

301)가 H₂에 노출될 때, 이들의 격자는 H₂ 농도가 한계값(Pd 대 Ag의 특정비에 특정됨)에 도달할 때 팽창한다. 이는 나노브레이크정선(302)을 폐쇄시켜 와이어의 길이를 따라 저항을 6-8 크기의 자리수 감소시키고 수소 농도 범위에 대한 감지 메카니즘을 제공한다.

대표도

도 3

특허청구의 범위

청구항 1.

a) 유전체 표면 재료; 및

b) 상기 유전체 표면 상에 있는, Pd 및 Ag를 포함하는 하나 이상의 금속 나노와이어를 포함하며,

상기 금속 나노와이어가 한계 수소 농도에 노출될 때 폐쇄되는 하나 이상의 나노브레이크정선을 포함하는,

수소 센서.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 금속 나노와이어와 접촉하고 있는 전극들을 더 포함하는,

수소 센서.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

상기 전극들에 연결되어 회로를 형성하는 전력 공급원을 더 포함하는,

수소 센서.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

상기 회로 내에서 상기 금속 나노와이어의 하나 이상의 전기적 특성을 측정하는 장치를 더 포함하는,

수소 센서.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 금속 나노와이어에서 수소의 용해가 상기 나노브레이크정션을 폐쇄시킴으로써 소정의 한계 농도에서 전기적 응답을 야기하는,

수소 센서.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

상기 전기적 응답은 저항 변화, 전도성 변화, 캐패시턴스 변화, 컨덕턴스 변화, 및 이들의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되는,

수소 센서.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 Ag의 함량은 약 0% 내지 약 26% 범위인,

수소 센서.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

상기 센서 내의 다중 금속 나노와이어는 온도 범위에 걸쳐 수소 농도 범위의 탐지를 가능하게 하도록 가변적인 조성을 포함하는,

수소 센서.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

상기 센서는 변압기 내의 수소를 탐지하는,

수소 센서.

청구항 10.

a) 유전체 표면 재료; 및

b) 상기 유전체 표면 상에 있는, 금속 나노입자의 하나 이상의 컬럼을 포함하며,

상기 나노입자들 사이의 나노갭은 한계 수소 농도에 노출될 때 폐쇄되는,

수소 센서.

청구항 11.

제 10 항에 있어서,

상기 나노겍의 폐쇄는 상기 컬럼이 하나의 전기 회로를 형성할 때 나노입자의 컬럼을 따라 탐지가능한 전기적 응답을 야기 하는,

수소 센서.

청구항 12.

제 11 항에 있어서,

상기 전기적 응답은 저항 변화, 전도성 변화, 캐패시턴스 변화, 컨덕턴스 변화, 및 이들의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되는,

수소 센서.

청구항 13.

제 11 항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 Pd를 포함하는,

수소 센서.

청구항 14.

제 11 항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 Pd 및 Ag의 합금을 포함하는,

수소 센서.

청구항 15.

제 14 항에 있어서,

금속 나노입자의 다중 컬럼은 동일 장치에서 농도 범위에 걸쳐 수소의 탐지를 수행하도록 Pd 및 Ag의 가변적인 비를 포함 하는,

수소 센서.

청구항 16.

제 11 항에 있어서,

상기 센서는 변압기 내의 수소를 탐지하는,

수소 센서.

청구항 17.

a) 소정의 수소 한계 농도에 노출될 때 폐쇄되는 나노브레이크정선을 포함하는 하나 이상의 정확하게 규정된 금속-합금 나노와이어를 형성하는 단계;

b) 상기 나노와이어를 포함하는 회로를 형성하는 단계; 및

c) 상기 나노브레이크정선이 폐쇄되는 때를 결정하기 위해 상기 회로 내에서의 전기적 특성을 모니터링하는 단계를 포함하는,

방법.

청구항 18.

제 17 항에 있어서,

상기 나노와이어는 Pd와 Ag를 포함하는,

방법.

청구항 19.

제 17 항에 있어서,

상기 금속 나노와이어는 가변적인 수소 농도에서 나노브레이크정선의 폐쇄를 수행하도록 조정될 수 있는 조성을 갖는,

방법.

청구항 20.

제 17 항에 있어서,

상기 방법은 변압기 내의 수소를 탐지하는,

방법.

명세서

기술분야

본 발명은 일반적으로 금속 나노와이어(metal nanowires)의 제조, 보다 구체적으로 이러한 나노와이어를 포함하는 수소 가스 센서에 관한 것이다.

배경기술

수소 가스(H_2)는 산업적 및 실험적 설비에서 광범위하게 사용된다. 공기 내에서 수소의 높은 가연성 때문에, 폭발 하한계 (LEL은 25°C에서 4%) 이하의 레벨의 수소를 탐지할 필요성은 매우 중요하다. 수소 센서로서의 팔라듐(Pd)의 이용은 공지되어 있으며(1967년 뉴욕 아카데미 출판사에서 출판된 F.A. Lewis의 "팔라듐 수소 시스템") 순수 팔라듐 보다 낮은 전도성을 갖는 팔라듐 수소화물을 형성하는 금속 내에 수소가 용해될 때 구현되는 증가된 저항을 기초로 한다.

최근에, 팔라듐 나노와이어(또한 "메조와이어(mesowire)"로 공지되며, 중시 구조물(mesosopic structure)은 수십 나노미터 내지 수십 마이크로미터 범위의 길이 범위를 특징으로 함) 센서가 개시되는데, 이는 역응답으로 작동, 즉 수소에 노출될 때 감소된 저항을 구현한다(2001년 Science, 293, F. Favier, E.C. Walter, M.P. Zach, T. Benter, R.M. Penner의 "전해증착된 팔라듐 메조와이어 어레이로부터의 스위치 및 수소 센서"). 이러한 나노와이어는 염화 팔라듐($PdCl_2$)과 과염소산($HClO_4$)의 용액으로부터 전기적으로 바이어스된 그라파이트 스텝 레지(추측상, 이들 테라스 스텝 레지는 선택적인 증착을 야기하는 향상된 필드를 생성함) 상에 전해증착된다. 이들 나노와이어가 형성되면, 시아노아크릴레이트 필름을 이용하여 절연성 유리 기관으로 운반된다. 이들 와이어의 직경은 55 나노미터(nm) 크기라고 하며 이들 와이어에 높은 저항을 제공하는 갭 또는 브레이크-정선(break-junction)을 갖는다. 수소가 도입될 때, 팔라듐-수소화물(PdH_x)이 형성된다. 상온(25°C)에서, 공기중의 수소 농도가 2%(15.2Torr)에 달할 때 α 로부터 β 로의 결정상 변화가 존재한다. 이러한 상변태와 관련하여 금속의 격자 상수가 이에 대응하여 3-5% 증가하여 나노와이어의 "팽창"을 야기함으로써, 나노갭 브레이크정선(나노브레이크정선(nanobreakjunction))을 브리지시키고 나노와이어의 길이를 따라 전체적인 저항 감소를 야기한다. 발생하는 저항 변화는 6 내지 8 크기의 자리수(order of magnitude)이다(일반적인 소자는 "오프" 상태에서 1×10^{-11} amp를, "온" 상태에서 1×10^{-4} amp를 보인다). 이러한 거동은 이들 나노갭 브레이크정선을 갖는 나노와이어에서 독특하다. 다행히도, 센서 분야에 있어서, 이들 갭은 나노와이어가 수소 함유 분위기로부터 제거될 때 재개방되고, 팽창된 나노와이어는 팽창 이전의 상태로 복귀한다.

전술한 나노와이어 센서는 개선될 수 있는 세 개의 주요 결함을 갖는다. 첫 번째 결함은 나노와이어를 형성하기 위한 테라스 스텝 레지의 신뢰도이다. 이는 나노와이어를 자체 선택 배열로 패터닝하는 성능을 제한하며, 즉 나노와이어의 길이 및 배향을 제한한다. 두 번째 결함은 시아노아크릴레이트 "접착제"를 이용하여 나노와이어를 전도성 그라파이트 표면으로부터 절연성 유리 기관으로 운반할 필요가 있는 것이다. 이러한 운반 단계는 나노와이어를 손상시킬 수 있다. 마지막으로, 종래 기술에서 아마도 최대 결함으로 존재하는 수소 농도 및 온도 제한이다. 예를 들어 25°C에서, 이러한 센서가 탐지할 수 있는 H_2 농도 범위가 없으며, 단지 2%가 한계이다. 50°C까지, 이 한계는 공기 중에서 4-5%로 이동되며, 이는 폭발 하한계 이상이다. 결국, 이러한 나노와이어 센서는 기본적으로 매우 좁은 온도 범위 내에서만 수소 탐지 성능을 제공한다.

발명의 상세한 설명

결국, 소정 방식으로 표면 상에 나노와이어의 규칙 패터닝(ordered patterning)을 허용하는 방법, 및 나노와이어가 형성되면 다른 기관으로 운반되어야 하는 필요성을 제거하는 방법이 필요하다. 또한 현재의 수소 센서의 온도/한계 농도 제한을 극복하고 H_2 농도 범위가 결정되도록 허용하며, 센서가 폭발 하한계 이하의 H_2 를 탐지할 수 있도록 보다 넓은 작동 온도 범위를 허용하는 방법이 필요하다. 이러한 장치는 가변적인 또는 동적 범위의 수소 센서로서 작용할 수 있다.

본 발명은 가변적인 범위의 수소 센서 및 이를 제조하는 방법을 제공한다. 이러한 가변적인 범위의 수소 센서는 하나 이상 제조된 Pd-Ag(팔라듐-은) 나노와이어를 포함하며, 각각의 와이어는 동일한 또는 상이한 Pd에 대한 Ag의 비를 가지며 내부에 나노브레이크정선을 가지며 나노와이어는 소정의 치수와 방향을 갖는다. 나노와이어가 H_2 에 노출될 때, 이들 격자는 H_2 농도가 한계값에 도달할 때(상기 Pd 대 Ag의 특정비에 특정됨) 팽창된다. 이는 나노브레이크정선을 폐쇄시켜 와이어의 길이를 따라 저항을 6-8 크기의 자리수 감소시키고 수소 농도 범위에 대한 감지 메커니즘을 제공한다.

전술한 사항은 다음의 본 발명의 상세한 설명이 보다 용이하게 이해되도록 본 발명의 특징 및 기술적 장점을 보다 광범위하게 기재되었다. 본 발명의 청구범위의 요지를 구성하는 본 발명의 추가적인 특징 및 장점은 후술될 것이다.

실시예

본 발명은 표면 상에 금속 나노와이어를 생성시키는 방법을 제공하며, 여기서 나노와이어는 소정의 치수, 조성, 및 방향을 갖도록 성장된다. 이러한 금속 나노와이어는 본원에서 "정확하게 규정된"으로 표현된다. 본 발명은 또한 정확하게 규정된 하나 이상의 팔라듐-은(Pd-Ag) 나노와이어를 포함하는 가변적인 범위의 수소 센서에 관한 것이며, 상기 나노와이어는 가변적인 조성과 조성에 의존하는 수소 농도 한계에서 폐쇄되는 나노브레이크정선을 구비한다. 소정의 실시예에서, 상이한 조성을 갖는 이들 나노와이어의 에레이가 이용된다. 소정의 실시예에서, H₂의 농도가 증가될 때 나노브레이크정선은 폐쇄된다(순차적인 방식으로). 존재하는 H₂ 농도의 함수로서 이들 나노와이어의 전기적 특성 또는 물성(예를 들어, 저항)의 변화는 농도 범위에 걸쳐 H₂의 감지를 허용한다. 이러한 가변적인 범위의 센서는 센서의 전기적 응답이 알고 있는 H₂ 양에 대해 캘리브레이트될 때 농도 결정을 허용할 수 있다. 상기 센서로 수행될 수 있는 정확성은 단지 센서 내에 존재하는 상이한 Pd:Ag 비의 정확하게 규정된 금속 나노와이어의 수에 의존한다.

본 발명의 소정 실시예에서, 본원에서 설명된 정확하게 규정된 나노와이어 센서("나노와이어 센서")는 유전체 재료 내의 포토리소그래픽적으로 생성되고 에칭된 채널 내에 금속의 전기화학적, 무전해 또는 기상 증착에 의해 형성되고 두 전극을 브리지시키며, 나노와이어가 소정의 방향, 길이, 또는 배열로 형성되어 추가적인 기관에 운반할 필요가 없게 된다. 상기 실시예에서 치수는 단지 포토리소그래픽 기술의 치수 제한, 예를 들어 사용된 광의 파장에 의해서만 제한된다.

도 1을 참조하면, 소정의 실시예에서, Pd 와이어는 SiO₂ 유전체 기관(102, 다른 실시예에서는 상이한 유전체 재료를 채택한다) 상에 전기화학적으로 증착된다. 단계(1001)에서, 200-600nm 두께의 실리콘 디옥사이드(SiO₂)층(102)이 베이스 Si 기관(101)의 상부에 플라즈마 증착된다. 이 상부에, 10-100nm(예를 들어, 약 50nm)의 Ti 필름(103)이 SiO₂ 상부에 놓이도록, Ti이 표면 상에 열적으로 증착되어 응축된다.(다른 실시예에서 Ti는 표면 상에 스퍼터링 또는 전자 빔 증착됨을 주목한다). 1-5 μ m(예를 들어, 2 μ m)의 Shipley AZ 포토레지스트(PR)층(104)이 약 1000-5000RPM에서 작동하는 스핀 코터를 이용하여 Ti 필름(103) 상에 스핀 코팅된다. 후속적인 베이킹 프로세스가 용매를 제거하기 위해 이용된다. 포토마스크(기본적으로 광에 불투명한 설계를 갖는 글라스 플레이트)가 PR층(104)에 도포되고 UV광(예를 들어, 수은 아크 램프 또는 다른 소오스에 의해 발생됨)에 노출된다. 포토마스크는 제거되고 기관은 UV-노출된 영역 또는 PR층(104)을 제거하는 디벨로퍼 내에 위치되어, PR층(104) 내에 패턴을 생성시킨다. 단계(1002)에서, Ti층(103)은 불소- 또는 염소- 함유 가스를 이용하는 반응성 이온 에칭(RIE) 플라즈마(또는 다른 적절한 에칭 프로세스)를 이용하여 에칭된다. 이는 Pd가 약 100nm 내지 약 700nm 범위, 추측컨대 그 이하의 치수를 갖는 Pd 나노와이어(106)로서 Ti 벽(105)을 따라 (용액으로부터) 전기화학적으로 증착되도록 전기적으로 바이어스될 수 있는 나노스케일의 Ti "벽"(나노벽)(105)을 생성시킨다. 용액으로부터 Pd를 전기화학적으로 증착시키는 방법은 종래 기술에서 공지되어 있다(2001년 Science, 293, F. Favier, E.C. Walter, M.P. Zach, T. Benter, R.M. Penner의 "전해증착된 팔라듐 메조와이어 어레이로부터의 스위치 및 수소 센서"). 단계(1003)에서, 패턴화된 포토레지스트(104)와 Ti벽(105)은 제거되어 분리된 나노와이어(106)가 드러난다. 상기 실시예에 대한 변형예는 Ti을 탄소(C), 텅스텐(W), 티탄과 텅스텐의 합금(TiW), 및 알루미늄(Al)으로 대체하며, Pd-Ag와 같은 Pd 합금의 나노와이어를 전기화학적으로 증착한다. 이러한 방식으로, 다양한 Pd:Ag 비의 나노와이어가 제조될 수 있다.

도 2에 도시된 또다른 실시예에서, 높이 h의 작은 장방형 구조물(203)이 유전체 재료, 예를 들어 SiO₂로부터 형성된다. 이들 구조물은 도 2a에 도시된 것처럼, 표면(201) 상에 놓이고, 얇은(약 10nm 두께) 금속층(202, 예를 들어, Ni)으로 피복되고, 그 후 높이(H)를 갖는 추가 유전체(204)로 평탄화된다. 그 후 화학 기계식 폴리싱(CMP)이 채용되어 유전체 재료를 (높이(H)로부터 높이(h)로) 에칭시키고 도 2b에 도시된 바와 같이 Pd 또는 Pd 합금 나노와이어(206)가 성장되는 금속 전극(205)을 노출시킨다. 상기 실시예의 변형예는 상이한 유전체 재료, 상이한 금속 박막, 유전체 구조물의 크기 및 형태, 및 이들이 표면 위에 놓이는 장소 및 방법을 포함한다.

또다른 실시예에서, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 또는 다른 적절한 전자 빔 레지스트 재료는 SiO₂ 표면(또는 소정의 유전체 재료의 표면) 상에 증착된 전도체 금속 상에 증착된다. 전자 빔(e 빔) 리소그래피는 그 후 폭이 20nm 이하일 수 있는 PMMA 내의 라인을 생성시키는데 이용된다. 전도체 금속은 그 후 에칭(RIE 프로세스를 통해)되어 금속 내에 PMMA 패턴을 복사한다. PMMA는 제거되고 Pd 또는 Pd 합금은 표면 상에 전해증착된다. 전도체 금속은 선택적으로 제거되어 수소 센서의 성능을 최대화한다.

전술한 실시예에 설명된 적용에 이상적으로 적절한 일 전도체 "금속"은 탄소이다. 소정의 실시예에서, 탄소 코팅된 유전체 표면 상에 PMMA의 증착, 전자 빔에 의한 PMMA의 리소그래피적 패턴화, 노출된 탄소의 반응성 이온 에칭, 및 PMMA의

제거는 Pd 및 Pd 합금 나노와이어가 성장되는 탄소 나노전극을 생성시킨다. 탄소는 그 후 수소, 산소, 또는 공기 플라즈마 내에서 RIE를 통해 제거된다. 탄소는 사용되는 반응성 이온 에칭에 따라 메탄(CH₄), 일산화탄소(CO), 또는 이산화탄소(CO₂)와 같은 휘발성 반응 생성물로서 남는다.

또다른 실시예에서, PMMA는 SiO₂ 표면(또는 소정의 유전체 재료의 표면) 상에 직접 증착된다. 전자 빔 리소그래피는 그 후 PMMA 내에 직경이 20nm일 수 있는 채널을 생성시키는데 이용된다. Pd 또는 Pd-합금은 그 후 표면 상에 무전해 증착된다. 마지막으로, PMMA는 적절한 용매로 제거되어 표면 상에 프리-스탠딩(free-standing) Pd 또는 Pd 합금 나노와이어를 남긴다.

본 발명의 또다른 실시예에서, 탄소 나노튜브(CNT)는 전기화학적 또는 무전해 도금 프로세스를 이용하여 박막의 Pd 또는 Pd 합금으로 도금된다. 이러한 박막은 CNT의 길이를 따라 전술한 다른 나노와이어에서와 동일한 나노브레이크정션을 갖는다. 이들 코팅된 나노튜브 내의 하부 탄소(즉, 탄소 나노튜브)는 전술한 단락에 개시된 바와 같이 반응성 이온 에칭을 통해 제거되어, Pd 또는 Pd 합금 나노와이어를 생성시킨다. 탄소 나노튜브를 이용하는 소정의 실시예에서, CNT는 확립된 기상 성장 메커니즘을 이용하여 두 전극 사이에서 인 시츄 방식으로 성장된다. 이러한 프로세스는 소정의 최소 Pd 및 Pd 합금 나노와이어 수소 센서(CNT는 0.5nm의 직경을 가질 수 있지만, 지지 촉매 구조물로부터 성장된 CNT가 일반적으로 더 크다)를 형성시킨다. 다른 실시예에서, CNT는 센서 소자 외부에서 제조되고, Pd 또는 Pd 합금으로 코팅된다. 이러한 코팅된 CNT는 표면 상의 두 전극을 브리지시키는 리소그래피적으로 생성된 채널 내에 또는 표면 상에 분산된다. CNT를 이용하는 상기 실시예에서, 나노와이어 센서는 실제적으로 보다 작은 나노와이어로 구성된다.

본 발명의 또다른 실시예는 나노입자(1nm의 직경을 가짐)를 Pd 및 Pd 합금으로 코팅시키는 것에 관한 것이다. 실리콘, 실리카, 다이아몬드, 알루미늄, 티타니아, 또는 소정의 다른 나노입자 재료는 Pd 또는 Pd 합금으로 무전해식으로 도금된다. 이들 코팅된 나노입자는 그 후 표면에 도포되고 전기영동(electrophoresis), 스프레이 방법, 또는 페이스트를 이용하여 두 전극을 브리지시키도록 제조된다. 나노브레이크정션은 코팅된 표면 및 인접한 입자 사이의 갭(나노갭)에 존재한다. 이들 실시예에 대한 변형예는 유전체 재료의 표면 상의 리소그래피적으로 패터화된 채널 내에 코팅된 이러한 나노입자를 증착시키고, 표면 상에 Pd 및 Pd 합금의 나노입자를 전기화학적으로 발생시킨다.

나노입자와 관계된 모든 실시예에서, 나노입자는 나노입자 사이에 상당한 접촉이 존재하는 것을 보장하기 위한 방식으로 표면에 증착되거나 도포된다. 이는 전기적 접촉이 전체 나노입자 네트워크를 통해 형성됨을 보장한다. 전기화학적으로 생성된 Pd 및 Pd 합금 와이어에서처럼, 감지 메커니즘에 제공되는 코팅된 입자의 표면 상에 나노브레이크정션이 존재한다. 여기서, 나노와이어는 단순히 수많은 코팅된 나노입자로 생성된다.

다른 실시예는 열적 또는 전자 빔 증착을 이용하여 Pd 및 Pd 합금을 증착시키는 것을 포함한다. 더욱이, 소정의 도금가능한 금속 또는 도금가능한 금속의 조합의 나노와이어는 전기화학적 또는 기상 증착 기술을 이용하여 제조될 수 있다. 도금가능한 금속은 Ag, Au, Cu, Co, Fe, Ni, Pd, Pt, Cr, Zn, Sn, Ti, 및 이들의 조합물을 포함하며, 이에 제한되지 않는다. 당업자에게 이해되는 것처럼, 마스크를 사용하지 않는 또는 레이저 포토리소그래피 기술 및 전술한 모든 기술의 조합을 이용하는 수많은 다른 변형예가 존재한다.

본 발명의 나노와이어는 또한 특정 치수와 방향을 갖도록 표면 상에 패터닝될 수 있다. 이는 이러한 기술의 미래 상업화가 제조 환경에서 나노와이어의 크기, 형상, 및 방향을 제어하는 능력에 의존할 것이기 때문에 중요하다.

금속 나노와이어를 제조하는 전술한 프로세스는 특히 수소 센서를 제조하는 기존의 종래 기술에 비해 많은 장점을 제공한다. 소자 내의 나노와이어의 수, 길이, 직경, 및 방향은 리소그래피에 의해 모두 제어될 수 있다. 전기도금(증착) 프로세스는 와이어의 길이와 수를 정확하게 알아서 나노와이어의 크기를 보다 용이하게 제어할 수 있기 때문에 보다 용이하게 제어될 수 있다. 모든 나노와이어는 (요구된다면) 평행하게 정렬될 수 있지만, 종래 기술은 그라파이트 표면 상에서 이를 제어할 수 없다. 본 발명의 많은 기술은 가공하기 어려운 유리 상에서 처리되는 것보다 용이하게 개별 소자로 분리/절단되는 Si 상에서 적용된다. 더욱이, 본 발명의 프로세스에서는 접착제(시아노아크릴레이트)가 요구되지 않는다. 이러한 접착제의 사용은 온도 범위에 걸쳐 제한되며, 일반적으로 온도 범위에 걸쳐 그 사용을 더욱 제한할 수도 있는 열팽창계수를 갖는다.

일반적으로, 본 발명은 또한 수소 센서로서 이용되는 Pd 및 Pd 합금(예를 들어, Pd-Ag)의 생성 및 제어된 배치를 허용하는 소정의 방법을 포함한다. 본 발명은 또한 주어진 온도에서 수소의 농도 범위에 민감하고 온도 범위에 걸쳐 주어진 H₂ 농도에 민감한 나노와이어를 제조하는 방법을 제공한다는 점에서 가변적인 범위의 수소 센서를 제공한다. 이는 Pd와 Ag를 합금화하는 단계와 전술된 상기 Pd-Ag 합금의 나노와이어를 형성하는 단계에 의해 달성된다. Pd 나노와이어와 같이, 이

러한 Pd-Ag 나노와이어는 H₂ 농도에 반응하는 나노브레이크정선을 갖는다. Pd와 Ag를 합금화함으로써 α-β변태를 조절할 수 있고 센서를 보다 광범위한 온도 및 H₂ 농도에 반응(나노브레이크정선을 폐쇄함으로써)하게 할 수 있다. 전기화학적으로(1999년 Thin Solid Films, 347, p. 91-98에 있는 J.N. Keuler, L. Lorenzen, R.D. Sanderson, V. Prozesky, W.J. Przybylowicz의 "무전해 도금된 팔라듐-은 합금 멤브레인의 특성화") 및 증착식으로(1995년 J.Membrane Sci., 104, p. 251-262에 있는 V. Jayaraman, Y.S. Lin의 "초박막 팔라듐-은 합금 멤브레인의 합성 및 수소 침투 특성") Ag와 Pd를 합금화하는 방법은 잘 공지되어 있다. 본 발명은 또한 다중(2 이상) 어레이의 금속 나노와이어를 포함하는 센서를 제조하는 방법을 제공하며, 각각의 나노와이어는 상이한 Pd/Ag 비를 가지며, Ag의 양은 약 0% 내지 약 26%까지 변할 수 있다. 특정 이론에 구속됨이 없이, 다른 도금가능한 금속 및 도금가능한 금속의 조합물이 수소 및, 추측컨대 다른 가스용 나노와이어 센서를 제조하는데 이용될 수도 있다. 중요한 점은 이러한 나노와이어가 소정의 한계 수소 농도에서 폐쇄되는 나노브레이크정선을 갖는다는 것이다.

도 3은 금속 나노와이어를 포함하는 본 발명의 가변적인 범위의 수소 센서를 도시한다. 도 3을 참조하면, 가변적인 조성을 가지고 나노브레이크정선(302)을 포함하는 금속 합금 나노와이어(301)가 유전체 표면(303) 상에 존재한다. 나노와이어(301)를 포함하는 전기 회로는 금속 필름(304) 및 전력 공급원(305)과 전기적으로 접촉되도록 형성된다. 센서는 나노와이어가 수소에 노출될 때 모니터링 장치(306, 예를 들어, 앰프 미터(amp meter))로 나노와이어의 소정 전기적 특성의 변화를 모니터링함으로써 작동된다.

도 4는 금속 나노입자의 컬럼을 포함하는 본 발명의 가변적인 범위의 수소 센서를 도시한다. 도 4를 참조하면, 가변적인 조성을 가지며 나노브레이크정선 및 나노갭(402)을 포함하는 금속 합금 나노입자(401)의 컬럼이 유전체 표면(403) 상에 존재한다. 금속 합금 나노입자(401)의 컬럼을 포함하는 전기 회로는 금속 필름(404) 및 전력 공급원(405)과 전기적으로 접촉되도록 형성된다. 센서는 나노입자의 컬럼이 수소에 노출될 때 모니터링 장치(406, 예를 들어, 앰프 미터)로 나노입자의 소정 전기적 특성의 변화를 모니터링함으로써 작동된다.

나노와이어에서 Pd와 Ag를 합금화하는 장점은 가변적인 범위의 탐지 포인트를 갖는 수소 센서를 형성하게 한다는 것이다. 순수 Pd 나노와이어를 이용하면, 상온에서 단지 약 2%의 탐지 성능으로 제한되며, 40-50°C에서, α-β변태점은 폭발하는 H₂ 레벨을 탐지하는데 유용한 포인트 보다 높은 4-5% H₂로 상승된다. 상기 제한은 0-26중량% 농도의 Ag 대 Pd로 Pd-Ag의 나노와이어 합금을 제조함으로써 극복된다. 전술한 것처럼, 이러한 나노와이어 합금은 광범위한 온도 및 수소 농도에 걸쳐 수소 탐지를 허용한다. 더욱이, 상이한 어레이의 Pd-Ag 나노와이어(각각 상이한 Pd 대 Ag 비를 갖는 다중 나노와이어)를 이용하면 조사 및 산업 설비에서 매우 유용하게 될 가변적인 범위의 수소 센서를 형성할 수 있다.

추가적으로, 감지 메커니즘을 저항의 급격한 변화에 기초하는 것의 대안으로서, 수소 감지 프로세스는 캐패시턴스 또는 컨덕턴스의 변화에 작용하도록 제조될 수 있다. 기본적으로, 나노와이어 내의 나노브레이크정선을 폐쇄시킨 결과 소정 방식으로 변하는 전기적 특성의 모니터링은 주변 분위기의 수소 농도의 증가를 감지하는데 사용될 수 있다.

이러한 수소 센서의 예시적인 응용은 변압기 내에서 탄화수소의 브레이크다운(수소의 방출을 야기함)을 모니터링하는 것이다. 도 5는 변압기(501) 내에서 수소 모니터링을 위한 이러한 센서(502)의 배치를 도시하며, 전기적 접촉부(503)는 감지 소자(502, 나노와이어 또는 금속 나노입자의 컬럼을 포함)를 전력 공급원(504)과 전기적 특성 모니터링 장치(505)에 연결시킨다. 소정 실시예에서, 센서(502)는 변압기유(transformer oil)에 노출되도록 변압기 내에 위치된다. 충전된 변압기의 작동에 결함이 발생할 때, 수소 및 다른 용해된 가스가 오일 내에 형성된다. 센서(502)는 오일 내에 용해된 H₂ 함량을 모니터링하여, 잠재적인 브레이크다운의 확인을 돕고 이러한 브레이크다운이 발생하기 전에 유지 보수를 허용한다. 이러한 모니터링은 실시간 및 원격 모니터링 수단을 제공함으로써 이러한 변압기를 작동시킬 때 관계되는 유지 보수 및 작업 중지 시간을 감소시킨다.

본 발명 및 장점이 상세히 설명되었지만, 청구범위에 의해 정의된 본 발명의 취지 및 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 변경예, 치환예 및 변형예가 가능함을 이해해야 한다.

도면의 간단한 설명

본 발명, 및 본 발명의 장점을 보다 완벽히 이해하기 위해, 첨부 도면과 함께 상세한 설명이 참조된다.

도 1은 금속 나노와이어가 기판 위에 증착될 수 있는 실시예를 도시하며,

도 2a 및 도 2b는 Pd 또는 Pd 합금 나노와이어가 전기화학적으로 성장될 수 있는 금속 전극(유전체 표면에 내장됨)을 생성하는데 화학 기계적 에칭이 이용되는 실시예를 도시하며,

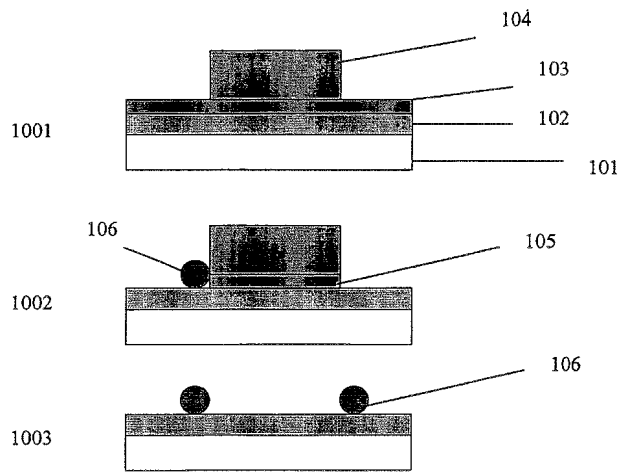
도 3은 금속 나노와이어를 포함하는 본 발명의 가변적인 범위의 수소 센서를 도시하며,

도 4는 금속 나노입자들의 칼럼을 포함하는 본 발명의 가변적인 범위의 수소 센서를 도시하며,

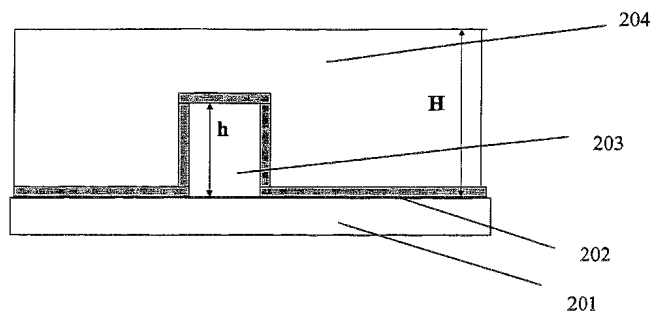
도 5는 변압기 내의 탄화수소 브레이크다운을 모니터링하는데 사용되는 본 발명의 가변적인 범위의 수소 센서의 실시예를 도시한다.

도면

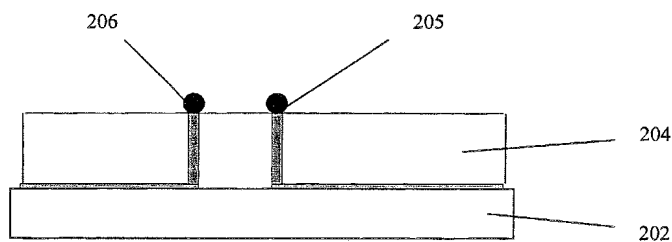
도면1



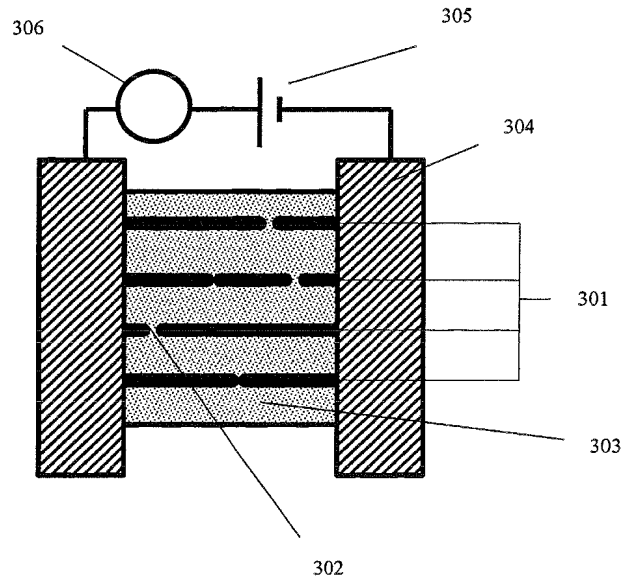
도면2a



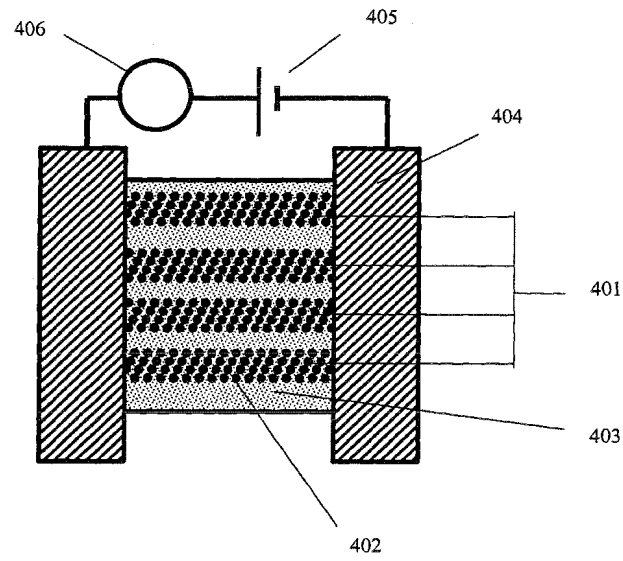
도면2b



도면3



도면4



도면5

