

(72) 발명자

마크 마두

어바인 캘리포니아 공대, 엔지니어링 게이트웨이
4200 번지, 어바인, 캘리포니아 92697-3975 미국

임영진

부산 사하구 다대낙조1길 42, 102동 1301호 (다대
동, 성원아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345152087
부처명 교육과학기술부
연구사업명 기초연구사업-일반연구자지원사업
연구과제명 이중 미소전극이 장착된 다기능성 SECM-AFM 프루브 개발
기여율 1/2
주관기관 울산과학기술대학교 산학협력단
연구기간 2011.05.01 ~ 2012.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345142463
부처명 교육과학기술부
연구사업명 세계수준의 연구중심대학 육성사업
연구과제명 (3차년도)차세대 맞춤형 의료 진단을 위한 나노생명과학 기술 개발
기여율 1/2
주관기관 울산과학기술대학교 산학협력단
연구기간 2010.10.01 ~ 2011.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 기관 상층의 복수개의 전극영역에 1차 절연층을 형성하는 단계;
- (b) 상기 기관을 식각하는 단계;
- (c) 상기 1차 절연층 및 기관의 식각영역에 2차 절연층을 적층하는 단계;
- (d) 상기 1차 절연층 및 상기 식각영역 상에 포토레지스트를 코팅하는 단계;
- (e) 상기 전극영역을 1차 노광하는 단계;
- (f) 상기 전극영역 사이의 포토레지스트 상부를 와이어 형태의 포토마스크를 통하여 상기 전극 영역을 연결하는 마이크로 사이즈의 와이어 형태로 2차 노광하는 단계;
- (g) 상기 (e), (f) 단계에서 노광된 부분을 제외한 나머지 부분의 포토레지스트를 에칭하는 단계;
- (h) 에칭 과정 이후 남아있는 상기 전극 영역 및 마이크로 사이즈의 와이어를 열분해하여 일체형 탄소 전극과 탄소나노와이어를 형성하는 단계; 및
- (i) 상기 탄소나노와이어에 가스 감지 물질을 적층하는 단계를 포함하는 공중부유형 탄소 나노와이어 기반 가스 센서 제조방법

청구항 2

청구항 1에서,

상기 (a) 단계는,

(a-1) 상기 기관 상면에 1차 절연층을 적층하는 단계 및

(a-2) 1차 절연층을 선택적으로 식각하는 단계를 포함하는 공중부유형 탄소 나노와이어 기반 가스센서 제조방법.

청구항 3

청구항 1에서

상기 (b) 단계는, 상기 기관을 등각 식각하는 것을 특징으로 하는 공중부유형 탄소 나노와이어 기반 가스센서 제조방법

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 (b)단계의 식각에 의하여 제거되는 상기 기관의 식각영역의 일단은, 측면방향으로 오목하게 들어가도록 형성되는 것을 특징으로 하는 공중부유형 탄소 나노와이어 기반 가스센서 제조방법

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 포토레지스트는, SU-8 인 것을 특징으로 하는 공중부유형 탄소 나노와이어 기반 가스센서 제조방법

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 (h) 단계에서,

상기 탄소나노와이어의 폭은 100nm ~ 800 nm이고, 높이는 100nm ~ 800nm이며, 길이는 20 μm ~ 150 μm으로 형성되는 것을 특징으로 하는 탄소나노와이어를 포함하는 공중부유형 탄소 나노와이어 기반 가스센서 제조방법

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 (i) 단계에서,

상기 가스 감지 물질은 팔라듐 또는 백금인 것을 특징으로 하는 탄소나노와이어를 포함하는 공중부유형 탄소 나노와이어 기반 가스센서 제조방법

청구항 8

- (a) 기관 상층의 복수개의 전극영역에 1차 절연층을 형성하는 단계;
- (b) 상기 기관을 식각하는 단계;
- (c) 상기 1차 절연층 및 기관의 식각영역에 2차 절연층을 적층하는 단계;
- (d) 상기 1차 절연층 및 상기 식각영역 상에 포토레지스트를 코팅하는 단계;
- (e) 상기 전극영역을 1차 노광하는 단계;
- (f) 상기 전극영역 사이의 포토레지스트 상부를 와이어 형태의 포토마스크를 통하여 상기 전극 영역을 연결하는 마이크로 사이즈의 와이어 형태로 2차 노광하는 단계;
- (g) 상기 (e), (f) 단계에서 노광된 부분을 제외한 나머지 부분의 포토레지스트를 에칭하는 단계;
- (h) 에칭 과정 이후 남아있는 상기 전극 영역 및 마이크로 사이즈의 와이어를 열분해하여 일체형 탄소 전극과 탄소나노와이어를 형성하는 단계를 포함하는 공중부유형 탄소 나노와이어 기반 온도센서 제조방법

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 공중부유형 탄소 나노와이어 가스센서 및 온도센서 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 공중부유형 탄소나노와이어를 통하여 특정 가스의 농도 또는 온도를 검지하는 센서를 제조하는 공중부유형 탄소 나노와이어 기반 가스센서 및 온도센서 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 최근 환경문제에 대한 관심 증가와 정보통신 기기의 발전과 더불어 다양한 가스에 대한 센서가 개발되고 있는 가운데 반도체 기술을 접목함으로써 제조가 간편해지고 그 성능이 향상되고 있다. 모든 센서는 성능 향상을 위하여 감지도를 높이는 것이 최대 목표이며, 이러한 목표를 달성하기 위한 노력도 증가되고 있다.
- [0003] 한편, 종래의 반도체식 가스센서는 감지 물질이 반도체 박막이기 때문에 감지도에 대한 한계가 있었으며, 일례로, 이산화탄소(CO₂)와 같은 안정된 화학물질의 경우 감지가 거의 불가능하였다.
- [0004] 따라서 일산화탄소(CO)나 이산화탄소 등과 같은 유해한 가스를 감지하기 위한 센서는 용액의 도전방식을 이용한 전기화학적 방법과 적외선 흡수법에 의한 광학적 방법, 그리고 나노입자 또는 나노와이어의 전기 저항을 측정하는 법이 적용되고 있다.
- [0005] 상기 전기화학적 방법은 대상 가스를 전기화학적으로 산화 또는 환원하여 외부의 회로에 흐르는 전류를 측정하거나, 전해질 용액이나 고체에 용해 또는 이온화한 가스 상의 이온이 이온전극에 작용하여 생기는 기전력을 이용하는 것으로서, 이는 매우 느린 반응속도를 나타냄과 더불어 가스의 감지범위 및 사용 환경이 한정되어 있는 데다가 가격도 비싸다는 단점이 있다.
- [0006] 또한, 적외선 흡수법에 의한 광학적 방법은 여타의 혼합가스나 습도에 의한 영향을 거의 받지 않는다는 장점은

있으나, 장치가 복잡하고 크기가 커질 뿐만 아니라 가격도 고가라는 단점이 있다.

- [0007] 일반적으로, 화학센서는 접촉연소법에 의해 가스를 감지하기 위한 구조로 이루어져 있는 바, 가스가 촉매인 백금선을 포함하는 센서와 반응하였을 때 발열반응이나 흡열반응에 의한 백금선의 저항변화를 이용하여 가스를 감지할 수 있도록 되어 있어서 센서의 안정성과 감도를 향상시켰다.
- [0008] 한편, 최근에는 가스의 화학흡착에 의한 접촉반응과 전자밀도와의 관계가 규명되면서 산화물 반도체식 가스센서가 개발되어 상용화되고 있는 바, 이러한 반도체식 가스센서는 가연성 가스를 비롯한 대부분의 가스를 감지할 수 있도록 개발되었고, 그에 따라 다른 방식의 가스센서에 비해 소형화와, 저가격화, 신뢰성의 향상이 가능하게 되었다.
- [0009] 이러한 반도체식 가스센서로서 적용되는 탄소나노튜브를 이용한 가스센서는 여타의 센서가 산화질소 등을 검출하기 위해 약 300℃까지 가열하여야 하였지만, 탄소나노튜브가 실온에서도 동작이 가능하고, 탄소나노튜브의 입자크기가 나노단위이기 때문에 여타의 센서에 비해서 센서의 감도가 수천 배 정도 높다는 장점이 있다.
- [0010] 측정 가스의 농도에 따른 나노 입자 자체 또는 나노 입자를 코팅한 물질의 전기 저항 변화를 측정하는 형식의 가스 센서가 개발되었다. 나노입자를 사용하면 부피 대 면적비가 매우 높아 가스농도 변화에 따른 표면 반응의 효과의 전체 부피에 대한 저항 변화로의 효과가 매우 크기 때문에 감도가 매우 높은 센서 제작이 가능하다.
- [0011] 일반적으로 나노 입자나 나노와이어를 사용하는 센서는 이러한 물질을 표면에 불규칙하게 분산시켜 특정 부분에만 이들 나노물질의 전기 저항 변화를 측정할 수 있는 전극을 연결하거나 미리 패터닝된 전극 위에 나노물질을 흘러보내거나 전기영동법을 사용하여 전극에 접촉시켜 전기 저항을 측정하였다. 이러한 방법은 나노물질과 전극과의 물리적, 전기적 연결이 불안정하고 표면과 접촉된 형태의 나노물질은 가스 센싱 과정에서 표면의 영향을 받는다는 단점을 지니고 있다.
- [0012] 이후, 나노와이어를 표면과 일정 간격 이격되어있는 형태, 즉 기둥 형태의 전극 위에 전기영동법으로 고착시키거나 나노와이어를 한 쪽 전극에서 반대 쪽 전극으로 선택적으로 성장시켜 공중부유 형태로 나노와이어 기반 센서를 제작하였다. 이러한 기존 공중 부유형 나노와이어 센서는 감도는 좋지만 나노와이어와 전극의 접촉이 좋지 않고 제조 과정의 제어가 어려우며 제조 방식이 비용이 많이 들거나 제조 시간이 길어 센서의 대량생산을 통한 상용화에 한계를 지니고 있다.

[0013]

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명은 물리적, 화학적 성질이 우수한 탄소 나노와이어를 공중부유형 형태로 적용한 센서 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0015] 또한, 본 발명은, 종래 기관에 부착된 형태의 나노와이어가 가지는 기관으로 부터의 영향에 의한 감도 감소 및 노이즈 문제를 해결하고 나노와이어 표면 전체를 감지부로 사용하며, 나노와이어와 전극과의 접촉이 물리적, 전기적으로 안정하며 가스를 감지하는 센서의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0016] 그리고 본 발명은, 나노와이어의 위치, 개수, 구조 등의 형태를 자유롭게 제어할 수 있으며, 나노와이어 기반의 센서의 생산 비용이 적으며 생산성이 획기적으로 높여 대량생산이 가능하며 가스를 감지하는 센서의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0017] 본 발명은 공중부유형 나노와이어에서 발생하는 표면장력에 의한 나노와이어 변형 문제를 해결한 가스를 감지하는 센서의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0018] 마지막으로 본 발명은 공중부유형 나노와이어의 저항변화를 이용하여 온도를 감지할 수 있는 센서의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명에 따른 가스센서 제조방법은, (a) 기관 상측의 복수개의 전극영역에 1차 절연층을 형성하는 단계;(b) 상기 기관을 식각하는 단계; (c) 상기 1차 절연층 및 기관의 식각영역에 2차 절연층을 적층하는 단계; (d) 상기 1차 절연층 및 상기 식각영역 상에 포토레지스트를 코팅하는 단계; (e) 상기 전극영역을 1차 노광하는 단계;

(f) 상기 전극영역 사이의 포토레지스트 상부를 와이어 형태의 포토마스크를 통하여 상기 전극 영역을 연결하는 마이크로 사이즈의 와이어 형태로 2차 노광하는 단계; (g) 상기 (e), (f) 단계에서 노광된 부분을 제외한 나머지 부분의 포토레지스트를 에칭하는 단계; (h) 에칭 과정 이후 남아있는 상기 전극 영역 및 마이크로 사이즈의 와이어를 열분해하여 일체형 탄소 전극과 탄소나노와이어를 형성하는 단계; 및 (i) 상기 탄소나노와이어에 가스 감지 물질을 적층하는 단계를 포함한다.

- [0020] 상기 방법에 의하여 감지성이 향상되고, 크기 및 부피가 감소된 공중부유형 탄소나노와이어를 적용한 가스를 감지하는 센서가 제공된다.
- [0021] 바람직하게는, 상기 (a) 단계는, (a-1) 기관 상면에 1차 절연층을 적층하는 단계 및 (a-2) 1차 절연층을 선택적으로 식각하는 단계를 포함한다.
- [0022] 상기 (a-1) 단계에서 적층되는 1차 절연층은 기관이 전도성 물질이나 반도체일 경우 나노와이어를 통한 전기적 측정을 수행할 경우 합선을 방지하며, 상기 (c) 단계의 기관 식각 공정 시 식각이 원하는 영역에만 이루어질 수 있도록 하는 마스크 역할을 한다.
- [0023] 상기 (a-2) 단계를 통하여, (a-1) 단계에서 적층된 1차 절연층을 선택적으로 식각하여 기관이 노출되도록 한다. 이렇게 노출된 기관영역은 (b) 단계에서 식각이 되며 식각이 되지 않고 남아 있는 1차 절연층은 식각영역 이외의 기관영역을 보호하는 역할을 한다.
- [0024] 바람직하게, 상기 (b) 단계에서는, 기관을 등각 식각하여, 식각에 의하여 제거되는 상기 기관의 식각영역의 일 단은, 측면방향으로 오목하게 들어가도록 형성된다. 이와 같이, 기관을 등각 식각함으로써 (a-2) 단계에서 식각되지 않고 남은 1차 절연층 하부에 빈 공간이 형성되어 절연층이 (i) 단계의 가스 감지 물질 적층시 차양과 같은 역할을 한다. 따라서 (i) 단계의 가스 감지 물질 적층 시 전극 및 탄소나노와이어 부분에 적층된 가스 감지 물질층과 (b) 단계에서 식각된 부분에 적층된 가스 감지 물질층이 공간적으로 분리되어 기관을 제외한 탄소나노와이어 영역의 전기 저항만을 전극을 통하여 측정할 수 있다.
- [0025] 상기 (c) 단계에서 2차 절연층을 (b) 단계의 등각 식각으로 드러난 기관부분을 포함한 모든 표면에 적층하여 이후 제조 과정과 센서 측정 과정에서 발생할 수 있는 합선 문제를 예방한다.
- [0026] 상기 (d), (e) 단계에서 우선 포토레지스트를 코팅하고, 전극영역에 대응하는 모양으로 된 창을 포함한 포토마스크를 통하여 충분한 에너지의 광을 1차 노광하여 포토레지스트 상단에서부터 하단까지 광학적 변성이 이루어지도록 한다.
- [0027] 상기 (f) 단계의 2차 노광 시 노광의 에너지를 (e) 단계의 1차 노광보다 적게 조절하여 포토레지스트 상단에만 광학적 변성이 발생하도록 할 수 있다. 2차 노광시 사용되는 포토마스크는 두 전극을 연결하는 폭이 수 마이크로 미터인 와이어 모양의 창을 가지고 있다. 따라서 마이크로 미터 단위의 와이어 모양으로 포토레지스트 상단을 광학적으로 변성을 할 수 있다. 또한 포토레지스트 와이어의 높이는 2차 노광 에너지의 양에 따라 조절될 수 있다.
- [0028] 상기 (g) 단계의 포토레지스트 에칭에서는 광학적으로 변성된 부분만 선택적으로 에칭할 수 있는 에칭액을 사용하여 두 포토레지스트 전극 부분과 이를 연결하는 와이어 모양의 포토레지스트 구조를 형성할 수 있다. 이로서 마이크로 포토레지스트 와이어는 2차 절연층 최상단과 소정 간격 부양된 형태가 된다.
- [0029] 상기 (h) 단계의 열분해 공정을 통하여 포토레지스트의 부피가 감소하게 된다. 따라서 열분해 공정의 시간, 온도, 가열 속도, 냉각 속도, 가스 등의 조건에 따라 마이크로 단위의 포토레지스트 와이어 구조가 다양한 크기의 탄소 나노와이어 (폭: 100nm ~ 800 nm, 높이: 100nm ~ 800nm, 길이: 20 μm ~ 150 μm)로 변환되게 된다. 또한 열분해를 통한 부피 감소는 전극 부분에도 발생하는데 전극 상단부분의 부피감소가 크기 때문에 열분해로 완성된 최종 탄소나노와이어는 길이 방향으로 팽창되어 탄소나노와이어에 인장응력이 발생하게 된다. 이러한 인장응력은 탄소 나노와이어와 바닥 식각영역 사이에 갇혀진 액체로 발생하는 표면장력으로 인한 탄소 나노와이어의 변형을 방지할 수 있다. 따라서 공중부유형 나노와이어 형태에서 흔히 경험되는 표면 코팅 과정이나 실제 가스 검출 과정에서의 나노와이어 변형문제를 해결할 수 있다.
- [0030] 상기 (i) 단계에서, 상기 가스 감지 물질은 팔라듐 또는 백금과 같이 특정 가스에 전도성이 변화되는 물질이다. 팔라듐 또는 백금은 가스센서의 감도를 향상시키고, 카본 나노와이어의 열적 스트레스를 감소시킬 수 있게 된다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명에 따른 가스센서 제조방법은 다음과 같은 효과를 가진다.
- [0032] 첫째, 공중 부유된 형태의 전도성 나노와이어를 단일 포토레지스트 코팅과 연속된 1차, 2차 노광 공정과 열분해 공정으로 간단하게 저비용의 일괄 공정으로 생산할 수 있다.
- [0033] 둘째, 탄소 나노와이어와 탄소 전극부가 일체형으로 동시에 형성되므로 전극부와 나노와이어의 물리적, 전기적 접촉을 향상시키기 위한 부가적인 추가 공정 없이 전기적 연결이 완벽한 가스 센서 구조를 완성할 수 있다.
- [0034] 셋째, 나노와이어의 형태가 2차 노광 공정의 포토마스크의 모양과 2차 노광 에너지의 양, 그리고 열분해 공정에 의하여 결정되며 나노와이어와 기판 사이의 간격은 포토레지스트의 높이와 열분해 공정에 의해 결정되므로 다양한 형태의 공중부유형 나노와이어 구조를 자유롭게 형성할 수 있다.
- [0035] 넷째, 탄소나노와이어 구조가 마이크로 단위의 포토레지스트의 열분해를 통한 부피 감소로 인하여 형성되므로 고가의 나노공정 장비 없이 저비용으로 나노 구조체를 생산할 수 있다.
- [0036] 다섯째, 열분해 과정 중 전극의 높이에 따라 발생하는 차별적 부피 감소로 인하여 탄소 나노와이어에 인장응력이 발생하고 이러한 인장응력은 액상의 외부 환경에 의해 발생할 수 있는 탄소 나노와이어의 변형을 방지할 수 있다.
- [0037] 여섯째, 기판을 1차 절연층 하부로 등각 에칭함에 따라 탄소 전극과 탄소 나노와이어 영역이 기판과 분리되어 가스 감지 물질을 기판 전체에 적층하여도 가스센서의 합선이나 불량을 방지하여 높은 감도의 가스센서를 얻을 수 있다. 이러한 절연층 마스크 하에서의 일반 기판에 대한 등각 식각을 통한 합선 방지 구조는 SOI(silicon on insulator)를 이용한 구조에 비하여 비용이 저렴하고 식각영역 바닥의 깊이를 자유롭게 조절할 수 있다는 장점이 있다.
- [0038] 일곱째, 온도에 따라 탄소나노와이어의 저항이 변화하는 것을 이용하여 온도를 감지하는 센서를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 가스를 감지하는 센서 제조방법을 도시한 순서도이다.
- 도 2는 도 1의 센서 제조공정을 도시한 도면이다.
- 도 3은 도 1의 탄소나노와이어를 확대 도시한 도면이다.
- 도 4는 도 1의 탄소나노와이어의 열분해 전, 후를 도시한 도면이다.
- 도 5는 도 1의 탄소나노와이어의 전류변화를 도시한 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 온도를 감지하는 센서의 제조방법을 도시한 순서도이다.
- 도 7a 내지 도 7d는 본 발명의 실시예에 따른 온도를 감지하는 센서에 소정전압을 인가한 경우의 저항-온도 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0041] 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들은 대체할 수 있는 균등한 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0042] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

- [0043] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 가스센서 제조방법을 도시한 순서도이고, 도 2는 도 1의 가스센서 제조공정을 도시한 도면이며, 도 3은 도 1의 가스센서 탄소나노와이어의 열분해 전, 후를 도시한 도면이고, 도 4는 도 1의 가스센서의 탄소나노와이어를 확대 도시한 도면이며, 도 5는 도 1의 가스센서의 탄소나노와이어의 인가 전압에 대한 전류변화를 도시한 도면이다.
- [0044] 우선, 도 1 및 도 2를 참고하면, 본 발명의 일실시예에 따른 가스센서의 제조방법은, 실리콘 기판 상측의 복수개의 전극영역에 1차 절연층을 형성하는 단계(S110); 상기 실리콘 기판을 식각하는 단계(S120); 상기 1차 절연층 및 실리콘 기판의 식각영역에 2차 절연층을 적층하는 단계(S130); 상기 1차 절연층 및 상기 식각영역 상에 포토레지스트를 코팅하는 단계(S140), 상기 전극영역을 1차 노광하는 단계(S150); 상기 전극영역 사이의 포토레지스트 상부를 와이어 형태의 포토마스크를 통하여 상기 전극 영역을 연결하는 마이크로 사이즈의 와이어 형태로 2차 노광하는 단계(S160); 상기 1차 노광하는 단계(S150) 및 2차 노광하는 단계(S160)에서 노광된 부분을 제외한 나머지 부분의 포토레지스트를 에칭하는 단계(S170); 에칭 과정 이후 남아있는 상기 전극 영역 및 마이크로 사이즈의 와이어를 열분해하여 일체형 탄소 전극과 탄소나노와이어를 형성하는 단계(S180); 및 상기 탄소나노와이어에 가스 감지 물질을 적층하는 단계(S190)로 이루어진다.
- [0045] 상기 실리콘 기판 상측의 복수개의 전극영역에 1차 절연층을 형성하는 단계는, 실리콘 기판 상면에 1차 절연층을 적층하는 단계(S111) 및 1차 절연층을 선택적으로 식각하는 단계(S112)로 이루어진다. 본 실시예에서는 실리콘 기판을 사용하였으나 다른 재질의 기판이 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0046] 우선, 상기 실리콘 기판의 상면 전체에 1차 절연층을 형성한다. 상기 1차 절연층은 이산화규소, 또는 실리콘 나이트라이드(silicon nitride)와 같이 실리콘 기판을 식각하는 단계(S120)에서 식각이 잘 되지 않는 물질로 이루어진다.(도 2(a))
- [0047] 상기 1차절연층을 선택적으로 식각하는 단계(S112)는, 상기 전극영역 상측의 1차절연층을 제외한 나머지 영역의 1차절연층을 제거한다.(도 2(b))
- [0048] 이때, 상기 기판(110)에 1차 절연층(120)을 적층하는 단계(S111)와 1차 절연층(120)을 선택적으로 식각하는 단계(S112)를 통하여 기판의 특정 부위를 노출시켜, 기판을 식각하는 단계(S120)에서, 식각되지 않은 상기 1차 절연층(120)이 식각 마스크 역할을 할 수 있도록 한다. 1차 절연층(120)의 식각 형태는 광학적 노광 단계를 이용하여 형성된 포토레지스트 마스크의 형태에 의해 결정된다. 이러한 광학적 노광 단계는 1차 절연층(120) 적층 단계(S111)와 1차 절연층(120) 식각 단계(S112) 사이에 수행한다.
- [0049] 본 실시예에서는, 식각공정을 이용하여 전극영역 상측에 1차절연층을 형성하고 있으나, 그 외의 증착방법 또는 인쇄방법 등의 방법을 이용하여 1차 절연층을 형성하는 것도 가능하다. 1차절연층은 기판을 절연하는 역할 이외에 실리콘 기판을 식각하는 단계(S120)에서 실리콘 기판을 선택적으로 식각되도록 하는 마스크 역할의 비중이 더 높다. 즉, 2차 절연층(150) 적층만으로 실리콘 기판을 통한 합선문제를 방지할 수 있다. 따라서 1차 절연층은 절연물질 외에 실리콘 기판을 식각하는 단계(S120)에서 기판을 보호할 수 있는 임의의 물질이 될 수 있다.
- [0050] 상기 실리콘 기판을 식각하는 단계(S120)에서는, 복수개의 전극영역이 분리되도록 기판을 식각한다. 상기 기판(110)을 식각하는 단계(S120)에서, 기판(110)은 등각 식각될 수 있다. 등각 식각이란, 기판(110)의 수직 방향뿐만 아니라 수평 방향으로도 동일한 정도로 식각이 일어나는 것을 의미한다. 상기 등각식각에 의하여 제거되는 상기 기판의 식각영역의 일단은, 측면방향으로 오목하게 들어가도록 형성된다.(도 2(c))
- [0051] 즉, 도 2(c)에 도시된 바와 같이 1차 절연층 식각 단계(S112)에 의하여 형성된 1차 절연층(120) 사이의 너비(d1)보다 식각된 기판의 영역의 너비(d2)가 더 크게 형성될 수 있으며, 수평하게 식각된 영역이 후술할 절연영역(144)이 될 수 있다. 수직방향과 수평방향의 동시 식각은 등방성 식각 이외에도 비등방성 습식 식각으로도 수행될 수 있다.
- [0052] 상기 기판(110)을 등각 식각하는 단계(S120)에서, 식각영역(140)은 도전영역(142)과 절연영역(144)으로 형성될 수 있다. 이때, 도전영역(142)은 식각된 1차 절연층(120) 아래로 노출된 기판(110)이 수직하게 식각된 영역을 의미하고, 절연영역(144)은 1차 절연층(120) 아래로 기판(110)이 수평하게 식각되어 기판측으로 오목하게 들어간 영역이라고 할 수 있다. 이러한 도전영역(142)은 후술할 가스 감지물질이 적층되는 단계(S190)에서 가스 감지물질이 적층될 수 있으나, 상기 절연영역(144)은 1차 절연층(120) 하부의 기판(110)이 수평방향으로 식각되어 형성되었기 때문에 수직 방향으로 적층되는 가스 감지물질이 1차 절연층(120)에 차단되어 가스 감지물질이 적층되지 않는 기판영역이 된다. 상기 절연영역(144)은 가스센서에 전극을 연결하여도 식각영역(140)과 탄소 구조체(200)가 전기적으로 연결되는 것을 방지하여 가스센서의 합선 및 파손을 방지할 수 있다.

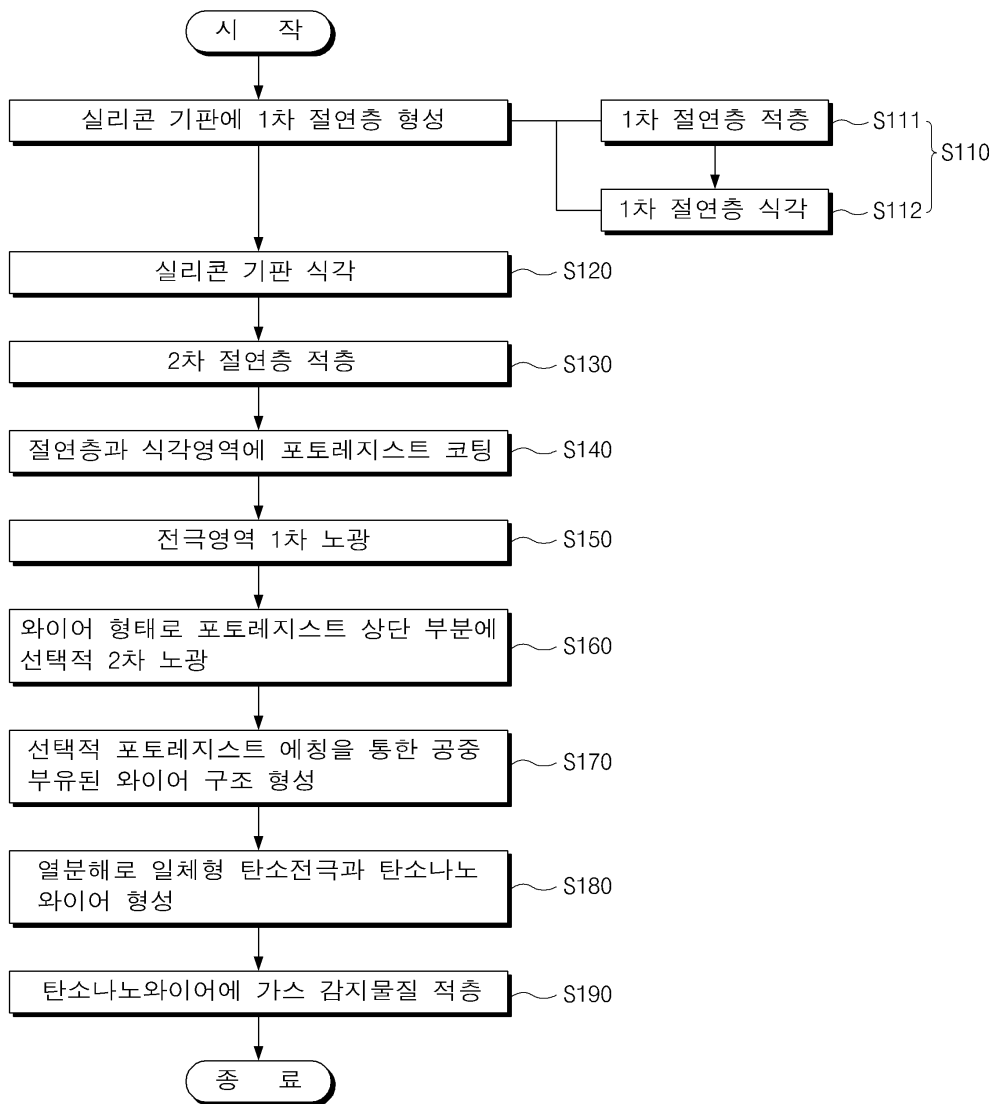
- [0053] 상기 기관(110)의 식각이 완료되면, 1차 절연층(120) 및 식각영역(140)에 2차 절연층(150)을 등방위성으로 적층할 수 있다(S130).(도 2(d)) 이후, 2차 절연층(150) 상에 포토레지스트를 코팅(S140)한 뒤 1차 노광(S150) 및 2차 노광(S160)으로 나누어 노광처리 할 수 있다.
- [0054] 우선, 2차 절연층(150)이 코팅된 기관 상부에 포토레지스트(160)를 코팅할 수 있다(S140). 상기 포토레지스트(160)는 SU-8 포토레지스트를 포함한 네가티브 포토레지스트를 이용할 수 있으며, 예시적으로 7 μ m ~ 75 μ m 두께의 SU-8포토레지스트가 될 수 있다.(도 2(e))
- [0055] 상기와 같이 2차 절연층(150)에 포토레지스트(160)를 코팅하면, 이를 전극 모양의 포토마스크 창을 통하여 자외선에 노출시켜 1차 노광을 수행할 수 있다(S150). 이와 같이 1차 노광이 완료되면, 1차 절연층 상부에는 전극 모양으로 포토레지스트가 경화되어 포토레지스트 전극부(182)가 형성될 수 있다. 이 때 노광된 광 에너지는 포토레지스트가 포토레지스트 최상부부터 2차 절연층(150) 바로 위까지 경화될 수 있을 만큼 충분하여야 한다.(도 2(f))
- [0056] 1차 노광(S150)이 완료되면, 마이크로 크기의 와이어 형태의 창을 가진 포토마스크를 통하여 전극영역 사이의 포토레지스트를 자외선에 노출시키는 2차 노광을 수행한다(S160). 2차 노광 단계에서 포토레지스트가 흡수할 수 있는 자외선의 에너지를 1차 노광보다 적도록 제한하여 포토레지스트의 상단만을 경화할 수 있도록 한다. 상기 2차 노광을 통하여, 포토레지스트 전극부(182)들 사이의 포토레지스트 일부가 와이어 형상으로 경화되어 상기 포토레지스트 전극부들을 서로 연결하는 마이크로 포토레지스트 와이어(184)를 형성한다.(도 2(g))
- [0057] 2차 노광 단계(S160)을 완료한 후, 자외선에 노출되지 않은 포토레지스트에 대한 에칭속도가 노출된 포토레지스트에 대한 에칭속도보다 빠른 선택적 에칭액을 이용하여 자외선에 노출되지 않은 포토레지스트(190)를 선택적으로 에칭한다. 이러한 선택적 포토레지스트 에칭을 통하여 부유된 형태의 마이크로 포토레지스트 와이어(184) 및 포토레지스트 전극부(182)만이 남는다(S170).(도 2(h))
- [0058] 한편, 본 발명의 실시 예에서는 포토레지스트로 SU-8포토레지스트를 예를 들어 설명하지만, 포토레지스트의 종류에 의하여 본 발명이 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 상기 마이크로 포토레지스트 와이어(184)는 1차 절연층(120) 위에 적층된 2차 절연층(150)에서부터 소정 간격 부양(浮揚)되도록 형성될 수 있다.
- [0060] 상기 마이크로 포토레지스트 와이어(184)와 포토레지스트 전극부(182)는 열분해를 통해 탄소 구조체(200)로 형성될 수 있다(S180). 이를 위하여 진공 상태나 불활성 가스 환경에서 800 \pm 5C 이상의 고열에서 열분해할 수 있으며, 열분해를 통해 마이크로 포토레지스트 와이어(184) 및 포토레지스트 전극부(182)는 탄소 나노와이어(202)와 탄소 전극부(204)로 변환될 수 있다.(도 2(i))
- [0061] 즉, 도 3 및 도 4를 참고하면, 상기 마이크로 포토레지스트 와이어를 열분해하여 형성된 탄소 나노와이어(202)는 폭이 100nm ~ 800 nm, 높이는 100nm ~ 800nm, 길이는 20 μ m ~ 150 μ m이 될 수 있다. 상기 열분해 과정에서 와이어의 부피가 감소하여 와이어의 크기가 마이크로 미터에서 나노 미터 단위로 감소된 것을 알 수 있다.
- [0062] 도 3을 참고하면, 탄소 전극부(204)의 폭이 상단부에서 하단부로 내려올수록 증가함을 알 수 있다. 이는 열분해 과정이 상단부부터 이루어지고 열분해로 인하여 제거된 물질이 확산에 의하여 이동하기 때문이다. 따라서 열분해 과정을 통하여 형성된 탄소 나노와이어는 포토레지스트 마이크로 와이어보다 길이가 길어지게 된다. 이러한 탄소 나노와이어의 길이 방향 팽창은 탄소 나노와이어에 길이 방향으로 인장응력을 형성하게 된다. 일반적인 공중부유형 나노와이어 표면에 국부적으로 액상의 물질을 이용하여 특정 물질을 코팅하거나 나노와이어를 포함한 기관에 액상의 물질을 이용한 공정을 진행할 경우 액상 물질을 건조하는 과정에서 액상 물질이 나노와이어와 기관 사이에 갇힐 수 있다. 이러한 갇힌 액상물질로 인한 표면장력 때문에 건조 과정 중에 나노와이어가 기관 방향으로 변형될 수 있고 심할 경우 와이어가 끊어지거나 기관에 영구 고착될 수 있다. 그러나 본 실시예의 열분해로 형성된 탄소 나노와이어는 인장응력을 지니고 있기 때문에 표면장력으로 인한 변형을 감소시킬 수 있어 탄소 나노와이어에 액상 물질을 이용한 다양한 공정 및 실험을 수행할 수 있다.
- [0063] 상기와 같이 마이크로 포토레지스트 와이어의 열분해를 통해 탄소 나노와이어(202)를 형성하면, 탄소 나노와이어(202)에 가스 감지 물질을 적층할 수 있다(S190). 다시 도 2를 참고하면, 비등방성 물리 증착법을 통하여 가스 감지 물질(210)은 탄소 구조체(200) 상부 표면, 2차 절연층(150) 최상부와 식각영역(140)의 도전영역(142) 상에 적층될 수 있다. 상기 기관의 식각영역의 일단은 측면방향으로 오목하게 들어가도록 형성되어, 상기 절연영역(144)을 형성하므로, 가스감지 물질이 수직방향으로 적층될 경우 도전영역(142)에만 가스 감지 물질이 적층

된다. 이로 인하여 탄소 전극부(204)에 외부전극을 연결하여도 두 탄소 전극부(204)가 탄소 나노와이어(202)로만 전기적으로 연결되어 가스 감지를 탄소 나노와이어만을 통하여 수행할 수 있다.(도 2(j))

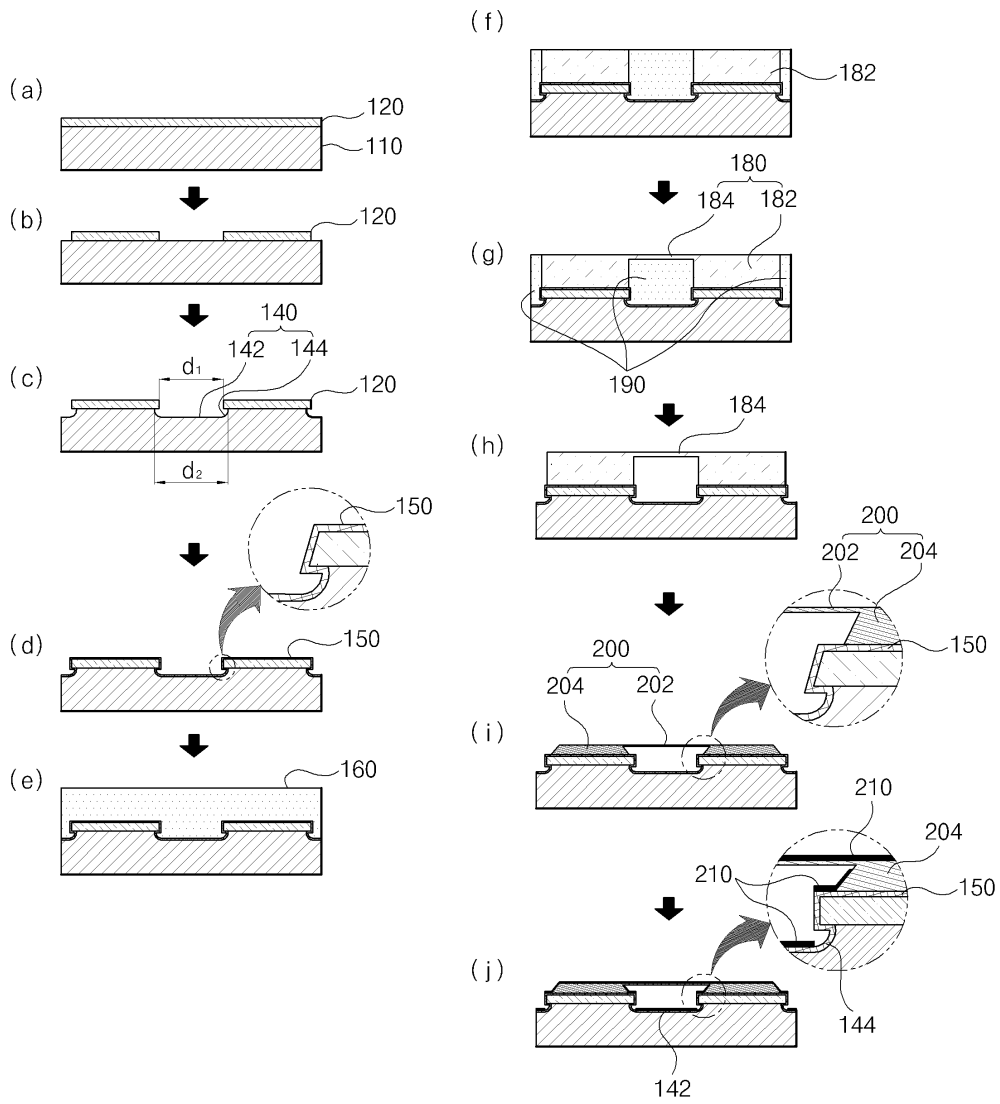
- [0064] 한편, 본 발명의 실시 예에서는 가스 감지 물질의 적층이 수직방향으로만 이루어지는 비등방성 적층의 예를 들어 설명하지만, 식각영역(140)의 식각 깊이와 절연영역(144)의 폭에 따라 등방성 적층법을 사용할 수 있다. 그러므로 가스 감지 물질 적층법의 종류에 의하여 본 발명이 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0065] 또한, 탄소 나노와이어(202)는 2차 절연층(150) 최상단과 소정 간격 이격되어 있다. 따라서, 탄소 나노와이어(202)에 전기신호를 인가하여도 탄소 나노와이어(202)가 기관(110)이나 2차 절연층(150)으로부터 전기적, 열적 영향을 받지 않는다.
- [0066] 상기와 같이 탄소 나노와이어(202)가 2차 절연층(150) 최상단 및 식각영역(140)의 도전영역(142)과 이격되어 위치하기 때문에 인가전압에 대한 저항 측정은 탄소 나노와이어(202)에 의해서만 이루어지고, 탄소 나노와이어(202)로의 기관부의 영향을 최소화 할 수 있게 된다.
- [0067] 즉, 도 5의 전류 - 전압 곡선에 따르면, 본 발명의 실시 예에 따른 가스센서에 적용된 탄소 나노와이어(202)는 전압이 증가하여도 전류가 선형적으로 증가하는 옴(Ohmic) 저항 특성을 보인다. 이러한 선형적 전류 증가는 가스 감지 중에도 나노와이어의 전기 저항의 변화가 측정 전류에 의해 변화되지 않고 가스의 농도에 의해서만 영향을 받아 신뢰성 있는 가스 감지가 가능함을 나타낸다. 일반적으로 나노와이어를 미리 형성된 전극부에 연결하는 형태로 구성된 센서는 나노와이어와 전극부의 물리적, 전기적 접촉이 완벽하지 않다. 따라서 이러한 나노와이어 기반 센서 가공 공정은 나노와이어와 전극부의 접촉 저항을 옴(Ohmic) 저항으로 만들기 위한 추가적인 전도성 물질 코팅 공정을 수반한다. 이러한 부가적인 코팅 공정은 나노와이어의 부피를 증가시켜 감도를 감소시키거나 공정이 복잡하여 비용이 높으며 불량률이 높게 된다. 하지만 탄소 나노와이어(202)와 탄소 전극부(204)는 열분해 단일 공정으로 단일 탄소 구조(200)로 형성됨으로써 앞서 기술한 일반 나노와이어 센서가 가지는 문제점을 해결할 수 있다.
- [0068] 한편, 상기 가스 감지 물질(210)으로는 팔라듐 또는 백금 등과 같은 물질이 될 수 있으며, 본 발명의 실시 예에서는 팔라듐이 적층되는 것을 예를 들기로 한다. 팔라듐은 수소 가스와 접촉하여 탄소 나노와이어의 저항이 변화하게 된다. 하지만 가스 감지 물질로 다양한 물질이 사용될 수 있다. 그러므로 가스 감지 물질의 종류에 의하여 본 발명이 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0069] 본 발명의 실시예에 따른 가스센서의 제조방법은 나노크기의 탄소 나노와이어(202)가 구비된 가스센서를 형성하므로 각종 가스를 감지하는 센서부 크기가 나노 단위이다. 따라서, 본 실시예의 가스센서의 제조방법은 가스 감지 물질로 인한 표면의 저항 변화가 전체 나노와이어 저항 변화에 크게 영향을 주기 때문에 기존의 센서에 비하여 감도가 크게 향상될 수 있다. 더불어 상기 탄소나노와이어(202)를 제조하기 위하여 열분해를 이용함으로써, 다양한 형태의 공중 부유된 마이크로 포토레지스트 와이어(184)를 유사한 형태로 부피가 감소된 탄소 나노와이어(202)로 간단히 변환할 수 있다. 공중 부유된 탄소 나노와이어(202)는 검출하려는 가스와 모든 표면에서 접촉할 수 있어 기관 표면에 고착된 형태의 나노와이어 센서 보다 감도가 높으며 기관으로 부터의 전기적, 열적 영향을 받지 않기 때문에 감지 신호의 노이즈(noise)를 감소시킬 수 있다. 또한 탄소 나노와이어와 이를 공중에 지탱해주는 전극부가 일체형으로 단일 열분해를 통하여 형성되기 때문에 나노와이어의 저항 변화가 측정 전류 변화에 영향을 받지 않는다는 장점을 가지고 있다.
- [0070] 도 6은 본 발명의 다른 실시예에 따른 온도를 감지하는 센서의 제조방법을 도시한 순서도이고, 도 7a 내지 도 7d는 본 발명의 다른 실시예에 따른 온도를 감지하는 센서에 소정전압을 인가한 경우의 저항-온도 그래프이다.
- [0071] 본 발명의 다른 실시예에 따른 온도를 감지하는 온도센서의 제조방법은, 실리콘 기관 상층의 복수개의 전극영역에 1차 절연층을 형성하는 단계(S210); 상기 실리콘 기관을 식각하는 단계(S220); 상기 1차 절연층 및 실리콘 기관의 식각영역에 2차 절연층을 적층하는 단계(S230); 상기 1차 절연층 및 상기 식각영역 상에 포토레지스트를 코팅하는 단계(S240), 상기 전극영역을 1차 노광하는 단계(S250); 상기 전극영역 사이의 포토레지스트 상부를 와이어 형태의 포토마스크를 통하여 상기 전극 영역을 연결하는 마이크로 사이즈의 와이어 형태로 2차 노광하는 단계(S260); 상기 1차 노광하는 단계(S250) 및 2차 노광하는 단계(S260)에서 노광된 부분을 제외한 나머지 부분의 포토레지스트를 에칭하는 단계(S270); 에칭 과정 이후 남아있는 상기 전극 영역 및 마이크로 사이즈의 와이어를 열분해하여 일체형 탄소 전극과 탄소나노와이어를 형성하는 단계(S280)로 이루어진다.
- [0072] 본 발명의 다른 실시예의 상기 S210 내지 S280단계는, 상술한 본 발명의 일실시예의 S110 내지 S180단계와 동일한 구성을 가지므로 이에 대한 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

도면

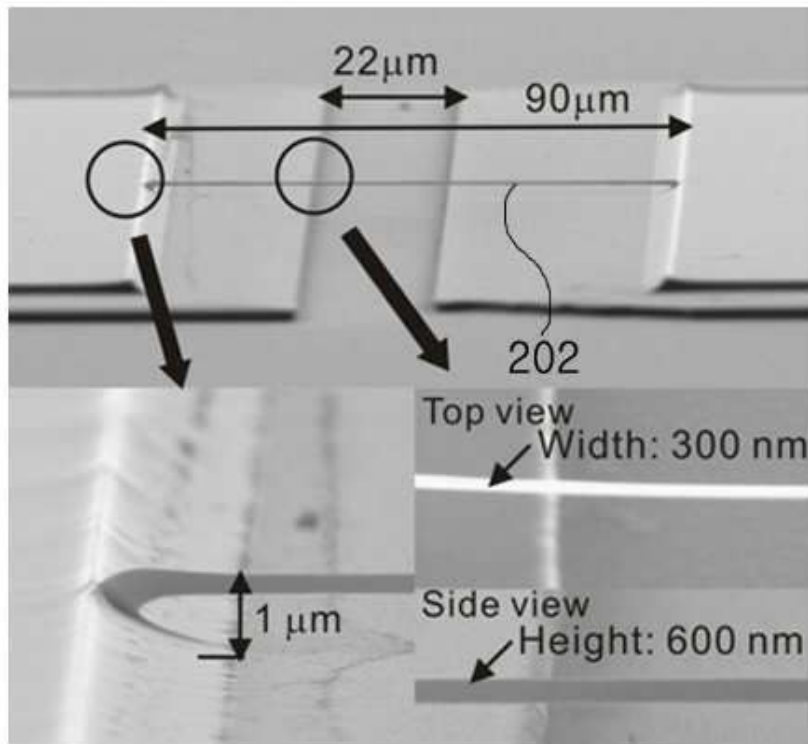
도면1



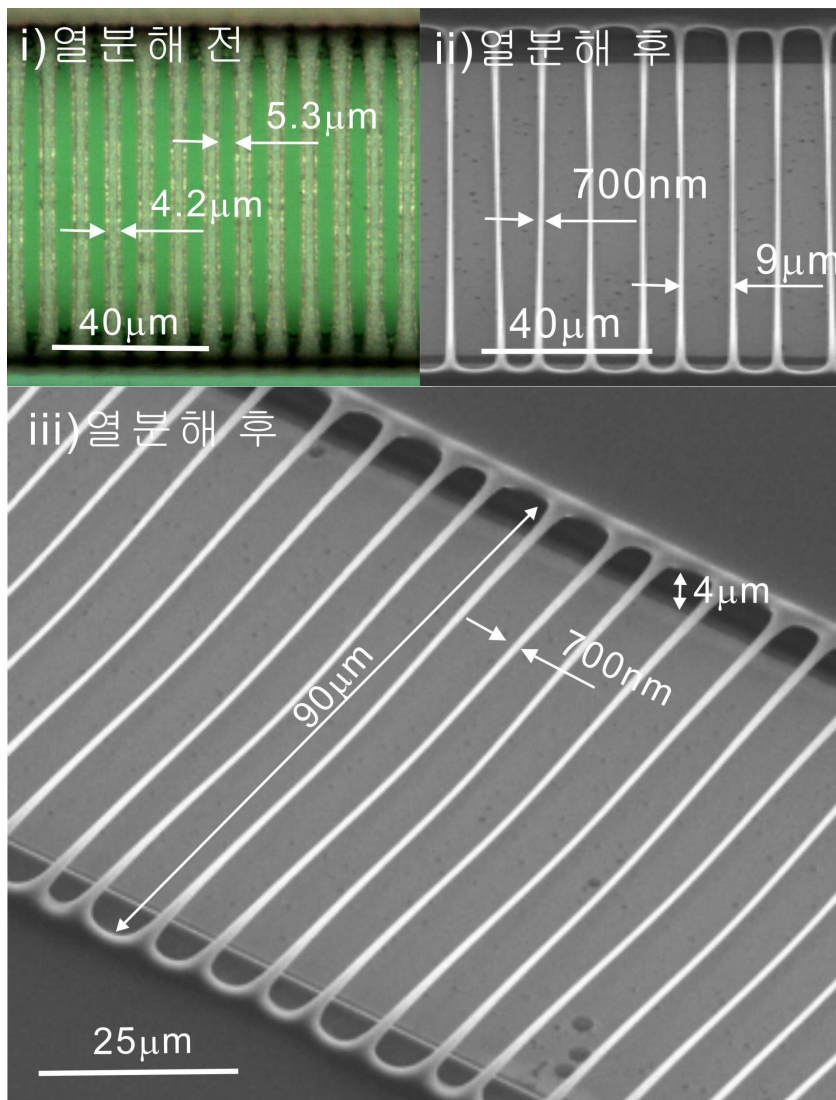
도면2



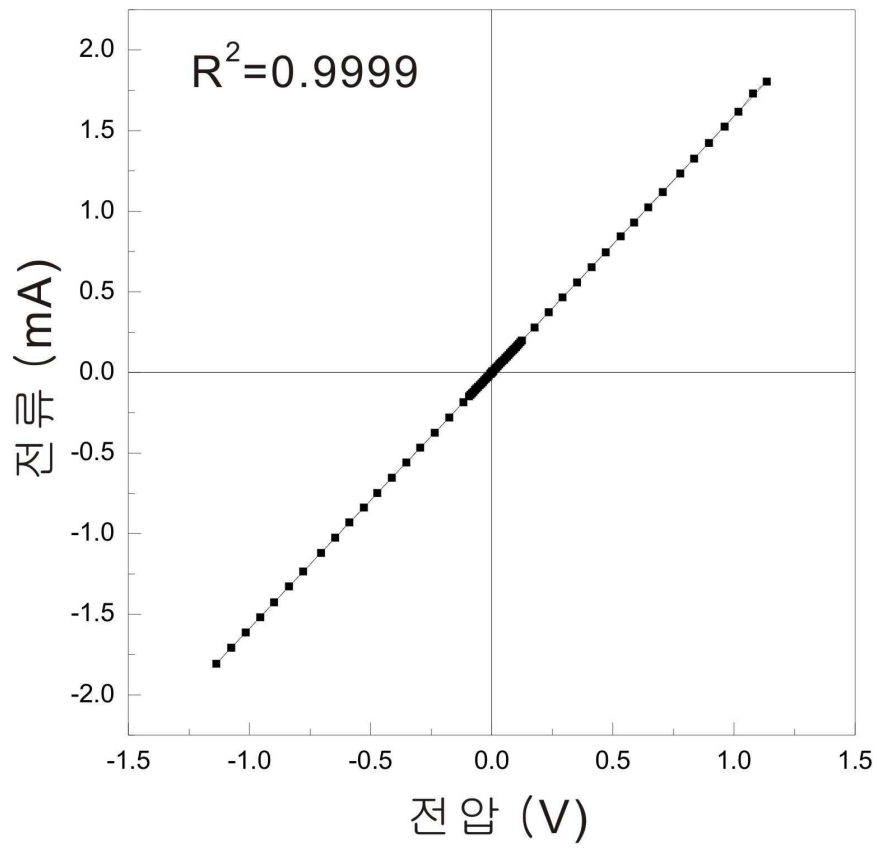
도면3



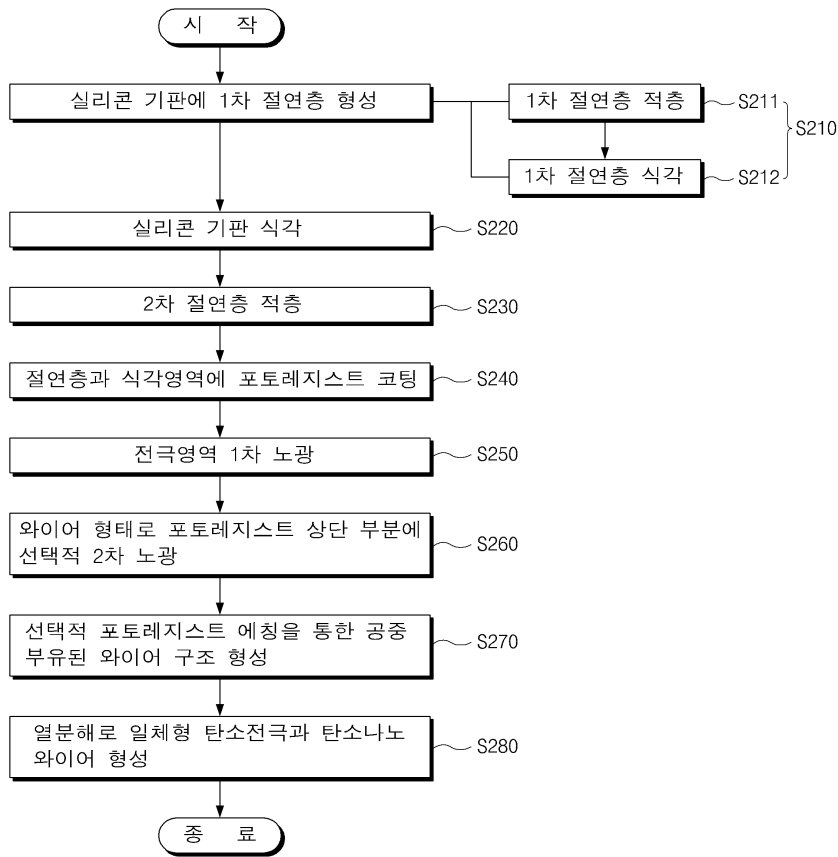
도면4



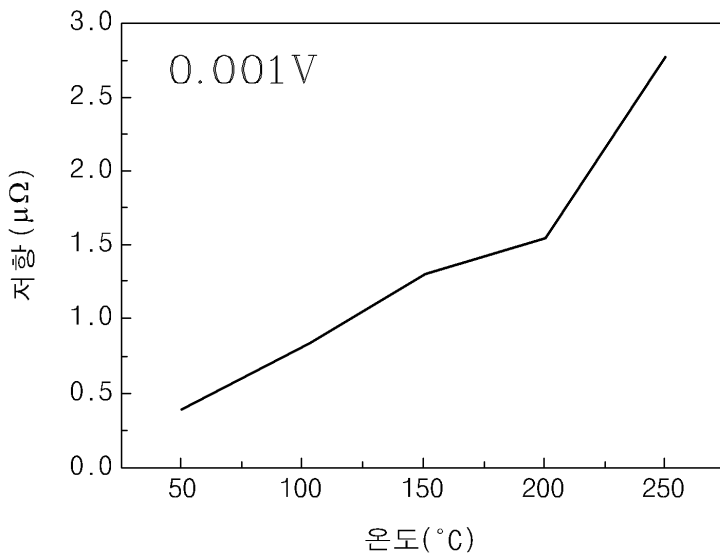
도면5



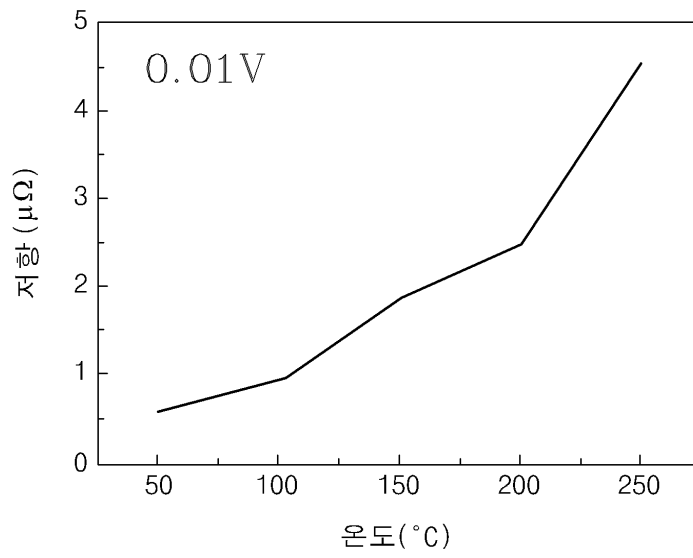
도면6



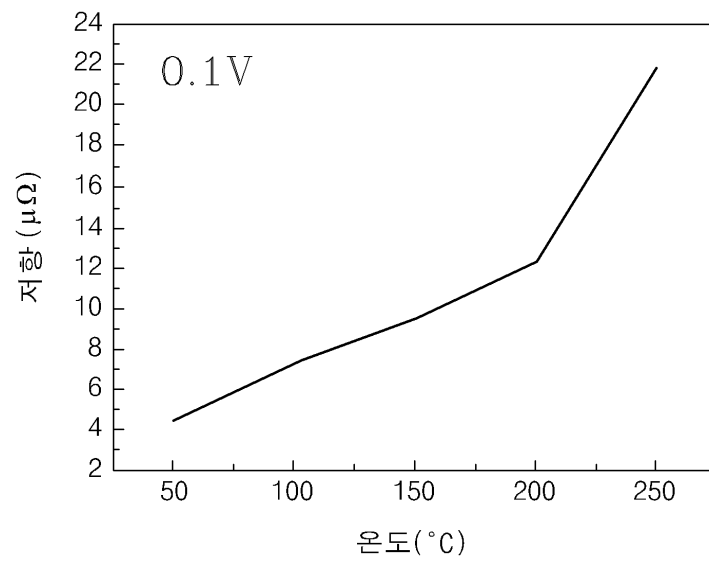
도면7a



도면7b



도면7c



도면7d

