



(51) 국제특허분류:

G01N 27/407 (2006.01)

G01N 27/30 (2006.01)

G01N 27/12 (2006.01)

G01N 33/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2021/008392

(22) 국제출원일:

2021년 7월 2일 (02.07.2021)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2020-0081274 2020년 7월 2일 (02.07.2020) KR

(71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 이정오 (LEE, Jeong O); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 정두원 (JEONG, Du Won); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 장아랑 (JANG, A-Rang); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 이견희 (LEE, Geonhee); 34114 대전시 유성구

가정로 141, Daejeon (KR). 강민성 (KANG, Min Soung); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

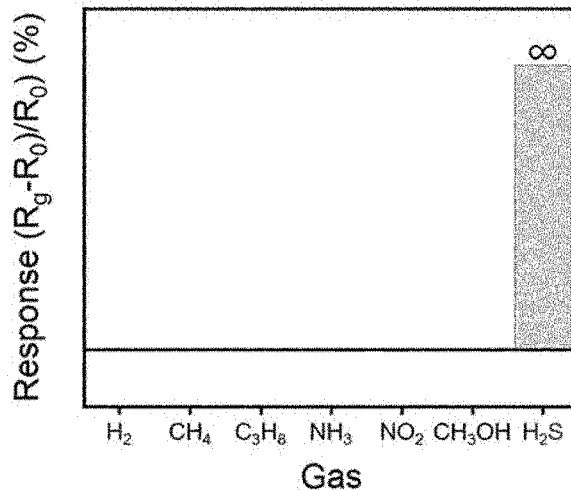
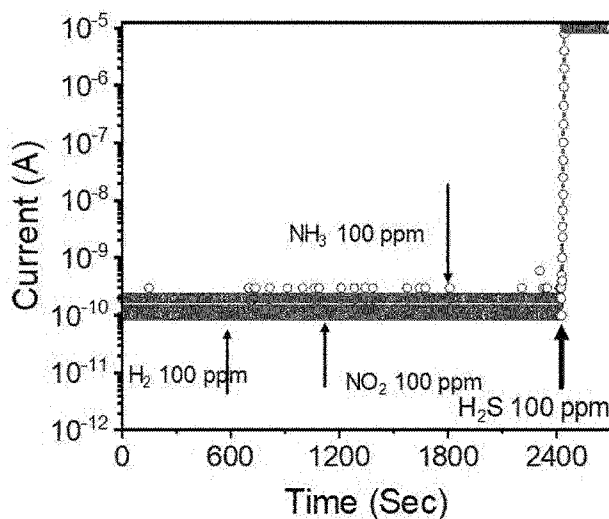
(74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809, Daejeon (KR).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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,

(54) Title: HYDROGEN SULFIDE GAS DETECTION SENSOR

(54) 발명의 명칭: 황화수소 가스 검출 센서



(57) Abstract: A hydrogen sulfide detection sensor according to the present invention is a sensor for detecting gaseous hydrogen sulfide and, particularly, a hydrogen sulfide detection sensor according to the present invention comprises, as a sensing layer, a copper thin film of which electrical properties change from an insulator to a conductor by means of contact with hydrogen sulfide gas. The hydrogen sulfide detection sensor according to the present invention can directly detect gaseous hydrogen sulfide at room temperature with improved sensitivity, and selectively causes a color change for hydrogen sulfide gas together with a change in electrical characteristics, and thus can directly check whether hydrogen sulfide is detected through the visual recognition.

(57) 요약서: 본 발명에 따른 황화수소 검출 센서는 가스상의 황화수소를 검출하는 센서로, 구체적으로, 본 발명에 따른 황화수소 검출 센서는 황화수소 가스와의 접촉에 의해 절연체에서 도체로 전기적 특성이 변화되는 구리 박막을 감지층으로 포함한다. 본 발명에 따른 황화수소 검출 센서는 향상된 민감도로 상온에서 가스 상태의 황화수소를 직접적으로 검출할 수 있으며, 전기적 특성 변화와 함께 황화수소 가스에 대해 선택적으로 색상의 변화가 발생하여, 시각적 인지를 통해 직접적으로 황화수소의 검출 여부를 확인할 수 있다.

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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 황화수소 가스 검출 센서

기술분야

- [1] 본 발명은 황화수소 가스 검출 센서에 관한 것으로, 상세하게, 상온 동작 가능하며 저전력에서 높은 민감도로 황화수소 가스를 검출할 수 있으며, 다른 경쟁 기체의 존재 하에서도 황화수소 가스를 선택적으로 검출할 수 있고, 매우 간단한 구조를 가져 저 비용으로 대량 생산 가능하여 우수한 상업성을 갖는 황화수소 가스 검출 센서에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 산업 발전에 따라 각종 가스의 사용이 증가하고 그 종류도 날로 다양해지고 있으며, 인체에 유해한 가스를 조기에 감지하여 위험요소를 조기에 차단하는 가스센서에 대한 수요가 급증하는 추세이다.
- [3] 가스 센서는, 초극미량의 독성, 폭발성 가스 및 휘발성 가스를 선제적으로 검지하는 환경/안보 분야, 지하철, 공공건물 등 밀폐된 지역과 인구 밀집 지역의 대기 오염을 측정하는 공중 보건 분야에서, 인체의 호흡 속 함유된 가스 중 특정 가스를 감지하여 질병의 지표로 삼는 바이오/의학 분야까지 광범위한 분야에서 사용되고 있다.
- [4] 한편, 황화수소는 하수관로, 하수종말처리장이나 오폐수 처리장등에서 주로 발생하는 가스로, 가열시 폭발의 위험이 있으며 흡입시 인체에 치명적이고 수생 생물에 매우 유독하여 극독성 물질로 관리되고 있다.
- [5] 황화수소 가스는 검출이 어려운 가스 중 하나이다. 황화수소를 검출하는 센서로, 주로, 금, 팔라듐, 산화구리, 산화니켈등이 첨가된 금속산화물 반도체(일 예로, 산화주석)를 감지부로 하여, 가스의 흡탈착에 의해 야기되는 저항 변화비에 의해 황화수소 가스를 검출하는 금속산화물 반도체 가스 센서를 들 수 있다. 그러나, 이러한 금속산화물 반도체 기반 가스 센서는 휘발성 가스에도 민감하게 저항이 변화하여 황화수소 가스를 선택적으로 검출하기 어려운 문제점이 있다.
- [6] 이외에도, 불꽃 광도계(flame photometry) 또는 화학 발광(chemiluminescence)을 기초로 하는 광학적 검출 장치를 이용할 수 있으나, 이러한 장치는 액상이 아닌 가스 상의 분석이 어렵고 검출시 요구되는 프로토콜이 까다로우며 고가임에 따라, 다양한 산업 현장이나 응용분야에서 실시간으로 사용하기 어렵다.
- [7] 또한, 표면 탄성파(surface acoustic wave, SAW) 장치를 이용하여 황화수소 가스를 검출할 수 있으나, 그 구조가 복잡하고, 사용 환경에 영향을 받으며, 검출 가능한 농도 범위가 한정되어 있고 황화수소 가스를 선택적으로 검출하기 어려워, 민감도 및 선택도가 떨어지는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 목적은 가스 상의 황화수소를 고 선택성으로 검출할 수 있는 황화수소 검출 센서를 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 다른 목적은 고감도를 가지며 고속의 반응성을 갖는 황화수소 검출 센서를 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명의 또 다른 목적은 극히 간단하고 단순한 물질과 구조를 가져, 저비용으로 단시간에 대량 생산 가능하여 우수한 상업성을 갖는 황화수소 검출 센서를 제공하는 것이다.

기술적 해결방법

- [11] 본 발명의 제1양태에 따른 황화수소 검출 센서는 황화수소 가스와의 접촉에 의해 절연체에서 도체로 전기적 특성이 변화되는 구리 박막을 감지층으로 포함한다.
- [12] 제1양태에 따른 일 구체예에서 절연체의 전기적 특성은 하기 식 1을 만족할 수 있다.
- [13] (식 1)
- [14] $I_{0.1V} < 1 \times 10^{-9} \text{ (A)}$
- [15] 식 1에서, $I_{0.1V}$ 는 구리 박막과 접하되 서로 이격 위치하는 두 전극중 일 전극을 소스로 일 전극을 드레인으로 하여 소스 대비 드레인에 +0.1V의 전압 인가시 검출되는 전류이다.
- [16] 제1양태에 따른 일 구체예에서 도체의 전기적 특성은 하기 식2 및 식 3을 만족할 수 있다.
- [17] (식 2)
- [18] $I_{0.1V} > 1 \times 10^{-9} \text{ (A)}$
- [19] 식 2에서, $I_{0.1V}$ 는 구리 박막과 접하되 서로 이격 위치하는 두 전극중 일 전극을 소스로 일 전극을 드레인으로 하여 소스 대비 드레인에 +0.1V의 전압 인가시 검출되는 전류이다.
- [20] (식 3)
- [21] $R_{\pm 1V} \leq 500 \text{ MOhm}$
- [22] 식 3에서 $R_{\pm 1V}$ 는 구리 박막과 접하되 서로 이격 위치하는 두 전극중 일 전극을 소스로 일 전극을 드레인으로 하여 -1V에서 +1V까지 전압을 스위핑하여 얻어지는 전압-전류 그래프로부터 산출되는 저항값이다.
- [23] 본 발명의 제2양태에 따른 황화수소 검출 센서는 황화수소 가스와의 접촉에 의해 하기 식 4를 만족하는 전기적 특성 변화를 갖는 구리 박막을 감지층으로 포함한다.
- [24] (식 4)
- [25] $R_{\pm 1V}(\text{H}_2\text{S}) / R_{\pm 1V}(\text{ref}) \geq 20$
- [26] 식 4에서, $R_{\pm 1V}(\text{ref})$ 는 황화수소 gas와 미 접촉한 상태의 구리 박막과 접하되

서로 이격 위치하는 두 전극중 일 전극을 소스로 일 전극을 드레인으로 하여 -1V에서 +1V까지 전압을 스윙하여 얻어지는 전압-전류 그래프로부터 산출되는 저항값이며, $R_{\pm IV}(H_2S)$ 는 황화수소 가스와 접촉한 상태의 구리 박막과 접하되 서로 이격 위치하는 두 전극중 일 전극을 소스로 일 전극을 드레인으로 하여 -1V에서 +1V까지 전압을 스윙하여 얻어지는 전압-전류 그래프로부터 산출되는 저항값이다.

- [27] 본 발명의 제3양태에 따른 황화수소 검출 센서는 9nm 이하의 두께를 갖는 구리 박막을 황화수소 가스의 감지층으로 포함한다.
- [28] 제1 내지 제2양태에 따른 일 구체예에 있어, 구리 박막은 물리적 증착에 의해 형성된 것일 수 있다.
- [29] 제1 내지 제3양태에 따른 일 구체예에 있어, 구리 박막은 결정질 박막, 비정질 박막 또는 비정질과 결정질이 혼재하는 복합막일 수 있다.
- [30] 제1양태에 따른 일 구체예에 있어, 구리 박막의 두께는 0.3 내지 6nm일 수 있다.
- [31] 제2양태에 따른 일 구체예에 있어, 구리 박막의 두께는 7 내지 9nm일 수 있다.
- [32] 제1 내지 제3양태에 따른 일 구체예에 있어, 황화수소 검출 센서는 구리 박막과 접하되, 서로 이격 위치하는 전극을 포함할 수 있다.
- [33] 제1 내지 제3양태에 따른 일 구체예에 있어, 전극은 인터디지테이트(interdigitate) 구조일 수 있다.
- [34] 제1 내지 제3양태에 따른 일 구체예에 있어, 상기 전극의 물질은 구리를 포함할 수 있다.
- [35] 제1 내지 제3양태에 따른 일 구체예에 있어, 황화수소 검출 센서는 황화수소 가스 선택성을 가질 수 있다.
- [36] 제1 내지 제3양태에 따른 일 구체예에 있어, 황화수소 검출 센서는 상온에서 황화수소를 검출하는 상온 동작용일 수 있다.
- [37] 제1 내지 제3양태에 따른 일 구체예에 있어, 황화수소 검출 센서는 감지층을 지지하는 지지부재를 더 포함할 수 있다.
- [38] 제1 내지 제3양태에 따른 일 구체예에 있어, 지지부재는 플렉시블 기재일 수 있다.
- [39] 본 발명은 상술한 제1 내지 제3양태에 따른 황화수소 검출 센서를 이용한 황화수소 검출 방법을 포함한다.
- [40] 본 발명은 황화수소 가스 지시계(indicator)를 포함한다.
- [41] 본 발명에 따른 황화수소 가스 지시계는 9nm 이하의 두께를 갖는 구리 박막을 감지층으로 포함하며, 황화수소 가스와의 접촉에 의해 색상이 변화된다.
- [42] 본 발명은 황화수소 가스 검출용 구리 박막을 포함한다.
- [43] 본 발명에 따른 구리 박막은 9nm 이하의 두께를 가지며, 황화수소 가스를 검출하기 위한 황화수소 가스 검출용 박막이다.
- [44] 본 발명은 상술한 황화수소 가스 검출용 박막의 제조방법을 포함한다.
- [45] 본 발명에 따른 황화수소 가스 검출용 박막의 제조방법은 구리 타겟을 이용한

물리적 증착 공정으로 9nm 이하의 두께를 갖는 구리 박막을 형성하는 단계;를 한다.

발명의 효과

- [46] 본 발명에 따른 황화수소 검출 센서는 극히 우수한 황화수소 가스 선택성을 가지며, 구리 박막의 전기적 특성이 절연체 상태에서 도체 상태로 변화되거나, 도체 상태에서 매우 큰 저항 변화를 갖는 등, 매우 급격한 전기적 특성 변화를 가져, 향상된 민감도로 상온에서 가스 상태의 황화수소를 직접적으로 검출할 수 있으며, 이러한 전기적 특성 변화와 함께 황화수소 가스에 대해 선택적으로 색상의 변화가 발생하여, 시각적 인지를 통해 직접적으로 황화수소의 검출 여부를 확인할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [47] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 가스 센서의 광학 사진이다.
- [48] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 가스 센서에서 황화수소 가스와 미접촉 상태에서, 구리 박막의 두께에 따른 전압-전류 그래프를 측정 도시한 도면이다.
- [49] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 황화수소 검출 센서를 100ppm의 황화수소-공기 혼합 가스에 300초 동안 노출한 후 측정된 전압-전류 그래프를 측정 도시한 도면이다.
- [50] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 황화수소 검출 센서를 100ppm(volume ppm)의 수소(도 4(a)), 메탄(도 4(b)), 프로판(도 4(c)), 암모니아(도 4(d)), 이산화질소(도 4(e)) 또는 메탄올(도 4(f)) 가스에 노출시킨 후 검출 센서의 전기적 특성을 분석한 결과를 도시한 것이다.
- [51] 도 5는 100ppm의 황화수소-공기 혼합가스에 노출될 때, 구리 박막의 두께에 따른 센서의 전기특성 분석 결과 및 구리 박막의 두께에 따른 반응 시간을 도시한 도면이다.
- [52] 도 6은 경쟁가스의 존재 하, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 황화수소 검출 센서의 황화수소 검출 선택성을 테스트한 결과이다.
- [53] 도 7은 2nm 두께의 구리 박막이 구비된 검출 센서에서, 지지부재가 PET(도 7의 상부 도면)일 때, 또는 지지부재가 SiO₂ 기판(도 7의 하부 도면)일 때, 황화수소 가스와의 반응 전/후의 색상 변화를 관찰한 광학 사진을 도시한 도면이다.
- [54] 도 8은 일 실시예에 따라 제조된 센서에서, 금(도 8(a)) 또는 구리(도 8(b)) 전극 물질에 따른 황화수소 검출 센서의 반응 속도를 비교한 도면이다.
- [55] 도 9는 황화수소 가스와 반응 전(도 9(a)) 및 반응 후(도 9(b)) 구리 박막의 두께에 따른 원자력 현미경(AFM) 이미지를 도시한 도면이다.
- [56] 도 10은 실시예에서 4nm 두께로 증착된 구리 박막을 관찰한 주사전자현미경 사진으로, 도 10(a)는 황화수소 가스 미접촉 상태의 구리 박막 관찰 사진이며, 도 10(b)는 100ppm의 황화수소 가스와 300초간 접촉한 상태의 구리 박막 관찰

사진이다.

[57]

발명의 실시를 위한 형태

[58] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 황화수소 검출 센서를 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[59] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[60] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.

[61] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

[62] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역, 구성 요소 등의 부분이 다른 부분 위에 또는 상에 있다고 할 때, 다른 부분과 접하여 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막(층), 다른 영역, 다른 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

[63] 본 출원인은 서브 나노미터 오더(sub-nm order, 10^{-1} nm) 내지 나노미터 오더(nm order, 10^0 nm)의 구리 박막, 특히, 구리 박막이 황화수소 가스와 선택적으로 반응하여, 황화수소 가스에 의해 그 전기적 특성이 크게 달라짐을 발견하였다.

[64] 상술한 발견에 기반한 본 발명은 후술하는 제1양태, 제2양태 및 제3양태에 따른 황화수소 검출 센서를 포함한다. 이하의 설명에서 특별히 어느 일 양태를 한정하지 않는 한, 상술한 내용은 제1양태, 제2양태 및 제3양태 각각에 해당될 수 있다.

[65] 본 발명의 제 1양태에 따른 황화수소 검출 센서는, 황화수소 가스와의 접촉에 의해 절연체에서 도체로 전기적 특성이 변화되는 구리 박막을 감지층으로 포함한다.

[66] 절연체의 전기적 특성은 하기 식 1에 의해 규정될 수 있다. 즉, 황화수소 가스와 미 접촉 상태의 구리 박막의 전기적 특성은 하기 식 1을 만족할 수 있다.

[67] (식 1)

[68] $I_{0.1V} < 1 \times 10^{-9}$ (A)

[69] 식 1에서, $I_{0.1V}$ 는 구리 박막과 접하되 서로 이격 위치하는 두 전극중 일 전극을 소스로 일 전극을 드레인으로 하여 소스 대비 드레인에 +0.1V의 전압 인가시 검출되는 전류이다. 식 1의 전류 측정시, 일 예로, 소스에는 0V가 인가(그라운드)되며 드레인에 +0.1V가 인가될 수 있다. 전기적 특성의 명확한 기준을 제시하고, 0.1V 수준의 매우 낮은 저전압에서 검출(동작) 가능함을 명시하는 측면에서, 식 1의 소스 대비 드레인 전압을 0.1V로 규정하였다. 즉, 황화수소 검출이 0.1V 수준의 극히 낮은 전압 하 수행될 수 있어, 검출을 위해 센서가 소모하는 파워를 크게 줄일 수 있다. 그러나, 실험을 통한 확인 결과, 0.1V 내지 1.0V의 전압 범위에서 1×10^{-9} (A) 수준의 전류 값을 가짐을 확인하였다. 이에, 식 1의 I는 0.1V 내지 1V 범위에 속하는 소스 대비 드레인 전압이면 무방하다.

[70] 또한, 황화수소 가스의 선택적 검출이 공고하게 이루어질 수 있도록, 두 전극간의 이격 거리는 $10\mu\text{m}$ 이상인 것이 유리하며, 구체적으로 $10\mu\text{m}$ 내지 $800\mu\text{m}$ 수준일 수 있다. 또한, 서로 이격 대향하는 두 전극 각각의 전극 폭(대향하는 길이)는 0.05cm 내지 1cm 수준일 수 있다. 또한, 두 전극은 구리 박막 상부 또는 하부에서 구리 박막과 접하거나, 구리 박막의 양 단에서 각 단의 측면을 통해 구리 박막과 접하거나, 구리 박막의 양단을 상부측 또는 하부측에서 덮는 형태로 구리 박막과 접할 수 있다. 실험적으로, 식 1의 $I_{0.1V}$ 는 상온($25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$) 및 상압(1atm) 조건에서 측정된 것일 수 있다.

[71] 식 1은 황화수소 가스와 미접촉 상태에서의 구리 박막의 전기적 특성(절연체 특성)을 나타낸 것으로, 식 1의 $I_{0.1V}$ 는 1×10^{-9} (A) 미만, 0.9×10^{-9} (A) 이하, 0.8×10^{-9} (A) 이하, 0.7×10^{-9} (A) 이하, 0.6×10^{-9} (A) 이하, 또는 0.5×10^{-9} (A) 이하일 수 있다. 실질적으로 드레인에 +0.1V가 인가됨에도 극미량의 전류가 양과 음으로 불규칙하게 검출되는 노이즈(noise)를 제거하는(고려하지 않는) 경우, 식 1의 $I_{0.1V}$ 는 0.5×10^{-9} (A) 이하, 0.4×10^{-9} (A) 이하, 0.3×10^{-9} (A) 이하, 0.2×10^{-9} (A) 이하, 0.1×10^{-9} (A) 이하, 보다 실질적으로 0(A)에 이를 수 있다.

[72] 식 1은 황화수소 가스와 접촉 전 구리 박막이 절연체의 전기적 특성을 가져, 전극을 통해 0.1 V의 전압(전압 차) 인가하는 경우에도 실질적으로 전류가 흐르지 않음을 의미하는 것이다.

[73] 도체의 전기적 특성은 하기 식2 및 식 3을 만족할 수 있다. 즉, 황화수소 가스와 접촉한 상태에서의 구리 박막의 전기적 특성은 하기 식 2 및 식 3을 만족할 수 있다.

[74] (식 2)

[75] $I_{0.1V} > 1 \times 10^{-9}$ (A)

[76] 식 2에서, $I_{0.1V}$ 는 구리 박막과 접하되 서로 이격 위치하는 두 전극중 일 전극을 소스로 일 전극을 드레인으로 하여 소스 대비 드레인에 +0.1V의 전압 인가시 검출되는 전류이다. 식2의 전류 측정시, 일 예로, 소스에는 0V가

인가(그라운드)되며 드레인에 +0.1V가 인가될 수 있다. 또한, 황화수소 가스의 선택적 검출이 공고하게 이루어질 수 있도록 두 전극간의 이격 거리는 10 μ m 이상, 구체적으로 10 μ m 내지 800 μ m 수준일 수 있으며, 서로 이격 대향하는 두 전극 각각의 전극 폭(대향하는 길이)는 0.05cm 내지 1cm 수준일 수 있다. 또한, 두 전극은 구리 박막 상부 또는 하부에서 구리 박막과 접하거나, 구리 박막의 양단에서 각 단의 측면을 통해 구리 박막과 접하거나, 구리 박막의 양단을 상부측 또는 하부측에서 덮는 형태로 구리 박막과 접할 수 있다. 실험적으로, 황화수소 가스와 접촉한 상태에서의 구리 박막은 100ppm(volume ppm)의 황화수소 가스 농도를 갖는 공기 혼합 가스에 200 내지 500초 동안 노출된 상태의 구리 박막일 수 있고, 식 2의 $I_{0.1V}$ 는 상온(25°C $\pm$ 5°C) 및 상압(1atm) 조건에서 측정된 것일 수 있으며, 황화수소 가스와 기 접촉한 구리 박막을 대상으로 대기 분위기에서 측정된 것일 수 있다.

[77] (식 3)

[78] $R_{\pm 1V} \leq 500M\Omega$

[79] 식 3에서 $R_{\pm 1V}$ 는 구리 박막과 접하되 서로 이격 위치하는 두 전극중 일 전극을 소스로 일 전극을 드레인으로 하여 -1V에서 +1V까지 전압을 스위핑하여 얻어지는 전압-전류 그래프로부터 산출되는 저항값이다. 식 3의 저항값 측정시, 두 전극의 디멘전 및 구조는 식 2의 전류 측정시에 상술한 바와 유사 내지 동일하다. 즉, 식 2의 I_{1V} 측정 조건으로, 소스와 드레인을 이용하여 -1V에서 +1V까지 전압을 스위핑하여 전압-전류 그래프를 얻음으로써 저항값을 산출할 수 있다. 이때, 전압 스위프 간격은 5 내지 20mV 수준일 수 있으며, 전압 스위프 속도는 0.1 내지 1.5V/sec 수준일 수 있고, 소스에는 0V의 전압이 인가(그라운드)된 상태에서 드레인에 -1V~+1V의 전압이 인가되며 전압 스위핑이 이루어질 수 있다. 실험적으로, 황화수소 가스와 접촉한 상태에서의 구리 박막은 100ppm(volume ppm)의 황화수소 가스 농도를 갖는 공기 혼합 가스에 200 내지 500초 동안 노출된 상태의 구리 박막일 수 있고, $R_{\pm 1V}$ 는 상온(25°C $\pm$ 5°C) 및 상압(1atm) 조건에서 측정된 것일 수 있으며, 황화수소 가스와 기 접촉한 구리 박막을 대상으로 대기 분위기에서 측정된 것일 수 있다. $R_{\pm 1V}$ 는 1 내지 20회, 구체적으로 3 내지 10회 전압을 스위핑하여 전압-전류 그래프를 얻은 후, 각각의 전압-전류 그래프로부터 산출되는 저항값을 평균한 값일 수 있다.

[80] 식 2, 식 3을 포함하여 후술하는 식들 또한, 명확한 기준을 제시하고, 낮은 SNR(signal to noise ratio)에 의해 식의 만족 여부를 명확히 판별할 수 있도록 0.1V의 소스 대비 드레인 전압이나 -1V~1V의 전압 스위프 범위를 명시하였다. 그러나, 실험을 통한 확인 결과, 0.1V 내지 1.0V의 전압 범위에서 제시된 식들을 만족함을 확인한 바, 각 식의 전류값은 0.1V 내지 1V 수준의 소스 대비 드레인 전압에서의 값일 수 있으며, 각 식의 저항값은 -0.1V~+0.1V에서 -1V~+1V의 스위프에서의 값일 수 있다.

[81] 식 2 및 식 3은 황화수소 가스와 기 접촉에 의해, 절연체인 구리 박막이 도체로

그 전기적 특성이 변화됨을 의미하는 것이다. 상세하게, 식 2의 I_{IV} 는 $1 \times 10^{-9}(A)$ 이상, $2 \times 10^{-9}(A)$ 이상, $3 \times 10^{-9}(A)$ 이상, $1 \times 10^{-8}(A)$ 이상, $1 \times 10^{-7}(A)$ 이상, $1 \times 10^{-6}(A)$ 이상, $1 \times 10^{-5}(A)$ 이상, $1 \times 10^{-4}(A)$ 이상 또는 $5 \times 10^{-4}(A)$ 이상일 수 있으며, $10^{-1}(A)$ 이하, $10^{-2}(A)$ 이하, 또는 $10^{-3}(A)$ 이하일 수 있다. 상세하게, 식 3의 $R_{\pm IV}$ 는 500M Ω 이하, 450M Ω 이하, 400M Ω 이하, 350M Ω 이하, 300M Ω 이하, 100M Ω 이하, 10M Ω 이하, 1M Ω 이하, 500k Ω 이하, 400k Ω 이하, 300k Ω 이하, 200k Ω 이하, 100k Ω 이하, 90k Ω 이하, 80k Ω 이하, 70k Ω 이하, 60k Ω 이하, 50k Ω 이하, 45k Ω 이하, 40k Ω 이하, 35k Ω 이하, 30k Ω 이하, 25k Ω 이하, 20k Ω 이하, 15k Ω 이하, 10k Ω 이하, 9k Ω 이하, 8k Ω 이하, 7k Ω 이하, 6k Ω 이하, 5k Ω 이하, 4k Ω 이하, 3k Ω 이하 또는 2k Ω 이하일 수 있으며, 10 Ω 이상, 100 Ω 이상, 500 Ω 이상, 700 Ω 이상 또는 800 Ω 이상일 수 있다.

[82] 제 1양태에 따른 일 구체예에 있어, 구리 박막의 두께는 0.3 내지 6nm일 수 있다. 구리 박막은 0.3 내지 6nm의 두께에 의해 식 1의 절연체 특성을 만족할 수 있다. 식 1의 $I_{0.1V}$ 에서 0.1 V의 전압(전압 차)을 인가하는 경우에도 실질적으로 전류가 흐르지 않는, 즉, 노이즈 레벨 이외에 네트(net)로 흐르는 전류량이 실질적으로 0인 무한대의 저항을 갖도록, 제 1양태에 따른 일 구체예에 따른 구리 박막의 두께는 0.3 내지 5.5nm, 0.5 내지 5.5nm, 0.5 내지 5.0nm, 0.5 내지 4.5nm, 또는 0.5 내지 4.0nm일 수 있다. 실험적으로, 구리 박막의 두께는 박막의 단면을 주사전자현미경 또는 투과전자현미경으로 관찰한 관찰 사진을 기준으로, 랜덤하게 20 곳 이상, 구체적으로 50 내지 100 곳의 박막 두께를 측정하여 이를 평균한 값이거나, 원자력현미경(AFM)을 이용하여 측정될 수 있다.

[83] 본 발명의 제2 양태에 따른 황화수소 검출 센서는 황화수소 가스와의 접촉에 의해 하기 식 4를 만족하는 전기적 특성 변화를 갖는 구리 박막을 감지층으로 포함한다.

[84] (식 4)

[85] $R_{\pm IV}(H_2S) / R_{\pm IV}(ref) \geq 20$

[86] 식 4에서, $R_{\pm IV}(ref)$ 는 황화수소 gas와 미 접촉한 상태의 구리 박막과 접하되 서로 이격 위치하는 두 전극중 일 전극을 소스로 일 전극을 드레인으로 하여 -1V에서 +1V까지 전압을 스위핑하여 얻어지는 전압-전류 그래프로부터 산출되는 저항값이며, $R_{\pm IV}(H_2S)$ 는 황화수소 gas와 접촉한 상태의 구리 박막과 접하되 서로 이격 위치하는 두 전극중 일 전극을 소스로 일 전극을 드레인으로 하여 -1V에서 +1V까지 전압을 스위핑하여 얻어지는 전압-전류 그래프로부터 산출되는 저항값이다. 식 4의 $R_{\pm IV}(H_2S)$ 와 $R_{\pm IV}(ref)$ 측정시, 두 전극간의 이격 거리는 10 μm 이상, 구체적으로 10 μm 내지 800 μm 수준일 수 있으며, 서로 이격 대향하는 두 전극 각각의 전극 폭(대향하는 길이)는 0.05cm 내지 1cm 수준일 수 있다. 또한, 두 전극은 구리 박막 상부 또는 하부에서 구리 박막과 접하거나, 구리 박막의 양

단에서 각 단의 측면을 통해 구리 박막과 접하거나, 구리 박막의 양단을 상부측 또는 하부측에서 덮는 형태로 구리 박막과 접할 수 있다. 실험적으로, 식 4에서 황화수소 가스와 접촉한 상태에서의 구리 박막은 100ppm(volume ppm)의 황화수소 가스 농도를 갖는 공기 혼합 가스에 200 내지 500초 동안 노출된 상태의 구리 박막일 수 있고, 식 4의 $R_{\pm IV}(H_2S)$ 와 $R_{\pm IV}(ref)$ 는 각각 상온($25^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$) 및 상압(1atm) 조건에서 측정된 것일 수 있다. 또한, $R_{\pm IV}(H_2S)$ 는 황화수소 가스와 기 접촉한 구리 박막을 대상으로 대기 분위기에서 측정된 것일 수 있다. $R_{\pm IV}(H_2S)$ 와 $R_{\pm IV}(ref)$ 는 각각 1 내지 20회, 구체적으로 3 내지 10회 전압을 스위칭하여 전압-전류 그래프를 얻은 후, 각각의 전압-전류 그래프로부터 산출되는 저항값을 평균한 값일 수 있다.

- [87] 식 4의 전기적 특성 변화는 도체의 전기적 특성을 갖는 구리 박막이 황화수소 가스와의 접촉에 의해 전기 저항이 20 배 이상 증가하는 급격한 저항 변화를 의미하는 것이다. 구체적으로, $R_{\pm IV}(H_2S) / R_{\pm IV}(ref)$ 는 20 이상, 22 이상, 24 이상, 26 이상 또는 28 이상일 수 있으며, 50 이하, 45 이하, 40 이하, 35 이하 또는 30 이하일 수 있다.
- [88] 제 2양태에 따른 일 구체예에 있어, 구리 박막의 두께는 7 내지 9nm, 구체적으로 7.5 내지 8.5nm일 수 있다. 이러한 구리 박막의 두께에 의해 황화수소 가스와의 접촉시 식 4에 따른 전기적 특성 변화를 나타낼 수 있다.
- [89] 본 발명의 제 3양태에 따른 황화수소 검출 센서는 9nm 이하의 두께를 갖는 구리 박막을 황화수소 가스의 감지층으로 포함하는 한다.
- [90] 제 3양태에 따른 황화수소 검출 센서는 황화수소 가스와 9nm 이하의 극미세한 구리 박막간의 반응에 의해 구리 박막의 전기적 특성이 절연체 상태에서 도체 상태로 변화되거나, 도체 상태에서 매우 큰 저항 변화를 갖는 등, 매우 급격한 전기적 특성 변화를 가져, 향상된 민감도로 상온에서 가스 상태의 황화수소를 직접적으로 검출할 수 있다.
- [91] 제1 내지 제3 양태에 따른 일 구체예에 있어, 황화수소 검출 센서는 황화수소 선택성을 가질 수 있다. 상세하게, 다른 경쟁 가스의 존재 하에 황화수소만을 선택적으로 검출할 수 있다. 일 구체예로, 수소를 포함하는 환원성 가스; 메탄이나 및/또는 프로판 가스를 포함하는 탄화수소 가스; 암모니아, 이산화질소 또는 암모니아와 이산화질소를 포함하는 화합물 가스; 메탄올을 포함하는 알코올류 가스; 또는 이들의 혼합 가스를 포함하는 경쟁 가스의 존재 하에, 황화수소 가스만을 선택적으로 검출할 수 있다.
- [92] 제1 내지 제3 양태에 따른 일 구체예에 따른 황화수소 검출 센서에서, 황화수소 가스와 미접촉 상태 기준, 구리 박막은, 1 내지 100 nm, 구체적으로 1 내지 50nm, 보다 구체적으로 5 내지 40nm의 평균 직경을 갖는 극미세한 구리 입자(또는 그레인)들을 포함할 수 있다. 극미세한 구리 입자(또는 그레인)들은 자연 표면 산화(native oxide)된 상태일 수 있으며, 이때, 자연 표면 산화된 층(native oxide layer)의 두께는 0.5 내지 2nm 수준일 수 있다. 이에, 물질적으로, 구리 박막은

금속 구리 또는 금속 구리와 산화구리를 포함할 수 있다. 또한, 결정학적으로 구리 박막은 비정질, 결정질 또는 결정질과 비정질이 혼재된 상태일 수 있다.

- [93] 반드시 이러한 해석에 한정되는 것은 아니나, 서브 나노미터 내지 나노미터 오더의 극히 얇은 두께 및 극미세한 입자 크기 및 낮은 결정성에 의한 구리는 매우 높은 활성을 가질 수 있다. 이러한 높은 활성과 전류이동 경로를 제한하는 얇은 두께 및 구리의 매우 큰 산소 친화성에 의해 황화수소 가스와 미접촉 상태에서 구리 박막은 산화나 섬화(island 화)에 의해 연속적인 전류이동 경로가 형성되지 않아 절연체의 전기적 특성을 나타낼 수 있으며, 황화수소 가스와의 접촉 및 반응에 의한 부피 팽창에 의해 금속 구리간의 접촉이 이루어지며 도체의 전기적 특성이 발현되는 것으로 해석할 수 있다. 또한, 황화수소 가스와 미접촉 상태일지라도, 구리 박막의 두께가 7 내지 9nm 수준으로 두꺼워짐에 따라 구리 입자간 금속 구리의 접촉이 이루어지며 $R_{\pm IV}(ref)$ 기준 수십 Ohm에 불과한 매우 우수한 전기적 특성을 나타낼 수 있으며, 황화수소 가스와의 접촉 및 반응에 의해 반도체성의 Cu_2S 나 전도성의 CuS 가 생성되고 이러한 생성물이 기 형성된 전류 이동 경로에 영향을 미치며 구리 박막의 전기적 특성이 크게 변화되는 것으로 해석할 수 있다.

- [94] 제1 내지 제3 양태에 따른 일 구체예에 있어, 서브 나노미터 내지 나노미터 오더의 극히 얇은 두께를 상업적인 공정으로 재현성 있게 제조하고, 극미세한 입자들로 막을 형성하며, 비정질 상태와 같은 매우 낮은 결정성을 갖는 막이 제조될 수 있도록, 감지층에 포함되는 구리 박막은 물리적 증착에 의해 형성된 것일 수 있다. 구체적으로, 물리적 증착(Physical Vapor Deposition, PVD, 물리적 기상 증착)은 스퍼터링(sputtering), 열 증착법(thermal evaporation) 또는 전자빔 증착법(e-beam evaporation)일 수 있다.

- [95] 유리하게, 감지층에 포함되는 구리 박막은 열 증착법에 의해 형성된 것일 수 있다. 알려진 바와 같이, 열 증착법은 상업성이 우수하며, 대면적에서도 균일한 두께의 막 형성에 유리하며, 상온을 포함한 저온 공정이 가능하여 비정질이나 비정질과 결정질이 혼재된 구리 박막의 제조에 유리하고, 또한, 타겟(구리 타겟)에서 떨어져 나온 입자(클러스터)들이 차가운 기판에서 응축되며 증착이 이루어짐에 따라 극미세 입자들로 이루어진 구리 박막의 제조에 유리하다. 실질적인 일 예로, 구리 박막은 다음과 같은 열 증착 공정을 통해 제조된 것일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 공정 조건 : 열적 기화(thermal evaporation: 0.1 내지 1 V, 10 내지 90 A), 구리가 증착되는 기판 온도 = 상온($25^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$), 압력 = 진공(10^{-7} 내지 10^{-6} Torr order), 타겟-기판 거리 = 10cm order, 구체예로 10~90cm, 증착 속도 = 10^{-2} nm/sec order, 구체예로 0.01nm/sec 내지 0.09nm/sec.

- [96] 제1 내지 제3 양태에 따른 일 구체예에 따른 황화수소 검출 센서는 상술한 전기적 특성 변화와 함께, 감지층의 구리 박막과 황화수소 가스가 접촉함에 따라, 구리 박막의 색상이 변화한다. 이에, 전기적 특성 변화와 함께,

시각적으로도 황화수소 가스의 검출이 인지될 수 있다. 상세하게, 구리 박막을 지지하는 지지부재의 색상에 따라, 황화수소 가스와의 반응 후 나타나는 색상의 달라질 수 있으나, 황화수소 가스와의 반응 전 구리 박막은 극히 얇은 두께에 의해 실질적으로 거의 투명한 무색일 수 있으며, 황화수소 가스와 반응한 구리 박막의 색상은 황색일 수 있다. 이에, 황화수소와 반응 전, 황화수소 검출 센서(센서의 구리 박막 파트)는 구리 박막을 지지하는 지지부재의 색상을 나타낼 수 있으며, 황화수소와 반응 한 후, 황화수소 검출 센서(센서의 구리 박막 파트)는 지지부재의 색상에 황색이 감산 혼합된 색상을 띌 수 있다. 실질적인 일 예로, 지지부재가 무색 투명한 경우, 황화수소 검출 센서(센서의 구리 박막 파트)는 투명도가 조금 떨어질 수 있으나 거의 무색에 가까울 수 있으며, 황화수소 가스와 반응한 황화수소 검출 센서(센서의 구리 박막 파트)는 황색을 띌 수 있다. 다른 일 예로, 지지부재가 푸른색 계통인 경우, 황화수소 검출 센서(센서의 구리 박막 파트)는 지지부재의 색상인 푸른색 유사 내지 동일한 색상을 나타낼 수 있으며, 황화수소 가스와 반응한 황화수소 검출 센서(센서의 구리 박막 파트)는 푸른색 계통과 황색의 감산 혼합에 의해 녹색 계통의 색상을 띌 수 있다.

- [97] 제1 내지 제3 양태에 따른 일 구체예에 있어, 황화수소 검출 센서는 감지층의 구리 박막과 접하되, 서로 이격 위치하는 전극(한 쌍의 전극)을 포함할 수 있다. 서로 이격 대향하는 두 전극은 각각 구리 박막 상부 또는 하부에서 구리 박막과 접하거나, 구리 박막의 양 단에서 각 단의 측면을 통해 구리 박막과 접하거나, 구리 박막의 양단을 상부측 또는 하부측에서 덮는 형태로 구리 박막과 접할 수 있다. 제1 내지 제3 양태에서, 황화수소와의 선택적 반응에 의한 구리 박막의 전기적 특성 변화가 안정적으로 구현되는 측면에서, 두 전극간의 이격 거리는 10 μ m 이상, 구체적으로 10 μ m 내지 800 μ m 수준일 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [98] 전극의 전극물질은 우수한 전도도를 갖는 전도성 물질이면 무방하다. 일 예로, 전극의 전극물질은 은, 금, 백금, 팔라듐, 구리, 알루미늄, 탄소등일 수 있다. 다만, 전극 물질이 감지층의 구리 박막과 동종의 물질인 구리를 함유하는 경우, 황화수소 가스와 감지층의 구리 박막간 접촉이 시작된 시점에서 전기적 특성 변화가 나타나는 시간까지 소요되는 시간(센서의 반응 속도)가 현저하게 단축되어 유리하다.
- [99] 감지층의 구리 박막을 사이에 두고 서로 이격 대향하는 두 전극은 황화수소와 반응할 수 있는 활성 면적(황화수소와 접촉하는 구리 박막의 면적)을 증가시킬 수 있는 인터디지테이트(interdigitate) 구조일 수 있으나, 반드시 이러한 구조로 한정되는 것은 아니다.
- [100] 제1 내지 제3 양태에 따른 일 구체예에 있어, 황화수소 검출 센서는 80°C 이하, 구체적으로 0 내지 80°C의 저온 동작할 수 있다. 상세하게, 황화수소 검출 센서는 0 내지 80°C, 10 내지 50°C, 15 내지 35°C, 보다 구체적으로 상온(25°C $\pm$ 5°C)에서 황화수소 가스를 검출할 수 있다.

- [101] 제1 내지 제3 양태에 따른 일 구체예에 있어, 황화수소 검출 센서는 구리 박막을 포함하는 감지층을 지지하는 지지부재를 더 포함할 수 있다. 지지부재는 화학적으로 안정하며 감지층을 안정적으로 지지할 수 있는 절연성 부재면적이다. 지지부재는 리지드하거나 플렉시블 할 수 있으며, 지지부재가 플렉시블한 경우, 황화수소 검출 센서 또한 플렉시블한 특성을 가질 수 있다. 지지부재의 일 예로, 유리 기판, 반도체 기판, 금속산화물 기판, 금속 질화물 기판, 금속 탄질화물 기판등의 리지드 기판, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리이미드(PI), 폴리카보네이트(PC), 폴리프로필렌(PP), 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 또는 폴리에테르술폰(PES) 등과 같은 플렉시블 기판등을 들 수 있으나, 본 발명이 지지부재의 구체 종류에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.
- [102] 본 발명은 상술한 황화수소 검출 센서를 이용한 황화수소 검출 방법을 포함한다.
- [103] 본 발명에 따른 황화수소 검출 방법은 상술한 황화수소 검출 센서에서 표면으로 노출된 상태인 구리 박막에 검출 대상 가스를 접촉시키는 단계; 검출 대상 가스와 접촉된 황화수소 검출 센서의 전기적 특성 변화를 기반으로 황화수소를 검출하는 단계;를 포함한다. 검출 센서의 전기적 특성 변화는 절연체의 특성에서 도체의 특성으로의 변화 및/또는 전기 저항의 변화등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [104] 알려진 바와 같이, 황화수소가 100ppm 이상의 농도를 갖는 경우 후각신경의 마비에 의해 냄새로 황화수소 가스를 인식할 수 없게 되며, 700ppm 이상의 농도의 황화수소에 노출되는 경우 호흡정지로 사망에 이르게 된다. 본 발명에 따른 황화수소 검출 방법은 후각을 통해 인지할 수 없는 농도인 100ppm 이상의 농도에서도 황화수소를 전기적 및 시각적으로 검출할 수 있으며, 검출을 위한 별다른 외부조작 없이 상온, 상압의 대기 중에서 황화수소를 검출할 수 있어, 황화수소 발생의 위험이 존재하는 산업 현장에서 직접적으로 사용할 수 있다. 또한, 황화수소 가스와의 반응에 의한 전기 특성의 변화나 색상의 변화가 비가역적인 변화(영구적 변화)이나, 단지 지지부재에 구리 박막을 증착하고 외부와의 전기적 연결을 위한 단자를 형성하는 극히 간단한 공정, 저가의 원료 및 대량 생산 가능한 상업적 공정을 통해 센서의 제조가 가능함에 따라, 일회용 센서로 우수한 상업성을 가질 수 있다.
- [105] 본 발명은 색상의 변화에 의해 검출대상 가스에 황화수소 가스가 함유되어 있는지 여부를 확인할 수 있는 황화수소 가스 지시계(indicator)를 포함한다.
- [106] 본 발명에 따른 황화수소 가스 지시계는 9nm 이하의 두께를 갖는 구리 박막을 감지층으로 포함하며, 9nm 이하의 두께를 갖는 구리 박막은 황화수소 가스와의 접촉에 의해 색상이 변화된다. 본 발명에 따른 황화수소 가스 지시계는 상온 조건에서 경쟁 기체의 존재하에서도 황화수소와의 선택적 반응에 의해 구리 박막의 색상이 변화한다. 이에, 단지 지시계의 색상 변화를 시각적으로 관찰하는

것만으로 지시계와 접촉하는 검출 대상 가스(대기를 포함함)에 황화수소 가스가 함유되었는지 여부를 직접적으로 알 수 있다.

[107] 황화수소 가스 지시계에서 구리 박막은 앞서 황화수소 감지센서에서 상술한 구리 박막과 동일 내지 유사하다. 이에, 황화수소 가스 지시계는 황화수소 감지센서에서 구리 박막과 관련하여 상술한 내용을 모두 포함한다.

[108] 본 발명은 황화수소 가스를 검출하는데 사용되는 황화수소 가스 검출용 박막을 포함한다.

[109] 본 발명에 따른 황화수소 가스 검출용 박막은 9nm 이하의 두께를 갖는 구리 박막을 포함한다. 황화수소 가스 검출용 박막의 구리 박막은 앞서 황화수소 감지센서에서 상술한 구리 박막과 동일 내지 유사하다. 이에, 황화수소 가스 검출용 박막은 황화수소 감지센서에서 구리 박막과 관련하여 상술한 내용을 모두 포함한다.

[110] 본 발명은 상술한 황화수소 가스 검출용 박막의 제조방법을 포함한다.

[111] 본 발명에 따른 황화수소 가스 검출용 박막의 제조방법은 구리 타겟을 이용한 물리적 증착공정으로 9nm 이하의 두께를 갖는 구리 박막을 형성하는 단계;를 포함한다.

[112] 물리적 증착 공정은 스퍼터링, 열 증착 또는 전자빔 증착일 수 있으며, 구체적으로 열 증착일 수 있다. 열 증착시 구리 타겟의 구리는 열적 기화(thermal evaporation)될 수 있으며, 0.1 내지 1V 및 10 내지 90A의 조건으로 열적 기화될 수 있으나, 반드시 이러한 기화 조건에 한정되는 것은 아니다. 구리가 증착되는 기판 온도는 상온($25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$)일 수 있고, 증착은 진공(10^{-7} 내지 10^{-6} Torr order)하에서 수행될 수 있으며, 타겟-기판 거리는 10^1cm order 수준, 일 예로, 10 내지 90cm 또는 30 내지 90cm 수준일 수 있으며, 증착 속도는 10^2nm/sec order 수준, 일 예로, 0.01 내지 0.09nm/sec 수준일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[113] 구리 박막 형성 단계 전, 또는 구리 박막 형성 단계 후, 상부면 하부면 또는 측면을 통해 구리 박막과 접하며(접하도록) 서로 이격 대향하는 적어도 한쌍의 전극을 형성하는 단계가 더 수행될 수 있으며, 전극은 증착 마스크를 이용한 물리적 증착 또는 화학적 증착 공정을 통해 형성될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 전도성 페이스트의 도포등과 같이 목적하는 형상의 전극을 제조하는 데 통상적으로 사용하는 방법이면 족하다.

[114] (실시예 1)

[115] 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 기판 또는 실리카(SiO_2) 기판에 감광층을 도포하고 포토리소그래피 공정을 통해 인터디지테이트 구조의 패턴(전극 패턴)을 형성한 후, 열 증착을 이용하여 전극 물질을 증착한 후 감광층을 제거하여 인터디지테이트 구조의 전극을 제조하였다. 이때, 전극 물질은 구리 또는 금이었으며, 전극간 갭(이격 거리)는 $10\mu\text{m}$ 였으며, 서로 대향하는 두 전극이 서로 대향하는 길이(총 길이)는 1mm 또는 2mm였다.

- [116] 이후, 구리 타겟을 이용한 열 증착을 통해 두 전극 사이에 0.5nm, 1nm, 2nm, 4nm, 6nm 또는 8nm의 구리 박막을 증착하여 가스 센서를 제조하였다. 이때, 열증착 공정의 공정 조건은 다음과 같다. 공정 조건 : 열 기화(0.5V, 43A), 상온의 기판 온도, 1×10^{-6} torr 증착 압력, 70cm의 타겟-기판 거리, 0.01~0.05nm/sec의 증착 속도
- [117] 도 1은 제조된 가스 센서의 광학 사진으로 'On SiO₂'는 지지기재로 실리카(SiO₂) 기판을 이용하여 제조된 가스 센서를, 'On PET'는 지지기재로 폴리에틸렌 테레프탈레이트 기판을 이용하여 제조된 가스 센서를 의미한다.
- [118] 도 2는 제조된 가스 센서에서 구리 박막의 두께에 따른 전압-전류 그래프를 측정 도시한 도면으로, 두 전극 중 일 전극에 0V의 전압을 인가(그라운드)하고, 다른 일 전극에 -1V에서 1V까지 전압을 인가하여 측정된 전압-전류 그래프이다. 도 2의 측정 결과는 황화수소 가스 미접촉 상태의 결과이며, 도 2의 각 도면에 도시된 '수치 nm'는 구리 박막의 두께를 의미한다.
- [119] 도 2에서 알 수 있듯이, 구리 박막의 두께가 4 nm 이하에서는 저항값이 전혀 확인 되지 않으며(노이즈 제외 net 전류가 흐르지 않으며) 6 nm 두께에서는 약 4×10^9 Ohm의 저항을 갖는 것으로 확인된다. 그러나, 구리 박막의 두께가 8 nm 인 경우 저항이 44 Ohm으로 전류가 잘 흐르는 것을 확인할 수 있다.
- [120] 도 3은 제조된 황화수소 검출 센서를 100ppm(volume ppm)의 황화수소-공기 혼합 가스에 300초 동안 노출한 후 측정된 전압-전류 그래프를 측정 도시한 도면이다. 도 3에서 도시된 '수치 nm'는 구리 박막의 두께를 의미하여, '수치 Ohm'은 각 센서에서 전압-전류 그래프로부터 산출된 저항값을 의미한다.
- [121] 100 ppm 농도의 황화수소에 300 초 노출 후 구리 박막의 두께별 가스 센서의 저항 변화와 전압-전류 그래프를 도시한 도 3의 결과로부터, 0.5 nm 부터 4 nm까지 전혀 전류가 흐르지 않던 구리 박막에서도, 황화수소 가스와의 접촉에 의해 전류가 흐르는 것이 확인할 수 있었다. 또한, 6 nm 두께에서도 약 4×10^9 Ohm의 저항이 약 2×10^3 Ohm로 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 이와 달리, 8 nm 두께로 증착한 구리 박막의 경우 황화수소에 노출 후 저항값이 약 25배 더 커지는 것을 확인할 수 있었다.
- [122] 이를 통해 0.5 내지 6nm 두께의 구리 박막을 황화수소의 감지층으로 사용하는 경우, 전류가 흐르지 않다가 황화수소에 노출되면 전류가 흐르게 되는 반응성 무한대에 가까운 황화수소 검출 센서가 구현될 수 있음을 알 수 있다.
- [123] 도 4는 제조된 황화수소 검출 센서를 수소(도 4(a)), 메탄(도 4(b)), 프로판(도 4(c)), 암모니아(도 4(d)), 이산화질소(도 4(e)) 또는 메탄올(도 4(f)) 가스에 노출시킨 후 검출 센서의 전기적 특성을 분석한 결과를 도시한 것이다. 도 4(a) 내지 도 4(f)의 각 도면에서 상부에 위치하는 도면은 시간에 따른 검출대상 가스의 공급 속도와 패턴을 도시한 도면으로, 각 도면의 상부 도면에 도시한 바와 같이, 500sccm의 공기를 공급하되, 공기 공급을 495sccm으로 줄이고 5sccm으로 수소, 메탄, 프로판, 암모니아, 이산화질소 또는 메탄올의 타겟

가스(타겟 가스 농도 = 10,000 ppm)를 10분 동안 동시 공급하였다. 도 4(a) 내지 도 4(f)의 각 도면에서 하부에 위치하는 도면은 일 전극에 0V를 인가하고 다른 일 전극에 +1V가 인가된 상태에서 시간에 따른 전류를 측정 도시한 도면으로, 각 그래프의 색상과 함께 기재된 '수치 nm'는 센서에 구비된 구리 박막의 두께를 의미하는 것이다. 도 4에서 알 수 있듯이, 센서가 황화수소 가스 이외의 가스에 대해서는 전혀 반응하지 않는 것을 확인할 수 있다.

[124] 도 5는 100ppm의 황화수소-공기 혼합가스에 노출될 때, 구리 박막의 두께에 따른 센서의 전기특성 분석 결과를 도시한 도면 및 구리박막 두께 별 황화수소 가스에 의해 전기적 특성이 변화될 때까지 소요되는 시간인 반응 시간(response time)을 도시한 도면이다. 상세하게, 도 5에서 '수치 nm'는 센서에 구비된 구리 박막의 두께를 의미한다. 이에, '1nm'는 1nm의 구리 박막이 구비된 센서의 측정 결과를 의미하는 것이다. 도 5에서 y축의 전류는 센서의 일 전극에 0V를 인가하고 다른 일 전극에 +0.1V가 인가된 상태에서 시간에 따라 측정된 전류의 스케일이며, x축의 시간을 의미한다. 도에 도시한 바와 같이, 60초 동안 500sccm으로 공기를 흘리다, 60초 시점에서 100ppm의 황화수소-공기 혼합 가스를 동일 유속으로 흘리면서 전류 변화를 측정하였다. 도 5에서 알 수 있듯이, 100ppm의 황화수소가 주입되는 경우, 장비의 측정범위 한계치인 10^{-5} A까지 전류가 빠르게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 도 4 및 도 5를 통해, 제조된 센서가 경쟁 가스들이 존재하는 중에도 황화수소만의 선택적 검출이 가능함을 알 수 있다.

[125] 도 6은 경쟁가스의 존재 하, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 황화수소 검출 센서의 황화수소 검출 선택성을 테스트한 결과이다. 상세하게, 2nm 두께의 구리 박막이 구비된 센서에 10분 간격으로 100ppm의 수소, 100ppm의 질소, 100ppm의 암모니아, 100ppm의 황화수소 가스를 순차적으로 부가하여 공급하며 센서의 전류 변화를 측정 도시한 도면(좌측) 및 각 가스별 반응성을 도시한 도면(우측)이다. 도 6의 도면에서 각 가스의 공급 시점을 화살표로 도시하였으며, 센서에 공급되는 목적하는 가스들이 공급됨에 따라 공기의 유량을 줄여, 지속적으로 목적하는 가스와 공기가 혼합된 혼합가스가 500sccm으로 공급되도록 하였다. 또한, 반응성을 나타낸 도면에서 R_g 는 가스와 접촉한 후의 저항을, R_0 는 가스 접촉 전 저항을 의미한다. 도 6을 통해 확인한 바와 같이, 황화수소가 다른 경쟁 가스들과 같이 공존하는 경우에도 검출 센서가 황화수소만을 선택적으로 검출하는 것을 알 수 있다.

[126] 도 7은 2nm 두께의 구리 박막이 구비된 검출 센서에서, 지지부재가 PET(도 7의 상부 도면)일 때, 또는 지지부재가 SiO_2 기판(도 7의 하부 도면)일 때, 황화수소 가스와의 반응 전/후의 색상 변화를 관찰한 광학 사진을 도시한 도면이다. 도 7을 통해, 황화수소에 노출 후 구리 박막의 색이 변화되는 것을 알 수 있다. 추가 실험을 통해, 0.5nm, 1nm, 4nm, 6nm 또는 8nm 두께의 구리 박막이 구비된 검출 센서 모두 유사한 색상 변화가 나타남을 확인하였으며, 또한, 수소나 메탄,

암모니아 등 다른 경쟁 가스와 접촉시킨 후 색상 변화 유무를 관찰한 결과, 색상의 변화 또한 황화수소 가스에 의해 선택적으로 발생함을 확인하였다. 이에, 구리 박막이 황화수소에 노출되었을 때 전기적 특성 변화와 광학적 특성 변화가 동시에 나타나는 것을 알 수 있다.

- [127] 도 8은 실시예와 동일하게 센서를 제조하되, 구리 박막을 4nm의 두께로 증착하여 제조된 센서에서, 금(도 8(a)) 또는 구리(도 8(b)) 전극 물질에 따른 황화수소 검출 센서의 반응 속도를 비교한 도면이다.
- [128] 상세하게, 도 8에서 Current 축은 센서의 일 전극에 0V를 인가하고 다른 일 전극에 +0.1V가 인가된 상태에서 시간에 따라 측정된 전류의 스케일이며, 주황색 스케일은 시간에 따른 황화수소 가스의 공급 농도이다. 이때, 황화수소는 공기와 혼합되어 센서에 공급되었다.
- [129] 도 8에서 알 수 있듯이, 센서에서 전극 물질로 금(Gold)을 활용했을 때와 구리(Copper)를 사용하였을 때, 황화수소에 대한 센서의 반응 속도가 상이함을 알 수 있으며, 구리 전극 기반의 센서의 경우 황화수소 가스 유입 후 23sec 시점에서 전류증가가 관찰되었으나, 금 전극 기반의 센서의 경우 420sec 시점에서 전류증가가 관찰되어, 구리 전극 기반 센서가 금 전극 기반 센서보다 반응성이 15배 이상 빠른 것을 확인할 수 있다.
- [130] 도 9는 황화수소 가스와 반응 전(도 9(a)) 및 반응 후(도 9(b)) 구리 박막의 두께에 따른 원자력 현미경(AFM) 이미지를 도시한 도면이다. 도 9에서 알 수 있듯이, 구리 박막이 극미세한 구리 입자들로 이루어짐을 알 수 있으며, 황화수소 가스와의 반응에 의해 구리황화물(CuS 나 Cu_2S)이 생성되며 발생하는 부피 팽창에 의해 입자들의 크기가 증가하고 거칠기가 증가함을 알 수 있다. 이때, 황화수소 가스와 반응한 구리 박막을 라만 분석, X-선 회절 분석 및 X-선 광전자 분광 분석하여, 구리 박막에 구리황화물이 생성됨을 확인하였다.
- [131] 도 10은 실시예에서 4nm 두께로 증착된 구리 박막을 관찰한 주사전자현미경 사진으로, 도 10(a)는 황화수소 가스 미접촉 상태의 구리 박막 관찰 사진이며, 도 10(b)는 100ppm의 황화수소 가스와 300초간 접촉한 상태의 구리 박막 관찰 사진이다.
- [132] 도 10에서 알 수 있듯이, 열증착 공정에 의해 제조된 구리 박막이 수 내지 수십 nm 수준의 극미세한 구리 입자들로 이루어져 있음을 알 수 있으며, 황화수소 가스와의 접촉에 의해 구리 입자들의 크기가 커지며 표면 거칠기가 증가함을 알 수 있다.
- [133] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [134] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며,

후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 황화수소 가스와의 접촉에 의해 절연체에서 도체로 전기적 특성이 변화되는 구리 박막을 감지층으로 포함하는 황화수소 검출 센서.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 절연체의 전기적 특성은 하기 식 1을 만족하는 황화수소 검출 센서.
(식 1)
$$I_{0.1V} < 1 \times 10^{-9} \text{ (A)}$$

(식 1에서, $I_{0.1V}$ 는 구리 박막과 접하되 서로 이격 위치하는 두 전극중 일 전극을 소스로 일 전극을 드레인으로 하여 소스 대비 드레인에 +0.1V의 전압 인가시 검출되는 전류이다)
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 도체의 전기적 특성은 하기 식2 및 식 3을 만족하는 황화수소 검출 센서.
(식 2)
$$I_{0.1V} > 1 \times 10^{-9} \text{ (A)}$$

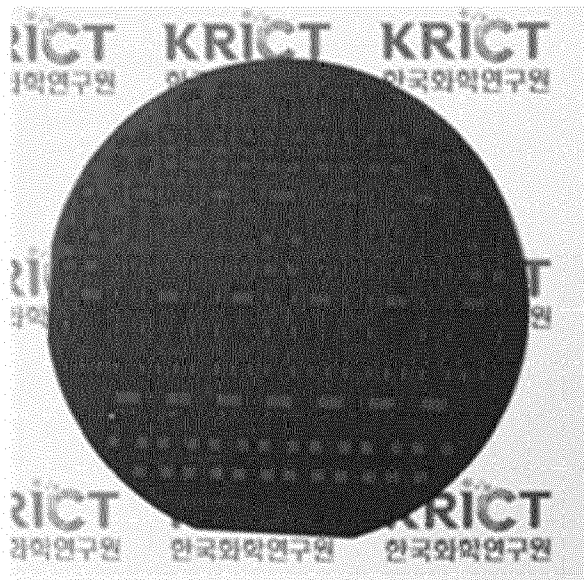
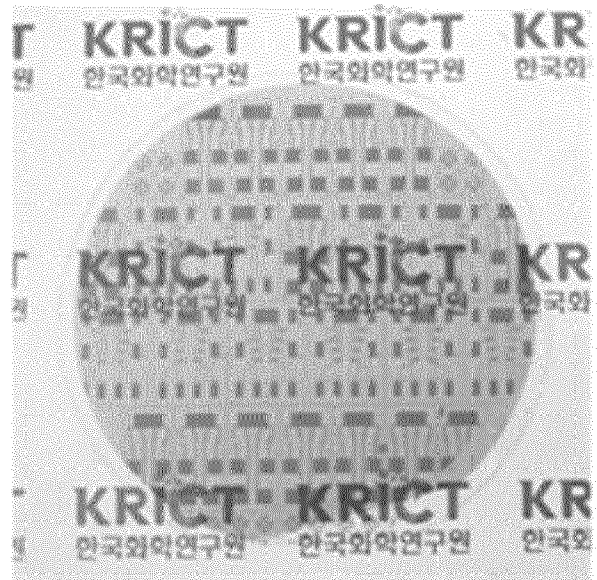
(식 2에서, $I_{0.1V}$ 는 구리 박막과 접하되 서로 이격 위치하는 두 전극중 일 전극을 소스로 일 전극을 드레인으로 하여 소스 대비 드레인에 +0.1V의 전압 인가시 검출되는 전류이다)
(식 3)
$$R_{\pm 1V} \leq 500 \text{ MOhm}$$

(식 3에서 $R_{\pm 1V}$ 는 구리 박막과 접하되 서로 이격 위치하는 두 전극중 일 전극을 소스로 일 전극을 드레인으로 하여 -1V에서 +1V까지 전압을 스위핑하여 얻어지는 전압-전류 그래프로부터 산출되는 저항값이다)
- [청구항 4] 황화수소 가스와의 접촉에 의해 하기 식 4를 만족하는 전기적 특성 변화를 갖는 구리 박막을 감지층으로 포함하는 황화수소 검출 센서.
(식 4)
$$R_{\pm 1V}(\text{H}_2\text{S}) / R_{\pm 1V}(\text{ref}) \geq 20$$

(식 4에서, $R_{\pm 1V}(\text{ref})$ 는 황화수소 gas와 미 접촉한 상태의 구리 박막과 접하되 서로 이격 위치하는 두 전극중 일 전극을 소스로 일 전극을 드레인으로 하여 -1V에서 +1V까지 전압을 스위핑하여 얻어지는 전압-전류 그래프로부터 산출되는 저항값이며, $R_{\pm 1V}(\text{H}_2\text{S})$ 는 황화수소 gas와 접촉한 상태의 구리 박막과 접하되 서로 이격 위치하는 두 전극중 일 전극을 소스로 일 전극을 드레인으로 하여 -1V에서 +1V까지 전압을 스위핑하여 얻어지는 전압-전류 그래프로부터 산출되는 저항값이다)
- [청구항 5] 9nm 이하의 두께를 갖는 구리 박막을 황화수소 가스의 감지층으로 포함하는 황화수소 검출 센서.
- [청구항 6] 제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서,

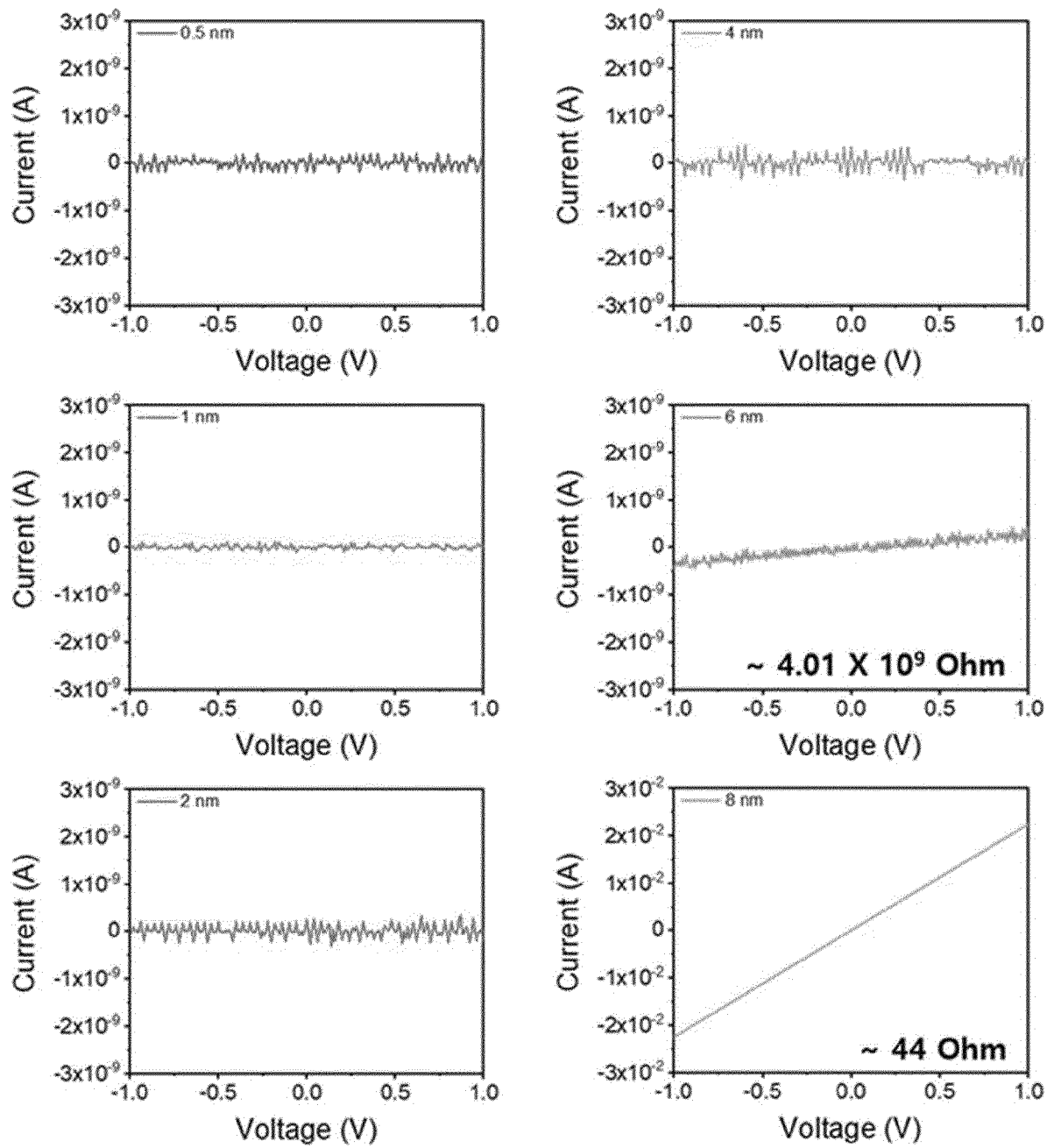
- 상기 구리 박막은 물리적 증착에 의해 형성된 황화수소 검출 센서.
- [청구항 7] 제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 구리 박막은 결정질 박막, 비정질 박막 또는 비정질과 결정질이 혼재하는 복합막인 황화수소 검출 센서.
- [청구항 8] 제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 구리 박막의 두께는 0.3 내지 6nm인 황화수소 검출 센서.
- [청구항 9] 제 4항에 있어서,
상기 구리 박막의 두께는 7 내지 9nm인 황화수소 검출 센서.
- [청구항 10] 제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 황화수소 검출 센서는 상기 구리 박막과 접하되, 서로 이격 위치하는 전극을 포함하는 황화수소 검출 센서.
- [청구항 11] 제 10항에 있어서,
상기 전극은 인터디지테이트(interdigitate) 구조인 황화수소 검출 센서.
- [청구항 12] 제 10항에 있어서,
상기 전극의 물질은 상기 구리를 포함하는 황화수소 검출 센서.
- [청구항 13] 제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 황화수소 검출 센서는 황화수소 가스 선택성을 갖는 황화수소 검출 센서.
- [청구항 14] 제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 황화수소 검출 센서는 상온에서 황화수소를 검출하는 상온 동작용인 황화수소 검출 센서.
- [청구항 15] 제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 감지층을 지지하는 지지부재를 더 포함하는 황화수소 검출 센서.
- [청구항 16] 제 15항에 있어서,
상기 지지부재는 플렉시블 기재인 황화수소 검출 센서.
- [청구항 17] 제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 따른 황화수소 검출 센서를 이용하여 황화수소를 검출하는 방법.
- [청구항 18] 9nm 이하의 두께를 갖는 구리 박막을 감지층으로 포함하며, 황화수소 가스와의 접촉에 의해 색상이 변화되는 황화수소 가스 지시계(indicator).
- [청구항 19] 9nm 이하의 두께를 가지며, 황화수소 가스를 검출하기 위한 황화수소 가스 검출용 구리 박막.
- [청구항 20] 구리 타겟을 이용한 물리적 증착 공정으로 9nm 이하의 두께를 갖는 구리 박막을 형성하는 단계;를 포함하는 황화수소 가스 검출용 구리 박막의 제조방법.

[도1]

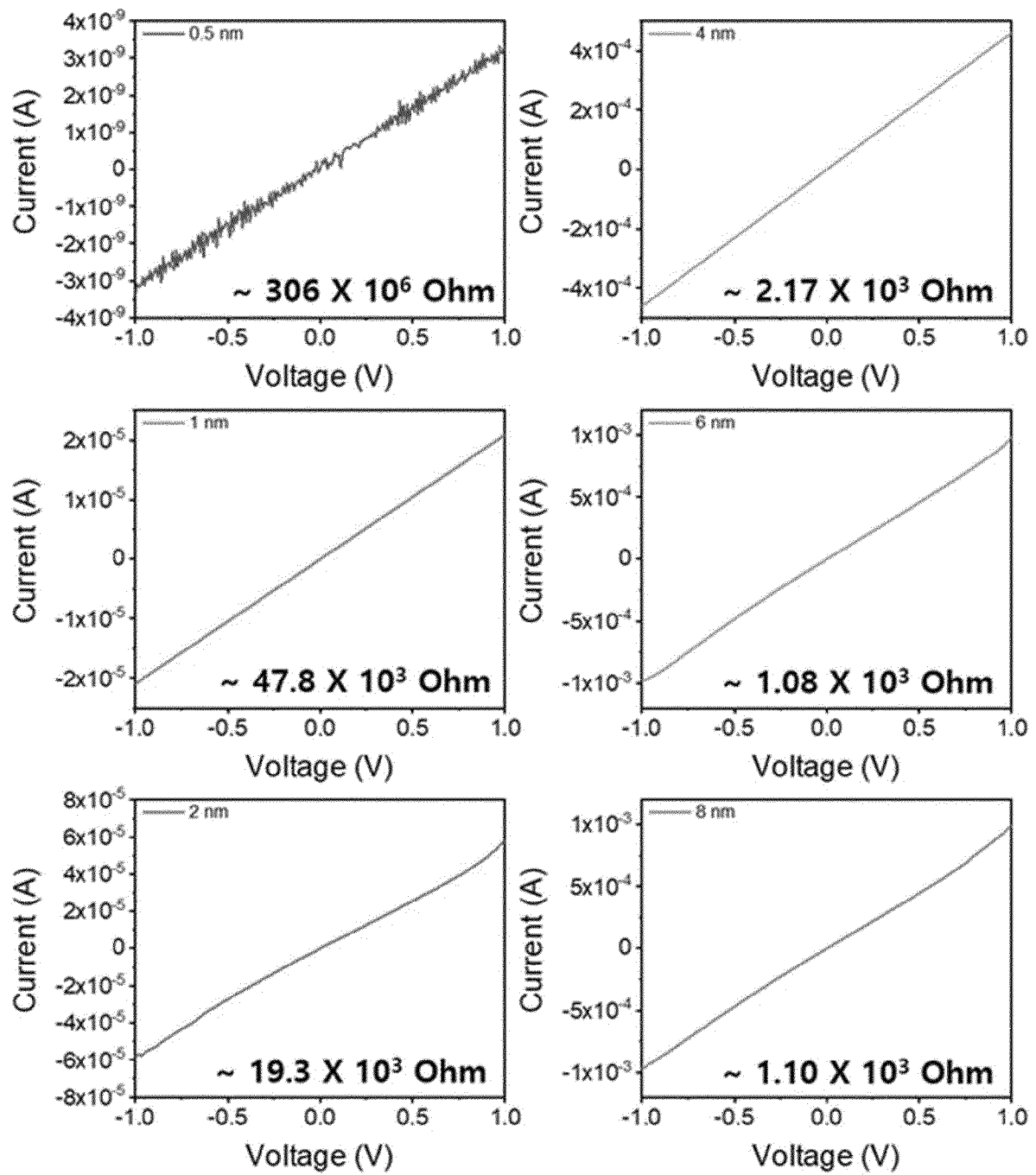
On SiO₂

On PET

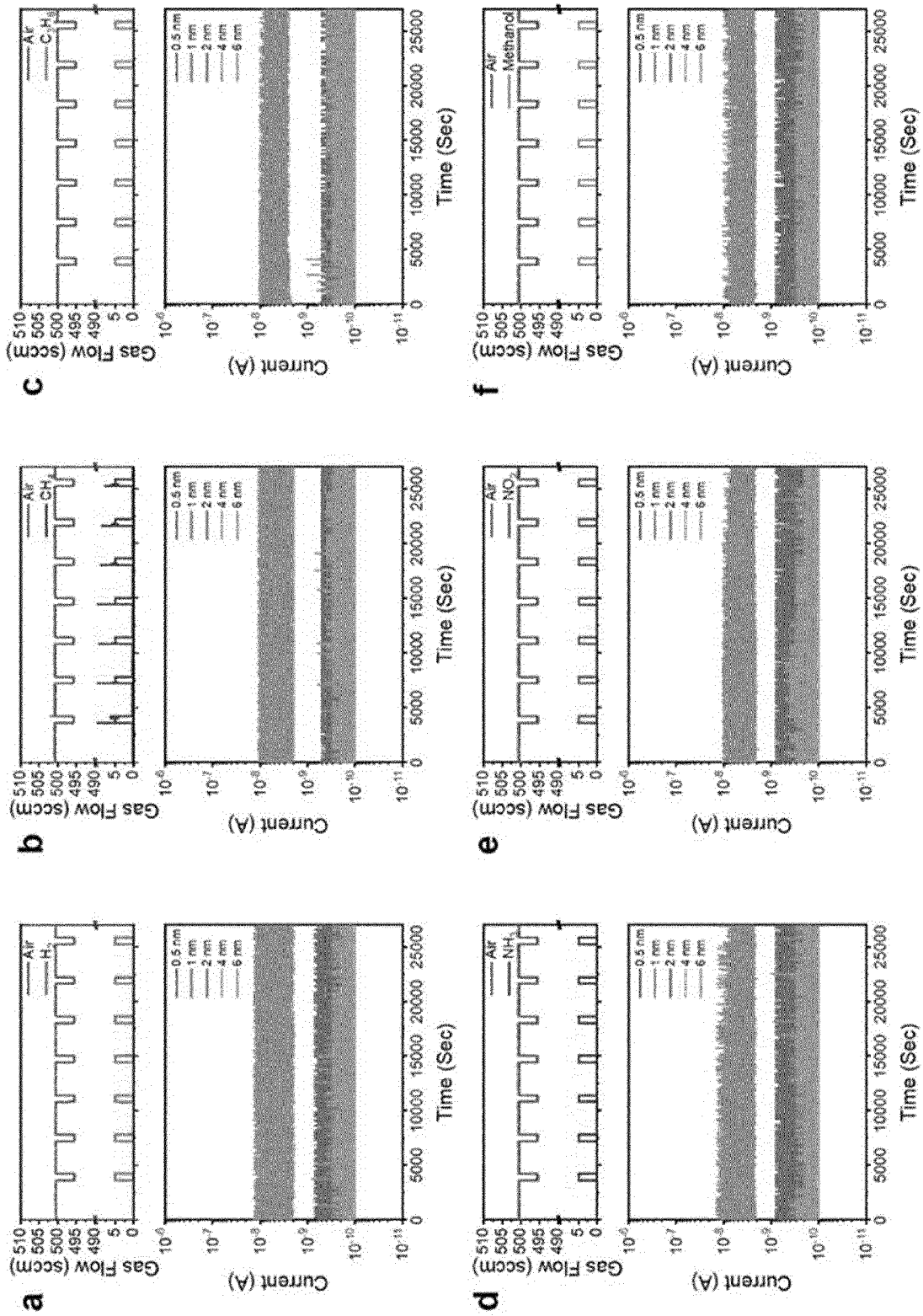
[도2]



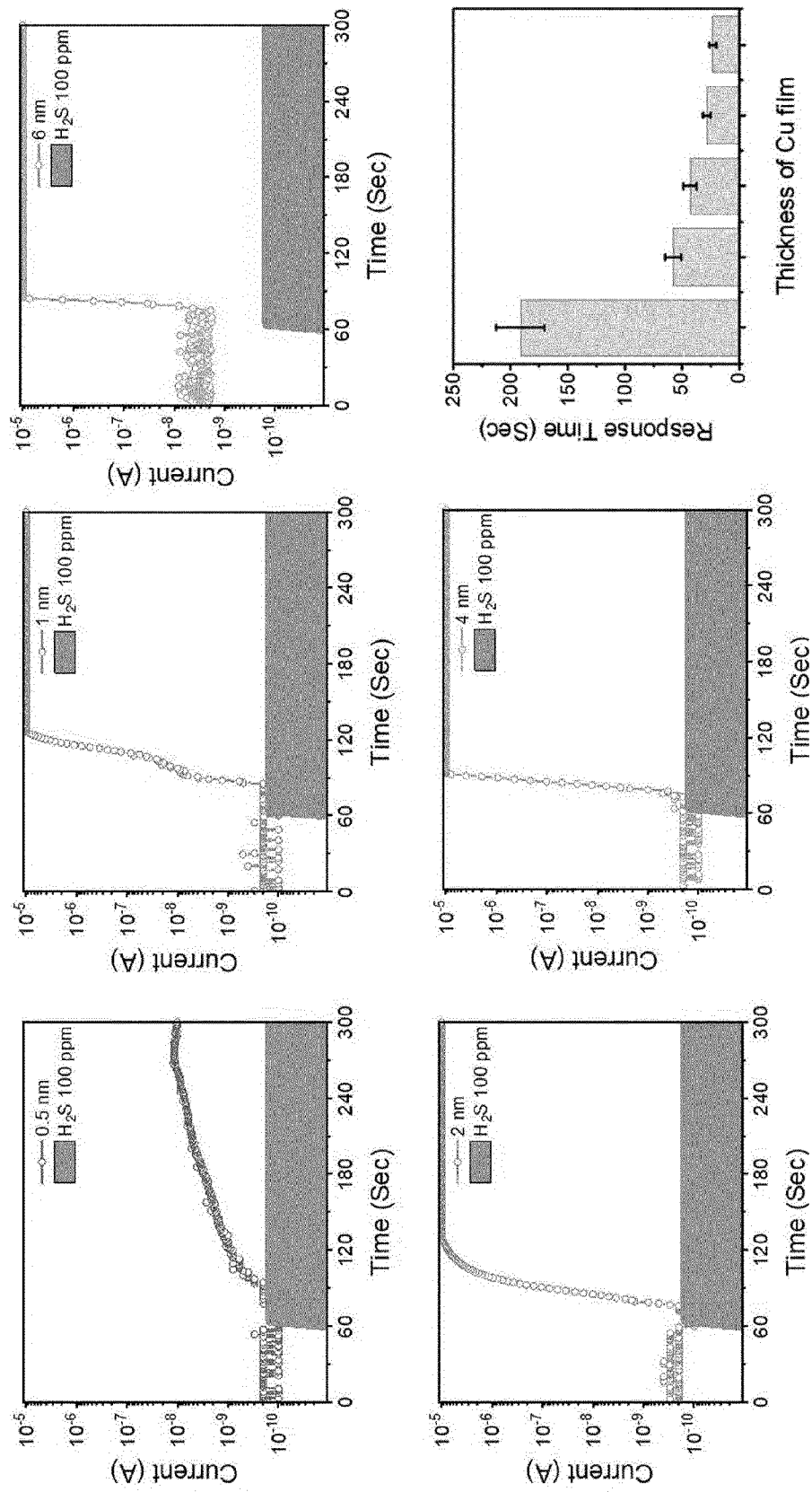
[도3]



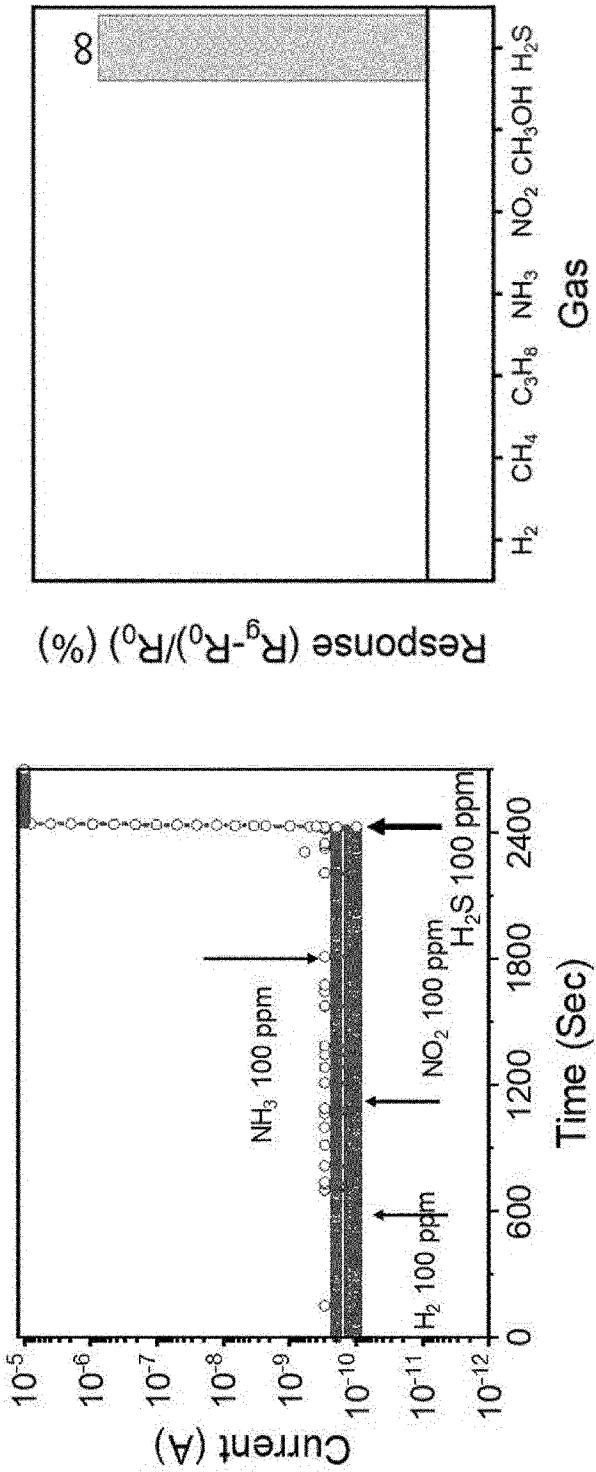
[4]



[도5]



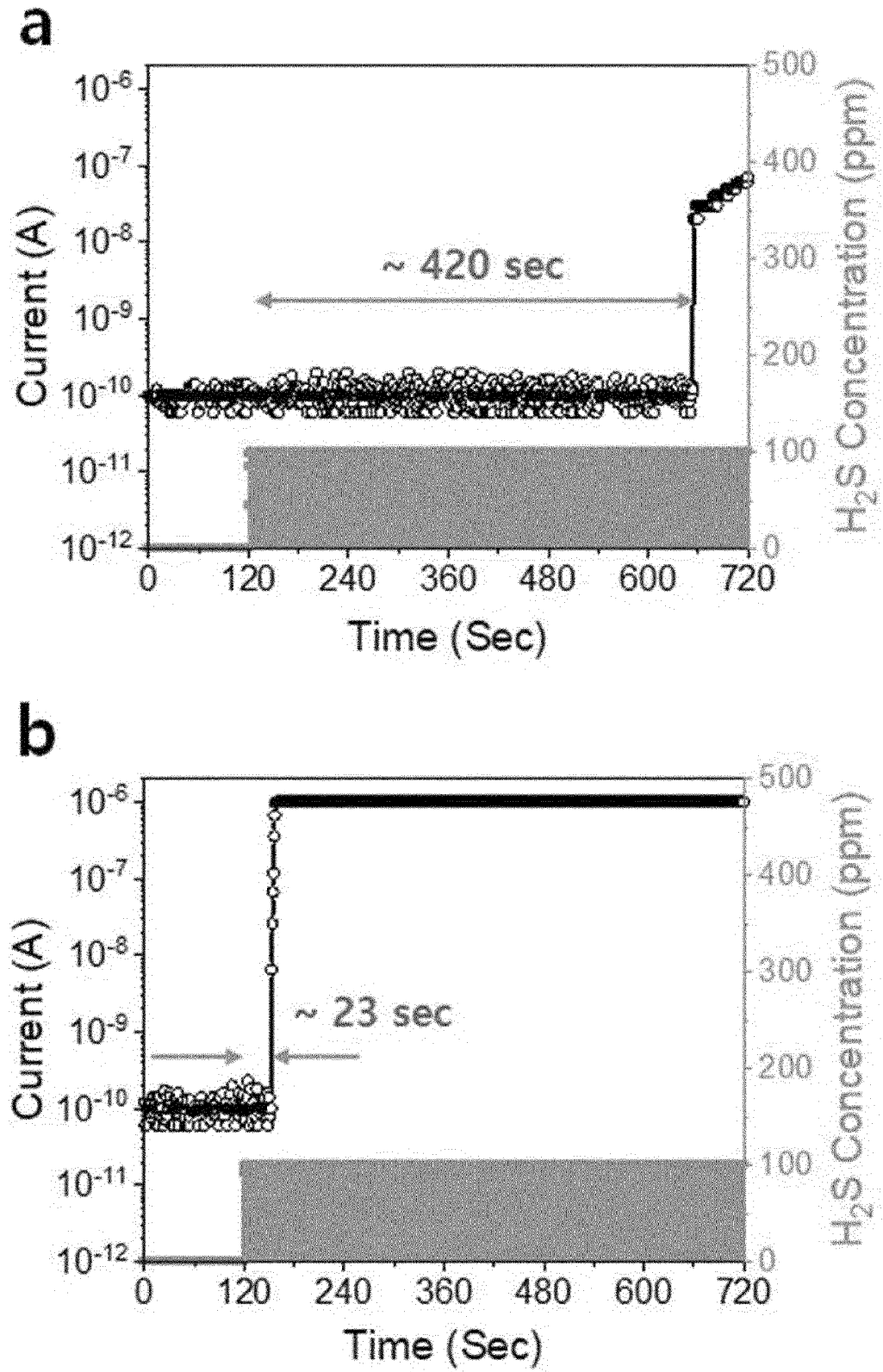
[도6]



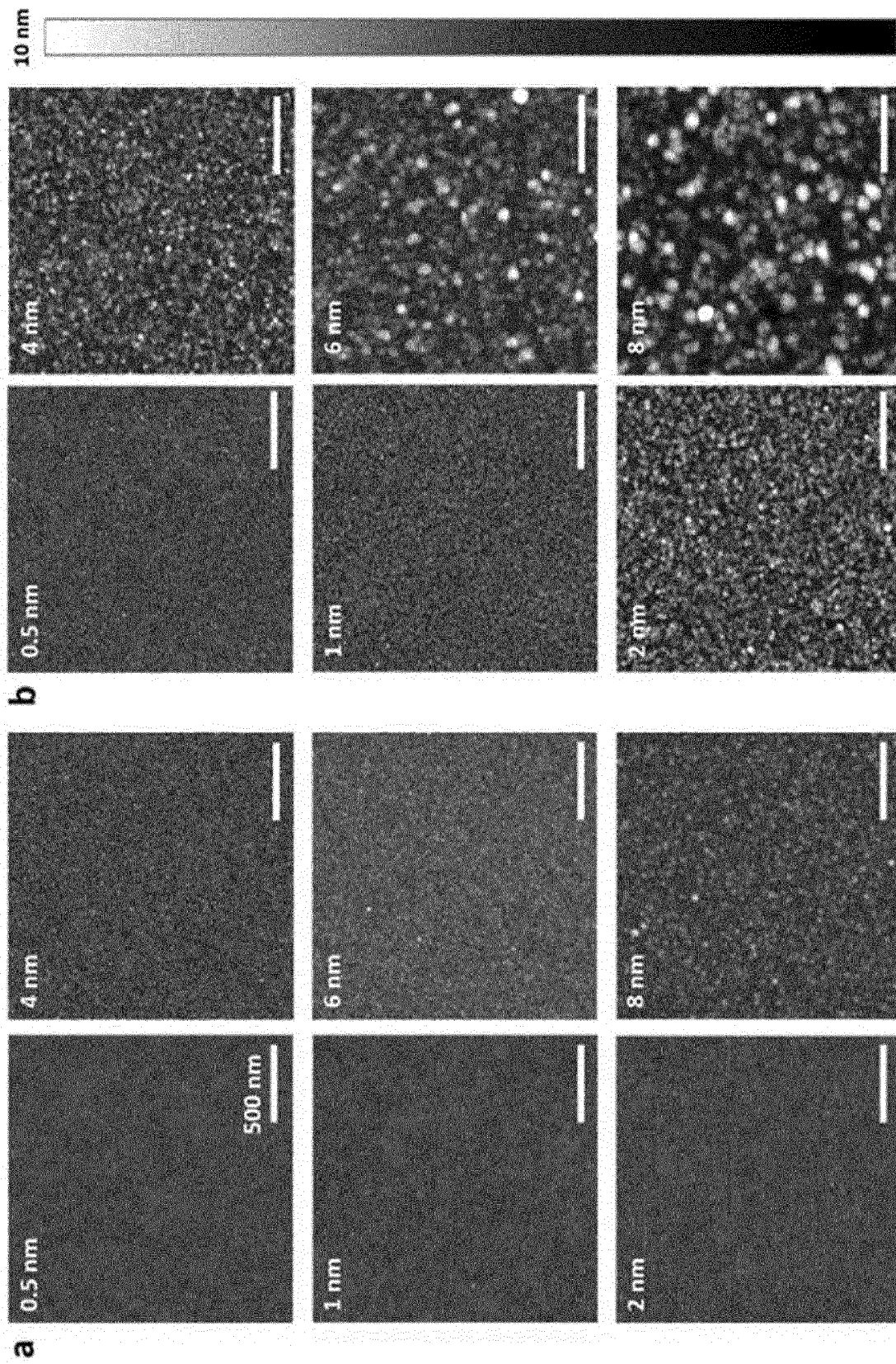
[도7]



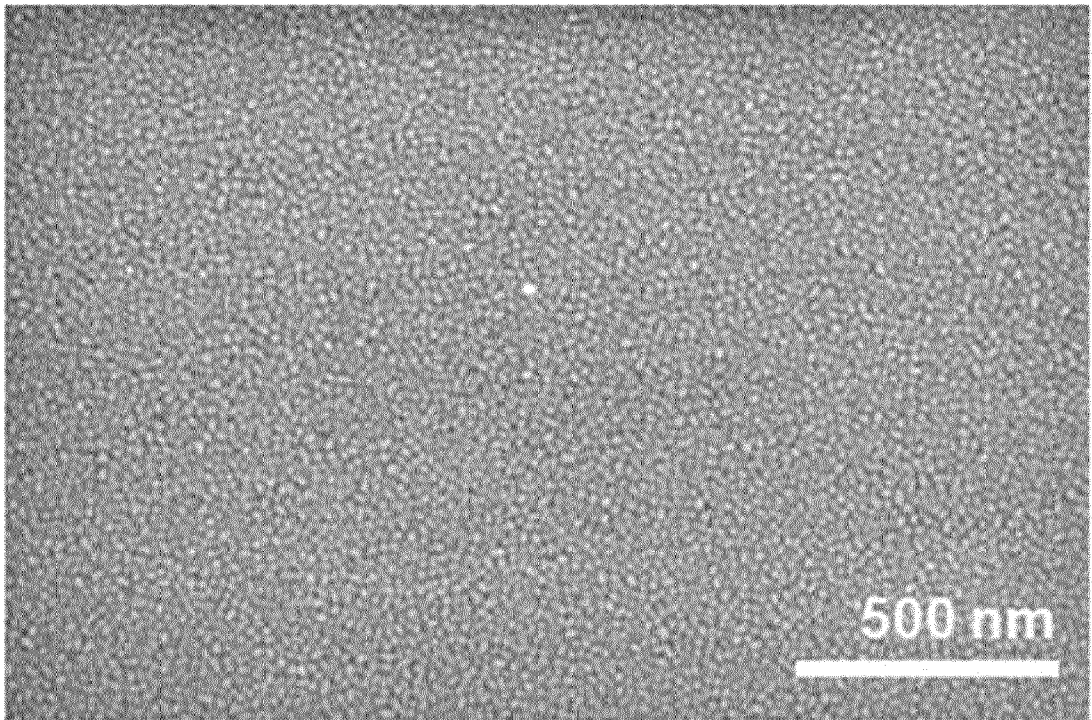
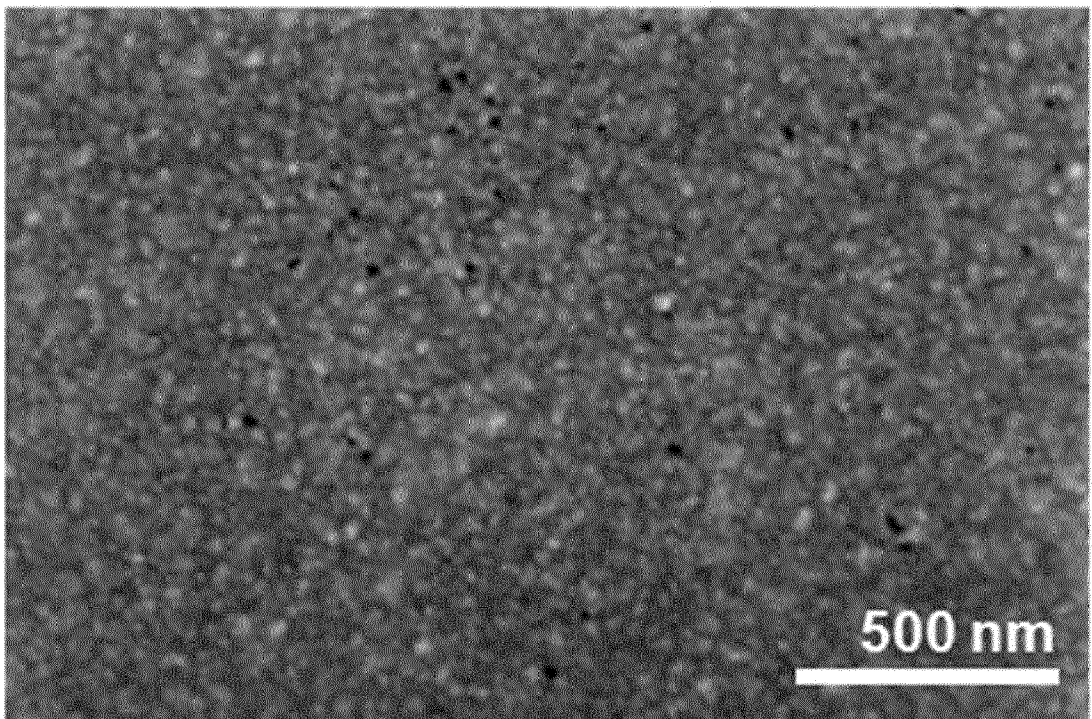
[도8]



[도9]



[도10]

a**b**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/008392

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G01N 27/407(2006.01)i; G01N 27/12(2006.01)i; G01N 27/30(2006.01)i; G01N 33/00(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)

G01N 27/407(2006.01); B82B 3/00(2006.01); C23C 14/08(2006.01); G01N 21/78(2006.01); G01N 27/12(2006.01);
G01N 27/416(2006.01); G01N 31/10(2006.01); H01L 29/84(2006.01)

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: 황화수소(hydrogen sulfide), 구리(copper), 센서(sensor), 전극(electrode), 절연체 (insulator), 지시 계(indicator)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0104784 A (INHA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 29 August 2014 (2014-08-29) See paragraphs [0029]-[0049], claims 1 and 4 and figures 1-17.	1-5,8-14,17,19
Y		6,7,15,16,18,20
Y	KR 10-2006-0039540 A (SENSE & SENSOR CO., LTD.) 09 May 2006 (2006-05-09) See paragraphs [0011]-[0035] and figures 1-3.	6,7,15,16,20
Y	KR 10-2016-0041690 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 18 April 2016 (2016-04-18) See paragraphs [0017]-[0039], claim 1 and figures 1-4.	18
A	KR 10-2013-0093306 A (INHA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 22 August 2013 (2013-08-22) See claim 1 and figure 3.	1-20



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

13 October 2021

Date of mailing of the international search report

14 October 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/008392**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2016-0136811 A (KYUNGPOOK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 30 November 2016 (2016-11-30) See claim 1 and figure 1.	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/008392

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2014-0104784	A	29 August 2014	None			
KR	10-2006-0039540	A	09 May 2006	KR	10-0634280	B1	17 October 2006
KR	10-2016-0041690	A	18 April 2016	CN	105510311	A	20 April 2016
				DE	102015211888	A1	14 April 2016
				JP	2016-075661	A	12 May 2016
				JP	6518513	B2	22 May 2019
				KR	10-1704122	B1	07 February 2017
				US	2016-0103107	A1	14 April 2016
				US	9846146	B2	19 December 2017
KR	10-2013-0093306	A	22 August 2013	KR	10-1339114	B1	09 December 2013
KR	10-2016-0136811	A	30 November 2016	KR	10-1715476	B1	10 March 2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) G01N 27/407(2006.01)i; G01N 27/12(2006.01)i; G01N 27/30(2006.01)i; G01N 33/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) G01N 27/407(2006.01); B82B 3/00(2006.01); C23C 14/08(2006.01); G01N 21/78(2006.01); G01N 27/12(2006.01); G01N 27/416(2006.01); G01N 31/10(2006.01); H01L 29/84(2006.01) 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: 황화수소(hydrogen sulfide), 구리(copper), 센서(sensor), 전극(electrode), 절연체(insulator), 지시계(indicator)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0104784 A (인하대학교 산학협력단) 2014.08.29 단락 [0029]-[0049], 청구항 1, 4 및 도면 1-17	1-5,8-14,17,19
Y		6,7,15,16,18,20
Y	KR 10-2006-0039540 A ((주)센스엔센서) 2006.05.09 단락 [0011]-[0035] 및 도면 1-3	6,7,15,16,20
Y	KR 10-2016-0041690 A (현대자동차주식회사 등) 2016.04.18 단락 [0017]-[0039], 청구항 1 및 도면 1-4	18
A	KR 10-2013-0093306 A (인하대학교 산학협력단) 2013.08.22 청구항 1 및 도면 3	1-20
A	KR 10-2016-0136811 A (경북대학교 산학협력단) 2016.11.30 청구항 1 및 도면 1	1-20
☐ 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 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2021년10월13일(13.10.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년10월14일(14.10.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 방승훈 전화번호 +82-42-481-5560

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0104784 A	2014/08/29	없음	
KR 10-2006-0039540 A	2006/05/09	KR 10-0634280 B1	2006/10/17
KR 10-2016-0041690 A	2016/04/18	CN 105510311 A	2016/04/20
		DE 102015211888 A1	2016/04/14
		JP 2016-075661 A	2016/05/12
		JP 6518513 B2	2019/05/22
		KR 10-1704122 B1	2017/02/07
		US 2016-0103107 A1	2016/04/14
		US 9846146 B2	2017/12/19
KR 10-2013-0093306 A	2013/08/22	KR 10-1339114 B1	2013/12/09
KR 10-2016-0136811 A	2016/11/30	KR 10-1715476 B1	2017/03/10