



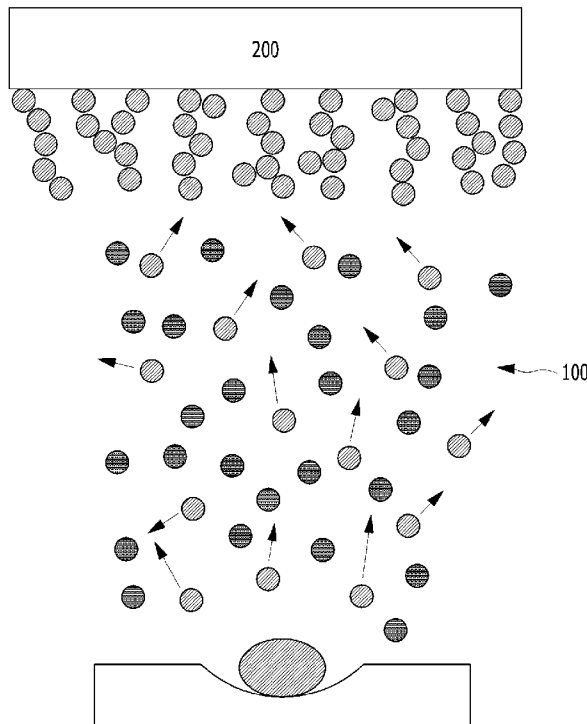
- (51) 국제특허분류: C23C 14/24 (2006.01) C23C 14/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/009620
- (22) 국제출원일: 2015 년 9 월 14 일 (14.09.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0122125 2014 년 9 월 15 일 (15.09.2014) KR
10-2014-0122673 2014 년 9 월 16 일 (16.09.2014) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 이호년 (LEE, Ho Nyun); 22222 인천시 남구 학익소로 61 번길 135, 29 동 1305 호(학익동, 신동아아파트 5 차), Incheon (KR). 김현중 (KIM, Hyun Jong); 08524 서울시 금천구 두산로 11 길 22, 101 동 305 호(독산동, 청량플러스원아파트), Seoul (KR).
- (74) 대리인: 한상수 (HAN, Sang Soo); 06744 서울시 서초구 바우피로 179,2 층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING METAL OR METAL OXIDE POROUS THIN FILM HAVING THREE-DIMENSIONAL OPEN NETWORK STRUCTURE THROUGH PORE SIZE ADJUSTMENT IN DRY PROCESS AND METAL OR METAL OXIDE POROUS THIN FILM HAVING THREE-DIMENSIONAL OPEN NETWORK STRUCTURE MANUFACTURED BY SAME

(54) 발명의 명칭 : 기공 사이즈 조절을 통한 3 차원 개방형 네트워크 구조의 금속 또는 금속산화물 다공성 박막의 건식 제조방법 및 이 제조방법으로 제조되는 3 차원 개방형 네트워크 구조의 금속 또는 금속산화물 다공성 박막

[도 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a metal or metal oxide porous thin film having a three-dimensional open network structure, which is used for a gas sensor, a biosensor, a battery capacitor, a fuel cell, a solar cell, a chemical catalyst, an antibiotic filter, etc., and, more particularly, to a metal or metal oxide porous thin film having a three-dimensional open network structure, which is manufactured through a dry process, not a wet process, and which has mesopores, and a method for manufacturing the same.

(57) 요약서: 본 발명은 가스센서, 바이오센서, 배터리·커패시터, 연료전지, 태양전지, 화학촉매, 항균필터 등에 활용되는 3 차원 개방형 네트워크 구조의 금속 또는 금속산화물 다공성 박막에 관한 것으로서, 특히 습식공정이 아닌 건식공정으로 제조되며, meso pore 를 지니는 3 차원 개방형 네트워크 구조의 금속 또는 금속산화물 다공성 박막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 또는 금속산화물 다공성 박막의 건식 제조방법 및 이 제조방법으로 제조되는 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 또는 금속산화물 다공성 박막

기술분야

- [1] 본 발명은 가스센서, 바이오센서, 배터리·커패시터, 연료전지, 태양전지, 화학촉매, 항균필터 등에 활용되는 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막에 관한 것으로서, 특히 습식공정이 아닌 건식공정으로 제조되며, meso pore를 지니는 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 또는 금속산화물 다공성 박막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 다공성 박막(多孔性薄膜; porous thin film)은 가스 센서, 바이오센서, 태양전지, 이차전지, 연료전지, 환경필터, 촉매 등에 활용되고 있다. 현재 활용되고 있는 다공성 박막은 솔젤법, 템플레이트법, 코팅법 등의 습식 공정으로 제조되고 있다.

[4]

- [5] 가스검지센서는 가스검지 전극의 주 구성성분인 산화물 반도체 표면에 가스가 접촉하면 표면 공핍층의 두께가 변화하게 되며 이로 인하여 발생하는 전기전도도의 변화를 측정하여 가스의 농도를 검출해낸다. 가스센서 시장(바이오 센서시장 포함)은 2012년 130억불에서 2014년 165억불 2019년 260억불로 급속하게 팽창하고 있는 상황이며(BCC Research (2013.04, www.bccresearch.com)) 국내의 가스센서 시장규모는 2009년 600억원에서 2019년 1,400억원으로 연평균 7.2%의 성장률로 꾸준히 성장할 것으로 전망되고 있다.

[6]

- [7] 솔젤법은 금속 리간드인 알킬 그룹 및 용매의 증발에 의해 기공 형성하는 방법이다. 상기의 방법은 산화물 형성만 가능하며, 기공분포 조절이 어렵고 크랙이 없는 균질한 막을 얻기 위해 장시간의 건조가 필요한 단점이 있다. 또한, 결정성을 개선하기 위해 열처리가 필요하며, 이때 기공도가 감소하게 되며 입자크기가 증가하게 된다.

[8]

- [9] 템플레이트법은 박막 제조시 템플레이트를 넣어주고, 이를 제거하여 기공을 형성하는 방법으로서 대체로 솔젤법이나 도금법으로 기공을 형성한다. 템플레이트법은 규칙적인 기공 구조 구현이 가능한 장점이 있으나,

템플레이트를 제거하기 위해 고온 열처리 또는 산처리 필요한 문제점이 있다. 또한 템플레이트의 회수가 불가능해 공정비용이 높아지는 단점이 있다.

[10]

[11] 입자 코팅법은 입자의 고유 기공과 입자 간의 공간으로 기공을 형성하는 방법이다. 입자의 기공도와 크기에 따라 기공 분포 조절 가능한 장점이 있으나 역시 바인더와 용매가 사용되며 제막 후 이를 제거하기 위해 열처리 필요하며, 열처리시 입자들이 성장 및 결합하게 되어 기공도가 감소하는 문제가 있다. 상기의 다공성 박막을 제조하는 종래의 방법에 있어서, 템플레이트법은 박막 제조시 템플레이트를 넣어주고, 이를 제거하여 기공을 형성하는 방법으로서 대체로 솔젤법이나 도금법으로 기공을 형성한다. 템플레이트법은 규칙적인 기공 구조 구현이 가능한 장점이 있으나, 템플레이트를 제거하기 위해 고온 열처리 또는 산처리가 필요한 문제점이 있다. 또한 템플레이트의 회수가 불가능해 공정비용이 높아지는 단점이 있다.

[12]

[13] 즉, 상기와 같은 습식공정들은 열처리공정이 필수불가결하게 되며, 열처리공정에 따른 기공의 손실문제가 필연적으로 따르게 된다. 상기와 같은 습식공정에 갈음하여 건식공정으로 다공성 박막을 제조하고자 한 종래의 기술로서 대한민국 공개번호 제 10-2013-0023011호는 두 가지 이상의 원소로부터 박막을 형성한 후, 건식 식각법을 이용하여 선택적으로 특정 원소를 제거함으로써 다공성(porous) 박막 구조를 제조하는 방법 및 그로부터 제조된 다공성 박막 구조를 개시한 바 있다. 상기의 기술에 의하면 다공성 박막 구조를 제조하는 전 과정이 건식공정으로만 이루어짐으로써 종래 전해식출법 또는 선택적 용해법 등 습식공정을 사용하는 경우에 비해 공정상 관리가 간단하고, 환경에 대한 부담이 적으며, 대량생산이 가능하다는 장점을 갖는다. 또한, 상기의 기술은 기공도의 조절이 용이할 뿐만 아니라, 일정한 기공도가 유지되도록 함으로써 센서로 이용될 때 재현성 있는 감도를 나타내는 중기공성 박막 구조를 제조할 수 있다. 그러나 선택적으로 원소 제거하는 공정이 포함되는 등 공정이 복잡하여 제조단가가 높아지며 기공의 균일도가 요구수준에 미치지 못하고 기공도 제어 범위가 작다는 문제가 있었다.

[14]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[15] 상술한 바와 같이, 종래의 습식공정들은 열처리공정이 필수불가결하게 되며, 열처리공정에 따른 기공의 손실문제가 필연적으로 따르게 된다.

[16] 본 발명은 상기와 같은 습식공정에 갈음하여 열처리가 필요 없는 건식공정을 적용하며, 금속 및금속산화물을 이용한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 또는 금속산화물 다공성 박막을 제조하는 방법 및 이 방법으로 제조된 3차원

개방형 네트워크 구조의 금속 또는 금속산화물 다공성 박막을 제공하고자 한다.

[17]

과제 해결 수단

- [18] 본 발명은 가스센서, 바이오센서, 배터리-커패시터, 연료전지, 태양전지, 화학촉매, 항균필터 등에 활용되는 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 또는 금속산화물 다공성 박막(3 dimensional open-structure network porous thin film)에 관한 것으로서, 증발된 금속 증기의 운동에너지를 제어하여 기공구조(pore structure)를 제어하기 위하여, 상기 진공 상태의 챔버에 불활성 기체를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계에서의 압력은 0.05 ~ 10 Torr로 조절되며, 상기 증발된 금속 증기가 기판 위에 증착되는 단계에서, 기판의 온도를 상기 설정된 50°C 이하의 온도에서 온도편차 $\pm 5^\circ\text{C}$ 의 등온으로 유지하고, 상기 증발된 금속 증기가 기판 위에 증착되는 단계에서의 증착속도는 0.1~5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 인 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막의 건식 제조방법과 금속산화물로 구성되는 나노선(nano wire) 또는 나노입자(nano particle)들이 3차원으로 연결되는 네트워크 형태의 구조를 가지고, 직경 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)를 포함하며, 증발된 금속 또는 금속산화물 증기의 운동에너지를 제어하여 기판에 산화물 상태로 도달될 때의 에너지를 최소화함으로써 3차원 개방형 다공성 구조를 형성하고 기공구조(pore structure)를 제어하기 위하여, 상기 다공성 전극은 0.2~5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 증착속도로 증착된 것임을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막을 제공한다.

[19]

[20]

발명의 효과

- [21] 상술한 바와 같이, 종래의 습식공정들은 열처리공정이 필수불가결하게 되며, 열처리공정에 따른 기공의 손실문제가 필연적으로 따르게 된다. 즉 습식공정은 초기 표면적은 넓으나 전극을 형성하는 건조/소결 과정에서 표면적이 감소하게 된다. 이는 열처리 공정 중 발생하는 나노입자간의 물질확산 및 결합으로 인하여 폐쇄된 기공이 형성되거나 기공이 사라지기 때문이다. 본 발명은 상기와 같은 습식공정에 갈음하여 열처리가 필요 없는 건식공정으로 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막을 제조하는 방법을 제공한다. 또한, 습식공정은 특성상 다량의 화학폐기물을 방출하며 공정이 복잡하고 제품의 불량률이 높으며 양산하기 어려운 문제가 있다. 본 발명의 건식공정은 상기와 같은 습식공정의 문제를 해결하며 meso pore를 지니는 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 또는 금속산화물 다공성 박막을 제공한다.

[22]

- [23] 특히, 금속원소로서 은(Ag)을 적용할 경우 약 표면적이 약 10.2m²/g이며,

기공크기가 1.0-100nm 범위인 메조포어(Mesopore)가 균일하게 분포하는 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막을 얻을 수 있었다. 상기의 본 발명의 3차원으로 연결된 나노선 네트워크로 이루어진 기공 구조는 면으로 형성된 기공보다 열린 기공(Open pore)을 많이 제공하여 가스 센서, 바이오센서, 태양전지, 이차전지, 연료전지, 환경필터, 촉매 등의 반응성을 높일 수 있다.

[24]

[25] 특히, 금속산화물 산화주석의 경우 표면적이 약 $72.2\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 기공크기가 1.0~100nm 범위인 메조포어(Mesopore)가 균일하게 분포하는 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막을 얻을 수 있었다.

[26]

[27] 상기의 본 발명의 3차원으로 연결된 나노선 네트워크로 이루어진 기공 구조는 면으로 형성된 기공보다 열린 기공(Open pore)을 많이 제공하여 가스 센서, 바이오센서, 태양전지, 이차전지, 연료전지, 환경필터, 촉매 등의 반응성을 높일 수 있다.

[28]

[29] 또한, 본 발명의 다공성 박막은 동물 섬모구조의 모사가 가능하여 전극 물질에 따른 전기화학 전극 구조제어 고속 저온 표면처리 기술을 구현할 수 있으며, 검지 대상 가스가 전극의 내부까지 원활하게 침투하여 반응할 수 있도록 3차원 개방형 구조 형성할 수 있는 장점이 있다.

[30]

도면의 간단한 설명

[31] 도 1은 본 발명의 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 또는 금속산화물 다공성 박막의 제조방법을 설명하는 설명도.

[32] 도 2는 도 2는 본 발명의 다양한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막의 표면 사진이다.

[33] 도 3은 본 발명의 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 은(Ag) 박막의 단면의 사진이다.

[34] 도 4는 본 발명의 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 은(Ag) 박막의 표면의 사진이다.

[35] 도 5는 본 발명의 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 은(Ag) 박막의 질소 흡탈착에 의한 표면적의 그래프((a))와 기공크기를 분석한 그래프((b))이다.

[36] 도 6은 본 발명의 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 은(Ag) 박막의 로우앵글(Low angle) XRD 분석 그래프이다.

[37] 도 7은 본 발명의 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 은(Ag) 박막의 압력에 따른 미세구조 변화를 나타낸 사진이다.

[38] 도 8은 주석(Sn) 박막의 압력에 따른 미세구조 변화를 나타낸 사진이다.

[39] 도 9는 알루미늄, 구리, 팔라듐 박막의 로우앵글(Low angle) XRD 분석

그래프이다.

- [40] 도 10은 본 발명의 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 금(Au) 박막의 압력에 따른 미세구조 변화를 나타낸 사진이다.
- [41] 도 11은 본 발명의 일 실시예로서 압력에 따른 산화주석 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 단면 및 표면 사진이다.
- [42] 도 12은 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막 산화주석 박막의 질소 흡탈착 곡선((a)) 및 기공크기 분석그래프((b))이다.
- [43] 도 13은 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막 산화주석 박막의 로우앵글(Low angle) XRD 분석 그래프이다.
- [44] 도 14는 본 발명의 일 실시예로서 압력에 따른 산화인듐 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 표면 및 단면 사진이다.
- [45] 도 15은 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막 산화티타늄 박막의 단면 및 표면사진이다.
- [46] 도 16은 200 μ m로 증착한 산화주석 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 단면사진이다.
- [47] 도 17은 200 μ m로 증착한 산화주석 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 표면사진이다.

[48]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [49] 본 발명의 3차원 개방형 네트워크구조의 금속 다공성 박막(3 dimensional open-structure network porous thin film)의 제조방법에 있어서, 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막 증착 챔버(chamber)(100)에 기관(200)을 고정시키고, 진공 상태를 만들어주는 단계(s100), 상기 진공 상태의 챔버(100)에 불활성 기체를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s200), 기관의 온도를 50°C 이하로 설정하는 기관온도 설정단계(s300), 열증착(Thermal evaporation)공정으로서 금속 시료가 담긴 증발원(蒸發源)의 온도를 높여 금속 증기를 형성하는 단계(s400), 증발된 금속 증기가 기관 위에 증착되는 단계(s500)를 포함하며, 증발된 금속 증기의 운동에너지를 제어하여 기공구조(pore structure)를 제어하기 위하여, 상기 진공 상태의 챔버에 불활성 기체를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s200)에서의 압력은 0.05 ~ 10 Torr로 조절되며, 상기 증발된 금속 증기가 기관 위에 증착되는 단계(s500)에서, 기관의 온도를 상기 설정된 50°C 이하의 온도에서 온도편차 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 의 등온으로 유지하고, 상기 증발된 금속 증기가 기관 위에 증착되는 단계(s500)에서의 증착속도는 0.1~5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 인 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막의 건식 제조방법을 제공한다.

[50]

- [51] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속

다공성 박막의 건식 제조 방법에 있어서, 상기 진공 상태의 챔버에 불활성 기체를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s200)에서 상기 불활성 기체는 아르곤(Ar), 질소(N₂), 헬륨(He), 네온(Ne), 크립톤(Kr), 크세논(Xe), 라돈(Rn) 중 선택되는 하나 이상의 기체인 것을 특징으로 할 수 있다.

[52]

[53] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막의 건식 제조 방법에 있어서, 상기 금속 시료가 담긴 증발원(蒸發源)의 온도를 증발점 이상으로 일정하게 가열하여 금속을 증발시키는 단계(s400)에서, 상기 금속은 금(Au), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 크롬(Cr), 철(Fe), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 니켈(Ni), 타이타늄(Ti), 아연(Zn), 납(Pb), 바나듐(V), 코발트(Co), 어븀(Er), 칼슘(Ca), 홀뮴(Ho), 사마륨(Sm), 스칸듐(Sc), 테븀(Tb) 중에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.

[54]

[55] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막의 건식 제조 방법에 있어서, 상기 금속 시료가 담긴 증발원의 온도를 증발점 이상으로 일정하게 가열하여 금속을 증발시키는 단계(s400)에서 상기 증발원은 도가니, 코일히터를 이용한 코일형 증발원, 스파이럴 코일은 이용한 스파이럴형 증발원, 보트형 증발원 중에서 선택되는 하나인 것을 특징으로 할 수 있다.

[56]

[57] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막의 건식 제조 방법에 있어서, 상기 증착속도는 기판 온도, 압력, 열원온도 및 시료공급속도를 조절함으로써 증착속도를 조절하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[58]

[59] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막은, 표면적이 5-200 m²/g인 것을 특징으로 할 수 있다.

[60]

[61] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막은 나노선(nano wire) 또는 나노입자(nano particle)들이 3차원으로 연결되어 네트워크 형태의 미세한 기공을 형성하고 있는 것을 특징으로 할 수 있다.

[62]

[63] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막의 미세한 기공들은 직경이 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[64]

- [65] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막의 미세한 기공들은 직경이 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)와 직경이 0.5 μ m 이상의 매크로포어(macropore)를 동시에 포함하여 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [66]
- [67] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막의 두께는 0.1-500 μ m 인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [68]
- [69] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성박막으로 형성한 가스센서, 바이오센서, 배터리.커패시터, 연료전지, 태양전지, 화학촉매, 항균필터 등에 활용되는 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 전극(electrode)은, 나노선(nano wire) 또는 나노입자(nano particle)들이 3차원으로 연결되는 네트워크 형태의 구조를 가지고, 직경 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)를 포함하는 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 전극을 제공한다.
- [70]
- [71] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막으로 형성한 가스센서, 바이오센서, 배터리.커패시터, 연료전지, 태양전지, 화학촉매, 항균필터 등에 활용되는 3차원 개방형 네트워크 다공성 구조의 전극(electrode)은 나노선(nano wire) 또는 나노입자(nano particle)들이 3차원으로 연결되는 네트워크 형태의 구조를 가지고, 직경이 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)와 직경이 0.5 μ m 이상의 매크로포어(macropore)를 동시에 포함하여 구성되는 3차원 개방형 네트워크 다공성 구조의 전극을 제공한다.
- [72]
- [73] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 또는 금속산화물 다공성 박막에 있어서, 금속산화물로 구성되는 나노선(nano wire) 또는 나노입자(nano particle)들이 3차원으로 연결되는 네트워크 형태의 구조를 가지고, 직경 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)를 포함하며, 증발된 금속 또는 금속산화물 증기의 운동에너지를 제어하여 기판에 산화물 상태로 도달될 때의 에너지를 최소화함으로써 3차원 개방형 다공성 구조를 형성하고 기공구조(pore structure)를 제어하기 위하여, 상기 다공성 전극은 0.2~5 μ m/min의 증착속도로 증착되는 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막을 제공한다.
- [74]
- [75] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 또는 금속산화물 다공성 박막에 있어서, 금속산화물로 구성되는 나노선(nano wire) 또는 나노입자(nano particle)들이 3차원으로 연결되는 네트워크 형태의 구조를 가지고, 직경이 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)와 직경이 0.5 μ m 이상의

매크로포어(macropore)를 동시에 포함하며, 증발된 금속 또는 금속산화물 증기의 운동에너지를 제어하여 기판에 산화물 상태로 도달될 때의 에너지를 최소화함으로써 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막을 형성하고 기공구조(pore structure)를 제어하기 위하여, 상기 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막은 0.2~5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 증착속도로 증착된 것임을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막을 제공한다.

[76]

[77] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 상기 금속산화물은 Sn, Ni, Cu, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Mo, W, Ag, Au, Pt, Ir, Ru, Li, Al, Sb, Bi, Mg, Si, In, Pd의 산화물 중에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.

[78]

[79] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 증발원(蒸發源)으로 사용된 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 및 탄탈륨(Ta) 중 선택되는 어느 하나의 물질이 포함되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[80]

[81] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막(3 dimensional open-structure network porous thin film)의 제조방법에 있어서, 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막 증착 챔버(chamber)(100)에 기판(200)을 고정시키고, 진공 상태를 만들어주는 단계(s1000), 상기 진공 상태의 챔버(100)에 불활성 기체 및 산소를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s2000), 기판의 온도를 50°C 이하로 설정하는 기판온도 설정단계(s3000), 열증착(Thermal evaporation)공정으로서 금속 또는 금속산화물 시료가 담긴 증발원(蒸發源)의 온도를 높여 금속 또는 금속산화물 증기를 형성하는 단계 (s4000), 증발된 금속 또는 금속산화물 증기가 챔버 내에 산소가 있을 경우 반응하고 산소가 없을 경우 반응하지 않고 산화물 상태로 기판 위에 증착되는 단계(s5000)를 포함하며, 상기 진공 상태의 챔버에 불활성 기체 및 산소를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s2000)에서 상기 산소는 불활성 기체의 일부 또는 전부를 대체할 수 있으며, 증발된 금속 또는 금속산화물 증기의 운동에너지를 제어하여 기공구조(pore structure)를 제어하기 위하여, 상기 진공 상태의 챔버에 불활성 기체 및 산소를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s2000)에서의 압력은 0.1 ~ 10 Torr로 조절되고, 상기 증발된 금속 또는 금속산화물 증기가 챔버 내에 산소가 있을 경우 반응하고 산소가 없을 경우 반응하지 않고 산화물 상태로 기판 위에 증착되는 단계(s5000)에서, 기판의 온도를 상기 설정된 50°C 이하의 온도에서 온도편차 $\pm 5^\circ\text{C}$ 의 등온으로 유지하며, 상기 증발된 금속 또는 금속산화물 증기가 챔버 내에

산소가 있을 경우 반응하고 산소가 없을 경우 반응하지 않고 산화물 상태로 기판 위에 증착되는 단계(s5000)에서의 증착속도는 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}/\text{min}$ 이고, 증착되는 금속산화물 박막의 표면적이 $30 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 건식 제조방법을 제공한다.

[82]

[83] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막(3 dimensional open-structure network porous thin film)의 제조방법에 있어서, 상기 금속산화물 박막을 형성하기 위하여 금속 또는 금속산화물 시료가 담긴 증발원(蒸發源)의 온도를 높여 금속 또는 금속산화물 증기를 형성하는 단계 (s4000)에서, 상기 금속 또는 금속산화물 시료는 Sn, Ni, Cu, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Mo, W, Ag, Au, Pt, Ir, Ru, Li, Al, Sb, Bi, Mg, Si, In, Pd의 금속 또는 산화물 중에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.

[84]

[85] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막(3 dimensional open-structure network porous thin film)의 제조방법에 있어서, 상기 진공 상태의 챔버(100)에 불활성 기체 및 산소를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s200)에서 상기 불활성 기체는 아르곤(Ar), 질소(N₂), 헬륨(He), 네온(Ne), 크립톤(Kr), 크세논(Xe), 라돈(Rn) 중 선택되는 하나 이상의 기체인 것을 특징으로 할 수 있다.

[86]

[87] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막(3 dimensional open-structure network porous thin film)의 제조방법에 있어서, 상기 증착속도는 기판 온도, 압력, 열원온도 및 시료공급속도를 조절함으로써 증착속도를 조절하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[88]

[89] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막(3 dimensional open-structure network porous thin film)의 제조방법에 있어서, 상기 금속 또는 금속산화물 시료가 담긴 증발원(蒸發源)의 온도를 높여 금속 또는 금속산화물 증기를 형성하는 단계 (s4000)에서 상기 증발원(蒸發源)은 도가니, 코일히터를 이용한 코일형 증발원, 스파이럴 코일은 이용한 스파이럴형 증발원, 보트형증발원 중에서 선택되는 하나인 것을 특징으로 할 수 있다.

[90]

[91] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막(3 dimensional open-structure network porous thin film)의 제조방법에 있어서, 상기 금속 또는 금속산화물 시료가 담긴 증발원(蒸發源)의 온도를 높여 금속 또는 금속산화물 증기를 형성하는 단계 (s4000)에서 상기

증발원(蒸發源)의 재질은 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 및 탄탈륨(Ta) 중 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 할 수 있다.

[92]

[93] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막은 나노선(nano wire) 또는 나노입자(nano particle)들이 3차원으로 연결되어 개방형 네트워크 형태의 미세한 기공을 형성하고 있는 것을 특징으로 할 수 있다.

[94]

[95] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 미세한 기공들은 직경이 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[96]

[97] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 미세한 기공들은 직경이 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)와 직경이 0.5 μ m 이상의 매크로포어(macropore)를 동시에 포함하여 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[98]

[99] 또한, 본 발명의 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 두께는 0.1-500 μ m 인 것을 특징으로 할 수 있다.

[100]

발명의 실시를 위한 형태

[101] <금속 다공성 박막>

[102] 본 발명은 가스센서, 바이오센서, 배터리, 커패시터, 연료전지, 태양전지, 화학촉매, 항균필터 등에 활용되는 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 또는 금속산화물 다공성 박막(3 dimensional open-structure network porous thin film)에 관한 것으로서, 특히 습식공정이 아닌 건식공정으로 제조되며, meso pore를 지니는 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 이하에서 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 도 1은 본 발명의 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 또는 금속산화물 다공성 박막의 제조방법을 설명하는 설명도이다.

[103]

[104] 본 발명은 가스센서, 바이오센서, 배터리, 커패시터, 연료전지, 태양전지, 화학촉매, 항균필터 등을 위한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막(3 dimensional open-structure network porous thin film)의 제조방법에 있어서, 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막 증착 챔버(chamber)(100)에 기판(200)을 고정시키고, 진공 상태를 만들어주는 단계(s100); 상기 진공 상태의 챔버(100)에 불활성 기체를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s200);

기판의 온도를 50°C 이하로 설정하는 기판온도 설정단계(s300); 열증착(Thermal evaporation)공정으로서 금속 시료가 담긴 증발원(蒸發源)의 온도를 높여 금속증기를 형성하는 단계(s400); 증발된 금속 증기가 기판 위에 증착되는 단계(s500)를 포함하며, 증발된 금속이 기판에 도달할 때의 증기의 운동에너지를 제어하여 기공구조(pore structure)를 제어하기 위하여, 상기 진공 상태의 챔버에 불활성 기체를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s200)에서의 압력은 0.05 ~ 10 Torr로 조절되며, 상기 증발된 금속 증기가 기판 위에 증착되는 단계(s500)에서, 기판의 온도를 상기 설정된 50°C 이하의 온도에서 온도편차 $\pm 5^\circ\text{C}$ 의 등온으로 유지하고, 상기 증발된 금속 증기가 기판 위에 증착되는 단계(s500)에서의 증착속도는 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}/\text{min}$ 인 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막의 건식 제조방법을 제공한다.

[105]

[106] 상기 진공 상태의 챔버에 불활성 기체를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s200)에서의 압력은 0.05 ~ 10 Torr의 압력범위를 갖는다. 이는 0.05 torr 이하의 압력에서는 치밀한 박막이 형성되어 다공성 박막이 형성되지 아니하며, 10 torr 이상의 압력에서는 증착속도가 너무 느리기 때문이다. 이는 증착되는 금속원자와 불활성기체간의 충돌이 원인이 되며 10 torr 이상의 압력에서는 금속원자와 불활성기체간의 충돌회수가 지나치게 많아져 증착속도가 크게 떨어지게 된다. 일반적으로 상기 입자의 충돌횟수는 1mtorr 하의 압력에서 5cm 까지 충돌 없이 진행하는 것을 기대할 수 있다. 즉, 본 발명의 0.1 torr 수준의 압력 하에서는 충돌 없이 진행하는 거리는 0.05cm로서 증착까지는 많은 충돌이 있게 된다. 상기와 같은 충돌횟수는 밀착도 및 증착속도를 결정하게 된다.

[107] 상기 진공 상태의 챔버(100)에 불활성 기체를 주입하여 0.05~10 torr 범위의 일정한 압력을 만들어주는 단계(s200)에서 상기 불활성 기체는 아르곤(Ar), 질소(N_2), 헬륨(He), 네온(Ne), 크립톤(Kr), 크세논(Xe), 라돈(Rn) 중 선택되는 하나 이상의 기체인 것이 바람직하다. 상기의 불활성 기체는 상기의 기체들로 한정되지 아니하며, 적용되는 금속과 반응하지 아니하는 기체라면 어떤 기체든 무방하게 사용할 수 있다.

[108] 상기 기판의 온도를 등온으로 유지하는 단계(s300)는 기판의 온도를 50°C 이하의 온도로 유지하며, 온도편차는 $\pm 5^\circ\text{C}$ 인 것이 바람직하다. 상기의 온도편차는 건식 표면처리 전극의 기공도와 입자크기에 영향을 주는 주요 인자로서 온도편차가 적을수록 높은 균일성을 얻을 수 있다. 이에 온도편차는 $\pm 5^\circ\text{C}$ 인 것이 바람직하며, 더욱 바람직한 온도편차는 $\pm 1^\circ\text{C}$ 이다.

[109] 상기 금속 시료가 담긴 증발원(蒸發源)의 온도를 높여 금속 증기를 형성하는 단계(s400)에서, 상기 금속은 금(Au), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 크롬(Cr), 철(Fe), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 니켈(Ni), 타이타늄(Ti), 아연(Zn), 납(Pb), 바나듐(V), 코발트(Co), 어븀(Er), 칼슘(Ca), 홀뮴(Ho), 사마륨(Sm), 스칸듐(Sc), 터븀(Tb) 중에서 선택될 수 있다. 특히 증발원을 사용하여 온도를

높일 수 있는 한계온도인 약 2,400도 이하의 온도에서 증기압이 공정압력(0.05-10 Torr) 보다 너무 낮지 않은 물질의 경우 대부분 다공성 박막을 형성시킬 수 있다. 그러나 물질의 녹는점이 증기압을 높이기 위한 증발원의 온도보다 현저하게 낮은 Sn 같은 물질의 경우, 증발원에서 발생한 열의 전도로 인하여 입자가 커져 다공성 박막의 형성이 어려움을 확인할 수 있었다.

[110] 상기 금속 시료가 담긴 증발원의 온도를 증발점 이상으로 일정하게 가열하여 금속을 증발시키는 단계(s400)에서 상기 증발원은 도가니, 코일히터를 이용한 코일형 증발원, 스파이럴 코일은 이용한 스파이럴형 증발원, 보트형 증발원 중에서 선택되는 하나인 것이 바람직하며, 이 외에도 다양한 증발원이 적용될 수 있다.

[111] 상기 증발된 금속 증기가 기판 위에 증착되는 단계(s500)에서의 증착속도는 0.1~5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 인 것이 바람직하다. 건식 표면처리 공정의 생산성과 공정원가 등 경제성을 확보하기 위하여 가장 바람직한 증착속도는 1-2 $\mu\text{m}/\text{min}$ 이다. 상기 증착속도는 기판온도, 압력, 열원온도 및 시료공급속도를 조절함으로써 조절할 수 있다.

[112] 상기와 같은 방법으로 제조된 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막은 표면적이 5-200 m^2/g 이며, 상기 다공성 박막은 나노선(nano wire) 또는 나노입자(nano particle)들이 3차원으로 연결되어 네트워크 형태의 미세한 기공을 형성한다. 또한 상기 다공성 박막의 기공은 직경이 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)로서 높은 균일성을 갖는다. 상기 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막의 두께는 0.1-500 μm 인 것이 바람직하다. 실제 본 발명의 적용시 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막의 미세한 기공들은 직경이 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)와 직경이 0.5 μm 이상의 매크로포어(macropore)를 동시에 포함하여 구성될 수 있으며, 상기와 같은 마이크로사이즈와 나노사이즈의 기공이 공존하는 특징은 일반적으로 형성되는 다공성 박막에서는 찾아보기 힘든 특성으로, 본 발명에서 제시한 열증착(Thermal evaporation) 공정으로 제조된 다공성 박막에서만 구현되는 고유의 특성이다. 상기의 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막은 상술한 바와 같이 전지(battery) 또는 가스검지(gas detector)를 위한 다공성 전극(electrode)에 적용될 수 있다.

[113] 도 2는 다양한 금속의 다공성 박막의 사진이다. 상기 도 2의 사진에서 금속으로 구성되는 나노선(nano wire) 또는 나노입자(nano particle)들이 3차원적으로 네트워크 구조체를 만들어 기공을 형성하는 것을 확인할 수 있다. 이하 금속으로서 은(Ag)을 적용한 경우의 실시예를 상세히 설명한다.

[114]

[115] <실시예-금속 다공성 박막>

[116] ▲ 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 은(Ag) 박막

[117] 도 3은 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 은(Ag) 박막의 단면의 사진이며,

도 4는 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 은(Ag) 박막의 표면의 사진이다. 본 발명에 따르면, 열증착(Thermal evaporation)을 통해 약 $115\mu\text{m}$ 의 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 Ag 박막을 형성할 수 있었다. 이때 증착 속도는 약 $1\mu\text{m}/\text{min}$ 이었으며, 기판 온도, 압력, 열원 온도 및 시료공급 속도를 조절하여 $0.1\sim 5\mu\text{m}/\text{min}$ 까지 속도를 조절할 수 있다. 도 3 및 도 4의 사진에 나타난 바와 같이, 단면과 표면에서 모두 나노선 또는 나노입자들이 3차원으로 연결되어 네트워크 구조의 기공을 형성하고 있는 것을 확인할 수 있다. 특히 도 3 및 도 4의 사진을 보면 $0.5\mu\text{m}$ 이상 사이즈의 기공과 나노미터 사이즈의 기공이 함께 공존하는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통하여 반응가스가 원활히 외부로부터 유입되는 효과를 기대할 수 있다.

[118] 상기와 같은 마이크로사이즈와 나노사이즈의 기공이 공존하는 특징은 상술한 바와 같이, 일반적으로 형성되는 다공성 박막에서는 찾아보기 힘든 특성으로, 본 발명에서 제시한 열증착(Thermal evaporation) 공정으로 제조된 다공성 박막에서만 구현되는 고유의 특성이다.

[119] 도 5의 (a), (b)는 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 Ag 박막의 질소 흡탈착에 의한 표면적 및 기공크기를 분석한 그래프이다. 도 5중 (a)의 질소흡탈착곡선은 매크로포어(Macropore)를 포함하는 Type II의 흡탈착 특성 보인다. 도 6의 기공분포도는 표면적은 약 $10.2\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 기공 크기는 $1.0\sim 100\text{nm}$ 범위의 메조포어(Mesopore)가 광범위하게 분포함을 나타내고 있다.

[120] 도 6은 다공성 은(Ag) 박막의 로우앵글(Low angle) XRD 분석 그래프이다. 상기 로우앵글(Low angle) XRD 분석 그래프를 통한 기공의 배열 특성 확인에 있어서, $2\theta = 0.54^\circ$ 에서 완만한 피크가 확인되므로 Bragg law($\lambda = 2d\sin\theta$)에 따라 d-spacing 값은 16.3nm 이다. 따라서, 면간거리가 16.3nm 인 비교적 규칙적인(Well-organized) 메조포어(Mesopore)를 포함하고 있음을 알 수 있다. 이는 일반적으로 형성되는 다공성 박막에서는 찾아보기 힘든 특성으로서 상술한 바와 같이, 본 발명에서 제시한 열증착(Thermal evaporation) 공정으로 제조된 다공성 박막에서만 구현되는 고유의 특성이다.

[121] 도 7은 본 발명의 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 은(Ag) 박막의 압력에 따른 미세구조 변화를 나타낸 사진이다. 상술한 바와 같이 0.1 torr 에서는 3차원 나노 네트워크 구조를 형성하고 기공은 존재하나 더 높은 공정압력에서 제조된 샘플 대비 더 치밀한 구조를 확인할 수 있으며, 기공의 양도 상대적으로 더 적은 것으로 나타났다. 그러나 1 torr 에서는 도 7의 사진에서 확인할 수 있는 바와 같이 충분한 기공을 얻을 수 있었으며, 기공의 크기 또한 커지는 것으로 나타났다.

[122]

[123] ▲ 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 금(Au) 박막

[124] 도 10은 본 발명의 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 금(Au) 박막의 압력에 따른 미세구조 변화를 나타낸 사진이다. 상술한 바와 같이 0.1 torr 에서는 3차원 나노 네트워크 구조를 형성하고 기공은 존재하나 더 높은 공정압력에서 제조된

샘플 대비 더 치밀한 구조를 확인할 수 있으며, 기공의 양도 상대적으로 더 적은 것으로 나타났다. 그러나 1 torr에서는 도 7의 사진에서 확인할 수 있는 바와 같이 충분한 기공을 얻을 수 있었으며, 기공의 크기 또한 커지는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 앞서 설명한 다공성 은(Ag) 박막의 결과와 유사하다.

[125]

[126] ▲ 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 은(Ag), 팔라듐(Pd), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 타이타늄(Ti) 박막

[127] 은(Ag), 팔라듐(Pd), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 타이타늄(Ti)에 대해서도 챔버의 진공을 1×10^{-5} torr 이하로 뽑은 뒤에 아르곤(Ar)을 채워 1 Torr로 압력을 유지하여 공정을 진행하였다. 상기 모든 금속의 경우, 형성된 박막은 검은색에 가까운 색을 띄었고, SEM으로 관찰한 결과, 도 2에 도시된 바와 같이 모두 3차원 개방형 네트워크 구조를 형성하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

[128] 도 9는 팔라듐(Pd), 알루미늄(Al), 구리(Cu) 박막의 로우앵글(Low angle) XRD 분석 그래프이다. 상기 XRD 분석 그래프에서 나타난 바와 같이, 팔라듐(Pd), 알루미늄(Al), 구리(Cu)의 박막에서도 은(Ag)에서의 경우와 같이 $2\theta = 0.54^\circ$ 에서 완만한 피크가 확인되어 면간거리가 16.3nm인 비교적 규칙적인(Well-organized) 메조포어(Mesopore)를 포함하고 있음을 알 수 있다

[129]

[130] ▲ 주석(Sn) 박막

[131] 주석(Sn)의 경우 다양한 압력에서 증착을 수행하였으나, 도 8에 도시된 바와 같이, 모든 조건에서 다른 소재와 같은 3차원 네트워크 구조의 다공성 박막을 얻을 수 없었다. 압력이 0.1 Torr인 경우 나노입자들의 집합체로 박막이 형성되었으나, 개방형 구조가 아니며 밀폐된 기공이 많음을 확인할 수 있었다. 또한 압력을 1-5 Torr로 증가시켜 증착한 경우에도 나뭇잎 모양으로 500nm 정도의 입자가 성장하거나 더 작은 사이즈의 상당히 큰 입자들이 접촉해 있는 형태로 나타났다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 주석(Sn)의 녹는 점은 232도이나 1 Torr 이상의 증기압을 형성하기 위해서는 1,612도 이상 까지 가열되어야 하기 때문에 상당히 높은 챔버 내의 온도 분위기에서 나노입자들이 성장하였기 때문이다.

[132]

[133] 상기의 실시예에서 은(Ag)의 경우 $10.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 얻을 수 있었으나, 밀도가 $10.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 인 은에 대하여 밀도가 낮은 마그네슘($1.74 \text{ g}/\text{cm}^3$), 알루미늄($2.7 \text{ g}/\text{cm}^3$)을 적용할 경우 동일한 기공량을 가진 경우 보다 높은 질량대비 표면적을 얻을 수 있다. 즉 비표면적을 극대화 시키기 위해서는 밀도가 낮은 금속을 적용하는 것이 바람직하다. 또한 공정을 최적화 하여 기공도와 나노입자/나노선의 크기를 제어할 경우 비표면적은 위의 경우보다 2~5배 증가가 가능하다.

[134]

[135] [표1]

금속	밀도(g/cm ³)	금속	밀도(g/cm ³)
Au	19.3	Mg	1.74
Al	2.7	Mn	7.2
Cr	7.2	Mo	10.2
Co	8.9	Ni	8.9
Cu	8.9	Pd	12.4
In	7.3	Pt	21.5
Fe	7.86	Si	2.42
Pb	11.3	Ag	10.5
Li	0.53	Ta	16.6
Sn	10.75	Ti	4.5

[136]

[137] <금속산화물 다공성 박막>

[138] 본 발명은 가스센서, 바이오센서, 배터리, 커패시터, 연료전지, 태양전지, 화학촉매, 항균필터 등을 위한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막(3 dimensional open-structure network porous thin film)에 있어서, 금속산화물로 구성되는 나노선(nano wire) 또는 나노입자(nano particle)들이 3차원으로 연결되는 네트워크 형태의 구조를 가지고, 직경 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)를 포함하며, 증발된 금속 또는 금속산화물 증기가 산화물 상태로 기판에 도달할 때의 에너지 제어를 통하여 기공구조(pore structure)를 제어하여, 상기 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막은 0.2~5 μ m/min의 증착속도로 증착된 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막을 제공한다.

[139] 상기의 기공크기(pore size)는 직경이 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)와 직경이 0.5 μ m 이상의 매크로포어(macropore)를 동시에 포함할 수도 있다.

[140] 상기와 같은 마이크로사이즈와 나노사이즈의 기공이 공존하는 특징은 일반적으로 형성되는 다공성 박막에서는 찾아보기 힘든 특성으로, 본 발명에서 제시한 열증착(Thermal evaporation) 공정으로 제조된 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막에서만 구현되는 고유의 특성이다.

[141] 상기 금속산화물은 Sn, Ni, Cu, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Mo, W, Ag, Au, Pt, Ir, Ru, Li, Al, Sb, Bi, Mg, Si, In, Pd의 산화물 중에서 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하다.

[142]

[143] 도 11는 본 발명의 일 실시예로서 압력에 따른 산화주석 3차원 개방형 네트워크

구조의 금속산화물 다공성 박막의 단면 사진이다. 상기 도 11의 사진에서 금속산화물입자들이 와이어를 구성하며 3차원적으로 네트워크 구조체를 만들어 기공을 형성하는 것을 확인 할 수 있다. 즉, 본 발명은 금속산화물로 구성되는 나노선(nano wire) 또는 나노입자(nano particle)들이 3차원으로 연결되는 네트워크 형태의 구조(network structure)를 지니고 있으며, 형성되어 있는 기공이 외부까지 연결된 개방형 구조(open structure)를 지니고 있고, 건식 표면처리 방법으로 다공성 구조를 지니는 박막을 형성하는 것을 특징으로 한다.

[144]

[145] 이하 금속 산화물로서 산화주석, 산화인듐 및 산화티타늄 적용한 경우의 실시예를 상세히 설명한다.

[146]

[147] <실시예-금속산화물 다공성박막>

[148] ▲ 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막 산화주석 박막

[149] 도 11는 본 발명의 일 실시예로서 압력에 따른 산화주석 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 단면 사진이고, 도 13는 3 Torr의 압력 하에서 $200\mu\text{m}$ 로 두껍게 증착한 산화주석 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 단면사진이며, 도 14는 3 Torr의 압력 하에서 $200\mu\text{m}$ 로 두껍게 증착한 산화주석 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 표면사진이다. 본 발명에 따르면, 열증착(Thermal evaporation)을 통해 약 $200\mu\text{m}$ 의 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막을 형성할 수 있었다. 이때 증착 속도는 약 $2\mu\text{m}/\text{min}$ 이었으며, 온도, 압력, 시료공급 속도를 조절하여 $0.2\sim 5\mu\text{m}/\text{min}$ 까지 속도를 조절할 수 있다. 도 13 및 도 14의 사진에 나타난 바와 같이, 단면과 표면에서 모두 나노선들이 3차원으로 연결되어 네트워크 구조의 기공을 형성하고 있는 것을 확인할 수 있다. 특히 도 11, 도 13 및 도 14의 사진을 보면 $0.5\mu\text{m}$ 이상 사이즈의 기공과 나노미터 사이즈의 기공이 함께 공존하는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통하여 반응가스가 원활히 외부로부터 유입되는 효과를 기대할 수 있다.

[150] 도 11에 도시된 바와 같이 0.1 torr에서는 3차원 나노 네트워크 구조를 형성하고 기공은 존재하나 1 torr나 5 torr에서 증착한 샘플 대비 기공의 양이 상당히 감소하고 기공의 크기 또한 작아지는 것을 알 수 있었다. 그러나 그 이상의 압력에서는 충분한 기공을 얻을 수 있어 넓은 표면적을 확보할 수 있게 된다.

[151] 상기와 같은 마이크로사이즈와 나노사이즈의 기공이 공존하는 특징은 일반적으로 형성되는 다공성 박막에서는 찾아보기 힘든 특성으로, 본 발명에서 제시한 열증착(Thermal evaporation) 공정으로 제조된 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막에서만 구현되는 고유의 특성이다. 이와 같은 규칙적인 메조포어(Mesopore) 나노 구조체는 가스센서, 환경필터, 촉매 등 기체의 흡착 및 반응과 관련한 소재에 유리하다.

[152] 도 12의 (a) 및 (b)는 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막

박막의 질소 흡탈착 곡선 및 기공크기 분석그래프이다. 도 12중 (a)의 질소흡탈착곡선은 매크로포어(Macropore)를 포함하는 Type II의 흡탈착 특성 보인다. 도 12중 (b)의 기공분포도는 표면적은 약 $72.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 기공 크기는 $1.0 \sim 100 \text{ nm}$ 범위의 메조포어(Mesopore)가 광범위하게 분포함을 나타내고 있다.

[153] 상기의 결과에서 얻어진 산화주석 박막의 비표면적은 상용화된 Aldrich사 산화주석 나노입자(18 nm)의 표면적 약 $47.2 \text{ m}^2/\text{g}$, Yamanaka사의 산화주석 나노입자(34 nm) 표면적은 약 $25.9 \text{ m}^2/\text{g}$, C.I.Kasei사 산화주석 나노입자(26 nm)의 표면적 약 $23.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 대비 높음을 확인할 수 있었다.

[154] 도 13은 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 로우앵글(Low angle) XRD 분석 그래프이다. 상기 로우앵글(Low angle) XRD 분석 그래프를 통한 기공의 배열 특성 확인에 있어서, $2\theta = 0.38^\circ$ 와 0.62° 에서 완만한 피크가 확인되므로 Bragg law($\lambda = 2d \cdot \sin\theta$)에 따라 d-spacing 값은 23.2 nm 와 14.2 nm 이다. 따라서, 면간거리가 23.2 nm 와 14.2 nm 인 비교적 규칙적인(Well-organized) 메조포어(Mesopore)를 포함하고 있음을 알 수 있다. 이는 일반적으로 형성되는 다공성 박막에서는 찾아보기 힘든 특성으로서 상술한 바와 같이, 본 발명에서 제시한 열증착(Thermal evaporation) 공정으로 제조된 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막에서만 구현되는 고유의 특성이다.

[155]

[156] ▲ 산화인듐

[157] 도 14는 본 발명의 일 실시예로서 압력에 따른 산화인듐 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 표면 및 단면 사진이다. 산화인듐 역시 0.1 torr 에서는 높은 압력에서 공정을 진행한 샘플 대비 상대적으로 치밀한 구조를 확인할 수 있었으며, 그 이상의 압력에서는 충분한 기공을 얻을 수 있었다. 또한 1 Torr 이상에서는 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 크기의 메조기공과 $0.5 \mu\text{m}$ 이상 크기의 기공이 동시에 존재하는 것을 확인 할 수 있었으며, 이러한 구조를 활용하면 가스의 이동을 원활하게 하면서 비표면적을 최대화 할 수 있다.

[158]

[159] ▲ 산화 타이타늄

[160] 도 15은 본 발명의 일 실시예로서 압력에 따른 산화 티타늄 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 표면 및 단면 사진이다. 산화 타이타늄의 경우 1 Torr 이상에서는 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 크기의 메조기공(mesopore)과 $0.5 \mu\text{m}$ 이상 크기의 기공이 동시에 존재하는 것을 확인 할 수 있었으며, 이러한 구조를 활용하면 가스의 이동을 원활하게 하면서 비표면적을 최대화 할 수 있다.

[161]

[162] ▲ 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 성분

[163] 상기 실시예 등을 통하여 텅스텐(W) 보트(boat)를 이용하여 제작된 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 성분을 EDS를 이용하여

분석하였다. 분석결과 증착물질이 아닌 텅스텐(W)이 검출되는 경우가 나타났으며, 이는 산소분위기에서 텅스텐(W) 보트(boat)가 산화되면서 텅스텐(W) 대비 증기가 형성되기 쉬운 텅스텐(W) 산화물이 함께 증착되었기 때문으로 판단되며, 이러한 현상은 보트나 와이어 형태의 증발원(蒸發源)으로 잘 사용되는 텅스텐(W), 탄탈륨(Ta), 몰리브덴(Mo)을 열원의 보트(boat)으로 사용하여 공정을 진행할 경우에 산소가 반응가스로 사용되거나 공정온도가 높은 경우 발생할 수 있다.

[164] [표2]

구분	Composition (at.%)			
	Sn or In	O	W	Total
산화주석 (0.5 Torr)	24.06	72.38	3.56	100
산화주석 (1.0 Torr)	27.97	70.19	1.84	100
산화주석 (5.0 Torr)	34.55	62.63	2.82	100
산화인듐 (0.5 Torr)	11.60	79.90	8.50	100
산화인듐 (1.0 Torr)	13.74	79.40	6.86	100
산화바나듐 (1.0 Torr)	6.69	84.92	8.39	100

[165]

[166] 상기의 실시예들에서 살펴본 바와 같이, 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막을 제조하기 위한 제조방법에 있어서, 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막 증착 챔버(chamber)(100)에 기관(200)을 고정시키고, 진공 상태를 만들어주는 단계(s1000), 진공 상태의 챔버에 불활성 기체 및 산소를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s2000), 기관의 온도를 50°C 이하로 설정하는 기관온도 설정단계(s300), 열증착(Thermal evaporation)공정으로서 금속 또는 금속산화물 시료가 담긴 증발원(蒸發源)의 온도를 높여 금속 또는 금속산화물 증기를 형성하는 단계 (s4000), 증발된 금속 또는 금속산화물 증기가 챔버 내에 산소가 있을 경우 반응하고 산소가 없을 경우 반응하지 않고 산화물 상태로 기관 위에 증착되는 단계(s5000)를 포함하며, 상기 진공 상태의 챔버에 불활성 기체 및 산소를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s2000)에서 상기 산소는 불활성 기체의 일부 혹은 전부를 대체할 수 있으며, 증발된 금속 또는 금속산화물 증기의 에너지를 제어를 통하여 기공구조(pore structure)를 제어하기 위하여, 상기 진공 상태의 챔버에 불활성 기체 및 산소를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s2000)에서의 압력은 0.1 ~ 10 Torr로 조절되며, 상기 증발된 금속 또는 금속산화물 증기가 챔버 내에 산소가 있을 경우 반응하고 산소가 없을 경우 반응하지 않고 산화물 상태로 기관 위에

증착되는 단계(s5000)에서, 기판의 온도를 상기 설정된 50°C 이하의 온도에서 온도편차 $\pm 5^\circ\text{C}$ 의 등온으로 유지하고, 상기 증발된 금속 또는 금속산화물 증기가 챔버 내에 산소가 있을 경우 반응하고 산소가 없을 경우 반응하지 않고 산화물 상태로 기판 위에 증착되는 단계(s5000)에서의 증착속도는 0.2~5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 인 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 제조방법을 제공한다.

[167]

[168] 금속산화물의 산화상태의 안정성 및 금속산화물의 증착속도를 조절하기 위하여 상기 진공 상태의 챔버에 불활성 기체 및 산소를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s2000)에서의 압력은 0.1 ~ 10.0 torr의 범위를 갖는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.2 ~ 5 Torr의 압력범위를 갖는다. 이는 0.2 torr 이하의 압력에서는 상대적으로 기공이 적은 치밀한 박막이 형성되기 때문이고 5 torr 이상의 압력에서는 증착속도가 너무 느리기 때문이다. 이는 증착되는 금속원자와 불활성기체간의 충돌이 원인이 되며 5 torr 이상의 압력에서는 금속원자와 불활성기체간의 충돌회수가 지나치게 많아져 증착속도가 크게 떨어지게 된다. 일반적으로 상기 입자의 충돌횟수는 1mtorr 하의 압력에서 5cm 까지 충돌 없이 진행하는 것을 기대하랴 수 있다. 즉, 본 발명의 0.1torr 수준의 압력 하에서는 충돌 없이 진행하는 거리는 0.05cm로서 기판에 도달할 때 까지는 많은 충돌이 있게 된다. 상기와 같은 충돌횟수는 증착물질과 기판과의 밀착도, 증착된 박막의 치밀도 및 증착속도를 결정하게 된다. 이때 상기 불활성 기체와 산소의 비율은 소스 물질대비 증착되는 물질의 산소의 양을 증가시키고자 하는 경우에는 산소를 90~100% 넣는 것이 바람직하고, 유지하고자 하는 경우에는 5~10%를, 산소의 양을 감소시키고자 하는 경우에는 산소를 0~5%를 넣는 것이 바람직하다. 상기와 같은 산소조건에서 금속산화물의 산화상태의 안정성이 보장될 수 있으며, 이는 보다 균일한 메조포어 구조의 형성에 영향을 주게 된다.

[169]

[170] 금속산화물이 증착되는 과정에서 기체입자와의 충돌이 발생하는데 이 경우, 반응성을 최소화하기 위하여 챔버에 불활성 기체를 주입하게 된다. 상기 진공 상태의 챔버에 불활성 기체를 주입하여 0.1 ~ 5.0 torr 범위의 일정한 압력을 만들어주는 단계(s2000)에서 상기 불활성 기체는 아르곤(Ar), 질소(N₂), 헬륨(He), 네온(Ne), 크립톤(Kr), 크세논(Xe), 라돈(Rn) 중 선택되는 하나 이상의 기체인 것이 바람직하다. 상기의 불활성 기체는 상기의 기체들로 한정되지 아니하며, 적용되는 금속과 반응하지 아니하는 기체라면 어떤 기체든 무방하게 사용할 수 있다.

[171]

[172] 균일한 네트워크 구조를 얻고 증착속도를 증가시키기 위하여 기판의 온도를 낮고 균일하게 유지해야할 필요가 있다. 이에 따라, 상기 기판의 온도를 등온으로 유지하는 단계(s3000)는 기판의 온도를 50°C 이하의 온도로 유지하며, 온도편차는 $\pm 5^\circ\text{C}$ 인 것이 바람직하다. 상기의 온도편차는 건식 표면처리 전극의

기공도와 입자크기에 영향을 주는 주요 인자로서 온도편차가 적을수록 높은 균일성을 얻을 수 있다. 이에 온도편차는 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하며, 더욱 바람직한 온도편차는 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 이다.

- [173] 또한, 상술한 바와 같이, 상기 금속 또는 금속산화물 시료가 담긴 증발원(蒸發源)의 온도를 높여 금속 또는 금속산화물 증기를 형성하는 단계(s4000)에서, 상기 금속 또는 금속산화물은 Sn, Ni, Cu, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Mo, W, Ag, Au, Pt, Ir, Ru, Li, Al, Sb, Bi, Mg, Si, In, Pd의 금속 또는 산화물 중에서 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하다.
- [174] 또한, 상술한 바와 같이, 산화주석을 적용한 경우 약 $72.2\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 얻을 수 있었으나, 밀도가 $6.95\text{g}/\text{cm}^3$ 인 산화주석에 대하여 밀도가 낮은 SiO ($2.1\text{g}/\text{cm}^3$), SiO_2 ($2.2\text{--}2.7\text{g}/\text{cm}^3$), MgO ($3.58\text{g}/\text{cm}^3$) 등을 적용할 경우 보다 높은 질량대비 표면적을 얻을 수 있다. 상기 SiO 를 적용한 경우, 산화주석을 적용한 경우보다 동일한 기공량을 가진 경우 약 3.3배인 $238.26\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 기대할 수 있다. 즉 비표면적을 극대화 시키기 위해서는 밀도가 낮은 금속산화물을 적용하는 것이 바람직하다. 또한 공정을 최적화 하여 기공도와 나노입자/나노선의 크기를 제어할 경우 비표면적은 위의 경우보다 2~5배 증가가 가능하다.
- [175] 특히 증발원을 사용하여 온도를 높일 수 있는 한계온도인 약 2,400도 이하의 온도에서 증기압이 공정압력($0.1\text{--}10\text{ Torr}$) 보다 너무 낮지 않은 물질의 경우 대부분 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막을 형성시킬 수 있다. 그러나 물질의 녹는점이 증기압을 높이기 위한 증발원의 온도보다 현저하게 낮은 주석(Sn)과 같은 물질의 경우, 증발원에서 발생한 열의 전도로 인하여 입자가 커져 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 형성이 어려움을 확인할 수 있었다.
- [176]
- [177] 상기 금속 또는 금속산화물 시료가 담긴 증발원의 온도를 높여 금속 또는 금속산화물 증기를 형성하는 단계(s4000)에서 상기 증발원은 도가니, 코일히터를 이용한 코일형 증발원, 스파이럴 코일은 이용한 스파이럴형 증발원, 보트형 증발원 중에서 선택되는 하나인 것이 바람직하며, 이 외에도 다양한 증발원이 적용될 수 있다. 또한, 상술한 바와 같이, 상기 증발원(蒸發源)의 재질은 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 및 탄탈륨(Ta) 중 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [178]
- [179] 상기 증발된 금속 또는 금속산화물 증기가 챔버 내에 산소가 있을 경우 반응하고 산소가 없을 경우 반응하지 않고 산화물 상태로 기판 위에 증착되는 단계(s5000)에서의 증착속도는 $0.2\text{--}5\mu\text{m}/\text{min}$ 인 것이 바람직하다. 건식 표면처리 공정의 생산성과 공정원가 등 경제성을 확보하기 위하여 가장 바람직한 증착속도는 $1\text{--}3\mu\text{m}/\text{min}$ 이다. 상기 증착속도는 기판온도, 압력, 열원온도 및 시료공급속도를 조절함으로써 조절할 수 있다.

[180]

[181] 상기와 같은 방법으로 제조된 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막은 표면적이 30-600 m²/g이며, 상기 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막은 나노선(nano wire)들이 3차원으로 연결되어 네트워크 형태의 미세한 기공을 형성한다. 또한 상기 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 기공은 직경이 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)로서 높은 균일성을 갖는다. 상기 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 두께는 활용 용도에 따라 0.1-500 μ m 인 것이 바람직하다.

[182] 상기의 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막은 상술한 바와 같이 가스센서, 바이오센서, 배터리, 커패시터, 연료전지, 태양전지, 화학촉매, 항균필터 등에 활용되는 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막에 적용될 수 있다.

[183]

[184] 본 발명을 첨부된 도면과 함께 설명하였으나, 이는 본 발명의 요지를 포함하는 다양한 실시 형태 중의 하나의 실시 예에 불과하며, 당업계에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 하는 데에 그 목적이 있는 것으로, 본 발명은 상기 설명된 실시 예에만 국한되는 것이 아님은 명확하다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 하기의 청구범위에 의해 해석되어야 하며, 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위 내에서의 변경, 치환, 대체 등에 의해 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함될 것이다. 또한, 도면의 일부 구성은 구성을 보다 명확하게 설명하기 위한 것으로 실제보다 과장되거나 축소되어 제공된 것임을 명확히 한다.

[185]

청구범위

- [청구항 1] 3차원 개방형 네트워크구조의 금속 다공성 박막(3 dimensional open-structure network porous thin film)의 제조방법에 있어서,
 i) 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막 증착 챔버(chamber)(100)에 기판(200)을 고정시키고, 진공 상태를 만들어주는 단계(s100);
 ii) 상기 진공 상태의 챔버(100)에 불활성 기체를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s200);
 iii) 기판의 온도를 50°C 이하로 설정하는 기판온도 설정단계(s300);
 iv) 열증착(Thermal evaporation)공정으로서 금속 시료가 담긴 증발원(蒸發源)의 온도를 높여 금속 증기를 형성하는 단계(s400);
 v) 증발된 금속 증기가 기판 위에 증착되는 단계(s500);
 를 포함하며,
 증발된 금속 증기의 운동에너지를 제어하여 기공구조(pore structure)를 제어하기 위하여,
 상기 진공 상태의 챔버에 불활성 기체를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s200)에서의 압력은 0.05 ~ 10 Torr로 조절되며,
 상기 증발된 금속 증기가 기판 위에 증착되는 단계(s500)에서, 기판의 온도를 상기 설정된 50°C 이하의 온도에서 온도편차 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 의 등온으로 유지하고,
 상기 증발된 금속 증기가 기판 위에 증착되는 단계(s500)에서의 증착속도는 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}/\text{min}$ 인 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막의 건식 제조방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
 상기 진공 상태의 챔버에 불활성 기체를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s200)에서 상기 불활성 기체는 아르곤(Ar), 질소(N₂), 헬륨(He), 네온(Ne), 크립톤(Kr), 크세논(Xe), 라돈(Rn) 중 선택되는 하나 이상의 기체인 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막의 건식 제조방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
 상기 금속 시료가 담긴 증발원(蒸發源)의 온도를 증발점 이상으로 일정하게 가열하여 금속을 증발시키는 단계(s400)에서, 상기 금속은 금(Au), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 크롬(Cr), 철(Fe), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 니켈(Ni), 타이타늄(Ti), 아연(Zn), 납(Pb), 바나듐(V), 코발트(Co), 어븀(Er), 칼슘(Ca), 홀뮴(Ho), 사마륨(Sm), 스칸듐(Sc), 터븀(Tb) 중에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속

- 다공성 박막의 건식 제조방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 금속 시료가 담긴 증발원의 온도를 증발점 이상으로 일정하게 가열하여 금속을 증발시키는 단계(s400)에서 상기 증발원은 도가니, 코일히터를 이용한 코일형 증발원, 스파이럴 코일은 이용한 스파이럴형 증발원, 보트형 증발원 중에서 선택되는 하나인 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막의 건식 제조방법.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 증착속도는 기판 온도, 압력, 열원온도 및 시료공급속도를 조절함으로써 증착속도를 조절하는 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막의 건식 제조방법.
- [청구항 6] 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막에 있어서,
상기 제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조되며,
표면적이 5-200 m²/g인 것을 특징으로 하는 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막.
- [청구항 7] 제 6항에 있어서,
상기 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막은 나노선(nano wire) 또는 나노입자(nano particle)들이 3차원으로 연결되어 네트워크 형태의 미세한 기공을 형성하고 있는 것을 특징으로 하는 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막.
- [청구항 8] 제 7항에 있어서,
상기 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막의 미세한 기공들은 직경이 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막.
- [청구항 9] 제 7항에 있어서,
상기 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막의 미세한 기공들은 직경이 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)와 직경이 0.5 μ m 이상의 매크로포어(macropore)를 동시에 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막.
- [청구항 10] 제 7항에 있어서,
상기 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막의 두께는 0.1-500 μ m 인 것을 특징으로 하는 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속 다공성 박막.
- [청구항 11] 가스센서, 바이오센서, 배터리·커패시터, 연료전지, 태양전지, 화학촉매, 향균필터 등에 활용되는 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 전극(electrode)에 있어서,
상기 제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조되며,

나노선(nano wire) 또는 나노입자(nano particle)들이 3차원으로 연결되는 네트워크 형태의 구조를 가지고, 직경 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)를 포함하는 것을 특징으로 하는 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 전극.

- [청구항 12] 가스센서, 바이오센서, 배터리·커패시터, 연료전지, 태양전지, 화학촉매, 항균필터 등에 활용되는 3차원 개방형 네트워크 다공성 구조의 전극(electrode)에 있어서,
상기 제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조되며,
나노선(nano wire) 또는 나노입자(nano particle)들이 3차원으로 연결되는 네트워크 형태의 구조를 가지고, 직경이 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)와 직경이 $0.5\mu\text{m}$ 이상의 매크로포어(macropore)를 동시에 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 3차원 개방형 네트워크 구조의 다공성 전극.
- [청구항 13] 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막에 있어서,
금속산화물로 구성되는 나노선(nano wire) 또는 나노입자(nano particle)들이 3차원으로 연결되는 네트워크 형태의 구조를 가지고, 직경 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)를 포함하며,
증발된 금속 또는 금속산화물 증기의 운동에너지를 제어하여 기판에 산화물 상태로 도달될 때의 에너지를 최소화함으로써 3차원 개방형 다공성 구조를 형성하고 기공구조(pore structure)를 제어하기 위하여,
상기 다공성 전극은 $0.2\sim 5\mu\text{m}/\text{min}$ 의 증착속도로 증착된 것임을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막.
- [청구항 14] 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막에 있어서,
금속산화물로 구성되는 나노선(nano wire) 또는 나노입자(nano particle)들이 3차원으로 연결되는 네트워크 형태의 구조를 가지고, 직경이 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)와 직경이 $0.5\mu\text{m}$ 이상의 매크로포어(macropore)를 동시에 포함하며,
증발된 금속 또는 금속산화물 증기의 운동에너지를 제어하여 기판에 산화물 상태로 도달될 때의 에너지를 최소화함으로써 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막을 형성하고 기공구조(pore structure)를 제어하기 위하여, 상기 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막은 $0.2\sim 5\mu\text{m}/\text{min}$ 의 증착속도로 증착된 것임을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막.
- [청구항 15] 제 13항 또는 제 14항에 있어서,
상기 금속산화물은 Sn, Ni, Cu, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Mo, W, Ag, Au, Pt, Ir, Ru, Li, Al, Sb, Bi, Mg, Si, In, Pd의 산화물 중에서 선택되는 하나 이상인

것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막.

- [청구항 16] 제 13항 또는 제 14항에 있어서,
상기 금속산화물 다공성 박막에 증발원(蒸發源)으로 사용된 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 및 탄탈륨(Ta) 중 선택되는 어느 하나의 물질이 포함되는 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막.
- [청구항 17] 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막(3 dimensional open-structure network porous thin film)의 제조방법에 있어서,
i) 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막 증착 챔버(chamber)(100)에 기판(200)을 고정시키고, 진공 상태를 만들어주는 단계(s1000);
ii) 상기 진공 상태의 챔버(100)에 불활성 기체 및 산소를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s2000);
iii) 기판의 온도를 50°C 이하로 설정하는 기판온도 설정단계(s3000);
iv) 열증착(Thermal evaporation)공정으로서 금속 또는 금속산화물 시료가 담긴 증발원(蒸發源)의 온도를 높여 금속 또는 금속산화물 증기를 형성하는 단계 (s4000);
v) 증발된 금속 또는 금속산화물 증기가 챔버 내에 산소가 있을 경우 반응하고 산소가 없을 경우 반응하지 않고 산화물 상태로 기판 위에 증착되는 단계(s5000);
를 포함하며,
상기 진공 상태의 챔버에 불활성 기체 및 산소를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s2000)에서 상기 산소는 불활성 기체의 일부 또는 전부를 대체할 수 있으며,
증발된 금속 또는 금속산화물 증기의 운동에너지를 제어하여 기공구조(pore structure)를 제어하기 위하여,
상기 진공 상태의 챔버에 불활성 기체 및 산소를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s2000)에서의 압력은 0.1 ~ 10 Torr로 조절되고,
상기 증발된 금속 또는 금속산화물 증기가 챔버 내에 산소가 있을 경우 반응하고 산소가 없을 경우 반응하지 않고 산화물 상태로 기판 위에 증착되는 단계(s5000)에서, 기판의 온도를 상기 설정된 50°C 이하의 온도에서 온도편차 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 의 등온으로 유지하며,
상기 증발된 금속 또는 금속산화물 증기가 챔버 내에 산소가 있을 경우 반응하고 산소가 없을 경우 반응하지 않고 산화물 상태로 기판 위에 증착되는 단계(s5000)에서의 증착속도는 0.2~5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 이고,
증착되는 금속산화물 박막의 표면적이 30-600 m^2/g 인 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물

다공성 박막의 건식 제조방법.

- [청구항 18] 제 17항에 있어서,
 상기 금속산화물 박막을 형성하기 위하여 금속 또는 금속산화물 시료가 담긴 증발원(蒸發源)의 온도를 높여 금속 또는 금속산화물 증기를 형성하는 단계 (s4000)에서, 상기 금속 또는 금속산화물 시료는 Sn, Ni, Cu, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Mo, W, Ag, Au, Pt, Ir, Ru, Li, Al, Sb, Bi, Mg, Si, In, Pd의 금속 또는 산화물 중에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 건식 제조방법.
- [청구항 19] 제 17항에 있어서,
 상기 진공 상태의 챔버(100)에 불활성 기체 및 산소를 주입하여 일정한 압력을 만들어주는 단계(s200)에서 상기 불활성 기체는 아르곤(Ar), 질소(N₂), 헬륨(He), 네온(Ne), 크립톤(Kr), 크세논(Xe), 라돈(Rn) 중 선택되는 하나 이상의 기체인 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 건식 제조방법.
- [청구항 20] 제 17항에 있어서,
 상기 증착속도는 기판 온도, 압력, 열원온도 및 시료공급속도를 조절함으로써 증착속도를 조절하는 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 건식 제조방법.
- [청구항 21] 제 17항에 있어서,
 상기 금속 또는 금속산화물 시료가 담긴 증발원(蒸發源)의 온도를 높여 금속 또는 금속산화물 증기를 형성하는 단계 (s4000)에서 상기 증발원(蒸發源)은 도가니, 코일히터를 이용한 코일형 증발원, 스파이럴 코일은 이용한 스파이럴형 증발원, 보트형증발원 중에서 선택되는 하나인 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 건식 제조방법.
- [청구항 22] 제 21항에 있어서,
 상기 금속 또는 금속산화물 시료가 담긴 증발원(蒸發源)의 온도를 높여 금속 또는 금속산화물 증기를 형성하는 단계 (s4000)에서 상기 증발원(蒸發源)의 재질은 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 및 탄탈륨(Ta) 중 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 건식 제조방법.
- [청구항 23] 금속산화물 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막에 있어서,
 제 5항 내지 제 10항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조되며,
 상기 금속산화물 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성

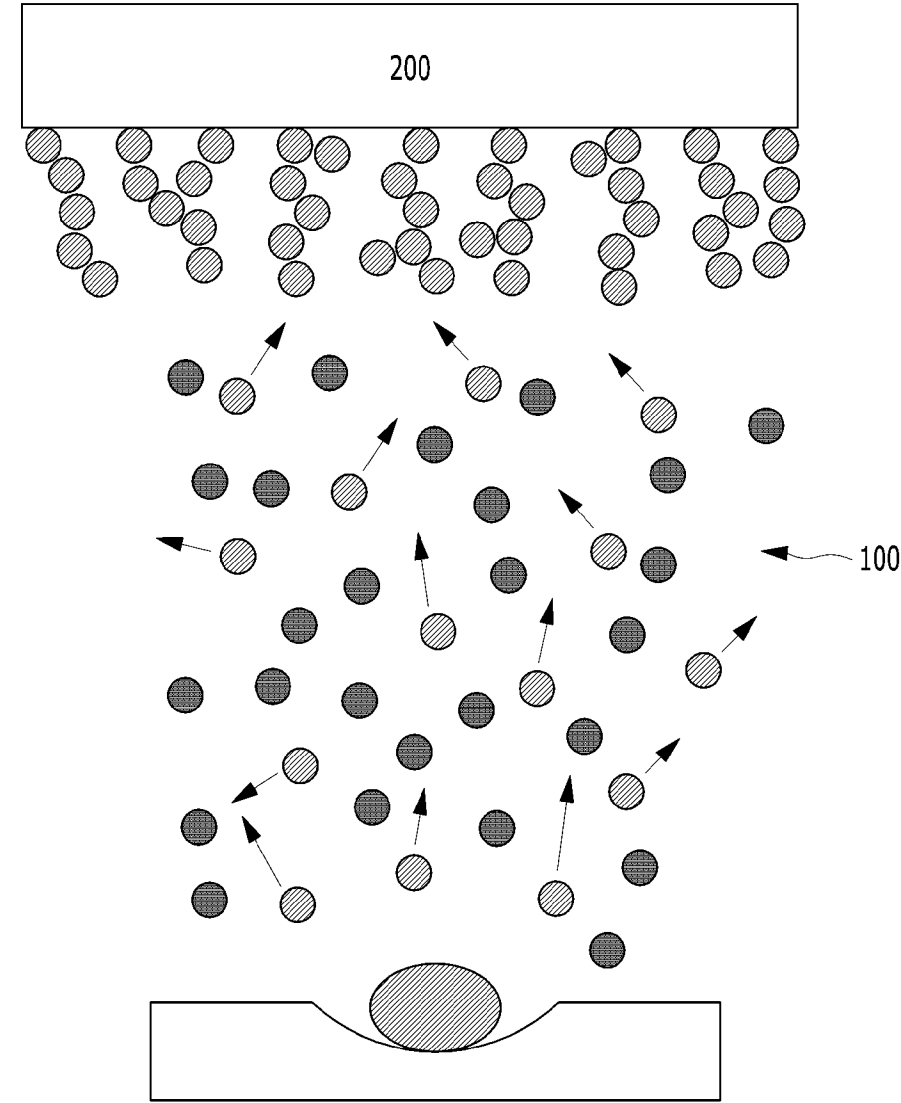
박막은 나노선(nano wire) 또는 나노입자(nano particle)들이 3차원으로 연결되어 개방형 네트워크 형태의 미세한 기공을 형성하고 있는 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막.

[청구항 24] 제 23항에 있어서,
상기 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 미세한 기공들은 직경이 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)를 포함하는 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막.

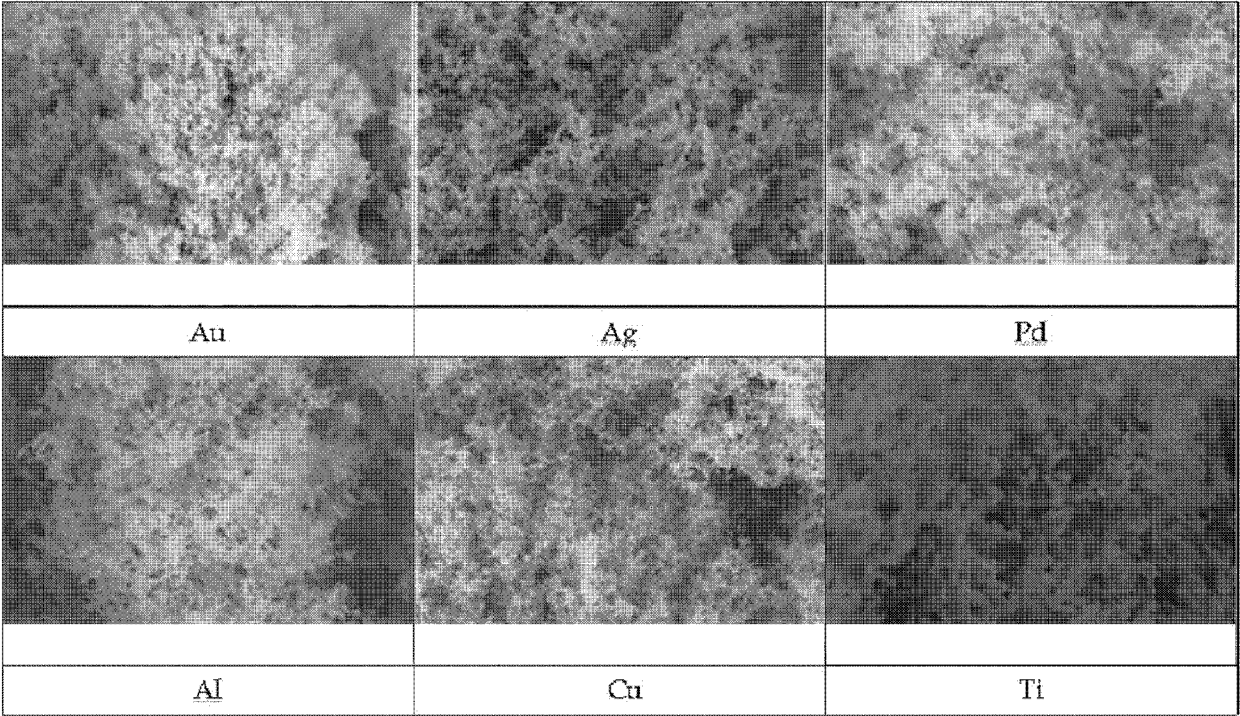
[청구항 25] 제 23항에 있어서,
상기 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 미세한 기공들은 직경이 1.0-100nm의 메조포어(mesopore)와 직경이 0.5 μ m 이상의 매크로포어(macropore)를 동시에 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막.

[청구항 26] 제 23항에 있어서,
상기 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막의 두께는 0.1-500 μ m 인 것을 특징으로 하는 기공 사이즈 조절을 통한 3차원 개방형 네트워크 구조의 금속산화물 다공성 박막.

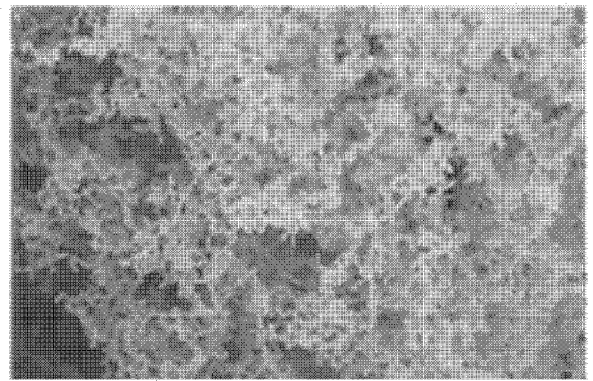
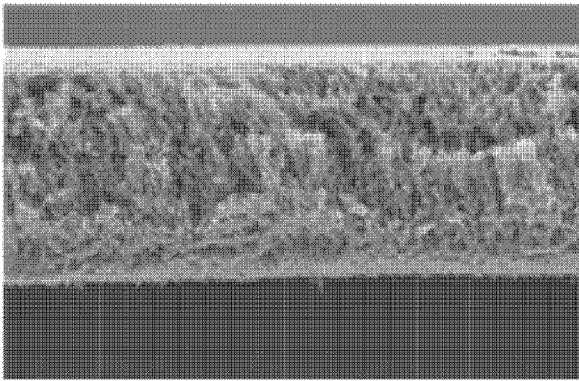
[도1]



[도2]

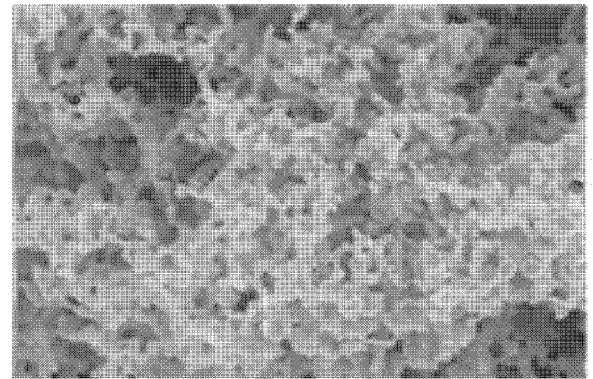
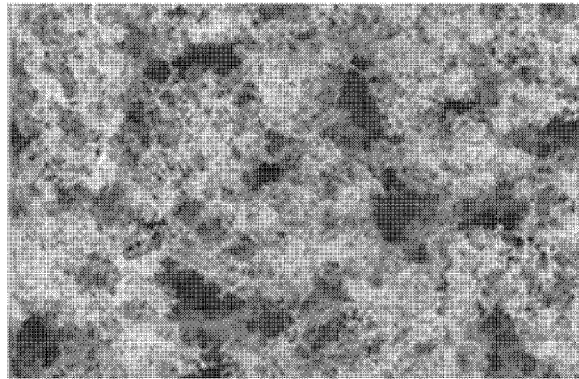


[도3]



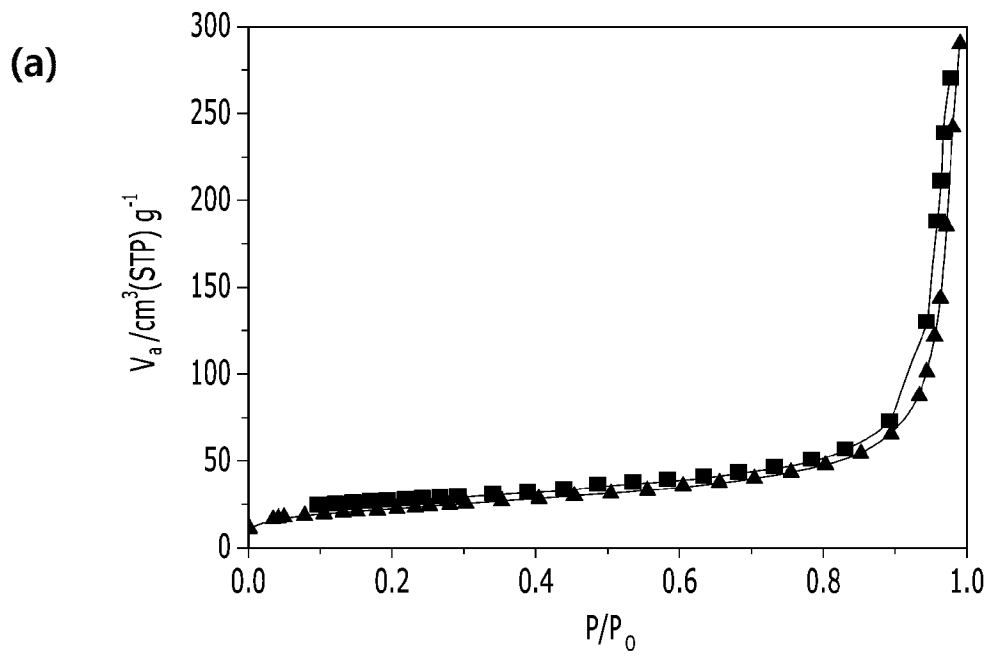
< 단면 >

[도4]

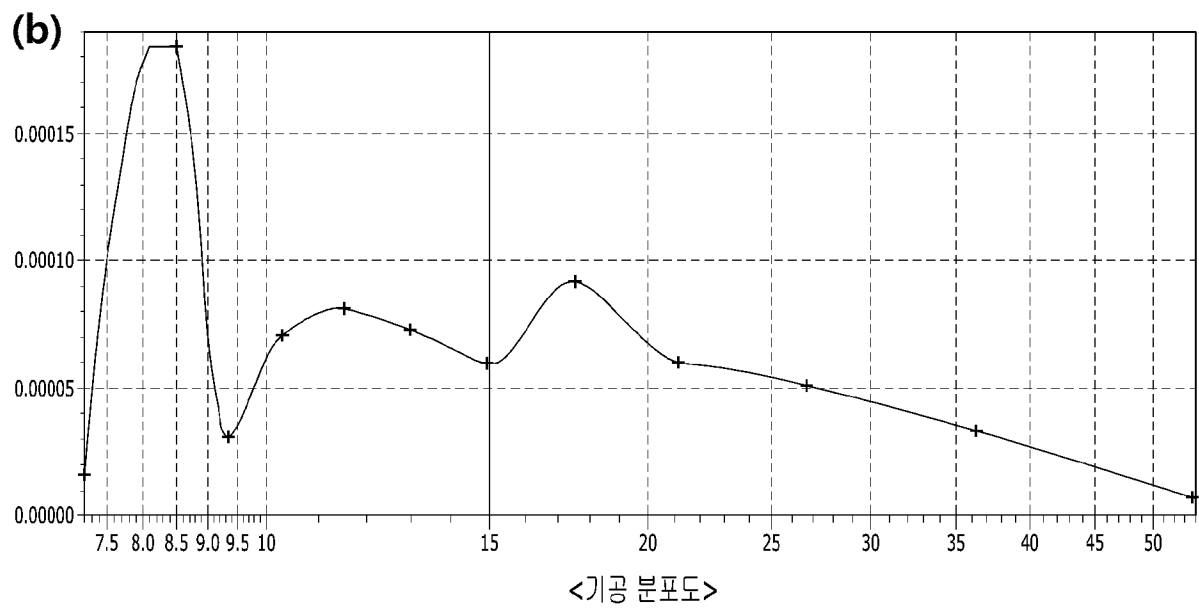


< 표면 >

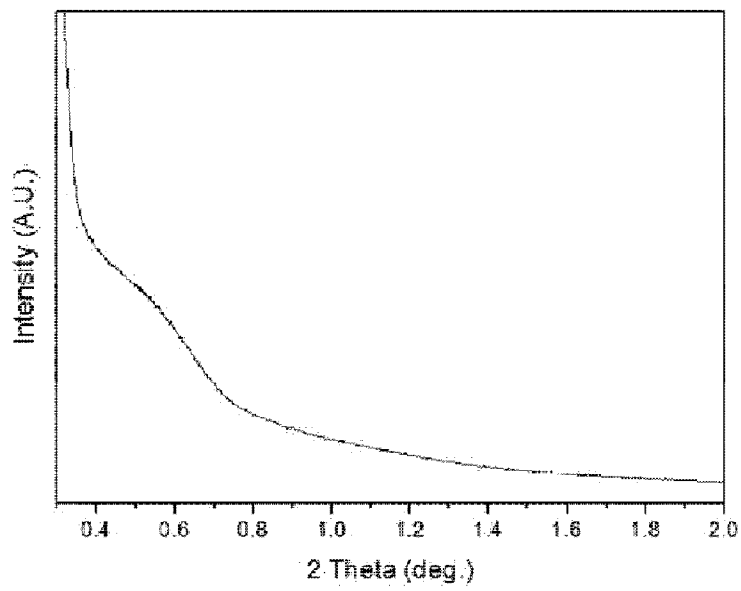
[도5]



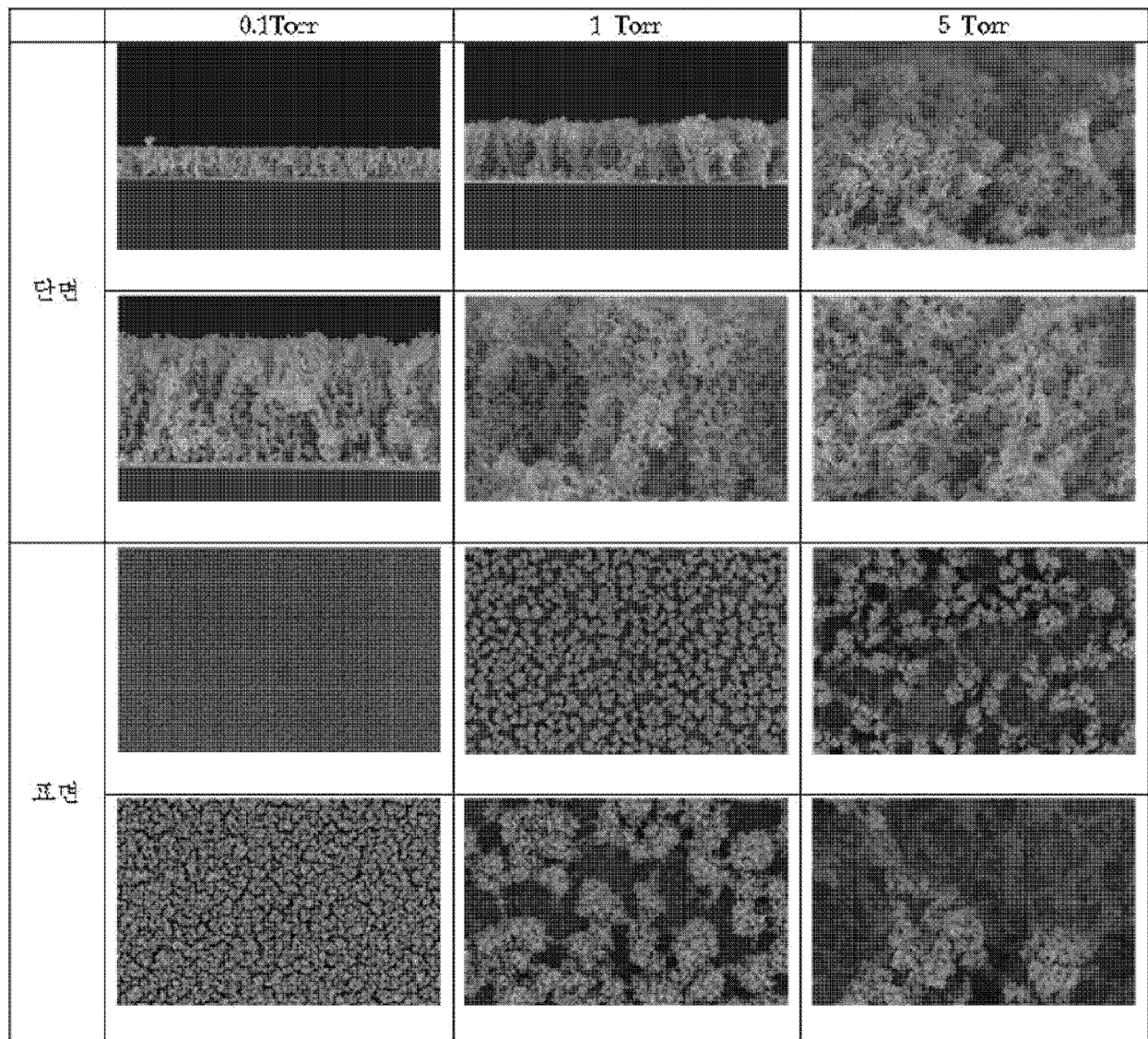
<질소 흡탈착 곡선>



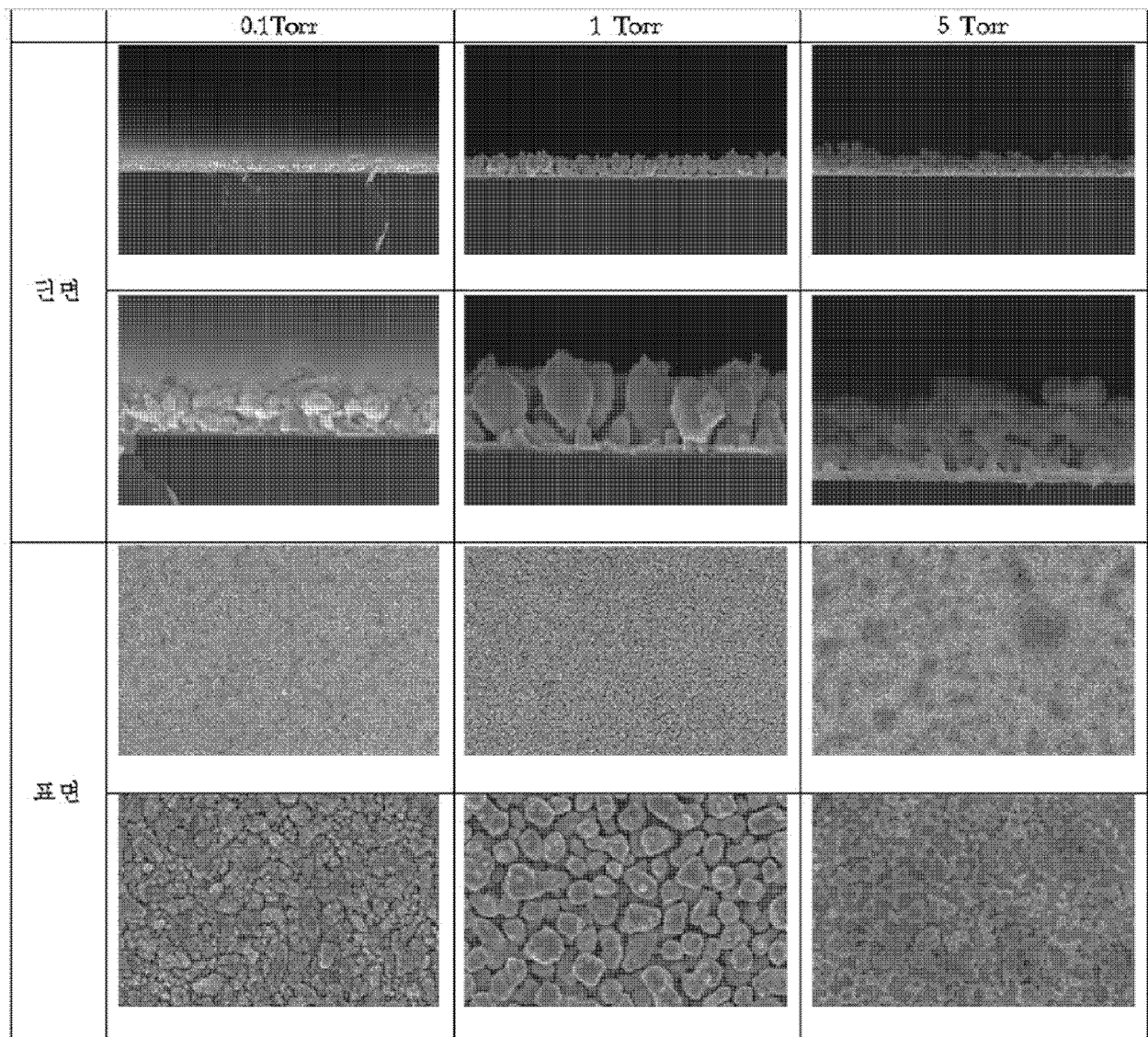
[도6]



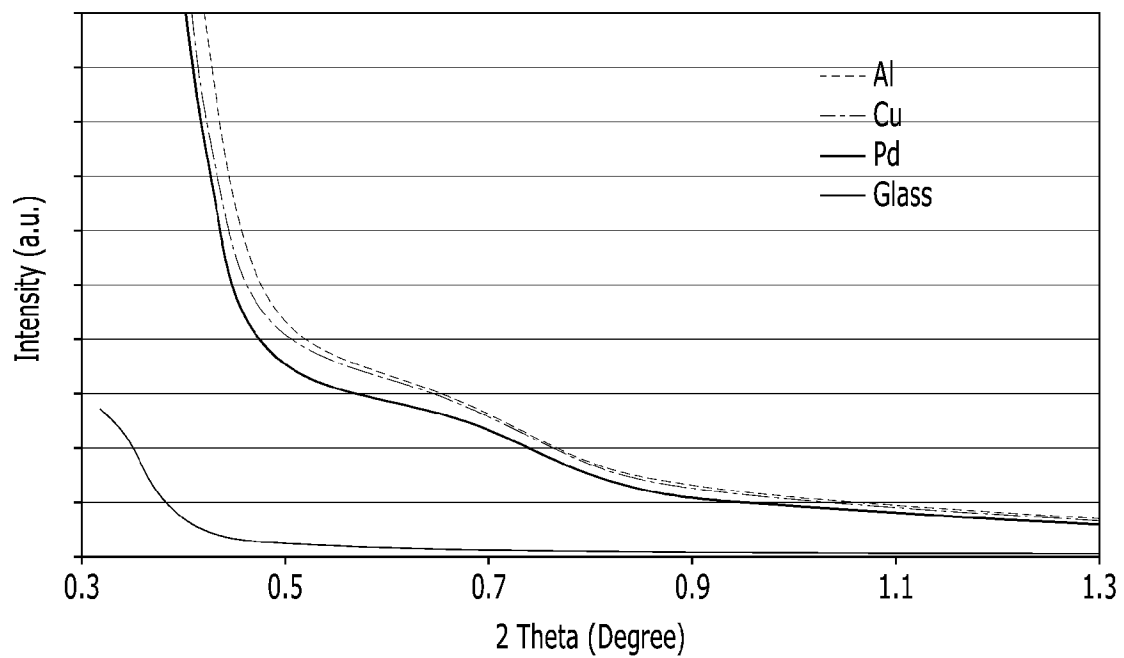
[도7]



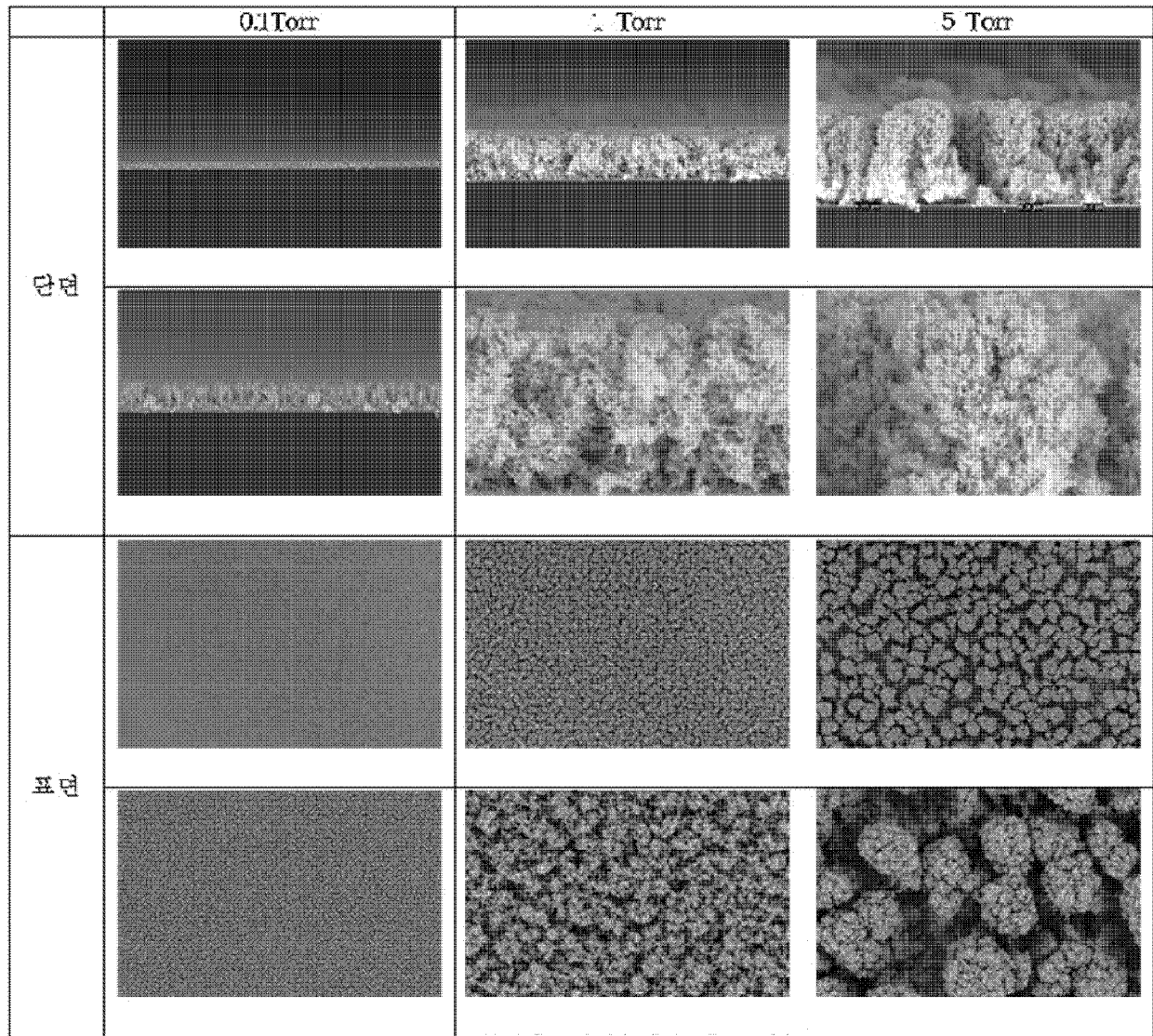
[도8]



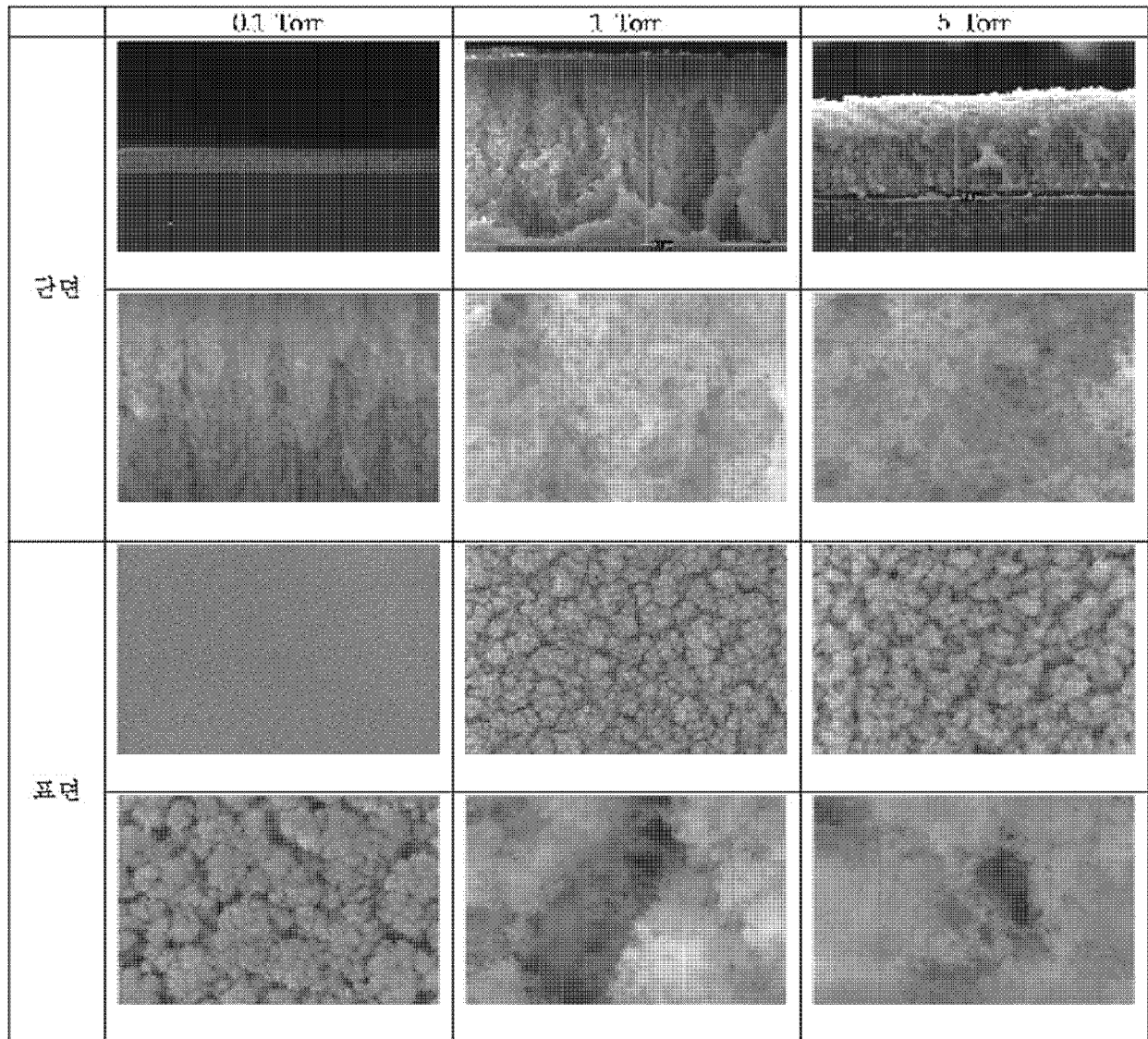
[도9]



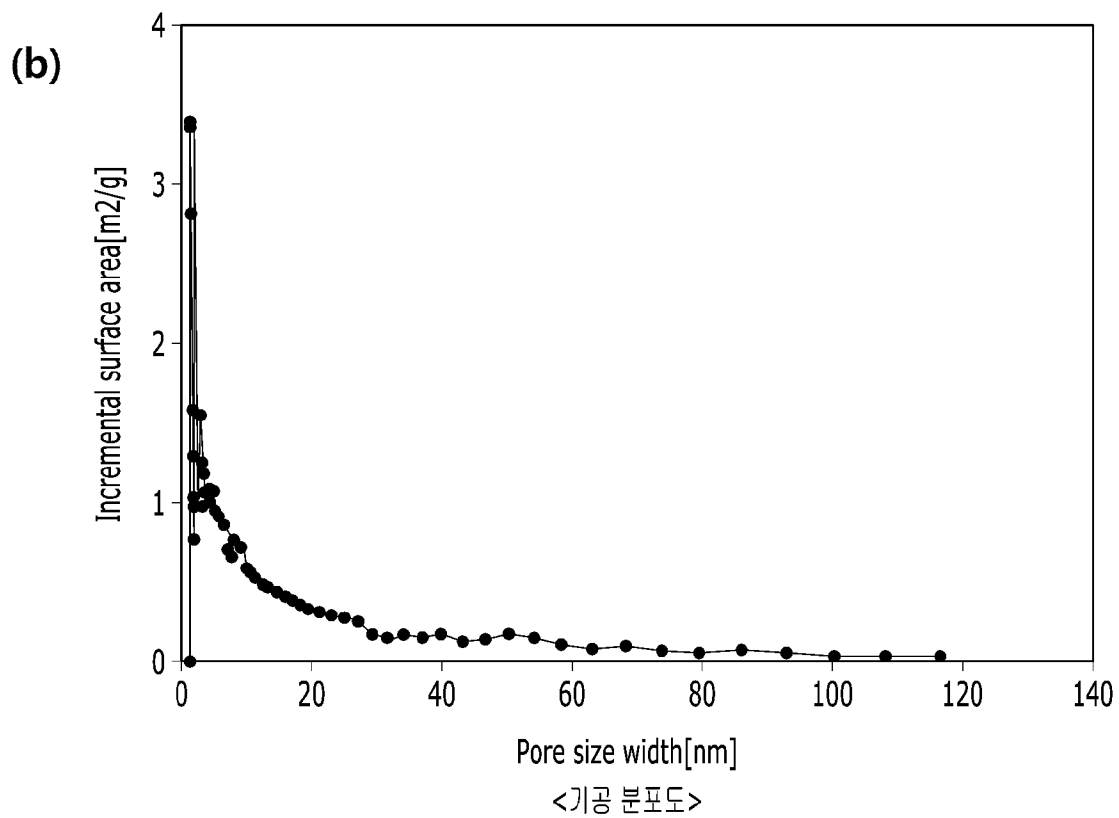
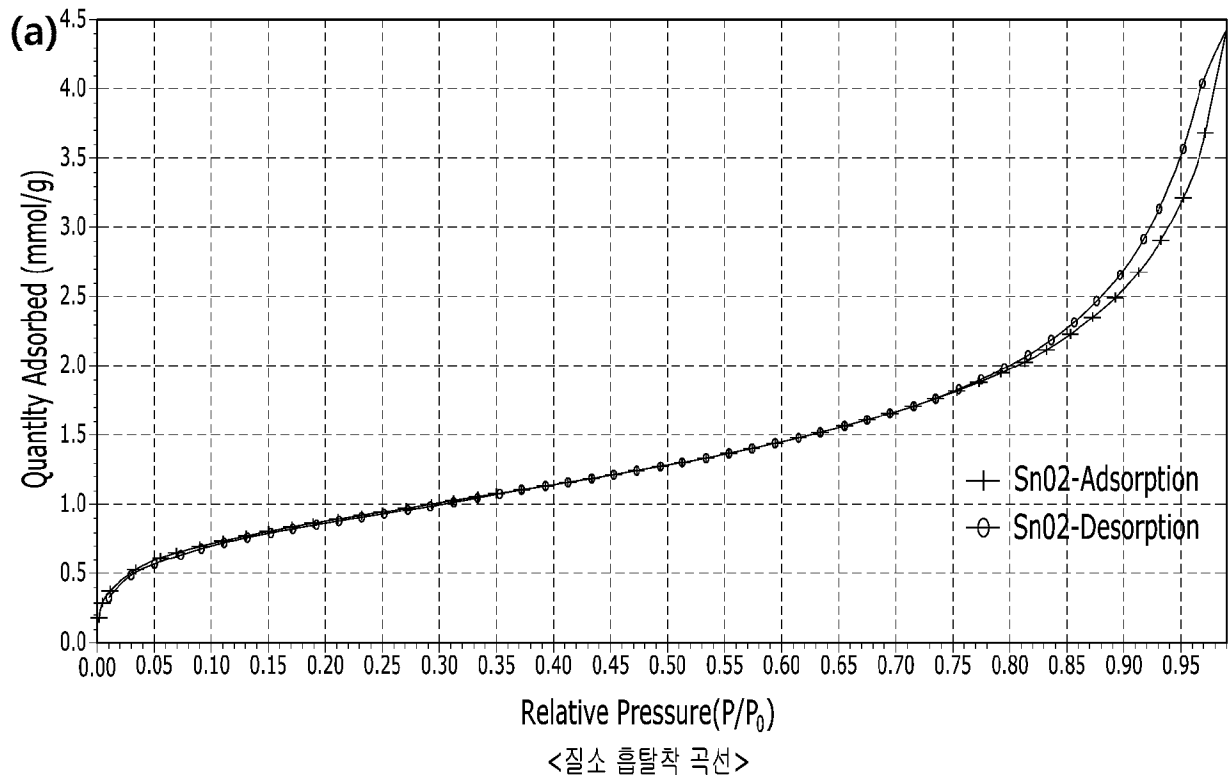
[도10]



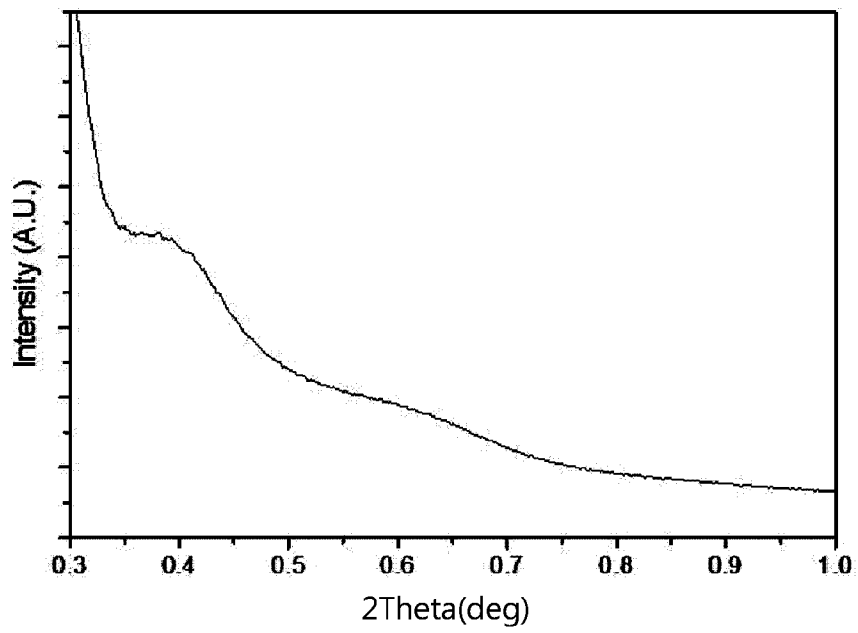
[도11]



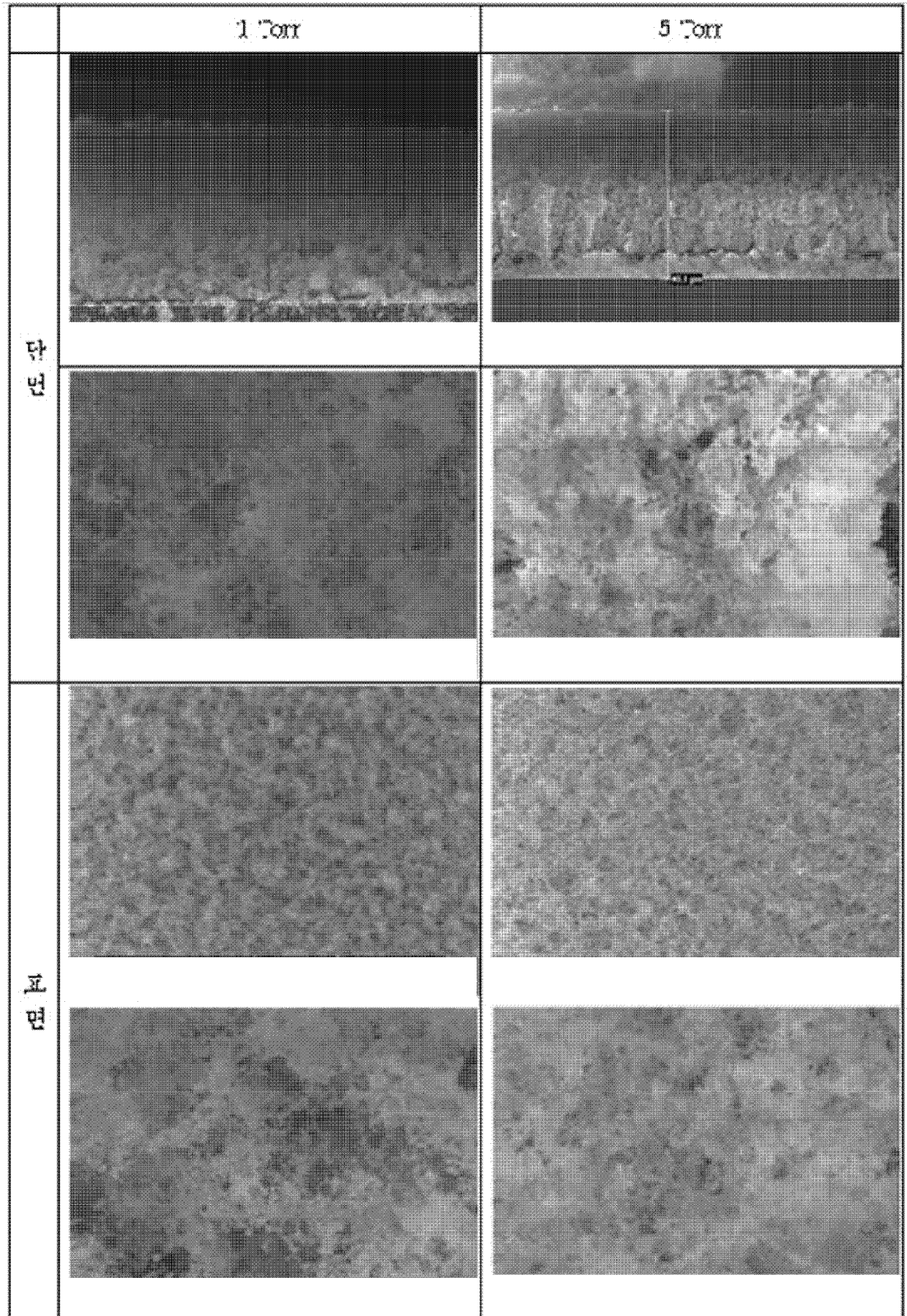
[도12]



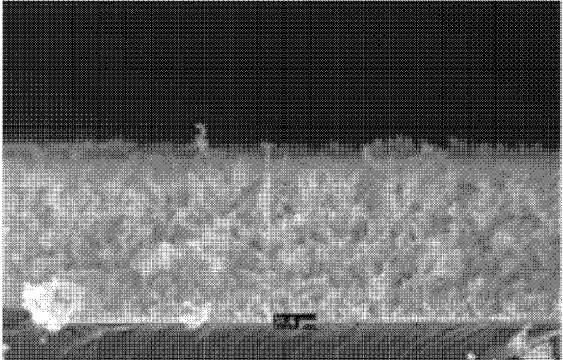
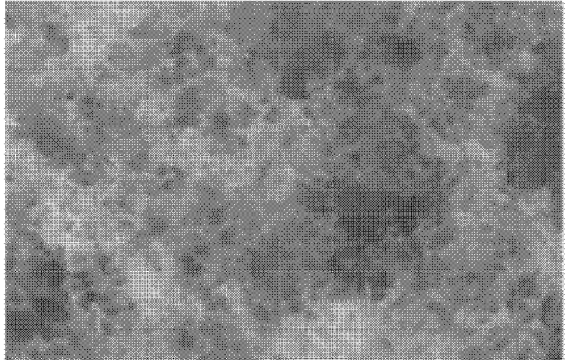
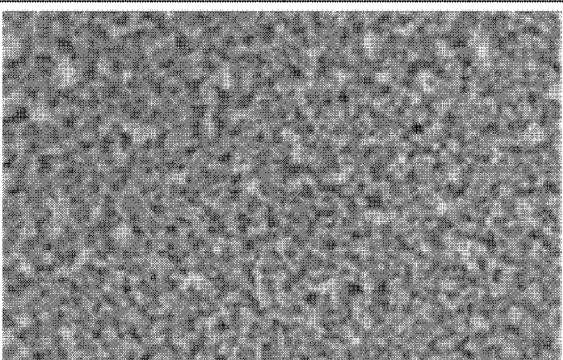
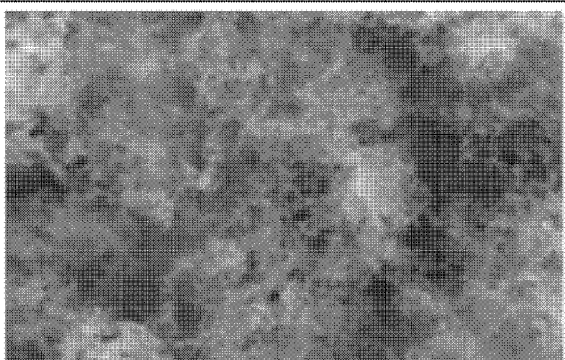
[도13]



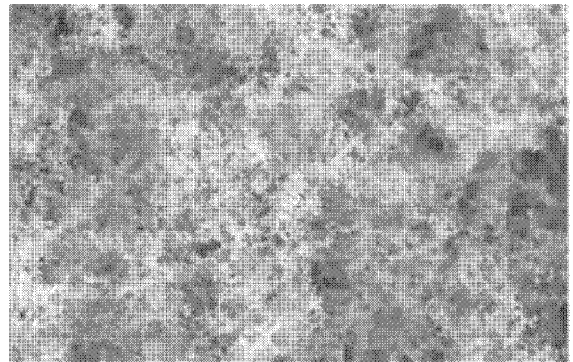
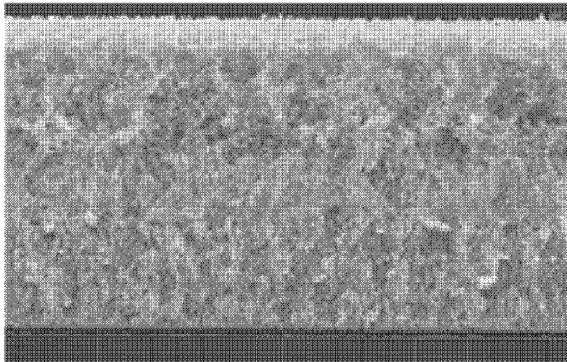
[도14]



[도15]

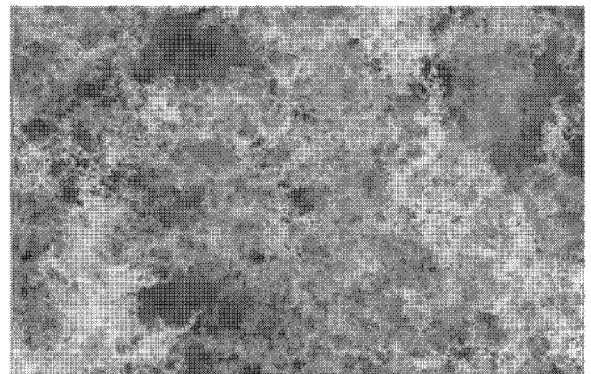
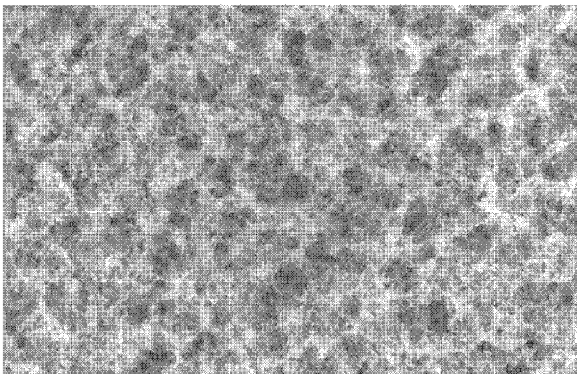
	저배율	고배율
단면		
표면		

[도16]



< 단면 >

[도17]



< 표면 >

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/009620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 14/24(2006.01)i, C23C 14/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C 14/24; H01G 11/22; B82B 1/00; B82B 3/00; C23C 14/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: porous, thin film, metal oxide, dry type, pressure, temperature, deposition speed

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Gustaf J. Lindquist et al. "Porous particulate film deposition in the transition regime," Journal of Aerosol Science: 12 April 2014, 74, pp. 42-51 See pages 42-45.	1-26
Y	PYUN, Yeong Mi et al., "Humidity-Sensitive Characteristics of MgCr2O4-based Thin-Film Humidity Sensors," Journal of the Korean Ceramic Society: 30 June 2000, Vol. 37, No. 6, pp. 537-544 See pages 537-539; figure 8.	1-12,15-26
Y	LEE, Yun Ho et al., "Research on Multi-Component Electrodes Fabrication for Solid Oxide Fuel Cell using Co-Sputtering Method," Proceedings of KSPE Autumn Conference: 31 October 2011, pp. 613 and 614 See pages 613 and 614.	7-16,23-26
A	KR 10-2014-0067193 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 05 June 2014 See paragraphs [0061]-[0072]; and claim 1.	1-26
A	KR 10-2011-0115798 A (INHA-INDUSTRY PARTNERSHIP INSTITUTE) 24 October 2011 See paragraphs [0026]-[0028]; and claim 1.	1-26



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 NOVEMBER 2015 (17.11.2015)

Date of mailing of the international search report

17 NOVEMBER 2015 (17.11.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/009620

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0067193 A	05/06/2014	KR 10-1447023 B1	07/10/2014
KR 10-2011-0115798 A	24/10/2011	KR 10-1151424 B1	01/06/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C23C 14/24(2006.01)i, C23C 14/14(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C23C 14/24; H01G 11/22; B82B 1/00; B82B 3/00; C23C 14/14

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 다공성, 박막, 금속 산화물, 전식, 압력, 온도, 증착속도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	Gustaf J. Lindquist et al. "Porous particulate film deposition in the transition regime," Journal of Aerosol Science: 2014.04.12, 74, pp.42-51 페이지 42-45 참조.	1-26
Y	편영미 외 2명, "MgCr2O4계 박막 습도센서의 감습특성," Journal of the Korean Ceramic Society: 2000.06.30, Vol. 37, No. 6, pp.537-544 페이지 537-539; 도면 8 참조.	1-12, 15-26
Y	이운호 외 3명, "Co-sputtering 방법을 이용한 고체산화물 연료전지의 복합전극 개발," 한국정밀공학회 추계학술대회논문집: 2011.10.31, pp. 613 및 614 페이지 613 및 614 참조.	7-16, 23-26
A	KR 10-2014-0067193 A (한국과학기술연구원) 2014.06.05 단락 [0061]-[0072]; 및 청구항 1 참조.	1-26
A	KR 10-2011-0115798 A (인하대학교 산학협력단) 2011.10.24 단락 [0026]-[0028]; 및 청구항 1 참조.	1-26

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전지 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 11월 17일 (17.11.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 11월 17일 (17.11.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

조한술

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2014-0067193 A

2014/06/05

KR 10-1447023 B1

2014/10/07

KR 10-2011-0115798 A

2011/10/24

KR 10-1151424 B1

2012/06/01