



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0065923
(43) 공개일자 2023년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 9/20 (2006.01) H01G 13/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01G 9/2022 (2013.01)
H01G 13/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0146549
(22) 출원일자 2022년11월04일
심사청구일자 2022년11월04일
(30) 우선권주장
1020210151072 2021년11월05일 대한민국(KR)

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
김지원
서울특별시 종로구 평창30길 71-11
이지연
인천광역시 연수구 송도과학로27번길 55
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

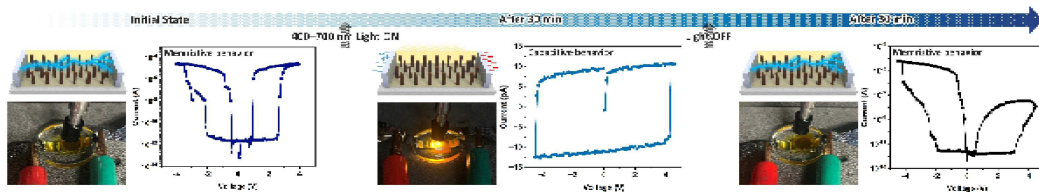
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 광반응성 고분자 기반 나노복합체를 활용한 광감응성 가변 전기소자

(57) 요약

본 발명에서는 높은 전압 안정성을 가지는 투명하고 유연하며, 광 자극에 의해 유전강도가 변화하는 광감응성 가변 전기소자를 제작하였다. 상기 광감응성 가변 전기소자는 화재센서 등 다양한 전자소자에 활용할 수 있다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

H01G 9/2027 (2013.01)

(72) 발명자

김동준

인천광역시 연수구 송도과학로51번길 136

류재혁

경기도 시흥시 은계중앙로 140

오서예

경기도 부천시 신흥로86번길 13

박지현

인천광역시 연수구 원인재로 81

김건호

전라북도 전주시 덕진구 진버들6길 7-5

윤서영

충청남도 천안시 서북구 불당17길 14

박현빈

인천광역시 연수구 송도과학로27번길 55

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호

2020112120

과제번호

20CTAP-C157557-01

부처명

국토교통부

과제관리(전문)기관명

국토교통과학기술진흥원

연구사업명

국토교통기술연구개발

연구과제명

[통합이지]미세전자기계시스템(MEMS) 기반 광 감응성 복합센서 개발(2/2)

기 여 율

1/1

과제수행기관명

연세대학교

연구기간

2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

기관;

상기 기관 상에 서로 이격하여 배치되는 제1전극 및 제2전극; 및

상기 제1전극 및 제2전극 사이에 배치되는 나노복합체; 를 포함하며,

상기 나노복합체는 광감응성 지지체 및 상기 광감응성 지지체에 내포된 1차원 나노구조체를 포함하고,

상기 광감응성 지지체는 광의 조사 유무에 따라 가역적으로 이성질화되는 것을 특징으로 하는, 광감응성 가변 전기소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노복합체는 광의 조사 유무에 따라 유전강도가 가역적으로 변화하는, 광감응성 가변 전기소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 1차원 나노구조체는 나노복합체의 두께 방향으로 수직 배향된 것인, 광감응성 가변 전기소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 1차원 나노구조체는 금속 나노막대인, 광감응성 가변 전기소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 광감응성 지지체는 광감응성 작용기를 함유하는 고분자를 포함하는, 광감응성 가변 전기소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 광감응성 작용기는 아조벤젠 및 그 유도체로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는, 광감응성 가변 전기소자.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 광감응성 작용기를 함유하는 고분자는 실록산계 중합체의 구조단위의 측쇄에 아조벤젠 또는 그 유도체가 결합된 것인, 광감응성 가변 전기소자.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 나노복합체의 가시광선 대역에서의 투과도는 40% 이상인, 광감응성 가변 전기소자.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 1차원 나노구조체의 단축의 길이는 10 내지 50 nm 이고, 장축의 길이는 10 내지 300 nm 이며, 장축과 단축의 길이의 종횡비는 1 내지 10인, 광감응성 가변 전기소자.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 1차원 나노구조체는 장축이 상기 기판에 대해 수직방향으로 배치되는, 광감응성 가변 전기소자.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 1차원 나노구조체는 둘 이상 포함되되, 상기 기판 상에 서로 이격하여 위치하는, 광감응성 가변 전기소자.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 1차원 나노구조체와 바로 인접한 1차원 나노구조체의 간의 간격이 10 내지 100 nm 인, 광감응성 가변 전기소자.

청구항 13

제1항에 있어서,

절연과피전압 이하의 전압에서 캐패시틱 거동을 나타내며, 절연과피전압 초과 전압에서 메모리스틱 거동을 나타내는, 광감응성 가변 전기소자.

청구항 14

제1항에 있어서,

광 조사에 의해 캐피시틱 거동과 메모리스틱 거동이 가역적으로 스위칭되는, 광감응성 가변 전기소자.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 광감응성 가변 전기소자를 포함하는, 화재 센서.

청구항 16

(S1) 희생기판 상에 위치하는 1차원 나노구조체를 덮도록 1차원 나노구조체 상에 광감응성 지지체 전구체를 증진하는 단계;

(S2) 상기 광감응성 지지체 전구체를 경화하여 광감응성 지지체를 포함하는 나노복합체를 제조하는 단계;

(S3) 상기 희생기판을 제거하는 단계; 및

(S4) 상기 희생기판이 제거된 나노복합체의 일면 상에 서로 이격하여 배치되는 제1전극 및 제2전극을 형성하는 단계; 를 포함하고,

상기 광감응성 지지체는 광의 조사 유무에 따라 가역적으로 이성질화되는 것을 특징으로 하는, 광감응성 가변 전기소자의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 광감응성 지지체는 광의 조사 유무에 따라 유전강도가 가역적으로 변화하는, 광감응성 가변 전기소자의 제조방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 (S1) 단계 전에, 복수개의 1차원 공극을 포함하는 템플레이트의 공극 내부에 희생기판을 증착하는 단계;

상기 공극 내부에 1차원 나노구조체를 형성하는 1차원 나노구조체 형성단계; 및

상기 템플레이트를 식각하여 제거하는 단계; 를 더 포함하는 광감응성 가변 전기소자의 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 1차원 나노구조체 형성단계는 전기화학 증착법을 사용하여 수행되는, 광감응성 가변 전기소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광감응성 고분자 지지체를 포함한 나노복합체를 사용하여 광의 조사 유무에 따라 전기적 특성이 변화하여 캐패시터 또는 메모리스터의 특성을 가역적으로 오갈 수 있는 광감응성 가변 전기소자, 광감응성 가변 전기소자의 제조방법 및 이를 이용한 화재 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 캐패시터는 현재 다양한 전기 소자에서 사용되고 있는 대표적인 수동 소자이며, 분극 현상을 이용하여 에너지 저장 소자, 고성능 트랜지스터 등에 사용될 수 있다. 메모리스터는 차세대 저항 변화 소자로 다양한 전기 소자에 적용할 수 있는 고성능 저전력 소자로 각광받고 있으며 많은 연구가 이루어지고 있다. 최근, 저항을 조절하는 메모리스터의 성능을 더욱 증가시켜 복잡한 연산을 수행하기 위하여 메모리스터에 캐패시터를 결합하여 소자의 임피던스를 복합적으로 조절하여 더 높은 수준의 컴퓨팅 연산을 위한 소자를 개발하려는 연구들이 등장하고 있다.

[0003] 현재까지 다양한 고분자 및 나노재료 복합소재로 구성된 캐패시터 및 메모리스터를 융합한 소자의 개발에 대한 연구가 보고되고 있지만, 이를 광감응성 고분자 및 나노재료 복합소재로 구성하여 투명하고 유연하며 광 조사로 소자의 상태조절이 가능한 소자의 개발은 미비한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 광자극 및 전기자극 등의 다중자극에 따라 전기적 특성이 변화하는 투명하고 유연한 광감응성 가변 전기소자를 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명의 다른 목적은 광자극 및 전기자극 등의 다중자극에 따라 캐피시틱 거동과 메모리스틱 거동이 가역적으로 변화하는 광감응성 가변 전기소자를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 광감응성 가변 전기소자를 이용하여 다중자극에 반응하는 화재 센서를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 따른 광감응성 가변 전기소자는 기관; 상기 기관 상에 서로 이격하여 배치되는 제1전극 및 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 배치되는 나노복합체; 를 포함하며, 상기 나노복합체는 광감응성 지지체 및 상기 광감응성 지지체에 내포된 1차원 나노구조체를 포함하고, 상기 광감응성 지지체는 광의 조사 유무에 따라 가역적으로 이성질화되는 것을 특징으로 한다.

[0008] 본 발명에 따른 광감응성 가변 전기소자는 상기 나노복합체가 광의 조사 유무에 따라 유전강도가 가역적으로 변화할 수 있다.

[0009] 본 발명에 따른 광감응성 가변 전기소자는 상기 1차원 나노구조체가 나노복합체의 두께 방향으로 수직 배향된 것일 수 있다.

[0010] 본 발명에 따른 광감응성 가변 전기소자는 상기 1차원 나노구조체가 금속 나노막대일 수 있다.

- [0011] 본 발명에 따른 광감응성 가변 전기소자는 상기 광감응성 지지체가 광감응성 작용기를 함유하는 고분자를 포함할 수 있다.
- [0012] 본 발명에 따른 광감응성 가변 전기소자는 상기 광감응성 작용기가 아조벤젠 및 그 유도체로 이루어진 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0013] 본 발명에 따른 광감응성 가변 전기소자는 상기 광감응성 작용기를 함유하는 고분자가 실록산계 중합체의 구조단위의 측쇄에 아조벤젠 또는 그 유도체가 결합된 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명에 따른 광감응성 가변 전기소자는 상기 나노복합체의 가시광선 대역에서의 투과도가 40% 이상일 수 있다.
- [0015] 본 발명에 따른 광감응성 가변 전기소자는 상기 1차원 나노구조체의 단축의 길이는 10 내지 50 nm 이고, 장축의 길이는 10 내지 300 nm 이며, 장축과 단축의 길이의 종횡비는 1 내지 10일 수 있다.
- [0016] 본 발명에 따른 광감응성 가변 전기소자는 상기 1차원 나노구조체의 장축이 상기 기판에 대해 수직방향으로 배치될 수 있다.
- [0017] 본 발명에 따른 광감응성 가변 전기소자는 상기 1차원 나노구조체가 둘 이상 포함되되, 상기 기판 상에 서로 이격하여 위치할 수 있다.
- [0018] 본 발명에 따른 광감응성 가변 전기소자는 상기 1차원 나노구조체와 바로 인접한 1차원 나노구조체의 중심 간의 간격이 10 내지 100 nm 일 수 있다.
- [0019] 본 발명에 따른 광감응성 가변 전기소자는 절연파괴전압 이하의 전압에서 캐피시틱 거동을 나타내며, 절연파괴전압 초과와 전압에서 맴리스틱 거동을 나타낼 수 있다.
- [0020] 본 발명에 따른 광감응성 가변 전기소자는 광 조사에 의해 캐피시틱 거동과 맴리스틱 거동이 가역적으로 스위칭될 수 있다.
- [0021] 본 발명에 따른 화재 센서는 상술한 광감응성 가변 전기소자를 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명에 따른 광감응성 가변 전기소자의 제조방법은 (S1) 희생기판 상에 위치하는 1차원 나노구조체를 덮도록 1차원 나노구조체 상에 광감응성 지지체 전구체를 충전하는 단계; (S2) 상기 광감응성 지지체 전구체를 경화하여 광감응성 지지체를 포함하는 나노복합체를 제조하는 단계; (S3) 상기 희생기판을 제거하는 단계; 및 (S4) 상기 희생기판이 제거된 나노복합체의 일면 상에 서로 이격하여 배치되는 제1전극 및 제2전극을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 광감응성 지지체는 광의 조사 유무에 따라 가역적으로 이성질화되는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 본 발명에 따른 광감응성 가변 전기소자의 제조방법은 상기 (S1) 단계 전에, 복수개의 1차원 공극을 포함하는 템플레이트의 공극 내부에 희생기판을 증착하는 단계; 상기 공극 내부에 1차원 나노구조체를 형성하는 1차원 나노구조체 형성단계; 및 상기 템플레이트를 식각하여 제거하는 단계; 를 더 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 광감응성 가변 전기소자의 제조방법은 상기 1차원 나노구조체 형성단계가 전기화학 증착법을 사용해서 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명의 광감응성 가변 전기소자는 투명하고 유연하며 높은 전압 안정성을 가지고 광 조사에 의해 캐피시틱 거동과 맴리스틱 거동이 가역적으로 스위칭되며 열 자극의 추가적인 도입을 통해 정전용량의 조절이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 Azo-PDMS의 분자구조(좌) 및 광 자극시 시스-트랜스 이성질화를 나타낸 모식도이다.
 도 2는 실시예 1의 실시과정을 개략적으로 나타낸 개략도이다.
 도 3은 실시예 1의 광감응성 가변 전기소자의 구조를 나타낸 모식도이다.
 도 4는 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)을 사용하여 실시예 1의 광감응성 지지체에 내포된 나노구조체의 단면 이미지를 촬영한 이미지이다.
 도 5는 주사전자현미경을 사용하여 실시예 1의 1차원 나노구조체가 배열된 상부 이미지를 촬영한 이미지이다.

도 6은 실시예 1의 광감응성 가변 전기소자에 절연과피 전압 이상을 인가하여 전기적 거동을 측정한 전압-전류 그래프(상) 및 광감응성 가변 전기소자의 멤리스틱 거동 시 고저항 상태(high resistance state; HRS) 및 저저항 상태(low resistance state; LRS)에서의 전류 안정성을 나타낸 그래프(하)이다.

도 7은 실시예 1의 광감응성 가변 전기소자에 절연과피 전압 미만을 인가하여 전기적 거동을 측정한 전압-전류 그래프(상) 및 광감응성 가변 전기소자가 캐피시틱 거동시의 충방전 안정성을 측정한 그래프(하)이다.

도 8은 실시예 1의 광감응성 가변 전기소자의 절연과피 전압 이상을 인가한 후 400 내지 700 nm의 광을 조사 및 제거할 때의 전기적 거동을 측정하여 도시한 도면이다. 각각 실시예 1의 광감응성 가변 전기소자에 광을 조사하지 않았을 때(좌측), 400 내지 700 nm의 광을 조사하였을 때(중간) 및 광 조사를 중단하였을 때(우측)의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 명세서에 기재된 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 일 구현예에 따른 기술이 이하 설명하는 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 또한 일 구현예의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 개시를 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0028] 또한, 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0029] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역 또는 구성요소 등의 부분이 다른 부분 “상에”, “상부에”, “상단에”, “하에”, “하부에”, “하단에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부분이 다른 부분에 접해 있는 경우 뿐만 아니라 두 부분 사이에 또 다른 부분이 존재하는 경우도 포함한다.
- [0030] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위하여 사용된다.
- [0031] 또한, 본 명세서 및 청구범위에서 사용되는 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성요소를 다른 구성요소와 구별하는 목적으로 사용된다.
- [0032] 또한, 본원 명세서 전체에서, “~하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0033] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다.
- [0034] 또한, 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.
- [0035] 나아가, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.
- [0036] 이하, 본 발명의 광감응성 가변 전기소자 및 이의 제조방법과 상기 광감응성 가변 전기소자를 사용한 화재 센서에 대해 상세히 설명한다.
- [0037] 일 구현예에 따른 광감응성 가변 전기소자는 기관; 상기 기관 상에 서로 이격하여 배치되는 제1전극 및 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 배치되는 나노복합체;를 포함하며, 상기 나노복합체는 광감응성 지지체 및 상기 광감응성 지지체에 내포된 1차원 나노구조체를 포함하고, 상기 광감응성 지지체는 광의 조사 유무에 따라 가역적 이성질화되는 것을 특징으로 한다.
- [0038] 상세하게, 상기 기관은 상기 제1전극, 상기 제2전극 및 상기 나노복합체를 고정하는 역할을 하는 것으로, 상기 제1전극, 상기 제2전극 및 상기 나노복합체와 화학적 반응을 하지 않으며 외부 환경에 안정한 어떠한 물질을 사

용하여도 무방하다. 비 한정적인 일 예로, 상기 기판은 유리, 실리콘 또는 고분자일 수 있다.

- [0039] 상세하게, 상기 제1전극 및 제2전극은 전기전도성이 높아 상기 나노복합체의 양 끝단에 전기장을 가할 수 있는 소재이면 족하다. 비 한정적인 일 예로, 상기 제1전극 및 제2전극은 금, 은, 구리, 알루미늄 등의 금속일 수 있으며 투명 전도성 산화물, 전도성 고분자 등일 수 있으나 상술한 조건을 만족하는 당업계에서 사용하는 어떠한 전극을 사용하여도 무방하다.
- [0040] 일 구현예에 따른 상기 나노복합체는 광의 조사 유무에 따라 유전강도가 가역적으로 변화할 수 있다. 상세하게, 상기 광감응성 지지체는 특정 파장의 광 자극에서 부피가 증가할 수 있으며, 이는 상기 1차원 나노구조체의 단위면적당 함량을 변화시켜 상기 나노복합체의 유전강도가 변화할 수 있다.
- [0041] 일 구현예에 따른 상기 광감응성 지지체는 광감응성 작용기를 함유하는 고분자를 포함할 수 있다. 상세하게, 상기 광감응성 작용기는 특정 파장의 광자극으로시스-트랜스 이성질체화를 통하여 작용기의 구조 및 결합각도가 변화할 수 있으며 이는 상기 광감응성 작용기를 함유하는 고분자의 부피 및 전기적 특성이 변화할 수 있음을 의미한다.
- [0042] 일 구현예에 따른 상기 광감응성 작용기는 아조벤젠 및 그 유도체로 이루어진 군에서 하나 이상 선택될 수 있다. 상술한 광감응성 작용기를 포함하는 고분자는 광 자극시시스-트랜스 이성질체화를 통하여 부피 및 전기적 특성이 변화할 수 있으며 상기 광감응성 작용기를 포함하는 고분자가 광 자극을 통한 부피 변화로 인하여 단위면적당 상기 1차원 나노구조체의 단위면적당 함량이 높아져 상기 나노복합체의 유전 강도가 변화할 수 있다.
- [0043] 유리한 일 예로, 일 구현예에 따른 상기 광감응성 작용기를 포함하는 고분자는 실록산계 중합체의 구조단위의 측쇄에 아조벤젠 또는 그 유도체가 결합된 것일 수 있다. 실록산계 중합체의 구조단위의 측쇄에 아조벤젠 또는 그 유도체를 결합함으로써 상기 광감응성 작용기를 함유한 고분자가 광 자극시 상기 나노복합체의 부피 및 전기적 특성이 크게 변화할 수 있으며 상기 변화 정도에 따른 유전강도의 변화량이 클 수 있다.
- [0044] 일 구현예에 따른 상기 1차원 나노구조체는 나노복합체의 두께 방향으로 수직 배향된 것일 수 있다. 상기 1차원 나노구조체가 상기 나노복합체의 두께 방향으로 수직하여 배향될 때, 상기 1차원 나노구조체가 상기 광감응성 지지체가 각각의 마이크로-나노 축전기로 작용하여 에너지 효율을 증폭시킬 수 있으며 광 자극에 따라 유전 강도가 변화하여 캐피시틱 거동과 멤리스틱 거동 간의 가역적인 스위칭을 할 수 있는 전기소자로 활용 가능하다.
- [0045] 유리한 일 예로, 일 구현예에 따른 상기 1차원 나노구조체는 단축의 길이가 10 내지 80 nm이고, 장축의 길이는 10 내지 300 nm 이며, 장축과 단축의 길이의 종횡비는 2 내지 10일 수 있으며, 장축이 상기 기판에 대해 수직방향으로 배치될 수 있고, 상기 1차원 나노구조체는 둘 이상 포함되되, 상기 기판 상에 서로 이격하여 위치할 수 있고, 상기 1차원 나노구조체와 바로 인접한 1차원 나노구조체의 중심 간의 간격이 10 내지 100 nm일 수 있다.
- [0046] 상세하게, 일 구현예에 따른 상기 1차원 나노구조체의 단축의 길이는 1 nm 이상, 5 nm 이상, 10 nm 이상 또는 30 nm 이상 일 수 있으며 상한으로는 100 nm 이하, 70 nm 이하 또는 50 nm 이하일 수 있다. 구체적으로, 1 내지 100 nm, 구체적으로, 5 내지 70 nm, 유리하게는, 10 내지 50 nm, 더 유리하게는 30 내지 50 nm 일 수 있다.
- [0047] 상세하게, 일 구현예에 따른 상기 1차원 나노구조체 간의 간격은 5 nm 이상, 10 nm 이상 또는 20 nm 이상일 수 있으며 상한으로는 500 nm 이하, 300 nm 이하 또는 100 nm 이하일 수 있다. 구체적으로, 5 내지 500 nm, 구체적으로, 10 내지 300 nm, 유리하게는, 10 내지 100 nm 일 수 있다.
- [0048] 상세하게, 상기 1차원 나노구조체가 상술한 구조를 만족한 상태로 상기 나노복합체를 구성할 때, 높은 밀도의 나노복합체가 구성되어 상기 광감응성 가변 전기소자의 유전 특성이 최적화될 수 있으며, 높은 종횡비로 분극을 상대적으로 더 잘 유도하여 적은 함량으로도 유전특성을 개선할 수 있다.
- [0049] 일 구현예에 따른 광감응성 가변 전기소자는 상기 나노복합체의 가시광선 대역에서의 투과도가 40% 이상일 수 있다. 상세하게, 상기 나노복합체의 가시광선 대역에서의 투과도가 40% 이상일 때, 시야확보를 위한 높은 투과도가 요구되는 전자장치 또는 광감응 디스플레이에서의 적용 가능성이 높아질 수 있다.
- [0050] 일 구현예에 따른 상기 1차원 나노구조체는 금속 나노막대일 수 있다. 상세하게, 상기 1차원 나노구조체는 상기 나노복합체 내부의 불균일한 국부 전기장의 형성 및 전도경로 형성을 방지할 수 있다.
- [0051] 또한, 일 구현예에 따른 상기 1차원 나노구조체의 상기 금속 나노막대의 금속은 금, 백금, 은, 구리 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되지는 않으며, 상술한 1차원 나노구조체의 목적에 부합하는 어떠한 금속을 사용하여도 무방하다.

- [0052] 또한, 일 구현예에 따른 상기 1차원 나노구조체는 투명 금속산화물일 수 있다. 상세하게, 산화아연, 산화티타늄 또는 인듐주석산화물 등일 수 있으며, 상술한 1차원 나노구조체의 목적에 부합하는 어떠한 물질을 사용하여도 무방하다.
- [0053] 일 구현예에 따른 광감응성 가변 전기소자는 절연과피전압 이하의 전압에서 캐피시틱 거동을 나타내며, 절연과피전압 초과 전압에서 맵시틱 거동을 나타낼 수 있다.
- [0054] 상세하게, 상기 제1전극 및 제2전극의 양단에 상기 나노복합체의 절연과피전압 이하의 전압을 인가했을 경우, 유전 분극에 의해 상기 광감응성 가변 전기소자가 캐피시터로서의 전기적 거동을 보일 수 있는 캐피시틱 거동을 나타낼 수 있다. 이에 따라, 상기 절연과피전압 이하의 전압을 상기 광감응성 가변 전기소자에 인가하면, 상기 광감응성 가변 전기소자가 캐피시터로서 동작할 수 있다.
- [0055] 또한, 상기 제1전극 및 제2전극의 양단에 상기 나노복합체의 절연과피전압 초과 전압을 인가했을 경우, 상기 나노복합체의 절연과피가 일어나, 상기 광감응성 가변 전기소자가 맵시터로서의 전기적 거동을 보일 수 있는 맵시틱 거동을 나타낼 수 있다. 이에 따라, 상기 절연과피전압 초과 전압을 상기 광감응성 가변 전기소자에 인가하면, 상기 광감응성 가변 전기소자가 맵시터로서 동작할 수 있다.
- [0056] 또한, 상술한 제1전극 및 제2전극에 가하는 전기장에 따라 다르게 나타나는 전기적인 소자의 거동은 가역적으로 조절될 수 있다.
- [0057] 일 구현예에 따른 광감응성 가변 전기소자는 광 조사에 의해 캐피시틱 거동과 맵시틱 거동이 가역적으로 스위칭될 수 있다. 상세하게, 고정된 전압에서 특정 파장의 광자극을 가하면 상기 광감응성 작용기의 이성질화에 의해 상기 광감응성 지지체의 전기적 특성이 변화하고, 이로 인해 상기 광감응성 가변 전기소자가 캐피시틱 또는 맵시틱 거동을 나타낼 수 있다.
- [0058] 유리한 일 예로, 상기 광감응성 작용기를 함유하는 고분자가 아조벤젠 유도체인 1-(4-(헥스-5-에닐옥시)페닐)-2-페닐디아젠(1-(4-(Hex-5-enyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen)이 삽입된 폴리(디메틸실록산)(poly(dimethylsiloxane) (AzoPDMS))일 때, 400 내지 700 nm의 광자극을 가할 시, 아조벤젠 작용기의 시스-트랜스 이성질화를 통하여 캐피시틱 거동을 보일 수 있으며, 광자극을 제거하면 맵시틱 거동을 보일 수 있다.
- [0059] 일 구현예에 따른 화재 센서는 상술한 광감응성 가변 전기소자를 포함할 수 있다. 상세하게, 상기 광감응성 가변 전기소자는 광 자극의 종류에 따라 전하를 저장하는 캐피시터로서의 역할 또는 저항을 조절하는 맵시터로서의 역할을 가역적으로 할 수 있고, 열 자극을 추가하여 열 전도에 의해 캐피시터 동작 시 커패시턴스를 조절할 수 있다. 즉, 독립적인 두 자극인 광 자극과 열 자극을 통하여 상기 화재 센서의 임피던스를 단계적으로 조절할 수 있다. 상술한 바와 같이, 다중 자극을 통한 전체 임피던스 특성의 단계적 조절이 가능한 화재 센서를 제조하여 단일 저항 또는 캐피시턴스만을 독립적으로 조절하는 화재 센서보다 활용범위를 더 넓힐 수 있다. 이로 인해, 상술한 화재 센서는 신뢰도가 더 높아질 수 있다.
- [0060] 일 구현예에 따른 광감응성 가변 전기소자의 제조방법은 (S1) 희생기판 상에 위치하는 1차원 나노구조체를 덮도록 1차원 나노구조체 상에 광감응성 지지체 전구체를 충전하는 단계; (S2) 상기 광감응성 지지체 전구체를 경화하여 광감응성 지지체를 포함하는 나노복합체를 제조하는 단계; (S3) 상기 희생기판을 제거하는 단계; 및 (S4) 상기 희생기판이 제거된 나노복합체의 일면 상에 서로 이격하여 배치되는 제1전극 및 제2전극을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 광감응성 지지체는 광의 조사 유무에 따라 가역적 이성질화되는 것을 특징으로 한다.
- [0061] 상기 광감응성 가변 전기소자의 제조방법을 서술함에 있어, 기판, 제1전극 및 제2전극, 광감응성 지지체 및 나노구조체 등의 물질, 구조 및 형상이나 크기 등은 앞서 상술한 광감응성 가변 전기소자와 동일 내지 유사함에 따라 본 발명에 따른 광감응성 가변 전기소자의 제조방법은 앞서 광감응성 가변 전기소자에서 상술한 모든 내용을 포함한다.
- [0062] 이하, 본 발명의 광감응성 가변 전기소자의 제조방법에 대해 보다 상세히 설명한다.
- [0063] 상기 희생기판은 상기 나노복합체의 제조를 위하여 후에 제거되는 기판으로, 유리하게는 유리, 실리콘 웨이퍼 또는 알루미늄 산화물일 수 있으나 본 발명이 상기 희생기판의 재질 및 물성에 한정되는 것은 아니며 상기 나노복합체의 적층이 용이하도록 충분히 평평하며 상기 광감응성 지지체 및 상기 1차원 나노구조체와의 화학적 반응성이 없도록 하면 무방하다.
- [0064] 상기 (S2) 단계의 경화는 상기 광감응성 지지체 전구체와 경화제를 혼합하여 반응시키며, 유리한 일 예로, 상기 폴리(디메틸실록산)(poly(dimethylsiloxane)); (AzoPDMS)와 PDMS 경화제를 1:10의 비율로 혼합하여 반응시킬 수

있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며 상기 나노복합체의 경화가 이루어질 수 있으면 어떠한 경화제 및 비율을 사용해도 무방하다.

[0065] 일 구현예에 따른 광감응성 가변 전기소자의 제조방법은 상기 (S1) 단계 전에, 복수개의 1차원 공극을 포함하는 템플레이트의 공극 내부에 희생기판을 증착하는 단계; 상기 공극 내부에 1차원 나노구조체를 형성하는 1차원 나노구조체 형성단계; 및 상기 템플레이트를 식각하여 제거하는 단계; 를 더 포함할 수 있다.

[0066] 상세하게, 상기 템플레이트는 목적한 형태에 따른 1차원 나노 구조체를 형성하기 위한 다양한 형태의 공극을 하나 또는 둘 이상 포함할 수 있고, 상기 템플레이트는 상기 광감응성 지지체 전구체 및 경화제와 반응성이 없으면 족하다. 유리한 일 예로, 상기 템플레이트는 아노다이즈드 알루미늄 옥사이드(anodic aluminum oxide; AAO) 재질일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0067] 상술한 바와 같이 상기 템플레이트를 사용하여 1차원 나노 구조체를 형성할 때, 상기 1차원 나노 구조체가 상술한 바를 만족하는 규칙적인 구조, 형태 및 적절한 밀도를 가질 수 있다.

[0068] 일 구현예에 따른 광감응성 가변 전기소자의 제조방법은 상기 1차원 나노구조체 형성단계를 전기화학 증착법을 사용하여 수행할 수 있다. 상기 전기화학 증착법을 사용하여 상기 1차원 나노구조체를 형성할 때, 상기 템플레이트의 공극이 바람직하게 채워질 수 있으며, 상기 1차원 나노구조체의 구조적 결함이 덜 발생하고 균일하게 제조될 수 있다.

[0069] 이하, 실시예를 하기에 구체적으로 예시하여 설명한다. 다만, 후술하는 실시예는 일부를 예시하는 것일 뿐, 본 명세서에 기재된 기술이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0071] (실시예 1)

[0072] 직경이 35 nm 및 깊이가 50 um인 공극 다수개를 가지고 있는 아노다이즈드 알루미늄 옥사이드(AAO) 템플레이트의 상부에 은 박막을 물리기상증착법을 사용하여 200 nm 증착하였다. 이후, 전기화학증착법을 사용하여 직경 35 nm 및 길이 35 nm의 정렬된 금 나노막대 배열을 성장시켰다. 이 때 전기화학증착법의 조건은 전압 -920 mV 및 전류 14 mC 이었다.

[0073] 또한, 아조벤젠 모노머(azobenzene monomer) 0.8 g, 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane; PDMS) 프리폴리머 1 g, 톨루엔 50 ml 및 H_2PtCl_6 촉매 미량을 혼합한 뒤 110°C 및 질소분위기 하의 조건에서 24시간 교반하였다. 이후, 합성된 프리폴리머를 석유에테르(petroleum ether)로 침전시킨 후, 용매를 증발시켜 AzoPDMS 프리폴리머를 수득하였다.

[0074] 이후, 아노다이즈드 상기 알루미늄 옥사이드(AAO) 템플레이트를 3 M의 수산화나트륨 용액에 담긴 유리 페트리 디시에 30분동안 처리하여 제거하여 은 박막 상부에 금 나노막대 배열이 구비된 초기 박막을 수득하였다. 이후, 상기 AzoPDMS 프리폴리머를 PDMS 경화제와 1:10의 비율로 혼합한 후 상기 초기 박막에 부어 나노복합체를 제조하였다. 이후, 경화된 상기 나노복합체의 은 박막을 과산화수소, 암모니아수 및 에탄올을 1:1:4의 부피비로 혼합한 용액에 30분동안 담그어 식각한 후 남은 금 나노막대 배열 위에 마스크를 부착하여 물리기상증착법을 사용하여 50 um 간격의 제1전극 및 제2전극을 증착하여 광감응성 가변 전기소자를 제조하였다.

[0076] (실험예 1)

[0077] 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)을 사용하여 상기 광감응성 지지체에 내포된 1차원 나노구조체의 단면 이미지를 촬영하여 도 4에 도시하였다. 금 나노막대 배열이 광감응성 지지체에 규칙적으로 내포된 것을 확인할 수 있었다.

[0079] (실험예 2)

[0080] 주사전자현미경을 사용하여 상기 1차원 나노구조체가 배열된 상부 이미지를 촬영하여 도 5에 도시하였다. 금 나노막대 배열이 규칙적으로 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[0082] (실험예 3)

[0083] 실시예 1의 광감응성 가변 전기소자에 절연파괴 전압 이상을 인가하여 전기적 거동을 측정하여 도 6에 도시하였다. 상부 그래프(I-V 그래프)를 통하여 3 V 이상의 전압을 가할 경우 상기 광감응성 가변 전기소자가 절연파괴되며 메모리스틱 거동을 보임을 확인할 수 있었고, 하부 그래프(I-t 그래프)를 통하여 광감응성 가변 전기소자의 메모리스틱 거동 시 고저항 상태(high resistance state; HRS) 및 저저항 상태(low resistance state; LRS)에서의 전류 안정성을 확인할 수 있었다.

[0085] (실험예 4)

[0086] 실시예 1의 나노구조체의 절연파괴전압 미만의 전압인 3 V 미만의 전압을 인가하여 전기적 거동을 측정하여 도 7에 도시하였다. 상부 그래프(I-V 그래프)를 통하여 3 V 미만의 전압을 가할 경우 상기 광감응성 가변 전기소자가 캐피시틱 거동을 보임을 확인할 수 있었고, 하부 그래프(I-V 그래프)를 통해 캐피시틱 거동시 광감응성 가변 전기소자의 캐피시틱 거동 시 충방전 안정성이 뛰어난 것을 확인할 수 있었다.

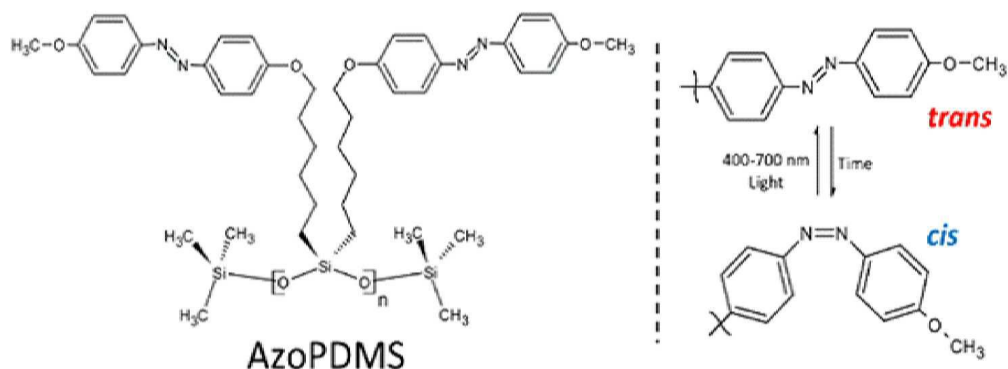
[0088] (실험예 5)

[0089] 실시예 1의 광감응성 가변 전기소자의 절연파괴전압 이상을 인가한 후 400 내지 700 nm의 광을 조사하여 캐피시틱 및 메모리스틱 스위칭을 수행하여 그 결과를 도 8에 도시하였다. 광을 조사하지 않았을 때(도 8 좌측), 실시예 1의 광감응성 가변 전기소자는 3 V를 초과한 전압 하에서 메모리스틱 거동을 보였으며, 광을 조사하였을 때(도 8 중간)에는 절연파괴전압 이상의 전압을 인가하여도 캐피시틱 거동을 보임을 확인하였다. 이후 조사된 빛을 제거하였을 때(도 8 우측), 상기 광감응성 가변 전기소자가 메모리스틱 거동을 보임을 확인하였다.

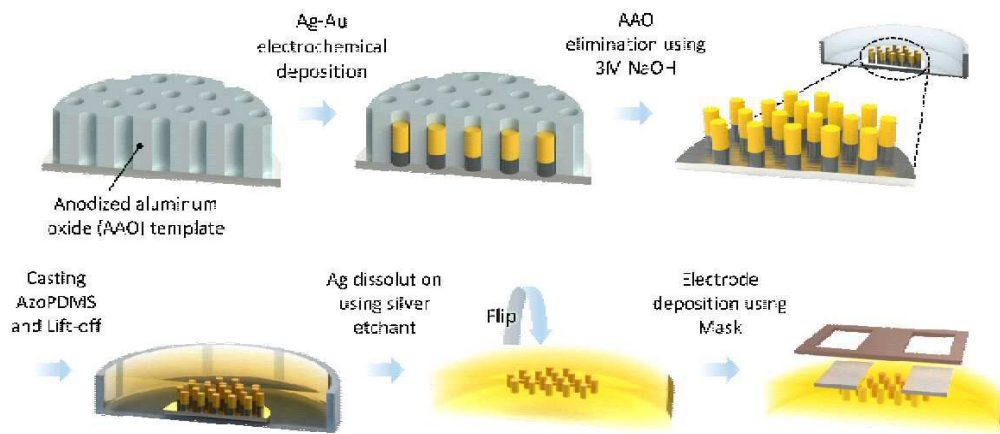
[0091] 이상과 같이 본 명세서에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 본 발명이 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 따라서, 본 명세서에 기재된 사항은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위 뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 명세서에 기재된 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

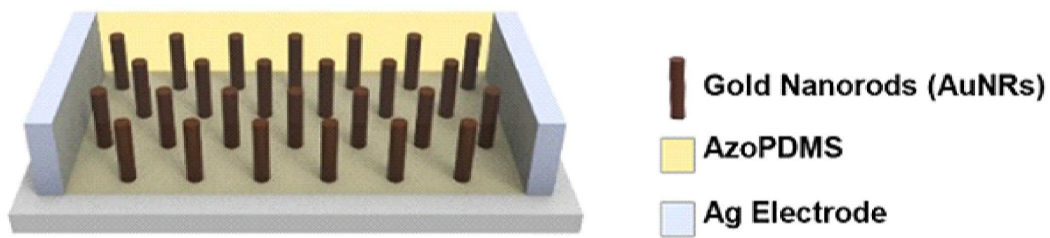
도면1



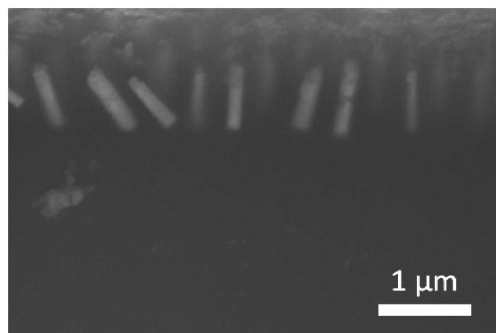
도면2



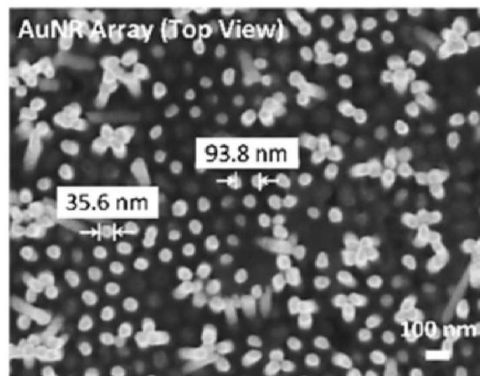
도면3



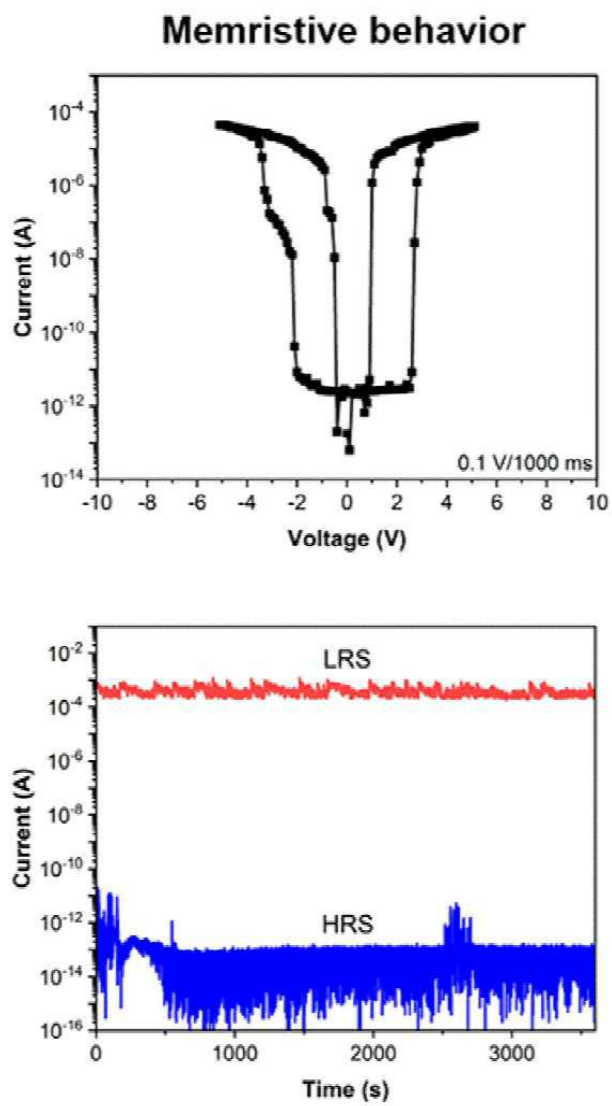
도면4



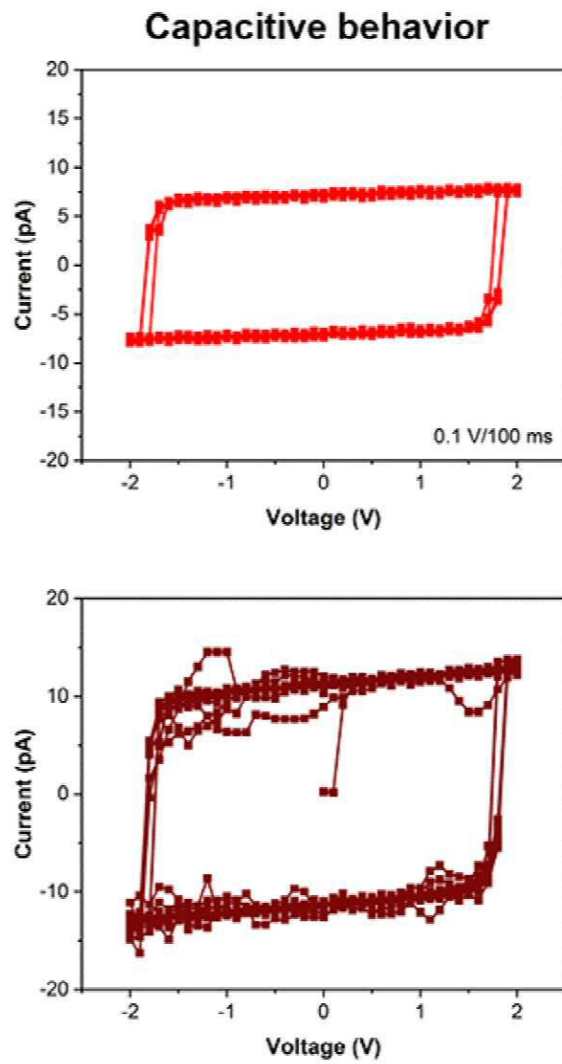
도면5



도면6



도면7



도면8

