



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0093306
(43) 공개일자 2013년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/12 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0014781

(22) 출원일자 2012년02월14일

심사청구일자 2012년02월14일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

이종무

경기도 고양시 일산동구 정발동 1354번지, 밤가시 마을 건영빌라 912-303

김현수

경기도 남양주시 진접읍 장현2리 698번지 고려주택302호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대, 이의 제조방법 및 이를 이용한 가스센서

(57) 요약

본 발명의 목적은 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대, 이의 제조방법 및 이를 이용한 가스센서를 제공하는 데 있다.

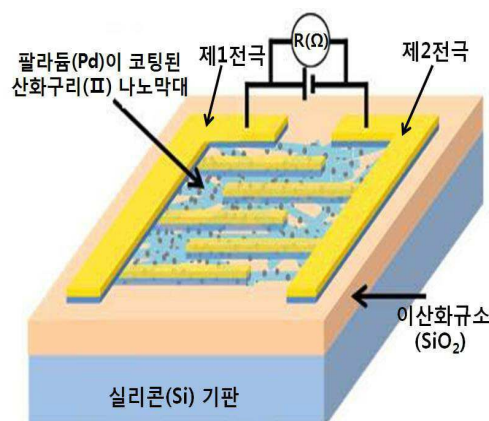
이를 위하여 본 발명은, 동박을 원료로 산화구리(II) 나노막대를 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조된 산화구리(II) 나노막대를 팔라듐 전구체 용액에 넣고 자외선을 조사하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 제조된 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대를 열처리하는 단계; (단계 3) 를 포함하는 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따르면, 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 제조방법은 종래 2차원 나노구조를 기반으로 한 산화구리(II) 박막과는 달리 1차원 나노구조를 기반으로 함으로써, 더욱 넓은 표면적을 가지고, 화학적, 전기적으로 안정하며, 황화수소(H_2S) 가스에 대한 센싱 특성은 종래의 산화구리(II) 나노막대보다 향상된 센싱 감도, 회복 시간 단축 등의 특성을 나타내어 가스의 누설감지, 농도의 측정 및 기록, 경보 등에 사용이 가능한 효과가 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

진창현

인천광역시 남구 용현1동 176-12 인하오피스텔 40
2호

박성훈

인천광역시 부평구 부개2동 대동아파트 5동 307호

안소연

인천광역시 남동구 구월3동 1100-21 2층

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 43736-1

부처명 교육과학기술부

연구사업명 도약연구

연구과제명 나노다공성 실리콘 기반 차세대 암진단 및 치료기술

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2011.07.01 ~ 2012.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

산화구리(Ⅱ) 나노막대가 중심부에 위치하고, 상기 중심부의 외주면에 팔라듐(Pd)이 코팅된 것을 특징으로 황화 수소 검출용 가스센서에 사용되는, 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 팔라듐 코팅층의 두께는 25 ~ 35 nm 인 것을 특징으로 하는 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대.

청구항 3

기관; 절연층; 제1항의 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대 및 전극의 순서대로 적층된 가스센서.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 기관은 반도체 기관, 도전성 기관 및 비전도성 기관으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 절연층은 이산화규소(SiO_2), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화탄탈륨(Ta_2O_5), 산화지르코늄(ZrO_2), 이산화하프늄(HfO_2), 이산화타이타늄(TiO_2), 산화질화규소(SiON), 질화규소(Si_3N_4), 하프늄 실리콘 옥시 나이트라이드(HfSiON), 및 하프늄실리케이트(HfSi_xO_y , 이때 $0.1 < x < 9$ 이고, $2 < y < 4$ 이다.)를 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 가스센서.

청구항 6

동박을 원료로 산화구리(Ⅱ) 나노막대를 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조된 산화구리(Ⅱ) 나노막대를 팔라듐 전구체 용액에 넣고 자외선을 조사하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 제조된 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대를 열처리하는 단계(단계 3)

를 포함하는 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 단계 1은 대기 분위기에서 $450 \sim 550^\circ\text{C}$ 및 4 ~ 5 시간 동안 동박을 열산화시켜 수행되는 것을 특징으로 하는 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 단계 2의 팔라듐 전구체 용액은 에탄올과 팔라듐 전구체를 900 ~ 1000 : 0.5 ~ 1.5의 비

율로 혼합한 용액인 것을 특징으로 하는 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 단계 2의 팔라듐 전구체는 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, PdSO_4 , $\text{Pd}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4$, PdCl_2 , K_2PdCl_4 , Na_2PdCl_4 및 $\text{Pd}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)_2$ 를 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 단계 2의 자외선 조사는 300 ~ 420 nm 파장의 빛을 3 ~ 4분간 100 W로 조사하는 것을 특징으로 하는 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 단계 3의 열처리는 비활성기체 분위기에서 450 ~ 500 °C 및 1 ~ 2 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 제조방법.

명세서

기술분야

본 발명은 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대, 이의 제조방법 및 이를 이용한 가스센서에 관한 것이다.

배경기술

나노구조에는 거대분자, 양자점과 같은 영차원 나노구조체와 나노와이어, 나노리본, 나노니들, 나노로드와 같은 직경이 100 nm 이하인 1차원 나노구조체 및 나노막막, 나노쉬트와 같은 직경이 100 nm 이하인 2차원 나노구조체 등으로 나눌 수 있는데, 이중에서 1차원 나노구조체는 높은 기계적, 전기적, 광학적 활용도로 인하여 활발한 연구가 진행되고 있다. 구체적으로, 1차원 나노구조를 기반으로 한 가스센서는 2차원 나노구조를 기반으로 한 가스센서에 비해 넓은 표면적을 가지면서 우수한 민감도, 탁월한 공간 분해능(spatial resolution) 및 기민한 반응도를 지니고 있어 현재 널리 연구되고 있다. 그러나 센싱 성능 및 검출 한계의 향상에 대해서는 여전히 많은 과제가 남아있다.

1차원 나노구조체의 제조방법으로는 열증착법, 화학증착법, 수열합성법, 전기화학법, 전계화학법, 졸-겔 법 등이 있다. 이 중 열증착법은 다른 증착법에 비해, 온도에 따른 나노구조 형태의 제어특성이 우수하기 때문에 합성법으로 선호되어지고 있다. 또한 1차원 나노구조를 기반으로 한 가스센서의 감도 향상과 검출 한계를 극복하기 위하여, 도핑, 표면기능화, 이종구조(heterostructure)로의 합성과 같은 다양한 기술들이 개발되고 있다.

이러한 다양한 나노구조체들 중 산화구리(II) 1차원 나노구조체는 화학적 안정성, 전기화학적 활용성 및 우수한 전자 이동성 때문에 고온 초전도체, 가스 센서, 리튬전지, 광 스위치, 자기저항재, 태양전지, 전장방출기와 같은 전자장치나 광전자장치 분야에서 다양한 잠재적 응용성을 지니고 있다.

한편, 황화수소(H_2S)는 석유 정제과정, 펄프과정, 피혁, 아교, 형광물질 원료 등의 제조과정 중에 부산물로서 발생하거나 염료, 공업약품, 의약품(디메틸 설펜아이드, 디메틸 설펜사이드 황화나트륨)의 원료로 사용할 때 발생하는 인화성 물질이다. 황화수소는 매우 유독하여 인체에 500 ppm이상 노출되면 위독하고, 1000 ppm 이상에 이르면 사망에 이를 수 있으며, 50 ppm의 미량으로도 장기간 노출될 경우 비염, 인두염, 기관지염이 발생할 수 있는 유독한 물질이므로, 황화수소 검출용 가스센서는 황화수소에 노출 위험이 있는 인간을 보호하기 위하여 수십 ppm 정도의 농도에서도 검출이 가능하여야 한다.

- [0006] 종래의 기술로서 [대한민국 공개특허 10-2011-0076595]에서는 코어-셸 구조의 구리-팔라듐 나노합금 분말의 제조방법을 제공한다. 구체적으로, 구리 나노 분말 상에 팔라듐 이온 함유 용액을 도포하는 단계; 및 상기 구리 나노 분말과 팔라듐 이온 간의 무전해 도금 반응을 진행하는 단계를 포함하는 코어-셸 구조의 구리-팔라듐 나노합금 분말의 제조 방법을 제공한다. 상기의 제조방법에 따른 나노 합금 분말은 구리 나노 입자에 팔라듐을 균일하게 코팅함으로써, 전도성 페이스트나 전극 등에서 촉매로 사용할 수 있다고 기재되어 있으나, 열처리 공정을 수행하지 않아 고온에서 구리와 팔라듐이 분리되어 촉매로서의 역할을 수행할 수 없다는 문제점이 있다.
- [0007] 또한 [대한민국 등록특허 10-0691908]에서는 금속산화물 표면에 금속산화물 초미립자를 코팅하는 방법 및 이로 부터 제조된 코팅체를 제공한다. 구체적으로, 금속(M1)산화물을 피복시키고자 하는 금속(M2)염 수용액과 접촉 처리하여 혼합액을 제공하는 단계, 200 ~ 700 ℃의 반응온도 및 180 ~ 550 bar의 압력 하에서 상기 접촉 처리된 혼합액을 물과 연속적으로 혼합하여 반응시키는 단계를 포함하여 금속산화물 초미립자가 코팅된 금속산화물을 제공한다. 상기의 코팅 방법은 코팅 입자의 크기가 나노 크기의 초미립자이면서도 균질하게 코팅되어 있는 코팅체를 제공하나, 침전제, 계면활성제 등을 첨가함으로써 반응 후 잔여물의 분리 공정이 필요하다는 문제점이 있다.
- [0008] 이에 본 발명의 발명자들은 황화수소 가스 검출용 가스센서의 감도를 향상시키기 위하여 연구를 수행하던 중, 종래의 산화구리(Ⅱ) 나노막대에 팔라듐(Pd)을 코팅한 후 열처리하여 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대를 제조하고, 상기 나노막대를 황화수소 검출용 가스센서에 적용할 때, 센싱 감도가 향상되고 회복 시간이 단축된다는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대를 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 상기 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대를 포함하는 가스센서를 제공하는 것이다.
- [0011] 나아가 본 발명의 또 다른 목적은 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
- [0013] 산화구리(Ⅱ) 나노막대가 중심부에 위치하고, 상기 중심부의 외주면에 팔라듐(Pd)이 코팅된 것을 특징으로 황화수소 검출용 가스센서에 사용되는, 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대를 제공한다.
- [0014] 또한 본 발명은, 기판; 절연층; 제1항의 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대 및 전극의 순서대로 적층된 가스센서를 제공한다.
- [0015] 나아가 본 발명은, 동박을 원료로 산화구리(Ⅱ) 나노막대를 제조하는 단계(단계 1);
- [0016] 상기 단계 1에서 제조된 산화구리(Ⅱ) 나노막대를 팔라듐 전구체 용액에 넣고 자외선을 조사하는 단계(단계 2); 및
- [0017] 상기 단계 2에서 제조된 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대를 열처리하는 단계;(단계 3)
- [0018] 를 포함하는 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 따른 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 제조방법은 종래 2차원 나노구조를 기반으로 한 산화구리(II) 박막과는 달리 1차원 나노구조를 기반으로 함으로써, 더욱 넓은 표면적을 가지고, 화학적, 전기적으로 안정하며, 황화수소(H_2S) 가스에 대한 센싱 특성은 종래의 산화구리(II) 나노막대보다 향상된 센싱 감도, 회복 시간 단축 등의 특성을 나타내어 가스의 누설감지, 농도의 측정 및 기록, 경보 등에 사용이 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1의 (a)는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 나노막대를 주사전자현미경으로 촬영한 사진이고, (b)는 실시예 1의 나노막대의 에너지 분산형 X선 스펙트럼이다.
- 도 2의 (a)는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 나노막대를 투과전자현미경으로 저배율에서 촬영한 사진이고, (b)는 실시예 1에서 제조된 나노막대를 투과전자현미경으로 고배율에서 촬영한 사진이며, (c)는 실시예 1에서 제조된 나노막대의 특정 영역에서의 전자회절패턴을 나타낸 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 실시형태에 따른 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대가 포함된 가스센서의 개략도이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 X선 회절 분석 그래프이다.
- 도 5의 (a)와 (b)는 본 발명의 실시예 2와 비교예 2에서 제조된 가스센서의 300 ℃ 에서의 황화수소 가스에 대한 센싱반응을 나타낸 그래프이다. 또한, 도 5의 (c)와 (d)는 상기 도 5의 (a)와 (b)에서 황화수소 가스의 농도가 100 ppm 일 때의 측정값을 기준으로 그래프를 확대한 것이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 2와 비교예 2에서 제조된 가스센서의 센싱 신뢰성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은 산화구리(II) 나노막대가 중심부에 위치하고, 상기 중심부의 외주면에 팔라듐(Pd)이 코팅된 것을 특징으로 황화수소 검출용 가스센서에 사용되는, 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대를 제공한다.
- [0022] 이하, 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대를 상세히 설명한다.
- [0023] 본 발명에서 제조되는 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대는 주사전자현미경으로 촬영되어 도 1의 (a)에 도시되어 있다. 도 1의 (a)를 참조하면, 제조된 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대는 산화구리(II) 나노막대의 외주면에 팔라듐 코팅층이 25 ~ 35 nm의 두께로 형성된 것을 관찰할 수 있다.
- [0024] 상기, 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대는 1차원 나노구조체로서, 종래 2차원 나노구조를 기반으로 한 산화구리(II) 박막과는 달리 1차원 나노구조를 기반으로 함으로써, 더욱 넓은 표면적을 가지고, 화학적, 전기적으로 안정하며, 황화수소(H_2S) 가스에 대한 센싱 특성은 종래의 산화구리(II) 나노막대보다 향상된 센싱 감도, 회복 시간 단축 등을 나타내는 장점이 있다.
- [0025] 산화구리(II) 나노막대에 팔라듐을 코팅함으로써 센싱 특성이 향상되는 현상은 나노물질의 금속 촉매 강화 가스 센싱 이론을 기반으로 설명할 수 있다. 구체적으로, 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 경우, 촉매인 팔라듐 입자 표면에 황화수소 가스의 흡착과 황화수소 가스에 의해 형성된 자유 전자에 기인한다. 하단의 두 가지 근거를 통해 센싱 특성이 향상된 사실을 설명할 수 있다.
- [0026]
- [0027] (1) 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 표면은 도 2 (a)의 투과전자현미경 사진에서 볼 수 있듯이 팔라듐 클러스터(cluster)가 산화구리(II) 나노막대 표면에 분포하고 있고, 상기의 팔라듐 클러스터의 존재로 산소 종들이 화학적으로 흡착되어 다량 분포할 수 있도록 하여 센싱 효과를 강화시킬 수 있다.

- [0028] (2) 또한 산화구리(II) 나노막대의 표면에 코팅된 팔라듐 나노입자는 도 1 (a)의 주사전자현미경 사진과 도 2 (a)의 투과전자현미경 사진에서 볼 수 있듯이 입자 모양 및 표면 형상에서 매우 불규칙한 분포를 보이기 때문에 일반적인 산화구리(II) 나노막대보다 우수한 비표면적을 가진다. 상기와 같은 비표면적의 향상은 황화수소 가스의 흡착 강도를 높여주고, 상기 흡착된 황화수소 가스는 촉매작용을 하는 팔라듐 클러스터 위에서 해리, 확산한다. 해리, 확산을 통해 활성화된 황화수소 가스는 상기 팔라듐 클러스터를 통해서 반도체성을 띠는 산화구리(II) 나노막대로 이동하여 산화구리(II) 나노막대의 산소와 산화반응을 하여 저항을 증가시킨다. 다르게 표현하면, 산화구리(II) 나노막대 표면에 붙어있는 팔라듐과의 강한 상호작용으로 인해 더욱 빠르게 황화수소 가스는 해리되고, 산소 분자와의 화학적 흡착이 발생한다.
- [0029] 결과적으로 상기 (1), (2)에 따라서 황화수소 가스로부터 방출된 전자의 양은 증가하여 센싱 감도가 향상하게 된다.
- [0030] 즉, 센싱 특성의 향상은 황화수소 가스의 강화된 화학적 흡착과 그 결과 형성된 전자가 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 센싱 반응을 촉진시킨다고 설명할 수 있다.
- [0031] 또한 본 발명은 상기에서 제조된 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대가 포함된 가스센서를 제공한다.
- [0032] 이하 본 발명에서 제조된 가스센서를 도 3을 참조하여 상세히 설명한다.
- [0033] 도 3은 본 발명에서 제조된 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대가 포함된 가스센서의 개략도이다. 구체적으로 상기 가스센서는 도 3에 도시된 바와 같이 기판; 절연층; 제1항의 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대 및 전극의 순서대로 적층되어 제조되는 것이 바람직하다.
- [0034] 상기 가스센서에서 기판은 반도체 기판, 도전성 기판, 비전도성 기판 등을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로 상기 반도체 기판은 실리콘 기판 또는 III족 ~ V족 반도체 기판 등을 사용할 수 있고, 도전성 기판은 금속 기판, 도전성 유기화합물 기판 등을 사용할 수 있으며, 비전도성 기판은 유리 기판, 고분자 화합물 기판 등을 사용할 수 있다. 그러나 상기 반도체 기판 중에서 실리콘 기판은 회복성이 좋고 소비전류가 작은 장점을 가지기 때문에, 본 발명의 가스센서 제조시에는 실리콘 기판을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0035] 다음으로, 상기 기판상에는 절연층이 배치되고, 상기 절연층은 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대 및 2종 이상의 전극 아래에 위치한다. 절연층은 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대 및 2종 이상의 전극을 기판으로부터 전기적으로 격리시키는 역할을 한다. 상기 절연층은 전기적 절연성을 가지는 것으로서, 이산화규소(SiO_2), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화탄탈륨(Ta_2O_5), 산화지르코늄(ZrO_2), 이산화하프늄(HfO_2), 이산화타이타늄(TiO_2) 등을 포함하는 산화막과 산화질화규소(SiON), 질화규소(Si_3N_4) 등을 포함하는 질화막 또는 하프늄 실리콘 옥시나이트라이드(HfSiON), 하프늄실리케이트(HfSi_xO_y , 이때 $0.1 < x < 9$ 이고, $2 < y < 4$ 이다.) 등을 포함하는 하프늄(Hf) 계열의 절연막 등을 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 열안정성을 가지는 이산화규소를 사용하는 것이 좋다.
- [0036] 다음으로 상기 절연층의 상부에는 본 발명에서 제조되는 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대가 위치한다. 상기 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대는 증류수와 이소프로필 알코올의 혼합액에 분산시켜 적층하는 것이 바람직하고, 도 3에 도시된 바와 같이 절연층과 전극 사이에서 서로 접촉되어 네트워크를 이룰 수 있다.
- [0037] 다음으로 상기 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 상부에는 전극이 위치한다. 상기 전극은 제1전극 및 제2전극을 포함하며 서로 동일 또는 상이한 금속재료로 이루어질 수 있다. 이때, 상기 전극의 재료는 2종 이상의 금속을 포함하는 것으로써 금(Au), 니켈(Ni), 백금(Pt), 이리듐(Ir), 은(Ag), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 스테인리스 스틸, 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 텅스텐(W) 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 금(Au) 전극과 니켈(Ni) 전극을 사용할 수 있다. 상기 전극은 직사각형, 타원형, 원형, 다각형 또는 이들의 조합으로 이루어진 형태 등과 같이 다양한 다른 모양을 가질 수 있으나, 기판의 하부

에 위치한 복수의 나노막대들 중, 어느 한 나노막대의 일부분이 제1전극에 전기적으로 접촉되고, 다른 한 나노막대의 일부분이 제2전극에 접촉되며, 상기 어느 한 나노막대와 다른 한 나노막대가 서로 전기적으로 접촉될 수 있는 것이 바람직하다. 또한 상기 전극 하부에 위치한 상기 복수의 나노막대들은 얽힌 그물과 같은 네트워크 구조를 형성하는 것이 바람직하다.

- [0038] 또한, 본 발명은 동박을 원료로 산화구리(II) 나노막대를 제조하는 단계(단계 1);
- [0039] 상기 단계 1에서 제조된 산화구리(II) 나노막대를 팔라듐 전구체 용액에 넣고 자외선을 조사하는 단계(단계 2); 및
- [0040] 상기 단계 2에서 제조된 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대를 열처리하는 단계;(단계 3)
- [0041] 를 포함하는 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 제조방법을 제공한다.
- [0042] 이하, 본 발명에 따른 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 제조방법을 단계별로 더욱 상세하게 설명한다.
- [0043] 먼저, 본 발명에 있어서, 상기 단계 1은 동박을 원료로 산화구리(II) 나노막대를 제조하는 단계로, 더욱 상세하게는 대기 분위기에서 동박을 열산화시켜 1차원 산화구리(II) 나노막대를 제조한다.
- [0044] 구체적으로 상기 단계 1의 산화구리(II) 나노막대는 가열로 내의 석영관에서 대기 분위기로 450 ~ 550 °C 및 4 ~ 5 시간 동안 동박을 열산화시켜 수행하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 500 °C에서 4시간 동안 수행할 수 있다. 만약, 상기 열처리 온도가 450 °C 미만일 경우, 열산화법으로 나노막대를 제조하는 것 자체가 어려운 문제가 있고, 550 °C 초과일 경우, 나노막대보다는 나노입자로 제조되는 문제가 있다.
- [0045] 상기 단계 1을 수행함에 따라, 열산화하는 시간에 따라 차이는 있지만 산화구리(II) 나노막대는 동박의 표면에서부터 형성되며, 상기 단계 1에서 최종적으로 제조되는 산화구리(II) 나노막대는 직경이 수백 nm이고, 길이는 수십 nm인 나노막대가 균일하게 생성된다.
- [0046] 또한 상기 단계 1을 수행하기 전, 희석시킨 염산 수용액 및 메탄올(CH_3OH)과 아세톤(CH_3COCH_3)의 혼합액에 동박을 세척하는 단계 및 질소(N_2) 건을 사용하여 건조하는 단계를 추가적으로 수행할 수 있는데, 상기 세척 및 건조 단계를 수행함으로써, 동박에 형성되어 있는 자연 산화막과 기타 오염물질을 제거할 수 있다.
- [0047] 다음으로 본 발명에 따른 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 산화구리(II) 나노막대를 팔라듐 전구체 용액에 넣고 자외선을 조사하는 단계이다.
- [0048] 이때, 상기 단계 2의 팔라듐 전구체 용액은 에탄올과 팔라듐 전구체를 900 ~ 1000 : 0.5 ~ 1.5의 비율로 혼합하여 제조하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 에탄올과 팔라듐 전구체를 1000:1의 비율로 혼합하여 사용할 수 있다. 이 때 팔라듐 전구체의 혼합 비율이 0.5 미만일 경우, 코팅에 필요한 팔라듐의 양이 부족하여 황화수소 가스와 접촉하였을 때 필요한 정도의 해리, 확산 반응을 나타내지 못하고, 1.5 를 초과하는 경우에는 경제성이 떨어지고 그만큼 분산도가 저하되기 때문에 반응활성에 좋지 않은 영향을 미칠 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 단계 2의 팔라듐 전구체 용액의 제조시 팔라듐 전구체는 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, PdSO_4 , $\text{Pd}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4$, PdCl_2 , K_2PdCl_4 , Na_2PdCl_4 , $\text{Pd}(\text{OOCH}_2\text{CH}_3)_2$ 등을 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 PdCl_2 를 사용할 수 있다.
- [0050] 상기 단계 2에서 팔라듐 전구체 용액 제조 시에는 추가적으로 교반을 충분히 수행함으로써, 팔라듐이 균질하게 분포된 팔라듐 전구체 용액을 제조할 수 있으며, 상기 제조된 팔라듐 전구체 용액에 단계 1에서 제조된 산화구리(II) 나노막대를 첨가하고 자외선을 조사하여 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대를 제조한다.
- [0051] 이때, 상기 단계 2의 자외선 조사는 300 ~ 420 nm 파장의 빛을 3 ~ 4분간 100 W로 조사하여 수행되는 것이 바람직하다. 만약 상기 자외선 조사 시, 300 nm 미만의 파장으로 광원을 조사할 경우, 값비싼 광원장치 등으로 인하여 제조원가 상승의 문제점이 있으며, 450 nm 초과 파장으로 광원을 사용할 경우, 팔라듐이 코팅되는 반응시

간이 매우 길어지거나 반응이 전혀 일어나지 않는 문제점이 있다.

- [0052] 다음으로 본 발명에 따른 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 단계 2에서 제조된 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대를 열처리하는 단계이다.
- [0053] 구체적으로 상기 단계 3의 열처리는 비활성기체 분위기에서 450 ~ 500 °C 및 1 ~ 2 시간 동안 수행되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 아르곤(Ar) 기체 분위기로 480 °C에서 1시간 동안 수행할 수 있다. 상기 단계 3의 열처리 공정을 수행함으로써, 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대 내의 수분이 제거되고, 결정성을 추가적으로 부여할 수 있다.
- [0054] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0055] <실시예 1> 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 제조
- [0056] 단계 1: 산화구리(II) 나노막대 제조
- [0057] 두께 0.5 mm, 순도 99.98 %의 동박을 2 cm × 2 cm의 정사각형 모양으로 자른 뒤 5 ~ 15 %농도로 희석시킨 염산 용액에 넣고 넣고 약 10초간 유지하였다. 그 뒤, 상기 동박을 꺼내어 메탄올과 아세톤이 1:3 비율로 혼합된 혼합액에 넣고 약 5분간 초음파 처리 후, 증류수로 세척하여 동박 표면의 자연 산화막과 오염물질을 제거하였다.
- [0058] 상기의 동박을 질소 건을 사용하여 건조한 다음 알루미늄아 보트에 넣고 가열로의 석영관에 장입하였다. 상기 석영관 내부는 대기분위기로 하여 5 °C/min으로 500 °C 까지 승온시킨 후, 4시간 동안 상기 온도를 유지하면서 산화구리(II) 나노막대를 제조하였고, 제조 후에는 석영관의 온도를 상온으로 냉각시켜 나노막대의 제조를 완성하였다.
- [0059] 단계 2: 팔라듐 코팅 단계
- [0060] 상기 단계 1에서 제조된 산화구리(II) 나노막대를 팔라듐 전구체 용액에 넣고 습식 방법으로 팔라듐을 코팅하였다. 상기 팔라듐 전구체 용액은 유리병에 메탄올과 염화팔라듐(PdCl₂)을 1000:1의 비율로 넣어 혼합하고, 충분히 교반하여 염화팔라듐이 균질하게 분포하도록 하여 제조하였다. 상기 제조된 팔라듐 전구체 용액에 산화구리(II) 나노막대를 넣고 상기 유리병을 자체 제작한 자외선 상자에 위치시켰다. 그 뒤, 파장이 360 nm 인 자외선을 4분간 100 W로 조사하여 산화구리(II) 나노막대에 팔라듐을 코팅하였다.
- [0061] 단계 3: 열처리 단계
- [0062] 상기 단계 2에서 제조된 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대를 전기가열로 내의 석영관에 장입시켰다. 석영관을 밀폐시키고 석영관 내부를 0.8 Torr로 감압한 뒤 온도를 480 °C까지 승온시킨 후 아르곤 기체의 유량을 200 sccm으로 하여 석영관 내로 주입하였다. 상기의 반응 조건을 1시간 동안 유지시키면서 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대를 열처리하여 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 제조를 완료하였다.
- [0063] <실시예 2> 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대를 이용한 가스센서의 제조
- [0064] 결정면이 단결정인 실리콘 기판 상에 절연층으로서 이산화규소를 열산화법을 이용하여 200 nm의 두께로 적층하고, 상기 실시예 1에서 제조한 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대를 증류수 5 mL 및 이소프로필 알코올 5 mL의 혼합용액에 초음파 기기를 이용하여 균질하게 분산시키고 10 μl를 분취하여 상기 이산화규소 상부에 적층하였다. 두께 200 nm의 니켈 박막을 제1전극으로 하고 두께 50 nm의 금 박막을 제2전극으로 하여 간격이 20 μm 인 IDE(Interdigital electrode) 전극을 제조하였고, 상기 제조된 전극을 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 상부에 적층하여 황화수소 가스 검출용 가스센서 제조를 완성하였다.

- [0065] <비교예 1> 산화구리(Ⅱ) 나노막대의 제조
- [0066] 실시예 1의 단계 1만을 수행하여 산화구리(Ⅱ) 나노막대를 제조하였다.
- [0067] <비교예 2> 산화구리(Ⅱ) 나노막대를 이용한 가스센서의 제조
- [0068] 상기 비교예 1에서 제조한 산화구리(Ⅱ) 나노막대를 사용하여 실시예 2와 동일한 방법으로 황화수소 가스 검출용 가스센서를 제조하였다.
- [0069] <실험예 1> 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대의 형상분석
- [0070] 상기 실시예 1에서 제조된 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대의 형상 및 성분 분석을 에너지 분산형 X선 분석기(EDXS)가 장착된 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM, 제조사: Hitachi, 모델명: S-4200), 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM, 제조사: Phillips, 모델명: CM-200) 및 X선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD, 제조사: Philips)를 사용하여 수행하였고, 상기 분석 결과를 도 1, 도 2 및 도 4에 나타내었다.
- [0071] 도 1은 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대의 형상과 성분을 분석한 사진이다. 도 1의 (a)는 실시예 1에서 제조된 나노막대를 주사전자현미경으로 촬영한 사진이고, (b)는 실시예 1의 나노막대의 에너지 분산형 X선 스펙트럼이다.
- [0072] 도 1의 (a)에서 볼 수 있듯이 실시예 1에서 제조된 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대는 표면에 코팅되어 있는 수많은 팔라듐 나노입자로 인하여 거친 표면을 나타내는 것을 관찰할 수 있었고, 나노막대의 크기는 수백 나노미터의 직경과 약 15 μm 이상의 길이로 형성되었음을 확인할 수 있었다.
- [0073] 또한 도 1의 (b) 스펙트럼으로부터 상기 실시예 1에서 제조된 나노막대가 구리, 산소 및 팔라듐으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 도 1의 (b)의 스펙트럼에서 탄소(C) 성분이 나타난 것은 검체분석을 위해 사용한 그리드에 의한 것이었다.
- [0074] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대의 투과전자현미경 사진 및 특정 영역에서의 전자회절 패턴을 나타낸 사진이다. 도 2의 (a)는 실시예 1에서 제조된 나노막대를 투과전자현미경으로 저배율에서 촬영한 사진이고, (b)는 실시예 1에서 제조된 나노막대를 투과전자현미경으로 고배율에서 촬영한 사진이며, (c)는 실시예 1에서 제조된 나노로드의 특정 영역에서의 전자회절패턴을 나타낸 사진이다.
- [0075] 도 2의 (a)에서 볼 수 있듯이 상기 실시예 1에서 제조된 나노막대는 그 크기가 220 ~ 400 nm로서, 산화구리(Ⅱ) 나노막대가 중심부에 위치하고, 상기 중심부의 외주면에 약 30 nm의 두께로 팔라듐이 코팅된 나노막대임을 확인할 수 있었다. 또한 도 2의 (b)로부터 단결정 산화구리(Ⅱ) 나노막대와 팔라듐을 관찰할 수 있었고, 상기 단결정 산화구리(Ⅱ) 나노막대의 면간간격은 (200)면에서 0.23 nm를 가지고 단결정 팔라듐 코팅층의 면간간격은 (111)면에서 0.22 nm를 가짐을 관찰할 수 있었다. 도 2의 (c)는 특정영역의 전자 회절(SAED, Selected Area Electron Diffraction) 패턴으로 반사점은 (002), $(00\bar{2})$, $(\bar{2}20)$, $(2\bar{2}0)$, $(\bar{2}22)$, $(22\bar{2})$ 이고, 단사정계 산화구리(Ⅱ)의 격자상수는 JCPDS 45-0937 ($a=0.468$ nm, $b=0.342$ nm, $c=0.513$ nm, $\beta=99.549^\circ$)와 동일하여 단결정임을 확인할 수 있었으며, 또한 팔라듐으로부터 나온 (111), (200), (220) 피크로부터 팔라듐 또한 결정 질임을 확인할 수 있었다.
- [0076] 또한 도 4는 팔라듐이 코팅된 산화구리(Ⅱ) 나노막대의 X선 회절 분석 그래프이다. 산화구리(Ⅱ) 나노막대로부터 검출된 대부분의 X선 회절 패턴 피크는 입방체와 단사정계의 두 가지 형태였으나, 몇 가지 피크는 동판으로부터 나온 것이어서 상기 도 4로부터 산화구리의 두 가지 결정구조가 공존함을 확인할 수 있었다. 구리의 산화 반응은 하기 반응식으로 표현된다.
- [0077] <반응식 1> $4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$

[0078] <반응식 2> $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{CuO}$

[0079] 종래에 보고된 자료에 따르면, 동판 표면은 산화구리(I)이 먼저 제조된 뒤, 동판의 열산화 공정을 통해 산화구리(I)의 막 위로 산화구리(II)의 나노막대가 성장하는 것으로 알려져있다. 따라서, 산화구리(I)과 산화구리(II)는 공존하지만, 500 °C에서는 산화구리(II)의 상(phase)이 대부분을 차지하게 된다. 결과적으로 도 4의 나노막대의 X선 회절 패턴에서 산화구리(I)의 피크는 나노막대에서 나온 것이 아니고, 주로 나노막대 하층부의 산화구리(I)으로부터 나온 것임을 확인할 수 있었고, 이 사실로부터 나노막대는 주로 산화구리(II)로 되었다는 것을 증명할 수 있었다. 또한 상기의 X선 회절 분석을 통해 산화구리(I)과 산화구리(II) 뿐만 아니라 구리(Cu) 및 팔라듐(220)면도 관찰할 수 있었다.

[0080] 상기 분석결과로부터 팔라듐이 코팅된 산화구리(II)의 형상을 확인할 수 있었고 실시예 1에서 제조된 팔라듐이 코팅된 산화구리(II)가 단사정계 구조를 가지는 결정질로 구성되어 있음을 증명할 수 있었다.

[0081] <실험예 2> 가스센서의 전기적인 센싱 특성 분석

[0082] 상기 실시예 2와 비교예 2에서 제조된 가스센서의 센싱 특성을 확인하기 위하여 300 °C 에서 20, 50, 75 및 100 ppm 농도의 황화수소 가스(순도: 99.99 % 이상)를 미량주사기(microsyringe)로 주입하여 각 시편에 도달하게 하고, 0.5 V의 전압을 가한 뒤, 이 때의 저항을 측정하여 응답율을 계산하였고 상기 결과에 대한 센싱 특성을 나타내는 그래프를 도 5에 나타내었다. 이때 응답률은 $(R_g - R_a)/R_a$ (여기서 R_g 는 황화수소 가스 분위기에서의 저항이고, R_a 는 대기 중에서의 저항을 나타낸다.)로서 정의된다. 또한 응답시간은 이산화질소 가스 투입 후에, 평형에서부터 90 %에 도달하는 시간이고, 회복시간은 가스 제거 후 원래상태의 90 %로 복구되는 시간이다.

[0083] 도 5의 (a)와 (b)는 본 발명의 실시예 2와 비교예 2에서 제조된 가스센서의 300 °C 에서의 황화수소 가스에 대한 센싱반응을 나타낸 그래프이다. 또한, 도 5의 (c)와 (d)는 상기 도 5의 (a)와 (b)에서 황화수소 가스의 농도가 100 ppm 일 때의 측정값을 기준으로 그래프를 확대한 것이다. 상기 실시예 2 및 비교예 2에서 가스센서의 반응과 회복은 안정적이고 재현성을 가지고 있었으며, 저항값은 황화수소 가스에 노출됨으로써 증가하고 황화수소 가스를 제거하고 공기를 주입함으로써 완벽히 회복되었다. 도 5의 (a)와 (b)로부터 계산한 응답률을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0084] 산화구리(II) 나노로드 및 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노로드의 응답률, 응답시간 및 회복시간

황화수소 농도(ppm)	응답률(%)		응답시간(초)		회복시간(초)	
	CuO	Pd-CuO	CuO	Pd-CuO	CuO	Pd-CuO
100	400	31243.81	200	670	580	80
75	396.21	22426.26	250	685	595	95
50	386.96	16769.83	300	690	600	100
20	267.57	14212.39	300	700	610	120

[0085] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 비교예 2에서의 가스센서는 20 ~ 100 ppm의 황화수소 가스 농도에서 268 ~ 400 %의 응답률을 보였으나, 실시예 2에서의 가스센서는 14,212 ~ 31,243 %의 응답률을 보였다. 상기 결과는 20, 50, 75, 및 100 ppm의 농도를 기준으로 각각 53.1, 43.3, 56.6 및 78.1배 향상된 것이었다. 또한 상기 실시예 2에서 제조된 가스센서는 종래의 산화주석 나노구조체가 포함된 가스센서를 제외한 다른 대부분의 나노구조체들 보다 훨씬 우수한 민감도를 나타내었다.

[0086] 특히, 상기 실시예 2의 센싱 특성 실험에서 얻어진 응답률 수치(14,212 %)는 동일 조건인 300 °C, 농도 20 ppm의 황화수소 가스에 대한 종래의 백금 도핑 산화주석 나노섬유를 이용한 가스센서의 센싱 감도보다 월등히 높은 값이었다.

[0087] 도 6은 실시예 2와 비교예 2에서 제조된 가스센서의 센싱 신뢰성을 보여주는 그래프이다. 상기 도 6으로부터 실시예 2와 비교예 2의 센싱 감도는 황화수소 기체의 농도에 비례함을 확인할 수 있었다. 또한 상기 표 1에서와 같이 실시예 2의 가스센서는 비교예 2의 가스센서보다 회복시간은 5 ~ 8배 단축된 반면 응답시간은 2 ~ 3배 길어진 것을 관찰할 수 있었다.

[0088] 상기의 센싱 특성과 관련하여 실시예 2의 황화수소 가스에 대한 회복 시간은 다른 나노구조체 가스센서와 비교할 때, 매우 짧아진 값을 나타내지만 하기 표 2에 나타난 바와 같이, 응답시간은 산화주석 나노구조체 기반의 센서보다 긴 것을 알 수 있었는데 이는 산화주석보다 산화구리(II)와 팔라듐이 황화수소 가스에 대한 화학반응이 더 느리기 때문이라고 추측해 볼 수 있었다.

표 2

[0089] 다양한 종류의 나노구조체의 응답률, 응답시간 및 회복시간

나노구조체	황화수소 가스 농도(ppm)	응답률(%)	응답시간(초)	회복시간(초)
CuO 아일랜드를 가지는 SnO ₂ 박막	20	8,065	14	481
CuO가 변형된 SnO ₂ 나노리본	3	18,000	75	415
CuO-코어/SnO ₂ -셸 나노로드	10	9.4×10^6	30	30
구리가 도핑된 SnO ₂ 나노와이어	50	6×10^6	150	2350
백금이 도핑된 SnO ₂ 나노섬유	20	5,119	1	280

[0090] 한편 상기 실시예 2와 비교예 2의 센싱 감도가 차이나는 이유는 황화수소 가스 대한 산화구리(II) 나노막대와 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 반응 메커니즘 차이로부터 설명할 수 있었다.

[0091] 먼저 비교예 2에서 사용된 산화구리(II) 나노막대는 황화수소 가스의 농도에 의존하여 반응한다고 설명할 수 있

다. 구체적으로 황화수소 가스에 산화구리(II) 나노막대가 노출되면 산화구리(II) 박막의 저항 값은 매우 크게 상승하는데, 이는 산화구리(II)가 구리 공공(vacancies)이 존재하는 p-타입 반도체이기 때문이다.

[0092] 산화구리(II) 나노막대가 저농도 황화수소에 노출되면, 300℃에서 황화수소와 흡착된 산소 원자의 화학반응은 하기 반응식 3과 같이 연속적으로 발생한다.

[0093] <반응식 3> $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{ads}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2(\text{g}), \Delta G^\circ_{573\text{K}} = -122.6 \text{ kJ/mol}$

[0094] 반면에, 산화구리(II) 나노막대가 고농도 황화수소에 노출되면 하기 반응식 4와 같은 화학반응으로 황화구리(II)(CuS)층이 산화구리(II) 나노막대 표면에 형성될 수 있다.

[0095] <반응식 4> $\text{CuO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{s}) \rightarrow \text{CuS}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}), \Delta G^\circ_{573\text{K}} = -291.2 \text{ kJ/mol}$

[0096] 황화구리(II)는 자연상태에서 금속성질을 띠므로 황화구리(II)의 형성은 전기저항을 낮추고 황화수소 가스 공급을 중단하면, 나노막대 표면에 형성된 황화구리(II)층은 대기중에서 산화되어 하기 반응식 5와 같이 다시 산화구리(II)로 바뀌면서 회복이 발생한다.

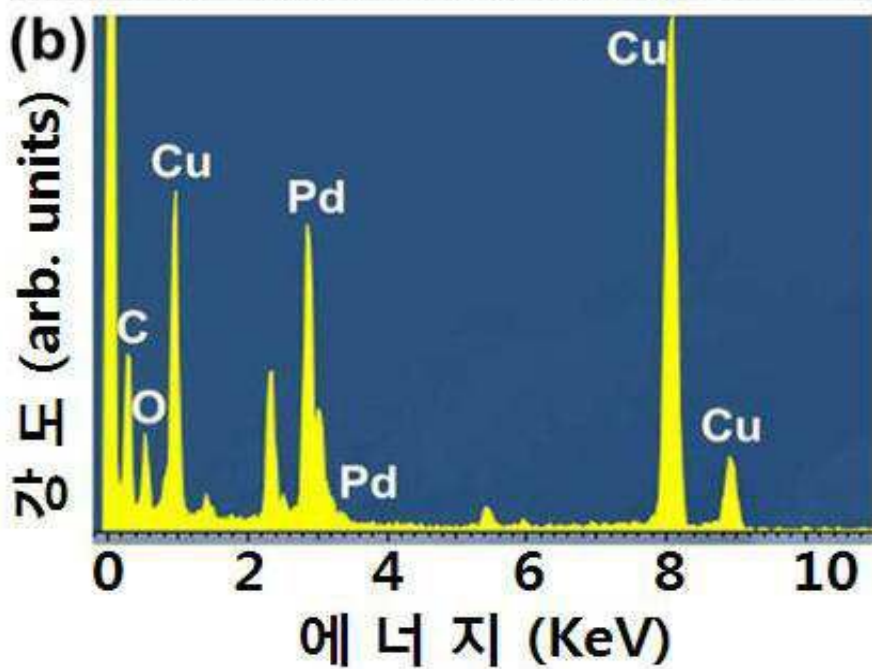
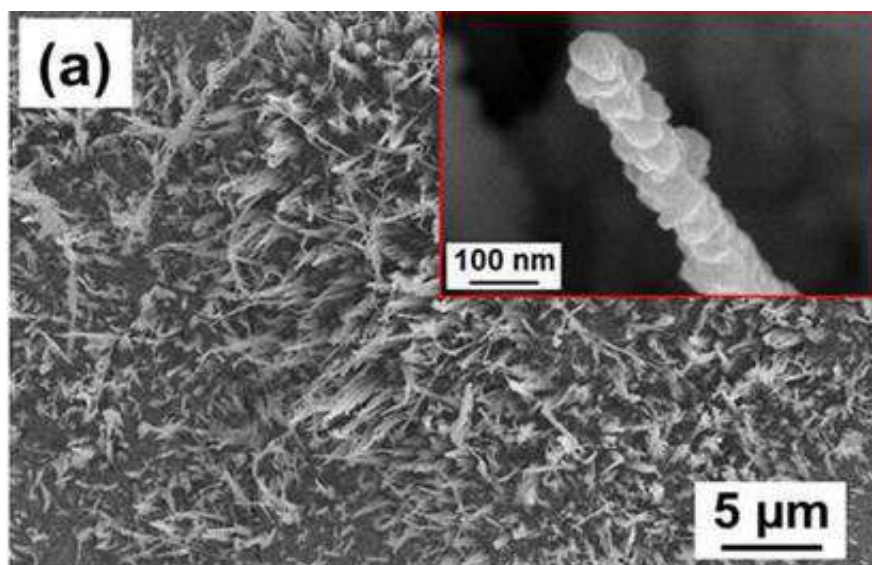
[0097] <반응식 5> $2\text{CuS}(\text{s}) + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + 2\text{SO}_2(\text{g})$

[0098] 반면, 실시예 2에서의 센싱 감도는 상기 본 발명의 가스센서 구조에서 설명한 바와 같이 금속 촉매 강화 가스 센싱 이론을 바탕으로 설명할 수 있었다. 구체적으로는, 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대의 경우, 촉매인 팔라듐 입자 표면에 황화수소 가스의 흡착과 황화수소 가스에 의해 형성된 자유 전자에 기인하여 반응이 일어나는 것이었다.

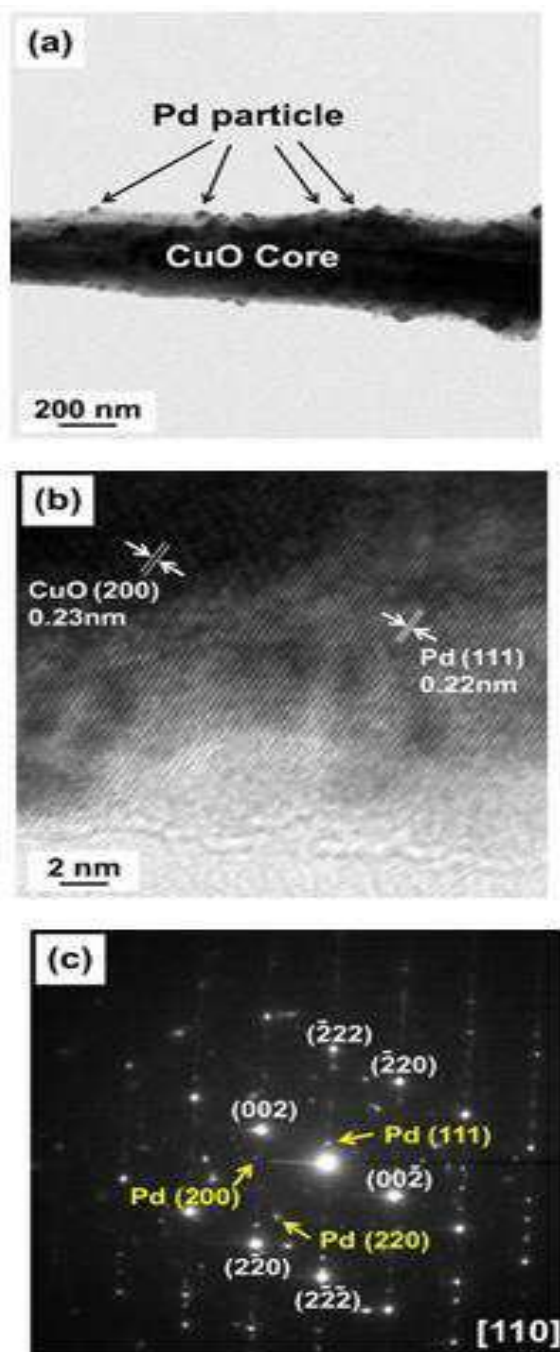
[0099] 상기 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 가스 센서의 센싱특성 및 센싱원리를 파악해 봄으로써, 본 발명에서 제조된 팔라듐이 코팅된 산화구리(II) 나노막대 가스센서의 감도 및 회복시간 단축 효과를 증명할 수 있었다.

도면

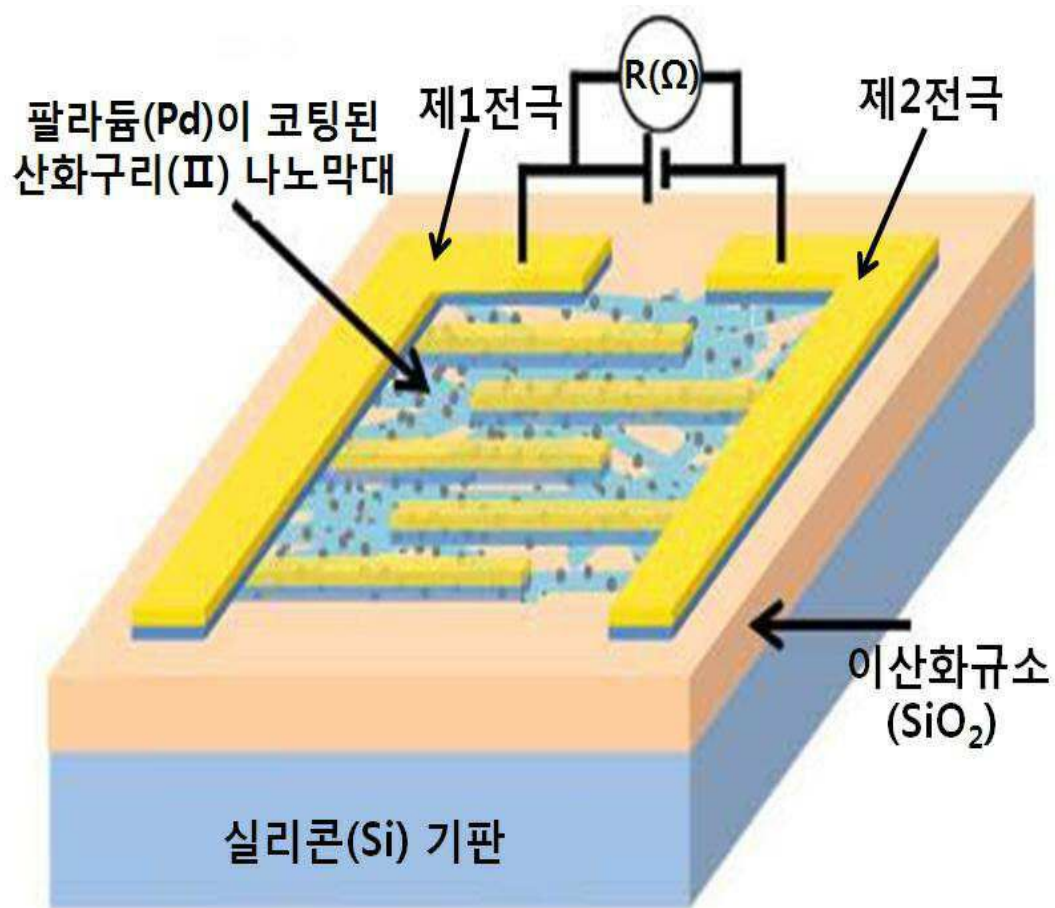
도면1



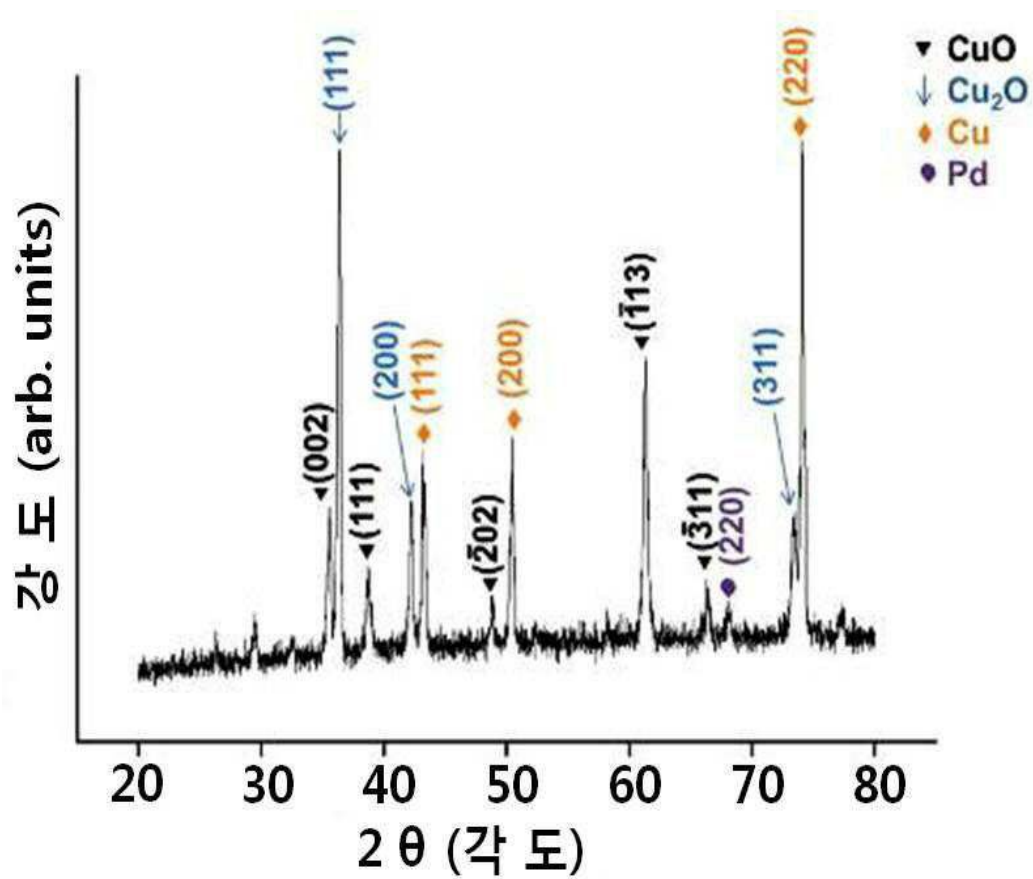
도면2



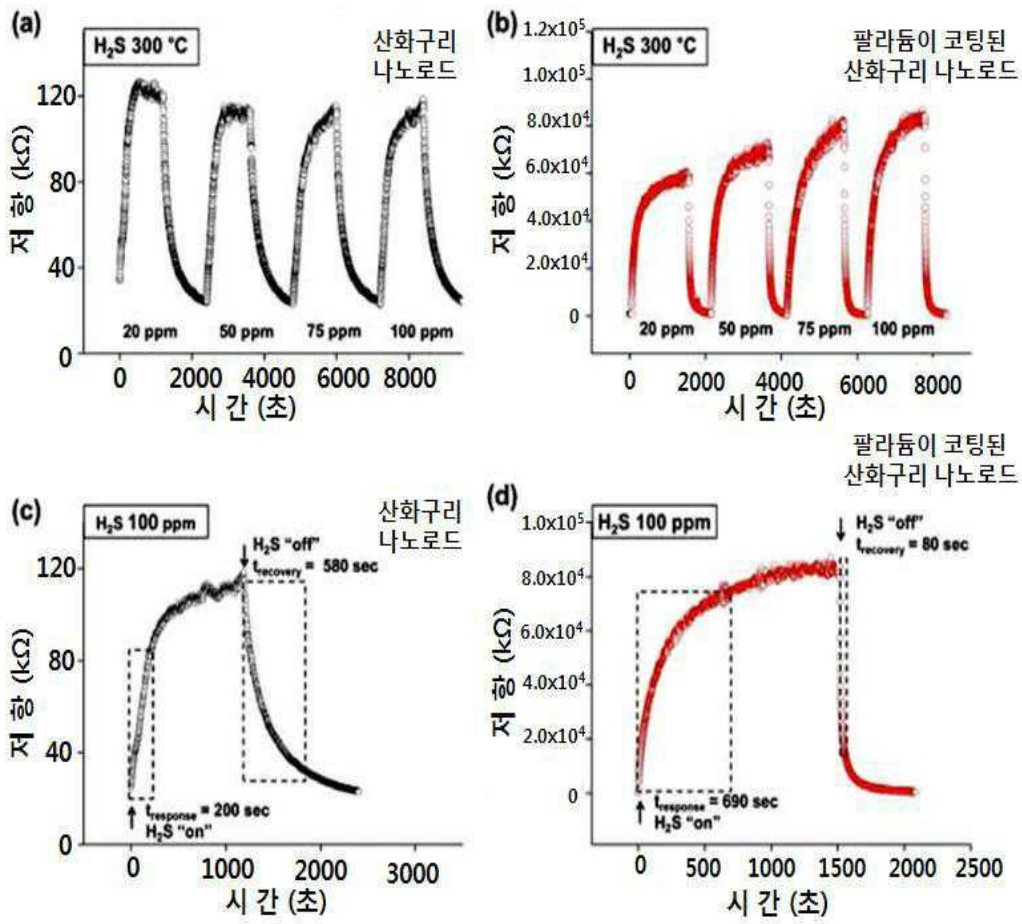
도면3



도면4



도면5



도면6

