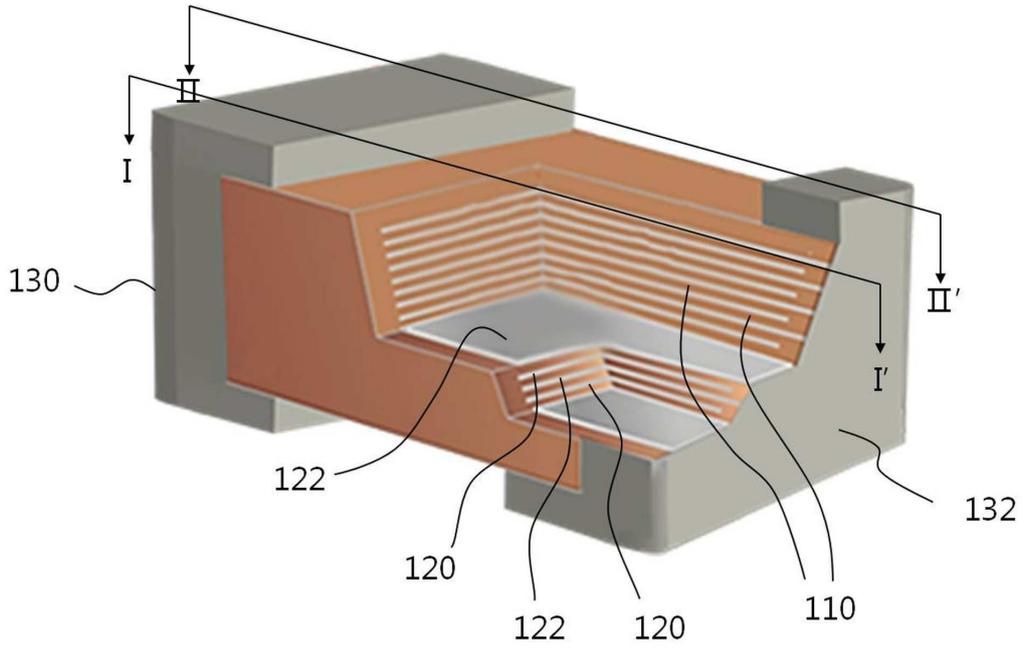
- [0254] 도 47을 참조하면, 1mM, 3mM, 14mM, 27mM, 137mM, 374mM로 CTAB의 농도가 증가함에 따라 텔루륨 구조체(텔루륨 증착물)의 직경은 각각 4600nm, 455nm, 80nm, 56nm, 55nm, 55nm로 줄어드는 것을 확인할 수 있었고, CTAB 농도가 137mM 이상인 경우에 텔루륨 구조체(텔루륨 증착물)의 직경이 작고 비표면적이 넓어서 증착 조건으로서 적합한 것으로 판단되었다.
- [0255] 도 48에서 (a)는 도 45에 나타난 텔루륨 구조체(텔루륨 증착물)에 대하여 투과전자현미경으로 관찰한 사진이고, (b)는 고분해능 투과전자현미경 사진, (c)는 SAED 패턴 사진이다.
- [0256] 도 48을 참조하면, 텔루륨 구조체(텔루륨 증착물)의 직경은 55nm이고, 격자프린지(lattice fringe) 간격이 0.324, 0.383, 0.589, 결정방향은 [001]로 뚜렷하게 관찰되었으며, 이에 따라 육방정계(hexagonal) 결정구조의 텔루륨이 잘 증착되었음을 알 수 있다.
- [0257] 도 49 및 도 50은 137mM의 CTAB를 첨가한 용액에서 성장시킨 텔루륨 나노 로드(nano rod)의 이산화질소(NO₂) 가스 감지 특성을 나타낸 그래프이다. 도 49은 CTAB를 첨가하지 않은 용액에서 성장한 텔루륨 마이크로 로드(도 49에서 (i) 참조)와 CTAB를 첨가한 용액에서 성장한 텔루륨 나노 로드(도 49에서 (ii) 참조)를 나타낸 그래프이고, 도 50은 CTAB를 첨가하지 않은 용액에서 성장한 텔루륨 마이크로 로드(도 50에서 (i) 참조)와 CTAB를 첨가한 용액에서 성장한 텔루륨 나노 로드(도 50에서 (ii) 참조)를 나타낸 것이다.
- [0258] 도 49 및 도 50을 참조하면, 상온에서 암모니아와 수소 가스에 노출되었을 때의 저항값(R_i)과 공기 중에서의 센서의 저항값(R₀)를 측정하고, 감응도는 저항의 변화량 (R_i-R₀)/R₀으로 나타내었다. 이산화질소 농도에 따른 텔루륨 비저항의 변화는 선형상관관계를 이루었다(도 50 참조). 도 49를 참조하면, 상온에서 이산화질소 가스의 농도가 0.5에서 3 ppm까지 증가할 때, CTAB를 첨가하지 않은 용액에서 성장한 텔루륨 마이크로 로드(도 49에서 (i) 참조)와 CTAB를 첨가한 용액에서 성장한 텔루륨 나노 로드(도 49에서 (ii) 참조)의 가스 감응도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다(도 49 참조). 이산화질소 가스의 허용농도인 3 ppm에서 0.084 ppm⁻¹의 감응도를 나타내는 것을 확인하였으며, 상온에서 검출한계는 0.5 ppm으로 종래의 텔루륨 박막 가스센서 대비 차세대 가스센서로 용이하게 사용될 수 있다.
- [0259] 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

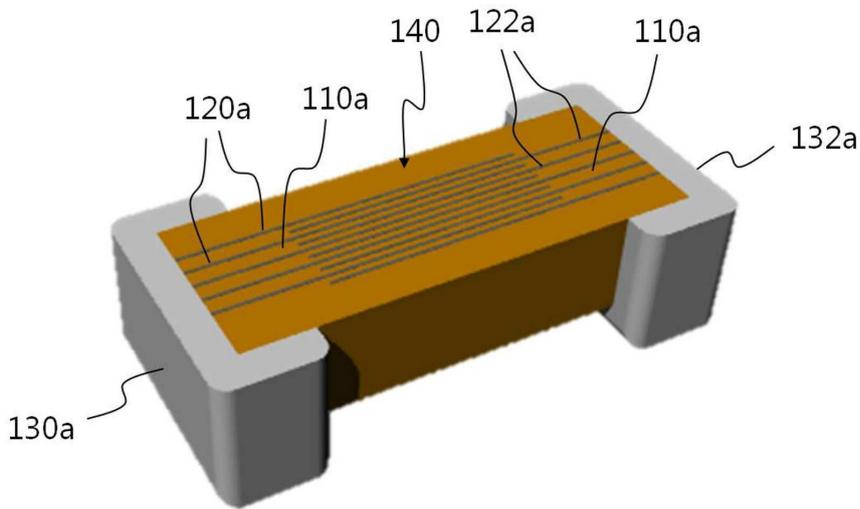
- [0261] 110: 적층형 세라믹/금속 플랫폼의 세라믹 유전체
- 120: 적층형 세라믹/금속 플랫폼의 제1 내부전극
- 122: 적층형 세라믹/금속 플랫폼의 제2 내부전극
- 130: 적층형 세라믹/금속 플랫폼의 제1 전극단자
- 132: 적층형 세라믹/금속 플랫폼의 제2 전극단자
- 110a: 가스센서의 세라믹 유전체
- 120a: 가스센서의 제1 내부전극
- 122a: 가스센서의 제2 내부전극
- 130a: 가스센서의 제1 전극단자
- 132a: 가스센서의 제2 전극단자
- 140: 가스센서의 센싱면
- 150: 금속막

도면

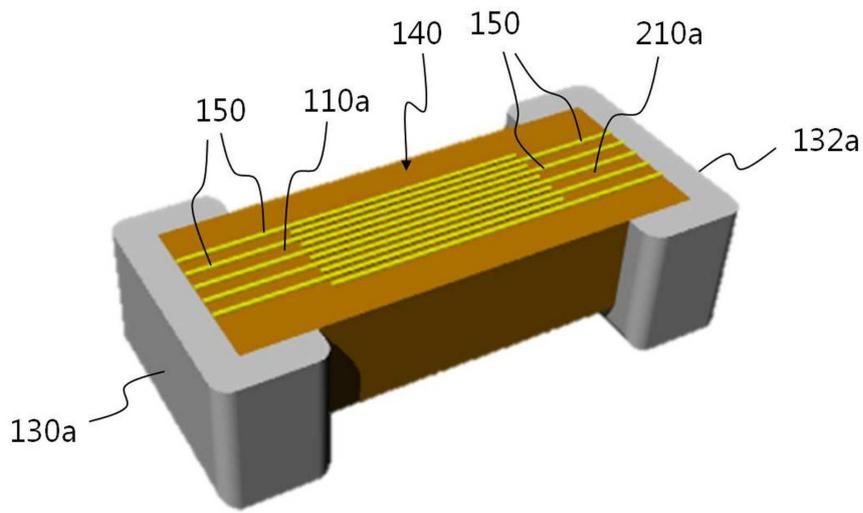
도면1



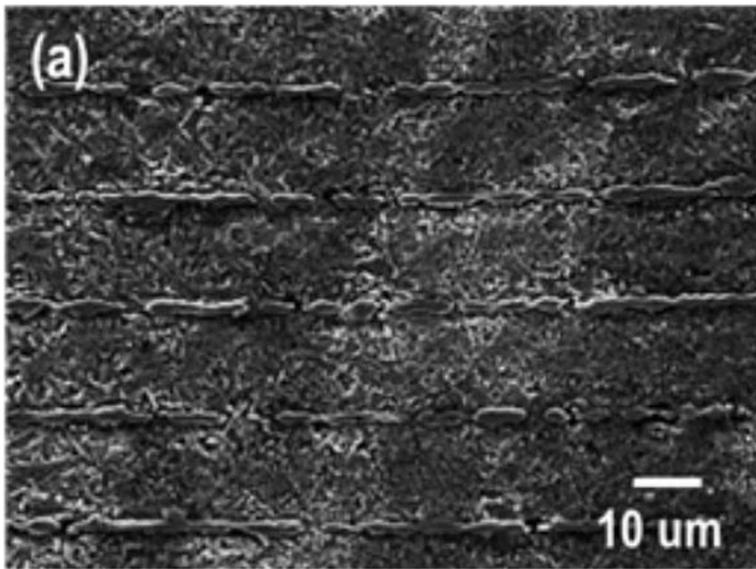
도면2



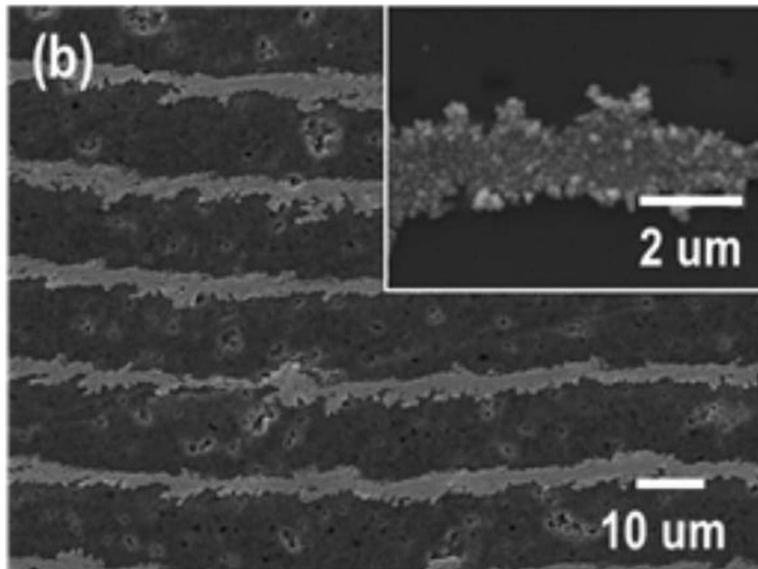
도면3



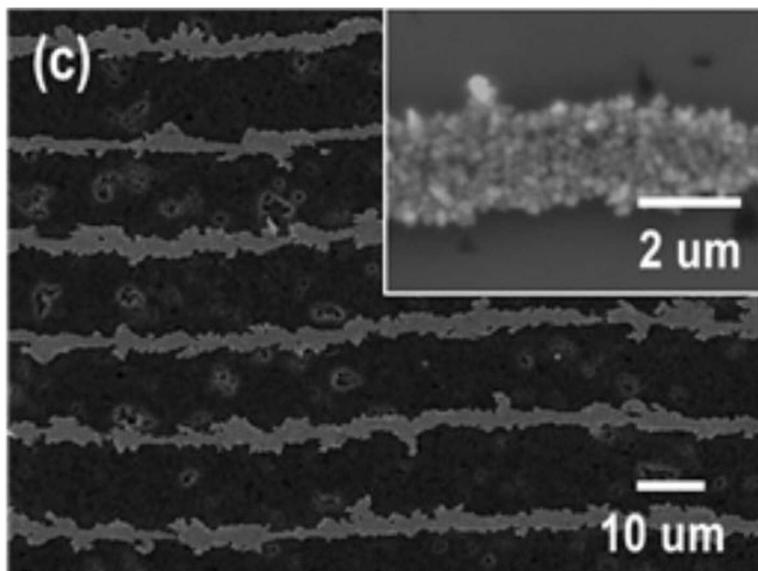
도면4



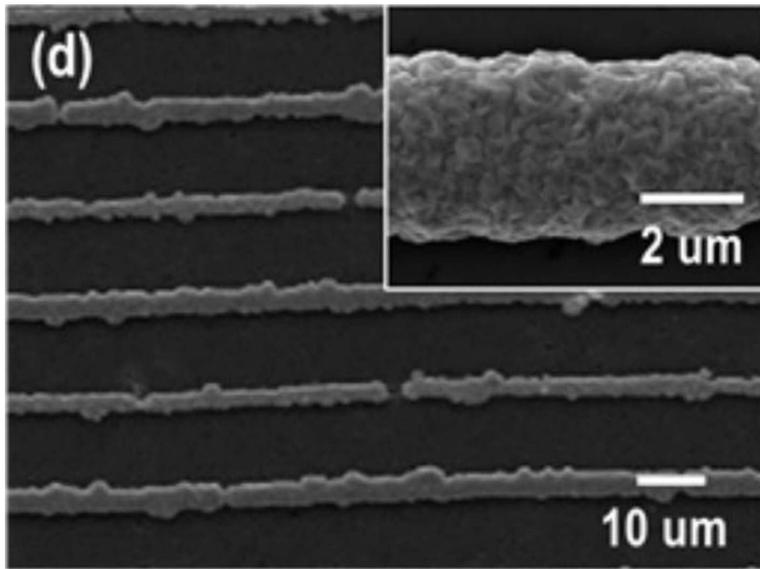
도면5



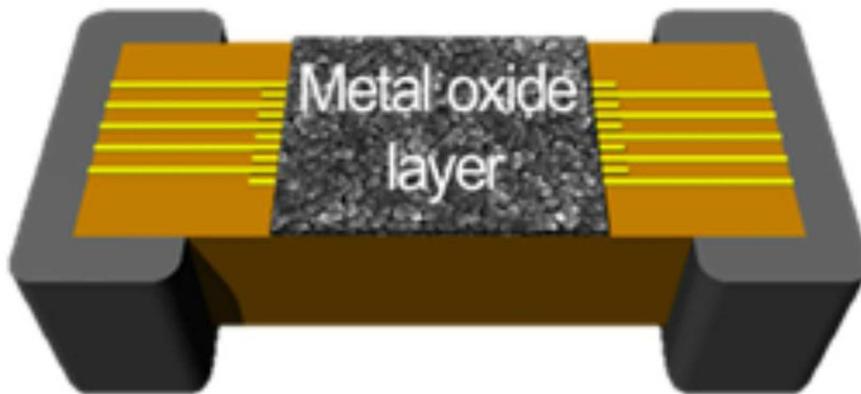
도면6



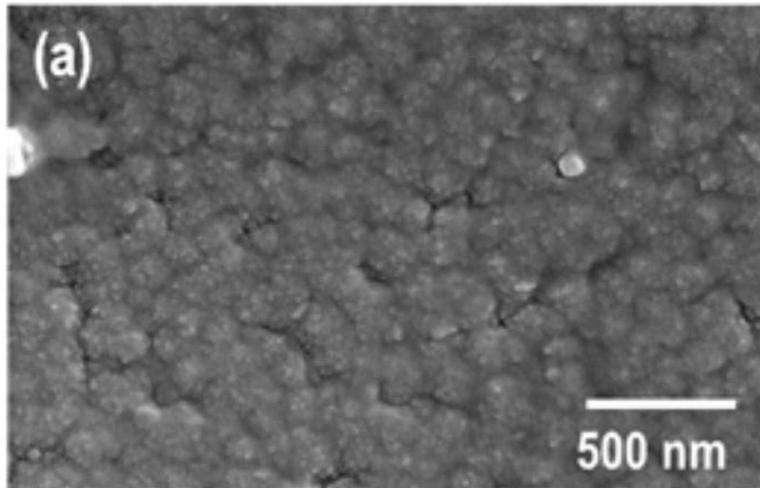
도면7



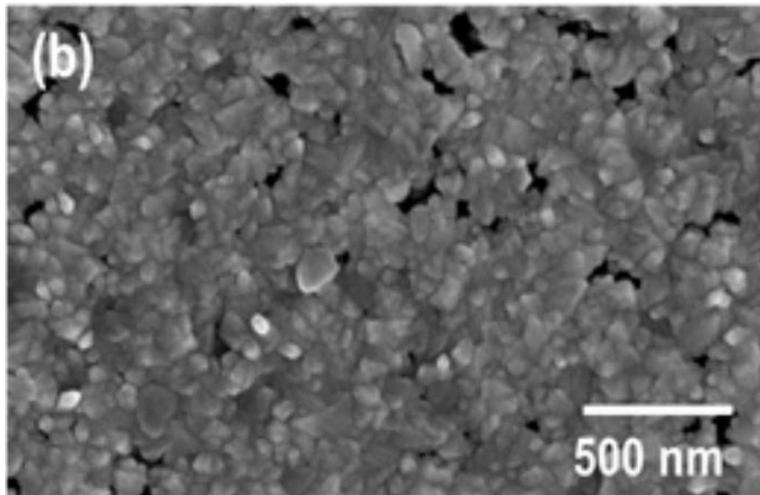
도면8



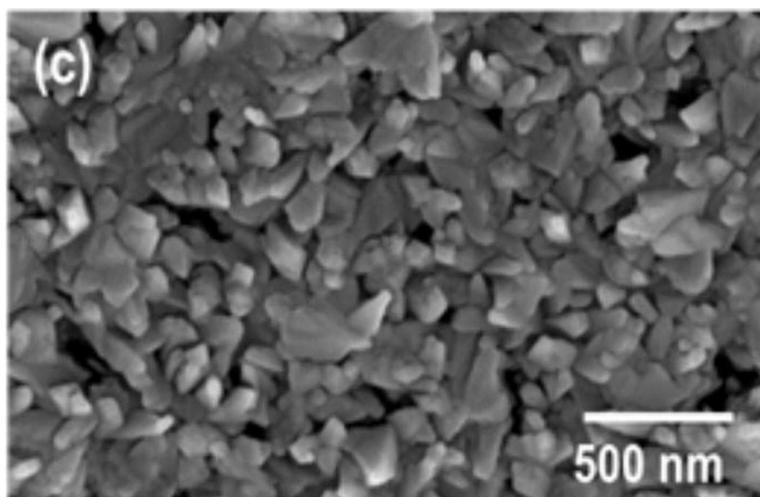
도면9



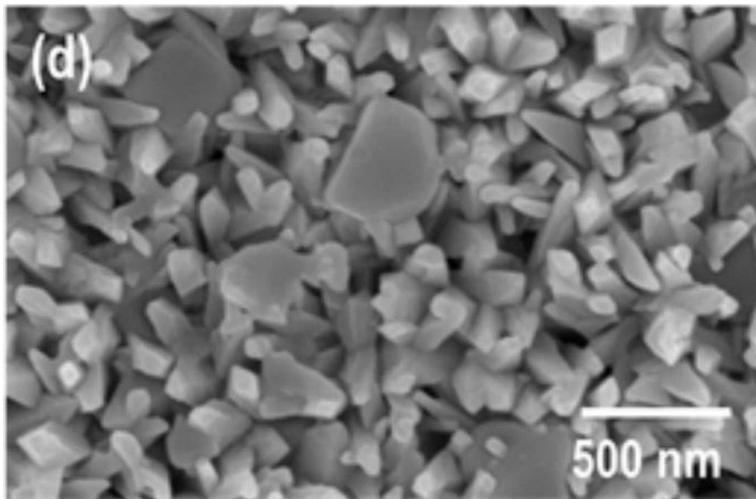
도면10



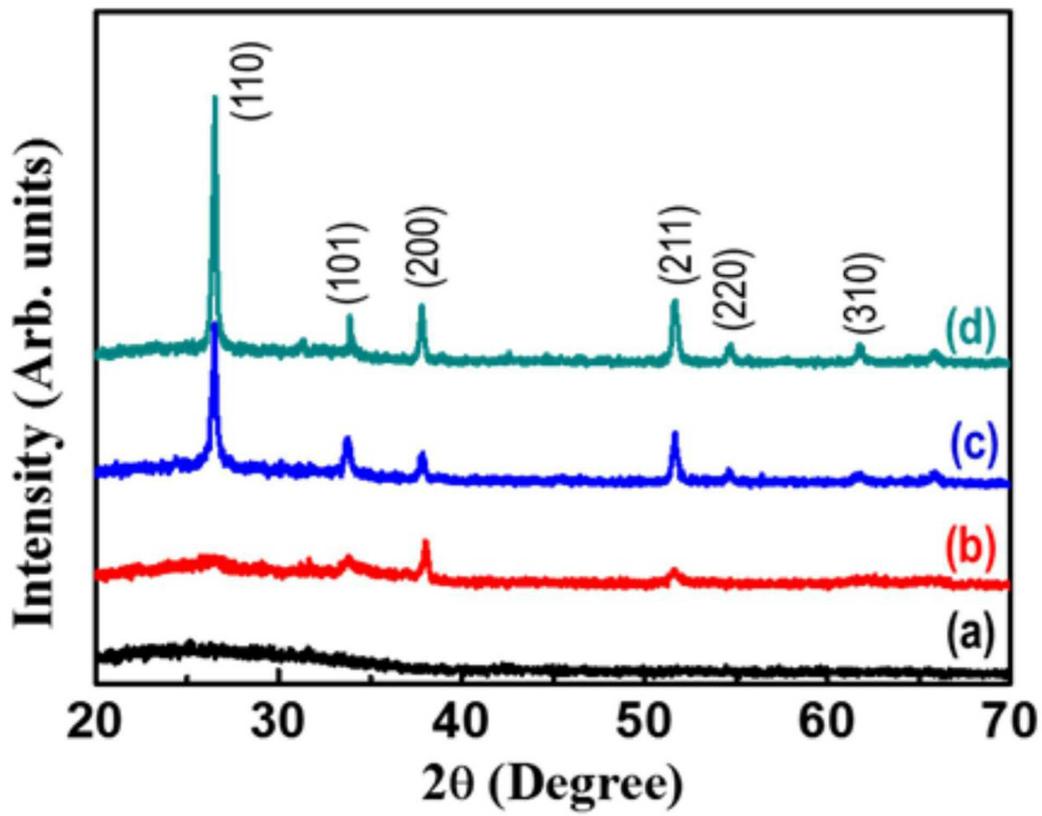
도면11



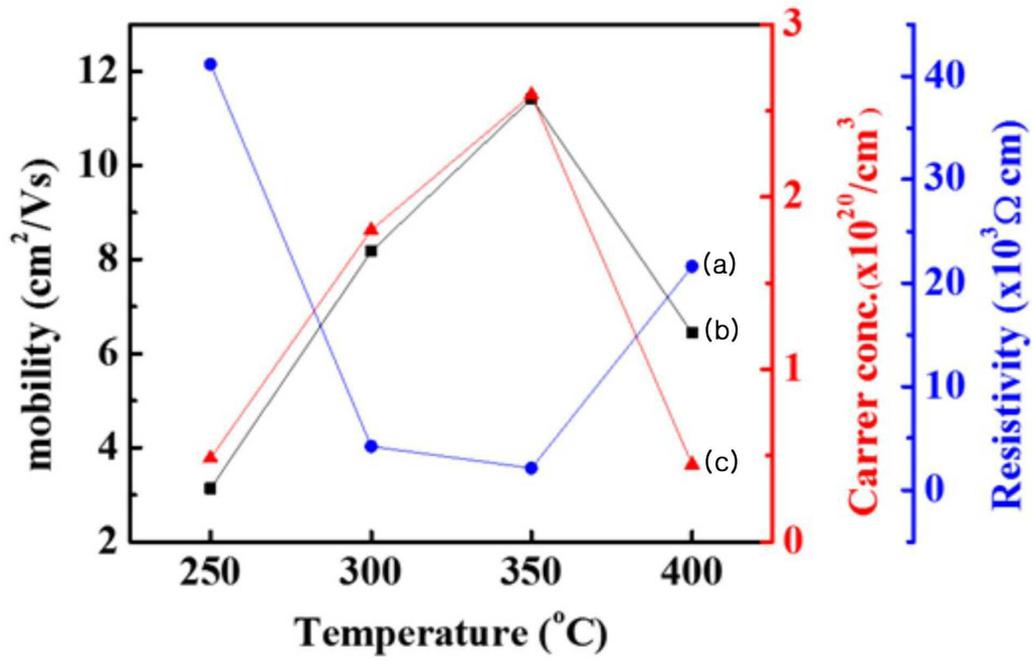
도면12



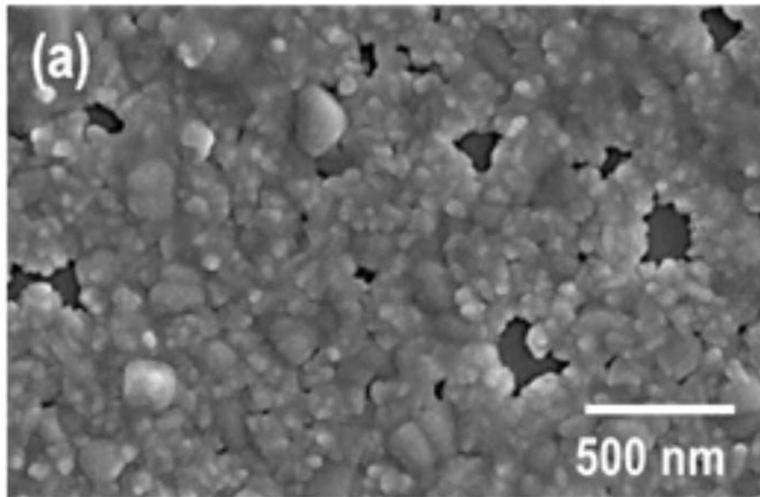
도면13



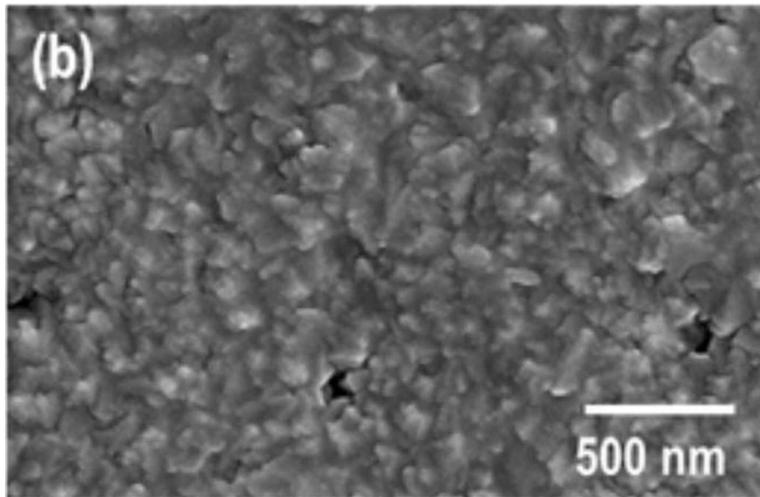
도면14



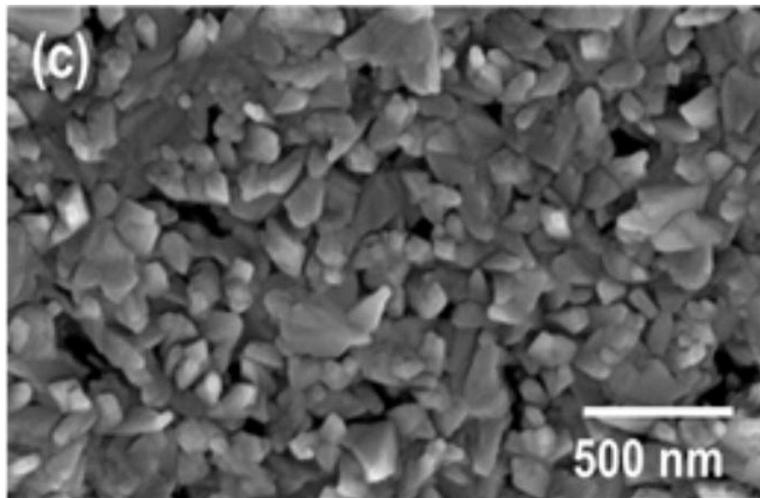
도면15



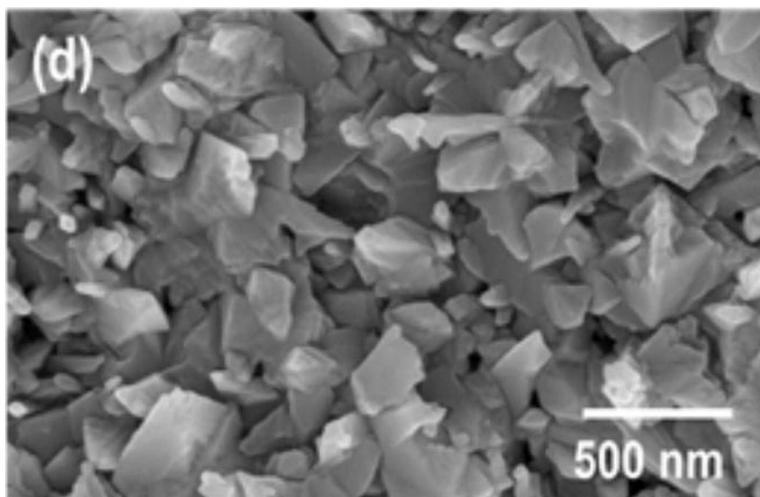
도면16



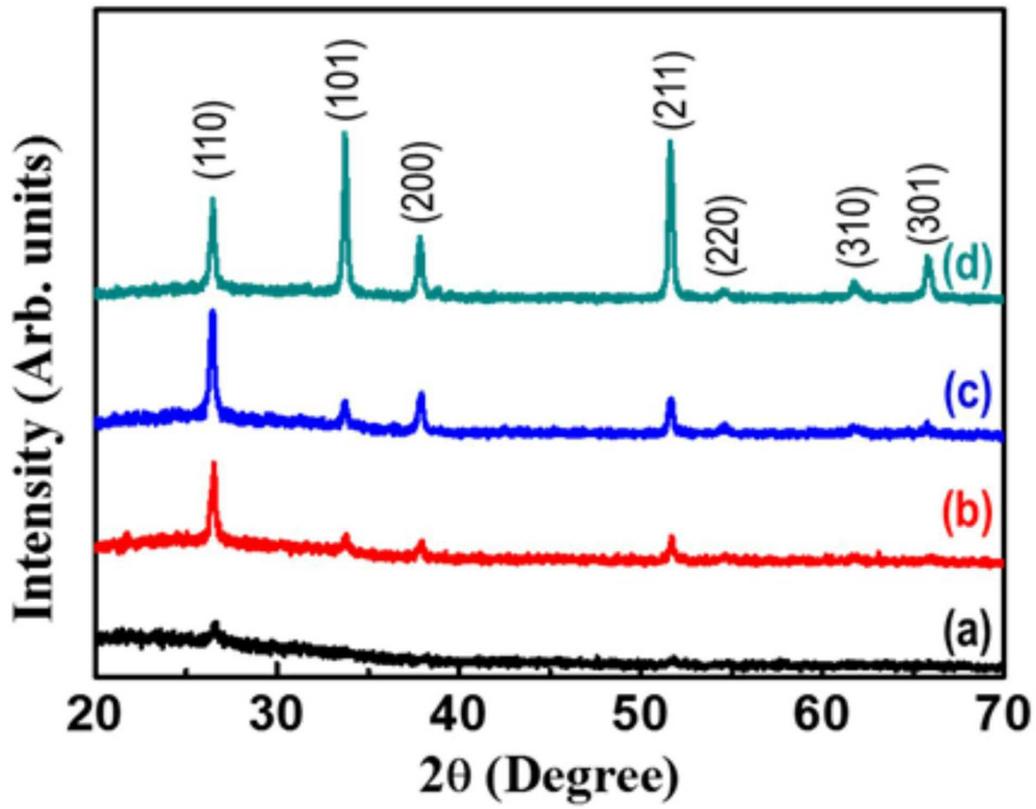
도면17



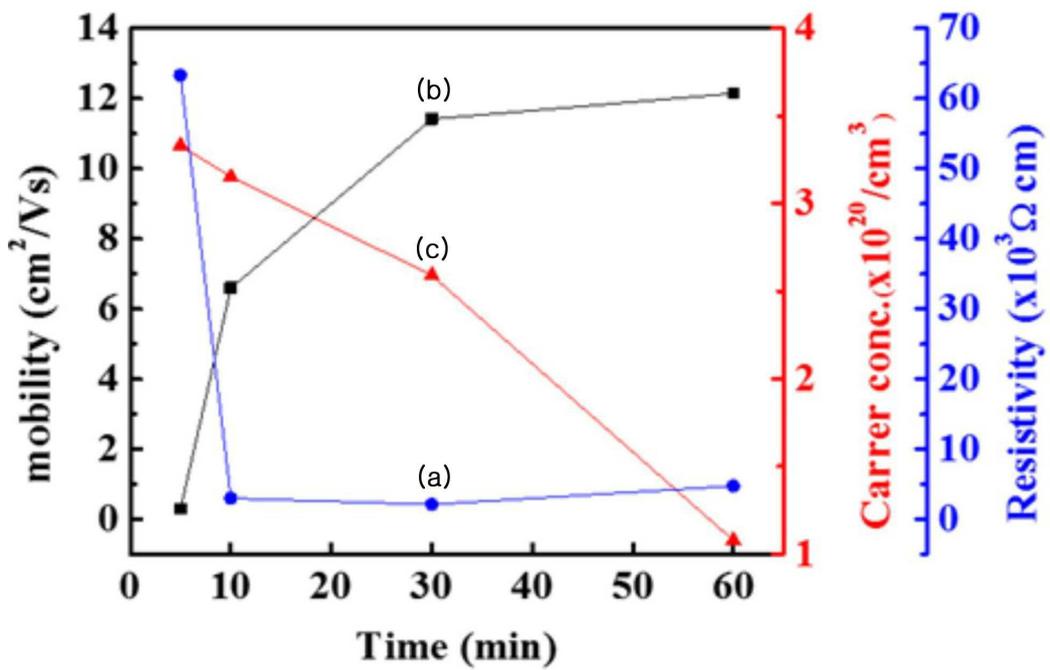
도면18



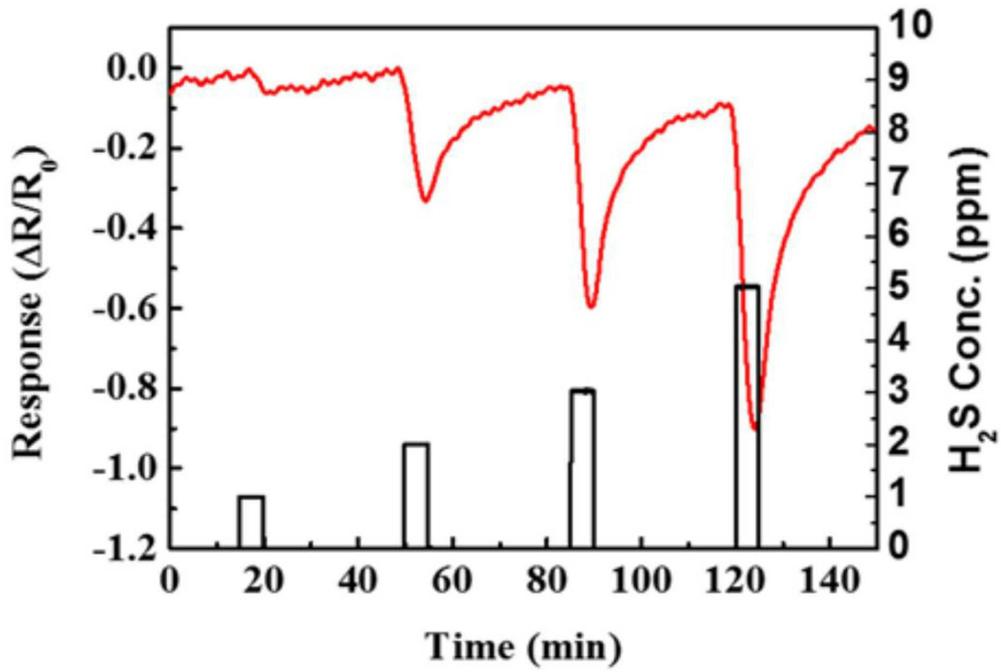
도면19



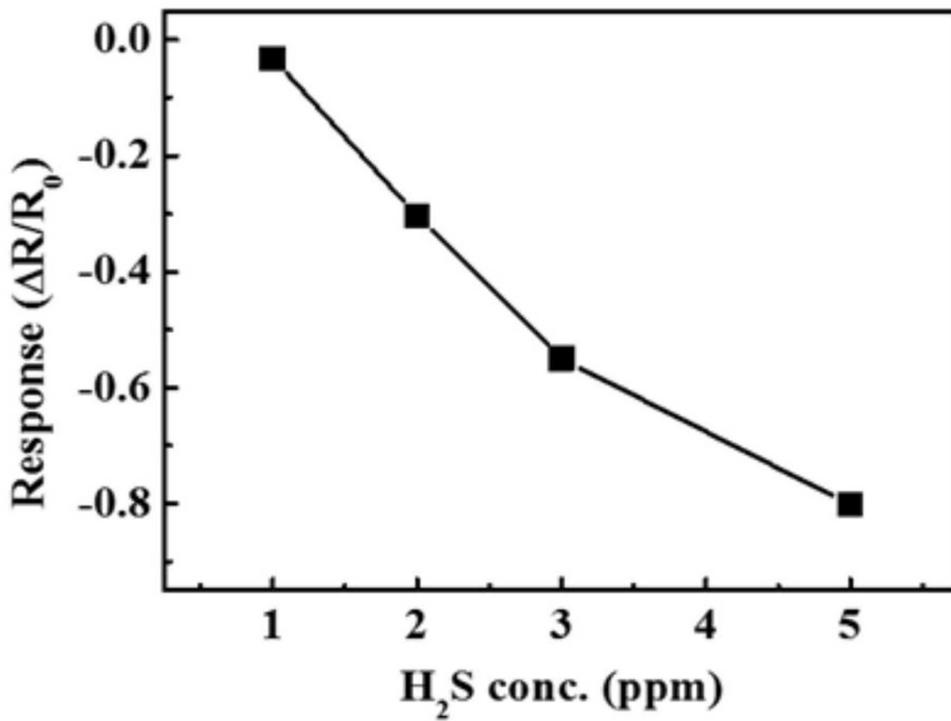
도면20



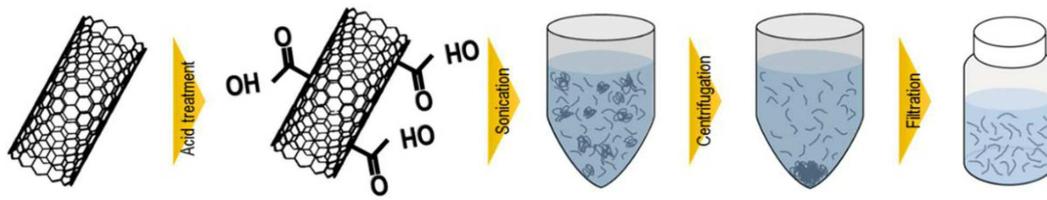
도면21



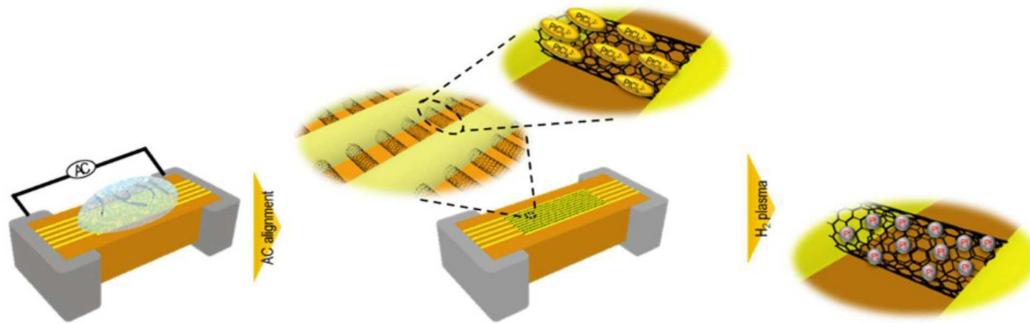
도면22



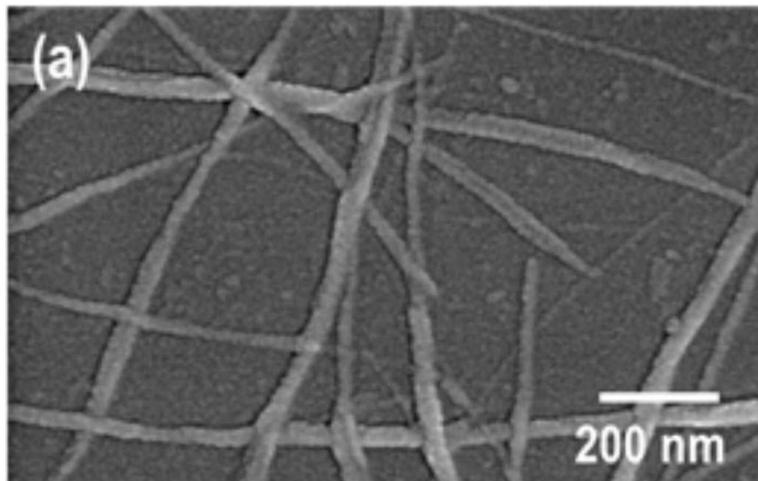
도면23



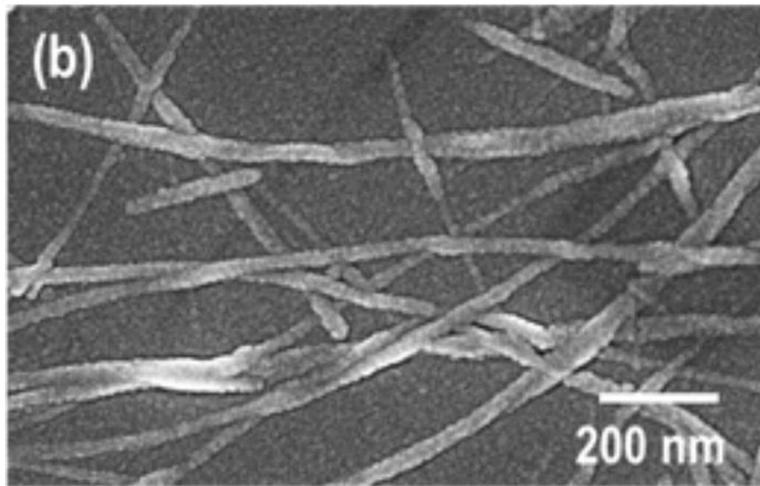
도면24



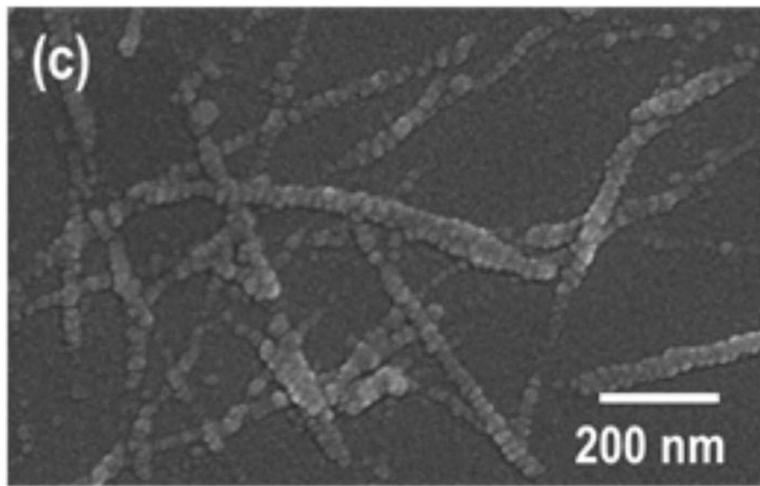
도면25



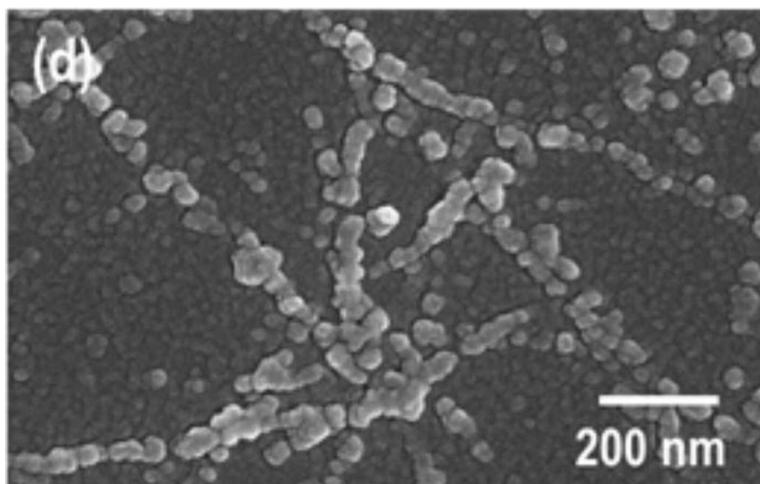
도면26



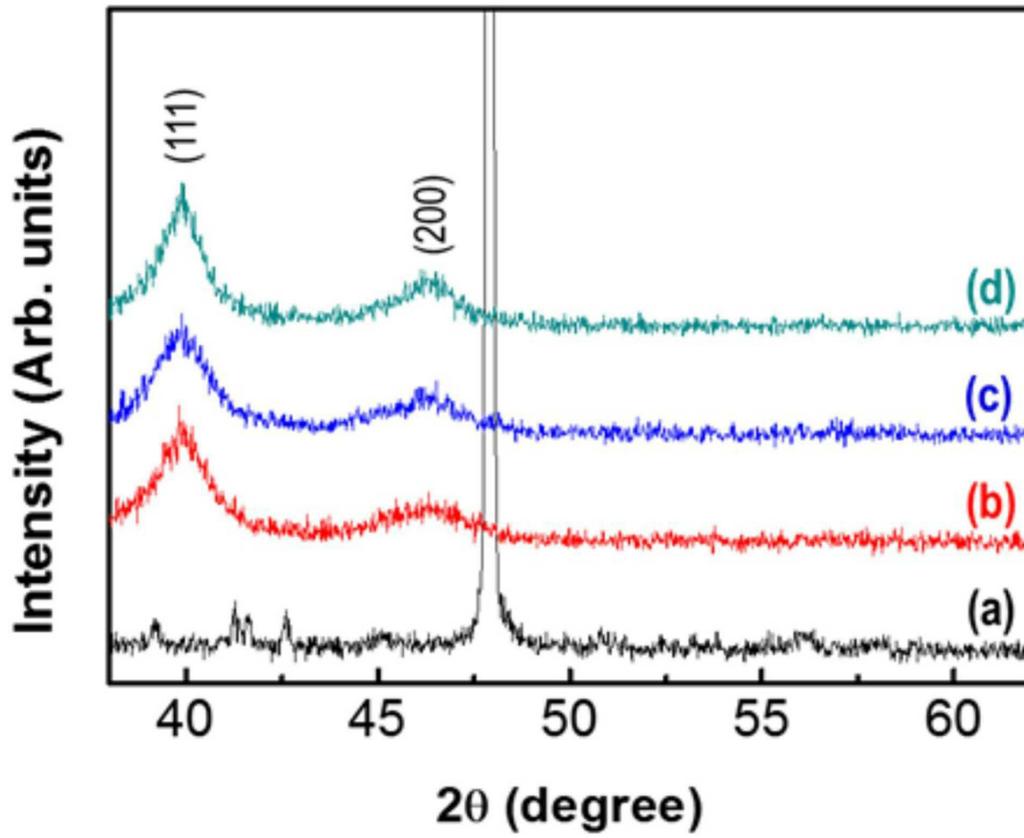
도면27



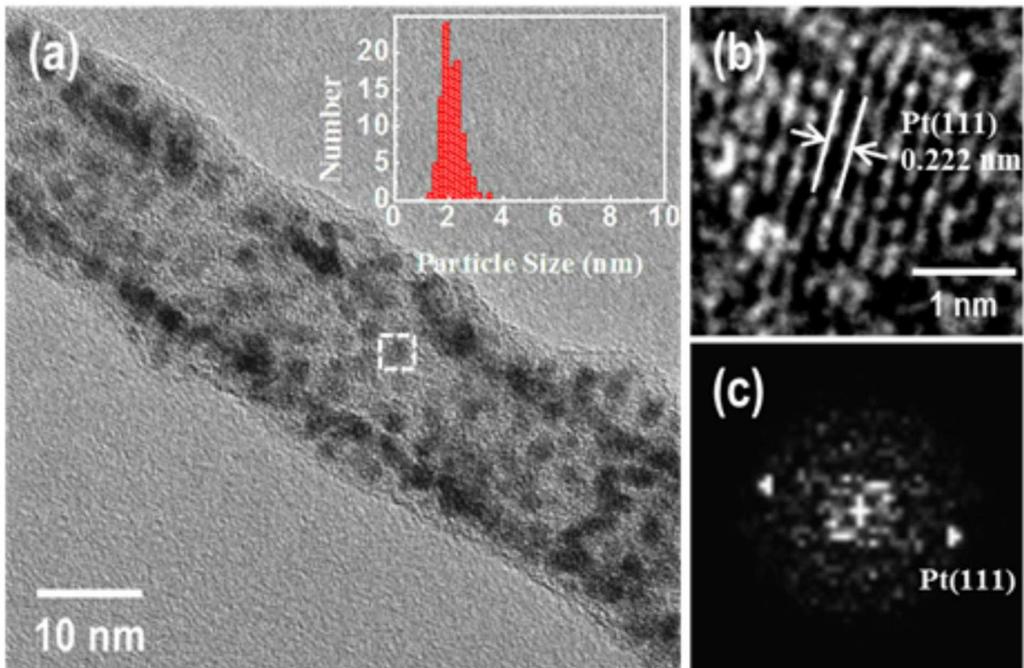
도면28



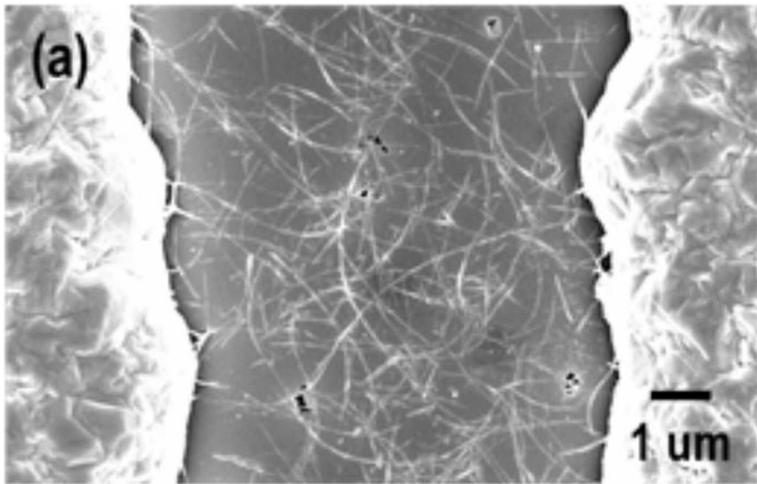
도면29



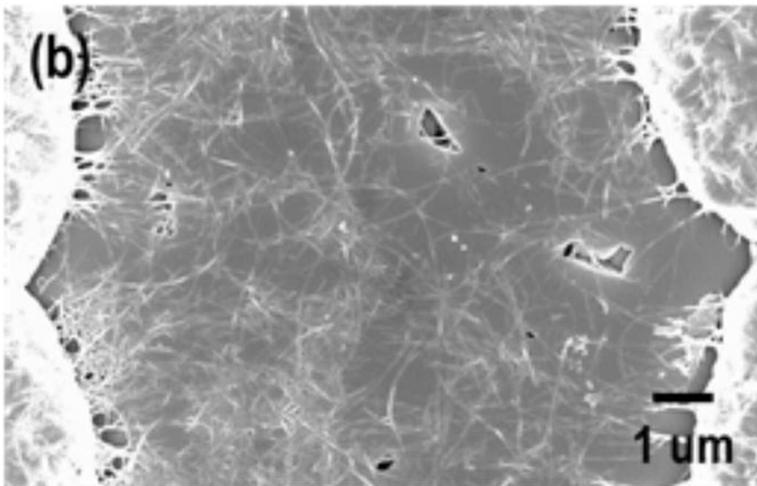
도면30



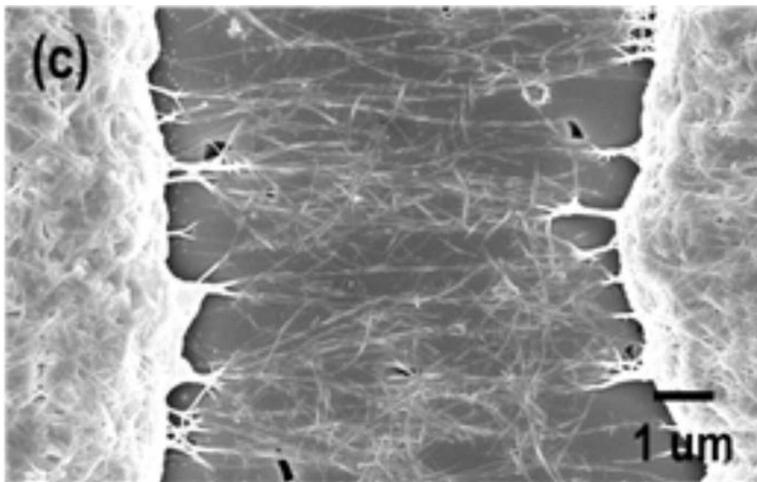
도면31



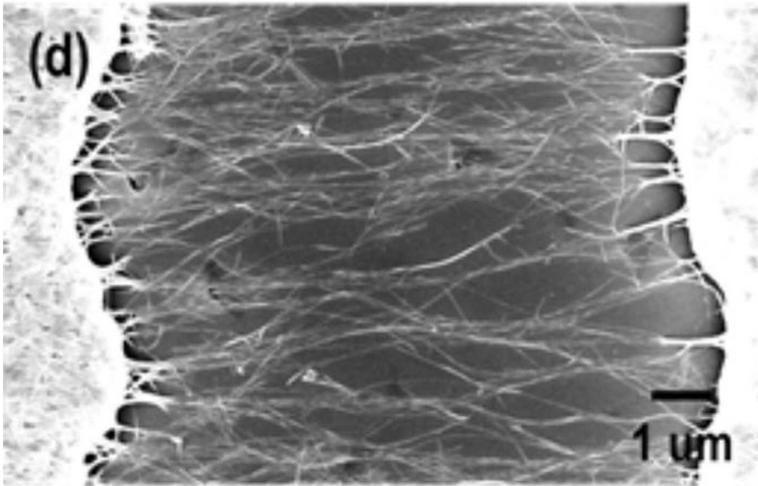
도면32



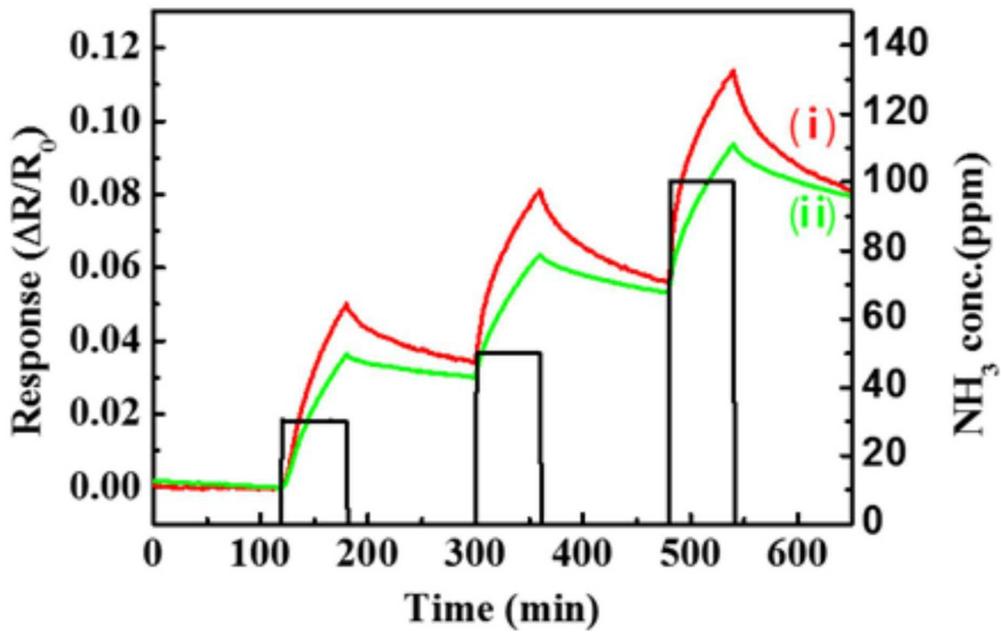
도면33



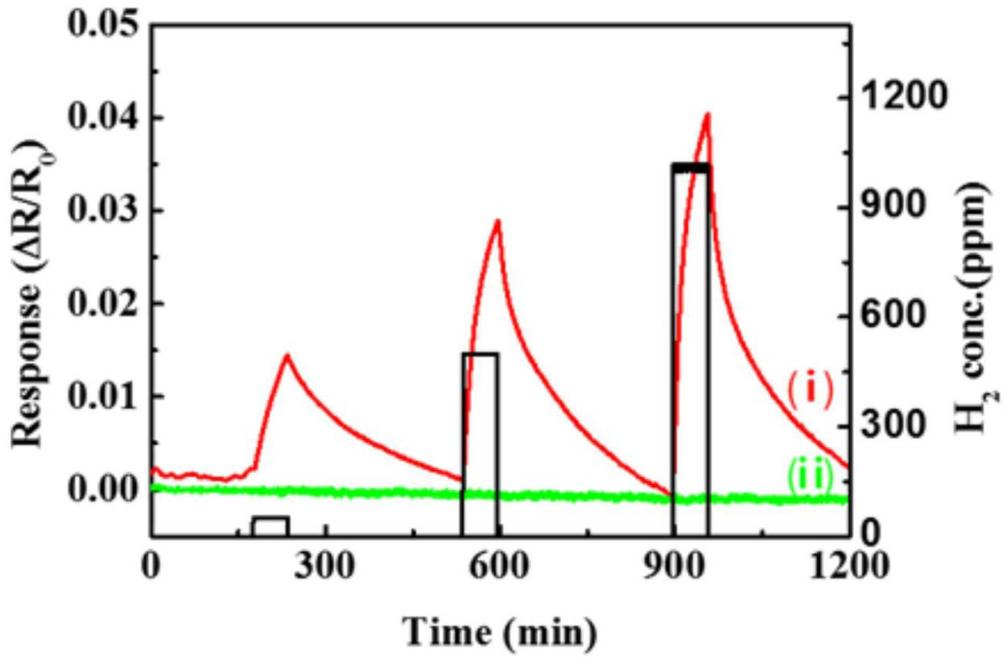
도면34



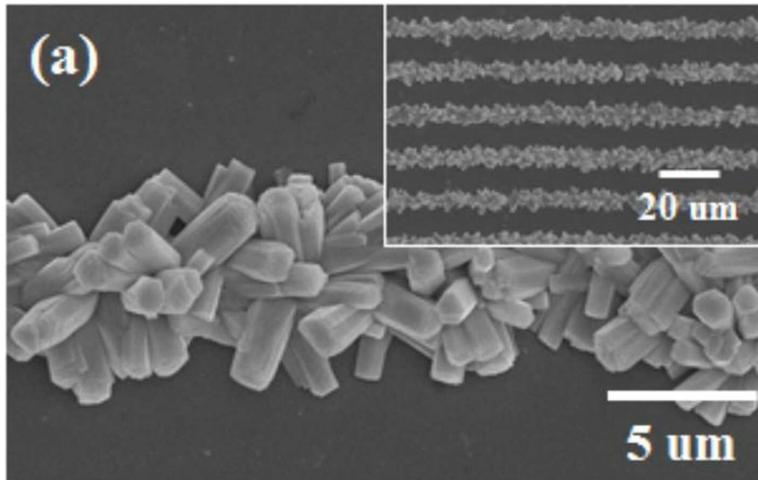
도면35



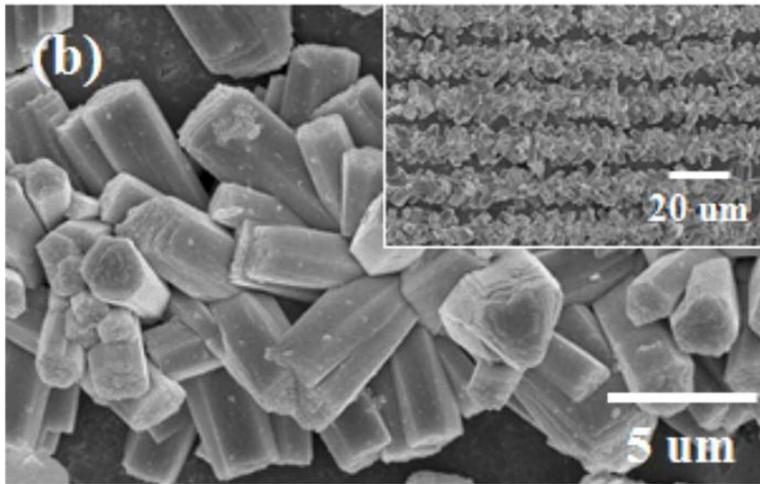
도면36



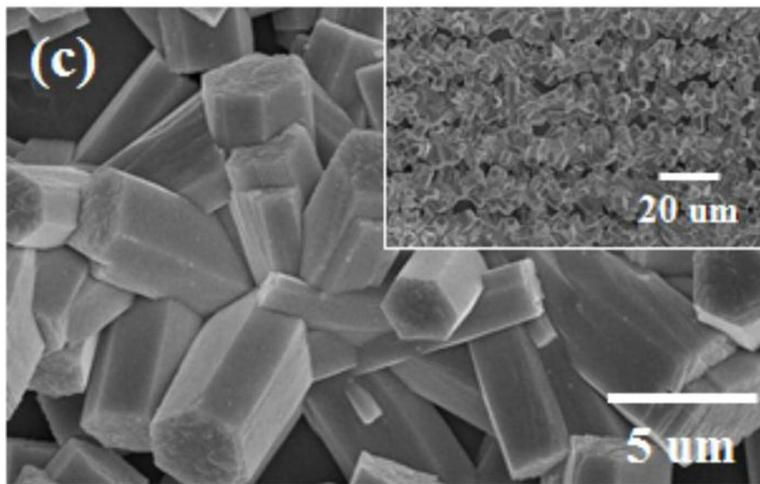
도면37



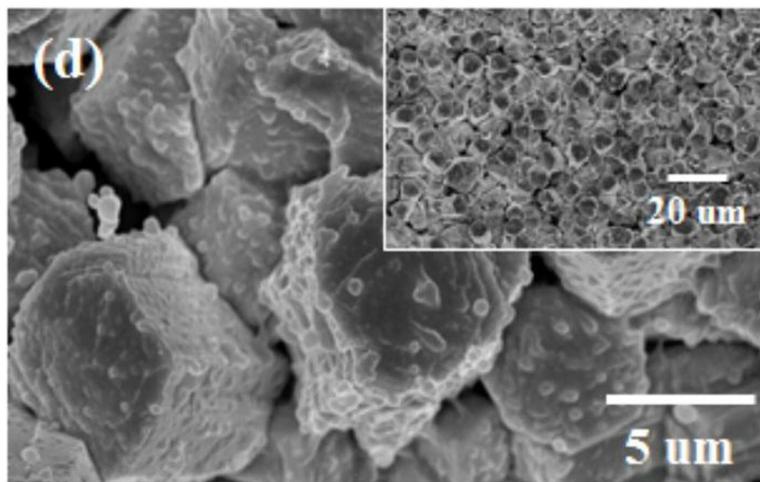
도면38



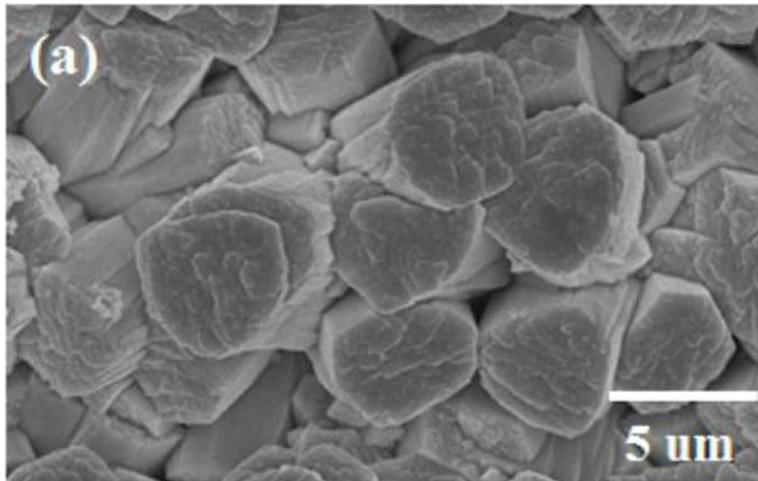
도면39



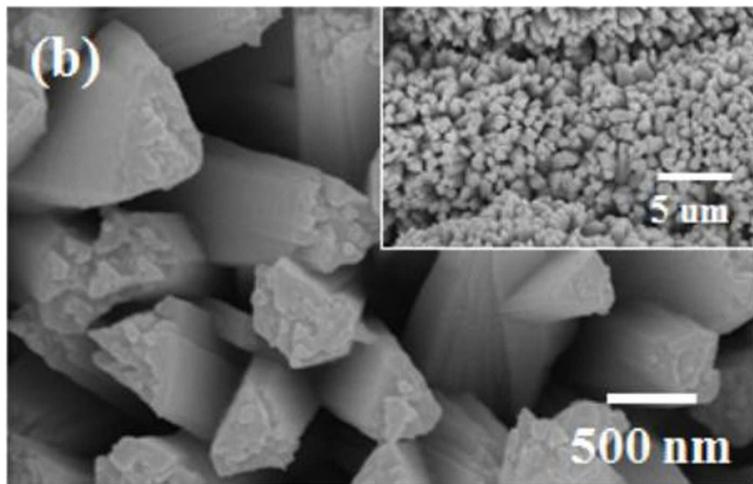
도면40



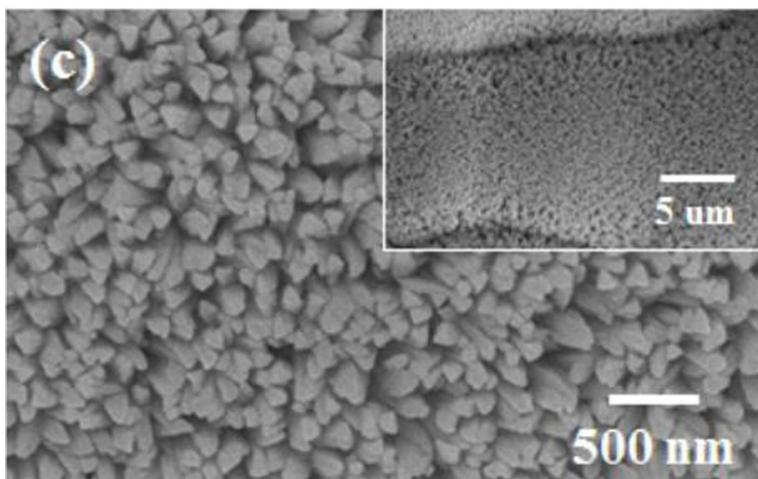
도면41



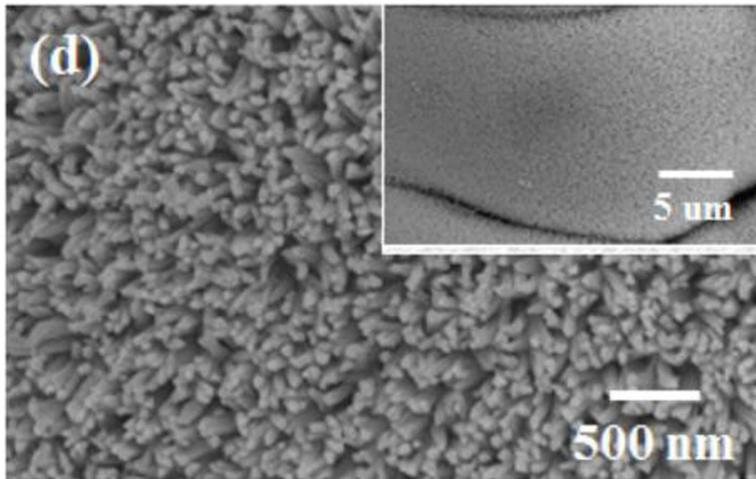
도면42



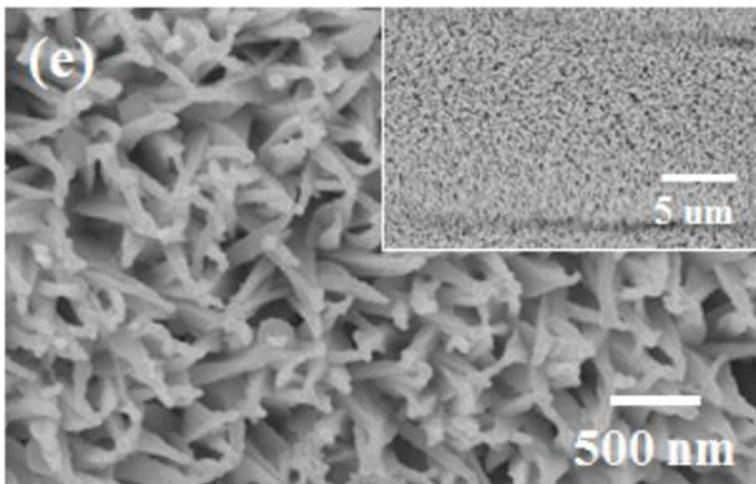
도면43



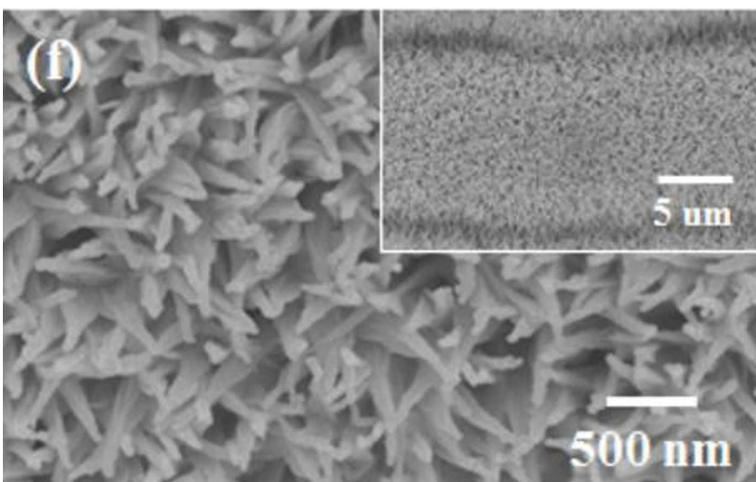
도면44



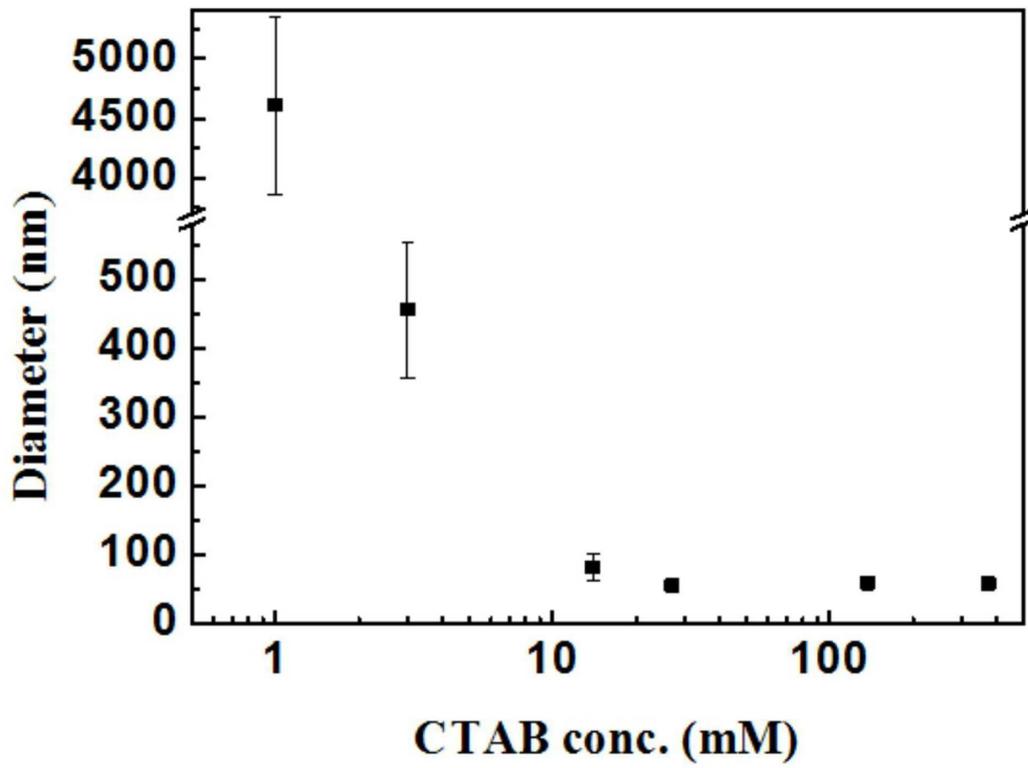
도면45



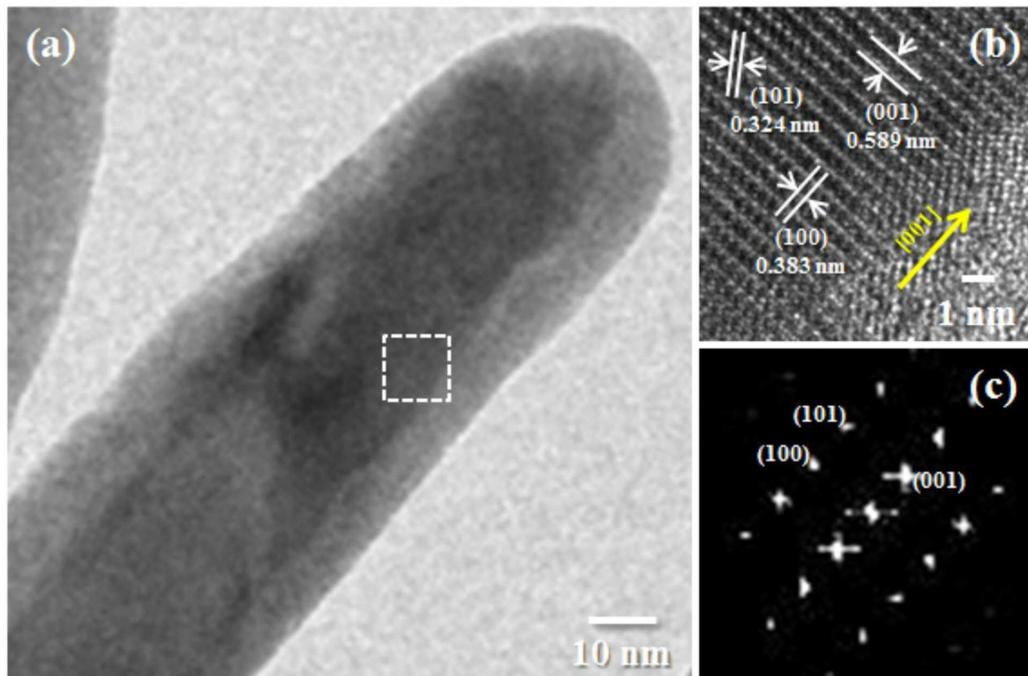
도면46



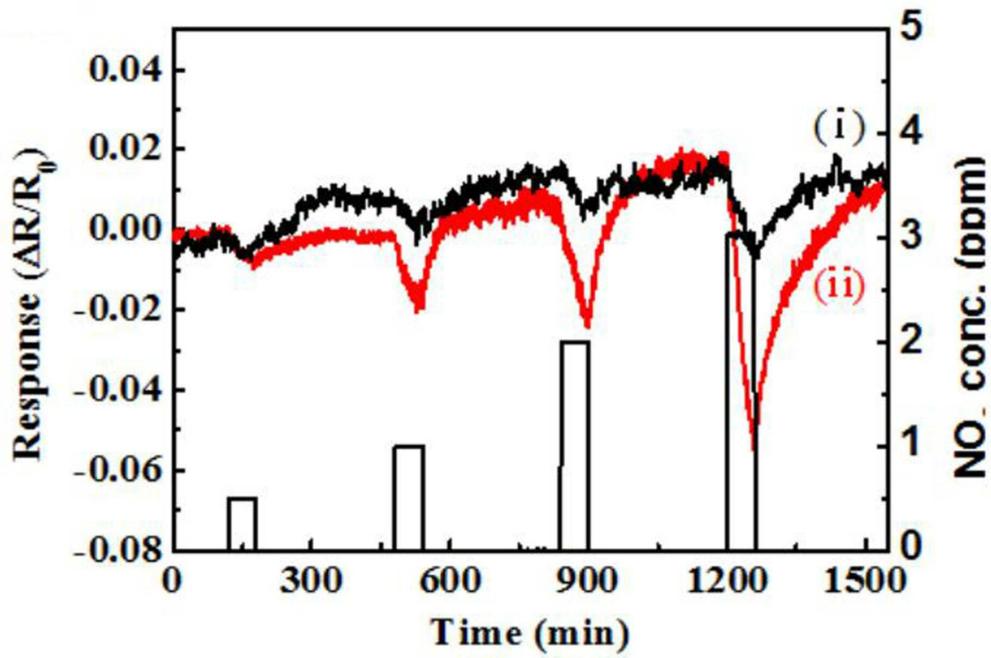
도면47



도면48



도면49



도면50

