



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0064402
(43) 공개일자 2025년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

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)
H10K 71/60 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 30/35 (2023.02)
H10K 30/60 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2023-0150105

(22) 출원일자 2023년11월02일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

기아 주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

권경춘

경기도 화성시 남양읍 시청로102번길 51, 110동 201호

시민재

서울특별시 성북구 개운사1길 18, 302호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

(유)한양특허법인

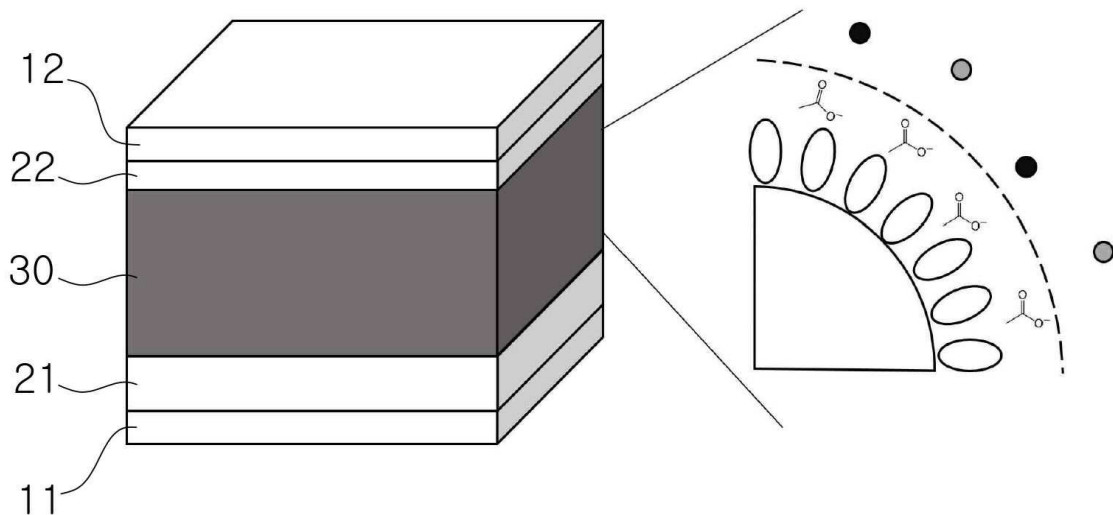
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 양자점 기반의 광센서 소자 및 그것의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 하부 전극층과 상부 전극층 간에 양자점 박막층이 형성된 광센서 소자로서, 상기 양자점 박막층은 양자점의 리간드(ligand)가 2종 이상의 염을 사용하여 치환된 것을 특징으로 하는 양자점 기반의 광센서 소자로서, 본 발명에 의하면, 용액 공정시에 잉크 안정성을 높이고, 광센서 소자 제작시 높은 반응속도와 광전류 증폭이 가능하도록 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H10K 30/81 (2023.02)

H10K 30/85 (2023.02)

H10K 30/86 (2023.02)

H10K 71/12 (2023.02)

H10K 71/60 (2023.02)

(72) 발명자

이인서

서울특별시 광진구 능동로 50, A동 301호

백세웅

서울특별시 성북구 보문사길 111, 111동 802A호

안용남

서울특별시 중랑구 봉화산로56길 123, 2동 612호

명세서

청구범위

청구항 1

하부 전극층과 상부 전극층 간에 양자점 박막층이 형성된 광센서 소자로서,
상기 양자점 박막층은 양자점의 리간드(ligand)가 2종 이상의 염을 사용하여 치환된 것을 특징으로 하는,
양자점 기반의 광센서 소자.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 2종 이상의 염은 아세테이트 염인 것을 특징으로 하는,
양자점 기반의 광센서 소자.

청구항 3

청구항 2에 있어서,
상기 2종 이상의 염은 NH_4Ac 와 NaAc 를 포함하는 것을 특징으로 하는,
양자점 기반의 광센서 소자.

청구항 4

청구항 3에 있어서,
상기 NH_4Ac 와 상기 NaAc 의 농도비는 0.5~0.75 : 0.25~0.5 인 것을 특징으로 하는,
양자점 기반의 광센서 소자.

청구항 5

청구항 2에 있어서,
상기 하부 전극층 상에 전자 수송층이 도포되고,
상기 양자점 박막층 상에 정공 수송층이 형성된 것을 특징으로 하는,
양자점 기반의 광센서 소자.

청구항 6

하부 전극층 상에 전자 수송층을 도포하는 단계;
상기 전자 수송층 상에 양자점 박막층을 형성하는 단계를 포함하고,
상기 양자점 박막층은 양자점의 리간드(ligand)가 2종 이상의 염을 사용하여 치환된 것을 특징으로 하는,
양자점 기반의 광센서 소자의 제조 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,
상기 양자점 박막층을 형성하는 단계는,
올레산 리간드가 결합된 단적외선 대역 PbS (황화납)계 양자점을 합성하는 단계;

할로젠 리간드와 상기 2종 이상의 염을 유기용매에 녹인 전구체 용액과 상기 양자점을 혼합하는 단계;

상기 양자점을 침전 및 건조 후 용매에 재분산시키는 단계;

상기 양자점이 재분산된 용액을 상기 전자 수송층 상에 스핀 코팅(spin-coating)하여 상기 양자점 박막층을 형성하는 단계를 포함하는,

양자점 기반의 광센서 소자의 제조 방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 양자점 박막층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및

상기 정공 수송층 상에 상부 전극층을 증착하는 단계를 더 포함하는,

양자점 기반의 광센서 소자의 제조 방법.

청구항 9

청구항 6에 있어서,

상기 2종 이상의 염은 아세테이트 염인 것을 특징으로 하는,

양자점 기반의 광센서 소자의 제조 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 2종 이상의 염은 NH_4Ac 와 NaAc 를 포함하는 것을 특징으로 하는,

양자점 기반의 광센서 소자의 제조 방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 NH_4Ac 와 상기 NaAc 의 농도비는 0.5~0.75 : 0.25~0.5 인 것을 특징으로 하는,

양자점 기반의 광센서 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광센서 소자 및 그것의 제조 방법에 관한 것으로서, 특히 양자점을 이용한 광센서 소자 및 그것의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 물질의 크기가 수 내지 수십 나노미터(nm) 단위로 줄어들 경우 전기적, 광학적 성질이 크게 변화하게 되는데, 이러한 반도체 나노 입자를 양자점(Quantum dot)이라 한다. 양자점은 무기물질로서 고온에서 안정성이 떨어지는 유기물질에 비해 전기적으로 고온 안정성을 가지며, 전기적/광학적/기계적 특성이 우수하다.

[0003] 또한, 소재별로 빛의 파장에 따른 흡수율이 달라 선택적 파장 관리에 유리하기 때문에 광센서를 위한 산화물 반도체에 양자점을 이용한 기술이 최근 계속적으로 개발되고 있다.

[0004] 콜로이달 양자점은 벌크 소재와 다른 특성을 가지는 수 나노 크기의 반도체 결정으로서 작은 크기 때문에 에너지 상태의 자유도가 떨어지므로, 양자 구속 효과로 양자화된 에너지 상태에 의해 다양한 특성을 나타낸다.

[0005] 합성 과정에서 크기가 조절 가능하고, 이에 따라 흡수하는 엑시토닉 피크(excitonic peak) 위치가 달라지고 소재에 따라 적외선 영역까지 흡광범위를 조절 가능하므로, 이를 이용하여 태양전지, 광센서 등으로 연구가 진행

되고 있다.

- [0006] 광전 소자를 만들기 위해 박막을 형성할 필요가 있는데, 이때 용액 공정이 가능한 콜로이드 양자점 소재는 더욱 안정한 잉크 형태로 유지하기 위해 표면에 리간드를 반응시켜 서로 응집되지 않도록 한다.
- [0007] 합성 과정에서 서로 뭉쳐 입자 균일도가 떨어지는 것을 막기 위해 올레산(oleic acid) 리간드를 표면에 붙인 상태로 안정성 높은 잉크 상태를 유지하고, 이는 리간드의 긴 길이로 인해 박막상태로 만들 때 전하 수송을 방해하고 양자점 간의 거리가 멀어져 박막 두께 대비 흡광 정도를 떨어뜨린다.
- [0008] 따라서 티올 계열 리간드를 사용하거나(공개특허 10-2017-0059354), 피리딘 계열 리간드(공개특허 10-2020-0186751), 할로젠 리간드 등을 치환하는 방법이 연구되어 왔다. 여전히 몇몇의 경우에는 리간드의 크기가 커서 전하 수송에 용이하지 않고, 너무 짧은 리간드를 사용할 경우에 잉크 안정성이 떨어지거나, 분산 안정성을 높이기 위해 한계가 존재하며, 양자효율을 극대화하기 어려우며 광 센싱이 어려운 한계를 가진다.
- [0009] 치환된 양자점을 사용한 광센서 소자를 만들 때 광센서의 구조는 크게 포토컨덕터(photoconductor), 포토트랜지스터(phototransistor), 포토다이오드(photodiode)의 3가지로 나뉘며 포토컨덕터 및 트랜지스터의 경우 바이어스가 걸린 상태에서 전극으로부터의 전하 주입이 가능하여 낮은 세기의 빛에도 100% 이상의 광전류 증폭이 가능하지만 전하 추출이 느려 반응속도가 느린 점이 단점으로 작용하며 포토다이오드의 경우 built-in voltage에 의해 전하 추출이 빠르므로 반응속도가 빠르지만, 광전류 증폭이 안되기 때문에 광자 1개 당 전하 쌍 하나 이상을 추출하기 힘든 단점을 가진다.
- [0010] 따라서 용액 공정시에 잉크 안정성을 높이고, 광센서 소자 제작시 높은 반응속도와 광전류 증폭이 가능하도록 하는 양자점 또는 소자설계가 필요하다.
- [0011] 이상의 배경기술에 기재된 사항은 발명의 배경에 대한 이해를 돕기 위한 것으로서, 이 기술이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 이미 알려진 종래기술이 아닌 사항을 포함할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2017-0059354호
(특허문헌 0002) 한국공개특허공보 제10-2020-0186751호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하고자 안출된 것으로서, 본 발명은 용액 공정시에 잉크 안정성을 높이고, 광센서 소자 제작시 높은 반응속도와 광전류 증폭이 가능하도록 하는 양자점 기반의 광센서 소자 및 그것의 제조 방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 일 관점에 의한 양자점 기반의 근적외선 광센서 소자는, 하부 전극층과 상부 전극층 간에 양자점 박막층이 형성된 광센서 소자로서, 상기 양자점 박막층은 양자점의 리간드(ligand)가 2종 이상의 염을 사용하여 치환된 것을 특징으로 한다.
- [0015] 여기서, 상기 2종 이상의 염은 아세테이트 염인 것을 특징으로 한다.
- [0016] 나아가, 상기 2종 이상의 염은 NH_4Ac 와 NaAc 를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 더 나아가, 상기 NH_4Ac 와 상기 NaAc 의 농도비는 0.5~0.75 : 0.25~0.5 인 것을 특징으로 한다.
- [0018] 한편, 상기 하부 전극층 상에 전자 수송층이 도포되고, 상기 양자점 박막층 상에 정공 수송층이 형성된 것을 특징으로 한다.
- [0019] 다음으로, 본 발명의 일 관점에 의한 양자점 기반의 광센서 소자의 제조 방법은, 하부 전극층 상에 전자 수송층

을 도포하는 단계, 상기 전자 수송층 상에 양자점 박막층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 양자점 박막층은 양자점의 리간드(ligand)가 2종 이상의 염을 사용하여 치환된 것을 특징으로 한다.

[0020] 그리고, 상기 양자점 박막층을 형성하는 단계는, 올레산 리간드가 결합된 단적외선 대역 PbS(황화납)계 양자점을 합성하는 단계, 할로젠 리간드와 상기 2종 이상의 염을 유기용매에 녹인 전구체 용액과 상기 양자점을 혼합하는 단계, 상기 양자점을 침전 및 건조 후 용매에 재분산시키는 단계, 상기 양자점이 재분산된 용액을 상기 전자 수송층 상에 스핀 코팅(spin-coating)하여 상기 양자점 박막층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0021] 그리고, 상기 양자점 박막층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계 및 상기 정공 수송층 상에 상부 전극층을 증착하는 단계를 더 포함한다.

[0022] 한편, 상기 2종 이상의 염은 아세테이트 염인 것을 특징으로 한다.

[0023] 그리고, 상기 2종 이상의 염은 NH_4Ac 와 NaAc 를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0024] 여기서, 상기 NH_4Ac 와 상기 NaAc 의 농도비는 0.5~0.75 : 0.25~0.5 인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 양자점 기반의 근적외선 광센서 소자 및 그것의 제조 방법에 의하면, 양자점 리간드 치환 시 두 가지 종류의 염 보조제 도입을 통해 유기용매 상에서 양자점의 분산성이 향상되고, 용액공정시 박막 균일도 향상을 얻을 수 있으며, 광센서 제작시 역 바이어스 환경에서 100% 이상의 양자효율을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 양자점 기반 근적외선 광센서 소자를 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는 양자점 나노 결정을 나타낸 것이다.

도 3 및 도 4는 양자점 나노 결정의 NH_4Ac 단일염 처리 결과를 나타낸 것이다.

도 5 및 도 6은 양자점 나노 결정의 NaAc 단일염 처리 결과를 나타낸 것이다.

도 7 및 도 8은 양자점 나노 결정의 이중 염 처리 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 염 처리에 따른 양자효율을 나타낸 것이다.

도 10은 이중 염 처리시 농도 조절 결과를 나타낸 것이고, 도 11은 이때의 과정을 설명한 것이다.

도 12는 이중 염 처리시 농도 비율에 따른 광응답도를 나타낸 것이다.

도 13은 본 발명의 양자점 기반 근적외선 광센서 소자를 구체적으로 도시한 것이다.

도 14 내지 도 17은 본 발명에 의한 성능 지표를 나타낸 것이다.

도 18 내지 도 21은 NaAc 단일염 처리시 성능 지표를 나타낸 것이다.

도 22 내지 도 25는 NH_4Ac 단일염 처리시 성능 지표를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명과 본 발명의 동작상의 이점 및 본 발명의 실시에 의하여 달성되는 목적을 충분히 이해하기 위해서는 본 발명의 바람직한 실시 예를 예시하는 첨부 도면 및 첨부 도면에 기재된 내용을 참조하여야만 한다.

[0028] 본 발명의 바람직한 실시 예를 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기술이나 반복적인 설명은 그 설명을 줄이거나 생략하기로 한다.

[0029] 도 1은 본 발명의 양자점 기반 근적외선 광센서 소자를 개략적으로 도시한 것이다. 본 발명은 양자점을 포함하는 라이다(LiDAR) 등을 위한 근적외선 광센서 소자로서, 하부 전극층(11)과 상부 전극층(12) 간에 양자점 박막층(30)이 형성된 양자점 기반 근적외선 광센서 소자이다.

[0030] 그리고, 하부 전극층(11) 상에는 전자 수송층(21)이 형성되고, 상부 전극층(12) 하부에는 정공 수송층(22)이 형성될 수 있다.

- [0031] 본 발명은 양자점의 리간드 치환시 복수의 중, 특히 2종의 염 보조제 도입을 통해 유기용매 상에서 양자점의 분산성이 향상되고, 용액공정시 박막 균일도 향상을 얻을 수 있으며, 광센서 제작시 역 바이어스 환경에서 100% 이상의 양자효율을 얻을 수 있도록 한 광센서 소자이다.
- [0032] 즉, 할로젠 리간드로 치환할 때 두 가지 이상의 아세테이트 염을 사용하여 표면 치환한 양자점 및 이를 이용한 소자 제조방법에 관한 것이다.
- [0033] 도 2는 양자점 나노 결정을 나타낸 것이며, 도 3 및 도 4는 양자점 나노 결정의 NH_4Ac 단열염 처리 결과를 나타낸 것이다.
- [0034] 할로젠 리간드에 NH_4Ac 의 단열염 처리 결과, (100) 결정면 흡착으로 인한 표면 응집 및 잉크 분산성이 악화되게 된다.
- [0035] 도 5 및 도 6은 양자점 나노 결정의 NaAc 단열염 처리 결과를 나타낸 것인데, 할로젠 리간드에 NaAc 의 단열염 처리 결과, (100) 표면 반응에 의한 카운터 이온 부족 및 할로젠 리간드 치환 반응 정도가 감소하게 된다.
- [0036] 그리고, 도 7 및 도 8은 양자점 나노 결정의 이중 염 처리 결과를 나타낸 것으로서, (100), (111) 결정면 표면 치환이 안정화되고, 잉크 분산성이 증가하게 된다.
- [0037] 도 9는 이러한 단일 염 처리와 본 발명의 이중 염 처리에 따른 양자효율을 나타낸 것으로서, 이중 염 처리시 보다 높은 양자효율을 얻을 수 있음을 알 수 있다.
- [0038] 보다 구체적으로, 도 10은 이중 염 처리시 농도 조절 결과를 나타낸 것이고, 도 11은 이때의 과정을 설명한 것이다.
- [0039] NH_4Ac 염 농도를 조절하면, (100) 표면 반응 방해로 인한 소량의 양자점의 응집이 유도되고, 새로운 에너지 상태 형성 유도로 인한 전하 트랩 농도가 증가하며, 트랩으로 인한 역 바이어스 환경 광 증폭을 유도할 수 있다.
- [0040] 도 12에서 참조되는 바와 같이, 이중 염의 농도를 조절함으로써, 단일 염 처리에 비해 광응답도가 우수함을 알 수 있다. 특히, $\text{NaAc} : \text{NH}_4\text{Ac} = 0.5 \sim 0.75 : 0.25 \sim 0.5$ 에서 광 응답도가 더욱 우수함을 알 수 있다.
- [0041] 다음, 도 13은 본 발명의 양자점 기반 근적외선 광센서 소자를 구체적으로 도시한 것이며, 이를 참조하여 본 발명의 양자점 기반 근적외선 광센서 소자의 제조 방법을 설명한다.
- [0042] 올레산 리간드가 결합된 단적외선 대역 PbS (황화납)계 양자점을 합성한다.
- [0043] 0.1M PbI_2 , 0.02M PbBr_2 리간드와 0.011M $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$ 염, 0.033M $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ 염을 유기용매 N,N-디메틸포름아미드에 녹인 전구체 용액 10mL을 양자점 1mL와 옥테인 30mL를 함께 넣어 볼텍스(vortex) 과정을 통해 반응시킨다.
- [0044] Phase shift 방식으로 반응한 후 옥테인 10mL를 다시 넣어주어 린싱(rinsing) 과정을 거쳐 제거된 리간드 및 치환되지 않은 양자점을 제거한다.
- [0045] 그리고, Anti-solvent인 톨루엔 5mL를 넣어주고 원심분리 과정을 통해 양자점을 침전, 이후 건조 과정 후 n-부틸아민 : 디메틸포름아미드가 혼합된 용매에 재분산시킨 후 하부 전극층(11)인 ITO 투명전극과 ZnO 전자 수송층(21)이 도포된 박막에 300mg/ml 농도의 용액으로 스핀 코팅(spin-coating) 방식으로 양자점 박막층(30)을 형성한다.
- [0046] 이렇게 박막 위에 올레산 리간드가 결합된 PbS 양자점을 2500rpm 속도로 약 10초간 스핀 코팅 후 1,2-에탄다이올 용액을 소킹(soaking) 시킨 후 용매로 린싱하는 방식을 사용하여 정공 수송층(22)을 제조한다.
- [0047] 그리고, 열증착 과정을 통해 금을 증착하여 상부 전극층(12)을 형성한다.
- [0048] 이를 통해 짧은 할로젠 리간드를 가지고 있음에도 잉크의 높은 용액 안정성을 통한 균일한 박막 형성이 가능하다.
- [0049] 이러한 방법 예시는 양자점의 크기와, 합성 환경에 따라서 달라질 수 있으며 리간드 및 염의 농도가 달라짐에 따라 리간드 치환된 정도가 달라질 수 있다.
- [0050] 이상과 같이 제조된 본 발명의 근적외선 광센서 소자의 성능 지표를 도 14 내지 도 17을 참조하여 설명한다.

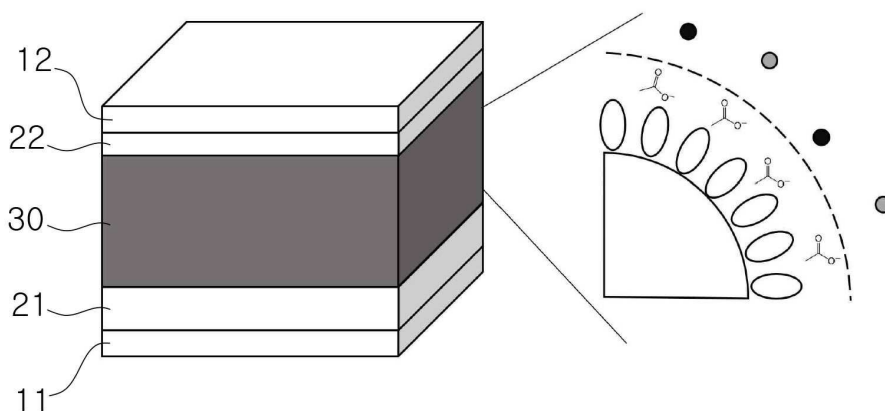
- [0051] 도 14 및 도 15를 참조하면, 단적외선 영역 양자점을 사용하여 단적외선 영역 흡광이 가능하며, 역 바이어스 환경에서 광전류 증폭으로 양자효율 100% 이상, 광응답도 1 A/W 이상의 높은 성능을 지니고 있음을 알 수 있다.
- [0052] 그리고, 도 16 및 도 17을 참조하면, 포토다이오드 형태를 취하고 있으므로 다른 형태의 광 소자들보다 높은 반응 속도를 가지고 있고, 노이즈를 최소화하여 1012 Jones 이상의 검출감도(Detectivity)를 지니고 있다.
- [0053] 도 18 내지 도 21은 NaAc 단일염 처리시 성능 지표를 나타낸 것이다.
- [0054] 도 18 및 도 19를 참조하면, NaAc 단일 염 처리를 통한 할로젠 리간드 치환 후 리간드 치환도가 낮아 추출이 잘 되지 않고, 광전류 증폭 현상이 일어나지 않는다.
- [0055] 그리고, 도 20 및 도 21을 참조하면, 트랩에 의한 증폭이 일어나지 않으므로 비교적 반응시간이 빠르지만 여전히 노이즈가 크므로 추출이 잘 안되는 현상이 일어난다.
- [0056] 다음, 도 22 내지 도 25는 NH₄Ac 단일염 처리시 성능 지표를 나타낸 것이다.
- [0057] 도 22 및 도 23을 참조하면, NH₄Ac 단일 염 처리를 통한 할로젠 리간드 치환 후 표면 응집에 의한 광전류 증폭은 일부 일어나지만 적외선 영역대에서 추출 효율이 떨어짐을 알 수 있고, 도 24 및 도 25를 참조하면, 표면 패시베이션 미흡으로 인해 노이즈 발생에 따라 Detectivity가 감소함을 알 수 있다.
- [0058] 이상과 같은 본 발명은 예시된 도면을 참조하여 설명되었지만, 기재된 실시 예에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양하게 수정 및 변형될 수 있음은 이 기술의 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다. 따라서 그러한 수정 예 또는 변형 예들은 본 발명의 특허청구범위에 속한다 하여야 할 것이며, 본 발명의 권리범위는 첨부된 특허청구범위에 기초하여 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

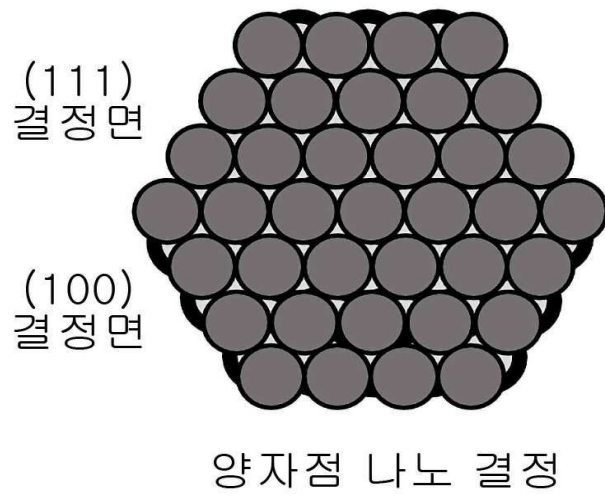
- [0059] 11 : 하부 전극층
12 : 상부 전극층
21 : 전자 수송층
22 : 정공 수송층
30 : 양자점 박막층

도면

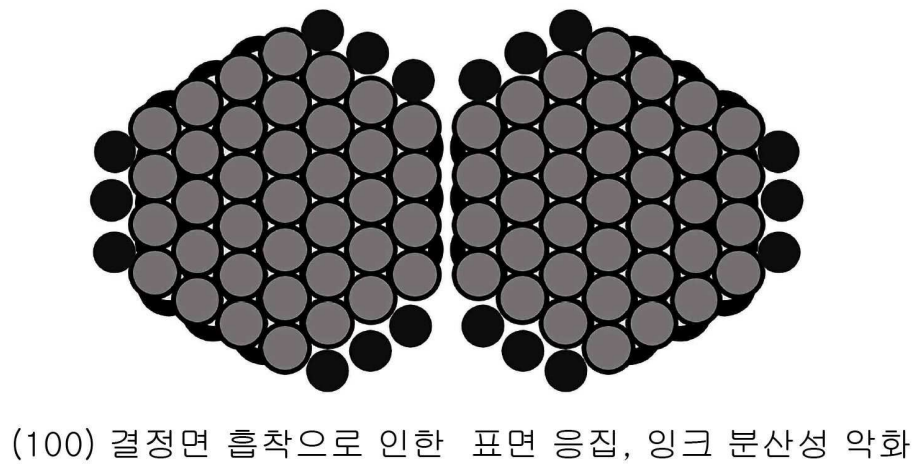
도면1



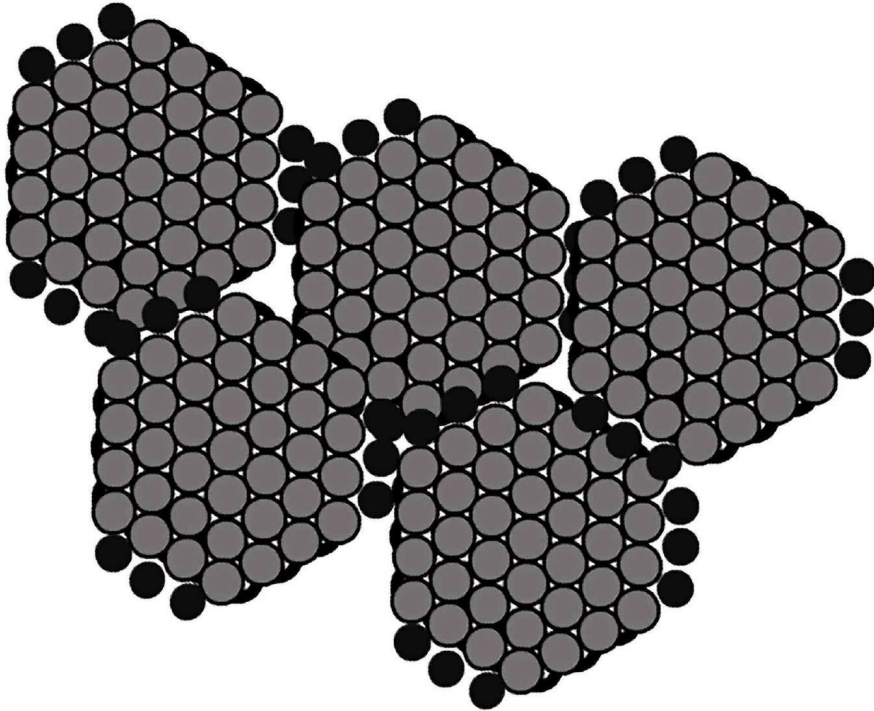
도면2



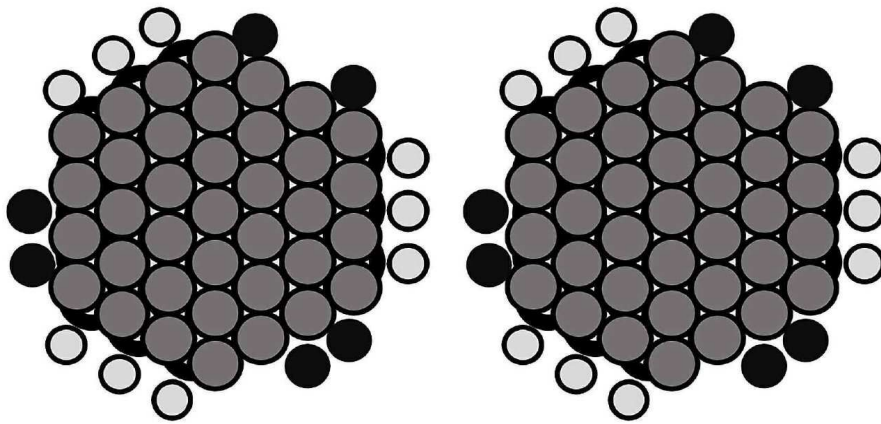
도면3



도면4

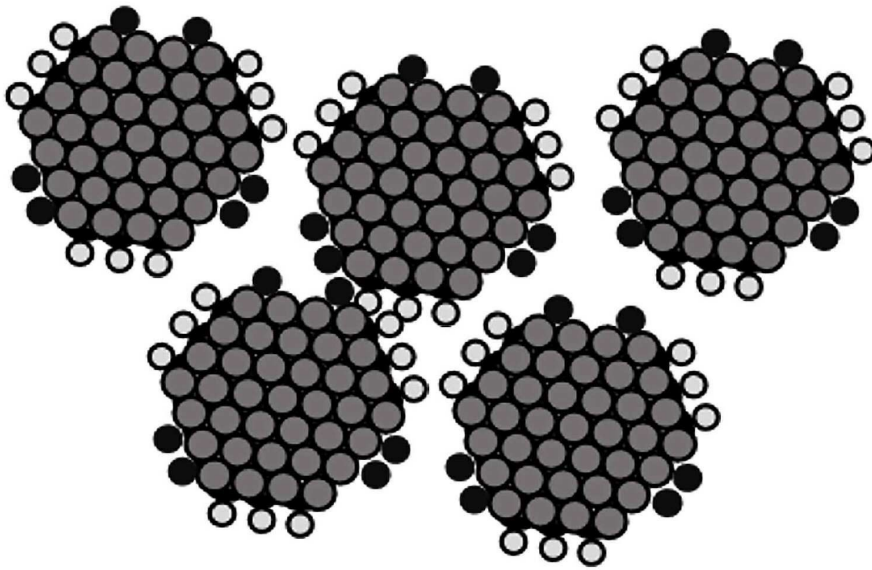


도면5

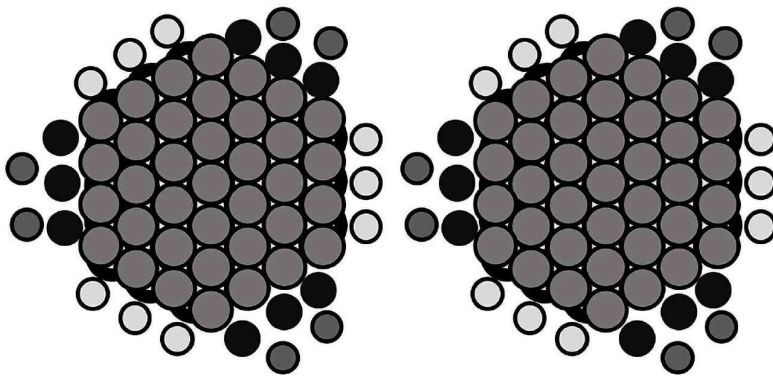


(100) 표면 반응에 의한 카운터 이온 부족
할로젠 리간드 치환 반응 정도 감소

도면6

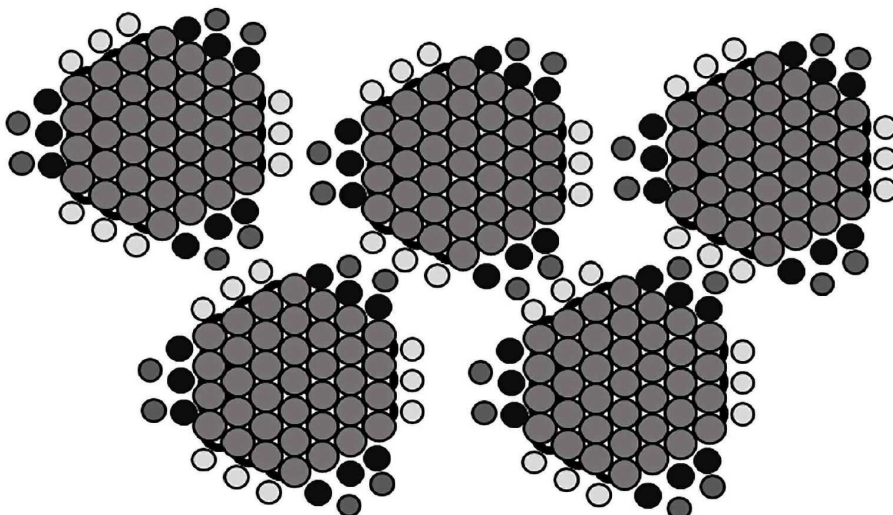


도면7

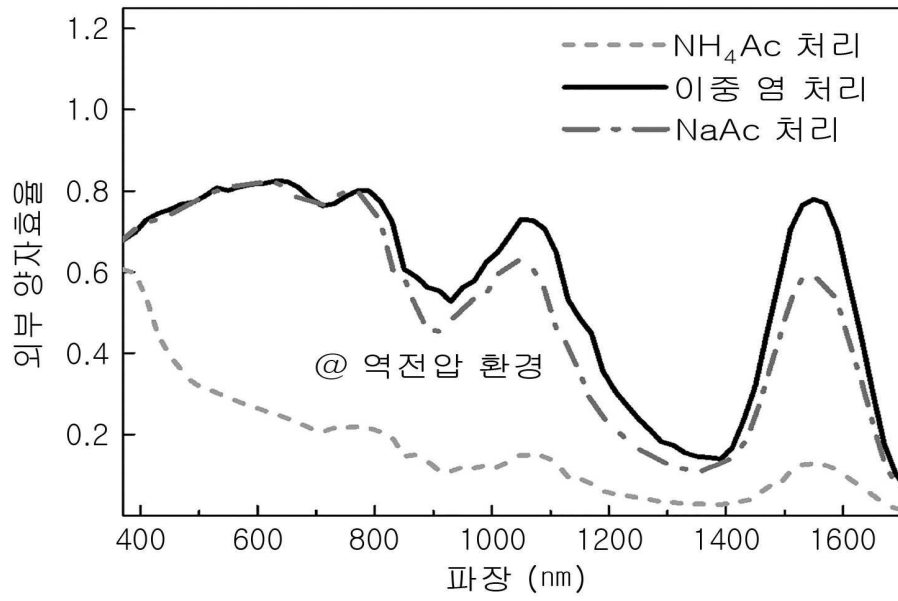


(100), (111) 결정면 표면 치환 안정화 및 잉크 분산성 증가

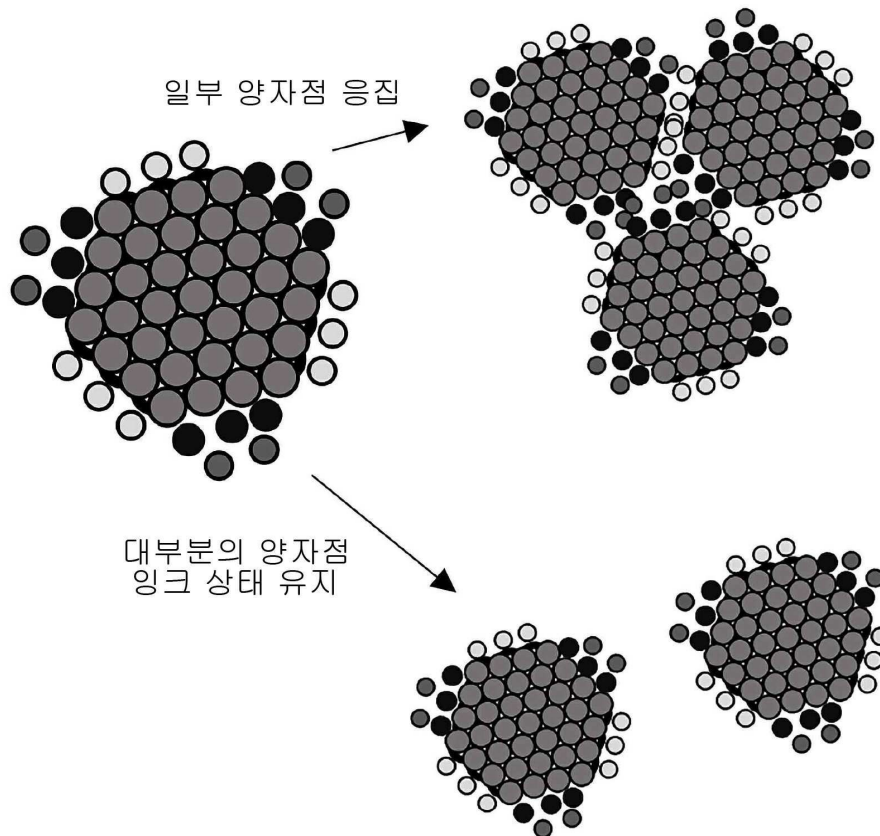
도면8



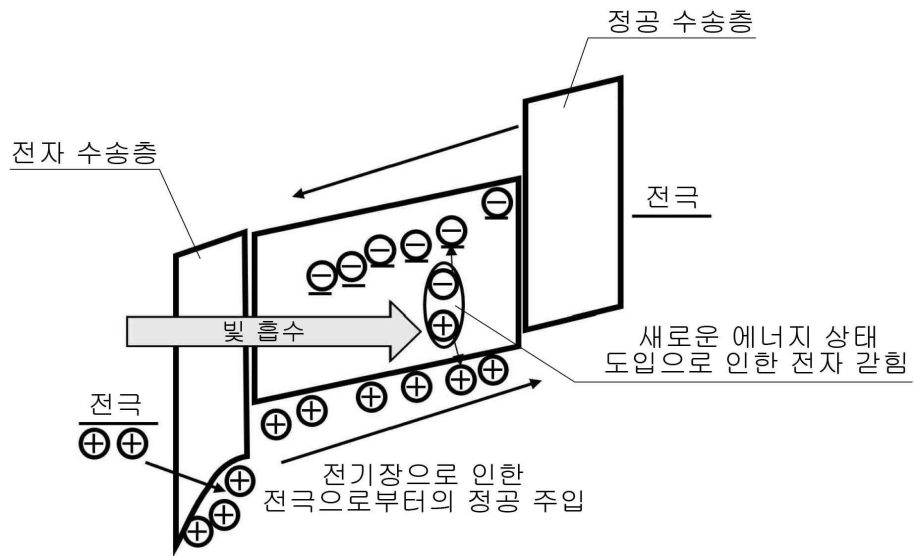
도면9



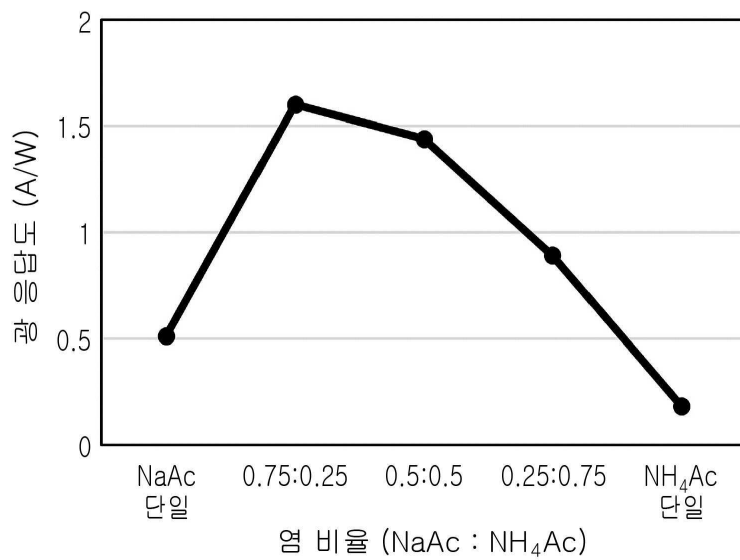
도면10



도면11

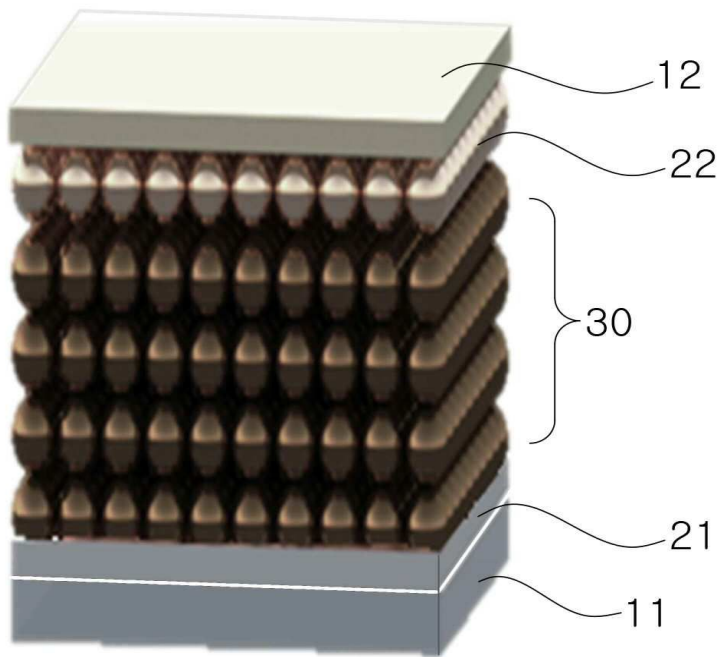


도면12

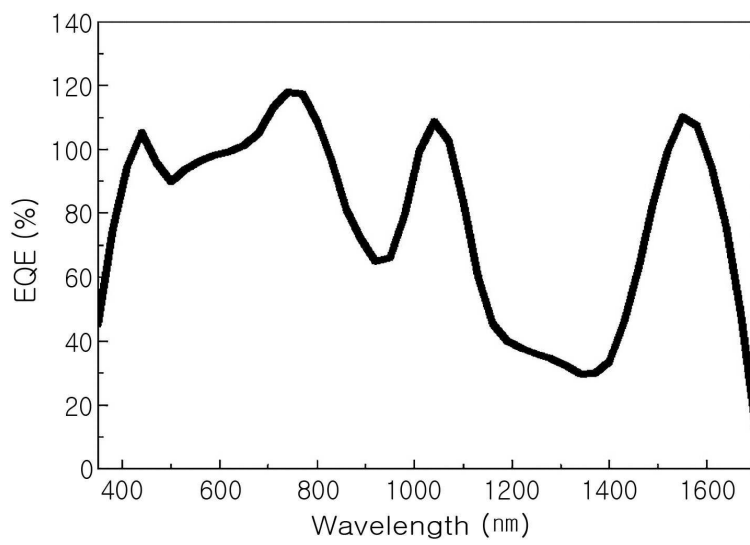


<이중 염 비율에 따른 광응답도 (-2 V 환경 기준)>

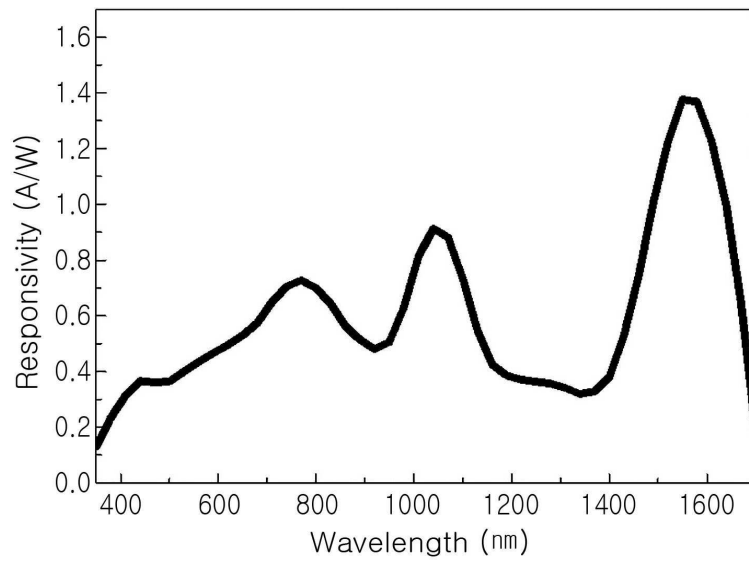
도면13



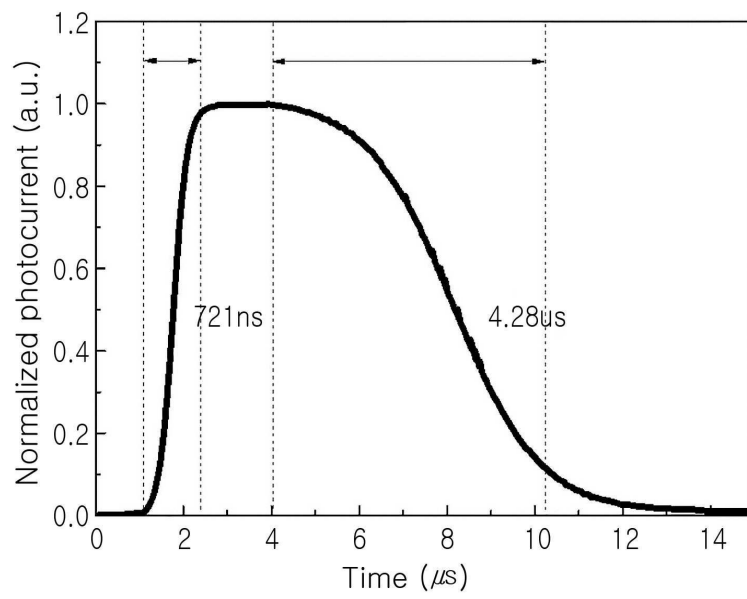
도면14



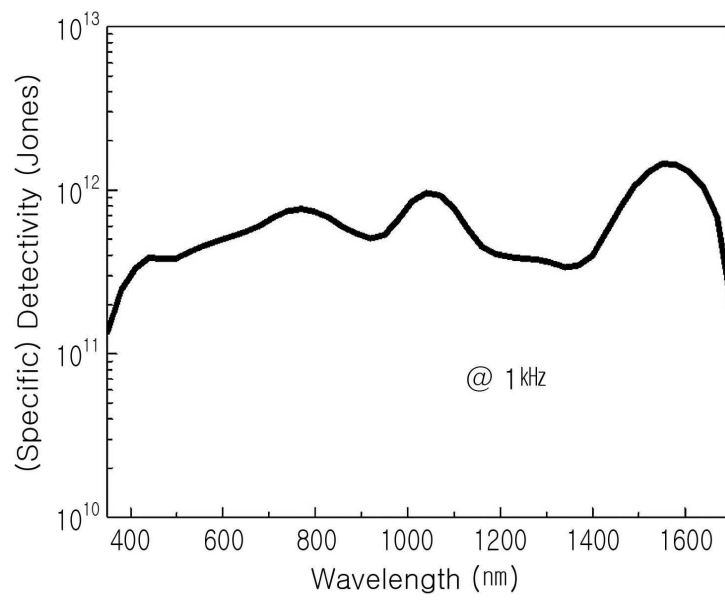
도면15



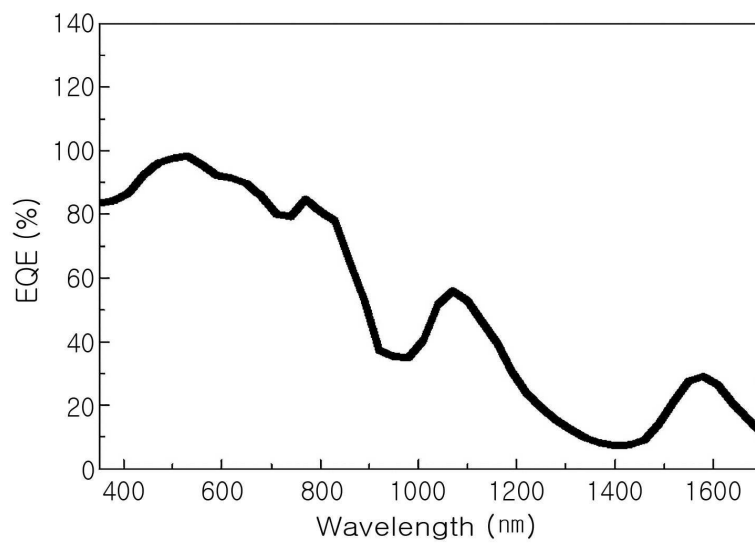
도면16



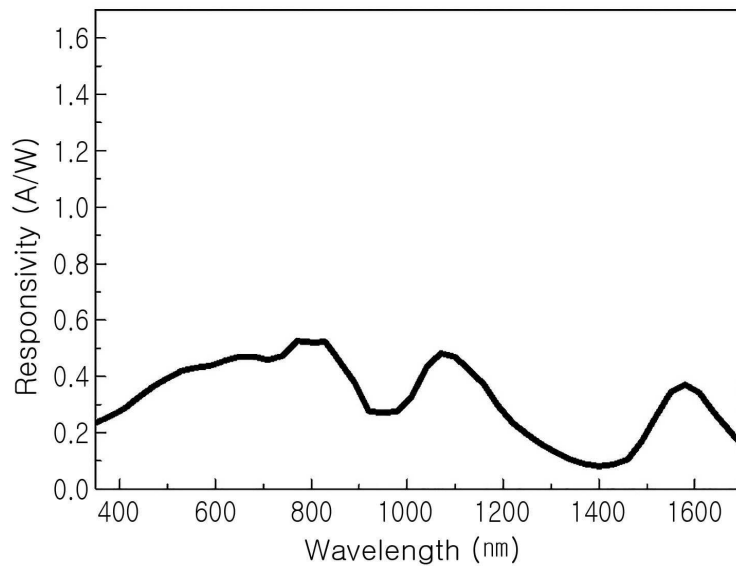
도면17



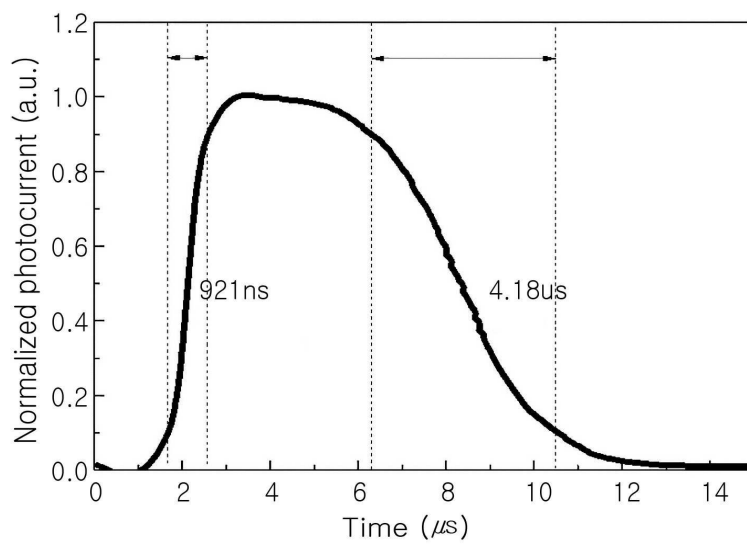
도면18



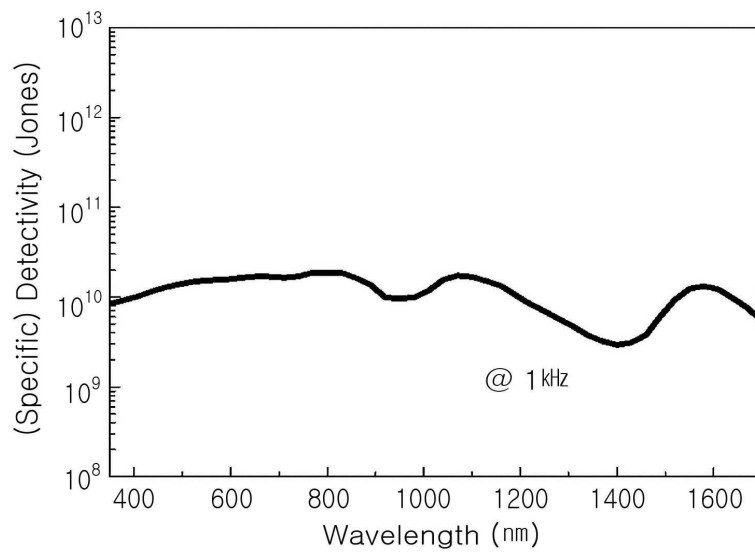
도면19



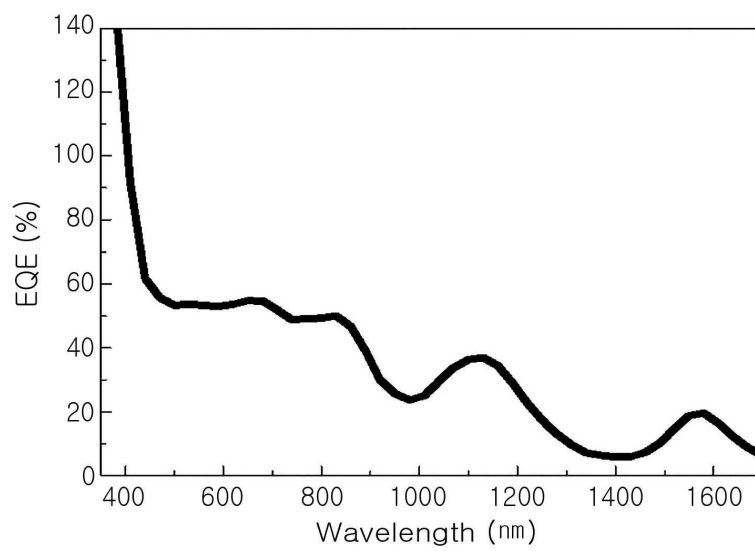
도면20



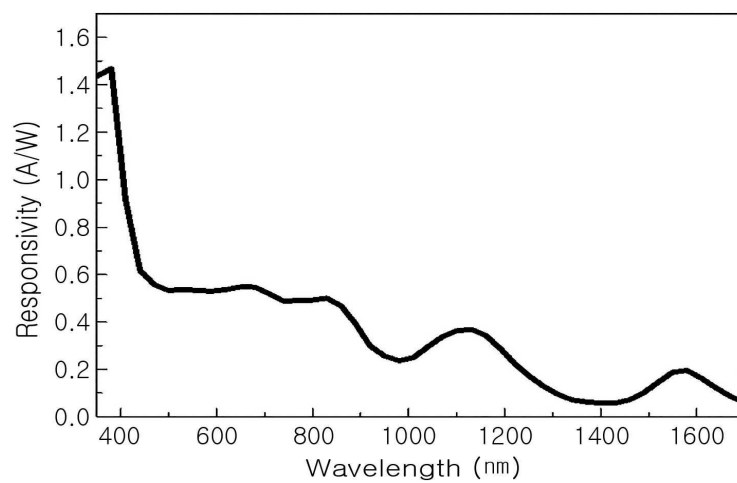
도면21



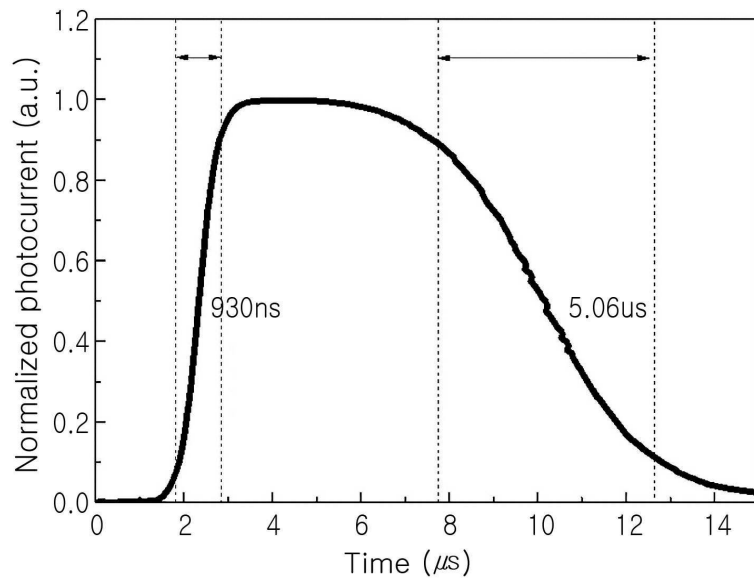
도면22



도면23



도면24



도면25

