

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0120690 (43) 공개일자 2012년11월02일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01J 19/12 (2006.01) C08J 7/18 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01) H01J 37/06 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0038421 (22) 출원일자 2011년04월25일 심사청구일자 2011년04월25일		(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1 (72) 발명자 주진수 서울특별시 중랑구 신내로21길 16, 신내두산아파트 525동 402호 (북동) 홍영기 서울특별시 성북구 송인로2길 61, 동부센트레빌아파트 110동 1302호 (길음동) (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인다나

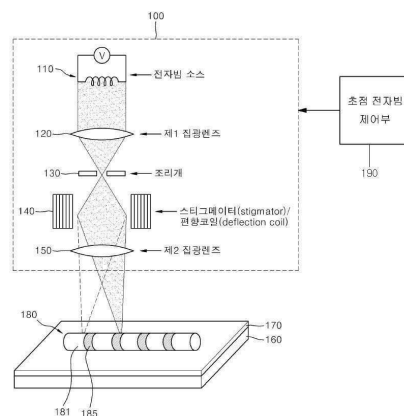
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치, 물성 변화 방법 및 그 방법으로 제조된 직렬 집합형 고분자 나노선

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 의하면, 전자빔을 정밀 제어하여 전도성 고분자 나노 구조체의 일부에 대해 구조적 특성, 도핑 상태 및 전기적 특성을 변경할 수 있는 효과가 있다. 이를 위해 특히, 본 발명의 일 실시예는 전도성 고분자 나노 구조체; 전도성 고분자 나노 구조체에 초점이 맺히도록 나노 규모 전자빔을 조사하는 초점 전자빔 조사부; 및 전도성 고분자 나노 구조체의 물성을 부분적으로 변화시키기 위해 나노 규모 전자빔의 조사 위치를 제어하는 초점 전자빔 제어부;를 포함하는 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

박동혁

서울특별시 성북구 인촌로7가길 32, SM빌라 202호
(안암동2가)

구민호

서울특별시 성북구 안암동4가 31번지 303호

조성기

인천광역시 남동구 석산로222번길 49 (구월동)

이석호

서울특별시 성북구 인촌로17가길 37-5, 1층 2호 (안암동2가)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100017576

부처명 한국연구재단

연구사업명 원자력연구개발사업

연구과제명 초점 전자빔을 이용한 가능성 고분자 나노선 나노규모 개질연구

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2010.04.01 ~ 2011.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

전도성 고분자 나노 구조체;

상기 전도성 고분자 나노 구조체에 초점이 맺히도록 나노 규모 전자빔을 조사하는 초점 전자빔 조사부; 및

상기 전도성 고분자 나노 구조체의 물성을 부분적으로 변화시키기 위해 상기 나노 규모 전자빔의 조사 위치를 제어하는 초점 전자빔 제어부;를 포함하는 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 전도성 고분자 나노 구조체는 나노선인 것을 특징으로 하는 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 전도성 고분자 나노 구조체는 폴리피롤(polypyrrole)로 형성된 것을 특징으로 하는 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 초점 전자빔 조사부는 주사전자 현미경, 투과전자 현미경 및 전자빔 리소그래피 장치 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 전자빔의 직경은 0 을 초과하고 1000 nm 이하로 초점화된 것을 특징으로 하는 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 변화되는 전도성 고분자 나노 구조체의 물성은 전도성 고분자 물질의 구조, 도핑 상태 및 전기적 특성 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 전도성 고분자 나노 구조체는 나노선이고,

상기 초점 전자빔 제어부는 상기 나노선을 따라 교대로 상기 전자빔이 조사되는 부분과 조사되지 않는 부분이 형성되도록 상기 조사 위치를 제어하는 것을 특징으로 하는 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치.

청구항 8

기관상에 전도성 고분자 나노 구조체가 제공되는 단계(S10);

초점 전자빔 조사부가 상기 전도성 고분자 나노 구조체에 초점이 맺히도록 나노 규모 전자빔을 조사하는 단계(S20); 및

초점 전자빔 제어부가 상기 전도성 고분자 나노 구조체의 부분적 물성 변화를 위해 상기 나노 규모 전자빔의 조사 위치를 제어하는 단계(S30);를 포함하는 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 나노 규모 전자빔의 조사 위치 제어단계(S30)에서,

상기 변화되는 전도성 고분자 나노 구조체의 물성은 전도성 고분자 물질의 구조, 도핑 상태 및 전기적 특성 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 나노 규모 전자빔의 조사 위치 제어단계(S30)에서,

상기 전도성 고분자 나노 구조체는 나노선이고, 상기 초점 전자빔 제어부는 상기 나노선을 따라 교대로 상기 전자빔이 조사되는 부분과 조사되지 않는 부분을 형성하도록 상기 조사 위치를 제어하는 것을 특징으로 하는 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 방법.

청구항 11

제 8항 내지 제 10항 중 어느 하나의 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 방법에 의해 제조된 직렬 집합형 고분자 나노선.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 나노 구조체의 물성 변화 장치 및 그 물성 변화 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 나노 규모 전자빔의 조사를 통해 전도성 고분자 나노 구조체의 물성을 변화시킬 수 있는 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치, 물성 변화 방법 및 그 방법으로 제조된 직렬 집합형 고분자 나노선에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

전자빔이나 이온빔과 같은 고에너지 하전입자선이 유기 고분자 물질에 조사되는 경우, 고분자의 교차결합(cross-linking)이나 열화(degradation) 현상 등이 보고되었으며, 대부분의 연구는 주로 bulk 상태에 집중되어 있었다. 대표적인 연구 결과들로는 고분자 시료를 keV ~ MeV 정도의 에너지를 사용하는 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하는 과정에서 발생하는 시료의 열화 현상을 예로 들 수 있다. 그리고 bulk 필름 형태의 고분자 시료에

전자빔을 조사하여 트리 형태 (tree-like) 나노시료의 제작과 전자 주입에 의한 전하 충전 등의 결과도 보고되고 있다. 전자빔을 이용한 기술은 산업용 재료의 기계적 특성 (접착력, 내열성, 등) 향상, 식품이나 의료용품 포장재의 살균, 식재료나 의료용 재료의 장기보존을 위한 처리, 및 환경 오염 정화 등의 분야에 적용되고 있다.

[0003] 최근에는 전자빔이나 이온빔을 이용하여 다양한 유기물, 무기물 나노물질을 제작하거나 기 제작된 나노물질의 물리적 모양을 변형(또는 개질, modification)하는 연구 결과들이 활발히 발표되고 있다. 일례로서, 탄소나노튜브나 그래핀의 일부분을 끊어 내거나 구부리는 등의 제어기술도 보고되었다.

[0004] 그러나, 상기의 연구 결과들은 전자빔이나 이온빔의 높은 에너지에 의해서 표적 물질이 다른 물질로 바뀌는 특징을 공통적으로 가지고 있는데, 원래의 표적 물질 상태를 유지하면서 물리적 특성만을 나노 규모로 선택적으로 개질하거나 특정 부분만을 개질할 수 있는 방법에 대한 연구의 필요성이 대두된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기와 같은 필요성에 의해 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 전자빔을 정밀 제어하여 전도성 고분자 나노 구조체의 일부의 물성을 변경할 수 있는 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치, 물성 변화 방법 및 그 방법으로 제조된 직렬 집합형 고분자 나노선을 제공하는 데 있다.

[0006] 본 발명의 또 다른 목적은 초점 전자빔을 정밀 제어하여 전도성 고분자 나노 구조체의 일부에 대해 구조적 특성, 도핑 상태 및 전기적 특성을 변경할 수 있는 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치, 물성 변화 방법 및 그 방법으로 제조된 직렬 집합형 고분자 나노선을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기와 같은 본 발명의 목적은, 전도성 고분자 나노 구조체; 전도성 고분자 나노 구조체에 초점이 맺히도록 나노 규모 전자빔을 조사하는 초점 전자빔 조사부; 및 전도성 고분자 나노 구조체의 물성을 부분적으로 변화시키기 위해 나노 규모 전자빔의 조사 위치를 제어하는 초점 전자빔 제어부;를 포함하는 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치를 제공함으로써 달성될 수 있다.

[0008] 전도성 고분자 나노 구조체는 나노선일 수 있다.

[0009] 전도성 고분자 나노 구조체는 폴리피롤(polypyrrole)로 형성된 것일 수 있다.

[0010] 초점 전자빔 조사부는 주사전자 현미경, 투과전자 현미경 및 전자빔 리소그래피 장치 중 어느 하나일 수 있다.

[0011] 그리고, 전자빔의 직경은 0 을 초과하고 1000 nm 이하로 초점화된 것일 수 있다.

[0012] 변화되는 전도성 고분자 나노 구조체의 물성은 전도성 고분자 물질의 구조, 도핑 상태 및 전기적 특성 중 적어도 하나일 수 있다.

[0013] 또한, 전도성 고분자 나노 구조체는 나노선이고, 초점 전자빔 제어부는 나노선을 따라 교대로 전자빔이 조사되는 부분과 조사되지 않는 부분이 형성되도록 조사 위치를 제어할 수 있다.

[0014] 한편, 본 발명의 목적은 다른 카테고리로서, 기관상에 전도성 고분자 나노 구조체가 제공되는 단계(S10); 초점 전자빔 조사부가 전도성 고분자 나노 구조체에 초점이 맺히도록 나노 규모 전자빔을 조사하는 단계(S20); 및 초점 전자빔 제어부가 전도성 고분자 나노 구조체의 부분적 물성 변화를 위해 나노 규모 전자빔의 조사 위치를 제어하는 단계(S30);를 포함하는 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 방법을 제공함으로써 달성될 수 있다.

[0015] 나노 규모 전자빔의 조사 위치 제어단계(S30)에서, 변화되는 전도성 고분자 나노 구조체의 물성은 전도성 고분자 물질의 구조, 도핑 상태 및 전기적 특성 중 적어도 하나일 수 있다.

[0016] 나노 규모 전자빔의 조사 위치 제어단계(S30)에서, 전도성 고분자 나노 구조체는 나노선이고, 초점 전자빔 제어부는 나노선을 따라 교대로 전자빔이 조사되는 부분과 조사되지 않는 부분을 형성하도록 조사 위치를 제어하는 것일 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 목적은 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 방법에 의해 제조된 직렬 집합형 고분자 나노선을 제공함으로써 달성될 수 있다.

발명의 효과

[0018] 상기와 같은 본 발명의 일 실시예에 의하면, 전자빔을 정밀 제어하여 전도성 고분자 나노 구조체의 일부에 대해 구조적 특성, 도핑 상태 및 전기적 특성을 변경할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치의 구성을 나타낸 구성도,

도 2는 본 발명의 일 실시예 구성 중 전도성 고분자 나노 구조체인 PPy 나노선의 측면 SEM 사진을 나타낸 도면,

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치에 의해 물성이 변화된 한 가닥 PPy 나노선의 프리스틴(pristine) 영역과 초점 전자빔 조사된 영역의 SEM 사진(도 3a), 초점 전자빔 조사된 영역의 확대 사진(도 3b) 및 프리스틴(pristine) 영역의 확대 사진(도 3c)을 나타낸 도면,

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치에 의해 물성이 변화된 한 가닥 PPy 나노선의 초점 전자빔 밀도에 따른 라만 스펙트럼(Raman spectrum) 변화를 나타낸 그래프로서, 도핑과 관련된 라만 스펙트럼(Raman spectra) 그래프(도 4a) 및 구조와 관련된 라만 스펙트럼 그래프(도 4b)를 나타낸 도면,

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치에 의해 물성이 변화된 한 가닥 PPy 나노선의 로렌치안 곡선으로 분해된 마이크로 라만 스펙트럼(micro Raman spectrum)을 나타낸 그래프로서, 프리스틴(pristine)인 경우의 그래프(도 5a), 초점 전자빔 밀도가 5.0×10^{16} electrons/cm²인 경우의 그래프(도 5b), 초점 전자빔 밀도가 5.0×10^{17} electrons/cm²인 경우의 그래프(도 5c) 및 초점 전자빔 밀도가 5.0×10^{18} electrons/cm²인 경우의 그래프(도 5d)를 나타낸 도면,

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치에 의해 물성이 변화된 한 가닥 PPy 나노선의 symmetric C=C stretching 모드의 benzoid 피크 변화 그래프(도 6a)와 quinoid 피크 변화 그래프(도 6b)를 나타낸 도면,

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치에 의해 물성이 변화되기 전 한 가닥 PPy 나노선 프리스틴(pristine)의 자외선-가시광 흡수 스펙트럼을 나타낸 도면,

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 직렬 접합형 고분자 나노선 제조 방법을 나타낸 개략도로서, 단일 접합형(single junction) 고분자 PPy 나노선(도 8a)과 다중 접합형(multi junction) 고분자 PPy 나노선(도 8b)의 제조 과정을 개략적으로 나타낸 도면,

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치에 의해 물성이 변화된 한 가닥 PPy 나노선의 전류-전압 특성 곡선 변화 그래프로서, 초점 전자빔 밀도 변화에 따른 전류-전압 특성 곡선의 변화를 나타낸 그래프(도 9a)와 초점 전자빔 조사 횟수 변화에 따른 전류-전압 특성 곡선의 변화를 나타낸 그래프(도 9b)를 나타낸 도면,

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치에 의해 물성이 변화된 한 가닥 PPy 나노선의 초점 전자빔의 밀도 변화에 대한 미분 전도도의 변화 그래프(도 10a)와 초점 전자빔 처리 횟수 변화에 대한 미분 전도도의 변화 그래프(도 10b)를 나타낸 도면,

도 11은 프리스틴(pristine)과 본 발명의 일 실시예에 따른 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치에 의해 물성이 변화된 한 가닥 PPy 나노선의 온도 의존 전류-전압 특성 곡선 변화 그래프를 나타낸 도면,

도 12는 프리스틴(pristine)의 전도도 겹 그래프(도 12a) 및 본 발명의 일 실시예에 따른 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치에 의해 5.0×10^{17} electrons/cm²의 밀도로 처리된 한 가닥 PPy 나노선의 전도도 겹 그래프(도 12b) 및 7.5×10^{17} electrons/cm²의 밀도로 처리된 한 가닥 PPy 나노선의 전도도 겹 그래프(도 12c)를 나타낸 도면,

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치에 의해 물성이 변화된 한 가닥 PPy 나노선의 전기 전도도 온도 의존성을 3차원 VRH(Variable Range Hopping) 모형에 적용한 결과 그래프를

나타낸 도면,

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 방법을 순차적으로 나타낸 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] <전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치>

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치의 구성을 나타낸 구성도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 본 실시예는 전도성 고분자 나노 구조체(180), 초점 전자빔 조사부(100) 및 초점 전자빔 제어부(190)를 포함한다.

[0022] 본 실시예는 초점 전자빔 제어부(190)에 의한 제어를 통한 전도성 고분자 나노 구조체(180)의 물성 변화를 유도하기 위해 초점 전자빔 조사부(100)에서 조사된 나노 규모의 전자빔이 전도성 고분자 나노 구조체(180)에 부분적으로 조사되도록 작용한다.

[0023] 도 1에서는 전도성 고분자 나노 구조체로서 나노선 형태의 전도성 고분자 나노 구조체를 도시하고 있고, 초점 전자빔(focused E-beam)을 발생하는 장치로서 전자빔 리소그래피(E-beam lithography) 장치를 도시하고 있다. 도 1은 본 발명에 따른 전도성 고분자 나노 구조체의 물성을 변화시키는 방법을 설명하기 위한 예시적인 도면으로서, 본 발명은 이에 의해 한정되거나 제한되지 않는다.

[0024] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 전도성 고분자 나노 구조체(180)의 물성을 변화시키는 방법은 전도성 고분자 나노 구조체(180)의 일부분에 초점 전자빔(focused Ebeam)을 조사함으로써 이루어진다. 전도성 고분자 나노 구조체(180)의 일부분에 초점 전자빔이 조사됨으로써, 초점 전자빔이 조사된 부분(185)의 물성은 변화되고, 초점 전자빔이 조사되지 않은 부분(181)의 물성과 구별된다. 이를 통해 전도성 고분자 나노 구조체(180)의 물성을 부분적으로 변화시킬 수 있다. 특히, 초점 전자빔이 조사된 부분(185)과 초점 전자빔이 조사되지 않은 부분(181)의 전도성 고분자 물질의 구조, 도핑 상태 및 전기적 특성 등이 서로 다르게 되도록 초점 전자빔을 조사하여 전도성 고분자 나노 구조체(180)의 물성을 부분적으로 변화시킬 수 있다.

[0025] 이때, 초점 전자빔의 조사 조건에 따른 전도성 고분자 나노 구조체(180)의 물성의 상관 관계를 분석한 후, 그 분석 결과가 반영된 초점 전자빔을 조사할 수 있다. 이와 같이, 초점 전자빔의 조사 조건에 따른 전도성 고분자 나노 구조체(180)의 물성의 상관 관계에 대한 분석 결과가 반영된 초점 전자빔을 조사하게 되면, 전도성 고분자 나노 구조체(180)의 물성을 원하는 바대로 변화시킬 수 있으며, 전도성 고분자 나노 구조체(180)의 물성을 나노 규모(nano size)로 정량적으로 제어할 수 있다.

[0026] 본 발명은 초점 전자빔을 이용하여 초점 전자빔이 조사된 부분의 무기물 나노 구조체의 물성을 변화시키므로, 일체로 형성되며 하나의 물질로 이루어져 있는 전도성 고분자 나노 구조체(180)의 물성을 부분적으로 변화시킬 수 있게 된다. 특히, 초점 전자빔을 이용하게 되면, 나노 규모(nano size)로 전도성 고분자 나노 구조체(180)의 물성을 변화시킬 수 있어, 전도성 고분자 나노 구조체(180)를 다양한 분야에 응용하는 것이 가능하게 된다.

[0027] 본 실시예에서는 전도성 고분자 나노 구조체(180)의 물성을 변화시키기 위해, 도 1에 도시된 바와 같이, 전도성 고분자 나노 구조체(180)를 기판(160) 상에 위치시킨 후, 초점 전자빔을 전도성 고분자 나노 구조체(180)의 일부분에 조사한다. 이때, 전도성 고분자 나노 구조체(180)의 물성을 변화시키고자 하는 부분에 정확하게 초점 전자빔을 조사하는 것이 매우 중요하다. 이를 위해, 전도성 고분자 나노 구조체(180)를 기판(160) 상에 형성되어 있는 패턴(170)을 기준으로 위치시킨다. 기판(160) 상에 패턴(170)을 형성한 후, 패턴(170)을 기준으로 전도성 고분자 나노 구조체(180)를 위치시키면, 정확한 위치에 초점 전자빔을 조사하는 것이 용이하게 된다. 패턴(170)은 금(Au)과 같은 전도성 물질로 이루어질 수 있다.

[0028] 여기서, 전자빔은 전자빔의 크기 및 초점화 여부에 따라 초점이 맺히지 않은 비초점 전자빔과 초점이 맺힐 수 있는 초점 전자빔이 있을 수 있다. 비초점 전자빔은 전자빔의 크기가 $20 \times 8 \text{ cm}^2$ 이상으로 조절하여 여러 가닥의 나노물질이나 대면적 시료를 동시에 처리할 수 있다. 반면, 본 실시예에서 사용되는 초점 전자빔은 집광 렌즈(condenser lens)에 의해 전자빔이 초점화되고, 전자빔의 직경이 1000 nm 이하이기때문에 조사 위치의 정밀한 제어가 가능하다.

[0029] 이러한 초점 전자빔은 초점 전자빔 조사부(100)에 의해 발생되어 전도성 고분자 나노 구조체(180)에 조사된다. 초점 전자빔 조사부(100)로는 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM), 투과전자현미경

(transmission electron microscope, TEM), 전자빔 리쏘그래피 장치 등이 이용될 수 있으며, 본 실시예에서는 전자빔 리쏘그래피 장치가 이용되었다. 전자빔 소스(E-beam source)(110)에서 발생된 전자빔은 제1 집광렌즈(condenser lens)(120)에서 집속(초점화)된다. 그리고 조리개(aperture)(130)를 통과한 전자빔은 스티그메이터(stigmator)/편향코일(deflection coil)(140)에 의해 원하는 위치로 휘어진 후, 제2 집광렌즈(150)를 통해 다시 집속(초점화)되어 전도성 고분자 나노 구조체(180)에 조사된다.

[0030] 본 실시예에서 초점 전자빔의 밀도는 $1.0 \times 10^{16} \sim 1.0 \times 10^{19}$ electrons/cm² 사이의 범위에서 조절하였으며, 초점 전자빔 처리는 9.0×10^{-5} torr 이하의 고진공 조건에서 수행되었다. 그리고, 전자빔의 직경은 0 을 초과하고 1000 nm 이하가 되도록 초점화되었다. 이와 같이 초점화된 전자빔은 전도성 고분자 나노 구조체(180)의 길이 방향에 수직으로 조사되었으며, 초점 전자빔의 밀도 변화 및 초점 전자빔 처리 횟수를 변화시킴으로써 다양한 특성 변화를 유도하였다.

[0031] 전도성 고분자 나노 구조체(180)는 폴리피롤(polypyrrole, PPy)로 형성된 나노선을 이용하였으며, 전도성 고분자인 폴리피롤 나노선(Nanowire, NW)은 나노다공성 산화알루미늄 템플레이트(nanoporous aluminum oxide template)를 이용한 전기화학중합(electrochemical polymerization) 방법을 통해 제조되었다(도 2, 3 참고). 이 밖에도 템플레이트 젖음(template wetting) 방법, 자기조립(self-assembly) 방법, 또는 전기방사(electrospinning) 방법 등이 이용될 수 있다.

[0032] 초점 전자빔 조사에 의한 나노규모 물성 개질은 PPy 나노선 한 가닥(single strand) 내에서 부분적으로 수행되기 때문에, 바닥 접촉(Bottom contact)용으로 미리 제작된 기판(160) 위에 PPy 나노선을 올린 뒤 교류전류를 이용한 정렬작업(AC field alignment)을 통해 PPy 나노선들을 Au 전극에 수직한 방향으로 정렬시킬 수 있다. 즉, 마이크로 스케일(Micro-scale)의 Au 와이어를 이용하여 한 가닥 PPy 나노선을 제외한 나머지를 직접 제거함으로써 한 가닥 PPy 나노선이 도핑된 실리콘(doped silicon) 기판(160) 위에 올려진 샘플이 제조될 수 있다.

[0033] <구조적 특성 및 도핑상태 변화>

[0034] 도 2는 본 발명의 일 실시예 구성 중 전도성 고분자 나노 구조체인 PPy 나노선의 측면 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진을 나타낸 도면이다. 도 2에 도시된 바와 같이, PPy 나노선의 길이는 약 25 μ m 이상이며, 직경은 약 200 nm 임을 확인할 수 있다. 한 가닥 PPy 나노선의 절반에 해당하는 영역을 초점 전자빔으로 조사하였으며(초점 전자빔의 밀도: 5.0×10^{18} electrons/cm²), 그 결과는 도 3a에 나타나 있다. 도 3b와 도 3c는 각각 초점 전자빔이 조사된 부분과 초점 전자빔이 조사되지 않은 부분의 확대된 SEM 사진이다. 도 3에 도시된 바와 같은 결과로부터 초점 전자빔 조사에 의해서 PPy 나노선의 표면 상태가 크게 변화되지 않았음을 확인할 수 있다.

[0035] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치에 의해 물성이 변화된 한 가닥 PPy 나노선의 초점 전자빔 밀도에 따른 라만 스펙트럼(Raman spectrum)($\lambda_{ex} = 514$ nm) 변화를 나타낸 그래프로서, 도핑과 관련된 라만 스펙트라(Raman spectra) 그래프(도 4a) 및 구조와 관련된 라만 스펙트라 그래프(도 4b)를 나타낸 도면이다.

[0036] PPy 나노선의 Raman 특성 피크는 크게 두 개의 영역으로 나눌 수 있는데, 도 4a에 나타나 있는 900 ~ 1100 cm⁻¹ 영역의 특성 피크들은 한 가닥 PPy 나노선의 도핑상태를 알려주는 모드이다. 각각의 모드가 갖는 의미는 다음과 같다. 즉, 938 cm⁻¹와 975 cm⁻¹에서 관찰되는 피크는 각각 바이폴라톤(bipolaron)과 폴라톤(polaron)에 관련된 링 디포메이션(ring deformation) 모드이며, 1060 cm⁻¹와 1086 cm⁻¹에서 관찰되는 피크는 각각 폴라톤(polaron)과 바이폴라톤(bipolaron)에 의한 C-H plane bending 모드이다.

[0037] 그리고, 도 4b에 나타나 있는 1100 ~ 1800 cm⁻¹ 영역의 특성 피크들은 한 가닥 PPy 나노선의 구조적인 상태를 알려주는 모드이다. 1245 cm⁻¹에서 관찰되는 피크는 anti-symmetrical C-H in the plane bending 모드이며, 1375 cm⁻¹에서 관찰되는 피크는 anti-symmetrical C-N stretching 모드이다. 1500 cm⁻¹에서 관찰되는 피크는 skeletal band이며 1595 cm⁻¹에서 관찰되는 피크는 symmetric C=C stretching 모드이다(표 1 참고). 이상의 결과로부터 도핑된 한 가닥 PPy 나노선이 성공적으로 형성되었음을 확인할 수 있다. 표 1에 PPy 나노선의 특성 라만 모드를 정리하였다.

표 1

Peak position (cm ⁻¹)	Description of characteristic Raman modes
Doping induced Raman modes	
938	: Ring deformation associated with bipolarons.
975	: Ring deformation associated with polarons.
1060	: C-H in plane bending due to the polarons.
1086	: C-H in plane bending due to the bipolarons.
Structure induced Raman modes	
1245	: Anti-symmetrical C-H in the plane bending mode.
1375	: Anti-symmetrical C-N stretching mode.
1500	: Skeletal band.
1595	: Symmetric C=C stretching mode.

[0038]

[0039]

초점 전자빔이 조사된 PPy 나노선의 마이크로 라만(micro-Raman) 스펙트럼 변화는 초점 전자빔의 밀도가 증가함에 따라 점진적으로 변화하는 것이 관찰된다. PPy 나노선의 도핑상태를 알려주는 모드의 경우, 초점 전자빔이 조사됨에 따라 특성 피크들의 크기가 감소하였으며, 이를 통해 초점 전자빔 조사에 의해 디도핑(Dedoping) 효과가 발생한 것을 확인할 수 있다. 또한, PPy 나노선의 구조적인 상태를 알려주는 모드들의 경우 초점 전자빔이 조사됨에 따라 특성 피크들의 변화가 발생하였으며, 이를 통해 초점 전자빔 조사에 의해 PPy 나노선의 구조적인 변화가 일어났음을 확인할 수 있다.

[0040]

전자빔 조사에 의한 구조적인 변화를 구체적으로 분석하기 위해 1050 ~ 1650 cm⁻¹에 해당하는 마이크로 라만 스펙트럼 구간을 로렌치안(Lorentzian) 피크로 분해하였다(도 5 참고). 도 5에 도시된 그래프의 1595 cm⁻¹에서 관찰되는 피크인 symmetric C=C stretching 모드는 benzoid 피크(도 6a)와 quinoid 피크(도 6b)로 나누어 볼 수 있다. 도 6에서는 benzoid 피크와 quinoid 피크의 변화 및 화학구조를 나타내었다. Benzoid 피크의 경우 초점 전자빔이 조사됨에 따라 피크의 크기가 점진적으로 감소하였으며, 피크의 위치가 높은 파수(wavenumber) 쪽으로 전이(Shift) 하였다. 반대로 quinoid 피크는 초점 전자빔이 조사됨에 따라 피크의 크기가 점진적으로 증가하였으며, 피크의 위치가 높은 파수 쪽으로 전이하는 것이 관찰되었다. 이는 초점 전자빔 조사에 의해 PPy 나노선의 주 사슬의 구조적인 변형이 유발되었음을 의미하며, 초점 전자빔의 밀도가 증가할수록 PPy 나노선의 주 사슬 구조가 benzoid 구조에서 quinoid 구조로 변해가는 것을 확인할 수 있다. 초점 전자빔 조사에 기인하는 구조적 변화를 통해 PPy 나노선의 π -공액 경로(π -conjugation length)가 감소한다는 것을 알 수 있다.

[0041]

PPy 나노선의 마이크로 라만 스펙트럼 변화 결과를 토대로 초점 전자빔의 조사 조건을 조절하여 PPy 나노선의 도핑 상태 및 구조적 특성을 나노 규모에서 제어할 수 있다. 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치에 의해 물성이 변화되기 전 한 가닥 프리스틴 PPy 나노선의 자외선-가시광 흡수 스펙트럼을 나타낸 도면이다. 도 7에 도시된 바와 같이, 바이폴라론 피크는 약 465 nm 근처에서 나타나며, 폴라론 피크는 800 ~ 1000 nm 영역에 걸쳐 넓게 나타나는 것을 각각 확인할 수 있다. π - π^* 전이 피크는 약 345 nm에서 약하게 관찰되었다. 도핑에 의해 형성되는 폴라론과 바이폴라론 피크가 π - π^* 전이 피크보다 상대적으로 크게 관찰되는 점은 프리스틴 PPy 나노선이 높은 도핑 상태에 있다는 것을 의미한다.

[0042]

<전기적 특성 변화>

[0043]

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치에 의해 물성이 변화된 한 가

단 PPy 나노선의 전류-전압(I-V) 특성 곡선 변화 그래프로서, 초점 전자빔 밀도 변화에 따른 전류-전압 특성 곡선의 변화를 나타낸 그래프(도 9a)와 초점 전자빔 조사 횟수 변화에 따른 전류-전압 특성 곡선의 변화를 나타낸 그래프(도 9b)를 나타낸 도면이다. 도 9에 도시된 결과는, 초점 전자빔의 밀도를 변화시키는 방법과 초점 전자빔 처리 횟수를 변화시키는 방법으로 진행하여 얻었으며, 전류-전압 특성 곡선은 상온에서 측정되었다. 초점 전자빔 처리 부분의 폭(Junction width)은 100 nm로 조절하였으며, 전자빔의 밀도는 5.0×10^{17} 및 7.5×10^{18} electrons/cm²로 바뀌가며 조사하였다.

[0044] 도 9a에 도시된 그래프는 초점 전자빔의 밀도를 변화시켜가며 조사한 결과를 나타낸 것으로서, 이러한 실험은 전류 레벨과 전류-전압 특성 곡선의 거동이 비슷한 3개의 시료를 이용하여 시행되었다. 초점 전자빔의 조사는 한 가닥 PPy 나노선의 가운데 한 번 시행되었으며(single junction, 도 8a 참조), 도 9a에 도시된 바와 같이, 초점 전자빔의 밀도가 증가할수록 전류 레벨이 감소하며 전류-전압 특성 곡선이 비선형적으로 변화하는 것을 확인할 수 있다. 전자빔의 조사 밀도 변화에 따른 전류-전압 특성 곡선의 변화를 이용하여 미분 전도도(differential conductance)를 구한 그래프를 도 10a에 나타내었다.

[0045] 도 9b에 도시된 그래프는 초점 전자빔 처리 횟수에 따른 전류 레벨의 변화를 나타낸 것이다. 이 실험에서는 초점 전자빔의 밀도를 5.0×10^{17} electrons/cm²으로 고정하였으며, 한 가닥 PPy 나노선의 전류-전압 특성 곡선을 측정한 뒤 동일한 시료에 초점 전자빔을 조사하는 방법으로 2회(double junction) 처리 및 3회(triple junction) 처리 후 측정하였다(도 8b 참조). 초점 전자빔이 조사된 구간 사이의 거리는 각각 2.5 μ m로 조절하였다. 초점 전자빔의 밀도에 따른 전류 레벨의 변화와 마찬가지로 초점 전자빔이 조사된 횟수가 늘어날수록 전류 레벨이 감소하며 비선형적 거동이 심해지는 것을 확인할 수 있다. 전자빔의 조사 횟수 변화에 따른 전류-전압 특성 곡선의 변화를 이용하여 미분 전도도를 구한 그래프를 도 10b에 나타내었다.

[0046] 상기 실험 결과로부터 초점 전자빔이 나노선의 일부분에 처리되는 경우에도 전체 나노선의 전기적 특성 변화가 유발되며, 전류-전압 특성 곡선의 비선형적 거동이 디도핑된 경우보다 심해지는 것을 알 수 있다.

[0047] 도 11은 프리스틴(pristine)과 본 발명의 일 실시예에 따른 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치에 의해 물성이 변화된 한 가닥 PPy 나노선의 온도 의존 전류-전압 특성 곡선 변화 그래프를 나타낸 도면이다. 헬륨 가스를 냉매로 이용하는 저온 유지 장치(Cryostat)를 이용하여 온도를 상온에서 10 K까지 조절하여 실험하였다. 구체적으로, 도 11a는 전자빔이 전혀 조사되지 않은 프리스틴(pristine) PPy 나노선에 대한 온도 의존 전류-전압 특성 곡선 변화 그래프를 나타낸 것이고, 도 11b 및 도 11c는 도 9a에 도시된 데이터를 얻은 실험과 동일하게 초점 전자빔 처리 부분의 폭(Junction width)은 100 nm로 조절되었고 전자빔의 밀도는 각각 5.0×10^{17} 및 7.5×10^{18} electrons/cm²로 조사된 한 가닥 PPy 나노선에 대한 온도 의존 전류-전압 특성 곡선 변화 그래프들을 나타낸 것이다.

[0048] 도 11에 도시된 그래프에서 알 수 있듯이, 온도가 낮아질수록 전류 레벨이 감소하며 전류-전압 특성 곡선이 비선형적으로 변화하는 것을 확인할 수 있다. 초점 전자빔이 조사된 한 가닥 PPy 나노선의 경우(도 11b 및 도 11c) 온도가 낮아질수록 전류 레벨이 감소하는 경향을 보였으며, 전류-전압 특성 곡선의 비선형적 거동 변화가 프리스틴(pristine) 나노선(도 11a)보다 심하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이러한 비선형적 거동 변화는 조사되는 초점 전자빔의 밀도가 높아질수록 뚜렷하게 나타났다. 특히, 초점 전자빔이 조사된 한 가닥 PPy 나노선의 전류-전압 특성 곡선에서는 낮은 전압 구간에서의 전류 레벨이 0에 가깝게 나타나는 구간(flat region)이 넓어지는 현상이 확인된다.

[0049] 도 12는 프리스틴(pristine)의 전도도 갭 그래프(도 12a) 및 본 발명의 일 실시예에 따른 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치에 의해 5.0×10^{17} electrons/cm²의 밀도로 처리된 한 가닥 PPy 나노선의 전도도 갭 그래프(도 12b) 및 7.5×10^{17} electrons/cm²의 밀도로 처리된 한 가닥 PPy 나노선의 전도도 갭 그래프(도 12c)를 나타낸 도면이다. 즉, 도 12a, 12b 및 12c에 도시된 각 그래프는 도 11a, 11b 및 11c에 각 도시된 그래프 데이터에 기초하여 얻어진 그래프들이다.

[0050] 도 12에 도시된 바와 같이, 낮은 전압 구간 근처에서는 전도도 갭(conductance gap)이 관찰되었으며 온도가 낮아질수록, 조사된 초점 전자빔의 밀도가 높아질수록 전도도 갭이 깊어지고 넓어지는 현상을 확인하였다. 전도도 갭은 미분 전도도의 상대적 차이에 의해 기술되며, 낮은 전압 구간에서의 급격한 전도도 하락에 의해 나타나게 된다. 전도도 갭의 너비가 넓어지거나 깊이가 깊어지는 것은 전도 과정을 방해하는 포텐셜 장벽(potential

barrier)의 증가를 의미한다. 따라서 초점 전자빔이 조사된 PPy 나노선의 온도 의존 전류-전압 특성 곡선에서 낮은 전압 구간의 전류 레벨이 0에 가깝게 나타나는 구간이 넓어지는 것은 전도도 값이 넓어지는 현상에 기인한다.

[0051] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치에 의해 물성이 변화된 한 가닥 PPy 나노선의 온도 의존 전류-전압 특성 곡선을 이용하여 3차원 VRH(Variable Range Hopping) 모형에 적용한 결과 그래프를 나타낸 도면이다.

[0052] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 장치에 의해 물성이 변화된 한 가닥 PPy 나노선의 전기 전도도 온도 의존성을 3차원 VRH(Variable Range Hopping) 모형에 적용한 결과 그래프를 나타낸 도면이다. 도 13에 도시된 바와 같이, 한 가닥 프리스틴 PPy 나노선의 결과에서는 20 K까지 3차원 VRH 모형에 잘 따르는 것을 확인할 수 있다. 초점 전자빔이 조사된 한 가닥 PPy 나노선의 경우에는 온도가 낮아질수록 3차원 VRH 모형의 선형구간에서 벗어나는 경향을 보였으며, 초점 전자빔의 밀도가 높아질수록 선형구간에서 벗어나는 경향성이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그리고, 선형 구간에서의 3차원 VRH 모형의 기울기를 측정하여 조사되는 초점 전자빔의 밀도가 높아질수록 기울기가 커지는 것을 확인하였으며, 이를 통해 초점 전자빔 조사에 의한 전자의 상태 밀도 함수(density of state)가 변화가 없을 때 초점 전자빔 조사에 의해 PPy 나노선의 localization length가 짧아지고 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 전도성 고분자인 PPy의 localization length가 짧아지는 것은 초점 전자빔 조사에 의해 PPy의 benzoid 구조가 quinoid 구조로 변화하는 것을 의미하며, 이는 라만 스펙트럼에서의 결과와 일치하는 것을 알 수 있다.

[0053] <전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 방법>

[0054] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체의 물성 변화 방법을 순차적으로 나타낸 순서도이다. 도 14를 참조하면, 우선 기판(160) 상에 전도성 고분자 나노 구조체(180)가 제공된다(S10). 전도성 고분자 나노 구조체(180)는 폴리피롤(polypyrrole, PPy)로 형성된 나노선을 이용하였으며, 전도성 고분자인 폴리피롤 나노선(Nanowire, NW)은 나노다공성 산화알루미늄 템플레이트(nanoporous aluminum oxide template)를 이용한 전기화학적 중합(electrochemical polymerization) 방법으로 제조되었으며, 이 밖에도 템플레이트 젖음(template wetting) 방법, 자기조립(self-assembly) 방법, 또는 전기방사(electrospinning) 방법 등이 이용될 수 있다. 또한, 바닥 접촉(Bottom contact)용으로 미리 제작된 기판(160) 위에 PPy 나노선을 올린 뒤 교류전류를 이용한 정렬작업(AC field alignment)을 통해 PPy 나노선들을 Au 전극에 수직인 방향으로 정렬시킬 수 있다. 즉, 마이크로 스케일(Micro-scale)의 Au 와이어를 이용하여 한 가닥 PPy 나노선을 제외한 나머지를 직접 제거함으로써 한 가닥 PPy 나노선이 도핑된 실리콘(doped silicon) 기판(160) 위에 올려진 샘플이 제조될 수 있다.

[0055] 다음, 초점 전자빔 조사부(100)가 전도성 고분자 나노 구조체(180)에 초점이 맺히도록 나노 규모 전자빔을 조사한다(S20). 초점 전자빔은 초점 전자빔 조사부(100)에 의해 발생되어 전도성 고분자 나노 구조체(180)에 조사된다. 초점 전자빔 조사부(100)로는 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM), 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM), 전자빔 리쓰그래피 장치 등이 이용될 수 있으며, 본 실시예에서는 전자빔 리쓰그래피 장치가 이용되었다. 전자빔 소스(E-beam source)(110)에서 발생한 전자빔은 제1 집광렌즈(condenser lens)(120)에서 집속(초점화)된다. 그리고 조리개(aperture)(130)를 통과한 전자빔은 스티그메이터(stigmator)/편향코일(deflection coil)(140)에 의해 원하는 위치로 휘어진 후, 제2 집광렌즈(150)를 통해 다시 집속(초점화)되어 전도성 고분자 나노 구조체(180)에 조사된다.

[0056] 마지막으로, 초점 전자빔 제어부(190)가 전도성 고분자 나노 구조체(180)의 부분적 물성 변화를 위해 나노 규모 전자빔의 조사 위치를 제어함으로써(S30) 초점 전자빔을 이용한 전도성 고분자 나노 구조체(180)의 물성 변화 방법의 일 실시예가 수행될 수 있다. 여기서, 초점 전자빔 제어부(190)는 적당한 간격으로 이격되어 전자빔 조사가 될 수 있도록 하여 단일 접합(single junction), 이중 접합(double junction) 및 삼중 접합(triple junction) 중 어느 하나의 직렬 접합형 고분자 나노 구조체(180)를 제조할 수 있다.

[0057] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 상술한 본 발명의 기술적 구성은 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자가 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적

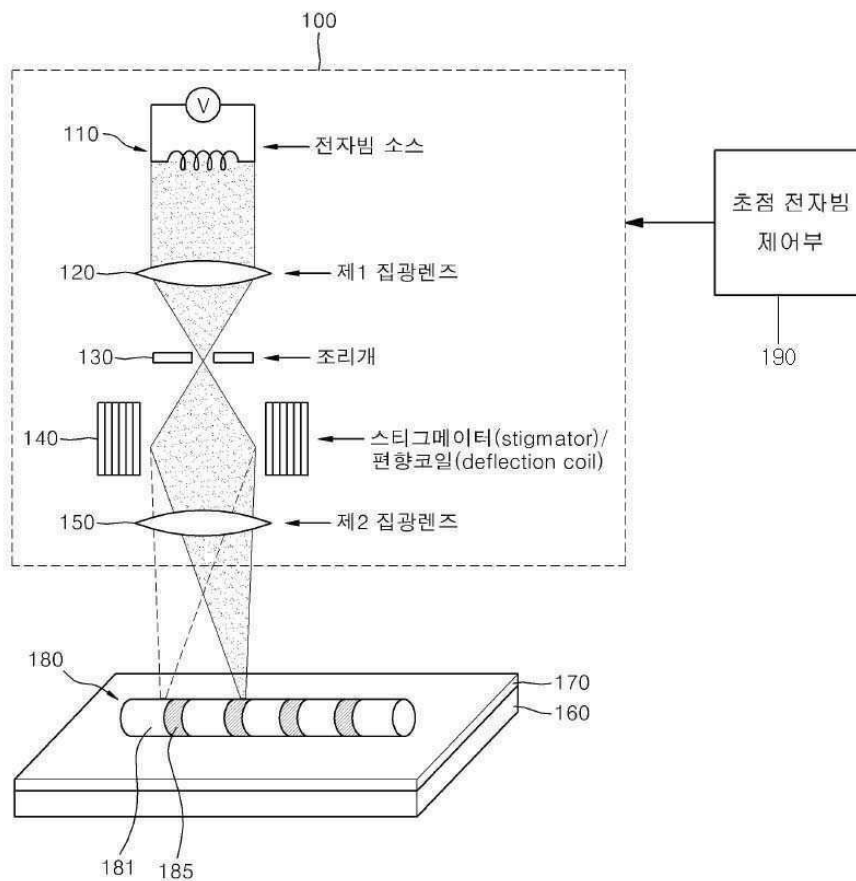
인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 한다. 아울러, 본 발명의 범위는 상기의 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어진다. 또한, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

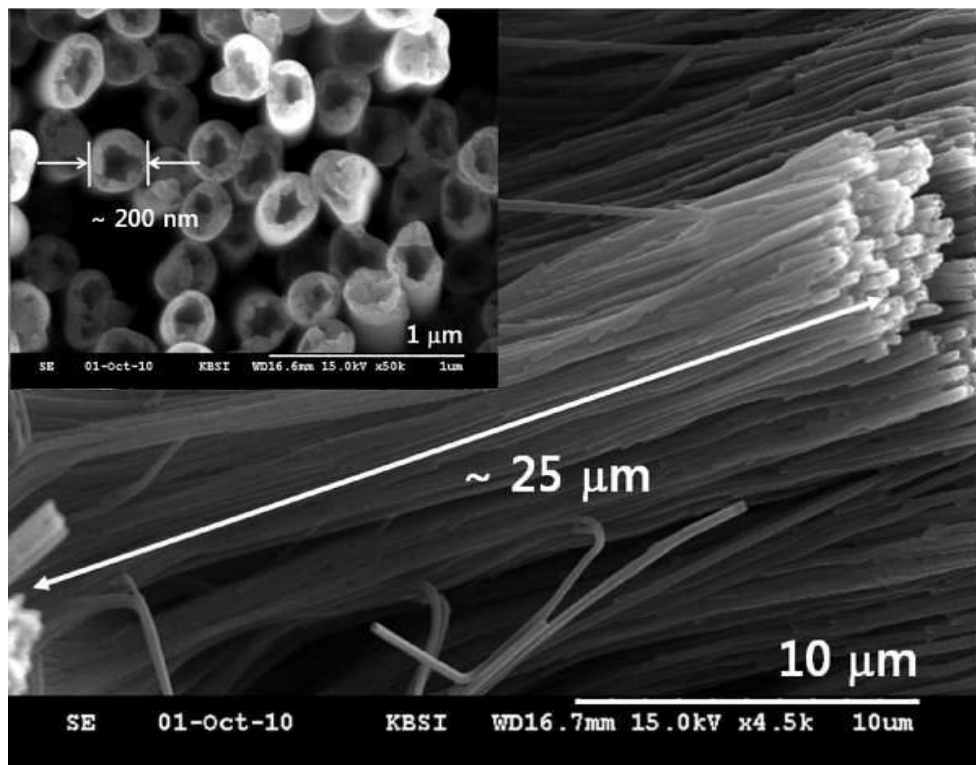
- 100: 초점 전자빔 조사부
- 110: 전자빔 소스
- 120: 제1 집광렌즈
- 130: 조리개
- 140: 스티그레이트,
- 150: 제2 집광렌즈
- 160: 기판
- 170: 패턴부
- 180: 전도성 고분자 나노 구조체
- 190: 초점 전자빔 제어부

도면

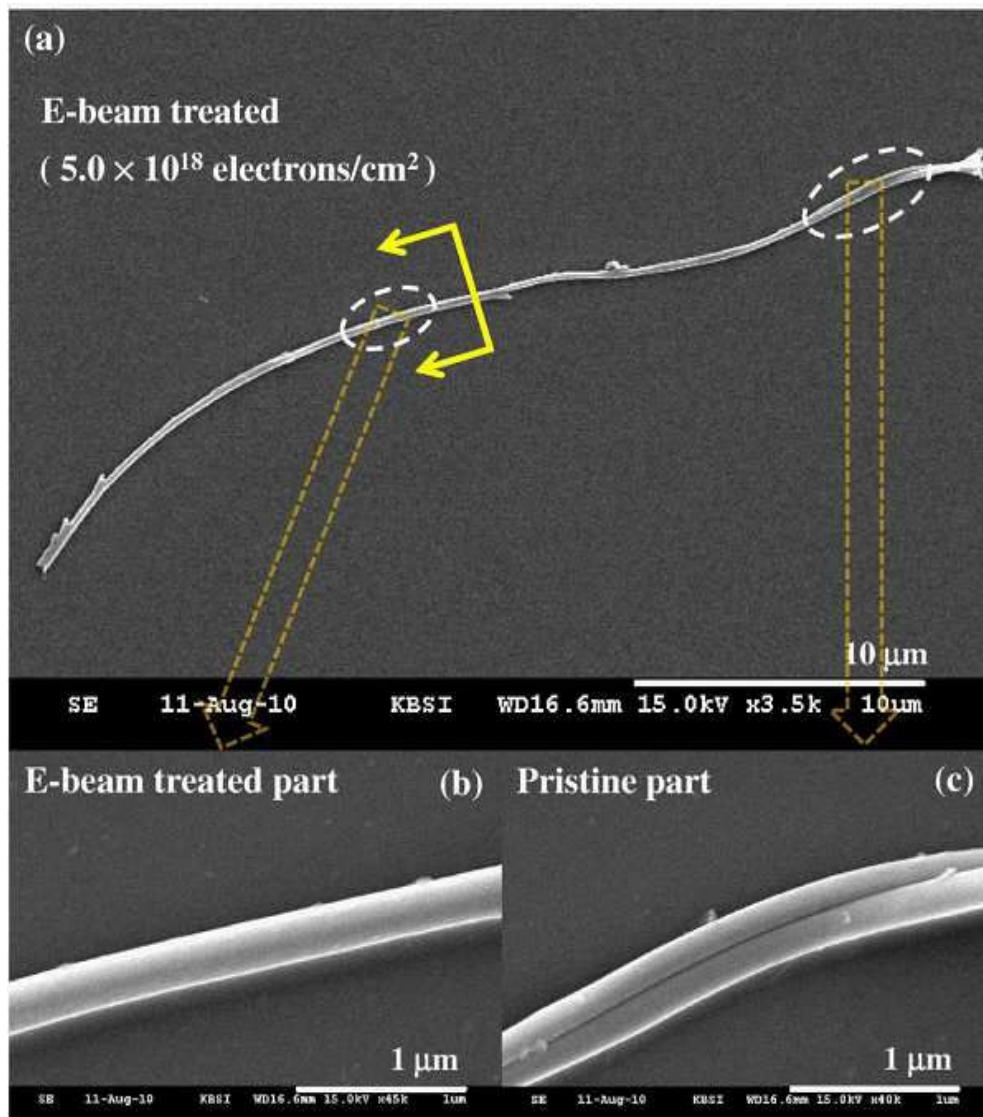
도면1



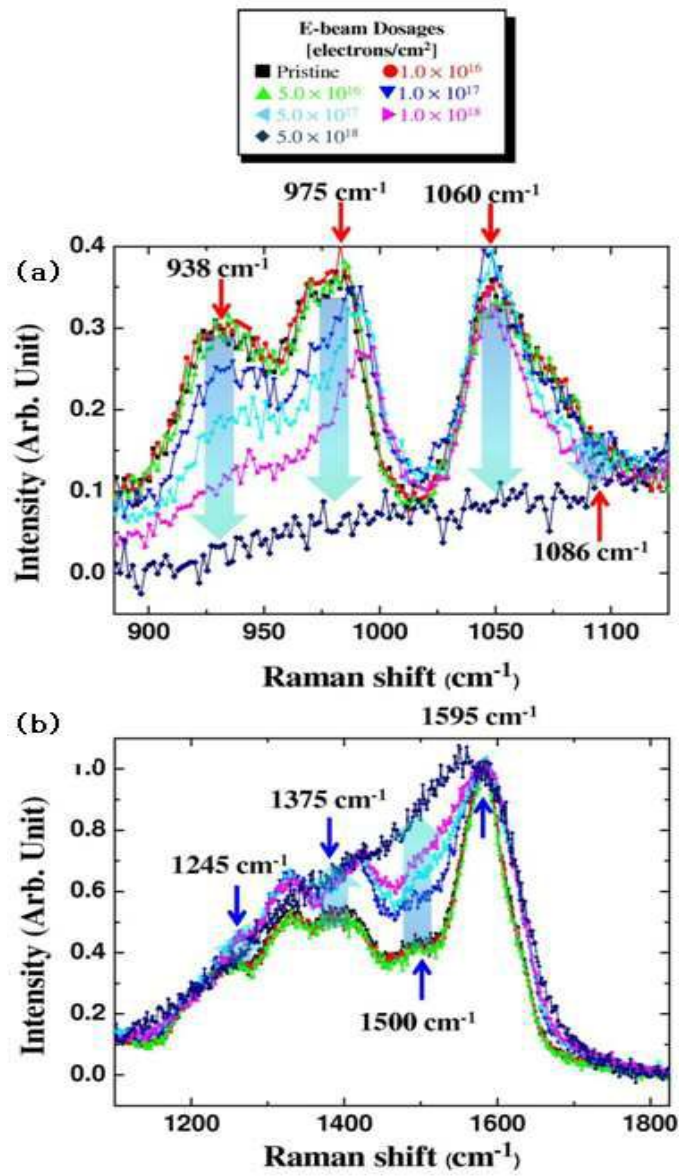
도면2



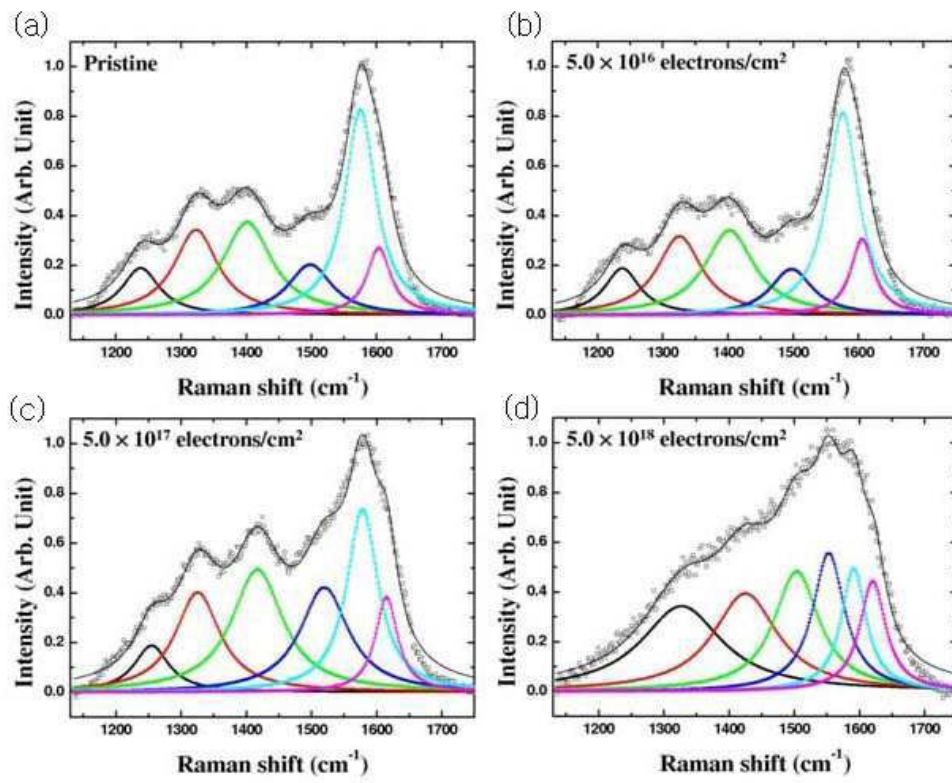
도면3



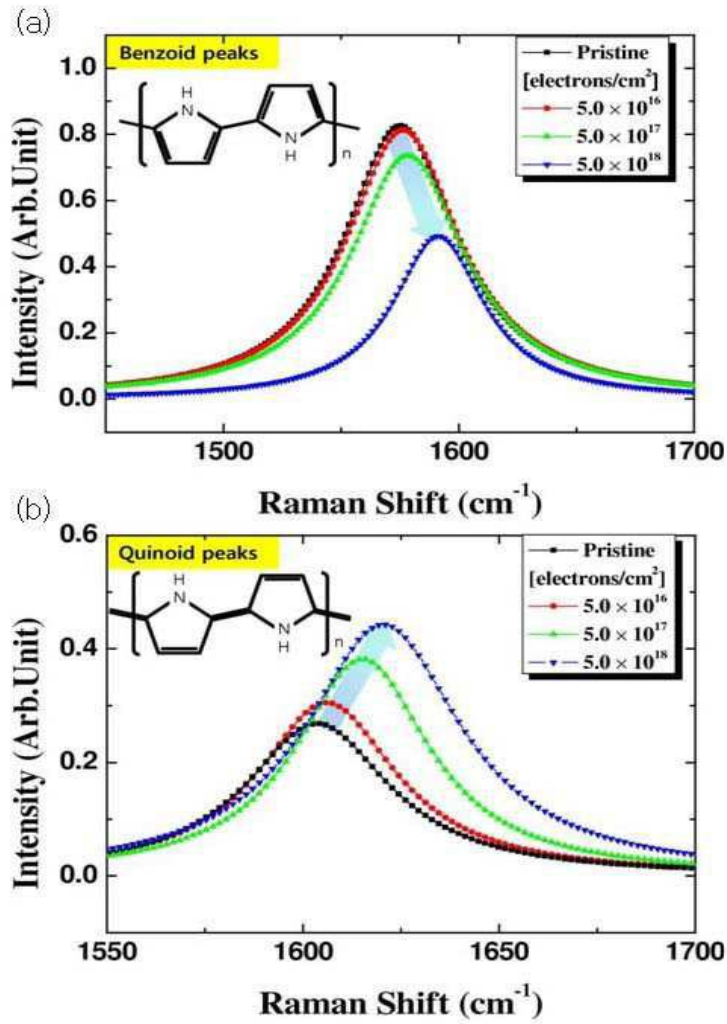
도면4



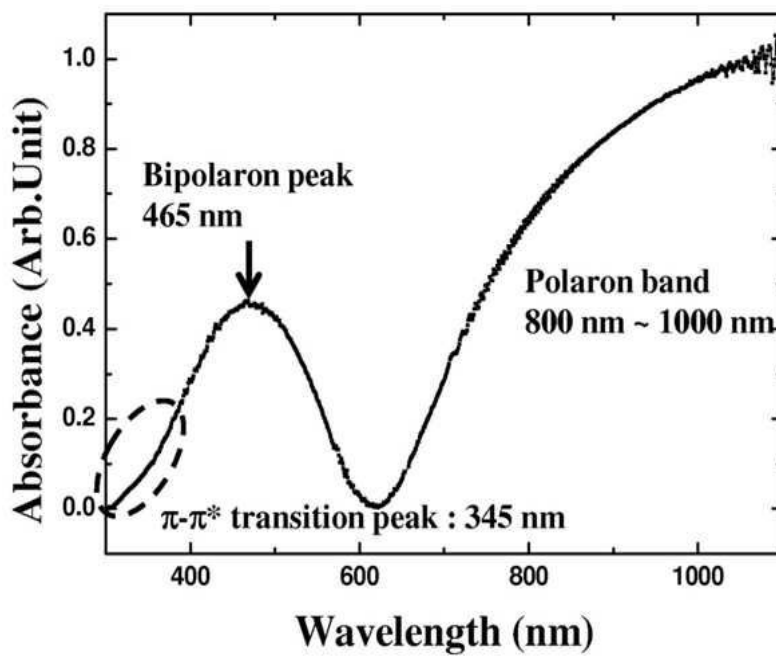
도면5



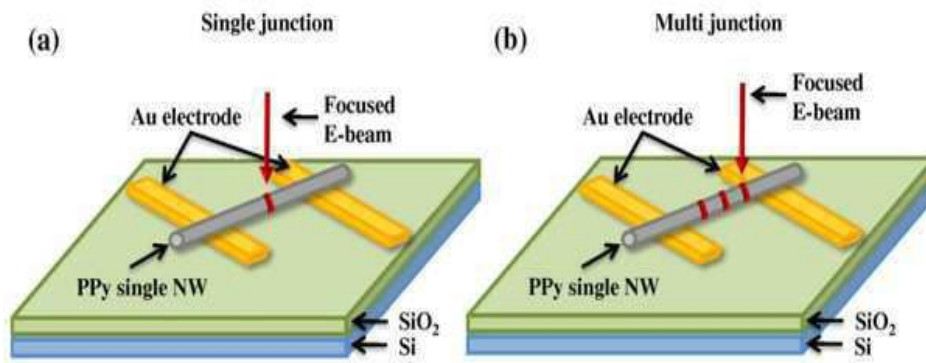
도면6



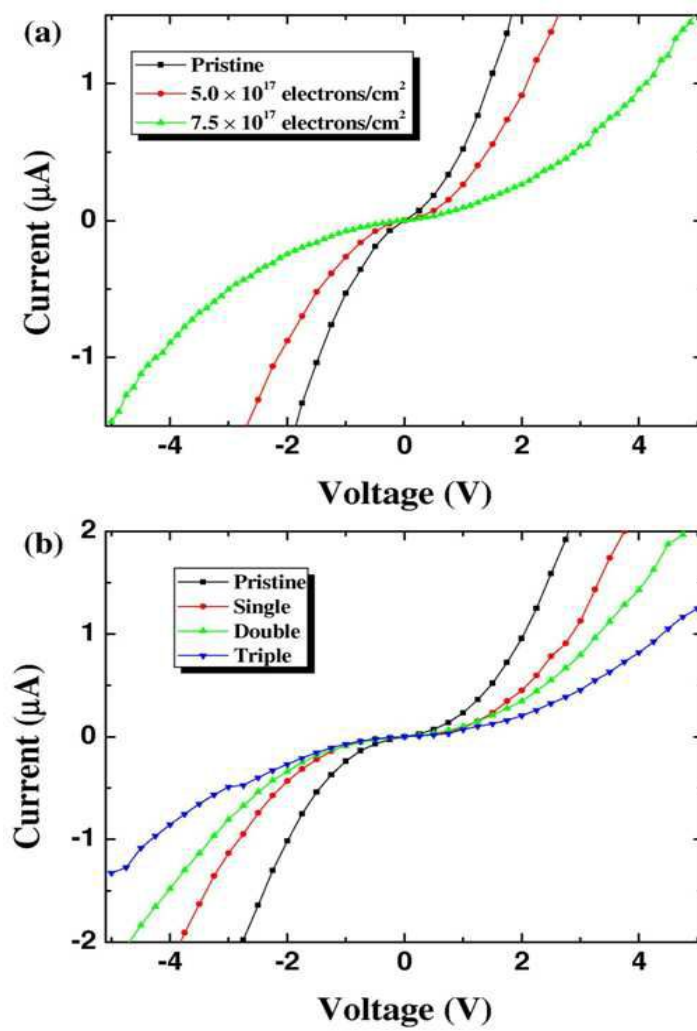
도면7



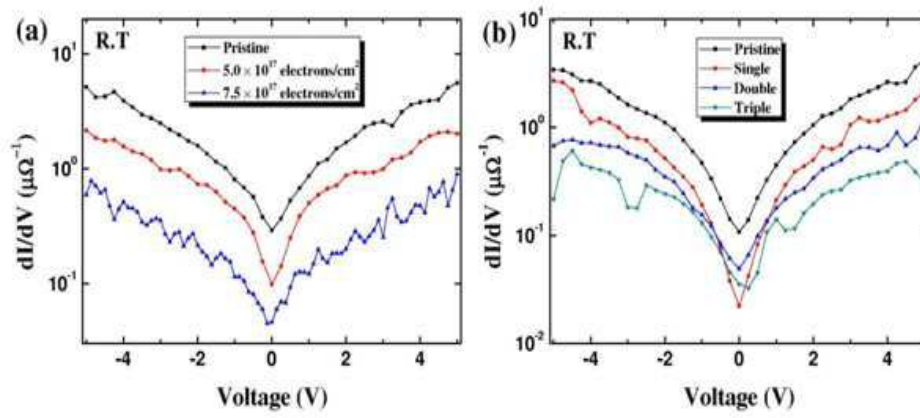
도면8



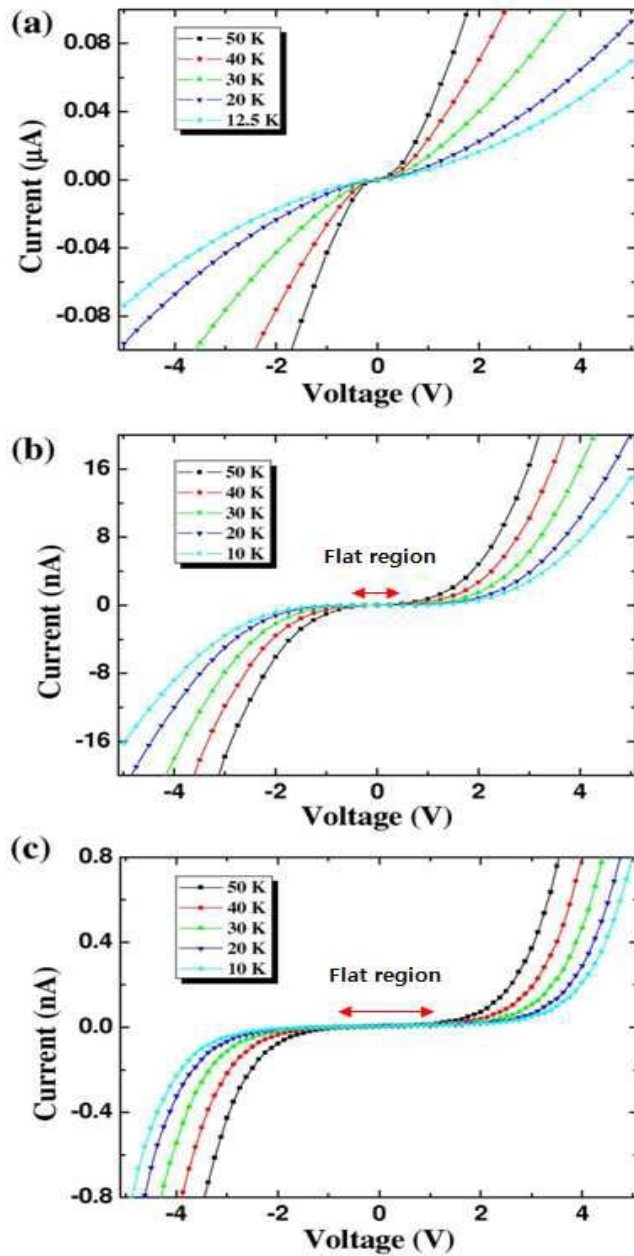
도면9



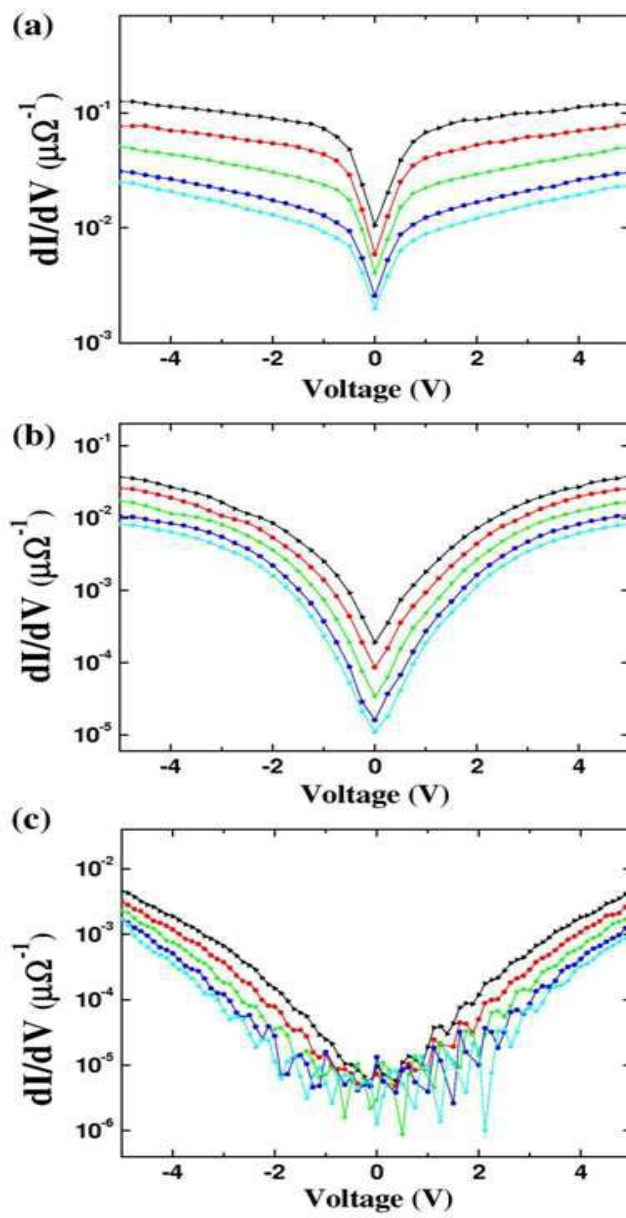
도면10



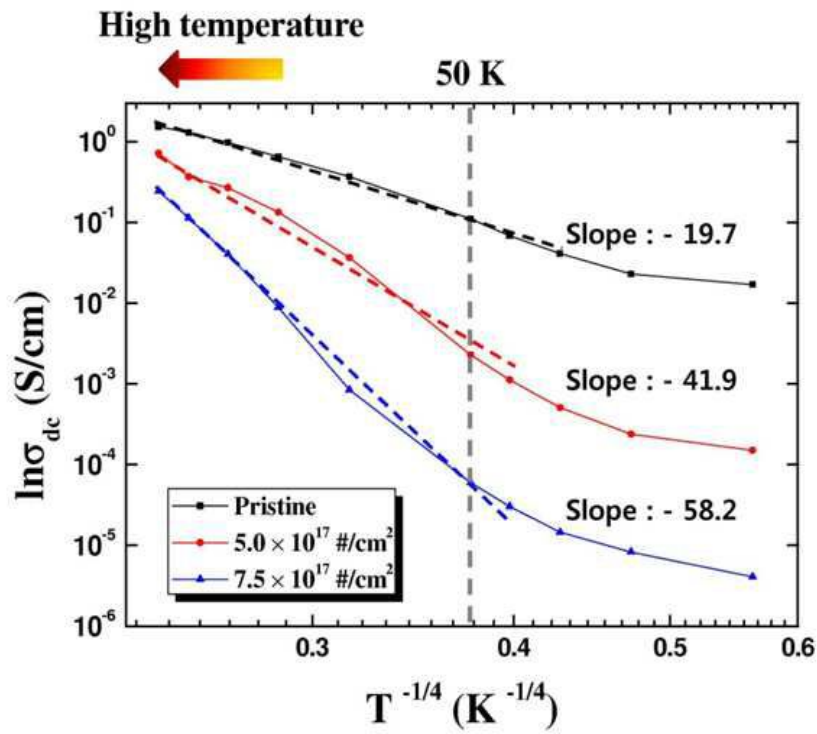
도면11



도면12



도면13



도면14

