



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0049448
(43) 공개일자 2009년05월18일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0115707

(22) 출원일자 2007년11월13일

심사청구일자 2007년11월13일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

이철의

서울 종로구 평창동 350-2 아름마을 을동 201호

이규원

서울 성북구 안암동5가 128-11 404호

권효천

서울 성동구 송정동 85-10 3층

(74) 대리인

현중철

전체 청구항 수 : 총 11 항

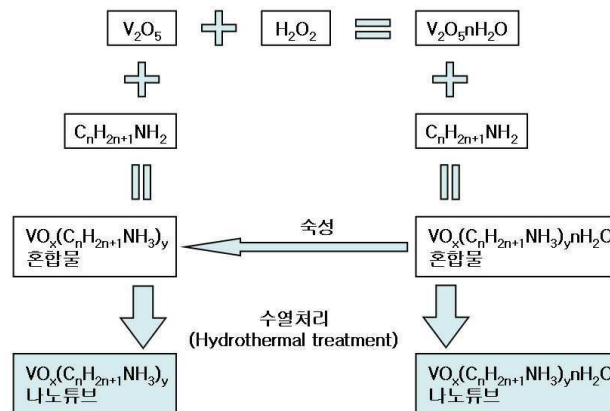
(54) 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브, 이를 포함하는 온도센서 및 그 센서를 구비한 경보기

(57) 요약

광조사시 일정온도에서 절연체-금속-절연체 전이를 하는 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브를 제공한다.

본 발명에 따른 바나듐 산화물 나노튜브는 광조사시 온도가 변화함에 따라 약 -123.15°C 에서 절연체에서 금속으로 첫 번째 상전이가 일어나고, 약 -63.15°C 에서 금속에서 절연체로 두 번째 상전이가 일어난다. 따라서, 바나듐 산화물 나노튜브의 이러한 특성을 이용하여 초저온 영역의 2 개의 특정온도를 정확하게 감지할 수 있는 소형화 또는 경량화된 온도센서를 제공할 수 있다. 이러한 온도센서는 경보기 등에 사용될 수 있다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

광조사시 일정 온도에서 절연체-금속-절연체 전이를 하며 하기 식 1의 화학식을 갖는 것을 특징으로 하는 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브.



(여기서 x는 1.0 내지 2.5이고, y는 0.35 내지 0.38)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브는 광조사시 온도가 변화함에 따라,

첫 번째 전이온도인 $-128.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -118.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 절연체의 성질을 나타내고,

첫 번째 전이온도인 $-128.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -118.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상과 두 번째 전이온도인 $-68.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -58.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 금속체의 성질을 나타내고,

상기 두 번째 전이온도인 $-68.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -58.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 절연체의 성질을 나타내는 것을 특징으로 하는 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브.

청구항 3

기관;

상기 기관 위에 형성된 제 1 전극 박막;

상기 제 1 전극 박막의 상부에 형성되며, 광조사시 일정 온도에서 절연체-금속-절연체 전이를 하며 하기 식 1의 화학식을 갖는 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브를 포함하는 전이 박막; 및

상기 전이 박막의 상부에 형성된 제 2 전극 박막을 구비한 온도센서.



(여기서, x는 1.0 내지 2.5이고, y는 0.35 내지 0.38)

청구항 4

기관;

상기 기관 상부 일부에 형성된 광조사시 일정 온도에서 절연체-금속-절연체 전이를 하며 하기 식 1의 화학식을 갖는 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브를 포함하는 전이 박막;

상기 기관 상부로 상기 전이 박막의 일측면 및 상면 일부에 형성된 제 1 전극 박막; 및

상기 기관 상부로 상기 전이 박막의 상기 일측면에 대향하는 타측면 및 상면 일부에 형성된 제 2 전극 박막을 구비하고,

상기 제 1 전극 박막 및 상기 제 2 전극 박막은 서로 분리되어 있는 온도센서.



(여기서, x는 1.0 내지 2.5이고, y는 0.35 내지 0.38)

청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 전이 박막은 광조사시 온도가 변화함에 따라,

첫 번째 전이온도인 $-128.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -118.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 절연체의 성질을 나타내고,

첫 번째 전이온도인 $-128.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -118.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상과 두 번째 전이온도인 $-68.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -58.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 금속체의 성질을 나타내고,

상기 두 번째 전이온도인 $-68.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -58.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 절연체의 성질을 나타내는 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브를 포함하는 전이 박막을 구비한 것을 특징으로 하는 온도센서.

청구항 6

광조사시 일정 온도에서 절연체-금속-절연체 전이를 하며 하기 식 1의 화학식을 갖는 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브를 포함하는 전이 박막을 구비한 온도센서; 및

상기 온도센서와 직렬로 연결된 경보신호기;를 포함하는 경보기.



(여기서, x 는 1.0 내지 2.5이고, y 는 0.35 내지 0.38)

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 초저온 센서용 바나듐 산화물 나노튜브는 전이 박막을 형성하고, 상기 전이 박막에는 2 개 이상의 전극 박막이 상호 이격되어 콘택하고 있으며,

상기 온도센서는 광조사시 온도가 변화함에 따라,

첫 번째 전이온도인 $-128.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -118.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 절연체의 성질을 나타내고,

첫 번째 전이온도인 $-128.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -118.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상과 두 번째 전이온도인 $-68.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -58.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 금속체의 성질을 나타내고,

상기 두 번째 전이온도인 $-68.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -58.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 절연체의 성질을 나타내는 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브를 포함하는 전이 박막을 구비한 온도센서인 것을 특징으로 하는 경보기.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 온도센서는 상기 첫 번째 전이온도와 두 번째 전이온도를 감지하여 상기 경보신호기로 신호를 전달하는 것을 특징으로 하는 경보기.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 신호는 상기 첫 번째 전이온도와 두 번째 전이온도에서 급격하게 변화된 전기전도도인 것을 특징으로 하는 경보기.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 경보신호기는 전기신호, 빛 및 소리 중 적어도 하나의 신호를 발생하는 소자인 것을 특징으로 하는 경보기.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 경보신호기는 상기 온도센서에 직렬연결된 발광 다이오드 또는 버저인 것을 특징으로 하는 경보기.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 광조사에 의하여 절연체-금속-절연체 전이를 하는 바나듐 산화물 나노튜브의 새로운 특성을 이용한 온도센서 및 이를 포함하는 경보기에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 산업 전반에 걸쳐 온도의 정확한 측정과 관리는 매우 중요하다. 온도를 검출하는 것은 온도센서로서, 이것은 공업, 의학, 우주, 자원탐사, 해양개발, 방재, 공해감시등 산업용에서부터 민생용까지 그 응용범위가 매우 넓고 갈수록 그 범위가 확대되고 있다. 이상적인 온도센서는 측정범위가 넓고 정확하며 소형으로 값이 싸야한다. 그러나 이러한 센서는 현실적으로 존재하지 않기 때문에 사용자는 용도에 맞는 것을 선택하여 사용할 수밖에 없다. 특정온도를 감지하는 온도센서에는 여러 종류가 있으나 가장 값이 저렴하면서 사용하기 편리한 온도센서로 서미스터를 예로 들 수 있다.
- <3> 서미스터는 금속산화물을 소결하여 만들며 온도에 따라 저항치가 변하는 특성을 이용한 것으로 부특성(NTC)서미스터, 정특성(PTC)서미스터로 나눈다. 부특성(NTC)서미스터는 일반적인 금속과 달리, 온도가 높아지면 저항값이 감소하는 부저항온도계수의 특성이 있다. 이러한 부특성(NTC)서미스터는 온도를 감지하고 릴레이 스위치를 구동하여 경보신호가 발생하도록 하는 장치에 주로 사용한다. 이와 같은 서미스터가 널리 사용되고 있으나, 이를 이용한 경보기 등의 기기의 경우 회로가 복잡하다는 단점이 있다.
- <4> 한편, 다른 예로는 열전대(Thermocouple)를 이용한 온도센서가 있는데, 두 종류 금속선의 접합점양단에서 발생하는 기전력 변화를 이용한 것으로 철강, 발전소, 중화학 등 공업용으로 많이 사용되고 있으나 대체로 정확도가 떨어진다는 단점을 가진다. 또한, 바이메탈을 이용한 온도센서가 있는데, 바이메탈도 역시 값이 저렴하여 널리 사용되고 있기는 하나 특정온도의 범위가 너무 넓다는 단점을 가진다.
- <5> 또 다른 한편, 다른 예로는 급격한 금속-절연체 전이(Metal-Insulator Transition: MIT)를 이용한 온도센서가 있는데, 이러한 MIT 소자는 오직 한 번의 금속-절연체 전이를 한다는 한계와 그 전이온도가 상온이라는 한계가 있다. 이러한 한계 때문에 초저온에서 일정온도를 유지하여야 하는 심랭처리(sub-zero treatment)와 같은 공정에서는 사용될 수 없다. 여기서, 초저온이라 함은 섭씨 영하 수십 도에서 영하 150 도 정도의 낮은 온도를 말한다. 일례로, 심랭처리의 경우 적정온도는 사용되는 냉매에 따라 드라이아이스를 사용할 경우에는 그 적정온도가 약 -60 ℃ 이고, 액체질소를 사용할 경우에는 그 적정온도가 약 -140 ℃ 이다. 따라서, 심랭처리 공정 동안에 이 온도가 유지되고 있는지를 감지하기 위한 온도센서가 필요한데, 지금까지 심랭처리에서 사용되었던 온도센서 중 MIT 소자를 이용한 온도센서는 없었고, 또한, MIT 소자 중 두 개의 전이온도를 나타내는 MIT 소자는 없었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <6> 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는, 광조사시 일정온도에서 절연체-금속-절연체 전이를 하는 바나듐 산화물 나노튜브의 새로운 특성을 이용하는 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브를 제공하는 것이다.
- <7> 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는, 상기 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브를 포함하는 온도센서를 제공하는 것이다.
- <8> 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 과제는, 상기 온도센서를 포함하는 경보기를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- <9> 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위해서,
- <10> 광조사시 일정 온도에서 절연체-금속-절연체 전이를 하며 하기 화학식 1을 갖는 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브를 제공한다.

화학식 1

- <11> $\text{VO}_x(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_y$
- <12> (여기서, x는 1.0 내지 2.5이고, y는 0.36 내지 0.38)
- <13> 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브는 광조사시 온도가 변화함에 따라,
- <14> 첫 번째 전이온도인 $-128.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -118.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 절연체의 성질을 나타내고,
- <15> 첫 번째 전이온도인 $-128.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -118.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상과 두 번째 전이온도인 $-68.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -58.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 금속체의 성질을 나타내고,
- <16> 상기 두 번째 전이온도인 $-68.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -58.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 절연체의 성질을 나타내는 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브일 수 있다.
- <17> 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위해서,
- <18> 기관;
- <19> 상기 기관 위에 형성된 제 1 전극 박막;
- <20> 상기 제 1 전극 박막의 상부에 형성되며, 광조사시 일정온도에서 절연체-금속-절연체 전이를 하며 상기 화학식 1을 갖는 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브를 포함하는 전이 박막; 및
- <21> 상기 전이 박막의 상부에 형성된 제 2 전극 박막을 구비한 온도센서를 제공한다.
- <22> 또한, 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위해서,
- <23> 기관;
- <24> 상기 기관 상부 일부에 형성된 광조사시 일정온도에서 절연체-금속-절연체 전이를 하며 상기 화학식 1을 갖는 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브를 포함하는 전이 박막;
- <25> 상기 기관 상부로 상기 전이 박막의 일측면 및 상면 일부에 형성된 제 1 전극 박막; 및
- <26> 상기 기관 상부로 상기 전이 박막의 상기 일측면에 대향하는 타측면 및 상면 일부에 형성된 제 2 전극 박막을 구비하고,
- <27> 상기 제 1 전극 박막 및 상기 제 2 전극 박막은 서로 분리되어 있는 온도센서를 제공한다.
- <28> 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 온도센서는
- <29> 상기 온도센서의 전이 박막이 광조사시 온도가 변화함에 따라,
- <30> 첫 번째 전이온도인 $-128.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -118.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 절연체의 성질을 나타내고,
- <31> 첫 번째 전이온도인 $-128.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -118.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상과 두 번째 전이온도인 $-68.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -58.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 금속체의 성질을 나타내고,
- <32> 상기 두 번째 전이온도인 $-68.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -58.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 절연체의 성질을 나타내는 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브를 포함하는 전이 박막을 구비한 온도센서일 수 있다.
- <33> 본 발명은 상기 세 번째 과제를 달성하기 위해서,
- <34> 광조사시 일정 온도에서 절연체-금속-절연체 전이를 하며 상기 화학식 1을 갖는 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브를 포함하는 전이 박막을 구비한 온도센서 및 상기 온도센서와 직렬로 연결된 경보신호기를 포함하는 경보기를 제공한다.
- <35> 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 경보기는
- <36> 상기 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브가 전이 박막을 형성하고, 상기 전이 박막에는 2 개 이상의 전극 박막이 상호 이격되어 접촉하고 있으며,

- <37> 상기 온도 센서는 광조사시 온도가 변화함에 따라,
- <38> 첫 번째 전이온도인 $-128.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -118.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 절연체의 성질을 나타내고,
- <39> 첫 번째 전이온도인 $-128.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -118.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상과 두 번째 전이온도인 $-68.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -58.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 금속체의 성질을 나타내고,
- <40> 상기 두 번째 전이온도인 $-68.15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -58.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 절연체의 성질을 나타내는 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브를 포함하는 전이 박막을 구비한 온도센서인 경보기일 수 있다.
- <41> 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따르면, 상기 경보기는
- <42> 상기 온도센서가 상기 첫 번째 전이온도 및 두 번째 전이온도를 감지하여 상기 경보신호기로 신호를 전달하는 경보기일 수 있다.
- <43> 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 경보기는
- <44> 상기 신호가 상기 첫 번째 전이온도 및 두 번째 전이온도에서 급격하게 변화된 전기전도도인 경보기일 수 있다.
- <45> 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 경보기는
- <46> 상기 경보신호기가 전기신호, 빛 및 소리 중 적어도 하나의 신호를 발생하는 소자인 경보기일 수 있다.
- <47> 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 경보기는
- <48> 상기 경보신호기가 상기 온도센서에 직렬연결된 발광 다이오드 또는 버저인 경보기일 수 있다.

효 과

- <49> 본 발명은 광조사시 일정온도에서 절연체-금속-절연체 전이를 하는 바나듐 산화물 나노튜브의 새로운 특성을 이용하는 것이다. 따라서, 이러한 특성을 이용하여 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브를 제공할 수 있다. 또한, 상기 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브를 포함하는 하나의 소자로 초저온 영역의 2 개의 특정 온도를 정확하게 감지할 수 있는 소형화 또는 경량화된 온도센서와 상기 온도센서를 포함하는 경보기를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <50> 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 그러나 이들 실시예 및 실험예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예 및 실험예에 의한 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명한 것이다. 실시예 전체에 걸쳐서 동일한 참조부호는 동일한 구성요소를 나타낸다.
- <51> 탄소나노튜브(carbon nanotube)의 성공적인 합성은 나노 크기의 물질들에 대한 세계적인 관심을 끌었다. 그 후, 전이금속 산화물의 나노구조를 합성하려는 많은 시도가 있었다. 그 중에서도 바나듐 산화물 나노튜브(vanadium oxide nanotubes)에 관심이 증가하고 있다. 최근 10년 사이에 바나듐 산화물과 유기물로 구성된 다양한 형태의 유기-무기 혼성 물질들(organic-inorganic compounds)이 합성되었고 이들은 촉매, 센서, 전극 등으로의 잠재적인 응용성으로 인하여 많은 관심을 불러일으키고 있다.
- <52> 이러한 바나듐 산화물 나노튜브(화학식, $\text{VO}_x(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_y$)를 구성하는 바나듐 산화물-유기물 혼성 물질은 수열 처리(hydrorothermal treatment)를 통하여 다양한 형태의 나노구조를 형성하는 것으로 알려졌다. 지금까지 알려진 바나듐 산화물 나노튜브의 구조는 다른 나노튜브와 달리 매우 독특하다. 이 나노튜브는 2차원의 바나듐 산화물 층이 두루마리나 혹은 동심원의 형태로 되어있다. 도 1은 바나듐 산화물 나노튜브의 모식도를 보여주고 있으며, 도 2는 튜브벽(tube-wall)의 모식도를 보여주고 있다. 튜브벽은 유기물층과 무기물층이 번갈아 존재하는 형태로 되어있다. 튜브벽 사이의 거리는 유기물층의 유기사슬의 길이의 의해 조절 가능하며 각각의 무기물층은 유기물 층에 의해 격리되어 있다. 혹은 반대로 유기물층이 무기물층에 의해 격리되어 있는 것으로 볼 수 있다. 즉 바나듐 산화물의 튜브벽은 바나듐 산화물층과 알킬암모늄층이 번갈아 존재하는 형태이다.
- <53> 바나듐 금속이온은 뒤틀린 옥타헤드랄 배위(distorted octahedral coordination)와 테트라헤드랄 배위(tetrahedral coordination)에서 찾을 수 있다. 바나듐-옥타헤드라(V-octahedra)는 서로가 끝 부분을 공유하면서 결합하여 지그재그의 형태의 VO-사슬(VO-chain)을 형성한다. 여기서 바나듐-옥타헤드라는 바나듐 원자 주위

에 6 개의 최인접 산소원자가 있는 8 면체의 형태를 말한다. VO-사슬(VO-chain)의 배열은 하나의 층을 형성하고, 이와 같이 형성된 또 다른 층 사이에 테트라헤드랄 V-site가 있다. 즉 상기 두 개의 층 사이에 테트라헤드랄 V-site가 있는 이중층을 형성한다. 바나듐 산화물 나노튜브의 자기적 및 전기적 성질은 전자와 정공의 도핑에 의하여 커다란 영향을 받는다. 또한, 바나듐 산화물 나노튜브의 광학적 및 전기적 성질은 유기물층과 무기물층의 거리에 따라 완만하게 변한다. 따라서, 상기 거리를 조절하여 금속-절연체 전이온도를 조절할 수 있다.

<54> 바나듐 산화물 나노튜브의 유기사슬층은 전기적으로 강한 절연체이며 자기적으로 약한 반자성(diamagnetic)을 보인다. 유기사슬층은 단순화된 형태의 지질막으로 볼 수 있다. 지질막은 막을 구성하는 유기사슬 개개의 열운동(Thermal motion)은 물론 이들의 집합적인 운동(collective motion)을 통하여 다양한 상전이(phase transition)를 겪는다. 따라서 다양한 상이 존재하며 각각의 상에서 유기사슬의 운동 상태도 달라진다.

<55> 무기물층, 즉 바나듐 산화물층은 V_2O_5 에 가까운 화학조성을 하고 있으며, 바나듐이온은 V^{4+} 과 V^{5+} 이 비슷한 비율로 존재하는 mixed-valence 상태인 것으로 알려져 있다. V^{5+} 에는 짝짓지 않은 전자가 존재하지 않으나, V^{4+} 에는 3d 궤도에 하나의 짝짓지 않은 전자가 존재한다. 나노튜브의 바나듐 산화물층은 $K_2V_2O_5$ 에 가까운 구조를 하고 있는 것으로 여겨지고 있다. 바나듐 산화물의 전기적 특성과 자기적 특성은 V^{4+} 의 전자에 의해서 결정된다. 따라서, 리튬 이온 전지의 캐소드로 널리 사용되는 일련의 화합물(compound)로 이루어진 Mixed-valence 바나듐 산화물은 스핀, 궤도, 그리고 전하 자유도 사이의 밀접한 상호작용 때문에 풍부한 전기적 및 자기적 성질을 가진다. 바나듐 산화물(VO_x , x 는 $1.0 < x < 2.5$)은 금속에서 절연체로 전이를 할 수 있고 이것의 전도 메커니즘은 전이 금속 이온의 다른 원자가 상태(valence state)들에서의 전자의 뛰기(hopping)때문이라고 전반적으로 받아들여지고 있다. 결정의 뒤틀림 및 전자와 포논의 상호작용과 관련된 효과는 전이를 결정하는 중요한 역할을 하는 것으로 생각되어 진다.

<56> 한편, 전하 밀도 파(charge density wave)는 전하-포논의 결합으로부터 발생할 수 있다는 것이 발견되었다. 결과적으로, 전자와 전자와의 상호관계와 전자와 격자의 상호작용에 의하여 VO_2 는 모트 절연체라는 것과 결정 뒤틀림은 금속-절연체 전이때문이라는 결론에 이르렀다. 또한 저온 절연체의 가전자대로 들어간 정공의 광-도핑(Photo-doping of holes)은 VO_2 의 금속상을 형성한다고 알려져 있다.

<57> 나노튜브의 바나듐 산화물층은 전기적으로 p-type의 반도체에 가깝고 자기적으로 양자스핀액체(quantum spin liquid)상태인 것으로 보인다. 정공(hole)이나 전자를 도핑(doping)하면, 스핀액체상태의 원인인 스핀 방해(spin frustration)가 제거되고 100℃까지도 강자성(ferromagnetic)혹은 준강자성(ferrimagnetic) 특성을 나타낸다. 이것은, 전기적 및 자기적 특성이 조절 가능한 강자성 반도체 나노튜브(ferromagnetic semiconductor nanotube)를 만들 수 있게 되었다는 것을 의미한다.

<58> 도핑에 의한 강자성의 발견은 바나듐 산화물 나노튜브의 자기적 특성에 대한 연구를 촉발시켰다. SQUID(superconducting quantum interference device)및 바나듐 NMR(nuclear magnetic resonance)를 이용하여 도핑 되지않은 바나듐 나노튜브의 스핀액체상태를 꽤 상세히 규명할 수 있었다. 이온교환(ion exchange)방법을 사용하여 유기사슬층을 나트륨(Na) 혹은 망간(Mn) 등으로 치환했을 때, 더욱 쉽게 도핑이 된다는 사실도 알려졌다. 또한, 바나듐 산화물 나노선(nanowire) 혹은 나노막대(nanorod)와 같은 다른 형태의 나노구조에서도 약간의 전기적 혹은 자기적 특성에 대한 연구들이 최근 발표되었으나, 아직까지 바나듐 산화물 나노구조의 물성에 대한 연구는 매우 일천하다. 대부분의 연구가 합성법 혹은 형태를 규명하는 정도이며, 자기적 혹은 전기적 특성에 대한 연구가 최근 활기를 띠고 있다. 광학적 혹은 광전기적(optoelectronic)특성에 대한 연구는 거의 없다.

<59> 이에, 본 발명자는 바나듐 산화물 나노구조의 광학적 혹은 광전기적(optoelectronic)특성에 대한 연구 및 실험을 행하고, 그 결과에 근거하여 광조사에 의하여 절연체-금속-절연체 전이를 하는 바나듐 산화물 나노튜브의 새로운 특성을 알게 되었고, 이를 이용하여 특정온도를 정확하게 감지할 수 있는 온도센서에 적용 가능하다는 것을 알게 되었다.

<60> 본 발명의 바나듐 산화물 나노튜브의 보다 상세한 제조 방법은 다음과 같다.

<61> 본 발명에 따른 바나듐 산화물 나노튜브의 전체적인 제작 체계를 도 3에 나타내었다. V_2O_5 와 알킬아민($C_nH_{2n+1}NH_2$)을 출발물질로 사용하여 나노튜브를 합성하는 과정은 나노튜브의 선구물질(precursor)을 준비하는 과

정에서 크게 두 가지로 나누어진다. 본 발명에서는 알킬아민 중 옥타데실아민(octadecylamine)(Aldrich, 98%)을 사용하였다. 하나는 두 출발물질을 에탄올 등의 용매에 섞어서 수일간 숙성시키는 방법이고, 다른 하나는 V_2O_5 와 과산화수소를 섞어서 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 겔을 만든 후 알킬아민을 혼합하여 숙성시키는 방법이다. 방식은 다르지만 결과적으로 만들어지는 선구물질은 $VO_x(C_nH_{2n+1}NH_3)_{0.5}$ 형태의 층상구조이다. 두 방식으로 만들어진 선구물질의 바나듐 산화물층이 구조적인 차이를 보이는 지는 명확하게 알려져 있지 않으나 크게 다르지 않을 것으로 여겨진다. 알킬아민의 사슬길이에 따라 선구물질 합성방법을 달리해야 효과적인 것으로 여겨진다. 다른 한편으로, 숙성과정에서 일어나는 가수분해(hydrolysis)에 의해서 알킬아민이 알킬암모늄(alkylammonium) 이온($C_nH_{2n+1}NH_3^+$)으로 변환된다.

<62> 상기 선구물질인 $VO_x(C_nH_{2n+1}NH_3)_{0.5}$ 층상구조를 수 일간 수열처리(hydrothermal treatment)하면 $VO_x(C_nH_{2n+1}NH_3)_y$ 형태의 나노튜브가 형성된다. 여기서 x는 1.0 내지 2.5이고, y는 0.35 내지 0.38 정도로 여겨지며, 선구물질에 있던 알킬암모늄의 75%정도만 나노튜브에 포함되는 셈이다.

<63> 매우 드물지만, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 겔을 선구물질로 사용하여 나노튜브를 합성하는 방법도 있다. 이렇게 합성된 나노튜브는 수율이 그다지 높지 않다.

<64> 제조된 바나듐 산화물 나노튜브는 광조사시 일정온도에서 절연체-금속-절연체 전이를 한다. 따라서, 바나듐 산화물 나노튜브의 이러한 특성을 이용하여 하나의 소자로 2 개의 특정 온도를 정확하게 감지할 수 있는 소형화 또는 경량화된 온도센서를 제조할 수 있다.

<65> 실시예 1 바나듐 산화물 나노튜브의 합성.

<66> 바나듐 산화물 나노튜브의 합성을 위해, V_2O_5 파우더(Sigma)와 옥타데실아민(octadecylamine)(Aldrich, 98%)을 2:1의 몰비율로 에탄올에 넣은 후 대기압하에서 2시간 동안 교반하였다. 교반과정 후 완성된 노란색 용액 부산물을 탈이온수와 반응시키고, 상온에서 48시간 동안 교반하여 혼합물을 제조하였다. 이 후 수열처리(hydrothermal treatment)를 하기 위하여 반응이 완료된 상기 혼합물을 고온반응기(autoclave)에 옮긴 후 180 °C에서 10일 동안 넣어두었다. 그 후 에탄올과 탈이온수로 세척하여 바나듐 산화물 나노튜브(화학식 $VO_x(C_nH_{2n+1}NH_3)_y$, 여기서 x는 1.0 내지 2.5이고, y는 0.35 내지 0.38)로 이루어진 파우더를 제조하였다.

<67> 도 4는 상기 바나듐 산화물 나노튜브를 전자 투과 현미경(TEM)을 사용하여 관찰한 사진이다. 사진중에 다중벽 집중 튜브 구조가 관찰되어지며, 외경은 85 nm이고 길이는 9 μm 에 이른다. 무기물층(바나듐 산화물) 사이의 거리는 X-ray 회절 패턴으로 측정한 값은 3.51 nm 이고 TEM 사진으로 측정한 값은 3.52 nm 이다.

<68> 실험예 1 바나듐 산화물 나노튜브의 전기적 물성 측정.

<69> 전기적 물성 측정을 위해, 상기 파우더를 2.29 MPa 압력을 가하여 정육면체의 시편을 제작하였다. 바나듐 산화물 나노튜브의 모든 전기전도도의 측정은 온도를 내리면서 표준 2 탐침법을 이용하여 실행하였다. 측정 방법을 더욱 상세하게 설명하면, 1 mm 간격의 두 개의 전극으로 전도성은 젤라틴(conducting silver gelatin)을 사용하였고, 상기 전극에 골드 와이어를 연결하였으며, 이 골드 와이어를 Keithley 4200 계측장비에 연결하여 50K ~ 330K 의 온도범위에서 전기전도도를 측정하였다. 암 전류(dark current)는 온도 범위 50K~330K에서 Keithley 4200을 사용하여 1 V의 고정전압에서 측정하였고, 광전류(photocurrent)는 300-W 정격의 제논(xenon)램프로부터 방출된 $10mW/cm^2$ 의 백색광을 약 30초간 조사하면서 각각의 온도에서 Keithley 4200을 사용하여 1 V의 고정전압에서 측정하였다.

<70> 1-(1) 암전도도 측정.

<71> 도 5는 암전도도(σ_{dark})를 $\ln(\sigma_{dark}T)$ vs T^{-1} 로 나타낸 것이므로, 금속-절연체 전이가 보이지 않는다. 빛을 조사하기 이전에 측정된 암전도도는 330 K에서 $7 \times 10^{-7} \Omega^{-1}cm^{-1}$ 이고 50 K에서는 $2 \times 10^{-12} \Omega^{-1}cm^{-1}$ 이었다. 바나듐 산화물 나노튜브의 암전도도는 전이 금속 산화물의 바닥 상태의 모트-절연성을 고려하여 Mott small-polaron theory의 일반적인 프레임워크를 이용하여 설명하였다.

<72> Mott small-polaron theory의 전기전도도는 하기 수학식 1 또는 2와 같다.

수학식 1

<73>
$$\sigma = [v_0 e^2 C(1-C)/kTR] \exp(-2\alpha R) \exp(-W/kT)$$

수학식 2

<74>
$$\ln(\sigma T) = \ln A - W/kT$$

<75> 여기서 v_0 는 포논 진동수이고, α 는 파동함수 감쇠 비율, R 은 평균 뛰기(hopping) 거리, e 는 전자의 전하량, k 는 볼츠만 상수를 의미이다. 수학식 2는 수학식 1의 양변에 로그를 취한 것이다.

<76> C 는 전자(또는 폴라론)가 차지하는 자리의 부분을 나타내거나 전이 금속 이온의 전체 농도에 대한 낮은 가전자 상태의 농도의 비율을 나타내며 하기 수학식 3으로 나타낼 수 있다.

수학식 3

<77>
$$C = V^{4+} / (V^{4+} + V^{5+})$$

<78> Austin과 Mott에 의해 제안된 수학식 1에 있는 뛰기 전도를 위한 활성화 에너지(W)는 전도도가 열적으로 활성화 되었다는 것을 보여준다. 활성화 에너지(W)는 하기 수학식 4와 같다

수학식 4

<79>
$$W \simeq W_h + \frac{1}{2} W_d$$

<80> 여기서 뛰기 활성화 에너지 W_h 는 결합 중심의 진동 시스템과 전자 시스템간의 강한 결합에 필요한 최소한의 에너지이다. 그리고 W_d 는 매질의 랜덤 구조에 기인하는 무질서 에너지이다. 수학식 1은 오직 고온 영역 ($T > \frac{1}{2} \Theta_d$, Θ_d 는 Debye Temperature)에서 유효하다. 낮은 온도에서 W 는 연속적으로 $W \simeq W_h + \frac{1}{2} W_d$ 에서 $\frac{1}{2} W_d$ 로 떨어진다. 도 5에 나타난 직선은 온도 범위 220K와 330K에서 수학식 2와 잘 맞는다. 도 5에 나타난 직선의 기울기로부터 활성화 에너지 $W=0.35$ eV를 얻었다.

<81> 1-(2) 광전도도 측정.

<82> 광전도도는 30초-조도 후 즉시 측정하였다. 상온(25 °C)에서 암 전도도는 $9.24 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이었으나, 광전도도는 조도 후 약 백만 배 증가하였다. 도 6은 바나듐 산화물 나노튜브의 광전도도의 온도의존성을 $\ln(\sigma_{\text{photo}} T)$ vs T^{-1} 로 나타낸 것이다. 도 6은 수학식 2에 맞는다. 이것은 높은 온도 영역(이하, ' I_H ')과 낮은 온도 영역(이하, ' I_L ')에서의 암전도도 뿐만 아니라 광전도도도 Mott small-polaron hopping model를 따른다는 것을 나타낸다.

<83> 본 발명자는 이 부분에서 놀라운 발견을 하게 되었는데, 두 절연 영역 사이의 중간온도영역(이하, ' M ')에서 전기전도도가 온도가 감소함에 따라 증가하는 금속의 형태를 나타낸다는 것이다. 이것은 약 210K(-68.15 °C ~ -58.15 °C)와 약 150K(-128.15 °C ~ -118.15 °C)에서 연속적으로 온도가 감소함에 따라 절연체에서 금속으로 ($I_H \rightarrow M$) 그리고 금속에서 절연체($M \rightarrow I_L$)의 전이가 시스템에서 진행됨을 나타낸다. 이는 광유도 재진입 절연체-금속-절연체 전이(photo-induced reentrant insulator-metal-insulator transitions)가 나노스케일 시스템에서 발생됨을 나타낸다.

<84> 기존의 VO_x 와 몇몇의 반도체 재료에서는 오직 한번의 (광유도)금속-절연체 전이가 관찰된 것에 비교하여 볼 때, 상기의 바나듐 산화물 나노튜브의 두 번의 금속-절연체 전이의 발견은 지금까지 볼 수 없었던 새로운 발견이다. 또한, 전이온도의 범위가 210K 와 150K를 기준으로 $\pm 5K$ 이므로 매우 정교한 온도를 감지할 수 있다. 따라서, 바나듐 산화물 나노튜브의 이러한 성질을 이용하여 초저온 영역의 2 개의 특정온도를 정확하게 감지할 수 있는 초저온 온도센서용 바나듐 산화물 나노튜브를 제공할 수 있다.

- <85> 도 6의 각 상에서의 직선 라인의 기울기로부터 활성화 에너지를 구했다. 고온 절연상(I_H)의 서로 다른 기울기에 서 튀기 활성화 에너지 $W=0.18$ eV 와 $W_d=0.13$ eV 를 얻었다. 저온 절연상(I_L)에서는 $W=0.068$ eV와 $W_d=0.018$ eV 를 얻었다. 이것은 광유도 전자 튀기의 활성화 에너지가 암흑에서의 활성화 에너지(0.35 eV)보다 작고, I_L 상의 활성화 에너지가 I_H 의 활성화 에너지보다 작다는 것을 나타낸다. 즉, 빛을 조사한 상태에서는 활성화 에너지가 대폭 감소하여 전하운반자의 운동이 매우 수월해졌으며, 금속상에서 뿐만이 아니라 절연체 상태에서도 나노튜브의 전기적 상태가 변형되었다는 것을 알 수 있다.
- <86> 낮은 온도에서의 $I_L \rightarrow M$ 상전이는 모트 절연체-금속 전이를 나타내는데 이는 I_L 상에서의 광전이 또는/및 전하 운반자의 광 도핑에 기인하여 일어나는 것이다. 그러나, M 상에서의 전기전도도는 I_L 상의 전기전도도에 비해 매우 낮다. 이는 $I_L \rightarrow M$ 상전이 직 후 전하농도가 감소함을 나타낸다. $I_L \rightarrow M$ 상전이를 동반하는 구조 변형이 전하 운반자의 광여기를 방해한다. 다른 한편으로는, 완전히 여기된 이온의 전자 껍질이 정공과 간섭하여 전하 운반자를 감소시킨다. 따라서, 고온에서의 $M \rightarrow I_H$ 상전이는 정전기 차폐(electrostatic screening)에 의한 것일 수 있다. 즉, 전하 농도의 커다란 감소는 모트 절연체로의 재진입 전이를 발생시킨다.
- <87> 실시예 2 온도센서.
- <88> 온도센서는 바나듐 산화물 나노 튜브로 구성된 박막(이하, '전이박막'이라 한다.) 및 2 개 이상의 전극 박막을 포함한다. 온도센서는 전이 박막 및 전극 박막들의 위치에 따라 적층형(또는 수직형) 구조와 평면형 구조를 가질 수 있다.
- <89> 도 7은 적층형 구조를 가지는 온도센서에 대한 단면도이다.
- <90> 도 7을 참조하면, 적층형 구조를 가지는 온도센서는, 기판(100), 기판(100)상부에 형성된 제 1 전극 박막(410), 전이 박막(300) 및 제 2 전극 박막(420)을 포함한다.
- <91> 도 8은 평면형 구조를 가지는 온도센서에 대한 단면도이다.
- <92> 도 8을 참조하면, 평면형 구조를 가지는 온도센서는, 기판(100), 기판(100)상면 일부에 형성된 전이 박막(300) 및 기판(100)의 상부로 전이 박막(300) 측면과 상면으로 서로 대향하면서 형성된 제 1 전극 박막(410a) 및 제 2 전극 박막(420a)을 포함한다. 즉, 제 1 전극 박막(410a)과 제 2 전극 박막(420a)은 전이 박막(300)을 사이에 두고 서로 분리되어 있다.
- <93> 한편, 적층형과 평면형 온도센서는 전이 박막과 기판사이에 격자 부정합을 완화시키기 위하여 버퍼층(200)을 삽입할 수도 있다.
- <94> 상기 온도센서는 마이크로 미터(μm)단위의 소형으로 만들 수 있고, 1 개의 온도센서로 2 개의 특정온도를 정확하게 감지할 수 있어 경제적이 측면에서도 비용절감의 효과가 있다.
- <95> 실시예 3 경보기.
- <96> 본 발명의 온도센서는 첫 번째 전이온도($-128.15^\circ C \sim -118.15^\circ C$)와 두 번째 전이온도($-68.15^\circ C \sim -58.15^\circ C$)를 감지하고 외부로 그러한 상태를 알리기 위해서, 온도센서에 전기 또는 전자소자 등이 연결되게 된다. 또한, 온도센서는 전이온도에서 전기적 특성, 즉 전기전도도가 급격히 변하므로 그러한 변화를 측정하기 위해서는 소정의 특정 전압이 전극 박막을 통하여 전이 박막에 지속적으로 인가되어야 한다.
- <97> 상기와 같이 구성된 온도센서는 전기신호, 빛, 소리 등을 발생시킬 수 있는 다양한 전기 또는 전자소자를 정보 신호기로 사용하여 상기 온도센서를 포함하는 경보기를 제작할 수 있다.
- <98> 상기의 정보신호기로 발광 다이오드 또는 버저가 사용되거나, 또는, 발광 다이오드와 버저가 동시에 사용될 수 있다.
- <99> 한편, 온도센서는 온도변화를 측정하고자 하는 곳에 설치하고 경보 신호기는 원거리 관제소 등에 설치하고 전선을 통해 연결할 수 있다.

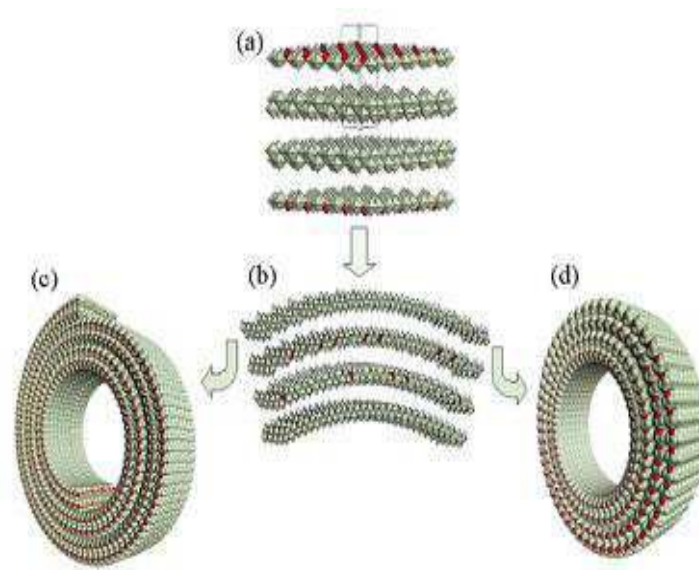
도면의 간단한 설명

- <100> 도 1 은 바나듐 산화물 나노튜브의 모식도이다.

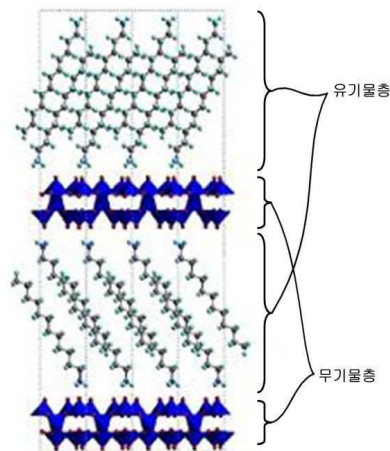
- <101> 도 2 는 튜브벽의 모식도이다.
- <102> 도 3 은 수열처리 방법에 의하여 바나듐 산화물 나노튜브를 제작하는 체계를 나타낸다.
- <103> 도 4 은 바나듐 산화물 나노튜브를 전자 투과 현미경(TEM)을 사용하여 관찰한 것이다.
- <104> 도 5 는 바나듐 산화물 나노튜브의 암전도도의 온도의존성을 $\ln(\sigma_{\text{dark}}T)$ vs T^{-1} 로 나타낸 것이다.
- <105> 도 6 는 바나듐 산화물 나노튜브의 광전도도의 온도의존성을 $\ln(\sigma_{\text{photo}}T)$ vs T^{-1} 로 나타낸 것이다.
- <106> 도 7 은 적층형 구조를 가지는 온도센서에 대한 단면도이다.
- <107> 도 8 은 평면형 구조를 가지는 온도센서에 대한 단면도이다.

도면

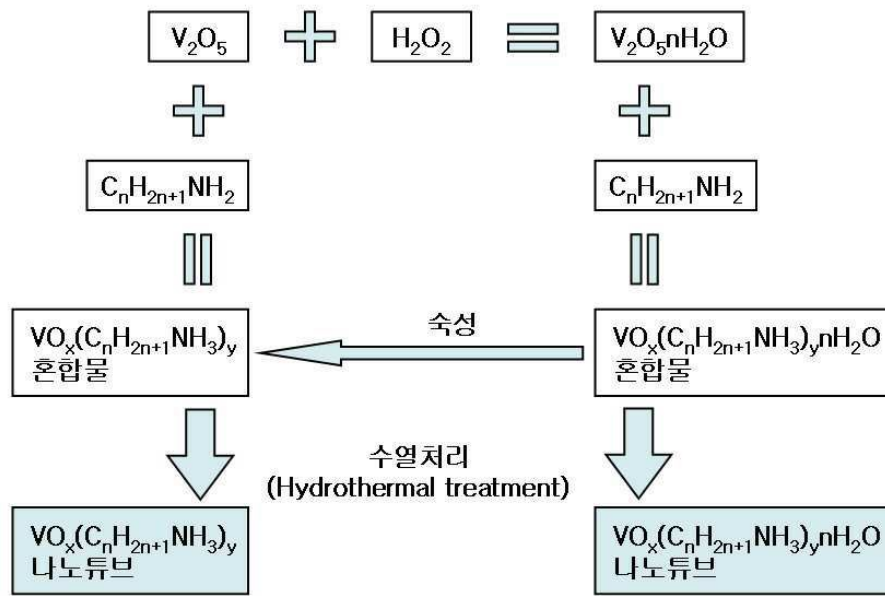
도면1



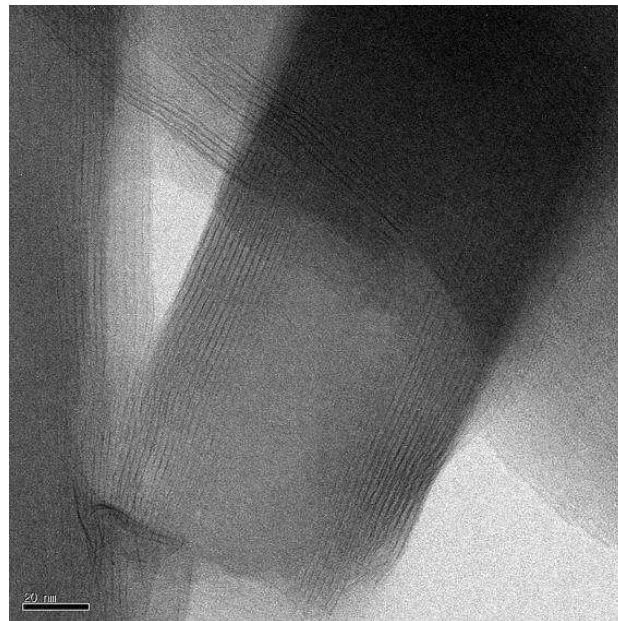
도면2



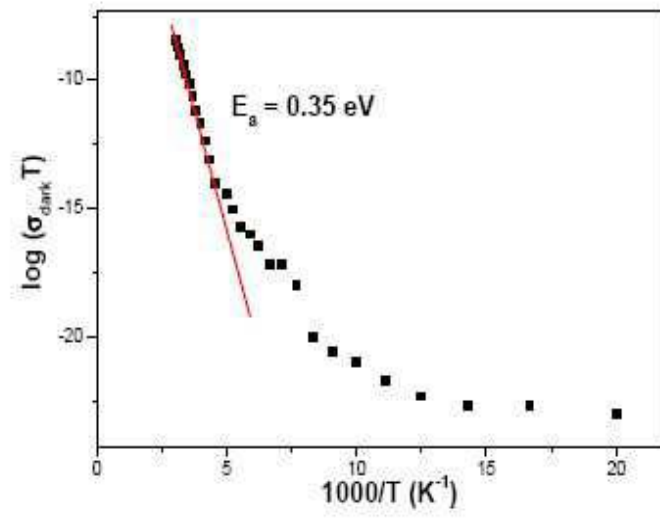
도면3



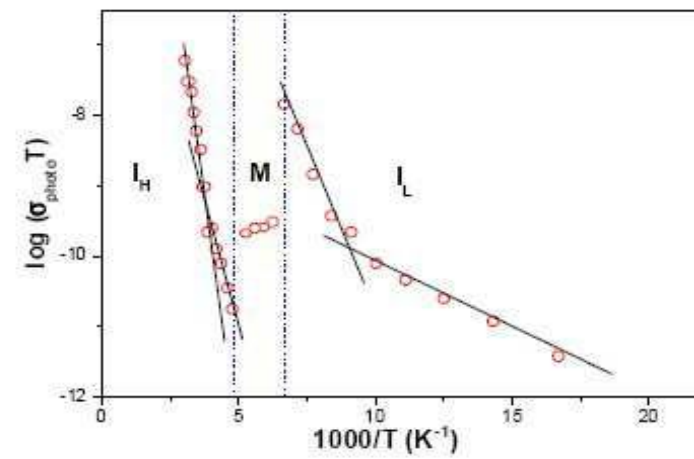
도면4



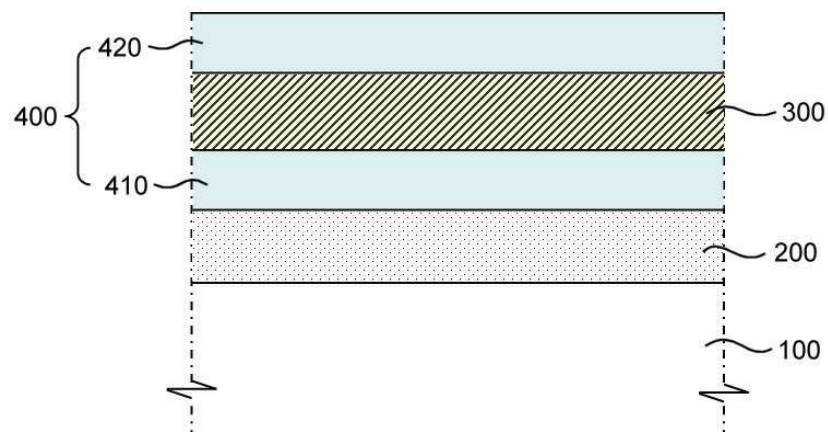
도면5



도면6



도면7



도면8

