



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월01일
 (11) 등록번호 10-1824813
 (24) 등록일자 2018년01월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G01N 27/407 (2006.01) G01N 25/32 (2006.01)
 G01N 33/00 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 G01N 27/4075 (2013.01)
 G01N 25/32 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0122903
 (22) 출원일자 2016년09월26일
 심사청구일자 2016년09월26일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2006090822 A*
 KR1020100067972 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한양대학교 에리카산학협력단
 경기도 안산시 상록구 한양대학로 55
 (72) 발명자
좌용호
 경기도 안산시 상록구 해양로 16, 907동 1302호
 (사동, 안산고잔9차푸르지오)
김세일
 경기도 안산시 단원구 원선1로 37 한화꿈에그린아파트 102동 1704호
송요셉
 경기도 안산시 상록구 한양대학1길 31-1, 아림마을 304호 (사동)
 (74) 대리인
박상열, 최내운

전체 청구항 수 : 총 12 항

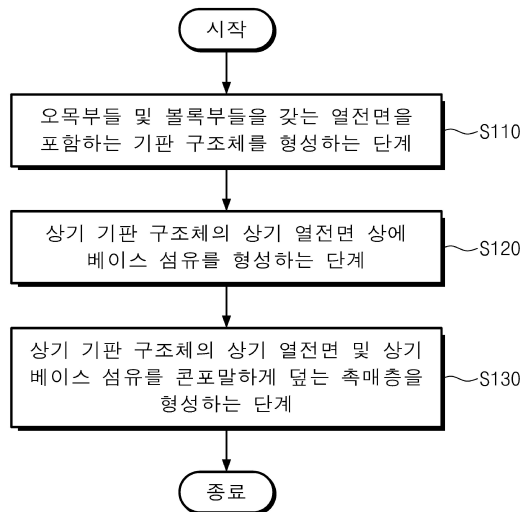
심사관 : 여경숙

(54) 발명의 명칭 **열화학 센서 및 그 제조 방법**

(57) 요약

열화학 센서가 제공된다. 상기 열화학 센서는, 오목부들 및 볼록부들을 갖는 열전면(thermoelectric surface)을, 포함하는 기판 구조체(substrate structure), 상기 기판 구조체의 상기 열전면 상에 배치된 베이스 섬유 및 상기 기판 구조체의 상기 열전면 및 상기 베이스 섬유를 콘포말(conformally)하게 덮는, 촉매층을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 27/4071 (2013.01)

G01N 33/005 (2013.01)

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

오목부들 및 볼록부들을 갖는 기관;

상기 기관을 콘포말(conformally)하게 덮고 열전면을 제공하는 열전층;

상기 열전면 상에 배치된 베이스 섬유; 및

촉매층을 포함하되,

상기 촉매층은, 상기 볼록부들에 의하여 지지되는 상기 베이스 섬유의 일 부분을 제외한 상기 열전면 및 상기 베이스 섬유를 콘포말하게 덮고,

상기 촉매층에 의하여 둘러싸인 상기 베이스 섬유의 면적은, 상기 촉매층에 의하여 둘러싸이지 않은 상기 베이스 섬유의 면적보다 넓은 것을 포함하는 열화학 가스 센서.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 촉매층은, 상기 열전면과 이격된 상기 베이스 섬유의 적어도 일부분을 덮는 것을 포함하는 열화학 가스 센서.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 촉매층은, 타겟가스와 반응하되,

상기 베이스 섬유의 양이 증가할수록, 상기 타겟가스와 반응하는 상기 촉매층의 결정면(crystal surface)의 비율이 증가하는 것을 포함하는 열화학 가스 센서.

청구항 6

제5 항에 있어서,

상기 촉매층의 결정면은, 상기 촉매층의 (111)면인 것을 포함하는 열화학 가스 센서.

청구항 7

제5 항에 있어서,

상기 촉매층과 상기 타겟가스가 반응하여, 상기 촉매층에서 열이 발생되고,

발생된 상기 열로 인해, 상기 열전층에서 전기 신호가 생성되는 것을 포함하는 열화학 가스 센서.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1 항에 있어서,

상기 열전층의 두께는, 상기 오목부 및 상기 볼록부의 높이 차이보다 얇은 것을 포함하는 열화학 가스 센서.

청구항 10

제1 항에 있어서,

상기 열전층은, 칼코지나이드(chalcogenide)계 물질을 포함하는 열화학 가스 센서.

청구항 11

제1 항에 있어서,

상기 열전층은, Bi_2Te_3 인 것을 포함하는 열화학 가스 센서.

청구항 12

제1 항에 있어서,

상기 베이스 섬유는, 고분자 물질을 포함하되,

상기 고분자는, PVP(polyvinylpyrrolidone), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리젓산(poly-lactic acid), 폴리아미드(polyamide), 폴리에스테르(polyester), 및 폴리프로필렌(polypropylene) 중 어느 하나를 포함하는 열화학 가스 센서.

청구항 13

오목부들 및 볼록부들을 갖는 기판을 준비하는 단계;

상기 기판 상에 상기 기판을 콘포말(conformally)하게 덮고 열전면을 갖는 열전층을 형성하는 단계;

상기 열전면 상에 배치된 베이스 섬유를 형성하는 단계; 및

상기 열전면 및 상기 베이스 섬유 상에 촉매층을 형성하는 단계를 포함하되,

상기 촉매층은, 상기 볼록부들에 의하여 지지되는 상기 베이스 섬유의 일 부분을 제외한 상기 열전면 및 상기 베이스 섬유를 콘포말하게 덮고,

상기 촉매층에 의하여 둘러싸인 상기 베이스 섬유의 면적은, 상기 촉매층에 의하여 둘러싸이지 않은 상기 베이스 섬유의 면적보다 넓은 것을 포함하는 열화학 가스 센서의 제조 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

제13 항에 있어서,
 상기 오목부들 및 상기 볼록부들을 갖는 기관을 준비하는 단계는,
 예비 기관을 준비하는 단계;
 상기 예비 기관을 에칭(etching) 수용액에 침지시키는 단계; 및
 침지된 상기 예비 기관을 열처리하는 단계를 포함하는 열화학 가스 센서의 제조 방법.

청구항 16

제13 항에 있어서,
 상기 베이스 섬유를 형성하는 단계는,
 상기 열전층의 상기 열전면 상에 고분자 용액 방사하는 단계를 포함하는 열화학 가스 센서의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열화학 센서 및 그 제조 방법에 관련된 것으로, 기관 구조체, 베이스 섬유, 및 촉매층을 포함하고, 타겟가스와 반응 면적이 증가된 열화학 센서 및 그 제조 방법에 관련된 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 들어 수소 가스는 자동차 연료전지, 수소 엔진, 반도체 박막 처리등 다양한 분야에서 활용이 주목되고 있다. 특히, 에너지원으로서의 수소는 이산화탄소의 배출을 억제할 수 있다는 점에서, 미래청정연료로 각광받고 있다. 하지만, 수소 가스는 4~75%의 넓은 폭발농도 범위로 인하여 센서 특성에 있어서 다른 가연성 가스들 보다 더욱 정밀하고 완벽한 감지가 요구된다. 따라서, 저 농도 및 광대역 가스 농도에서 센싱이 가능해야하며, 수소 가스 이외에 가스나 수증기(습도 포함), 온도 등에 영향을 받지 않아야 하며 높은 센싱 정확성, 소형화 등의 조건을 고루 갖추어야만 센서로서의 실용적 보급과 이용이 가능하게 된다.

[0003] 이에 따라, 수소 센싱에 대한 다양한 소자들이 개발되고 있다. 예를 들어, 대한 민국 특허 공개 공보 10-2009-0082900(출원번호: 10-2009-7010282, 출원인: 가부시키가이샤 아쓰미테크)에는, 수소센서의 평판 광전송로 표면에는 박막층이 형성되고, 박막층 표면에는 촉매층이 형성되어 있으며, 평판 광전송로와 박막층 사이에는 제1 경계면이 형성되고, 평판 광전송로의 이면에는 기관이 접합됨으로써 평판 광전송로와 기관 사이에 제2 경계면이 형성되고, 광원으로부터의 빛을 입사부에서 평판 광전송로의 제1단측으로 확산시 키면서 입사시킨 후, 제1 경계면과 제2 경계면 사이에서 번갈아 반사시켜, 평판 광전송로의 제2단측으로 전송하며, 이 빛을 제2 단측으로부터 출사시킨 후, 출사 집광부에 의해서 광센서로 전송하고, 이때, 수소에 접촉한 촉매층에 의해 박막층이 수소화되면, 제1 경계면으로부터의 반사광량이 저하됨에 따라, 저하된 광량을 광센서로 검지함으로써, 수소가스를 검지할 수 있는 수소 센싱 소자를 제공한다.

[0004] 이 밖에도, 수소 센싱이 가능한 다양한 소자들의 제조 기술들이 연구 개발되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한 민국 특허 공개 공보 10-2009-0082900

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명이 해결하고자 하는 일 기술적 과제는, 저비용의 열화학 센서 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0007] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 타겟가스와의 반응 면적이 증가된 열화학 센서 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0008] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 촉매의 특성이 향상된 열화학 센서 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 고효율 및 고신뢰성의 열화학 센서 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0010] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 상술된 것에 제한되지 않는다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 열화학 센서를 제공한다.
- [0012] 일 실시 예에 따르면, 상기 열화학 센서는, 오목부들 및 볼록부들을 갖는 열전면(thermoelectric surface)을, 포함하는 기판 구조체(substrate structure), 상기 기판 구조체의 상기 열전면 상에 배치된 베이스 섬유 및 상기 기판 구조체의 상기 열전면 및 상기 베이스 섬유를 콘포말(conformally)하게 덮는, 촉매층을 포함할 수 있다.
- [0013] 일 실시 예에 따르면, 상기 베이스 섬유는, 상기 오목부들 및 상기 볼록부들 상에 걸쳐져, 상기 오목부들 및 상기 볼록부들에 의해, 상기 베이스 섬유의 적어도 일부는 상기 기판 구조체와 이격되는 것을 포함할 수 있다.
- [0014] 일 실시 예에 따르면, 상기 촉매층은, 상기 기판 구조체와 이격된 상기 베이스 섬유의 상기 적어도 일부분을 덮는 것을 포함할 수 있다.
- [0015] 일 실시 예에 따르면, 상기 촉매층은, 상기 베이스 섬유를 둘러싸는 것을 포함할 수 있다.
- [0016] 일 실시 예에 따르면, 상기 촉매층은, 타겟가스와 반응하되, 상기 베이스 섬유의 양이 증가할수록, 상기 타겟가스와 반응하는 상기 촉매층의 결정면(crystal surface)의 비율이 증가하는 것을 포함할 수 있다.
- [0017] 일 실시 예에 따르면, 상기 촉매층의 결정면은, 상기 촉매층의 (111)면인 것을 포함할 수 있다.
- [0018] 일 실시 예에 따르면, 상기 촉매층과 상기 타겟가스가 반응하여, 상기 촉매층에서 열이 발생되고, 발생된 상기 열로 인해, 상기 열전층에서 전기 신호가 생성되는 것을 포함할 수 있다.
- [0019] 일 실시 예에 따르면, 상기 기판 구조체는, 상기 오목부들 및 상기 볼록부들을 갖는 기판 및 상기 기판을 콘포말하게 덮고, 상기 열전면을 제공하는 열전층(thermoelectric layer)을 포함할 수 있다.
- [0020] 일 실시 예에 따르면, 상기 열전층의 두께는, 상기 오목부 및 상기 볼록부의 높이 차이보다 얇은 것을 포함할 수 있다.
- [0021] 일 실시 예에 따르면, 상기 열전층은, 칼코지나이드(chalcogenide)계 물질을 포함할 수 있다.
- [0022] 일 실시 예에 따르면, 상기 열전층은, Bi₂Te₃인 것을 포함할 수 있다.
- [0023] 일 실시 예에 따르면, 상기 베이스 섬유는, 고분자 물질을 포함하되, 상기 고분자는, PVP(polyvinylpyrrolidone), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리젓산(polylactic acid), 폴리아미드(polyamide), 폴리에스테르(polyester), 및 폴리프로필렌(polypropylene) 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 기술적 과제들을 해결하기 위해, 본 발명은 열화학 센서의 제조 방법을 제공한다.
- [0026] 일 실시 예에 따르면, 상기 열화학 센서의 제조 방법은, 오목부들 및 볼록부들을 갖는 열전면(thermoelectric surface)을, 포함하는 기판 구조체(substrate structure)를 형성하는 단계, 상기 기판 구조체의 상기 열전면 상에 배치된 베이스 섬유를 형성하는 단계 및 상기 기판 구조체의 상기 열전면 및 상기 베이스 섬유를 콘포말

(conformally)하게 덮는, 촉매층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0027] 일 실시 예에 따르면, 상기 기관 구조체를 준비하는 단계는, 상기 오목부들 및 상기 볼록부들을 갖는 기관을 준비하는 단계 및 상기 기관 상에 상기 열전면을 제공하는 열전층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0028] 일 실시 예에 따르면, 상기 오목부들 및 상기 볼록부들을 갖는 기관을 준비하는 단계는, 예비 기관을 준비하는 단계, 상기 예비 기관을 에칭(etching) 수용액에 침지시키는 단계 및 침지된 상기 예비 기관을 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0029] 일 실시 예를 따르면, 상기 베이스 섬유를 형성하는 단계는, 상기 기관 구조체의 상기 열전면 상에 고분자 용액 방사하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명의 실시 예에 따르면, 오목부들 및 볼록부들을 갖는 열전면(thermoelectric surface)을, 포함하는 기관 구조체(substrate structure), 상기 기관 구조체의 상기 열전면 상에 배치된 베이스 섬유 및 상기 기관 구조체의 상기 열전면 및 상기 베이스 섬유를 콘포말(conformally)하게 덮는, 촉매층을 포함하는 열화학 센서가 제공될 수 있다. 상기 기관 구조체는, 상기 오목부들 및 상기 볼록부들을 갖는 기관 및 상기 기관을 콘포말하게 덮고, 상기 열전면을 제공하는 열전층(thermoelectric layer)을 포함할 수 있다. 또한, 상기 열전층은, 습식전해 증착법으로 형성될 수 있다. 이에 따라, 저비용 및 간단한 공정의 열화학 센서가 제공될 수 있다.
- [0031] 상기 베이스 섬유는, 상기 오목부들 및 상기 볼록부들 상에 걸쳐져, 상기 오목부들 및 상기 볼록부들에 의해, 상기 베이스 섬유의 적어도 일부는 상기 기관 구조체와 이격되어 형성될 수 있다. 상기 촉매층은, 상기 베이스 섬유를 완전히 감쌀 수 있다. 이에 따라, 타겟가스와의 반응 면적이 증가된 열화학 센서가 제공될 수 있다.
- [0032] 또한, 상기 촉매층은, 상기 타겟가스와 반응하되, 상기 베이스 섬유의 양이 증가할수록, 상기 타겟가스와 반응하는 상기 촉매층의 결정면(crystal surface)의 비율이 증가하는 것을 포함할 수 있다. 이에 따라, 촉매의 특성이 향상된 열화학 센서가 제공될 수 있다. 결과적으로, 고효율 및 고신뢰성의 열화학 센서가 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 열화학 센서의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- 도 2 내지 도 6은 본 발명의 실시 예에 따른 열화학 센서의 제조 공정 과정을 나타내기 위한 도면이다.
- 도 7은 본 발명의 실시 예에 따른 기관의 광학 촬영 사진이다.
- 도 8은 본 발명의 실시 예에 따른 기관 및 시드층의 광학 촬영 사진이다.
- 도 9는 본 발명의 실시 예에 따른 베이스 섬유 및 촉매층의 광학 촬영 사진이다.
- 도 10은 본 발명의 실시 예에 따른 열화학 센서의 광학 촬영 사진이다.
- 도 11 내지 도 13은 본 발명의 실시 예들 및 비교 예에 따른 열화학 센서에서, 열전층의 변화에 따른 특성을 나타내는 그래프이다.
- 도 14는 본 발명의 실시 예들에 따른 열전층의 SEM 사진이다.
- 도 15는 본 발명의 실시 예들 및 비교 예에 따른 열화학 센서에서, 베이스 섬유의 방사 시간에 따른 특성을 나타내는 그래프이다.
- 도 16 및 도 17은 본 발명의 실시 예들 및 비교 예에 따른 열화학 센서의 수소 농도에 따른 특성 변화를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 여기서 설명되는 실시 예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시 예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0035] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접

형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한, 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.

- [0036] 또한, 본 명세서의 다양한 실시 예들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시 예에 제 1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시 예에서는 제 2 구성요소로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시 예는 그것의 상보적인 실시 예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.
- [0037] 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다. 또한, 본 명세서에서 "연결"은 복수의 구성요소를 간접적으로 연결하는 것, 및 직접적으로 연결하는 것을 모두 포함하는 의미로 사용된다.
- [0038] 또한, 하기에 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.
- [0040] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 열화학 센서의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이고, 도 2 내지 도 6은 본 발명의 실시 예에 따른 열화학 센서의 제조 공정 과정을 설명하기 위한 공정 단면도들이다.
- [0041] 도 1 및 도 2를 참조하면, 예비 기판(100)이 준비된다. 일 실시 예에 따르면, 상기 예비 기판(100)은, p-type 실리콘 기판일 수 있다. 또는, 이와는 달리, 상기 예비 기판(100)은, 반도체 기판, 화합물 반도체 기판, 유리 기판, 플라스틱 기판, 또는 금속 기판일 수 있다.
- [0042] 상기 예비 기판(110)의 표면 상에 산화층(oxide layer)이 생성될 수 있다. 상기 산화층은 자연산화층일 수 있다. 상기 산화층은 산성 용액을 이용하여 제거될 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 산성 용액은 HF 용액일 수 있다. 또는, 이와는 달리, 상기 세산 용액은 HBr, HI, 또는 HCl일 수 있다.
- [0043] 도 1 및 도 3을 참조하면, 상기 예비 기판(100)의 일면 상에 오목부들(114) 및 볼록부들(112)이 형성된 기판(110)이 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 오목부들(114) 및 상기 볼록부들(112)을 갖는 상기 기판(110)을 형성하는 단계는, 상기 예비 기판(100)을 에칭(etching) 수용액에 침지시키는 단계, 및 침지된 상기 예비 기판(100)을 열처리하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 에칭 수용액은, TMAH(tetramethyl ammonium hydroxide) 및 IPA(isopropyl alcohol)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리하는 단계는, 85°C의 온도에서 30분의 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0044] 도 1 및 도 4를 참조하면, 상기 오목부들(114) 및 상기 볼록부들(112)을 갖는 상기 기판(110) 상에 열전층(thermoelectric layer, 120)이 형성될 수 있다. 이에 따라, 상기 오목부들(114) 및 상기 볼록부들(112)을 갖는 열전면(thermoelectric surface)을 포함하는 기판 구조체(substrate structure)가 형성될 수 있다(S110). 구체적으로, 상기 기판 구조체는, 상기 오목부들(114) 및 상기 볼록부들(112)을 갖는 상기 기판(110), 및 상기 기판(110)을 콘포말하게 덮고, 상기 열전면을 제공하는 열전층(120)을 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 열전층(120)의 두께는, 상기 오목부(114) 및 상기 볼록부(112)의 높이 차이보다 얇은 것을 포함할 수 있다. 상기 열전층(120)은, 상기 오목부들(114) 및 상기 볼록부들(112)을 콘포말(conformally)하게 덮는 것을 포함할 수 있다. 이에 따라, 상기 열전면은, 상기 오목부들(114) 및 상기 볼록부들(112)을 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 열전층(120)은, 습식전해 증착법(electrochemical deposition)으로 형성될 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 열전층(120)은, 칼코지나이드(chalcogenide)계 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 열전층(120)은, Bi₂Te₃일 수 있다.
- [0046] 일 실시 예에 따르면, 상기 열전층(120)은, 전해질 및 3전극(three electrode) 시스템을 사용하여 형성될 수 있다. 상기 전해질은, 비스무트(Bi) 전극체, 텔루륨(Te) 전극체, 및 산을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 비스무트 전극체는, Bi(NO₃)₃·5H₂O 일 수 있다. 예를 들어, 상기 텔루륨 전극체는, TeO₂ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 산은, HNO₃ 일 수 있다. 상기 3전극 시스템은, counter electrode, reference electrode, 및 working electrode를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 counter electrode는, 백금(platinum)이 코팅된 티타늄(titanium) strip일 수 있다. 예를 들어, 상기 reference electrode는, Ag/AgCl일 수 있다. 예를 들어, 상기

working electrode는, Au/Ti일 수 있다. 상기 working electrode는, 상기 열전층의 형성을 용이하게 하는 시드층(seed layer)일 수 있다.

- [0047] 도 1 및 도 5를 참조하면, 상기 기관 구조체의 상기 열전면 상에 베이스 섬유(130)가 형성된다(S120). 일 실시 예에 따르면, 상기 베이스 섬유(130)는, 전기방사법(electrospinning)으로 형성될 수 있다. 상기 베이스 섬유(130)를 형성하는 단계는, 상기 기관 구조체의 상기 열전면 상에 고분자 용액을 방사하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 베이스 섬유(130)의 양은, 상기 고분자 용액의 방사 시간에 따라 조절될 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 고분자 용액은, 고분자, 알코올, 및 용매를 포함할 수 있다.
- [0048] 예를 들어, 상기 고분자는, PVP(polyvinylpyrrolidone), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리젖산(poly-lactic acid), 폴리아미드(polyamide), 폴리에스테르(polyester), 및 폴리프로필렌(polypropylene) 중 어느 하나일 수 있다. 예를 들어, 상기 알코올은, 에탄올(ethanol)일 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는, DI water일 수 있다.
- [0049] 상기 베이스 섬유(130)는, 상기 오목부들(114) 및 상기 볼록부들(112) 상에 걸쳐져, 상기 오목부들(114) 및 상기 볼록부들(112)에 의해, 상기 베이스 섬유(130)의 적어도 일부는 상기 기관 구조체와 이격 될 수 있다. 다시 말하면, 상기 베이스 섬유(130)는, 상기 볼록부들(112)에 의해 지지되어 걸치는 형태일 수 있다. 또한, 상기 베이스 섬유(130)는, 상기 볼록부들(112) 사이의 상기 오목부들(114)의 표면과 이격되어 형성될 수 있다. 또한, 상기 베이스 섬유(130)의 적어도 일부는 상기 볼록부들(112)과 접촉할 수 있다. 또한, 상기 베이스 섬유(130)는, 상기 기관 구조체 표면과 무작위(randomly)적으로 접촉하는 그물(web) 형태일 수 있다.
- [0050] 도 1 및 도 6을 참조하면, 상기 기관 구조체의 상기 열전면 및 상기 베이스 섬유(130)를 콘포말하게 덮는, 촉매층(140)이 형성될 수 있다(S130). 일 실시 예에 따르면, 상기 촉매층은, 스퍼터링(sputtering)법으로 형성될 수 있다. 다른 실시 예에 따르면, 상기 촉매층은, 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD), 물리기상증착법(physics vapor deposition, PVD), 또는 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD)으로 형성될 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 촉매층(140)은, 백금(Pt)일 수 있다. 상기 촉매층(140)은, 상기 기관 구조체와 이격된 상기 베이스 섬유(130)의 상기 적어도 일부를 덮는 것을 포함할 수 있다. 또한, 상기 촉매층(140)은, 상기 베이스 섬유(130)를 둘러쌀 수 있다.
- [0051] 상기 촉매층(140)은, 타겟가스와 반응할 수 있다. 상기 촉매층(140)은, 상기 타겟가스와 반응하는 결정면(crystal surface)을 포함할 수 있다. 상기 결정면의 비율은, 상기 베이스 섬유(130)의 양이 증가할수록 증가할 수 있다. 예를 들어, 상기 타겟가스는, 수소일 수 있다. 상기 촉매층(140)의 결정면은, 상기 촉매층의 (111) 면인 것을 포함할 수 있다. 상기 촉매층(140)과 상기 타겟가스가 반응하여, 상기 촉매층(140)에서 열이 발생되고, 발생된 상기 열로 인해, 상기 열전층에서 전기 신호가 생성될 수 있다.
- [0052] 상술된 본 발명의 실시 예와 달리, 상기 베이스 섬유(130)가 생략된 열화학 센서 또는, 상기 오목부들(114) 및 상기 볼록부들(112) 상에 입자를 배치하고, 상기 입자를 덮는 상기 촉매층(140)을 형성하는 방법으로 제조된 열화학 센서의 경우, 상기 타겟가스와 상기 촉매층(140)이 반응하는 표면적이 감소될 수 있다. 이에 따라, 촉매의 특성이 감소할 수 있다.
- [0053] 하지만, 본 발명의 실시 예에 따른 열화학 센서의 경우, 상기 오목부들(114) 및 상기 볼록부들(112) 상에 걸쳐져, 상기 오목부들(114) 및 상기 볼록부들에(112) 의해, 상기 베이스 섬유(130)의 적어도 일부는 상기 기관 구조체와 이격되어 배치되는 상기 베이스 섬유(130), 및 상기 베이스 섬유(130)를 콘포말하게 덮는 상기 촉매층(140)을 포함할 수 있다. 또한, 상기 촉매층(140)은, 걸쳐진 상기 베이스 섬유(130)를 완전히 감쌀 수 있다. 이에 따라, 상기 타겟가스와 반응 면적이 증가된 열화학 센서가 제공될 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 베이스 섬유(130)의 양은, 상기 고분자 용액의 방사 시간에 따라 조절될 수 있다. 상기 베이스 섬유(130)의 양이 증가할수록, 상기 타겟가스와 반응하는 상기 촉매층의 결정면의 비율이 증가할 수 있다. 이에 따라, 상기 타겟가스와 반응 면적이 증가된 열화학 센서가 제공될 수 있다. 결과적으로, 상기 타겟가스와 반응하는 촉매의 특성이 향상된 열화학 센서가 제공될 수 있다.
- [0056] 상술된 본 발명의 실시 예에 따른 열화학 센서의 특성 평가 결과가 설명된다.
- [0057] 실시 예 1에 따른 열화학 센서 제조
- [0058] p-type 실리콘 예비 기관이 준비된다. 상기 예비 기관을 10wt% HF 용액에 상온(25°C)에서 10분의 시간 동안 담구어 산화층(oxide layer)을 제거했다. 에칭 수용액이 준비된다. 상기 에칭 수용액은, 2 wt% TMAH(tetramethyl

ammonium hydroxide) 및 8 wt% IPA(isopropyl alcohol)로 제조하였다. 산화층이 제거된 상기 예비 기판을, 85 °C의 온도로 열처리된 상기 에칭 수용액에 30분의 시간 동안 담구어 오목부들 및 볼록부들을 포함하는 기판을 제조했다. 상기 오목부들 및 상기 볼록부들을 포함하는 상기 기판 상에 E-beam 공정으로 200nm두께의 Au/Ti 시드층(seed layer)을 형성했다.

- [0059] 상기 시드층이 형성된 상기 기판 상에, Bi₂Te₃ 열전층을 형성했다. 상기 열전층은, 3전극 시스템에서 75mV의 전압을 인가하면서 30분의 시간 동안 습식전해 증착법으로 형성했다. 상기 습식전해 증착법에 사용된 전해질은, 1 M농도의 HNO₃, 10mM농도의 TeO₂, 및 70mM농도의 Bi(NO₃)₃·5H₂O를 사용하여 제조했다. 또한, 상기 3전극 시스템은, 백금(platinum)이 코팅된 티타늄(titanium) strip을 counter electrode로 사용하고, Ag/AgCl을 reference electrode로 사용하고, Au/Ti를 working electrode로 사용하였다.
- [0060] 10wt% PVP 고분자 용액이 준비된다. 상기 고분자 용액은, 1,300,000 g/mol의 분자량과 5g의 용량을 갖는 PVP(polyvinylpyrrolidone), 2g의 용량을 갖는 에탄올, 및 3g의 용량을 갖는 DI water를 상온(25°C)에서 3시간 동안 교반하여 제조했다.
- [0061] 상기 열전층이 형성된 상기 기판의 열전면 상에, 상기 고분자 용액을 전기방사법으로 도포하여 베이스 섬유를 형성했다. 상기 전기방사법은, 10ml 용량의 plastic syringe, 30 gauge의 tip, 및 20kV의 전압을 이용하여 수행하였다. 또한, 상기 고분자 용액은, 상기 plastic syringe를 통해 0.4ml/h의 속도로 공급되었다. 또한, 상기 전기방사법은, 40°C의 온도 및 20%의 상대습도 환경에서 수행되었다.
- [0062] 상기 열전면 및 상기 베이스 섬유 상에 스퍼터링 방법으로 백금(Pt)을 코팅하여 촉매층을 형성하여, 열화학 센서를 제조하였다.
- [0064] 실시 예 2에 따른 열화학 센서 제조
- [0065] 상술된 실시 예 1 에 따른 오목부들, 볼록부들 및 시드층을 포함하는 기판이 준비된다. 상기 기판 상에 상술된 실시 예 1 에 따른 방법으로 열전층을 형성하되, 상기 열전층 형성시, 40mM 농도의 Bi(NO₃)₃·5H₂O를 사용하여 형성했다. 이후, 상술된 실시 예 1에 따른 베이스 섬유 및 촉매층을 형성하여, 열화학 센서를 제조하였다.
- [0067] 실시 예 3에 따른 열화학 센서 제조
- [0068] 상술된 실시 예 1 에 따른 오목부들, 볼록부들 및 시드층을 포함하는 기판이 준비된다. 상기 기판 상에 상술된 실시 예 1 에 따른 방법으로 열전층을 형성하되, 상기 열전층 형성시, 10mM 농도의 Bi(NO₃)₃·5H₂O를 사용하여 형성했다. 이후, 상술된 실시 예 1에 따른 베이스 섬유 및 촉매층을 형성하여, 열화학 센서를 제조하였다.
- [0070] 실시 예 4에 따른 열화학 센서 제조
- [0071] 상술된 실시 예 1 에 따른 오목부들, 볼록부들 및 시드층을 포함하는 기판이 준비된다. 상기 기판 상에 상술된 실시 예 1 에 따른 방법으로 열전층을 형성하되, 상기 열전층 형성시, 5mM 농도의 Bi(NO₃)₃·5H₂O를 사용하여 형성했다. 이후, 상술된 실시 예 1에 따른 베이스 섬유 및 촉매층을 형성하여, 열화학 센서를 제조하였다.
- [0073] 실시 예 5에 따른 열화학 센서 제조
- [0074] 상술된 실시 예 1 에 따른 오목부들, 볼록부들 및 시드층을 포함하는 기판이 준비된다. 상기 기판 상에 상술된 실시 예 1 에 따른 방법으로 열전층을 형성하되, 상기 열전층 형성시, 30mV의 전압을 인가하여 형성했다. 이후, 상술된 실시 예 1에 따른 베이스 섬유 및 촉매층을 형성하여, 열화학 센서를 제조하였다.
- [0076] 실시 예 6에 따른 열화학 센서 제조
- [0077] 상술된 실시 예 1 에 따른 오목부들, 볼록부들 및 시드층을 포함하는 기판이 준비된다. 상기 기판 상에 상술된 실시 예 1 에 따른 방법으로 열전층을 형성하되, 상기 열전층 형성시, -6mV의 전압을 인가하여 형성했다. 이후, 상술된 실시 예 1에 따른 베이스 섬유 및 촉매층을 형성하여, 열화학 센서를 제조하였다.
- [0079] 실시 예 7에 따른 열화학 센서 제조
- [0080] 상술된 실시 예 1 에 따른 오목부들, 볼록부들 및 시드층을 포함하는 기판이 준비된다. 상기 기판 상에 상술된 실시 예 1 에 따른 방법으로 열전층을 형성하되, 상기 열전층 형성시, -30mV의 전압을 인가하여 형성했다. 이후, 상술된 실시 예 1에 따른 베이스 섬유 및 촉매층을 형성하여, 열화학 센서를 제조하였다.

- [0082] 실시 예 8에 따른 열화학 센서 제조
- [0083] 상술된 실시 예 1 에 따른 오목부들, 볼록부들, 시드층, 및 열전층을 포함하는 기관 구조체가 준비된다. 상기 기관 구조체 상에 상술된 실시 예 1에 따른 방법으로 베이스 섬유를 형성하되, 5분의 시간 동안 전기방사를 수행하여 형성했다. 이후, 상술된 실시 예 1에 따른 촉매층을 형성하여, 열화학 센서를 제조하였다.
- [0085] 실시 예 9에 따른 열화학 센서 제조
- [0086] 상술된 실시 예 1 에 따른 오목부들, 볼록부들, 시드층, 및 열전층을 포함하는 기관 구조체가 준비된다. 상기 기관 구조체 상에 상술된 실시 예 1에 따른 방법으로 베이스 섬유를 형성하되, 1분의 시간 동안 전기방사를 수행하여 형성했다. 이후, 상술된 실시 예 1에 따른 촉매층을 형성하여, 열화학 센서를 제조하였다.
- [0088] 비교 예 1에 따른 열화학 센서 제조
- [0089] 상술된 실시 예 1 에 따른 오목부들, 볼록부들 및 시드층을 포함하는 기관이 준비된다. 상기 기관 상에 상술된 실시 예 1 에 따른 방법으로 열전층을 형성하되, 상기 열전층 형성시, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 생략하여 형성했다. 이후, 상술된 실시 예 1에 따른 베이스 섬유 및 촉매층을 형성하여, 열화학 센서를 제조하였다.
- [0091] 비교 예 2에 따른 열화학 센서 제조
- [0092] 상술된 실시 예 1 에 따른 오목부들, 볼록부들 및 시드층을 포함하는 기관이 준비된다. 상기 기관 상에 금(Au)을 증착시켜, 열전층을 형성했다. 이후, 상술된 실시 예 1에 따른 베이스 섬유 및 촉매층을 형성하여, 열화학 센서를 제조하였다.
- [0094] 비교 예 3에 따른 열화학 센서 제조
- [0095] 상술된 실시 예 1 에 따른 오목부들, 볼록부들, 시드층, 및 열전층을 포함하는 기관 구조체가 준비된다. 상기 기관 구조체 상에 베이스 섬유를 생략하고, 상술된 실시 예 1에 따른 촉매층을 형성하여, 열화학 센서를 제조하였다.
- [0097] 상기 실시 예 1 내지 실시 예 9 및 비교 예 1에 따른 열화학 센서의 제조 환경이 아래 <표 1>을 통해 정리된다.

표 1

구분	열전층 형성 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 농도	열전층 형성 전압	베이스 섬유 방사 시간
실시 예 1	70mM	75mV	10분
실시 예 2	40mM	75mV	10분
실시 예 3	10mM	75mV	10분
실시 예 4	5mM	75mV	10분
실시 예 5	70mM	30mV	10분
실시 예 6	70mM	-6mV	10분
실시 예 7	70mM	-30mV	10분
실시 예 8	70mM	75mV	5분
실시 예 9	70mM	75mV	1분
비교 예 1	0mM	75mV	10분

[0101] 상기 비교 예 2 및 비교 예 3에 따른 열화학 센서의 구조가 아래 <표 2>를 통해 정리된다.

표 2

구분	기관	열전층	베이스 섬유	촉매
비교 예 2	Si	Au	PVP 나노 섬유	Pt
비교 예 3	Si	Bi_2Te_3	미포함	Pt

[0105] 도 7은 본 발명의 실시 예에 따른 기관의 광학 촬영 사진이다.

[0106] 도 7의 (a) 및 (b)를 참조하면, 본 발명의 실시 예 1에 따른 상기 Si 기관을 측면 및 상부에서 SEM(scanning

electron microscopy) 촬영하였다. 도 7의 (a) 및 (b)에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시 예 1에 따른 상기 Si 기관은, 복수개의 상기 오목부들 및 상기 볼록부들을 포함하는 것을 확인할 수 있었다.

- [0107] 도 8은 본 발명의 실시 예에 따른 기관 및 시드층의 광학 촬영 사진이다.
- [0108] 도 8의 (a)를 참조하면, 본 발명의 실시 예 1에 따른 상기 Si 기관 및 상기 Si 기관 상에 형성된 상기 Au/Ti 시드층을 측면 및 상부에서 SEM 촬영하였다. 도 8의 (a) 및 (b)에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시 예 1에 따른 Au/Ti 시드층은, Au가 80nm의 두께, Ti가 20nm의 두께로, 상기 오목부들 및 상기 볼록부들을 따라 콘포말하게 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0109] 도 9는 본 발명의 실시 예에 따른 베이스 섬유 및 촉매층의 SEM 사진이다.
- [0110] 도 9의 (a)를 참조하면, 본 발명의 실시 예 1에 따른 베이스 섬유를 SEM 촬영하였다. 도 9의 (a)에서 알 수 있듯이, 상기 베이스 섬유는, 상기 오목부들 및 상기 볼록부들 상에 걸쳐져, 상기 오목부들 및 상기 볼록부들에 의해, 상기 베이스 섬유의 적어도 일부는 상기 기관 구조체와 이격되어 형성된 것을 확인할 수 있었다.
- [0111] 도 9의 (b)를 참조하면, 본 발명의 실시 예 1에 따른 촉매층을 SEM촬영하였다. 도 9의 (c)를 참조하면, 실시 예 1에 따른 촉매층을, 고배율로 SEM 촬영하였다. 도 9의 (b) 및 도 9의 (c)에서 알 수 있듯이, 상기 촉매층은, 상기 기관 구조체의 상기 열전면 및 상기 베이스 섬유를 콘포말하게 덮는 것을 확인할 수 있었다.
- [0112] 도 10은 본 발명의 실시 예에 따른 열화학 센서의 SEM 사진이다.
- [0113] 도 10의 (a)를 참조하면, 본 발명의 실시 예 1에 따른 열화학 센서를 측면에서 SEM촬영하였다. 도 10의 (b)를 참조하면, 실시 예 1에 따른 열화학 센서를, 고배율로 SEM 촬영하였다. 도 10의 (a) 및 도 10의 (b)에서 알 수 있듯이, 상기 촉매층은, 상기 기관 구조체와 이격된 상기 베이스 섬유의 상기 적어도 일부분을 덮고, 상기 베이스 섬유를 둘러싸는 형태로 형성된 것을 확인할 수 있었다.
- [0114] 도 11 내지 도 13은 본 발명의 실시 예들 및 비교 예에 따른 열화학 센서에서, 열전층의 변화에 따른 특성을 나타내는 그래프이다.
- [0115] 도 11을 참조하면, 본 발명의 실시 예 1 내지 실시 예 4 및 비교 예 1에 따른 열화학 센서를 -0.4~0.2 potential 범위에 따른 전류 밀도를 측정하였다. 도 11에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시 예 1에 따라, 70mM 농도의 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 로 열전층이 형성된 경우, 가장 효율이 좋은 것을 확인할 수 있었다.
- [0116] 도 12를 참조하면, 본 발명의 실시 예 1 내지 실시 예 4 및 비교 예 1에 따른 열화학 센서를 -0.4~0.08 potential 범위에 따른 Bi 함유량의 변화를 측정하였다. 도 12에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시 예에 따른 열전층은, -0.4V potential 에서 75.7 at.%의 Bi 함유량을 나타내고, -0.09V potential 에서 56.5 at.%의 Bi 함유량을 나타내고, 0.03V potential 에서 52.3 at.%의 Bi 함유량을 나타내고, 0.09V potential 에서 56.5 at.%의 Bi 함유량을 나타내고, 0.72V potential 에서 39.6 at.%의 Bi 함유량을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 즉, potential이 증가할수록, Bi의 함유량은 적어지는 것을 알 수 있다.
- [0117] 도 13을 참조하면, 본 발명의 실시 예 1, 실시 예 5 내지 실시 예 7, 및 비교 예 2에 따른 열화학 센서의 X-ray 회절 패턴을 분석했다. . 도 13에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시 예 1에 따라 75mV의 전압을 인가하여 열전층이 형성된 경우, 가장 효율이 좋다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0118] 도 14는 본 발명의 실시 예들에 따른 열전층의 SEM 사진이다.
- [0119] 도 14의 (a) 내지 도 14의 (d)를 참조하면, 본 발명의 실시 예 1, 및 실시 예 5 내지 실시 예 7에 따른 열전층을 SEM 촬영하였다. . 도 14의 (a) 내지 도 14의 (d)에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시 예 1에 따라 75mV의 전압을 인가하여 열전층이 형성된 경우, 가장 효율이 좋다는 것을 다시 한 번 확인할 수 있었다.
- [0120] 도 15는 본 발명의 실시 예들 및 비교 예에 따른 열화학 센서에서, 베이스 섬유의 방사 시간에 따른 특성을 나타내는 그래프이다.
- [0121] 도 15를 참조하면, 본 발명의 실시 예 1, 실시 예 8, 실시 예 9, 및 비교 예 3에 따른 열화학 센서의 X-ray 회절 패턴을 분석했다. 도 15에서 알 수 있듯이, 상기 베이스 섬유의 전기방사시간이 길어질수록 $I(111)/I(200)$ 의 수치가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 상기 베이스 섬유의 전기방사시간이 길어질수록, 수소와 Pt촉매와의 반응이 활성화 된다는 것을 알 수 있다. 즉, 본 발명의 실시 예에 따른 열화학 센서는, 상기 베이스 섬유의 양이 증가할수록, 상기 수소의 반응이 활성화 된다는 것을 알 수 있다.

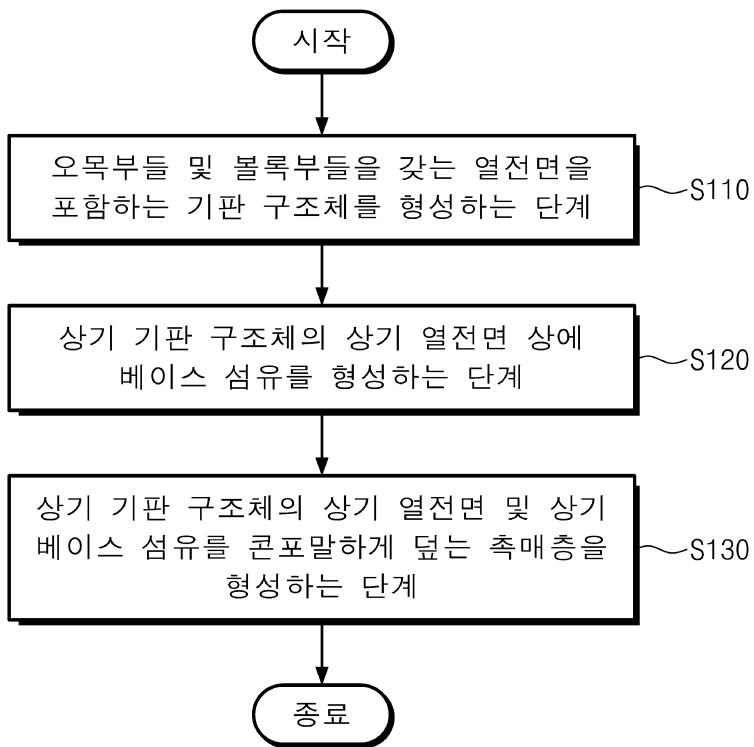
- [0122] 도 16 및 도 17은 본 발명의 실시 예들 및 비교 예에 따른 열화학 센서의 수소 농도에 따른 특성 변화를 나타내는 그래프이다.
- [0123] 도 16의 (a) 내지 도 16의 (d)를 참조하면, 본 발명의 실시 예 1, 실시 예 8, 실시 예 9, 및 비교 예 3에 따른 열화학 센서의 수소 투입 시간에 따른 온도 변화를 측정하였다. 또한, 상기 각각의 경우, 20분 및 30분의 시간 동안 스퍼터링 공정을 수행하여 촉매를 코팅한 경우에 대해서도 수소의 투입 시간에 따른 온도 변화를 측정하였다.
- [0124] 도 16의 (a) 내지 도 16의 (d)에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시 예 1에 따른 열화학 센서에서 가장 높은 온도 증가를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 본 발명의 실시 예에 따른 열화학 센서는, 10분의 시간 동안 전기방사하여 베이스 섬유를 제조하고, 30분의 시간 동안 스퍼터링 공정을 수행하여 촉매를 코팅하여 제조하는 것이 가장 효율적인 제조 방법인 것을 알 수 있다.
- [0125] 도 17의 (a)를 참조하면, 본 발명의 비교 예 3에 따른 열화학 센서의 수소 투입 시간에 따른 기전력 (electromotive force)의 변화를 측정하였다. 도 17의 (a)에서 알 수 있듯이, 비교 예 3에 따른 열화학 센서는 최대 0.722 μV의 기전력이 형성된 것을 확인할 수 있었다.
- [0126] 도 17의 (b)를 참조하면, 본 발명의 실시 예 1에 따른 열화학 센서의 수소 투입 시간에 따른 기전력의 변화를 측정하였다. 도 17의 (b)에서 알 수 있듯이, 실시 예 1에 따른 열화학 센서는 최대 12.7 μV의 기전력이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 본 발명의 실시 예에 따른 열화학 센서는, 베이스 섬유를 형성하고, 촉매를 코팅하는 것이 효율적이라는 것을 알 수 있다.
- [0128] 이상, 본 발명을 바람직한 실시 예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시 예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

부호의 설명

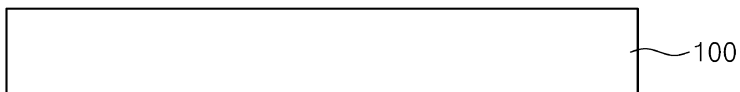
- [0129] 100: 예비 기관 120: 열전층
 110: 기관 130: 베이스 섬유
 112: 볼록부 140: 촉매층
 114: 오목부

도면

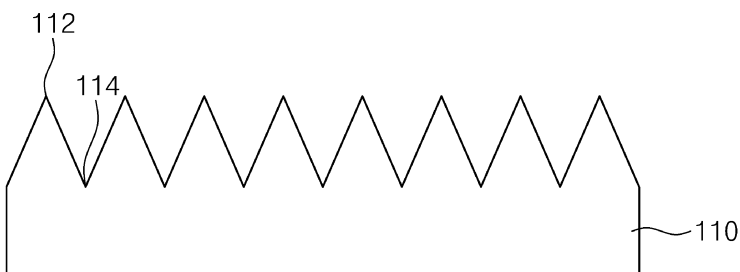
도면1



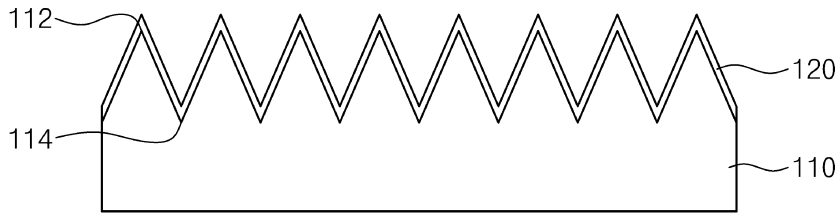
도면2



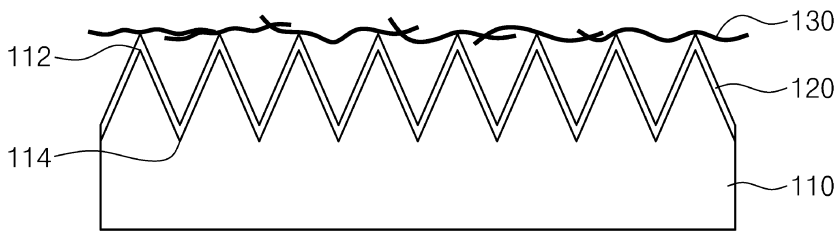
도면3



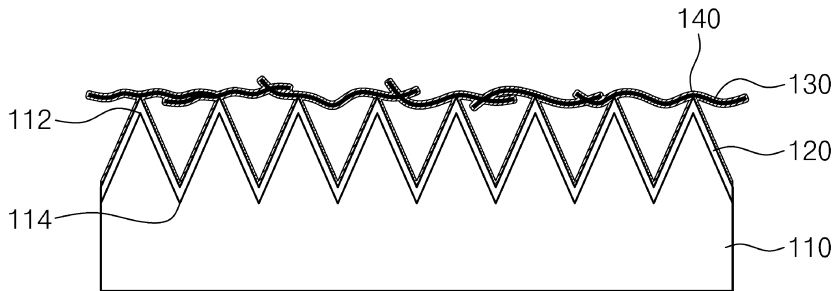
도면4



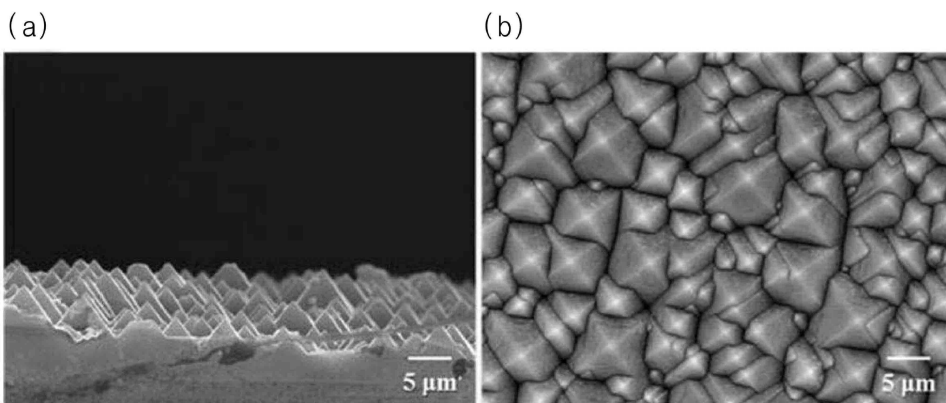
도면5



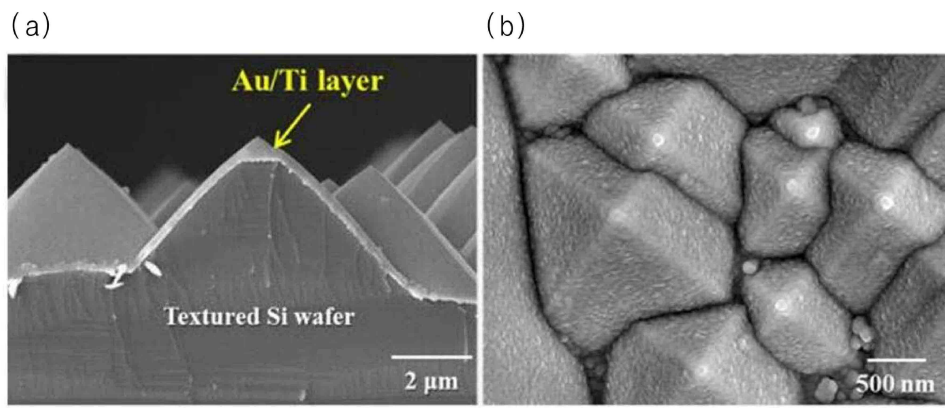
도면6



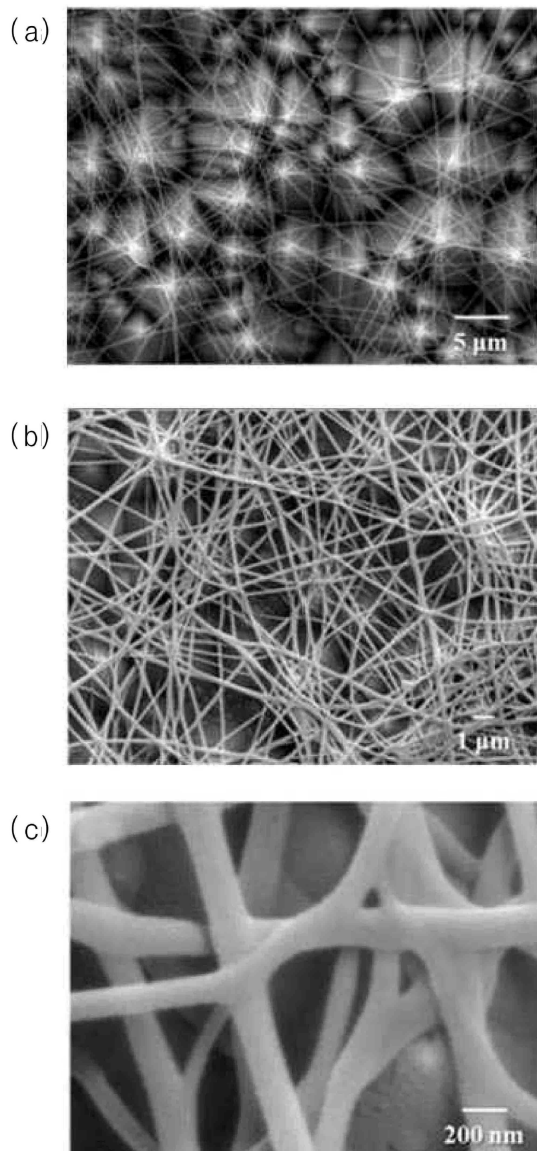
도면7



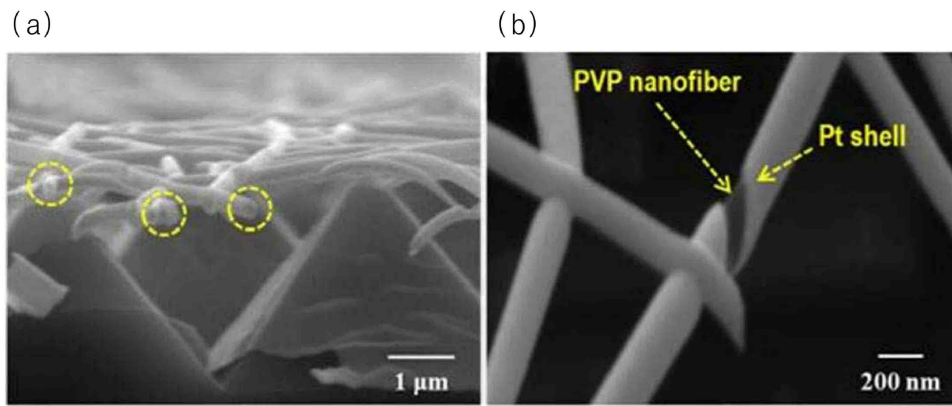
도면8



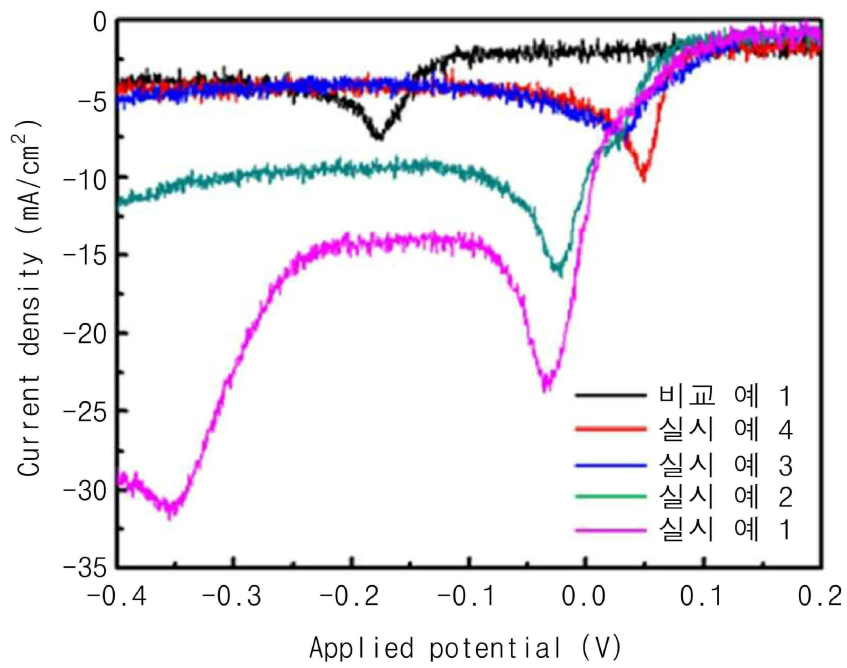
도면9



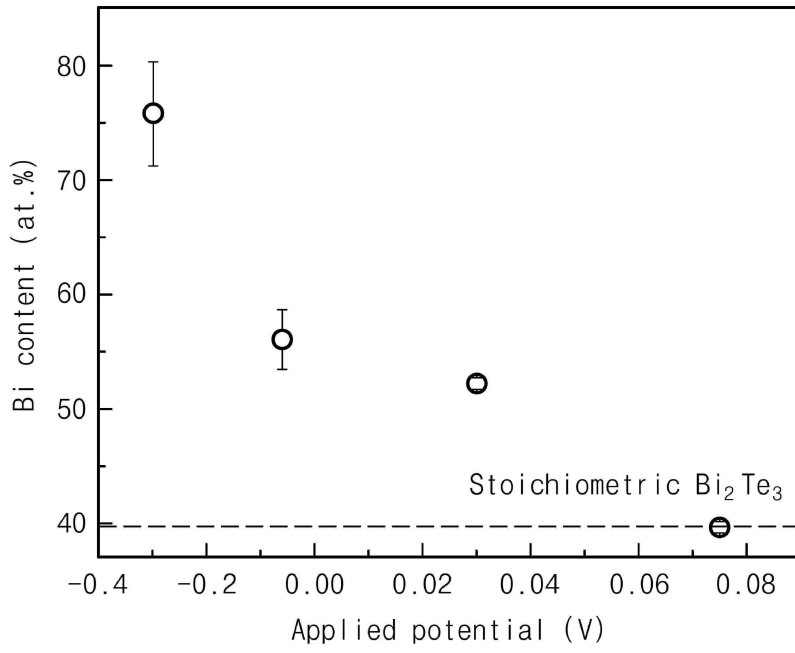
도면10



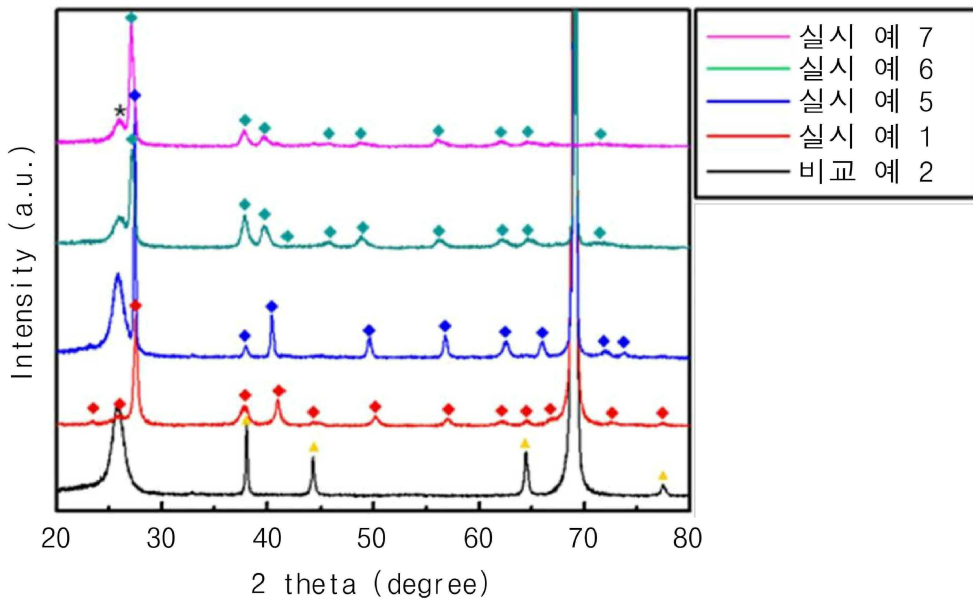
도면11



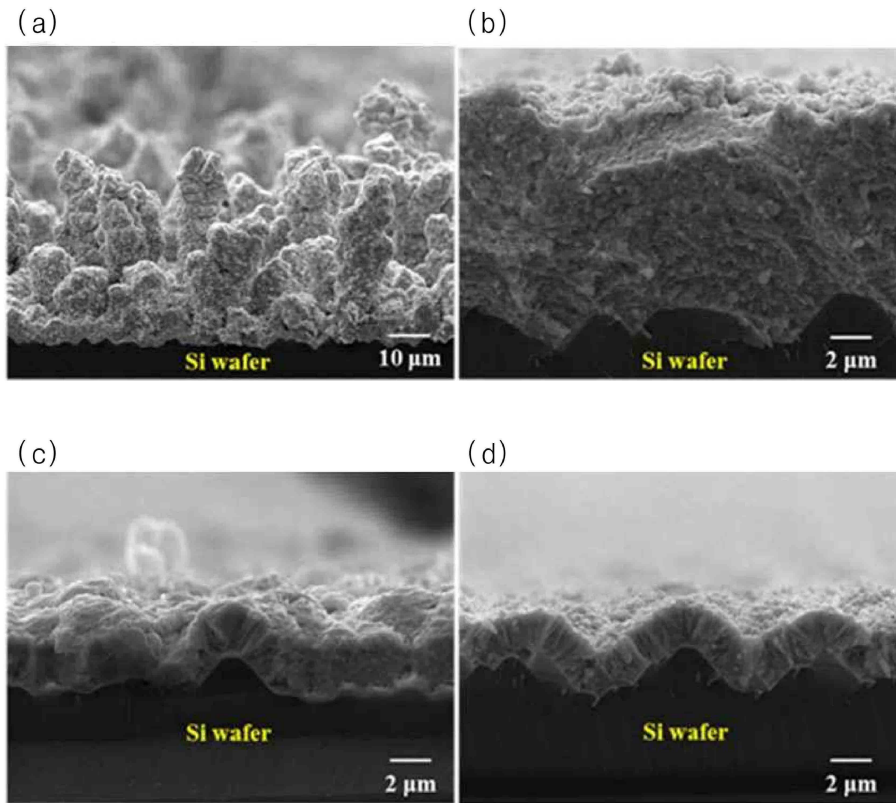
도면12



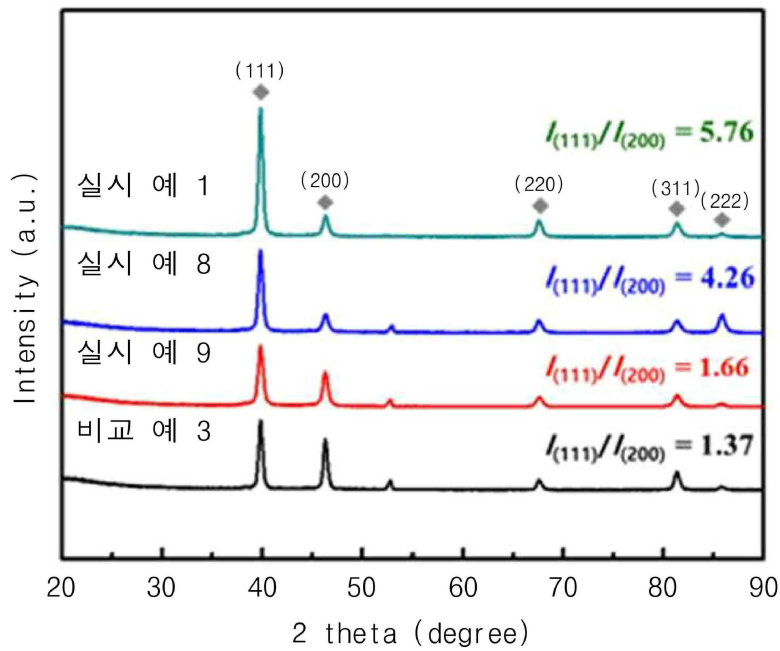
도면13



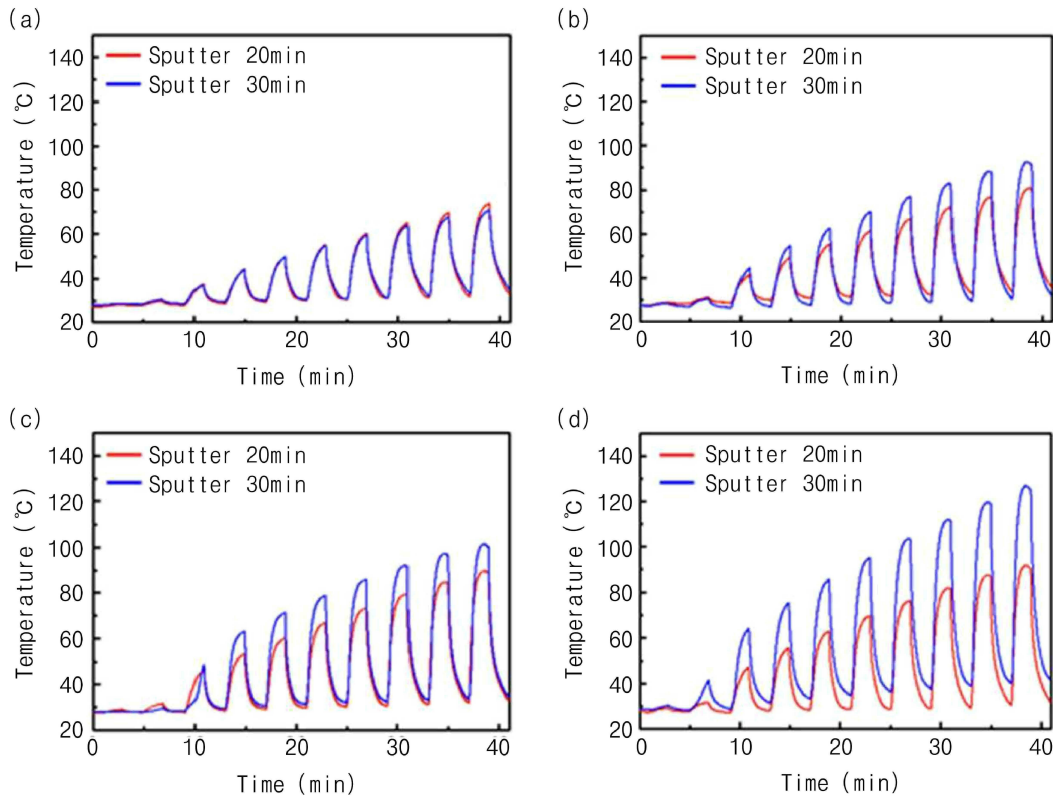
도면14



도면15



도면16



도면17

