



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0055149
(43) 공개일자 2025년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/02 (2006.01) C09D 11/033 (2014.01)
C09D 11/037 (2014.01) H10K 30/35 (2023.01)
H10K 30/60 (2023.01) H10K 30/81 (2023.01)
H10K 30/85 (2023.01) H10K 30/86 (2023.01)
H10K 71/12 (2023.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/025 (2021.01)
C09D 11/033 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0138598

(22) 출원일자 2023년10월17일

심사청구일자 2023년10월17일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

백세웅

서울특별시 성북구 보문사길 111 보문파크뷰자이 111동 802A호

시민재

서울특별시 성북구 개운사1길 18(안암동5가) 파인빌 302호

(74) 대리인

최훈식

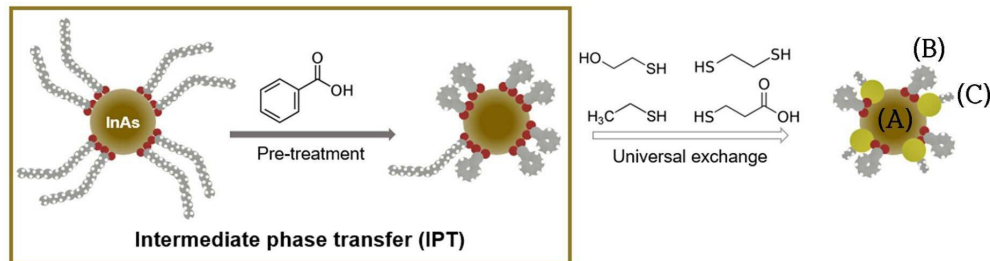
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 비독성 콜로이달 양자점, 이를 이용한 양자점 잉크의 제조 방법 및 광전자 소자

(57) 요약

본 발명에서는 InAs 콜로이달 양자점(CQD; colloidal quantum dot)의 공동 패시베이션(co-passivation)을 조정하여 티올 리간드 교환을 촉진하는 새로운 리간드 교환 전략을 시연했다. IPT(intermediate phase transfer)는 콜로이달 잉크 안정성과 표면 패시베이션을 개선했다. 또한 CQD 표면에 결합된 티올 리간드의 양을 미세하게 제어할 수 있었고 표면 매개된 광증배(surface-mediated photomultiplication)가 발생했다. 이를 통해 응답 시간이 낮은 광다이오드의 이득을 제어할 수 있으므로 유망한 EQE(External quantum efficiency) 대 응답 시간(또는 대역폭) 성능 메트릭(performance metrics)을 얻을 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 11/037 (2013.01)

H10K 30/35 (2023.02)

H10K 30/60 (2023.02)

H10K 30/81 (2023.02)

H10K 30/85 (2023.02)

H10K 30/86 (2023.02)

H10K 71/12 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711189452
과제번호	2021R1C1C1010434
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	친환경 콜로이달 양자 구조체 기반 고효율 광대역 광전변환소자
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2025.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

카드뮴, 수은, 납 및 비소 원소를 포함하지 않는 III-V족 화합물, I-VI족 화합물, I-III-VI족 화합물, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군에서 선택되는 반도체 재료를 포함하는 양자점 코어부;

상기 양자점 코어부의 표면에 리간드 교환되어 구비되는 벤조산 리간드부; 및

상기 양자점 코어부의 표면에 리간드 교환되어 상기 벤조산 리간드부와 함께 구비되는 티올 리간드부를 포함하는 것을 특징으로 하는 비독성 콜로이달 양자점.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 III-V족 화합물은 인듐(In) 기반에 인(P), 비소(As), 안티몬(Sb) 중에서 어느 하나가 포함된 화합물이고,

상기 I-VI족 화합물은 은(Ag) 기반에 황(S), 텔루륨(Te), 셀레늄(Se) 중에서 어느 하나가 포함된 화합물이고,

상기 I-III-VI족 화합물은 은(Ag) 또는 인듐(In) 기반에 황(S), 셀레늄(Se) 중에서 어느 하나가 포함된 화합물인 것을 특징으로 하는 비독성 콜로이달 양자점.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 벤조산 리간드부는 벤조산으로 이루어지고,

상기 티올 리간드부는 2-메르캅토에탄올(2-ME; 2-mercaptoethanol), 1,2-에탄디티올(1,2-EDT; 1,2-ethanedithiol), 에탄티올(ET; ethanethiol), 3-메르캅토프로피온산(3-mercaptopropionic acid: MPA) 중에서 선택된 어느 하나 또는 2가지 이상으로 이루어지고,

상기 양자점 코어부 100 중량부를 기준으로,

상기 벤조산 리간드부는 8 내지 20 중량부이고,

상기 티올 리간드부는 5 내지 20 중량부인 것을 특징으로 하는 비독성 콜로이달 양자점.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 비독성 콜로이달 양자점은,

근적외선 영역대인 900 ~ 1000 nm 대역대의 광을 흡수 가능한 것을 특징으로 하는 비독성 콜로이달 양자점.

청구항 5

(a) 제1 리간드로 캡핑된 양자점을 제1 용매에 녹여 제1 용액을 준비하는 단계;

(b) 제2 용매에 제2 리간드를 분산시킨 제2 용액을 준비하는 단계;

(c) 상기 제1 용액과 상기 제2 용액이 제1 조건에서 교반하여 혼합된 제1 혼합용액 중에서 상 전이(Phase-Transfer)에 따른 리간드 교환 반응을 통해 상기 양자점의 제1 리간드의 적어도 일부를 제2 리간드로 교환하는 단계;

(d) 제2 조건에서 상기 제1 혼합용액으로부터 상기 제2 리간드 교환된 양자점을 분리하는 단계;

(e) 분리된 상기 제2 리간드 교환 양자점을 상기 제2 용매에 재분산시킨 제3 용액을 준비하는 단계;

- (f) 상기 제2 용매에 제3 리간드를 분산시킨 제4 용액을 준비하는 단계;
- (g) 상기 제3 용액과 상기 제4 용액이 제3 조건에서 교반하여 혼합된 제2 혼합용액 중에서 표면 패시베이션(passivation) 반응을 통해 상기 양자점의 잔류하는 제1 리간드 및 제2 리간드 중 일부를 제3 리간드로 교환하는 단계;
- (h) 제4 조건에서 상기 제2 혼합용액으로부터 상기 제3 리간드 교환된 양자점을 분리하는 단계;
- (i) 분리된 상기 제3 리간드 패시베이션 양자점을 건조하여 양자점 파우더를 수득하는 단계; 및
- (j) 상기 양자점 파우더를 친환경 용매에 분산시켜 양자점 잉크를 수득하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 잉크의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 (b) 단계에서, 상기 제2 용매에 기설정된 제1 용량(L1)의 제2 리간드를 분산시키고,

상기 (f) 단계에서, 상기 제2 용매에 기설정된 제2 용량(L2, $L2 < L1$)의 제3 리간드를 분산시키는 것을 특징으로 하는 양자점 잉크의 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 (d) 단계 및 상기 (h) 단계는,

헥산을 첨가하여 양자점을 침전시키고, 침전된 양자점을 상기 제2 용매에 재분산시키는 정제 과정을 더 포함하고, 상기 정제 과정은 2회 반복하는 것을 특징으로 하는 양자점 잉크의 제조 방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 양자점은 카드뮴, 수은, 납 및 비소 원소를 포함하지 않는 III-V족 화합물, I-VI족 화합물, I-III-VI족 화합물, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군에서 선택되는 반도체 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 잉크의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 III-V족 화합물은 인듐(In) 기반에 인(P), 비소(As), 안티몬(Sb) 중에서 어느 하나가 포함된 화합물이고,

상기 I-VI족 화합물은 은(Ag) 기반에 황(S), 텔루륨(Te), 셀레늄(Se) 중에서 어느 하나가 포함된 화합물이고,

상기 I-III-VI족 화합물은 은(Ag) 및 인듐(In) 기반에 황(S), 셀레늄(Se) 중에서 어느 하나가 포함된 화합물인 것을 특징으로 하는 양자점 잉크의 제조 방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 제1 리간드는 올레산(oleic acid), 미리스트산(Myristic acid), 라우르산(Lauric acid) 팔미트산(Palmitic acid), 스테아르산(Stearic acid), 올레일아민(Oleylamine), n-옥틸 아민(n-octyl amine), 헥사데실 아민(Hexadecyl amine), 헥실포스포닉산(Hexyl phosphonic acid), n-옥틸 포스포닉산(n-octyl phosphonic acid), 테트라데실 포스포닉산(Tetradecyl phosphonic acid), 옥타데실 포스포닉산(Octadecyl phosphonic acid) 중에서 선택된 어느 하나 또는 2가지 이상이고,

상기 제2 리간드는 벤조산 리간드이고,

상기 제3 리간드는 티올 리간드인 것을 특징으로 하는 양자점 잉크의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 벤조산 리간드는 벤조산이고,

상기 티올 리간드는 2-메르kapto에탄올(2-ME; 2-mercaptoethanol), 1,2-에탄디티올(1,2-EDT; 1,2-ethanedithiol), 에탄티올(ET; ethanethiol), 3-메르kap토프로피온산(3-mercaptopropionic acid: MPA) 중에서 선택된 어느 하나 또는 2가지 이상인 것을 특징으로 하는 양자점 잉크의 제조 방법.

청구항 12

제5항에 있어서,

상기 제1 용매는 n-옥테인(octane), n-헥세인(hexane), 톨루엔(toluene) 중에서 선택된 어느 하나 또는 2가지 이상이 조합된 용매이고,

상기 제2 용매는 클로로벤젠(chlorobenzene), 1,2-다이클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 2-메틸에나일솔(2-methylanisole), 2-메틸테트라하이드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran), 톨루엔(toluene) 중에서 선택된 어느 하나 또는 2가지 이상이 조합된 용매인 것을 특징으로 하는 양자점 잉크의 제조 방법.

청구항 13

제5항에 있어서,

상기 친환경 용매는 클로로벤젠(chlorobenzene), 1,2-다이클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 2-메틸에나일솔(2-methylanisole), 2-메틸테트라하이드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran) 중에서 선택된 어느 하나 또는 2가지 이상이 조합된 용매인 것을 특징으로 하는 양자점 잉크의 제조 방법.

청구항 14

제1 전극;

상기 제1 전극과 이격된 제2 전극; 및

상기 제1 전극 및 상기 제2 전극 사이에 전자 수송층, 양자점 광활성층 및 정공 수송층을 포함하되,

상기 양자점 광활성층은 제5항 내지 제13항 중 어느 한 항으로부터 제조된 양자점 잉크를 박막 코팅하여 형성되는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 양자점 광활성층은 100nm 내지 200 nm의 두께로 형성되고,

근적외선 영역대인 900 ~ 1000 nm 대역대의 광을 흡수 가능한 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 양자점 광활성층의 코팅은,

스프레이, 스핀코팅, 또는 닥터블레이드 중 하나의 방법으로 형성되는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 전자수송층은,

이산화타이타늄(titanium dioxide; TiO_2), 이산화주석(tin oxide; SnO_2), 산화아연(zinc oxide; ZnO) 중에서 선

택된 어느 하나의 금속 산화물 페이스트를 박막 코팅한 후 가열하는 방식으로 형성되고,
20 nm 내지 50 nm 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 18

제 14항에 있어서,

상기 정공수송층은,

산화니켈(nickel oxide; NiO), 산화구리(copper oxide; CuOx), 몰리브덴산화물(molybdenum oxide; MoOx) 중에서 선택된 어느 하나의 금속 산화물을 금속열증착 또는 박막코팅 방식으로 형성되고,

10 nm 내지 100 nm 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 19

제 14항에 있어서,

상기 광전자 소자는 -5 V의 역전압 인가 시 900 ~ 1000 nm 파장에서 응답도가 1.5 ~ 2.5 A/W이고, 외부 양자효율 300% 이상을 나타내는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 콜로이달 양자점의 리간드 치환 기술에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 비독성 콜로이달 양자점, 이를 이용한 양자점 잉크의 제조 방법 및 광전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 적외선(IR; infrared) 광을 감지하는 것은 자율 주행(autonomous driving), 생체 이미징(bio-imaging), 인식(recognition) 등 다양한 응용 분야에서 중요하다. 용액 공정 저 밴드갭(Solution-processed low-bandgap) 반도체는 관련 저비용 합성 방법과 확장 가능한 공정으로 인해 적외선 흡수체로서 상당한 관심을 받았으며, 더불어 경량 특성과 다양한 형태 요소들을 보여준다.

[0004] 반도체 나노결정인 콜로이달 양자점(CQD; colloidal quantum dot)은 가시광에서 단파장 대역 적외선(SWIR; shortwave-infrared)에 걸친 양자 제한적 밴드갭 가변성(quantum-confined bandgap tunability)으로 인해 유망한 재료이다. 그러나, 이전에 연구된 많은 IR CQD는 Hg, Cd, Pb와 같은 유독성 중금속으로 구성되어 산업적으로 활용 가능성이 제한되었다. 대부분의 고성능 IR 광전자 소자는 PbS와 HgTe CQD를 사용한다.

[0005] 최근에는 제한된 유해 물질(RoHS; restriction of hazardous substances) 준수와 이러한 CQD의 낮은 밴드갭(0.17 ~ 0.35 eV) 특성으로 인해 InAs(또는 Sb) CQD가 연구되고 있다. 특히, InAs CQD의 낮은 유전율(permittivity)은 초고속 광전자 소자를 제작할 수 있게 한다. 그러나 InAs CQD는 여러 가지 제한 사항을 가지고 있다. 첫째, InAs 광검출기의 양자 효율은 표면 패시베이션(passivation) 관련 연구의 미흡과 최적화되지 않은 제조 공정으로 인해 Pb 기반 소자(약 80%)에 비해 현저히 낮은 약 30%에 불과하다. 둘째, N,N-디메틸포름아미드(DMF; N,N-dimethylformamide)와 같은 독성 용매는 일반적으로 CQD 잉크를 제조하는 데 사용되며, 이는 제조 공정에서 잠재적인 제한 요소가 될 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) KR 10-2413718 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명에서는 위에서 언급한 한계를 극복하기 위해 중간 상 전이(IPT; intermediate phase transfer) 전략을 제시한다. IPT 방법은 InAs CQD 표면에 방향족(aromatic) 유기 리간드를 사용하여 먼저 원래의 올레산(OA; oleic acid)을 교환하고 CQD 잉크 안정화를 위해 약한 극성의 용매로 상 전이를 수행한다. 그런 다음 바람직한 짧은 리간드 화합물을 신중하게 CQD 표면에 부착함으로써 전자 구조를 조절하고 전도성 CQD 고체를 형성할 수 있다. IPT는 CQD 표면에서 낮은 반응성에서 높은 반응성을 가진 다양한 유기 리간드의 활용 및 2-메틸테트라하이드로퓨란(2-meTHF; 2-methyltetrahydrofuran)와 2-메틸아니솔(2-MA; 2-methylanisole)과 같은 다양한 친환경 용매(green solvent)에서 CQD의 회석을 가능하게 한다. 이로 인해 생성된 CQD 잉크는 일반적인 리간드 교환을 사용한 CQD 잉크보다 25배 더 높은 콜로이드 안정성을 보인다.

[0008] 또한, 우리는 InAs CQD 기반 다이오드형 적외선 광검출기를 제작했다. IPT를 통해 CQD 표면을 세심하게 제어하면 표면 매개된 광증배(surface-mediated photomultiplication)의 변조가 가능하여 이득과 응답성을 높일 수 있다. 따라서, 빠른 상승/하강 응답(12.4/36 ns)의 역 바이어스 조건에서 이전 최고 결과(약 36%)보다 8배 높은 양자 효율(> 290%)을 달성할 수 있다. 우리는 광검출기의 중요한 성능 지표인 양자 효율 대 응답 시간을 성능 지수(FOM; figure of merit)로 사용하여 결과를 검증했으며, 우리의 결과는 유기물, 무연 페로브스카이트(Pb-free perovskites) 및 무연 CQD를 포함한 이전에 보고된 모든 용액-처리된(solution-processed) 비독성(non-toxic) 물질 중에서 NIR(near-infrared) 광검출기로서 최고의 성능을 보인다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 비독성 콜로이드 양자점, 이를 이용한 양자점 잉크의 제조 방법 및 광전자 소자를 제공한다.

[0010] 상기 목적을 달성하기 위한 비독성 콜로이드 양자점은, 카드뮴, 수은, 납 및 비소 원소를 포함하지 않는 III-V족 화합물, I-VI족 화합물, I-III-VI족 화합물, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군에서 선택되는 반도체 재료를 포함하는 양자점 코어부; 상기 양자점 코어부의 표면에 리간드 교환되어 구비되는 벤조산 리간드부; 및 상기 양자점 코어부의 표면에 리간드 교환되어 상기 벤조산 리간드부와 함께 구비되는 티올 리간드부를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 III-V족 화합물은 인듐(In) 기반에 인(P), 비소(As), 안티몬(Sb) 중에서 어느 하나가 포함된 화합물이고, 상기 I-VI족 화합물은 은(Ag) 기반에 황(S), 텔루륨(Te), 셀레늄(Se) 중에서 어느 하나가 포함된 화합물이고, 상기 I-III-VI족 화합물은 은(Ag) 또는 인듐(In) 기반에 황(S), 셀레늄(Se) 중에서 어느 하나가 포함된 화합물일 수 있다.

[0012] 상기 벤조산 리간드부는 벤조산으로 이루어지고, 상기 티올 리간드부는 2-메르캅토에탄올(2-ME; 2-mercaptoethanol), 1,2-에탄디티올(1,2-EDT; 1,2-ethanedithiol), 에탄티올(ET; ethanethiol), 3-메르캅토프로피온산(3-mercaptopropionic acid: MPA) 중에서 선택된 어느 하나 또는 2가지 이상으로 이루어지고, 상기 양자점 코어부 100 중량부를 기준으로, 상기 벤조산 리간드부는 8 내지 20 중량부이고, 상기 티올 리간드부는 5 내지 20 중량부일 수 있다.

[0013] 상기 비독성 콜로이드 양자점은, 근적외선 영역대인 900 ~ 1000 nm 대역대의 광을 흡수 가능할 수 있다.

[0014] 또한, 상기 목적을 달성하기 위한 양자점 잉크의 제조 방법은, (a) 제1 리간드로 캡핑된 양자점을 제1 용매에 녹여 제1 용액을 준비하는 단계; (b) 제2 용매에 제2 리간드를 분산시킨 제2 용액을 준비하는 단계; (c) 상기 제1 용액과 상기 제2 용액이 제1 조건에서 교반하여 혼합된 제1 혼합용액 중에서 상 전이(Phase-Transfer)에 따른 리간드 교환 반응을 통해 상기 양자점의 제1 리간드의 적어도 일부를 제2 리간드로 교환하는 단계; (d) 제2 조건에서 상기 제1 혼합용액으로부터 상기 제2 리간드 교환된 양자점을 분리하는 단계; (e) 분리된 상기 제2 리간드 교환 양자점을 상기 제2 용매에 재분산시킨 제3 용액을 준비하는 단계; (f) 상기 제2 용매에 제3 리간드를 분산시킨 제4 용액을 준비하는 단계; (g) 상기 제3 용액과 상기 제4 용액이 제3 조건에서 교반하여 혼합된 제2 혼합용액 중에서 표면 패시베이션(passivation) 반응을 통해 상기 양자점의 잔류하는 제1 리간드 및 제2 리간드 중 일부를 제3 리간드로 교환하는 단계; (h) 제4 조건에서 상기 제2 혼합용액으로부터 상기 제3 리간드 교환된 양자점을 분리하는 단계; (i) 분리된 상기 제3 리간드 패시베이션 양자점을 건조하여 양자점 파우더를 수득하는 단계; 및 (j) 상기 양자점 파우더를 친환경 용매에 분산시켜 양자점 잉크를 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

[0015] 상기 (b) 단계에서, 제2 용매에 기설정된 제1 용량(L1)의 제2 리간드를 분산시키고, 상기 (f) 단계에서, 상기

제2 용매에 기설정된 제2 용량(L2, $L2 < L1$)의 제3 리간드를 분산시킬 수 있다.

- [0016] 상기 (d) 단계 및 상기 (h) 단계는, 핵산을 첨가하여 양자점을 침전시키고, 침전된 양자점을 상기 제2 용매에 재분산시키는 정제 과정을 더 포함하고, 상기 정제 과정은 2회 반복할 수 있다.
- [0017] 상기 양자점은 카드뮴, 수은, 납 및 비소 원소를 포함하지 않는 III-V족 화합물, I-VI족 화합물, I-III-VI족 화합물, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군에서 선택되는 반도체 재료를 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 III-V족 화합물은 인듐(In) 기반에 인(P), 비소(As), 안티몬(Sb) 중에서 어느 하나가 포함된 화합물이고, 상기 I-VI족 화합물은 은(Ag) 기반에 황(S), 텔루륨(Te), 셀레늄(Se) 중에서 어느 하나가 포함된 화합물이고, 상기 I-III-VI족 화합물은 은(Ag) 및 인듐(In) 기반에 황(S), 셀레늄(Se) 중에서 어느 하나가 포함된 화합물일 수 있다.
- [0019] 상기 제1 리간드는 올레산(oleic acid), 미리스트산(Myristic acid), 라우르산(Lauric acid) 팔미트산(Palmitic acid), 스테아르산(Stearic acid), 올레일아민(Oleylamine), n-옥틸 아민(n-octyl amine), 헥사데실 아민(Hexadecyl amine), 헥실포스포닉산(Hexyl phosphonic acid), n-옥틸 포스포닉산(n-octyl phosphonic acid), 테트라데실 포스포닉산(Tetradecyl phosphonic acid), 옥타데실 포스포닉산(Octadecyl phosphonic acid) 중에서 선택된 어느 하나 또는 2가지 이상이고, 상기 제2 리간드는 벤조산 리간드이고, 상기 제3 리간드는 티올 리간드일 수 있다.
- [0020] 상기 벤조산 리간드는 벤조산이고, 상기 티올 리간드는 2-메르캅토에탄올(2-ME; 2-mercaptoethanol), 1,2-에탄 디티올(1,2-EDT; 1,2-ethanedithiol), 에탄티올(ET; ethanethiol), 3-메르캅토프로피온산(3-mercaptopropionic acid; MPA) 중에서 선택된 어느 하나 또는 2가지 이상일 수 있다.
- [0021] 상기 제1 용매는 n-옥테인(octane), n-헥세인(hexane), 톨루엔(toluene) 중에서 선택된 어느 하나 또는 2가지 이상이 조합된 용매이고, 상기 제2 용매는 클로로벤젠(chlorobenzene), 1,2-다이클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 2-메틸에나일솔(2-methylanisole), 2-메틸테트라하이드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran), 톨루엔(toluene) 중에서 선택된 어느 하나 또는 2가지 이상이 조합된 용매일 수 있다.
- [0022] 상기 친환경 용매는 클로로벤젠(chlorobenzene), 1,2-다이클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 2-메틸에나일솔(2-methylanisole), 2-메틸테트라하이드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran) 중에서 선택된 어느 하나 또는 2가지 이상이 조합된 용매일 수 있다.
- [0023] 상기 목적을 달성하기 위한 광전자 소자는, 제1 전극; 상기 제1 전극과 이격된 제2 전극; 및 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극 사이에 전자 수송층, 양자점 광활성층 및 정공 수송층을 포함하되, 상기 양자점 광활성층은 전술한 양자점 잉크의 제조 방법으로부터 제조된 양자점 잉크를 박막 코팅하여 형성될 수 있다.
- [0024] 상기 양자점 광활성층은 100nm 내지 200 nm의 두께로 형성되고, 근적외선 영역대인 900 ~ 1000 nm 대역대의 광을 흡수 가능할 수 있다.
- [0025] 상기 양자점 광활성층의 코팅은, 스프레이, 스핀코팅, 또는 닥터블레이드 중 하나의 방법으로 형성될 수 있다.
- [0026] 상기 전자수송층은, 이산화타이타늄(titanium dioxide; TiO_2), 이산화주석(tin oxide; SnO_2), 산화아연(zinc oxide; ZnO) 중에서 선택된 어느 하나의 금속 산화물 페이스트를 박막 코팅한 후 가열하는 방식으로 형성되고, 20 nm 내지 50 nm 두께로 형성될 수 있다.
- [0027] 상기 정공수송층은, 산화니켈(nickel oxide; NiO), 산화구리(copper oxide; CuO_x), 몰리브덴산화물(molybdenum oxide; MoO_x) 중에서 선택된 어느 하나의 금속 산화물을 금속열증착 또는 박막코팅 방식으로 형성되고, 10 nm 내지 100 nm 두께로 형성될 수 있다.
- [0028] 상기 광전자 소자는 -5 V의 역전압 인가 시 900 ~ 1000 nm 파장에서 응답도가 1.5 ~ 2.5 A/W이고, 외부 양자효율 300% 이상을 나타낼 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 이상 살펴본 바와 같은 본 발명에 따르면, InAs CQD의 공동 패시베이션을 조정하여 티올 리간드 교환을 촉진하

는 새로운 리간드 교환 전략을 시연했다. IPT는 콜로이달 잉크 안정성과 표면 패시베이션을 개선했다. 또한 CQD 표면에 결합된 티올 리간드의 양을 미세하게 제어할 수 있었고 표면 매개된 광증배가 발생했다. 이를 통해 응답 시간이 낮은 광다이오드의 이득을 제어할 수 있으므로 유망한 EQE 대 응답 시간(또는 대역폭) 성능 메트릭(performance metrics)을 얻을 수 있다. IPT를 통한 표면 매개된 증배는 CQD 고체가 일반적인 벌크 반도체보다 표면 대 부피 비율이 훨씬 높기 때문에 CQD 기반 소자에 강력한 이점을 제공한다. 우리는 더 높은 외부 역전압, 트랩 밀도의 보다 정밀한 제어 및 초과 캐리어 동역학의 개선된 제어를 통해 광다이오드의 FOM을 높일 수 있을 것으로 기대한다. 요약하면, 광검출기 성능의 이러한 발전은 RoHS 호환 재료를 사용하여 효율적인 IR CQD 광학장치(optoelectronics)를 제조하기 위한 범용 리간드 교환 방법의 잠재력을 보여준다.

도면의 간단한 설명

[0032]

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 비독성 콜로이달 양자점을 나타낸 구조도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 광전자 소자의 구조를 보여주는 도면이다.

도 3은 중간 상 전이(IPT; Intermediate Phase Transfer) 방법을 사용한 InAs 콜로이달 양자점(CQD; colloidal quantum dots)의 표면 변형을 설명하기 위한 도이다.

도 4는 IPT를 사용한 InAs CQD의 표면 특성화를 설명하기 위한 도면이다.

도 5는 IPT 처리된 InAs CQD를 사용한 NIR 광검출기 성능을 보여주는 도면이다.

도 6은 표면 매개된 광증배(surface-mediated photomultiplication)의 특성화를 보여주는 도면이다.

도 7은 0.1 M ET 리간드가 포함된 IPT 처리된 InAs CQD 고체를 사용하여 광다이오드의 암흑(검은색) 및 조명(황갈색) 조건에서 적용된 전압 의존성 (a) 응답도, (b) 응답 시간 및(c) J-V 곡선을 나타낸다.

도 8은 IPT-InAs 광다이오드: IPT 처리(검은색), 0.1 M ET 리간드(노란색) 및 0.3 M ET 리간드(짙은 갈색)에 대한 광 강도(Light-intensity) 의존성 광전류 밀도(photocurrent density)를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033]

이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0034]

본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한, 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.

[0035]

또한, 본 명세서의 다양한 실시예 등에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시예에 제 1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시예에서는 제 2 구성요소로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시예는 그것의 상보적인 실시예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.

[0036]

명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다.

[0037]

또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.

- [0039] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 비독성 콜로이달 양자점을 나타낸 구조도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 광전자 소자의 구조를 보여주는 도면이다.
- [0041] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 비독성 콜로이달 양자점은 양자점 코어부(A)와, 벤조산 리간드부(B)와, 티올 리간드부(C)를 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 양자점 코어부(A)는 양자점 본체를 형성하는 것으로서, 카드뮴, 수은, 납 및 비소 원소를 포함하지 않는 III-V족 화합물, I-VI족 화합물, I-III-VI족 화합물, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군에서 선택되는 반도체 재료로 이루어질 수 있다.
- [0043] 상기 III-V족 화합물은 인듐(In) 기반에 인(P), 비소(As), 안티몬(Sb) 중에서 어느 하나가 포함된 화합물이고, 상기 I-VI족 화합물은 은(Ag) 기반에 황(S), 텔루륨(Te), 셀레늄(Se) 중에서 어느 하나가 포함된 화합물이고, 상기 I-III-VI족 화합물은 은(Ag) 또는 인듐(In) 기반에 황(S), 셀레늄(Se) 중에서 어느 하나가 포함된 화합물일 수 있다.
- [0044] 상기 양자점 코어부(A)는 수 nm 크기일 수 있다.
- [0045] 상기 벤조산 리간드부(B)는 상기 양자점 코어부(A)의 표면에 리간드 교환되어 구비될 수 있다.
- [0046] 상기 티올 리간드부(C)는 상기 양자점 코어부(A)의 표면에 리간드 교환되어 상기 벤조산 리간드부(B)와 함께 구비될 수 있고, 양자점의 전기적 특성을 좌우하는 중요 기능을 수행하는 구성요소이다.
- [0047] 상기 벤조산 리간드부(B)는 벤조산으로 이루어지고, 상기 티올 리간드부(C)는 2-메르캅토에탄올(2-ME; 2-mercaptoethanol), 1,2-에탄디티올(1,2-EDT; 1,2-ethanedithiol), 에탄티올(ET; ethanethiol), 3-메르캅토프로피온산(3-mercaptopropionic acid: MPA) 중에서 선택된 어느 하나 또는 2가지 이상으로 이루어질 수 있다.
- [0048] 상기 티올 리간드부(C)는 상기 벤조산 리간드부(B)의 벤젠 고리에서 리간드 간의 상호작용을 줄여주고, 잉크 제조를 위한 용매에 투입시 용매와의 상호작용을 높여 양자점 간의 응집 현상을 최소화하고 용액공정 상에서 균일성 높은 박막을 형성하는 데에 기여할 수 있다.
- [0049] 상기 티올 리간드부(C)는 벤조산 리간드부(B)를 함께 구비함으로써 티올 리간드부만을 반응시켜 구비하는 것보다 1차적으로 결합되어 있던 올레산 리간드 등의 긴 유기 리간드를 제거해줄 수 있게 되므로 티올 리간드를 치환시 티올 리간드가 결합하기 쉬운 양자점 표면을 만들어준다.
- [0050] 여기에서, 상기 티올 리간드와 벤조산 리간드의 중량비를 조절함으로써 양자점이 갖는 전기적 특성을 조절할 수 있는데, 상술한 구성을 갖는 본 발명에 따른 III-V족 콜로이달 양자점은 근적외선 영역대인 900 ~ 1000 nm 대역대의 광을 흡수 가능할 수 있다.
- [0051] 바람직하게, 상기 벤조산 리간드부(C)는 벤조산으로 이루어지고, 상기 티올 리간드부(C)는 2-메르캅토에탄올(2-ME; 2-mercaptoethanol), 1,2-에탄디티올(1,2-EDT; 1,2-ethanedithiol), 에탄티올(ET; ethanethiol), 3-메르캅토프로피온산(3-mercaptopropionic acid: MPA) 중에서 선택된 어느 하나 또는 2가지 이상으로 이루어질 수 있다.
- [0052] 바람직하게, 상기 양자점 코어부(A) 100 중량부를 기준으로, 상기 벤조산 리간드부(C)는 8 내지 20 중량부이고, 상기 티올 리간드부(C)는 5 내지 20 중량부일 수 있다.
- [0053] 상기 비독성 콜로이달 양자점은, 근적외선 영역대인 900 ~ 1000 nm 대역대의 광을 흡수 가능할 수 있다.
- [0055] 또한, 본 발명에 따른 양자점 잉크의 제조 방법은, (a) 제1 리간드로 캡핑된 양자점을 제1 용매에 녹여 제1 용액을 준비하는 단계; (b) 제2 용매에 제2 리간드를 분산시킨 제2 용액을 준비하는 단계; (c) 상기 제1 용액과 상기 제2 용액이 제1 조건에서 교반하여 혼합된 제1 혼합용액 중에서 상 전이(Phase-Transfer)에 따른 리간드 교환 반응을 통해 상기 양자점의 제1 리간드의 적어도 일부를 제2 리간드로 교환하는 단계; (d) 제2 조건에서 상기 제1 혼합용액으로부터 상기 제2 리간드 교환된 양자점을 분리하는 단계; (e) 분리된 상기 제2 리간드 교환 양자점을 상기 제2 용매에 재분산시킨 제3 용액을 준비하는 단계; (f) 상기 제2 용매에 제3 리간드를 분산시킨 제4 용액을 준비하는 단계; (g) 상기 제3 용액과 상기 제4 용액이 제3 조건에서 교반하여 혼합된 제2 혼합용액 중에서 표면 패시베이션(passivation) 반응을 통해 상기 양자점의 잔류하는 제1 리간드 및 제2 리간드 중 일부를

제3 리간드로 교환하는 단계; (h) 제4 조건에서 상기 제2 혼합용액으로부터 상기 제3 리간드 교환된 양자점을 분리하는 단계; (i) 분리된 상기 제3 리간드 패시베이션 양자점을 건조하여 양자점 파우더를 수득하는 단계; 및 (j) 상기 양자점 파우더를 친환경 용매에 분산시켜 양자점 잉크를 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0056] 여기서, 제1 조건은 00~00 °C의 온도 및 00~00 시간의 교반 파라미터를 포함하고,
- [0057] 제2 조건은 00~00 시간 및 00~00 rpm의 원심 분리 파라미터를 포함하고,
- [0058] 제3 조건은 00~00 °C의 온도 및 00~00 시간의 교반 파라미터를 포함하고,
- [0059] 제4 조건은 00~00 시간 및 00~00 rpm의 원심 분리 파라미터를 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 (b) 단계에서, 제2 용매에 기설정된 제1 용량(L1)의 제2 리간드를 분산시키고, 상기 (f) 단계에서, 상기 제2 용매에 기설정된 제2 용량(L2, $L2 < L1$)의 제3 리간드를 분산시킬 수 있다.
- [0061] 여기서, 제2 리간드는 벤조산 리간드일 수 있고, 제3 리간드는 티올 리간드일 수 있다. 이때, 티올 리간드의 농도는 0.05 M 내지 0.5 M로 하며, 0.05 M 이하일 경우 표면 처리가 충분히 되지 않고 전도성이 떨어져 전하 추출이 되지 않고, 0.5 M 이상일 경우 충분한 표면 결합이 생기지 않아 전류 이득이 거의 생기지 않을 수 있는 문제점이 있다.
- [0062] 상기 (d) 단계 및 상기 (h) 단계는, 핵산을 첨가하여 양자점을 침전시키고, 침전된 양자점을 상기 제2 용매에 재분산시키는 정제 과정을 더 포함하고, 상기 정제 과정은 2회 반복할 수 있다.
- [0063] 상기 양자점은 카드뮴, 수은, 납 및 비소 원소를 포함하지 않는 III-V족 화합물, I-VI족 화합물, I-III-VI족 화합물, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군에서 선택되는 반도체 재료를 포함할 수 있다.
- [0064] 상기 III-V족 화합물은 인듐(In) 기반에 인(P), 비소(As), 안티몬(Sb) 중에서 어느 하나가 포함된 화합물이고, 상기 I-VI족 화합물은 은(Ag) 기반에 황(S), 텔루륨(Te), 셀레늄(Se) 중에서 어느 하나가 포함된 화합물이고, 상기 I-III-VI족 화합물은 은(Ag) 및 인듐(In) 기반에 황(S), 셀레늄(Se) 중에서 어느 하나가 포함된 화합물일 수 있다.
- [0065] 예를 들면, 상기 양자점은 nAs, InP, InSb, Ag₂S, Ag₂Te, Ag₂Se, AgInSe₂, AgInS₂ 중 어느 하나의 화합물로 이루어질 수 있다.
- [0066] 상기 제1 리간드는 올레산(oleic acid), 미리스트산(Myristic acid), 라우르산(Lauric acid) 팔미트산(Palmitic acid), 스테아르산(Stearic acid), 올레일아민(Oleylamine), n-옥틸 아민(n-octyl amine), 헥사데실아민(Hexadecyl amine), 헥실포스포닉산(Hexyl phosphonic acid), n-옥틸 포스포닉산(n-octyl phosphonic acid), 테트라데실 포스포닉산(Tetradecyl phosphonic acid), 옥타데실 포스포닉산(Octadecyl phosphonic acid) 중에서 선택된 어느 하나 또는 2가지 이상이고, 상기 제2 리간드는 벤조산 리간드이고, 상기 제3 리간드는 티올 리간드일 수 있다.
- [0067] 상기 벤조산 리간드는 벤조산이고, 상기 티올 리간드는 2-메르캅토에탄올(2-ME; 2-mercaptoethanol), 1,2-에탄디티올(1,2-EDT; 1,2-ethanedithiol), 에탄티올(ET; ethanethiol), 3-메르캅토프로피온산(3-mercaptopropionic acid: MPA) 중에서 선택된 어느 하나 또는 2가지 이상일 수 있다.
- [0068] 상기 제1 용매는 n-옥테인(octane), n-헥세인(hexane), 톨루엔(toluene) 중에서 선택된 어느 하나 또는 2가지 이상이 조합된 용매이고, 상기 제2 용매는 클로로벤젠(chlorobenzene), 1,2-다이클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 2-메틸어나이솔(2-methylanisole), 2-메틸테트라하이드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran), 톨루엔(toluene) 중에서 선택된 어느 하나 또는 2가지 이상이 조합된 용매일 수 있다.
- [0069] 상기 친환경 용매는 클로로벤젠(chlorobenzene), 1,2-다이클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 2-메틸어나이솔(2-methylanisole), 2-메틸테트라하이드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran) 중에서 선택된 어느 하나 또는 2가지 이상이 조합된 용매일 수 있다.
- [0070] 여기서, 상기 양자점 파우더는 친환경 용매 또는 저극성 용매에 분산가능하며, 친환경 용매 또는 저극성 용매에 분산시킬 시 박막 코팅이 가능한 잉크 상태로 만들 수 있으며, 특히 양자점 간에 응집현상이 일어나지 않는 양질의 잉크 상태를 유지케 할 수 있다.
- [0071] 상기 (e) 단계에서의 재분산시에는 약 290~340 K의 절대온도에서 재분산 처리함이 바람직한데, 290K 미만의 절

대온도에서는 용해도가 저하되며, 340K를 초과하는 절대온도에서는 양자점 입자의 집합에 있어 양자점 특성이 변질될 우려가 높다.

- [0072] 이와 같은 상술한 공정에 의해 제조되는 비독성 콜로이달 양자점을 이용한 친환경 용매 기반 잉크는 도 3a의 하단에서 보여주는 바와 같이, 수 nm 크기를 갖는 콜로이달 양자점 간의 응집현상이 일어나지 않는 양질의 잉크 상태를 유지할 수 있다.
- [0074] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 광전자 소자는 광센싱 기반을 갖는 것으로서, 기관, 투명전극층, 전자수송층, 양자점 광활성층, 정공수송층, 및 전극층을 포함한다.
- [0075] 상기 기관은 리지드 또는 플렉시블 기관이 사용될 수 있다.
- [0076] 상기 투명전극층은 상기 기관의 상면에 형성되는 것으로서, 인듐-주석산화물(indium-tin oxide; ITO), 불소함유 산화주석(Fluorine doped SnO₂; FTO)을 사용할 수 있으며, 10nm 내지 100nm 두께로 형성할 수 있다.
- [0077] 상기 전자수송층은, 이산화타이타늄(titanium dioxide; TiO₂), 이산화주석(tin oxide; SnO₂), 산화아연(zinc oxide; ZnO) 중에서 선택된 어느 하나의 금속 산화물 페이스트를 박막 코팅한 후 가열하는 방식으로 형성되고, 20 nm 내지 50 nm 두께로 형성될 수 있다.
- [0078] 상기 양자점 광활성층은 상기 전자수송층과 정공수송층의 사이에 형성되는 것으로서, 광센싱의 가장 중요한 결정요소이며, 앞서 설명한 비독성 콜로이달 양자점을 저극성 용매 또는 친환경 용매에 분산시킨 양자점 잉크를 사용하고 다양한 박막 코팅방식으로 형성할 수 있다. 예를 들면, 상기 양자점 광활성층의 코팅은, 스프레이, 스핀코팅, 또는 닥터블레이드 중 하나의 방법으로 형성될 수 있다.
- [0079] 여기서, 상기 양자점 광활성층은 100 nm 내지 200 nm의 두께로 형성할 수 있는데, 100 nm 미만의 두께에서는 흡광 특성이 저하될 우려가 높고, 200 nm를 초과하는 두께에서는 코팅 방식의 한계로 인해 고른 박막을 형성하는데 어려움이 있다.
- [0080] 상기 양자점 광활성층이 갖는 양자점 및 박막 코팅을 위한 잉크에 대해서는 앞서 상술한 기술내용을 준용하기로 한다.
- [0081] 상기 정공수송층은, 산화니켈(nickel oxide; NiO), 산화구리(copper oxide; CuOx), 몰리브덴산화물(molybdenum oxide; MoOx) 중에서 선택된 어느 하나의 금속 산화물을 사용할 수 있다.
- [0082] 상기 정공수송층은 금속열증착 또는 박막코팅 방식으로 형성될 수 있고, 10 nm 내지 100 nm 두께로 형성할 수 있다.
- [0083] 상기 전극층은 상기 정공수송층의 상면에 형성되는 것으로서, 금, 은, 백금 등을 사용할 수 있다.
- [0084] 이와 같이 제조된 상기 광전자 소자는 -5 V의 역전압 인가 시 900 ~ 1000 nm 파장에서 응답도가 1.5 ~ 2.5 A/W 이고, 외부 양자효율 300% 이상을 나타낼 수 있다.
- [0086] 이하에서는, 도 3 내지 도 8을 참고하여 본 발명의 구체적인 실시예와 더불어 특성들을 테스트하고 그에 따른 결과를 설명하기로 한다.
- [0088] 도 3은 중간 상 전이(IPT; Intermediate Phase Transfer) 방법을 사용한 InAs 콜로이달 양자점(CQD; colloidal quantum dots)의 표면 변형을 설명하기 위한 도이다.
- [0089] 도 3a는 InAs CQD를 사용한 세 가지 리간드 교환 방법: (i) 직접 리간드 교환 방법, (ii) NOBF₄를 사용한 표면 에칭 방법 및 (iii) IPT의 개략도 및 결과물인 CQD 잉크의 해당 사진 이미지를 나타내고, 모든 사진은 2-메틸아니솔(2-MA; 2-methylanisole)에 용해된 에탄티올(ET; thanethiol) 캡핑된(capped) CQD 잉크를 나타낸다.
- [0090] 도 3b는 다양한 리간드 교환 방법을 사용하여 티올 교환된 CQD 표면의 X선 광전자 분광법(XPS) 원자 비율(atomic ratios)(황 대 인듐(갈색) 및 불소 대 인듐(적색)의 비율)을 나타낸다.
- [0091] 도 3c는 방법 II(검은색) 및 III(갈색)을 사용한 CQD 잉크의 표준화된 흡광도(선) 및 광루미네선스

(PL(photoluminescence), 파선) 스펙트럼을 나타낸다.

- [0092] 도 3d는 방법 II(검은색) 및 III(갈색)을 사용하여 얻은 CQD 잉크에 대한 시간의 함수로서 흡광도 스펙트럼(absorbance spectra)을 사용하여 측정된 강도 손실(Intensity loss)(선) 및 HWHM(파선)을 나타낸다.
- [0093] 도 4는 IPT를 사용한 InAs CQD의 표면 특성화를 설명하기 위한 도면이다.
- [0094] 도 4a는 순수(pristine) 올레산(OA; oleic acid) 리간드(검은색), IPT만(진한 주황색) 및 IPT와 함께 에탄티올(ET; ethanethiol) 리간드(갈색)를 사용한 InAs CQD 고체의 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR; Fourier-transform infrared spectroscopy) 측정 결과를 나타낸다.
- [0095] 도 4b는 IPT와 함께 ET 리간드(갈색)와 IPT만(진한 주황색)만을 사용한 CQD의 XPS S 2p 스펙트럼을 나타낸다.
- [0096] 도 4c는 ET 리간드를 갖는 CQD의 XPS As 3d 스펙트럼을 나타낸다.
- [0097] 도 4d는 OA 캡핑된, IPT 처리된 및 IPT + ET 처리된 CQD 고체의 C/In(회색), As/In(갈색) 및 S/In(진한 주황색) 원자 비율을 나타낸다.
- [0098] 도 4e는 IPT만의 CQD 잉크(진한 주황색) 및 IPT 후 ET 리간드로 처리된 CQD 잉크(갈색)의 표준화된 흡광도 및 PL 스펙트럼을 나타낸다.
- [0099] 도 4f는 ET 리간드 전구체 용액의 농도에 따라 IPT가 있는(갈색) 및 없는(검은색) ET-처리된 CQD 고체의 S/In 비율을 나타낸다.
- [0100] 도 5는 IPT 처리된 InAs CQD를 사용한 NIR 광검출기 성능을 보여주는 도면이다.
- [0101] 도 5a 및 도 5b는 InAs CQD 광다이오드의 개략도 및 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 나타낸다.
- [0102] 도 5c는 암흑(검은색) 및 조명(황갈색) 조건에서 IPT 처리된 InAs CQD 고체를 사용하는 광다이오드의 J-V 특성을 나타낸다.
- [0103] 도 5d는 0V(점선) 및 -1V(선) 조건에서 ET 리간드(0.3M)를 사용한 CQD 소자의 외부 양자 효율(EQE, 검정색) 및 응답성(황갈색) 스펙트럼을 나타낸다.
- [0104] 도 5e는 1 kHz의 작동 주파수에서 0V 바이어스된 바이어스 조건에서 IPT 처리된 InAs(갈색) 및 2-머캅토에탄올(ME; mercaptoethanol) 처리된(검은색) CQD 소자의 비검출도 스펙트럼을 나타낸다.
- [0105] 도 5f는 바이어스를 인가하지 않고 10 ns 펄스 레이저를 사용하여 측정된 IPT-InAs CQD 광다이오드의 광전류 응답 시간을 나타낸다.
- [0106] 도 6은 표면 매개된 광증배의 특성화를 보여주는 도면이다.
- [0107] 도 6a는 0V(노란색)에서 -5V(갈색)까지 역 바이어스의 함수로서 IPT 처리된 InAs CQD 광다이오드(ET 리간드 농도: 0.1M)의 외부 양자 효율(EQE; External quantum efficiency)을 나타낸다.
- [0108] 도 6b는 암흑 조건에서 측정된 공간 전하 제한 전류(SCLC; Space-charge-limited current)를 나타내고, 측정된 InAs 소자는 IPT 방법을 사용하여 서로 다른 농도의 ET 리간드(0.1 M(노란색) 및 0.3 M(갈색))로 제조되었고, 트랩 밀도는 측정된 트랩 충전 한계 전압(V_{TFL} ; trap-filled limit voltage)을 사용하여 계산되었다.
- [0109] 도 6c는 비독성 CQD(회색 원), 무연 페로브스카이트(주황색 삼각형), 유기 반도체(노란색 사각형) 및 본 발명(갈색 오각형)을 포함한 용액-처리된 NIR 광검출기의 EQE 대 응답(하강) 시간을 보여주고, 격자선은 성능 지수(FOM; figure of merits)로 사용된 EQE/응답 시간을 나타낸다.
- [0110] 도 7은 0.1 M ET 리간드가 포함된 IPT 처리된 InAs CQD 고체를 사용하여 광다이오드의 암흑(검은색) 및 조명(황갈색) 조건에서 적용된 전압 의존성 (a) 응답도, (b) 응답 시간 및(c) J-V 곡선을 나타낸다. 여기서, InAs CQD의 리간드 교환은 IPT 방법을 사용하여 0.1 M의 ET 리간드로 처리되었다. 응답도 및 광응답 스펙트럼은 -5 V(진한 갈색), -4 V(갈색), -3 V(굴색), -2 V(진한 주황색), -1 V(주황색), 0 V(연한 주황색)의 다양한 인가 전압으로 측정되었다. 역바이어스가 증가함에 따라 더 빠른 광응답이 달성되었다. 광다이오드는 역바이어스 하에서도 정류 특성을 유지한다.
- [0111] 도 8은 IPT-InAs 광다이오드: IPT 처리(검은색), 0.1 M ET 리간드(노란색) 및 0.3 M ET 리간드(짙은 갈색)에 대한 광 강도(Light-intensity) 의존성 광전류 밀도(photocurrent density)를 나타낸다.

[0113] 1. IPT를 이용한 안정적인 InAs CQD 친환경 잉크

[0115] InAs CQD에 대한 몇 가지 표면 개질(modification) 전략은 이전에 전도성 CQD 고체를 제조하기 위해 제안되었다. 이를 위해, 고반응성 리간드 또는 표면 에칭제를 사용하여 고유한 공유 결합을 끊고 원래의 올레이트 리간드를 대체했다. 이러한 방법은 InAs CQD의 표면 리간드를 쉽게 교환할 수 있다. 그러나, 반응성이 낮은 리간드를 사용한 세심한 표면 제어와 부분적 땀글링(dangling) 결합을 효율적으로 보호하기 위해 다중 리간드를 사용한 공동 패시베이션(co-passivation)은 어려운 과제이다.

[0116] 도 3a는 InAs CQD에 대해 이전에 보고된 두 가지 리간드 교환 방법을 보여준다. CQD의 표면 패시베이션을 확인하기 위해 X선 광전자 분광법(XPS; X-ray photoelectron spectroscopy)을 수행했다(도 3b). 본 발명에서는 2-메르캅토에탄올(2-ME; 2-mercaptoethanol), 1,2-에탄디티올(1,2-EDT; 1,2-ethanedithiol), 에탄티올(ET; ethanethiol), 3-메르캅토프로피온산(3-mercaptopropionic acid: MPA)과 같은 다양한 반응성을 갖는 티올-리간드를 DMF(Dimethylformamide) 상에서 제조하였다. 직접 리간드 교환 공정(방법 I)의 경우, 티올-리간드 전구체 용액을 올레인산(OA; oleic acid) 캡핑된(capped) InAs CQD와 혼합하여 비극성 DMF 상에서 극성 DMF 상으로 용액 상 전이가 발생했다. OA에서 티올로의 직접적인 리간드 교환은 간단하고 쉽다. 그러나, ET와 같은 저반응성 리간드는 CQD 표면에 효과적으로 부착할 수 없다. 따라서 극성 용매에 용해된 CQD의 콜로이드 안정성은 시간이 지남에 따라 상당히 감소한다(도 3a, 상단).

[0117] 그 후, 표면 에칭을 수행했다(방법 II). 표면 에칭제인 니트로실 테트라플루오로보레이트(NOBF₄; nitrosyl tetrafluoroborate)는 OA 리간드를 분리하고 InAs CQD 표면에서 산화층을 제거한다. 우리는 NOBF₄ 에칭 후 ET 리간드 패시베이션을 수행했고, 방법 I보다 CQD 표면에 결합된 황 원자의 비율이 더 높은 것을 관찰했으며, 이는 표면 에칭이 티올 리간드 교환을 용이하게 함을 나타낸다(도 3b). 그러나, 주목할만한 양의 플루오린도 관찰되었으며, 이는 아마도 여러 번 세척 후에도 CQD 표면에 BF₄⁻ 잔류물이 존재함을 나타낸다. 따라서, 2-MA와 같은 약한 극성 친환경 용매에 재분산한 후 응집 및 침전이 관찰되었다(도 3a, 중간).

[0118] 본 발명에서는 IPT를 이용한 범용 리간드 교환 방법(방법 III)을 고안하였다(도 3a, 하단). 짧은 사슬 카르복실레이트(short-chain carboxylates)를 가진 분자는 입체적 방해(steric hindrance)를 제어함으로써 CQD의 리간드 교환 과정을 촉진할 수 있다. 따라서, 벤조산(BA; benzoic acid) 리간드를 사용하여 IPT를 수행하였고, 원래의 OA 리간드를 교환하고 용액 상을 비극성에서 약한 극성 용매로 전이시켰다. 이후 다양한 티올 리간드가 조정되었다. 방향족 고리를 분극화하면 저극성(less-polar) 용매에서 안정적인 CQD 잉크가 생성되고 CQD-용매 상호작용이 향상되기 때문에 IPT에 대해 BA 리간드를 선택했다. 또한, 저극성 용매에 CQD를 분산하면 2차 티올 리간드 패시베이션 동안 향상된 안정적인 잉크 안정성을 유지한다. 결과적으로, IPT는 가장 높은 황-인듐(S/In) 비율로 인해 반응성이 낮은 ET 리간드에서도 다양한 티올을 CQD 표면에 효과적으로 부착할 수 있다(도 3b). 또한, IPT는 재생 가능한 자원에서 유래된 다양한 친환경 용매(예: 2-meTHF 및 2-MA)에서 안정적인 CQD 잉크를 보여준다.

[0119] 다양한 방법에 대한 ET 패시베이션된(passivated) InAs CQD 잉크의 안정성을 조사하기 위해 흡광도 및 광루미네선스(PL; photoluminescence) 측정을 평가했다(도 3c). 방법 I은 표면 패시베이션이 적절하게 입증되지 않았기 때문에 특성화되지 않았다(도 3b). 방법 II로 처리된 CQD 잉크는 IPT(방법 III)보다 적색 천이되고(red-shifted) 더 넓은 흡광도 및 PL 스펙트럼을 나타낸다. 또한, 방법 II는 방법 III(49 meV)보다 더 높은 스토크스 이동(Stokes shift)(97 meV)을 생성하여, 불완전한 표면 패시베이션으로 인한 CQD의 응집 및 결합 유발된 미드갭(mid-gap) 상태에 의해 초래된 낮은 콜로이드 안정성을 나타낸다.

[0120] 또한, 시간 경과에 따른 InAs CQD 잉크의 흡수 강도 손실(absorption intensity loss) 및 반치폭 절반 최대값(HWHM; half-width-at-half-maximum)을 조사했다(도 3d). 방법 II의 경우, CQD 응집으로 인해 30분 만에 흡수 강도가 초기 값의 절반으로 감소한다. 대조적으로, IPT와 함께 CQD 잉크를 사용하면 초기 강도의 90% 이상을 유지하고 최대 500분 동안 낮은 HWHM(<70 nm)을 생성한다. 요약하면, IPT는 다양한 리간드로 개선된 패시베이션을 달성하기 위한 유망한 전략이며, 이는 다양한 용매에서 높은 콜로이드 안정성을 초래한다.

2. IPT 처리된 InAs CQD의 표면 특성

푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR; Fourier-transform infrared spectroscopy)을 사용하여 IPT 처리된 InAs CQD의 표면 특성을 연구했다(도 4a). OA 패시베이션된 InAs CQD는 2910 및 2980 cm^{-1} 에서 지방족 C-H 결합 피크를 명확하게 보여준다. IPT 적용 후, 지방족 C-H 결합에 해당하는 피크가 상당히 감소하고 3050 및 1600 cm^{-1} 에서 피크가 나타나는데, 이는 각각 방향족 고리에서 스트레칭되는 C-H 및 C-C의 진동에 해당하며, 이는 OA 리간드가 BA 리간드에 의해 교환됨을 나타낸다. 지방족 C-H 결합의 피크는 ET 리간드를 첨가한 후에 다시 나타나므로, InAs CQD 표면의 ET 리간드 패시베이션을 정당화한다. BA 리간드의 카르복실기 때문에 C-H 스트레칭 진동(stretching vibration)에 해당하는 3000 cm^{-1} 근처에 몇 개의 잔여 피크가 남아 있다.

XPS를 수행하여 InAs CQD의 원소 조성을 추가로 분석했다(도 4b 및 4c). IPT 방법을 사용할 때, ET 리간드 교환 후 S 2p 스펙트럼에 162 eV의 피크 신호가 나타난다. 이 발견은 티올레이트(thiolate)가 도 3b에서 InAs CQD의 표면에 결합되어 있음을 의미한다. 또한 InAs CQD의 As 3d 스펙트럼을 IPT를 사용한 ET 리간드 교환 전과 후를 비교하여 As-S 결합에 해당하는 피크가 ET 리간드 패시베이션 후 43.5 eV에 나타남을 확인했다. 이 발견은 ET 리간드가 As 원자와 결합을 형성한다는 것을 의미한다(도 4c).

또한 IPT 처리된 InAs CQD의 원자 비율을 조사했다(도 4d). C/In 비율은 FTIR 결과와 일치하는 순차적인 2단계 리간드 교환 공정으로 인해 6.89에서 4.34로 감소한다. As/In 비율은 IPT 후 0.697에서 0.837로 증가하고 In-올레이트 리간드가 인커밍(incoming) 리간드에 의해 분리되기 때문에 ET 리간드가 이후에 추가됨에 따라 0.873으로 증가한다. 이는 티올 리간드 교환이 CQD 표면을 추가로 재구성하여, 보다 균형잡힌 화학량론(stoichiometry)을 생성함을 나타낸다. S/In 비율과 관련하여, 이전 논의에서 밝힌 바와 같이 IPT 후 티올 교환 CQD에 대해서만 황이 존재한다. 표면 분석 결과, IPT 동안 BA 리간드가 InAs 표면에 부착되고, 이후 ET 리간드가 부착하여 CQD 표면에서 공동 패시베이션이 발생했음을 보여주었다.

흡광도(absorbance) 및 PL은 IPT를 사용하여 공동 패시베이션 품질을 보장하도록 특성화되었다(도 4e). 흡광도 및 PL은 각각 918 및 961 nm에서 명확한 광학적 특성을 나타낸다. ET 리간드를 추가하면, 두 스펙트럼이 모두 좁아지고 CQD 표면의 패시베이션으로 인해 스트로크 이동이 75에서 49 meV로 감소한다. ET 리간드 교환 후 흡광도의 작은 파란색 이동이 관찰되는데, 이는 아마도 In-올레이트 리간드 제거 후 유효 크기가 감소했기 때문일 것이다(도 4d).

마지막으로, 표면 패시베이션의 정도(extent)가 ET 리간드의 농도로 조절될 수 있는지 여부를 조사했다. XPS 결과는 표면 패시베이션 정도가 방법 I에 대한 ET 리간드 농도에 따라 크게 변하지 않음을 보여준다. 대조적으로, 방법 I에 대한 패시베이션 정도는 IPT를 사용하여 조정할 수 있다(도 4f). 효율적인 표면 패시베이션 전략 외에도, IPT는 InAs CQD 고체의 전기적 특성을 제어하는 데 사용될 수 있다. 이는 광전자 공학의 물리적 특성이 효과적으로 조절될 수 있음을 의미한다.

3. InAs CQD NIR 광검출기

ET 리간드(0.3M)와 함께 IPT를 사용하여 준비된 InAs CQD 고체(도 5f)를 사용하여 다이오드형 광검출기를 제작했다. 광 검출기의 개략도 및 소자의 단면 주사 전자 현미경 이미지는 각각 도 5a와 도 5b에 표시되어 있다. 전체 소자 구조는 투명 전극으로서 인듐-주석 산화물(ITO; indium-tin oxide)(~120 nm), ZnO 전자 수송층(~30 nm), InAs CQD IR 흡수층(~120 nm), MoO₃(~10 nm) 정공(hole) 수송층, Au 상부 전극(~100 nm)으로 구성된다. CQD 광다이오드의 정류 특성을 확인하기 위해 암흑(dark) 및 조명(illumination) 조건에서 전류밀도를 측정하였다. InAs CQD 소자는 누설 전류를 효과적으로 억제하고 0V에서 6.8 nA/cm^2 의 암전류 밀도와 정류 비율 >2000을 생성한다(도 5c).

그런 다음, 940 nm 조사에서 다양한 광검출기 매개 변수를 특성화했다(도 5d 내지 도 5f). 우리의 결과를 비교하기 위해, 우리는 이전 연구에서 가장 높은 외부 양자 효율(EQE; external quantum efficiency)을 산출한 메르캅토에탄올(ME; mercaptoethanol) 캡핑된 InAs CQD 고체를 사용하여 제어 소자를 준비했다. IPT 처리된 InAs

CQD 소자는 -1 V에서 바이어스 시 36%의 EQE를 나타내며, 이는 ME 캡핑된 InAs CQD 소자보다 약 30% 더 높은 효율에 해당하며, 계산된 응답성은 ~ 0.27 A/W이다(도 5d). EQE의 증가는 도 2에서 논의된 바와 같이 IPT를 사용하여 BA 및 ET 리간드의 공동 패시베이션에 의해 달성된 더 높은 추출 효율(extraction efficiency)에 기인한다. 또한 외부 바이어스 없이 다양한 작동 주파수에서 노이즈 전류를 측정하여 InAs CQD 광 다이오드의 노이즈에 영향을 미치는 요인을 분석했다. $1/f$ 노이즈가 1 kHz의 작동 주파수에서 전체 노이즈 전류의 95% 이상을 차지했다. 우리는 소자의 비검출도(specific detectivity) 및 광전류 응답 시간을 얻었다(각각 도 5e 및 5f). 비검출도는 1kHz의 작동 주파수에서 930 nm에서 1.9×10^{11} Jones에 도달하며, 이는 보고된 모든 III-V CQD NIR 광검출기 중에서 가장 높은 비검출도이다. 낙하 시간으로 얻은 응답 시간은 14 ns로, 유사한 소자 면적($\sim 0.03 \text{ mm}^2$)에 대한 이전 보고서의 최고 결과와 비교할 수 있다.

4. CQD 고체의 표면 매개된 광증배(Surface-mediated photomultiplication)

효율성을 향상시키기 위해, 도 2f에서 이전에 논의한 것처럼 IPT를 사용하여 표면 리간드를 제어할 수 있기 때문에 다양한 리간드 농도에 대한 광검출기 성능을 연구했다. 우리는 도 5에서의 동일한 구조를 사용하여 소자를 제작했으며 낮은 ET 농도(0.1 M)에서의 CQD 소자가 서로 다른 EQE 응답을 생성한다는 것을 확인했다(도 5a). 역전압이 -5 V로 증가함에 따라 EQE는 최대 $\sim 290\%$ 까지 크게 증가하여, 2.19 A/W의 높은 광응답도(responsivity)에 상응하는 이득($G, >10$)의 상당한 증가를 가져온다(도 7a 및 표 1). 광다이오드는 정류 동작을 유지하고 역전압이 적용됨에 따라 광전류(photocurrent)가 증가한다(도 7b). 동시에, 빠른 응답으로 상승/하강 시간이 12.4/36.3 ns에 달해 ET(0.3M 농도)를 사용하는 소자보다 3배 이상(>3-fold)의 EQE/응답 시간 성능 메트릭을 제공한다. 도 5에서 이득 특성을 관찰하지 않았기 때문에, 캐리어 증배(carrier multiplication)은 표면 매개된 광증배를 의미하는 CQD 표면 제어를 기반으로 생성되었다. [표 1]은 인가 전압에 따른 광검출기 성능을 나타낸다.

표 1

Applied voltage (V)	Responsivity (A/W)	Rise time (ns)	Fall time (ns)
0	0.066	41.3	112
-1	0.140	36.7	87.7
-2	0.408	26.8	73.1
-3	0.844	23.1	58.5
-4	1.377	15.7	49.3
-5	2.192	12.4	36.3

광증배는 흡수된 광자로부터 다중 캐리어를 얻는 합리적인 전략이다. 광증배는 일반적으로 전자(또는 정공)가 다른 유형의 캐리어보다 느리게 추출됨에 따라 이득이 증가하는 광전도체 또는 광트랜지스터에서 관찰된다. 다양한 광증배 방법 중에서, 트랩 상태를 변조하여 캐리어 추출을 제어하는 트랩 보조 증배(trap-assisted multiplication)가 광다이오드 구조에서 광증배를 구현하기 위해 연구되었다. 다양한 광 강도(light intensities)에서 광전류(photocurrent)를 조사하여 ET 리간드 농도가 감소함에 따라 더 높은 이분자 재조합(bimolecular recombination)을 관찰했다(도 8). 이 결과는 비패시베이션된(unpassivated) InAs CQD 표면 사이트(sites)로 인한 트랩 상태(trap states) 증가에 기인하며, IPT 방법을 사용한 표면 매개된 증배가 일반적인 트랩 보조 광증배와 유사한 메커니즘을 가지고 있음을 시사한다.

트랩 보조 광증배형 광다이오드의 이득 및 응답 시간은 다음 수학적 식 1을 사용하여 얻을 수 있다.

수학식 1

$$G = \frac{\tau_{lifetime}}{\tau_{transit}} \left(1 + \frac{\Delta n}{\Delta p} \frac{\mu_n}{\mu_p}\right), \tau_{response} = \frac{p_t}{p} \tau_{lifetime}$$

여기서, G 는 광전도 이득, $\tau_{lifetime}$ 은 소수 캐리어 수명, $\tau_{transit}$ 은 캐리어 통과 시간, Δn 및 Δp 는 과잉 전자 및 정공 밀도, μ_n 및 μ_p 는 전자 및 정공의 이동도, $\tau_{response}$ 는 광검출기의 응답 시간, p_t 및 p 는 포획된 캐리어 및 자유 캐리어 밀도이다. 두 요소 모두 캐리어 수명의 함수이다. 따라서 게인과 응답 시간은 일반적으로 트레이드오프(trade-off) 관계가 있으며, 이는 게인이 증가하면 응답 시간이 느려진다는 것을 의미한다. 이러한 타협으로 인해, 우리는 $\tau_{transit} = L^2/(\mu V)$ 및 수학식 1을 사용하여 중요한 성능 지수인 광전도 이득/응답 시간(또는 $\times$ 대역폭)을 추가로 고려했다.

수학식 2

$$\frac{G}{\tau_{response}} = \frac{p}{p_t} \left(1 + \frac{\Delta n}{\Delta p} \frac{\mu_n}{\mu_p}\right) \left(\frac{\mu V}{L^2}\right)$$

여기서, V 는 외부 인가 바이어스, L 은 전극 사이의 길이, μ 는 더 빠른 캐리어의 이동도이다. 이전에는 계면층(interfacial layers)을 사용하여 트랩 상태를 제어함으로써 트랩 보조 광증배가 시연되었다. 대부분의 작업에서 눈에 띄는 이득(50 ~ 120)을 보였지만 상당한 지연 응답 시간(0.01 ~ 5 ms)으로 인해 낮은 이득/응답 시간 값을 보였다. 이는 수학식 2를 통해 계면층에서의 트랩 밀도(p_t)가 높기 때문인 것으로 추론할 수 있다.

따라서 공간 전하 제한 전류(SCLC; space-charge-limited current) 측정을 사용하여 CQD 장치의 트랩 밀도를 연구했다(도 5b 및 표 2). 결과적으로, IPT 방법을 사용하여 ET 농도를 조정하여 트랩 밀도(~12%)를 완만하게 증가시켰다. 이로 인해 이전 연구(50 ~ 120)에 비해 이득(~10)이 낮아지지만 응답 시간은 14 ns ~ 36 ns(이전 연구의 0.01 ~ 5 ms 대비)로 소폭 감소했다. 결과적으로, 전체 게인/응답 시간 값이 증가한다. 우리는 IPT 방법을 사용하여 CQD의 표면 트랩을 정밀하게 제어하는 것이 광다이오드 구조에서 이득/응답을 증가시키는 효과적인 전략이 될 수 있다고 결론지었다. [표 2]는 광다이오드 소자 구조에 따라 달라지는 V_{TFL} 및 계산된 트랩 밀도를 나타낸다.

표 2

ET ligand concentration (M)	V_{TFL} (V)	Trap density (/cm ³)
0.1 M	0.275	2.60×10^{16}
0.3 M	0.243	2.29×10^{16}

용액-처리된(solution-processed) 비독성 NIR 광검출기의 성능 지표를 얻었다. 우리는 850 ~ 950 nm 범위에서 다양한 유형의 NIR 광검출기에 대한 이전 보고서를 평가했으며, 이는 거리측정(ranging) 및 바이오센싱(biosensing) 응용 분야에 중요한 과장 영역이다. 또한 응답성(또는 게인)과 시간적 응답 시간(또는 대역폭)을 나타내는 보고서만 고려했다. EQE 대 응답 시간을 FOM으로 표시했다(도 6c). IPT-InAs CQD 기반 광다이오드는 높은 양자 효율 및 빠른 응답 시간을 모두 나타내며, 이는 CQD, 유기물 및 페로브스카이트를 포함하는 모든 용액 처리 비독성 NIR 광검출기 중에서 가장 높은 FOM 중 하나를 나타낸다(표 3). [표 3]은 비독성 재료를 사용한 용액-처리된(Solution-processed) NIR 광검출기의 특성을 나타낸다.

표 3

[0150]

Device type	Photoactive material	λ (nm)	EQE (%) [bias]	Responsivity	Rise time (ns)	Fall time (ns)	Area (mm^2)	Detectivity (Jones)	Ref.
PD	InAs CQD	930	36 [-1 V]	0.27	-	65	0.8	1.6×10^{11}	[1]
PD	InAs CQD	940	36 [-1 V]	0.27	2.3	2	0.03	1.0×10^{11}	[2]
PD	In(As,P) CQDs	1140	5 [-4 V]	-	1200	600	13	1.1×10^{10}	[3]
PD	InAs CQD	920	292 [-5 V]	2.167	12.4	36	0.03	1.1×10^{10}	발명
			36 [-1 V]	0.267	8.9	14		1.9×10^{11}	

[0151]

[1] Choi, M.-J., Sagar, L.K., Sun, B., Biondi, M., Lee, S., Najjariyan, A.M., Levina, L., García de Arquer, F.P., and Sargent, E.H. (2021). Ligand Exchange at a Covalent Surface Enables Balanced Stoichiometry in III-V Colloidal Quantum Dots. *Nano Letters* 21, 6057-6063. 10.1021/acs.nanolett.1c01286.

[0152]

[2] Sun, B., Najarian, A.M., Sagar, L.K., Biondi, M., Choi, M.-J., Li, X., Levina, L., Baek, S.-W., Zheng, C., Lee, S., et al. (2022). Fast Near-Infrared Photodetection Using III-V Colloidal Quantum Dots. *Advanced Materials* 34, 2203039. <https://doi.org/10.1002/adma.202203039>.

[0153]

[3] Leemans, J., Pejovič, V., Georgitzikis, E., Minjauw, M., Siddik, A.B., Deng, Y.-H., Kuang, Y., Roelkens, G., Detavernier, C., Lieberman, I., et al. (2022). Colloidal III-V Quantum Dot Photodiodes for Short-Wave Infrared Photodetection. *Advanced Science* 9, 2200844. <https://doi.org/10.1002/adv.202200844>.

[0155]

5. 결론

[0157]

본 발명에서는 InAs CQD의 공동 패시베이션을 조정하여 티올 리간드 교환을 촉진하는 새로운 리간드 교환 전략을 시연했다. IPT는 콜로이달 잉크 안정성과 표면 패시베이션을 개선했다. 또한 CQD 표면에 결합된 티올 리간드의 양을 미세하게 제어할 수 있었고 표면 매개된 광증배가 발생했다. 이를 통해 응답 시간이 낮은 광다이오드의 이득을 제어할 수 있으므로 유망한 EQE 대 응답 시간(또는 대역폭) 성능 매트릭(performance metrics)을 얻을 수 있다. IPT를 통한 표면 매개된 증배는 CQD 고체가 일반적인 벌크 반도체보다 표면 대 부피 비율이 훨씬 높기 때문에 CQD 기반 소자에 강력한 이점을 제공한다. 우리는 더 높은 외부 역 전압, 트랩 밀도의 보다 정밀한 제어 및 초과 캐리어 동역학의 개선된 제어를 통해 광다이오드의 FOM을 높일 수 있을 것으로 기대한다. 요약하면, 광검출기 성능의 이러한 발전은 RoHS 호환 재료를 사용하여 효율적인 IR CQD 광학장치(optoelectronics)를 제조하기 위한 범용 리간드 교환 방법의 잠재력을 보여준다.

[0159]

6. 실험 섹션

[0161]

재료: 인듐 아세테이트(In(OAc), 99.99%, 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)), OA(90%), 헥산(95% 무수, 시그마-알드리치), 2-MeTHF(99.0% 무수, 시그마-알드리치), 2-MA(99.0%, 시그마-알드리치), 톨루엔(99.5%, 시그마-알드리치), EDT(99.0%, 시그마-알드리치), ET(97%, 시그마-알드리치), 클로로벤젠(CB, 99.8% 무수, 시그마-알드리치), 아세토니트릴(acetonitrile)(ACN, 99.5%, 시그마-알드리치), 에틸 아세테이트(ethyl acetate)(EA, 99.5%, 시그마-알드리치), 클로로포름(chloroform)(CF, 99.8%, 시그마-알드리치), 부틸 아민(butylamine)(BTA, 99.5%, 시그마-알드리치), 벤조산(99.5%, 시그마-알드리치), 니트로실 테트라플루오로보레이트(nitrosyl tetrafluoroborate)(NOBF₄, 95%, 시그마-알드리치) 및 디옥틸아민(dioctylamine)(DOA, 97%, 시그마-알드리치)

은 구입하여 그대로 사용했다. 화합물 1-옥타데센(octadecene)(ODE, 90%, 알파 애사(Alfa Aesar)), 옥탄(98%, 알파 애사), 3-메르카토프로피온산(mercaptopropionic acid)(MPA, 99%, 알파 애사)은 구입하여 추가 정제 없이 사용했다. 1-부탄올(butanol)(BuOH, 99.8%)은 준세화학(Junsei chemical)에서, ME(99%)는 대정(Daejung)에서, 트리스(트리메틸실릴)아르신(Tris(trimethylsilyl)arsine)((TMSi)₃As, 99%)은 JSI 실리콘(Silicone)에서 구입하여 사용 전에 증류하였다.

[0163] **InAs CQD의 합성:** InAs CQD는 이전 연구를 기반으로 수정된 방법을 사용하여 합성되었다. InAs 시드(seeds)에 비정질 InAs 클러스터를 연속적으로 주입하여 프로세스를 수행했다. InAs 시드의 합성을 위해, ODE(5mL) 중 In(OAc)₃(0.29g, 1mmol)과 올레산(0.85g, 3mmol)의 혼합물을 진공 조건에서 120℃에서 2시간 동안 탈기된(degassed) 100mL 3목 라운드 바텀 플라스크(three-neck round-bottom flask)에 첨가했다. (TMSi)₃As(0.14g, 0.5mmol)와 DOA(0.36g, 1.5mmol)가 혼합된 1mL 탈기된 ODE를 글러브박스에서 60℃에서 15분 동안 유지하여 InAs 시드용 As 용액을 제조했다. As 용액은 용액이 갈색으로 변할 때까지 유지되었고 300℃에서 In(OAc)₃ 용액에 주입되었다. InAs의 시드는 혼합 용액에서 300℃에서 20분 동안 성장시켰다. InAs 클러스터의 합성을 위해, ODE(30mL)에서 OA(5.10g, 18mmol)와 혼합된 In(OAc)₃(1.74g, 6mmol)을 진공 조건에서 120℃에서 2시간 동안 탈기된 100mL 3목 라운드 바텀 플라스크에 첨가했다. 6mL 탈기된 ODE에서 DOA(2.17g, 9mmol)와 혼합된 (TMSi)₃As(0.84g, 3mmol)를 글러브박스에서 60℃에서 15분 동안 유지하여 클러스터용 As 용액을 생성했다. 그런 다음 이 용액을 상온에서 In(OAc)₃ 용액에 주입한 후 15분 동안 교반하였다. InAs 클러스터 용액을 주사기(직경 = 15.9 mm)에 넣고 300℃의 온도에서 InAs 시드 용액에 2 mL/h의 속도로 지속적으로 주입했다. 클러스터 용액의 주입은 930 nm의 파장에서 첫 번째 엑시톤 피크(exciton peak)를 나타내는 InAs CQD의 배치(batch)를 제조하기 위해 4~5시간 동안 계속되었다. 합성된 CQD 용액은 부탄올(butanol)을 첨가하고 6000 rpm에서 5분 동안 원심분리한 후 침전되었다. 침전물을 10 mL의 헥산에 분산시키고 2회 더 재침전시켰다. 마지막으로, 침전물을 진공에서 밤새 건조시키고 20 mg/mL의 농도로 옥탄(octane)에 재분산시켰다.

[0165] **소자 제작:** 세척된 ITO/유리 기판에 ZnO 졸-겔을 증착했다. 클로로벤젠(200 mg/mL)의 CQD 잉크는 N₂ 충전된 글러브박스 내의 기판에 스핀 코팅(30초 동안 분당 1500 회전)되었다. 정공 수송층으로서의 MoO₃(10 nm) 및 Au(120 nm)가 열 증착을 통해 증착되었다. IPT에서, 930 nm의 InAs CQD를 사용하여 CQD 잉크를 제조하였다. 리간드 교환 프로세스는 N₂ 충전된 글러브박스에서 수행되었다. OA-CQD는 2-meTHF(20 mg/mL)에 용해하여 준비하였다. 중간 상(intermediate phase)을 이용한 표면 재구성을 위해, 2-meTHF(또는 톨루엔)에 벤조산(BA; benzoic acid) 리간드를 용해시켜 리간드 용액을 제조하였다. 1 mL 부피의 BA 리간드 용액을 1 mL의 InAs CQD 용액(2-meTHF(또는 톨루엔) 중 20 mg/mL)에 부드럽게 교반하면서 첨가하였다. 혼합 용액을 10분 동안 볼텍싱하였다(vortexd), 6 mL의 헥산을 첨가하여 교환된 CQD를 침전시킨 후 3000 ×g에서 2분 동안 원심분리하였다. 침전된 CQD를 1 mL의 2-meTHF(또는 톨루엔)에 다시 분산시켰다. 티올 용액을 재분산된 CQD에 천천히 첨가하고 3분 동안 볼텍싱시켰다. 정제를 위해, 헥산을 첨가하여 CQD 잉크를 침전시키고 2-meTHF(또는 톨루엔)에 재분산시켰다. 정제 단계를 2회 반복하였다. 그런 다음, 최종 생성물을 진공에서 30분 동안 건조하고 원하는 용매에 분산시켰다.

[0167] **흡광도 및 PL:** 흡광도 분석을 위해, 자외선-가시광선 NIR 분광 광도계(Agilent Technologies, Cary 5000)를 사용했다. 정상 상태 PL 측정은 여기원(excitation source)으로 단색 Xe 램프를 사용하여 수행되었으며, 방출 광자는 분광계(Hitachi, F-7000)를 사용하여 측정되었다.

[0169] **XPS 및 UPS:** XPS 스펙트럼은 Al Kα 소스가 포함된 씨모피셔 사이언티픽 넥스사(Thermofisher Scientific Nexsa)를 사용하여 N₂ 조건에서 획득되었다. CQD 필름은 Si 기판 위에 준비되었다. 스캔은 50 eV 통과 에너지로 0.1 eV에서 수행되었다. 원자 비율은 각 피크의 면적을 통합하여 얻었고 원자 감도 계수(atomic sensitivity factors)로 스케일링되었다. 정확한 원자 비율을 얻기 위해 In의 면적을 사용하여 모든 원소의 면적을 정규화했다.

[0171] **FTIR 분광법:** FTIR 측정은 ATR(Attenuated Total Reflection) 액세서리가 있는 퍼킨-엘머 스펙트럼 GX(Perkin-Elmer Spectrum GX), 400 ~ 4000 cm^{-1} 를 사용하여 수행했다. ATR 모드는 프리즘에 적외선이 반사된 상태에서 프리즘에 프레스된(pressed) 샘플을 측정한다.

[0173] **FE-SEM(Field emission-SEM) 측정:** 장치의 두께를 측정하기 위해 Helios H5 UC FEI를 사용하여 단면 FE-SEM을 수행했다.

[0175] **J-V 및 공간 전하 제한 전류(SCLC):** 전류-전압 특성은 주변 조건의 암흑 및 조명 조건에서 Keithley 2401 소스미터 장치로 측정했다. J-V 곡선은 0.02 V 내부 스텝에서 -1.0 V ~ + 1.0 V로 스윕되었으며 각 스텝에서 50 ms의 지연 시간을 가졌다. 곡선은 -5.0 V에서 + 5.0 V로 스윕할 때 0.1 V 내부 스텝으로 측정되었다. 조명 조건의 경우, 광전자 특성을 특성화하기 위해 1 sun($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$)을 조사했다. SCLC 측정을 위해, 전류는 0.05 V에서 1.0 V로 스윕된 어두운(dark) J-V 측정에서 얻었다. SCLC는 다음 수학적 식 3을 이용하여 소자의 트랩 밀도(N) 및 트랩 충전 제한 전압(V_{TFL} ; trap-filled limited voltage)을 얻기 위해 피팅되었다.

수학적 식 3

[0176]
$$N_t = \frac{2\epsilon_0}{eL^2} V_{TFL}$$

[0177] 여기서, ϵ 는 유전상수, ϵ_0 은 진공 유전율, e 는 전자의 쿨롱 전하량, L 은 활성층의 두께이다.

[0179] **외부 양자 효율(EQE):** QuantX-300 측정 시스템(Newport)을 사용하여 EQE 스펙트럼을 획득했다. 220Hz 주파수로 절단된 크세논 램프(400W)의 단색 백색광이 소자에서 조명되었고 측정된 광전류로부터 스펙트럼 응답이 계산되었다. EQE 스펙트럼은 광검출기의 응답성(R)을 계산하는 데 사용되었다.

수학적 식 4

[0180]
$$R = \frac{EQE \cdot \lambda}{1240}$$

[0182] **노이즈 등가 전력(NEP; Noise equivalent power) 및 비검출도:** 평균 노이즈 전류는 노이즈 전압을 전류 및 노이즈 측정으로 변환하기 위해 광 다이오드를 SR570 트랜스임피던스 전치 증폭기(transimpedance preamplifier) 및 SR830 락인(lock-in) 증폭기에 연결하여 측정했다. 노이즈 측정은 다양한 주파수에서 조명 없이 298 K에서 수행되었다. 노이즈 전류(I_N)는 다음 수학을 사용하여 측정된 노이즈 전압 판독값(V_N)과 전치 증폭기의 감도(S)로부터 계산되었다:

수학적 식 5

[0183]
$$I_N(A/\text{Hz}^{1/2}) = V_N(V/\text{Hz}^{1/2}) \times S(A/V)$$

[0184] NEP는 노이즈 전류와 응답성을 측정하여 계산했다.

수학식 6

$$NEP = \frac{I_N}{R}$$

[0185]

[0186] 비검출도(Specific detectivity)(D*)는 NEP, 반응도, 소자 면적(A, 0.8 mm^2)을 사용하여 다음 수학식에 따라 계산되었다.

수학식 7

$$D^* = \frac{R\sqrt{A}}{I_N}$$

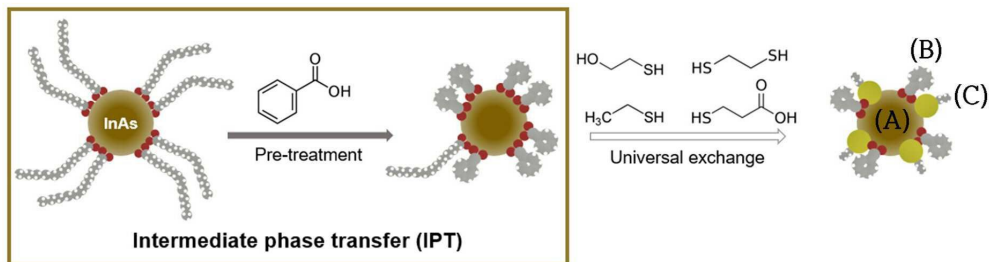
[0187]

[0188] 광검출기의 시간 응답은 500 MHz 오실로스코프(DS07054A, Tektronix, 입력 임피던스 50Ω) 및 940 nm 10 ns 펄스 레이저(MDL-NS-940, CNI 레이저)로 기록된 과도 광전류를 측정하여 평가했으며, 조명 광을 생성하기 위해 10 kHz 반복율의 940 nm 10 ns 펄스 레이저(MDL-NS-940, CNI 레이저)가 사용되었다.

[0190] 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구의 범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구의 범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

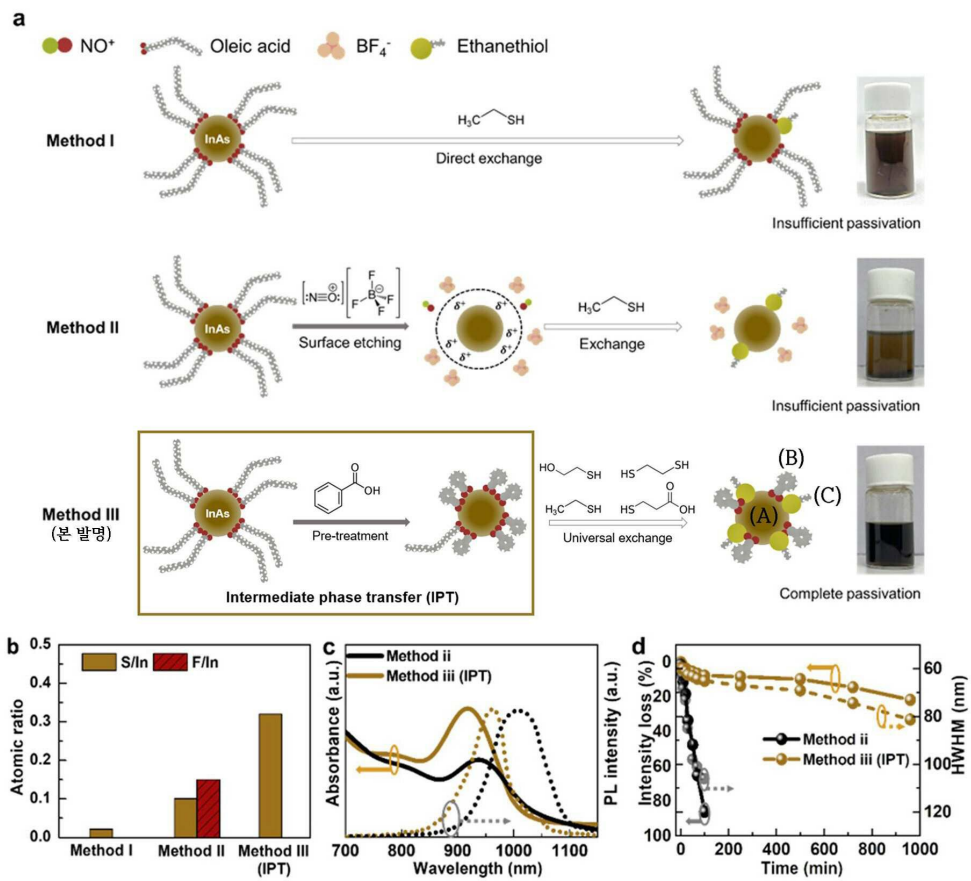
도면1



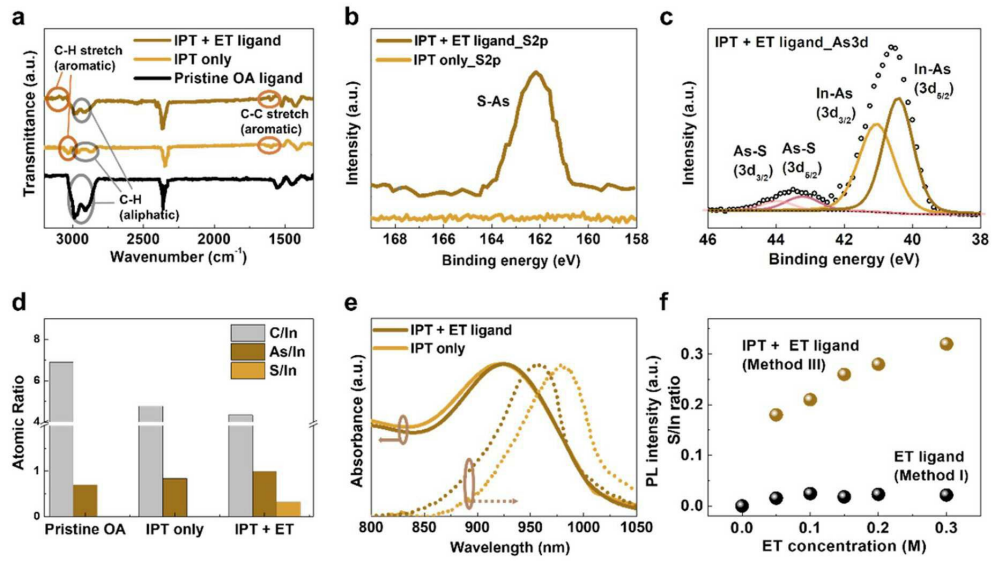
도면2

전극
정공수송층
양자점 광활성층
전자수송층
투명 전극
유리기판

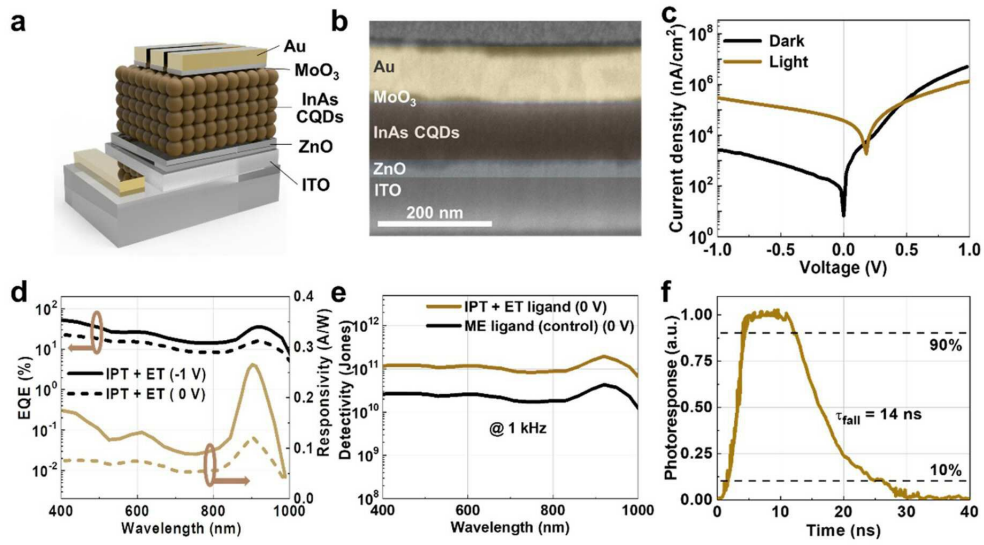
도면3



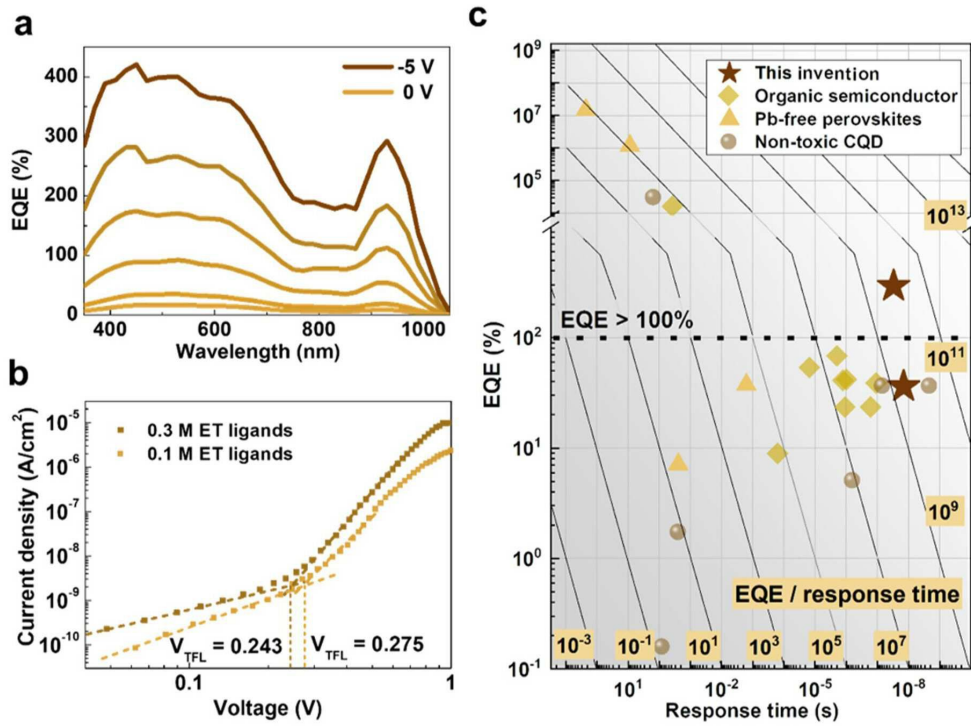
도면4



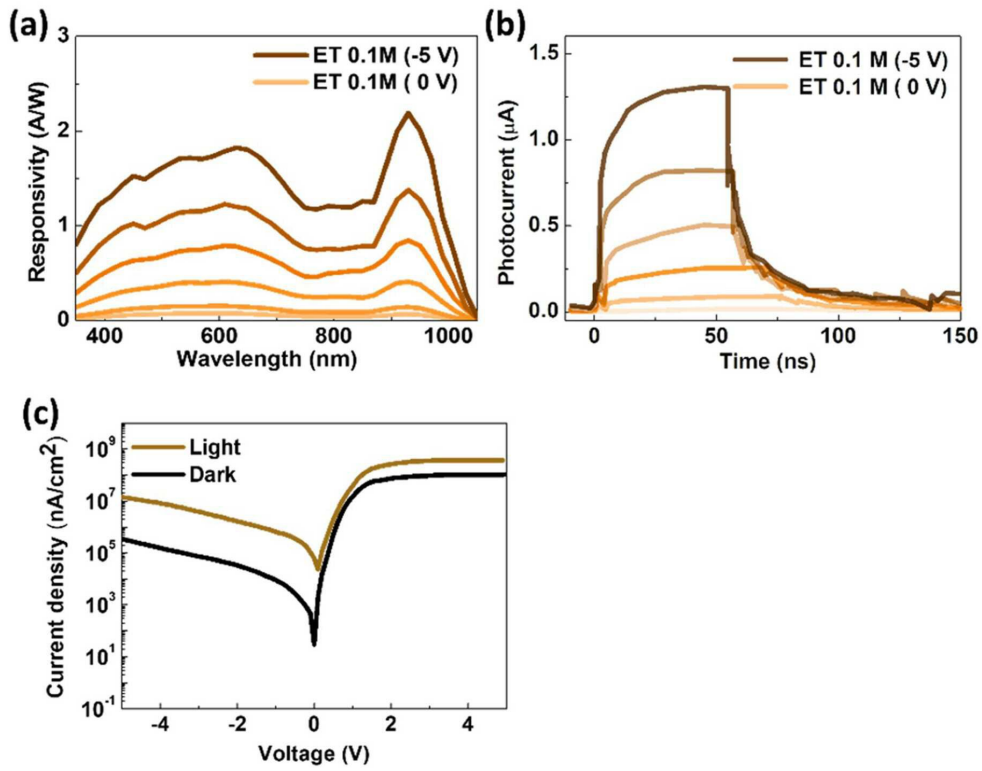
도면5



도면6



도면7



도면8

