



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0003660

(43) 공개일자 2015년01월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/042 (2014.01) C25B 1/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0026575

(22) 출원일자 2014년03월06일

심사청구일자 2014년03월06일

(30) 우선권주장

1020130074712 2013년06월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

김기범

서울 강남구 압구정로 401, 53동 1102호 (압구정동, 한양아파트)

최택집

서울 강동구 고덕로 131, 126동 2402호 (암사동, 강동롯데캐슬퍼스트아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이상

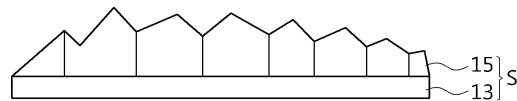
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 전기화학소자용 구조체, 그의 제조방법, 및 이를 구비하는 전기화학소자

(57) 요약

전기화학소자용 구조체, 그의 제조방법, 및 이를 구비하는 전기화학소자를 제공한다. 상기 구조체는 비정질 합금층을 구비한다. 상기 비정질 합금층 상에 상기 비정질 합금층으로부터 산화된 금속산화물층이 배치된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박혜진

경기 남양주시 경춘로 377, 101동 3203호 (도농동,
마제스타워도농)

이준학

서울 광진구 용마산로 154, 4층 (중곡동)

김정태

서울 송파구 성내천로21길 12, 102동 1006호 (마천
동, 신동아아파트)

홍성환

대전광역시 중구 문화1동 계룡아파트 1310호

특허청구의 범위

청구항 1

비정질 합금층; 및

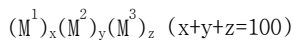
상기 비정질 합금층 상에 상기 비정질 합금층으로부터 산화된 금속산화물층을 포함하는 전기화학소자용 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비정질 합금층은 하기 화학식 1로 나타내어지는 조성을 갖는 전기화학소자용 구조체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M^1 은 Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Tc, Hf, Ta, W, 및 Re로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고,

M^2 는 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이며,

M^3 는 Li, Mg, Al, Si, Ca, Zn, Ga, Cd, In, 및 Sn로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 화학식 1에서, $10 \leq x \leq 90$ 이고 $0 < z \leq 80$ 인 전기화학소자용 구조체.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 M^1 , 상기 M^2 , 상기 M^3 는 도 2a의 점 I($x=89.99$, $y=10$, $z=0.01$), 점 II($x=10$, $y=89.99$, $z=0.01$), 및 점 III($x=10$, $y=10$, $z=80$)로 둘러싸여진 범위 내의 함량으로 함유되는 전기화학소자용 구조체.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 M^1 , 상기 M^2 , 상기 M^3 는 도 2b의 점 I($x=80$, $y=10$, $z=10$), 점 II($x=80$, $y=19.99$, $z=0.01$), 점 III($x=19.99$, $y=80$, $z=0.01$), 점 IV($x=10$, $y=80$, $z=10$), 점 V($x=10$, $y=20$, $z=70$), 및 점 VI($x=20$, $y=10$, $z=70$)로 둘러싸여진 범위 내의 함량으로 함유되는 전기화학소자용 구조체.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 M^1 , 상기 M^2 , 상기 M^3 는 도 2c의 점 I($x=70$, $y=10$, $z=20$), 점 II($x=70$, $y=29.99$, $z=0.01$), 점 III($x=29.99$, $y=70$, $z=0.01$), 점 IV($x=10$, $y=70$, $z=20$), 점 V($x=10$, $y=30$, $z=60$), 및 점 VI($x=30$, $y=10$, $z=60$)로 둘러싸여진 범위 내의 함량으로 함유되는 전기화학소자용 구조체.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 화학식 1의 x 및 y는 하기 수학식들 1a, 1b, 및 1c 중 어느 하나를 만족하고, 각 경우에 z는 0 초과 8 이하, 1 내지 7, 또는 3 내지 5인 전기화학소자용 구조체:

[수학식 1a]

$$\frac{1}{9} \leq \frac{x}{y} \leq \frac{9}{1}$$

[수학식 1b]

$$\frac{2}{8} \leq \frac{x}{y} \leq \frac{8}{2}$$

[수학식 1c]

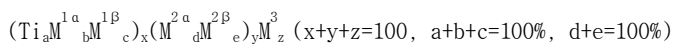
$$\frac{3}{7} \leq \frac{x}{y} \leq \frac{7}{3}$$

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 비정질 합금층은 하기 화학식 2로 나타내어지는 조성을 갖는 전기화학소자용 구조체:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

M^{1a} 와 $\text{M}^{1\beta}$ 는 V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Tc, Hf, Ta, W, 및 Re로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속들이고,

M^{2a} 와 $\text{M}^{2\beta}$ 는 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속들이고,

M^3 는 Li, Mg, Al, Si, Ca, Zn, Ga, Cd, In, 및 Sn로 이루어진 군에서 선택되는 금속이다.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 M^{1a} 와 상기 $\text{M}^{1\beta}$ 는 Zr, Nb, 및 Hf로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속이고,

상기 M^{2a} 와 상기 $\text{M}^{2\beta}$ 는 각각 Cu와 Ni이고,

상기 M^3 는 Al, Si, Zn, 및 Sn로 이루어진 군에서 선택되는 금속이다.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 화학식 2에서, $10 \leq x \leq 90$ 이고 $0 < z \leq 80$ 인 전기화학소자용 구조체.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 M^1 , 상기 M^2 , 상기 M^3 는 도 2a의 점 I(x=89.99, y=10, z=0.01), 점 II(x=10, y=89.99, z=0.01), 및 점 III(x=10, y=10, z=80)로 둘러싸여진 범위 내의 함량으로 함유되는 전기화학소자용 구조체.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 M^1 , 상기 M^2 , 상기 M^3 는 도 2b의 점 I(x=80, y=10, z=10), 점 II(x=80, y=19.99, z=0.01), 점 III(x=19.99, y=80, z=0.01), 점 IV(x=10, y=80, z=10), 점 V(x=10, y=20, z=70), 및 점 VI(x=20, y=10, z=70)로 둘러싸여진 범위 내의 함량으로 함유되는 전기화학소자용 구조체.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 M^1 , 상기 M^2 , 상기 M^3 는 도 2c의 점 I(x=70, y=10, z=20), 점 II(x=70, y=29.99, z=0.01), 점 III(x=29.99, y=70, z=0.01), 점 IV(x=10, y=70, z=20), 점 V(x=10, y=30, z=60), 및 점 VI(x=30, y=10, z=60)로 둘러싸여진 범위 내의 함량으로 함유되는 전기화학소자용 구조체.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 화학식 2의 x 및 y는 하기 수학식들 1a, 1b, 및 1c 중 어느 하나를 만족하고, 각 경우에 z는 0 초과 8 이하, 1 내지 7, 또는 3 내지 5인 전기화학소자용 구조체:

[수학식 1a]

$$\frac{1}{9} \leq \frac{x}{y} \leq \frac{9}{1}$$

[수학식 1b]

$$\frac{2}{8} \leq \frac{x}{y} \leq \frac{8}{2}$$

[수학식 1c]

$$\frac{3}{7} \leq \frac{x}{y} \leq \frac{7}{3}$$

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 비정질 합금층은 $(Ti_{33}Zr_{33}Hf_{33})_{29.1}(Cu_{50}Ni_{50})_{67.9}Sn_3$, $(Ti_{33}Zr_{33}Hf_{33})_{28.5}(Cu_{50}Ni_{50})_{66.5}Sn_5$, 또는 $Ti_{50}(Cu_{68.1}Ni_{31.9})_{47}Sn_3$ 의 조성을 갖는 전기화학소자용 구조체.

청구항 16

비정질 합금층을 제공하는 단계; 및

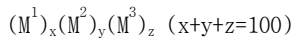
상기 비정질 합금층 상에 수열합성법을 사용하여 상기 비정질 합금층으로부터 산화된 금속산화물층을 형성하는 단계를 포함하는 전기화학소자용 구조체 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 비정질 합금층은 하기 화학식 1로 나타내어지는 조성을 갖는 전기화학소자용 구조체 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M^1 은 Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Tc, Hf, Ta, W, 및 Re로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고,

M^2 는 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이며,

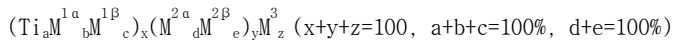
M^3 는 Li, Mg, Al, Si, Ca, Zn, Ga, Cd, In, 및 Sn로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이다.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 비정질 합금층은 하기 화학식 2로 나타내어지는 조성을 갖는 전기화학소자용 구조체 제조방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

M^{1a} 와 $M^{1\beta}$ 는 V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Tc, Hf, Ta, W, 및 Re로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속들이고,

M^{2a} 와 $M^{2\beta}$ 는 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속들이고,

M^3 는 Li, Mg, Al, Si, Ca, Zn, Ga, Cd, In, 및 Sn로 이루어진 군에서 선택되는 금속이다.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 비정질 합금층은 $(Ti_{33}Zr_{33}Hf_{33})_{29.1}(Cu_{50}Ni_{50})_{67.9}Sn_3$, $(Ti_{33}Zr_{33}Hf_{33})_{28.5}(Cu_{50}Ni_{50})_{66.5}Sn_5$, 또는 $Ti_{50}(Cu_{68.1}Ni_{31.9})_{47}Sn_3$ 의 조성을 갖는 전기화학소자용 구조체 제조방법.

청구항 20

제16항에 있어서,

상기 비정질 합금층은 플렉서블한 리본 형태를 갖는 전기화학소자용 구조체 제조방법.

청구항 21

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된, 비정질 합금층, 및 상기 비정질 합금층 상에 상기 비정질 합금층으로부터 산화된 금속산화물층을 구비하는 구조체를 포함하는 전기화학소자.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 금속산화물층 상에 촉매층을 더 포함하는 전기화학소자.

청구항 23

제21항에 있어서,

상기 전기화학소자는 물분해 장치, 기체 센서, 또는 유해물 분해장치인 전기화학 소자.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기소자에 관한 것으로 구체적으로는 전기화학소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기화학소자는 화학반응과 전기의 상호교환을 이용하는 소자로서, 일 예로서 화학 반응에 의해 전기를 발생시키는 소자, 가스 센서, 또는 유기물 분해소자가 있다.

[0003] 이러한 전기화학소자 중 수소발생장치가 있는데, 수소를 생성하는 주요 방법은 메탄의 증기 개질 또는 물의 전기분해에 의한 것이다. 물의 전기분해에 요구되는 전력은 화석 연료를 연소시켜 얻는 것이 일반적이다. 그러나, 화석 연료의 연소는 질소 산화물 및 미립자 물질 뿐만 아니라 이산화탄소와 같은 배출물을 생성하므로, 환경오염을 유발하는 것이 일반적이다.

[0004] 따라서, 이러한 환경오염을 발생을 억제하기 위해, 태양에너지를 사용하여 물을 전기분해하려는 시도가 있다. 일 예로서, 한국 공개특허 제2006-0058774호는 반도체층을 이용한 광전기화학 소자를 제공한다. 그러나, 평면 형태의 반도체층을 사용하는 것은 충분한 효율을 나타낼 수 없다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 양호한 표면 몰폴러지를 갖는 구조체를 구비한 전기화학소자를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 전기화학소자용 구조체를 제공한다. 상기 구조체는 비정질 합금층을 구비한다. 상기 비정질 합금층 상에 상기 비정질 합금층으로부터 산화된 금속산화물층이 배치된다.

[0007] 상기 비정질 합금층은 하기 화학식 1로 나타내어지는 조성을 가질 수 있다.

[0008] [화학식 1]

[0009] $(M^1)_x(M^2)_y(M^3)_z \ (x+y+z=100)$

[0010] 상기 화학식 1에서, M^1 은 Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Tc, Hf, Ta, W, 및 Re로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고, M^2 는 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이며, M^3 는 Li, Mg, Al, Si, Ca, Zn, Ga, Cd, In, 및 Sn로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이다.

[0011] 상기 화학식 1에서, $10 \leq x \leq 90$ 이고 $0 < z \leq 80$ 일 수 있다. 일 예로서, 상기 M^1 , 상기 M^2 , 상기 M^3 는 도 2a의 점 I($x=89.99$, $y=10$, $z=0.01$), 점 II($x=10$, $y=89.99$, $z=0.01$), 및 점 III($x=10$, $y=10$, $z=80$)로 둘러싸여진 범위 내의 함량으로 함유될 수 있다. 구체적으로, 상기 M^1 , 상기 M^2 , 상기 M^3 는 도 2b의 점 I($x=80$, $y=10$, $z=10$), 점 II($x=80$, $y=19.99$, $z=0.01$), 점 III($x=19.99$, $y=80$, $z=0.01$), 점 IV($x=10$, $y=80$, $z=10$), 점 V($x=10$, $y=20$, $z=70$), 및 점 VI($x=20$, $y=10$, $z=70$)로 둘러싸여진 범위 내의 함량으로 함유될 수 있다. 상기 M^1 , 상기 M^2 , 상기 M^3 는 도 2c의 점 I($x=70$, $y=10$, $z=20$), 점 II($x=70$, $y=29.99$, $z=0.01$), 점 III($x=29.99$, $y=70$, $z=0.01$), 점 IV($x=10$, $y=70$, $z=20$), 점 V($x=10$, $y=30$, $z=60$), 및 점 VI($x=30$, $y=10$, $z=60$)로 둘러싸여진 범위 내의 함량으로 함유될 수 있다.

[0012] 상기 화학식 1의 x 및 y 는 하기 수학적식들 1a, 1b, 및 1c 중 어느 하나를 만족하고, 각 경우에 z 는 0 초과 8 이하, 1 내지 7, 또는 3 내지 5일 수 있다.

[0013] [수학식 1a]

$$\frac{1}{9} \leq \frac{x}{y} \leq \frac{9}{1}$$

[0014]

[0015] [수학식 1b]

$$\frac{2}{8} \leq \frac{x}{y} \leq \frac{8}{2}$$

[0016]

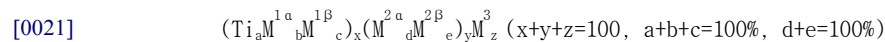
[0017] [수학식 1c]

$$\frac{3}{7} \leq \frac{x}{y} \leq \frac{7}{3}$$

[0018]

[0019] 상기 비정질 합금층은 하기 화학식 2로 나타내어지는 조성을 가질 수 있다.

[0020] [화학식 2]



[0021]

[0022] 상기 화학식 2에서, M^{1a} 와 $M^{1\beta}$ 는 V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Tc, Hf, Ta, W, 및 Re로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속들이고, M^{2a} 와 $M^{2\beta}$ 는 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속들이고, M^3 는 Li, Mg, Al, Si, Ca, Zn, Ga, Cd, In, 및 Sn로 이루어진 군에서 선택되는 금속일 수 있다.

[0023] 상기 M^{1a} 와 상기 $M^{1\beta}$ 는 Zr, Nb, 및 Hf로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속이고, 상기 M^{2a} 와 상기 $M^{2\beta}$ 는 각각 Cu와 Ni이고, 상기 M^3 는 Al, Si, Zn, 및 Sn로 이루어진 군에서 선택되는 금속일 수 있다.

[0024] 상기 비정질 합금층은 $(Ti_{33}Zr_{33}Hf_{33})_{29.1}(Cu_{50}Ni_{50})_{67.9}Sn_3$, $(Ti_{33}Zr_{33}Hf_{33})_{28.5}(Cu_{50}Ni_{50})_{66.5}Sn_5$, 또는 $Ti_{50}(Cu_{68.1}Ni_{31.9})_{47}Sn_3$ 의 조성을 가질 수 있다.

[0025] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 전기화학소자용 구조체의 제조방법을 제공한다. 먼저, 비정질 합금층을 제공한다. 상기 비정질 합금층 상에 수열합성법을 사용하여 상기 비정질 합금층으로부터 산화된 금속산화물층을 형성한다. 상기 비정질 합금층은 상기 화학식 1 또는 2로 나타낸 조성을 가질 수 있다. 또한, 상기 비정질 합금층은 플렉서블한 리본 형태를 가질 수 있다.

[0026] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 측면은 전기화학소자를 제공한다. 상기 전기화학소자는 상술한 구조체 즉, 비정질 합금층, 및 상기 비정질 합금층 상에 상기 비정질 합금층으로부터 산화된 금속산화물층을 구비하는 구조체를 구비한다. 상기 금속산화물층 상에 촉매층이 배치될 수 있다. 상기 전기화학소자는 물분해 장치, 기체 센서, 또는 유해물 분해장치일 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따르면, 광산란이 가능하며 넓은 반응면적을 제공할 수 있는 표면 물폴러지를 갖고 열 충격에 보다 안정한 전기화학소자용 구조체 및 이를 구비하는 전기화학소자를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 구조체를 나타낸 개략도이다.

도 2a, 도 2b, 및 도 2c는 본 발명의 실시예들에 따른 비정질 합금층 내에 함유되는 금속원소들의 함량 관계를 나타내는 그래프들이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 합금층의 표면을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물층의 표면을 나타낸 개략도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 금속합금-금속산화물 구조체의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 6는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학소자를 나타낸 개략도이다.

도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따른 전기화학소자를 나타낸 개략도이다.

도 8은 본 발명의 다른 실시예에 따른 전기화학소자를 나타낸 개략도이다.

도 9는 제조예 1에 의해 제조된 리본 형태의 비정질합금을 나타낸 사진이다.

도 10a, 도 10b, 및 도 10c는 제조예들 1 내지 3에 따른 비정질 합금 리본과 제조예들 4 내지 6에 따른 금속산화물 리본의 X-선 회절 패턴들이다.

도 11a, 도 12a, 및 도 13a는 제조예들 4 내지 6에 따른 금속산화물 리본들의 표면 FE-SEM(field emission scanning electron microscope) 사진들이다.

도 11b, 도 12b, 및 도 13b는 TEM (transmission electron microscopy)을 통해 얻은 제조예들 4 내지 6에 따른 금속산화물 리본들 각각의 단면에 대한 BFI(bright field images: 명시야상), 고 분해능 상 (high-resolution image), 및 SADPs(selected area diffraction patterns: 제한 시야 회절 도형)과 고 분해능 상에서의 FFT(Fast fourier transformation)를 나타낸다.

도 11c, 도 12c, 및 도 13c는 제조예들 4 내지 6에 따른 금속산화물 리본들 각각의 최외곽 표면의 고 분해능 상과 고 분해능 상에서의 FFT를 보여주는 사진들이다.

도 11d, 도 12d, 및 도 13d는 제조예들 4 내지 6에 따른 금속산화물 리본들 각각의 X-선 분광법을 이용하여 깊이 프로파일링(depth profiling)을 실시한 결과를 나타낸 그래프들이다.

도 11e, 도 12e, 및 도 13e는 제조예들 4 내지 6에 따른 금속산화물 리본들 각각의 X-선 분광법을 이용하여 깊이 프로파일링(depth profiling)을 실시한 결과를 각 원소별로 나타낸 그래프들이다.

도 11e, 도 12e, 및 도 13e에서 x축은 결합 에너지, y축은 스퍼터링 시간, 그리고 z축은 피크의 세기를 나타낸다.

도 14는 물분해 장치 제조예들에 사용된 작업전극을 나타낸 개략도와 사진이다.

도 15는 물분해 장치 제조예들에 의해 제조된 물분해 장치를 나타낸 개략도와 사진이다.

도 16, 도 17, 및 도 18은 물분해 장치 제조예들 1 내지 3에 따른 물분해 장치들의 정전위 상태에서 빛의 차단과 조사를 반복하여 얻은 광전류 그래프(a)와 선형주사전위법(Linear sweep voltammetry)을 사용한 전류-전위 그래프(b)를 나타낸다.

도 19는 물분해 전극에 빛을 가하지 않은 상태(a)와 빛을 가한 상태(b)에서의 작업전극을 촬영한 사진들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.
- [0030] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.
- [0031] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 본 명세서에서, 어떤 층이 다른 층 "상"에 위치한다고 함은 이들 층들이 직접적으로 접해있는 것 뿐 아니라 이들 층

들 사이에 또 다른 층(들)이 위치하는 것을 의미한다.

[0032] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 구조체를 나타낸 개략도이다.

[0034] 도 1을 참조하면, 구조체(S)는 비정질 합금층(13), 및 상기 비정질 합금층(13)으로부터 산화된 금속산화물층(15)을 포함한다.

[0035] 상기 비정질 합금층(13)은 하기 화학식 1로 나타내어지는 조성을 가질 수 있다.

[0036] [화학식 1]

[0037] $(M^1)_x(M^2)_y(M^3)_z$ ($x+y+z=100$)

[0038] 상기 화학식 1에서, M^1 은 Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Tc, Hf, Ta, W, 및 Re로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 전기전이금속(Early Transition Metal)일 수 있고, M^2 는 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 후기전이금속(Late Transition Metal)일 수 있으며, M^3 는 Li, Mg, Al, Si, Ca, Zn, Ga, Cd, In, 및 Sn로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 비전이 금속(non-transition metal)일 수 있다.

[0039] 이 때, M^1 이 둘 이상의 전기전이금속들을 함유하는 경우, 이들 둘 이상의 전기전이금속들은 서로 전용고용체(homogeneous solid solution)를 이루도록 선택될 수 있다. 또한, M^2 가 둘 이상의 후기전이금속을 함유하는 경우, 이들 둘 이상의 후기전이금속들은 서로 전용고용체를 이루도록 선택될 수 있다.

[0040] 전용고용체는 두 원소가 액상이나 고상에서 완전히 고용되는 것을 의미하는 것으로, 후술하는 조건들 중 적어도 하나 이상을 만족시킬 수 있는 원소들을 포함할 수 있다: 1) 용질금속과 용매금속의 원자 크기 차이($\Delta r/r$)가 15% 미만일 것, 2) 두 금속의 전기음성도 차이($|X_A - X_B|$)가 0.6 이하일 것, 3) 용질금속과 용매금속이 같은 결정 구조를 가질 것, 4) 원자가가 작은 용매금속 중에 원자가가 큰 용질금속이 고용되는 경우의 고용도가 그 반대의 경우보다 클 것.

[0041] 일 구체예에서, M^1 , M^2 , M^3 중 적어도 하나의 금속원소로부터 형성되는 금속 산화물은 n형 또는 p형 반도체일 수 있다. n형 반도체 금속 산화물을 형성하는 금속으로는 Ti(이의 산화물의 일 예는 TiO_2), V(이의 산화물의 일 예는 V_2O_5), Nb(이의 산화물의 일 예는 Nb_2O_5), Ta(이의 산화물의 일 예는 Ta_2O_5), W(이의 산화물의 일 예는 WO_3), Fe(이의 산화물의 일 예는 Fe_2O_3), Mg(이의 산화물의 일 예는 MgO), Al(이의 산화물의 일 예는 Al_2O_3), Zn(이의 산화물의 일 예는 ZnO), Ga(이의 산화물의 일 예는 Ga_2O_3), In(이의 산화물의 일 예는 In_2O_3), Sn(이의 산화물의 일 예는 SnO_2)등일 수 있고, p형 반도체 금속 산화물을 형성하는 금속으로는 Cr(이의 산화물의 일 예는 Cr_2O_3), Mn(이의 산화물의 일 예는 MnO), Mo(이의 산화물의 일 예는 MoO_2), Co(이의 산화물의 일 예는 CoO), Ni(이의 산화물의 일 예는 NiO), Cu(이의 산화물의 일 예는 CuO) 등일 수 있다.

[0042] 상기 화학식 1에서, x, y, z는 $10 \leq x \leq 90$ 및 $0 < z \leq 80$ 를 추가적으로 만족할 수 있다.

[0043] 일 예에서, M^1 , M^2 , M^3 는 도 2a의 점 I($x=89.99$, $y=10$, $z=0.01$), 점 II($x=10$, $y=89.99$, $z=0.01$), 및 점 III($x=10$, $y=10$, $z=80$)로 둘러싸여진 범위 내의 함량으로 함유될 수 있다. 구체적으로, M^1 , M^2 , M^3 는 도 2b의 점 I($x=80$, $y=10$, $z=10$), 점 II($x=80$, $y=19.99$, $z=0.01$), 점 III($x=19.99$, $y=80$, $z=0.01$), 점 IV($x=10$, $y=80$, $z=10$), 점 V($x=10$, $y=20$, $z=70$), 및 점 VI($x=20$, $y=10$, $z=70$)로 둘러싸여진 범위 내의 함량으로 함유될 수 있다. 더욱 구체적으로, M^1 , M^2 , M^3 는 도 2c의 점 I($x=70$, $y=10$, $z=20$), 점 II($x=70$, $y=29.99$, $z=0.01$), 점 III

($x=29.99$, $y=70$, $z=0.01$), 점 IV($x=10$, $y=70$, $z=20$), 점 V($x=10$, $y=30$, $z=60$), 및 점 VI($x=30$, $y=10$, $z=60$)로 둘러싸여진 범위 내의 함량으로 함유될 수 있다.

[0044] 다른 예로서, 상기 화학식 1의 x 및 y 는 하기 수학식들 1a, 1b, 및 1c 중 어느 하나를 만족하고, 각 경우에 z 는 0 초과 8 이하, 1 내지 7, 또는 3 내지 5일 수 있다.

[0045] [수학식 1a]

$$\frac{1}{9} \leq \frac{x}{y} \leq \frac{9}{1}$$

[0046]

[0047] [수학식 1b]

$$\frac{2}{8} \leq \frac{x}{y} \leq \frac{8}{2}$$

[0048]

[0049] [수학식 1c]

$$\frac{3}{7} \leq \frac{x}{y} \leq \frac{7}{3}$$

[0050]

[0051] 일 구체예에서, 상기 비정질 합금층(13)은 하기 화학식 2로 나타내어지는 조성을 가질 수 있다.

[0052] [화학식 2]

[0053] $(\text{Ti}_a\text{M}_b^{1a}\text{M}_c^{1b})(\text{M}_d^{2a}\text{M}_e^{2b})_z\text{M}_z^3$ ($x+y+z=100$, $a+b+c=100\%$, $d+e=100\%$)

[0054] 상기 화학식 2에서, M^{1a} 와 M^{1b} 는 V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Tc, Hf, Ta, W, 및 Re로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 전기전이금속들일 수 있다. 구체적으로, M^{1a} 와 M^{1b} 는 Zr, Nb, 및 Hf로 이루어진 군에서 선택되고 Ti와 전윤공용체를 형성할 수 있는 서로 다른 전기전이금속들일 수 있다. M^{2a} 와 M^{2b} 는 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 후기전이금속들일 수 있다. 구체적으로, M^{2a} 와 M^{2b} 는 각각 Cu와 Ni일 수 있다. M^3 는 Li, Mg, Al, Si, Ca, Zn, Ga, Cd, In, 및 Sn로 이루어진 군에서 선택되는 비전이금속, 일 예로서, Al, Si, Zn, 및 Sn로 이루어진 군에서 선택되는 비전이금속일 수 있다.

[0055] 상기 화학식 2에서, x , y , z 는 상기 화학식 1 및; 도 2a, 도 2b, 또는 도 2c를 참조하여 설명한 바와 같은 범위를 가질 수 있다.

[0056] 다른 예로서, 상기 화학식 2의 x 및 y 는 상기 수학식들 1a, 1b, 및 1c 중 어느 하나를 만족하고, 각각의 경우에 z 는 0 초과 8 이하, 1 내지 7, 또는 3 내지 5일 수 있다.

[0057] 또한, 상기 화학식 2에서, a 는 30 내지 100%의 값을 가질 수 있고, b 와 c 의 합은 0 내지 70%의 값을 가질 수 있고, b 와 c 의 각각은 0 내지 70%의 값을 가질 수 있다, 일 구체예에서, a , b , 및 c 는 실질적으로 동일한 %값을 가질 수 있다. 또한, d 와 e 의 각각은 20 내지 80%의 값, 구체적으로 30 내지 70%의 값을 가질 수 있다.

[0058] 구체예에서, 상기 비정질 합금층(13)은 $(\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{33}\text{Hf}_{33})_{29.1}(\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50})_{67.9}\text{Sn}_3$, $(\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{33}\text{Hf}_{33})_{28.5}(\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50})_{66.5}\text{Sn}_5$, 또는 $\text{Ti}_{50}(\text{Cu}_{68.1}\text{Ni}_{31.9})_{47}\text{Sn}_3$ (즉, $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{15}\text{Sn}_3$)의 조성을 가질 수 있다.

[0059] 도 3은 상기 비정질 합금층(13)의 표면을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0060] 도 3을 참조하면, 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 조성을 갖는 비정질 합금층(13)은 다수의 금속원소들이 균질한 조성을 갖는 합금층으로서, 결정립계가 존재하지 않고 다수의 금속 원자가 무질서한 조밀 충전 구조를 갖는다. 이러한 비정질 합금층(13)은 결정질 합금에 비해 높은 강도(~ 5 Gpa)를 가지고, 뛰어난 마모 및 부식 저항성, 넓은 탄성 한계 영역($\sim 2\%$)를 가진다. 이러한 비정질 합금층(13)의 두께는 30 내지 40 μm 일 수 있다.

- [0061] 다시 도 1을 참조하면, 상기 금속산화물층(15)은 상기 비정질 합금층(13)에 함유된 금속원소들 중 적어도 일부가 산화되어 형성된 것으로서, n형 반도체 금속산화물 및/또는 p형 반도체 금속산화물을 함유할 수 있다. 상기 금속산화물층(15)의 두께는 100 내지 300nm일 수 있다. 상기 금속산화물층(15)은 수열합성법을 사용하여 상기 비정질 합금층(13)으로부터 성장될 수 있다.
- [0062] 이러한 금속산화물층(15) 내에 함유된 반도체 금속산화물은 광촉매로서 작용하여 주변 매체와 반응 예를 들어, 물, 유기물 또는 기체를 분해시키거나, 금속산화물 표면의 흡착산소 또는 과잉산소가 주변 매체와 반응함에 따라 저항이 변할 수 있다.
- [0063] 도 4는 금속산화물층의 표면을 나타낸 개략도이다.
- [0064] 도 1, 도 3 및 도 4를 참조하면, 다수의 금속원소들이 균질한 조성을 갖는 비정질 합금(13)의 표면 상에 해당 금속원소가 산화된 적어도 한 종류의 금속산화물이 생성된다. 상기 금속산화물은 상기 비정질합금 내의 해당 금속원소가 있는 곳에 비교적 한정되어 성장하므로, 한 종류의 금속산화물이 성장된 경우에도 금속산화물층(15)의 표면은 거친 물폴리지를 나타낼 수 있다. 더욱이, 서로 다른 금속원소에 기인하여 서로 다른 종류의 금속산화물(15a, 15b, 15c)이 형성된 경우에는 금속산화물(15a, 15b, 15c)이 서로 다른 결정구조를 가짐에 따라, 금속산화물층(15)의 표면은 매우 거친 물폴리지를 나타낼 수 있다. 이러한 거친 물폴리지는 광산란 향상에 따른 광흡수율 증가 및 주변 매체들과의 접촉면적 증가에 따른 효율 증가를 나타낼 수 있다.
- [0065] 다시 도 1을 참조하면, 상기 금속산화물층(15)은 상기 비정질 합금층(13)으로부터 산화되어 형성된다. 일반적으로, 금속산화물은 외력이 가해지거나 또는 온도의 급격한 변화에 의한 취성이 높은 물질로 알려져 있다. 그러나, 본 실시예와 같이 금속산화물층(15)이 비정질 합금층(13)으로부터 산화되어 형성되는 경우, 강도가 크면서도 연성이 좋은 비정질 합금층(13)으로 인해 금속산화물층(15)의 취성 또한 낮아질 수 있다. 따라서, 도 1의 구조체를 높은 온도 환경 또는 온도가 급변하는 환경 예를 들어, 자동차 또는 굴뚝 배기구 등에 설치하더라도 금속산화물층(15)이 깨지거나 금이 가는 것을 방지할 수 있다.
- [0066] 상기 비정질 합금(13)은 플렉서블한 리본 형태로 제조될 수 있다. 이에 따라, 상기 금속산화물층(15)은 상기 리본 형태의 비정질 합금(13) 상에 성장될 수 있다. 또한, 상기 비정질 합금(13)을 먼저 성형한 후 상기 금속산화물층(15)을 성장시키는 경우, 금속산화물층(15)이 다양한 형상을 갖는 비정질 합금(13) 상에 형성될 수 있어, 이의 성형성 또한 의외로 높아질 수 있다. 이 경우, 금속산화물층(15)이 주변 매체와 접촉하는 면적을 증가시킬 수 있는 등의 장점이 있다.
- [0067] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 금속합금-금속산화물 구조체의 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- [0068] 도 1 및 도 5를 참조하면, 99.9% 이상의 고순도 원소들을 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2를 만족하도록 정량한 후, 아르곤 가스 분위기 아래에서 아크 용해법(Arc melting)을 이용하여 모합금 시편을 제조한다(S1). 이때, 미세조직의 균일화를 위해 시편을 5회 이상 반전시켜 용해할 수 있다.
- [0069] 이 후, 상기 모합금 시편을 용융하여 용탕을 제조하고(S3), 제조된 용탕을 분사하여 비정질 합금 리본을 형성할 수 있다(S5). 구체적으로, 상기 모합금 시편을 준비된 석영노즐에 장입하고 용해 방사(melt spinning) 장치에 장착할 수 있다. 이 후, 아르곤 분위기에서 유도 코일을 이용하여 상기 모합금 시편을 용융시키되, 상기 모합금 시편이 완전히 용융되어 용탕을 형성하면, 석영관을 공압을 이용한 실린더를 통해 강하하여 상기 용탕을 고속회전하고 있는 Cu-휠(Cu-wheel) 표면에 분사하고, 이렇게 분사된 용탕은 급속응고를 통하여 리본 형태의 비정질로 제조될 수 있다.
- [0070] 이 후, 상기 비정질 합금 리본 상에 수열합성법을 사용하여 기능성 금속산화물층을 성장시킨다(S7). 수열합성법은 고온, 고압 하에서 물이나 수용액을 이용하여 물질을 합성하는 방법으로 금속염, 산화물, 수화물, 금속 분말 등을 용액상태나 현탁액 상태의 용액에서의 용매 물질의 농도, 온도, 압력 등을 변화시켜 물질의 결정을 성장하거나 합성하는 방법을 말한다. 본 실시예에서는 금속산화물이 성장할 수 있는 기지로서 비정질 합금, 고온과 고압에서 견딜 수 있는 고압용기 그리고 수열합성용 용액과 여러 가지의 수열합성 조건을 사용할 수 있다. 수열합성용 용액은 증류수일 수 있고, 증류수는 고온, 고압분위기에서 비정질 합금의 표면에 지속적으로 산소원자를 공급하여 비정질 합금 표면에 금속산화물층을 성장시킬 수 있다.
- [0071] 도 6는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학소자를 나타낸 개략도이다. 상기 전기화학소자는 물분해 장치 또

는 수소발생 장치일 수 있다.

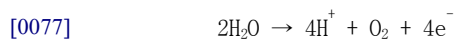
[0072] 도 6을 참조하면, 전기화학소자(100)는 광전극(PE), 상기 광전극(PE)에 대향하는 카운터 전극(20), 및 상기 광전극(PE)과 상기 카운터 전극(20)이 담겨진 전해질(30)을 포함한다.

[0073] 상기 광전극(PE)은 비정질 합금층(13), 및 상기 비정질 합금층(13) 상부에 상기 비정질 합금층(13)으로부터 산화된 금속산화물층(15), 상기 금속산화물층(15) 상에 배치된 촉매 입자들(17)을 구비한다. 상기 촉매층(17)은 상기 금속산화물층(15)과 주변 매체와의 반응에서 촉매역할을 하는 촉매입자들을 포함할 수 있다. 상기 촉매층(17)은 Pt, Pd, 또는 Rh일 수 있다. 그러나, 상기 촉매 입자들(17)은 생략될 수도 있다. 상기 광전극(PE)은 상기 비정질 합금층(13)의 하부에 위치하는 베이스 플레이트(10)를 더 포함할 수 있다. 상기 베이스 플레이트(10)는 금속 또는 반도체(예를 들어 Si)와 같은 전도성 플레이트, 또는 유리, 세라믹 또는 고분자 기판과 같은 절연성 플레이트 일 수 있다.

[0074] 상기 비정질 합금층(13) 및 상기 금속산화물층(15)은 후술하는 것을 제외하고는 도 1을 참조하여 설명한 것들과 실질적으로 동일하다. 상기 금속산화물층(15) 내에 구비된 금속산화물들(15a, 15b)은 서로 다른 종류의 금속산화물들일 수 있다. 일 예로서, 서로 다른 밴드갭을 갖는 금속산화물들 또는 n형 반도체 금속산화물과 p형 반도체 금속산화물일 수 있다. 서로 다른 종류의 금속산화물들은 서로 다른 밴드갭 에너지를 가질 수 있어, 흡수할 수 있는 파장 대역 또한 넓어질 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않으며 상기 금속산화물층(15) 내에 구비된 금속산화물은 한 종류의 금속산화물일 수도 있다.

[0075] 상기 금속산화물들(15a, 15b)에 광이 조사되면, 상기 금속산화물들(15a, 15b)은 각각의 밴드갭에 해당하는 에너지를 흡수하여 여기자를 생성하고, 정공은 상기 금속산화물층(15)이 전해질(30)과 접하는 표면 또는 촉매 입자들(17) 상에서 하기와 같은 반응에 참여할 수 있다.

[0076] <반응식 1>



[0078] 이에 따라 상기 반응식 1에서와 같이, 상기 광전극(PE)에서는 산소가 발생할 수 있다.

[0079] 한편, 전자는 비정질 합금(13)을 거쳐 연결단자(12)으로 전도되고, 다시 전선을 따라 카운터 전극(20)으로 전도될 수 있다. 카운터 전극(20)에서는 하기와 같은 반응을 통해 전자를 소모하면서 수소를 발생시킬 수 있다. 생성된 수소는 연료로서 사용될 수 있다.

[0080] <반응식 2>



[0082] 도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따른 전기화학소자를 나타낸 개략도이다. 상기 전기화학소자는 유해물 분해소자일 수 있다. 유해물은 기체 또는 액체일 수 있다.

[0083] 도 7을 참조하면, 전기화학소자는 비정질 합금층(13), 및 상기 비정질 합금층(13) 상부에 상기 비정질 합금층(13)으로부터 산화된 금속산화물층(15), 상기 금속산화물층(15) 상에 배치된 촉매 입자들(17)을 구비한다. 상기 촉매층(17)은 상기 금속산화물층(15)과 주변 매체와의 반응에서 촉매역할을 하는 촉매입자들을 포함할 수 있다. 상기 촉매층(17)은 Pt, Pd, 또는 Rh일 수 있다. 그러나, 상기 촉매 입자들(17)은 생략될 수도 있다. 상기 비정질 합금층(13)의 하부에 위치하는 베이스 플레이트(10)를 더 포함할 수 있다. 상기 베이스 플레이트(10)는 금속 또는 반도체(예를 들어 Si)와 같은 전도성 플레이트, 또는 유리, 세라믹 또는 고분자 기판과 같은 절연성 플레이트 일 수 있다.

[0084] 상기 금속산화물층(15)이 광에 의해 활성화되는 광촉매로서의 역할을 하는 경우, 상기 금속산화물층(15)에 광이 조사되면, 상기 금속산화물층(15)은 밴드갭에 해당하는 에너지를 흡수하여 여기자 즉, 전자 및 정공을 생성하고, 전자 또는 정공은 상기 금속산화물층(15)이 유기물 또는 기체인 주변 유해 매체와 접하는 표면 또는 촉매 입자들(17) 상에서 각각 산소 또는 수산기와 결합하여 강한 산화력을 가진 슈퍼옥사이드 음이온 또는 하이드록시 라디칼을 생성하고, 생성된 슈퍼옥사이드 음이온 또는 하이드록시 라디칼은 주변의 기체 또는 유기물을 분해할 수 있다. 이 경우, 상기 전기화학소자는 유기물 또는 기체 분해 소자로서의 역할을 할 수 있다.

- [0085] 도 8은 본 발명의 다른 실시예에 따른 전기화학소자를 나타낸 개략도이다. 상기 전기화학소자는 기체 센서일 수 있다.
- [0086] 도 8을 참조하면, 전기화학소자는 비정질 합금층(13), 및 상기 비정질 합금층(13) 상부에 상기 비정질 합금층(13)으로부터 산화된 금속산화물층(15), 상기 금속산화물층(15) 상에 배치된 촉매 입자들(17)을 구비한다. 상기 촉매층(17)은 상기 금속산화물층(15)과 주변 매체와의 반응에서 촉매역할을 하는 촉매입자들을 포함할 수 있다. 상기 촉매층(17)은 Pt, Pd, 또는 Rh일 수 있다. 그러나, 상기 촉매 입자들(17)은 생략될 수도 있다. 상기 비정질 합금층(13)의 하부에 위치하는 베이스 플레이트(10)를 더 포함할 수 있다. 상기 베이스 플레이트(10)는 금속 또는 반도체(예를 들어 Si)와 같은 전도성 플레이트, 또는 유리, 세라믹 또는 고분자 기판과 같은 절연성 플레이트 일 수 있다. 또한, 상기 베이스 플레이트(10)의 하부에 히터층(11)이 배치될 수 있다. 상기 히터층(11)은 Au, Pt, 또는 Ag 층일 수 있으며, 줄열을 발생시킬 수 있는 층일 수 있다. 상기 히터층(11)은 생략될 수도 있다.
- [0087] 상기 비정질 합금층(13) 및 상기 금속산화물층(15)은 후술하는 것을 제외하고는 도 1을 참조하여 설명한 것들과 실질적으로 동일하다. 상기 금속산화물층(15)은 한 종류의 금속산화물층이거나 또는 서로 다른 종류의 금속산화물들일 수 있다.
- [0088] 상기 금속산화물층(15)은 그 표면 상의 흡착산소(n형의 경우) 또는 과잉산소(p형의 경우)가 주변 기체 예를 들어, CO, CH₄, O₃, H₂, NO_x(질소산화물, ex. NO, NO₂), 또는 SO_x(황산화물, ex. SO₂, SO₃)와 반응함에 따라 저항변화를 나타낼 수 있다. CO, NO_x, SO_x등은 화석연료를 태울 때 나오는 유해가스로서 자동차 배기가스 등에 많이 포함되어 있다. 그러나, 상기 금속산화물층(15)이 주변 기체와의 접촉에 의해 저항변화를 나타내는 알려진 다른 여러가지 메카니즘이 적용될 수도 있다.
- [0089] 상기 금속산화물층(15)의 저항 변화는 상기 금속산화물층(15)에 접속된 연결단자들(12)을 통해 측정될 수 있다. 또한, 상기 금속산화물층(15)의 주변 기체와의 접촉에 의한 저항변화를 용이하게 하기 위해, 상기 히터층(11)에 전계를 가하여 줄열을 발생시킬 수도 있다.
- [0090] 본 실시예에 따른 기체 센서는 도 1을 참조하여 설명한 바와 같이 열 쇼크(thermal shock)에 비교적 강할 수 있으므로, 높은 동작온도를 필요로 하는 자동차 배기구 또는 공장 굴뚝에 설치될 수도 있다. 이 경우, 상기 히터층(11)은 생략될 수 있다.
- [0091] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0092] [실험예들; Examples]
- [0093] 비정질합금 제조예 1: $(\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{33}\text{Hf}_{33})_{29.1}(\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50})_{67.9}\text{Sn}_3$
- [0094] Ti(직경 3mm 및 두께 3mm의 막대 형태(rod-type), 순도 > 99.995%), Zr(벌크 형태 10mm (10mm under bulk-type), 순도 > 99.7%), Hf(벌크 형태 10mm, 순도 > 99.95%), Ni(직경 3mm 및 두께 3mm의 막대 형태, 순도 > 99.99%), Cu(직경 3mm 및 두께 3mm의 막대 형태, 순도 > 99.997%), 및 Sn(직경 3mm 및 두께 3mm의 막대 형태, 순도 > 99.99%)을, 최종 생성된 비정질합금이 $(\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{33}\text{Hf}_{33})_{29.1}(\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50})_{67.9}\text{Sn}_3$ 의 조성을 갖도록, 총량으로 정량화 한 후 고순도 Ar(99.99%)가스 분위기에서 아크 멜팅(Arc melting)법을 이용하여 합금화하였다. 시료와 챔버 내에 남아있을 불순물, 잔류 산소와의 반응을 방지하기 위하여 합금원소들의 용해 전에 Ti 게터(getter)를 용해시킨 후 작업을 진행하였고, 합금의 균일화와 편석 발생을 방지하기 위해 버튼(button) 모양의 모합금을 5회 이상 반전시키며 용해하였다. 합금의 1회 장입량이 5g이 되도록 제조된 모합금을 외경 15mm의 준비된 석영관 속에 장입하고 디퓨전(diffusion) 펌프를 이용하여 10^{-5} Torr 정도의 진공도를 가지도록 조절한 후에 Ar 분위기에 서 유도 코일을 이용하여 시편을 용융시켰다. 합금이 완전히 용융되면 석영관을 공압을 이용한 실린더를 통해 강하여 고속회전하고 있는 Cu-휠(Cu-wheel)에 분사(휠 회전 속도는 2500rpm, 휠과 노즐 간의 간격은 약 0.3~0.4mm)하고 이렇게 분사된 용탕은 급속응고를 통하여 리본 형태의 합금으로 제조되었다.

- [0095] 비정질합금 제조예 2: $(\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{33}\text{Hf}_{33})_{28.5}(\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50})_{66.5}\text{Sn}_5$
- [0096] Ti, Zr, Hf, Ni, Cu, 및 Sn을, 최종 생성된 비정질합금이 $(\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{33}\text{Hf}_{33})_{28.5}(\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50})_{66.5}\text{Sn}_5$ 의 조성을 갖도록, 총량으로 정량화한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 리본 형태의 비정질합금을 제조하였다.
- [0097] 비정질합금 제조예 3: $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{15}\text{Sn}_3$
- [0098] Ti, Ni, Cu, 및 Sn을, 최종 생성된 비정질합금이 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{15}\text{Sn}_3$ 의 조성을 갖도록, 총량으로 정량화한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 리본 형태의 비정질합금을 제조하였다.
- [0099] 도 9는 제조예 1에 의해 제조된 리본 형태의 비정질합금을 나타낸 사진이다.
- [0100] 도 9를 참조하면, 플렉서블한 리본 형태의 비정질합금이 형성됨을 알 수 있다.
- [0101] 금속산화물 제조예 1: 비정질 합금층 $(\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{33}\text{Hf}_{33})_{29.1}(\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50})_{67.9}\text{Sn}_3$ 상에 금속산화물 성장
- [0102] 비정질 합금 제조예 1에서 제조된 비정질 합금을 출발 물질로 하여 수열합성법을 통해 상기 비정질 합금층 상에 금속산화물을 형성 및 성장시켰다. 이 때, 300ml 용량의 밀폐형 금속 용기, 증류수 (distilled water), 및 열처리로를 이용하였고, 수열 합성의 용액으로는 150ml의 증류수와 함께 비정질 합금 제조예 1에서 제조된 비정질 합금을 밀폐 용기에 넣은 후, 고무 오링을 이용하여 확실하게 봉하였다. 이렇게 봉해진 용기를 상기 밀폐형 금속 용기에 넣어 6 방향으로 이중으로 봉하였다.(15.5 bar / 224 psi) 승온 속도는 4℃/min로 하여 열처리로의 온도를 220℃로 설정하였다. 다만, 공정 시간은 72시간으로 하였다.
- [0103] 금속산화물 제조예 2: 비정질 합금층 $(\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{33}\text{Hf}_{33})_{28.5}(\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50})_{66.5}\text{Sn}_5$ 상에 금속산화물 성장
- [0104] 비정질 합금 제조예 2에서 제조된 비정질 합금을 출발 물질로 한 것을 제외하고는 금속산화물 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여, 상기 비정질 합금층 상에 금속산화물을 형성 및 성장시켰다.
- [0105] 금속산화물 제조예 3: 비정질 합금층 $(\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{15}\text{Sn}_3)$ 상에 금속산화물 성장
- [0106] 비정질 합금 제조예 3에서 제조된 비정질 합금을 출발 물질로 한 것을 제외하고는 금속산화물 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여, 상기 비정질 합금층 상에 금속산화물을 형성 및 성장시켰다.
- [0107] 도 10a, 도 10b, 및 도 10c는 제조예들 1 내지 3에 따른 비정질 합금 리본과 제조예들 4 내지 6에 따른 금속산화물 리본의 X-선 회절 패턴들이다.
- [0108] 도 10a, 도 10b, 및 도 10c를 참조하면, 수열합성 전 애즈-스핀(as-spun) 상태의 비정질 합금 리본(제조예들 1 내지 3)은 전형적으로 브로드한 할로 패턴(halo pattern)을 보여 비정질 상을 유지하는 것을 알 수 있다. 그러나, 수열합성을 진행한 후 표면 상에 생성된 금속산화물(제조예들 4 내지 6)은 30도 근처(도 10a, 도 10b) 또는 40도 근처(도 10c)에서 결정성 피크가 관찰되었다. 제조예들 4 및 5에 따른 금속산화물의 30도 근처의 결정성 피크(도 10a, 도 10b)는 ZrO_2 에 의한 피크이고, 제조예 6에 따른 금속산화물의 40도 근처의 결정성 피크(도 10c)는 TiO_2 에 의한 피크였다.
- [0109] 도 11a, 도 12a, 및 도 13a는 제조예들 4 내지 6에 따른 금속산화물 리본들의 표면 FE-SEM(field emission scanning electron microscope) 사진들이다. 도 11b, 도 12b, 및 도 13b는 TEM (transmission electron

microscopy)을 통해 얻은 제조예들 4 내지 6에 따른 금속산화물 리본들 각각의 단면에 대한 BFI(bright field images: 명시야상), 고 분해능 상 (high-resolution image), 및 SADPs(selected area diffraction patterns: 제한 시야 회절 도형)과 고 분해능 상에서의 FFT(Fast fourier transformation)를 나타낸다. 도 11c, 도 12c, 및 도 13c는 제조예들 4 내지 6에 따른 금속산화물 리본들 각각의 최외곽 표면의 고 분해능 상과 고 분해능 상에서의 FFT를 보여주는 사진들이다.

[0110]

도 11a를 참조하면, 제조예 4에 따른 금속산화물 리본의 표면에 꽃잎 형태로 겹겹이 성장한 산화물(B)과 이 산화물 위에 그 반경이 수 내지 수백 나노미터에 이르는 비교적 큰 크기의 비스킷 형태의 산화물(C)이 박혀서 성장했음을 확인할 수 있다. 이는 시편의 국부적인 부분에만 형성된 것이 아니라 시편 표면 전반에 걸쳐 성장되었다. 또한, 11b를 참조하면, 제조예 4에 따른 금속산화물 리본의 수직 단면은 기지 합금인 비정질 합금층(A), 꽃잎 형태의 산화물(B), 및 비스킷 형태의 산화물(C)의 3층 구조를 갖는 것을 알 수 있다. 또한, SADPs로부터 비정질 합금층(A)은 비정질 금속층임을 확인할 수 있으며, 꽃잎 형태의 산화물(B)은 비정질 산화물층이고, 비스킷 형태의 산화물(C)은 $[0\ 1\ 1]$ 결정 축(zone axis)을 갖는 정방정계(tetragonal) 구조의 SnO_2 인 것으로 확인되었다. 11c를 참조하면, 제조예 4에 따른 금속산화물 리본의 최외곽 표면 즉, 비스킷 형태이 산화물(C)은 정방정계(tetragonal) 구조의 SnO_2 인 것으로 다시 한번 확인되었다.

[0111]

도 12a를 참조하면, 제조예 5에 따른 금속산화물 리본의 표면에 꽃잎 형태로 겹겹이 성장한 산화물(B)과 이 산화물 위에 그 반경이 수 내지 수백 나노미터에 이르는 비교적 큰 크기의 비스킷 형태의 산화물(C)이 박혀서 성장했으며, 이에 더하여, 비스킷 형태의 산화물(C) 표면 가장자리에 구 형태의 산화물(C')이 형성되었음을 확인할 수 있다. 제조예 4에 따른 금속산화물에 비해 이러한 구 형태의 산화물(C')이 추가적으로 형성된 것은 Sn의 함량 차이에 기인하는 것으로 판단되었다. 또한, 12b를 참조하면, 제조예 5에 따른 금속산화물 리본의 수직 단면은 기지 합금인 비정질 합금층(A), 꽃잎 형태의 산화물(B), 및 비스킷 형태의 산화물(C)(구 형태의 산화물(C') 포함)의 3층 구조를 갖는 것을 알 수 있다. 또한, SADPs로부터 비정질 합금층(A)은 비정질 금속층임을 확인할 수 있으며, 꽃잎 형태의 산화물(B)은 비정질 산화물층이고, 비스킷 형태의 산화물(C) 및 구 형태의 산화물(C')은 $[0\ 1\ 1]$ 결정 축(zone axis)을 갖는 정방정계(tetragonal) 구조의 SnO_2 인 것으로 확인되었다. 11c를 참조하면, 제조예 4에 따른 금속산화물 리본의 최외곽 표면 즉, 구 형태의 산화물(C')은 정방정계(tetragonal) 구조의 SnO_2 인 것으로 다시 한번 확인되었다.

[0112]

도 13a를 참조하면, 제조예 6에 따른 금속산화물 리본의 표면에 수백 나노미터 크기의 미세한 산화물(B)이 성장했으며, 이는 시편 전반에 걸쳐 균일하게 형성되었음을 알 수 있다. 또한, 13b를 참조하면, 제조예 6에 따른 금속산화물 리본의 수직 단면은 기지 합금인 비정질 합금층(A)과 산화물층(B)의 2층 구조를 갖는 것을 알 수 있다. 또한, SADPs로부터 비정질 합금층(A)은 비정질 금속층임을 확인할 수 있으며, 산화물층(B)은 여러 가지 나노 크기의 산화물들이 혼재되어 있음을 알 수 있고 원형의 띠를 이루는 것으로 보아 이 부분이 다수의 수 nm 크기 결정상 또는 비정질상의 산화물로 분포되어 있음을 알 수 있다. 도 13c를 참조하면, 제조예 6에 따른 금속산화물 리본의 최외곽 표면의 산화물(B)은 $[5\ 3\ 1]$ 결정 축 및 $[3\ 1\ 1]$ 결정 축을 갖는 정방정계(tetragonal) 구조의 TiO_2 인 것으로 확인되었다.

[0113]

도 11d, 도 12d, 및 도 13d는 제조예들 4 내지 6에 따른 금속산화물 리본들 각각의 X-선 분광법을 이용하여 깊이 프로파일링(depth profiling)을 실시한 결과를 나타낸 그래프들이다. 도 11e, 도 12e, 및 도 13e는 제조예들 4 내지 6에 따른 금속산화물 리본들 각각의 X-선 분광법을 이용하여 깊이 프로파일링(depth profiling)을 실시한 결과를 각 원소별로 나타낸 그래프들이다. 도 11e, 도 12e, 및 도 13e에서 x축은 결합 에너지, y축은 스퍼터링 시간, 그리고 z축은 피크의 세기를 나타낸다.

[0114]

도 11d 및 도 12d를 참조하면, 스퍼터 시간이 커질수록 즉, 시편에서 분석되는 위치가 깊어질수록 O1s의 피크의 세기가 줄어드는 것은 산화물층이 시편의 표면에만 형성된 것을 의미하며, Ni2p와 Cu2p의 피크의 강도가 급격하게 세지는 것은 Ni와 Cu는 산화물 상태보다는 금속의 상태로 남아있는 것을 말해준다. 도 11e 및 도 12e를 참조하면, Cu와 Ni에 대한 피크들은 금속에 해당하는 결합 에너지를 나타내고 또한 시편의 깊은 위치에서 검출되는 것으로 보아 시편의 표면에서 산화물을 형성하지 못한 것으로 판단된다. Zr과 Hf에 대한 피크들은 시편

표면에서는 금속 산화물에 해당하는 결합 에너지를 나타냄에 따라 표면에 ZrO_2 와 HfO_2 가 형성되었음을 알 수 있다. Ti에 대한 피크들은 시편 표면에서 잠깐 금속 산화물에 해당하는 결합 에너지를 나타내지만 Zr과 Hf에 대한 피크들에 비하여 금속에 해당하는 피크가 빨리 나타나는 것으로 보아, ZrO_2 와 HfO_2 에 비해 비교적 얇게 TiO_2 가 생성된 것으로 판단되었다. 한편, Sn에 대한 피크들은 시편 표면에서 매우 강하게 SnO_2 에 해당하는 결합 에너지를 나타내어, 비스킷 형태의 산화물(C, 도 11a, 도 11b, 도 12a, 도 12b)이 SnO_2 라는 것을 다시 한 번 확인할 수 있다.

[0115]

도 13d를 참조하면, 스핀터 시간이 커질수록 즉, 시편에서 분석되는 위치가 깊어질수록 01s의 피크의 세기가 줄어드는 것은 산화물층이 시편의 표면에만 형성된 것을 의미하며, 시편 깊숙한 곳에서 Ni2p와 Cu2p의 피크의 강도가 급격하게 세지는 것은 Ni와 Cu는 산화물 상태보다는 금속의 상태로 남아있는 것을 말해준다. 또한, 01s의 피크의 세기가 비교적 센 구간에서 Ti2p의 피크의 세기가 비교적 센 것으로 미루어 보아 시편의 표면에 Ti 산화물이 형성되었음을 알 수 있다. 도 13e를 참조하면, Cu의 경우 산화물이 시편의 표면에서 미량으로 존재하며 깊이 방향으로 들어갈수록 금속으로 존재함을 알 수 있다. 또한, Ni의 경우 표면에는 거의 존재하지 않고 깊이 방향으로 들어갈수록 금속으로 존재함을 알 수 있다. 이에 반해, Ti의 경우 시편 표면에서 TiO_2 로 존재하며 깊이 방향으로 들어감에 따라 TiO_2 와 Ti로 공존하다가 더 들어가면 Ti로만 존재함을 알 수 있다. Sn의 경우에는 표면에는 SnO_x 로 존재하며 깊이 방향으로 들어가면 SnO_x 와 Sn이 함께 공존하다 어느 정도 더 깊이 들어가면 Sn 형태로만 존재하게 됨을 알 수 있다.

[0116]

도 11a, 도 11b, 도 11c, 도 11d, 도 11e, 도 12a, 도 12b, 도 12c, 도 12d, 도 12e, 도 13a, 도 13b, 도 13c, 도 13d, 및 도 13e에 대한 분석을 종합하면, 제조예 4에 따른 금속산화물($(Ti_{33}Zr_{33}Hf_{33})_{29.1}(Ni_{50}Cu_{50})_{67.9}Sn_3$ 을 기지 합금으로 하여 성장된 금속산화물)은 그 분율에 차이가 있기는 하지만 SnO_2 (비스킷 형태의 산화물, 도 11a의 C), ZrO_2 , HfO_2 , TiO_2 이고, 제조예 5에 따른 금속산화물($(Ti_{33}Zr_{33}Hf_{33})_{28.5}(Cu_{50}Ni_{50})_{66.5}Sn_5$ 을 기지 합금으로 하여 성장된 금속산화물)은 그 분율에 차이가 있기는 하지만 SnO_2 (비스킷 형태의 산화물(도 12a의 C)), 구 형태의 산화물(도 12a의 C')), ZrO_2 , HfO_2 , TiO_2 인 것을 알 수 있다. 또한, 제조예 6에 따른 금속산화물($Ti_{50}Cu_{32}Ni_{15}Sn_3$ 을 기지 합금으로 하여 성장된 금속산화물)은 그 분율에 차이가 있기는 하지만 TiO_2 (산화물(도 13a의 B)), SnO_x 인 것을 알 수 있다.

[0117]

물분해 장치 제조예 1

[0118]

제조예 4를 통해 형성된 리본 형태의 시편을 일정 길이로 잘라낸 뒤, 이를 고분자 테이프인 쉘린(surllyn)을 이용하고, 130℃에서 가열하여 슬라이드 글래스 상에 부착하였다. 부착된 시편의 끝 부분은 은 에폭시(silver epoxy)를 이용해 피복을 벗긴 에나멜선을 접속시키고, 150℃에서 가열하여 굳혀 주었다. 은 에폭시 부분의 전류 흐름을 방지하기 위해, 그 상부에 절연체 역할을 해줄 매니큐어를 덧칠 하였고, 시편을 제외한 나머지 부분의 저항을 측정하여 전류가 흐르지 않음을 확인함으로써, 작업전극의 제조를 마무리하였다. 기준전극으로는 은-염화은(Ag/AgCl)전극(표준수소전극(NHE) 대비 -0.196V의 값을 가짐)을 사용하였으며, 상대전극으로는 Pt 전극을 사용하였다. 작업전극, 기준전극, 및 상대전극을 0.1M의 $HClO_4$ 수용액에 담갔다.

[0119]

물분해 장치 제조예 2

[0120]

제조예 5를 통해 형성된 리본 형태의 시편을 사용한 것을 제외하고는 물분해 장치 제조예 1과 동일한 방법으로 물분해 장치를 제조하였다.

[0121]

물분해 장치 제조예 3

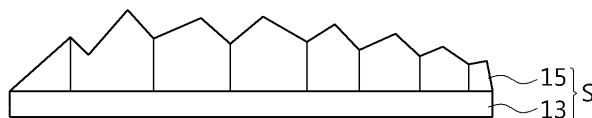
[0122]

제조예 6를 통해 형성된 리본 형태의 시편을 사용한 것을 제외하고는 물분해 장치 제조예 1과 동일한 방법으로 물분해 장치를 제조하였다.

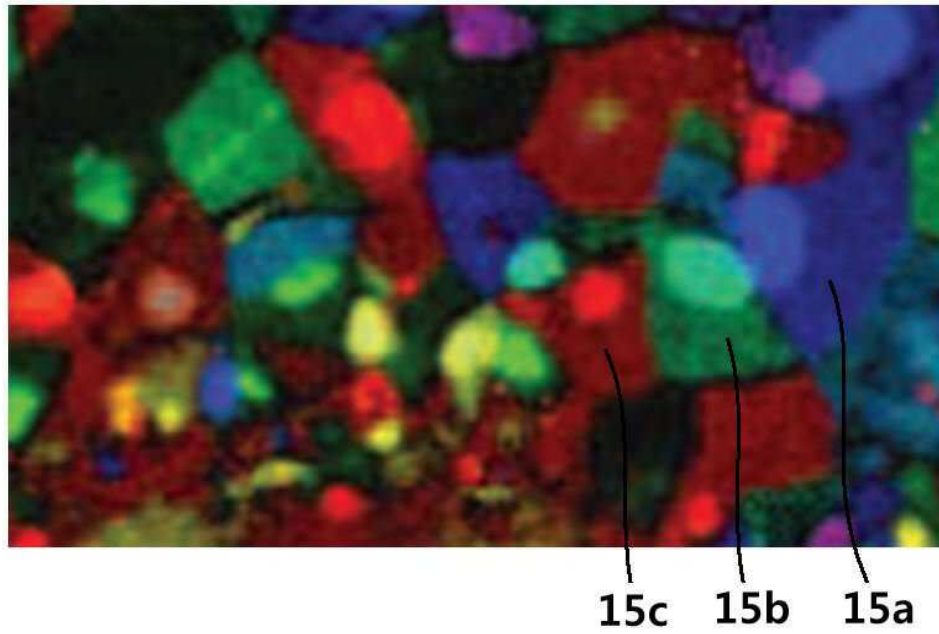
- [0123] 도 14는 물분해 장치 제조예들에 사용된 작업전극을 나타낸 개략도와 사진이다. 도 15는 물분해 장치 제조예들에 의해 제조된 물분해 장치를 나타낸 개략도와 사진이다.
- [0124] 도 16, 도 17, 및 도 18은 물분해 장치 제조예들 1 내지 3에 따른 물분해 장치들의 정전위 상태에서 빛의 차단과 조사를 반복하여 얻은 광전류 그래프(a)와 선형주사전위법(Linear sweep voltammetry)을 사용한 전류-전위 그래프(b)를 나타낸다. 정전위법의 경우, 정전위(zero-bias)를 인가하면서 1-sun 광량(100mW/cm²)의 빛을 60초 동안 조사한 후 다음 60초 동안 빛을 차단하면서 전류의 변화를 측정하였다. 선형주사전위법의 경우, 1-sun 광량(100mW/cm²)의 빛을 조사한 상태(붉은색)와 빛을 차단한 상태(검은색) 각각에서, 시작전위를 0V로 종료전위를 1V로 하고 100mV/s의 속도로 전위를 인가하면서 전류의 변화를 측정하였고,
- [0125] 도 16 및 도 17을 참조하면, 물분해 장치 제조예들 1 및 2에 따른 물분해 장치들에 정전위 상태에서 60초 간격으로 빛의 조사와 차단을 반복한 경우, 빛이 조사되는 구간에서 선택적으로 광전류가 발생함을 알 수 있다. 이로부터 물분해 장치 제조예들 1 및 2에 따른 물분해 장치들이 빛에 대한 민감성을 갖는 것을 알 수 있다. 다만, Sn이 5at.% 첨가된 비정질 합금을 사용하여 형성된 금속산화물을 시편으로 사용하는 물분해 장치 제조예 2의 경우, Sn이 3at.% 첨가된 비정질 합금을 사용하여 형성된 금속산화물을 시편으로 사용한 물분해 장치 제조예 1에 비해 빛의 유무에 대한 민감성이 훨씬 예민한 것을 알 수 있다.
- [0126] 도 18을 참조하면, 물분해 장치 제조예 3에 따른 물분해 장치는 정전위(0-bias)상태에서 220초 동안 60초 간격으로 빛의 조사와 차단을 반복한 경우(a), 빛이 조사되는 구간에서 선택적으로 광전류가 발생함을 알 수 있다. 또한, 물분해 장치 제조예들 1 및 2에 비해 빛에 대한 민감성이 더 뛰어남을 알 수 있다. 한편, 선형주사전위법(b)을 사용한 경우, 암실 상태(검은선)에서는 거의 0에 가까운 전류값을 나타내었다. 반면 빛을 조사한 상태(붉은선)에서는 암실 상태에 비해 훨씬 큰 전류가 흐르는 것을 알 수 있다. 이는 전류의 변화가 전위의 변화에 의한 것이 아니라, 빛의 흡수를 통한 전자의 이동에 따른 전류의 변화라는 것을 알 수 있다.
- [0127] 도 19는 물분해 전극에 빛을 가하지 않은 상태(a)와 빛을 가한 상태(b)에서의 작업전극을 촬영한 사진들이다.
- [0128] 도 19를 참조하면, 빛과 전위를 가한 상태(b)에서는 작업전극 표면에서의 산화-환원 반응에 의한 산소(기포)가 발생됨을 알 수 있고, 또한 이러한 산소의 발생으로 인해 도 17 내지 18에서 확인된 광전류가 발생하는 것을 알 수 있다.

도면

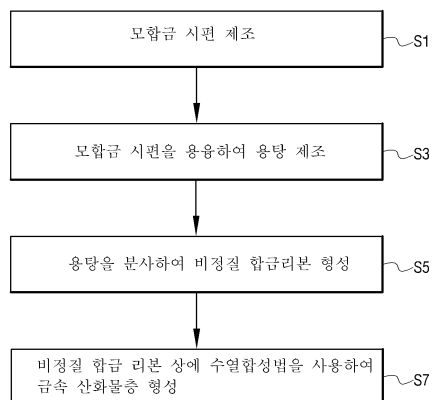
도면1



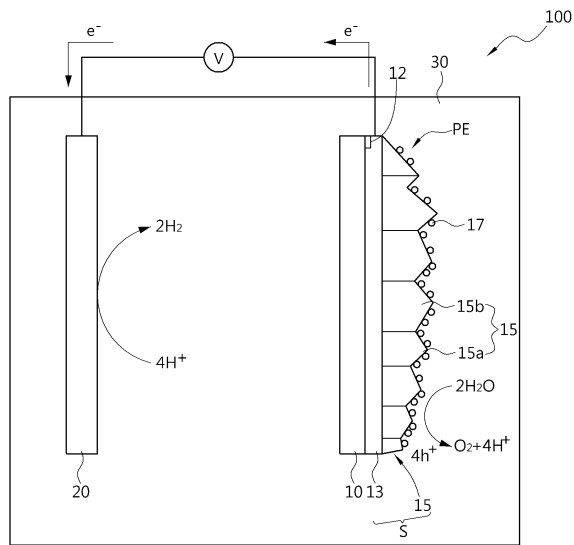
도면4



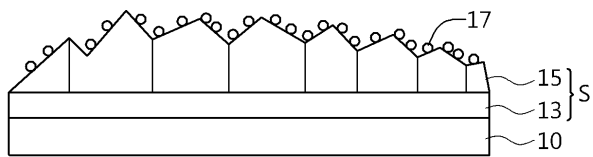
도면5



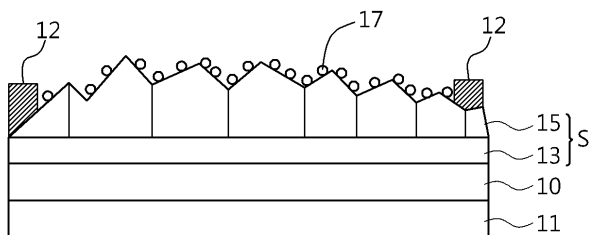
도면6



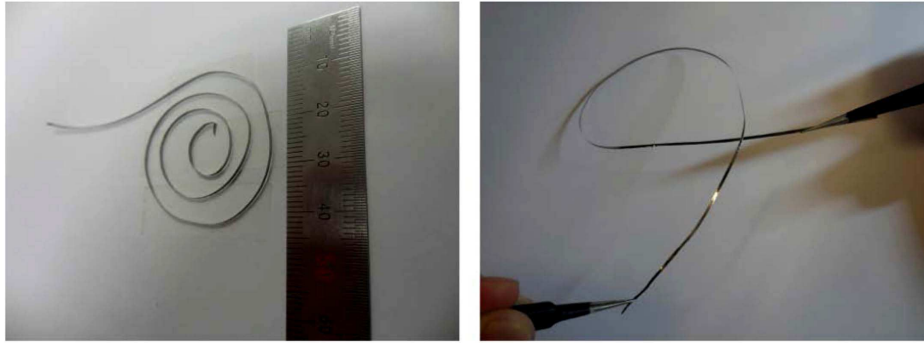
도면7



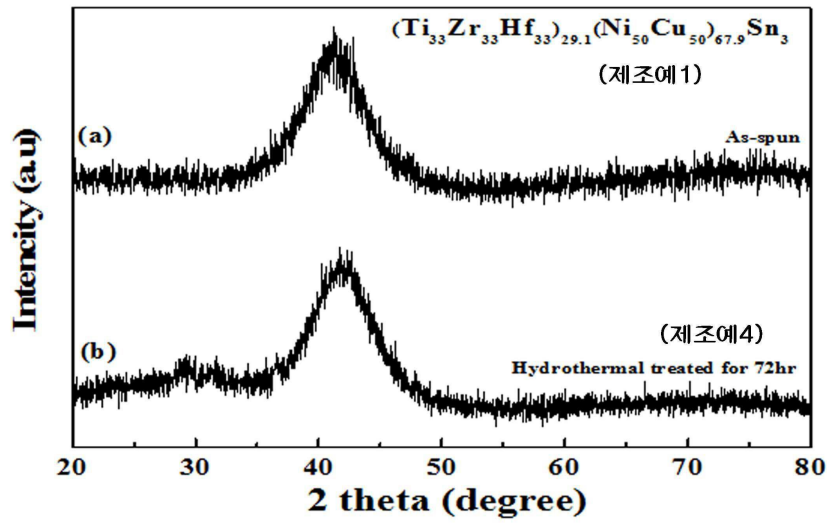
도면8



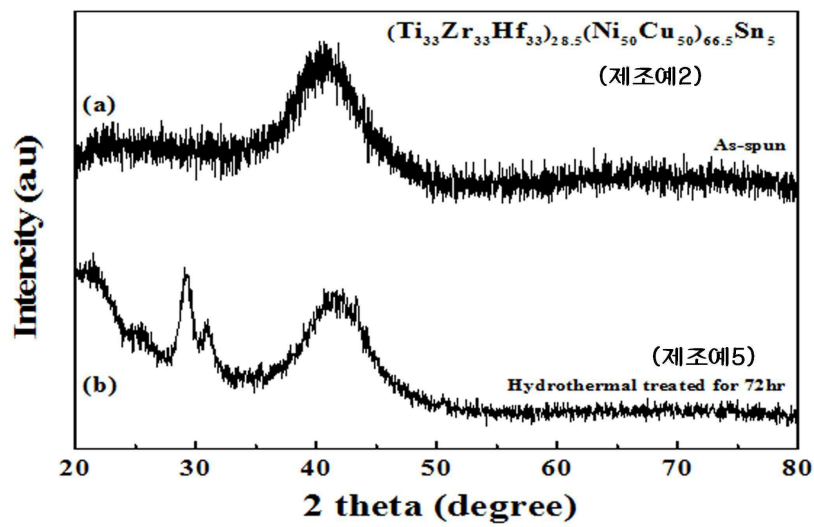
도면9



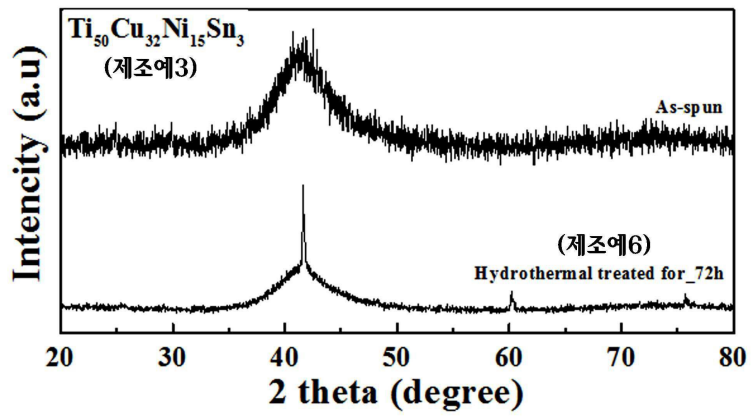
도면10a



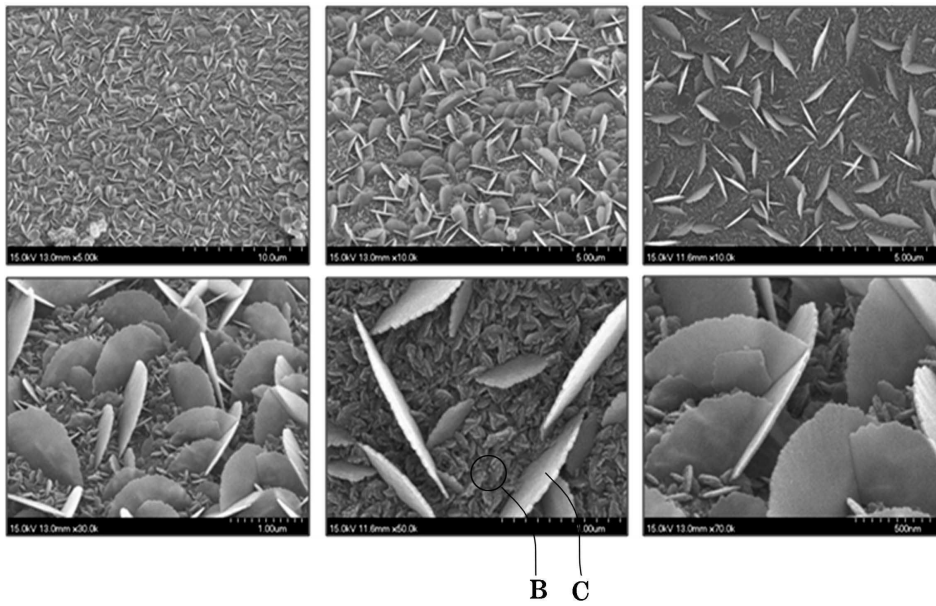
도면10b



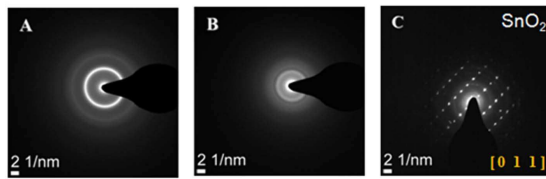
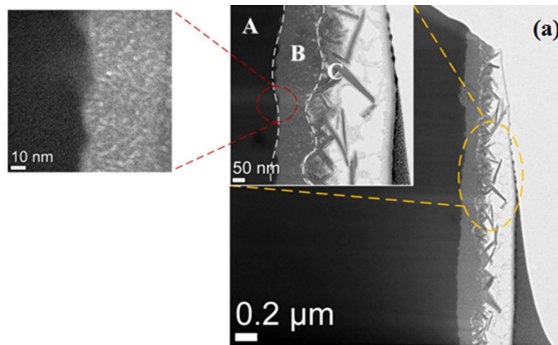
도면10c



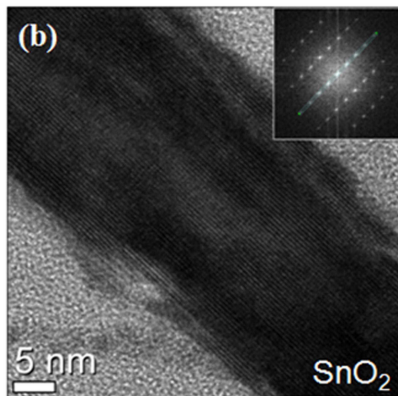
도면11a



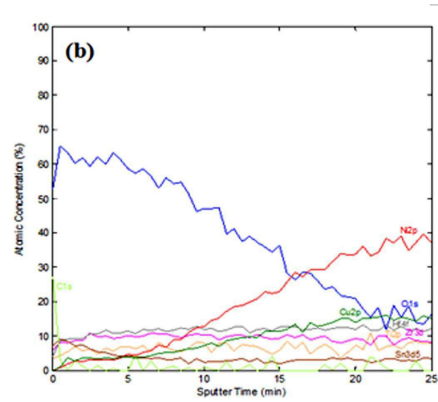
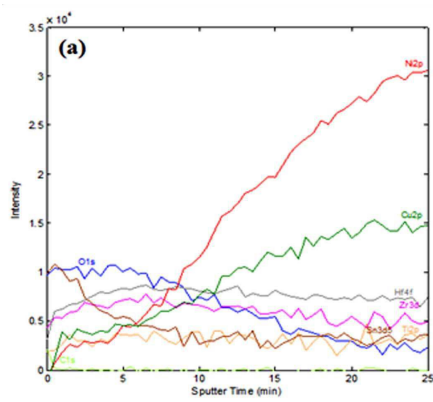
도면11b



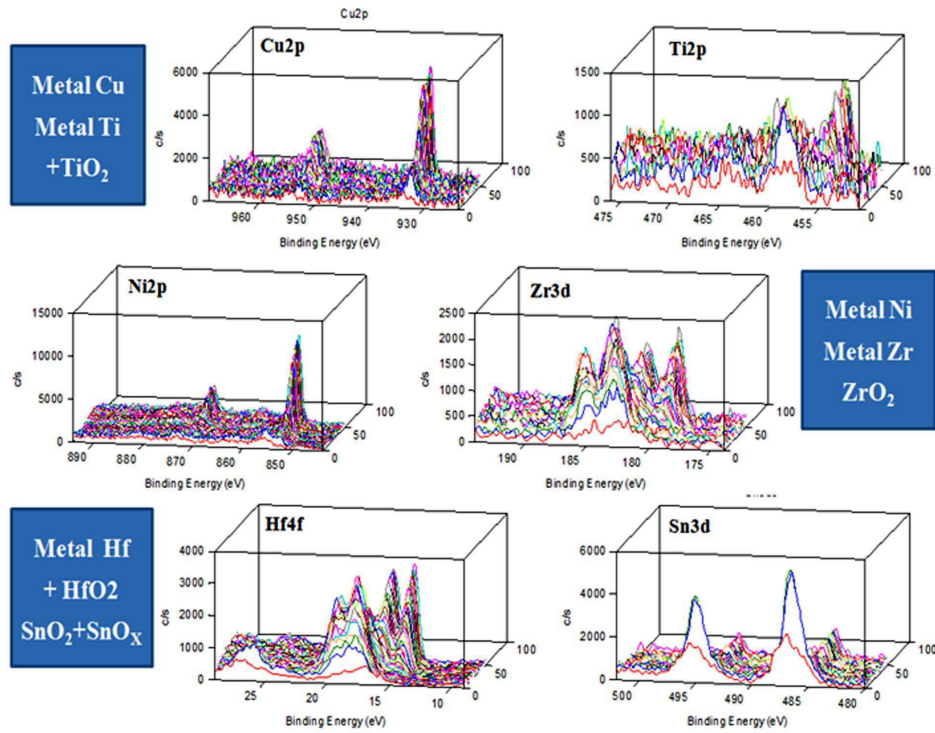
도면11c



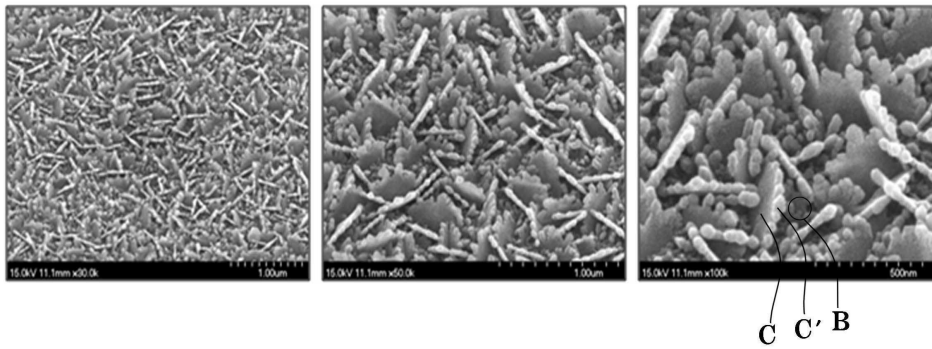
도면11d



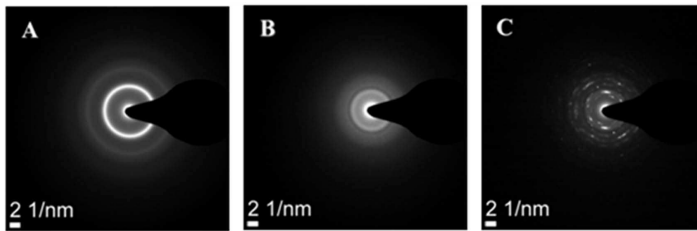
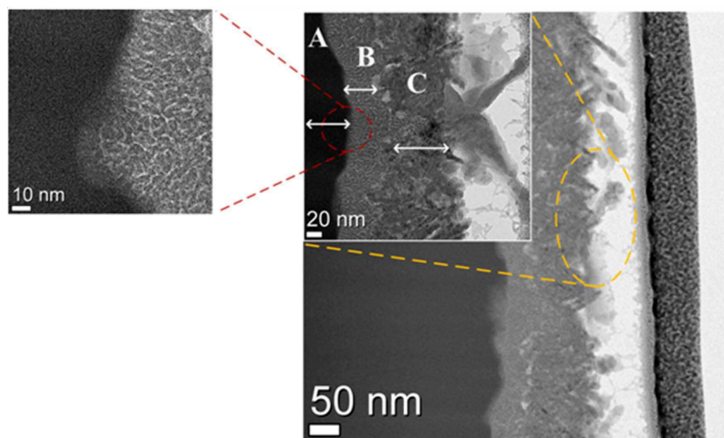
도면11e



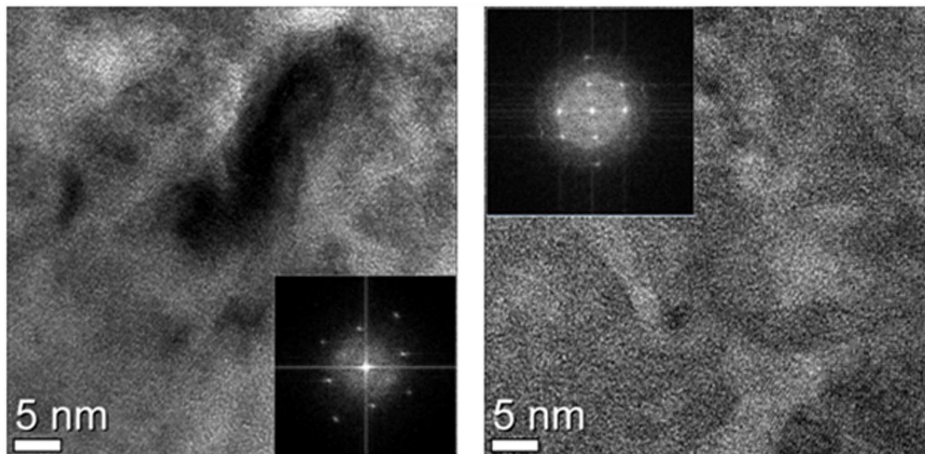
도면12a



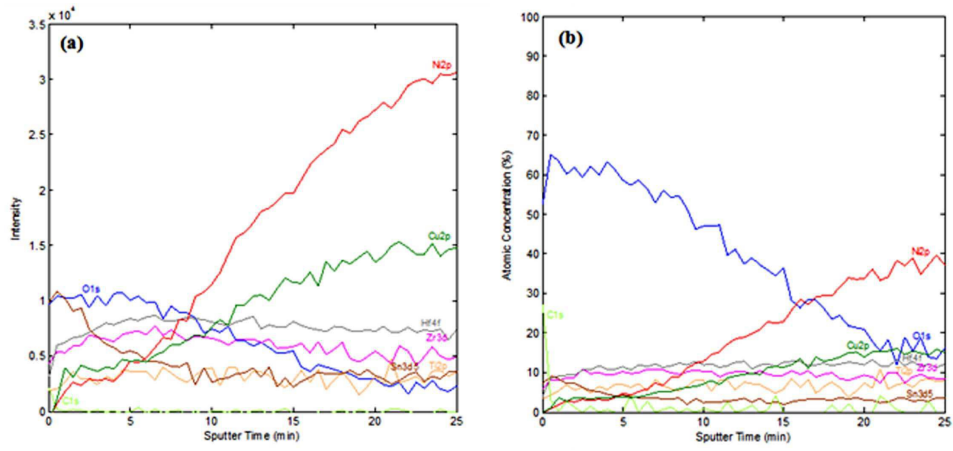
도면12b



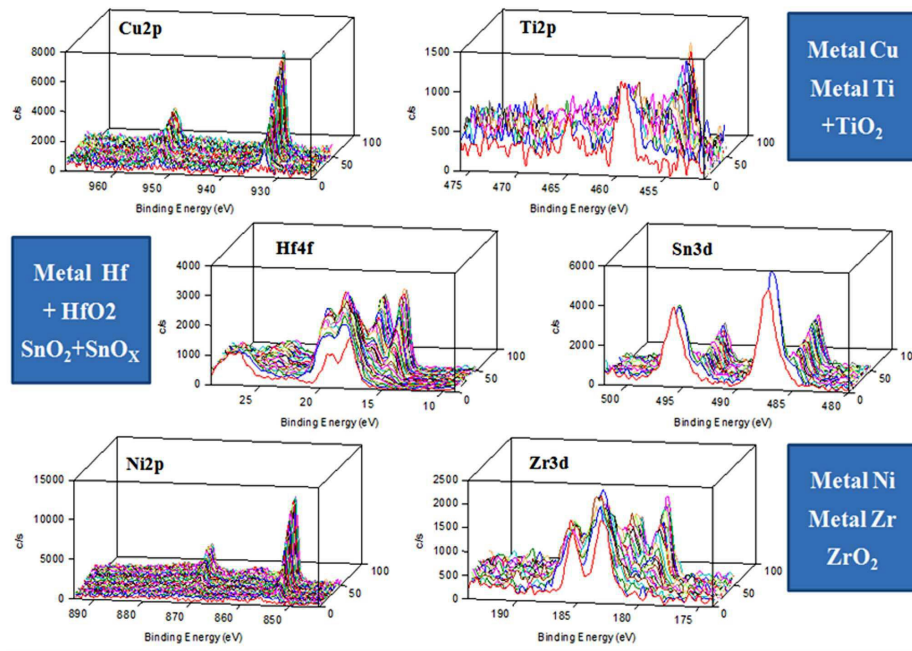
도면12c



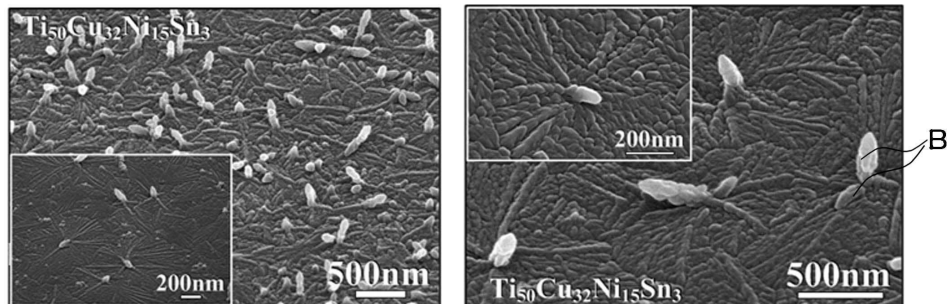
도면12d



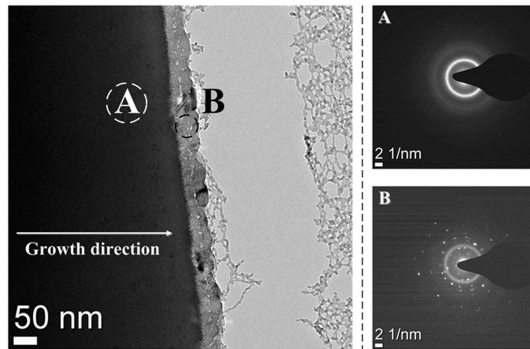
도면12e



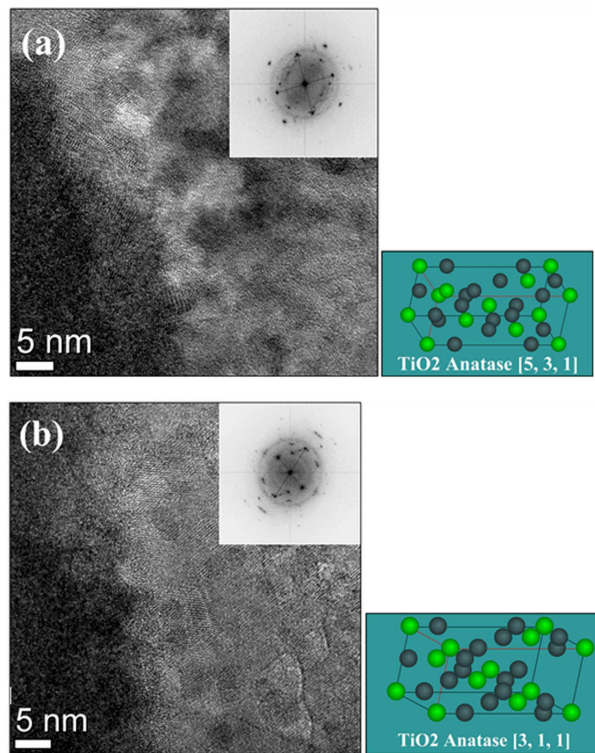
도면13a



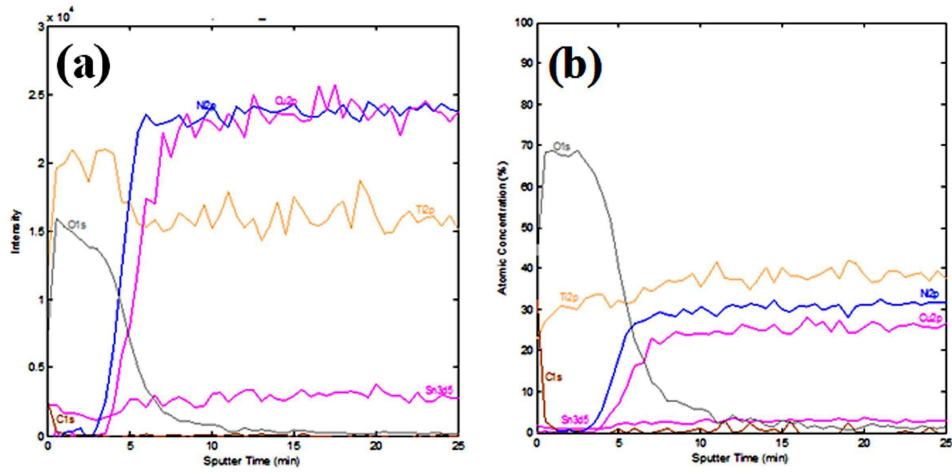
도면13b



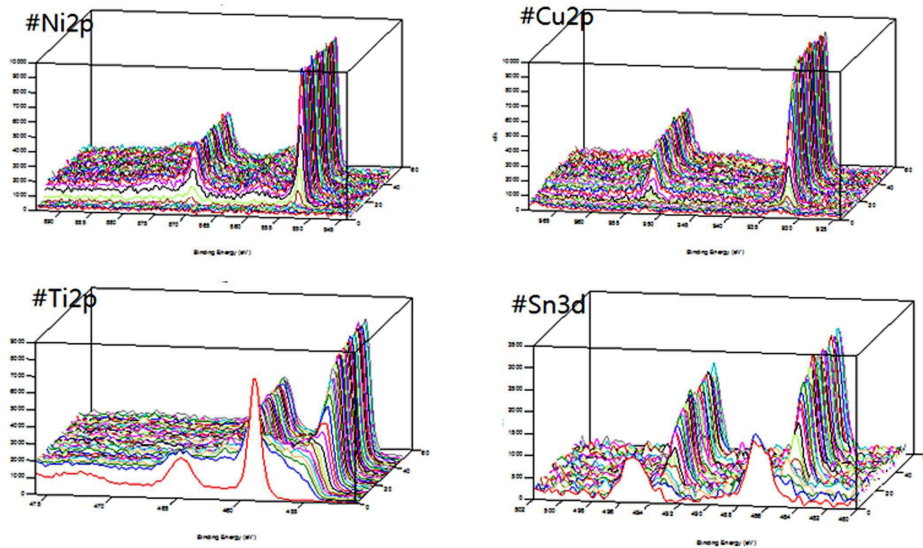
도면13c



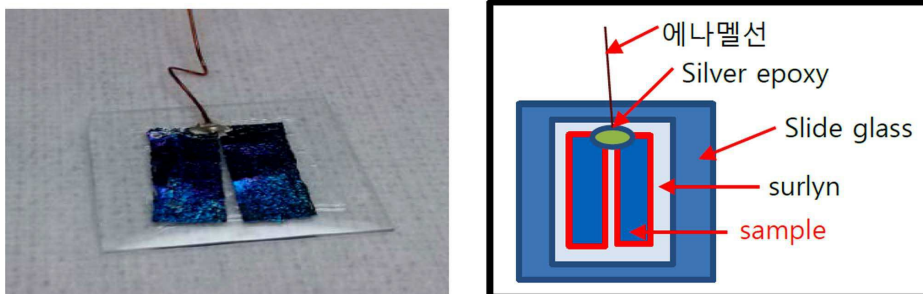
도면13d



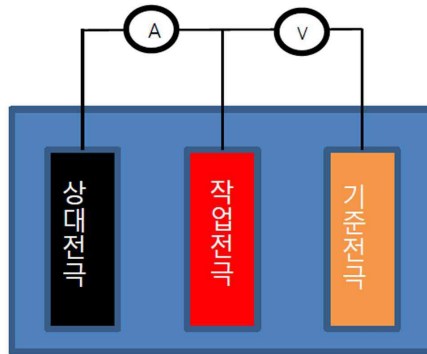
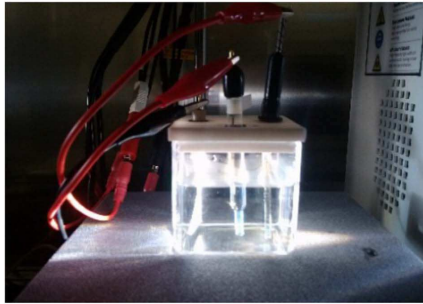
도면13e



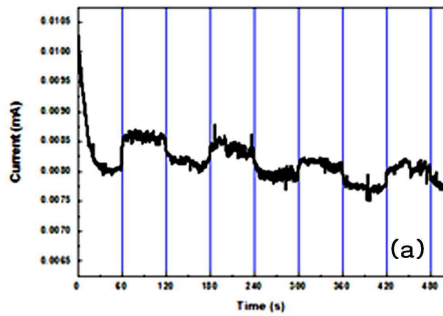
도면14



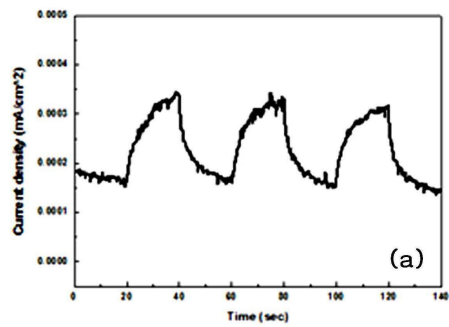
도면15



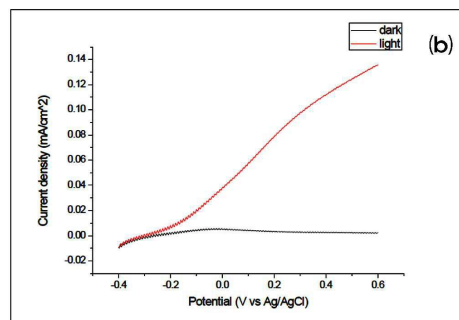
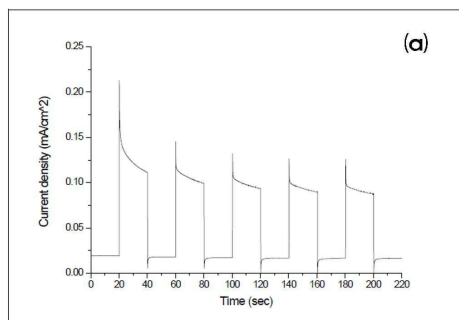
도면16



도면17



도면18



도면19

