

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 5월 2일 (02.05.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/090861 A1

(51) 국제특허분류:

H01L 31/0352 (2006.01)

H01L 31/103 (2006.01)

H01L 31/032 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

G01S 7/481 (2006.01)

F41G 1/32 (2006.01)

(72)

발명자: 오승주 (OH, Soong-Ju); 04587 서울특별시 중구
청구로 64, 113동 104호, Seoul (KR). 정병구 (JUNG,
Byung-Ku); 02843 서울특별시 성북구 고려대로13길 26
반석빌딩 103호, Seoul (KR).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/015843

(22) 국제출원일:

2023년 10월 13일 (13.10.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0139214 2022년 10월 26일 (26.10.2022) KR

(71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY
RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION)
[KR/KR]; 02841 서울특별시 성북구 안암로 145, Seoul
(KR).

(74)

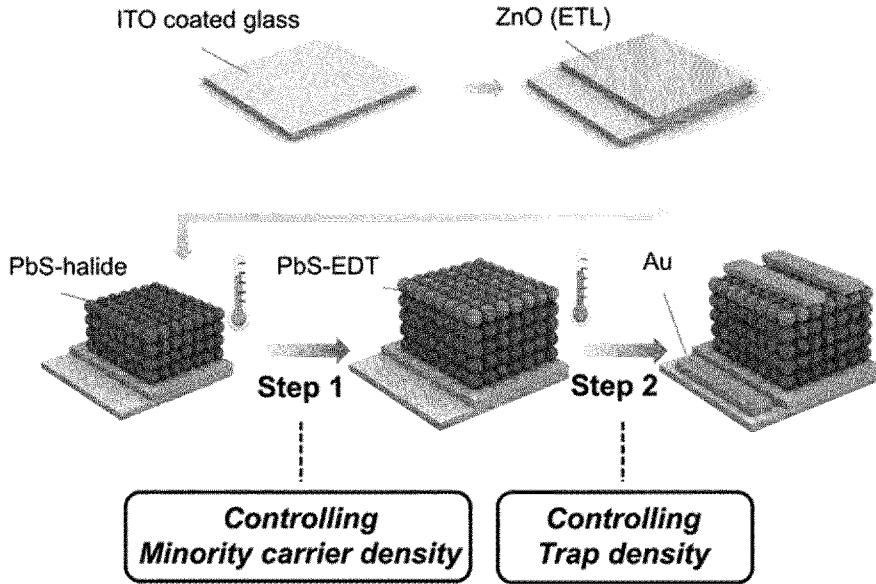
대리인: 최훈식 (CHOI, Hoon-Sik); 08502 서울특별시
금천구 가산디지털1로 212 1410, Seoul (KR).

(81)

지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: LEAD SULFIDE QUANTUM DOT PHOTODIODE, AND MANUFACTURING METHOD AND APPLICATION
PRODUCT THEREOF

(54) 발명의 명칭: 황화납 양자점 포토다이오드와 그 제조방법 및 응용 제품



(57) Abstract: The present invention relates to a lead sulfide quantum dot photodiode comprising a layer having the device structure of n^+-n-p , a manufacturing method thereof, and an application product using same, wherein the n layer is a PbS-Ink layer in which a halide is used as an n -type dopant on a PbS quantum dot, the p layer is a PbS-EDT layer in which 1,2-ethanedithiol (EDT) is used as a p -type dopant on a PbS quantum dot, and in the PbS-Ink layer, the doping concentration of the halide is controlled through a heat treatment by annealing at 80°C to 140°C , and in the PbS-EDT layer, the trap level of 1,2-ethanedithiol, which is a dopant, is controlled by treatment at a reaction temperature of 0°C to 20°C .

(57) 요약서: 본 발명은 n^+-n-p 의 디바이스 구조를 갖는 층으로 이루어진 황화납 양자점 포토다이오드와 그 제조방법 및 이를 이용한 응용 제품에 관한 것으로서, 상기 n 층은 PbS 양자점에 n -type 도펀트로 할라이드(halide)가 사용된 PbS-Ink 층이고, 상기 p 층은 PbS 양자점에 p -type 도펀트로 1,2-에테인다이티올(1,2-ethanedithiol; EDT)가 사용된 PbS-EDT 층이며, 상기 PbS-Ink 층은 80°C 내지 140°C 의 어닐링에 의한 열처리를 통해 할라이드의 도핑농도를 제어하고, 상기 PbS-EDT 층은 0°C 내지 20°C 의 반응온도로 처리하여 도펀트인 1,2-에테인다이티올의 트랩준위를 제어하는 것을 특징으로 한다.

[다음 쪽 계속]

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 황화납 양자점 포토다이오드와 그 제조방법 및 응용 제품

기술분야

- [1] 본 발명은 황화납(PbS) 양자점(Quantum Dot)을 기반으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드와 그 제조방법 및 응용 제품에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 낮은 암전류 특성을 갖게 하면서 부가적으로 증가된 광전류 특성까지 발휘할 수 있도록 하며 기존 양자점 포토다이오드에 비해 향상된 성능을 구현할 수 있도록 한 황화납 양자점 포토다이오드와 그 제조방법 및 응용 제품에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 라이다, 보안, 의료용 등으로 적외선 센서가 크게 주목받으면서 적외선 센서에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 황화납(PbS) 양자점 포토다이오드는 용액공정이 가능하다는 장점과 다중여기자 특성, 넓은 범위에서 조절되는 밴드갭, 높은 전하이동도 특성 등의 물성을 가지고 있어 차세대 적외선 센서로 각광받고 있다.
- [3] 그런데, 현재까지 황화납(PbS) 양자점 기반의 포토다이오드는 다른 차세대 포토다이오드인 유기물이나 페로브스카이트 기반의 포토다이오드에 비해서 높은 암전류 특성을 보여주고 있어 성능을 향상시키는데 어려움이 존재하고 있다.
- [4] 보통 포토다이오드의 성능은 광전류와 암전류의 비율에 의해서 결정되는데, 아직까지 이를 제어하지 못하고 있는 실정에 있으며, 높은 성능의 황화납(PbS) 포토다이오드 제작을 위해서는 광전류를 유지하면서 암전류를 억제하기 위한 기술개발이 요구된다 할 수 있다.
- [5] 부연하여, 종래 황화납(PbS) 기반의 양자점 포토다이오드는 대부분이 n^+-n-p 구조를 갖는 층을 형성하고 있으며, n^+ 층에 ZnO 나노입자 박막이 주로 사용되고, n 층과 p 층에 각각 PbS 양자점이 사용되고 있다.
- [6] 하지만, 이와 같은 구조를 갖는 종래 황화납(PbS) 기반의 양자점 포토다이오드에 있어서는 n 층에서 소수캐리어(minority carrier)가 p 층을 통하여 전극으로 빠져나가므로 인해 높은 암전류 특성을 갖는 원인을 제공하고 있고, p 층의 트랩준위로 전극으로부터 전하가 유입되어 누설전류가 발생하는 것이 높은 암전류 특성을 갖는 또 다른 원인이 되고 있다.
- [7] 따라서, 종래 황화납(PbS) 기반의 양자점 포토다이오드에서 높은 암전류 특성을 갖게 하는 상기 2가지의 제공요인을 제거하는 기술이 절실히 요구된다 할 수 있다.
- [8] 한편, 종래 황화납(PbS) 기반의 양자점 포토다이오드를 제조시, 암전류를 줄이기 위한 방법을 도입하고는 있으나, 대부분이 특정 버퍼층(buffer layer)을 삽입하

는 형식을 취하고 있다. 예를 들어 MgZnO 와 PbI_2 같은 물질을 사용하여 암전류를 줄이는 방법이 접목되고 있다.

- [9] 그러나, 이러한 종래의 방법은 황화납(PbS) 기반의 양자점 포토다이오드에서 암전류를 줄이는데 효과적이지 못한 실정에 있고, MgZnO 와 PbI_2 같은 새로운 물질을 추가하는 방법이기 때문에 비용적인 측면에서도 비효율적이라 할 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 상술한 종래의 문제점을 해소 및 이를 감안하여 안출된 것으로서, 황화납(PbS) 양자점(Quantum Dot)을 기반으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드를 제공하되, 낮은 암전류 특성을 갖게 하면서 부가적으로 증가된 광전류 특성까지 발휘할 수 있도록 하며, 기존 양자점 포토다이오드에 비해 향상된 성능을 구현할 수 있도록 한 황화납 양자점 포토다이오드와 그 제조방법 및 응용 제품을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [11] 본 발명은 황화납 양자점 포토다이오드를 구성하는 층별 구조를 개선하여 광전류 신호는 유지하면서 암전류의 노이즈신호를 억제 및 감소시킬 수 있도록 한 황화납 양자점 포토다이오드와 그 제조방법 및 응용 제품을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [12] 본 발명은 황화납 양자점 포토다이오드를 구성하는 층별 구조에 있어 선택적 열처리 공정을 이용하여 낮은 암전류 특성을 갖는 디바이스를 구현할 수 있도록 한 황화납 양자점 포토다이오드와 그 제조방법 및 응용 제품을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [13] 본 발명은 기존에 비해 높은 온/오프 비(on/off ratio) 특성을 갖게 하고 더 작은 빛의 세기까지 관측을 가능하게 하는 등 높은 민감도 특성을 발휘할 수 있도록 하며, 저비용 및 대량생산을 가능하게 하는 황화납 양자점 포토다이오드와 그 제조방법 및 응용 제품을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [14] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 황화납 양자점 포토다이오드는, n^+ - n - p 의 디바이스 구조를 갖는 층으로 이루어진 황화납 양자점 포토다이오드에 있어서, 상기 n 층은 PbS 양자점에 n -type 도펀트로 할라이드(halide)가 사용된 PbS-Ink 층이고, 상기 p 층은 PbS 양자점에 p -type 도펀트로 1,2-에테인다이티올(1,2-ethanedithiol; EDT)가 사용된 PbS-EDT 층인 것을 특징으로 한다.
- [15] 여기에서, 상기 할라이드는, 요오드(I), 플루오린(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 아스타틴(At), 테네신(Ts) 중에서 적어도 1종 또는 그 이상이 사용될 수 있다.
- [16] 여기에서, 상기 PbS-Ink 층은, PbS 콜로이드 나노입자를 할라이드 리간드로 용액 상에서 치환한 것일 수 있다.
- [17] 여기에서, 상기 PbS-EDT 층은, PbS 양자점 박막에 1,2-에테인다이티올(1,2-ethanedithiol; EDT) 리간드로 치환한 것일 수 있다.

- [18] 여기서, 상기 PbS-Ink층은, 80°C 내지 140°C의 어닐링에 의한 열처리를 통해 할라이드의 도핑농도를 제어한 구성일 수 있다.
- [19] 여기서, 상기 PbS-Ink층은, $10^{16}/\text{cm}^3$ 내지 $6.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 의 범위로 할라이드의 도핑농도를 제어하여 형성한 구성일 수 있다.
- [20] 여기서, 상기 PbS-EDT층은, 0°C 내지 20°C의 반응온도로 처리하여 도펀트인 1,2-에테인다이티올의 트랩준위를 제어한 구성일 수 있다.
- [21] 여기서, 상기 PbS-EDT층은, $4.45 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 내지 $6.16 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 의 범위로 1,2-에테인다이티올의 트랩준위를 제어하여 형성한 구성일 수 있다.
- [22] 또한, 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 황화납 양자점 포토다이오드 제조방법은, n^+ - n - p 의 디바이스 구조를 갖는 층으로 이루어진 황화납 양자점 포토다이오드의 제조방법에 있어서, (1) n^+ 층을 구비하는 단계; (2) PbS 양자점에 n -type 도펀트로 할라이드(halide)가 사용된 PbS-Ink층을 형성시켜 n^+ 층 위에 n 층을 구비하는 단계; (3) PbS 양자점에 p -type 도펀트로 1,2-에테인다이티올(1,2-ethanedithiol; EDT)가 사용된 PbS-EDT층을 형성시켜 n 층 위에 p 층을 구비하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [23] 여기서, 상기 n -type 도펀트로 사용된 할라이드는, 요오드(I), 플루오린(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 아스타틴(At), 테네신(Ts) 중에서 적어도 1종 또는 그 이상이 사용될 수 있다.
- [24] 여기서, 상기 PbS-Ink층은, PbS 콜로이드 나노입자를 할라이드 리간드로 용액 상에서 치환하여 제작한 것일 수 있다.
- [25] 여기서, 상기 PbS-Ink층은, 80°C 내지 140°C의 어닐링에 의한 열처리를 통해 할라이드의 도핑농도를 제어한 것일 수 있다.
- [26] 여기서, 상기 PbS-Ink층은, $10^{16}/\text{cm}^3$ 내지 $6.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 의 범위로 할라이드의 도핑농도를 제어한 것일 수 있다.
- [27] 여기서, 상기 PbS-EDT층은, PbS 양자점 박막에 1,2-에테인다이티올(1,2-ethanedithiol; EDT)을 리간드 반응시켜 제작한 것일 수 있다.
- [28] 여기서, 상기 PbS-EDT층은, PbS 양자점에 도펀트로 1,2-에테인다이티올(1,2-ethanedithiol; EDT)을 반응시킬 때, 0°C 내지 20°C의 반응온도로 처리하여 도펀트인 1,2-에테인다이티올의 트랩준위를 제어한 것일 수 있다.
- [29] 여기서, 상기 PbS-EDT층은, $4.45 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 내지 $6.16 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 의 범위로 도펀트인 1,2-에테인다이티올의 트랩준위를 제어한 것일 수 있다.
- [30] 여기서, 상기 PbS-EDT층은, PbS 양자점에 도펀트로 1,2-에테인다이티올을 반응시킬 때, 긴 유기 리간드는 전자가 통하지 않으므로 이를 짧은 유기 리간드로 치환해서 전류의 흐름을 방지하지 않게 처리한 것일 수 있다.
- [31] 또한, 상기의 황화납 양자점 포토다이오드 제조방법으로 제조되는 황화납 양자점 포토다이오드가 사용된 라이다 센서를 제공할 수 있다.

- [32] 상기의 황화납 양자점 포토다이오드 제조방법으로 제조되는 황화납 양자점 포토다이오드가 사용된 군사용 야간투시경을 제공할 수 있다.
- [33] 상기의 황화납 양자점 포토다이오드 제조방법으로 제조되는 황화납 양자점 포토다이오드가 사용된 바이오 어플리케이션을 제공할 수 있다.
- [34] 이하에서는 과제의 해결수단에 대해 더욱 다양한 실시예들을 상세하게 기재하고 있으며, 더욱 구체적이고 상세한 설명들을 통해 본 발명에 따른 이해의 폭을 넓힐 수 있다 할 것이다.

발명의 효과

- [35] 본 발명에 따르면, 낮은 암전류 특성을 갖게 하면서 부가적으로 증가된 광전류 특성까지 발휘할 수 있고 기존 양자점 포토다이오드에 비해 향상된 성능을 구현할 수 있으며, 광전류 신호는 유지하면서 암전류의 노이즈신호를 억제 및 감소시킨 디바이스를 구현할 수 있으며, 기존에 비해 높은 온/오프 비(on/off ratio) 특성을 갖게 하고 더 작은 빛의 세기까지 관측을 가능하게 하는 등 높은 민감도 특성을 발휘할 수 있으며, 대량생산 및 저비용의 디바이스 제작이 가능한 유용함을 달성할 수 있다.
- [36] 본 발명에 따르면, 열처리 공정의 접목을 통해 상용화된 인듐갈륨비소 포토디텍터(InGaAs photodetector)보다 높은 성능을 갖는 포토다이오드를 제작할 수 있고, 생산 단가가 낮을 뿐만 아니라 성능면에서도 기존 광센서와 유사하거나 높은 성능을 보여줄 수 있으며, 황화납(PbS) 기반의 포토다이오드에 대해 라이다 센서, 군사용 야간투시경, 바이오 어플리케이션 등 다양한 곳에 응용하여 사용할 수 있는 유용함을 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [37] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 황화납(PbS) 양자점 포토다이오드의 디바이스 구조를 나타낸 예시도이다.
- [38] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 황화납(PbS) 양자점 포토다이오드의 제조에 있어 낮은 암전류 특성을 갖게 하는 처리 공정을 나타낸 예시도이다.
- [39] 도 3은 도 1에 나타낸 본 발명의 황화납(PbS) 양자점 포토다이오드의 디바이스 구조를 갖는 제조방법을 보여주는 공정도이다.
- [40] 도 4는 암전류의 전하 수송 메커니즘을 나타낸 도면으로서, (A)는 종래 황화납(PbS) 양자점 포토다이오드를 나타낸 이미지이고, (B)는 본 발명의 실시예에 따른 황화납(PbS) 양자점 포토다이오드를 나타낸 이미지이다.
- [41] 도 5는 본 발명에 있어 n층을 형성하는 PbS-Ink층의 열처리에 따른 분석 데이터 및 실험 데이터를 나타낸 도면으로서, (A)는 암전류 이론식에 기반하여 UPS 분석으로부터 계산된 밴드 다이어그램을 나타낸 이미지이고, (B)는 전압 대비 암전류 곡선을 나타낸 이미지이다.
- [42] 도 6은 본 발명에 따른 PbS-Ink층에 있어 열처리에 따른 광학 특성에 대한 어닐링 온도의 효과를 입증하기 위한 도면으로서, (A)는 UV-vis 스펙트럼을 나타낸

이미지이고, (B)는 SEM-EDS 측정에 의해 획득된 O/Pb 중량비를 나타낸 이미지이고, (C)는 XPS 스펙트라 데이터를 나타낸 이미지이고, (D)는 컷오프(cutoff)의 UPS 스펙트라 데이터를 나타낸 이미지이며, (E) 온셋영역(onset region)의 UPS 스펙트라 데이터를 나타낸 이미지이다.

- [43] 도 7은 본 발명에 있어 TEM 분석에 의한 시료의 조직 상태를 나타낸 도면으로서, (A)는 PbS-Ink층을 나타낸 이미지이고, (B)는 PbS-EDT층을 나타낸 이미지이다.
- [44] 도 8은 본 발명에 있어 PbS 할라이드 시료에 대한 FTIR 스펙트라를 나타낸 도면으로서, 아래에서 첫번째 FTIR 스펙트라(검정색)는 합성 PbS이고, 아래에서 두번째 FTIR 스펙트라(빨간색)는 어닐링 처리하지 않은 것이고, 아래에서 세번째 FTIR 스펙트라(파란색)는 80°C로 어닐링 처리한 것이고, 위에서 두번째 FTIR 스펙트라(그린색)는 120°C로 어닐링 처리한 것이며, 위에서 첫번째 FTIR 스펙트라(보라색)는 160°C로 어닐링 처리한 것이다.
- [45] 도 9는 본 발명에 있어 PbS-Ink층에 대한 고해상도 TEM 분석 이미지를 나타낸 도면으로서, (A)는 어닐링 처리를 하지 않은 시료이고, (B)는 120°C로 어닐링 처리한 시료이다.
- [46] 도 10은 본 발명에 따른 PbS-EDT층에 있어 전압 대비 전류밀도의 상관관계를 나타낸 도면으로서, PbS-EDT층을 위한 반응온도에 대해 0°C 조건과 25°C 조건으로 대비하여 측정한 데이터이다.
- [47] 도 11은 본 발명에 따른 PbS-EDT층을 갖는 디바이스의 전압 대비 전류밀도의 상관관계를 나타낸 도면으로서, 980nm 파장의 빛이 0.13mW/cm² 세기로 조사되는 조건에서 측정된 광전류이다.
- [48] 도 12는 본 발명에 따른 PbS-EDT층을 갖는 디바이스에 대해 3V와 -1V 조건에서 1초당 발생하는 누설전하의 개수를 나타낸 도면이다.
- [49] 도 13 및 도 14는 본 발명에 따른 황화납(PbS) 양자점 포토다이오드에 대해 AC(교류) 인가에 따른 분석을 수행한 도면이다.
- [50] 도 15는 4x4 배열로 황화납(PbS) 양자점 포토다이오드를 제작하여 성능을 테스트한 도면으로서, (A)는 어떠한 처리를 수행하지 않은 디바이스이고, (B)는 본 발명에 따른 각 공정별 열처리를 수행한 디바이스이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [51] 본 발명에 대해 첨부한 도면을 참조하여 바람직한 실시예를 설명하면 다음과 같으며, 이와 같은 상세한 설명을 통해서 본 발명의 목적과 구성 및 그에 따른 특징들을 보다 잘 이해할 수 있게 될 것이다.
- [52] 본 발명의 실시예에 따른 황화납(PbS) 양자점 포토다이오드는 도 1 내지 도 3에 나타낸 바와 같이, n⁺-n-p의 디바이스 구조를 갖는 층으로 이루어진다.

- [53] 상기 n^+ 층은 인듐주석산화물(ITO), 산화아연(ZnO), 인듐아연산화물(IZO) 중에서 선택된 어느 1종 또는 이들 중 선택된 2종 이상의 적층 구조로 이루어질 수 있다.
- [54] 상기 n^+ 층은 일 예로서, ITO를 기판으로 하고 ZnO를 ETL(Electron Transport Layer; 전자수송층)로 하는 적층 구조로 이루어질 수 있다.
- [55] 상기 n 층은 PbS 양자점에 n -type 도펀트로 할라이드(halide)가 사용된 PbS-Ink층으로 구비된다.
- [56] 여기서, 상기 할라이드는 요오드(I), 플루오린(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 아스타틴(At), 테네신(Ts) 중에서 적어도 1종 또는 그 이상이 사용될 수 있다.
- [57] 상기 p 층은 PbS 양자점에 p -type 도펀트로 1,2-에테인다이티올(1,2-ethanedithiol; EDT)가 사용된 PbS-EDT층으로 구비된다.
- [58] 여기서, 상기 PbS-EDT층은 HTL(Hole Transport Layer; 정공수송층)로서 기능한다.
- [59] 상기 PbS-EDT층으로 이루어진 p 층의 상면에는 전극층이 형성되어 구비된다.
- [60] 상기 전극층은 도 1에 도시한 바와 같이, ITO의 상면 일부에도 형성되어 구비된다.
- [61] 이때, 상기 전극층은 금(Au)을 비롯한 도전성 재료로 구성할 수 있다.
- [62] 상기 PbS 양자점은 면처리된 8면체(truncated octahedral) 구조를 갖는다.
- [63] 이와 같은 구조에 있어, 암전류 특성에 가장 많은 영향을 미치는 접합은 PbS-Ink층과 PbS-EDT층에 의한 n - p 접합이라 할 수 있다.
- [64] 도 4의 (A)를 살펴보면, 암전류는 크게 PbS-Ink층의 소수캐리어(정공)와 PbS-EDT층의 트랩 준위로 주입되는 전하로부터 발생하는데, 본 발명에서는 n 층을 형성하는 PbS-Ink층에 대해 어닐링에 의한 열처리를 수행함으로써 소수캐리어(정공)를 최대한 제거하고, p 층을 형성하는 PbS-EDT층에 있어 트랩 준위를 제어함으로써 누설전류의 개수를 감소시키도록 구성한다.
- [65] 이를 통해, 기존에 비해 암전류를 최소화시키면서도 광전류 값은 유지 또는 증가시키는 등 향상된 성능을 구현한다.
- [66] 도 4의 (B)를 살펴보면, 도 4의 (a)에 비해 n 층에서 소수캐리어(정공)가 감소되고, p 층에서 누설전류의 개수가 감소됨을 확인할 수 있으며, 즉 암전류를 감소시킴으로써 최적화된 디바이스를 구현함을 보여주고 있다.
- [67] 도 4의 (B)에서 PbS-halide의 표기는 도펀트로 할라이드가 사용되고 어닐링 처리가 수행된 PbS-Ink층을 의미한다.
- [68] 이를 위해, 상기 PbS-Ink층은 PbS 콜로이달 나노입자를 할라이드 리간드로 용액 상에서 치환하여 형성한다.
- [69] 이때, 상기 PbS-Ink층은 어닐링에 의한 열처리를 수행함이 바람직하며, 이를 통해 할라이드의 도핑농도를 제어함으로써 암전류를 감소시킬 수 있다.

- [70] 여기에서, 어닐링은 할라이드의 도핑농도 제어에 의한 암전류 감소를 위해 80°C 내지 140°C의 온도범위 내에서 처리함이 바람직하다.
- [71] 상기 온도범위에 있어 80°C 미만일 경우에는 도핑이 이루어지지 않는 문제점이 발생되며, 140°C를 초과하는 경우에는 양자점간의 넥킹(necking) 현상으로 인하여 양자점 박막의 영구적인 손상을 초래할 수 있고 포토다이오드의 성능이 저하되는 문제점이 발생된다.
- [72] 상세하게, 상기 PbS-Ink층은 $10^{16}/\text{cm}^3$ 내지 $6.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 의 범위로 할라이드의 도핑 농도를 제어함이 바람직하다.
- [73] 여기에서, 도핑 농도를 더 높으려 하면 더 높은 온도조건에서의 어닐링 공정이 필요하고 어닐링 온도가 올라가면 양자점간의 넥킹(necking)이 발생하고 양자점 박막의 영구적인 손상을 일으킬 수 있다.
- [74] 또한, 상기 PbS-EDT층은 PbS 양자점 박막에 1,2-에테인다이티올(1,2-ethanedithiol; EDT) 리간드로 치환하여 형성한다.
- [75] 이때, 상기 PbS-EDT층은 리간드 치환시 반응온도를 상온보다 낮추어 처리하여 도펀트인 1,2-에테인다이티올의 트랩준위를 제어함으로써 암전류를 감소시킬 수 있다.
- [76] 여기에서, 상기 PbS-EDT층에 대한 리간드 치환시 반응온도는 0°C 내지 20°C가 바람직하다.
- [77] 상기 반응온도에 있어 0°C 미만일 경우에는 리간드 치환이라는 화학반응에 필요한 열에너지가 부족하여 오히려 치환율이 낮아지게 되고, 트랩 준위를 더 많이 만들게 되는 문제점이 발생되며, 20°C를 초과하는 경우에도 치환율이 낮아지고 트랩 준위의 제어에 어려움을 겪게 된다.
- [78] 상세하게, 상기 PbS-EDT층은 $4.45 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 내지 $6.16 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 의 범위로 1,2-에테인다이티올의 트랩준위를 제어함이 바람직하다.
- [79] 여기에서, 트랩준위의 제어를 위해 낮으면 낮을수록 좋기는 하나, 상기 수치 한정된 범위가 해당 공정을 이용하여 줄일수 있는 트랩준위의 최적치이다.
- [80] 이하에서는 상술한 바와 같이 n^+-n-p 의 디바이스 구조를 갖는 층으로 이루어진 본 발명에 따른 황화납(PbS) 양자점 포토다이오드의 제조방법에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.
- [81] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 황화납(PbS) 양자점 포토다이오드 제조방법은 (1) n^+ 층을 구비하는 단계, (2) PbS 양자점에 n-type 도펀트로 할라이드(halide)가 사용된 PbS-Ink층을 형성시켜 n^+ 층 위에 n층을 구비하는 단계, (3) PbS 양자점에 p-type 도펀트로 1,2-에테인다이티올(1,2-ethanedithiol; EDT)가 사용된 PbS-EDT층을 형성시켜 n층 위에 p층을 구비하는 단계; (4) PbS-EDT층으로 형성된 p층의 위에 전극층을 형성시켜 구비하는 단계를 포함한다.
- [82] (1) n^+ 층 구비단계

- [83] 상기 n⁺층은 인듐주석산화물(ITO), 산화아연(ZnO), 인듐아연산화물(IZO) 중에서 선택된 어느 1종 또는 이들 중 선택된 2종 이상의 적층 구조로 이루어질 수 있다.
- [84] 상기 n⁺층은 일 예로서, ITO를 갖는 기판으로 하고 ZnO를 ETL(Electron Transport Layer; 전자수송층)로 하는 적층 구조로 이루어질 수 있다.
- [85] 여기에서, 상기 기판은 ITO가 코팅된 유리일 수 있으며, ITO 필름 또는 기타 투명 기재의 필름으로 이루어질 수 있다.
- [86] (2) n층(PbS-Ink층) 구비단계
- [87] 상기 n층은 PbS 양자점에 n-type 도펀트로 할라이드(halide)가 사용된 PbS-Ink층으로 제작하며, 박막으로 구비된다.
- [88] 상기 PbS 양자점은 면처리된 8면체(truncated octahedral) 구조를 갖는다.
- [89] 상기 할라이드는 요오드(I), 플루오린(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 아스타틴(At), 테네신(Ts) 중에서 적어도 1종 또는 그 이상이 사용될 수 있다.
- [90] 상기 n층을 형성하는 PbS-Ink층은 PbS(황화납) 콜로이드 나노입자를 할라이드 리간드로 용액 상에서 치환하여 제작한다.
- [91] 이때, 상기 PbS-Ink층은 소수캐리어의 밀도를 컨트롤할 수 있도록 어닐링에 의한 열처리를 수행하며, 이를 통해 할라이드의 도핑농도를 제어함으로써 암전류를 감소시킬 수 있다.
- [92] 여기에서, 어닐링은 할라이드의 도핑농도 제어에 의한 암전류 감소를 위해 80°C 내지 140°C의 온도범위 내에서 처리 및 30분 내지 60분 동안 수행함이 바람직하다.
- [93] 상기 시간 조건에 있어 30분 미만일 경우에는 도핑 진행이 충분히 이루어지지 않아서 도핑효과가 낮고, 60분을 초과할 경우에는 양자점 박막이 열처리에 의해서 넥킹(necking) 현상이 발생하고 영구적인 손상이 유도될 수 있다.
- [94] 상세하게, 상기 PbS-Ink층은 $10^{16}/\text{cm}^3$ 내지 $6.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 의 범위로 할라이드의 도핑농도를 제어함이 바람직하다.
- [95] 앞서 기술한 바와 같이, PbS 양자점은 면처리된 8면체(truncated octahedral) 구조를 갖는 것으로서, 표면이 (100)면과 (111)면으로 이루어져 있다. 이때 (100)면은 산소가 쉽게 붙고 산소는 p-type 도펀트 역할을 하는 것으로 알려져 있는데, 이러한 산소 때문에 기존의 n-type PbS-Ink층은 n-type 성격이 약화하고 소수캐리어(nority carrier)인 정공(hole)이 많다. 생성된 소수캐리어(minority carrier)는 내부 전기장을 따라 전극으로 빠져나가 누설전류를 발생시킨다.
- [96] 하지만, 본 발명에서는 PbS-Ink층에 어닐링에 의한 열처리를 수행함으로써 PbS 양자점이 갖는 (100)면끼리 결합을 유도하여 산소를 떼어내는 작용을 하고, 결과적으로 n-type 성격을 강화시켜준다. 도 5에서 보여주는 데이터를 통해 확인할 수 있듯이 120°C의 열처리를 통해서 n-type 성격을 강화하는 도핑을 가장 많이 유발했고 암전류를 감소시킴을 확인할 수 있다.

[97] 부연하여, 120°C의 열처리를 통해서 기존 디바이스 대비 모든 전압 조건에서 암전류가 낮아졌으며, 보다 구체적으로 -3V와 -1V 사이의 전압 조건에서 6배 이상으로 암전류가 줄어들었음을 확인할 수 있다.

[98] 도 5를 비롯하여 상기 PbS-Ink층에 대한 열처리 영향의 데이터로 사용되는 실시예에서는 할라이드에 있어 요오드(I)를 도펀트로 사용하였으며, 열처리를 각각 30분 동안 수행하였다.

[99] 도 5는 본 발명에 있어 n층을 형성하는 PbS-Ink층의 열처리에 따른 분석 데이터 및 실험 데이터를 나타낸 도면으로서, (a)는 하기 암전류 이론식에 기반하여 UPS 분석으로부터 계산된 밴드 다이어그램을 나타낸 이미지이고, (b)는 전압 대비 암전류 곡선을 보여주되 실험에 의한 곡선(실선)과 시뮬레이션에 의한 곡선(점선)을 나타낸 이미지이다.

[100] (암전류 계산 이론식)

[101]

$$J_s = qN_cN_v\left(\frac{1}{N_d}\sqrt{\frac{\mu_e}{\tau_e}}\right)\sqrt{\frac{kT}{e}}\exp\left(\frac{-E_g}{kT}\right)$$

[102] 도 5에서 halide-w/o은 열처리를 수행하지 않은 시료이다.

[103] 도 5의 (b)에서는 실험에 의한 곡선(실선)과 시뮬레이션에 의한 데이터(점선)에 있어 전압 대비 암전류를 나타낸 곡선이 서로 잘 매칭됨을 확인할 수 있으며, 소수캐리어의 감소에 대응하여 암전류가 감소됨을 보여주고 있다.

[104] 도 6은 상기 PbS-Ink층에 있어 열처리에 따른 광학 특성에 대한 어닐링 온도의 효과를 입증하기 위한 도면으로서, (A)는 UV-vis 스펙트럼을 나타낸 이미지이고, (B)는 SEM-EDS 측정에 의해 획득된 O/Pb 중량비를 나타낸 이미지이고, (C)는 XPS 스펙트럼 데이터를 나타낸 이미지이고, (D)는 컷오프(cutoff)의 UPS 스펙트럼 데이터를 나타낸 이미지이며, (E) 온셋영역(onset region)의 UPS 스펙트럼 데이터를 나타낸 이미지이다.

[105] 도 6에서 halide-w/o은 열처리를 수행하지 않은 시료이다.

[106] 도 6의 (A)를 살펴보면, 1020nm에서 첫 번째 엑시톤(exciton) 피크를 나타내었고, 이는 PbS 양자점들(980nm)의 피크에서 화살표(적색) 방향으로 이동했으며, 이것은 리간드 교환 과정이 양자점간 사이의 거리를 감소시킴에 따라 증가된 커플링 효과에 기인한다 할 수 있다. 첫 번째 엑시톤 피크는 80°C에서 어닐링 시 거의 유사한 위치인 1020nm에 남아 있었고 120°C에서 화살표(적색) 방향으로 1045nm로 이동했으며, 피크는 온도가 증가함에 따라 넓어지고 마지막으로 160°C에서 어닐링 시 피크가 사라짐을 보여주고 있다. 이렇게 피크가 화살표(적색) 방향으로 편향 이동 및 넓어지는 것은 어닐링에 따른 소결 효과에 기인하는 것으로 판단된다. 어닐링 160°C에서 첫 번째 엑시톤 피크가 손실된 것은 양자점들이 큰 입자 안에서 완전히 소결되었음을 나타내며, 이것은 PbS 양자점들간의 양자 구속 효과가 사라진 것이라 할 수 있다.

- [107] 이와 같은 유사한 경향이 TEM 분석 및 XRD 분석에서 관찰되었다.
- [108] 도 7은 TEM 분석에 의한 시료의 조직 상태를 나타낸 도면으로서, (A)는 PbS-Ink층을 나타낸 이미지이고, (B)는 PbS-EDT층을 나타낸 이미지이다.
- [109] 도 7를 통해서서는 고온에서의 어닐링 처리는 PbS 양자점의 소결을 초래함을 확인할 수 있다.
- [110] 도 8은 PbS 할라이드 시료에 대한 FTIR 스펙트라를 나타낸 도면으로서, 아래에서 첫번째 FTIR 스펙트라(검정색)는 합성 PbS이고, 아래에서 두번째 FTIR 스펙트라(빨간색)는 어닐링 처리하지 않은 것이고, 아래에서 세번째 FTIR 스펙트라(파란색)는 80°C로 어닐링 처리한 것이고, 위에서 두번째 FTIR 스펙트라(그린색)는 120°C로 어닐링 처리한 것이며, 위에서 첫번째 FTIR 스펙트라(보라색)는 160°C로 어닐링 처리한 것이다.
- [111] 도 8에서는 올레산(OA)의 C-H 스트레칭 피크가 약 2900cm^{-1} 에서 도펀트 사용에 의한 리간드 치환 후에 사라짐을 보여주고 있으며, 어닐링 처리에 따른 의미 있는 변화는 발견되지 않음을 보여주고 있다.
- [112] 이어서, 도 6의 (B)와 (C)는 PbS 양자점의 표면 상태와 조성 변화를 조사하기 위해 에너지 분산 X선 분광법(EDS)과 X선 광전자 분광법(XPS)을 수행하여 측정된 결과이다.
- [113] 도 6의 (B)에서는 PbS-Ink층 시료의 납에 대한 산소의 중량비율을 보여주고 있다. 도 6의 (B)를 살펴보면, 어닐링 처리온도가 증가함에 따라 O/Pb 중량비는 $\text{halide-w/o}(4.78\%) > \text{halide-80}^\circ\text{C}(3.74\%) > \text{halide-120}^\circ\text{C}(3.62\%) > \text{halide-160}^\circ\text{C}(3.44\%)$ 의 순서로서 점차 감소함을 보여주고 있다. 이것은 고온에서의 어닐링이 PbS-Ink층에서의 산소 성분을 감소시킴을 의미한다. 여기에서, 산소 대 납 비율의 감소는 PbS 양자점 사이의 약한 소결 효과로 인한 것이라 판단된다.
- [114] PbS 양자점(약 4nm 크기)은 양이온이 풍부한 (111) 표면이 지배적이며 전기적으로 중성인 (100) 표면이 몇 개 존재한다고 보고되고 있다. PbS 양자점(QD)의 (100) 표면은 덜 조밀하게 부동태화되는 것으로 알려져 있다. 이 면이 다른 PbS 양자점(QD)과 쉽게 산화되거나 융합되도록 하는 리간드와 함께 결과적으로 양자점들간 사이의 온화한 소결 효과는 (100) 표면 사이의 융합을 가속화하여 표면의 Pb-O 결합 부위를 제거하고 있음을 확인할 수 있다.
- [115] 도 6의 (C)를 살펴보면, PbS $4f_{7/2}$ 피크는 XPS 측정에서 분석되었는데, 어닐링 처리온도가 증가함에 따라 피크는 각각 80°C, 120°C 및 160°C에서 어닐링 시 화살표(빨간색) 방향으로 이동했다. 즉 138eV에서 137.75eV, 137.75eV 및 137.63eV로 이동함을 보여주고 있다. 여기에서 PbS $4f_{7/2}$ 피크는 Pb-O 및 Pb-S의 결합력에 해당하는 137.5eV 및 139eV에서 두 가지 성분으로 분할될 수 있다. 이와 같이 더 낮은 에너지로의 피크 이동은 PbS 양자점(QD) 표면에서 Pb-S 결합이 증가되고 Pb-O 결합이 감소함을 의미한다.

- [116] 도 6의 (D)와 (E)는 PbS-Ink층에 대한 전자적 특성을 조사하기 위해 자외선 광전자 분광법(UPS) 분석을 수행한 결과이다. 페르미 준위와 가전자대의 위치는 UPS의 차단 영역과 발명 영역에서 발견되고 있다.
- [117] 도 6의 (D)와 (E)를 살펴보면, halide-w/o, halide-80°C 및 halide-120°C의 페르미 준위는 각각 4.40eV, 4.27eV 및 4.02eV에 위치해 있음을 보여주고 있다. halide-w/o, halide-80°C 및 halide-120°C의 원자가 밴드 가장자리는 각각 3.82eV, 3.82eV 및 3.84eV에 위치해 있음을 보여주고 있다.
- [118] 또한, 도 9는 본 발명에 있어 PbS-Ink층에 대한 고해상도 TEM 분석 이미지를 나타낸 도면으로서, (A)는 어닐링 처리를 하지 않은 시료이고, (B)는 120°C로 어닐링 처리한 시료이다.
- [119] 도 9는 도 6의 (A)가 갖는 UV-vis 스펙트럼 분석 결과와 일치함을 보여주는 것으로서, 도 9의 (A)에 비해 (B)의 시료에서 열처리 효과가 있음을 보여주고 있으며, 어닐링에 의한 열처리를 수행함으로써 PbS 양자점이 갖는 면끼리 결합을 유도하여 산소를 떼어내고 Pb-S 결합이 증가되고 있으며 결과적으로 n-type 성격을 강화시켜줄 수 있다.
- [120] (3) p층(PbS-EDT층) 구비단계
- [121] 상기 p층은 PbS 양자점 박막에 1,2-에테인다이티올(1,2-ethanedithiol; EDT)을 리간드 반응시켜 제작하며, 박막으로 구비된다.
- [122] 상기 PbS 양자점은 면처리된 8면체(truncated octahedral) 구조를 갖는다.
- [123] 상기 p층을 형성하는 PbS-EDT층은 PbS 양자점에 도펀트로 1,2-에테인다이티올(1,2-ethanedithiol; EDT)을 반응시킬 때, 0°C 내지 20°C의 반응온도에서 30초 내지 1분 동안 처리하여 도펀트인 1,2-에테인다이티올의 트랩준위를 제어함이 바람직하다.
- [124] 여기에서, 상온보다 낮은 온도에서의 반응을 유도함으로써 나노입자표면의 변화를 더 천천히 유도하고 결과적으로 트랩준위 생성을 억제할 수 있으며, 이를 통해 전극층으로부터 전하유입이 줄어들면서 암전류를 감소시킬 수 있다.
- [125] 여기에서, 시간 조건에 있어 30초 미만일 경우에는 반응이 충분하게 일어나지 못하는 문제점이 발생되며, 1분을 초과할 경우에는 1,2-에테인다이티올(EDT)가 타게 되는 문제점이 발생되고 ZnO층과 PbS-Ink층에 나쁜 영향을 주는 문제점이 발생된다.
- [126] 상세하게, 상기 PbS-EDT층은 $4.45 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 내지 $6.16 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 의 범위로 도펀트인 1,2-에테인다이티올의 트랩준위를 제어함이 바람직하다.
- [127] 여기에서, 상기 PbS-EDT층은 PbS 양자점에 도펀트로 1,2-에테인다이티올을 반응시킬 때, 긴 유기 리간드는 전자가 통하지 않으므로 이를 짧은 유기 리간드로 치환해서 전류의 흐름을 방지하지 않게 처리하는 것이 바람직하며, 이와 더불어 낮은 온도에서 반응을 유도함으로써 리간드를 조밀하게 부착시킬 수 있고 p-type 성격을 강화할 수 있다.

- [128] 여기에서, 짧은 유기 리간드는 탄소사슬 2개정도 길이라 할 수 있고, 수 옹스트롱 길이로 나타낼 수 있다.
- [129] 이를 통해, 마이너리티 캐리어와 트랩텐서티를 줄여서 노이즈인 암전류를 감소시키고 시그널은 유지시킬 수 있어 기존에 비해 성능을 향상시킬 수 있다.
- [130] 도 10은 본 발명에 따른 PbS-EDT층에 있어 전압 대비 전류밀도의 상관관계를 나타낸 도면으로서, PbS-EDT층을 위한 반응온도에 대해 0°C 조건과 25°C 조건으로 대비하여 실험 및 측정하였으며, 각각 30초 동안 수행하였다.
- [131] 도 10을 살펴보면, PbS-EDT층을 위한 반응시 반응온도를 낮추는 공정을 통하여 모든 전압 조건에서 암전류가 감소하였음을 확인할 수 있으며, 구체적으로 -3V와 -1V 사이의 전압 조건에서 1.4배 이상의 암전류가 줄어들었음을 보여주고 있다.
- [132] 여기에서, 0°C에서 리간드 치환 공정을 진행한 디바이스와 25°C에서 리간드 치환을 진행한 디바이스에서 암전류에 차이가 발생됨을 보여주고 있으며, 낮은 온도에서의 리간드 치환 공정은 모든 전압 조건에서 암전류의 감소를 야기함을 보여주고 있다.
- [133] 도 11은 본 발명에 따른 PbS-EDT층을 갖는 디바이스의 전압 대비 전류밀도의 상관관계를 나타낸 도면으로서, 980nm 파장의 빛이 0.13mW/cm² 세기로 조사되는 조건에서 측정된 광전류이다.
- [134] 도 11을 살펴보면, 암전류를 줄이기 위한 낮은 온도에서의 치환 공정을 수행하지만, 광전류 값은 비슷한 수준이거나 증가되는 상태임을 보여주고 있다.
- [135] 도 12는 본 발명에 따른 PbS-EDT층을 갖는 디바이스에 대해 3V와 -1V 조건에서 1초당 발생하는 누설전하의 개수를 나타낸 도면이다.
- [136] 도 12를 살펴보면, 3V와 -1V 조건에서 1초당 발생하는 누설전하의 개수가 0°C에서 리간드 치환 공정을 갖는 디바이스가 25°C에서 리간드 치환을 진행한 디바이스보다 감소함을 보여주고 있다.
- [137] 즉, 본 발명에 있어 PbS-EDT층은 상온보다 낮은 온도 조건에서 리간드 치환공정을 수행함으로써 트랩준위를 최소화하는 등 제어할 수 있음을 보여주고 있으며, 노이즈인 암전류를 감소시키고 시그널은 유지 및 증가시킬 수 있어 기존에 비해 성능을 향상시킬 수 있음을 보여주고 있다.
- [138] (4) 전극층 구비단계
- [139] 상기 전극층은 PbS-EDT층으로 이루어진 p층의 상면에 전극층이 형성되어 구비되고, ITO의 상면 일부에도 형성되어 구비된다.
- [140] 이때, 상기 전극층은 금(Au)을 비롯한 다양한 도전성 재료로 구성할 수 있다.
- [141] 한편, 상술한 제조방법 및 구조를 갖는 본 발명에 따른 황화납(PbS) 양자점 포토다이오드에 대해 AC(교류) 인가에 따른 분석을 수행하였으며, 도 13 및 도 14에 나타내었다.

- [142] 도 13의 (A)는 300Hz에서 노이즈 신호를 테스트한 것으로서 노이즈 주파수 스펙트럼을 나타낸 이미지이고, (B)는 300Hz에서 외부 양자 효율(EQE)을 테스트한 EQE 스펙트럼을 나타낸 이미지이다.
- [143] 도 14의 (A)는 300Hz에서 검출능을 테스트한 검출 스펙트럼을 나타낸 이미지이고, (B)는 980nm 레이저를 사용한 입력 전력 강도 대 출력 광전류 강도를 나타낸 이미지이다.
- [144] 도 13 및 도 14에서 검정색은 기존 황화납 양자점 기반의 디바이스를 나타내고, 빨간색은 본 발명이 적용된 새로운 구조의 황화납 양자점 기반의 디바이스를 나타낸다.
- [145] 도 13 및 도 14를 살펴보면, 기존 황화납 양자점 기반의 디바이스에 비해 본 발명이 적용된 새로운 구조의 황화납 양자점 기반의 디바이스에서 노이즈 신호는 감소하고 있음을 보여주고 있고, 외부 양자 효율(EQE)에서는 증가함을 보여주고 있고, 검출능이 더 우수함을 보여주고 있으며, 저조도 영역에서도 광전류가 측정됨을 보여주고 있다.
- [146] 즉, 본 발명에 따른 황화납(PbS) 양자점 포토다이오드에서 개선에 의해 성능이 향상됨을 확인할 수 있다.
- [147] 도 15는 4x4 배열로 황화납(PbS) 양자점 포토다이오드를 제작하였으며, (A)는 어떠한 처리를 수행하지 않은 황화납(PbS) 양자점 기반의 디바이스이고, (B)는 본 발명에 따른 각 공정별 열처리를 수행한 황화납(PbS) 양자점 기반의 디바이스이다.
- [148] 도 15에서는 본 발명에 따른 각 공정별 열처리를 수행한 황화납(PbS) 양자점 기반의 디바이스인 (B)에서 (A)에 비해 암전류가 낮아지고 광전류가 증가되어 향상된 성능을 발휘함을 보여주고 있다.
- [149] 이에 따라, 본 발명에서는 PbS-Ink층을 어닐링하고 PbS-EDT층을 낮은 온도에서 치환함으로써 제조되는 디바이스로부터 소수캐리어를 줄이고 PbS-EDT층에서의 트랩준위를 최소화할 수 있으며, 이와 같은 선택적 열처리 공정을 통하여 암전류를 기존 디바이스의 10배 이상으로 억제할 수 있는 장점을 제공할 수 있다.
- [150] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 황화납(PbS) 양자점 포토다이오드는 라이다 센서, 군사용 야간투시경, 바이오 어플리케이션 등을 비롯한 다양한 곳에 사용 및 응용할 수 있다.
- [151] 이상에서 설명한 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한 것에 불과하고 이러한 실시예에 극히 한정되지 않는다 할 것이며, 본 발명의 기술적 사상과 청구범위 내에서 이 기술분야의 당해업자에 의하여 다양한 수정과 변형 등이 이루어질 수 있다 할 것이며, 이는 본 발명의 기술적 권리범위 내에 속한다 할 것이다.
- 산업상 이용가능성**

- [152] 본 발명은 황화납(PbS) 양자점(Quantum Dot)을 기반으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드와 그 제조방법 및 응용 제품에 관한 것이며, 낮은 암전류 특성을 갖게 하면서 부가적으로 증가된 광전류 특성까지 발휘할 수 있도록 하고 기존 양자점 포토다이오드에 비해 향상된 성능을 구현할 수 있는 것으로서, 산업상 이용 가능성을 갖는 것이다.

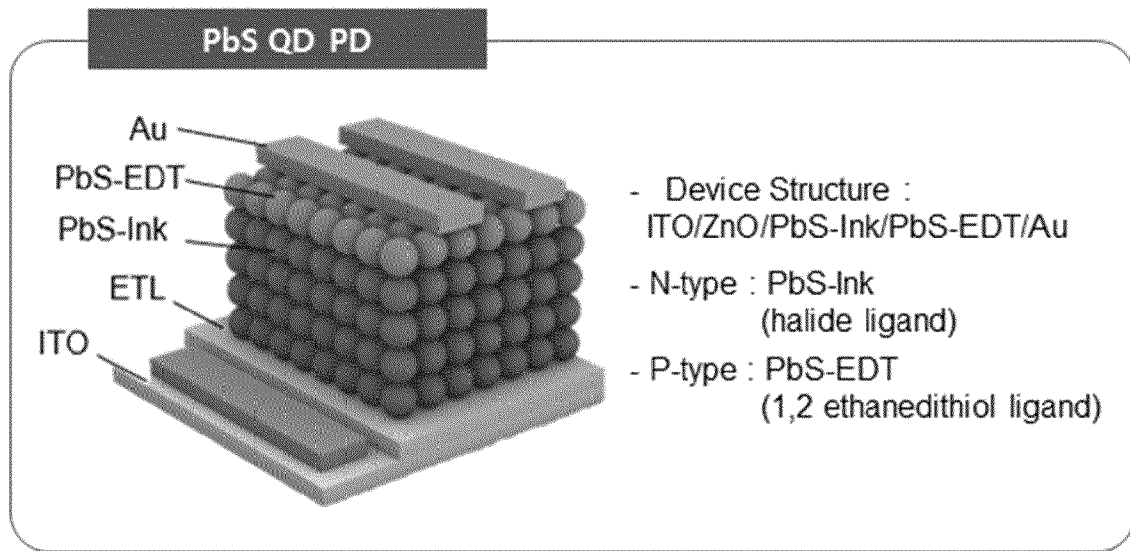
청구범위

- [청구항 1] n^+ - n - p 의 디바이스 구조를 갖는 층으로 이루어진 황화납 양자점 포토다이오드에 있어서,
상기 n 층은 PbS 양자점에 n -type 도펀트로 할라이드(halide)가 사용된 PbS-Ink층이고,
상기 p 층은 PbS 양자점에 p -type 도펀트로 1,2-에테인다이티올(1,2-ethanedithiol; EDT)가 사용된 PbS-EDT층인 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 할라이드는,
요오드(I), 플루오린(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 아스타틴(At), 테네신(Ts) 중에서 적어도 1종 또는 그 이상이 사용되는 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 PbS-Ink층은,
PbS 콜로이드 나노입자를 할라이드 리간드로 용액 상에서 치환한 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 PbS-EDT층은,
PbS 양자점 박막에 1,2-에테인다이티올(1,2-ethanedithiol; EDT) 리간드로 치환한 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 PbS-Ink층은,
80°C 내지 140°C의 어닐링에 의한 열처리를 통해 할라이드의 도핑농도를 제어한 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드.
- [청구항 6] 제 5항에 있어서,
상기 PbS-Ink층은,
 $10^{16}/\text{cm}^3$ 내지 $6.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 의 범위로 할라이드의 도핑농도를 제어하여 형성한 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 PbS-EDT층은,
0°C 내지 20°C의 반응온도로 처리하여 도펀트인 1,2-에테인다이티올의 트랩준위를 제어한 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드.
- [청구항 8] 제 7항에 있어서,
상기 PbS-EDT층은,
 $4.45 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 내지 $6.16 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 의 범위로 1,2-에테인다이티올의 트랩준위를 제어하여 형성한 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드.

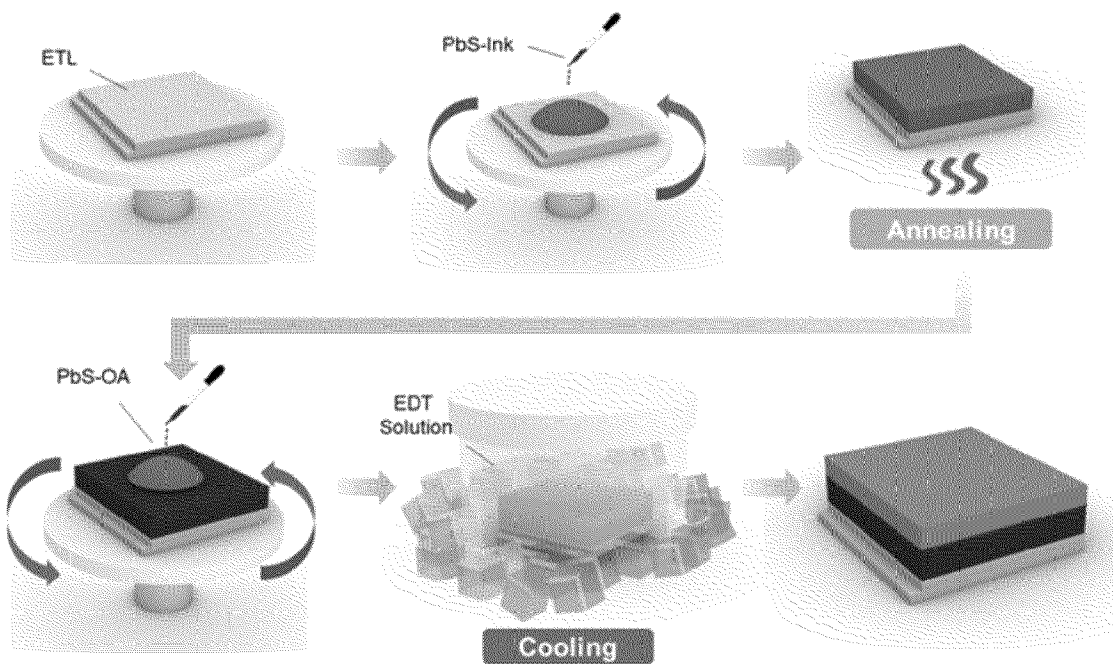
- [청구항 9] 제 1항에 있어서,
상기 PbS 양자점은,
면처리된 8면체(truncated octahedral) 구조인 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드.
- [청구항 10] 제 1항에 있어서,
상기 n^+ 층은 인듐주석산화물(ITO), 산화아연(ZnO), 인듐아연산화물(IZO) 중에서 선택된 어느 1종 또는 이들 중 선택된 2종 이상의 적층 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드.
- [청구항 11] 제 1항에 있어서,
상기 PbS-EDT층으로 이루어진 p층의 상면에는 금(Au)으로 이루어진 전극층을 갖는 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드.
- [청구항 12] n^+ -n-p의 디바이스 구조를 갖는 층으로 이루어진 황화납 양자점 포토다이오드의 제조방법에 있어서,
(1) n^+ 층을 구비하는 단계;
(2) PbS 양자점에 n-type 도펀트로 할라이드(halide)가 사용된 PbS-Ink층을 형성시켜 n^+ 층 위에 n층을 구비하는 단계;
(3) PbS 양자점에 p-type 도펀트로 1,2-에테인다이티올(1,2-ethanedithiol; EDT)가 사용된 PbS-EDT층을 형성시켜 n층 위에 p층을 구비하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드 제조방법.
- [청구항 13] 제 12항에 있어서,
(4) PbS-EDT층으로 형성된 p층의 위에 금(Au)으로 이루어진 전극층을 형성시켜 구비하는 단계; 를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드 제조방법.
- [청구항 14] 제 12항에 있어서,
상기 n-type 도펀트로 사용된 할라이드는,
요오드(I), 플루오린(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 아스타틴(At), 테네신(Ts) 중에서 적어도 1종 또는 그 이상이 사용되는 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드 제조방법.
- [청구항 15] 제 12항에 있어서,
상기 PbS-Ink층은,
PbS 콜로이드 나노입자를 할라이드 리간드로 용액 상에서 치환하여 제작한 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드 제조방법.
- [청구항 16] 제 12항에 있어서,
상기 PbS-Ink층은,
80°C 내지 140°C의 어닐링에 의한 열처리를 통해 할라이드의 도핑농도를 제어한 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드 제조방법.
- [청구항 17] 제 16항에 있어서,

- 상기 PbS-Ink층은,
 $10^{16}/\text{cm}^3$ 내지 $6.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 의 범위로 할라이드의 도핑농도를 제어한 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드 제조방법.
- [청구항 18] 제 12항에 있어서,
 상기 PbS-EDT층은,
 PbS 양자점 박막에 1,2-에테인다이티올(1,2-ethanedithiol; EDT)을 리간드 반응시켜 제작한 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드 제조 방법.
- [청구항 19] 제 12항에 있어서,
 상기 PbS-EDT층은,
 PbS 양자점에 도펀트로 1,2-에테인다이티올(1,2-ethanedithiol; EDT)을 반응시킬 때, 0°C 내지 20°C 의 반응온도로 처리하여 도펀트인 1,2-에테인다이티올의 트랩준위를 제어한 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드 제조방법.
- [청구항 20] 제 19항에 있어서,
 상기 PbS-EDT층은,
 $4.45 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 내지 $6.16 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 의 범위로 도펀트인 1,2-에테인다이티올의 트랩준위를 제어한 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드 제조방법.
- [청구항 21] 제 12항에 있어서,
 상기 PbS-EDT층은,
 PbS 양자점에 도펀트로 1,2-에테인다이티올을 반응시킬 때, 긴 유기 리간드는 전자가 통하지 않으므로 이를 짧은 유기 리간드로 치환해서 전류의 흐름을 방지하지 않게 처리한 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드 제조방법.
- [청구항 22] 제 1항에 있어서,
 상기 n^+ 층은 인듐주석산화물(ITO), 산화아연(ZnO), 인듐아연산화물(IZO) 중에서 선택된 어느 1종 또는 이들 중 선택된 2종 이상의 적층 구조로 구비되는 것을 특징으로 하는 황화납 양자점 포토다이오드 제조방법.
- [청구항 23] 청구항 12 내지 청구항 22 중 어느 한 항에 의한 제조방법으로 제조되는 황화납 양자점 포토다이오드가 사용된 것을 특징으로 하는 라이다 센서.
- [청구항 24] 청구항 12 내지 청구항 22 중 어느 한 항에 의한 제조방법으로 제조되는 황화납 양자점 포토다이오드가 사용된 것을 특징으로 하는 군사용 야간 투시경.
- [청구항 25] 청구항 12 내지 청구항 22 중 어느 한 항에 의한 제조방법으로 제조되는 황화납 양자점 포토다이오드가 사용된 것을 특징으로 하는 바이오 어플리케이션.

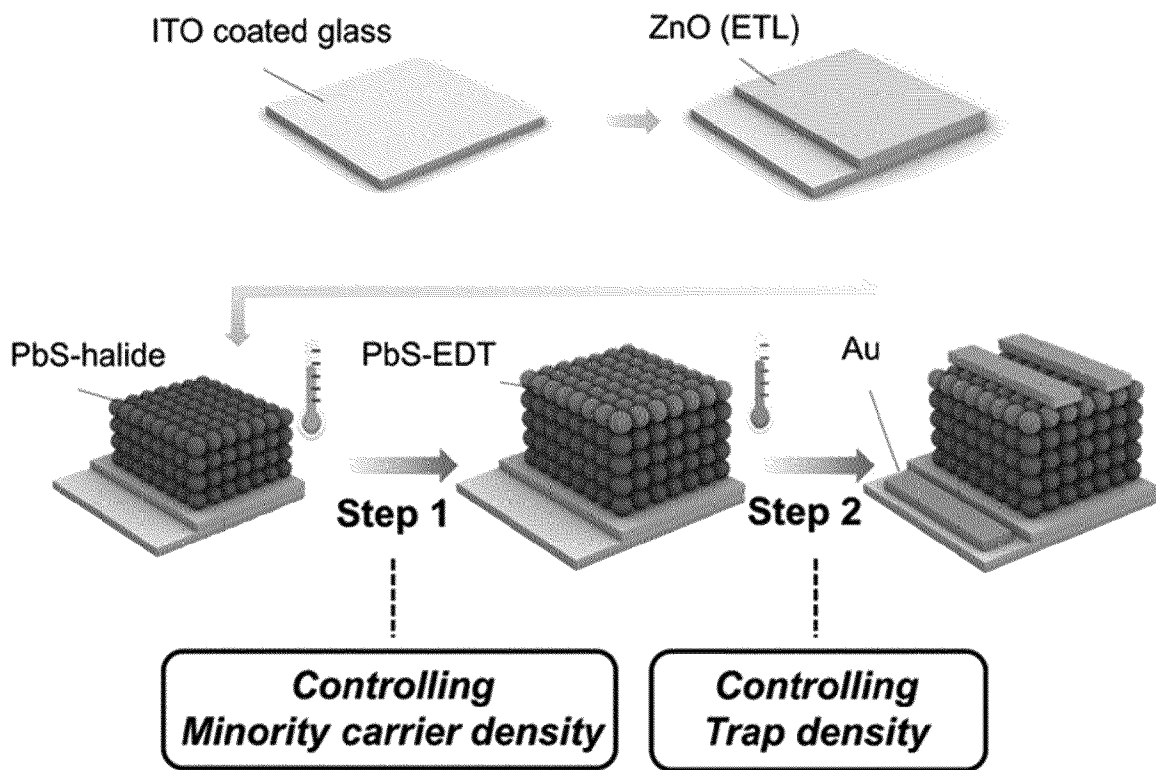
[도1]



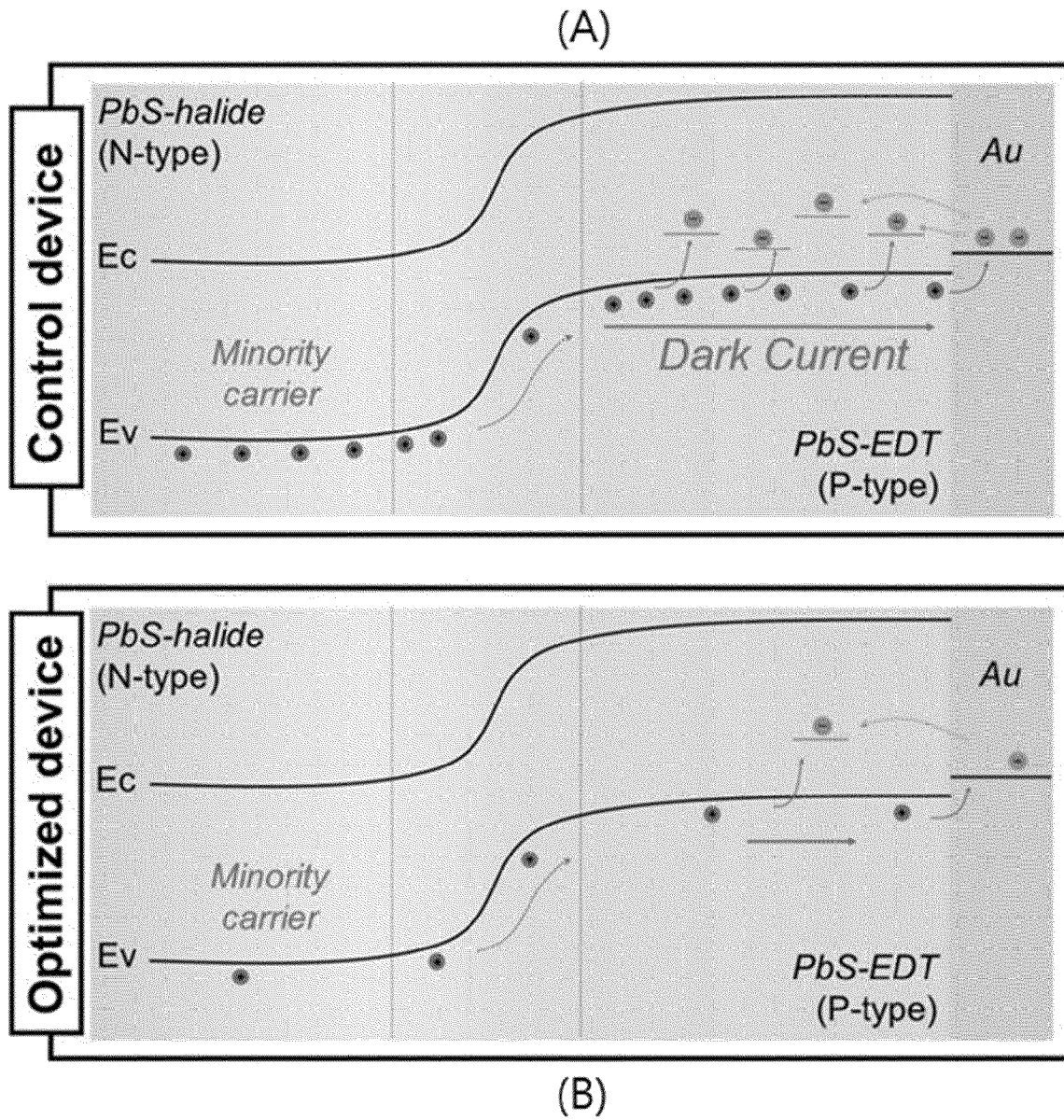
[도2]



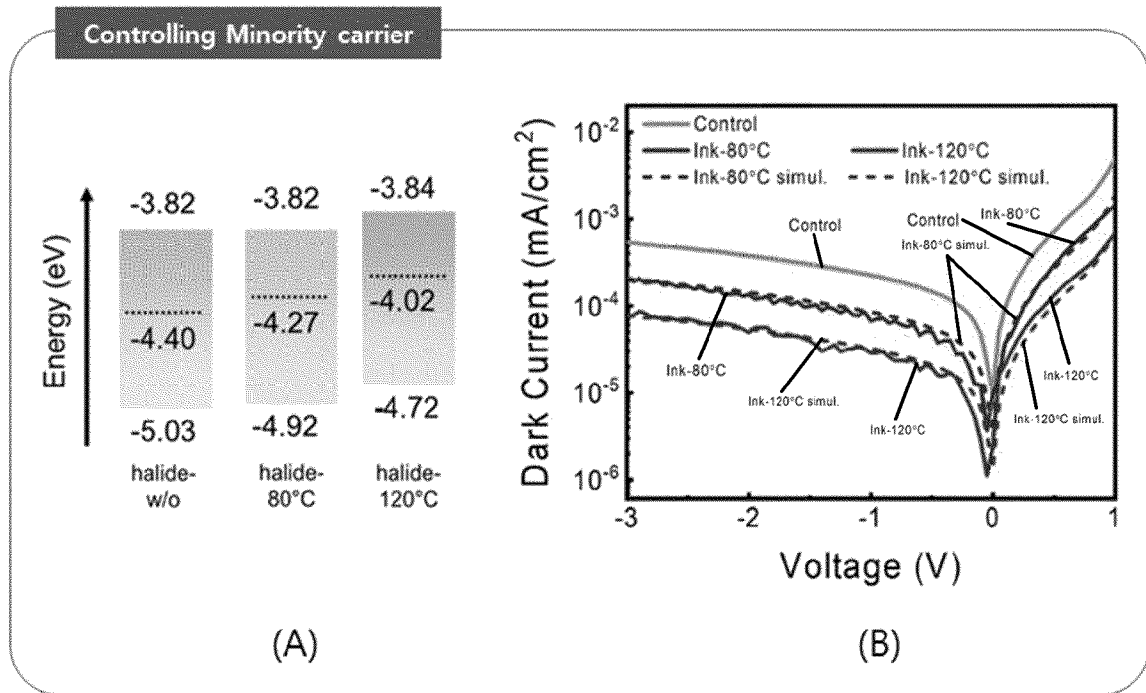
[도3]



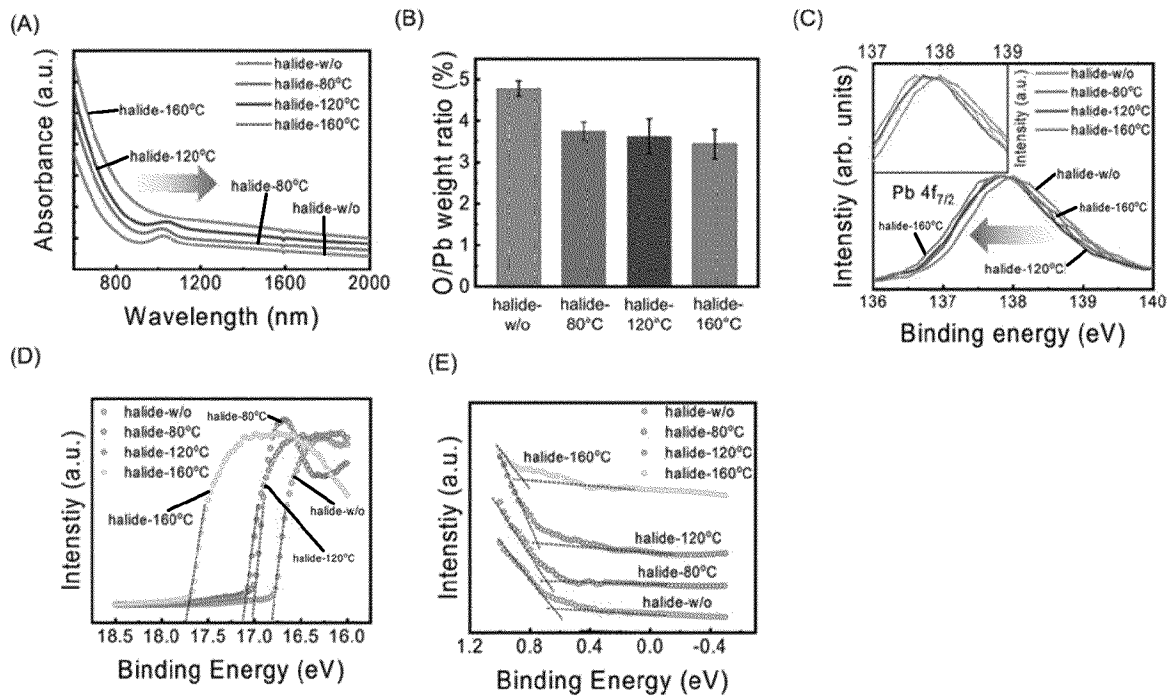
[도4]



[도5]

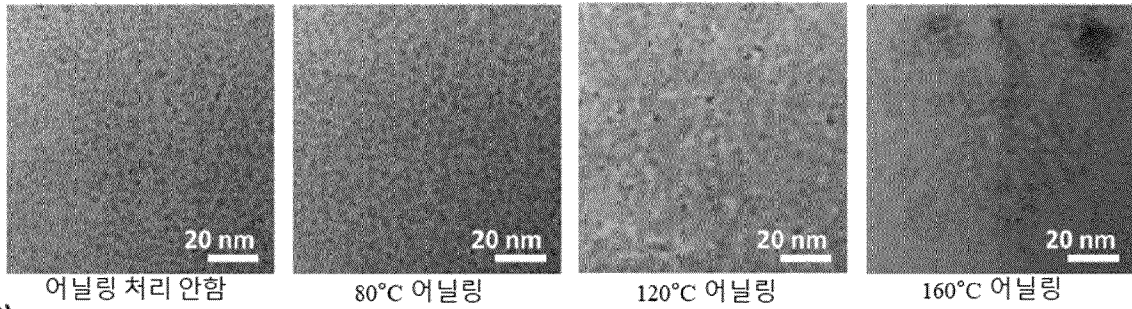


[도6]

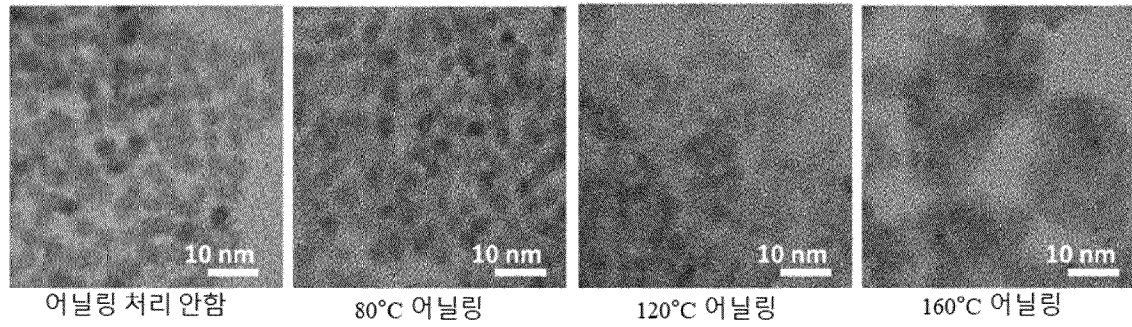


[도7]

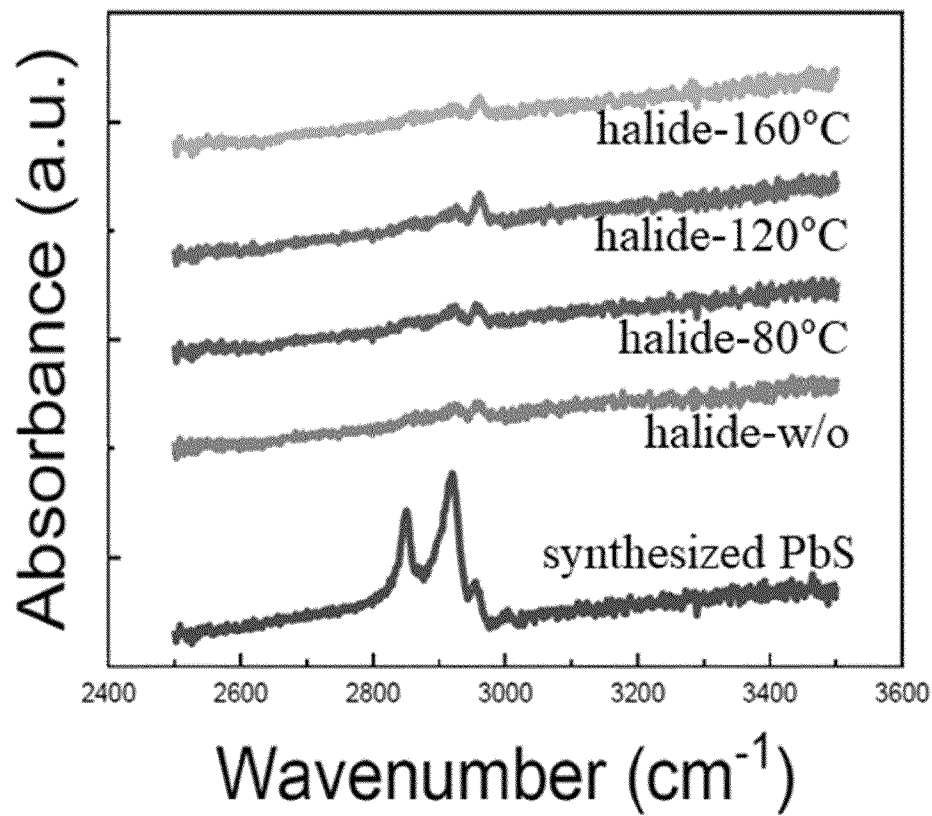
(A)



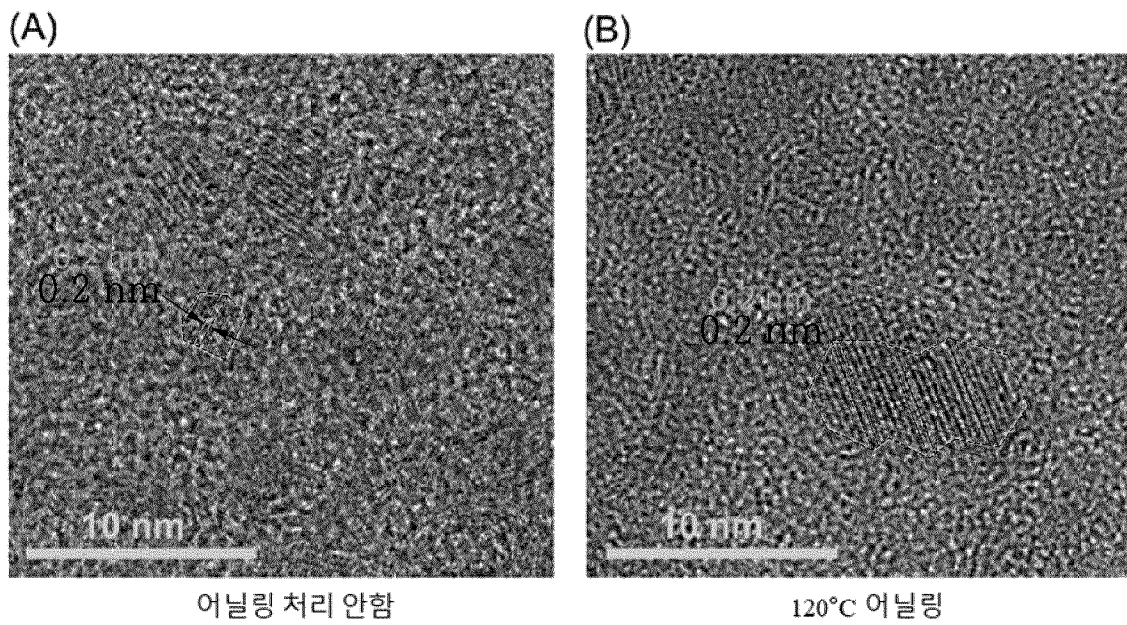
(B)



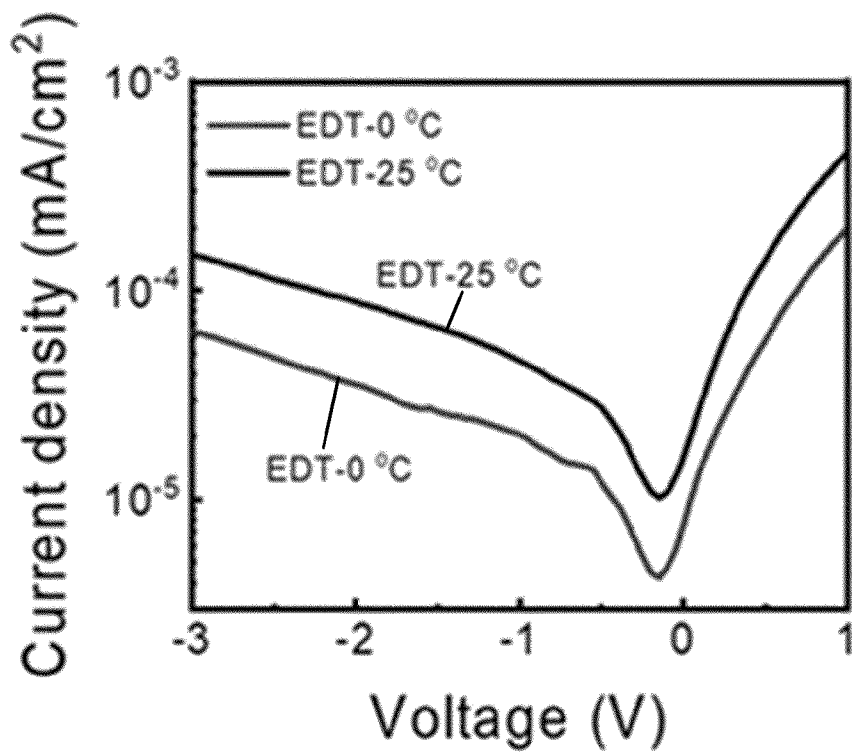
[도8]



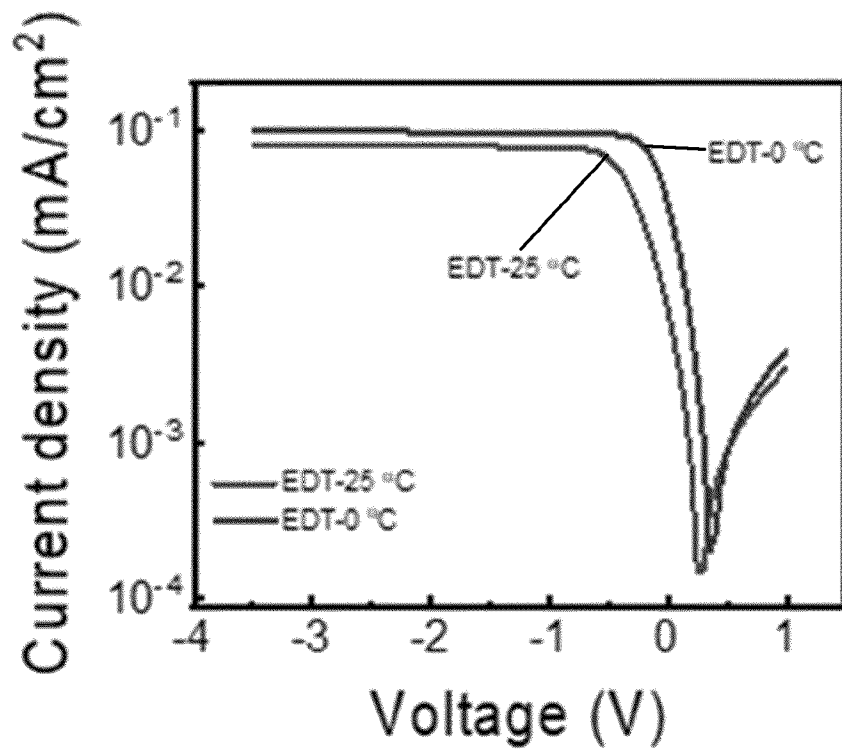
[도9]



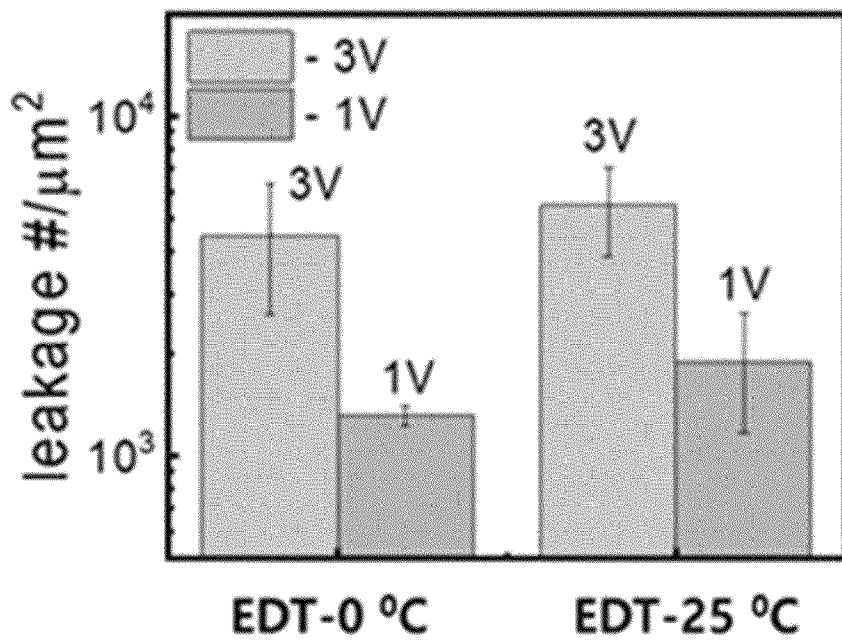
[도10]



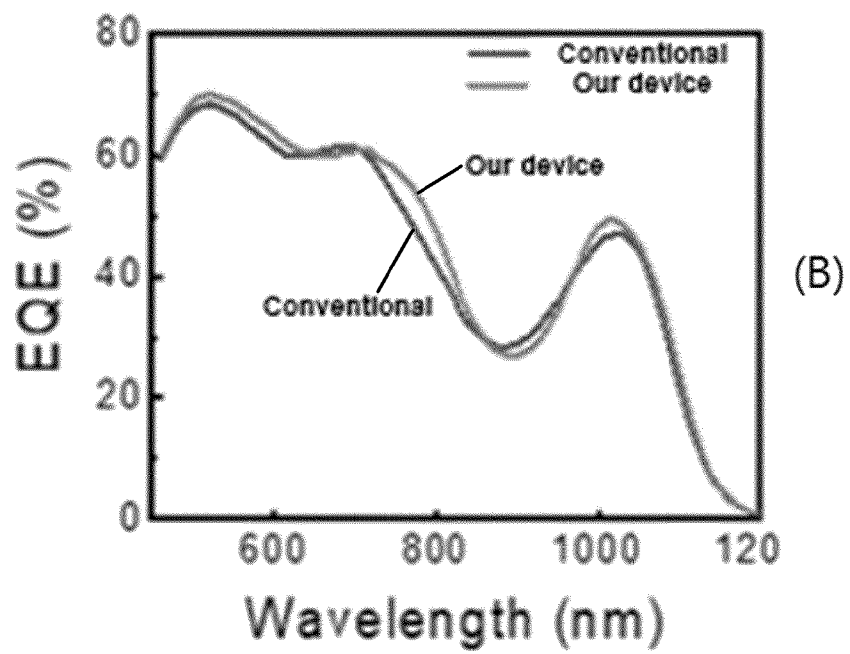
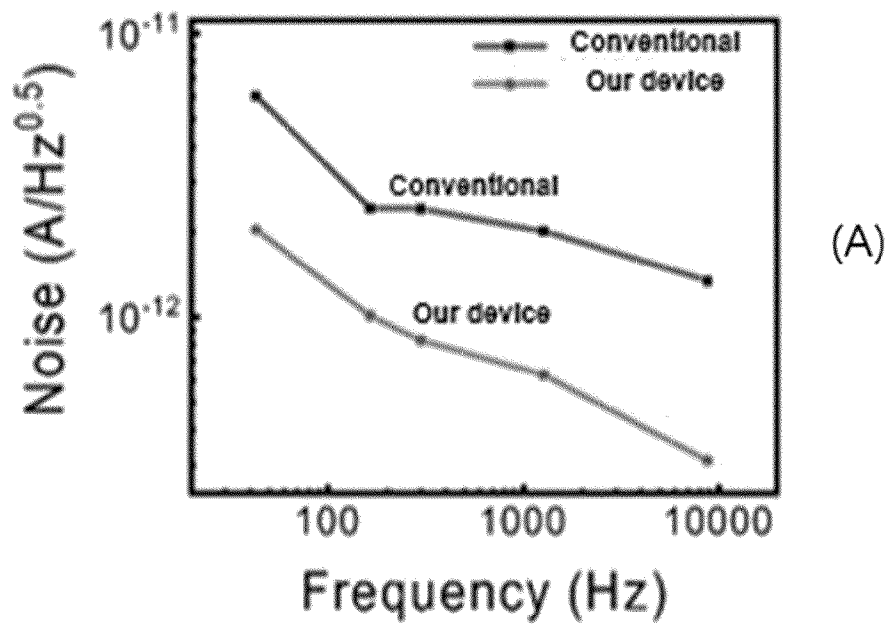
[도11]



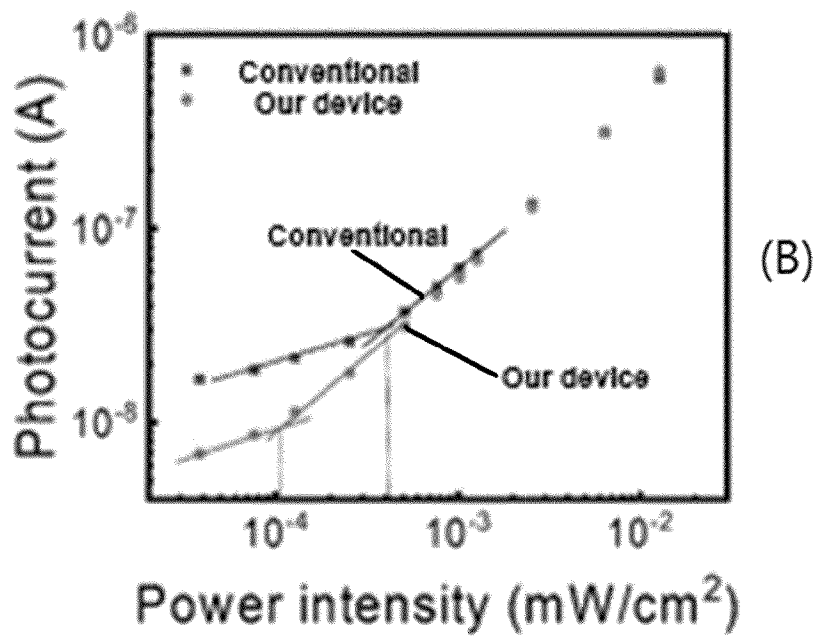
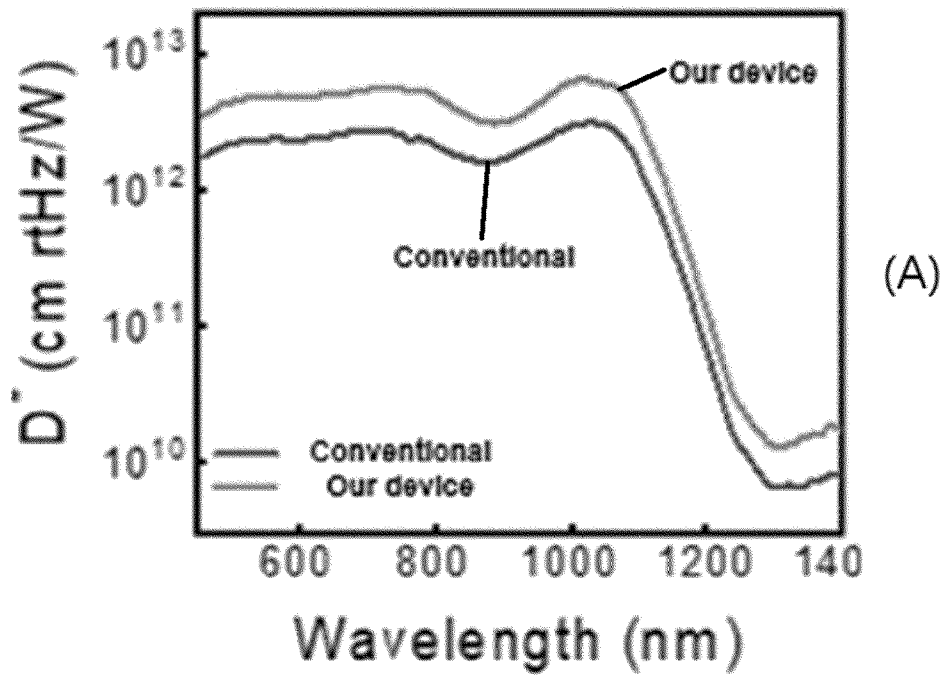
[도12]



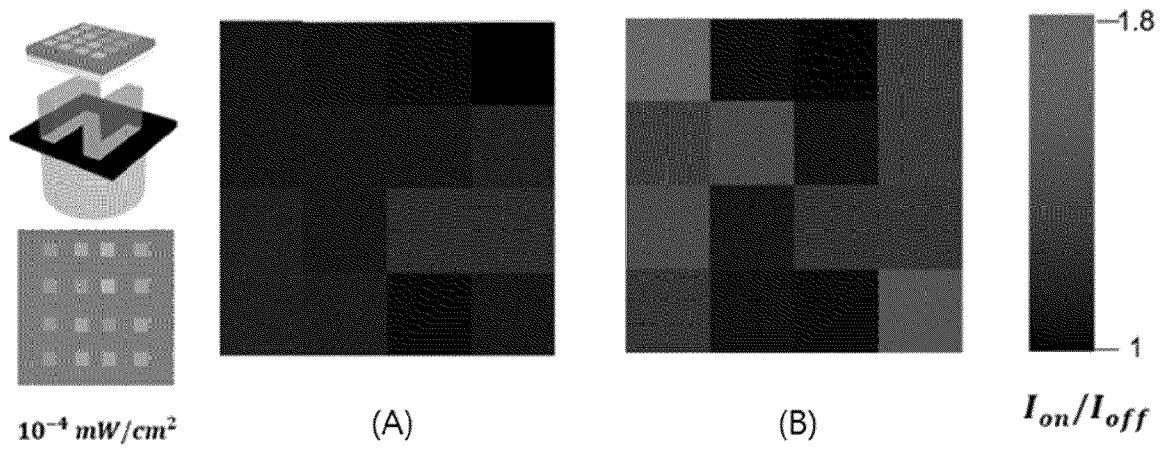
[도13]



[도14]



[도 15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/015843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 31/0352(2006.01)i; **H01L 31/103**(2006.01)i; **H01L 31/032**(2006.01)i; **H01L 31/18**(2006.01)i; **G01S 7/481**(2006.01)i; **F41G 1/32**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 31/0352(2006.01); H01L 31/0296(2006.01); H01L 31/102(2006.01); H01L 31/113(2006.01); H04N 5/335(2011.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 포토다이오드(photodiode), 양자점(quantum dot), 도펀트(dopant), 암전류(dark current), 황화납(PbS, lead sulfide)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SPEIRS, Mark J. et al. Temperature dependent behaviour of lead sulfide quantum dot solar cells and films. Energy & Environmental Science. 11 August 2016, pp. 2916-2924. Retrieved from < https://doi.org/10.1039/C6EE01577H >.	1-4,9-15,18,21-25
A	See page 2917.	5-8,16-17,19-20
Y	KR 10-2016-0020193 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 23 February 2016 (2016-02-23) See paragraph [0027] and figures 2-5.	1-4,9-15,18,21-25
A	KR 10-2022-0023548 A (SILICON DISPLAY TECHNOLOGY) 02 March 2022 (2022-03-02) See claims 1-13 and figure 1.	1-25
A	US 2016-0020352 A1 (FUNDACIO INSTITUT DE CIENCIES FOTÓNIQUES) 21 January 2016 (2016-01-21) See claims 1-12 and figures 1-3.	1-25



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 January 2024

Date of mailing of the international search report

22 January 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/015843

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JUNG, Byung Ku et al. Suppressing the Dark Current in Quantum Dot Infrared Photodetectors by Controlling Carrier Statistics. Advanced Optical Materials. 09 November 2021, pp. 1-10. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/adom.202101611>. See pages 1-10. *This document is a document declaring exceptions to lack of novelty in an earlier application that serves as a basis for claiming priority of the present international application.	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/015843

Patent document cited in search report				Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
KR	10-2016-0020193	A	23 February 2016	KR	10-2296735	B1	31 August 2021		
				US	2016-0049536	A1	18 February 2016		
				US	9608147	B2	28 March 2017		

KR	10-2022-0023548	A	02 March 2022	None					

US	2016-0020352	A1	21 January 2016	EP	2975652	A1	20 January 2016		
				EP	2975652	B1	17 July 2019		
				ES	2749694	T3	23 March 2020		
				US	11527662	B2	13 December 2022		
				US	2023-0231063	A1	20 July 2023		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 31/0352(2006.01)i; H01L 31/103(2006.01)i; H01L 31/032(2006.01)i; H01L 31/18(2006.01)i; G01S 7/481(2006.01)i; F41G 1/32(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 31/0352(2006.01); H01L 31/0296(2006.01); H01L 31/102(2006.01); H01L 31/113(2006.01); H04N 5/335(2011.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 포토다이오드(photodiode), 양자점(quantum dot), 도펀트(dopant), 암전류(dark current), 황화납(PbS, lead sulfide)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	MARK J. SPEIRS 등. Temperature dependent behaviour of lead sulfide quantum dot solar cells and films, Energy & Environmental Science. 2016.08.11, pages 2916-2924 출처:< https://doi.org/10.1039/C6EE01577H > 페이지 2917	1-4,9-15,18,21-25
A		5-8,16-17,19-20
Y	KR 10-2016-0020193 A (삼성전자주식회사) 2016.02.23 단락 [0027] 및 도면 2-5	1-4,9-15,18,21-25
A	KR 10-2022-0023548 A (실리콘 디스플레이 (주)) 2022.03.02 청구항 1-13 및 도면 1	1-25
A	US 2016-0020352 A1 (FUNDACIO INSTITUT DE CIENCIES FOTONIQUES) 2016.01.21 청구항 1-12 및 도면 1-3	1-25

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2024년01월22일(22.01.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년01월22일(22.01.2024)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동,
정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

양정록

전화번호 +82-42-481-5709

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	BYUNG KU JUNG 등. Suppressing the Dark Current in Quantum Dot Infrared Photodetectors by Controlling Carrier Statistics. Advanced Optical Materials, 2021.11.09, pages 1-10 출처:< https://doi.org/10.1002/adom.202101611> 페이지 1-10 *위 문헌은 본 국제출원의 우선권주장의 기초가 되는 선출원에서 출원인이 공지에외주장한 문헌임.	1-25

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0020193 A	2016/02/23	KR 10-2296735 B1	2021/08/31
		US 2016-0049536 A1	2016/02/18
		US 9608147 B2	2017/03/28
KR 10-2022-0023548 A	2022/03/02	없음	
US 2016-0020352 A1	2016/01/21	EP 2975652 A1	2016/01/20
		EP 2975652 B1	2019/07/17
		ES 2749694 T3	2020/03/23
		US 11527662 B2	2022/12/13
		US 2023-0231063 A1	2023/07/20