



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0001564
(43) 공개일자 2011년01월06일

(51) Int. Cl.

H01L 51/46 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0059137

(22) 출원일자 2009년06월30일

심사청구일자 2009년06월30일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

주진수

서울시 중랑구 묵동 신내두산아파트 525동 402호

정진선

서울시 동대문구 장안2동 341-34 301호

이진우

서울시 강서구 방화2동 583-55 삼보빌라 402호

(74) 대리인

특허법인무한

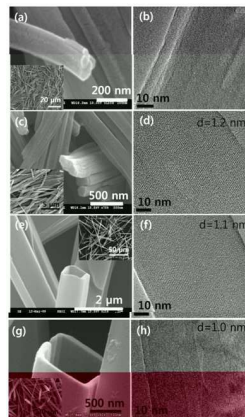
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 결정성 유기 반도체 구조체 및 그 제조 방법

(57) 요약

결정성 유기 반도체 구조체 및 그 제조 방법이 개시된다. 결정성 유기 반도체 구조체의 제조 방법은 유기 반도체 물질을 유기 반도체 구조체로 성장시키는 단계; 및 상기 유기 반도체 구조체를 분산매 내에서 고온고압처리하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

유기 반도체 물질을 유기 반도체 구조체로 성장시키는 단계; 및
상기 유기 반도체 구조체를 분산매 내에서 고온고압처리하는 단계를 포함하는 결정성 유기 반도체 구조체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 고온고압처리된 유기 반도체 구조체를 열처리하는 단계를 더 포함하는 결정성 유기 반도체 구조체의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 유기 반도체 물질은 프탈로시아닌, 금속 프탈로시아닌, 펜타센, 테트라센, 퍼릴렌, 안트라센 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 결정성 유기 반도체 구조체의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 성장은 자가조립(self-assembly)법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 결정성 유기 반도체 구조체의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 성장 단계는,
상기 유기 반도체 물질을 유기 용매에 혼합하여 혼합액을 준비하는 단계; 및
상기 혼합액에 산 용액을 첨가하는 단계를 포함하는 결정성 유기 반도체 구조체의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 산은 하이드록실기를 함유하는 것을 특징으로 하는 결정성 유기 반도체 구조체의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 산은 아세트산, 트리플루오로아세트산, 아세트아세트산, 포름산 및 메탄설폰산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 결정성 유기 반도체 구조체의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 성장된 유기 반도체 구조체의 직경은 100 내지 1000 nm이고, 길이는 1 내지 100 μm 인 것을 특징으로 하는 결정성 유기 반도체 구조체의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 고온고압처리하는 단계는,

상기 분산매에 분산된 상기 유기 반도체 구조체를 수열합성기에 수열합성(hydrothermal reaction)하기 위하여 투입하는 단계; 및

상기 수열합성기를 진공가열장치에 장입하는 단계

를 포함하는 결정성 유기 반도체 구조체의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 고온고압처리시, 상기 진공가열장치 내부의 온도는 100 내지 300℃이고, 압력은 10^{-5} 내지 10^{-1} torr인 것을 특징으로 하는 결정성 유기 반도체 구조체의 제조 방법.

청구항 11

제2항에 있어서,

상기 열처리시, 온도는 100 내지 300℃인 것을 특징으로 하는 결정성 유기 반도체 구조체의 제조 방법.

청구항 12

유기 반도체 물질로부터 성장된 유기 반도체 구조체를 고온고압처리함으로써 제조되며, 사각 튜브 형상인 것을 특징으로 하는 결정성 유기 반도체 구조체.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 고온고압처리하는 상기 유기 반도체 구조체를 수열합성기 내에 배치하고, 상기 수열합성기를 진공가열장치에서 가열시킴으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 반도체 구조체.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 결정성 유기 반도체 구조체는 (-101) 성장 방향에서 결정성을 갖는 것을 특징으로 하는 결정성 유기 반도체 구조체.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 결정성 유기 반도체 구조체의 측면폭은 300 nm 내지 3 μm 이고, 길이는 5 내지 200 μm 인 것을 특징으로 하는 결정성 유기 반도체 구조체.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 결정성 유기 반도체 구조체는 나노튜브인 것을 특징으로 하는 결정성 유기 반도체 구조체.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광전자학 분야에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 광전자학 분야에서 다양한 용도로 이용될 수 있는

결정성 유기 반도체 구조체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 유기 반도체를 사용하는 광전자학이 주목을 받고 있으며, 유기 전계효과 트랜지스터(organic field-effect transistor: OFET), 유기 태양전지(organic photovoltaic cell: OPVC), 유기 발광 다이오드(organic light-emitting diode: OLED) 및 유기 광트랜지스터(organic phototransistors)로 그 응용 분야를 넓혀가고 있다. 활성 물질로서 사용될 수 있는 상기 유기 반도체는 경량, 대면적화, 저온 공정 등이 가능하다는 점 때문에 광전자 응용에 있어 많은 장점이 있다.
- [0003] 그러나, 벌크와 나노 크기의 유기 반도체의 구조, 광전자 특성과 같은 기본적인 성질들에 대한 비교 연구는 전 반적으로 부족한 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0004] 본 발명의 일 측면은 광전자 특성이 우수한 결정성 유기 반도체 구조체 및 그 제조 방법을 제공한다.
- [0005] 본 발명의 일 측면은 유기 반도체 구조체의 제조시 상변화를 유도할 수 있는 결정성 유기 반도체 구조체 및 그 제조 방법을 제공한다.
- [0006] 본 발명의 일 측면은 일정한 정렬 방향을 갖도록 할 수 있는 결정성 유기 반도체 구조체 및 그 제조 방법을 제공한다.

과제 해결수단

- [0007] 본 발명의 일 측면에 따른 유기 반도체 구조체의 제조 방법은 유기 반도체 물질을 유기 반도체 구조체로 성장시키는 단계; 및 상기 유기 반도체 구조체를 분산매 내에서 고온고압처리하는 단계를 포함한다.
- [0008] 본 발명의 일 측면에 따른 유기 반도체 구조체는 상기한 바에 따라 제조되며, 사각 튜브 형상이다.

효과

- [0009] 본 발명의 일 측면에 따르면, 결정성 유기 반도체 구조체는 전하 이동 특성, 이동도, 전류-전압 특성, 광전류/암전류 스위칭 성능 등과 같은 광전자 특성이 우수할 수 있다. 상기 결정성 유기 반도체 구조체는 그 제조시 상변화가 유도될 수 있으며, 아울러 결정성이 더욱 강화되거나, 또는 결정성이 부여될 수 있다. 또한, 상기 결정성 유기 반도체 구조체는 일정한 정렬 방향을 갖도록 형성될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0010] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 결정성 유기 반도체 구조체 및 그 제조 방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [0011] 본 발명의 일 측면에 따른 결정성 유기 반도체 구조체의 제조 방법은 유기 반도체 물질을 유기 반도체 구조체로 성장시키는 단계; 및 상기 유기 반도체 구조체를 분산매 내에서 고온고압처리하는 단계를 포함한다. 또한, 본 발명의 일 측면에 따른 결정성 유기 반도체 구조체의 제조 방법은 상기 고온고압처리된 유기 반도체 구조체를 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0012] 이하에서는, 본 발명의 일 측면에 따른 결정성 유기 반도체 구조체의 제조 방법에 대해 각 단계별로 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0013] 본 발명의 일 측면에 따른 결정성 유기 반도체 구조체를 제조하기 위해, 먼저, 그 원료인 유기 반도체 물질을 준비한다. 상기 유기 반도체 물질로는 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어, 프탈로시아닌(phthalocyanine: Pc), 금속 프탈로시아닌(metallophthalocyanine: MPC), 펜타센(pentacene), 테트라센(tetracene), 퍼틸렌(perylen), 안트라센(anthracene), 이들의 유도체 등을 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 여기서, 상기 금속 프탈로시아닌의 금속으로, 예를 들어, 구리, 아연, 철, 니켈, 코발트, 망간, 알루미늄, 팔라듐, 주석, 티타늄, 루비듐 등을 사용할 수 있다.
- [0014] 상기 유기 반도체 물질은 모두 π -공액 구조를 갖는다. 상기 유기 반도체 물질 및 일반적인 무기 반도체 물질의 차이 중 하나는 공액 경로를 따라 형성된 π -오비탈의 중첩 범위가 다르다는 것이다. 상기 유기 반도체 물질의

경우 오비탈 중첩에 의한 결합 작용이 약 0.1 eV인데 반해, 무기 반도체 물질의 경우는 수 eV이다. 상기 유기 반도체 물질은 반도체 또는 도체 성질을 나타내는데 필요한 전기 특성과 형태(morphologic) 특성을 갖는다. 상기 유기 반도체 물질 중에서 금속 프탈로시아닌은 열적으로 안정하고 수득률과 순도가 높은 물질로 쉽게 합성이 가능하다는 특징이 있다.

[0015] 상기 유기 반도체 물질을 준비한 후에는, 상기 유기 반도체 물질을 유기 반도체 구조체로 성장시킨다. 상기 성장은, 예를 들어, 상기 유기 반도체 물질의 자가조립(self-assembly), 화학적 기상 증착(chemical vapor deposition), 물리적 기상 증착(physical vapor deposition), 광화학적(electrochemical) 방법 중에서 임의적인 방법에 의해 수행될 수 있으나, 상기 자가조립법에 의해 수행하는 것이 바람직하다.

[0016] 상기 자가조립이란 비공유 전자들의 상호작용에 의해서 유기 반도체 물질의 분자들이 자발적이고 가역적으로 구성되는 것으로 정의할 수 있다. 상기 자가조립은 다음과 같이 크게 세 가지 특성을 가진다. 첫 번째로, 일반적인 화학 반응은 열역학 변수들에 의해 무질서도가 증가하는 방향으로 일어나는 데 반해, 자가조립에 의해 형성된 구조체는 그 구성 단위 분자들의 정렬이 잘 되어 있다. 두 번째로, 자가조립은 공유결합, 이온결합, 금속 결합이 아닌 반데르 발스(Vander Waals), 모세관(capillary), π - π , 수소 결합과 같은 약한 상호작용에 의해 이루어진다. 상기 약한 상호작용에 의한 에너지는 그 크기가 매우 작지만 분자의 가장자리 부분의 상호작용에 대해서 알 수 있도록 도와주므로, 자가조립의 이러한 특성은 물질의 합성에 있어서 중요한 역할을 한다. 세 번째로, 자가조립에 의해 원자, 분자뿐만 아니라 나노와 메조스코픽(mesoscopic) 크기에 이르는 다양한 구조체들로부터 구축 단위(building block)가 형성될 수 있다.

[0017] 상기 자가조립의 종류로는 크게 용액기반의 자가조립과 표면 의존적 자가조립이 있으며, 본 발명에서는 그 중 어떠한 것을 사용하여도 무방하다.

[0018] 상기 자가조립에 의한 성장 단계는, 예를 들어, 상기 유기 반도체 물질을 유기 용매에 혼합하여 혼합액을 준비하는 단계; 및 상기 혼합액에 산 용액을 첨가하는 단계를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 유기 용매로는, 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어, n-헥산, n-펜탄, n-옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 테트라히드로푸란, n-부틸에테르, n-프로필에테르, 이소프로필에테르, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 1,1,2,2-테트라클로로에탄 등을 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0020] 상기 산 용액으로는 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어, 하이드록실기를 함유할 수 있다. 상기 산 용액이 하이드록실기를 함유하는 경우, 상기 산이 음이온과 양이온 상태로 해리되는 것이 용이하다. 상기 하이드록실기를 함유하는 산의 예로서는 아세트산, 트리플루오로아세트산, 아세토아세트산, 포름산, 메탄설폰산 등을 들 수 있으며, 이들은 단독으로 또는 2종 이상 조합되어 사용될 수 있다.

[0021] 상기 산 용액의 첨가로 인해, 상기 유기 반도체 물질로 양성자 첨가(protonation)가 이루어지고, 이어서 양성자 첨가가 이루어진 유기 반도체 물질의 내부 산화 환원 반응(internal redox reaction)이 수행됨으로써, 상기 유기 반도체 물질의 자가조립이 이루어져 유기 반도체 구조체가 형성될 수 있다. 이때, 상기 산 용액 중에서 양성자를 제외한 나머지 부분(예를 들어, 트리플루오로아세트산의 경우는 CF_3COO^- 에 해당함)은, 유기 반도체 물질의 분자들 사이의 상호작용을 방해하여 층간간격(interlayer d-space)을 증가시키고, 아울러 상기 성장된 유기 반도체 구조체의 결정성을 떨어뜨릴 수 있다. 상기 산 용액 중에서 양성자를 제외한 나머지 부분은 후술하는 고온 고압처리 단계에서 제거될 수 있으므로, 상기 고온고압처리된 유기 반도체 구조체는 결정성이 강화되거나, 또는 결정성을 가질 수 있는 것이다.

[0022] 상기 성장된 유기 반도체 구조체는 나노 스케일 및/또는 마이크로 스케일의 크기를 가질 수 있으며, 와이어, 튜브, 리본, 입자 등과 같이 다양한 형상을 가질 수 있다. 일 예로, 상기 성장된 유기 반도체 구조체는 그 직경이 100 내지 1000 nm이고, 그 길이가 1 내지 100 μm 일 수 있으며, 아울러 나노와이어의 형상을 가질 수 있다. 그러나, 본 발명은 상기 유기 반도체 구조체의 구체적인 크기 및 형상에 의해 특별히 한정되지는 않는다.

[0023] 유기 반도체 물질을 유기 반도체 구조체로 성장시킨 후에는, 상기 성장된 유기 반도체 구조체를 분산매 내에서 고온고압처리한다. 여기서, 상기 “고온고압처리”에서의 “고온” 및 “고압”은 각각 상기 성장된 유기 반도체 구조체의 결정성을 향상시키거나, 또는 상기 성장된 유기 반도체 구조체가 결정성을 갖도록 하거나, 및/또는 상기 성장된 유기 반도체 구조체의 상변화를 유도할 수 있는 온도 및 압력 조건을 의미한다.

[0024] 상기 분산매로는, 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올 등을 단독으로 또는 2종 이상 조

합하여 사용할 수 있다.

- [0025] 상기 고온고압처리하는 단계는, 예를 들어, 상기 분산매에 분산된 상기 유기 반도체 구조체를 밀폐 가능한 수열 합성기에 투입하는 단계; 및 상기 수열합성기를 진공가열장치에 장입하는 단계를 포함할 수 있다. 이때, 상기 수열합성기를 상기 진공가열장치에 장입한 이후에 소정 시간이 지나면, 상기 수열합성기 내부 공간이 밀폐되어 있으므로, 상기 진공가열장치에 설정된 온도 에 따라 상기 수열합성기 내부 공간의 온도 및 압력은 기체 방정식 ($PV=nRT$)에 부합되도록 상승하게 된다. 즉, 상기 성장된 유기 반도체 구조체가 고온고압처리될 수 있다.
- [0026] 일 예로, 상기 진공가열장치 내부의 온도를 100 내지 300℃로 설정하고, 아울러 압력을 10^{-5} 내지 10^{-1} torr로 설정하여 상기 성장된 유기 반도체 구조체를 고온고압처리할 수 있다. 상기 진공가열장치 내부 온도가 100℃ 미만이거나 내부 압력이 10^{-5} torr 미만이면, 결정성 유기 반도체 구조체로의 성장이 잘 이루어지지 않을 수 있다. 또한, 현재 시판되고 있는 진공가열장치로는 상기 진공가열장치 내부 온도가 300℃를 초과하도록 설정하거나 내부 압력이 10^{-5} torr 미만이 되도록 설정할 수 없다는 한계가 있다.
- [0027] 상기 고온고압처리를 완료한 후에는, 추가적으로 상기 고온고압처리된 유기 반도체 구조체를 열처리할 수 있으며, 이때 상기 진공가열장치를 이용할 수 있다. 상기 열처리시, 그 온도는 100 내지 300℃일 수 있다. 상기 열처리시의 온도가 100℃ 미만이면, 결정성 유기 반도체 구조체로의 성장내지는 성장 강화가 잘 이루어지지 않을 수 있다.
- [0028] 전술한 바에 따르면, 상기 성장된 유기 반도체 구조체의 고온고압처리에 의해 상기 성장된 유기 반도체 구조체의 결정성이 향상되거나, 또는 상기 성장된 유기 반도체 구조체가 결정성을 가질 수 있다. 또한, 상기 성장된 유기 반도체 구조체의 고온고압처리에 의해 상기 성장된 유기 반도체 구조체의 상변화가 유도될 수 있다. 이 때문에, 상기과 같은 과정을 통해 제조되는 본 발명의 일 측면에 따른 결정성 유기 반도체 구조체는 전하 이동 특성, 이동도, 전류-전압 특성, 광전류/암전류 스위칭 성능 등과 같은 광전자 특성이 우수할 수 있다. 또한, 상기 결정성 유기 반도체 구조체는 일정한 정렬 방향을 갖도록 형성될 수 있다. 또한, 전술한 특성들은 상기 고온고압처리 이후에 수행되는 추가적인 열처리 공정을 통해 더욱 강화될 수 있다.
- [0029] 상기한 과정을 거쳐 제조되는 본 발명의 일 측면에 따른 결정성 유기 반도체 구조체는 나노 스케일 및/또는 마이크로 스케일의 크기를 가질 수 있으며, 와이어, 튜브, 리본, 입자 등과 같이 다양한 형상을 가질 수 있다. 일 예로, 상기 결정성 유기 반도체 구조체는 그 측면폭(side-width)(또는 폭, 또는 직경)이 300 nm 내지 3 μ m이고, 그 길이가 5 내지 200 μ m일 수 있으며, 아울러 사각 튜브의 형상을 가질 수 있다. 그러나, 본 발명은 상기 결정성 유기 반도체 구조체의 구체적인 크기 및 형상에 의해 특별히 한정되지는 않는다. 상기 결정성 유기 반도체 구조체는 일정 성장 방향에서 결정성을 가질 수 있다. 여기서, 상기 “일정 성장 방향”은 상기 유기 반도체 물질의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로, 본 발명은 이에 의해 한정되지는 않는다.
- [0030] 이하, 하기 실시예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상이 그에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0031] [실시예]
- [0032] <실시예 1>
- [0033] 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)사로부터 구매한 구리 프탈로시아닌 파우더(10^{-4} M)를 초음파 세척기를 사용하여 클로로포름 용액에 10분 동안 분산시켰다. 이후, 트리플루오로아세트산(1.754×10^{-4} M)을 상기 클로로포름 용액에 첨가한 후, 자석교반기를 사용하여 5시간 동안 혼합하였다. 이에 따라, 구리 프탈로시아닌 분자가 화학적으로 자가조립되어(즉, 막 성장되어(as-grown)) 구리 프탈로시아닌 나노와이어 형태가 되었다. 이후, 자가조립된 구리 프탈로시아닌 나노와이어를 여과한 후, 24시간 동안 건조하여 상기 구리 프탈로시아닌 나노와이어를 수득하였다.
- [0034] 이후, 상기 구리 프탈로시아닌 나노와이어를 메탄올에 분산시킨 후, 상기 메탄올에 분산된 구리 프탈로시아닌 나노와이어를 수열합성기의 일종인 고온고압 체임버(Parr Instrument Acid Digestion Bombs, 4744 general purpose bomb)내에 위치시킨 다음, 상기 고온고압 체임버를 180℃의 온도 및 10^{-3} Torr의 압력 조건의 진공 오븐내에서 10시간 동안 가열하였다. 이러한 고온고압처리 공정후, 상기 고온고압처리된 시료가 들어있는 고온고압 체임버를 진공 오븐내에서 10시간 동안 자연 냉각시켜 구리 프탈로시아닌 나노튜브를 얻었다.(이하, 실시예

1을 통해 얻어진 구리 프탈로시아닌 나노튜브를 “제1 나노튜브”라 한다.)

[0035] <실시예 2>

[0036] 상기 실시예 1을 통해 제조된 제1 나노튜브를 유리 기재 상에 올려 놓은 다음, 상기 제1 나노튜브가 올려져 있는 유리 기재를 진공 오븐내에 투입한 후, 180℃의 온도 및 10^{-3} Torr의 압력 조건에서 10시간 동안 가열하였다. 이러한 열처리 공정후, 상기 열처리된 시료가 들어있는 유리 기재를 진공 오븐내에서 10시간 동안 자연 냉각시켜 구리 프탈로시아닌 나노튜브를 얻었다.(이하, 실시예 2를 통해 얻어진 구리 프탈로시아닌 나노튜브를 “제2 나노튜브”라 한다.)

[0037] <비교예 1>

[0038] 실시예 1의 과정에서 구리 프탈로시아닌 분자가 화학적으로 자가조립되어 형성된 구리 프탈로시아닌 나노와이어를 사용하였다.(이하, 비교예 1에 따른 구리 프탈로시아닌 나노와이어를 “제1 나노와이어”라 한다.)

[0039] <비교예 2>

[0040] 상기 비교예 1에 따른 제1 나노와이어를 유리 기재 상에 올려 놓은 다음, 상기 제1 나노와이어가 올려져 있는 유리 기재를 진공 오븐내에 투입한 후, 180℃의 온도 및 10^{-3} Torr의 압력 조건에서 10시간 동안 가열하였다. 이러한 열처리 공정후, 상기 열처리된 시료가 들어있는 유리 기재를 진공 오븐내에서 10시간 동안 자연 냉각시켜 구리 프탈로시아닌 나노와이어를 얻었다.(이하, 비교예 2를 통해 얻어진 구리 프탈로시아닌 나노와이어를 “제2 나노와이어”라 한다.)

[0041] <나노구조체 특성 측정 및 분석>

[0042] 실시예에 따른 제1 나노튜브, 실시예 2에 따른 제2 나노튜브, 비교예 1에 따른 제1 나노와이어, 비교예 2에 따른 제2 나노와이어 각각의 특성을 평가하는 실험을 진행하였으며, 그 결과를 분석하였다.

[0043] 1. 주사전자현미경 사진, 고해상도 투과전자현미경 사진 측정 및 분석

[0044] 상기 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy: SEM) 으로 Hitachi S-4300을 사용하고, 고해상도 투과전자현미경(High Resolution-Transmission Electron Microscopy: HR-TEM)으로 JEOL JEM-2000EX II systems를 사용하여, 제 1 및 제2 나노튜브, 및 제1 및 제2 나노와이어의 사진을 측정하였으며, 그 결과를 도 1에 도시하였다.

[0045] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 제1 나노튜브, 실시예 2에 따른 제2 나노튜브, 비교예 1에 따른 제1 나노와이어, 비교예 2에 따른 제2 나노와이어 각각의 주사전자현미경 사진 및 고해상도 투과전자현미경 사진으로서, 도 1의 (a) 및 (b)는 제1 나노와이어를, 도 1의 (c) 및 (d)는 제2 나노와이어를, 도 1의 (e) 및 (f)는 제1 나노튜브를, 도 1의 (g) 및 (h)는 제2 나노튜브를 나타낸다. 또한, 도 1의 (a), (c), (e), (g) 각각에 삽입된 도면은 제1 나노와이어, 제2 나노와이어, 제1 나노튜브, 제2 나노튜브 각각의 측면을 보여주는 사진이다.

[0046] 도 1의 (a)에서 보는 바와 같이, 제1 나노와이어의 직경 및 길이는 각각 300 내지 800 nm, 및 20 내지 50 μm 였다. 또한, 도 1의 (b)에서 보는 바와 같이, 제1 나노와이어는 상대적으로 비정질상(amorphotic phase), 즉, 주기적인 패턴들이 없음을 알 수 있었다. 도 1의 (c)에서 보는 바와 같이, 제2 나노와이어의 직경 및 길이는 각각 300 내지 500 nm, 및 20 내지 50 μm 였다. 이를 통해, 열처리 공정에 의해 제2 나노와이어의 직경이 제1 나노와이어의 직경보다 작아졌음을 알 수 있었다. 도 1의 (d)에서 보는 바와 같이, 제2 나노와이어의 결정성 구조를 의미하는 주기적인 스트라이프 패턴을 관찰할 수 있었고, 아울러 제2 나노와이어의 층간간격이 1.2 nm 이하임을 알 수 있었다. 이는 열처리 공정에 의해 결정성이 증가하였음을 의미한다. 도 1의 (a) 및 도 1의 (c)에 도시된 바와 같이, 제1 및 제2 나노와이어의 내부는 채워져 있었다.

[0047] 그러나, 제1 및 제2 나노튜브의 물리적 형상은, 도 1의 (e) 및 도 1의 (g)에 도시된 바와 같이, 내부가 비어있는 직사각형(즉, 내부가 비어 있는 나노미터 크기의 직사각형 도파관) 형상을 가졌다. 이는 고온고압 공정에 의해 구리 프탈로시아닌 나노와이어가 직사각형 형상을 갖는 구리 프탈로시아닌 나노튜브로 구조적인 변화가 이루어졌음을 의미한다. 또한, 제1 및 제2 나노튜브의 길이 및 측면폭은 각각 50 내지 100 μm , 및 500 nm 내지 1.5 μm 였으며, 제1 및 제2 나노튜브의 벽 두께는 100 nm 이하였다. 이를 통해, 제1 및 제2 나노튜브의 크기가 제1 및 제2 나노와이어의 크기보다 큰 것을 알 수 있었다. 또한, 도 1의 (f) 및 도 1의 (h)에서 보는 바와 같이, 제1 및 제2 나노튜브 각각의 층간간격은 1.1 nm 이하, 및 1.0 nm 이하였다.

[0048] 2. FT-IR 스펙트럼 측정 및 분석

[0049] 제 1 및 제2 나노튜브, 및 제1 및 제2 나노와이어의 FT-IR 스펙트럼을 spectrum GX FT-IR system(PERKIN ELMER 사)을 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 2에 도시하였다.

[0050] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 제1 나노튜브, 실시예 2에 따른 제2 나노튜브, 비교예 1에 따른 제1 나노와이어, 비교예 2에 따른 제2 나노와이어 각각의 FT-IR 스펙트럼을 보여주는 그래프이고, 하기 표 1에 IR 특성 피크의 할당(assignment)에 대하여 상세히 나타내었다.

[0051] 도 2 및 표 1을 참조하면, Cu-N 결합의 진동 모드 및 다리 자리(bridge site)에서 C=N-C의 진동 모드에 기인한 IR 특성 피크는 각각 1166 cm^{-1} 및 $1287\text{ (1334)}\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다. 상기 IR 특성 피크는 실시예 1 및 2, 및 비교예 1 및 2에서 모두 동일 위치에서 나타났다.

[0052] 그러나, 단지 제1 나노와이어에 대하여, 트리플루오로아세트산 분자 때문에 1144 , 1384 , 1444 및 1679 cm^{-1} 에서 IR 피크가 달라짐을 관찰하였다. 1144 cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 C-F 신축 모드에 해당하였다. 1384 및 1444 cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 C-O 변형 모드에 해당하였다. 1679 cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 C=O 신축 모드에 해당하였다. 이러한 결과는 제1 나노와이어에 CF_3COO^- 이온이 남아있음을 의미한다.

[0053] 상기 CF_3COOH 분자와 관련된 IR 피크는 O-H와 연관된 모드의 피크를 제외하고는 실시예 1 또는 실시예 2에서는 사라졌다. O-H와 연관된 모드의 IR 피크는 1204 , 2856 , 2926 및 3048 cm^{-1} 에서 나타났다. IR 피크와 연관된 O-H 모드는 고온고압 공정후 사라졌다.

[0054] 상기 FT-IR 스펙트럼 분석에 기초하여, CF_3COO^- 이온은 구리 프탈로시아닌 분자의 화학적인 자가조립에 기여하였고, 아울러 고온고압 및/또는 열처리 공정을 통하여 사라졌음을 알 수 있었다.

표 1

[0055]

진동수 (cm^{-1})				할당 (assignment)
비교예 1	비교예 2	실시예 1	실시예 2	
874	879	878	877	C-H 평면외 변형
901	899	899	899	C _T H 변형
1068	1069	1066	1066	C _β H 평면내 변형
1092	1092	1088	1088	C _β H 평면내 변형
1121	1121	1121	1121	C _β H 평면내 변형 벤젠 평면내 변형
1144	X	X	X	C-F 신축
1167	1167	1166	1166	Cu-N
1204	1206	X	X	C-O 신축 O-H 평면내 변형
1288	1287	1286	1287	다리 자리에서의 C=N-C
1335	1335	1333	1334	다리 자리에서의 C=N-C
1384	X	X	X	C-O 변형
1422	1421	1417	1417	C-C 고리 신축
1444	X	X	X	C-O 변형
1465	1465	1462	1462	C-C 고리 신축
1506	1507	1507	1506	벤젠 평면내 변형
1613	1612	1608	1609	벤젠 고리 신축
1679	X	X	X	C=O 신축
2856	2853	X	X	O-H 신축
2926	2923	X	X	O-H 신축
3048	3046	X	X	O-H 신축

[0056] 3. X-선 회절 패턴 측정 및 분석

[0057] 제 1 및 제2 나노튜브, 및 제1 및 제2 나노와이어의 X-선 회절 패턴을 X-선 회절 장비[PANalytical X'Pert PRO, Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)]를 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 3에 도시하였다. X-선 회절 측정시, 각 나노구조체들은 석영 기재 상에 위치되었다.

[0058] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 제1 나노튜브, 실시예 2에 따른 제2 나노튜브, 비교예 1에 따른 제1 나노와이어, 비교예 2에 따른 제2 나노와이어 각각의 X-선 회절 패턴을 보여주는 그래프로서, 도 3의 (a)는 비교예 1 및 2를, 도3의 (b)는 실시예 1 및 2를 보여주는 그래프이다. 또한, 도 3의 (b)에 삽입된 도면은 β -상의 구리 프탈로시아닌 나노튜브의 단사정 결정구조를 나타낸다.

[0059] 도 3의 (a)를 참조하면, 제1 및 제2 나노와이어의 X-선 회절 피크는 동일 위치에서 나타났다. 제1 및 제2 나노와이어의 6.76° 및 7.301° 에서의 결정성 피크는 α -상 분자 적층 구조를 의미하였다.

[0060] 그러나, 제1 나노와이어의 X-선 회절 피크 강도는 제2 나노와이어의 X-선 회절 피크 강도에 비해 상대적으로 약하였다. 이는 CF_3COO^- 이온이 구리 프탈로시아닌 분자 사이에 남아있기 때문이었다. 상기 잔존하는 CF_3COO^- 이온은 구리 프탈로시아닌 분자의 π - π 적층을 약화시키는데에 기여하였으며, 아울러 결정 형성을 방해하였으나, 자가조립된 구리 프탈로시아닌 나노와이어의 열처리 공정후에, CF_3COO^- 이온이 제거되었으며, 그 결과 결정성 및 π - π 적층이 증가되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 도 1의 (b) 및 도 1의 (d)의 고해상도 투과전자현미경 사진과 부합하였다.

[0061] 도 3의 (b)를 참조하면, 제1 및 제2 나노튜브 각각에 대해 7.08° 및 9.25° 에서 X-선 회절 결정성 피크를 관찰할 수 있었으며, 이는 도 3의 (b)에 삽입된 결정 구조에 도시된 바와 같이, 제1 및 제2 나노튜브가 β -상의 구리 프탈로시아닌 분자 적층 구조를 가짐을 나타낸다.

[0062] α -상 및 β -상 각각에서 구리 프탈로시아닌 분자의 기울어진 각도는 각각 26.5° 및 45.8° 이다. 그런데, 실시예 1에 따른 고온고압 공정은 α -상의 구리 프탈로시아닌 나노와이어가 β -상의 제1 나노튜브로 변형되는 것을 유도하였다.

[0063] X-선 회절 패턴에 대한 브래그(Bragg) 법칙($2d\sin\theta=n\lambda$)을 사용하여 계산한 β -상의 구리 프탈로시아닌 나노튜브의 격자 상수는 $a = 14.646 \text{ \AA}$, $b = 4.696 \text{ \AA}$, 및 $c = 17.316 \text{ \AA}$ 였고, 아울러 각도는 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ 및 $\beta = 105.49^\circ$ 였으며, 단사정(monoclinic) 구조를 나타냈다.

[0064] 제1 및 제2 나노튜브에 대하여, 구리 프탈로시아닌 분자는, 도 3의 (b)에 도시된 바와 같이, (-101) 방향을 따라 잘 배열되었으며, 7.08° 에서 상대적으로 큰 X-선 회절 피크에 대응하였다. 이러한 특징은 제2 나노튜브에서 두드러지게 나타났다. 이를 통해, 고온고압 공정 중, 즉, 닫힌 고온고압 챔버 내에서의 고압 및 고온의 조건하에서, CF_3COOH 분자가 제거되었을 뿐만 아니라 구리 프탈로시아닌 분자가 보다 더 기울어짐과 아울러 에너지적으로 가장 안정한 상태로 가깝게 채워졌음을(closely-packed) 알 수 있었다

[0065] 4. 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼 측정 및 분석

[0066] 제 1 및 제2 나노튜브, 및 제1 및 제2 나노와이어의 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼을 HP-8453 spectrometer를 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 4에 도시하였다.

[0067] 도 4는 본 발명의 실시예 1에 따른 제1 나노튜브, 실시예 2에 따른 제2 나노튜브, 비교예 1에 따른 제1 나노와이어, 비교예 2에 따른 제2 나노와이어 각각의 정규화된 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프로서, 삽입 도면은 구리 프탈로시아닌 분자의 HOMO 및 LUMO 준위를 나타낸다.

[0068] 구리 프탈로시아닌 분자는 구리 원자 주위에 4개의 부분으로 이루어진 프탈로이미노기를 갖는다. 음으로 하전된 리간드인 4개의 프탈로이미노기 및 양으로 하전된 구리 원자는 전기적 쌍극자를 형성한다. 4개의 프탈로이미노기에서 π -공액 경로를 따라 형성된 π -오비탈간의 약한 상호 작용 및 구리 원자의 비국소화된 d-오비탈에 의해, 구리 프탈로시아닌 분자는 HOMO(π -오비탈) 및 LUMO(π^* -오비탈) 준위를 갖는다. 이는 도 4에 삽입된 도면에서 보는 바와 같이, 자외선/가시광선 흡수 특성 밴드를 유도한다.

[0069] 도 4를 참조하면, 제1 및 제2 나노와이어의 자외선/가시광선 흡수 주피크는 382 및 630 nm에서 관찰되었으며, 이들은 각각 소렛-밴드(Soret-band) 및 Q-밴드에 대응하였다. 그런데, 제1 및 제2 나노와이어의 382 및 630 nm

에서의 자외선/가시광선 흡수 피크는, 고온고압 공정에 의한 나노와이어의 구조적인 변형에 기인하여 450 및 653 nm로 각각 천이되었다. 이때, 382 nm에서의 자외선/가시광선 흡수 피크의 강도는 상대적으로 감소하였다. 소랫-밴드의 적색 천이는 $\pi-\pi^*$ 천이차가 감소하였음을 의미한다.

[0070] 한편, Q-밴드의 장파장 영역(800 nm 이상)에서의 자외선/가시광선 흡수 피크는 비교예 1 및 2에 비하여 실시예 1 및 2가 증가하였다. 이는 고온고압 공정후, 인트라-밴드(intra-band)내의 비국소화된 π -전자의 수가 증가하였기 때문이다. 따라서, 고온고압처리된 β -상의 구리 프탈로시아닌 나노튜브의 $\pi-\pi$ 적층 방향을 따라, 전하 이동 특성 및 이동도는 α -상의 구리 프탈로시아닌 나노와이어의 전하 이동 특성 및 이동도보다 더 개선됨을 기대할 수 있다.

[0071] 5. 전류-전압 특성 등의 측정 및 분석

[0072] 제2 나노튜브 및 제1 나노와이어의 전류-전압 특성 등을 측정하였으며, 그 결과를 도 5에 도시하였다. 구체적으로, 제2 나노튜브 및 제1 나노와이어의 광반응 및 게이트 전계에 의존적인(gate field-dependent) $I-V$ 특성을 상온에서 Keithley 237 source-measurement unit으로 측정하였다. 광반응 $I-V$ 특성 곡선 측정시, 입사광의 파장은 455 nm였고, 입사광의 전력은 $7\sim 8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 였다. 광전력은 센서(Thorlabs S130A)가 연결된 광-전력 미터(Thorlabs PM120)로 측정하였다.

[0073] 또한, 게이트 전계에 의존적인 전하 이동 특성을 조사하기 위해, 유기 전계효과 트랜지스터 소자를 제조하였다. 상기 유기 전계효과 트랜지스터 소자에서는 도핑된 p-형 실리콘 웨이퍼($R = 0.001 \sim 0.003 \Omega \cdot \text{cm}$)를 게이트 전극으로 사용하였고, 열적 성장된 산화실리콘층을 유전체층으로 사용하였다. 상기 산화실리콘층의 두께는 200 nm 이하였고, 산화실리콘층의 유전상수는 3.9 이하였다. 또한, 금(Au) 전극을 소스 전극 및 드레인 전극으로 각각 사용하였는데, 이때 소스 전극 및 드레인 전극 각각의 길이 및 폭은 각각 $2 \mu\text{m}$ 이하 및 $1500 \mu\text{m}$ 였다. 상기 금 전극의 양호한 접착력을 위해, 금 전극 증착 전에 티타늄(Ti)층을 5 nm 이하의 두께로 증착하였다. 제2 나노튜브 및 제1 나노와이어와 산화실리콘층 사이의 접착을 향상시키기 위해서 헥사메틸디실라잔(hexamethyldisilazane: HMDS)을 4500 rpm으로 75초 동안 스핀 코팅을 하였다. 제2 나노튜브 및 제1 나노와이어 한가닥을 금 전극 상에 위치시켰고, 폴리(메틸-메타크릴레이트(poly(methyl-methacrylate): PMMA) 용액을 455 rpm으로 75초 동안 스핀 코팅을 한 후에 적당한 압력을 가한 후에 전기적인 측정을 수행하였다.

[0074] 도 5는 본 발명의 실시예 2에 따른 제2 나노튜브, 비교예 1에 따른 제1 나노와이어에 대하여 입사광 또는 적용된 게이트 바이어스에 따른 전류-전압 특성 등을 나타낸 그래프로서, 도 5의 (a)는 대기중 상온에서 광조사($\lambda = 455 \text{ nm}$)가 행해진 경우(light) 및 광조사가 행해지지 않은 경우(dark)에 대하여, 실시예 2 및 비교예 1 각각에 대한 전류-전압 특성 곡선을 나타낸 그래프이고, 도 5의 (b)는 대기중 상온에서 광조사($\lambda = 455 \text{ nm}$)가 행해진 경우 및 광조사가 행해지지 않은 경우에 대하여, 실시예 2의 광전류/암전류($I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$) 스위칭 성능을 보여주는 그래프로서, 삽입 도면은 비교예 1의 광전류/암전류($I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$) 스위칭 성능을 보여주는 그래프이고, 도 5의 (c)는 제1 나노와이어 한가닥을 기반으로 한 유기 전계효과 트랜지스터 소자에서, 다양한 V_g 에 따른 $I_{\text{ds}}-V_d$ 특성 곡선을 보여주는 그래프이고, 도 5의 (d)는 제2 나노튜브 한가닥을 기반으로 한 유기 전계효과 트랜지스터 소자에서, 다양한 V_g 에 따른 $I_{\text{ds}}-V_d$ 특성 곡선을 보여주는 그래프이고, 도 5의 (e)는 제1 나노와이어 한가닥을 기반으로 한 유기 전계효과 트랜지스터 소자에서, $I_{\text{ds}}-V_g$ 및 $(-I_{\text{ds}})^{1/2}-V_g$ 특성 곡선을 보여주는 그래프이고, 도 5의 (f)는 제2 나노튜브 한가닥을 기반으로 한 유기 전계효과 트랜지스터 소자에서, $I_{\text{ds}}-V_g$ 및 $(-I_{\text{ds}})^{1/2}-V_g$ 특성 곡선을 보여주는 그래프이다. 여기서, 평가 조건 및 유기 전계효과 트랜지스터 소자의 패턴은 정량적인 비교에 대하여 동일하였다.

[0075] 도 5의 (a)를 참조하면, 제2 나노튜브 및 제1 나노와이어에 각각 광조사되었을 경우에, 전류 준위는 모두 증가하였으며, 이는 활성적인 광반응성 전기적 특성을 의미하였다.

[0076] 도 5의 (b)를 참조하면, 제2 나노튜브 및 제1 나노와이어에 대하여 높은 전류 상태 및 낮은 전류 상태가 광이 켜졌을 때 및 꺼졌을 때 반복적으로 나타났다. 제2 나노튜브에 대한 $I_{\text{light/dark}}$ 의 비율은 27 ± 1.3 였고, 제1 나노와이어의 $I_{\text{light/dark}}$ 의 비율은 1.2 ± 0.0073 였다. 제2 나노튜브의 $I_{\text{light/dark}}$ 비율은 제1 나노와이어의 $I_{\text{light/dark}}$ 비율보다 22배 이하 정도로 컸다. 따라서, 제2 나노튜브는 제1 나노와이어보다 상대적으로 광에 민감한 전류 특성을 가짐을 알 수 있었다. 이는 제2 나노튜브에서 구리 프탈로시아닌 분자의 상대적으로 강한 $\pi-\pi$ 상호작용 때

문일 수 있다.

[0077] 도 5의 (c) 및 도 5의 (d)를 참조하면, 각 유기 전계효과 트랜지스터 소자에서 음의 방향으로 V_g 가 증가함에 따라 음의 I_{ds} 가 증가하였으며, 이를 통해 상기 소자들은 전형적인 p-형 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 한편, 제2 나노튜브 기반의 유기 전계효과 트랜지스터에 대하여 $-V_g$ 를 적용하였을 때, I_{ds} 의 증폭 및 포화를 관찰할 수 있었다.

[0078] 도 5의 (e) 및 도 5의 (f)의 결과를 사용하여, 전하 캐리어 이동도(μ), 드레인 전류(I_d)의 최대값 및 최소값의 비율, 전류 on/off 비율($I_{on/off}$), 문턱전압(V_{th})을 계산하였다. 제2 나노튜브 기반의 유기 전계효과 트랜지스터의 $I_{on/off}$ 및 V_{th} 는 각각 10^3 및 -29 V인 반면, 제1 나노와이어 기반의 유기 전계효과 트랜지스터의 $I_{on/off}$ 및 V_{th} 는 각각 10^2 및 -2.6 V였다. 제2 나노튜브 기반의 유기 전계효과 트랜지스터의 $I_{on/off}$ 는 제1 나노와이어 기반의 유기 전계효과 트랜지스터의 $I_{on/off}$ 의 10배 이하였다. V_g 에 대한 $(-I_{ds})^{1/2}$ 의 기울기로부터, 제2 나노튜브 기반의 유기 전계효과 트랜지스터의 이동도는 $(2.63 \pm 0.37) \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이었고, 제1 나노와이어 기반의 유기 전계효과 트랜지스터의 이동도는 $(2.07 \pm 0.05) \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이었음을 알 수 있었다. 제2 나노튜브 기반의 유기 전계효과 트랜지스터의 이동도는 제1 나노와이어 기반의 유기 전계효과 트랜지스터의 이동도의 대략 10배였다.

[0079] 이 결과로부터, 제2 나노튜브는 높은 결정성 및 구리 프탈로시아닌 분자의 상대적으로 강한 $\pi-\pi$ 상호작용 때문, 보다 높은 전도 특성을 가졌음을 알 수 있었다.

[0080] 이상 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0081] 따라서, 이상에서 기술한 실시예들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이므로, 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 하며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

도면의 간단한 설명

[0082] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 제1 나노튜브, 실시예 2에 따른 제2 나노튜브, 비교예 1에 따른 제1 나노와이어, 비교예 2에 따른 제2 나노와이어 각각의 주사전자현미경 사진 및 고해상도 투과전자현미경 사진이다.

[0083] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 제1 나노튜브, 실시예 2에 따른 제2 나노튜브, 비교예 1에 따른 제1 나노와이어, 비교예 2에 따른 제2 나노와이어 각각의 FT-IR 스펙트럼을 보여주는 그래프이다.

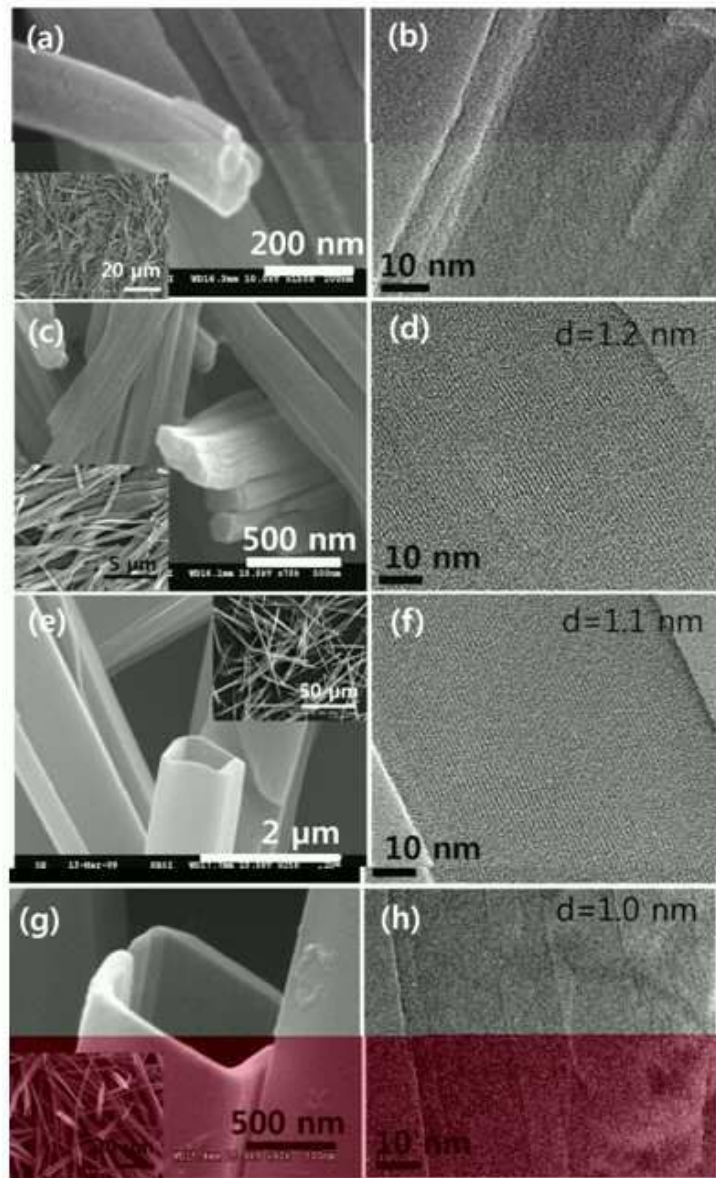
[0084] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 제1 나노튜브, 실시예 2에 따른 제2 나노튜브, 비교예 1에 따른 제1 나노와이어, 비교예 2에 따른 제2 나노와이어 각각의 X-선 회절 패턴을 보여주는 그래프이다.

[0085] 도 4는 본 발명의 실시예 1에 따른 제1 나노튜브, 실시예 2에 따른 제2 나노튜브, 비교예 1에 따른 제1 나노와이어, 비교예 2에 따른 제2 나노와이어 각각의 정규화된 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

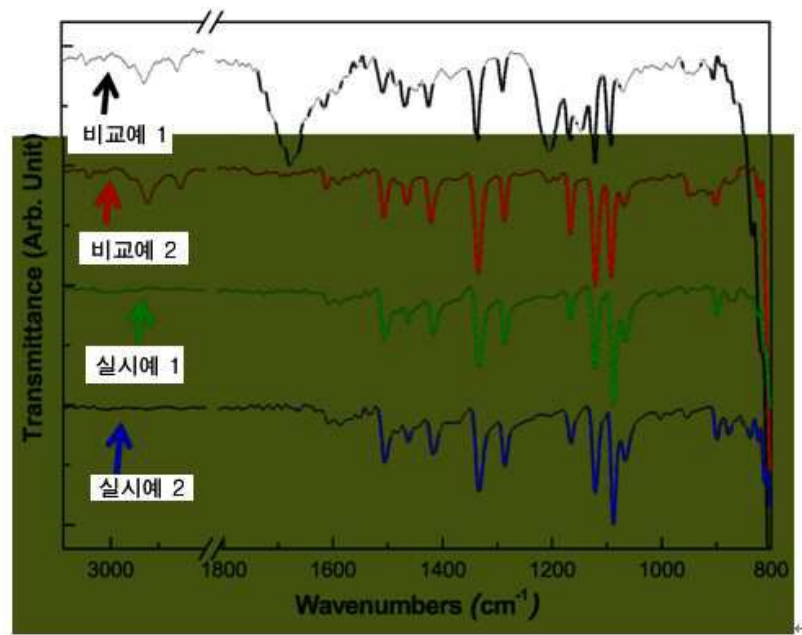
[0086] 도 5는 본 발명의 실시예 2에 따른 제2 나노튜브, 비교예 1에 따른 제1 나노와이어에 대하여 입사광 또는 적용된 게이트 바이어스에 따른 전류-전압 특성 등을 나타낸 그래프이다.

도면

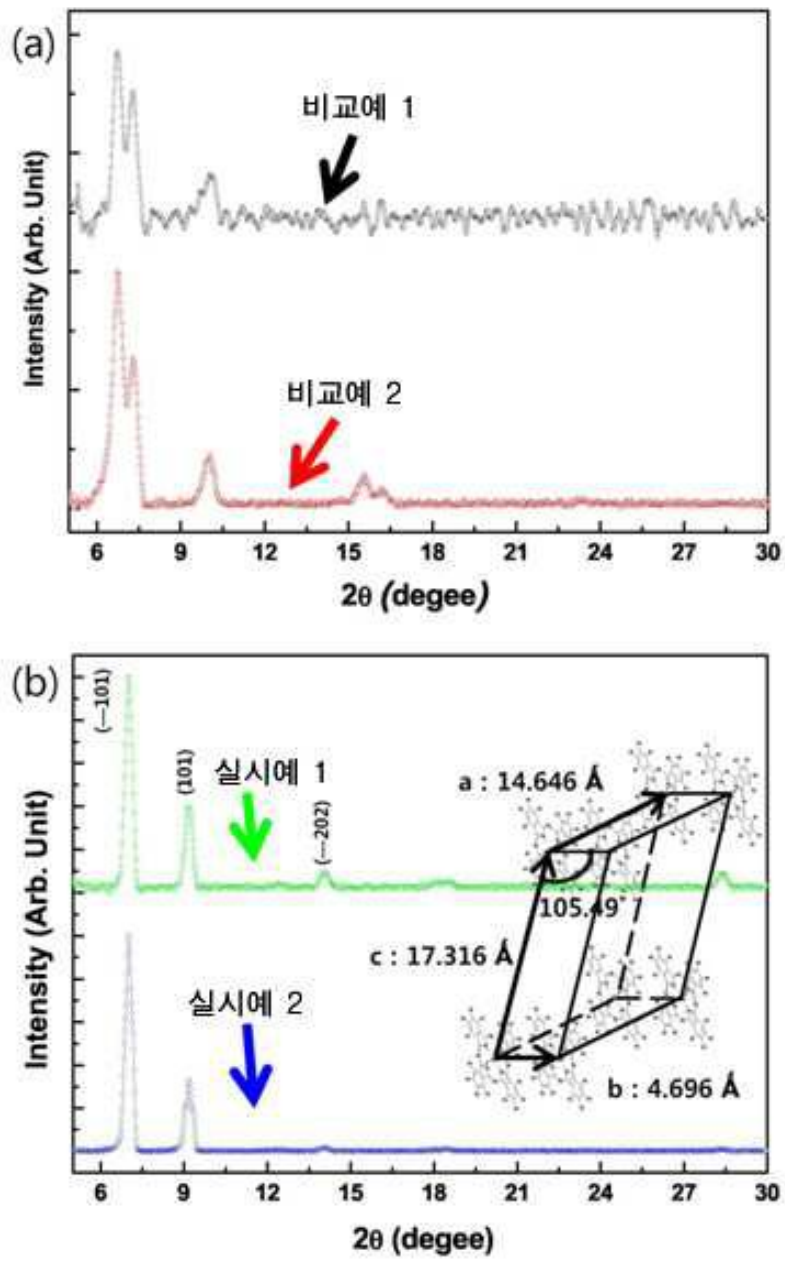
도면1



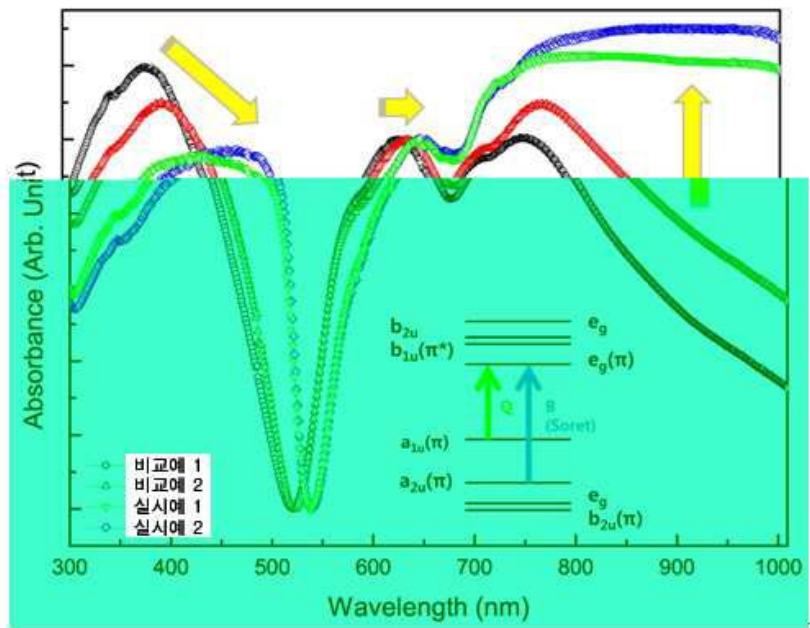
도면2



도면3



도면4



도면5

