(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0073258
(43) 공개일자 2021년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0352 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/035227 (2013.01)
H01L 21/02603 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0163888
(22) 출원일자 2019년12월10일
심사청구일자 2019년12월10일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
임상혁
경기도 화성시 동탄순환대로21길 53, 1314동 301호(청계동, 롯데캐슬 알바트로스)
허진혁
서울특별시 성북구 안암로 145, 신공학관 732호(안암동5가, 고려대학교안암캠퍼스)
(74) 대리인
김연권

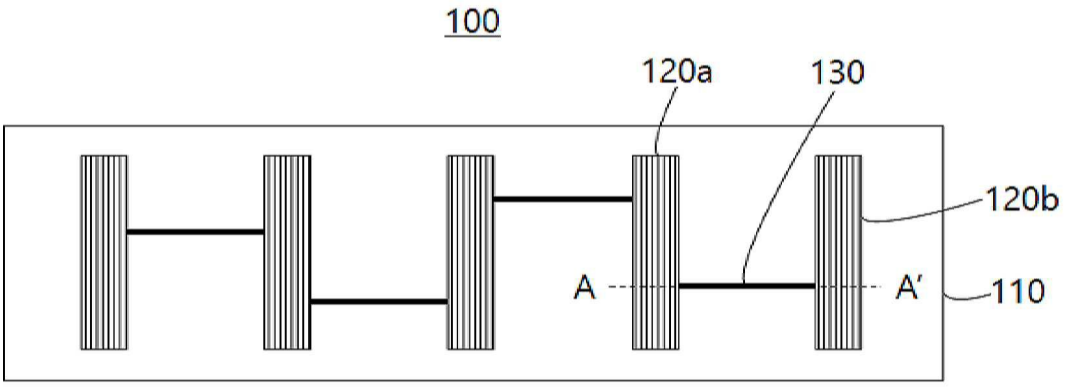
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **페로브스카이트 광검출 소자 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 페로브스카이트 광검출 소자 및 이의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자는 10^{15} jones 내지 10^{20} jones의 광 검출 성능(detectivity)과, 10^{4} A/W 내지 10^{8} A/W의 광 응답성(responsivity)을 가지며, 페로브스카이트 화합물의 구성 조정에 따라 감지 가능한 스펙트럼의 범위를 용이하게 제어할 수 있어, 전체 스펙트럼에서 우수한 광 검출 성능을 보이는 페로브스카이트 광검출 소자를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 31/02167 (2013.01)
H01L 31/032 (2013.01)
H01L 31/036 (2013.01)
H01L 31/18 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20183010013820
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지기술개발사업
연구과제명 비납계 페로브스카이트 소재 및 친환경 인쇄공정을 통한 모듈 개발
기 여 율 1/5
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2018.06.01 ~ 2022.05.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014R1A5A1009799
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 선도연구센터
연구과제명 결정기능화공정기술개발
기 여 율 1/5
과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
연구기간 2018.03.01 ~ 2021.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015M1A2A2055631
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 고효율 무연페로브스카이트 태양전지 기술 개발
기 여 율 1/5
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2018.08.19 ~ 2019.08.18
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20163010012470
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지기술개발사업
연구과제명 고효율(16% 이상) 대면적 (15 cm x 15 cm) 인쇄공정 기반 페로브스카이트 태양전지 모듈
기 여 율 1/5
과제수행기관명 한국화학연구원
연구기간 2018.08.19 ~ 2019.08.18
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2017M3A7B4041696
부처명 미래창조과학부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 원천기술개발사업
연구과제명 용액 공정용 고효율, 고내구성 페로브스카이트 발광 소재 개발
기 여 율 1/5
과제수행기관명 고려대학교 산학협력단
연구기간 2017.06.01 ~ 2022.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판;

상기 기판 상에 패터닝(patterning) 된 제1 전극 및 제2 전극; 및

상기 기판 상에 형성되고, 상기 제1 전극 및 제2 전극과 접촉된 구조를 가지며 빛을 감지하는 감지부

를 포함하고,

상기 감지부는 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 할라이드 치환 반응에 의해 서로 상이한 1가 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어는 결정 격자 구조가 입방정계(cubic), 정방정계(tetragonal), 사방정계(orthorhombic), 사방 육면체(rhombohedral), 층상(layer) 및 이합체(dimer) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 나노와이어는 하기 화학식으로 표시되는 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자.

[화학식]

$A_aM_bX_c$

(상기 화학식에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가의 금속 양이온 또는 3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, 상기 M이 2가의 금속 양이온인 경우 a+2b=c이며, 상기 M이 3가의 금속 양이온인 경우 a+3b=c임.)

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 나노와이어는 1nm 내지 100nm의 평균 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 나노와이어는 1㎛ 내지 1,000㎛의 평균 길이를 가지는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 적어도 하나의 나노와이어의 표면은 상기 2가의 금속 양이온 또는 상기 3가의 금속 양이온 또는 상기 1가의 음이온과 킬레이트 결합하여 알킬 리간드를 형성하는 부동화제에 의해 부동화되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 나노와이어의 표면은 상기 단결정 페로브스카이트 화합물보다 큰 밴드 갭을 가지는 물질로 코팅되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 광검출 소자의 광 응답성(responsivity)은 10^{4} A/W 내지 10^{8} A/W 인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 광검출 소자의 광 검출 성능(detectivity)은 10^{15} jones 내지 10^{20} jones 인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자.

청구항 11

기판 상에 전극 물질을 형성하는 단계;

상기 전극 물질을 패터닝 하여 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 단계; 및

상기 제1 전극 및 제2 전극과 접촉하도록 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 코팅하여 감지부를 형성하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 할라이드 치환 반응에 의해 서로 상이한 1가 음이온을 포함하는 것을 특

징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 전극 물질을 패터닝 하여 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 단계는,

포토 리소그래피 패터닝 공정을 통하여 상기 기판 상에 상기 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 제1 전극 및 제2 전극과 접촉하도록 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 코팅하여 감지부를 형성하는 단계는,

상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어가 용액에 분산된 상태에서 코팅되어 형성되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어 표면에 상기 단결정 페로브스카이트 화합물보다 밴드갭이 큰 물질을 도포하여 코팅하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 단결정 페로브스카이트 화합물을 이용한 적어도 하나의 나노와이어를 포함하는 페로브스카이트 광검출 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 기존의 광 검출기는 반도체 소자를 이용하여 빛을 감지하였고, 감지되는 빛의 파장 영역은 사용되는 반도체 소자의 밴드갭 에너지에 따라 결정된다.

[0004] 즉, 반도체 소자의 밴드갭보다 큰 에너지를 갖는 빛은 가전자대(valence band)의 전자를 전도대(conduction band)로 여기시켜, 상기 반도체 소자의 전기적 특성을 변화시킴으로써 빛이 감지된다.

[0005] 따라서, 상기 반도체 소자의 밴드갭 에너지보다 작은 에너지를 갖는 빛은 감지할 수 없다. 이에 따라 실리콘의 경우는 1.1 μm 보다 큰 파장을 갖는 적외선 영역의 빛의 감지가 불가능하다.

[0006] 감지 가능한 빛의 파장을 변화시키기 위해서는 상기 밴드갭 에너지를 조정해야 하는데, 밴드갭 에너지를 조정하기 위해서 불순물을 도핑하는 방법 또는 다른 원소의 반도체 소자를 이용하는 방법을 채용해왔다.

[0007] 페로브스카이트 물질들은 광 검출기와 광전 소자의 활성 층들로서 사용될 수 있다.

[0008] 그러나, 페로브스카이트를 사용하여 광전 소자를 제조할 때, 미리 규정된 패턴으로 페로브스카이트를 구조화하는 데는 어려움이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2018-0055803호, "나노와이어/나노피라미드 형상 발광 다이오드 및 광검출기"

(특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2018-0036002호, "수직 나노선 광검출기 및 이의 제조방법"

(특허문헌 0003) 한국등록특허 제10-1767254호, "하이브리드 필름의 제조방법, 이에 의해 제조된 하이브리드 필름 및 이를 포함하는 포토디텍터"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 실시예는 단결정 페로브스카이트 화합물을 이용한 단일의 나노와이어를 사용하여 높은 안정성 및 높은 응답성을 갖는 페로브스카이트 광검출 소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자는, 기판; 상기 기판 상에 패터닝(patterning) 된 제1 전극 및 제2 전극; 및 상기 기판 상에 형성되고, 상기 제1 전극 및 제2 전극과 접촉된 구조를 가지며 빛을 감지하는 감지부를 포함하고, 상기 감지부는 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 따르면, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 할라이드 치환 반응에 의해 서로 상이한 1가 음이온을 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 따르면, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어는 결정 격자 구조가 입방정계(cubic), 정방정계(tetragonal), 사방정계(orthorhombic), 사방 육면체(rhombohedral), 층상(layer) 및 이합체(dimer) 중 어느 하나일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 따르면, 상기 적어도 하나의 나노와이어는 하기 화학식으로 표시되는 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자.

[0017] [화학식]

[0018] $A_aM_bX_c$

[0019] (상기 화학식에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가의 금속 양이온 또는 3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, 상기 M이 2가의 금속 양이온인 경우 a+2b=c이며, 상기 M이 3가의 금속 양이온인 경우 a+3b=c임.)

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 따르면, 상기 적어도 하나의 나노와이어는 1nm 내지 100nm의 평균 직경을 가질 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 따르면, 상기 적어도 하나의 나노와이어는 1㎛ 내지 1,000㎛의 평균 길이를 가질 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 따르면, 상기 적어도 하나의 나노와이어의 표면은 상기 2가의 금속 양이온 또는 상기 3가의 금속 양이온 또는 상기 1가의 음이온과 킬레이트 결합하여 알킬 리간드를 형성하는 부동화제에 의해 부동화될 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 따르면, 상기 적어도 하나의 나노와이어의 표면은 상기 단결정 페로브스카이트 화합물보다 큰 밴드 갭을 가지는 물질로 코팅될 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 따르면, 상기 페로브스카이트 광검출 소자의 광 응

답성(responsivity)은 10^4 A/W 내지 10^8 A/W 인 것을 특징으로 한다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에서, 상기 페로브스카이트 광검출 소자의 광 검출 성능(detectivity)은 10^{15} jones 내지 10^{20} jones 인 것을 특징으로 한다.

[0026] 본 발명의 다른 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법은, 기판 상에 전극 물질을 형성하는 단계; 상기 전극 물질을 패터닝 하여 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 단계; 및 상기 제1 전극 및 제2 전극과 접촉하도록 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 코팅하여 감지부를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0027] 본 발명의 다른 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법에 따르면, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 할라이드 치환 반응에 의해 서로 상이한 1가 음이온을 포함할 수 있다.

[0028] 본 발명의 다른 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법에 따르면, 상기 전극 물질을 패터닝 하여 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 단계는, 포토 리소그래피 패터닝 공정을 통하여 상기 기판 상에 상기 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 본 발명의 다른 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법에 따르면, 상기 제1 전극 및 제2 전극과 접촉하도록 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 코팅하여 감지부를 형성하는 단계는, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어가 용액에 분산된 상태에서 코팅되어 형성될 수 있다.

[0030] 본 발명의 다른 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법에 따르면, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어 표면에 상기 단결정 페로브스카이트 화합물보다 밴드갭이 큰 물질을 도포하여 코팅하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 단결정 페로브스카이트 화합물을 이용한 단일의 나노와이어 감지부를 형성하여, 10^{15} jones 내지 10^{20} jones의 높은 광 검출 성능 및 10^4 A/W 내지 10^8 A/W의 높은 광 응답성을 나타내는 페로브스카이트 광검출 소자를 제공할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 화합물의 구성을 공정 중 자유롭게 조정이 가능하여, 감지 가능한 스펙트럼의 범위를 용이하게 제어할 수 있고, 이에 따라 300nm 내지 1200nm의 파장에서 우수한 광 검출 성능을 보이는 페로브스카이트 광검출 소자를 제공할 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 단결정 페로브스카이트 화합물을 이용한 단일의 나노와이어의 표면이 내습성을 갖는 알킬 리간드에 의하여 부동화되어 높은 안정성을 갖는 페로브스카이트 광검출 소자를 제공할 수 있다.

[0035] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 용액 코팅 방법을 이용하여 감지부를 형성하므로 제조공정이 단순해지고 제조비용을 절감할 수 있는 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 평면을 도시한 것이고, 도 2는 본 발명의 도 1에서 도시된 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자 중 A-A`의 단면을 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 단결정 페로브스카이트 화합물을 이용한 단일의 나노와이어의 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM) 이미지를 도시한 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 단결정 페로브스카이트 화합물을 이용한 단일의 나노와이어를 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)한 데이터를 도시한 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 광 흡수(optical absorption)

및 광 루미네센스(photo-luminescent, PL)에 관한 데이터를 도시한 것이다.

도 7a 내지 도 7c는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 에너지 밴드 다이어그램을 도시한 것이다.

도 8은 어두운 환경 및 밝은 환경에서 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 10 μWcm^{-2}의 조사력을 가진 400 nm 파장의 레이저를 조사하였을 때의 전류 - 전압 그래프를 도시한 것이다.

도 9a 및 9b는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 대한 스펙트럼 반응성 및 스펙트럼 이득을 도시한 것이다.

도 10은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 광전 응답 신호를 도시한 것이다.

도 11은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 검출도를 도시한 것이다.

도 12a 및 도 12b는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 장치 안정성을 도시한 것이다.

도 13은 대조예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 단면을 도시한 SEM(scanning electron microscopy) 이미지이다.

도 14는 대조예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 광 응답성 및 광 검출능을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0039] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0040] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0041] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.

[0042] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.

[0043] 한편, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되지 않는다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0044] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0045] 한편, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0046] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

[0048] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 평면을 도시한 것이고, 도 2는 본 발명의 도 1에서 도시된 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자 중 A-A`의 단면을 도시한 것이다.

[0049] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자는 기판(110), 제1 전극(120a), 제2 전극(120b) 및 감지부(130)로 구성된다.

[0050] 기판(110)은 제1 전극(120a), 제2 전극(120b) 및 감지부(130)를 지지하는 기재로, 그 재질을 한정하지 않는다.

[0051] 실시예에 따라서, 기판(110)은 실리콘 기판, 유리 기판, 석영 기판 및 고분자 기판 중 어느 하나일 수 있으며, 당 분야에서 사용하는 기판이라면 그 재질을 특별히 한정하지 않는다.

[0052] 예를 들어, 기판(110)은 고분자 기판일 수 있으며, 고분자 기판은 폴리에스테르(Polyester), 폴리비닐(Polyvinyl), 폴리카보네이트(Polycarbonate), 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리아세테이트(Polyacetate), 폴리이미드(Polyimide), 폴리에테르술폰(Polyethersulphone; PES), 폴리아크릴레이트(Polyacrylate; PAR), 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylenenaphthelate; PEN) 및 폴리에틸렌에테르프탈레이트(Polyethyleneterephehalate; PET)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나의 물질로 구성된 투명한 플렉서블의 물질로 이루어질 수 있으나, 상기 물질에 한정되지 않는다.

[0053] 제1 전극(120a) 및 제2 전극(120b)은 기판(110)상에 일정 거리 이격되어 서로 평행하게 대향된 구조로 패터닝되어 형성된다.

[0054] 제1 전극(120a) 및 제2 전극(120b)의 패터닝 공정은 후술할 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법에서 보다 상세히 설명하도록 한다.

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)의 제1 전극(120a) 및 제2 전극(120b)은 각각 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 팔라듐(Pd), 플래티넘(Pt), 몰리브데늄(Mo), 구리(Cu), 납(Pb), ITO, IZO, AZO으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0056] 상기 제1 전극(120a) 및 제2 전극(120b)은 서로 동일하거나 상이한 물질로 형성될 수 있다.

[0057] 도 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자는 제1 전극 및 제2 전극 외에 다수의 전극이 형성된 어레이(array) 형태로 형성될 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 감지부(130)는 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어로 구성된다.

[0059] 실시예에 따라서, 도 1에 도시되지 않았으나 감지부(130)는 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 두 개 이상의 나노와이어가 제1 전극(120a) 및 제2 전극(120b) 전극을 서로 연결하여 형성될 수 있다.

[0060] 감지부(130)는 빛을 감지하는 것으로, 가시광선, 근적외선, 적외선 영역의 파장을 가지는 빛을 감지할 수 있어, 넓은 파장 범위의 빛을 높은 광 응답성으로 감지할 수 있다.

[0061] 종래의 페로브스카이트 박막 형태의 다결정 페로브스카이트 광검출 소자는 페로브스카이트 화합물의 결정 그레인 간 결함으로 인해 암전류의 누설 전류가 발생하고 페로브스카이트 광검출 소자에 빛 조사 시 생성되는 전하가 트랩에 갇혀 감도가 떨어지는 문제점이 있었다.

[0062] 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 이용하여 페로브스카이트 광검출 소자(100)의 감지부(130)를 형성하면, 단결정 페로브스카이트 화합물 내의 결함이 적어 암전류의 발생이 매우 적을 수 있다.

[0063] 또한, 페로브스카이트 광검출 소자(100)에 빛 조사 시 생성되는 전하가 트랩에 갇히지 않고 쉽게 이동될 수 있어, 빛에 대하여 매우 높은 감도를 가질 수 있다.

[0064] 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 페로브스카이트 화합물일 수 있다.

[0065] [화학식]

[0066] $A_aM_bX_c$

[0067] 상기 화학식에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가의 금속 양이온 또는 3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, 상기 M이 2가의 금속 양이온인 경우 a+2b=c의 식을 만족하며, 상기 M이 3가의 금속 양이온인 경우 a+3b=c의 식을 만족한다.

[0068] 상기 A는 1가의 유기 양이온, 1가의 무기 양이온 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0069] 구체적으로, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 상기 화학식 중 A의 종류에 따라, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물(organic/inorganic hybrid perovskite compound) 또는 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물(inorganic metal halide perovskite compound)일 수 있다.

[0070] 보다 구체적으로, 상기 화학식에서 A가 1가의 유기 양이온일 경우, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 유기물인 A와, 무기물인 M 및 X로 구성되어 유기물과 무기물이 복합 구성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물일 수 있다. 반면, 상기 화학식에서 A가 1가의 무기 양이온일 경우, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 무기물인 A, M 및 X로 구성되어 전부 무기물로 구성된 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물일 수 있다.

[0071] 상기 1가의 유기 양이온은 $C_{1\sim24}$의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기($-NH_3$), 수산화기(-OH), 시아노기(-CN), 할로겐기, 니트로기(-NO), 메톡시기($-OCH_3$) 또는 이미다졸리움기가 치환된 $C_{1\sim24}$의 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0072] 상기 1가의 무기 양이온은 Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, $Cu(I)^+$, $Ag(I)^+$, $Au(I)^+$ 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0073] 상기 M이 2가의 금속 양이온인 경우 Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ti^{2+}, Zr^{2+}, Hf^{2+}, Rf^{2+} 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0074] 상기 M이 3가의 금속 양이온인 경우 In^{3+}, Bi^{3+}, Co^{3+}, Sb^{3+}, Ni^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, Tl^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Ti^{3+} 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0075] 상기 X는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, BF_4^- 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0076] 실시예에 따라서, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 할라이드 치환 반응에 의해 서로 상이한 1가 음이온을 포함할 수 있어, 할리이드 치환 반응을 통해 단결정 페로브스카이트 화합물 내 할라이드 조성을 조절할 수 있다.

[0077] 예를 들어, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 Br^-과 Cl^-를 포함할 수 있다.

[0078] 구체적으로, 상기 할라이드 치환 반응은 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어 합성 후 할라이드 음이온 소스 물질을 이용하여 페로브스카이트 화합물에 포함된 1가 음이온의 일부를 할라이드 음이온 소스 물질의 할라이드 음이온으로 치환할 수 있다.

[0079] 실시예에 따라서, 상기 할라이드 음이온 소스 물질은 요오드화수소(HI), 브롬화수소(HBr) 및 염화수소(HCl) 중 어느 하나를 포함할 수 있으며, 1가의 할라이드 음이온을 제공할 수 있는 물질이라면 그 종류에 제한이 없다.

[0080] 상기 할라이드 치환 반응은 후술할 도 3에서 자세히 다루도록 한다.

[0081] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)는 할라이드 조성이 조절된 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 나노와이어로 감지부(130)를 형성하여, 페로브스카이트 광검출 소자(100)의 광 감지능을 향상시킬 수 있다.

[0082] 구체적으로 설명하면, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 할라이드 조성이 달라지면 흡수하는 파장이 달라질 수 있다.

[0083] 예를 들어, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물에 포함된 Cl이 Br 또는 I로 치환되면서 흡수하는 파장이 400nm에서 550 nm 또는 800 nm와 같이 장파장으로 이동할 수 있다.

[0084] 따라서, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물의 할라이드 치환 반응을 통해 할라이드 조성을 조절함으로써 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 나노와이어의 흡수되는 파장을 미세하기 조절할 수 있다.

[0085] 이때, 상기 할라이드 치환 반응은 상기 단결정 페로브스카이트 화합물에 포함된 1가의 음이온 중 일부를 할라이

드 음이온 소스 물질의 할라이드 음이온으로 치환하는 것으로, 구체적으로 예를 들면 상기 단결정 페로브스카이트 화합물에 포함된 Br_3을 $Br_{3-x}I_x$(0<x<3, x는 자연수)로 치환할 수 있다.

[0086] 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 1가의 양이온, 2가 또는 3가의 금속 양이온 및 1가의 음이온을 포함하는 바, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 상기 적어도 하나의 나노와이어 표면은 상기 2가의 금속 양이온 또는 상기 3가의 금속 양이온 또는 상기 1가의 음이온이 부동화제와 킬레이트 결합하여 형성된 알킬 리간드에 의해 부동화(passivation)될 수 있다.

[0087] 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 금속(M)과 할로겐(X)을 포함하는 MX6 옥타헤드론 구조가 메인 뼈대를 이루고 있고, 옥타헤드론 구조 사이에 1가 양이온인 알킬암모늄 또는 알칼리 금속 양이온이 존재한다.

[0088] 이에 따라 상기 단결정 페로브스카이트 화합물의 표면에 금속(M)과 할로겐(X)이 노출되어 있는데, 이때 상기 단결정 페로브스카이트 화합물 표면에 노출된 금속(M)과 킬레이팅(chelating) 결합하여 알킬 리간드를 형성할 수 있는 그룹을 가질 수 있는 유기물에 의해 상기 단결정 페로브스카이트 화합물의 부동화가 가능하다.

[0089] 이때, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물에 포함된 금속(M)과 결합할 수 있는 그룹을 포함하는 유기물이라면 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 부동화시킬 수 있다.

[0090] 또는 상기 단결정 페로브스카이트 화합물에 포함된 할로겐과 결합할 수 있는 기능기를 가진 유기물이라면 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 부동화시킬 수 있다.

[0091] 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 부동화시킬 수 있는 부동화제는 금속과 유기물이 결합된 물질일 수 있으며, 예를 들어 Zn-TOPO(tri octylphosphine oxide), Zn-아세테이트(acetate), Zn-아세틸아세톤(acetyl acetone) 및 Zn-알킬티올(alkyl thiol) 중 적어도 어느 하나일 수 있으며, 상기 물질에 제한되지 않는다.

[0092] 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어 표면과 킬레이트 결합(chelating)에 의해 형성된 알킬 리간드는 상기 적어도 하나의 나노와이어에 내습성을 부여할 수 있으며, 카르복실기(R-COOH), 아민기($R-NH_2$), 카보닐기(R-C=O), 인산기(R1-P(R2)-R3), 포스핀기(R1-PO(R2)-R3) 및 티올기(R-SH)에서 선택되는 1 종 이상일 수 있다.

[0093] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)는 상기 적어도 하나의 나노와이어의 표면이 알킬 리간드에 의해 부동화 됨으로써 내습성과 높은 안정성을 가질 수 있다.

[0094] 실시예에 따라서, 상기 적어도 하나의 나노와이어의 표면은 상기 단결정 페로브스카이트 화합물보다 큰 밴드 갭을 가지는 물질로 코팅될 수 있다.

[0095] 상기 적어도 하나의 나노와이어 표면을 코팅하는 물질은 상기 단결정 페로브스카이트 화합물의 밴드 갭보다 큰 유기물 또는 무기물일 수 있으며, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 녹이지 않는 투명 소재라면 그 종류에 제한을 두지 않는다.

[0096] 예를 들어, 상기 적어도 하나의 나노와이어 표면을 코팅하는 물질은 실리콘산화물(SiO_x), 티타늄산화물(TiO_x), 아연산화물(ZnO_x), 주석산화물(SnO_x), 알루미늄산화물(AlO_x), 인듐산화물(InO_x), 바나듐산화물(VO_x), 바륨산화물(BaO_x), 몰리브데늄산화물(MoO_x) 및 이들의 화합물을 포함하는 금속산화물, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리올레핀, 셀룰로우즈 및 이들의 화합물을 포함하는 고분자 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0097] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)는 상기 적어도 하나의 나노와이어의 표면을 상기 단결정 페로브스카이트 화합물보다 밴드 갭이 큰 물질로 코팅하기 때문에 내습성과 높은 안정성을 가질 수 있다.

[0098] 일반적인 페로브스카이트 결정 격자 구조를 갖는 화합물은 코너 공유 팔면체(corner-shared octahedral)의 특이한 부격자(sub-lattice) 구조를 갖고, 페로브스카이트 결정 구조의 할라이드 이온의 변화에 의해서 다른 뒤틀린 구조(distorted structure)를 갖는 특성이 있다.

[0099] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)의 감지부(130)를 구성하는 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어는 입방정계(cubic), 정방정계(tetragonal), 사방정계(orthorhombic), 사방 육면체(rhombohedral), 층상(layer) 및 이합체(dimer) 중 어느 하나의 결정 격자 구조를

가질 수 있다.

[0100] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)의 감지부(130)는 사방정계(orthorhombic)의 결정 격자 구조를 갖는 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어로 형성될 수 있다.

[0101] 감지부(130)를 형성하는 적어도 하나의 나노와이어는 1nm 내지 100nm의 평균 직경을 가질 수 있다.

[0102] 또한, 상기 적어도 하나의 나노와이어는 1㎛ 내지 1,000㎛의 평균 길이를 가질 수 있다.

[0103] 전술한 구조를 갖는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)는 높은 광 응답성(responsivity)을 가질 수 있다.

[0104] 상기 광 응답성은 포톤이 전류로 변환되는 비율로, 광 전류 밀도, 암전류 밀도 및 페로브스카이트 광검출 소자(100)에 빛을 조사하기 전 광 강도를 기반으로 산출될 수 있다.

[0105] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)는 10^4 A/W 내지 10^8 A/W의 높은 광 응답성을 가질 수 있다.

[0106] 또한, 전술한 구조를 갖는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)는 높은 광 검출 성능(detectivity)을 가질 수 있다.

[0107] 상기 광 검출 성능은 상기 광 응답성, 전기소량(elementary charge) 및 암 전류를 기반으로 산출될 수 있다.

[0108] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)는 10^{15} jones 내지 10^{20} jones의 높은 광 검출 성능을 가질 수 있다.

[0109] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)는 할라이드 치환을 통한 단결정 페로브스카이트 화합물의 할라이드 조성 제어에 따라 감지 가능한 광 스펙트럼의 범위를 용이하게 제어할 수 있어, 300nm 내지 1200nm의 파장에서 우수한 광 검출 성능을 보이는 페로브스카이트 광검출 소자를 제공할 수 있다.

[0110] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)는 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어의 표면을 부동화하여 높은 안정성을 갖는 페로브스카이트 광검출 소자를 제공할 수 있다.

[0112] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.

[0113] 도 3을 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 제조는 기판 상에 전극 물질을 형성하는 단계(S110), 전극 물질을 패터닝 하여 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 단계(S120), 제1 전극 및 제2 전극과 접촉하도록 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 코팅하여 감지부를 형성하는 단계(S130)을 포함한다.

[0114] 구체적으로, 기판 상에 전극 물질을 형성하는 단계(S110)는 기판 상에 증착 공정을 통하여 전극 물질을 증착하는 단계이다.

[0115] 이때, 전극 물질의 증착은 진공 증착법 (vacuum deposition), 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition), 물리 기상 증착법(physical vapor deposition), 원자층 증착법(atomic layer deposition), 유기금속 화학 증착법(Metal Organic Chemical Vapor Deposition), 열증착(thermal evaporation), 플라즈마 화학 증착법(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), 분자선 성장법(Molecular Beam Epitaxy), 수소화물 기상 성장법(Hydride Vapor Phase Epitaxy), 전자빔증착(e-beam evaporation), RF 스퍼터링(Radio Frequency sputtering), 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering), 스퍼터링(Sputtering), 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating) 및 존 캐스팅(zone casting) 중 어느 하나의 방법을 이용할 수 있으며, 상기 방법에 제한되지 않는다.

[0116] 상기 전극 물질은 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 팔라듐(Pd), 플래티넘(Pt), 몰리브데늄(Mo), 구리(Cu), 납(Pb), ITO, IZO, AZO으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0117] 전극 물질을 패터닝 하여 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 단계(S120)는 단일 층으로 증착된 전극 물질을 패터

닝 하여 제1 전극 및 제2 전극을 형성할 수 있다.

[0118] 이때, 제1 전극 및 제2 전극은 일정 거리 이격되어 서로 평행하게 대향된 구조로 패터닝 되어 형성될 수 있다.

[0119] 전극의 패터닝에 이용되는 공정은 전자빔 증착법(electron beam evaporation) 및 리프트-오프 공정(lift-off process)을 이용할 수 있으나, 이에 한정되지 않고 금속 물질의 전극을 일정 간격으로 형성할 수 있는 공정이면 제한되지 않는다.

[0120] 제1 전극 및 제2 전극과 접촉하도록 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 코팅하여 감지부를 형성하는 단계(S130)는 상기 제1 전극 및 제2 전극과 연결되는 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 형성하는 단계이다.

[0121] 구체적으로, 제1 전극 및 제2 전극과 접촉하도록 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 코팅하여 감지부를 형성하는 단계(S130)는, 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 제조하는 단계 및 상기 적어도 하나의 나노와이어를 기판 상에 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.

[0122] 먼저, 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 제조하는 단계는 1가의 양이온을 포함하는 제1 혼합 용액 및 금속 이온과 1가의 할로겐 음이온을 포함하는 제2 혼합 용액을 반응시킬 수 있다.

[0123] 이후, 반응시킨 혼합물을 원심분리 하여 상기 혼합물로부터 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 분리시킬 수 있다.

[0124] 또한, 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어의 분리 공정 이후에, 할라이드 교환 반응을 통하여 최초 제2 혼합 용액에 포함된 1가의 할로겐 음이온 외에 다른 할로겐 물질로 교환할 수 있다.

[0125] 예를 들면, 제2 혼합 용액에 포함된 할로겐 원소가 브롬(Br)인 경우, 할라이드 교환 반응을 통하여 단결정 페로브스카이트 화합물에 포함된 1가의 할로겐 음이온을 다른 할로겐 물질, 즉 요오드(I), 플루오린(F) 또는 염소(Cl)로 교환할 수 있다.

[0126] 이후, 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어가 다수 분산된 용액을 이용하여 전극이 형성된 기판 상에 코팅한다.

[0127] 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어는 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 나노와이어가 분산된 용액을 스핀코팅(spin coating), 스프레이코팅(spray coating), 울트라스프레이코팅(ultra-spray coating), 전기방사코팅, 슬롯다이코팅(slot die coating), 그라비아코팅(gravure coating), 바코팅(bar coating), 롤코팅(roll coating), 딥코팅(dip coating), 쉬어코팅(shear coating), 스크린 프린팅(screen printing), 잉크젯 프린팅(inkjet printing) 또는 노즐 프린팅(nozzle printing) 등의 용액 코팅 공정을 이용하여 전극이 패터닝 된 기판 상에 코팅하여 형성될 수 있다.

[0128] 이러한 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 용액 코팅 방법을 이용하여 전극이 형성된 기판 상에 코팅할 경우, 제조공정이 단순해지고 제조비용을 절감할 수 있는 장점이 있다.

[0129] 실시예에 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법은 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 상기 적어도 하나의 나노와이어의 표면은 상기 2가의 금속 양이온 또는 상기 3가의 금속 양이온 또는 상기 1가의 음이온과 킬레이트 결합하여 알킬 리간드를 형성하는 부동화제에 의해 부동화시킬 수 있다.

[0130] 구체적으로, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물에 포함된 금속 또는 할로겐과 결합할 수 있는 부동화제를 용매에 용해한 용액에 상기 적어도 하나의 나노와이어를 투입하여 혼합하여 상기 적어도 하나의 나노와이어를 부동화시킬 수 있다.

[0131] 또는, 상기 적어도 하나의 나노와이어로 어레이(array)를 만든 후, 어레이 위에 상기 단결정 페로브스카이트 화합물에 포함된 금속 또는 할로겐과 결합할 수 있는 부동화제를 용매에 용해한 용액을 도포하고 건조하여 부동화시킬 수 있다.

[0132] 또는 상기 단결정 페로브스카이트 화합물에 포함된 금속 또는 할로겐과 결합할 수 있는 부동화제를 용매에 용해한 용액을 상기 적어도 하나의 나노와이어 어레이 상에 증착하여 부동화 시킬 수 있다.

[0133] 상기 증착 방법은 진공 증착법 (vacuum deposition), 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition), 물리 기상 증착법(physical vapor deposition), 원자층 증착법(atomic layer deposition), 유기금속 화학 증착법

(Metal Organic Chemical Vapor Deposition), 열증착(thermal evaporation), 플라즈마 화학 증착법(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), 분자선 성장법(Molecular Beam Epitaxy), 수소화물 기상 성장법(Hydride Vapor Phase Epitaxy), 전자빔증착(e-beam evaporation), RF 스퍼터링(Radio Frequency sputtering), 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering), 스퍼터링(Sputtering), 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating) 및 존 캐스팅(zone casting) 중 어느 하나의 방법을 이용할 수 있으며, 상기 방법에 제한되지 않는다.

[0134] 실시예에 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법은 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어 표면에 상기 단결정 페로브스카이트 화합물보다 밴드갭이 큰 물질을 도포하여 코팅하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0135] 구체적으로, 상기 적어도 하나의 나노와이어가 분산된 용액에 금속산화물 전구체를 넣고 솔-젤(sol-gel) 반응을 통해 상기 적어도 하나의 나노와이어 표면을 금속산화물로 코팅할 수 있다.

[0136] 또는 유기물이 용해된 용액에 상기 적어도 하나의 나노와이어를 분산시킨 후, 여과 및 건조하여 상기 적어도 하나의 나노와이어 표면을 유기물로 코팅할 수 있다.

[0137] 또는 금속산화물 및 유기물을 상기 적어도 하나의 나노와이어 표면에 증착하여 상기 적어도 하나의 나노와이어 표면을 코팅할 수 있다.

[0138] 상기 증착 방법은 진공 증착법 (vacuum deposition), 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition), 물리 기상 증착법(physical vapor deposition), 원자층 증착법(atomic layer deposition), 유기금속 화학 증착법(Metal Organic Chemical Vapor Deposition), 열증착(thermal evaporation), 플라즈마 화학 증착법(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), 분자선 성장법(Molecular Beam Epitaxy), 수소화물 기상 성장법(Hydride Vapor Phase Epitaxy), 전자빔증착(e-beam evaporation), RF 스퍼터링(Radio Frequency sputtering), 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering), 스퍼터링(Sputtering), 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating) 및 존 캐스팅(zone casting) 중 어느 하나의 방법을 이용할 수 있으며, 상기 방법에 제한되지 않는다.

[0139] 전술한 제조 단계를 통하여 제조된 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 포함하는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자는 10^4 A/W 내지 10^8 A/W의 높은 광 응답성(responsivity)과, 10^{15} jones 내지 10^{20} jones의 높은 광 검출 성능(detectivity)을 가질 수 있다.

[0140] 또한, 상기 페로브스카이트 광검출 소자는 단결정 페로브스카이트 화합물 내 할라이드 구성 제어에 따라 감지 가능한 스펙트럼의 범위를 용이하게 제어할 수 있어, 300 nm 내지 1200 nm의 파장에서 우수한 광 검출 성능을 보인다.

[0142] 이하, 본 발명의 실시예를 기재한다. 하기 실시예는 본 발명을 실험적으로 입증하기 위해 제시된 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0144] **[실시예 1]**

[0145] **1. 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 나노와이어 제조**

[0146] 아르곤(Ar) 분위기 하에 150℃에서 1시간 동안 7.5mL의 옥타데센(ODE, 90% 알드리치 사)을 포함한 25mL의 3구 둥근 바닥 플라스크에 0.2g의 Cs_2CO_3(99.9% 알드리치 사) 및 0.6mL의 올레산(OA, 90% 알드리치 사)을 반응시켜 Cs-올레이트(oleate) 용액을 제조하였다.

[0147] 그 후, 5mL의 옥타데센 및 0.0734g의 $PbBr_2$(99.999% 알드리치 사)를 3구 둥근 바닥 플라스크에 넣고 120℃에서 진공 하에 가열하였다.

[0148] 0.8mL의 옥틸아민(OCT, 99% 알드리치 사) 및 0.8mL의 올레일아민(OAm, 70% 알드리치 사)을 아르곤 분위기 하에 120℃에서 순차적으로 주입한 다음 135℃에서 20분 동안 반응시켰다.

[0149] 이후, 0.7㎖의 Cs-올레이트 용액을 주입한 후 135℃에서 50분 동안 반응시켰다.

[0150] 마지막으로, 반응 혼합물이 담긴 3구 둥근 바닥 플라스크를 얼음 수조에 넣어 냉각시킨 후, 6000rpm에서 5분 동안 원심 분리하여 반응 혼합물로부터 $CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노와이어를 분리하고 헥산으로 세척하였다.

[0151] 이후, 세척된 $CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노와이어를 톨루엔(99.8% 알드리치사)에 재분산시켰다.

[0153] **2. 할라이드 치환 공정**

[0154] 0.03mmol의 OAmCl이 분해될 때까지 100℃에서 N_2 분위기 하에 5mL의 옥타데센을 포함하는 25mL의 3구 둥근 바닥 플라스크에서 0.5mL의 올레산 및 0.5mL의 올레일아민과 반응시켰다.

[0155] 0.025mmol의 $CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노와이어 용액을 주입하고 50℃에서 30분 동안 반응시켰다.

[0156] 이후, 생성물을 6000rpm에서 5분 동안 원심 분리하여 침전물을 회수한 후 헥산으로 세척하여 Cl 치환된 $CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노와이어를 제조하였다.

[0157] 이후 Cl 치환된 $CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노와이어를 톨루엔(99.8% 알드리치 사)에 재분산시켰다.

[0159] **3. 페로브스카이트 광검출 소자 제조**

[0160] 기판 상에 전극 물질인 구리를 증착한 후 제1 전극과 제2 전극 사이의 거리가 5㎛가 되도록 전자빔증착 및 표준 리프트 오프 공정을 통해 패턴화 하였다.

[0161] 패턴화 된 제1 전극 및 제2 전극이 형성된 기판 상에 Cl 치환된 $CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노와이어가 분산된 용액을 3000rpm에서 1분 동안 스핀 코팅한 다음 70℃에서 5분 동안 건조시켜 페로브스카이트 광검출 소자를 제조하였다.

[0163] **[실시예 2]**

[0164] OAmCl을 0.02mmol 사용한 것을 제외하고는, 상기 [실시예 1]과 동일한 방법으로 페로브스카이트 광검출 소자를 제조하였다.

[0166] **[실시예 3]**

[0167] 할라이드 치환 반응을 하지 않은 단결정 페로브스카이트 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 [실시예 1]과 동일한 방법으로 페로브스카이트 광검출 소자를 제조하였다.

[0169] **[실시예 4]**

[0170] 할라이드 음이온 소스 물질로 PbI_2 0.01mmol과 OAmI 0.01mmol을 사용한 것을 제외하고는, 상기 [실시예 1]과 동일한 방법으로 페로브스카이트 광검출 소자를 제조하였다.

[0172] **[실시예 5]**

[0173] 할라이드 음이온 소스 물질로 PbI_2 0.03mmol과 OAmI 0.01mmol을 사용한 것을 제외하고는, 상기 [실시예 1]과 동일한 방법으로 페로브스카이트 광검출 소자를 제조하였다.

[0175] **[실시예 6]**

[0176] 할라이드 음이온 소스 물질로 PbI_2 0.07mmol과 OAmI 0.03mmol을 사용한 것을 제외하고는, 상기 [실시예 1]과 동

일한 방법으로 페로브스카이트 광검출 소자를 제조하였다.

[0178] **[대조예]**

[0179] ITO 전극 상에 PEDOT:PSS를 증착하여 정공 수송층을 형성한 후 $CsPbBr_3$ 페로브스카이트 화합물로 박막 형상의 감지부를 형성하였다.

[0180] 감지부 상에 PCBM 전자수송층을 형성한 후 알루미늄(Al) 전극을 형성하여 박막형 페로브스카이트 광검출 소자를 제조하였다.

[0182] 상기 실시예 1 내지 실시예 6을 할라이드 음이온 소스 물질에 따라 요약하면 아래의 표 1과 같다.

[0183] [표 1]

[0184]

	$CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노와이어(mmol)	할라이드 음이온 소스 물질 (mmol)
실시예 1	0.025	OAmCl (0.03)
실시예 2	0.025	OAmCl (0.02)
실시예 3	0.025	–
실시예 4	0.025	PbI_2 (0.01), OAmI (0.01)
실시예 5	0.025	PbI_2 (0.03), OAmI (0.01)
실시예 6	0.025	PbI_2 (0.07), OAmI (0.03)

[0186] 이하에서는, 도 4 내지 도 12b을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 특성을 보다 상세하게 설명하도록 한다.

[0188] 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 단결정 페로브스카이트 화합물을 이용한 단일의 나노와이어의 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM) 이미지를 도시한 것이다.

[0189] 도 4를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 감지부를 구성하는 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어의 평균 직경은 8㎚ 내지 10㎚이고, 평균 길이는 5㎛ 내지 10㎛인 것을 확인할 수 있다.

[0191] 도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 단결정 페로브스카이트 화합물을 이용한 단일의 나노와이어를 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)한 데이터를 도시한 것이다.

[0192] 도 5를 참조하면, 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어는 사방정계(orthorhombic) 결정 격자 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0193] 또한 도 5에 따르면, 실시예에 따라 XRD 패턴이 선형적으로 이동되는 것으로 보아, 할라이드 교환 반응 이후에도 사방정계(orthorhombic) 결정 격자 구조, 결정 크기, 결정 형상이 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0195] 도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 광 흡수(optical absorption) 및 광 루미네센스(photo-luminescent, PL)에 관한 데이터를 도시한 것이다.

[0196] 도 6의 (a) 및 (b)에 도시된 페로브스카이트 광검출 소자의 광 흡수(optical absorption) 및 광 루미네센스(photo-luminescent, PL)를 살펴보면, 실시예 1 내지 실시예 6의 할라이드 조성에 따라 온 셋 흡수대 엣지(absorption onset band edge)와 최대 PL의 파장이 선형적으로 의존하는 것을 확인할 수 있다.

[0198] 도 7a 내지 도 7c는 본 발명의 실시예 1내지 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 에너지 밴드 다이어그램을 도시한 것이다.

[0199] 도 7a는 바이어스가 인가되지 않았을 때, 도 7b는 순방향 바이어스일 때, 도 7c는 역방향 바이어스일 때를 도시한 것으로, 도 7a 내지 도 7c를 참조하면, 전기장을 인가하여 생성 된 전자 및 정공은 공간 전하 영역에서 유도된 전기장에 의해 보다 효율적으로 분리되어, 전자와 정공의 재결합 속도를 감소시킨다.

[0200] 또한, 인가 된 전기장은 에너지 장벽을 낮춤으로써 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어 내의 전자와 정공이 효과적으로 각 전극으로 전달될 수 있도록 한다.

[0202] 도 8은 어두운 환경 및 밝은 환경에서 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 10 μWcm^{-2}의 조사력을 가진 400 ㎚ 파장의 레이저를 조사하였을 때의 전류 - 전압 그래프를 도시한 것이다.

[0203] 도 8을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자는 암전류 대비 광전류가 6배 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0204] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자는 우수한 광 검출 성능을 가지는 것을 알 수 있다.

[0206] 도 9a 및 9b는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 대한 스펙트럼 반응성 및 스펙트럼 이득을 도시한 것이다.

[0207] 도 9a 및 9b를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자는 350 ㎛ 내지 650 ㎛ 파장에서 넓은 스펙트럼 응답과 ~ 10^{7} A/W의 매우 높은 감도를 나타낸 것을 확인할 수 있다.

[0209] 도 10은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 광전 응답 신호를 도시한 것이다.

[0210] 도 10을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 광전 응답 신호는 시간 지연(time delay) 없이 작동하는 것을 확인할 수 있고, 이는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자가 고속으로 동작할 수 있음을 나타낸다.

[0212] 도 11은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 검출도를 도시한 것이다.

[0213] 보다 상세하게는 빛의 조사 강도에 따른 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 검출도를 도시한 것으로써, 도 11을 참조하면 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 무관하게, 즉 본 발명의 일 실시예에 따른 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어의 조성과는 무관하게 10 μWcm^{-2} 전력에서 최대 $5X10^{18}$ jones의 광 검출 성능을 나타내었다.

[0214] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자는 나노와이어에 포함된 단결정 페로브스카이트 화합물의 할라이드 조성이 달라지더라도 매우 우수한 광 검출 성능을 가지는 것을 알 수 있다.

[0215] 본 발명의 페로브스카이트 광검출 소자는 단결정 페로브스카이트 화합물의 상이한 할라이드 조성으로 인해 광을 흡수하는 파장 영역이 달라지면서도 상이한 할라이드 조성과 무관하게 우수한 광 검출 성능을 가지므로, R(적색),G(녹색),B(청색) 칼라 필터 없이도 3가지 색상을 우수히 검출할 수 있는 이미지 센서의 제작이 가능하다.

[0217] 도 12a 및 도 12b는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 장치 안정성을 도시한 것이다.

[0218] 도 12a 및 12b는 어두운 환경 및 밝은 환경에서 에서의 광 조사에 따라, 15일간 매일 측정된 데이터의 전류-전

압 곡선을 도시한 것으로써, 도 12a 및 12b를 참조하면 15일간 데이터가 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0219] 이로써 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 안정성을 확인할 수 있다.

[0220] 상기 실시예 1 내지 실시예 6의 페로브스카이트 광검출 소자의 특성을 요약하면 아래의 표 2와 같다.

[0221] [표 2]

[0222]

	결정 크기(nm)	온 셋 흡수(nm)	최대 PL(nm)	400 nm에서의 광 검출 성능 D^* (Jones)	400 nm에서의 광 응답성 (AW^{-1})
실시예 1	~14.8	470	439	4.89×10^{18}	5.85×10^{7}
실시예 2	~15.9	510	480	4.95×10^{18}	6.10×10^{7}
실시예 3	~15.3	550	520	4.83×10^{18}	5.61×10^{7}
실시예 4	~16.4	600	571	4.79×10^{18}	5.54×10^{7}
실시예 5	~14.7	645	616	4.57×10^{18}	4.92×10^{7}
실시예 6	~16.1	690	658	4.11×10^{18}	4.07×10^{7}

[0224] 도 13은 대조예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 단면을 도시한 SEM(scanning electron microscopy) 이미지이다.

[0225] 도 13을 참조하면, 상기 대조예의 페로브스카이트 광검출 소자는 $CsPbBr_3$ 페로브스카이트 화합물로 박막 형상의 감지부가 형성되어, 박막형 페로브스카이트 광검출 소자가 제조된 것을 확인할 수 있다.

[0227] 도 14는 대조예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 광 응답성 및 광 검출능을 도시한 그래프이다.

[0228] 도 14를 참조하면, 상기 대조예의 광 응답성은 10^{-1}A/W와 1A/W 사이의 값을 가지며, 광 검출능은 10^{12}~10^{13} Jones 값을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0229] 즉, 상기 대조예의 박막형 페로브스카이트 광검출 소자는 상기 실시예 1 내지 실시예 6의 광 응답성 및 광 검출능 수치보다 현저히 작은 값의 광 응답성 및 광 검출능을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0231] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

부호의 설명

[0233] 100: 페로브스카이트 광검출 소자

110: 기판

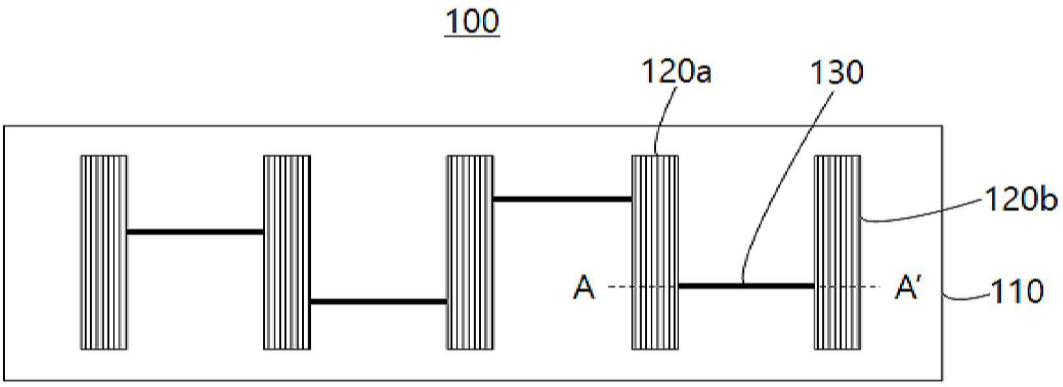
120a: 제1 전극

120b: 제2 전극

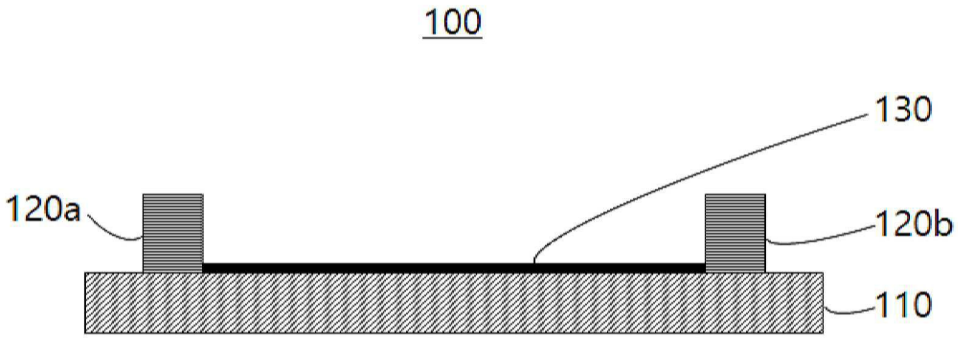
130: 감지부

도면

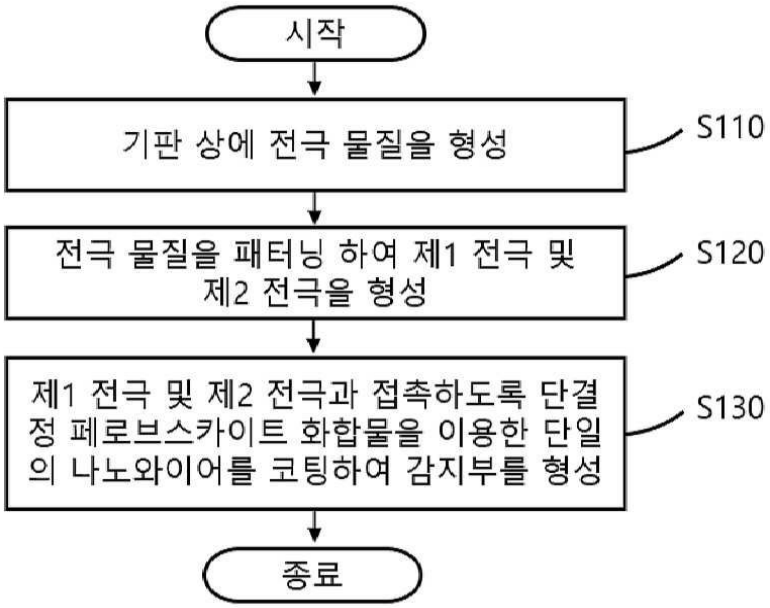
도면1



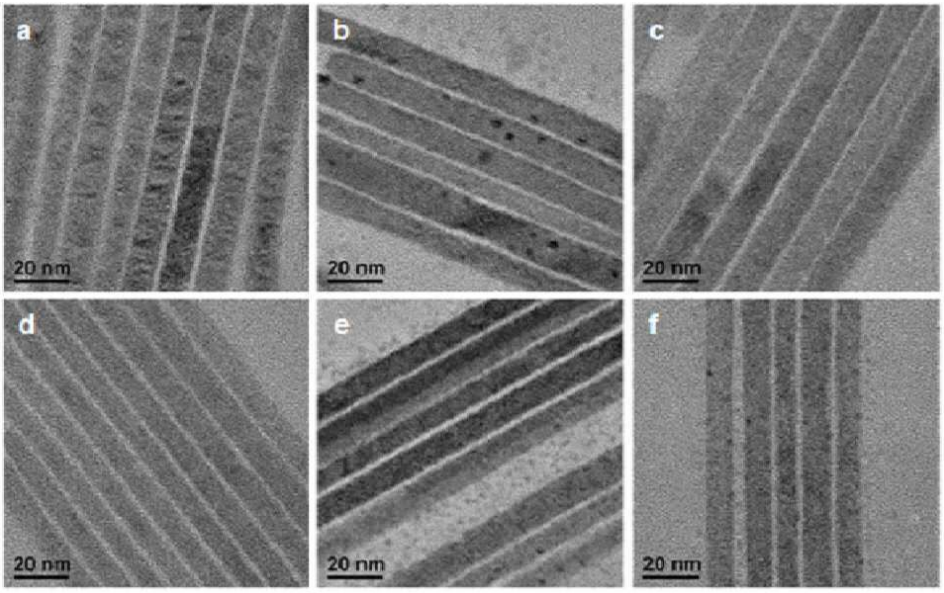
도면2



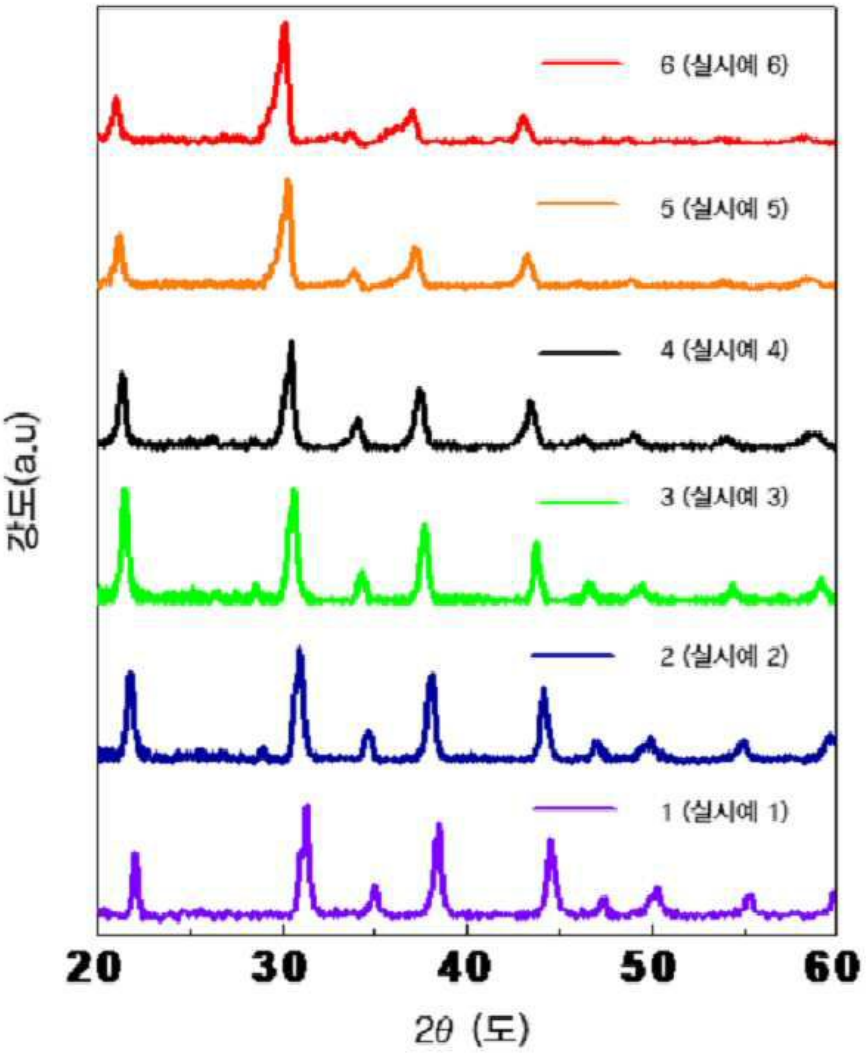
도면3



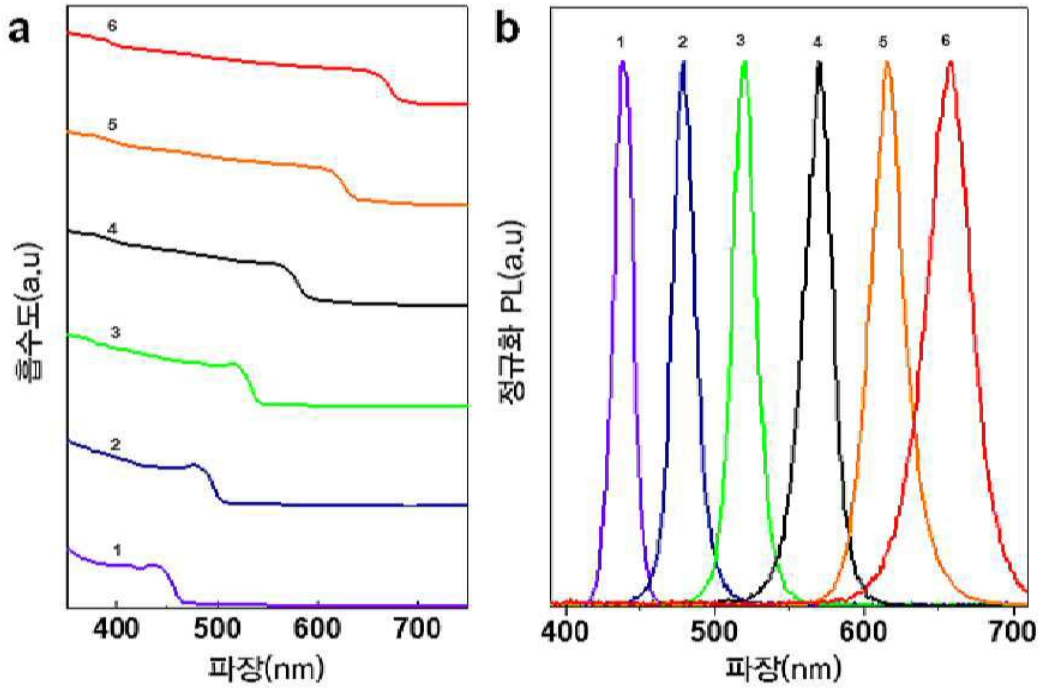
도면4


a
20 nm
b
20 nm
c
20 nm
d
20 nm
e
20 nm
f
20 nm

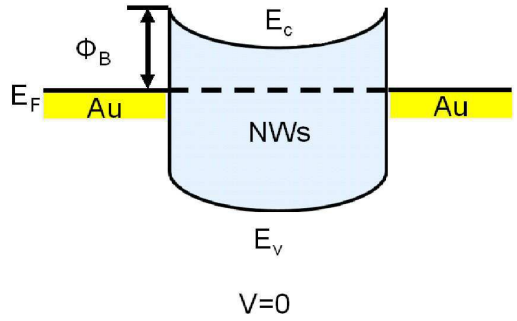
도면5


6 (실시예 6)
5 (실시예 5)
4 (실시예 4)
3 (실시예 3)
2 (실시예 2)
1 (실시예 1)
강도(a.u)
20
30
40
50
60
2θ (도)

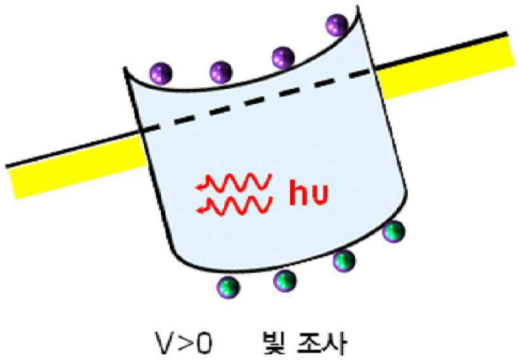
도면6



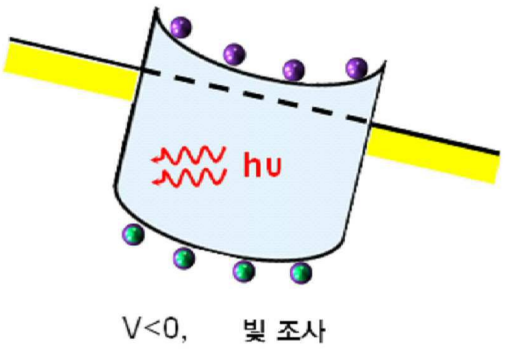
도면7a



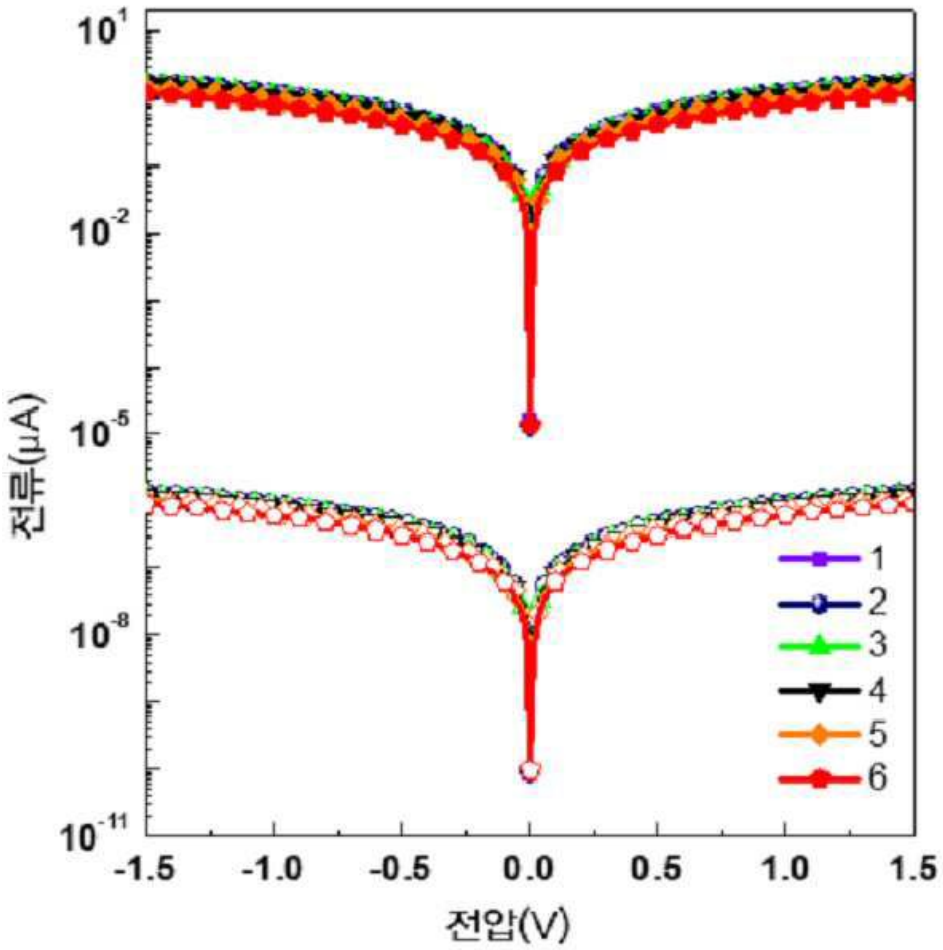
도면7b



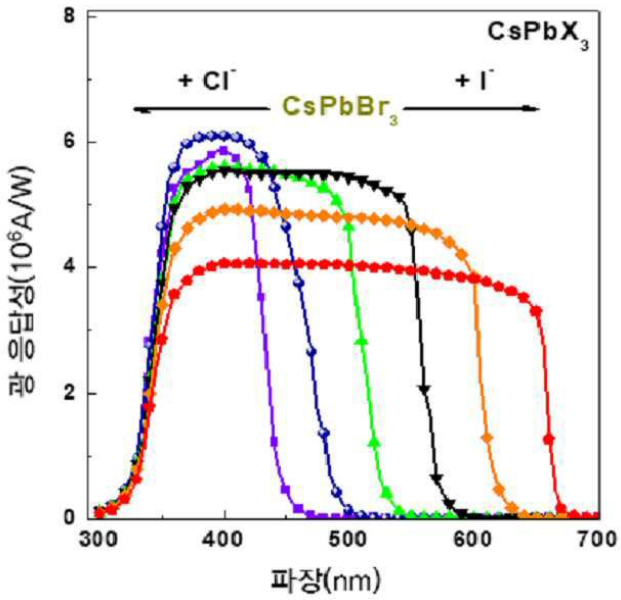
도면7c


hu
V<0, 빛 조사

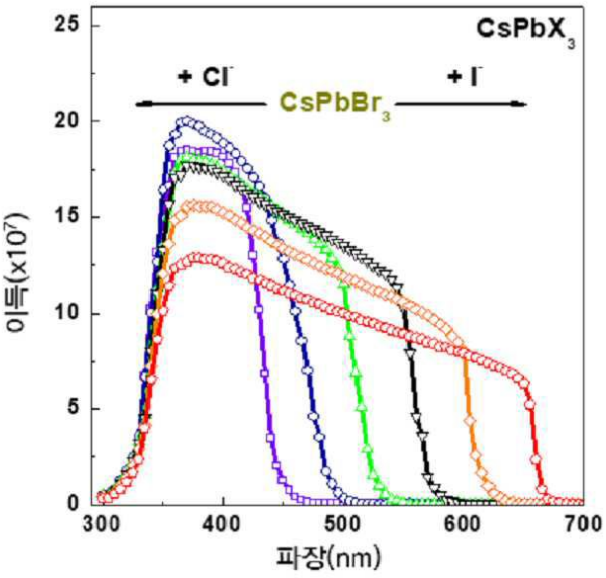
도면8


10^1
10^-2
10^-5
10^-8
10^-11
전류(μA)
-1.5
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
전압(V)
1
2
3
4
5
6

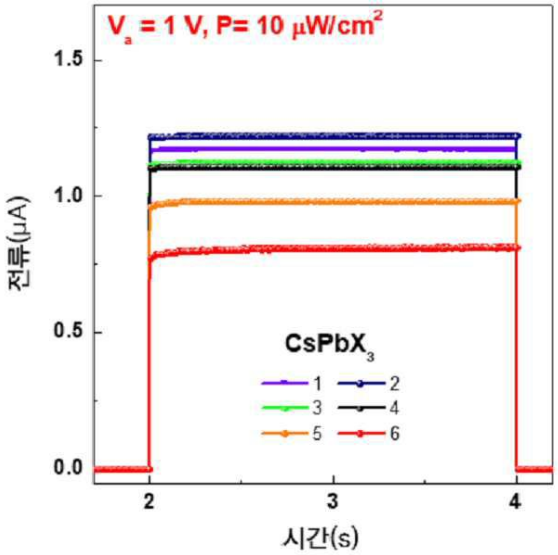
도면9a


CsPbX3
+ Cl-
CsPbBr3
+ I-
광 응답성(10^6A/W)
파장(nm)
0
2
4
6
8
300
400
500
600
700

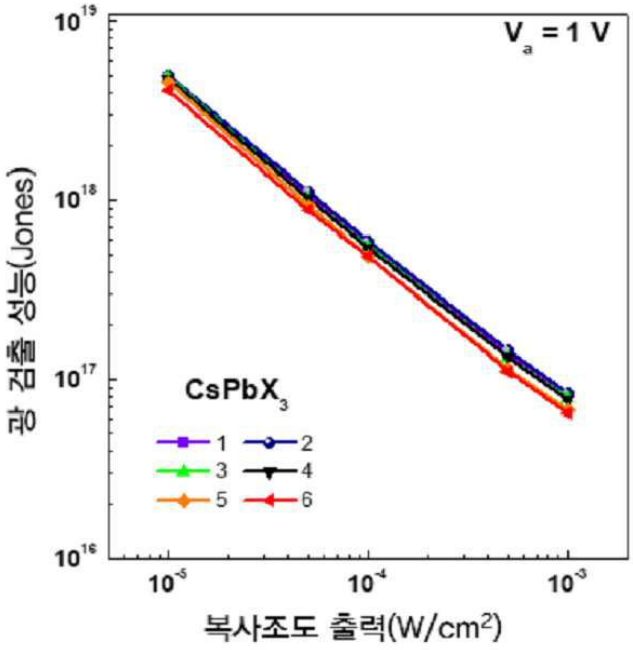
도면9b


CsPbX3
+ Cl-
CsPbBr3
+ I-
이득(x10^7)
파장(nm)
0
5
10
15
20
25
300
400
500
600
700

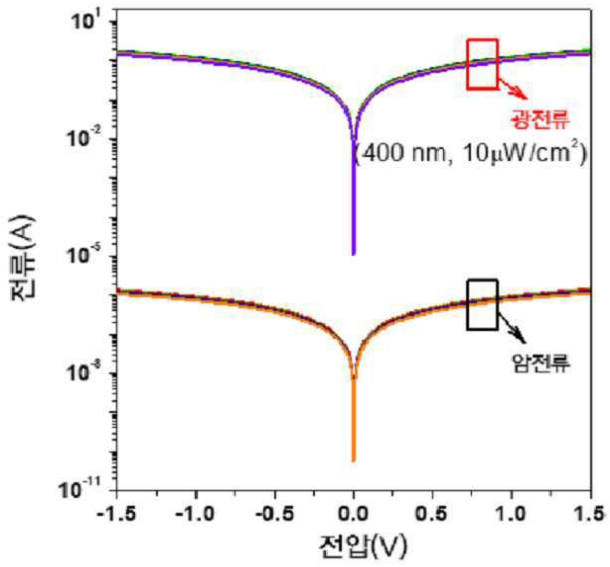
도면10


V_a = 1 V, P= 10 μW/cm^2
전류(μA)
1.5
1.0
0.5
0.0
2
3
4
시간(s)
CsPbX_3
1
2
3
4
5
6

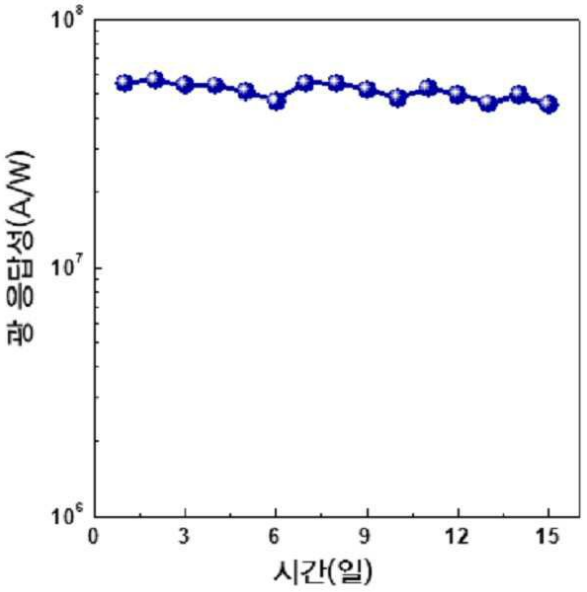
도면11


V_a = 1 V
광 검출 성능(Jones)
10^19
10^18
10^17
10^16
CsPbX_3
1
2
3
4
5
6
10^-5
10^-4
10^-3
복사조도 출력(W/cm^2)

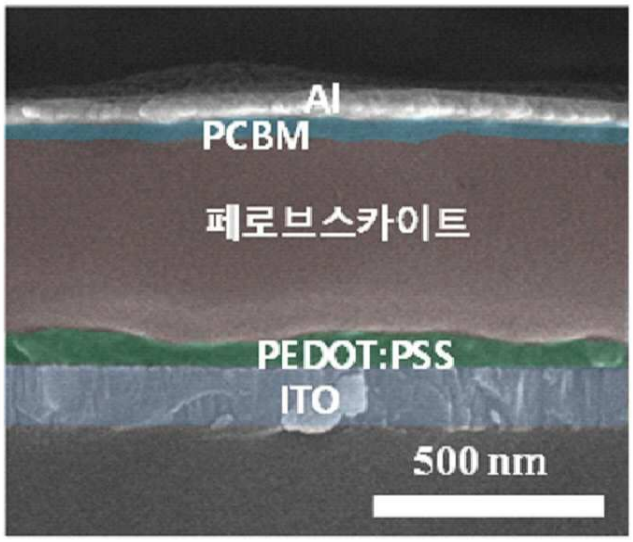
도면12a



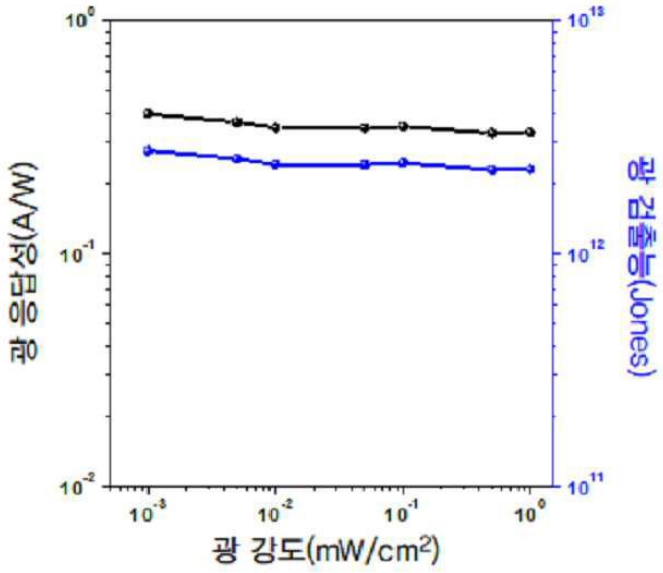
도면12b



도면13


Al
PCBM
페로브스카이트
PEDOT:PSS
ITO
500 nm

도면14


광 응답성(A/W)
광 검출능(Jones)
광 강도(mW/cm²)