

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 10월 12일 (12.10.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/176018 A1

(51) 국제특허분류:

G01N 27/04 (2006.01) G01N 27/414 (2006.01)
G01N 27/404 (2006.01) C01B 3/50 (2006.01)
G01N 33/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/003642

(22) 국제출원일:

2017년 4월 3일 (03.04.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0042252 2016년 4월 6일 (06.04.2016) KR
10-2016-0149815 2016년 11월 10일 (10.11.2016) KR

(71) 출원인: 울산과학기술원 (UNIST (ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) [KR/KR]; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

(72) 발명자: 신흥주 (SHIN, Heung Joo); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 임영진 (LIM, Yeong Jin); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 서준영 (SEO, Jun Young); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

(74) 대리인: 유미 특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

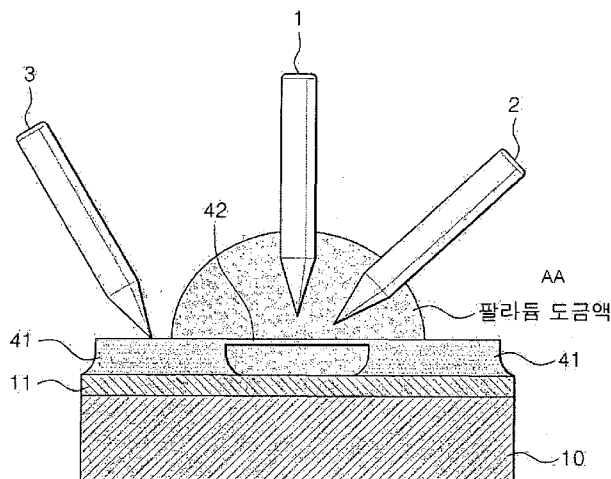
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: HYDROGEN GAS SENSOR AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 수소가스센서 및 이의 제조방법

【도 3】

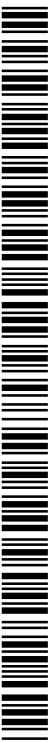


AA ... Palladium plating solution

(57) Abstract: The present invention relates to a hydrogen gas sensor and a method for manufacturing the same. A hydrogen gas sensor may be provided that includes: a pair of electrode parts disposed on a substrate and facing each other at a predetermined distance; a carbon nano-wire disposed between the electrode parts and supported by the electrode parts; and hydrogen detection particles disposed on a surface of the carbon nano-wire. The hydrogen detection particles are disposed in the form of an island on the surface of the carbon nano-wire and are disposed locally on the surface of the carbon nano-wire, and the particle diameter of the hydrogen detection particles is 1 nm to 500 nm.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2017/176018 A1

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

수소가스센서 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 기판 상에 위치하고, 소정의 간격을 두고 대향하는 한쌍의 전극부; 상기 전극부 사이에 위치하며, 상기 전극부에 의해 지지되는 탄소나노와이어; 및 상기 탄소나노와이어 표면에 위치하는 수소감지입자;를 포함하고, 상기 수소감지입자는 상기 탄소나노와이어 표면에 아일랜드 형태로 위치하며, 상기 탄소나노와이어 표면에 국부적으로 위치하고, 상기 수소감지입자의 입경은 1 내지 500 nm 인 것인 수소가스센서를 제공할 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

수소가스센서 및 이의 제조방법

【기술분야】

- 5 본 발명은 수소가스센서 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전기도금방식으로 탄소나노와이어에 국부적으로 팔라듐 나노입자들을 증착시켜 저비용 고감도 센서를 구축하는 공중부유형 탄소나노와이어 수소가스센서 제조방법에 관한 것이다.

【배경기술】

- 10 일반적으로 수소는 미래 유망한 재생 에너지로서 현재 널리 이용되고 있는 화석연료의 유한성과 환경오염 문제를 동시에 해결할 수 있어, 수소에너지의 대중화 시대가 열릴 것으로 예상된다.

그러나 수소는 폭발성 가스로, 공기 중에 4% 이상이 존재하며 폭발의 위험성을 가지고 있어 수소가스에 대한 초기 감지가 필요하다.

- 15 하지만, 종래에 개발된 수소감지센서들은 생산 공정이 복잡할 뿐만 아니라 낮은 수율로 인하여 상업성이 떨어져 이를 극복할 수 있는 고효율, 고민감도를 가지는 새로운 타입의 센서의 개발이 필요하다.

- 상용화된 수소 감지 센서들의 단점을 보완하기 위해 등록특허 제10-0655640(2006.12.04)와 같이 나노 기술 기반 가스센서 개발이 활발하게
20 진행되고 있다.

- 나노 물질은 마이크로미터 이상의 크기의 물질에서 볼 수 없었던 양자구속효과(Quantum Confinement Effect)와 매우 높은 부피 대 표면적 비(Surface to volume ratio)등의 특성을 가지고 있어, 센서 물질로 활용할 경우 높은 감도와 선택도, 빠른 응답성을 가지는 센서 개발이 가능할 뿐만
25 아니라, 작은 사이즈로 인하여 기기의 소형화 및 휴대용 기기 개발에 유리하다.

- 그리고 나노물질의 높은 부피 대 표면적 비의 효과를 극대화하기 위한 나노물질의 형상 조절 및 집적 연구도 활발히 진행되고 있고, 나노물질 중 1차원 나노물질인 나노와이어는 높은 부피 대 표면적 비를
30 가지면서, 나노와이어 양단의 저항 변화를 측정하여 외부 환경에 의해

변화되는 전기전도도 변화를 감지할 수 있어 센서 물질로 활발하게 응용되고 있다.

또한, 나노와이어를 기판과 일정 간격 떨어진 다리 형태, 즉 공중부유형으로 가공하면, 나노와이어의 높은 표면적을 최대한 활용할 수 있으며 외부 물질들의 나노와이어로의 전달 효율을 극대화할 수 있어 센서 성능을 향상시킬 수 있고, 기판의 열, 오염물질 등의 영향을 최소화할 수 있다는 장점을 가질 수 있다.

그러나, 현재 소개된 공중부유형 나노 구조 제작방법은 공정이 복잡하며 사이즈와 형태를 조절하기 어려울 뿐만 아니라 그만큼 수율이 낮다는 것이 단점이 있다.

이러한 문제점을 극복하기 위해 반도체 일괄공정인 포토리소그래피(photolithography)와 폴리머 열분해(polymer pyrolysis) 공정으로 구성되는 카본-멤스(carbon-MEMS)공정을 이용하여 공중부유형 탄소 나노와이어를 제작할 수 있는 기법이 개발되었다.

포토리소그래피 공정 특성상 나노와이어의 사이즈와 형태를 조절하기 용이하고, 폴리머 열분해 과정 중에 높은 부피 감소가 발생하여 마이크로 사이즈의 폴리머 구조를 복잡하고 고가인 나노공장장비의 사용 없이 나노 크기의 탄소 구조체로 가공할 수 있다.

더불어, 카본-멤스를 이용하여 제작된 공중부유형 탄소 나노구조체에 수소 감지 물질인 팔라듐(Palladium, Pd) 박막을 전자빔 증착법(E-beam evaporation)을 이용하여 증착한 수소 감지센서가 개발되었다.

이때 팔라듐은 외부 수소 농도에 따라 전기전도도가 변하는 물질로 팔라듐의 저항 변화를 측정함으로써 수소 농도 측정이 가능하고, 팔라듐 박막이 증착된 공중부유형 탄소 나노와이어를 지지하고 있는 전극부 사이의 저항을 측정함으로써 수소 농도 측정을 할 수 있다.

그러나, 귀금속인 팔라듐을 탄소나노와이어 표면에 코팅하기 위해서는 기판 전체에 팔라듐을 증착하여야 하기 때문에 비용이 높다는 단점이 있었고, 또한 팔라듐 박막의 얇은 두께로 인하여 수소 가스에 의해 쉽게 포화되어 고농도 수소 가스 감지가 어려운 문제점을 안고 있었다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

본 발명은 상기한 문제점을 해소하기 위해 종래의 전자빔 증착법에 비해 적은 양의 팔라듐을 사용하여 탄소나노와이어에 국부적으로 다양한 크기를 갖는 구형의 팔라듐 나노입자들을 증착시켜, 높은 수소 농도에서도 수소 포화 상태가 되지 않아 농도의 수소를 감지할 수 있고, 저비용 고감도 센서를 구축할 수 있는 수소가스센서 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【과제의 해결 수단】

본 발명의 일 구현예에서는, 기판 상에 위치하고, 소정의 간격을 두고 대향하는 한쌍의 전극부, 상기 전극부 사이에 위치하며, 상기 전극부에 의해 지지되는 탄소나노와이어, 및 상기 탄소나노와이어 표면에 위치하는 수소감지입자;를 포함하고, 상기 수소감지입자는 상기 탄소나노와이어 표면에 아일랜드 형태로 위치하며, 상기 탄소나노와이어 표면에 국부적으로 위치하고, 상기 수소감지입자의 입경은 1 내지 500 nm인 것인 수소가스센서를 제공한다.

보다 구체적으로, 상기 전극부는 탄소전극부일 수 있다. 본 명세서에서 전극부를 탄소전극부로 설명하는 부분은 전극부 재질의 일 예시를 들어 설명하는 것으로, 전극부 재질이 탄소에 한정되는 것은 아니다. 상기 수소감지입자는 1차 입자 형태로 상기 탄소나노와이어 표면에 위치할 수 있다.

상기 수소감지입자는 1차 입자가 모여 형성된 2차 입자 형태로 상기 탄소나노와이어 표면에 위치할 수 있다.

상기 2차 입자의 입경은 10 내지 500 nm일 수 있다.

상기 탄소나노와이어 전체 표면 100면적%에 대해, 상기 수소감지입자가 위치하는 면적은 90 내지 100 면적%일 수 있다.

상기 수소감지입자는 팔라듐 입자일 수 있다.

상기 수소감지입자의 비표면적은 0.5 내지 250 m²/g일 수 있다.

상기 탄소나노와이어의 직경은 100 내지 500 nm일 수 있다.

본 발명의 다른 일 구현예에서는, 기판 상에 위치하는 고감도용
 센서모듈 및 고농도용 센서모듈을 포함하고, 상기 고감도용 센서 모듈 및
 고농도용 센서모듈은, 각각 독립적으로, 소정의 간격을 두고 대향하는
 한쌍의 전극부; 상기 전극부 사이에 위치하며, 상기 전극부에 의해
 5 지지되는 탄소나노와이어; 및 상기 탄소나노와이어 표면에 위치하는
 수소감지입자;를 포함하고, 상기 고감도용 센서 모듈 내 수소감지 입자는,
 상기 탄소나노와이어 표면에 아일랜드 형태로 위치하며, 상기
 탄소나노와이어 표면에 국부적으로 위치하며, 입경은 1 내지 10 nm이고,
 10 상기 고농도용 센서 모듈 내 수소감지 입자는, 상기 탄소나노와이어 표면에
 아일랜드 형태로 위치하며, 상기 탄소나노와이어 표면에 국부적으로
 위치하며, 입경은 10 nm 초과 및 500 nm 인 수소가스센서를 제공한다.

상기 고감도용 센서 모듈 내 탄소나노와이어 전체 표면 100면적%에
 대해, 상기 수소감지입자가 위치하는 면적은 90 내지 100 면적%일 수 있다.

상기 고농도용 탄소나노와이어 전체 표면 100면적%에 대해, 상기
 15 수소감지입자가 위치하는 면적은 90 내지 100 면적%일 수 있다.

상기 고감도용 센서 모듈 내 상기 수소감지입자의 비표면적은 25
 내지 250 m²/g 일 수 있다.

상기 고농도용 센서 모듈 내 상기 수소감지입자의 비표면적은 0.5
 내지 25 m²/g 일 수 있다.

본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 소정의 간격을 두고 대향하는
 한쌍의 탄소전극부; 상기 탄소전극부 사이에 위치하며, 상기 탄소전극부에
 의해 지지되는 탄소나노와이어;를 포함하는 지지체를 준비하는 단계 및
 상기 지지체 중, 상기 탄소나노와이어의 표면에 전기도금방식으로
 수소감지입자를 국부적으로 증착하는 단계를 포함하는 수소가스센서의
 25 제조방법을 제공한다.

상기 지지체 중, 상기 탄소나노와이어의 표면에 전기도금방식으로
 수소감지입자를 국부적으로 증착하는 단계;에서, 상기 탄소나노와이어에
 전해액을 위치하는데, 상기 전해액은 10nM ~ 100mM 농도의
 팔라듐도금액(Na₂ PdCl₄, Sodium tetrachloropalladate)일 수 있다.

30 상기 지지체 중, 상기 탄소나노와이어의 표면에 전기도금방식으로

수소감지입자를 국부적으로 증착하는 단계에서, 작업전극(Working electrode)은 상기 탄소전극부 및 탄소나노와이어에 연결하며, 상대전극(Counter electrode) 및 기준전극(Reference electrode)은 팔라듐도금액에 침지하여 위치한 후, 전기도금을 실시할 수 있다.

- 5 상기 전기도금방법은, 팔라듐 시드 형성 단계 및 팔라듐 시드를 성장 단계;를 포함하고, 상기 팔라듐 시드 형성 단계는 상기 팔라듐 시드 성장 단계보다 높은 전압 및 짧은 시간 조건에서 수행할 수 있다.

- 상기 전기도금방법은, 팔라듐 시드 형성 단계 및 팔라듐 시드를 성장 단계를 포함하고, 상기 팔라듐 시드 형성 단계 및 팔라듐 시드 성장 단계를
10 교대로 복수회 실시하여 2차 입자 형태의 팔라듐 입자를 형성시킬 수 있다.

 상기 지지체 중, 상기 탄소나노와이어의 표면에 전기도금방식으로 수소감지입자를 국부적으로 증착하는 단계 이후, 상기 수소감지입자가 증착된 탄소나노와이어를 진공 또는 불활성 가스 환경에서 어닐링하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- 15 상기 소정의 간격을 두고 대향하는 한쌍의 탄소전극부 상기 탄소전극부 사이에 위치하며, 상기 탄소전극부에 의해 지지되는 탄소나노와이어를 포함하는 지지체를 준비하는 단계는,

- 기관을 준비하는 단계, 기관 상에 절연층을 형성하는 단계, 상기 절연층 상에 포토리소그래피로 한 쌍의 포토레지스트 전극부 및 상기 한
20 쌍의 포토레지스트 전극부를 연결한 포토레지스트 마이크로와이어를 형성하는 단계 및 상기 한 쌍의 포토레지스트 전극부 및 포토레지스트 마이크로와이어를 열분해하여, 한 쌍의 탄소전극부와 탄소나노와이어로 변환하는 단계를 포함하는 방법에 의해 지지체가 준비될 수 있다.

【발명의 효과】

- 25 본 발명의 일 실시예에 따른 수소가스센서 및 이의 제조방법에 의해 나타나는 효과는 다음과 같다.

 첫째, 전극부와 일체형으로 형성된 공중부유형 탄소나노와이어는 일괄 멤스 공정인 Carbon-MEMS를 이용하여 제작되므로 높은 수율 및 저비용 제작이 가능한 효과를 가진다.

- 30 둘째, 포토마스크 모양, 2차 노광의 양 그리고 열분해 공정 조건에

의해 탄소나노와이어의 형상이 결정되므로, 필요에 따라 다양한 크기의 탄소나노와이어 구조체 제작이 가능한 효과를 가진다.

셋째, 종래의 전자빔 증착법에 비해 적은 양의 팔라듐을 사용하여, 탄소나노와이어에 국부적으로 팔라듐 나노입자들을 증착시켜 저비용으로
5 고감도의 수소가스센서를 구축할 수 있는 효과를 가진다.

넷째, 탄소나노와이어에 구형의 팔라듐 나노입자들을 증착하여, 종래의 박막형과 비교해 동일한 두께에서 상대적으로 부피 대 표면적 비가 높아 가스 센서 감도가 높은 효과를 가진다.

다섯째, 다양한 크기의 팔라듐 나노입자를 탄소나노와이어에
10 증착하여 높은 수소 농도에서도 수소 포화 상태가 되지 않아 높은 농도의 수소를 감지할 수 있는 효과를 가진다.

여섯째, 팔라듐 나노입자의 크기가 커짐에 따라 저농도의 수소가스에 대한 반응성을 감소하나, 고농도의 수소에서도 포화되지 않는다. 따라서, 하나의 칩(chip)에 다수의 탄소나노와이어를 집적한 후, 각각의
15 탄소나노와이어에 저농도 및 고농도의 수소 검출에 적합한 다양한 크기의 팔라듐 나노입자를 선택적으로 증착할 수 있어 저농도 및 고농도의 수소를 하나의 칩으로 측정할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 수소가스센서가 제조되는 과정을
20 간략하게 보인 예시도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 열분해 전의 한 쌍의 포토레지스트 전극부 및 포토레지스트 마이크로와이어 구조체와, 열분해 후의 한 쌍의 탄소전극부 및 탄소나노와이어 구조체를 보인 예시사진이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 전기도금방식으로
25 탄소나노와이어에 팔라듐을 증착하는 상태를 보인 예시도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 전기도금방식으로 탄소나노와이어에 팔라듐이 전압에 따라 증착된 상태를 보인 예시도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 팔라듐 나노입자 증착 전후의 공중부유형 탄소나노와이어의 인가전압에 따른 측정전류의 변화를 나타낸
30 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 수소가스센서의 수소농도에 따른 저항 변화율을 나타낸 그래프이다.

도 7은 복수개의 센서 모듈을 가지는 수소감지센서의 개략도 및 각각의 모듈에 대한 SEM 사진이다.

5 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 팔라듐 나노입자가 증착된 후의 전류 흐름을 나타내는 예시도와 팔라듐 나노입자 증착 전후 및 복수개의 모듈에 대한 공중부유형 탄소나노와이어의 인가전압에 따른 측정전류의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 9은 복수개의 센서 모듈을 가지는 수소 감지 센서의 수소농도
10 변화에 따른 저항 변화율 그래프이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시 예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니
15 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 실시 예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을
20 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들은 대체할 수 있는 균등한 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

본 발명의 일 구현예에서는, 기판 상에 위치하고, 소정의 간격을 두고 대향하는 한쌍의 탄소전극부; 상기 탄소전극부 사이에 위치하며, 상기 탄소전극부에 의해 지지되는 탄소나노와이어; 및 상기 탄소나노와이어
25 표면에 위치하는 수소감지입자;를 포함하고, 상기 수소감지입자는 상기 탄소나노와이어 표면에 아일랜드 형태로 위치하며, 상기 탄소나노와이어 표면에 국부적으로 위치하고, 상기 수소감지입자의 입경은 1 내지 500 nm인 것인 수소가스센서를 제공한다.

상기 수소감지입자는 팔라듐 입자일 수 있다.

30 이하 설명에서는 팔라듐에 대해 언급하고 있는 부분은

수소감지입자의 구체적인 예시를 들어 설명한 것일 뿐 팔라듐에 제한된 설명은 아니다.

보다 구체적으로, 하기 실시예에서 상세히 설명하고 있는 바와 같이, 도 4를 보면 팔라듐 입자의 직경이 수 나노미터부터 수백 나노미터까지인
5 것을 확인할 수 있다.

상기 수소감지입자는 1차 입자 형태로 상기 탄소나노와이어 표면에 위치할 수 있다.

상기 1차 입자의 입경은 1 내지 10 nm 수준일 수 있다. 이러한 범위는 수소 감지도를 높일 수 있다는 의의를 가진다.

10 또는, 상기 수소감지입자는 1차 입자가 모여 형성된 2차 입자 형태로 상기 탄소나노와이어 표면에 위치할 수 있다.

상기 2차 입자의 입경은 10 내지 500 nm 일 수 있다. 이러한 범위는 고농도의 수소에 포화되지 않는다는 의의를 가진다.

15 이러한 1차 입자 또는 2차 입자는 후술하는 전기도금방법에 의해 결정될 수 있다.

도금되는 수소감지입자(예를 들어, 팔라듐)의 입경 및 수소감지입자가 탄소와이어에 위치하는 면적 등에 의해, 센서의 수소를 감지하는 민감도 및 감지 농도의 차이가 나타날 수 있다. 이는 목적하는 스펙에 따라 조절될 수 있다.

20 보다 구체적인 수소감지입자의 형성 과정은 후술하는 제조방법에서 상세하게 설명하도록 한다.

상기 탄소나노와이어 전체 표면 100면적%에 대해, 상기 수소감지입자가 위치하는 면적은 90 내지 100 면적%일 수 있다. 이러한 탄소나노와이어 표면에서 차지하는 수소감지입자의 면적 비율도 센서의
25 스펙에 영향을 줄 수 있다. 상기 범위는 실제 상업적 센서로 활용 가능한 범위로 판단된다.

보다 구체적으로, 도 4를 보면 팔라듐 입자가 탄소나노와이어를 코팅하는 면적은 조절이 가능하다. 다만, 수소센서로 활용하기 위해서는 전류가 팔라듐나노입자로 우회하여 흐르는 비율이 높을수록 수소에 대한
30 저항변화가 커지므로 카본나노와이어의 표면을 90% 이상 팔라듐으로

코팅하는 것이 바람직할 수 있다.

상기 수소감지입자의 비표면적은 0.5 내지 250 m²/g 일 수 있다. 이러한 범위는 수소감지입자의 직경이 1 내지 500 nm 일 경우로, 수소감지입자의 직경이 작아질수록 비표면적이 커진다. 비표면적이 커질수록 수소감지입자 표면에서의 수소에 대한 반응이나 흡수에 따른 수소감지입자의 저항 변화율이 증가하여 감도가 향상된다.

본 발명의 다른 일 구현예에서는, 기판 상에 위치하는 고감도용 센서모듈 및 고농도용 센서모듈을 포함하고, 상기 고감도용 센서 모듈 및 고농도용 센서모듈은, 각각 독립적으로, 소정의 간격을 두고 대향하는 한쌍의 탄소전극부; 상기 탄소전극부 사이에 위치하며, 상기 탄소전극부에 의해 지지되는 탄소나노와이어; 및 상기 탄소나노와이어 표면에 위치하는 수소감지입자;를 포함하고, 상기 고감도용 센서 모듈 내 수소감지 입자는, 상기 탄소나노와이어 표면에 아일랜드 형태로 위치하며, 상기 탄소나노와이어 표면에 국부적으로 위치하며, 입경은 1 내지 10 nm이고, 상기 고농도용 센서 모듈 내 수소감지 입자는, 상기 탄소나노와이어 표면에 아일랜드 형태로 위치하며, 상기 탄소나노와이어 표면에 국부적으로 위치하며, 입경은 10 nm 내지 500 nm 인 수소가스센서를 제공한다.

상기 수소가스센서는 복수의 모듈을 포함할 수 있다.

보다 구체적으로, 고감도용 센서 모듈과 고농도용 센서 모듈을 포함할 수 있다. 이는 각각의 탄소나노와이어에 도금되는 수소감지입자의 입경에 따라 나뉠 수 있다.

예를 들어, 소입경의 수소감지입자를 사용하는 경우, 적은 농도의 수소를 고감도로 감지할 수 있으나, 수소감지입자의 양이 적기 때문에 쉽게 포화될 수 있다.

이와 반대로 대입경의 수소감지입자를 사용하는 경우, 수소감지입자의 부피가 크기 때문에, 적은 농도의 수소에는 저항 변화가 미흡할 수는 있으나, 고농도의 수소를 감지하는 면에서는 효과적일 수 있다.

상기 고감도용 및 고농도용 센서 모듈 내 탄소나노와이어 전체 표면 100 면적%에 대해, 상기 수소감지입자가 위치하는 면적은 90 내지 100 면적% 일 수 있다. 이러한 범위는 탄소나노와이어와 팔라듐나노입자를 통해

흐르는 전류 전체 중 팔라듐 나노입자를 경유해 흐르는 전류의 비율을 높여 수소와 반응하여 변화하는 팔라듐 나노입자의 저항 변화가 전체 저항에 미치는 영향을 높여 수소 감도를 높일 수 있다.

상기 고감도용 센서 모듈 내 상기 수소감지입자의 비표면적은 25 내지 250 m^2/g 일 수 있다. 이러한 범위는 높은 감도와 함께 반응속도를 높이는데 효과적일 수 있다.

보다 구체적으로, 비표면적이 높아지면, 표면에서의 수소 반응 및 흡수에 따른 저항 변화율이 높아진다. 수소흡수는 표면적에 의해 결정되고, 수소흡수에 따른 변화하는 저항은 나노입자의 부피와 관련된 특성이기 때문에 부피대 표면적비가 커질수록 표면에서 일어나는 반응이 부피의 특성에 미치는 영향이 커질 수 있다. 따라서, 감도와 반응속도가 향상될 수 있다.

상기 고농도용 센서 모듈 내 상기 수소감지입자의 비표면적은 0.5 내지 25 m^2/g 일 수 있다. 이러한 범위는 고농도의 수소에 대해서도 쉽게 포화되지 않아 고농도 수소 감지하는데 효과적일 수 있다.

보다 구체적으로, 비표면적비가 커지면 감도가 커지나, 실제 부피가 감소하므로 쉽게 수소에 포화될 수 있다. 따라서, 비표면적비가 감소하면 즉 나노 입자의 크기가 커지면 감도에서 손해를 보더라도 고농도의 수소에 대해서도 저항변화가 농도 변화에 따라 발생할 수 있다.

본 발명의 다른 일 구현예에서는, 소정의 간격을 두고 대향하는 한쌍의 탄소전극부; 상기 탄소전극부 사이에 위치하며, 상기 탄소전극부에 의해 지지되는 탄소나노와이어;를 포함하는 지지체를 준비하는 단계; 및 상기 지지체 중, 상기 탄소나노와이어의 표면에 전기도금방식으로 수소감지입자를 국부적으로 증착하는 단계를 포함하는 수소가스센서의 제조방법을 제공한다.

상기 지지체는 종래의 다양한 방법으로 준비될 수 있다.

다만, 하기와 같은 포토레지스트 방법을 통해 준비될 수도 있으며, 이에 대해 구체적으로 설명하도록 한다.

상기 소정의 간격을 두고 대향하는 한쌍의 탄소전극부; 상기 탄소전극부 사이에 위치하며, 상기 탄소전극부에 의해 지지되는

탄소나노와이어;를 포함하는 지지체를 준비하는 단계;는, 기판을 준비하는 단계; 기판 상에 절연층을 형성하는 단계; 상기 절연층 상에 포토리소그래피로 한 쌍의 포토레지스트 전극부 및 상기 한 쌍의 포토레지스트 전극부를 연결한 포토레지스트 마이크로와이어를 형성하는 단계; 및 상기 한 쌍의 포토레지스트 전극부 및 포토레지스트 마이크로와이어를 열분해하여, 한 쌍의 탄소전극부와 탄소나노와이어로 변환하는 단계;를 포함하는 방법에 의해 지지체가 준비될 수도 있다.

이하 상기 포토레지스트를 이용한 방법을 포함하여 구체적인 예를 들어, 도면과 함께 구체적인 제조 방법에 대해 설명하도록 한다.

본 발명의 일 구현예는 탄소나노와이어를 지지하는 한 쌍의 전극부와 일체형으로 형성된 공중부유형 탄소나노와이어 구조체는 Carbon-MEMS를 이용하여 제작하므로 높은 수율 및 저비용 제작이 가능하고, 종래보다 탄소나노와이어에 국부적으로 구형의 팔라듐 나노입자들을 증착시켜 적은 양의 팔라듐을 사용하여, 저비용으로 고감도의 센서를 구축할 수 있다.

이에 따라, 높은 수소 농도에서 수소 포화 상태가 되지 않도록 다양한 크기의 팔라듐 나노 입자를 증착한 공중부유형 탄소나노와이어 수소가스센서를 제조할 수 있다.

먼저, 도 1을 참조하여 살펴보면 (a)단계로, 실리콘웨이퍼(10) 상면에 절연층(11)을 형성한다.

이때, 실시되는 절연층(11)의 형성은 열 산화(thermal oxidation)방식의 증착으로 이루어지는데, 원소기호가 Si인 실리콘웨이퍼(10) 상면을 800~1200℃의 열을 가해 산화시켜, 실리콘웨이퍼(10) 상면에 원소기호가 SiO₂ 인 절연층(11)을 증착 형성한다.

여기서, 증착 형성되는 상기 절연층(11)의 두께는 0.1~10μm로 상기 실리콘웨이퍼(10)의 두께 및 센서의 측정용량에 따라 그 두께를 선택적으로 선정하여 증착 형성할 수 있다.

다음은 (b)단계로, 상기 (a)단계에 의해 형성된 상기 실리콘웨이퍼(10)의 절연층(11) 상에 포토리소그래피로 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21) 및 상기 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21)를 연결한 포토레지스트 마이크로와이어(22)를 형성한다.

상기 포토리소그래피는 감광성 수지를 도포한 기판에 포토마스크를
 통해 자외선을 조사하면 포토마스크에 새겨진 패턴이 포토레지스트에
 전사되고, 이를 현상하여 기판 상에 패턴을 형성하는 것으로, 상기
 (b)단계는 복수 개의 단계로 이루어지는데, 이를 보다 상세하게 살펴보면
 5 다음과 같다.

먼저 (b-1)단계로, 상기 (a)단계에 의해 형성된 절연층(11) 상에
 포토레지스트를 도포하여 포토레지스트층(20)을 형성한다.

이때, 상기 절연층(11)에 도포되는 포토레지스트 재질로는 SU-8을
 이용하고, 스핀 코팅방식으로 포토레지스트를 상기 절연층(11) 상에 고르게
 10 도포하여, 상기 절연층(11) 상에 포토레지스트층(20)을 형성한다.

여기서, 형성되는 포토레지스트층(20)의 두께는 5~100 μ m로 센서의
 측정용량에 따라 그 두께가 선택적으로 선정되어 이루어진다.

다음은 (b-2)단계로, 상기 (b-1)단계에 의해 형성된
 포토레지스트층(20) 상부에 한 쌍의 전극부 위치와 대응하는 영역이 타공된
 15 제1포토마스크(31)를 위치한 후, 자외선을 조사하여 1차 노광을 실시한다.

이때, 실시되는 1차 노광은 상기 포토레지스트층(20) 중 전극부
 영역에 상응하는 포토레지스트층(20)의 바닥까지 광학적
 중합(Polymerization)이 이루어질 만큼 충분한 에너지로 노광을 실시하는
 것이 바람직하다.

20 그리고 다음은 (b-3)단계로, 상기 (b-2)단계에 의해 한 쌍의 전극부
 영역이 1차 노광된 포토레지스트층(20) 상부에 포토레지스트
 마이크로와이어 위치와 대응하는 영역이 타공된 제2포토마스크(32)를
 위치한 후, 자외선으로 2차 노광을 실시한다.

이때 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21)를 연결하는 포토레지스트
 25 마이크로와이어(22)는 마이크로 크기의 와이어 형태로 형성되기 위해 2차
 노광시에는 포토레지스트 마이크로와이어 영역에 상응하는
 포토레지스트층(20)의 상단 부분만 중합이 이루어지도록 조사량을 조절하는
 것이 바람직한데, 자외선 노광 에너지에 따라 상기 포토레지스트
 마이크로와이어(22)의 두께가 조절할 수 있다.

30 다음은 (b-4)단계로, 상기 (b-2)단계 및 (a-3)단계에 의해 노광된

영역을 제외한 나머지 부분의 포토레지스트층(20)을 현상 제거하여, 상기 실리콘웨이퍼(10)의 절연층(11) 상에 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21)와 상기 포토레지스트 전극부(21)들을 연결하는 포토레지스트 마이크로와이어(22)를 형성한다.

- 5 이때 자외선이 조사되어 광학적으로 중합된 부분을 제외한 부분을 선택적으로 에칭할 수 있는 현상액(Developer)을 사용하여 중합된 포토레지스트 재질의 공중부유형 포토레지스트 마이크로와이어(22)와 상기 포토레지스트 마이크로와이어(22)를 지지하는 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21) 구조체가 형성된다.

- 10 다음은 (c)단계로, 상기 (b)단계에 의해 상기 절연층(11) 상에 형성된 상기 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21) 및 포토레지스트 마이크로와이어(22)를 열분해하여, 한 쌍의 탄소전극부(41)와 탄소나노와이어(42)로 변환한다.

- 15 이때, 중합된 포토레지스트 재질의 상기 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21) 및 포토레지스트 마이크로와이어(22) 구조체는 챔버에 수용되어, 상기 챔버의 내부 분위기가 진공 또는 불활성 가스 환경에서 500℃ 이상의 온도로 가열하는 폴리머 열분해 공정을 실시한다.

- 20 상기한 폴리머 열분해 공정을 통한 상기 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21) 및 포토레지스트 마이크로와이어(22) 구조체는 부피감소로 인해 형상변화가 발생하는데, 도 2의 (a)는 열분해 전의 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21) 및 포토레지스트 마이크로와이어(22) 구조체를 보인 것이고, 열분해 후의 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21) 및 포토레지스트 마이크로와이어(22) 구조체를 보인 것이다.

- 25 도 2에 도시한 바와 같이 상기한 폴리머 열분해 과정에서 상기 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21) 및 포토레지스트 마이크로와이어(22) 구조체는 열분해 전, 부피에 비해 부피가 약 80% 정도 감소하게 된다.

여기서, 상기한 열분해 공정은 시간, 온도, 가열 속도, 냉각 속도, 주입 가스 등의 조건에 따라 상기 한 쌍의 포토레지스트 전극부(21) 및 포토레지스트 마이크로와이어(22) 구조체의 부피 감소를 조절할 수 있다.

- 30 따라서, 폴리머 마이크로 제작용 포토마스크의 크기 및 노광

에너지조절 및 폴리머 열분해 조건을 조절하여 최종 탄소나노와이어의 형상을 조절할 수 있다.

이때, 포토레지스트 마이크로와이어의 크기는 직경이 $1\mu\text{m}$ ~ 수 μm , 길이는 수 ~ 수백 μm , 실리콘웨이퍼와 공중부유된 포토레지스트 마이크로와이어의 간격은 $1\mu\text{m}$ ~ 수백 μm 로 선정되어 제조되어, 열분해 공정을 통한 탄소나노와이어의 크기는 직경이 수십nm ~ 수 μm , 길이는 수 ~ 수백 μm , 기판과 와이어의 간격은 수백nm ~ 수백 μm 로 이루어진다.

다음은 (d)단계로, 상기 (c)단계에 의해 변환된 한 쌍의 탄소전극부(41)와 탄소나노와이어(42) 중 상기 탄소나노와이어(42)의 표면에 팔라듐 나노입자를 국부적으로 증착한다.

이때, 도 3에 도시한 바와 같이 팔라듐 나노입자의 증착은 전기도금방식으로 실시하는데, 전기도금은 대향전극인 상대전극(Counter electrode: 1), 전극전위의 측정 기준이 되는 기준전극(Reference electrode: 2), 전극 반응을 일으킬 때 시료 중에 전류를 흐르게 할 목적으로 작업전극(Working electrode: 3)을 필요로 하는데, 이때 백금(Platinum, Pt)을 상대전극(Counter electrode: 1)으로 하고, 은-염화은(Silver/Silver chloride, Ag/AgCl)을 기준전극(Reference electrode: 2)으로 사용하며, 작업전극(Working electrode: 3)은 열분해된 탄소전극부(41)의 일측 또는 양측에 접촉시켜, 상기 탄소전극(42)에 전압(전기)을 인가하여 팔라듐도금액(전해액)에 노출된 탄소나노와이어(42)에 팔라듐 나노입자(50)를 전기화학증착(Electrodeposition)방식으로 증착한다.

보다 상세하게 살펴보면, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘웨이퍼(10)의 절연층(11) 상에 공중부유된 탄소나노와이어(42)를 팔라듐도금액(Na_2PdCl_4 , Sodium tetrachloropalladate)에 침지하고, 일측 또는 양측의 탄소전극(41)에 작업전극(3)을 접촉시키며, 백금으로 이루어진 상대전극(1) 및 은-염화은으로 이루어진 기준전극(2)은 탄소나노와이어(42)와 함께 팔라듐도금액 속에 침지하여 위치한 상태에서 작업전극(3)에 전압(전기)을 가해 전기도금을 실시한다.

이때, 팔라듐도금액의 농도는 10nM ~ 100mM로 진행하는 것이

바람직하고, 상기 팔라듐도금액의 농도가 증가함에 따라 팔라듐 나노입자 형성속도가 빨라지고 나노 크기 보다 더 큰 입자들이 형성될 수 있다.

팔라듐 나노 입자들의 크기 및 간격은 상기 작업전극(3)의 전압 및 증착 시간에 따라 변화한다.

- 5 도 4(a)를 참조하면, 본 발명의 일 실시예는, 먼저 5초 동안 작업전극(2)에 고전압인 $-0.8V$ 의 전압을 가하여 상대적으로 전기화학 활성도가 낮은 탄소 표면에 팔라듐 나노입자를 증착형성한 후, $-0.2V$ 의 전압을 20초 동안 가하여 증착된 팔라듐 나노입자(50)의 성장 속도를 제한하여 비교적 작은 크기의 팔라듐 나노입자를 탄소나노와이어(42)에
10 형성한다.

- 그리고, 도 4의 (b)는 5초 동안 작업전극(2)에 $-0.8V$ 의 전압을 가한 후, $-0.2V$ 의 전압을 80초 동안 가하여 탄소나노와이어(42)에 팔라듐 나노 입자(50)들을 2차 증착하여 팔라듐 나노입자를 증착한 형상이며, 도 4의 (c)는 5초 동안 작업전극(2)에 $-0.8 V$ 의 전압을 가한 후, 연달아 $-0.2V$ 의
15 전압을 120초 동안 가하고 다시 $-0.8V$ 의 전압을 10초, 마지막으로 $-0.2V$ 의 전압을 60초 가하여 탄소나노와이어(42)에 팔라듐 나노 입자(50)들을 증착한 형상이다.

- 도 4의 (b)를 참조하면, 5초 동안 작업전극(2)에 $-0.8V$ 의 전압을 가하여 1차 증착한 후, $-0.2V$ 의 전압을 80초 동안 가하여
20 탄소나노와이어(42)에 팔라듐 나노 입자(50)들을 2차 증착한다. 이 경우, 비교적 중간크기의 다량의 팔라듐나노입자가 일정간격을 가지고 탄소나노와이어에 형성되는 것을 알 수 있다.

- 다음으로 도 4의 (c)를 참조하면, 도 4(c)는 5초 동안 작업전극(2)에 $-0.8 V$ 의 전압을 가한 후, 연달아 $-0.2V$ 의 전압을 120초 동안 가하고 다시
25 $-0.8V$ 의 전압을 10초, 마지막으로 $-0.2V$ 의 전압을 60초 가하여 탄소나노와이어(42)에 팔라듐 나노 입자(50)들을 증착한 형상이다. 이 경우, 탄소나노와이어의 외주면을 따라 큰 크기의 팔라듐나노입자가 연속적으로 증착되어 형성되는 것을 알 수 있다.

- 이와 같이 팔라듐 나노 입자들의 크기 및 간격은 상기 작업전극(3)의
30 전압 및 증착 시간에 의하여 조절될 수 있다.

또한, 본 발명의 일 실시에서는 전기화학(전기도금)방식으로 증착된 팔라듐 나노입자(50)들과 탄소나노와이어(42) 사이의 접착력(adhesion)을 보다 더 높이기 위해 진공상태나 불활성 가스 환경에서 100℃ 이상의 온도로 어닐링(annealing) 처리를 할 수 있다.

- 5 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 팔라듐 나노입자 증착 전후의 공중부유형 탄소나노와이어의 전압 및 전류의 변화를 나타낸 그래프이다. 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 공중부유형 탄소나노와이어 수소가스센서는 팔라듐 나노입자(50)들이 탄소나노와이어(42)에 증착되어, 탄소나노와이어(42)의 전체 전기저항이 감소하게 된다. 상기
- 10 탄소나노와이어의 전기저항 감소는 탄소나노와이어(42)에 비해 팔라듐 나노입자(50)의 전기저항이 낮기 때문이다.

- 본 발명의 일 실시예에 따른 공중부유형 탄소나노와이어에 있어서, 전류는 상기 탄소나노와이어(42) 뿐만 아니라, 팔라듐 나노입자(50)를 통해서도 흐르게 되므로, 외부 수소 가스 농도가 변화하는 경우,
- 15 공중부유형 탄소나노와이어의 전기저항도 변화를 발생시켜, 이에 기초하여 수소를 감지할 수 있게 된다.

- 도 6은 본 발명의 일 실시에 따른 공중부유형 탄소나노와이어 수소가스센서의 수소농도에 따른 저항 변화율을 나타낸 그래프로, 도 6에 도시된 바와 같이 본 발명의 일 실시에 의해 제조된 공중부유형
- 20 탄소나노와이어 수소가스센서가 수소 농도에 따라 전기저항이 변화되는 것을 관찰할 수 있다.

- 도 7 (a)는, 다른 크기의 팔라듐 나노입자가 코팅된 두개의 공중부유형 탄소 나노와이어가 하나의 칩에 집적된 모식 이미지이다. 도 7 (b)는 다른 크기의 팔라듐 나노입자가 코팅된 두개의 공중부유형 탄소
- 25 나노와이어가 하나의 칩에 집적된 전자 현미경 이미지이다.

- 보다 구체적으로, 팔라듐 나노 입자들의 크기 및 간격은 작업 전극의 전압, 증착 시간에 따라 달라진다. 도 7의 나노와이어1(NW 1)은 5초 동안 작업전극에 - 1.2 V의 전압을 가한 후, 연달아 - 0.8 V의 전압을 5초 동안 가하여 수나노미터 크기의 팔라듐 나노 입자가 증착된 나노와이어이다.

- 30 도 7의 나노와이어2(NW 2)는 5초 동안 작업 전극에 - 1.2 V의 전압을

가한 후, -0.8 V 의 전압을 25초 동안 가하여 수십나노미터 크기의 팔라듐 나노 입자가 증착된 나노와이어이다. 단 팔라듐 나노입자의 크기는 탄소 나노와이어의 저항, 팔라듐 용액의 농도, 전기도금의 인가전압 및 시간에 따라 결정된다.

- 5 도 7 (c,d) 측면, 윗면 전자현미경 이미지이다. 도 7 (e) 작은 사이즈 (수 나노미터)의 팔라듐 나노입자가 코팅된 나노와이어1(NW 1)의 전자현미경 이미지이다. 도 7 (f) 큰 사이즈 (수십 나노미터)의 팔라듐 나노입자가 코팅된 나노와이어2(NW 2)의 전자현미경 이미지이다.

- 10 도 8 (a) 팔라듐 나노입자가 코팅된 공중부유형 탄소 나노와이어에 전류 흐름에 대한 모식 이미지이다. 도 8(b)는 팔라듐 나노입자 증착 전(bare carbon nanowire)과 후(NW1, 2)의 전압-전류 그래프이다.

- 이로부터 팔라듐 나노 입자를 증착하게 되면 탄소 나노와이어의 전체 저항이 줄어들을 알 수 있다. 팔라듐 나노 입자들이 탄소 나노와이어에 증착되면 나노와이어의 전체 저항이 감소하게 된다. 또한 전기 전도도가
15 낮은 탄소 나노와이어에 비해 전기 전도도가 높은 팔라듐 나노 입자로 전류가 우회하여 흐르기 때문에 외부 수소 농도 변화에 따른 팔라듐 나노입자가 코팅된 탄소 나노와이어의 전체 저항이 민감하게 변하게 되어 고감도 수소 센싱이 가능하게 된다.

- 도 9은 수소 감지 센서의 수소농도 변화에 따른 저항 변화율
20 그래프이다. 도 9 (a) 나노와이어 1 (NW 1)에 대한 것이며, 도 9(b)는 나노와이어 2(NW 2)에 대한 것이다. 초록색 그림자 영역은 각각 5, 3.5, 2.5, 1, 0.1 %, 700, 500, 200, 100, 80, 50, 30, 20, 10 ppm의 수소 환경을 의미한다.

- 앞서 기술한 바대로 팔라듐 나노 입자의 크기가 적을 경우 (NW1)
25 고감도 수소 센싱이 가능하나 상대적으로 낮은 수소 농도에서 포화가 일어나고 (도 9 (a)), 팔라듐 나노입자가 클 경우 (NW2) 고농도의 수소에서도 포화없이 수소가스 측정이 가능하다 (도 9(b)).

- 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한
 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을
30 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서

다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

【부호의 설명】

- 5 1: 상대전극
- 2: 기준전극
- 3: 작업전극
- 10: 실리콘웨이퍼
- 11: 절연층
- 10 20: 포토레지스트층
- 21: 포토레지스트 전극부
- 22: 포토레지스트 마이크로와이어
- 31: 제1포토마스크
- 32: 제2포토마스크
- 15 41: 탄소전극부
- 42: 탄소나노와이어
- 50: 팔라듐 나노입자

【청구범위】

【청구항 1】

- 기관 상에 위치하고, 소정의 간격을 두고 대향하는 한쌍의 전극부;
 상기 전극부 사이에 위치하며, 상기 전극부에 의해 지지되는
 5 탄소나노와이어; 및
 상기 탄소나노와이어 표면에 위치하는 수소감지입자;를 포함하고,
 상기 수소감지입자는 상기 탄소나노와이어 표면에 아일랜드 형태로
 위치하며, 상기 탄소나노와이어 표면에 국부적으로 위치하고,
 상기 수소감지입자의 입경은 1 내지 500 nm인 것인 수소가스센서.

10 【청구항 2】

- 제1항에 있어서,
 상기 수소감지입자는 1차 입자 형태로 상기 탄소나노와이어 표면에
 위치하는 것인 수소가스센서.

【청구항 3】

- 15 제1항에 있어서,
 상기 수소감지입자는 1차 입자가 모여 형성된 2차 입자 형태로 상기
 탄소나노와이어 표면에 위치하는 것인 수소가스센서.

【청구항 4】

- 제1항에 있어서,
 20 상기 2차 입자의 입경은 10 내지 500 nm 인 것인 수소가스센서.

【청구항 5】

- 제1항에 있어서,
 상기 탄소나노와이어 전체 표면 100면적%에 대해, 상기
 수소감지입자가 위치하는 면적은 90 내지 100 면적%인 것인 수소가스센서.

25 【청구항 6】

- 제1항에 있어서,
 상기 수소감지입자는 팔라듐 입자인 것인 수소가스센서.

【청구항 7】

- 제1항에 있어서,
 30 상기 수소감지입자의 비표면적은 0.5 내지 250 m²/g인 것인 것인

수소가스센서.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 탄소나노와이어의 직경은 100 내지 500 nm인 것인 수소가스센서.

5 【청구항 9】

기판 상에 위치하는 고감도용 센서모듈 및 고농도용 센서모듈을 포함하고,

상기 고감도용 센서 모듈 및 고농도용 센서모듈은, 각각 독립적으로, 소정의 간격을 두고 대향하는 한쌍의 전극부; 상기 전극부 사이에 위치하며, 10 상기 전극부에 의해 지지되는 탄소나노와이어; 및 상기 탄소나노와이어 표면에 위치하는 수소감지입자;를 포함하고,

상기 고감도용 센서 모듈 내 수소감지 입자는, 상기 탄소나노와이어 표면에 아일랜드 형태로 위치하며, 상기 탄소나노와이어 표면에 국부적으로 위치하며, 입경은 1 내지 10 nm이고,

15 상기 고농도용 센서 모듈 내 수소감지 입자는, 상기 탄소나노와이어 표면에 아일랜드 형태로 위치하며, 상기 탄소나노와이어 표면에 국부적으로 위치하며, 입경은 10 nm 초과 및 500 nm 인 수소가스센서.

【청구항 10】

제9항에 있어서,

20 상기 고감도용 센서 모듈 내 탄소나노와이어 전체 표면 100면적%에 대해, 상기 수소감지입자가 위치하는 면적은 90 내지 100 면적%인 것인 수소가스센서.

【청구항 11】

제9항에 있어서,

25 상기 고농도용 탄소나노와이어 전체 표면 100면적%에 대해, 상기 수소감지입자가 위치하는 면적은 90 내지 100 면적%인 것인 수소가스센서.

【청구항 12】

제9항에 있어서,

30 상기 고감도용 센서 모듈 내 상기 수소감지입자의 비표면적은 25 내지 250 m²/g 인 것인 수소가스센서.

【청구항 13】

제9항에 있어서,

상기 고농도용 센서 모듈 내 상기 수소감지입자의 비표면적은 0.5 내지 25 m²/g 인 것인 수소가스센서.

5 【청구항 14】

소정의 간격을 두고 대향하는 한쌍의 탄소전극부; 상기 탄소전극부 사이에 위치하며, 상기 탄소전극부에 의해 지지되는 탄소나노와이어;를 포함하는 지지체를 준비하는 단계; 및

상기 지지체 중, 상기 탄소나노와이어의 표면에 전기도금방식으로 수소감지입자를 국부적으로 증착하는 단계를 포함하는 수소가스센서의 제조방법.

10 【청구항 15】

제14항에 있어서,

상기 지지체 중, 상기 탄소나노와이어의 표면에 전기도금방식으로 수소감지입자를 국부적으로 증착하는 단계;에서,

상기 탄소나노와이어에 전해액을 위치하는데, 상기 전해액은 10nM ~ 100mM 농도의 팔라듐도금액(Na_2PdCl_4 , Sodium tetrachloropalladate)인 것인 수소가스센서의 제조방법.

15 【청구항 16】

제15항에 있어서,

상기 지지체 중, 상기 탄소나노와이어의 표면에 전기도금방식으로 수소감지입자를 국부적으로 증착하는 단계;에서,

작업전극(Working electrode)은 상기 탄소전극부 및 탄소나노와이어에 연결하며, 상대전극(Counter electrode) 및 기준전극(Reference electrode)은 팔라듐도금액에 침지하여 위치한 후, 전기도금을 실시하는 것인 수소가스센서의 제조방법.

20 【청구항 17】

제16항에 있어서,

상기 전기도금방법은,

팔라듐 시드 형성 단계; 및 팔라듐 시드를 성장 단계;를 포함하고,

상기 팔라듐 시드 형성 단계;는 상기 팔라듐 시드 성장 단계보다 높은 전압 및 짧은 시간 조건에서 수행하는 것인 수소가스센서의 제조방법

【청구항 18】

제17항에 있어서,

5 상기 전기도금방법은,

팔라듐 시드 형성 단계; 및 팔라듐 시드를 성장 단계;를 포함하고,

상기 팔라듐 시드 형성 단계 및 팔라듐 시드 성장 단계;를 교대로 복수회 실시하여 2차 입자 형태의 팔라듐 입자를 형성시키는 것인 수소가스센서의 제조방법.

10 【청구항 19】

제14항에 있어서,

상기 지지체 중, 상기 탄소나노와이어의 표면에 전기도금방식으로 수소감지입자를 국부적으로 증착하는 단계;이후,

15 상기 수소감지입자가 증착된 탄소나노와이어를 진공 또는 불활성 가스 환경에서 어닐링하는 단계를 더 포함하는 것인 수소가스센서의 제조방법.

【청구항 20】

제14항에 있어서,

20 상기 소정의 간격을 두고 대향하는 한쌍의 탄소전극부; 상기 탄소전극부 사이에 위치하며, 상기 탄소전극부에 의해 지지되는 탄소나노와이어;를 포함하는 지지체를 준비하는 단계;는,

기판을 준비하는 단계;

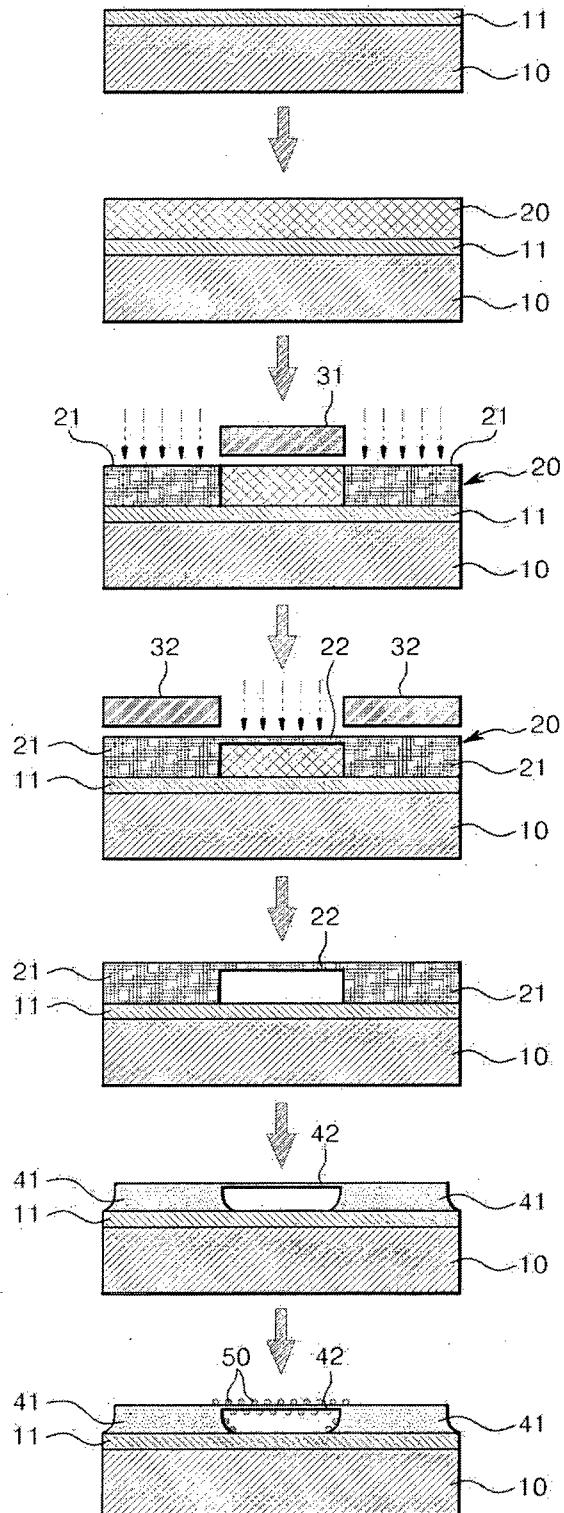
기판 상에 절연층을 형성하는 단계;

25 상기 절연층 상에 포토리소그래피로 한 쌍의 포토레지스트 전극부 및 상기 한 쌍의 포토레지스트 전극부를 연결한 포토레지스트 마이크로와이어를 형성하는 단계; 및

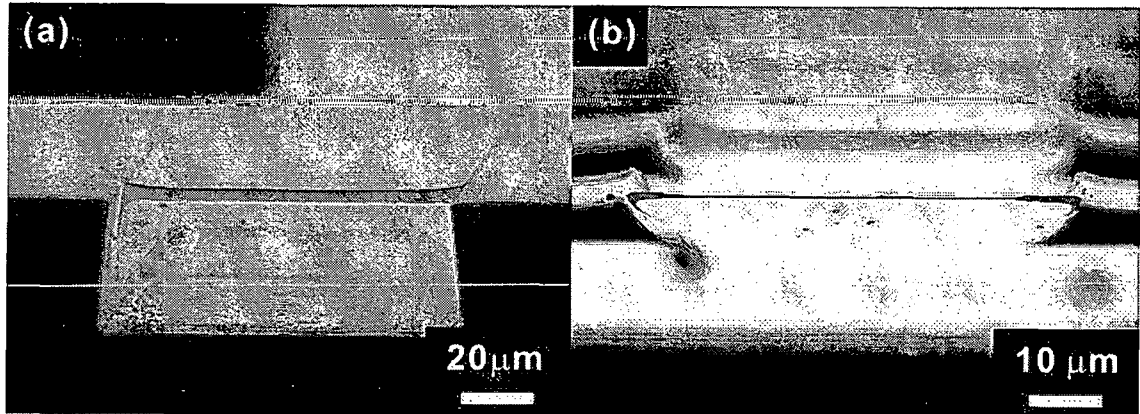
30 상기 한 쌍의 포토레지스트 전극부 및 포토레지스트 마이크로와이어를 열분해하여, 한 쌍의 탄소전극부와 탄소나노와이어로 변환하는 단계;를 포함하는 방법에 의해 지지체가 준비되는 것인 수소가스센서의 제조방법.

【도면】

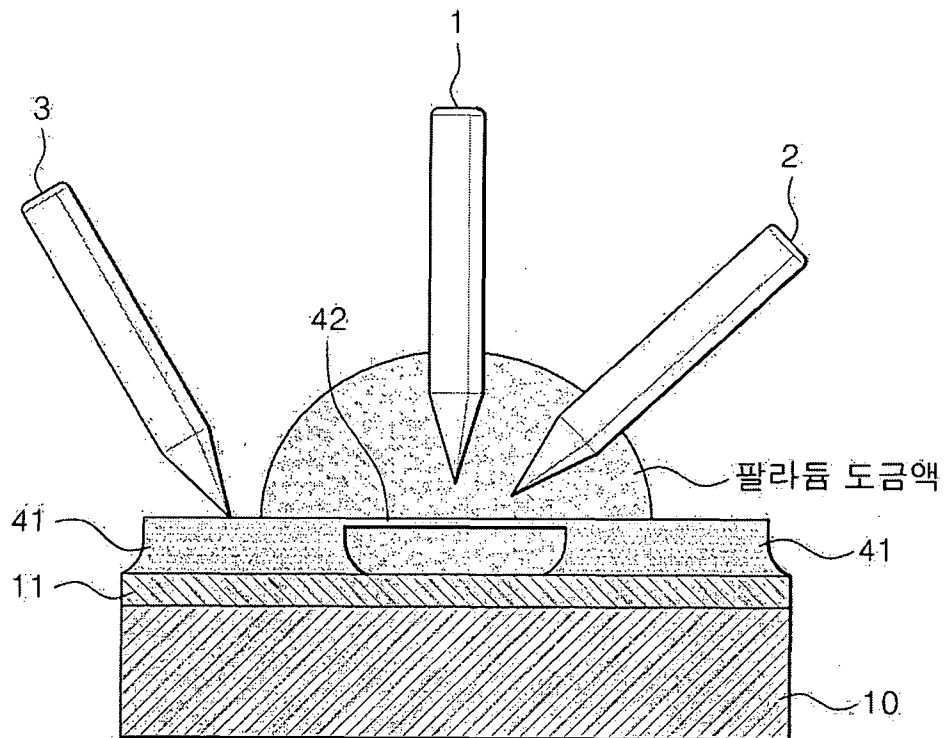
【도 1】



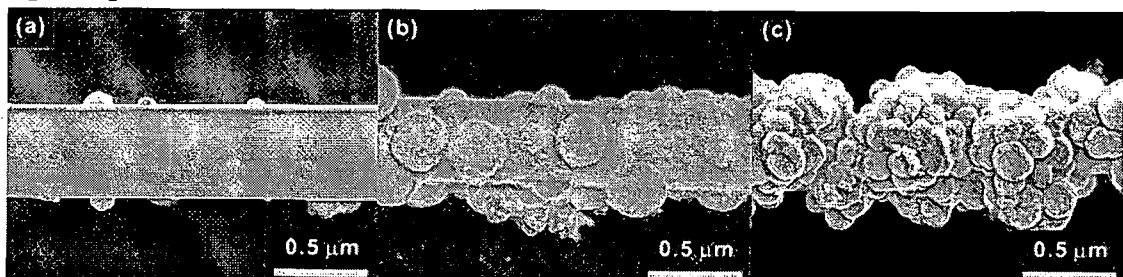
【도 2】



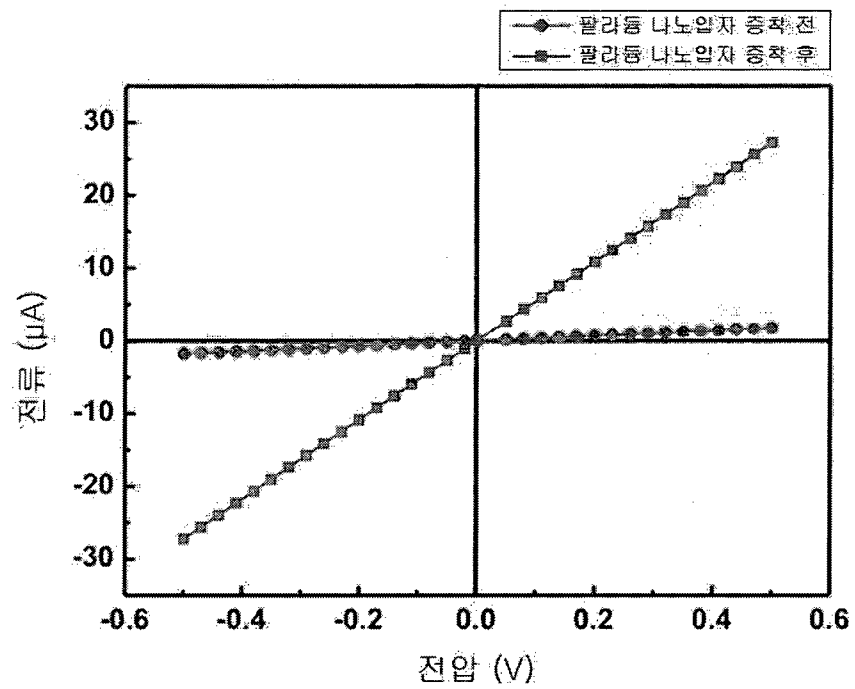
【도 3】



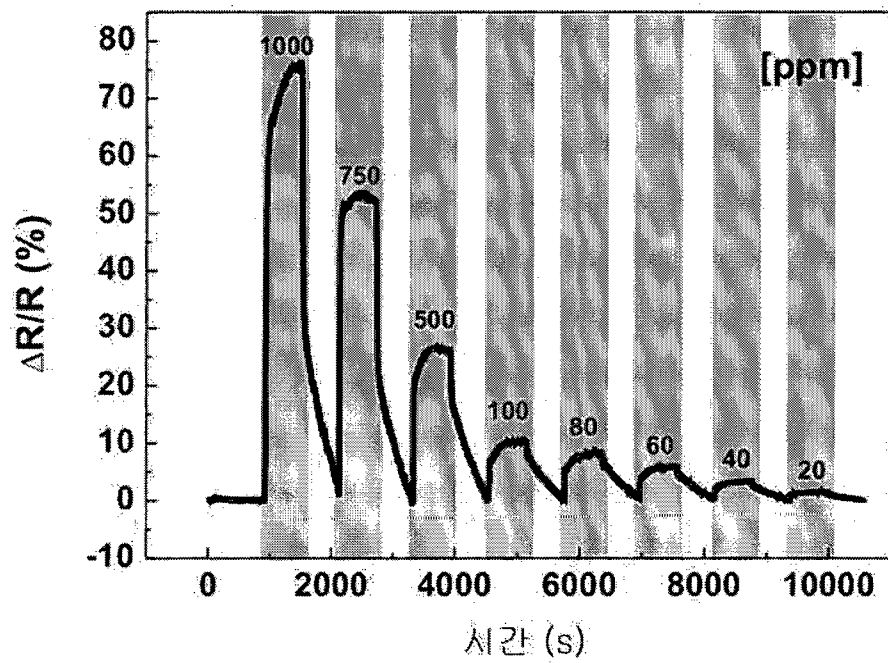
【도 4】

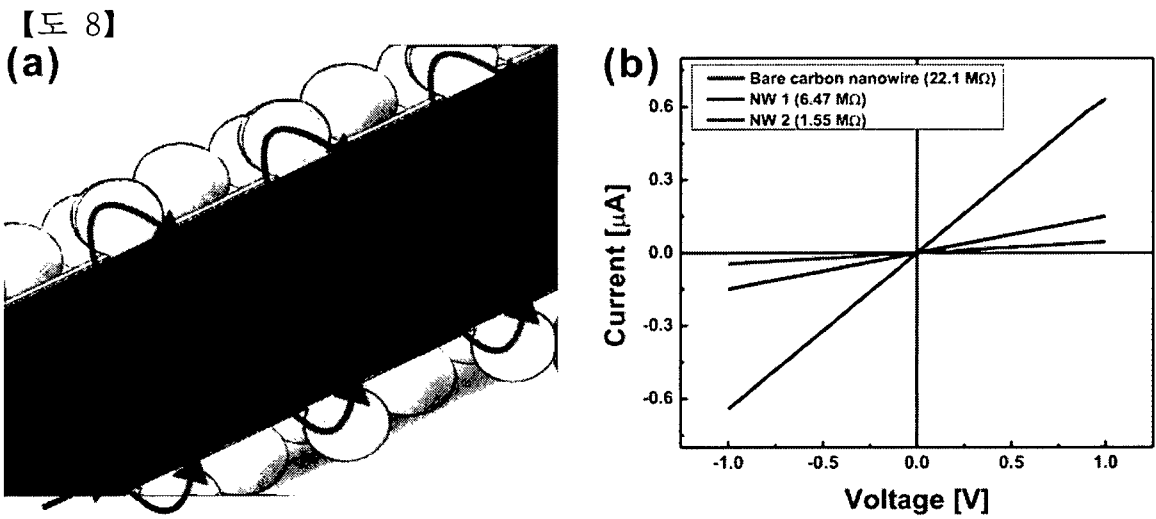
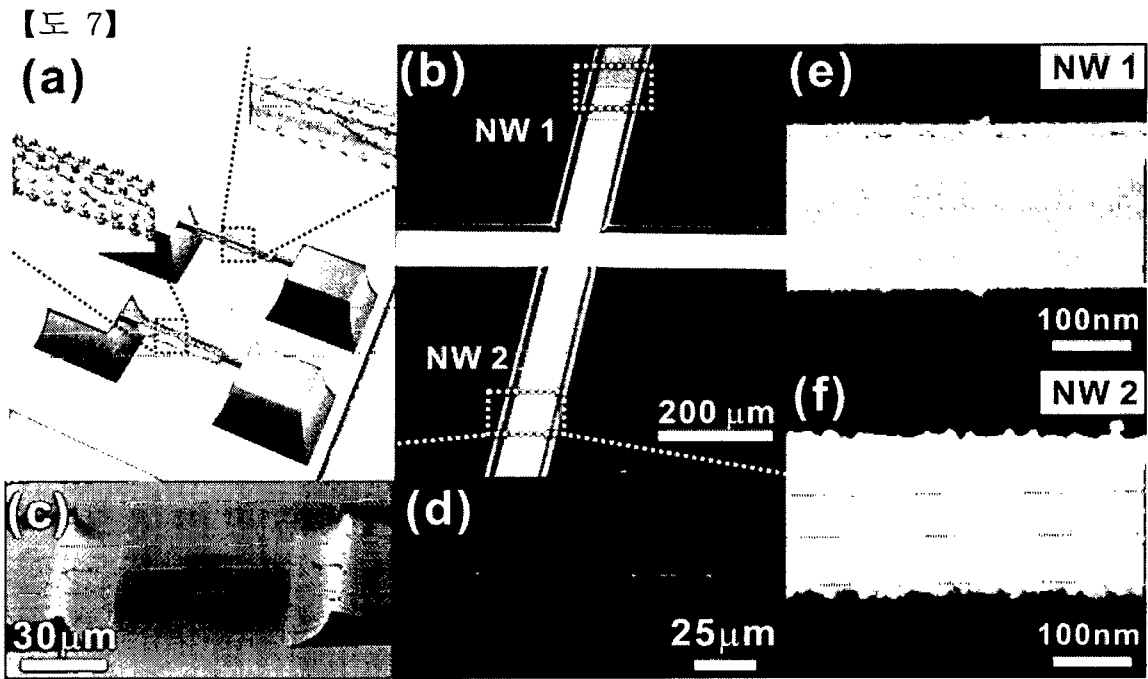


【도 5】

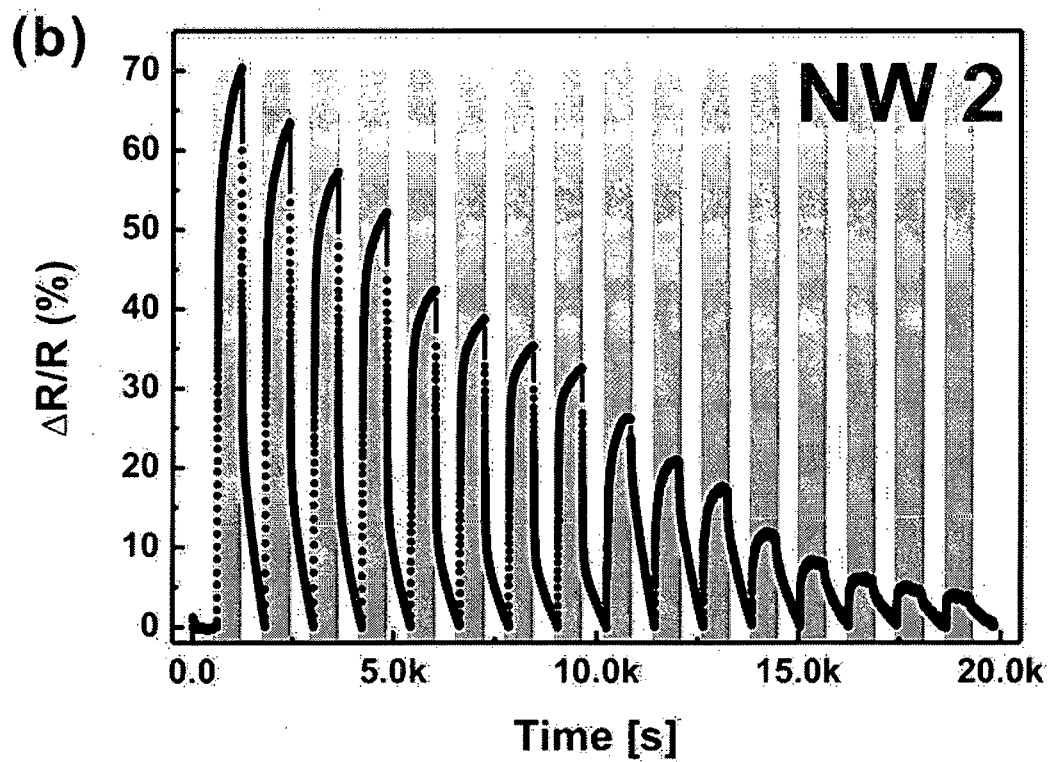
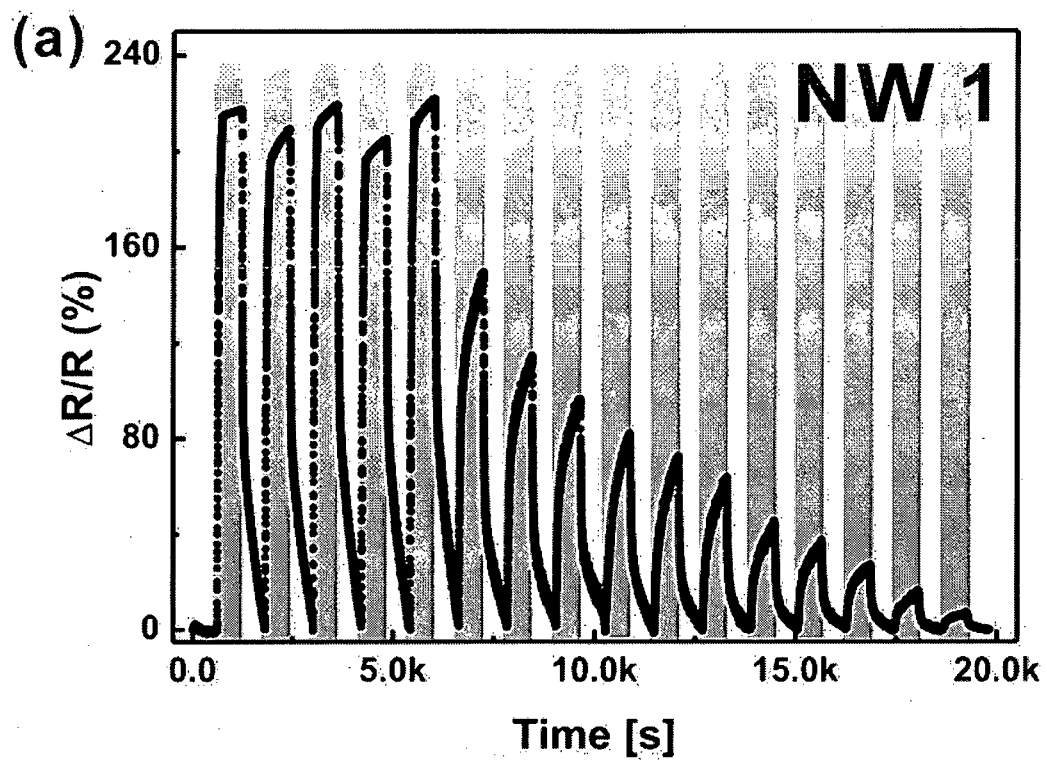


【도 6】





【도 9】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/003642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 27/04(2006.01)i, G01N 27/404(2006.01)i, G01N 33/00(2006.01)i, G01N 27/414(2006.01)i, C01B 3/50(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 27/04; G01N 7/00; B82B 3/00; G01N 33/00; G01N 27/26; B28B 1/20; C25D 5/02; G01N 27/12; G01N 27/404; G01N 27/414; C01B 3/50

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: hydrogen gas sensor, palladium, carbon nanowire, electroplating and thermal decomposition

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010-0089772 A1 (DESHUSSES et al.) 15 April 2010 See paragraphs [0063]-[0079], claim 24 and figures 4A-5D, 7A.	1-13
Y		14-20
Y	KR 10-2015-0026012 A (SK INNOVATION CO., LTD. et al.) 11 March 2015 See abstract, claim 1 and figure 1.	14-20
A	US 2009-0084159 A1 (SUN et al.) 02 April 2009 See claim 1 and figures 1, 2.	1-20
A	US 2006-0263255 A1 (HAN et al.) 23 November 2006 See abstract and figure 1A.	1-20
A	US 2006-0213251 A1 (RINZLER et al.) 28 September 2006 See claims 1-3 and figures 1, 2.	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

“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

27 JUNE 2017 (27.06.2017)

Date of mailing of the international search report

27 JUNE 2017 (27.06.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/003642

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2010-0089772 A1	15/04/2010	US 2013-0062211 A1 US 8683672 B2 WO 2008-153593 A1	14/03/2013 01/04/2014 18/12/2008
KR 10-2015-0026012 A	11/03/2015	KR 10-2015-0026151 A WO 2015-030528 A1	11/03/2015 05/03/2015
US 2009-0084159 A1	02/04/2009	US 7818993 B2	26/10/2010
US 2006-0263255 A1	23/11/2006	AU 2003-225839 A1 AU 2003-291385 A1 EP 1558933 A1 EP 1664724 A2 EP 1680353 A2 EP 1695072 A1 EP 1831670 A2 EP 1941270 A2 EP 2007379 A2 EP 2029013 A2 EP 2198146 A1 JP 2006-505806 A JP 2007-505323 A JP 2007-515227 A JP 2008-525822 A JP 2009-532064 A JP 2009-537219 A JP 2010-537823 A JP 5611041 B2 US 2003-0134433 A1 US 2003-0175161 A1 US 2004-0043527 A1 US 2004-0132070 A1 US 2004-0253741 A1 US 2005-0129573 A1 US 2005-0157445 A1 US 2005-0169798 A1 US 2005-0184641 A1 US 2005-0245836 A1 US 2005-0279987 A1 US 2006-0055392 A1 US 2006-0078468 A1 US 2006-0228723 A1 US 2007-0045756 A1 US 2007-0048180 A1 US 2007-0048181 A1 US 2007-0114573 A1 US 2007-0132043 A1 US 2007-0178477 A1 US 2007-0208243 A1	29/09/2003 03/06/2004 03/08/2005 07/06/2006 19/07/2006 30/08/2006 12/09/2007 09/07/2008 31/12/2008 04/03/2009 23/06/2010 16/02/2006 08/03/2007 14/06/2007 17/07/2008 10/09/2009 29/10/2009 09/12/2010 22/10/2014 17/07/2003 18/09/2003 04/03/2004 08/07/2004 16/12/2004 16/06/2005 21/07/2005 04/08/2005 25/08/2005 03/11/2005 22/12/2005 16/03/2006 13/04/2006 12/10/2006 01/03/2007 01/03/2007 01/03/2007 24/05/2007 14/06/2007 02/08/2007 06/09/2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/003642

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 2007-0259359 A1	08/11/2007
		US 2008-0021339 A1	24/01/2008
		US 2008-0093226 A1	24/04/2008
		US 2008-0221806 A1	11/09/2008
		US 2009-0056419 A1	05/03/2009
		US 2009-0084678 A1	02/04/2009
		US 2009-0165533 A1	02/07/2009
		US 2010-0047901 A1	25/02/2010
		US 2010-0056892 A1	04/03/2010
		US 2010-0085067 A1	08/04/2010
		US 2010-0137731 A1	03/06/2010
		US 2010-0231242 A1	16/09/2010
		US 2010-0323925 A1	23/12/2010
		US 2011-0003698 A1	06/01/2011
		US 2011-0154648 A1	30/06/2011
		US 6894359 B2	17/05/2005
		US 6905655 B2	14/06/2005
		US 7312095 B1	25/12/2007
		US 7449757 B2	11/11/2008
		US 7522040 B2	21/04/2009
		US 7547931 B2	16/06/2009
		US 7575933 B2	18/08/2009
		US 7714398 B2	11/05/2010
		US 7948041 B2	24/05/2011
		US 7955559 B2	07/06/2011
		US 7956525 B2	07/06/2011
		US 8152991 B2	10/04/2012
		US 8154093 B2	10/04/2012
		US 8900517 B2	02/12/2014
		WO 03-078652 A2	25/09/2003
		WO 2003-078652 A3	25/11/2004
		WO 2004-044586 A1	27/05/2004
		WO 2005-026694 A2	24/03/2005
		WO 2005-026694 A3	03/08/2006
		WO 2005-062031 A1	07/07/2005
		WO 2005-094221 A2	13/10/2005
		WO 2005-094221 A3	03/01/2008
		WO 2006-071895 A2	06/07/2006
		WO 2006-071895 A3	08/02/2007
		WO 2007-114931 A2	11/10/2007
		WO 2007-114931 A3	24/12/2008
		WO 2007-136523 A2	29/11/2007
		WO 2007-136523 A3	02/10/2008
		WO 2008-039165 A2	03/04/2008
		WO 2008-039165 A3	07/08/2008
		WO 2008-045799 A2	17/04/2008
		WO 2008-045799 A3	13/11/2008
		WO 2008-052104 A2	02/05/2008
		WO 2008-052104 A3	21/08/2008
		WO 2009-017911 A1	05/02/2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/003642

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2009-032534 A1	12/03/2009	NONE	28/09/2006

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G01N 27/04(2006.01)i, G01N 27/404(2006.01)i, G01N 33/00(2006.01)i, G01N 27/414(2006.01)i, C01B 3/50(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G01N 27/04; G01N 7/00; B82B 3/00; G01N 33/00; G01N 27/26; B28B 1/20; C25D 5/02; G01N 27/12; G01N 27/404; G01N 27/414; C01B 3/50

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: 수소가스센서, 팔라듐, 탄소 나노와이어, 전기도금 및 열분해

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2010-0089772 A1 (DESHUSSES et al.) 2010.04.15 단락 [0063]-[0079], 청구항 24 및 도 4A-5D, 7A 참조.	1-13
Y		14-20
Y	KR 10-2015-0026012 A (에스케이이노베이션 주식회사 등) 2015.03.11 요약, 청구항 1 및 도 1 참조.	14-20
A	US 2009-0084159 A1 (SUN et al.) 2009.04.02 청구항 1 및 도 1, 2 참조.	1-20
A	US 2006-0263255 A1 (HAN et al.) 2006.11.23 요약 및 도 1A 참조.	1-20
A	US 2006-0213251 A1 (RINZLER et al.) 2006.09.28 청구항 1-3 및 도 1, 2 참조.	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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 06월 27일 (27.06.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 06월 27일 (27.06.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이현길

전화번호 +82-42-481-8525



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2010-0089772 A1	2010/04/15	US 2013-0062211 A1 US 8683672 B2 WO 2008-153593 A1	2013/03/14 2014/04/01 2008/12/18
KR 10-2015-0026012 A	2015/03/11	KR 10-2015-0026151 A WO 2015-030528 A1	2015/03/11 2015/03/05
US 2009-0084159 A1	2009/04/02	US 7818993 B2	2010/10/26
US 2006-0263255 A1	2006/11/23	AU 2003-225839 A1 AU 2003-291385 A1 EP 1558933 A1 EP 1664724 A2 EP 1680353 A2 EP 1695072 A1 EP 1831670 A2 EP 1941270 A2 EP 2007379 A2 EP 2029013 A2 EP 2198146 A1 JP 2006-505806 A JP 2007-505323 A JP 2007-515227 A JP 2008-525822 A JP 2009-532064 A JP 2009-537219 A JP 2010-537823 A JP 5611041 B2 US 2003-0134433 A1 US 2003-0175161 A1 US 2004-0043527 A1 US 2004-0132070 A1 US 2004-0253741 A1 US 2005-0129573 A1 US 2005-0157445 A1 US 2005-0169798 A1 US 2005-0184641 A1 US 2005-0245836 A1 US 2005-0279987 A1 US 2006-0055392 A1 US 2006-0078468 A1 US 2006-0228723 A1 US 2007-0045756 A1 US 2007-0048180 A1 US 2007-0048181 A1 US 2007-0114573 A1 US 2007-0132043 A1 US 2007-0178477 A1 US 2007-0208243 A1	2003/09/29 2004/06/03 2005/08/03 2006/06/07 2006/07/19 2006/08/30 2007/09/12 2008/07/09 2008/12/31 2009/03/04 2010/06/23 2006/02/16 2007/03/08 2007/06/14 2008/07/17 2009/09/10 2009/10/29 2010/12/09 2014/10/22 2003/07/17 2003/09/18 2004/03/04 2004/07/08 2004/12/16 2005/06/16 2005/07/21 2005/08/04 2005/08/25 2005/11/03 2005/12/22 2006/03/16 2006/04/13 2006/10/12 2007/03/01 2007/03/01 2007/03/01 2007/05/24 2007/06/14 2007/08/02 2007/09/06

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2007-0259359 A1	2007/11/08
		US 2008-0021339 A1	2008/01/24
		US 2008-0093226 A1	2008/04/24
		US 2008-0221806 A1	2008/09/11
		US 2009-0056419 A1	2009/03/05
		US 2009-0084678 A1	2009/04/02
		US 2009-0165533 A1	2009/07/02
		US 2010-0047901 A1	2010/02/25
		US 2010-0056892 A1	2010/03/04
		US 2010-0085067 A1	2010/04/08
		US 2010-0137731 A1	2010/06/03
		US 2010-0231242 A1	2010/09/16
		US 2010-0323925 A1	2010/12/23
		US 2011-0003698 A1	2011/01/06
		US 2011-0154648 A1	2011/06/30
		US 6894359 B2	2005/05/17
		US 6905655 B2	2005/06/14
		US 7312095 B1	2007/12/25
		US 7449757 B2	2008/11/11
		US 7522040 B2	2009/04/21
		US 7547931 B2	2009/06/16
		US 7575933 B2	2009/08/18
		US 7714398 B2	2010/05/11
		US 7948041 B2	2011/05/24
		US 7955559 B2	2011/06/07
		US 7956525 B2	2011/06/07
		US 8152991 B2	2012/04/10
		US 8154093 B2	2012/04/10
		US 8900517 B2	2014/12/02
		WO 03-078652 A2	2003/09/25
		WO 2003-078652 A3	2004/11/25
		WO 2004-044586 A1	2004/05/27
		WO 2005-026694 A2	2005/03/24
		WO 2005-026694 A3	2006/08/03
		WO 2005-062031 A1	2005/07/07
		WO 2005-094221 A2	2005/10/13
		WO 2005-094221 A3	2008/01/03
		WO 2006-071895 A2	2006/07/06
		WO 2006-071895 A3	2007/02/08
		WO 2007-114931 A2	2007/10/11
		WO 2007-114931 A3	2008/12/24
		WO 2007-136523 A2	2007/11/29
		WO 2007-136523 A3	2008/10/02
		WO 2008-039165 A2	2008/04/03
		WO 2008-039165 A3	2008/08/07
		WO 2008-045799 A2	2008/04/17
		WO 2008-045799 A3	2008/11/13
		WO 2008-052104 A2	2008/05/02
		WO 2008-052104 A3	2008/08/21
		WO 2009-017911 A1	2009/02/05

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

US 2006-0213251 A1

2006/09/28

WO 2009-032534 A1

2009/03/12

없음