

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 1월 16일 (16.01.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/010809 A1

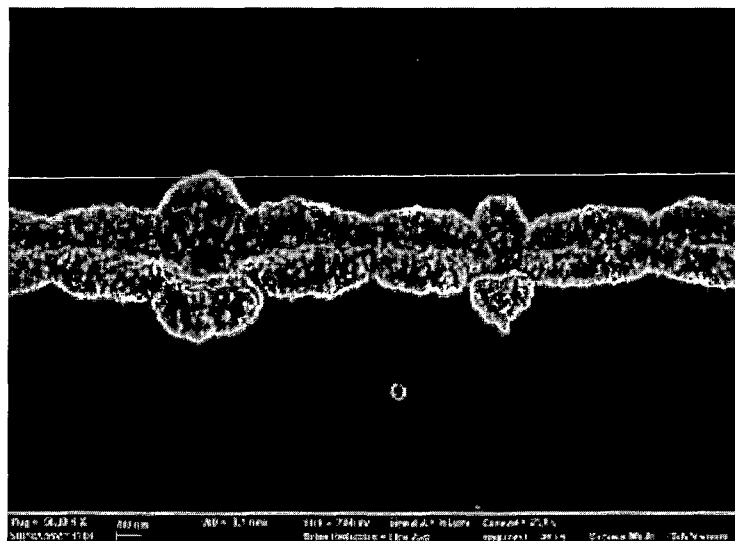
- (51) 국제특허분류:
B82B 1/00 (2006.01) C23C 14/28 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/001703
- (22) 국제출원일: 2013년 3월 4일 (04.03.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0076893 2012년 7월 13일 (13.07.2012) KR
- (71) 출원인: 서울대학교산학협력단 (SNU R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 151-742 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR). 재단법인 멀티스케일 에너지시스템 연구단 (GLOBAL FRONTIER CENTER FOR MULTISCALE ENERGY SYSTEMS) [KR/KR]; 151-742 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 남웅식 (NAM, Woongsik); 427-733 경기도 과천시 별양동 주공아파트 701동 401호, Gyeonggi-do (KR). 배용준 (BAE, Yongjun); 137-062 서울시 서초구 방배 2동 956-18번지 삼풍타운 302호, Seoul (KR). 최만수 (CHOI, Man Soo); 135-808 서울시 강남구 개포 4동 현대 2차아파트 205동 703호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 김애라 (KIM, Aera); 135-919 서울시 강남구 테헤란로 52길 21 4층, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: THREE-DIMENSIONAL NANOPARTICLE ASSEMBLY STRUCTURE AND GAS SENSOR USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 3차원 형상의 나노입자 조립 구조물 및 이를 이용한 가스센서



(57) Abstract: The present invention provides a three-dimensional nanoparticle structure wherein a bridge is formed by connecting a plurality structures which are formed by assembling nanoparticles, and a gas sensor using the same.

(57) 요약서: 본 발명은 나노입자들이 조립되어 형성된 복수개의 구조물이 연결되어 브릿지를 형성하고 있는 것을 특징으로 하는 3차원 형상의 나노입자 구조체 및 이를 이용한 가스센서를 제공한다.

WO 2014/010809 A1

명세서

발명의 명칭: 3차원 형상의 나노입자 조립 구조물 및 이를 이용한 가스센서

기술분야

- [1] 본 발명은 신규한 나노입자 조립 구조물 및 이를 이용한 가스센서에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 가스센서는 화학종 성분과 반도체 표면의 화학적인 상호작용에 의해 반도체 표면의 전도 전자의 밀도 변화에 따른 반도체의 전기 비저항의 변화를 이용하는 센서이다. 이러한 전기 비저항의 변화의 일 예로서, 금속 산화물 반도체인 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO_2), 산화텅스텐(WO_3) 및 산화티타늄(TiO_2) 등이 외부의 가스 성분인 H_2 , CO , O_2 , NO_x , CO_2 , DMMP, CH_4 및 NH_3 등과 접촉하게 되면, 금속 산화물 반도체 표면에 가스 성분이 흡착하여 금속 산화물 반도체 표면에서 산화/환원 반응이 발생함으로써, 금속 산화물 반도체의 전기 비저항이 변화한다.
- [3] 보다 상세하게는, 금속 산화물 반도체가 n형 반도체이고, O_2 분자 등과 같은 산화성 화학종(chemical species) 분자에 노출되어 그 표면에 산화성 화학종 분자가 흡착될 경우, 금속 산화물 반도체는 산화성 화학종 분자에게 전자를 잃게 되어 그 표면에 공핍 영역(depletion)을 형성하게 됨으로써, 전기 저항이 증가하게 된다. 반면, 금속 산화물 반도체가 n형 반도체이고, H_2 또는 CO_2 분자 등과 같은 환원성 화학종 분자에 노출되어 그 표면에 환원성 화학종 분자가 흡착될 경우, H_2 또는 CO 분자가 이미 금속 산화물 반도체 표면에 흡착되어 있는 산소와 결합하여 H_2O 또는 CO_2 로 변화하여 금속 산화물 반도체로부터 떨어지게 됨으로써, 떨어진 산소에 묶여있던 전자는 여기되어 금속 산화물 반도체의 전도대(conduction band)로 이동하게 되어 금속 산화물 반도체의 저항이 감소하게 된다.
- [4] 최근, 이러한 다양한 종류의 금속 산화물 반도체를 다양한 나노 구조체, 예를 들어 나노섬유(nanofiber), 나노로드(nanorod), 나노튜브(nanotube), 나노리본(nanoribbon) 등의 형태로 제조하고 이를 응용하고자 하는 연구가 활발하게 이루어지고 있는데, 그 이유는 기존의 벌크(bulk) 혹은 박막 재료에 비해 나노 크기의 재료는 벌크 및 박막 재료와 상이하면서도 우수한 여러 가지 물리적 화학적 물성이 발현되기 때문이다. 실제로 나노 재료는 양자 크기 효과(quantum size effect)가 발현됨으로써, 이를 이용한 나노 전자 소자(nanoelectronic device)에의 응용이 시도되고 있으며, 체적 대비 표면적이 매우 커서 여러 가지 종류의 화학종을 감지하는데 유리한 특성을 지니고 있어 나노 가스센서 등으로 응용이 시도되고 있다.

- [5] 구체적으로, 대한민국특허공개 10-2006-0042144호에서는 카본 나노구조체를 주형으로 사용하여 제조된 금속 산화물 나노구조체로서, 나노크기의 뾰족한 팁 에미터 구조체를 갖는 카바이드 또는 나이트라이드계 전자필드 에미터를 개시한다.
- [6] 또한 대한민국특허 공개 10-2010-0105023호에서는 금속 산화물 나노로드를 이용한 가스센서에 관한 것으로서, 나노템플레이트 표면에 금속산화막을 형성한 뒤 나노템플레이트를 제거하여 관 형상의 금속 산화물 나노로드를 형성하여 가스센서로 제조하는 방법을 제시하고 있다.
- [7] 한편, 코어-셸 구조의 나노섬유 구조도 제안되었는데, 특히 대한민국특허 공개 10-2010-0138089호에서는 전기방사법과 원자층증착법을 이용하여 2단계로 금속 산화물을 포함하는 코어-셸 나노섬유 네트워크 구조체를 제조하는 방법이 제시되었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 다양한 구조의 3차원 형상을 갖는 나노 구조체들이 가스센서 용도로 연구 개발되고 있으며 본원 발명도 이러한 연구의 일환으로 신규한 나노입자 조립 구조물 및 이를 이용한 가스 센서를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [9] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 나노입자들이 조립되어 형성된 복수개의 구조물이 연결되어 브릿지를 형성하고 있는 것을 특징으로 하는, 3차원 형상의 나노입자 구조체를 제공한다.
- [10] 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 나노입자들이 조립되어 형성된 복수개의 구조물이 꽃잎 형상이고 이웃하는 꽃잎이 연결되어 브릿지를 형성하고 있지만, 꽃형상으로만 한정되는 것은 아니고 패턴을 변화시키면 다양한 형상으로 조절 가능하다.
- [11] 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 나노입자들이 금속 나노입자일 수 있고, 또한 가스센서로 활용되기 위해 상기 나노입자들은 금속산화물 나노입자일 수 있다.
- [12] 본 발명에 의한 나노구조체는
- [13] 1) 천공된 패턴을 갖는 마스크층에 의해 형성된 마이크로/나노 패턴을 갖는 기판을 반응기 내부에 위치시킨 후 전기장을 형성하는 단계;
- [14] 2) 나노입자 전구물질을 스파크 방전 챔버 내에서 스파크 방전시켜 하전된 나노입자 및 이온을 형성하는 단계; 및
- [15] 3) 상기 하전된 나노입자를 상기 반응기에 도입하여, 상기 기판의 마이크로/나노 패턴의 천공된 부분에 집속적으로 증착하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [16] 본 발명의 바람직한 실시예에서는 상기 단계 2)의 스파크 방전을 실시하기

전에 코로나 방전에 의해 이온을 발생시켜 상기 반응기 내에 위치된 기판의 마이크로/나노 패턴 상에 축적시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[17] 금속산화물 나노입자 구조체는 상기와 같은 방법으로 제조된 금속 나노입자 구조체를 산소 함유 분위기에서 가열함으로써 제조할 수 있다.

[18] 본원에서, "마이크로/나노 패턴"이란 수 nm 내지 수십 μm 크기의 선폭을 가지는 패턴으로 다양한 형상을 가질 수 있고, "나노입자 구조체"란 분자 수준의 클러스터(cluster)를 포함하는, 수 nm 내지 수 μm 크기의 나노입자가 축적되어 형성된 수 nm 내지 수 μm 크기에 이르기까지 폭넓은 크기의 구조체를 지칭한다.

발명의 효과

[19] 본 발명에 의하면, 간단하면서도 효율적인 방법으로 가스센서로 유용한 3차원 형상의 나노입자 구조체를 제조할 수 있다. 본 발명에 의한 나노입자 구조체는 반응가스에 대한 민감도 및 응답속도 특성이 우수하여 탁월한 성능의 가스센서로서의 활용이 기대된다.

도면의 간단한 설명

[20] 도 1은 본 발명의 하나의 실시양태에 따라 나노입자로 조립된 3차원 구조물을 제조하기 위한 장치의 모식도이다.

[21] 도 2는 본 발명의 하나의 실시양태에 따른 마이크로/나노 패턴의 형상을 도시한다.

[22] 도 3은 본 발명에 따라 나노입자가 집속되어 브릿지를 형성한 모습을 보여주는 SEM 사진이고, 도 4는 부분 확대 사진이다.

[23] 도 5는 본 발명의 실시예에서 가스 센서 성능을 실험하기 위한 장치의 모식도이다.

[24] 도 6 및 도 7은 본 발명의 실시예에서 얻은 가스 센서 실험 결과이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[25] 이하에서는 도면을 참조하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[26] 도 1은 본 발명에 따라 가스센서로 이용될 3차원 구조물을 나노입자로 조립하는 장치를 보여주는 모식도이다.

[27] 대한민국 특허출원공개 10-2009-0089787호(2009. 8. 24. 공개)에 개시된 바와 같이, 스파크 방전에 의해 양극성(bipolar)으로 하전된 나노입자 및 이온을 동시에 발생시킨 후 패턴이 형성된 기판이 존재하고 있는 반응기 내에 주입하고 전기장을 가함으로써 나노입자나 이온의 극성에 관계없이 3차원 형상의 나노입자 구조체를 효율적으로 제조할 수 있다.

[28] 천공된 패턴을 갖는 마스크층에 의해 마이크로/나노 패턴을 갖는 기판을, 본체가 접지되고 내부에 전극이 장착된 반응기(증착 챔버)의 전극 위에 위치시킨 다음, 전압 공급수단을 이용하여 전극에 증착하고자 하는 하전된 나노입자와 반대 극이 되도록, 바람직하게는 $-5\text{ kV} \sim 5\text{ kV}$ 범위, 더욱 바람직하게는 (+)로 하전된 입자에 대해서 $-0.5 \sim -5\text{ kV}$ 의 전압을 인가하여 반응기 내부에 전기장을

형성시킨다. 이 때, 마이크로/나노 패턴을 갖는 마스크층은 통상의 방법으로 사진 공정 또는 전자빔-리소그래피 공정에 의해 감광막이나 부도체로 패턴을 형성시키거나, 부도체의 표면을 가지는 패턴이 형성된 마스크를 기판 위에 밀착시킴으로써 형성시킬 수 있다. 본 발명에 사용되는 감광막 및 기판은 통상적인 것일 수 있으며, 기판의 표면은 도체, 반도체 또는 부도체일 수 있다.

- [29] 도 1에 도시된 바와 같이, 스파크방전 챔버는 로드-투-로드 구조가 아닌 핀-투-플레이트 구조인 것이 나노입자 생성에 바람직하다. 또한, 도 1에는 코로나방전 챔버를 도시하였지만, 이는 필수적인 것은 아니다. 코로나방전 챔버를 이용하게 되면, 이온을 나노입자 보다 먼저 부도체 마스크층 상에 주입하여 축적되도록 함으로써 정전기적 렌즈 형성에 유리할 수 있다.
- [30] 일반적으로 기체이온의 전기적 이동성(electrical mobility)이 나노입자 에어로졸의 전기적 이동성보다 클 뿐 아니라 코로나 방전에 의해 주입되는 이온들이 충분하기 때문에 이온이 먼저 기판에 도착하여 감광막 패턴층의 표면에 전하를 축적시키게 된다. 예를 들어, 양이온이 먼저 감광막 패턴층의 표면에 전하를 축적시키게 되면 축적된 양이온과 반응기 내부에 형성된 전기장의 작용에 의해 불룩한 형태의 등전위선이 발생하게 되며, 이와 수직한 방향으로 양으로 하전된 나노입자가 마이크로/나노 패턴의 중앙부로 이동하여 집속적으로 증착됨으로써 나노입자 구조체를 형성하게 된다. 또한, 전기장의 방향을 바꾸어 주면 위와 반대의 극성의 입자와 이온을 유도하여 반대극성의 나노입자를 마이크로/나노 패턴에 증착할 수 있다.
- [31] 금속 나노입자 형성 재료는 구리, 주석, 은, 아연, 백금, 팔라듐, 금, 인듐, 카드뮴과 같은 금속일 수 있으나 이들로 한정되는 것은 아니며 화학센서로 사용될 수 있는 전구물질은 제한 없이 사용할 수 있다. 즉, 상기 재료들을 어느 하나만 사용하거나 둘 이상 사용하여 함께 또는 순차적으로 증착함으로써 구조적으로 반응물질들이 혼합된 센서를 제작하는 것도 가능하고, 촉매나 다른 반응물질을 함께 또는 순차적으로 증착하여 여러 가지 재료가 혼합된 센서를 제조할 수 있다. 본 발명의 방법은 증착 중간 혹은 마지막에 입자발생재료를 바꾸기만 하면 (예를 들어 구리, 백금, 구리 순으로 교체) 이러한 혼합구조의 센서를 간단하면서도 효율적으로 제조할 수 있다.
- [32] 스파크 방전은 5 ~ 10 kV의 전압을 인가하여 실시될 수 있고, 코로나 방전을 실시하는 경우에는 1 ~ 10 kV의 전압을 인가할 수 있다. 또한 기판에는 0.5~5kV의 (-) 전압을 인가하는 것이 더욱 바람직하다.
- [33] 스파크 방전에 의해 생성되는 나노입자의 크기는 1 ~ 50 nm로 조절 가능하며, 바람직하게는 1 ~ 20 nm, 가장 바람직하게는 3 ~ 10 nm 이다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 구리의 경우 입경 3 nm 이하의 나노입자가 생성될 수 있다.
- [34] 기판 위에 놓이는 부도체 마스크층은 브릿지 형상의 구조물이 조립되기에 유리한 패턴이면 제한 없이 사용할 수 있다. 도 2는 십자 형상의 패턴을 예로 들어 보여준다. 패턴의 사이즈 및 형상은 증착 조건에 따라 다양하게 조절될 수

있다. 증착 시간은 3차원 구조물이 성장하여 이웃하는 구조물과 브릿지를 형성하기에 충분한 시간이면 된다. 예를 들면 1~4 시간, 더욱 바람직하게는 1시간 30분~2시간 30분이다.

[35] 상기와 같이 제조된 금속 나노입자 구조물(예를 들면 도 3 및 도 4)이 가스센서로 작용하기 위해서는 산화처리(전처리)하여 금속 산화물로 전환시킬 필요가 있다. 따라서, 기판에 나노입자가 증착되어 원하는 형상의 3차원 구조물이 형성되면 산소 또는 공기 분위기에서 바람직하게는 250~400°C에서 60~180 분간 가열하는 단계를 거친다.

[36] 본 발명에 의한 구조물은 개별 구조물이 표면적이 넓은 3차원의 입체적 형상, 예를 들면 꽃잎 모양을 형성하면서 이웃한 구조물이 브릿지 형상으로 연결되어 반응기체와의 반응면적을 최대화 할 수 있어 유리하다. 또 구조물을 이루고 있는 입자들의 크기가 더욱 작아짐으로 인해 반응기체에 대해 보다 뛰어난 반응성을 보인다.

[37] 즉, 본 발명의 방법은 기존 방법처럼 템플릿을 이용하거나 입자를 부착하거나 채우는 방법을 사용하지 않으면서 입체적 구조를 통한 표면적 증가와 나노크기 입자를 사용함으로써 반응기체에 대한 반응성을 극대화 할 수 있다.

[38]

발명의 실시를 위한 형태

[39] 이하 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명의 예시일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[40] <실시예 1>

[41] 도 1에 도시된 장치에 도 2의 패턴(SiO_2 마스크층, 두께 0.1 미크론)을 갖는 기판을 장착하여 다음과 같은 조건으로 구리 나노입자를 집속 증착시켰다. 스파크 방전에 의해 생성된 구리 나노입자의 크기는 2 내지 3nm 이었다.

[42] 하기 표에서 인가전압은, 이온 증착을 통해 정전기 렌즈 형성을 위한 코로나 방전챔버의 인가 전압이고, 나노입자 집속증착 조건의 인가전압은 스파크 방전 챔버의 인가전압이다.

[43] 표 1

[Table 1]

변수	정전기 렌즈 형성 위한 이온 증착 조건	나노입자 집속증착 조건
인가 전압(kV)	2.7	5
기판 전압(kV)	-2	-1
운반기체	N_2	N_2
운반기체 유량(lpm)	3	1.5
증착시간	10분 이상	1시간 40분 이상

[44] 코로나 챔버를 이용한 이온 증착이 완료되면 스파크 챔버에서 입자를 발생시켰다. 그 결과, 서로 이웃하는 꽃잎이 연결되어 브릿지 형상의 나노 입자 구조체를 얻었으며 그 SEM 사진을 도 3 및 4에 나타내었다.

[45]

[46] <실시예 2>

[47] 실시예 1에서 얻은 3차원 구조물을 도 5에 도시된 바와 같은 장치의 석영관 안에 위치시킨 후 전기로 안에 장착하였다. 금속 나노입자를 산화시키기고 입자간 소결(sintering)을 유도하기 위해 산소 또는 공기를 500 sccm 흘리면서 1시간 동안 상온에서 300°C까지 가열하고 2시간 이상 300°C를 유지하는 방식으로 전처리하여 나노입자를 산화물로 전환시켰다.

[48] 다음으로, 가스센서 성능 실험을 위해, 300°C에서 반응기체(일산화탄소)와 공기를 원하는 일산화탄소 농도가 되도록 적절한 부피비로 혼합하여 전체 유량이 500 sccm이 되도록 하였다. 도 6은 일산화탄소 농도가 10 ppm과 1 ppm인 경우 민감도 및 응답시간을 측정한 결과를 나타낸다.

[49]

[50] <실시예 3>

[51] 실시예 2와 동일한 방법으로 실험하되, 일산화탄소 농도 10 ppm 과 100 ppm에서 본 발명에 따른 3차원 구조물과 필름의 민감도를 비교하였다. 결과는 도 7에 나타낸 바와 같다. 도 7로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 구조물은 필름에 비해 민감도 및 응답시간이 훨씬 우수한 것을 알 수 있다.

[52]

[53] <비교예>

[54] 일산화탄소 센서의 민감도로 알려진 자료는 다음과 같다.

[55] 표 2

[Table 2]

No.	Sensitivity	Gas	Operating Temperature	Ref.
1	9	CO (400ppm)	320°C	Y. Zhang et al. / Sensors and Actuators B 128 (2007) 293-298
2	0.001	CO (5ppm)	RT	N.S. Ramair et al. / Sensors and Actuators B 151 (2010) 90-95
3	0.16	CO (10ppm)	370°C	Y.-S. Kim et al. / Sensors and Actuators B 135 (2008) 298-303

[56] 상기 표 2에서, 종래 알려진 센서의 일산화탄소 10ppm (370°C)에 대한 민감도는 0.16에 불과한 반면, 본 발명의 경우(도 6 및 도 7 참조) 일산화탄소 10 ppm (300°C)에서 민감도 0.85로 월등히 우수함을 알 수 있다.

[57]

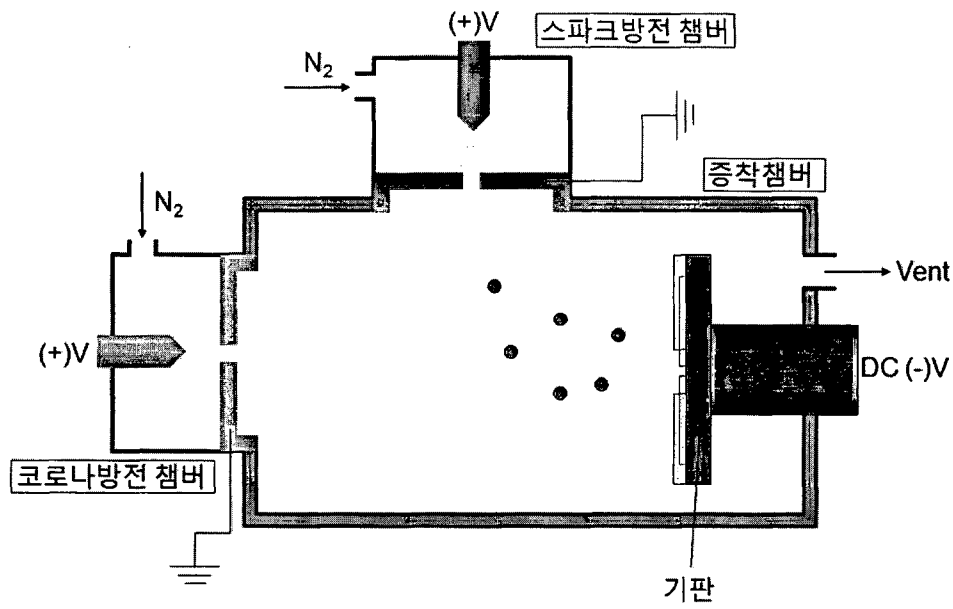
산업상 이용가능성

- [58] 본 발명에 의하면, 간단하면서도 효율적인 방법으로 가스센서로 유용한 3차원 형상의 나노입자 구조체를 제조할 수 있다. 본 발명에 의한 나노입자 구조체는 반응가스에 대한 민감도 및 응답속도 특성이 우수하여 탁월한 성능의 가스센서로서의 활용이 기대된다.

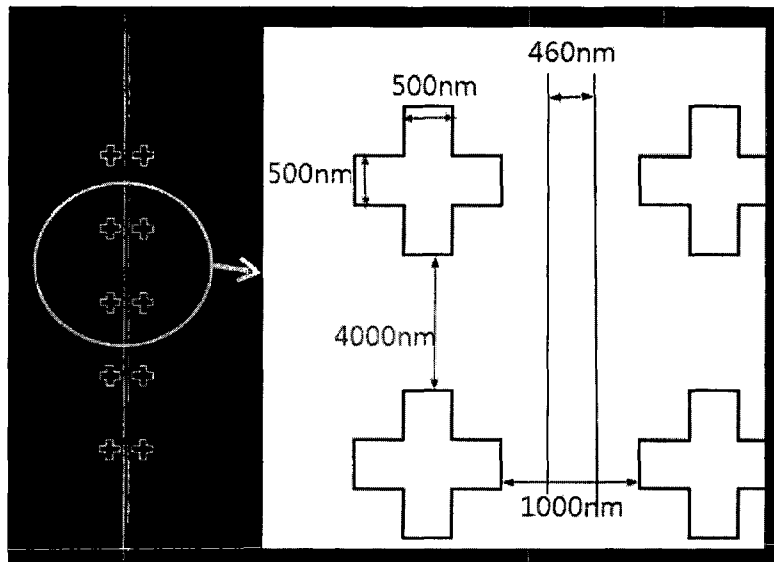
청구범위

- [청구항 1] 나노입자들이 조립되어 형성된 복수개의 구조물이 연결되어 브릿지를 형성하고 있는 것을 특징으로 하는, 3차원 형상의 나노입자 구조체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 나노입자들이 조립되어 형성된 복수개의 구조물이 꽃잎 형상이고 이웃하는 꽃잎이 연결되어 브릿지를 형성하고 있는 것을 특징으로 하는 3차원 형상의 나노입자 구조체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 나노입자들이 금속 나노입자인 것을 특징으로 하는 3차원 형상의 나노입자 구조체.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 나노입자들이 금속산화물 나노입자인 것을 특징으로 하는 3차원 형상의 나노입자 구조체.
- [청구항 5] 제4항에 기재된 3차원 형상의 나노입자 구조체를 이용한 가스센서.
- [청구항 6] 1) 천공된 패턴을 갖는 마스크층에 의해 형성된 마이크로/나노 패턴을 갖는 기판을 반응기 내부에 위치시킨 후 전기장을 형성하는 단계;
2) 나노입자 전구물질을 스파크 방전 챔버 내에서 스파크 방전시켜 하전된 나노입자 및 이온을 형성하는 단계; 및
3) 상기 하전된 나노입자를 상기 반응기에 도입하여, 상기 기판의 마이크로/나노 패턴의 천공된 부분에 집속적으로 증착하는 단계;를 포함하는, 제1항의 나노입자 구조체의 제조방법.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 단계 2)를 실시하기 전에 코로나 방전에 의해 이온을 발생시켜 상기 반응기 내에 위치된 기판의 마이크로/나노 패턴 상에 축적시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 8] 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 나노입자 구조체를 산소 함유 분위기에서 가열하는 것을 특징으로 하는 제4항의 나노입자 구조체 제조방법.

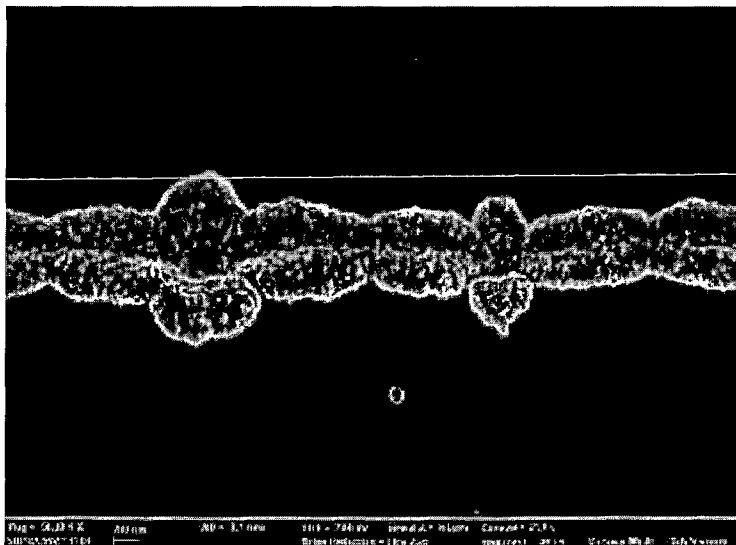
[Fig. 1]



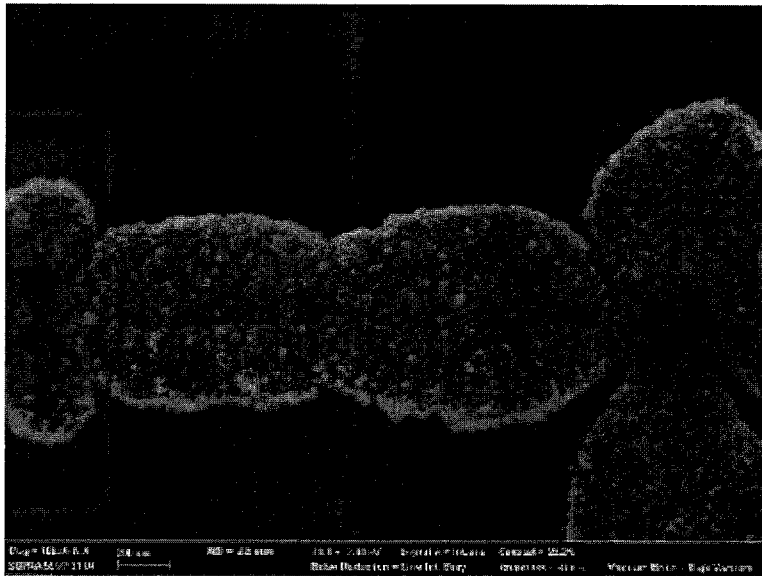
[Fig. 2]



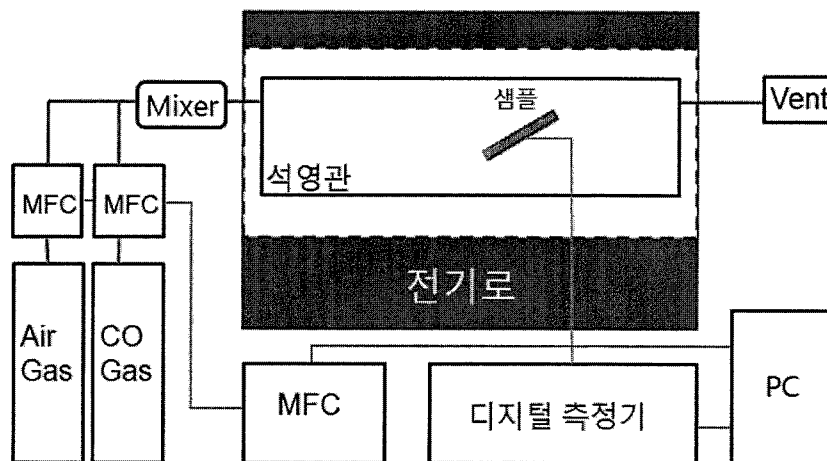
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]

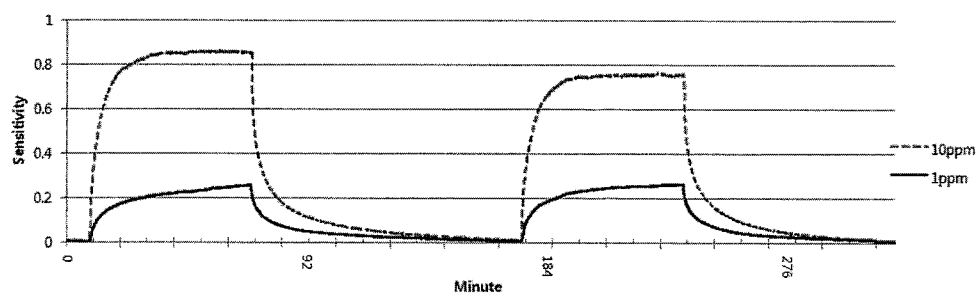


[Fig. 6]

3D Gas Sensor

3D-gas sensor

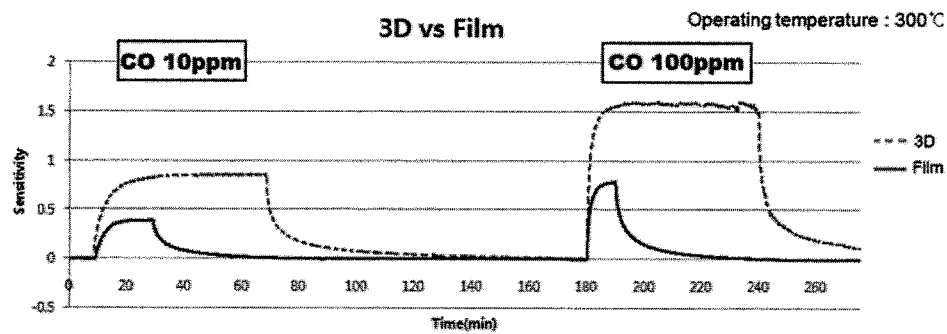
Operating temperature : 300°C



	Gas Concentration	Value
Sensitivity	10ppm	0.85
	1ppm	0.26
Response Time	10ppm	11min
	1ppm	22min

[Fig. 7]

3D vs Film (CO)



	Gas	3D	Film
Sensitivity	CO 10ppm	0.85	0.39
	CO 100ppm	1.6	0.79
Response Time	CO 10ppm	11min	13min
	CO 100ppm	4min	4min

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/001703**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B82B 1/00(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i, C23C 14/28(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)

B82B 1/00; B82Y 40/00; B82B 3/00; H01L 21/28; H01L 27/108; C23C 14/32; H01L 27/04; C23C 14/28

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: corona, spark, discharge, pattern, nano

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2009-0089787 A (SNU R&DB FOUNDATION) 24 August 2009 See claims 1 to 14 and paragraph [28]	1-8
A	KR 10-2009-0132488 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYAN UNIVERSITY) 30 December 2009 See claims 1 to 15	1-8
A	KR 10-2008-0051754 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 11 June 2008 See claims 1 to 27	1-8
A	KR 10-2008-0010663 A (HYNIX SEMICONDUCTOR INC.) 31 January 2008 See claims 1 to 13	1-8

☐ 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 2013 (27.06.2013)

Date of mailing of the international search report

27 JUNE 2013 (27.06.2013))

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. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/001703

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0089787 A	24.08.2009	NONE	
KR 10-2009-0132488 A	30.12.2009	KR 10-1071218 B1 US 2011-0097631 A1 WO 2009-154379 A2 WO 2009-154379 A3	10.10.2011 28.04.2011 23.12.2009 08.04.2010
KR 10-2008-0051754 A	11.06.2008	KR 10-0874912 B1 US 2008-0135908 A1 US 2010-0308388 A1 US 7799633 B2 US 7875920 B2	19.12.2008 12.06.2008 09.12.2010 21.09.2010 25.01.2011
KR 10-2008-0010663 A	31.01.2008	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B82B 1/00(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i, C23C 14/28(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B82B 1/00; B82Y 40/00; B82B 3/00; H01L 21/28; H01L 27/108; C23C 14/32; H01L 27/04; C23C 14/28 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: 코로나, 스파크, 방전, 패턴, 나노		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2009-0089787 A (서울대학교산학협력단) 2009.08.24. 청구항 1 내지 14 발명 및 식별번호 [28] 참조	1-8
A	KR 10-2009-0132488 A (한양대학교 산학협력단) 2009.12.30. 청구항 1 내지 15 발명 참조	1-8
A	KR 10-2008-0051754 A (삼성전자주식회사) 2008.06.11. 청구항 1 내지 27 발명 참조	1-8
A	KR 10-2008-0010663 A (주식회사 하이닉스반도체) 2008.01.31. 청구항 1 내지 13 발명 참조	1-8
☐ 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 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 06월 27일 (27.06.2013)	국제조사보고서 발송일 2013년 06월 27일 (27.06.2013)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 최문정 전화번호 82-42-481-8154 	

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2013/001703

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0089787 A	2009.08.24	없음	
KR 10-2009-0132488 A	2009.12.30	KR 10-1071218 B1 US 2011-0097631 A1 WO 2009-154379 A2 WO 2009-154379 A3	2011.10.10 2011.04.28 2009.12.23 2010.04.08
KR 10-2008-0051754 A	2008.06.11	KR 10-0874912 B1 US 2008-0135908 A1 US 2010-0308388 A1 US 7799633 B2 US 7875920 B2	2008.12.19 2008.06.12 2010.12.09 2010.09.21 2011.01.25
KR 10-2008-0010663 A	2008.01.31	없음	