



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년02월23일  
(11) 등록번호 10-2503494  
(24) 등록일자 2023년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/12 (2006.01) G01N 33/00 (2006.01)  
B82Y 15/00 (2017.01) B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

G01N 27/125 (2013.01)  
G01N 27/127 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0057121

(22) 출원일자 2022년05월10일

심사청구일자 2022년05월10일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020200005500 A\*

KR102106980 B1\*

JP2020204486 A

KR101766334 B1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

이우영

서울특별시 서대문구 연세로 50, 제2공학관 324호(신촌동, 연세대학교)

이현숙

서울특별시 서대문구 연세로 50, 제2공학관 328호(신촌동, 연세대학교)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이룸리온

전체 청구항 수 : 총 12 항

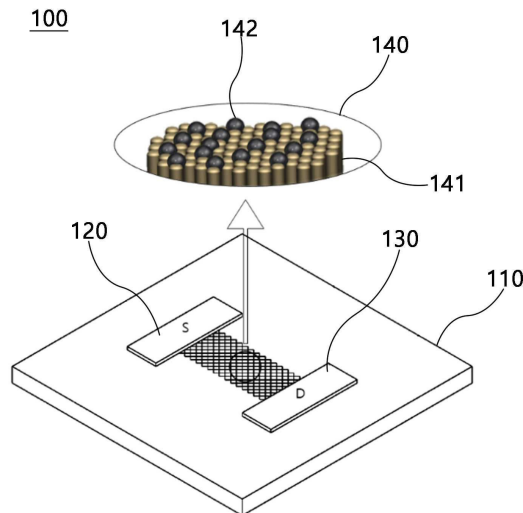
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 수소 감지 센서

(57) 요약

본 발명은, 전도성 기판과, 전도성 기판 상에 서로 이격되어 배치되는 전극층과, 전극층 사이에 배치되며 수소 감지에 따라 저항값이 변하는 감지층과, 전도성 기판 및 전극층 사이에 배치되며, 전도성 기판 보다 페르미 준위가 낮은 금속층을 포함하는 수소 감지 센서를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**G01N 33/005** (2013.01)

**B82Y 15/00** (2013.01)

**B82Y 40/00** (2013.01)

(72) 발명자

**이정우**

서울특별시 서대문구 연세로 50, 공학원 412A호(신  
촌동, 연세대학교)

**정진교**

서울특별시 서대문구 연세로 50, 제2공학관 328호  
(신촌동, 연세대학교)

**황준호**

서울특별시 서대문구 연세로 50, 제2공학관 328호  
(신촌동, 연세대학교)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415179709
과제번호	20013621
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술거점센터육성시범사업
연구과제명	초임계 소재 산업기술거점센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711162533
과제번호	2022M3H4A3053304
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	고감도, 고신뢰성, 광대역 수소 감지용 복합소재 및 모듈화 기술개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2022.04.08 ~ 2022.12.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

전도성 기판;

상기 전도성 기판 상에 서로 이격되어 배치되는 전극층;

상기 전극층 사이에 배치되며 수소 감지에 따라 저항값이 변하는 감지층; 및

상기 전도성 기판 및 상기 전극층 사이에 배치되며, 상기 전도성 기판 보다 페르미 준위가 낮은 금속층을 포함하고,

상기 수소 미감지 시 상기 전극층, 상기 금속층 및 전도성 기판이 주 전류 채널을 형성하고, 상기 수소 감지 시 상기 전극층 및 상기 감지층이 주 전류 채널을 형성하는

수소 감지 센서.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 기판은

상기 금속층과 접합되며, 상기 금속층의 전자가 상기 전도성 기판으로 이동하여 공핍층이 형성되는

수소 감지 센서.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속층은 크롬으로 이루어지는

수소 감지 센서.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 기판은 P형 실리콘 기판인

수소 감지 센서.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 감지층과, 상기 금속층 및 상기 전도성 기판은 병렬 저항을 구성하는

수소 감지 센서.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,  
상기 금속층 및 상기 전도성 기관의 저항값은  
상기 수소 미감지 시 상기 감지층의 저항값 보다 작고, 상기 수소 감지 시 상기 감지층의 저항값 보다 큰  
수소 감지 센서.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,  
상기 금속층 및 상기 전도성 기관 사이에 배치되는 자연 산화막  
을 더 포함하는 수소 감지 센서.

**청구항 9**

제 8 항에 있어서,  
상기 감지층과, 상기 금속층, 상기 자연 산화막 및 상기 전도성 기관은 병렬 저항을 구성하는  
수소 감지 센서.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서,  
상기 감지층은  
다수의 나노 구조체; 및  
상기 다수의 나노 구조체 상부에 배치되는 촉매를 포함하는  
수소 감지 센서.

**청구항 11**

제 1 항에 있어서,  
상기 감지층은  
공기 중 산소와 반응하여 상부 표면에 산소 이온층이 형성되는  
수소 감지 센서.

**청구항 12**

제 10 항에 있어서,  
상기 다수의 나노 구조체는

SiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, CuO, NiO, CoO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, PbO, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 수소 감지 센서.

### 청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 촉매는

팔라듐(Pd), 백금(Pt), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 마그네슘(Mg) 및 바나듐(V)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나를 포함하는

수소 감지 센서.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 수소 감지 센서에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0003] 최근 친환경 에너지의 수요가 증가함에 따라, 수소 에너지가 주목 받고 있다. 그로 인해, 수소 가스의 저장, 수송 및 이용 등에 대한 연구가 활발하며 세계적으로 막대한 투자가 이뤄지고 있다. 특히, 수소는 공기 중 폭발성을 지녀 안전관리가 필수적이며 이에 따라 수소 누출 센서의 역할이 중대하다.

[0004] 또한, 에너지 산업 외 최근 건강 관리에 대한 관심이 높아짐에 따라 체내 호기 분석에 대한 관심 및 연구 필요성이 증대하였다. 특히 호기 중 수소 가스는 체내 장질환의 바이오 마커로 이용 가능성이 지니므로 수 ppm 단위 저농도 수소 분석을 통한 진단 가능성이 있다.

[0005] 위와 같이, 다양한 목적에 의한 특정 농도 범위의 수소 가스를 감지하기 위해 반도체식 수소센서, 접촉연소식 수소센서 및 기체 열전도식 수소센서 등이 개발되어 왔다. 그 중, 반도체식 수소센서는 금속산화물의 표면에서 산소 공공에 의해 공기 중 산소와 결합하여 생성된 산소 이온층과 수소 가스의 화학 결합에 의한 전기적 특성의 변화를 주된 감지 원리로 한다.

[0006] 또한 다양한 촉매 금속을 도포하여 수소 가스에 대한 선택성 및 감지 성능 향상이 가능하다. 그로 인해, 높은 감지 성능을 얻기 위해 반응 표면적을 극대화하는 것과 적절한 촉매 금속을 활용하는 것이 중요하며 이에 관한 연구가 많이 진행되어 왔다.

[0007] 하지만, 높은 감지 성능을 보이는 수소센서는 오차율이 큰 단점으로 인해 정확한 수소 가스 누출 감지와 수 ppm 단위 수준 저농도 수소의 분간이 불가하며 이를 보완한 센서가 요구되고 있는 실정이다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0009] 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해, 저농도 수소의 감지 능력 유지와 동시에 안정적인 수소 감지 신호를 얻을 수 있는 수소 감지 센서를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0012] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해, 본 발명은, 전도성 기판과, 전도성 기판 상에 서로 이격되어 배치되는 전극

층과, 전극층 사이에 배치되며 수소 감지에 따라 저항값이 변하는 감지층과, 전도성 기판 및 전극층 사이에 배치되며, 전도성 기판 보다 페르미 준위가 낮은 금속층을 포함하는 수소 감지 센서를 제공한다.

[0013] 여기서, 전도성 기판은, 금속층과 접합되며, 금속층의 전자가 전도성 기판으로 이동하여 공핍층이 형성된다.

[0014] 또한, 금속층은 크롬으로 이루어지고, 전도성 기판은 P형 실리콘 기판이다.

[0015] 또한, 감지층과, 금속층 및 전도성 기판은 병렬 저항을 구성한다.

[0016] 또한, 금속층 및 전도성 기판의 저항값은, 수소 미감지 시 감지층의 저항값 보다 작고, 수소 감지 시 감지층의 저항값 보다 크다.

[0017] 또한, 수소 미감지 시 전극층, 금속층 및 전도성 기판이 주 전류 채널을 형성하고, 수소 감지 시 전극층 및 감지층이 주 전류 채널을 형성한다.

[0018] 또한, 본 발명의 수소 센서는, 금속층 및 전도성 기판 사이에 배치되는 자연 산화막을 더 포함한다.

[0019] 여기서, 감지층과, 금속층, 자연 산화막 및 전도성 기판은 병렬 저항을 구성한다.

[0020] 또한, 감지층은, 다수의 나노 구조체와, 다수의 나노 구조체 상부에 배치되는 촉매를 포함한다.

[0021] 또한, 감지층은, 공기 중 산소와 반응하여 상부 표면에 산소 이온층이 형성된다.

[0022] 또한, 다수의 나노 구조체는,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함한다.

[0023] 또한, 촉매는, 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 마그네슘(Mg) 및 바나듐(V)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나를 포함한다.

### 발명의 효과

[0025] 본 발명에 따르면, 특정 온도에 따라 안정적이고 제어 가능한 저항을 유지하는 금속층과 전도성 기판과, 비교적 높고 비가역적인 저항을 가지는 감지층을 병렬 저항 회로 모델로 구현함으로써 수 ppm 단위 저농도 수소의 감지 능력 유지와 동시에 안정적인 수소 감지 신호를 얻을 수 있는 이점이 있다.

[0026] 또한, 본 발명에 따르면, 전도성 기판 및 금속층을 사용하여 수소 감지 센서를 구현함으로써, 추가적인 제조 공정을 배제하여 공정 시간 단축 및 경제성 등의 이점이 있다.

[0027] 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 사시도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 단면도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서에서 수소가 감지되는 원리를 설명하기 위한 도면이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 병렬 저항 회로 모델을 도시한 도면이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 동작 메커니즘을 설명하기 위한 도면이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 온도에 따른 저항 값 변화 시험을 도시한 도면이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 온도에 따른 저항 값 변화 그래프와 센서의 온도 및 저항 관계 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 25℃ 센서 온도 조건에서 수소 500 ppm 반응에 대한 저항 변화 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 특정 온도 조건에서 수소 농도 별 반응에 대한 저항 변화 그

래프이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 80℃ 센서 최적 작동 온도 조건에서 50ppm(a), 10ppm(b), 5ppm(c) 및 1ppm(d)의 수소 반복 반응에 대한 저항 변이 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 TEM(Transmission Electron Microscope) 단면 이미지((a), (b))와 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 분석 이미지((c)~(f))를 도시한 도면이다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 전도성 기관(110) 및 금속층(150)의 에너지 준위를 도시한 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명의 상기 목적과 수단 및 그에 따른 효과는 첨부된 도면과 관련한 다음의 상세한 설명을 통하여 보다 분명해 질 것이며, 그에 따라 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 것이다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어서 본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략하기로 한다.
- [0031] 또한, 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며, 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 경우에 따라 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함하다", "구비하다", "마련하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 언급된 구성요소 외의 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0032] 본 명세서에서, "또는", "적어도 하나" 등의 표현은 함께 나열된 단어들 중 하나를 나타내거나, 또는 둘 이상의 조합을 나타낼 수 있다. 예를 들어, "또는 B" "및 B 중 적어도 하나"는 A 또는 B 중 하나만을 포함할 수 있고, A와 B를 모두 포함할 수도 있다.
- [0033] 본 명세서에서, "예를 들어"와 같은 표현에 따라 설명은 인용된 특성, 변수, 또는 값과 같이 제시한 정보들이 정확하게 일치하지 않을 수 있고, 허용 오차, 측정 오차, 측정 정확도의 한계와 통상적으로 알려진 기타 요인을 비롯한 변형과 같은 효과로 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 발명의 실시 형태를 한정하지 않아야 할 것이다.
- [0034] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 '연결되어' 있다거나 '접속되어' 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성 요소에 '직접 연결되어' 있다거나 '직접 접속되어' 있다고 언급된 때에는, 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해될 수 있어야 할 것이다.
- [0035] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또, 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0037] 본 발명의 실시예에 따른 수소 센서는, 친환경 에너지인 수소 가스의 저장, 수송 및 이용 등의 과정에서 공기 중 수소 누출 여부를 감지하고, 호기 중 수소를 감지하여 비만 세균 및 장내 미생물을 감지할 뿐만 아니라, 다양한 호기 바이오 마커의 관찰을 통한 질병의 진단 및 대기 모니터링 등으로도 활용이 가능하다.
- [0038] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서는, 검출된 전류값을 기준 전류값과 비교하거나 검출된 전류값을 통해 계산된 저항값을 기준 저항값과 비교할 수 있다. 즉, 수소 센서에서 검출된 전류값은 해당 수소에 대한 농도를 지시하는 값일 수 있다. 이 경우, 기 저장된 기준 전류값, 즉 전류값 대비 수소 농도에 대한 정보를 이용하여, 현재 측정된 전류값에 따른 수소의 농도를 측정할 수 있다. 또한, 현재 측정된 전류값에 따른 저항값을 도출한 후, 기 저장된 기준 저항값, 즉 검출된 전류값에 따라 변환된 저항값 대비 수소 농도에 대한 정보를 이용하여, 도출된 저항값에 따른 수소의 농도를 측정할 수 있다.
- [0040] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 사시도이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 단면도이다.
- [0041] 도 1 및 도 2를 참조하면, 수소 감지 센서(100)는 전도성 기관(110), 전도성 기관(110) 상에 형성되며 서로 이격 배치되는 전극층(120, 130), 전극층(120, 130) 사이에 배치되는 감지층(140) 및 전도성 기관(110) 및 전극층

(120, 130) 사이에 배치되는 금속층(150)을 포함하여 구성될 수 있다.

- [0042] 전도성 기판(110)은 전극층(120, 130), 감지층(140) 및 금속층(150)을 형성하기 위한 것으로, P형 실리콘 기판일 수 있다.
- [0043] 전극층(120, 130)은 소스 전극(120) 및 드레인 전극(130)을 포함하며 패터닝 과정을 통해 형성될 수 있고, 금속층(150)은 전극층(120, 130)과 함께 패터닝 과정을 통해 형성될 수 있다. 여기서, 전극층(120, 130)은 백금(Pt)으로 이루어지고, 금속층(150)은 크롬(Cr)으로 이루어질 수 있다.
- [0044] 구체적으로, 전도성 기판(110) 상에 크롬층 및 백금층을 순차적으로 증착한 후, 포토리소그래피법(photolithography) 및 리프트오프법(lift-off)의 조합에 의해 패터닝한다. 이 때, 패터닝된 백금층은 소스 전극(120) 및 드레인 전극(130)이 되고, 패터닝된 크롬층은 금속층(150)이 된다.
- [0045] 여기서, 소스 전극(120) 및 드레인 전극(130)의 폭은 약  $50\mu\text{m}$ 이고, 길이는 약  $1000\mu\text{m}$ 일 수 있다. 그리고, 소스 전극(120) 및 드레인 전극(130)의 이격 간격은 약  $10\mu\text{m}$ 일 수 있고, 각 두께는 약  $100\text{nm}$ 일 수 있다. 그리고, 금속층(150)의 폭은 약  $50\mu\text{m}$ 이고, 길이는 약  $1000\mu\text{m}$ 일 수 있다. 그리고, 금속층(150)의 이격 간격은 약  $10\mu\text{m}$ 일 수 있고, 각 두께는 약  $20\text{nm}$ 일 수 있다.
- [0046] 감지층(140)은, 수소 감지에 따라 저항값이 변하는 층으로, 다수의 나노 구조체(141) 및 다수의 나노 구조체(141) 상부에 배치되는 촉매(142)를 포함한다.
- [0047] 다수의 나노 구조체(141)는 다수의 나노 로드 및 나노 파티클 등 다양한 형태로 구성될 수 있다.
- [0048] 다수의 나노 구조체(141)는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0049] 다수의 나노 구조체(141)는 전도성 기판(110) 상에 글랜싱 앵글 증착법(Glancing Angle Deposition; GLAD)에 의해 수직으로 성장될 수 있으나, 해당 방법에 국한되지는 않는다.
- [0050] 여기서, 글랜싱 앵글 증착법은 상향식 나노 구조체 형성 기술로서 증착 과정에서 구조체의 기본적인 틀을 형성하면서 동시에 세부적인 나노 구조체의 모양을 정밀하게 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다.
- [0051] 구체적으로, 글랜싱 앵글 증착법은 스퍼터(Sputter)를 이용하거나 전자빔 증착(EBM, Electron Beam Melting)과 같은 진공 증착 장치 또는 플라즈마 화학 기상 증착(PECVD, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)장비를 이용할 수 있다.
- [0052] 다수의 나노 구조체(141)가 글랜싱 앵글 증착법에 의해 형성될 때, 전도성 기판(110)의 기울기(각도), 전도성 기판(110)의 회전 속도 및 나노 구조체(141)를 형성하게 될 소스의 증기 유량(증착률) 등의 조절에 의해, 성장되는 다수의 나노 구조체(141)의 모양 및 밀도 등이 조절될 수 있다. 예를 들어, 전도성 기판(110)의 기울기 조절에 의해 다수의 나노 구조체(141)의 밀도가 조절될 수 있는데, 본 발명에서는  $10^{-6}$  Torr 진공 챔버 내에서 전도성 기판(110)의 기울기를 80도, 기판(51)의 회전 속도를 12rpm으로 하여 다수의 나노 구조체(141)를 형성할 수 있다.
- [0053] 이후, 퍼니스 장비를 이용하여  $500^\circ\text{C}$  온도 및 대기 조건 하에 1시간 동안 열처리를 진행한다. 이러한 열처리 과정을 통해 다수의 나노 구조체(141)는 산소 공공을 함유하는 n형 반도체 특성을 갖게 된다.
- [0054] 다수의 나노 구조체(141)는 전도성 기판(110) 상에 일반적으로 원기둥 형상으로 성장될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 다수의 나노 구조체(141)의 상부 즉, 말단부에는 촉매(142)가 배치된다. 여기서, 다수의 나노 구조체(141)의 말단부란, 전도성 기판(110)과 닿아 있는 부분이 아닌, 기판(110)으로부터 떨어진 떨어진 부분을 의미한다.
- [0056] 촉매(142)는 일반적인 물리적 기상 증착(PVD, physical vapor deposition)법에 의해 증착되어 형성될 수 있다. 예를 들어, 금속층은 증발(Evaporation)법 또는 스퍼터링(Sputtering)법과 같은 물리적 기상 증착법에 의해 형성될 수 있다.
- [0057] 촉매(142)는 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 마그네슘(Mg) 및 바나듐(V)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는 팔라듐(Pd) 또는 백금



(Pt)을 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는, 팔라듐(Pd)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 촉매(142)는 팔라듐(Pd)으로 형성될 수 있다.

[0058] 나노 구조체(141) 예컨대, 산화 주석( $\text{SnO}_2$ ) 나노 로드 길이는 약 230nm 정도이고 지름은 약 30nm이고, 촉매(142) 예컨대, 팔라듐(Pd)은 5nm의 두께로 산화 주석 나노 로드의 상부에 전체적으로 고르게 분포될 수 있다.

[0059] 또한, 촉매(142)는 나노 구조체(141)에 코팅되어 피막 형태로 형성되거나, 나노 구조체(141) 상부에 입자 형태로 형성될 수 있다.

[0061] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서에서 수소가 감지되는 원리를 설명하기 위한 도면이다.

[0062] 설명의 편의를 위해 나노 구조체(141)로는 산화 주석 로드( $\text{SnO}_2$ )를 일 예로 설명하고, 촉매(142)으로는 팔라듐(Pd)을 일 예로 설명하겠다.

[0063] 도 5를 참조하면, 팔라듐(Pd)이 코팅된 산화 주석 로드( $\text{SnO}_2$ )는 산소 공공에 의해 상부 표면에서 공기 중 산소( $\text{O}_2$ )와 반응하여 산소 이온층을 형성한다. 여기서, 팔라듐(Pd)은 촉매로 작용하여 산소 분자( $\text{O}_2$ )를 이온화하며, 산소 이온층은 산소 원자( $\text{O}^-$  또는  $\text{O}^{2-}$ )와 산화 주석 나노 로드( $\text{SnO}_2$ ) 내 자유 전자 간 결합에 의해 형성된다.

[0064] 산화 주석 로드( $\text{SnO}_2$ )는 자유 전자가 감소하여 공핍층을 형성하고 저항이 증가한다. 이 때, 공기 중에 수소가 포함되어 있는 경우, 팔라듐(Pd)은 촉매로 작용하여 수소 분자( $\text{H}_2$ )를 이온화한다. 그리고, 팔라듐(Pd)에 의해 이온화된 수소 원자는 산소 이온층과 화학적으로 반응하여 물( $\text{H}_2\text{O}$ )을 형성하고 전자( $e^-$ )를 방출한다. 이 때, 산화 주석 로드( $\text{SnO}_2$ )는 자유 전자가 증가하여 공핍층이 감소하고 전체 저항이 감소한다.

[0065] 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서는, 팔라듐(Pd)이 형성된 산화 주석 로드( $\text{SnO}_2$ )의 수소 감지 원리를 이용하여 공기 중의 수소를 감지한다. 즉, 수소 농도에 따라 달라지는 저항값의 차이를 이용하여 수소를 감지한다.

[0066] 또한, 촉매 작용과 표면 반응을 기반으로 하는 수소 감지 원리로 인해, 팔라듐(Pd)을 촉매로 이용하는 것과 표면적을 극대화하는 것이 수소 감지 성능을 높이는 데, 즉, 수소 감지 전후 저항 변화 차이를 높이는 데 중요한 요소이다.

[0067] 전술한 감지층(140)은 팔라듐(Pd)의 촉매 작용과 극대화된 산화 주석 로드( $\text{SnO}_2$ )의 영향으로 높은 수소 감지 성능을 갖는다. 그러나, 복잡한 나노 구조체의 영향으로 인해 수소 감지 전후 및 온도 변화에 따라 산소 이온층이 비가역적으로 형성됨에 따라, 가역적이고 안정된 저항 값을 갖지 못하는 단점이 있다.

[0069] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 병렬 저항 회로 모델을 도시한 도면이고, 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 동작 메커니즘을 설명하기 위한 도면이다. 도 4에서  $R_1$ 는 감지층(140)의 저항을 의미하고,  $R_2$ 는 금속층(150) 및 전도성 기판(110)의 저항을 의미하고,  $R_{total}$ 은 수소 감지 센서(100)의 전체 저항을 의미한다.

[0070] 여기서, 수소 감지 센서(100)의 전체 저항( $R_{total}$ )은 아래의 수학식 1에 의해 정의될 수 있다.

[0071] [수학식 1]

$$\frac{1}{R_{total}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

[0072] 도 4를 참조하면, 감지층(140)과, 금속층(150) 및 전도성 기판(110)은 병렬 저항을 구성한다.

[0074] 여기서, 감지층(140)은 전극층(120, 130) 간 제1 전류 채널을 형성하고, 금속층(150)은 전극층(120, 130) 및 전도성 기판(110) 간 제2 전류 채널을 형성한다.

[0075] 이 때, 금속층(150) 및 전도성 기판(110)의 저항값은 수소 미감지 시 감지층(140)의 저항값 보다 작고, 수소 감지 시 감지층(140)의 저항값 보다 크다.

[0076] 이에 따라, 수소 감지 센서는, 수소 미감지 시, 도 5 (a)와 같이, 전극층(120, 130), 금속층(150) 및 전도성 기

관(110)이 주 전류 채널을 형성하고, 수소 감지 시, 도 5 (b)와 같이, 전극층(120, 130) 및 감지층(140)이 주 전류 채널을 형성한다.

- [0077] 한편, 수소 감지 센서는 금속층(150) 및 전도성 기판(110) 사이에 자연 산화막이 형성될 수 있다. 여기서, 감지층(140)과, 금속층(150), 자연 산화막 및 전도성 기판(110)은 병렬 저항을 구성하게 된다.
- [0079] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 온도에 따른 저항 값 변화 시험을 도시한 도면이다.
- [0080] 도 6을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서(100)는 시험 챔버 내 온도 조절이 가능한 Thermo-electric cooler(10) 상부에 로딩된다. 그리고, Thermo-electric cooler(10)의 온도는 컴퓨터 프로그램을 이용하여 제어되며 센서 온도로 작용한다. 여기서, 온도 변화율은 40℃/min으로 고정되고, 수소 감지 센서(100)는 시험 챔버 내 소스 전극(120)과 드레인 전극(130)을 통해 1μA의 정전류가 인가된다.
- [0081] 한편, 수소 감지 센서(100)의 온도 조절은 Thermo-electric cooler(10) 이외에 MEMS 히터 및 세라믹 히터 등을 이용하여 수행할 수도 있다.
- [0082] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 온도에 따른 저항 값 변화 그래프와 센서의 온도 및 저항 관계 그래프이다.
- [0083] 여기서, 도 7 (a)는 수소 감지 센서(100)가 감지층(140)을 포함하는 경우의 그래프이고, 도 7 (b)는 수소 감지 센서(100)가 감지층(140) 포함하지 않는 경우의 그래프이다.
- [0084] 도 7 (a)에서 도시한 바와 같이, 수소 감지 센서(100)는 공기 중 -40℃ ~ 100℃ 센서 온도 조건에서 온도 변화에 따라 가역적이며 특정 온도에서 안정된 저항을 가진다. 또한, 센서 저항은 온도가 증가함에 따라 감소하는 반도체 저항-온도 경향을 보인다. 이때, 센서 저항은 전체 온도 범위에서 1~100 kOhm 수준의 값을 가진다. 또한, X축을 센서 절대 온도의 역수(1/K) 및 Y축을 센서 저항의 로그 함수를 취한 값으로 두었을 때, 선형적인 그래프를 보인다. 위 센서 저항 및 온도 관계는 진성 반도체의 특성과 같다.
- [0085] 또한, 도 7 (b)에서 도시한 바와 같이, 수소 감지 센서(100)가 감지층(140)을 포함하지 않는 경우에도, 도 7 (a)의 센서 저항과 같은 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이는 공기 중 센서 저항이 감지층(140)이 아닌 금속층(150) 및 전도성 기판(110)의 저항을 따르는 것임을 의미한다.
- [0086] 이때, 수소 감지 센서(100)의 진성 반도체 저항 및 온도 특성은 금속층(150)과 전도성 기판(110)의 계면에 형성된 저항 성분에 의한 것이다.
- [0087] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 25℃ 센서 온도 조건에서 수소 500 ppm 반응에 대한 저항 변화 그래프이다.
- [0088] 여기서, 도 8 (a)는 본 발명의 전도성 기판을 사용한 경우이며, 도 8 (b)는 본 발명과 비교를 위한 전도성 기판 상부에 SiO<sub>2</sub> 300 μm의 비전도성층이 형성된 경우이고, 도 8 (c)는 병렬 저항 회로 모델 기반 도 5 (b)의 그래프를 활용한 시뮬레이션 결과이다.
- [0089] 도 8 (a)에서 도시한 바와 같이, 전도성 기판(110)을 사용할 경우, 25℃ 에서 500ppm의 수소 감지 시 센서 저항이 약 11kOhm에서 4kOhm으로 감소한다. 저항이 감소하는 것은 도 3에서 도시한 수소 감지 원리에 의한 것이다. 또한, 수소 감지 후 다시 공기 중에 노출 시, 센서 저항은 감지 전과 비슷한 수준의 저항으로 상승한다.
- [0090] 이와 달리, 도 8 (b)에서 도시한 바와 같이, 비전도성층이 형성된 기판을 사용할 경우, 도 8 (a)와 같은 방법으로 시험 시 센서 저항이 공기 중 불안정하며 공기 중 비가역적인 특성을 보인다. 이는 비전도성층의 절연으로 인한 소스 전극(120)과 드레인 전극(130) 간 형성된 감지층(140)만의 저항 값을 의미한다.
- [0091] 또한, 공기 중 감지층(140)의 저항은 수 100kOhm 수준의 저항 값을 갖고 수소 감지 시 수 kOhm 수준의 저항을 가지는 것을 알 수 있다. 수 차례 수소 감지 후 저항이 초기 값으로 상승하지 않는 원인은 복잡하고 극대화된 다수의 나노 구조체 표면에서의 비가역적인 산소 이온층 형성에 의한 것이다.
- [0092] 공기 중 높고 비가역적인 감지층(140)의 저항 문제를 해결하기 위해, 본 발명은 특정 온도에서 가역적이고 안정적이며 감지층(140)의 공기 중과 수소 감지 중 사이의 저항 값에 해당하는 수 kOhm 수준의 저항을 가지는 금속층(150) 및 전도성 기판(110)을 활용한다.
- [0093] 이러한 금속층(150) 및 전도성 기판(110)의 활용으로, 감지층(140)과, 금속층(150) 및 전도성 기판(110)으로 구성된 병렬 저항 회로 모델을 구현한다.

- [0094] 결과적으로, 센서 저항은 금속층(150) 및 전도성 기판(110)의 저항을 기준 한계값으로 하여 수소 감지 및 제거 시 안정적으로 상승 및 하강하게 된다.
- [0095] 도 8 (c)에서 도시한 바와 같이, 병렬 저항 회로 모델을 기반으로 금속층(150) 및 전도성 기판(110)의 저항을 11k $\Omega$ 으로 고정하여 시뮬레이션을 진행한 결과, 시뮬레이션에 의한 센서 저항 변이는 도 8 (a)에서의 저항 변이와 같은 경향을 보인다.
- [0097] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 특정 온도 조건에서 수소 농도 별 반응에 대한 저항 변이 그래프이다.
- [0098] 여기서 도 9 (a)는 60℃ 온도 조건이며, (b)는 80℃ 온도 조건이며, (c)는 100℃ 온도 조건이다.
- [0099] 각 온도 조건에서, 수소 감지 센서(100)가 500 ppm 이하 농도의 수소를 감지하면 센서 저항이 감소한다. 또한, 각 온도 조건에서 센서 저항은 금속층(150) 및 전도성 기판(110)의 저항으로 수렴하며 온도 조건 별 수렴 값은 일치한다. 또한, 도 9 (a)에 도시한 바와 같이, 60℃ 온도 조건에서 수소 감지 센서(100)의 최저 감지 농도는 0.1ppm이고, 도 9 (b)에 도시한 바와 같이, 80℃ 온도 조건에서 수소 감지 센서(100)의 최저 감지 농도는 0.3ppm이고, 도 9 (c)에 도시한 바와 같이, 100℃ 온도 조건에서 수소 감지 센서(100)의 최저 감지 농도는 0.5ppm이며, 온도가 증가할수록 최저 감지 농도가 증가한다.
- [0100] 이는, 금속층(150) 및 전도성 기판(110)의 저항이 온도가 증가할수록 낮아지기 때문에 센서 저항 계산 시 극저 농도 수소 감지에 따른 감지층(140)의 저항 변화의 영향이 미세하기 때문이다. 또한, 온도가 증가할수록 감지층(140)의 표면 반응 속도의 증가로, 수소와의 반응(저항 감소)과 동시에 공기 중 산소와의 반응(저항 증가)이 일어나 상쇄되기 때문이다.
- [0101] 도 9를 참조하면, 1ppm 수소 감지 및 회복이 안정적이며, 중간 값의 반응 성능을 보이며, 100℃에서와 비유가는 수소 농도 감지 시간을 보이는 80℃ 온도를 최적 작동 온도로 설정하고, 수소 농도 감지 시간은 농도별 수소 감지 시작 시점부터 저항 변화량이 최종 저항 변화량의 90%에 도달하는 시간으로 규정한다. 그리고, 저항 변화량은 수소 감지 시작점부터 수소 농도별 특정 시간 동안 감지 완료 시점까지의 저항 감소량을 의미한다. 최종 저항 변화량은 수소 감지 시작점부터 수소 농도별 1200 초간 감지 완료 시점까지의 저항 감소량을 의미한다.
- [0103] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 80℃ 센서 최적 작동 온도 조건에서 50ppm(a), 10ppm(b), 5ppm(c) 및 1ppm(d)의 수소 반복 반응에 대한 저항 변이 그래프이다.
- [0104] 여기서, 50ppm, 10ppm, 5ppm 및 1ppm 수소 농도 감지 반복 횟수는 각각 10회, 10회, 10회 및 12회이다.
- [0105] 도 10에 도시한 바와 같이, 센서 저항과 각 농도 별 수소 감지 시 최종 저항 변화량은 횟수에 상관 없이 일정한 것을 확인할 수 있다. 이는, 수소 감지 센서(100)의 수소 감지 성능이 안정적이며 가역적임을 의미한다.
- [0107] 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 TEM(Transmission Electron Microscope) 단면 이미지((a), (b))와 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 분석 이미지((c)~(f))를 도시한 도면이다.
- [0108] 도 11 (a)에 도시한 바와 같이, 수소 감지 센서는 p형 실리콘 기판(p-type silicon)과, 자연 산화막(native oxide)과, 크롬층(Cr)과, 백금층(Pt)과, 산화 주석 나노 로드(SnO<sub>2</sub> nanorod)와, 팔라듐 나노 파티클(nanoparticles(Pd NPs))이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다. 이 때, 도 11 (b)에 도시한 바와 같이, Pt/Cr과 p-type silicon 과의 계면을 확대해서 살펴보면, 각 계면이 뚜렷하게 형성되어 있음을 알 수 있다. 따라서, 각 원소들간의 혼합은 최소화 된 것을 알 수 있다. 또한, 열처리에도 불구하고 metal Cr 상이 그대로 존재하는 것을 확인할 수 있었고, Cr와 p-type silicon의 계면에서는 약 1.7 nm 두께의 SiO<sub>2</sub>(native oxide) 층이 고르게 분포하고 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0109] 또한, 도 11 (c) 내지 (f)에 도시한 바와 같이, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 분석 결과, 수소 감지 센서의 각 층별(Si, Cr, Pt) 구분이 명확하며, 원소들간의 혼합이 최소화된 것이 다시 한번 확인할 수 있었다.
- [0110] 이를 토대로, 본 발명의 수소 감지 센서에서, 감지층(SnO<sub>2</sub>)을 제외하고 전류가 흐를 수 있는 다른 경로는 Pt/Cr/native SiO<sub>2</sub>/p-type Si channel이 됨을 확인하였다. 이 때 Pt/Cr 사이에는 옴릭 컨택(ohmic contact)이 발생하며, p-type Si(도핑 농도: 1.46 ~ 2.70e+15 atoms/cm<sup>3</sup>, 비저항: 1~10 $\Omega$ cm)이 높은 전도성을 가지기 때문에, 실제 저항이 발생하는 곳은 Cr/native SiO<sub>2</sub>/p-type Si 의 계면이라 할 수 있다. 이 때 native SiO<sub>2</sub>는 터널

링 배리어(tunneling barrier)로서 작용하게 되고, Cr 과 p-type Si에서 전자의 에너지 준위(Fermi level) 및 전자의 이동에 따른 p-type Si에서의 공핍층(depletion layer)의 형성이 저항을 결정하게 된다.

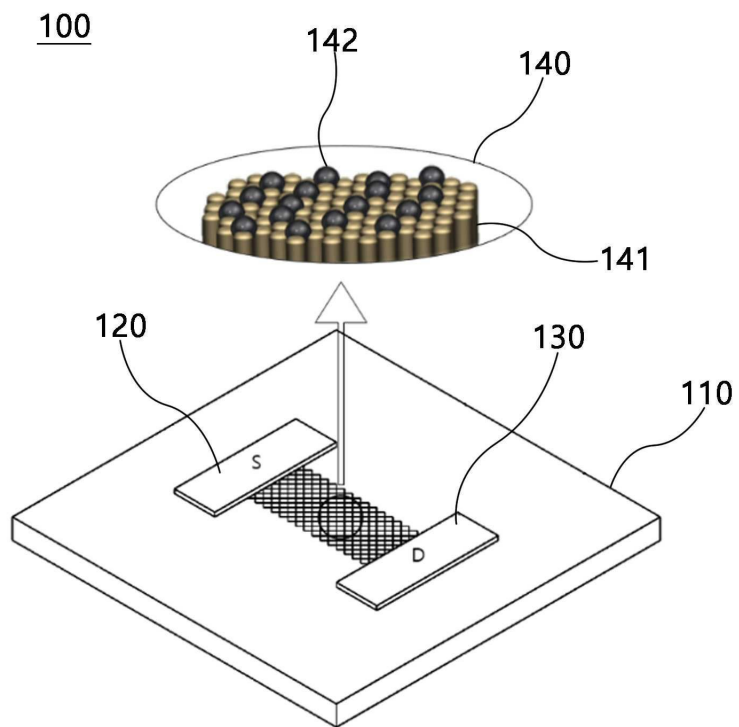
- [0111] 도 12는 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서의 전도성 기관(110) 및 금속층(150)의 에너지 준위를 도시한 도면이다.
- [0112] 도 12를 참조하면, Cr의 일함수(work function)를 고려하였을 때, 페르미 준위(Fermi level)( $E_F$ )는 Cr이 p-type Si 보다 더 낮은 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, Cr 및 p-type Si의 접합이 일어나게 되었을 때, 전자는 Cr에서 p-type Si으로 이동하게 되며, 이 때 p-type Si 영역에서는 공핍층(depletion layer)이 발생하여 저항이 더 크게 발생하게 된다.
- [0113] 반면, Cr 없이 Pt를 바로 p-type Si에 증착할 경우, Pt의 일함수를 고려하였을 때, 페르미 준위(Fermi level)는 Pt가 p-type Si 보다 더 높은 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, 전자는 p-type Si에서 Pt로 이동하게 된다. 이 때, p-type Si에 공핍층이 형성되지 않기 때문에 오직 native  $\text{SiO}_2$ 의 barrier에 의한 저항만이 발생하며, 실험적으로 이는 상온( $25^\circ\text{C}$ )에서  $200\Omega$  정도로 매우 낮음이 확인되었다.
- [0114] 따라서, p-type Si의 페르미 준위(Fermi level)와 대응하여 더 작은 일함수를 가지는 금속을 금속층(150)으로 선택하는 것이 본 발명의 수소 감지 센서에서 전도성 기관(110)으로의 전류 흐름을 만드는 중요한 요소라 할 수 있다.
- [0115] 이와 같은, 본 발명의 실시예에 따른 수소 감지 센서는, 특정 온도에 따라 안정적인 저항을 유지하는 금속층(150)과 전도성 기관(110)과, 비교적 높고 비가역적인 저항을 가지는 감지층(140)을 병렬 저항 회로 모델로 구현함으로써 수 ppm 단위 저농도 수소의 감지 능력 유지와 동시에 안정적인 수소 감지 신호를 얻을 수 있는 이점이 있다.
- [0116] 또한, 전도성 기관(110) 및 금속층(150)을 사용하여 수소 감지 센서를 구현함으로써, 추가적인 제조 공정을 배제하여 공정 시간 단축 및 경제성 등의 이점이 있다.
- [0118] 본 발명의 상세한 설명에서는 구체적인 실시 예에 관하여 설명하였으나 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서 여러 가지 변형이 가능함은 물론이다. 그러므로 본 발명의 범위는 설명된 실시 예에 국한되지 않으며, 후술되는 특허청구의 범위 및 이 특허청구의 범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

### 부호의 설명

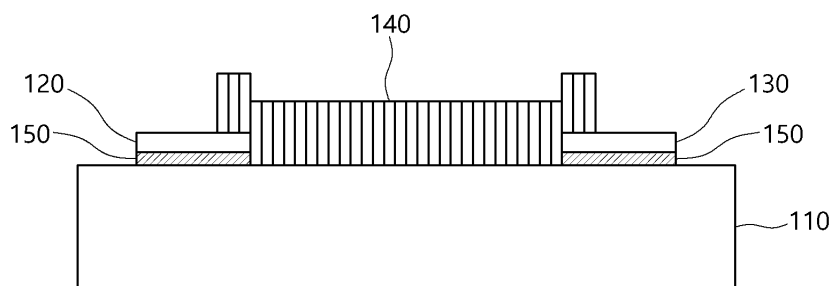
- [0120] 110: 전도성 기관
- 120: 소스 전극
- 130: 드레인 전극
- 140: 감지층
- 150: 금속층

도면

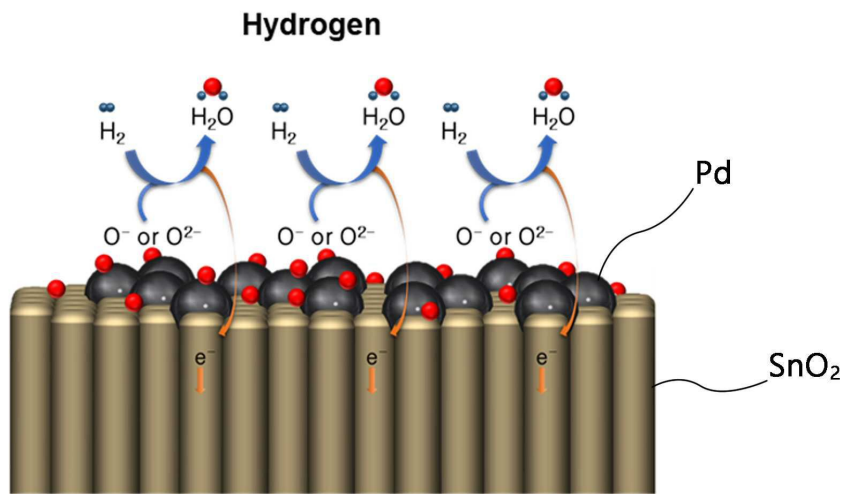
도면1



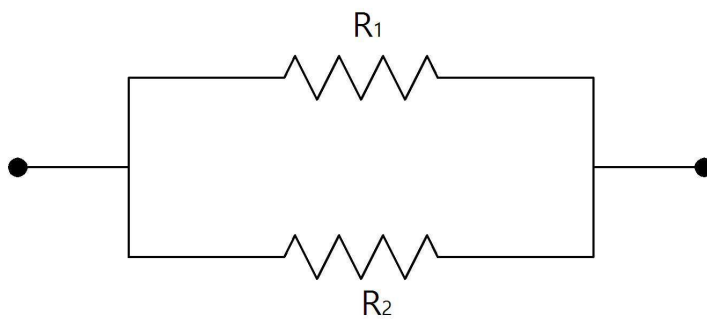
도면2



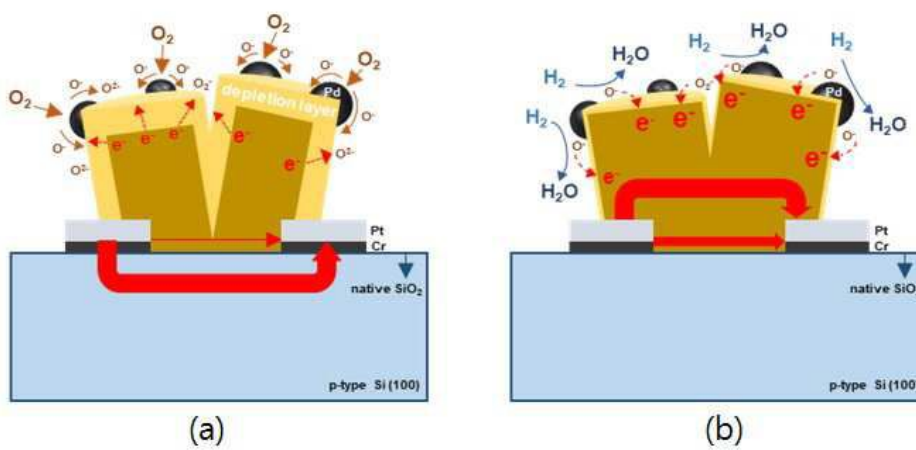
도면3



도면4

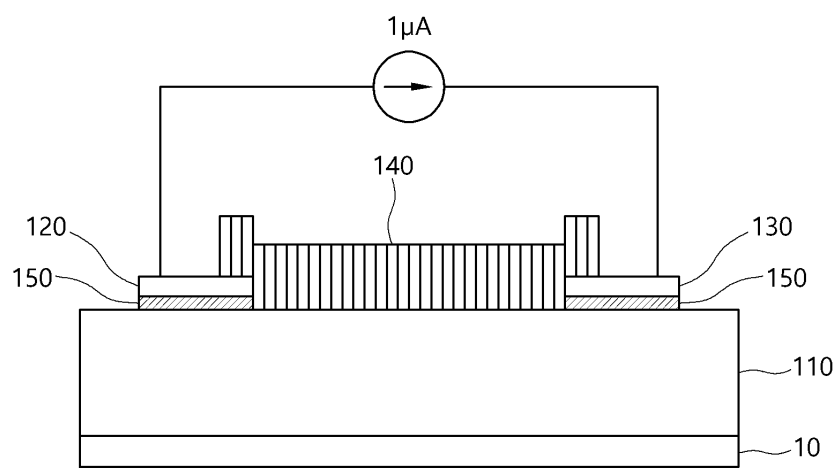


도면5

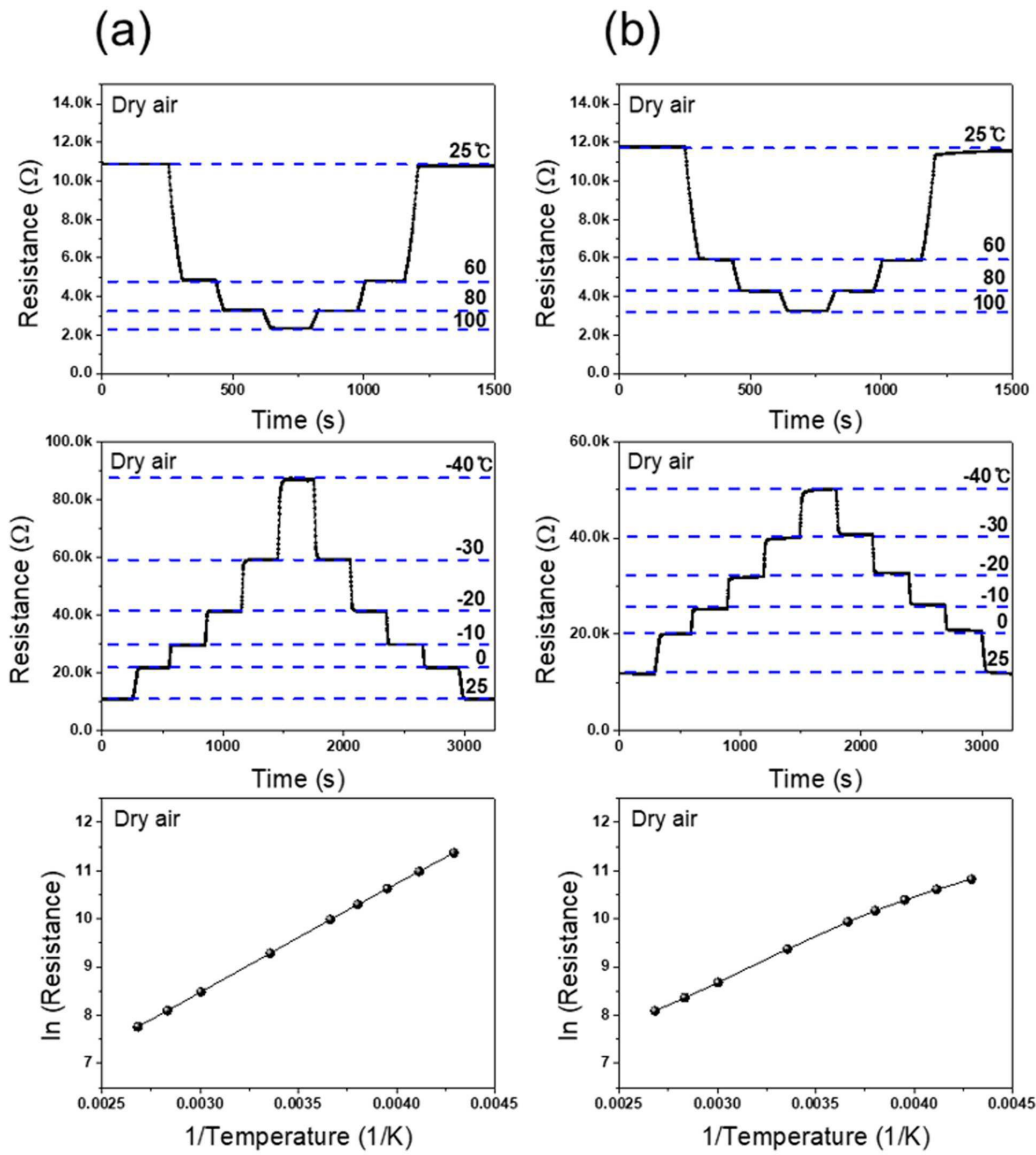




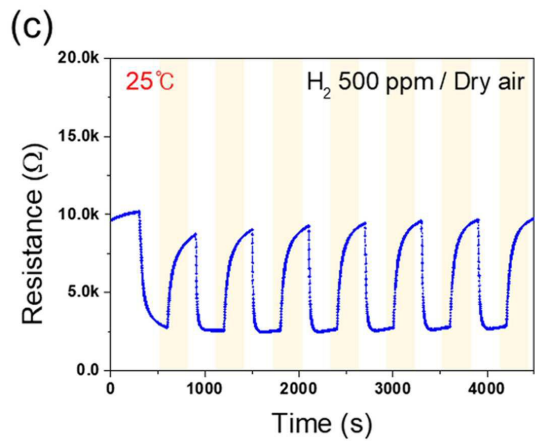
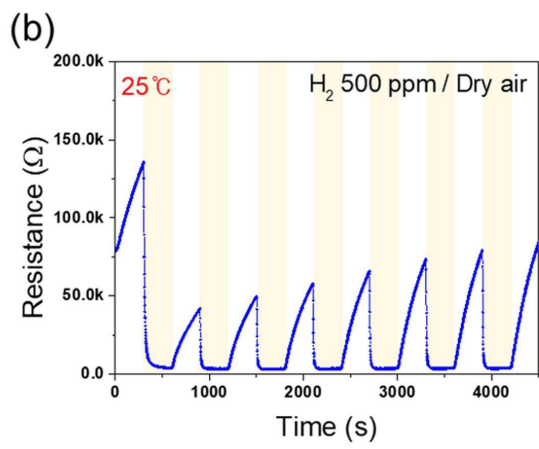
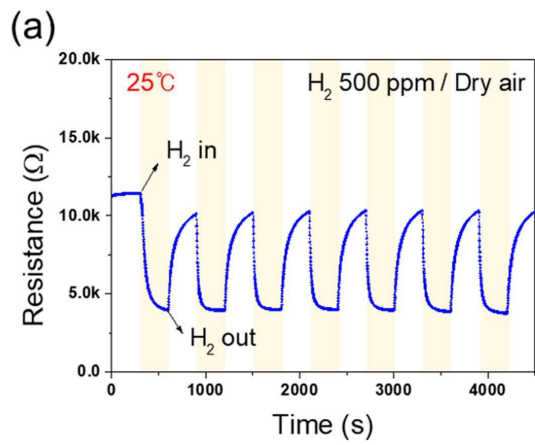
도면6



도면7

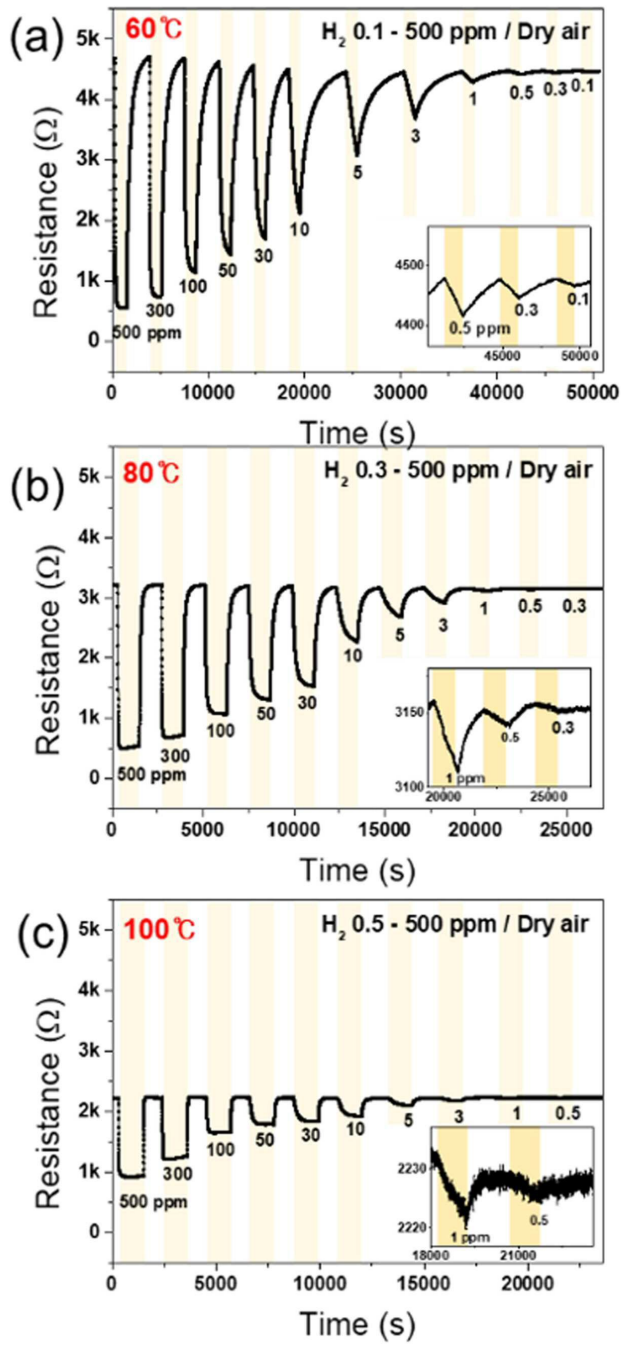


도면8

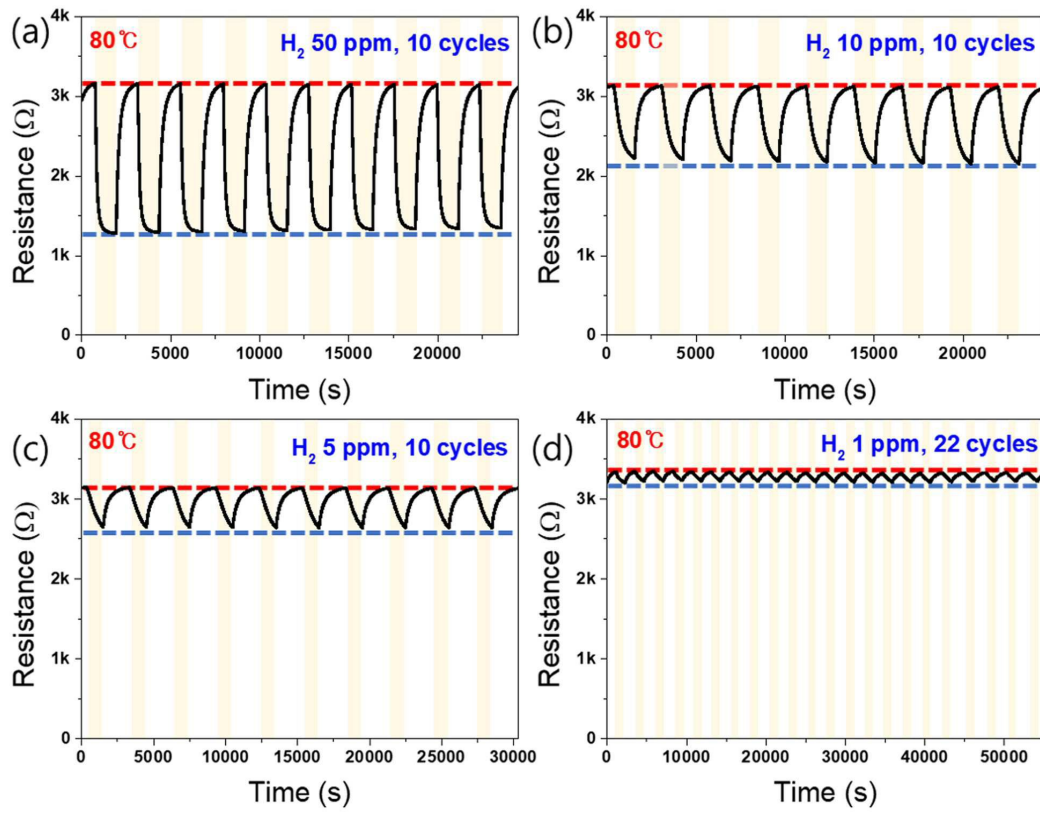




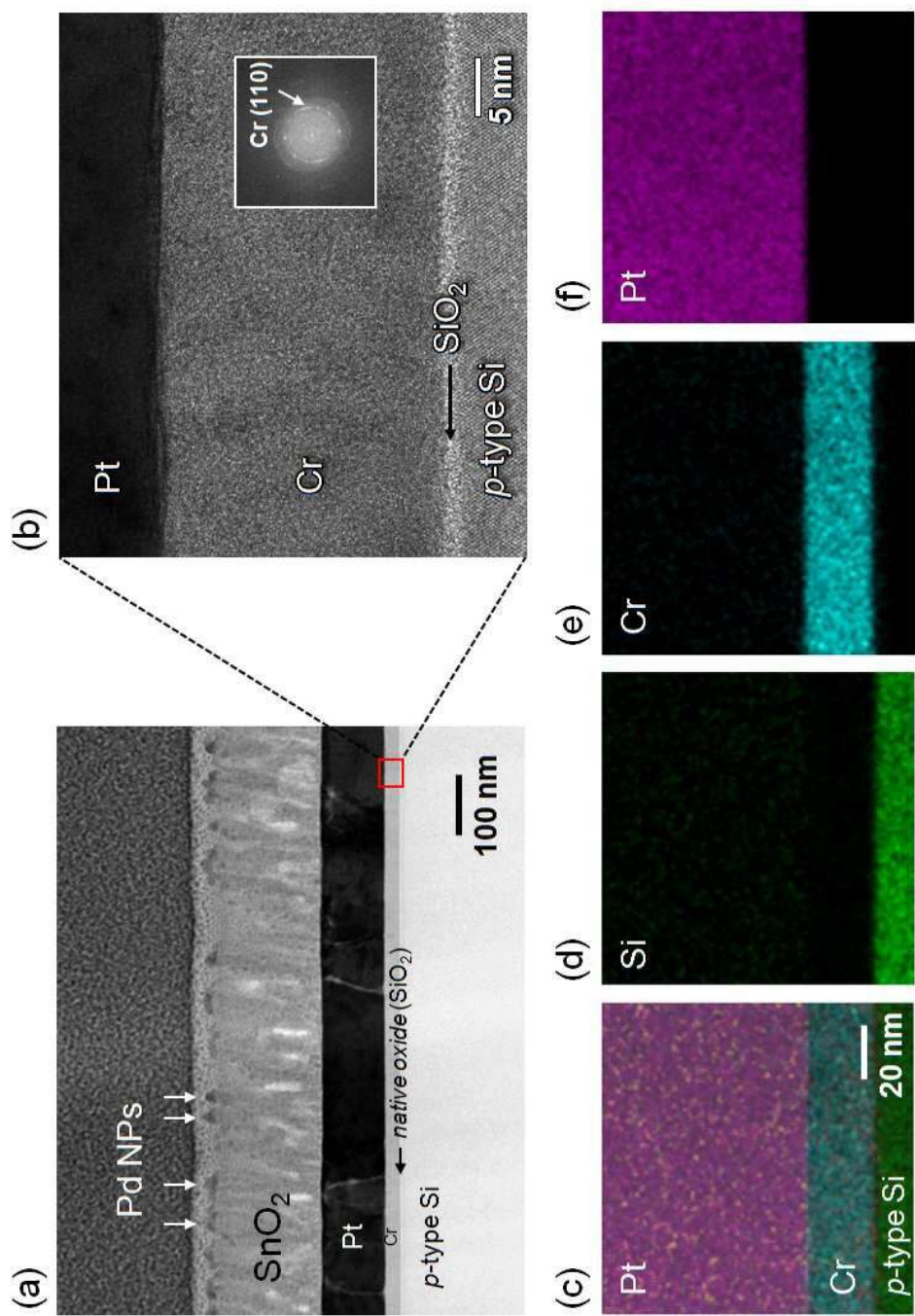
도면9



도면10



도면11



도면12

