

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022 년 10 월 6 일 (06.10.2022) WIPO | PCT

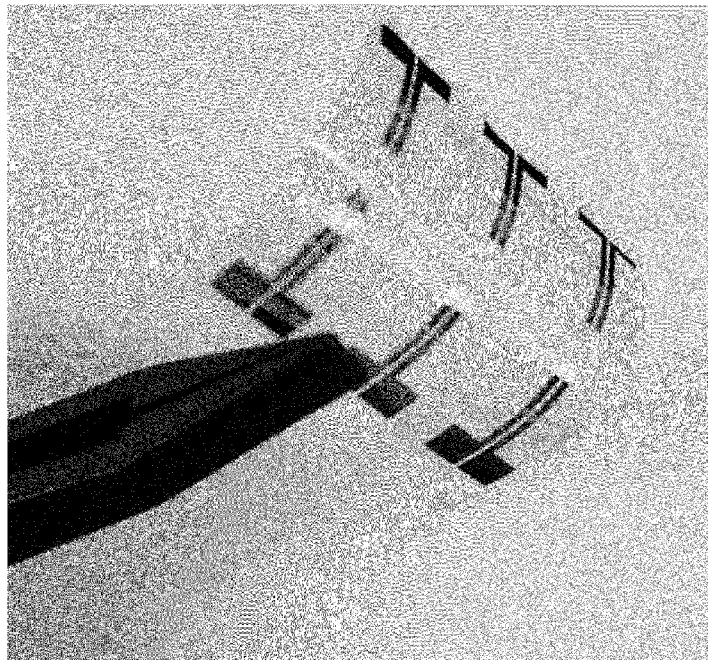


(10) 국제공개번호
WO 2022/211540 A1

- (51) 국제특허분류: *G01N 27/12* (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
G01N 33/00 (2006.01) *G08C 17/02* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/004629
- (22) 국제출원일: 2022 년 3 월 31 일 (31.03.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2021-0042356 2021 년 3 월 31 일 (31.03.2021) KR
- (71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 임보규 (LIM, Bogyu); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 김예진 (KIM, Ye Jin); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전광역시 서구 한밭대로 809, Daejeon (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, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,

(54) Title: SENSOR ARRAY FOR SENSING HYDROGEN AND HYDROGEN SENSING SYSTEM USING SAME

(54) 발명의 명칭: 수소 감지용 센서어레이 및 이를 이용한 수소 감지 시스템.



(57) Abstract: The present invention relates to a sensor array for sensing hydrogen and a hydrogen sensing system using same and, more specifically, to a sensor array for sensing hydrogen, which is capable of preventing leakage at an installation site and sensing at high sensitivity at the same time, and a hydrogen sensing system capable of quickly sensing an accurate leakage position of hydrogen through the sensor array. The sensor array of the present invention comprises: a flexible film; and a plurality of unit sensors which are spaced apart from each other on the flexible film and sense hydrogen, wherein the unit sensor comprises: a tin oxide layer; a first electrode and a second electrode spaced apart from each other on the tin oxide layer; and a palladium nanoparticle layer located in a region where the first electrode and the second electrode are spaced apart from each other.

[다음 쪽 계속]



WO 2022/211540 A1

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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 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), 유
럽 (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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 수소 감지용 센서어레이 및 이를 이용한 수소 감지 시스템에 관한 것으로, 상세하게는 설치 부위의 누
출을 방지함과 동시에 고감도 센싱이 가능한 수소 감지용 센서 어레이 및 이를 통해 수소의 정확한 누출위치를 신속히 감지
할 수 있는 수소 감지 시스템에 관한 것이다. 본 발명의 센서어레이는 유연필름; 상기 유연필름 상에 서로 이격 위치하며 수소
를 감지하는 복수개의 단위센서;를 포함하고, 상기 단위센서는 주석산화물층, 상기 주석산화물층 상 서로 이격 위치하는 제1
전극과 제2전극 및 상기 제1전극과 제2전극이 이격된 영역에 위치하는 팔라듐 나노입자층을 함유하는 것을 특징으로 한다.

명세서

발명의 명칭: 수소 감지용 센서어레이 및 이를 이용한 수소 감지 시스템.

기술분야

- [1] 본 발명은 수소 감지용 센서어레이 및 이를 이용한 수소 감지 시스템에 관한 것으로, 상세하게는 설치 부위의 누출을 방지함과 동시에 고감도 센싱이 가능한 수소 감지용 센서 어레이 및 이를 통해 수소의 정확한 누출위치를 신속히 감지할 수 있는 수소 감지 시스템에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 최근 화석연료의 고갈 및 환경오염 문제로 인해 대두되고 있는 수소 에너지는 산업용 기초소재로부터 일반 연료, 수소자동차, 수소비행기, 연료전지, 핵융합에너지 등 현재의 에너지 시스템에서 사용되는 거의 모든 분야에 이용될 가능성을 지니고 있다.
- [4] 하지만, 수소가스는 폭발농도 범위가 넓고(4~75%), 발화에너지가 작아 미세한 정전기에도 쉽게 발화되기 때문에 누출된 양이 미량이라도 매우 위험할 수 있다. 이에, 수소 누출에 의한 대형사고 및 인명 피해를 줄이기 위해 수소가스를 빠르고 정확하게 탐지할 수 있는 고성능 센서가 요구된다.
- [5] 현재까지 촉매연소 또는 열선을 사용한 센서, SiO₂, AlN 금속산화(질화)물 반도체, 그리고 벌크 Pd, Pt에 SiC, GaN등을 이용하여 2극 구조의 쇼тки 장벽 다이오드(Schottky barrier diode)를 사용한 센서 등 다양한 수소 가스 센서가 개발되고 있지만, 이들은 크기가 크고 구조가 복잡할 뿐만 아니라 가격도 고가이다. 또한 300 °C이상의 고온에서 동작하므로 소비전력이 클 뿐만 아니라 수소에 대한 민감도가 떨어지는 등의 한계성을 지니고 있다.
- [6] 이에, 대한민국 등록특허공보 제10-0870126호 'Pd 나노와이어를 이용한 수소 가스 센서 제조방법'에 개시된 바와 같이, 수소 가스 센서로서 성능을 최적화할 수 있는 수소 가스 센서 재료 및 구조에 대한 연구가 진행중에 있으나, 여전히 상온에서 수소 가스에 대한 높은 민감도를 가질 수 있도록 작동하는 센서에 대한 개발이 필요한 실정이다.
- [7] 게다가, 종래 수소센서는 비교적 경질의 소재로, 누출 위험 있는 수소보통배, 배관 및 저장탱크 등에 직접 설치가 불가능하여, 이들이 보관된 설치장소에 설치됨에 따라, 실제 가스배관에서 누출이 발생해도 수소의 빠른 확산능 때문에 검지하는데 어려움이 있다. 특히 밀폐공간이 아닌 개방된 공간인 경우, 고가의 고감도 수소가스센서임에도 불구하고 실질적으로 수소가스 누출을 감지하기 어려우며, 누출부위를 특정하기 어렵다는 단점이 있다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명의 목적은 설치위치가 한정되지 않으며, 수소 가스에 대한 고감도 센싱이 가능한 수소 감지용 센서어레이를 제공하기 위한 것이다.
- [10] 그리고, 본 발명의 다른 목적은 누출위험도가 높은 부위에 설치된 수소 감지용 센서어레이를 통해, 실시간으로 정확한 누출위치를 신속히 모니터링할 수 있는 수소감지시스템을 제공하기 위한 것이다.

[11]

과제 해결 수단

- [12] 본 발명에 따른 수소 감지용 수소센서어레이는 유연필름; 상기 유연필름 상에 서로 이격 위치하며 수소를 감지하는 복수개의 단위센서;를 포함하고, 상기 단위센서는 주석산화물층, 상기 주석산화물층 상 서로 이격 위치하는 제1전극과 제2전극 및 상기 제1전극과 제2전극이 이격된 영역에 위치하는 팔라듐 나노입자층을 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [13] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 감지용 센서 어레이에 있어서, 상기 유연필름은 길이방향으로 일단과 타단이 서로 연결되어 수소가 유동하는 배관에 부착될 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 감지용 센서 어레이에 있어서, 상기 제1전극과 제2전극이 이격된 영역의 상기 주석산화물층 표면은 상기 팔라듐 나노입자층이 위치하는 제1영역과, 팔라듐 나노입자층이 위치하지 않는 제2영역을 포함할 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 감지용 센서 어레이에 있어서, 상기 제2영역의 면적은 상기 제1전극 및 제2전극에 의해 구획된 상기 주석산화물층 표면의 총 면적 중 50 % 내지 90%일 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 감지용 센서 어레이에 있어서, 상기 주석산화물층과 상기 팔라듐 나노입자층 상에 위치하는 고분자층을 더 포함할 수 있다.
- [17] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 감지용 센서 어레이에 있어서, 상기 주석산화물층의 일부는 상기 고분자층과 접촉할 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 감지용 센서 어레이에 있어서, 상기 고분자층의 고분자는 아크릴레이트계 고분자일 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 감지용 센서 어레이에 있어서, 상기 고분자층은 비다공질 일 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 감지용 센서 어레이에 있어서, 상기 고분자층은 폴리(C1-C4)알킬메타크릴레이트를 포함할 수 있다.
- [21] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 감지용 센서 어레이에 있어서, 상기 고분자층은 폴리메틸메타크릴레이트를 포함할 수 있다.

- [22] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 감지용 센서 어레이에 있어서, 상기 고분자층은 평탄 표면을 가질 수 있다.
- [23] 본 발명의 수소 감지 시스템은 상기 수소 감지용 센서어레이를 포함하는 센서부; 상기 센서부로부터 출력되는 전류 또는 전압값을 통해 수소 누출여부를 출력하는 출력부;를 포함한다.
- [24] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 감지 시스템에 있어서, 상기 센서부로부터 출력된 전류 또는 전압값을 처리하여 센싱정보를 생성하며, 외부장치와 데이터 송수신이 가능한 통신부를 포함하는 제어부;를 더 구비할 수 있다.
- [25] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 감지 시스템에 있어서, 상기 통신부로부터 수신된 센싱정보를 수집 및 모니터링하는 모니터링 서버를 더 포함할 수 있다.

[26]

발명의 효과

- [27] 본 발명에 따른 수소 감지용 센서어레이는 유연한 소재로, 설치위치가 한정되지 않으며, 누출 위험도가 높은 위치에 직접 설치될 수 있음에 따라, 설치 부위의 누출을 방지함과 동시에 가스에 대한 높은 민감도를 가진다.
- [28] 또한, 본 발명에 따른 수소 감지용 센서어레이는 수소 가스에 대한 높은 민감도, 신뢰성 및 장기안정성을 가지며, 다양한 환경에서도 센싱이 가능하다.
- [29] 그리고, 본 발명에 따른 수소 감지 시스템은 누출위험도가 높은 부위에 설치된 수소 감지용 센서어레이를 통해, 실시간으로 정확한 누출위치를 신속히 감지 및 모니터링할 수 있어, 수리 및 관리가 용이하며, 수소 누출에 위험도를 매우 낮출 수 있다.

[30]

도면의 간단한 설명

- [31] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 감지용 센서어레이의 사진,
- [32] 도 2는 도 1에 도시된 수소 감지용 센서어레이의 모식도,
- [33] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 감지용 센서어레이가 설치된 설치부위를 나타내는 모식도,
- [34] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 감지 시스템의 모식도,
- [35] 도 5는 도 1에 도시된 수소 감지용 센서어레이의 수소 농도별 검지테스트 결과 그래프,
- [36] 도 6은 도 1에 도시된 수소 감지용 센서어레이의 수소 가스 반복 감응 테스트 결과 그래프,
- [37] 도 7은 도 1에 도시된 수소 감지용 센서어레이의 수소농도별 응답-회복 시간 결과 그래프,
- [38] 도 8은 도 1에 도시된 수소 감지용 센서어레이의 수소가스 선택성 테스트 결과 그래프,
- [39] 도 9는 도 1에 도시된 수소 감지용 센서어레이의 장기안정성 테스트 결과

그래프,

[40] 도 10은 도 1에 도시된 수소 감지용 센서어레이의 온도별 수소 가스 검지테스트 결과 그래프,

[41] 도 11은 도 1에 도시된 수소 감지용 센서어레이의 습도별 수소 가스 검지테스트 결과 그래프,

[42] 도 12 내지 도 13은 본 발명의 실시예들에 따른 수소 가스 센서의 수소 가스 검지테스트 결과 비교 그래프,

[43] 도 14는 비교예에 따른 수소 가스 센서의 수소가스에 대한 반복 감응 테스트 결과 그래프이다.

[44]

발명의 실시를 위한 형태

[45] 본 명세서에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[46] 또한, 본 명세서에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[47] 또한, 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일 예로 % 또는 비의 단위는 중량% 또는 중량비를 의미하고, 중량%는 달리 정의되지 않는 한 전체 조성물 중 어느 하나의 성분이 조성물 내에서 차지하는 중량%를 의미한다.

[48] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.

[49] 본 명세서의 용어, '포함한다'는 '구비한다', '함유한다', '가진다' 또는 '특징으로 한다' 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.

[50] 본 발명에 따른 수소 감지용 센서어레이는 유연필름; 상기 유연필름 상에 서로 이격 위치하며 가스를 감지하는 복수개의 단위센서;를 포함한다. 이때, 상기 단위센서는 주석산화물층, 상기 주석산화물층 상 서로 이격 위치하는 제1전극과 제2전극 및 상기 제1전극과 제2전극이 이격된 영역에 위치하는 팔라듐 나노입자층을 함유한다.

[51] 종래 수소센서는 비교적 경질의 소재로, 누출 위험 있는 수소보통, 배관 및 저장탱크 등에 직접 설치가 불가능하여, 이들이 보관된 설치장소에 설치됨에

따라, 실제 가스배관에서 누출이 발생해도 수소의 빠른 확산능 때문에 감지하는데 어려움이 있다. 특히 밀폐공간이 아닌 개방된 공간인 경우, 고가의 고감도 수소가스센서임에도 불구하고 실질적으로 수소가스 누출을 감지하기 어려우며, 누출부위를 특정하기 어렵다는 단점이 있다.

[52] 그러나, 본 발명의 수소 감지용 센서어레이는 유연필름을 통해 장소에 구애받지 않고 원하는 위치에 설치가 가능하다. 구체적으로 유연필름에 의해 높은 유연도를 가짐에 따라 도 2에 도시된 바와 같이, 가스 봄베, 가스배관 및 가스저장탱크 등 가스 센싱이 필요한 영역에 영역과 대응하는 현상으로 변형되어 설치될 수 있다.

[53] 이에, 센서어레이 자체가 공간을 거의 차지 않아 높은 공간효율성을 가질 수 있으며 설치부위를 감싸 설치됨에 따라, 설치됨과 동시에 설치부위의 가스누출을 방지하는 역할을 할 수 있다. 또한, 가스 누출 시, 누출되는 가스가 외부로 누출되지 않고 단위센서 각각에 직접 공급됨에 따라, 센서의 신속한 고감도 센싱이 가능하며, 누출부위를 정확하게 알 수 있어, 가스 누출에 대한 위험도를 매우 저하시킬 수 있다.

[54] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 감지용 센서어레이에 대해 상세히 설명한다. 첨부한 도면들은 통상의 기술자에게 본 발명의 기술적 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위하여 어디까지나 예시적으로 제공되는 것으로서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들로 한정되지 않는다.

[55] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 감지용 센서어레이의 사진이며, 도 2는 도 1에 도시된 수소 감지용 센서어레이의 모식도, 도 3은 본 발명의 수소 감지용 센서어레이가 다양한 위치에 설치되는 것을 모식화한 모식도이다.

[56] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 수소 감지용 센서어레이는 유연필름, 유연필름 상에 위치하는 복수개의 단위센서를 포함한다.

[57] 구체적으로, 유연필름은 절연성 및 유연성을 가지는 소재로 이루어진 것이라면 크게 제한되지 않는다. 일 예로, 도면에 도시된 바와 같이, 유연성 폴리이미드 또는 유연성 폴리에틸렌테레프탈레이트일 수 있다. 이와 같은 유연필름은 유연성 및 절연성을 가짐과 동시에 광투과성을 나타내며, 더욱 더 다양한 분야에 적용이 가능하도록 할 수 있다. 구체적으로, 유연필름은 도 3에 도시된 바와 같이, 누출위험도가 높으며, 곡면을 형성하는 위치에 밀착되어 설치될 수 있어, 누출을 센싱할 수 있음과 동시에, 누출위험을 방지할 수 있다.

[58] 이와 달리, 유연필름은 유연함과 동시에 열과 같은 외력에 의해 수축이 가능한 소재일 수 있다. 구체적으로, 폴리에스테르(Polyester, PET), 배향성 폴리스티렌(Oriented polystyrene, OPS), 폴리염화비닐(Polyvinyl chloride, PVC) 및 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 고분자로 이루어진 소재일 수 있다.

[59] 유연필름은 배관, 봄베 및 저장탱크 등 여러 설치위치와 대응되는 형상으로 변형되어 설치위치에 한정되지 않고 설치될 수 있다. 구체적으로, 길이방향으로

일단과 타단이 서로 연결되어 수소가 유동하는 배관에 부착될 수 있다. 상세하게, 도3에 도시된 바와 같이, 유연필름은 설치위치의 둘레길이 이상의 너비를 가지는 면을 형성하는 필름형으로 구비되며, 설치위치를 감싸며 설치된다. 이때, 서로 겹치는 유연필름의 길이방향 양단은 각각 맞닿아 접촉되는 곳이 접착제에 의해 접착될 수 있다.

- [60] 이와 달리, 유연필름은 설치위치의 외경 이상의 내경을 형성하는 환형의 필름으로 구비될 수도 있다. 이처럼, 유연필름은 설치위치 또는 설치조건 등 필요에 따라 형상 및 크기가 한정되지 않고 다양하게 형성될 수 있다.
- [61] 단위센서는 상기 유연필름 상에 복수개로 구비되며, 도면에 도시된 바와 같이, 서로 동일간격으로 이격 배열되어 일정한 패턴을 형성할 수 있으나, 이에 한정되지 않고, 누출위험도가 있는 위치에 불규칙적으로 배열될 수 있다.
- [62] 구체적으로, 각 단위센서는 주석산화물층; 상기 주석산화물층 상 서로 이격 위치하는 제1전극과 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극이 이격된 영역에 위치하는 팔라듐 나노입자층;을 포함한다.
- [63] 본 발명에 따른 단위센서는 감지부로서, 주석산화물층 상 특정영역에 팔라듐 나노입자층을 포함함에 따라, 낮은 농도의 수소 가스에 대해서도 빠르고 정확한 검지가 가능하며, 장기적으로 반복하여 사용 시에도 고민감성을 유지할 수 있다. 또한, 다양한 온도 및 습도 조건에서도 수소 가스의 센싱이 가능하여 산업이용가능성이 매우 높으며, 높은 수소 가스 선택성을 나타내어 고감도 센싱이 가능하다는 장점이 있다.
- [64] 구체적으로, 주석산화물층 및 팔라듐 나노입자층은 수소를 감지하는 감지부로, 주석산화물층 및 팔라듐 나노입자층에 의해 수소 가스의 센싱이 가능하다. 제1 및 제2전극에 전원을 공급한 상태에서 주석산화물층 및 팔라듐 나노입자층에 수소가 노출될 경우, 수소가 흡착되며 전기적 특성이 변화되어 수소를 검지할 수 있다.
- [65] 주석산화물층은 주석산화물(SnO_x)로 이루어진 것으로, 산화 제질정도에 따라 O_x 가 O_1 내지 O_{10} 에서 선택될 수 있으나 이에 한정되진 않는다. 주석산화물층은 타 산화물층에 비해 면적대비 수소 흡착률이 높아 저농도 수소 가스도 센싱이 가능하도록 한다
- [66] 주석산화물층의 5 내지 300 nm, 상세하게 30 내지 200 nm 일 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 다만, 상기 범위에서 두께 대비 높은 수소 감응을 나타낼 수 있다.
- [67] 팔라듐 나노입자층은 주석산화물층 상 제1,2전극이 이격된 영역에 위치하는 것으로, 클러스터 또는 분산된 입자형태의 팔라듐나노입자로 이루어질 수 있다. 구체예로, 평균 반경이 0.5 내지 1nm인 클러스터 형 팔라듐 나노입자로 이루어질 수 있다. 이와 같은 팔라듐 나노입자층은 전도성과 우수한 수소흡착능을 동시에 가짐에 따라 다량의 수소 가스를 흡착할 수 있으며, 고감도 센싱이 가능하도록 한다.

- [68] 구체적으로, 본 발명은 팔라듐 나노 입자층이 특정영역, 즉, 주석산화물층 상 제1전극 및 제2 전극이 이격된 영역에 위치함에 따라 높은 민감도로 수소가스 센싱이 가능하다. 팔라듐 나노입자는 상기 영역에서 균일 또는 불균일하게 분포되어 있을 수 있으며, 바람직하게, 팔라듐 나노입자는 제1전극과 제2전극이 이격된 영역의 주석산화물층 표면에 일부영역에만 분포되어, 제1전극과 제2전극이 이격된 영역의 주석산화물층 표면이 팔라듐 나노입자층이 위치하는 제1영역과, 팔라듐 나노입자층이 위치하지 않는 제2영역을 포함할 수 있다. 상세하게, 제2영역의 면적은 제1전극 및 제2전극에 의해 구획된 주석산화물층 표면의 총 면적 중 50% 내지 90%, 바람직하게는 60% 내지 80%일 수 있다. 상기와 같은 주석산화물층 및 팔라듐 나노입자층을 포함하는 수소 가스 센서는 고민감도 센싱뿐만 아니라, 다양한 환경조건 하에서도 수소센싱이 가능하다. 구체적으로, 수소 가스 센서는 -50°C 내지 300°C 온도 10 내지 80%의 습도 하에서도 고감도의 수소 센싱이 가능하다.
- [69] 일 실시예에 있어서, 팔라듐 나노입자층의 두께는 1 내지 5nm일 수 있으나 이에 한정되진 않는다.
- [70] 제1전극 및 제2전극은 전류 또는 저항의 변화를 측정하기 위한 것으로, 주석산화물층 상에 서로 이격되어 위치한다. 일 예로, 구리, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 은, 금, 백금 및 팔라듐 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 일반적인 전극으로 사용되는 소재는 모두 사용 가능하다. 제1,2 전극의 각각 두께는 10nm 내지 200nm 구체적으로, 50nm 내지 150nm일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [71] 본 발명의 일 실시예에 있어, 본 발명의 수소 가스 센서는 주석산화물층과 팔라듐 나노입자층 상에 형성되는 고분자층을 더 포함할 수 있다.
- [72] 고분자층은 수소 가스를 선택적으로 투과할 수 있도록 하여 더욱 고감도의 수소 가스 센싱이 가능하도록 한다. 나아가 고분자층은 수분, 공기 등 외부 환경에서 팔라듐 나노입자의 이탈 방지 등 감지부를 보호하는 역할을 하여 장시간 동안 외부 노출 시 수분 등에 의해 수소 가스 민감도가 떨어지는 것을 방지한다. 즉, 고분자층은 감지부의 민감도, 수소선택성, 물리적 및 화학적 안정성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [73] 고분자층의 두께는 팔라듐 나노입자층을 충분히 보호할 수 있는 두께라면 특별히 한정되지 않는다. 다만, 상기 전극의 두께보다 두껍게 형성되어 고분자층의 가장자리가 전극 상에 위치할 수 있다. 이와 같은 고분자층은 감지부 뿐만 아니라, 수소 가스 센서의 전극도 외부 환경으로부터 보호함에 따라, 수소 가스 센서의 내구성을 더욱 높이는 역할을 할 수 있다.
- [74] 구체적으로, 고분자층은 100nm 이상, 또는 500 nm 이상, 구체적으로 1 μ m 내지 10 μ m 일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [75] 본 발명의 일양태에 있어서, 주석산화물 층 상에 고분자층이 형성될 시, 외부로 노출된 금속산화물층, 즉, 제2영역은 고분자층과 직접 접촉될 수 있다. 이와 같은

수소 가스 센서는 수소 선택성을 더욱 높일 수 있다.

- [76] 고분자층은 팔라듐 나노입자층의 보호 및 수소 가스의 선택도를 높일 수 있는 구조라면 특별히 한정되지 않으나, 비다공질인 것이 수소 선택성에 있어서 유리할 수 있다. 고분자층이 동일한 고분자 소재로 이루어진 것일지라도 비다공질인 것이 다공질일 때보다 더욱 높은 수소 선택도를 가질 수 있다.
- [77] 본 명세서에서, 비다공질이란 고분자층의 표면을 주사전자현미경으로 측정된 $25\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 의 사진으로 관찰 시, 육안으로 기공이 관찰되지 않는 것을 의미한다. 구체적으로, 약 10nm 이상의 직경을 가지는 크기의 기공이 발견되지 않는 것을 의미할 수 있다.
- [78] 또한, 고분자층은 평탄 표면을 가지는 것이 수소 선택성에 있어서 유리할 수 있다. 구체적으로, 고분자층이 동일한 비다공질 고분자 소재일 시, 평탄 표면을 가지는 것이 비 평탄 표면을 가지는 것 보다 더욱 높은 수소 선택도를 가질 수 있다.
- [79] 본 명세서에서, 평탄 표면이란 스무드(smooth)한 표면을 일컫는 것으로, 고분자층의 표면을 주사전자현미경으로 측정된 $25\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 의 사진으로 관찰 시, 육안으로 요철이 관찰되지 않는 것을 의미한다. 구체적으로, 약 10nm 이상의 최대 지름 및 최대 높이를 가지는 요철이 발견되지 않는 것을 의미할 수 있다.
- [80] 고분자층은 상술한 바와 같이, 아크릴레이트계 고분자를 포함하는 것으로, 구체적으로, 폴리(C1-C4)알킬메타크릴레이트를 포함할 수 있다. 구체적으로, 폴리메타크릴레이트(polymethacrylate), 폴리메틸아크릴레이트(polymethylacrylate), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸아크릴레이트(polyethylacrylate), 폴리에틸메타크릴레이트(polyethylmetacrylate) 또는 이들의 혼합물에서 하나 이상 선택되는 것을 포함할 수 있다. 바람직하게 고분자층은 폴리메틸메타크릴레이트를 포함할 수 있다. 이와 같은 고분자층은 비다공질 구조를 통한 수소 선택도에 있어서 유리할 수 있다.
- [81] 상기 아크릴레이트계 고분자의 중량평균분자량은 1,000 내지 1,000,000 g/mol일 수 있고, 구체적으로 5,000 내지 500,000 g/mol, 보다 구체적으로 20,000 내지 400,000 g/mol, 일 수 있다.
- [82] 특히, 폴리메틸메타크릴레이트로 이루어진 고분자층이 비다공질 및 평탄표면을 동시에 만족함에 따라 수소 가스 센싱에 있어 매우 높은 수소 선택성, 고감도 및 높은 신뢰성을 가질 수 있어 바람직하다..
- [83] 도 4에는 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 감지 시스템의 모식도가 도시되어 있다.
- [84] 도 4를 참조하면, 본 발명의 수소 감지 시스템은 상술한 수소 감지용 센서어레이를 통해, 수소 누출위치를 정확하고 신속하게 감지하여, 수소 누출에 대한 빠른 대응을 하기 위한 것으로, 상술한 수소 감지용 센서어레이를 포함하는 센서부; 및 센서부로부터 출력되는 전류 또는 전압값을 통해 수소 누출여부를

출력하는 출력부;를 포함한다.

- [85] 센서부는 적어도 하나 이상의 센서어레이를 포함하는 것으로, 노출위험이 있는 여러 위치에 각각 설치되는 센서어레이들의 집합체를 의미할 수 있다.
- [86] 센서부는 각 센서어레이들에 위치하며, 각 단위센서와 전기적으로 연결된 연결포트가 구비되어, 출력부와 전기적으로 연결될 수 있다.
- [87] 출력부는 센서부로부터 출력되는 전류 또는 전압값을 통해 수소 누출여부를 출력하는 것으로, 미리 설정된 전류 및 전압값 이상의 전기자극이 인가되었을 시, 청각 및 시각을 통해 수소 누출여부를 출력하여 알릴 수 있다. 일 예로, 출력부는 일정한 전류가 흐를 때, 발광하는 발광체 일 수 있다.
- [88] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 수소 감지 시스템은 센서부로부터 출력된 전류 또는 전압값을 처리하여 센싱정보를 생성하며, 외부장치와 데이터 송수신이 가능한 통신부를 포함하는 제어부를 더 구비할 수 있다. 이때 통신부는 무선 또는 유선으로 데이터 송수신이 가능할 수 있다.
- [89] 제어부는 출력된 전류 또는 전압값을 처리하여 상술한 출력부에 송신시킬 수 있다. 이때, 출력부는 시각적으로 센싱정보를 표시할 수 있는 모니터일 수 있다.
- [90] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 통신부로부터 수신된 센싱정보를 수집 및 모니터링 하는 모니터링 서버를 더 포함할 수 있다.
- [91] 모니터링 서버는 센싱정보를 수집하여 원하는 정보로 재가공할 수 있으며, 시각적으로 인식성이 높도록 수치화하여 관리자에게 보다 빠른 정보를 제공할 수 있도록 한다. 모니터링 서버를 통해 무선단말기 등에서, 손쉽게 사용자가 실시간으로 수소 노출여부를 판단할 수 있다.
- [92] 상기한 본 발명의 수소 가스 센서를 통해 본 발명의 수소 가스를 검출하는 방법은 감지부에 검출 대상 가스를 노출시킨 전 후의 전류 또는 저항을 측정하여 이루어질 수 있다. 비한정적인 일 구체예로, 수소 가스 센서의 드레인 전류(Ids(ref))를 측정하여 기준을 설정하는 단계; 제1,2전극 사이에 위치하는 감지부에 검출 대상 가스를 도입하는 단계; 검출 대상 가스가 도입되었을 때의 드레인 전류(Ids(detect))를 측정하는 검출 단계; 및 측정된 드레인 전류값을 이용하여 검출 가스의 농도를 분석하는 단계;를 포함할 수 있으며, 검출 대상 가스의 도입 전 후 변화된(증가된) 드레인 전류값을 기준으로 검출 가스를 검출할 수 있다. 이와 달리, 검출 대상 가스의 도입 전 후에 따라 변화된 드레인 전류값이 아닌, 변화된 저항값으로 검출 가스의 검출이 이루어질 수 있음은 물론이다.
- [93] 이때, 수소 가스 센서의 작동(검출) 온도는 -50 내지 300 °C, 구체적으로 -10 내지 200 °C, 보다 구체적으로 4 내지 100 °C 범위일 수 있다.
- [94] 이와 같은 수소 가스 검출 방법은 0.1 내지 100000 ppm, 구체적으로 1 내지 80000 ppm의 농도 범위를 가지는 수소 가스를 검출할 수 있다.
- [95] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기

실시예에 한정되는 것은 아니다.

[96] (실시예 1)

[97] 세척된 silicon wafer 기판(두께 : 500-550 μ m, 비저항 : <0.005 ohm, SiO₂두께 : 3000Å (Dry))에 액상의 폴리이미드(polyimide, PI) 수지를 스핀코팅(1000rpm, 30초)한 후, 단계별로 온도를 높여가며 베이킹하여 제조하였다. 각 단계는 60, 80, 150, 230 및 300°C 온도로 수행되었으며, 각 단계는 30분간 진행되었으나, 마지막 300°C 온도는 1시간동안 수행되었다. 제조된 폴리이미드 기판 상에 2-methoxyethanol을 용매로 한 0.1M SnCl₂용액을 복수개의 영역에 프린팅한 후 300°C 에서 1시간동안 어닐링하여 SnO₂층을 형성하였다. 그 다음, 새도 마스크를 통해 Al을 두께 90nm, 너비 1000 μ m로 증착하여 제1,2전극을 형성하였다. 이때, 제1,2전극의 이격거리는 200 μ m였다. 그 다음 평균 3nm 두께를 갖도록 Pd를 thermal evaporator 이용하여 0.1Å/s의 속도로 증착하였다. 최종적으로 4mg/ml of PMMA in anisole을 스핀코팅 (4,000rpm, 30초) 후 175°C에서 10분간 열처리하여 센서어레이를 제조하였다.

[98] 도 1에 제조한 수소 감지용 센서어레이를 도시하였다.

[99] 이하, 실시예 2 내지 9를 하기 표 1을 참조하여 제조하였다. 실시예 2 내지 9는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였으나, 하기 표 1에 기재된 조건으로 각각 진행하였다.

[100] [표1]

구분	SnCl ₂ 용액 농도	Pd 두께
실시예1	0.1M	3nm
실시예2	0.025M	3nm
실시예3	0.05M	3nm
실시예4	0.075M	3nm
실시예5	0.2M	3nm
실시예6	0.1M	1nm
실시예7	0.1M	2nm
실시예8	0.1M	4nm
실시예9	0.1M	5nm

[101] (비교예 1)

[102] 실시예 1에 있어서, SnO₂층이 아닌 In₂O₃층을 형성한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 수소 가스 센서를 제조하였다.

[103] (비교예 2)

[104] 실시예 1에 있어서, SnO₂층이 아닌 IGO층을 형성한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 수소 가스 센서를 제조하였다.

- [105] (비교예 3)
- [106] 실시예 1에 있어서, SnO_2 층이 아닌 WO_3 층을 형성한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 수소 가스 센서를 제조하였다.
- [107]
- [108] (실험예 1) 검지테스트
- [109] 가스 검지 특성은 MFC 시스템이 있는 MSTECH 프로브 스테이션의 반도체 매개변수 분석기 (B15000A, Agilent)를 사용하여 측정하였다. 센서어레이는 가스 튜브 아래 약 1cm 거리에 위치시키고, 요구되는 농도의 가스에 직접적으로 노출시켰다. 수소가스 검지 테스트는 상온에서 진행하였다. MFC를 이용해서 H_2 gas (100ppm, 1%, 10% in N_2) 와 dry air를 혼합하여 원하는 농도의 수소 가스 제작하였다. 검지 특성은 수소 가스에 노출되기 전과 후의 센서어레이 전류비교 통해 나타내었다.
- [110] 도 5는 실시예 1에서 제작한 센서어레이의 수소 농도별 검지테스트(실험예) 결과 그래프가 도시되어 있다.
- [111] 도 5를 참조하면, 저농도에서 고농도까지 수소 센싱이 가능하여 센싱범위가 매우 넓음을 확인할 수 있었다.
- [112] 도 6에는 실시예 1의 센서어레이의 수소 가스 반복 감응 테스트 결과 그래프가 도시되어 있다. 수소 가스 반복 감응 테스트는 0.1% 및 2% 농도의 수소가스를 5회간 실험예의 방법으로 측정한 것이다. 구체적으로, 도 3(a)는 0.1%농도 수소가스의 반복 감응 테스트 결과 그래프이며, 도 3(b)는 2%농도 수소가스의 반복 감응 테스트 결과이다.
- [113] 도 6을 참조하면, 실시예에서 제조한 수소가스센서는 반복적인 수소 센서 측정 시, 반복측정 시에도 센싱 민감도가 저하되지 않으며, 감도가 유지됨을 확인할 수 있었다.
- [114] 도 7은 실시예 1의 센서어레이의 수소농도별 응답-회복 시간 결과 그래프이다. 구체적으로 0 내지 2% 수소 농도에서 센서의 응답-회복 시간 결과를 나타낸 것으로, 도 7을 참조하면 상온에서 회복속도가 거의 1분이내이며, 응답속도가 빠름을 확인할 수 있다.
- [115] 도 8은 실시예 1에 따른 센서어레이의 수소가스 선택성 테스트 결과 그래프이다. 구체적으로 10ppm의 수소 가스, 100ppm의 이산화탄소(CO_2), 100ppm의 일산화탄소(CO), 100ppm의 메탄가스(CH_4), 10ppm의 수소 가스와 100ppm의 이산화탄소(CO_2)를 혼합한 혼합가스, 10ppm의 수소 가스와 100ppm의 일산화탄소(CO)를 혼합한 혼합가스, 10ppm의 수소 가스와 100ppm의 메탄가스(CH_4)를 혼합한 혼합가스, 10ppm의 수소 가스와 각각 100ppm인 이산화탄소, 일산화탄소, 메탄가스를 혼합한 혼합가스를 센서어레이에 노출시켜 검지테스트를 하였다.
- [116] 도 8을 참조하면, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄가스에 대한 감응은 거의 없는 반면 수소가스에는 높은 감응도를 나타내었다. 수소가스와 다른 가스를

- 혼합하여 공급할 시에도 감응도가 수소가스만 공급할 시와 비슷하였다.
- [117] 도 9는 실시예 1에 따른 센서어레이의 장기안정성 테스트 결과 그래프이다. 1000ppm의 농도의 수소를 센서어레이에 지속적으로 노출시켜 시간에 따른 검지테스트를 진행하여 장기 안정성을 테스트 하였다. 도 9를 참조하면 50일이상 측정시에도 큰 변화없이 안정적으로 수소를 검지하였다.
- [118] 도 10은 실시예 1에 따른 센서어레이의 온도별 수소 검지능 측정 테스트 결과 그래프이다. 구체적으로, 1000ppm의 수소 농도에서 수행되었으며, 측정온도를 -10°C, 0°C, 20°C, 50°C, 100°C, 150°C 및 200°C로 각각 설정하여 측정하였다.
- [119] 도 10을 참조하면, -10°C 내지 200°C온도에서 모두 수소 가스 검지능을 가짐을 확인하였으며, 특히 100°C에서 우수한 수소 가스 검지능을 가짐을 확인할 수 있었다.
- [120] 도 11은 실시예 1에 따른 센서어레이의 습도에 따른 수소 가스 검지능 측정 테스트 결과 그래프이다. 구체적으로, 0.01% 및 0.1%의 수소 농도 각각에서 수행되었으며, 0%, 20%, 40%, 60% 및 80%로 습도를 설정하여 측정하였다.
- [121] 도 11을 참조하면, 높은 습도에서도 수소 가스 검지능을 가짐을 확인할 수 있었다.
- [122] 다양한 온도 조건에서 수소 검지능을 측정한 도 10 및 다양한 습도 조건에서 수소 가스 검지능을 측정한 도 11을 참조하면, 본 발명의 센서어레이는 다양한 환경에서도 수소 가스 검지능을 가짐을 확인할 수 있었다.
- [123] 도 12는 실시예 1 내지 실시예 5에 따른 수소 가스 검지 테스트 결과 그래프이다. 구체적으로 구동전력은 1V 및 5V이었으며, 0.1%의 수소농도 하에서 수행되었다.
- [124] 도 12를 참조하면, 실시예 모두 수소 가스 검지능을 가지나, 0.1M 농도의 SnCl_2 를 사용한 실시예 1이 우수한 수소 가스 검지능을 가짐을 확인할 수 있었다.
- [125] 도 13은 실시예 1 및 실시예 6 내지 9에 따른 수소 가스 검지 테스트 결과 그래프이다.
- [126] 도 13을 참조하면, 실시예 모두 수소 가스 검지능을 가지나, 3nm의 두께에서 가장 우수한 수소 가스 검지능을 가짐을 확인하였다.
- [127] 도 14는 비교예 1 내지 3의 센서어레이의 수소 가스 반복 감응 테스트 결과 그래프가 도시되어 있다. 수소 가스 반복 감응 테스트는 1% 농도의 수소가스를 5회간 실험예의 방법으로 측정한 것이다. 구체적으로, 도 13(a)는 비교예1, 13(b)는 비교예 2 및 13(c)는 비교예 3의 결과를 나타낸다.
- [128] 도14를 참조하면, 비교예 모두 수소 가스 검지능을 가지나, 1% 농도의 수소에서, Response가 90이하로, 0.1% 농도의 수소에서 300이상의 Response를 가지는 실시예1에 비해 검지능이 매우 떨어짐을 확인할 수 있었다.
- [129] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는

분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

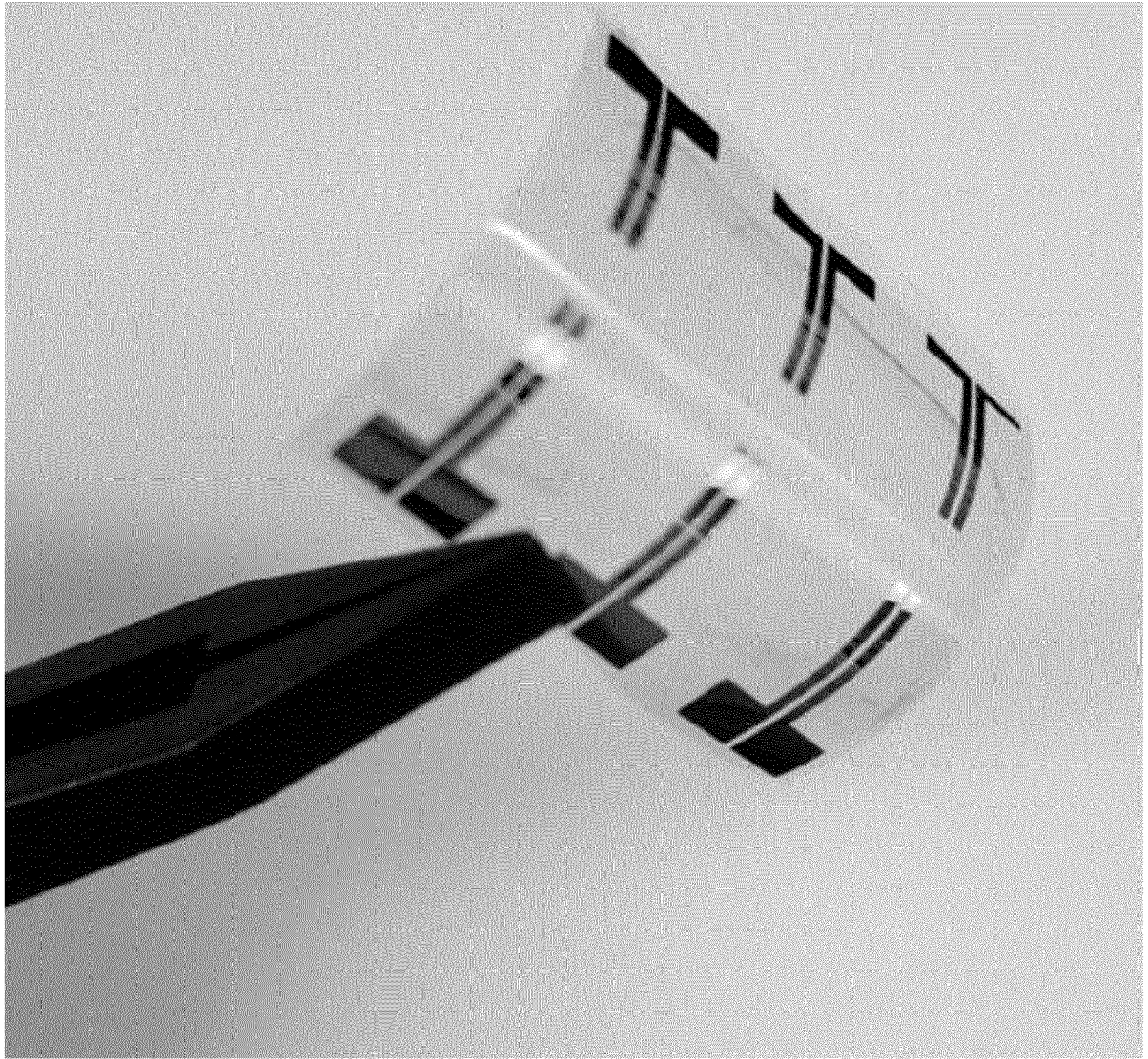
- [130] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

청구범위

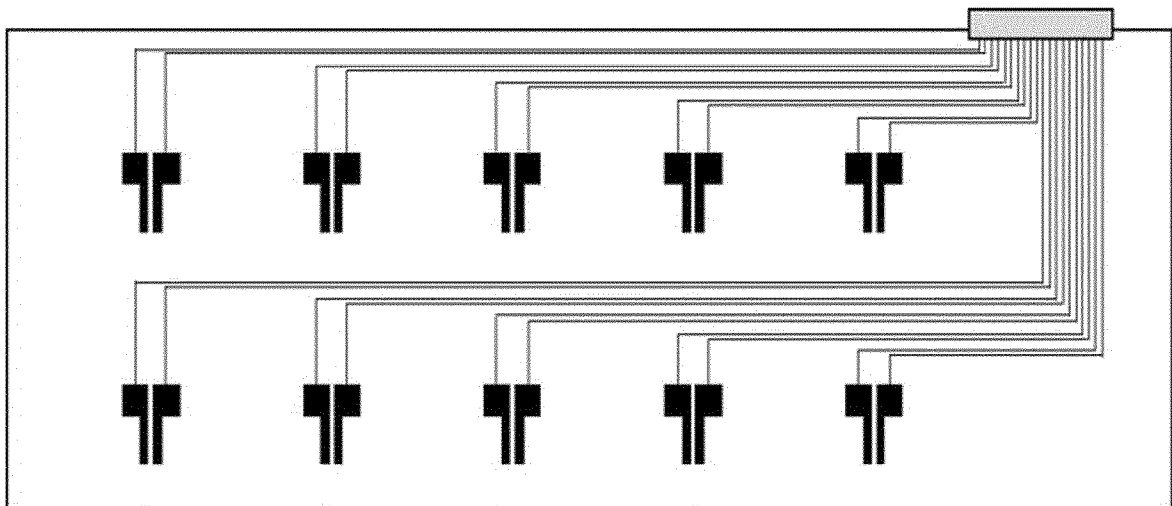
- [청구항 1] 유연필름;
상기 유연필름 상에 서로 이격 위치하며 수소를 감지하는 복수개의 단위센서;를 포함하고,
상기 단위센서는 주석산화물층, 상기 주석산화물층 상 서로 이격 위치하는 제1전극과 제2전극 및 상기 제1전극과 제2전극이 이격된 영역에 위치하는 팔라듐 나노입자층을 함유하는 것을 특징으로 하는, 수소 감지용 센서어레이.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 유연필름은 길이방향으로 일단과 타단이 서로 연결되어 수소가 유동하는 배관에 부착되는 것인, 수소 감지용 센서어레이.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제1전극과 제2전극이 이격된 영역의 상기 주석산화물층 표면은 상기 팔라듐 나노입자층이 위치하는 제1영역과, 팔라듐 나노입자층이 위치하지 않는 제2영역을 포함하는, 수소 감지용 센서어레이.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제2영역의 면적은 상기 제1전극 및 제2전극에 의해 구획된 상기 주석산화물층 표면의 총 면적 중 50 % 내지 90%인, 수소 감지용 센서어레이.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 주석산화물층과 상기 팔라듐 나노입자층 상에 위치하는 고분자층을 더 포함하는, 수소 감지용 센서어레이.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 주석산화물층의 일부는 상기 고분자층과 접촉하는, 수소 감지용 센서어레이.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 고분자층의 고분자는 아크릴레이트계 고분자인, 수소 감지용 센서어레이.
- [청구항 8] 제5항에 있어서,
상기 고분자층은 비다공질인, 수소 감지용 센서어레이.
- [청구항 9] 제5항에 있어서,
상기 고분자층은 폴리(C1-C4)알킬메타크릴레이트를 포함하는, 수소 감지용 센서어레이.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 고분자층은 폴리메틸메타크릴레이트를 포함하는, 수소 감지용 센서어레이.
- [청구항 11] 제5항에 있어서,

- 상기 고분자층은 평탄 표면을 가지는, 수소 감지용 센서어레이.
- [청구항 12] 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 수소 감지용 센서어레이를 포함하는 센서부;
상기 센서부로부터 출력되는 전류 또는 전압값을 통해 수소 누출여부를 출력하는 출력부;를 포함하는, 수소 감지 시스템.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 센서부로부터 출력된 전류 또는 전압값을 처리하여 센싱정보를 생성하며, 외부장치와 데이터 송수신이 가능한 통신부를 포함하는 제어부;를 더 구비하는 수소 감지 시스템.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 통신부로부터 수신된 센싱정보를 수집 및 모니터링하는 모니터링 서버를 더 포함하는 수소 감지 시스템.

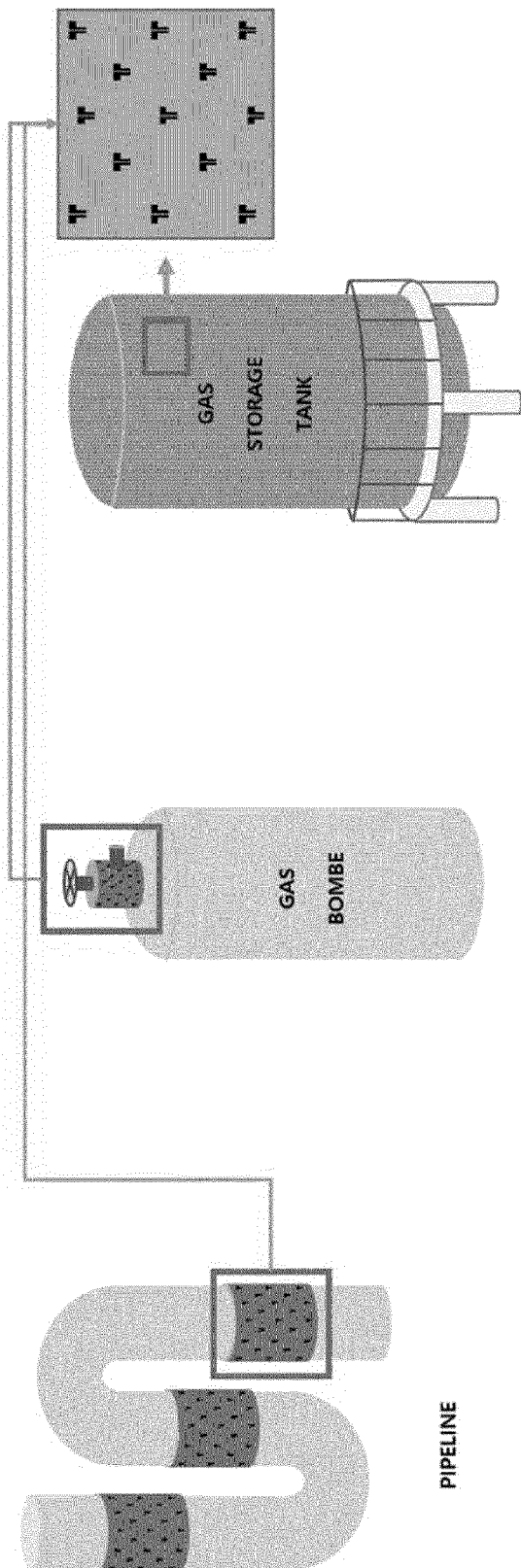
[도1]



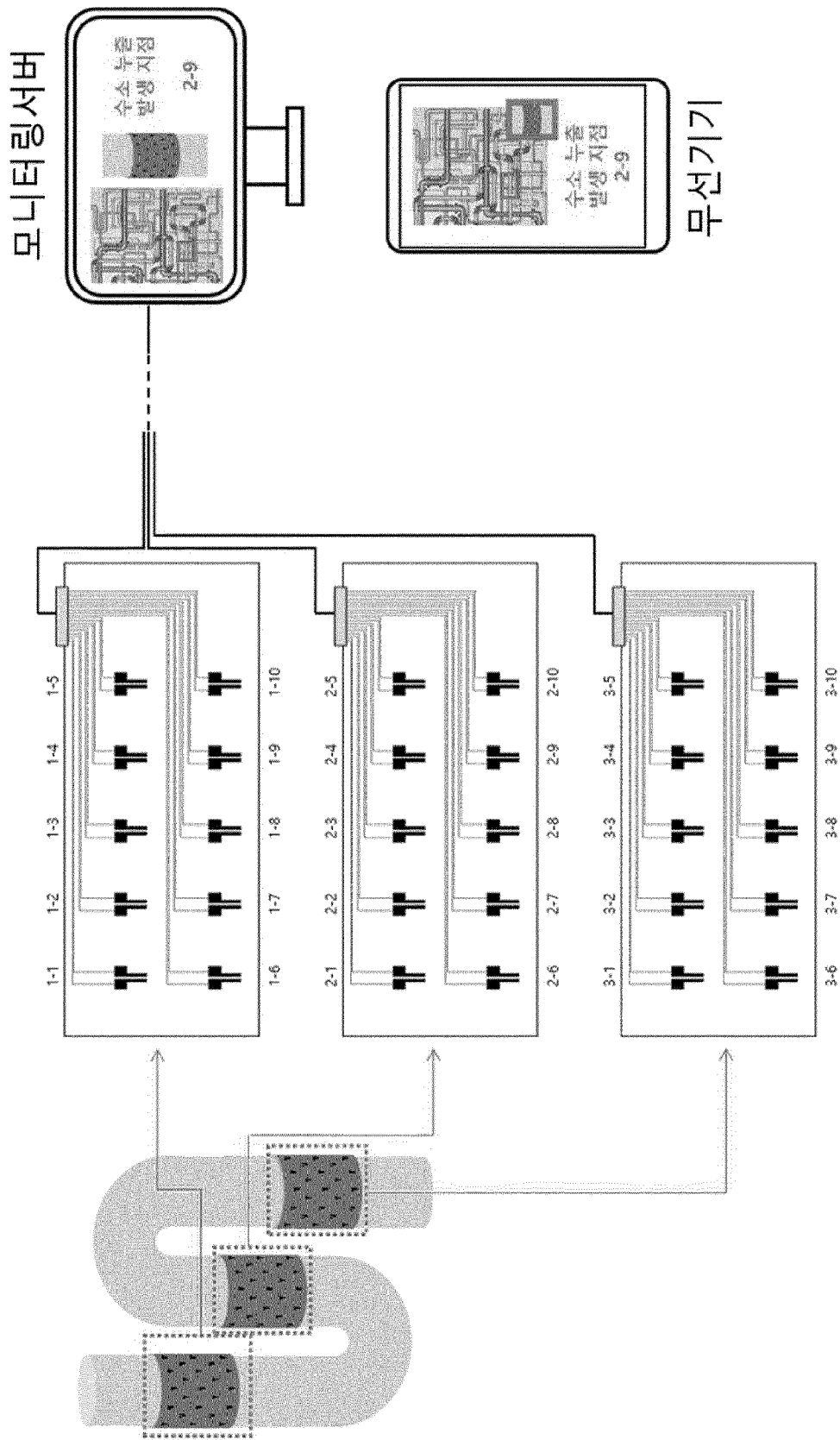
[도2]



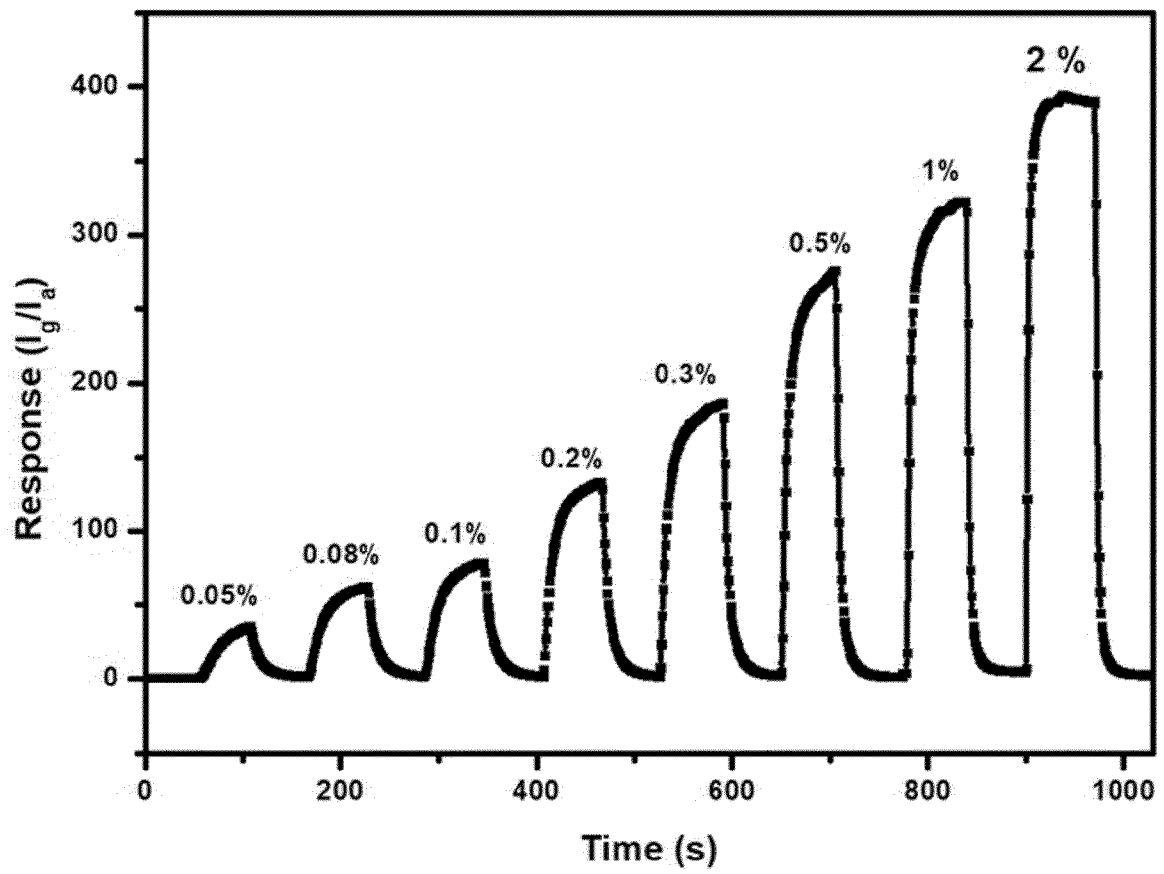
[도3]



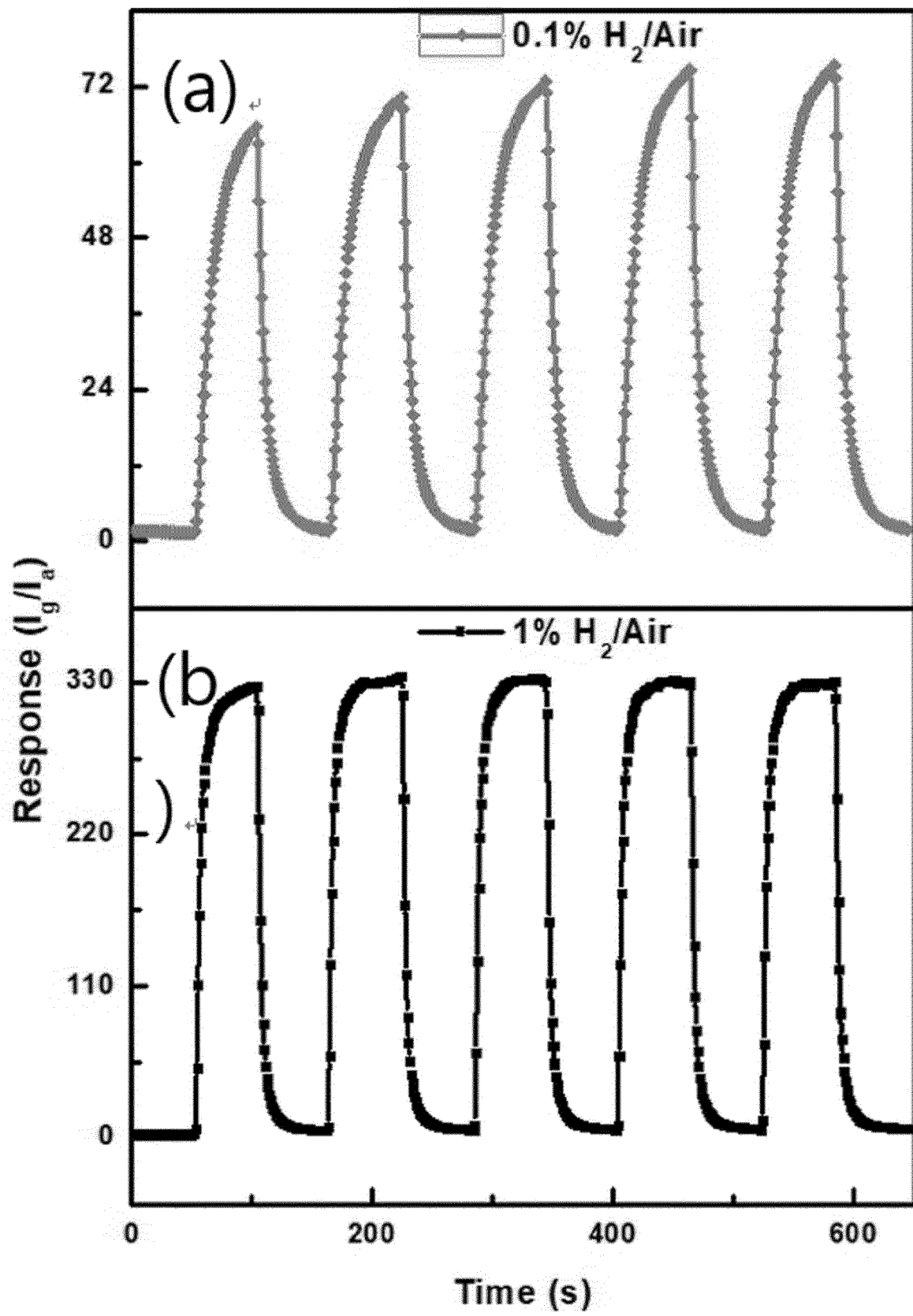
[54]



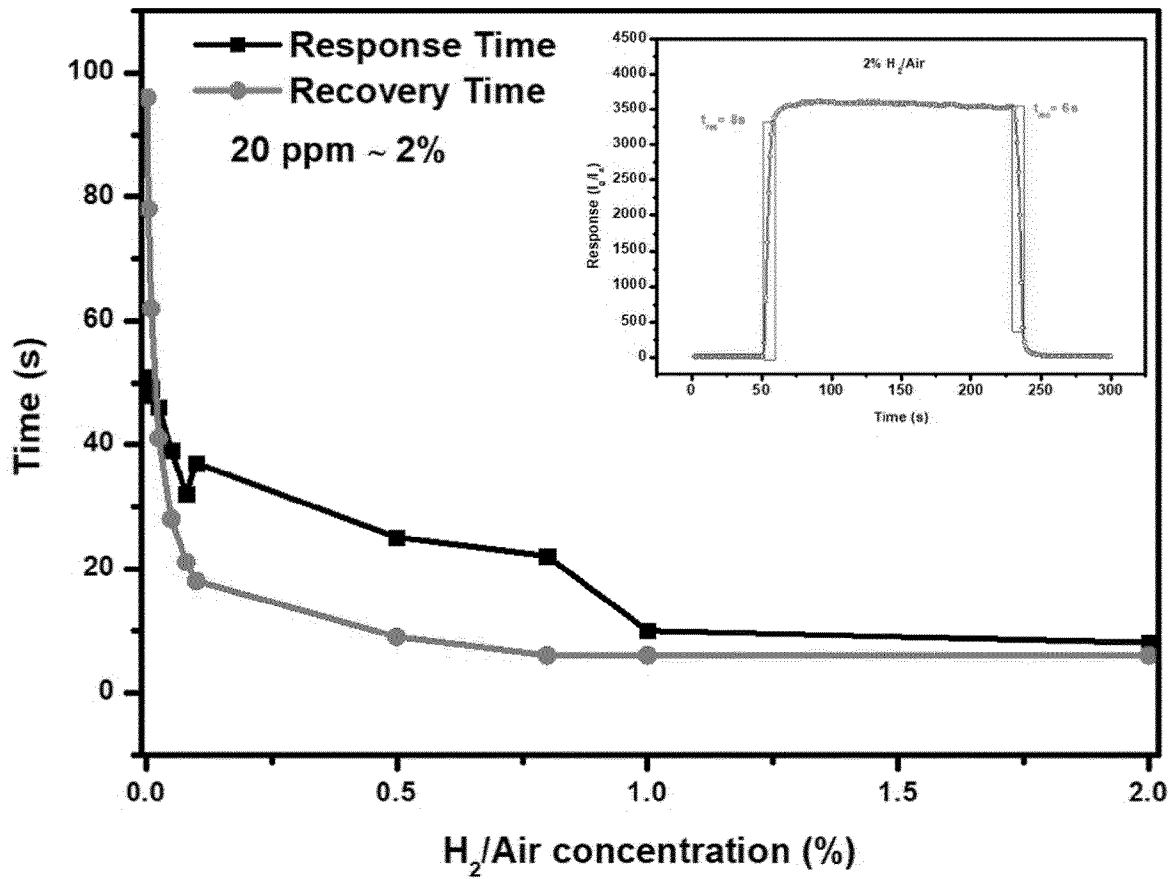
[도5]



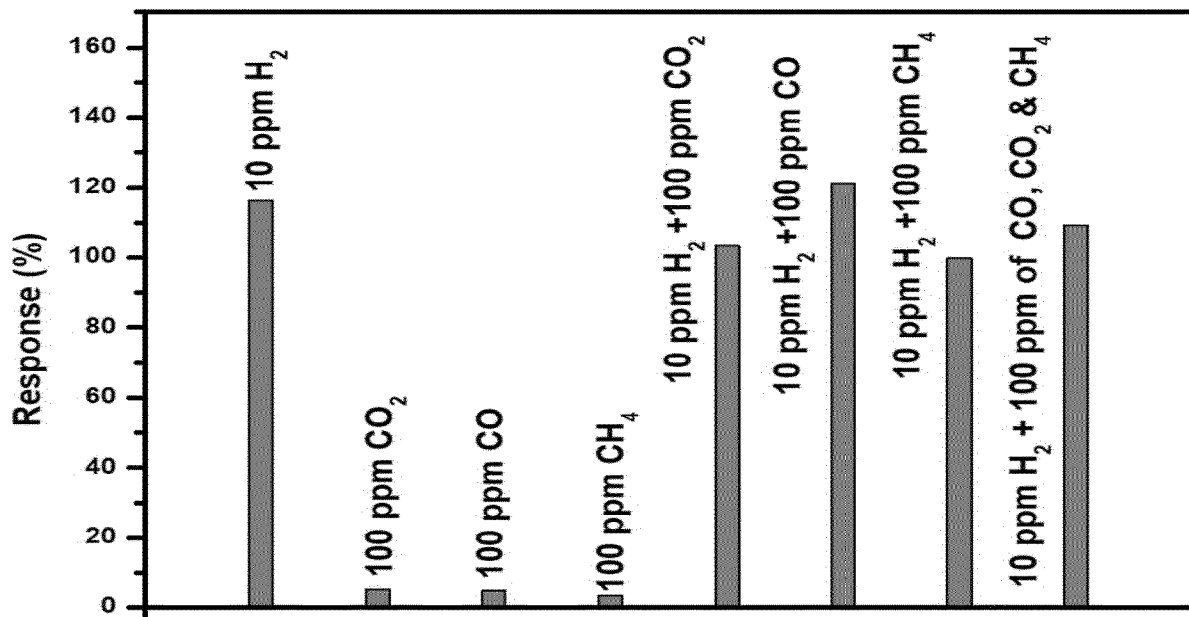
[도6]



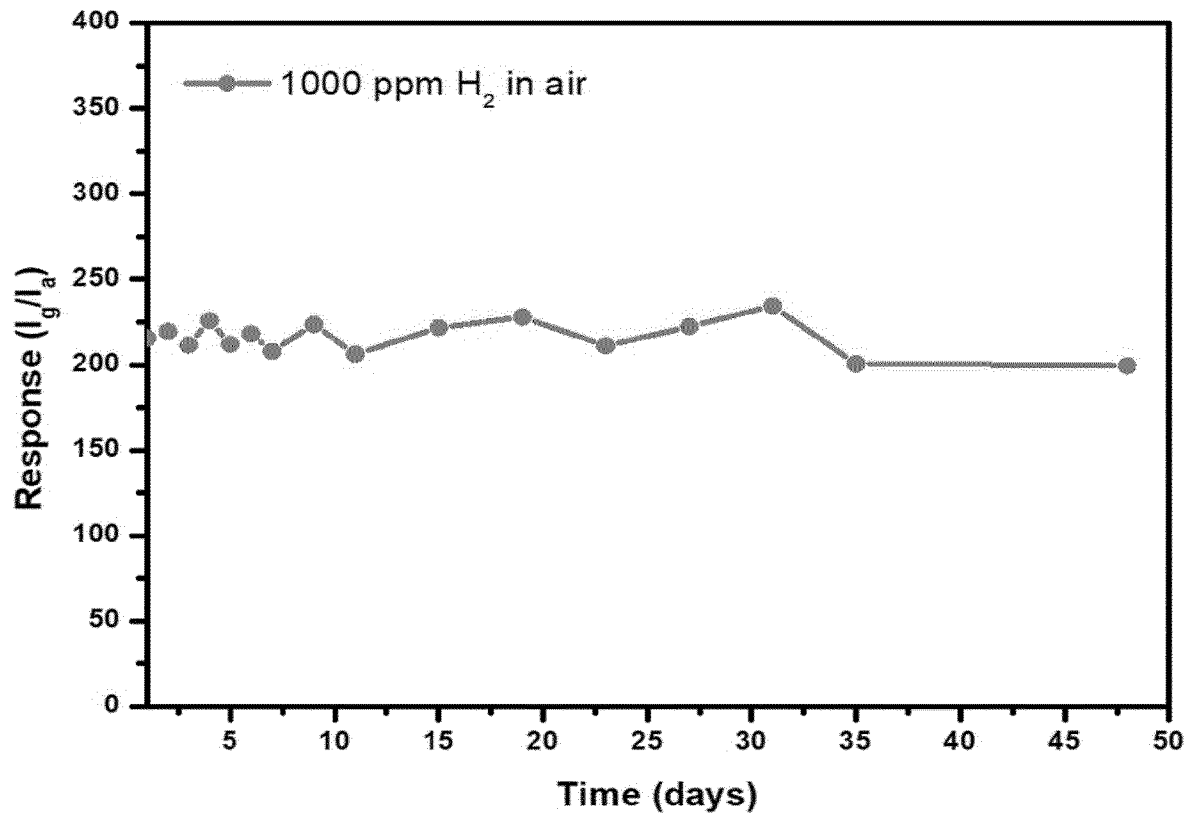
[도7]



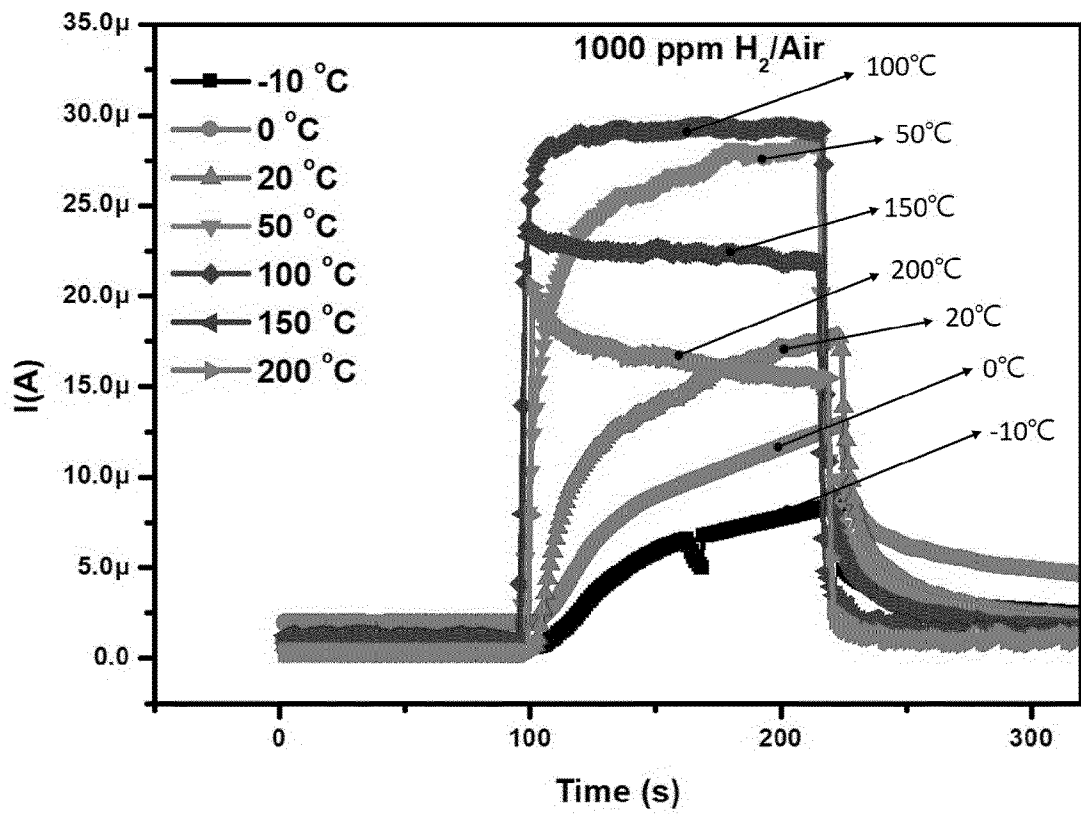
[도8]



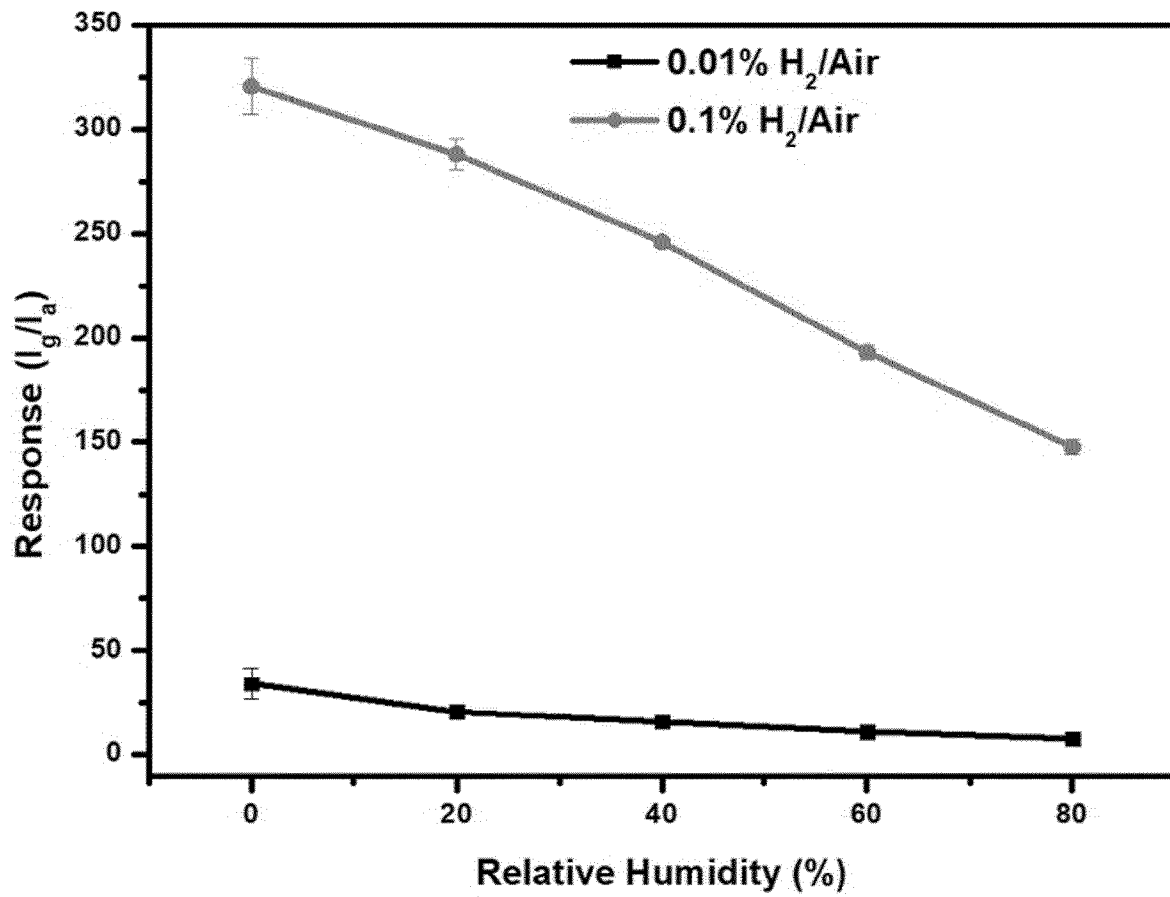
[도9]



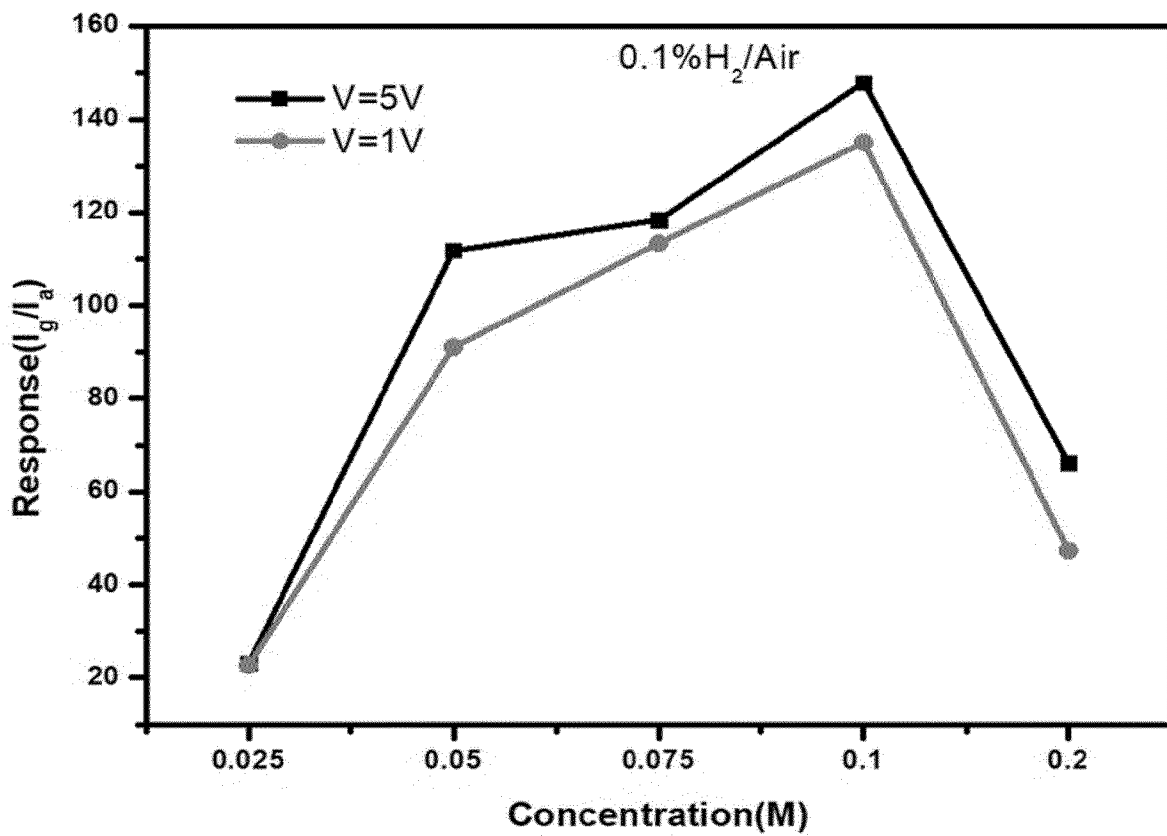
[도10]



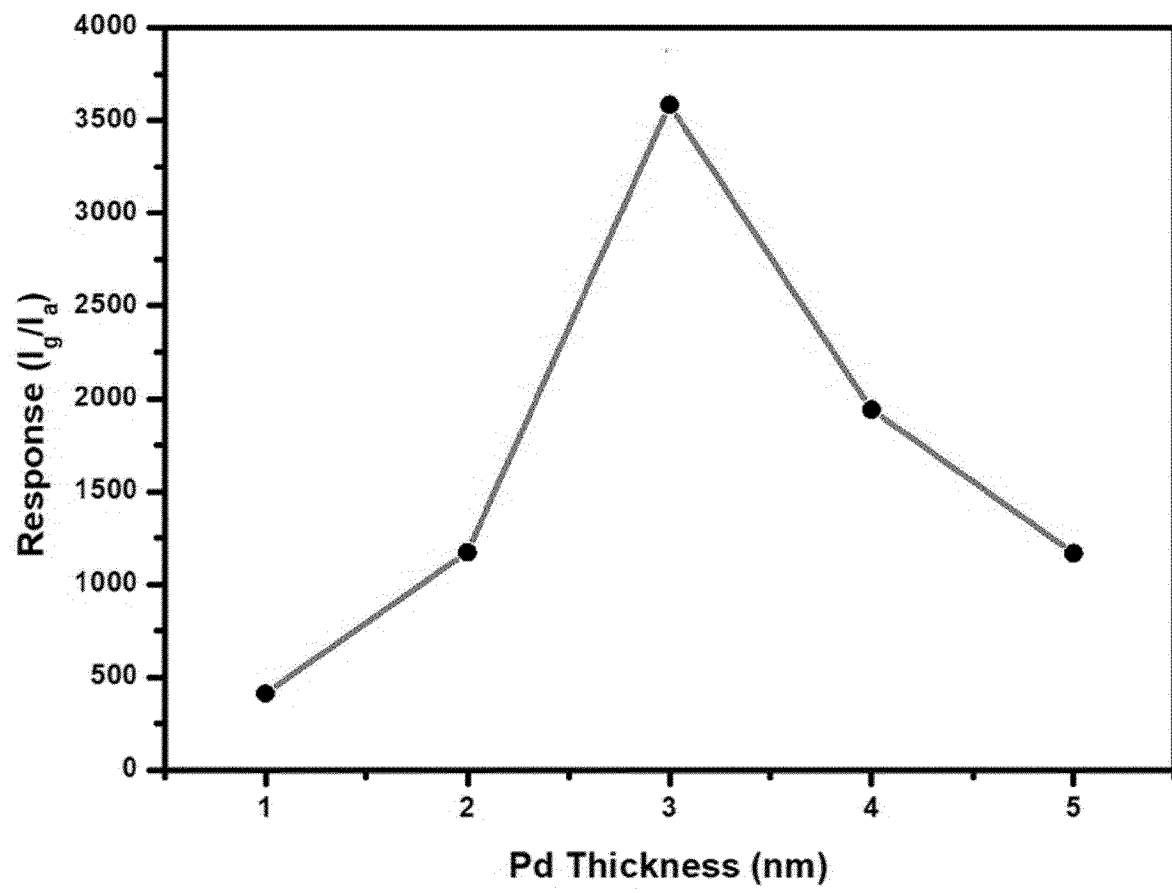
[도11]



[도12]

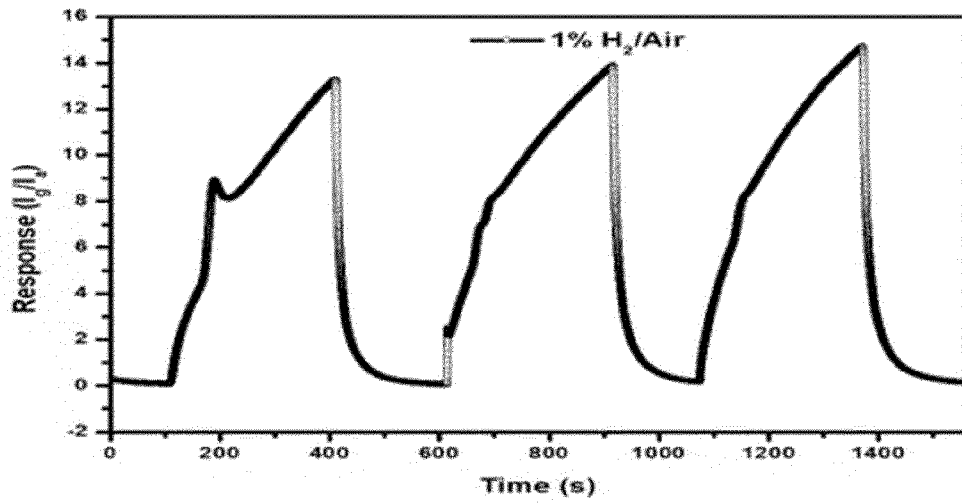


[도13]

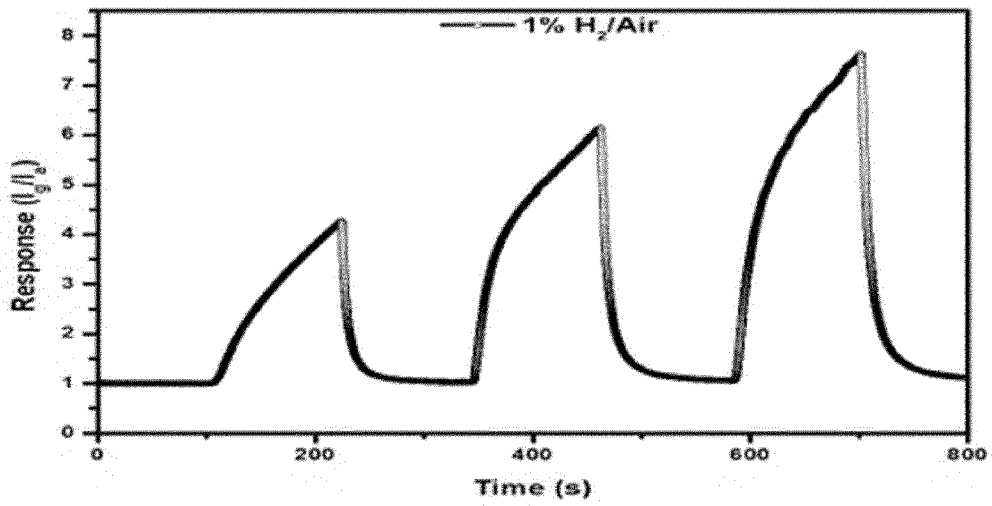


[도14]

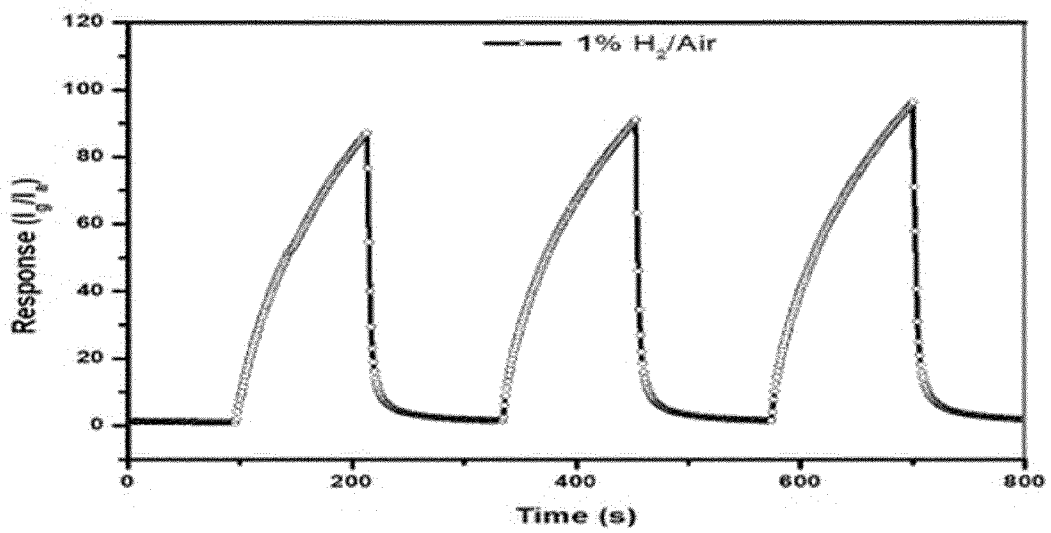
(a) ↴



(b) ↴



(c) ↴



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/004629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G01N 27/12(2006.01)i; G01N 33/00(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; G08C 17/02(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 27/12(2006.01); B82B 3/00(2006.01); G01N 27/407(2006.01) 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: 수소(hydrogen), 감지(detection), 센서 어레이(sensor array), 산화주석층(tin oxide layer), 전극(electrode), 팔라듐(palladium), 유연필름(flexible film)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2021-0001685 A (LG DISPLAY CO., LTD. et al.) 06 January 2021 (2021-01-06) See paragraphs [0001] and [0033]-[0057] and figures 1-5.	1-14
Y	JP 03-259736 A (KURABE IND CO., LTD. et al.) 19 November 1991 (1991-11-19) See pages 265 and 266 and figures 1 and 2.	1-14
Y	KR 10-2011-0100807 A (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) 15 September 2011 (2011-09-15) See paragraphs [0035]-[0049], claims 5, 8 and 10 and figures 1-4.	5-14
A	KR 10-1339114 B1 (INHA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 09 December 2013 (2013-12-09) See paragraphs [0033]-[0037] and figure 3.	1-14
A	KR 10-0186286 B1 (KOREA GAS CORPORATION) 15 May 1999 (1999-05-15) See claim 1 and figures 1a and 1b.	1-14
☐ 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 04 July 2022		Date of mailing of the international search report 06 July 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/004629

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2021-0001685	A	06 January 2021	WO	2020-263006	A1	30 December 2020
JP	03-259736	A	19 November 1991	None			
KR	10-2011-0100807	A	15 September 2011	KR	10-1203181	B1	20 November 2012
KR	10-1339114	B1	09 December 2013	KR	10-2013-0093306	A	22 August 2013
KR	10-0186286	B1	15 May 1999	JP	09-318578	A	12 December 1997
				JP	2908365	B2	21 June 1999
				KR	10-1997-0048427	A	29 July 1997
				US	6059937	A	09 May 2000

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) G01N 27/12(2006.01)i; G01N 33/00(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; G08C 17/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) G01N 27/12(2006.01); B82B 3/00(2006.01); G01N 27/407(2006.01) 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: 수소(hydrogen), 감지(detection), 센서 어레이(sensor array), 산화주석층(tin oxide layer), 전극(electrode), , 팔라듐(palladium), 유연필름(flexible film)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2021-0001685 A (엘지디스플레이 주식회사 등) 2021.01.06 단락 [0001], [0033]-[0057] 및 도면 1-5	1-14
Y	JP 03-259736 A (KURABE IND CO., LTD. 등) 1991.11.19 페이지 265, 266 및 도면 1, 2	1-14
Y	KR 10-2011-0100807 A (전자부품연구원) 2011.09.15 단락 [0035]-[0049], 청구항 5, 8, 10 및 도면 1-4	5-14
A	KR 10-1339114 B1 (인하대학교 산학협력단) 2013.12.09 단락 [0033]-[0037] 및 도면 3	1-14
A	KR 10-0186286 B1 (한국가스공사) 1999.05.15 청구항 1 및 도면 1a, 1b	1-14
☐ 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 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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 2022년07월04일(04.07.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년07월06일(06.07.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 박태욱 전화번호 +82-42-481-5560

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0001685 A	2021/01/06	WO 2020-263006 A1	2020/12/30
JP 03-259736 A	1991/11/19	없음	
KR 10-2011-0100807 A	2011/09/15	KR 10-1203181 B1	2012/11/20
KR 10-1339114 B1	2013/12/09	KR 10-2013-0093306 A	2013/08/22
KR 10-0186286 B1	1999/05/15	JP 09-318578 A	1997/12/12
		JP 2908365 B2	1999/06/21
		KR 10-1997-0048427 A	1997/07/29
		US 6059937 A	2000/05/09