



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0115324
(43) 공개일자 2009년11월05일

(51) Int. Cl.

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

(21) 출원번호 10-2008-0041111

(22) 출원일자 2008년05월02일

심사청구일자 2008년05월02일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교

(72) 발명자

정현식

서울특별시 강남구 압구정동 한양아파트 71-405

이세희

미국, 80027 콜로라도, 루이스빌, 나이트호크 서클 787

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양부현

전체 청구항 수 : 총 10 항

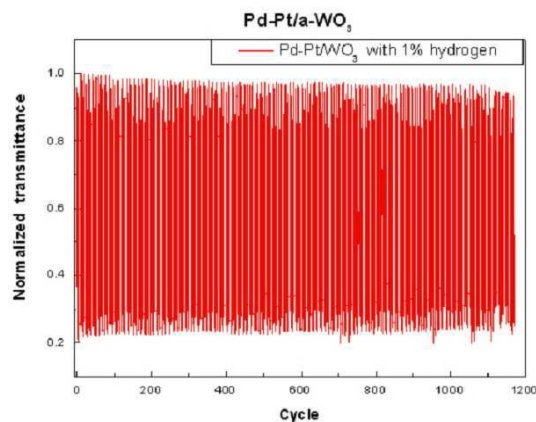
(54) 내구성이 개선된 수소센서용 가스채색 박막 및 이를포함하는 수소센서

(57) 요약

본 발명은 (a) 가스채색층(gasochromic layer); 및 (b) 상기 채색층 상에 증착된 팔라듐(Pd) 및 백금(Pt) 포함하는 촉매층을 포함하는 수소 센서용 박막 및 이를 포함하는 수소센서에 관한 것이다.

본 발명의 수소센서는 1000 사이클 이상에서도 반응을 하는 크게 개선된 내구성을 나타내며, 크게 개선된 감도를 나타낸다. 유력한 대체 에너지원인 수소에너지 확대에 수소에너지의 안전한 이용에 본 발명의 수소센서는 수소 누출 검지 광센서로 이용될 수 있으며 시장성이 유망하다.

대표도 - 도4c



(72) 발명자

심재영

경기도 과천시 별양동 주공아파트 711동 301호

이재동

서울특별시 마포구 신수동 89-58번지

진정모

서울특별시 마포구 신수동 89-58번지

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20075027

부처명 과학기술부

연구사업명 고효율 수소에너지 제조·저장·이용 기술 개발 사업

연구과제명 고성능 수소검지 광센서 응용기술 개발

주관기관 고효율 수소에너지 사업단

연구기간 2003년 10월 ~ 2009년 03월

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 가스채색층(gasochromic layer); 및 (b) 상기 채색층 상에 증착된 팔라듐(Pb) 및 백금(Pt) 포함하는 촉매층을 포함하는 수소 센서용 박막.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 채색층은 (i) 텅스텐 산화물, 텅스테이트, 니오복사이드, 몰리브덴 산화물, 몰리브테이트, 니켈 산화물, 티타늄 산화물, 바나듐 산화물, 이리듐 산화물, 망간 산화물, 코발트 산화물 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 전이금속 산화물; (ii) $La_{1-z}Mg_zH_x$, $Y_{1-z}Mg_zH_x$, $Gd_{1-z}Mg_zH_x$, Yb_b , LaH_b , SmH_b , $NiMg_2H_x$, $CoMg_2H_x$ 또는 이의 혼합물[z는 0-1, x는 0-5, 그리고 b는 0-3]로 구성된 군으로부터 선택되는 금속 수소화물; 또는 (iii) 폴리비올로겐, 폴리티오펜, 폴리아닐린 및 프루시안 블루로 구성된 군으로부터 선택되는 스위칭 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 센서용 박막.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 채색층은 텅스텐 산화물, 텅스테이트, 니오복사이드, 몰리브덴 산화물, 몰리브테이트, 니켈 산화물, 티타늄 산화물, 바나듐 산화물, 이리듐 산화물, 망간 산화물, 코발트 산화물 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 전이금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 센서용 박막.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 촉매층은 팔라듐으로 이루어진 층 및 백금으로 이루어진 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 센서용 박막.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 촉매층은 팔라듐과 백금의 합금층을 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 센서용 박막.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 촉매층은 반응성 스퍼터링(reactive sputtering) 방식으로 채색층 상에 증착된 것을 특징으로 하는 수소 센서용 박막.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 반응성 스퍼터링은 RF(radio frequency) 스퍼터링 또는 DC 스퍼터링인 것을 특징으로 하는 수소 센서용 박막.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 촉매층은 20-50 중량%의 팔라듐 및 50-80 중량%의 백금을 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 센서용 박막.

청구항 9

상기 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항의 수소 센서용 박막이 기판 상에 증착된 수소센서.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 기판은 실리콘, 유리, 석영, 융합 실리카, 스테인레스강, 마이카, 카본, 탄소나노튜브, 폴리머, 세라믹 및 자기(porcelain) 에나멜로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 수소 센서.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 수소센서용 가스채색 박막 및 이를 포함하는 수소센서에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 얼마 전 유가가 배럴당 100달러를 돌파했다. 환경문제와 더불어 고유가는 화석 에너지가 안고 있는 가장 큰 문제점으로 이는 전 세계적으로 대체에너지 수요를 끌어올리는 계기가 되었다. 유력한 대체에너지원으로 꼽히는 수소에너지는 선진국을 중심으로 수소 활용기술의 연구 및 상용화가 점점 확대되고 있다. 미국은 미국 에너지성(Department of Energy)을 주축으로 수소에너지 활용 기술을 개발하고 있으며, 일본과 독일 역시 화석에너지를 대체할 수소에너지 활용기술을 확보하는 데 많은 인력과 자본을 투입하고 있다. 또한 아이슬란드는 2040년 수소사회를 이룩하는 목표로 수소에너지 개발 및 상용화에 박차를 가하고 있다. 우리나라 역시 수입의존적인 에너지 문제에서 벗어나고자 수소에너지 저장 및 활용 기술을 연구하고 있다. 대덕에 처음 수소충전소가 생긴 것을 시작으로 2007년에는 서울 도심에 수소충전소가 세워졌으며 2020년에는 전국에 1700여개의 수소충전소가 세워질 예정이다.
- <3> 본격적인 수소에너지 시대를 위해서는 수소의 누출을 검지하는 수소 센서가 필수적이다. 수소는 대기 중 농도가 4%가 넘으면 발화의 위험이 있기 때문에 수소 저장기술, 이동기술 등 수소를 저장하고 제어하는 모든 분야에서 수소의 누출을 검지하는 수소센서는 수소 에너지의 보편적인 보급을 위해 반드시 개발해야하는 핵심기술이다. 이러한 수소 센서는 용도에 따라 수소의 생산과정에서 사용되는 공정용 센서와 수소 누출을 검지하는 센서로 구별할 수 있고, 수소 누출 검지센서는 다시 미세한 가스 누출을 검지하는 누출센서와 일정공간에 수소 농도가 일정 수준일 때 작동하는 안전센서로 구분할 수 있다. 특히 안전센서는 수소 누출이 있을 가능성이 있는 곳에서 장기간이 지나도 수소에 대해서 작동해야 하므로 안정성과 높은 신뢰성이 요구된다. 또한 사용자층이 다양하고 보편적으로 사용될 수 있기 때문에 안전센서는 그 구조가 간단하고 비용이 저렴해야 한다.
- <4> 한편, 수소 센서를 작동원리에 따라 크게 전기적인 방식과 광학적인 방식으로 나눈다고 했을 때 광학적 방식 센서는 광케이블을 이용한 원거리 검지가 가능하고 센서부에 전기 회로가 포함되어 있지 않기 때문에 안전에 대한 불안감을 불식시킬 수 있다는 점 때문에 이상적인 안전센서로서의 가능성을 가지고 있다. 그러므로 수소 광센서를 보다 간단하면서도 높은 신뢰성과 안정성을 갖도록 제작한다면 수소 에너지의 확대에도 큰 도움을 줄 것이다. 그러므로 수소 광센서에 들어가는 센서박막의 내구성과 반응성 향상에 관한 연구는 센서의 높은 신뢰성과 안정성을 갖는데 기여할 수 있고, 개당 가격이 1000원 미만인 시중의 CD나 DVD에 장착된 광픽업을 사용하여 광학계를 간단하게 제작하면 생산비용을 절감하는 효과를 기대할 수 있다.
- <5> 수소 에너지 활용 분야 중 가장 활발하게 진행되고 있는 분야는 자동차 기술 분야이다. 특히 수소연료전지 자동차에 대한 연구개발이 활발한데, 이와 더불어 수소연료전지 자동차 상용화를 위한 수소센서 기술 개발이 다양하게 연구 중이다.
- <6> 미국 플로리다 대학의 전자 및 컴퓨터 공학과 연산 린 교수진과 대학원생들로 구성된 연구팀은 수소의 유출을 탐지하여 무선 통신을 통해 경보를 발할 수 있는 초소형의 센서를 개발했다. 초소형 내장 에너지를 동력원으로 사용하는 이 센서는 수소 누출을 탐지하기 위해 수많은 센서에 배터리를 교환할 필요가 없고, 완전히 독립적으로 가동될 수 있는 것이 특징이다(5). 이는 Pt-게이트 AlGaN/GaN 헤테로구조 다이오드(Pt-gate AlGaN/GaN heterostructure diode) 기반의 수소 센서로서 수소가 접촉되면 전기 저항이 변하는 방식이며 미세진동을 이용하여 에너지를 공급하므로 따로 전원공급이 필요 없다. 그러나 대부분의 FET 방식 센서가 그러하듯이 가스의 선택성이 문제가 되며, 또한 무선통신에 필요한 회로가 센서와 같은 공간에 위치한다는 점도 문제이다.
- <7> 또한 최근 미국 아르곤 국립 연구소(Argonne National Laboratory)의 과학자들은 나노물질을 이용하여 수소 자동차에 사용되는 수소 연료전지의 핵심부분인 구부러지는 수소 센서를 개발하였다(6). 기존의 수소 센서는 구부러지지 않고 가격이 비싼 고순도의 Pd를 사용한다 반하여, 새로운 센서는 유연하여 휘어짐이 가능하고, 제조단가와 성능을 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotubes)를 이용하여 향상시켰다. 이러한 수소 센서의 개발은 환경적으로나 생태학적으로 많은 도움을 줄 것이며, 향후 수소 기반의 생태계에 있어서 안전성과 실현 가능성을 더욱 높여 줄 것으로 기대된다. 이 수소센서는 고온과 저온에서 이루어지는 두 단계 공정에 의하여 제조되는데 먼저 900℃에서 탄소 나노튜브를 실리콘 기판위에 화학 기상 증착법으로 성장시킨 후에, 150℃ 이하에서 건식 전달 인쇄법(dry transfer printing)을 이용하여 플라스틱 기판 위에 도포하였다. 이러한 정교한 공정은 플라스틱 기판 위에 탄소 나노튜브 박막을 형성하게 하고, 이러한 후에 Pd 나노입자를 탄소 나노튜브

위에 증착하여 센서를 제조하였다. Pd 나노입자는 수소와 탄소 나노튜브 사이의 상호 작용을 증가시켜서 수소 분자에 소자가 노출 될 때 소자의 저항을 변화시킨다. 유연성을 가지는 수소 센서는 공기 중에 존재하는 0.05%의 수소에 노출되었을 때에 75%의 전기 저항의 변화를 나타내었다. 또한 상온에서 1%의 수소를 감지하는데에 3초 정도의 시간이 소요되었으며, 구부러진 센서도 동일하게 동작되었다. 또한 플라스틱 기판은 전체적인 센서의 무게를 줄이고 충격이나 기계적 변형에 의하여 파괴되는 것을 방지할 수 있는 장점이 있다. 뿐만 아니라 이러한 센서는 구부러져 있는 표면을 감쌀 수도 있고, 다양한 휴대용 전자 소자, 자동차나 항공기 등에 응용이 가능하다. 특히 우주선 같은 곳에서 아주 작은 양의 수소 누출 등을 감지하여 정확한 결함을 파악하여 미연에 큰 사고를 방지할 수 있을 것이다. 그러나 수소를 감지하는데 걸리는 시간이 다소 길어 즉각적인 수소 검지가 어려운 점은 수소 안전센서로의 활용에 단점으로 꼽힌다. 또한 제작비용이 상당하다는 점도 센서의 상용화 측면에서 한계로 작용하기 때문에 아직 추가적인 연구가 필요한 실정이다.

- <8> 본 명세서 전체에 걸쳐 다수의 논문 및 특허문헌이 참조되고 그 인용이 표시되어 있다. 인용된 논문 및 특허문헌의 개시 내용은 그 전체로서 본 명세서에 참조로 삽입되어 본 발명이 속하는 기술 분야의 수준 및 본 발명의 내용이 보다 명확하게 설명된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <9> 본 발명자들은 내구성(durability)이 개선된 수소센서 박막 및 수소센서를 개발하고자 노력하였다. 그 결과, 촉매층을 팔라듐과 백금으로 구성하는 경우에는 수소센서의 내구성이 크게 향상될 뿐만 아니라 감도가 증가한다는 것을 발견함으로써, 본 발명을 완성하게 되었다.
- <10> 따라서, 본 발명의 목적은 수소 센서용 박막을 제공하는 데 있다.
- <11> 본 발명의 다른 목적은 수소센서를 제공하는 데 있다.
- <12> 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 보다 명확하게 된다.

과제 해결수단

- <13> 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 (a) 가스채색층(gasochromic layer); 및 (b) 상기 채색층 상에 증착된 팔라듐(Pb) 및 백금(Pt) 포함하는 촉매층을 포함하는 수소 센서용 박막을 제공한다.
- <14> 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상술한 본 발명의 수소 센서용 박막이 기판 상에 증착된 수소센서를 제공한다.
- <15> 본 발명자들은 내구성(durability)이 개선된 수소센서 박막 및 수소센서를 개발하고자 노력하였다. 그 결과, 촉매층을 팔라듐과 백금으로 구성하는 경우에는 수소센서의 내구성이 크게 향상될 뿐만 아니라 감도가 증가한다는 것을 발견하였다.
- <16> 본 발명은 기본적으로 가스채색(gasochromism)에 기초하여 수소를 감지한다. 본 발명의 박막에서 채색층을 이루는 물질은 가스채색을 나타내는 어떠한 물질도 포함한다.
- <17> 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 채색층은 (i) 텅스텐 산화물, 텅스테이트, 니오복사이드, 몰리브덴 산화물, 몰리브테이트, 니켈 산화물, 티타늄 산화물, 바나듐 산화물, 이리듐 산화물, 망간 산화물, 코발트 산화물 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 전이금속 산화물; (ii) $La_{1-z}Mg_zH_x$, $Y_{1-z}Mg_zH_x$, $Gd_{1-z}Mg_zH_x$, Yb_b , LaH_b , SmH_b , $NiMg_zH_x$, $CoMg_zH_x$ 또는 이의 혼합물[z는 0-1, x는 0-5, 그리고 b는 0-3]로 구성된 군으로부터 선택되는 금속 수소화물; 또는 (iii) 폴리비올로겐, 폴리티오펜, 폴리아닐린 및 프루시안 블루로 구성된 군으로부터 선택되는 스위칭 중합체를 포함한다.
- <18> 보다 바람직하게는 채색층은 텅스텐 산화물, 텅스테이트, 니오복사이드, 몰리브덴 산화물, 몰리브테이트, 니켈 산화물, 티타늄 산화물, 바나듐 산화물, 이리듐 산화물, 망간 산화물, 코발트 산화물 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 전이금속 산화물을 포함한다.
- <19> 보다 더 바람직하게는 채색층은 텅스텐 산화물이며, 가장 바람직하게는 WO_3 이다.
- <20> 본 발명의 가장 큰 특징은 촉매층이 팔라듐과 백금으로 이루어져 있다는 것이다. 팔라듐 및 백금은 크게 두

가지 방식으로 촉매층을 구성할 수 있다:

- <21> 첫 번째 방식에 따르면, 촉매층은 팔라듐으로 이루어진 층 및 백금으로 이루어진 층을 포함한다.
- <22> 두 번째 방식에 따르면, 촉매층은 팔라듐과 백금의 합금층을 포함한다.
- <23> 상기 두 가지 방식 중에서, 내구성 및 감도의 측면에서 두 번째 방식이 바람직하다.
- <24> 본 발명의 수소 센서용 박막에서 팔라듐과 백금은 다양한 방법에 따라 증착될 수 있으며, 바람직하게는 반응성 스퍼터링(reactive sputtering) 방식으로 채색층 상에 증착되며, 보다 바람직하게는 RF(radio frequency) 스퍼터링 또는 DC 스퍼터링 방식으로 증착된다.
- <25> 촉매층에 포함되는 팔라듐 및 백금의 함량은 바람직하게는 각각 20-50 중량% 및 50-80 중량%이고, 보다 바람직하게는 30-40 중량%, 60-70 중량%이다.
- <26> 본 발명의 박막이 코팅되는 기판은 당업계에서 센서에 이용되는 어떠한 기판도 포함한다. 예를 들어, 기판은 실리콘, 유리, 석영, 융합 실리카, 스테인레스강, 마이카, 카본, 탄소나노튜브, 폴리머, 세라믹 및 자기(porcelain) 에나멜로 구성된 군으로부터 선택된다.

효 과

- <27> 본 발명의 특징 및 이점을 요약하면 다음과 같다:
- <28> (i) 본 발명의 수소센서는 가스채색에 기초하며, 채색층에 팔라듐 및 백금을 포함한다.
- <29> (ii) 본 발명의 수소센서는 1000 사이클 이상에서도 반응을 하는 크게 개선된 내구성을 나타낸다.
- <30> (iii) 본 발명의 수소센서는 크게 개선된 감도를 나타낸다.
- <31> (iv) 유력한 대체 에너지원인 수소에너지 확대로 수소에너지의 안전한 이용에 본 발명의 수소센서는 수소 누출 검지 광센서로 이용될 수 있으며 시장성이 유망하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <32> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

실시예

<34> 실험 재료 및 실험 방법

- <35> 전기채색 물질은 전하(양이온 또는 전자)를 주입 또는 추출하면 색깔이 변하는 물질들을 말한다(1). WO_3 와 같은 박막에 이온과 전자가 주입되고 추출됨에 따라 전기채색 현상이 일어난다는 점을 이용하여 수소가스에 의한 가스채색현상(gasochromism)도 연구되고 있으며(2), 이를 수소검지 광센서로 응용하는 가능성에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다(3). 대표적인 가스채색 물질은 $Pd/\alpha-WO_3$ 복층박막이다. WO_3 위에 증착된 Pd는 수소분자를 양성자와 전자로 분해하는 촉매 역할을 한다. 가스채색물질은 수소가스와 접촉 시 색깔이 변하기 때문에 그 광 투과도 변화를 측정한다면 수소의 누출을 검지할 수 있다. 이러한 방식의 수소검지 센서는 광학적인 방식으로 물질의 광 투과도 변화를 측정하기 때문에 센서물질이 위치한 부위에 전류를 사용하지 않아 전기스파크의 가능성을 배제하며, 센서부와 제어부를 광섬유를 이용해 분리함으로써 원격적인 수소검지를 할 수 있는 등의 이점이 있다. 광섬유를 통해 원격으로 수소를 검지하는 경우에, 전기적인 방식과는 달리 광섬유에서의 손실이 거의 없고 외부의 전자기파에 의한 간섭을 받지 않는다는 점에서 매우 안정적인 작동이 가능하다(4). 이와 같은 센서를 장기간에 걸쳐 수소 검지를 할 수 있는 안전센서로 응용하기 위해서는 수소 반응성과 함께 높은 내구성이 요구된다. 하지만 $Pd/\alpha-WO_3$ 의 경우 수소에 반복되어 노출되면 $\alpha-WO_3$ 박막이 열화될 뿐만 아니라, Pd 박막의 표면도 장기간 대기 중에 노출되면 이물질에 의해 오염되어 센서박막의 민감성이 급격하게 감소한다.

- <36> 따라서 센서의 박막물질의 내구성을 향상시키는 연구가 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 내구성이 높은 수소 광센서 제작을 위해 $Pd-Pt/\alpha-WO_3$ 를 스퍼터링 방식을 사용하여 제작하고 수소에 노출되었을 때의 반응 특성과 내구성을 라만 스펙트로스코피와 광투과도 실험을 통해 알아보았다. 또한 실험 결과를 바탕으로 수소 검지 광센

서 시제품을 제작하여 응용 가능성을 시험해 보았다.

<37> 사이클링(Cycling) 특성이 보다 향상되면서도 기존의 박막보다 내구성이 우월한 센서박막을 제작하기 위해서 반응성 스퍼터링(reactive sputtering) 방식을 이용하여 최적화된 센서박막 및 촉매박막의 조합을 찾는 연구를 수행하였다. RF(radio frequency) & DC 스퍼터링으로 α -WO₃ 전기채색 박막을 제작하고 그 위에 촉매박막인 Pd를 증착하면서 센서박막과 촉매박막의 두께비율을 다양하게 조합하여 수소 반응에 최적화된 Pd/ α -WO₃ 박막을 제작하였다. 또한 박막의 내구성을 향상시키기 위해 Pt/Pd/ α -WO₃ 복층박막 및 Pd-Pt/ α -WO₃을 제작하였다. α -WO₃층 제작을 위해 텅스텐 타겟을 사용하여 Ar 기체 기질에서 O₂의 유량을 조절하여 RF 스퍼터링을 시행하였고, Pd층은 Pd 타겟을 사용하여 DC 스퍼터링으로 제작하였다. Pt/Pd/ α -WO₃ 복층촉매 박막은 상기 제작한 Pd/ α -WO₃ 위에 Pt 층을 Pt 타겟을 사용하여 RF 스퍼터링으로 제작하였다. Pd-Pt 합금박막은 멀티-타겟 스퍼터링 시스템(multi-target sputtering system)을 이용하여 두 개의 물질을 동시에 증착하는 동시-스퍼터링(co-sputtering) 방식으로 제작하였다. 제작한 박막의 물리적 특성은 박막을 수소 및 공기에 노출했을 때의 라만 스펙트럼 측정을 통해 조사하였다. 내구성 향상을 시험하기 위해서는 제작한 센서박막을 1% 수소와 공기에 반복적으로 노출하면서 광 투과도의 변화를 측정하였다.

<38> 실험결과

<39> Pd-Pt/ α -WO₃ 제작

<40> Pd-Pt/ α -WO₃는 멀티 타겟 시스템을 갖춘 DC & RF 스퍼터링 챔버(sputtering chamber, 코리아바쿠펜테크(주))를 사용하여 제작하였다. Pt-Pd/ α -WO₃ 합금촉매 박막을 제작하기 위해서 우선 기판 위에 반응성 스퍼터링으로 Working pressure(작동압력) 2×10^{-6} torr 기압하 텅스텐 타겟을 Ar 가스 8 sccm 및 O₂ 가스 0.4 sccm의 유량 조건에서 120분 동안 80의 RF POWER로써 RF 스퍼터링하여 α -WO₃를 증착하였다. 기판은 광투과도 변화 실험용으로는 슬라이드글라스(slide glass)를 사용하고, 인 시투 라만 분석법(in-situ Raman spectroscopy) 측정용으로는 스테인리스강(stainless steel)을 사용하였으며 사용된 타겟은 99.9% 순도의 텅스텐 타겟(아셈테크(주))이었다. 멀티 타겟 시스템은 Pd 및 Pt 타겟을 동시에 장착할 수 있으므로 DC 스퍼터 건(DC sputter gun)에는 Pd 타겟을 장착하고, RF 스퍼터 건에는 Pt 타겟을 장착하여 앞서 제작한 α -WO₃ 위에 동시 스퍼터링(co-sputtering) 방식을 사용하여 Pd-Pt 합금 박막을 증착하였다. 동시 스퍼터링은 두 가지 이상의 타겟을 동시에 스퍼터하여 하나의 기판 위에 두 가지 물질을 동시에 증착하는 방법으로, 본 연구에서는 Ar 가스 5 sccm 기질에서 이루어졌으며 모두 순도 99.9%의 Pd 및 Pt 타겟(아셈테크(주))을 사용하였다. 이때 DC POWER 0.05A에서 0.1A의 범위로 Pd 타겟을, RF POWER 40V으로 Pt 타겟을 동시 스퍼터링 방식을 사용하여 3분 동안 증착하였다. 또한, EPMA(Electron Probe Micro Analyzer, 일본 JEOL사 JXA-8900R)를 사용하여 측정된 합금의 조성은 Pd 32% 및 Pt 68%이었다.

<41> Pd-Pt/ α -WO₃의 인 시투 라만 스펙트럼을 측정한 결과를 Pd/ α -WO₃의 결과와 비교했을 때 수소 주입 전과 수소 주입 후 $W^{6+}=0$ 의 결합에서 $W^{6+}=0$ 의 결합으로 이동하는 것으로 보아 채색현상이 Pd/ α -WO₃와 흡사하게 이루어짐을 알 수 있었다(도 2).

<42> Pd-Pt/ α -WO₃의 광투과도 변화 측정

<43> 실제 센서물질로 Pd-Pt/ α -WO₃를 활용하기 위해서는 광투과도 실험을 해야 하므로 수소를 주입했을 때 광투과도 변화를 측정하였다. 1% 수소와 질소 80%, 산소 20%의 조성으로 혼합한 인조공기를 2000 sccm씩 일정 시간 동안 반복적으로 주입했을 때의 광투과도의 변화를 측정하였다.

<44> 열증착으로 제작한 Pd/ α -WO₃, 스퍼터링으로 제작한 Pd/ α -WO₃ 및 Pd-Pt/ α -WO₃를 비교 했을 때 열증착의 경우를 제외한 나머지 경우 반응시간(response time)은 각각 1초 이내였고 수소 주입이 끝나고 공기 주입 시, 수소 주입에 의해 낮아졌던 광투과도가 더 빨리 회복되는 것을 알 수 있었다. 1 사이클에 수소 60초, 공기 60초를 주입했을 때 500 사이클 후에도 광투과도의 감소, 회복이 합금(alloy)의 경우 향상된 것을 알 수 있다. 이것은 장시간의 수소 접촉에도 수소 반응에 의한 광투과도 감소 및 회복의 작동이 기존의 방식보다 더 우수한 것을 나타낸다(도 3a-3c).

<45> Pd-Pt/ α -WO₃의 내구성 측정

<46> 한편 반복적인 사이클링에 의한 광투과도 변화를 살펴보면 열증착으로 제작된 Pd/ α -WO₃의 경우 스퍼터 방식으로 제작된 Pd/ α -WO₃에 비해 그 내구성이 낮다. 스퍼터링으로 제작한 Pd/ α -WO₃의 경우 500 사이클 후에도 꾸준한 광투과도 변화를 보이고 있으며 Pd-Pt/ α -WO₃의 경우는 1200 사이클 이상에서도 반응을 하는 높은 내구성을 갖고 있는 것을 확인할 수 있다(도 4a-4c). 이로부터 합금을 포함하는 센서박막의 내구성이 기존의 Pd/ α -WO₃에 비해 향상된 것으로 판단된다. 또한 합금 층이 촉매작용을 하면서도 오염물질에 대한 저항력이 증가된 것으로 보인다. 뿐만 아니라 광투과도의 변화를 살펴보면 Pd/ α -WO₃의 경우는 약 35%인데 반하여 Pd-Pt/ α -WO₃의 경우 약 80% 이상인 것을 발견할 수 있는데 이는 Pt가 촉매층에 포함되어 있을 경우가 Pd만 있는 경우보다 더 효과적이기 때문이다. 따라서 Pd-Pt/ α -WO₃는 기존의 스퍼터링으로 제작된 Pd/ α -WO₃의 경우보다 내구성과 감도(sensitivity)가 더 향상되었고 이것은 Pt가 수소를 효과적으로 분해하여 채색층인 α -WO₃의 변화를 더욱 촉진시키기 때문이다.

<47> 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

<48> 참조 문헌

- <49> 1. F. J. A. den Broeder, S. J. van der Molen, M. Kremers, J. N. Huiberts, D. G. Nagengast, A. T. M. van Gogh, W. H. Huisman, N. J. Koeman, B. Dam, J. H. Rector, S. Plota, M. Haaksma, R. M. N. Hanzen, R. M. Jungblut, P. A. Duine, and R. Griessen, "Visualization of hydrogen migration in solids using switchable mirrors," *Nature* **394**, 656 (1998).
- <50> 2. R. D. Smith, R. Pitts, S.-H. Lee, and E. Tracy, "Fiber Optic Hydrogen Sensors Based on Gasochromic Thin Films," International Meeting on Electrochromics, Brno, Czech Republic, August 29 - September 2, (2004).
- <51> 3. H. Cheong, H. C. Jo, K. M. Kim, and S.-H. Lee, "Hydrogen Sensors Based on Gasochromic Oxide Thin Films," *Journal of the Korean Physical Society* **46**, S121-124 (2005).
- <52> 4. R. D. Smith, R. Pitts, S.-H. Lee, and E. Tracy, "Fiber Optic Hydrogen Sensors Based on Gasochromic Thin Films," International Meeting on Electrochromics, Brno, Czech Republic, August 29 - September 2, (2004).
- <53> 5. Hung-Ta Wang, T. J. Anderson, B. S. Kang, and F. Ren, Jenshan, "Lin Stable hydrogen sensors from AlGaIn/GaN heterostructure diodes with TiB₂-based Ohmic contacts," *Applied Physics Letters* **90**, 252109 (2007).
- <54> 6. Yugang Sun, H. Hau Wang, "Electrodeposition of Pd nanoparticles on single-walled carbon nanotubes for flexible hydrogen sensors," *Applied Physics Letters* **90**, 213107 (2007)
- <55> 7. J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Groot, and N. J. Koeman, "Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties," *Nature* **380**, 231 (1996).
- <56> 8. S.-H. Lee, E. Tracy, R. Pitts, and P. Liu, "Pd/Ni-WO₃ Anodic Double Layer Gasochromic Device," U.S. Patent 6,723,566 (2004).

도면의 간단한 설명

<57> 도 1은 본 발명의 수소 센서용 박막의 일 구현예를 나타내는 도면이다. 수소 센서용 박막은 가스채색물질이며 이는 촉매층과 채색층으로 구분된다. 센서박막은 기판에 텅스텐 산화물 층을 스퍼터링 방식으로 증착한 후, 팔라듐과 백금을 동시에 스퍼터링하여 합금으로 촉매층을 제작한다. 촉매층은 공기 중의 수소 기체와 접촉하는 부분이며 수소기체와 접촉하게 될 경우 박막표면에서 촉매에 의해 수소 양이온과 전자로 분리된다. 분리된

이온은 촉매층에 포함된 팔라듐에 의해 확산되어 채색층으로 전달되고 전달된 이온에 의해 텅스텐 일부 이온결합이 환원되어 채색층에서 소 폴라론 전이(small polaron transition)로 빛을 흡수한다. 빛을 흡수한 박막은 음극채색 물질인 텅스텐 산화물의 성질로 어렵게 변하게 되고 광투과도 혹은 반사도가 달라져 이를 측정하여 수소 광센서로 제작이 가능하다.

<58> 도 2는 수소 주입 전과 수소 주입 후의 라만 스펙트럼 변화를 보여주는 그래프이다. (a)는 Pd/ α -WO₃, (b)는 Pd-Pt/ α -WO₃에 대한 것이다.

<59> 도 3a는 열증착 Pd/ α -WO₃의 사이클링 초기와 300 사이클 후의 광투과도 변화를 보여주는 그래프이다.

<60> 도 3b는 스퍼터링 Pd/ α -WO₃의 사이클링 초기와 300 사이클 후의 광투과도 변화를 보여주는 그래프이다.

<61> 도 3c는 본 발명의 Pd-Pt/ α -WO₃의 사이클링 초기와 300 사이클 후의 광투과도 변화를 보여주는 그래프이다.

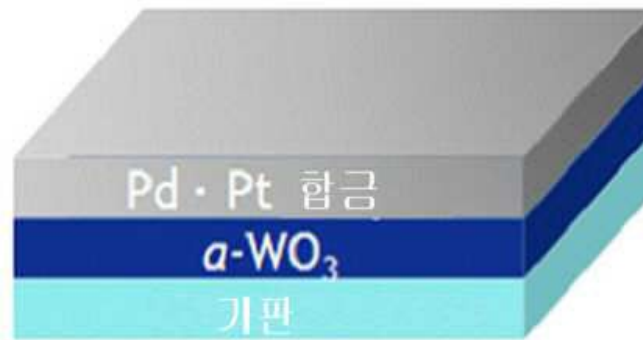
<62> 도 4a는 열증착 Pd/ α -WO₃의 반복적인 사이클링에 의한 광투과도 변화를 보여주는 그래프이다.

<63> 도 4b는 스퍼터링 Pd/ α -WO₃의 반복적인 사이클링에 의한 광투과도 변화를 보여주는 그래프이다.

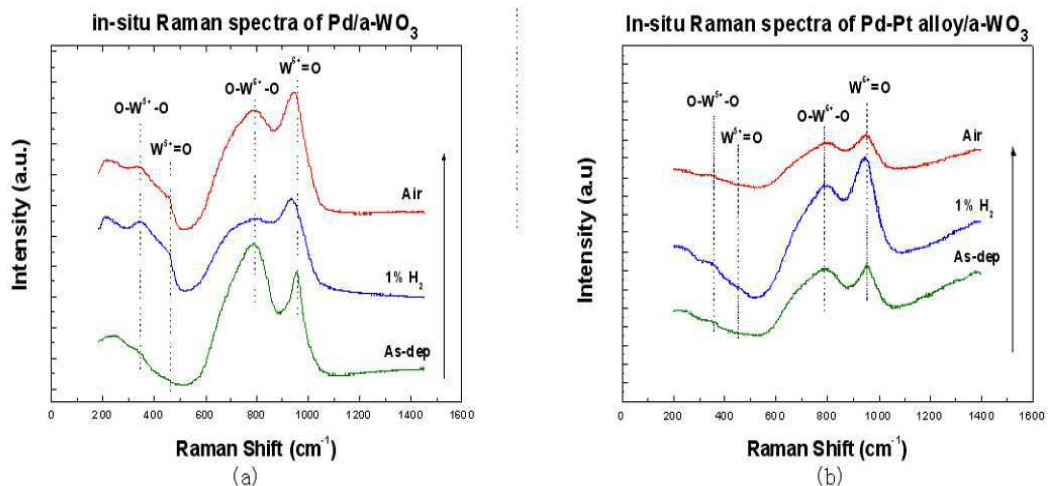
<64> 도 4c는 본 발명의 Pd-Pt/ α -WO₃의 반복적인 사이클링에 의한 광투과도 변화를 보여주는 그래프이다.

도면

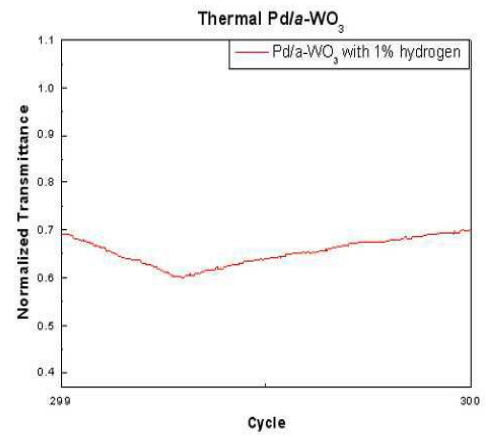
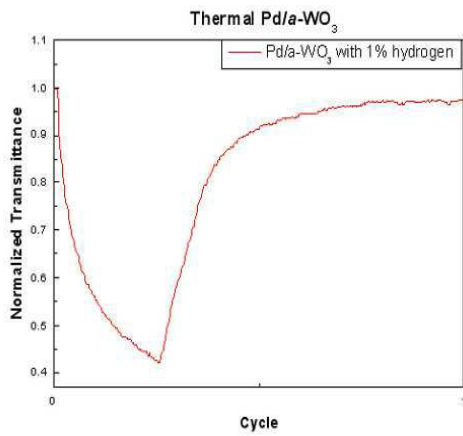
도면1



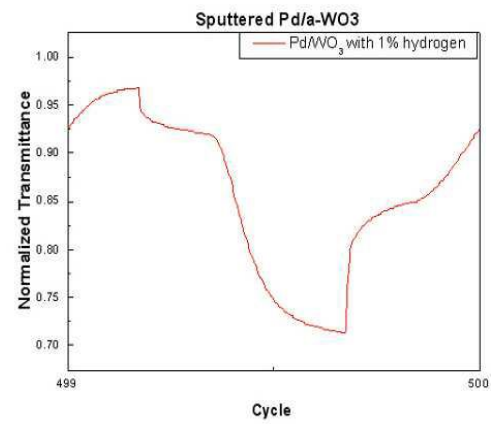
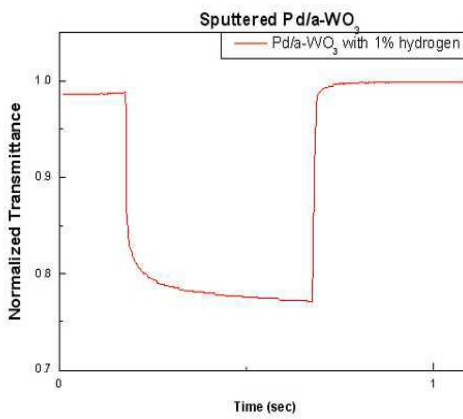
도면2



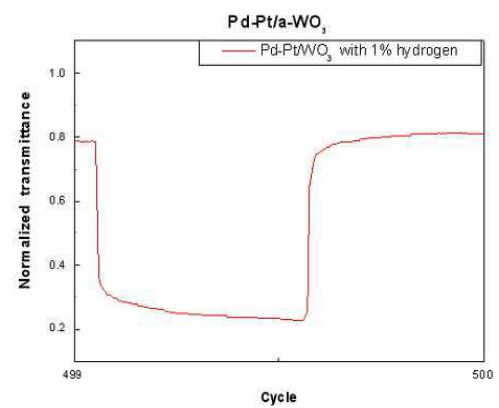
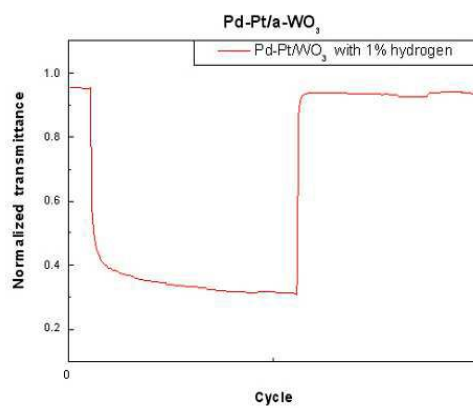
도면3a



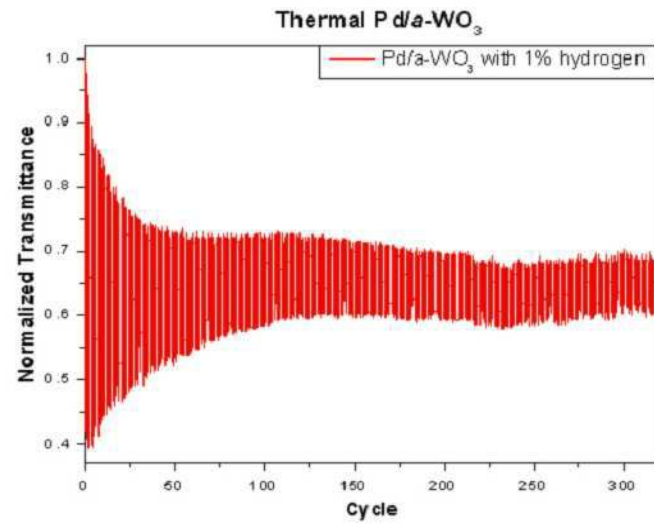
도면3b



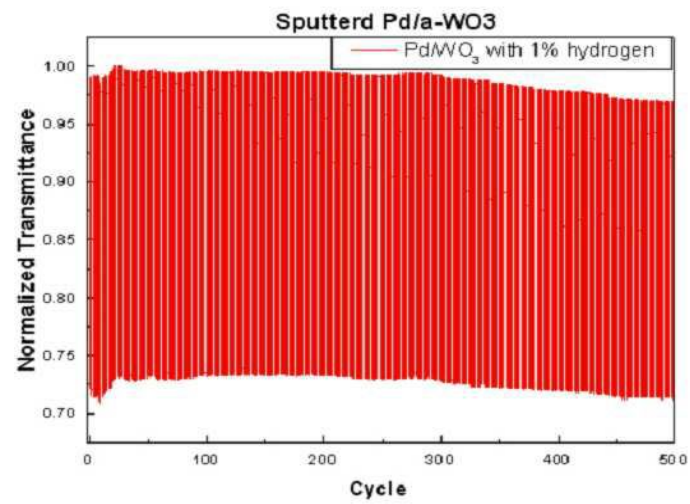
도면3c



도면4a



도면4b



도면4c

