

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. B82B 3/00 (2006.01)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2006-0083037 2006년07월20일
--	------------------------	--------------------------------

(21) 출원번호	10-2005-0003917
-----------	-----------------

(22) 출원일자	2005년01월14일
-----------	-------------

(71) 출원인	고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내
----------	--------------------------------------

(72) 발명자	진정일 서울 광진구 구의2동 35-41 김경곤 서울 성북구 장위3동 170-15
----------	---

(74) 대리인	현종철
----------	-----

심사청구 : 있음

(54) 광전도성 이층 복합나노튜브, 그 제조방법 및 상기 이층 복합나노튜브를 이용한 나노 광전소자

요약

광전도성 이층 복합나노튜브가 제공된다.

본 발명에 따른 광전도성 이층 복합나노튜브는 전도성 탄소질의 외부 나노튜브층과; 상기 전도성 탄소질의 외부 나노튜브의 내부에 동심을 가지면서 접촉하며, PPV 또는 PTV로 이루어진 내부 나노튜브층으로 이루어진 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 광전도성 이층 복합나노튜브는 나노 단위임에도 자외선/가시광선 영역에서 외부양자효율이 우수하며 높은 광전도성을 나타내기 때문에 자외선/가시광선 영역에서 작동될 수 있고, 광다이오드, 광센서는 물론 광전지에도 유용하게 사용될 수 있다.

대표도

도 4

색인어

광전도성, 이층 복합나노튜브

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 광전도성 이층 복합나노튜브의 제조순서도이다.

도 2는 본 발명에 사용되는 CVDP장치의 일부를 나타내는 개략도이다.

도 3은 본 발명에 사용되는 CVDP장치의 전체적인 개략도이다.

도 4는 실시예 1에서 제조된 광전도성 이층 복합나노튜브의 SEM 사진 및 TEM 사진이다.

도 5는 실시예 2에서 제조된 광전도성 이층 복합나노튜브의 SEM 사진 및 TEM 사진이다.

도 6은 실시예 3에서 제조된 광전도성 이층 복합나노튜브의 SEM 사진 및 TEM 사진이다.

도 7은 비교예 1에서 제조된 탄소질 나노튜브의 SEM 사진 및 TEM 사진이다.

도 8은 비교예 2에서 제조된 PPV 나노튜브의 SEM 사진 및 TEM 사진이다.

도 9는 실시예 5에 의해 제조된 광전소자의 개략도이다.

도 10은 실시예 5에 의해 제조된 광전소자에 대한 SEM사진이다.

도 11은 실시예 1, 4 및 비교예 3에 의해 제조된 광전도성 이층 복합나노튜브에 대한 라만 스펙트럼이다.

도 12는 실시예 1, 2, 비교예 1 및 2에 의해 제조된 나노튜브 분산액에 대한 흡수 스펙트럼이다.

도 13은 실시예 1, 2 및 비교예 2에 의해 제조된 나노튜브의 분산액에 대한 발광 스펙트럼이다.

도 14는 실시예 5 및 6에 의해 제조된 광전소자에 대하여, 암소(without light) 및 빛 조사시의 I-V 특성 커브를 나타낸다.

도 15는 비교예 4에 의해 제조된 광전소자에 대하여, 암소 및 빛 조사시의 I-V 특성커브를 나타낸다.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

11, 21...석영튜브 12...맨틀히터

13, 23...보트 14, 24...튜브로

15, 25...맨틀 16, 26...다공성 기재

27...진공펌프 28...매스플로우 컨트롤러

29...온도조절장치

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 광전도성 이층 복합나노튜브에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 외부양자효율이 우수한 광전도성 이층 복합나노튜브, 그 제조방법 및 상기 광전도성 이층 복합나노튜브를 이용한 나노 광전소자에 관한 것이다.

최근의 나노기술의 발전은 나노크기의 장치의 제조 및 이들의 작용과 특성에 관한 연구를 가능하게 하였다. 현재, 나노소재로서 많은 연구가 진행되는 분야중의 하나는 탄소나노튜브(CNT)이지만, 나노튜브의 성장 및 정제과정이 매우 복잡하고 비용이 고가라는 단점이 있다. 또한 나노튜브가 단일벽(single-wall) 튜브인가 다중벽(multi-wall) 튜브인가에 따라서, 물리적, 화학적 성질이 차이가 있으며, 나노튜브의 직경 및 전기적 성질을 조절하기가 매우 곤란하고 가공성이 열악하다는 문제점이 있다.

이에 비해, 전도성 고분자는 고분자의 기계적 특성을 가지고 있으면서 화학적 도핑을 통해 절연체에서 반도체 또는 도체로 전이하기 때문에 전기, 전자, 광학 소자 등에 응용 범위가 넓으며, 2차 전지, 정전기 방지, 스위칭 소자, 비선형 소자, 축전기, 광기록 재료, 전자기파 차폐재료 등 실생활 및 첨단산업분야에서 응용되고 있다. 상기 전도성 고분자는 일반적으로 화학적 중합방법에 의해 제조되는데 이러한 방법은 전도성 고분자의 대량 생산이 가능하며, 이를 통해 제조된 고분자는 다시 용매에 녹여 박막이나 스핀 캐스팅(spin casting)방법 등으로 시료를 제작하고 화학적 도핑 방법을 통해 전기적인 성질을 조절할 수 있다는 장점이 있으나, 이러한 방법에 의해 중합된 전도성 고분자는 괴상(bulk)형태이기 때문에 점점 미세화 되어 가는 전기, 전자 나노소자에 적용하는데 한계가 있다. 따라서, 이러한 전도성 고분자를 나노크기의 튜브 또는 와이어로 제조할 필요성이 생겨났다.

대한민국 특허공개공보 제 2004-11178호에는 템플레이트를 이용한 전기화학 중합법에 의해 제조된 폴리피롤 또는 폴리아닐린 나노튜브가 개시되어 있다. 이러한 전기화학 중합방법은 전해질 용액 속에 있는 단량체들이 전기장 내에서 래디칼(radical)을 형성하여 한쪽 전극으로 이동하면서 중합되는 방법인데, 중합시 극성용매를 사용하기 때문에 제조된 나노튜브에 용매가 빠져나가지 못하고 남아 있는 현상이 발생할 수 있으며, 이러한 상태로 나노 튜브가 형성되면 나노 튜브에서 핀홀 등의 공간이 생겨서 그로부터 기체가 발생되는(out gassing) 현상이 일어날 수 있기 때문에 나노소자에 적용시 문제점이 있다.

또한, 상기 폴리피롤 또는 폴리아닐린 나노튜브의 경우에는 자외선/가시광선 영역(UV-visible)에서 광전도성이 없기 때문에, 광다이오드 또는 광센서 등의 광전소자에 적용할 수는 없다.

한편, PPV(Poly-p-phenylenevinylene, 이하 PPV라고 한다)는 자외선/가시광선 영역에서 광전도성을 나타내며 도핑시에는 전기전도성을 띠고 광발광 및 전기발광성을 띤다는 사실은 잘 알려져 있으며, 유기EL 분야에서 녹색발광체로서 연구되고 있는 물질이다. 따라서, PPV는 소정의 나노 단위의 형태로 제조될 수 있다면 다양한 나노소자에 응용분야가 넓은 고분자라고 할 수 있다. 또한, 광전도성 고분자로는 일반적으로 폴리비닐카르바졸계 고분자가 사용되고 있는데, 이들은 필름 형태로 사용되고 있을 뿐, 이들을 나노튜브 형태로 제조했다는 보고는 아직까지는 없었다.

상기와 같은 PPV 또는 폴리비닐카르바졸계의 고분자를 나노튜브 등 나노단위로 제조할 수 있다고 하더라도, 이들의 직경이 100~300nm이기 때문에 저항이 너무 커서, 빛에 의해 생성된 광전류가 자체저항에 의해 소멸되기 때문에, 그 광전도성을 측정하기 힘들며 이들 나노튜브를 그대로 나노 단위의 광다이오드 또는 광센서에 적용하기가 곤란하다는 문제점이 있다.

또한, 이미 언급한 CNT의 경우에는 광전도성을 보이기는 하지만, 적외선 영역에서 광전도성을 나타내기 때문에 자외선/가시광선 영역에서 작동하는 광센서를 제작할 수는 없다. 이처럼 현재까지는 유기 고분자 나노튜브의 광도전성 또는 이들에 자외선/가시광선을 조사할 경우에 광활성을 띄게 된다는 보고는 전무한 실정이었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 나노 단위임에도 자외선/가시광선 영역에서 높은 광전도성을 나타내는 광전도성 이층 복합나노튜브를 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 광전도성 이층 복합나노튜브의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 세 번째 기술적 과제는 상기 광전도성 이층 복합나노튜브를 이용한 나노 광전소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여

전도성 탄소질의 외부 나노튜브층과; 상기 전도성 탄소질의 외부 나노튜브의 내부에 동심을 가지면서 접촉하며, PPV 또는 PTV(Polythienylenevinylene, 이하 PTV라 한다)로 이루어진 내부 나노튜브층으로 이루어진 광전도성 이층 복합나노튜브를 제공한다.

본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 광전도성 이층 복합나노튜브의 외경은 30~1000nm일 수 있다.

또한, 상기 내부 나노튜브층의 일면의 두께는 2~30nm인 것이 바람직하다.

본 발명의 다른 실시예에 의하면 상기 전도성 탄소질의 외부 나노튜브층의 전기전도도는 10S/cm 이상인 것이 바람직하다.

또한, 상기 전도성 탄소질의 외부 나노튜브층은 그래파이트 또는 그래파이트와 무정형 탄소의 혼합물일 수 있다.

또한, 상기 전도성 탄소질의 외부 나노튜브층의 일면의 두께는 1~50nm인 것이 바람직하다.

본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 전도성 탄소질의 외부 나노튜브층은 폴리피롤, 폴리아닐린, PPV 또는 PTV 나노튜브층이 열에 의해 탄화되어 형성된 것일 수 있다.

본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

- (a) 석영튜브 내의 기화영역에서, 염소가 치환되어 있는 단위체를 기화시키는 단계;
- (b) 상기 기화된 단위체를 운반기체에 의해 열분해 영역으로 이동시킨 다음, 열분해하여 중간체를 형성하는 단계;
- (c) 상기에서 생성된 중간체를 운반기체에 의해 증착영역으로 이동시킨 다음, 다공성 기재를 거치면서 전구 고분자를 형성하는 단계;
- (d) 상기 다공성 기재 내의 전구 고분자를 열처리를 통해 탈염화수소화함과 동시에 탄화시키는 단계;
- (e) 상기 (a)~(c) 단계를 반복하여 상기 다공성 기재 내의 탄화된 고분자 나노튜브의 내부에 전구 고분자를 다시 형성시키는 단계; 및
- (f) 열처리를 통해 탈염화수소화하는 단계를 포함하는 광전도성 이층 복합나노튜브의 제조방법을 제공한다.

본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (a)단계의 온도는 0.8torr의 압력에서 50~300℃일 수 있다.

본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 염소가 치환되어 있는 단위체는 α, α' -디클로로크실렌 또는 2,5-비스(클로로메틸)티오펜일 수 있다.

또한, 상기 (b)단계의 온도는 550~850℃일 수 있다.

또한, 상기 (c)단계의 전구 고분자를 형성하는 단계의 온도는 0~100℃일 수 있다.

본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (d)단계의 열처리 온도는 700~1100℃일 수 있다.

또한, 상기 (f)단계의 열처리 온도는 100~350℃일 수 있다.

본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 다공성 기재는 알루미나 멤브레인일 수 있다

본 발명은 상기 세 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 상기 광전도성 이층 복합나노튜브를 이용하여 제조된 나노 광전소자를 제공한다.

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명에 따른 광전도성 이층 복합나노튜브는 전도성 탄소질의 외부 나노튜브층과; 상기 전도성 탄소질의 외부 나노튜브층(Carbonized Polymer Nano Tube, 이하 CPNT라 한다)의 내부에 동심을 가지면서 접촉하며, PPV 또는 PTV로 이루어진 내부 나노튜브층(Polymer Nano Tube, 이하 PNT라 한다)으로 이루어져 있고, 자외선/가시광선 영역(UV-visible)의 빛을 조사하는 경우 광전도성을 나타내기 때문에 광다이오드 또는 광센서 등의 광전소자에 사용할 수 있다는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 사용되는 PPV 또는 PTV는 대표적인 전도성-공액 고분자로서 1990년 캠브리지대학에서 최초로 PPV의 전기 발광 현상을 보고한 이래로 수많은 PPV 유도체들이 연구되어지고 있으며, 상기 PPV는 높은 온도에서 탄화 과정을 거치면 높은 전도성을 가지는 탄소질구조로 쉽게 바뀔 수 있음이 보고 되었다.

상기 PPV 등의 전도성-공액 고분자는 빛에너지 또는 전기에너지에 의해 엑시톤쌍을 형성하는데, 이러한 엑시톤은 발광 디케이(radiative decay) 또는 비발광 디케이(non-radiative decay)를 하게 되며, 이처럼 엑시톤이 발광하며 디케이하는 것을 이용한 것이 전기발광소자이다. 그러나, 본 발명에 따른 광전도성 이층 복합나노튜브의 내부에 있는 PNT층에서는 빛에 의해 형성된 엑시톤이 발광에 의해 디케이하는 것보다 전하와 정공으로 분리되어 전류량에 기여하도록 함으로써 광전도성을 나타내는 것에 특징이 있다. 즉, 본 발명에서 상기 PNT층은 빛 조사에 의해 엑시톤쌍을 형성하고 상기 엑시톤쌍은 PNT와 CPNT의 에너지 차이에 의해 PNT층으로 부터 CPNT층으로 확산되어, 상기 CPNT에 공급되는 전류에 의한 외부 전기장에 의해서 전자-정공으로 분리되게 되고 이처럼 분리된 캐리어는 상기 CPNT층과 접촉하고 있는 양전극으로 전달되어 전류의 증가로 나타나게 된다. 이처럼 본 발명에서 PNT층은 상기 CPNT층에 대해 효과적인 전하 공급원으로서의 역할을 한다고 판단된다.

본 발명에 따른 광전도성 이층 복합나노튜브의 외경은 특별히 제한되는 것은 아니지만 30~1000nm일 수 있으며, 바람직하게는 100~500nm인데, 30nm미만인 때에는 이층구조의 복합 나노튜브의 제작이 곤란하며, 1000nm를 초과하는 때에는 나노소자에 적용하기 어렵다는 문제가 있다.

본 발명에 따른 내부 나노튜브층(PNT층)의 일면의 두께는 2~30nm인 것이 바람직한데, 빛에 의해 PNT 층 내에서 형성된 엑시톤의 확산거리는 일반적으로 30nm 이하인 것으로 알려져 있기 때문에 엑시톤의 효율적인 확산을 위해서 상기 범위 내인 것이 좋다.

한편, 본 발명의 CPNT층은 그래파이트인 것이 바람직하며, 그래파이트 또는 무정형 탄소의 혼합물인 경우라도 무방하지만 무정형 탄소의 비율이 높아질수록 전기전도도가 떨어지기 때문에 상기 혼합비는 전기전도도가 100S/cm 이상이 되어야 한다는 조건에 의해 제한된다. 탄소 재료는 다이아몬드, 그래파이트 및 무정형 탄소로 나눌 수 있는데, 상기 다이아몬드는 탄소 원자간이 SP³결합으로 연결되어 있기 때문에, 전기 전도성을 전혀 띠지 않지만, 그래파이트는 탄소 원자간의 결합이 SP² 결합이기 때문에 전기전도성이 우수하며, 무정형 탄소의 경우에는 SP³결합과 SP²결합이 혼재하기 때문에 그 결합 비율에 따라 전기전도가 차이가 난다. 본 발명에 따른 상기 CPNT층의 전기전도도는 10S/cm 이상인 것이 바람직한데, 전기전도도가 10S/cm 미만인 때에는 전하 캐리어의 이동성이 나빠지므로 광전류를 측정가능한 광전소자에 사용하기에는 적절하지 않기 때문이다.

상기 CPNT층은 나노단위의 다공성 기재를 사용하여 나노튜브형태로 제작할 수 있는 고분자라면 특별히 제한되지는 않으며, 극성용매 내에서 단량체로서 아닐린, 피롤 또는 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 사용하고 전극 양단간에 전류를 인가함으로써 나노단위의 다공성 기재내에서 상기 단량체를 전기적으로 중합시키는 전기화학 중합법에 의해 폴리피롤, 폴리아닐린 또는 PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) 나노튜브층을 형성한 후, 탄화시켜 제조할 수도 있지만, 후술하는 화학기상증착중합에 의해 제조된 PPV 또는 PTV 나노튜브층이 열에 의해 탄화되어 형성된 것이 공정효율면에서 바람직하다. 상기 CPNT층의 두께는 1~50nm 인 것이 바람직한데, 1nm미만인 때에는 균일한 CPNT층을 형성하기 곤란하고, 50nm를 초과하는 때에는 조사되는 빛의 상당량이 차단되어 PNT층까지 도달되는 양이 감소될 염려가 있다. CPNT층의 두께가 50nm인 경우에 425nm의 빛을 조사하였을 때의 투과율을 측정한 결과 80% 이상이었다.

본 발명에서는 PPV 등의 전도성-공액 고분자를 화학기상증착중합(Chemical Vapour Deposition Polymerization, 이하 CVDP라 한다)에 의해 나노공극을 가지는 다공성 기재의 내부에 나노튜브형태로 형성시킨 후, 이를 탄화시킨 다음, 상기 탄화된 전도성 탄소질의 외부 나노튜브층의 내부에 두 번째로 PPV 등의 전도성-공액 고분자 나노튜브를 CVDP에 의해 형성시킴으로써 이층 나노튜브를 제조할 수 있다.

CVDP란 기체상의 단위체가 주어진 표면위에서 화학반응을 통하여 고분자 상태의 필름을 형성하게 하는 증착방법을 말한다. CVDP와 기존의 고분자 필름을 형성하는 방법의 가장 큰 차이점은 CVDP의 경우에 용매를 사용하지 않는 건식 공정을 거친다는 점에 있다. 따라서, 용매에 의해서 오염이 되거나 용매가 빠져나가지 못하고 남아 있어서 핀홀 등의 공간이 생기고 그로부터 기체가 발생하는 현상을 원천적으로 방지할 수 있고 먼지나 산소로부터의 오염 또한 방지할 수 있다는 장점이 있다.

본 발명에 따른 광전도성 이층 복합나노튜브의 제조방법은 다공성 기재내에 전도성-공액고분자 나노튜브를 형성시킨 후에, 이를 탄화시킨 다음, 용매를 사용하지 않고 화학기상증착법을 사용하여 전도성 고분자 제조용 단위체를 기화시킨 후 상기 탄화된 전도성-공액고분자 나노튜브의 내부에 증착시켜 중합함으로써 내부 PNT층의 순도가 우수한 광전도성 이층 복합나노튜브를 제조할 수 있다는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 광전도성 이층 복합나노튜브의 제조방법의 개략적인 순서도를 도 1에 나타내었다. 도 1을 참조하면 본 발명에 따른 제조방법은 (1) 다공성 기재내에 전도성-공액고분자를 형성시키고 (2) 열처리에 의해 탄화시킨 후, (3) 다시 상기 탄화된 탄소질의 나노튜브 내에 전도성-공액고분자를 다시 형성시킨 다음, (4) 상기 다공성 기재를 제거하는 단계를 포함한다.

본 발명의 석영튜브 내의 기화영역에서, 염소가 치환되어 있는 단위체를 기화시키는 단계의 온도는 단위체의 종류 및 해당 압력에 따라 변화할 수 있는데, 압력이 0.8torr인 경우에는 50~300℃인 것이 바람직하다. 상기 온도가 50℃ 미만인 때에는 단위체가 원활하게 기화되지 않을 염려가 있고, 300℃를 초과하게 되면 기화속도보다 열분해속도가 빨라져서 기화가 일어나기 전에 열분해가 일어나며, 증착영역으로 이동하지 못하고 보트 내부에서 의도치 않는 반응이 일어나는 문제점이 있을 수 있다. 상기 염소가 치환되어 있는 단위체가 α, α' -디클로로록실렌인 경우에는 약 80℃가 적당하고, 2,5-비스(클로로메틸)티오펜인 경우에는 약 70℃인 것이 적당하다.

상기 염소가 치환되어 있는 단위체의 종류는 제조하고자 하는 PNT층내의 전도성 고분자가 무엇인가에 따라 달라지는데, PPV를 제조하는 경우에는 α, α' -디클로로록실렌이고 PTV를 제조하는 경우에는 2,5-비스(클로로메틸)티오펜을 사용한다.

본 발명에서, 상기 기화된 단위체를 운반기체에 의해 열분해 영역으로 이동시킨 다음, 열분해하여 중간체를 형성하는 단계인 (b)단계의 온도는 단위체의 종류에 따라 상이하지만 550~850℃일 수 있다. 상기 열분해 온도가 550℃ 미만인 때에는 중간체의 형성이 잘 되지 않을 우려가 있고, 850℃를 초과하는 때에는 부적당한 부반응이 일어날 염려가 있다. 구체적으로 α, α' -디클로로록실렌의 경우에는 약 650℃이고, 2,5-비스(클로로메틸)티오펜의 경우에는 약 600℃이다.

또한, 다공성 기재를 거치면서 전구 고분자를 형성하는 단계의 온도는 0~100℃인 것이 바람직한데, 이 온도하에서 다공성 기재의 기공 내의 차가운 표면에 상기 중간체가 증착이 되며 중합되어 전구 고분자를 형성하게 되는데, 0℃ 미만인 때에는 증착속도가 너무 빨라져서 멤브레인의 기공으로 중간체가 들어가기 전에 기공의 표면에서 증착이 급격히 일어나며 기공의 표면이 막혀서 나노튜브를 형성할 수 없는 문제점이 있고, 온도가 100℃를 초과하는 때에는 증착속도가 너무 느리기 때문에 공정효율이 떨어질 염려가 있다. 또한, 상기 온도 범위는 단위체의 종류에 따라 달라지는데, 구체적으로 α, α' -디클로로록실렌의 경우에는 20~60℃이고, 2,5-비스(클로로메틸)티오펜의 경우에는 0~10℃이다. 상기 2,5-비스(클로로메틸)티오펜의 경우에 온도가 더 낮은 이유는 상기 물질의 중간체의 안정도가 더 높으며, 따라서 더 온도를 낮춰야만 중합이 일어나기 때문이다.

한편, 상기 열처리를 통하여 탈염화수소화함과 동시에 탄화시키는 단계의 온도는 700~1100℃인 것이 바람직한데, 700℃ 미만일 때에는 탄화된 CPNT층의 전도도가 떨어지는 문제점이 있고, 1100℃를 초과하는 때에는 나노 단위의 다공성 기재의 변형이 일어날 염려가 있다.

또한, 상기 열처리를 통해 탈염화수소화하는 단계인 (f)단계의 열처리 온도는 100~350℃일 수 있는데, 상기 열처리에 의해 탈염화수소화가 일어나며, 이 온도 역시 상기 전구 고분자의 종류에 따라 달라지는데, PPV 전구 고분자의 경우에는 약 250℃이고, PTV 전구 고분자의 경우에는 약 150℃이며, 열처리 시간은 특별히 한정되는 것은 아니지만 상기 온도에서는 약 5~6시간이 소요되며, 열처리 온도가 낮아질수록 필요한 열처리시간이 길어지게 된다. 상기 온도가 100℃ 미만인 때에는 탈염화수소화가 잘 일어나지 않으며, 350℃를 초과하게 되면 고분자 자체가 분해될 염려가 있다.

본 발명에 사용되는 상기 다공성 기재는 나노 단위의 기공을 가지면서, 중간체가 응축되어 전구고분자를 형성하는 온도를 견딜 수 있는 재질이면 특별히 제한되지 않으며 예컨대, 알루미늄나 멤브레인일 수 있다.

본 발명에서 사용되는 운반기체는 고온에서 반응에 참여하지 않는다면 특별히 제한되는 것은 아니며, 질소 또는 아르곤일 수 있다.

본 발명에서, 기화영역, 열분해 영역 및 증착영역의 압력은 0.7~1.0torr일 수 있는데 0.7torr 미만이면 압력이 너무 낮아서 열전달이 어렵기 때문에 열분해가 어려워질 염려가 있고, 1.0torr를 초과하게 되면 기화되는 속도와 열분해 되는 속도가 경쟁시에 열분해가 먼저 일어나서 원하지 않는 반응이 우세하게 될 염려가 있다.

CVDP 과정은 이하에 열거된 단계에 따라 진행이 된다.

우선은 단위체를 가열하여 기체상태로 만든 후, 열분해하여 반응성이 좀더 높은 중간체를 형성시킨 다음, 이를 기관 표면으로 이동시키는 단계가 선행되어야 하는데 상기 중간체는 압력차이에 의해서 기관으로 이동시키거나 운반기체를 사용하여 이동시킬 수 있다. 다음으로는 상기 중간체가 기관 표면에 흡착이 되는 과정으로서 기관 표면의 원자와 증착되는 중간체간의 순간적인 쌍극자 모멘트(instantaneous dipole moment)에 의해서 흡착이 일어나게 된다. 흡착이 일어난 다음 상기 흡착된 중간체는 기관 표면을 따라서 움직이면서 (lateral diffusion) 자리를 잡은 후 응축이 일어나게 된다. 이렇게 기관 표면 위에서 자리를 잡고 응축된 화합물을 핵 (nucleus)라고 하는데, 이렇게 생성된 핵들은 분자 단위의 화합물에서 집단을 이루는 클러스터로 바뀌게 되는 핵화(nucleation)과정을 겪게 된다.

상기 CVDP과정은 자유라디칼 중합과정(free-radical polymerization)과 유사하기 때문에 개시, 전파 및 종료과정을 겪는다고 알려져 있다. 기관표면에 부분적으로 흡착된 중간체의 농도가 임계농도에 도달하면 고분자 사슬 개시과정이 시작이 되는데, 이러한 임계농도 조건 때문에 기관에 흡착되지 않고 기체상태에 있는 중간체들로부터는 중합이 일어나지 않는다. 개시반응이 시작되면 고분자 사슬의 전파는 급속히 진전이 되고, 중합의 종료는 자라난 고분자 사슬의 끝부분에 있는 자유라디칼이 같은 종류의 자유라디칼과 반응하거나 고분자 필름 속으로 깊숙히 묻혀서 공급되는 중간체 화합물과 더 이상 반응을 하지 못하는 경우에 일어난다. 일반적으로 중합의 전개과정의 반응속도는 개시나 종료과정의 반응속도보다 훨씬 빠르며 기관의 온도에 반비례하게 된다.

본 발명에 따른 광전도성 이층 복합나노튜브의 제조방법을 도면을 참조하여 설명하면 이하와 같다.

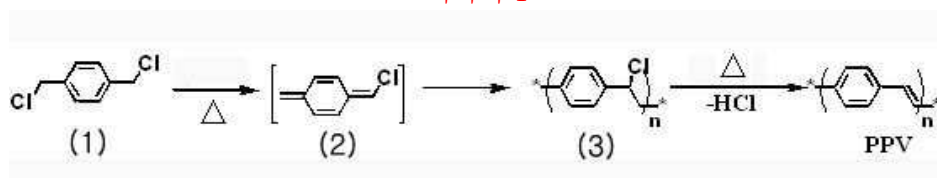
도 2는 본 발명에 사용되는 CVDP장치의 일부를 나타내는 개략도이다. 도 2에 도시된 바와 같이 본 발명에 사용되는 CVDP 장치는 진공이 가능한 석영 튜브(11)가 구비되어 있으며, 상기 석영튜브(11)는 기화영역(vaporization zone: Zone A), 열분해 영역(pyrolysis zone: Zone B), 증착 영역(deposition zone: Zone C)의 세가지 영역으로 이루어져 있다. 상기 석영 튜브(11)의 기화영역은 가열을 위한 맨틀히터(12)로 둘러싸여 있으며, 그 내부에는 열전도율이 높은 보트(13)가 구비되어 있고 그 내부에 단위체가 올려 놓아 진다. 한편, 열분해 영역에는 상기 석영튜브가 그 내부로 삽입되게끔 하는 형상의 튜브로(14)가 구비되어 있으며, 증착영역은 가열 및 냉각이 가능한 맨틀(15)로 둘러싸여 있고, 그 내부에는 나노 단위의 다공성 기재(16)가 구비되어 있다.

도 3에는 본 발명에 사용되는 CVDP장치에 대한 개략도를 도시하였다. 상기 석영 튜브(21)내의 압력은 진공펌프(27)을 사용하여 조절할 수 있으며, 좌측의 매스 플로우 콘트롤러(MKS instrument사 제조:28)를 이용하여 아르곤 기체를 일정한 속도로 흘려 보내면서 상기 기화영역의 온도를 50~100℃로 조절한다. 상기 매스플로우 콘트롤러에는 매우 플로우 콘트롤러를 제어하는 리더(reader)가 구비되어 있다. 상기 열분해 영역의 온도는 외부의 온도조절장치(Sanup사 제조, SDM-9000:29)를 사용하여 조절할 수 있다. 본 발명에서는 CVDP를 수행하기 전에 튜브로(24)를 가열해 놓은 다음, 상기 기화영역에서 단위체를 기화시킨 후, 상기 기화된 단위체를, 일정한 속도로 흐르는 아르곤 기체에 의해 열분해 영역으로 이동시킨다. 이처럼 열분해 영역으로 이동한 단위체는 상기 튜브로(24) 내부에서 반응성이 높은 중간체로 변환된다.

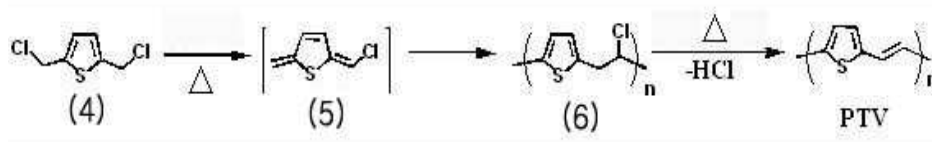
다음으로, 상기 중간체가 상기 튜브로(24)를 지나 증착영역에 구비되어 있는 다공성 기재에 닿는 순간 전구고분자(precursor polymer)로 중합이 일어나게 되며, 다공성 기재(26)의 기공의 크기에 따라 나노 튜브의 직경이 결정되게 된다. 본 발명에서는 와트만 사에서 구입한 알루미늄아 멤브레인을 사용하였으며 공칭 직경과 실제 직경이 일치하지 않았는데, 공칭 직경 200nm의 기공을 갖는 멤브레인의 경우에 실제 직경은 약 300nm였기 때문에 제조된 나노튜브의 직경이 멤브레인의 공칭 직정보다 크다. 이처럼 생성된 전구고분자는 맨틀(25)를 사용하여 소정의 시간동안 열처리를 하게 되면 탈염화수소화 되어 전도성 고분자가 형성된다.

하기 화학식 1에는 본 발명에 따라 α,α' -디클로로크실렌을 단위체로 사용하여 PPV 나노튜브를 형성시키는 과정을 나타내었으며, 화학식 2에는 2,5-비스(클로로메틸)티오펜을 단위체로 사용하여 PTV 나노튜브를 형성시키는 과정을 나타내었다.

화학식 1



화학식 2



상기 화학식 1 및 2에서 (1)은 α, α' -디클로로크실렌이고, (4)는 2,5-비스(클로로메틸)티오펜이며, (2)와 (5)는 중간체, (3)과 (6)은 전구 고분자이다.

본 발명에서는 1차적으로 형성된 상기 전구 고분자를 아르곤 분위기 하에서 $700 \sim 850^\circ\text{C}$ 의 온도로 열처리 하여 탈염화수소화합과 동시에 탄화시킨 다음, 다시 한번 2차적으로 CVDP를 이용하여, 상기 탄화된 CPNT의 내부에 전도성-공액 고분자 나노튜브를 다시 형성시키고, $100 \sim 350^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열처리하여 탈염화수소화합으로써 광전도성 이층 복합나노튜브를 제조한다. 맨 마지막으로 상기 다공성 기재를 제거해야 하는데, 다공성 기제가 알루미늄 나노튜브인 경우에는, 수산화나트륨 또는 불산용액으로 멤브레인을 용해시키면 된다.

본 발명에 따른 나노 광전소자는 광다이오드, 광센서 및 광전지 등을 포함하는 개념으로서, 자외선/가시광선 영역의 빛을 조사하였을 경우에 높은 광전도성 효율을 보이는 것을 특징으로 한다.

이하에서는 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

실시예 1

1-(1) CPNT층의 제조

템플레이트로는 와트만(Whatman)사에서 제작된 알루미늄 필터 멤브레인 (제품명: ANODISC 6809-7003)을 사용하였다. 상기 멤브레인 내의 기공의 공칭 직경은 200nm 였다. 상기 석영 튜브내의 압력은 0.8torr 로 조절하였으며 매스 플로우 컨트롤러(MKS instrument사 제조:28)를 이용하여 아르곤 기체를 8SCCM 의 속도로 흘려보내면서 기화영역의 온도를 80°C 로 설정하였다. 단위체로는 α, α' -디클로로크실렌 40mg 을 사용하였고, 상기 열분해 영역의 온도는 650°C 로 설정하였으며 상기 증착영역의 온도는 상온으로 설정하였다. 반응시간은 1시간이었다. 상기 다공성 멤브레인에 전구 고분자 증착이 완료된 후에, 750°C 의 아르곤 분위기 하에서 1시간 동안 열처리함으로써 탈염화수소화 및 탄화시켜, 약 2nm 의 도메인 크기를 갖는 나노결정의 탄소질 나노튜브(CPNT)를 얻었다. 상기 CPNT의 전기 전도성은 상온에서 160S/cm 였다.

1-(2) 광전도성 이층 복합나노튜브의 제조

상기 알루미늄 멤브레인의 공극에 남아 있는 CPNT의 내부 표면에 다시 한번 PPV를 2차 CVDP에 의해 형성시켜 이층 나노튜브를 제조하였으며, 이 때 반응조건은 1차 CVDP 단계의 조건과 동일하고 α, α' -디클로로크실렌을 40mg 사용하였다. 마지막으로 10중량%의 HF용액으로 상기 멤브레인을 용해시켜 최종적으로 광전도성 이층 복합나노튜브를 분리하였다. 이렇게 분리된 광전도성 이층 복합나노튜브를 탈이온수로 세척한 다음, 메탄올로 수회 세척한 후, 초음파분쇄기에 의해 메탄올 내에 분산시켰다. 상기 광전도성 이층 복합나노튜브의 외부 직경은 $285 \pm 25\text{nm}$ 였으며, 외부층인 CPNT층의 두께는 약 3nm 이고 내부층인 PNT층의 두께는 약 4nm 였다. 상기에서 제조된 광전도성 이층 복합나노튜브의 SEM 사진 및 TEM 사진을 도 4에 도시하였으며, TEM사진은 이층구조를 자세히 관찰하기 위하여 나노튜브의 일면의 층을 확대하여 도시하였다.

실시예 2

2차 CVDP에 사용한 α, α' -디클로로크실렌의 양이 80mg 이었던 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 광전도성 이층 복합나노튜브를 제조하였다. 상기 광전도성 이층 복합나노튜브의 외부 직경은 $285 \pm 25\text{nm}$ 였으며, 외부층인 CPNT층의 두께는 약 3nm 이고 내부층인 PNT층의 두께는 약 18nm 였다. 상기에서 제조된 광전도성 이층 복합나노튜브의 SEM 사진 및 TEM 사진을 도 5에 도시하였으며, TEM사진은 이층구조를 자세히 관찰하기 위하여 나노튜브의 일면의 층을 확대하여 도시하였다.

실시예 3

1차 CVDP단계 및 2차 CVDP단계에서 단위체로서 α, α' -디클로로크실렌 대신에 2,5-비스(클로로메틸)티오펜 70mg을 각각 사용하고, 열분해 영역의 온도를 600℃로, 증착영역의 온도를 10℃로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 광전도성 이층 복합나노튜브를 제조하였다. 상기 광전도성 이층 복합나노튜브의 외부 직경은 $285 \pm 25 \text{nm}$ 였으며, 외부층인 CPNT층의 두께는 약 10nm이고 내부층인 PNT층의 두께는 약 11nm였다. 상기에서 제조된 광전도성 이층 복합나노튜브의 SEM 사진 및 TEM 사진을 도 6에 도시하였으며, TEM사진은 이층구조를 자세히 관찰하기 위하여 나노튜브의 일면의 층을 확대하여 도시하였다.

실시예 4

탈염화수소화 및 탄화시키는 단계의 온도를 850℃로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 광전도성 이층 복합나노튜브를 제조하였다.

비교예 1

탄소질 나노튜브의 제조

실시예 1-(1)과 동일한 방법으로 CPNT층을 제조한 후, 10중량%의 HF용액으로 상기 멤브레인을 용해시켜 탄소질의 나노튜브를 분리하였다. 이렇게 분리된 탄소질의 나노튜브를 탈이온수로 세척한 다음, 메탄올로 수회 세척한 후, 초음파분쇄기에 의해 메탄올 내에 분산시켰다. 상기 탄소질의 나노튜브의 외부 직경은 $285 \pm 25 \text{nm}$ 였으며, CPNT층의 두께는 $3.3 \pm 0.2 \text{nm}$ 이었고 이에 대한 TEM 사진을 도 7에 도시하였다.

비교예 2

단일벽 PPV 나노튜브의 제조

템플레이트로는 왓만(Whatman)사에서 제작된 알루미나 필터 멤브레인 (제품명: ANODISC 6809-7003)을 사용하였다. 상기 멤브레인 내의 기공의 공칭 직경은 200nm였다. 상기 석영 튜브내의 압력은 0.8torr로 조절하였으며 매스 플로우 콘트롤러(MKS instrument사 제조:28)를 이용하여 아르곤 기체를 8 SCCM의 속도로 흘려보내면서 기화영역의 온도를 80℃로 설정하였다. 단위체로는 α, α' -디클로로크실렌 40mg을 사용하였고, 상기 열분해 영역의 온도는 650℃로 설정하였으며 상기 증착영역의 온도는 상온으로 설정하였다. 반응시간은 1시간이었다. 상기 다공성 멤브레인에 전구 고분자 증착이 완료된 후에, 맨틀을 이용하여 승온시켜 250℃에서 6시간 동안 열처리를 하였으며, 상기 열처리가 완료된 멤브레인을 3 M 수산화나트륨 (NaOH) 수용액에 30분 동안 담구어 멤브레인을 용해시키고 잔류물을 증류수로 세척하여 전도성 고분자 나노튜브를 얻었다. 상기 전도성 고분자 나노튜브의 직경은 약 320nm 였고 이에 대한 SEM 사진과 TEM사진을 도 8에 도시하였다.

비교예 3

탈염화수소화 및 탄화시키는 단계의 온도를 650℃로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 광전도성 이층 복합나노튜브를 제조하였다.

실시예 5~6

광전소자의 제조

상기 실시예 1 및 2에서 제조된 광전도성 이층 복합나노튜브를 무수 에탄올(99.9%, Aldrich사 제조)에 분산시킨 다음, 초음파분쇄기(Branson 2210)에 의해 초음파처리를 하고 스트라이프 형태의 패턴이 형성되어 있는 금 전극에 도포하였다. 상기 광전소자의 개략도를 도 9에 나타내었다. 상기 패턴화된 금전극은 두께가 200nm이고 양 전극간의 거리는 $3 \mu\text{m}$ 로서 포토리소그래피에 의해 제조하였으며, 상기 광전도성 이층 복합나노튜브 한 가닥의 특성을 측정하기 위해 상기 무수 에탄올 분산액의 농도를 70mg/L로 하여 피펫으로 금전극 상에 적하한 후, 상기 샘플과 전극간의 접촉 저항을 최소화하기 위하여, 상기 패턴상에 올려놓아진 샘플을 120℃, 아르곤 분위기 하에서 2시간동안 경화시키고 광학현미경으로 한가닥이 올려진 것을 찾았으며 이에 대한 SEM사진을 도 10에 나타내었다.

비교예 4~5

광전소자의 제조

상기 비교예 1(CPNT자체) 및 비교예 2(PPV나노튜브)에서 제조된 탄소질 나노튜브와 단일벽 PPV나노튜브를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 광전소자를 제조하였다.

시험예 1

CPNT에 대한 라만 스펙트럼 측정

실시예 1, 4 및 비교예 3에서 1차적인 CVDP단계를 마친 후, 탄화시켜 CPNT층을 제조한 상태에서 2차적인 CVDP단계를 거치지 않고 바로 10중량%의 HF용액으로 멤브레인을 용해시켜 얻어진 CPNT에 대하여 라만 스펙트럼을 측정하여 도 11에 나타내었다. 라만 스펙트럼은 Jobin-Yvon T64000 기계장치를 사용하여 514.5 nm의 파장을 가지는 아르곤 이온 레이저를 광원으로 사용하였고, 검출기는 2-Dimensional LN2-cooled charge-coupled device (CCD) 을 사용하였다. 라만 스펙트럼을 참조하면 탄화온도에 따른 CPNT층의 구조가 그래파이트인지, 무정형 탄소와 그래파이트와의 혼합물인지를 확인할 수 있는데, 두개의 특징적인 피크(1350 과 1590 cm^{-1})을 관찰 할 수 있다. 먼저 1350 cm^{-1} 의 피크는 sp^3 결합 성격을 가지는 탄소구조에서부터 나올수 있는 피크로서 D-모드라고 불리며, 1590 cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 sp^2 결합 성격을 가지는 탄소구조에서부터 나올 수 있는 피크로서 G-모드라고 불린다. 상기 D-모드와 G-모드가 혼재하는 경우에는 당해 탄소질이 무정형 탄소라는 것을 의미하고, G-모드는 전도성이 뛰어난 그래파이트 구조라는 것을 의미한다고 할 수 있다. 그러나 일반적으로 완벽한 그래파이트구조를 가지는 물질이라 하더라도 그 영역의 크기가 무한하지 않은 한 가장자리에서는 항상 D-모드를 가지고 있으므로 라만 스펙트럼에서 D-모드가 관찰될 수 있다. 탄화된 물질의 물성은 sp^3 와 sp^2 의 존재 비율 즉 D-모드와 G-모드의 피크의 크기에 의해 많이 차이가 나게 되며, G-모드의 비율이 높아질수록 전도성이 향상된다고 할 수 있다. 본 발명의 실시예 1 및 4에 의해 제조된 CPNT층은 D-모드의 비율을 무시할 수 없기 때문에 순수한 그래파이트라기 보다는 그래파이트와 무정형 탄소의 혼합물 상태라고 보여지지만, 전기 전도성은 매우 우수하다. 하기 표 1에는 상기 실시예 1, 4 및 비교예 3에서 1차적으로 제조된 CPNT에 대하여 피크의 위치, G-모드와 D-모드의 면적비(A(G)/A(D)) 및 탄화온도에 따른 전기전도도를 나타내었다.

[표 1]

	탄화온도 ($^{\circ}\text{C}$)	피크위치(cm^{-1})		A(G)/A(D)	전기전도도 (S/cm)
		G-모드	D-모드		
실시예 1	750°C	1588	1352	0.53	160
실시예 4	850°C	1588	1349	0.60	170
비교예 3	650°C	1598	1359	0.50	0.07

상기 표 1에서 확인할 수 있듯이, 탄화온도가 높을수록 전기전도도가 향상되며, 비교예 3의 경우에는 전기전도도가 너무 낮아서 광전도성 소자 등에 사용할 수가 없다는 것을 알 수 있다. 그러나, 탄화온도가 1100°C 를 초과하게 되면, 알루미늄나 멤브레인의 변형이 일어날 염려가 있기 때문에 이 온도를 초과하지 않는 것이 바람직하다.

시험예 2

흡수 스펙트럼의 측정

상기 실시예 1, 2, 비교예 1 및 2에 의해 제조된 나노튜브 각각 0.3mg 을 각각 5ml 의 메탄올에 첨가하고 초음파를 이용하여 분산시킨 후, 상기 분산액의 흡수스펙트럼을 측정하여 도 12에 나타내었다. 도 12에 도시된 바와 같이 비교예 1(CPNT 자체)의 분산액은 $300\text{-}900\text{nm}$ 파장대에서 매우 넓고 단조롭게 감소하는 UV-vis 흡수 스펙트럼을 보이며, 그 전체적인 형태는 다중벽 탄소나노튜브의 흡수 스펙트럼과 유사하다. 한편, 비교예 2(PPV나노튜브)의 흡수 스펙트럼은 최고 흡수 파장

이 425nm에서 나타나며 이는 벌크 PPV 필름의 흡수 스펙트럼과 근본적으로 동일하다. 본 발명의 실시예에 따른 광전도성 이층 복합나노튜브의 흡수 스펙트럼은 상기 비교예 1 및 2의 구성성분에 대한 흡수 스펙트럼의 단순합과 동일한데, 이는 상기 CPNT층에 있는 탄소와 PNT층에 있는 PPV간에 바닥상태에서 여하한 상호작용이 없다는 것을 의미한다.

시험예 3

발광 스펙트럼의 측정

상기 실시예 1, 2 및 비교예 2에 의해 제조된 나노튜브 각각 0.3mg을 각각 5ml의 메탄올에 첨가하고 초음파를 이용하여 분산시킨 후, 상기 분산액에 360nm의 여기광원을 조사한 다음, 발광스펙트럼을 측정하여 도 13에 나타내었다. 도 13을 참조하면 상기 실시예 1 및 2에서 제조된 광전도성 이층 복합나노튜브에 있어서, PNT층에서 방출되는 광발광(Photoluminescence: 이하 PL이라고 한다)이 CPNT층에 의해 효과적으로 소광된다는 것을 보여준다. 상기 PL세기는 실시예 1의 경우에는 비교예 2에서 제조된 PPV 나노튜브에서 발생하는 PL세기의 12%로 감쇄되고, 실시예 2의 경우에는 비교예 2에서 제조된 PPV 나노튜브에서 발생하는 PL세기의 25%로 감쇄된다는 것을 확인할 수 있다. 즉, 내부의 PNT층을 감싸고 있는 외부의 CPNT층은 입사광의 일부를 흡수할 뿐만 아니라 PNT에서 방출되는 형광도 흡수하게 되며 이로 인해 PL세기가 감소하게 되는 것이다. 그러나, 두께 3.3nm의 CPNT 필름의 425nm(PNT의 최대흡수 파장)에서의 흡광도는 0.08이고, 510nm(PNT의 최대 PL방출 파장)에서의 흡광도는 0.06이기 때문에 상기 외부의 CPNT층에 의한 스크리닝 효과는 무시해도 좋을 만큼 작다. 따라서, 상기 CPNT층에 의한 PNT층에서 방출되는 PL의 소광현상은 CPNT층에 의한 광흡수에 기인한 것이 아니라는 것을 확인할 수 있다.

이러한 PL의 소광은 광에 의해 PNT층에 형성된 엑시톤 쌍이 CPNT층에 의해 분리된다는 것에 의해 설명할 수 있다. 다시 말해서, 본 발명에 따른 이층 나노튜브에 빛을 조사하게 되면 전자-정공 쌍(빛에 의해 형성된 엑시톤)이 PNT층 내에 형성되며 이처럼 형성된 엑시톤의 일부는 복사붕괴(radiative decay)를 겪거나 다양한 메커니즘에 의해 사라지기 전에 상기 CPNT층과 접촉하여 분리되게 된다. 이러한 전하 분리는 외부 전장을 걸어주게 되면 더 용이해지며 이처럼 분리된 캐리어는 상기 CPNT층으로 전달된다. 즉, 상기 PNT층은 상기 CPNT층에 효과적인 전하 공급원으로서의 역할을 하게 되는 것이다.

시험예 4

I-V 특성의 측정

상기 실시예 5, 6, 비교예 4 및 5에 의해 제조된 광전소자를 여하한 조사(irradiation)로부터 차단된 밀폐 사이클 냉동기(CTI-Cryogenics사 제조)의 콜드 핑거(cold finger)에 장착하였다. 빛은 퀴츠 글래스 창을 통해 조사하였으며, 광원은 IR-필터링된 크세논 램프(Oriel사 제조)에 의해 $0.75\text{W}/\text{cm}^2$ 으로 조사하였고 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 광전소자의 I-V 특성은 Keithley 237(Keithley사 제조)에 의해 측정하였다. 샘플과 광원간의 거리는 10cm로 고정하였으며 모든 측정은 상온 및 10^{-3} Torr의 진공에서 수행하였다.

실시예 5 및 6에 의해 제조된 광전소자에 대하여, 암소(without light) 및 빛 조사시의 I-V 특성커브를 도 14에 나타내었으며, 비교예 4에 의해 제조된 광전소자에 대하여, 암소 및 빛 조사시의 I-V 특성커브를 도 15에 나타내었다. 한편, 비교예 5에 의해 제조된 광전소자의 경우에는 빛을 조사한 경우에도 그 광도전성이 너무 작아서 측정할 수가 없었는데, 이는 상기 PPV 나노튜브의 저항이 너무 높고 캐리어의 이동성이 낮기 때문이며, 두개의 금 전극 사이가 3미크론으로 상대적으로 멀기 때문이라고 판단된다. 도 14에서 ■는 암소에서의 실시예 5, ●는 암소에서의 실시예 6에 따른 광전소자에 대한 커브이고 □는 광조사시의 실시예 5, ○는 광조사시의 실시예 6에 따른 광전소자에 대한 커브이다.

상기 도 14 및 도 15를 참조하면, 암소에서는 비교예 4에 의해 제조된 광전소자의 경우와 실시예 5 및 6에서 제조된 광전소자의 경우가 실질적으로 동일한 전도도를 보인다는 것을 확인할 수 있다. 즉, 암소에서의 전류량은 비록 매우 적지만 가해지는 전장의 세기가 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있다. 한편, 본 발명에 따른 광전소자의 경우에는 빛을 조사하는 경우 광전도성이 매우 큰 폭으로 증가한다는 것을 알 수 있는데, 이는 암소에서의 전도성에 비교할 때 6~10배에 이르는 값이다. 이에 반하여, 단지 CPNT만을 이용하여 제조된 장치의 경우에는 빛을 조사하더라도 전도성에 여하한 변화를 감지할 수 없었다. 실시예 5에 의해 제조된 장치의 경우보다 실시예 6에 의해 제조된 장치의 경우가 광전도성이 더 큰 것으로 나타났는데, 이는 실시예 6에 사용된 광전도성 이층 복합나노튜브 내부의 PNT층의 두께가 더 두껍기 때문에 많은 양의 엑

시톤이 형성될 수 있기 때문이라고 생각된다. 다만, 이러한 광전류는 상기 PNT층의 두께에 완전히 정비례하는 것은 아니라는 것을 알 수 있는데, 이는 PNT층의 두께가 두꺼울수록 빛에 의해 발생된 엑시톤이 계면으로의 이동이 덜 효율적이기 때문이다.

한편, 도 14의 내부에는 실시예 6에 의해 제조된 장치에 대하여 1.0V에서 광세기에 따른 광전류의 의존도를 나타내었는데, 광전류는 조사되는 빛의 세기에 따라 거의 직선적으로 증가한다는 것을 알 수 있다.

크세논 램프에서 조사되는 빛 모두가 상기 나노튜브에 의해 흡수된다고 가정하였을 경우에, 외부양자효율(External Quantum Efficiency: 이하 EQE 라고 한다)을 측정하면, 실시예 5에 따른 광전소자의 경우에는 4%이고, 실시예 6에 따른 광전소자의 경우에는 6%였다. 그러나, 실제로 입사하는 모든 빛이 상기 장치의 PNT층에 흡수되는 것은 아니기 때문에, 상기 측정값은 최소값에 해당하며, 실제로는 상기에서 언급한 EQE 값보다 더 큰 값을 가지게 될 것이다. 여하튼, 상기 최소의 EQE값을 가지는 경우라도 그 자체로서 상당히 실용적이며 충분히 큰 값이라고 할 수 있다. 한편, 실시예 5에 따른 광전소자의 광감응도(photpsensitivity)는 0.012A/W였고, 실시예 6에 따른 광전소자의 광감응도는 0.016A/W였다.

이처럼 본 발명에 따른 장치의 EQE값이 큰 이유는 두가지로 설명할 수 있다.

첫째, 피상의 PPV에 비하여 상기 PNT층에 있는 PPV의 경우에 엑시톤의 붕괴시간이 길어져서 형광효율이 증가하였기 때문인데, 상기 PNT 내에서 엑시톤의 붕괴시간이 길수록 상기 엑시톤이 상기 PNT층과 CPNT층의 사이의 계면에 도달할 수 있는 가능성이 증가하게 된다. 둘째, 상기 PNT층의 두께가 엑시톤이 붕괴하지 않고 이동할 수 있는 거리의 범위 내에 있기 때문인데, 빛에 의해 상기 PNT층에 형성된 엑시톤이 붕괴과정을 거치기 전에 전하수용체인 CPNT층으로 이동하여 광전류의 생성에 기여하기 때문이라고 판단된다. 이러한 요소들이 조합되어 본 발명에 따른 이층 나노튜브의 광도전성이 뛰어나게 된다고 판단된다.

발명의 효과

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 광전도성 이층 복합나노튜브는 나노 단위임에도 자외선/가시광선 영역에서 외부양자효율이 우수하며 높은 광전도성을 나타내기 때문에 자외선/가시광선 영역에서 작동될 수 있으며, 광다이오드, 광센서는 물론 광전지에도 유용하게 사용될 수 있으며, 본 발명에 따른 광전소자는 광감응도가 매우 우수하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

전도성 탄소질의 외부 나노튜브층과; 상기 전도성 탄소질의 외부 나노튜브의 내부에 동심을 가지면서 접촉하며, PPV 또는 PTV로 이루어진 내부 나노튜브층으로 이루어진 광전도성 이층 복합나노튜브.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 광전도성 이층 복합나노튜브의 외경은 30~1000nm인 것을 특징으로 하는 광전도성 이층 복합나노튜브.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 내부 나노튜브층의 일면의 두께는 2~30nm인 것을 특징으로 하는 광전도성 이층 복합나노튜브.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 전도성 탄소질의 외부 나노튜브층의 전기전도도는 10S/cm 이상인 것을 특징으로 하는 광전도성 이층 복합나노튜브.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 전도성 탄소질의 외부 나노튜브층은 그래파이트 또는 그래파이트와 무정형 탄소의 혼합물인 것을 특징으로 하는 광전도성 이층 복합나노튜브.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 전도성 탄소질의 외부 나노튜브층의 일면의 두께는 1~50nm인 것을 특징으로 하는 광전도성 이층 복합나노튜브.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 상기 전도성 탄소질의 외부 나노튜브층은 폴리피롤, 폴리아닐린, PEDOT, PPV 또는 PTV 나노튜브층이 열에 의해 탄화되어 형성된 것을 특징으로 하는 광전도성 이층 복합나노튜브.

청구항 8.

- (a) 석영튜브 내의 기화영역에서, 염소가 치환되어 있는 단위체를 기화시키는 단계;
- (b) 상기 기화된 단위체를 운반기체에 의해 열분해 영역으로 이동시킨 다음, 열분해하여 중간체를 형성하는 단계;
- (c) 상기에서 생성된 중간체를 운반기체에 의해 증착영역으로 이동시킨 다음, 다공성 기재를 거치면서 전구 고분자를 형성하는 단계;
- (d) 상기 다공성 기재 내의 전구 고분자를 열처리를 통해 탈염화수소화함과 동시에 탄화시키는 단계;
- (e) 상기 (a)~(c) 단계를 반복하여 상기 다공성 기재 내의 탄화된 고분자 나노튜브의 내부에 전구 고분자를 다시 형성시키는 단계; 및
- (f) 열처리를 통해 탈염화수소화하는 단계를 포함하는 광전도성 이층 복합나노튜브의 제조방법.

청구항 9.

제 8항에 있어서, 상기 (a)단계의 온도는 0.8torr의 압력에서 50~300℃인 것을 특징으로 하는 광전도성 이층 복합나노튜브의 제조방법.

청구항 10.

제 8항에 있어서, 상기 염소가 치환되어 있는 단위체는 α, α' -디클로로크실렌 또는 2,5-비스(클로로메틸)티오펜인 것을 특징으로 하는 광전도성 이층 복합나노튜브의 제조방법.

청구항 11.

제 8항에 있어서, 상기 (b)단계의 온도는 550~850℃인 것을 특징으로 하는 광전도성 이층 복합나노튜브의 제조방법.

청구항 12.

제 8항에 있어서, 상기 (c)단계의 전구 고분자를 형성하는 단계의 온도는 0~100℃인 것을 특징으로 하는 광전도성 이층 복합나노튜브의 제조방법.

청구항 13.

제 8항에 있어서, 상기 (d)단계의 열처리 온도는 700~1100℃인 것을 특징으로 하는 광전도성 이층 복합나노튜브의 제조방법.

청구항 14.

제 8항에 있어서, 상기 (f)단계의 열처리 온도는 100~350℃인 것을 특징으로 하는 광전도성 이층 복합나노튜브의 제조방법.

청구항 15.

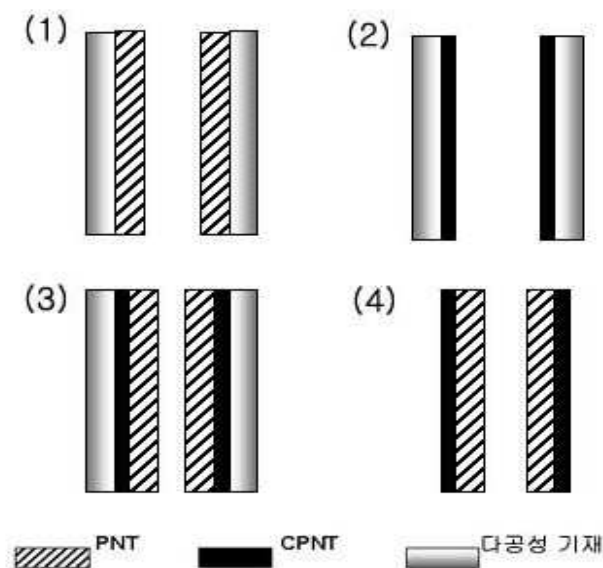
제 8항에 있어서, 상기 다공성 기재는 알루미나 멤브레인인 것을 특징으로 하는 광전도성 이층 복합나노튜브의 제조방법.

청구항 16.

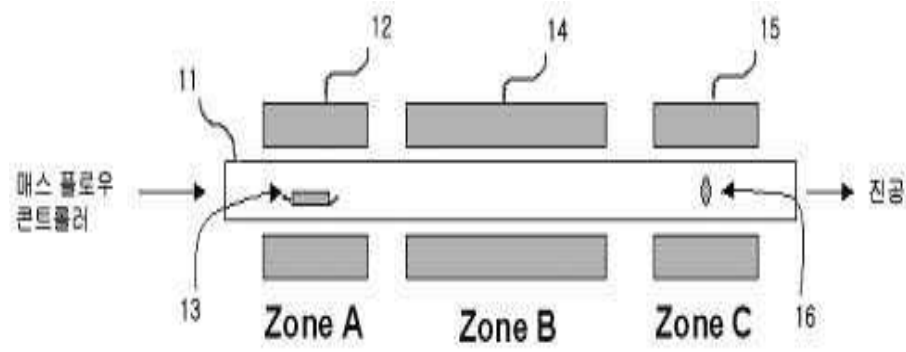
제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 따른 광전도성 이층 복합나노튜브를 이용한 나노 광전소자.

도면

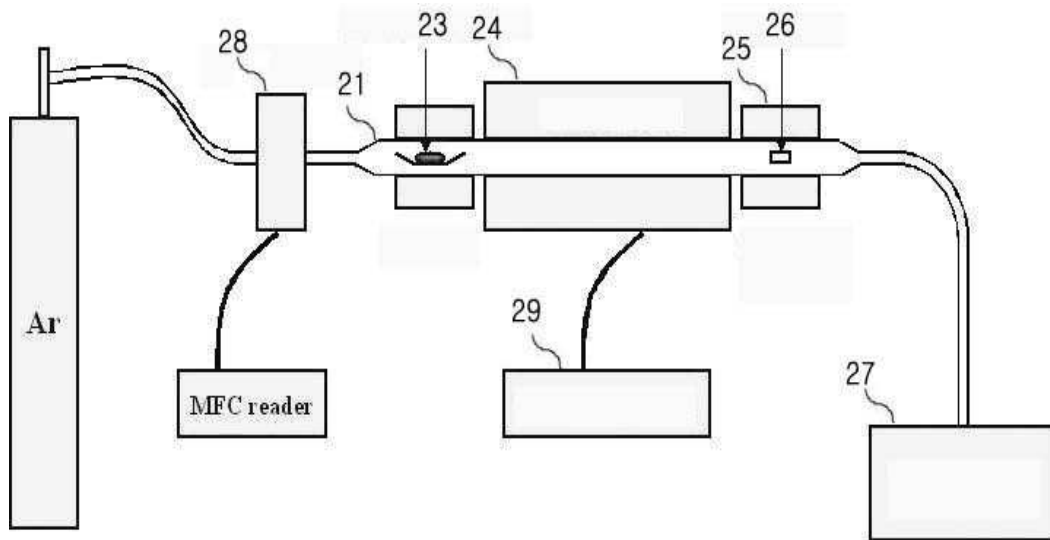
도면1



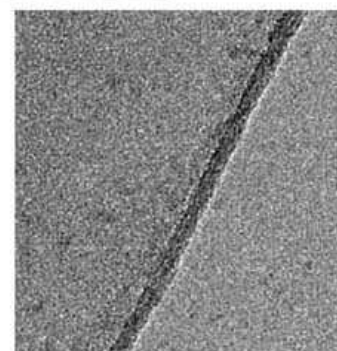
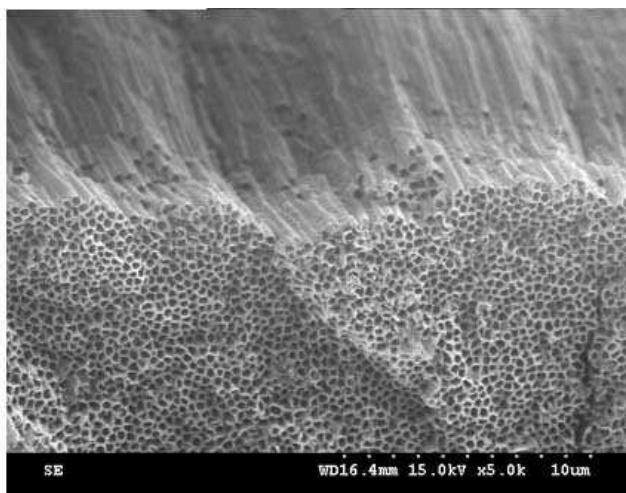
도면2



도면3

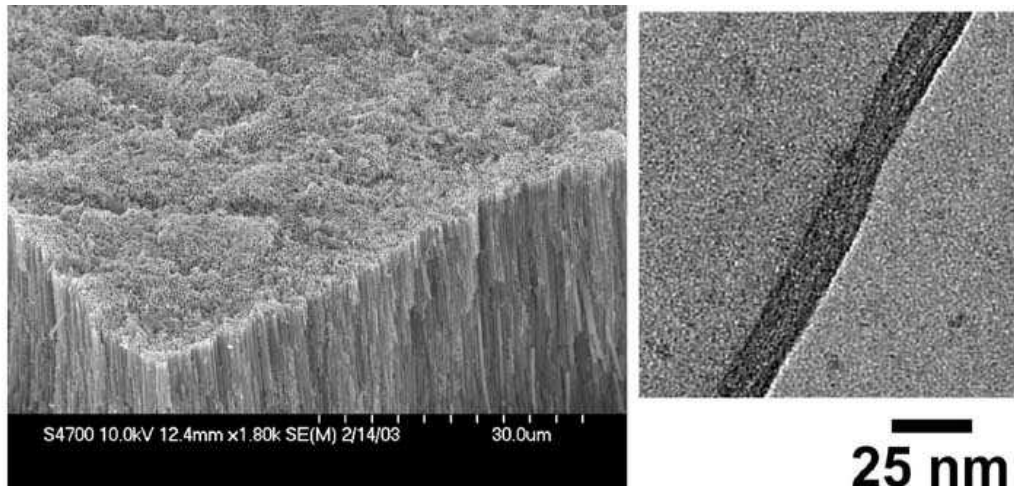


도면4

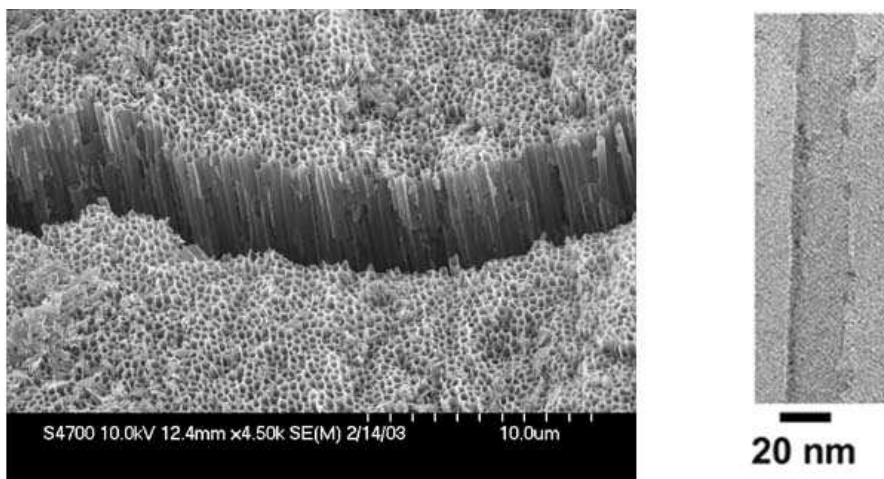


25 nm

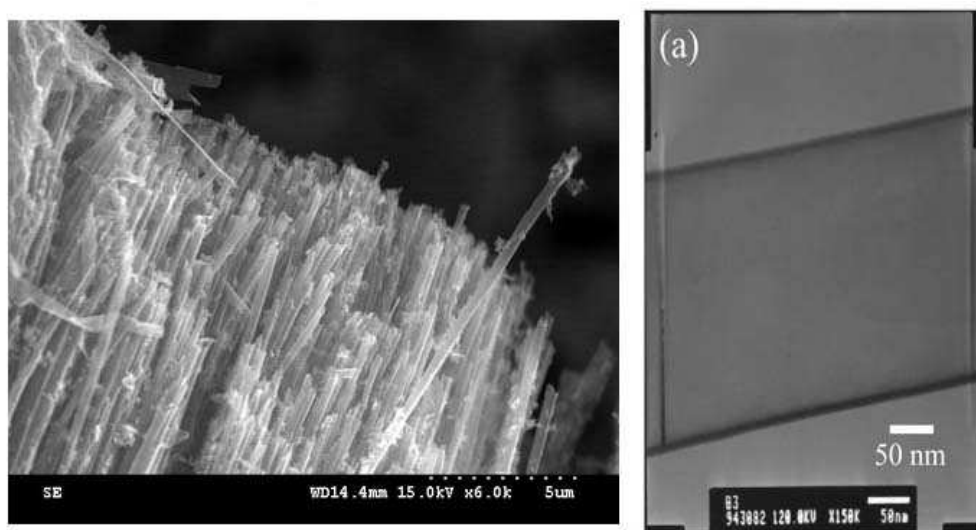
도면5



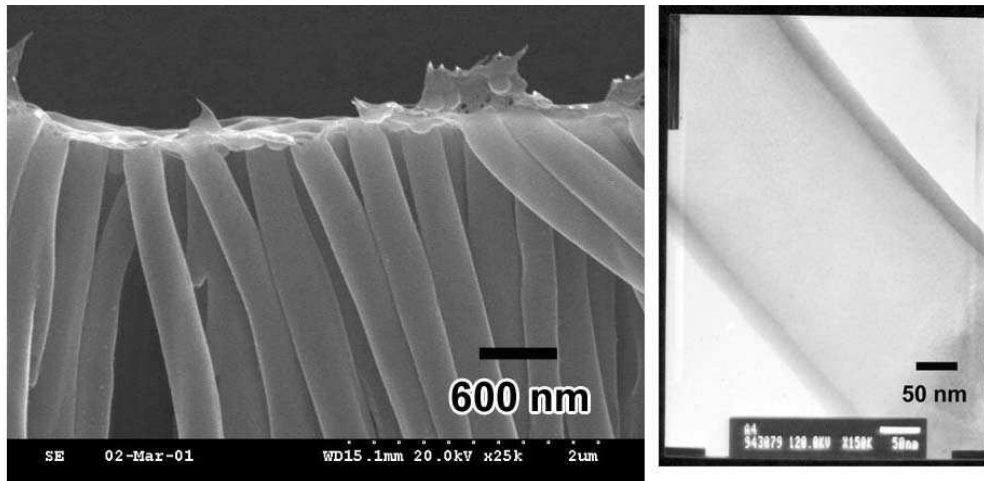
도면6



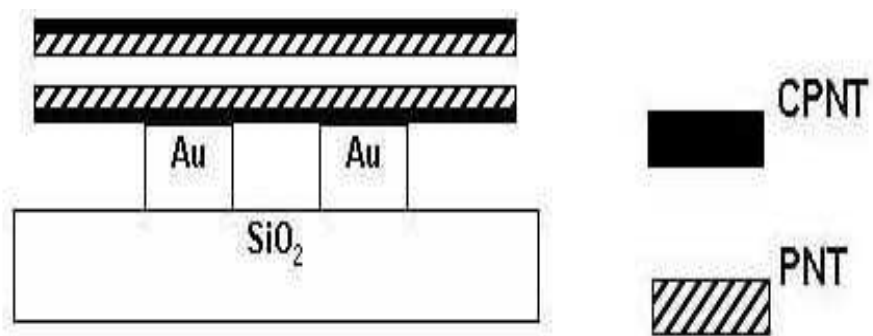
도면7



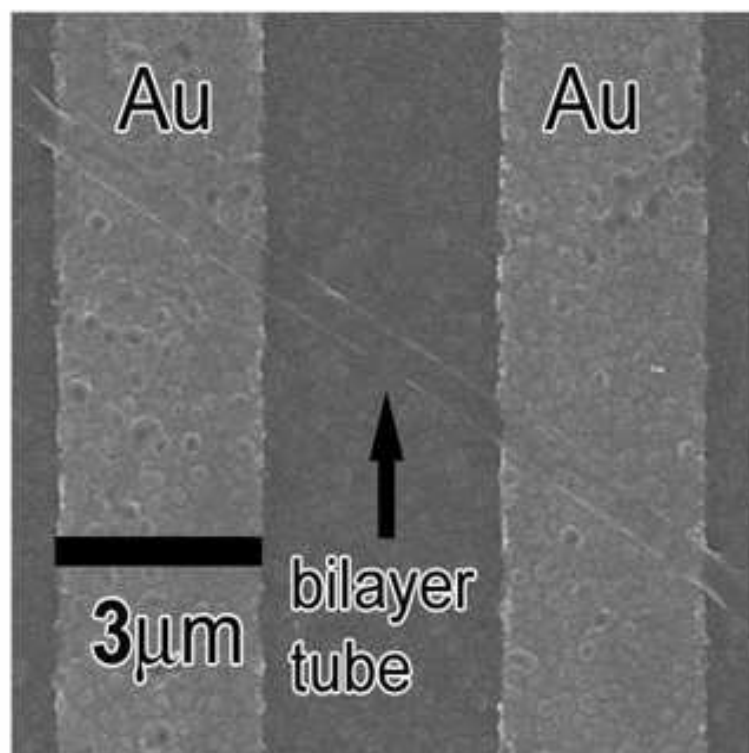
도면8



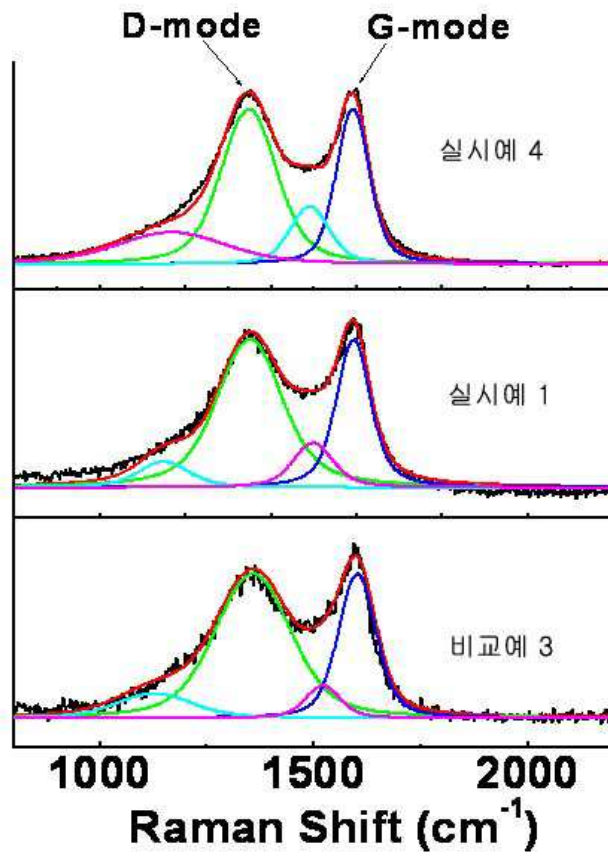
도면9



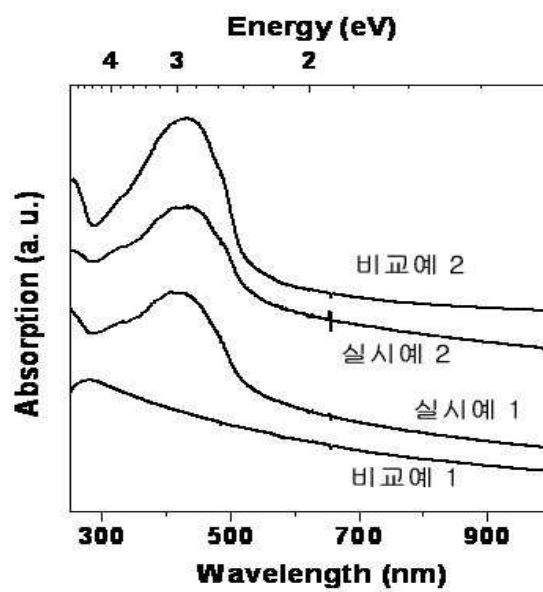
도면10



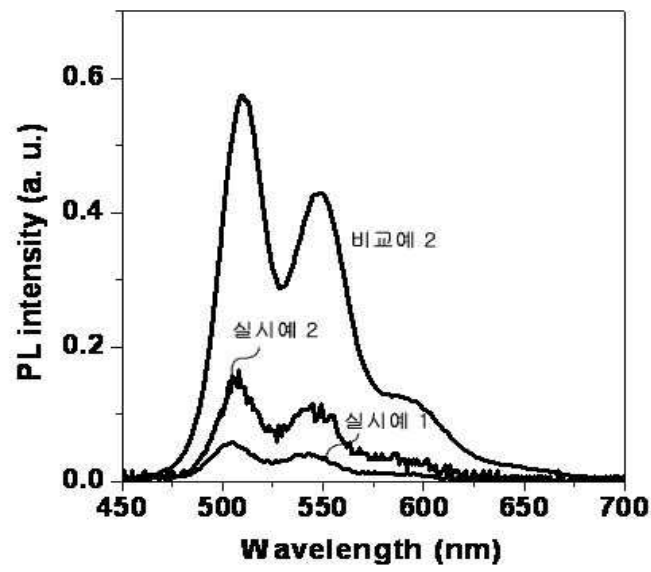
도면11



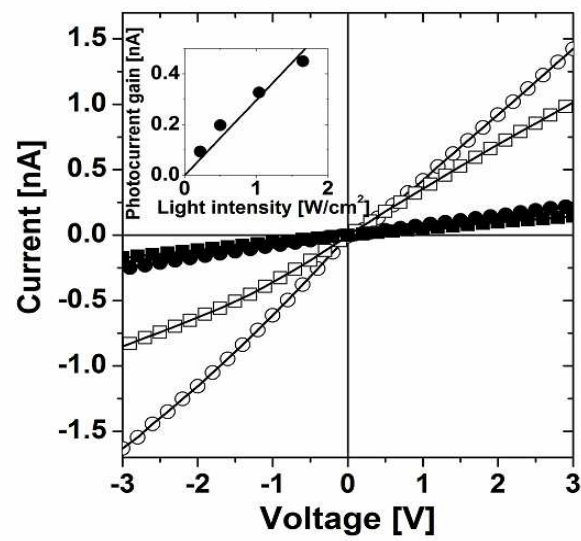
도면12



도면13



도면14



도면15

