

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021년 6월 17일 (17.06.2021)



(10) 국제공개번호
WO 2021/118272 A1

- (51) 국제특허분류:
H01L 31/0352 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
H01L 31/036 (2006.01) H01L 31/0216 (2006.01)
H01L 31/032 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/018081
- (22) 국제출원일: 2020년 12월 10일 (10.12.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2019-0163888 2019년 12월 10일 (10.12.2019) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION)
[KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 임상혁 (IM, Sang Hyuk); 18482 경기도 화성시 동탄순환대로21길 53, 1314동 301호, Gyeonggi-do (KR).
허진혁 (HEO, Jin Hyuck); 02841 서울시 성북구 안암로 145, 신공학관 732호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 김연권 (KIM, Youn Gwon); 05836 서울시 송파구 법원로 127 문정대명벨리온 15층 1501호 및 1502호, 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,

ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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.

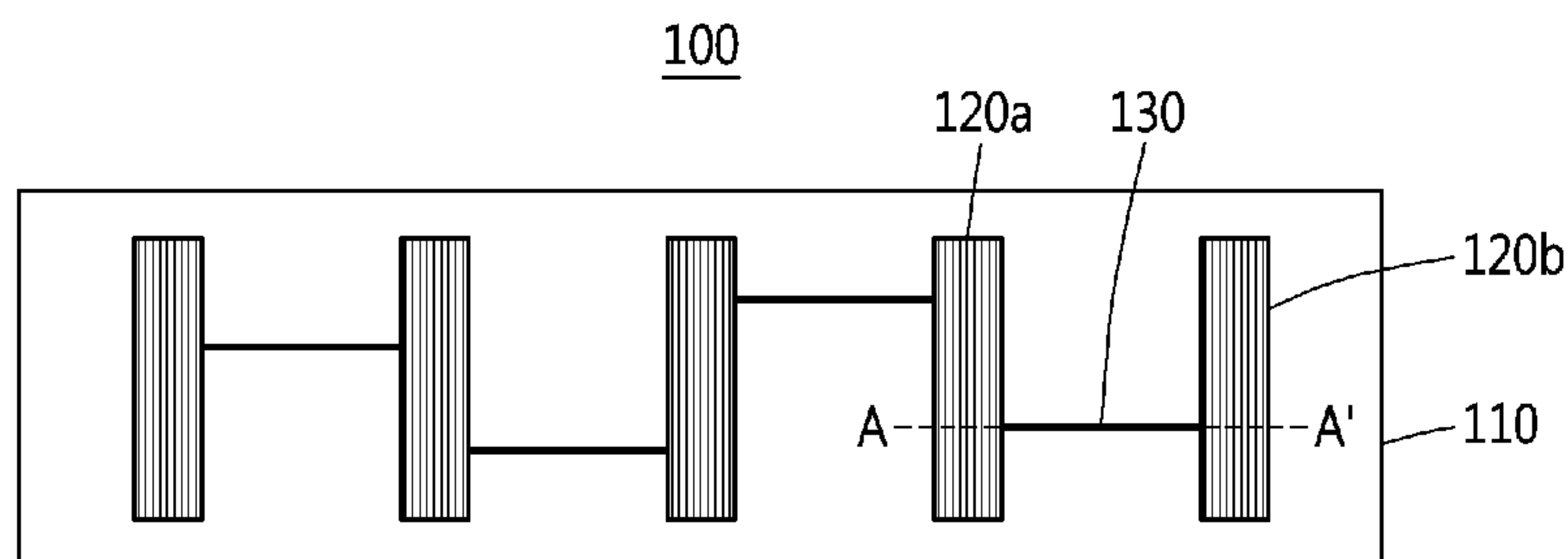
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: PEROVSKITE PHOTODETECTOR DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 페로브스카이트 광검출 소자 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention provides a perovskite photodetector device and a method for manufacturing same. The perovskite photodetector device according to an embodiment of the present invention has a photo-detectivity of 10^{15} - 10^{20} jones and a photo-responsivity of 10^4 - 10^8 A/W, and the range of the detectable spectrum can be easily controlled by adjusting the composition of a perovskite compound. Thus, a perovskite photodetection device exhibiting excellent photo-detectivity over the entire spectrum can be provided.

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

WO 2021/118272 A1

명세서

발명의 명칭: 페로브스카이트 광검출 소자 및 이의 제조방법 기술분야

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

배경기술

- [2] 기존의 광 검출기는 반도체 소자를 이용하여 빛을 감지하였고, 감지되는 빛의 파장 영역은 사용되는 반도체 소자의 밴드갭 에너지에 따라 결정된다.
- [3] 즉, 반도체 소자의 밴드갭보다 큰 에너지를 갖는 빛은 가전자대(valence band)의 전자를 전도대(conduction band)로 여기시켜, 상기 반도체 소자의 전기적 특성을 변화시킴으로써 빛이 감지된다.
- [4] 따라서, 상기 반도체 소자의 밴드갭 에너지보다 작은 에너지를 갖는 빛은 감지할 수 없다. 이에 따라 실리콘의 경우는 $1.1\ \mu\text{m}$ 보다 큰 파장을 갖는 적외선 영역의 빛의 감지가 불가능하다.
- [5] 감지 가능한 빛의 파장을 변화시키기 위해서는 상기 밴드갭 에너지를 조정해야 하는데, 밴드갭 에너지를 조정하기 위해서 불순물을 도핑하는 방법 또는 다른 원소의 반도체 소자를 이용하는 방법을 채용해왔다.
- [6] 페로브스카이트 물질들은 광 검출기와 광전 소자의 활성 층들로서 사용될 수 있다.
- [7] 그러나, 페로브스카이트를 사용하여 광전 소자를 제조할 때, 미리 규정된 패턴으로 페로브스카이트를 구조화하는 데는 어려움이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

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

과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자는, 기판; 상기 기판 상에 패턴닝(patterning) 된 제1 전극 및 제2 전극; 및 상기 기판 상에 형성되고, 상기 제1 전극 및 제2 전극과 접촉된 구조를 가지며 빛을 감지하는 감지부를 포함하고, 상기 감지부는 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [10] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 따르면, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 할라이드 치환 반응에 의해 서로 상이한 1가 음이온을 포함할 수 있다.

- [11] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 따르면, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어는 결정 격자 구조가 입방정계(cubic), 정방정계(tetragonal), 사방정계(orthorhombic), 사방 육면체(rhombohedral), 층상(layer) 및 이합체(dimer) 중 어느 하나일 수 있다.
- [12] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 따르면, 상기 적어도 하나의 나노와이어는 하기 화학식으로 표시되는 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자.
- [13] [화학식]
- [14] $A_aM_bX_c$
- [15] (상기 화학식에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가의 금속 양이온 또는 3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, 상기 M이 2가의 금속 양이온인 경우 $a+2b=c$ 이며, 상기 M이 3가의 금속 양이온인 경우 $a+3b=c$ 임.)
- [16] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 따르면, 상기 적어도 하나의 나노와이어는 1nm 내지 100nm의 평균 직경을 가질 수 있다.
- [17] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 따르면, 상기 적어도 하나의 나노와이어는 1 μ m 내지 1,000 μ m의 평균 길이를 가질 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 따르면, 상기 적어도 하나의 나노와이어의 표면은 상기 2가의 금속 양이온 또는 상기 3가의 금속 양이온 또는 상기 1가의 음이온과 킬레이트 결합하여 알킬 리간드를 형성하는 부동화제에 의해 부동화될 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 따르면, 상기 적어도 하나의 나노와이어의 표면은 상기 단결정 페로브스카이트 화합물보다 큰 밴드 갭을 가지는 물질로 코팅될 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 따르면, 상기 페로브스카이트 광검출 소자의 광 응답성(responsivity)은 10^4 A/W 내지 10^8 A/W 인 것을 특징으로 한다.
- [21] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에서, 상기 페로브스카이트 광검출 소자의 광 검출 성능(detectivity)은 10^{15} jones 내지 10^{20} jones 인 것을 특징으로 한다.
- [22] 본 발명의 다른 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법은, 기판 상에 전극 물질을 형성하는 단계; 상기 전극 물질을 패터닝 하여 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 단계; 및 상기 제1 전극 및 제2 전극과 접촉하도록 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 코팅하여 감지부를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [23] 본 발명의 다른 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법에 따르면, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 할라이드 치환 반응에 의해 서로 상이한 1가 음이온을 포함할 수 있다.
- [24] 본 발명의 다른 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법에

따르면, 상기 전극 물질을 패터닝 하여 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 단계는, 포토 리소그래피 패터닝 공정을 통하여 상기 기판 상에 상기 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 것을 특징으로 한다.

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

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

발명의 효과

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

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

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

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

도면의 간단한 설명

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

[32] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법을 도시한 흐름도이다.

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

[34] 도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 단결정 페로브스카이트

화합물을 이용한 단일의 나노와이어를 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)한 데이터를 도시한 것이다.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

발명의 실시를 위한 형태

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

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

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

[47] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라

다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[57] 예를 들어, 기판(110)은 고분자 기판일 수 있으며, 고분자 기판은 폴리에스테르(Polyester), 폴리비닐(Polyvinyl), 폴리카보네이트(Polycarbonate), 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리아세테이트(Polyacetate), 폴리이미드(Polyimide), 폴리에테르술폰(Polyethersulphone; PES), 폴리아크릴레이트(Polyacrylate; PAR), 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylenenaphthelate; PEN) 및

폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethyleneterephehalate; PET)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나의 물질로 구성된 투명한 플렉서블의 물질로 이루어질 수 있으나, 상기 물질에 한정되지 않는다.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[70] [화학식]

[71] $A_aM_bX_c$

- [72] 상기 화학식에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가의 금속 양이온 또는 3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, 상기 M이 2가의 금속 양이온인 경우 $a+2b=c$ 의 식을 만족하며, 상기 M이 3가의 금속 양이온인 경우 $a+3b=c$ 의 식을 만족한다.
- [73] 상기 A는 1가의 유기 양이온, 1가의 무기 양이온 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [74] 구체적으로, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 상기 화학식 중 A의 종류에 따라, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물(organic/inorganic hybrid perovskite compound) 또는 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물(inorganic metal halide perovskite compound)일 수 있다.
- [75] 보다 구체적으로, 상기 화학식에서 A가 1가의 유기 양이온일 경우, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 유기물인 A와, 무기물인 M 및 X로 구성되어 유기물과 무기물이 복합 구성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물일 수 있다. 반면, 상기 화학식에서 A가 1가의 무기 양이온일 경우, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 무기물인 A, M 및 X로 구성되어 전부 무기물로 구성된 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물일 수 있다.
- [76] 상기 1가의 유기 양이온은 C_{1-24} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기($-NH_3$), 수산화기($-OH$), 시아노기($-CN$), 할로젠기, 니트로기($-NO$), 메톡시기($-OCH_3$) 또는 이미다졸리움기가 치환된 C_{1-24} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [77] 상기 1가의 무기 양이온은 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , $Cu(I)^+$, $Ag(I)^+$, $Au(I)^+$ 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [78] 상기 M이 2가의 금속 양이온인 경우 Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{2+} , Zr^{2+} , Hf^{2+} , Rf^{2+} 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [79] 상기 M이 3가의 금속 양이온인 경우 In^{3+} , Bi^{3+} , Co^{3+} , Sb^{3+} , Ni^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Tl^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+} 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [80] 상기 X는 F, Cl, Br, I, SCN, BF_4 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [81] 실시예에 따라서, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 할라이드 치환 반응에 의해 서로 상이한 1가 음이온을 포함할 수 있어, 할라이드 치환 반응을 통해 단결정 페로브스카이트 화합물 내 할라이드 조성을 조절할 수 있다.
- [82] 예를 들어, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 Br과 Cl를 포함할 수 있다.
- [83] 구체적으로, 상기 할라이드 치환 반응은 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어 합성 후 할라이드 음이온 소스 물질을 이용하여 페로브스카이트 화합물에 포함된 1가 음이온의 일부를 할라이드 음이온 소스 물질의 할라이드 음이온으로 치환할 수 있다.
- [84] 실시예에 따라서, 상기 할라이드 음이온 소스 물질은 요오드화수소(HI), 브롬화수소(HBr) 및 염화수소(HCl) 중 어느 하나를 포함할 수 있으며, 1가의 할라이드 음이온을 제공할 수 있는 물질이라면 그 종류에 제한이 없다.
- [85] 상기 할라이드 치환 반응은 후술할 도 3에서 자세히 다루도록 한다.

- [86] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)는 할라이드 조성이 조절된 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 나노와이어로 감지부(130)를 형성하여, 페로브스카이트 광검출 소자(100)의 광 감지능을 향상시킬 수 있다.
- [87] 구체적으로 설명하면, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 할라이드 조성이 달라지면 흡수하는 파장이 달라질 수 있다.
- [88] 예를 들어, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물에 포함된 Cl이 Br 또는 I로 치환되면서 흡수하는 파장이 400nm에서 550 nm 또는 800 nm와 같이 장파장으로 이동할 수 있다.
- [89] 따라서, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물의 할라이드 치환 반응을 통해 할라이드 조성을 조절함으로써 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 나노와이어의 흡수되는 파장을 미세하기 조절할 수 있다.
- [90] 이때, 상기 할라이드 치환 반응은 상기 단결정 페로브스카이트 화합물에 포함된 1가의 음이온 중 일부를 할라이드 음이온 소스 물질의 할라이드 음이온으로 치환하는 것으로, 구체적으로 예를 들면 상기 단결정 페로브스카이트 화합물에 포함된 Br_3 을 $\text{Br}_{3-x}\text{I}_x$ ($0 < x < 3$, x 는 자연수)로 치환할 수 있다.
- [91] 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 1가의 양이온, 2가 또는 3가의 금속 양이온 및 1가의 음이온을 포함하는 바, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 상기 적어도 하나의 나노와이어 표면은 상기 2가의 금속 양이온 또는 상기 3가의 금속 양이온 또는 상기 1가의 음이온이 부동화제와 킬레이트 결합하여 형성된 알킬 리간드에 의해 부동화(passivation)될 수 있다.
- [92] 상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 금속(M)과 할로젠(X)을 포함하는 MX_6 옥타헤드론 구조가 메인 뼈대를 이루고 있고, 옥타헤드론 구조 사이에 1가 양이온인 알킬암모늄 또는 알칼리 금속 양이온이 존재한다.
- [93] 이에 따라 상기 단결정 페로브스카이트 화합물의 표면에 금속(M)과 할로젠(X)이 노출되어 있는데, 이때 상기 단결정 페로브스카이트 화합물 표면에 노출된 금속(M)과 킬레이팅(chelating) 결합하여 알킬 리간드를 형성할 수 있는 그룹을 가질 수 있는 유기물에 의해 상기 단결정 페로브스카이트 화합물의 부동화가 가능하다.
- [94] 이때, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물에 포함된 금속(M)과 결합할 수 있는 그룹을 포함하는 유기물이라면 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 부동화시킬 수 있다.
- [95] 또는 상기 단결정 페로브스카이트 화합물에 포함된 할로젠과 결합할 수 있는 기능기를 가진 유기물이라면 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 부동화시킬 수 있다.
- [96] 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 부동화시킬 수 있는 부동화제는 금속과 유기물이 결합된 물질일 수 있으며, 예를 들어 Zn-TOPO(tri octylphosphine oxide),

Zn-아세테이트(acetate), Zn-아세틸아세톤(acetyl acetone) 및 Zn-알킬티올(alkyl thiol) 중 적어도 어느 하나일 수 있으며, 상기 물질에 제한되지 않는다.

- [97] 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어 표면과 킬레이트 결합(chelating)에 의해 형성된 알킬 리간드는 상기 적어도 하나의 나노와이어에 내습성을 부여할 수 있으며, 카르복실기(R-COOH), 아민기(R-NH₂), 카보닐기(R-C=O), 인산기(R¹-P(R²)-R³), 포스핀기(R¹-PO(R²)-R³) 및 티올기(R-SH)에서 선택되는 1 종 이상일 수 있다.
- [98] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)는 상기 적어도 하나의 나노와이어의 표면이 알킬 리간드에 의해 부동화 됨으로써 내습성과 높은 안정성을 가질 수 있다.
- [99] 실시예에 따라서, 상기 적어도 하나의 나노와이어의 표면은 상기 단결정 페로브스카이트 화합물보다 큰 밴드 갭을 가지는 물질로 코팅될 수 있다.
- [100] 상기 적어도 하나의 나노와이어 표면을 코팅하는 물질은 상기 단결정 페로브스카이트 화합물의 밴드 갭보다 큰 유기물 또는 무기물일 수 있으며, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 녹이지 않는 투명 소재라면 그 종류에 제한을 두지 않는다.
- [101] 예를 들어, 상기 적어도 하나의 나노와이어 표면을 코팅하는 물질은 실리콘산화물(SiO_x), 티타늄산화물(TiO_x), 아연산화물(ZnO_x), 주석산화물(SnO_x), 알루미늄산화물(AlO_x), 인듐산화물(InO_x), 바나듐산화물(VO_x), 바륨산화물(BaO_x), 몰리브덴산화물(MoO_x) 및 이들의 화합물을 포함하는 금속산화물, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리올레핀, 셀룰로오스 및 이들의 화합물을 포함하는 고분자 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [102] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)는 상기 적어도 하나의 나노와이어의 표면을 상기 단결정 페로브스카이트 화합물보다 밴드 갭이 큰 물질로 코팅하기 때문에 내습성과 높은 안정성을 가질 수 있다.
- [103] 일반적인 페로브스카이트 결정 격자 구조를 갖는 화합물은 코너 공유 팔면체(corner-shared octahedral)의 특이한 부격자(sub-lattice) 구조를 갖고, 페로브스카이트 결정 구조의 할라이드 이온의 변화에 의해서 다른 뒤틀린 구조(distorted structure)를 갖는 특성이 있다.
- [104] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)의 감지부(130)를 구성하는 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어는 입방정계(cubic), 정방정계(tetragonal), 사방정계(orthorhombic), 사방 육면체(rhombohedral), 층상(layer) 및 이합체(dimer) 중 어느 하나의 결정 격자 구조를 가질 수 있다.
- [105] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)의 감지부(130)는 사방정계(orthorhombic)의 결정 격자 구조를 갖는 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어로 형성될 수

- 있다.
- [106] 감지부(130)를 형성하는 적어도 하나의 나노와이어는 1nm 내지 100nm의 평균 직경을 가질 수 있다.
- [107] 또한, 상기 적어도 하나의 나노와이어는 1 μ m 내지 1,000 μ m의 평균 길이를 가질 수 있다.
- [108] 전술한 구조를 갖는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)는 높은 광 응답성(responsivity)을 가질 수 있다.
- [109] 상기 광 응답성은 포톤이 전류로 변환되는 비율로, 광 전류 밀도, 암전류 밀도 및 페로브스카이트 광검출 소자(100)에 빛을 조사하기 전 광 강도를 기반으로 산출될 수 있다.
- [110] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)는 10⁴ A/W 내지 10⁸ A/W의 높은 광 응답성을 가질 수 있다.
- [111] 또한, 전술한 구조를 갖는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)는 높은 광 검출 성능(detectivity)을 가질 수 있다.
- [112] 상기 광 검출 성능은 상기 광 응답성, 전기소량(elementary charge) 및 암 전류를 기반으로 산출될 수 있다.
- [113] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)는 10¹⁵ jones 내지 10²⁰ jones의 높은 광 검출 성능을 가질 수 있다.
- [114] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)는 할라이드 치환을 통한 단결정 페로브스카이트 화합물의 할라이드 조성 제어에 따라 감지 가능한 광 스펙트럼의 범위를 용이하게 제어할 수 있어, 300nm 내지 1200nm의 파장에서 우수한 광 검출 성능을 보이는 페로브스카이트 광검출 소자를 제공할 수 있다.
- [115] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자(100)는 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어의 표면을 부동화하여 높은 안정성을 갖는 페로브스카이트 광검출 소자를 제공할 수 있다.
- [116] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.
- [117] 도 3을 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 제조는 기판 상에 전극 물질을 형성하는 단계(S110), 전극 물질을 패터닝 하여 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 단계(S120), 제1 전극 및 제2 전극과 접촉하도록 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 코팅하여 감지부를 형성하는 단계(S130)를 포함한다.
- [118] 구체적으로, 기판 상에 전극 물질을 형성하는 단계(S110)는 기판 상에 증착 공정을 통하여 전극 물질을 증착하는 단계이다.
- [119] 이때, 전극 물질의 증착은 진공 증착법 (vacuum deposition), 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition), 물리 기상 증착법(physical vapor deposition), 원자층 증착법(atomic layer deposition), 유기금속 화학 증착법(Metal Organic

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

- [120] 상기 전극 물질은 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 팔라듐(Pd), 플래티넘(Pt), 몰리브데늄(Mo), 구리(Cu), 납(Pb), ITO, IZO, AZO으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [121] 전극 물질을 패터닝 하여 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 단계(S120)는 단일 층으로 증착된 전극 물질을 패터닝 하여 제1 전극 및 제2 전극을 형성할 수 있다.
- [122] 이때, 제1 전극 및 제2 전극은 일정 거리 이격되어 서로 평행하게 대향된 구조로 패터닝 되어 형성될 수 있다.
- [123] 전극의 패터닝에 이용되는 공정은 전자빔 증착법(electron beam evaporation) 및 리프트-오프 공정(lift-off process)을 이용할 수 있으나, 이에 한정되지 않고 금속 물질의 전극을 일정 간격으로 형성할 수 있는 공정이면 제한되지 않는다.
- [124] 제1 전극 및 제2 전극과 접촉하도록 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 코팅하여 감지부를 형성하는 단계(S130)는 상기 제1 전극 및 제2 전극과 연결되는 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 형성하는 단계이다.
- [125] 구체적으로, 제1 전극 및 제2 전극과 접촉하도록 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 코팅하여 감지부를 형성하는 단계(S130)는, 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 제조하는 단계 및 상기 적어도 하나의 나노와이어를 기판 상에 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.
- [126] 먼저, 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 제조하는 단계는 1가의 양이온을 포함하는 제1 혼합 용액 및 금속 이온과 1가의 할로젠 음이온을 포함하는 제2 혼합 용액을 반응시킬 수 있다.
- [127] 이후, 반응시킨 혼합물을 원심분리 하여 상기 혼합물로부터 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 분리시킬 수 있다.
- [128] 또한, 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어의 분리 공정 이후에, 할라이드 교환 반응을 통하여 최초 제2 혼합 용액에 포함된 1가의 할로젠 음이온 외에 다른 할로젠 물질로 교환할 수 있다.
- [129] 예를 들면, 제2 혼합 용액에 포함된 할로젠 원소가 브롬(Br)인 경우, 할라이드 교환 반응을 통하여 단결정 페로브스카이트 화합물에 포함된 1가의 할로젠 음이온을 다른 할로젠 물질, 즉 요오드(I), 플루오린(F) 또는 염소(Cl)로 교환할 수

있다.

- [130] 이후, 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어가 다수 분산된 용액을 이용하여 전극이 형성된 기판 상에 코팅한다.
- [131] 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어는 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 나노와이어가 분산된 용액을 스핀코팅(spin coating), 스프레이코팅(spray coating), 울트라스프레이코팅(ultra-spray coating), 전기방사코팅, 슬롯다이코팅(slot die coating), 그라비아코팅(gravure coating), 바코팅(bar coating), 롤코팅(roll coating), 딥코팅(dip coating), 쉬어코팅(shear coating), 스크린 프린팅(screen printing), 잉크젯 프린팅(inkjet printing) 또는 노즐 프린팅(nozzle printing) 등의 용액 코팅 공정을 이용하여 전극이 패터닝 된 기판 상에 코팅하여 형성될 수 있다.
- [132] 이러한 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 용액 코팅 방법을 이용하여 전극이 형성된 기판 상에 코팅할 경우, 제조공정이 단순해지고 제조비용을 절감할 수 있는 장점이 있다.
- [133] 실시예에 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법은 상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 상기 적어도 하나의 나노와이어의 표면은 상기 2가의 금속 양이온 또는 상기 3가의 금속 양이온 또는 상기 1가의 음이온과 킬레이트 결합하여 알킬 리간드를 형성하는 부동화제에 의해 부동화시킬 수 있다.
- [134] 구체적으로, 상기 단결정 페로브스카이트 화합물에 포함된 금속 또는 할로젠과 결합할 수 있는 부동화제를 용매에 용해한 용액에 상기 적어도 하나의 나노와이어를 투입하여 혼합하여 상기 적어도 하나의 나노와이어를 부동화시킬 수 있다.
- [135] 또는, 상기 적어도 하나의 나노와이어로 어레이(array)를 만든 후, 어레이 위에 상기 단결정 페로브스카이트 화합물에 포함된 금속 또는 할로젠과 결합할 수 있는 부동화제를 용매에 용해한 용액을 도포하고 건조하여 부동화시킬 수 있다.
- [136] 또는 상기 단결정 페로브스카이트 화합물에 포함된 금속 또는 할로젠과 결합할 수 있는 부동화제를 용매에 용해한 용액을 상기 적어도 하나의 나노와이어 어레이 상에 증착하여 부동화시킬 수 있다.
- [137] 상기 증착 방법은 진공 증착법 (vacuum deposition), 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition), 물리 기상 증착법(physical vapor deposition), 원자층 증착법(atomic layer deposition), 유기금속 화학 증착법(Metal Organic Chemical Vapor Deposition), 열증착(thermal evaporation), 플라즈마 화학 증착법(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), 분자선 성장법(Molecular Beam Epitaxy), 수소화물 기상 성장법(Hydride Vapor Phase Epitaxy), 전자빔증착(e-beam evaporation), RF 스퍼터링(Radio Frequency sputtering), 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering), 스퍼터링(Sputtering), 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating) 및 존 캐스팅(zone casting) 중 어느 하나의 방법을

이용할 수 있으며, 상기 방법에 제한되지 않는다.

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

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

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

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

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

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

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

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

[146] **[실시예 1]**

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

[148] 아르곤(Ar) 분위기 하에 150°C에서 1시간 동안 7.5mL의 옥타데센(ODE, 90% 알드리치 사)을 포함한 25mL의 3구 둥근 바닥 플라스크에 0.2g의 Cs_2CO_3 (99.9% 알드리치 사) 및 0.6mL의 올레산(OA, 90% 알드리치 사)을 반응시켜

Cs-올레이트(oleate) 용액을 제조하였다.

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

[150] 0.8mL의 옥틸아민(OCT, 99% 알드리치 사) 및 0.8mL의 올레일아민(OAm, 70% 알드리치 사)을 아르곤 분위기 하에 120°C에서 순차적으로 주입한 다음 135°C에서 20분 동안 반응시켰다.

[151] 이후, 0.7mL의 Cs-올레이트 용액을 주입한 후 135°C에서 50분 동안 반응시켰다.

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

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

[154] **2. 할라이드 치환 공정**

[155] 0.03mmol의 OAmCl이 분해될 때까지 100°C에서 N_2 분위기 하에 5mL의 옥타데센을 포함하는 25mL의 3구 둥근 바닥 플라스크에서 0.5mL의 올레산 및 0.5mL의 올레일아민과 반응시켰다.

[156] 0.025mmol의 CsPbBr_3 페로브스카이트 나노와이어 용액을 주입하고 50°C에서 30분 동안 반응시켰다.

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

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

[159] **3. 페로브스카이트 광검출 소자 제조**

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

[161] 패터닝 된 제1 전극 및 제2 전극이 형성된 기판 상에 Cl 치환된 CsPbBr_3 페로브스카이트 나노와이어가 분산된 용액을 3000rpm에서 1분 동안 스핀 코팅한 다음 70°C에서 5분 동안 건조시켜 페로브스카이트 광검출 소자를 제조하였다.

[162] **[실시예 2]**

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

[164] **[실시예 3]**

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

[166] **[실시예 4]**

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

[168] [실시예 5]

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

[170] [실시예 6]

[171] 할라이드 음이온 소스 물질로 PbI_2 0.07mmol과 OAmI 0.03mmol을 사용한 것을 제외하고는, 상기 [실시예 1]과 동일한 방법으로 페로브스카이트 광검출 소자를 제조하였다.

[172] [대조예]

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

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

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

[176] [표 1]

[177]

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

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

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

[180] 도 4를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 감지부를 구성하는 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의

나노와이어의 평균 직경은 8nm 내지 10nm이고, 평균 길이는 $5\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 인 것을 확인할 수 있다.

- [181] 도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 단결정 페로브스카이트 화합물을 이용한 단일의 나노와이어를 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)한 데이터를 도시한 것이다.
- [182] 도 5를 참조하면, 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어는 사방정계(orthorhombic) 결정 격자 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [183] 또한 도 5에 따르면, 실시예에 따라 XRD 패턴이 선형적으로 이동되는 것으로 보아, 할라이드 교환 반응 이후에도 사방정계(orthorhombic) 결정 격자 구조, 결정 크기, 결정 형상이 유지되는 것을 확인할 수 있다.
- [184] 도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 광 흡수(optical absorption) 및 광 루미네센스(photo-luminescent, PL)에 관한 데이터를 도시한 것이다.
- [185] 도 6의 (a) 및 (b)에 도시된 페로브스카이트 광검출 소자의 광 흡수(optical absorption) 및 광 루미네센스(photo-luminescent, PL)를 살펴보면, 실시예 1 내지 실시예 6의 할라이드 구성에 따라 온 셋 흡수대 엣지(absorption onset band edge)와 최대 PL의 파장이 선형적으로 의존하는 것을 확인할 수 있다.
- [186] 도 7a 내지 도 7c는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광검출 소자의 에너지 밴드 다이어그램을 도시한 것이다.
- [187] 도 7a는 바이어스가 인가되지 않았을 때, 도 7b는 순방향 바이어스일 때, 도 7c는 역방향 바이어스일 때를 도시한 것으로, 도 7a 내지 도 7c를 참조하면, 전기장을 인가하여 생성된 전자 및 정공은 공간 전하 영역에서 유도된 전기장에 의해 보다 효율적으로 분리되어, 전자와 정공의 재결합 속도를 감소시킨다.
- [188] 또한, 인가된 전기장은 에너지 장벽을 낮춤으로써 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어 내의 전자와 정공이 효과적으로 각 전극으로 전달될 수 있도록 한다.
- [189] 도 8은 어두운 환경 및 밝은 환경에서 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 $10\mu\text{Wcm}^{-2}$ 의 조사력을 가진 400 nm 파장의 레이저를 조사하였을 때의 전류 - 전압 그래프를 도시한 것이다.
- [190] 도 8을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자는 암전류 대비 광전류가 6배 증가한 것을 확인할 수 있다.
- [191] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출 소자는 우수한 광검출 성능을 가지는 것을 알 수 있다.
- [192] 도 9a 및 9b는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광검출 소자에 대한 스펙트럼 반응성 및 스펙트럼 이득을 도시한 것이다.
- [193] 도 9a 및 9b를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광검출

소자는 $350\ \mu\text{m}$ 내지 $650\ \mu\text{m}$ 파장에서 넓은 스펙트럼 응답과 $\sim 10^7\ \text{A/W}$ 의 매우 높은 감도를 나타낸 것을 확인할 수 있다.

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

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

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

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

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

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

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

[201] 도 12a 및 12b는 어두운 환경 및 밝은 환경에서 에서의 광 조사에 따라, 15일간 매일 측정된 데이터의 전류-전압 곡선을 도시한 것으로써, 도 12a 및 12b를 참조하면 15일간 데이터가 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다.

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

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

[204] [표 2]

[205]

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

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

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

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

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

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

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

청구범위

- [청구항 1] 기판;
상기 기판 상에 패터닝(patterning) 된 제1 전극 및 제2 전극; 및
상기 기판 상에 형성되고, 상기 제1 전극 및 제2 전극과 접촉된 구조를
가지며 빛을 감지하는 감지부
를 포함하고,
상기 감지부는 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의
나노와이어를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출
소자.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 할라이드 치환 반응에 의해 서로
상이한 1가 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트
광검출 소자.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의
나노와이어는 결정 격자 구조가 입방정계(cubic), 정방정계(tetragonal),
사방정계(orthorhombic), 사방 육면체(rhombohedral), 층상(layer) 및
이합체(dimer) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트
광검출 소자.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 적어도 하나의 나노와이어는 하기 화학식으로 표시되는 단결정
페로브스카이트 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트
광검출 소자.
- [화학식]
 $A_aM_bX_c$
(상기 화학식에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가의 금속 양이온 또는
3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, 상기 M이 2가의 금속
양이온인 경우 $a+2b=c$ 이며, 상기 M이 3가의 금속 양이온인 경우
 $a+3b=c$ 임.)
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 적어도 하나의 나노와이어는 1nm 내지 100nm의 평균 직경을 가지는
것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 적어도 하나의 나노와이어는 1 μ m 내지 1,000 μ m의 평균 길이를
가지는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자.
- [청구항 7] 제4항에 있어서,
상기 적어도 하나의 나노와이어의 표면은 상기 2가의 금속 양이온 또는

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

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 적어도 하나의 나노와이어의 표면은 상기 단결정 페로브스카이트 화합물보다 큰 밴드 갭을 가지는 물질로 코팅되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 페로브스카이트 광검출 소자의 광 응답성(responsivity)은 10^4 A/W 내지 10^8 A/W 인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 페로브스카이트 광검출 소자의 광 검출 성능(detectivity)은 10^{15} jones 내지 10^{20} jones 인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자.

[청구항 11] 기판 상에 전극 물질을 형성하는 단계;
상기 전극 물질을 패터닝 하여 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 단계; 및
상기 제1 전극 및 제2 전극과 접촉하도록 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 코팅하여 감지부를 형성하는 단계
를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법.

[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 단결정 페로브스카이트 화합물은 할라이드 치환 반응에 의해 서로 상이한 1가 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법.

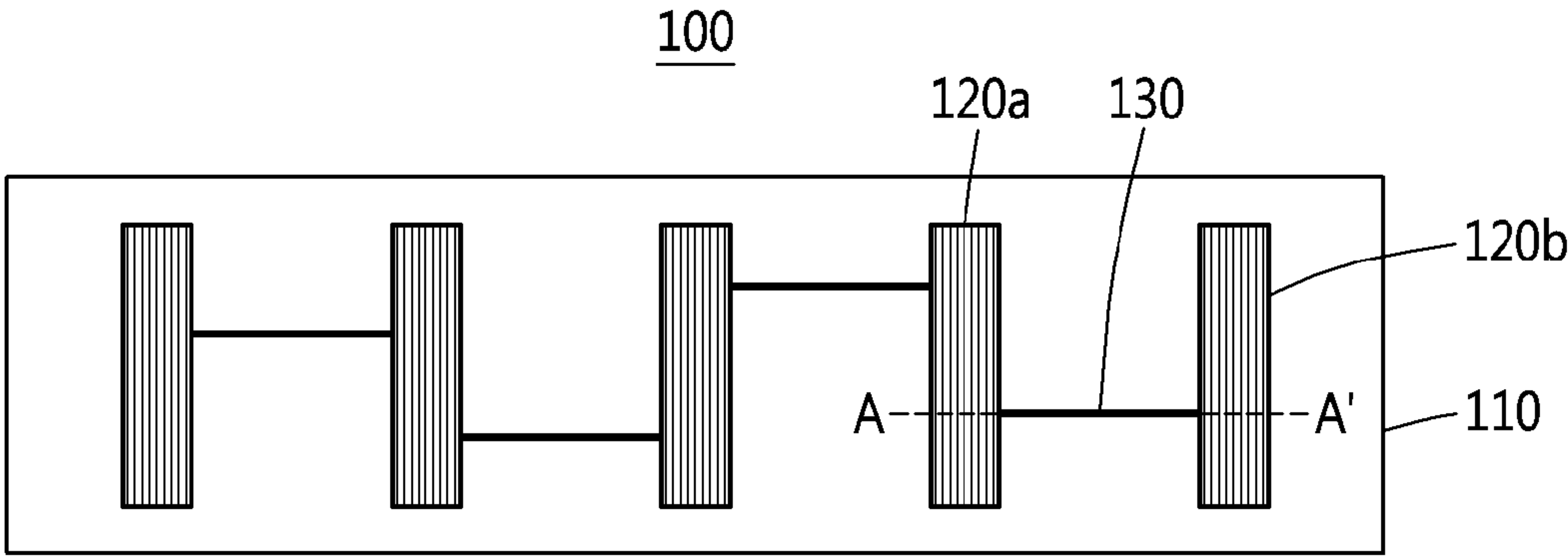
[청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 전극 물질을 패터닝 하여 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 단계는, 포토 리소그래피 패터닝 공정을 통하여 상기 기판 상에 상기 제1 전극 및 제2 전극을 형성하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법.

[청구항 14] 제11항에 있어서,
상기 제1 전극 및 제2 전극과 접촉하도록 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어를 코팅하여 감지부를 형성하는 단계는,
상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 나노와이어가 용액에 분산된 상태에서 코팅되어 형성되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광검출 소자의 제조방법.

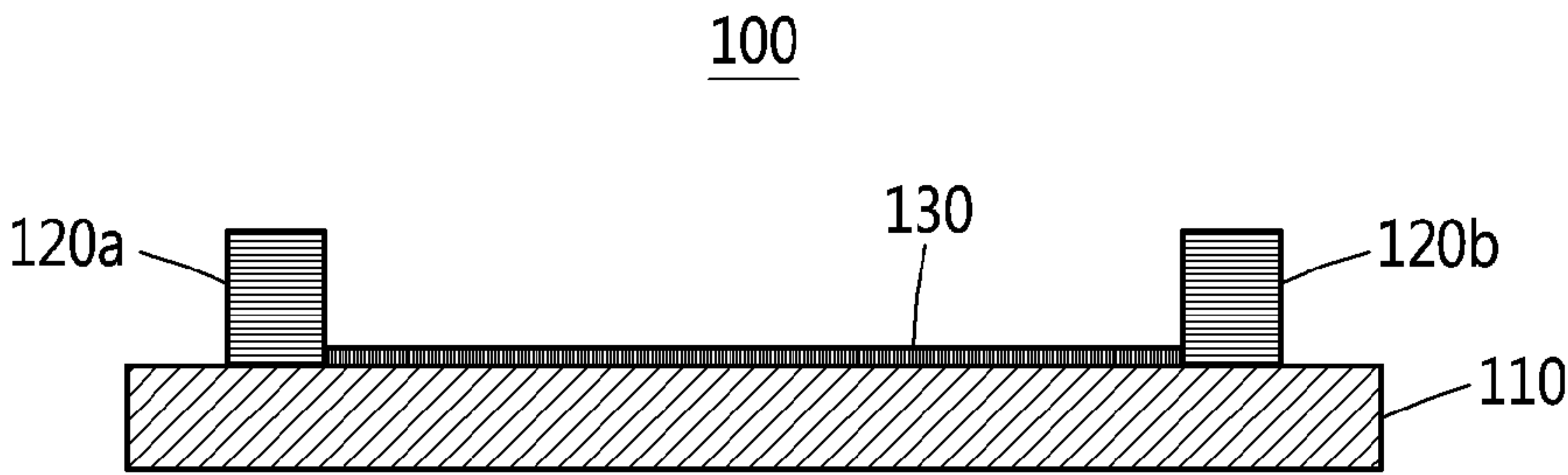
[청구항 15] 제11항에 있어서,
상기 단결정 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의

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

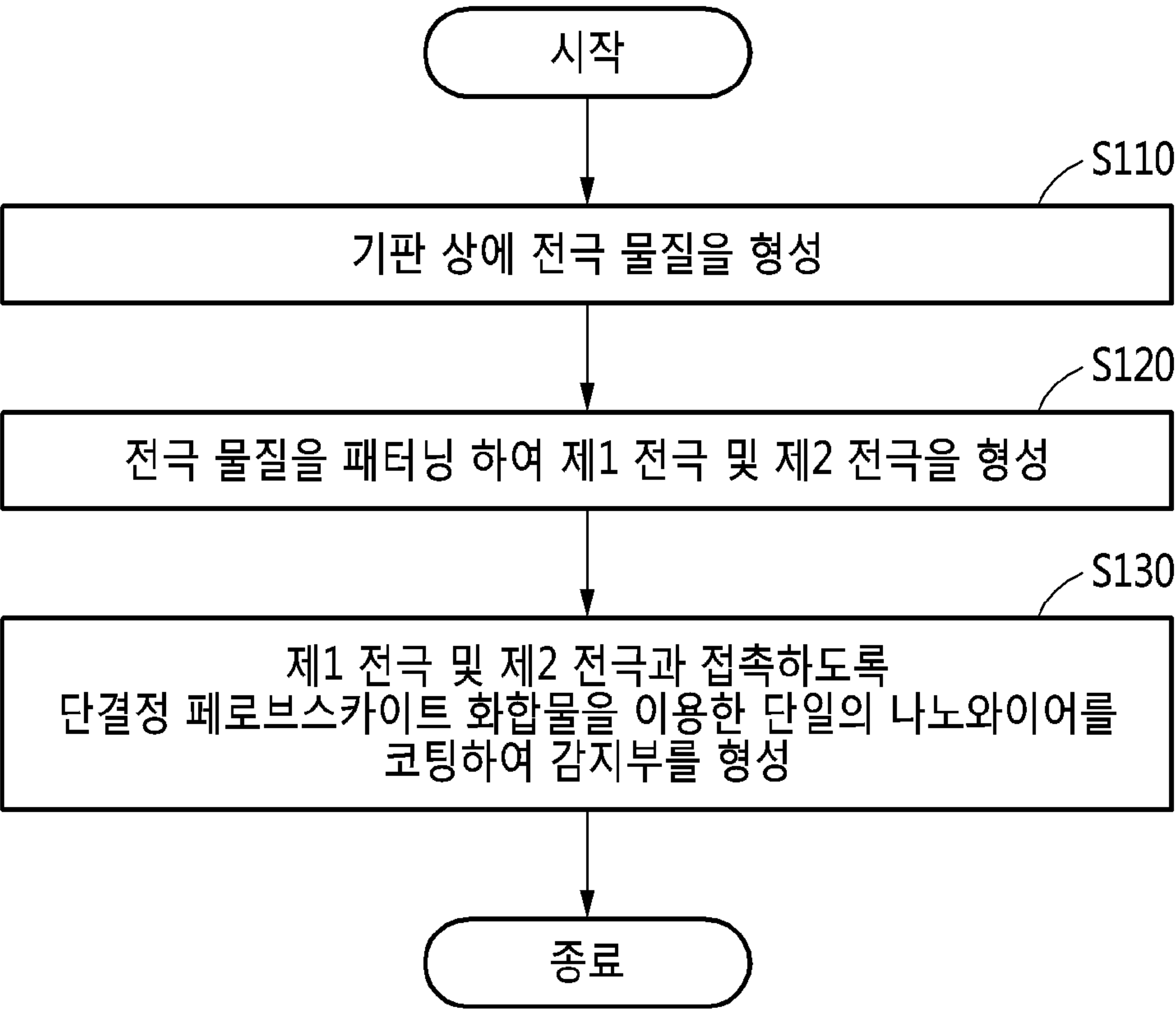
[도1]



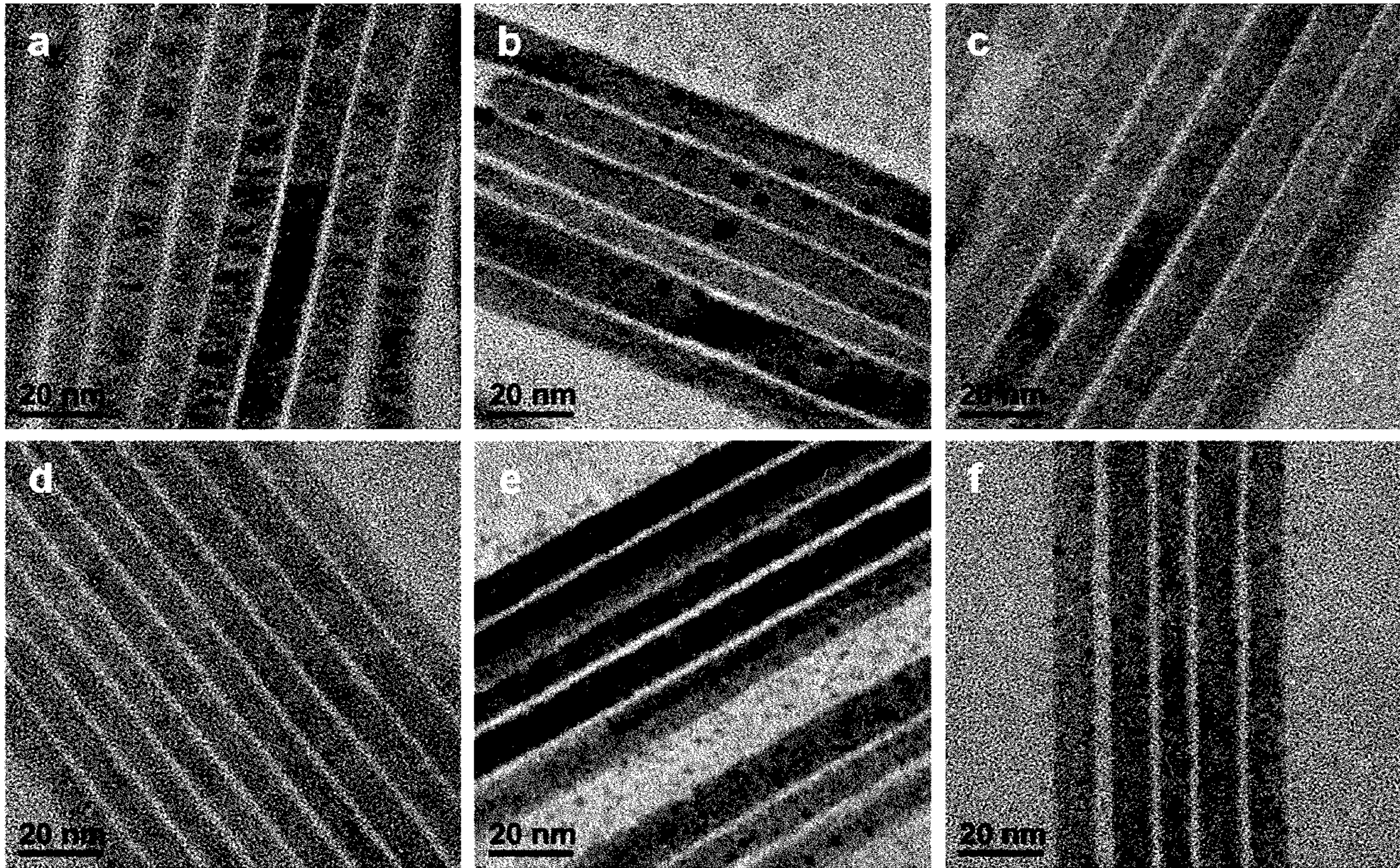
[도2]



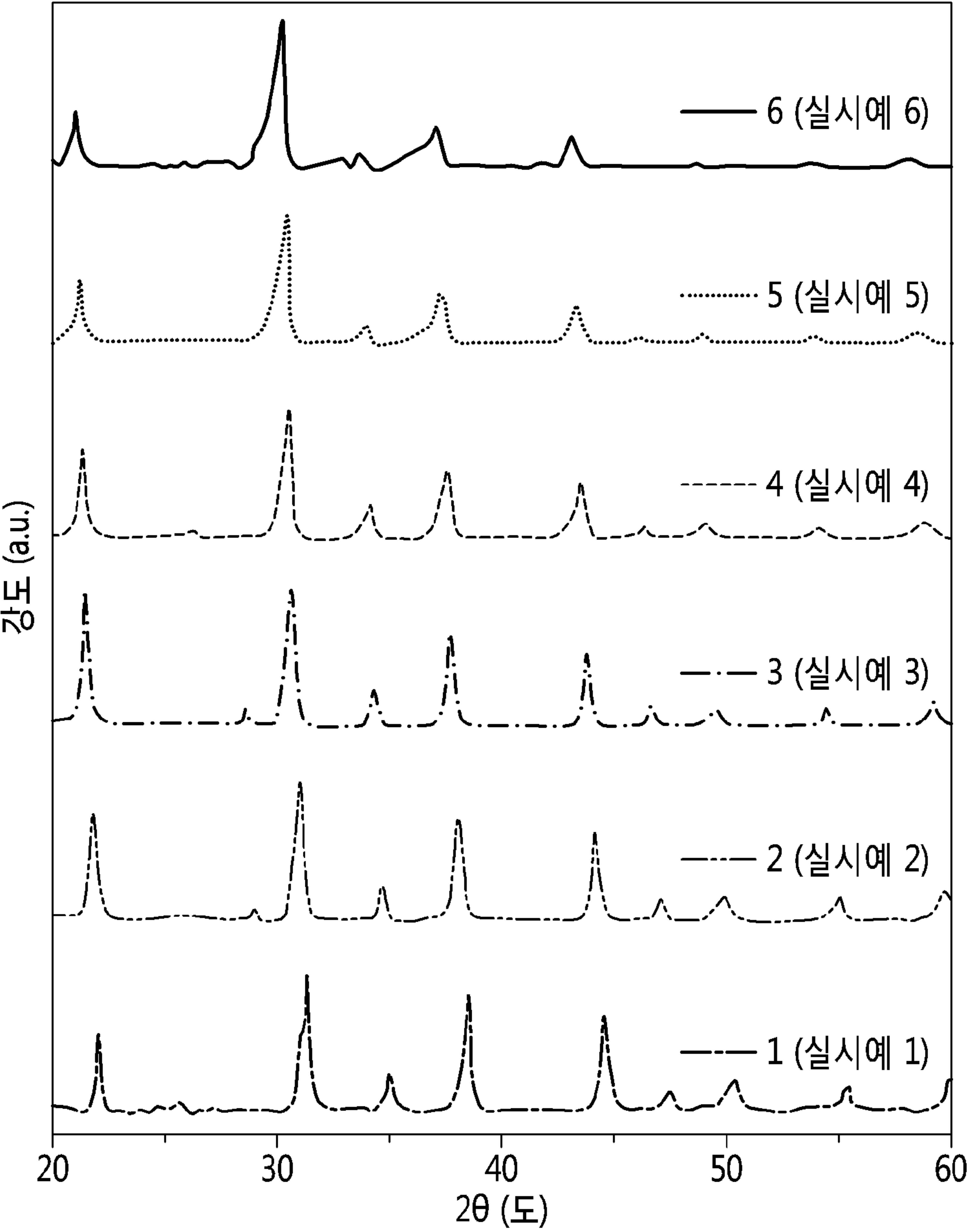
[도3]



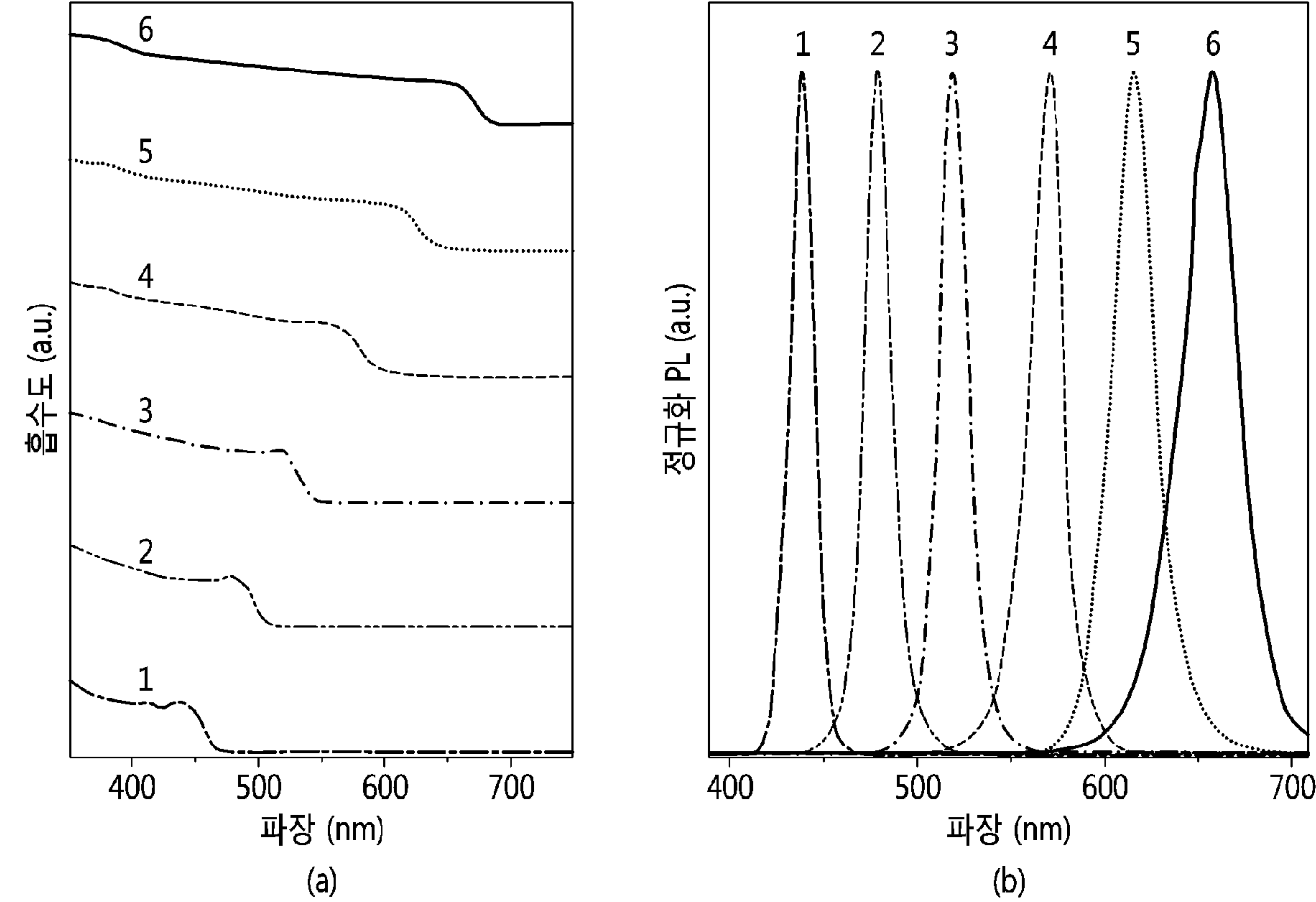
[도4]



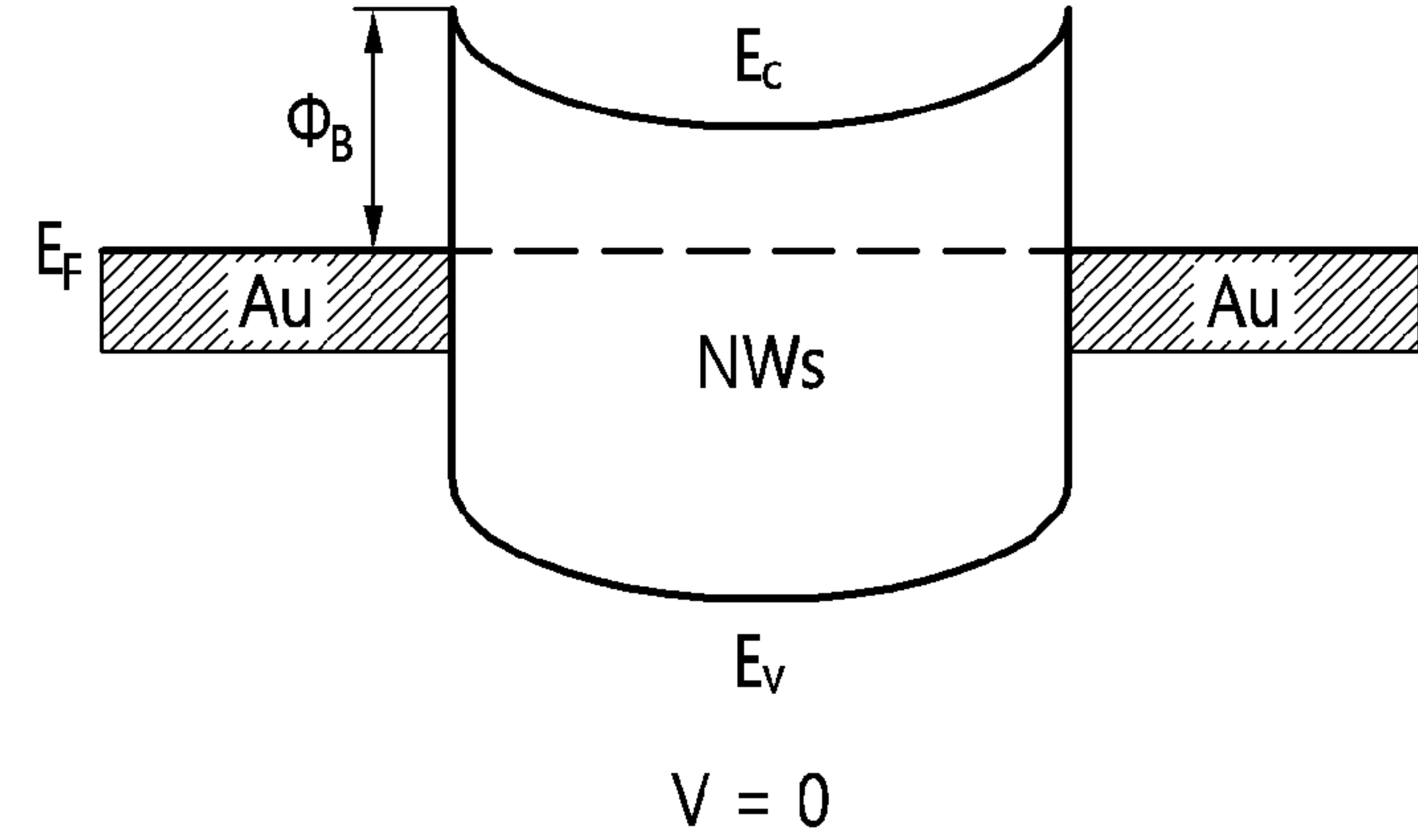
[도5]



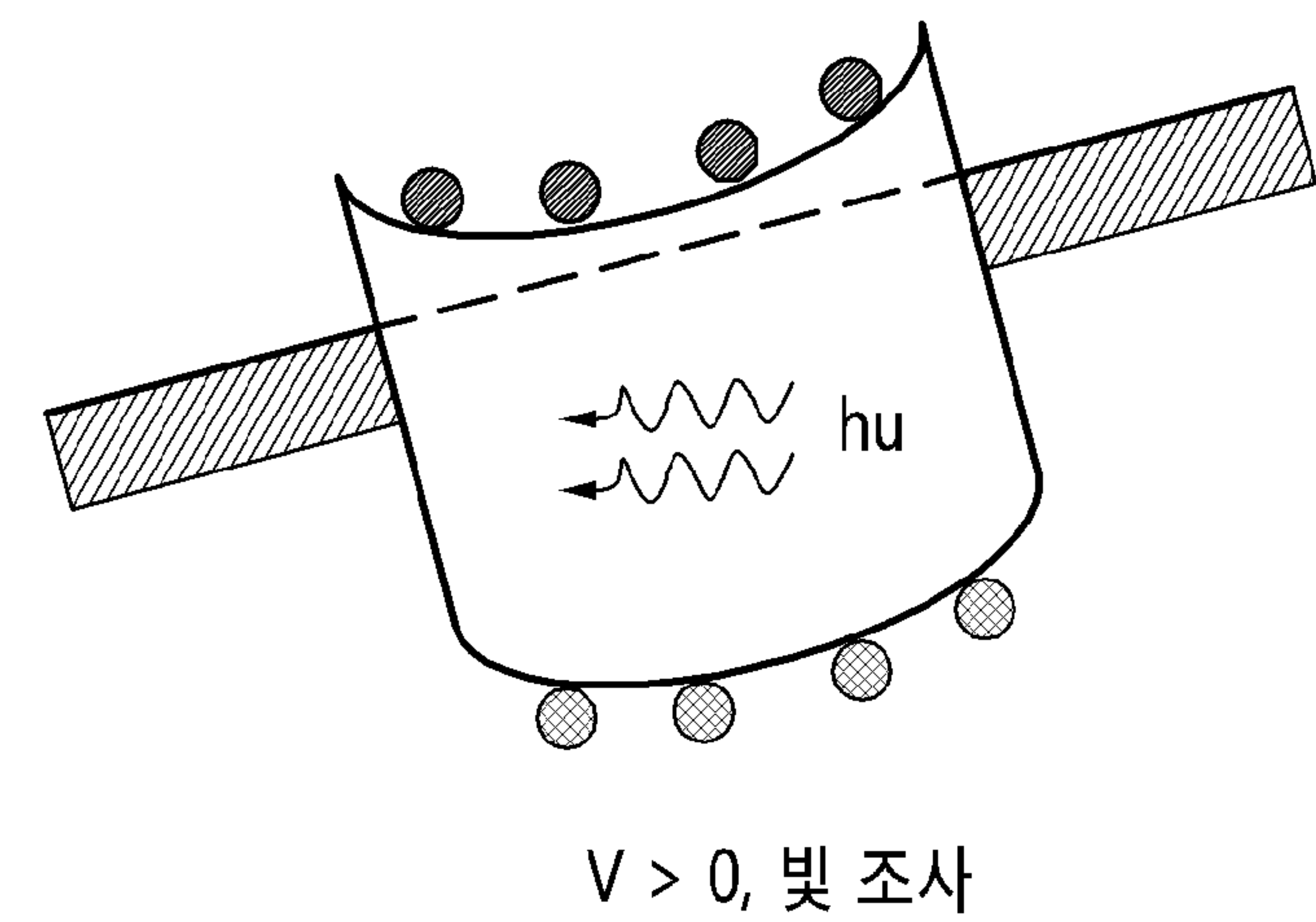
[도6]



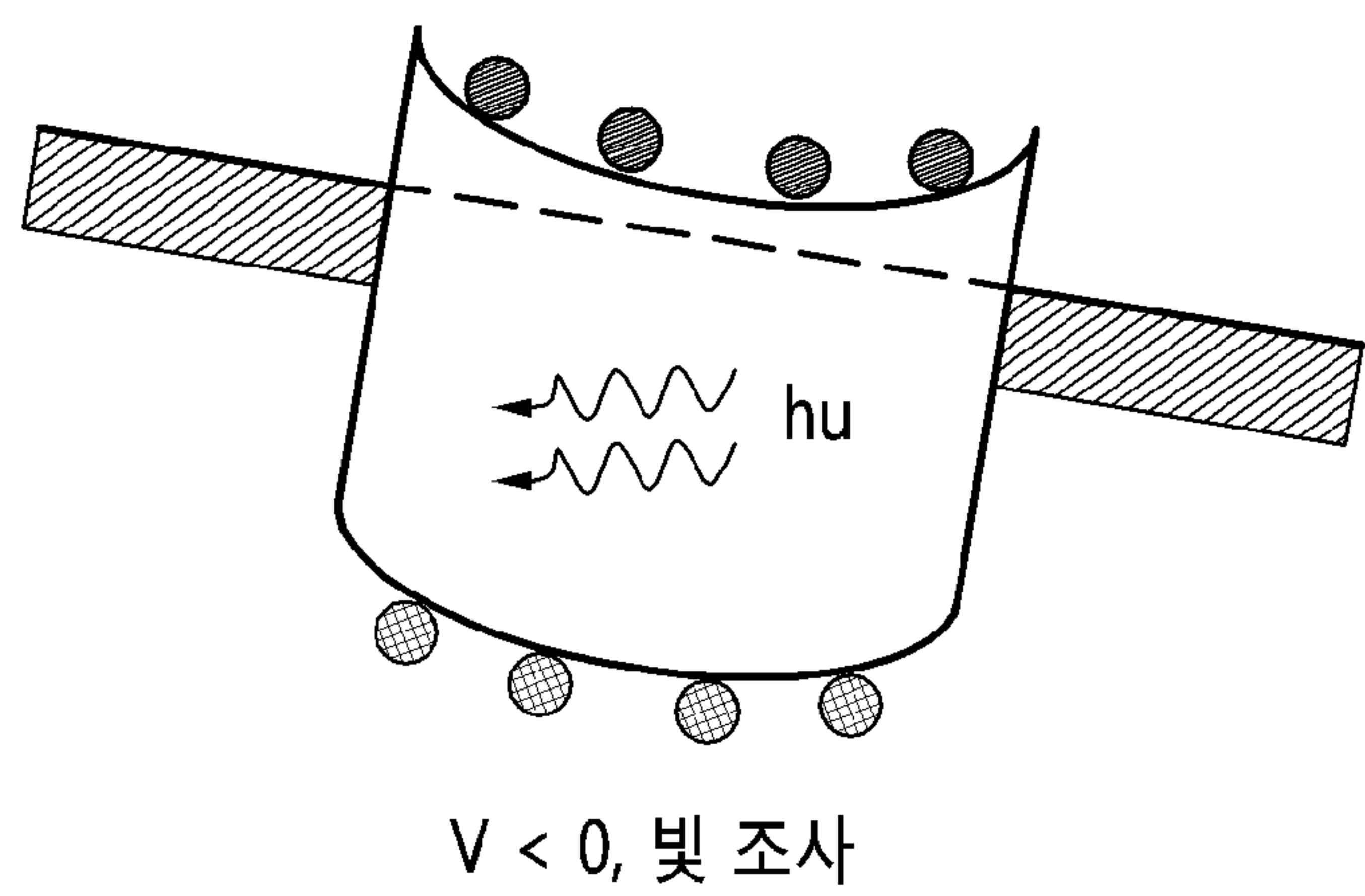
[도7a]



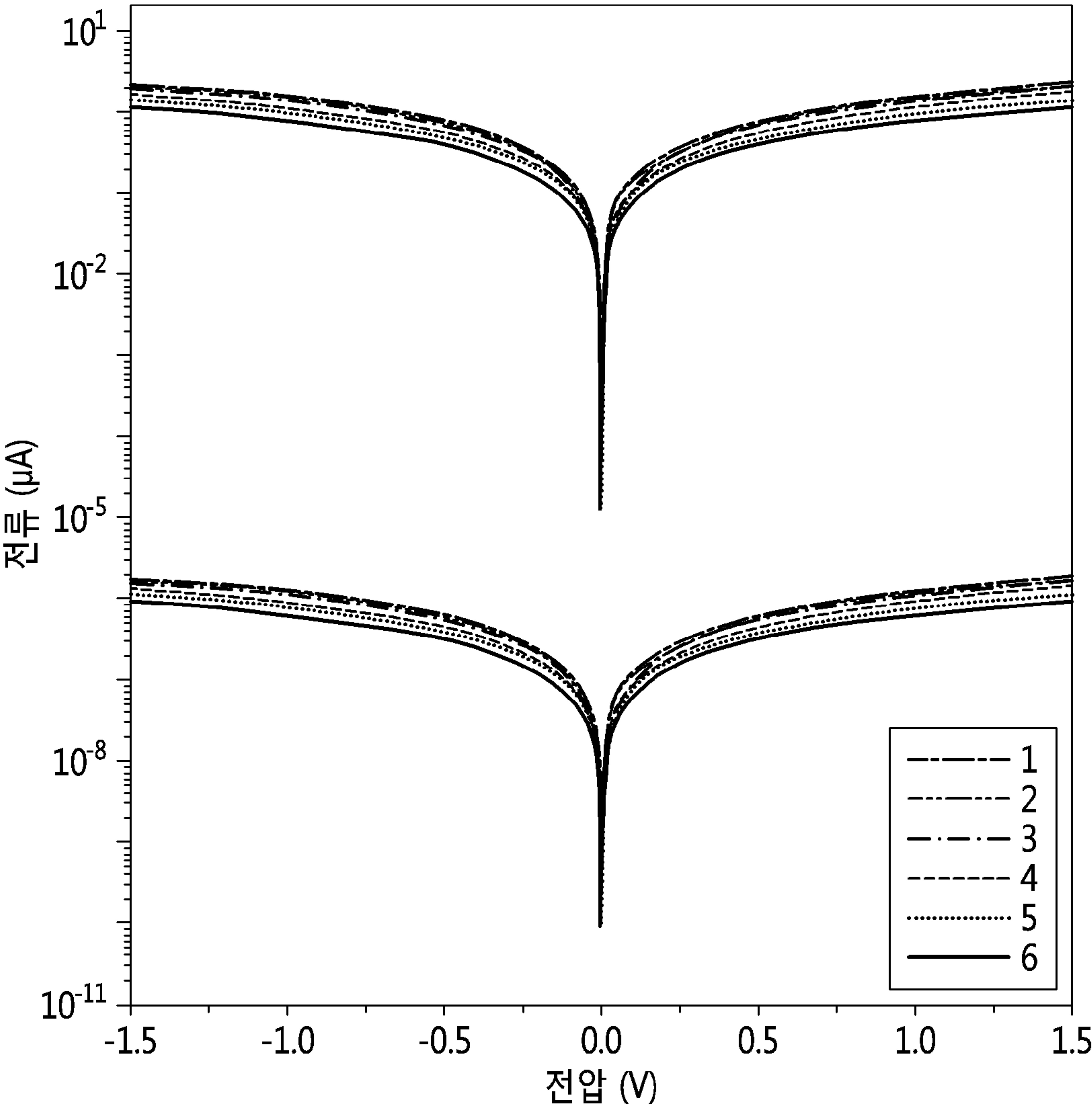
[도7b]



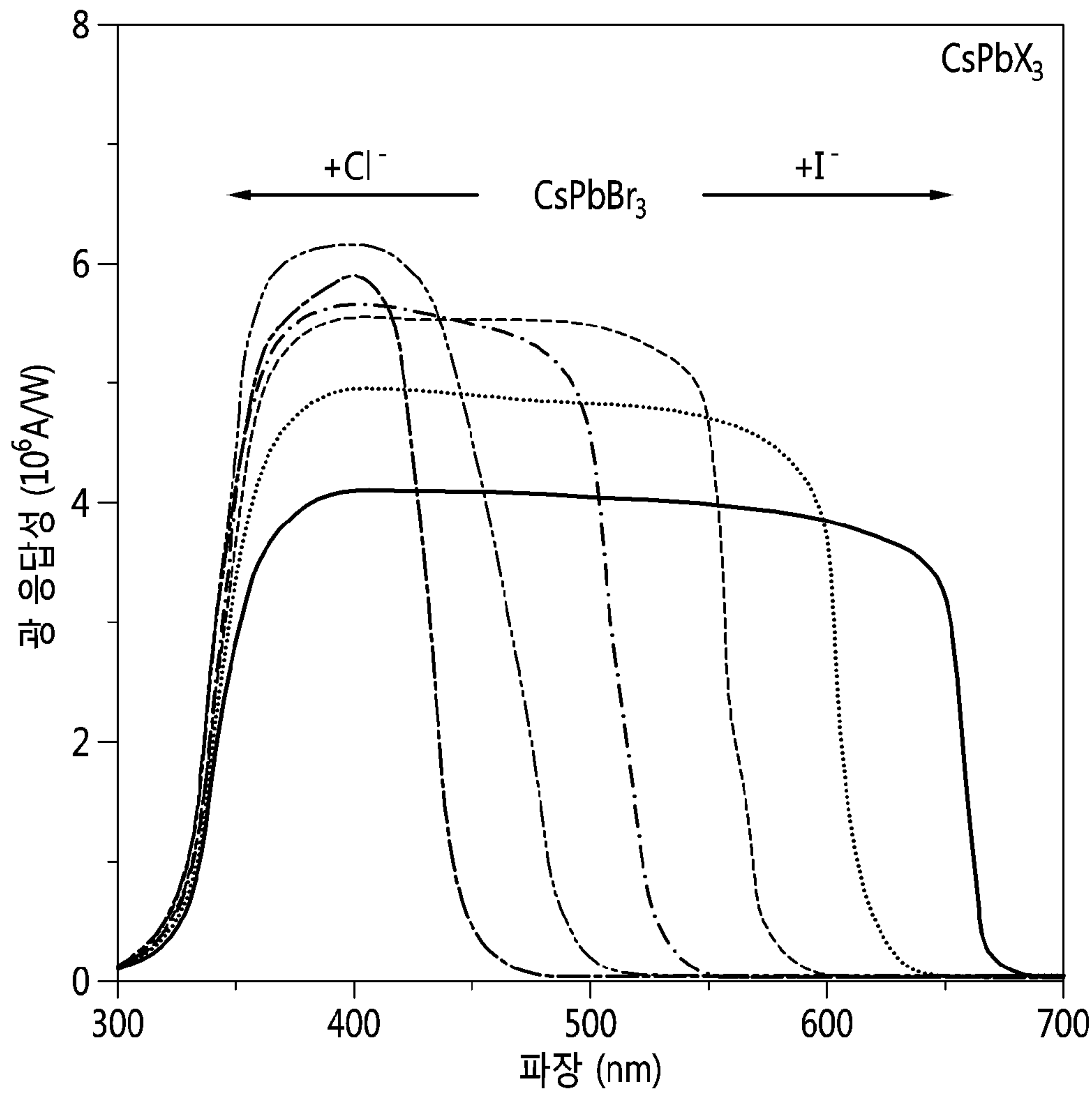
[도7c]



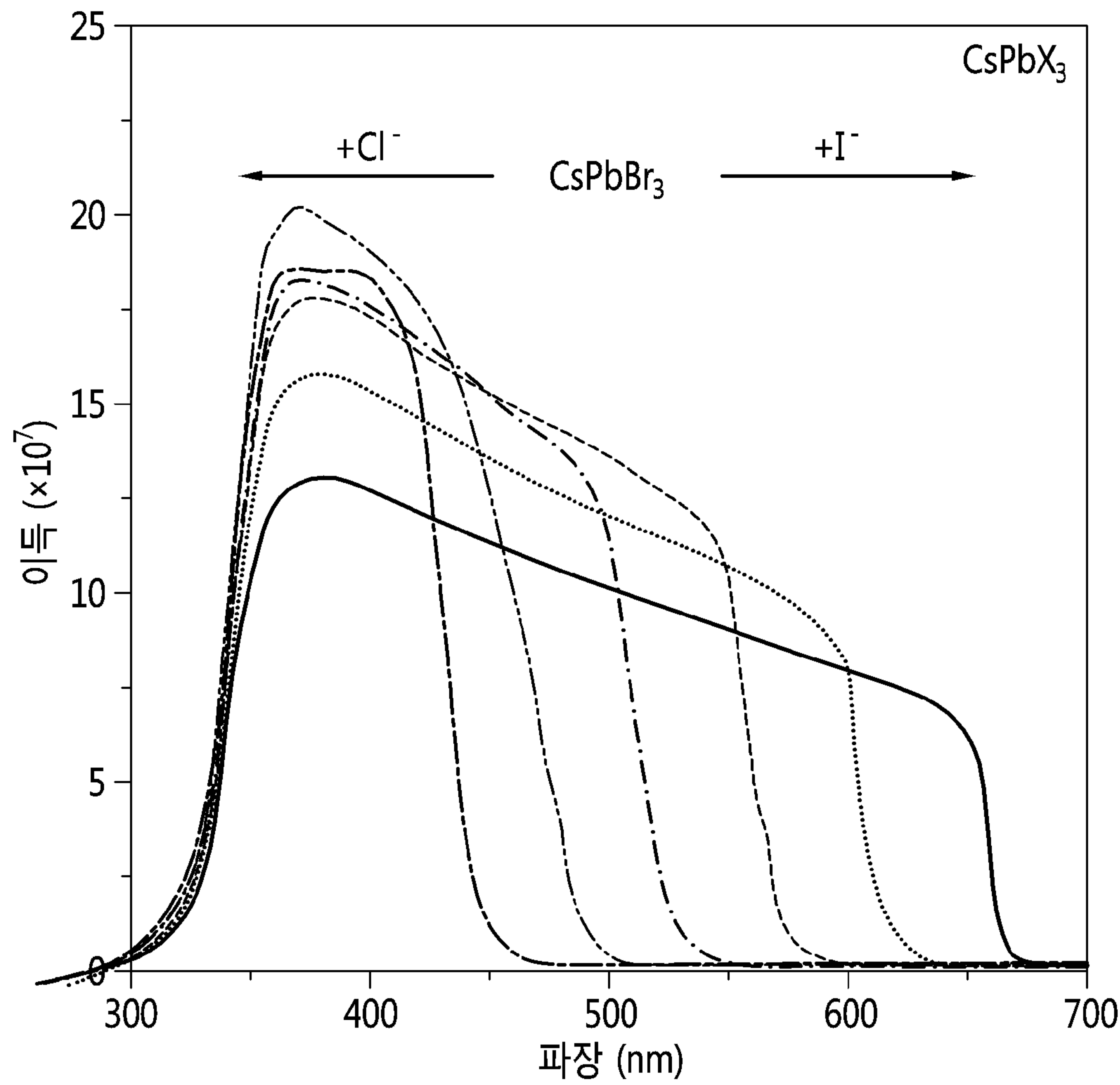
[도8]



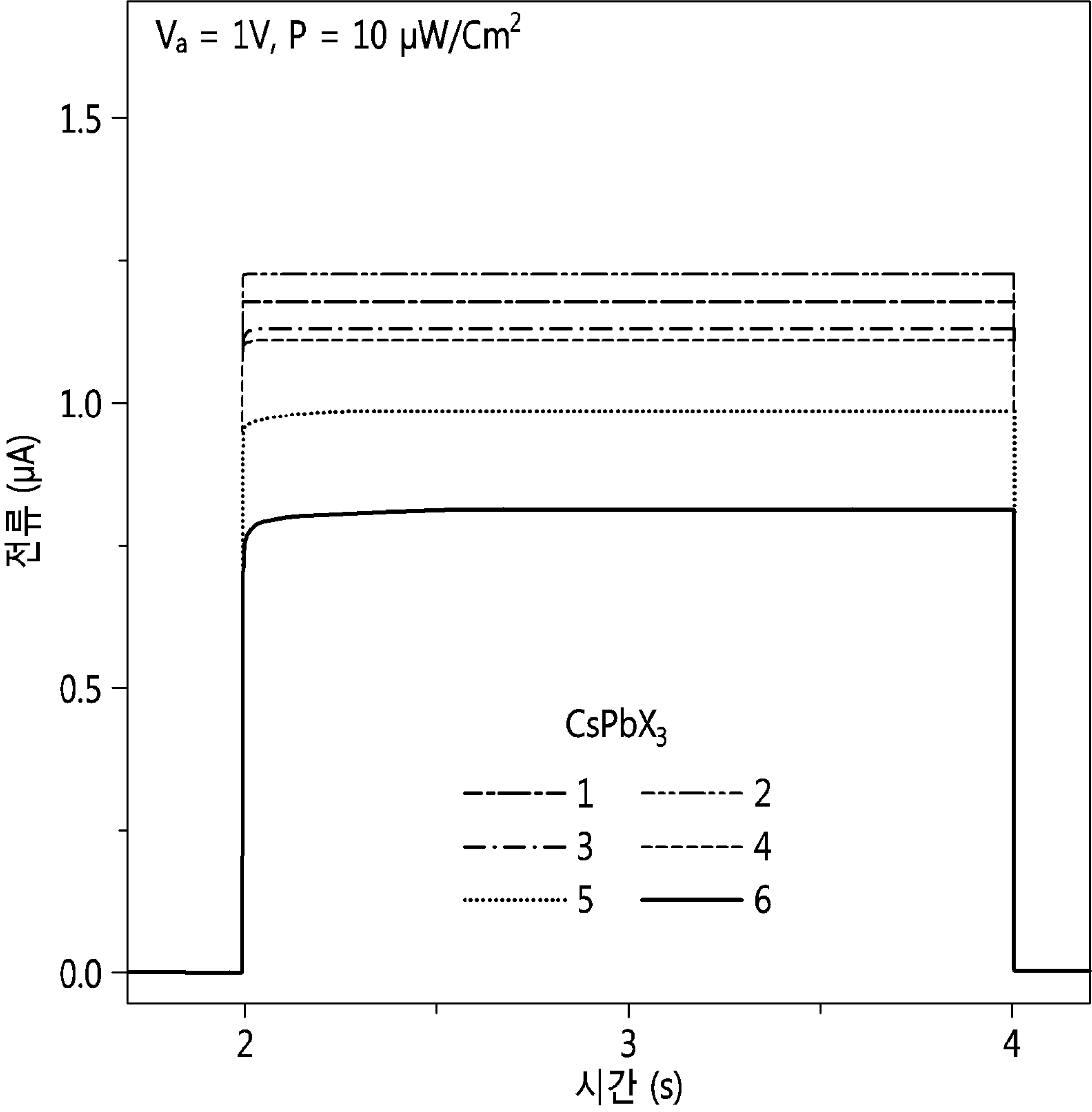
[도9a]



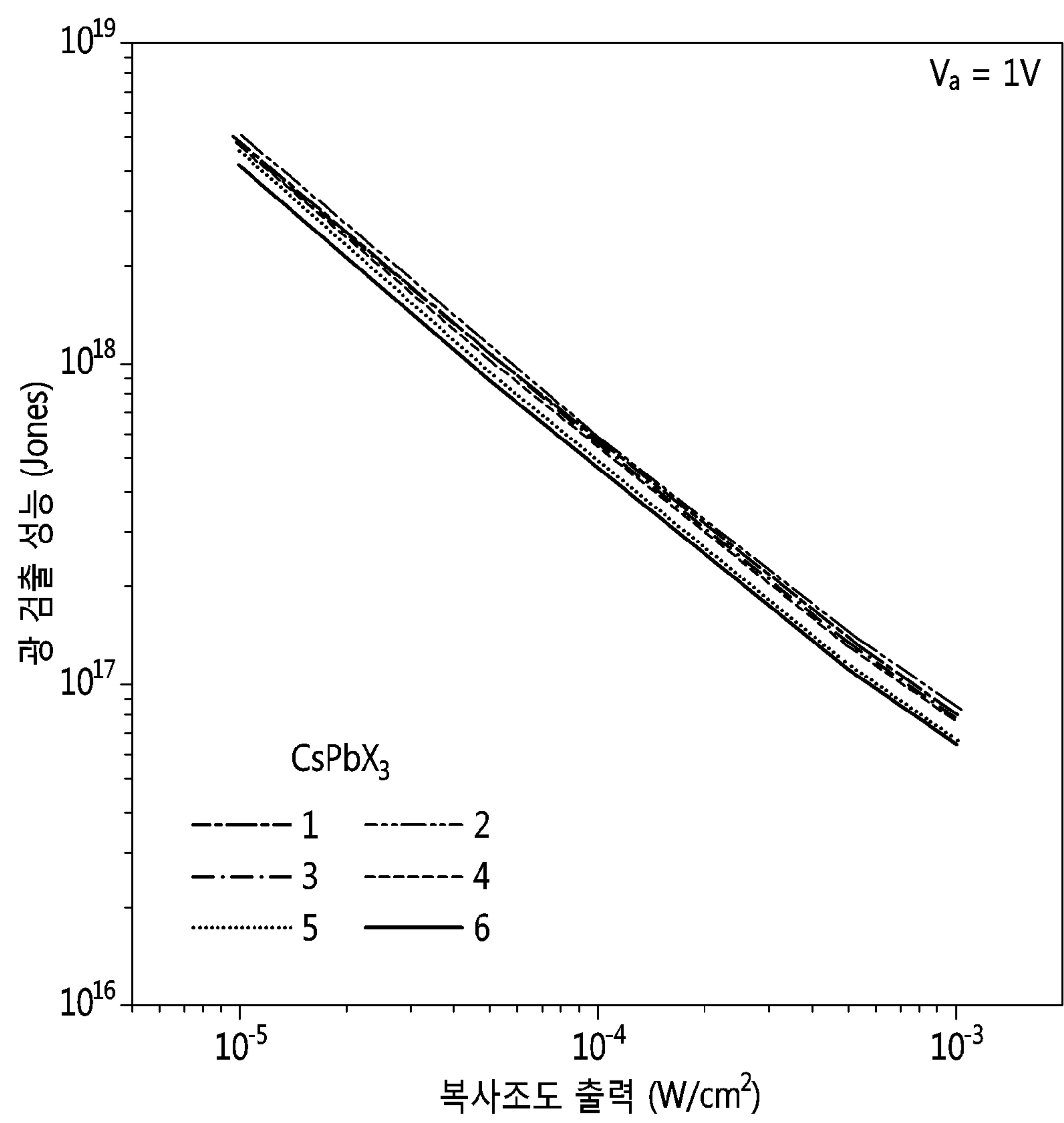
[도9b]



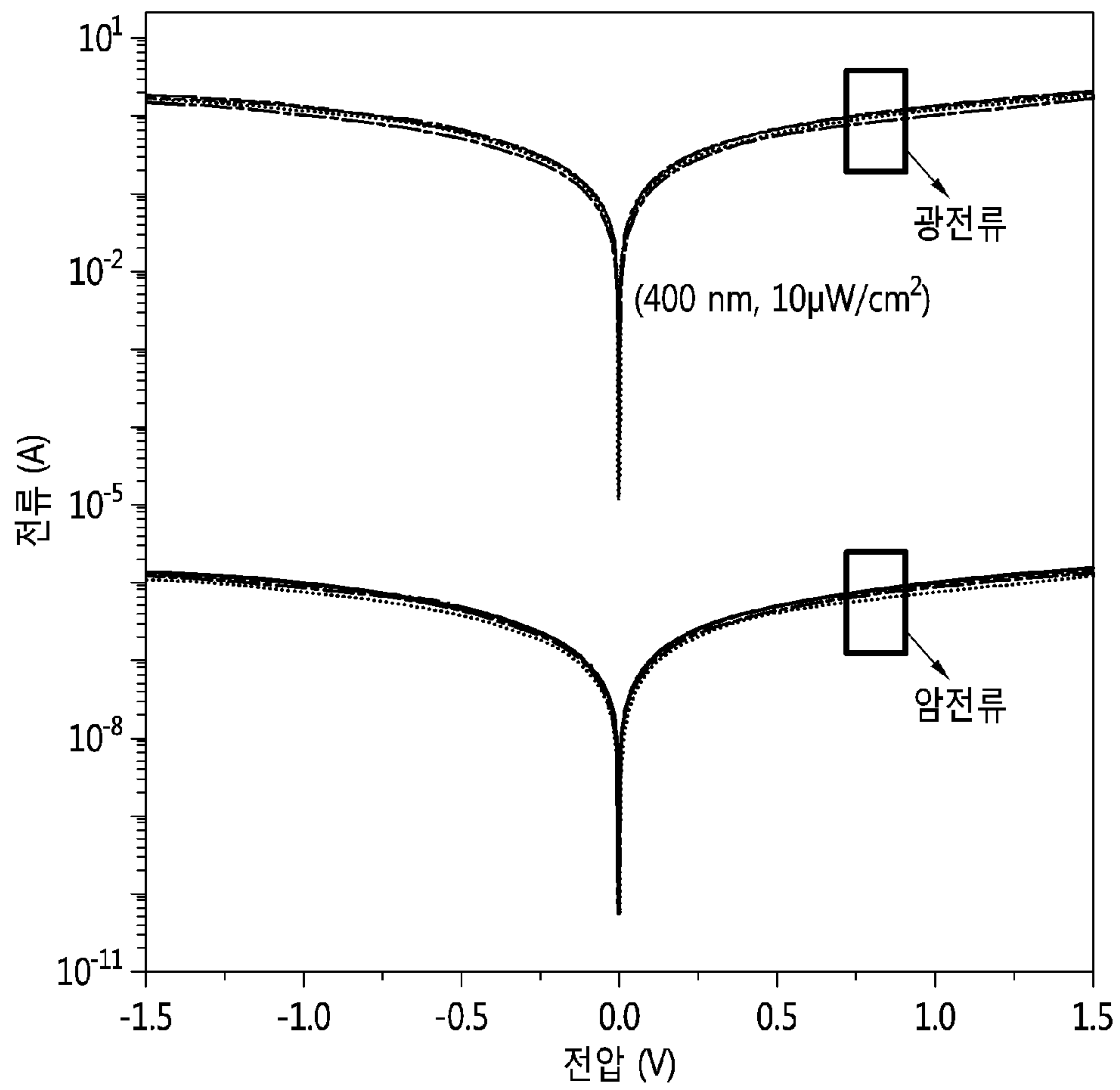
[도10]



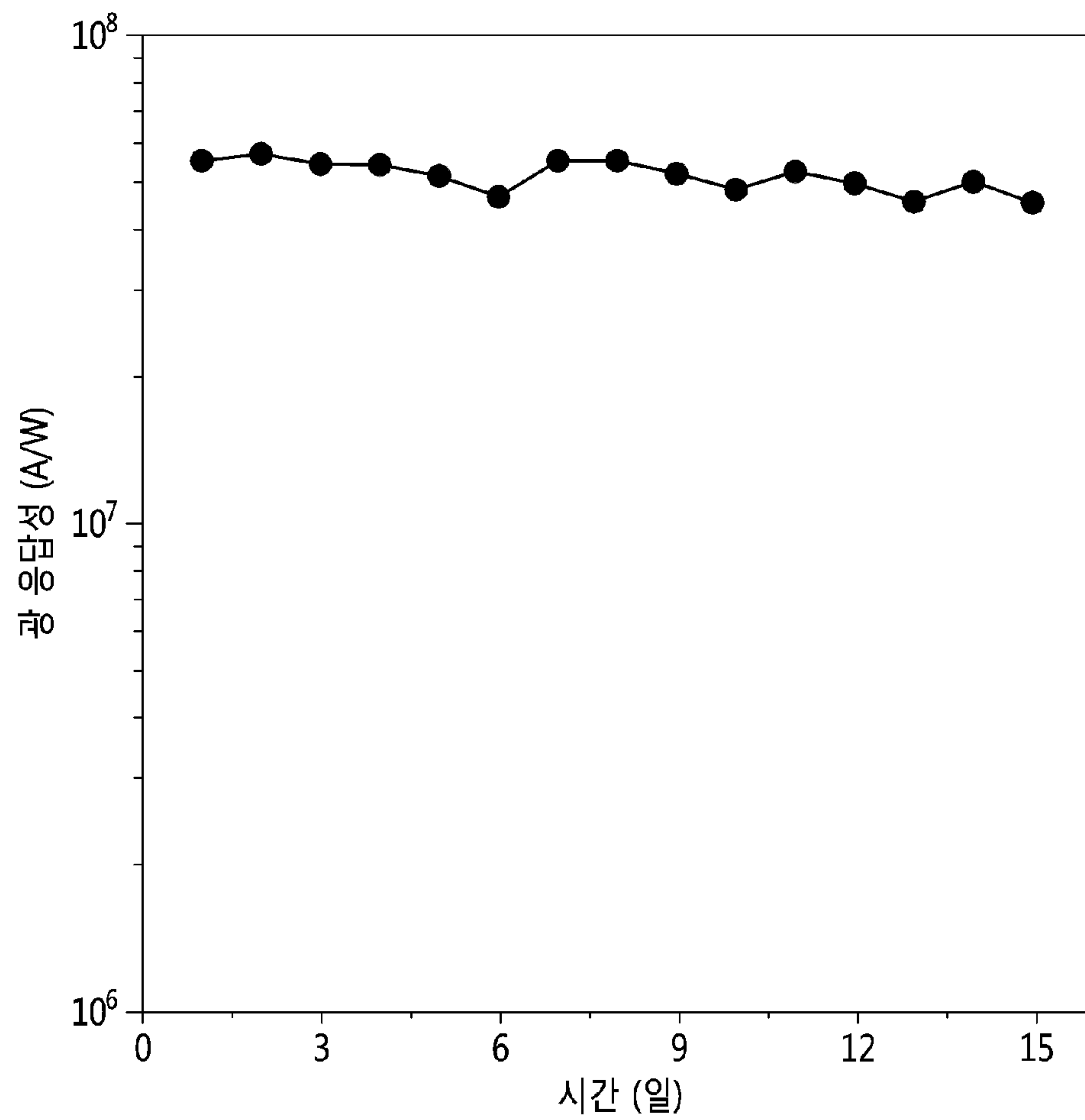
[도11]



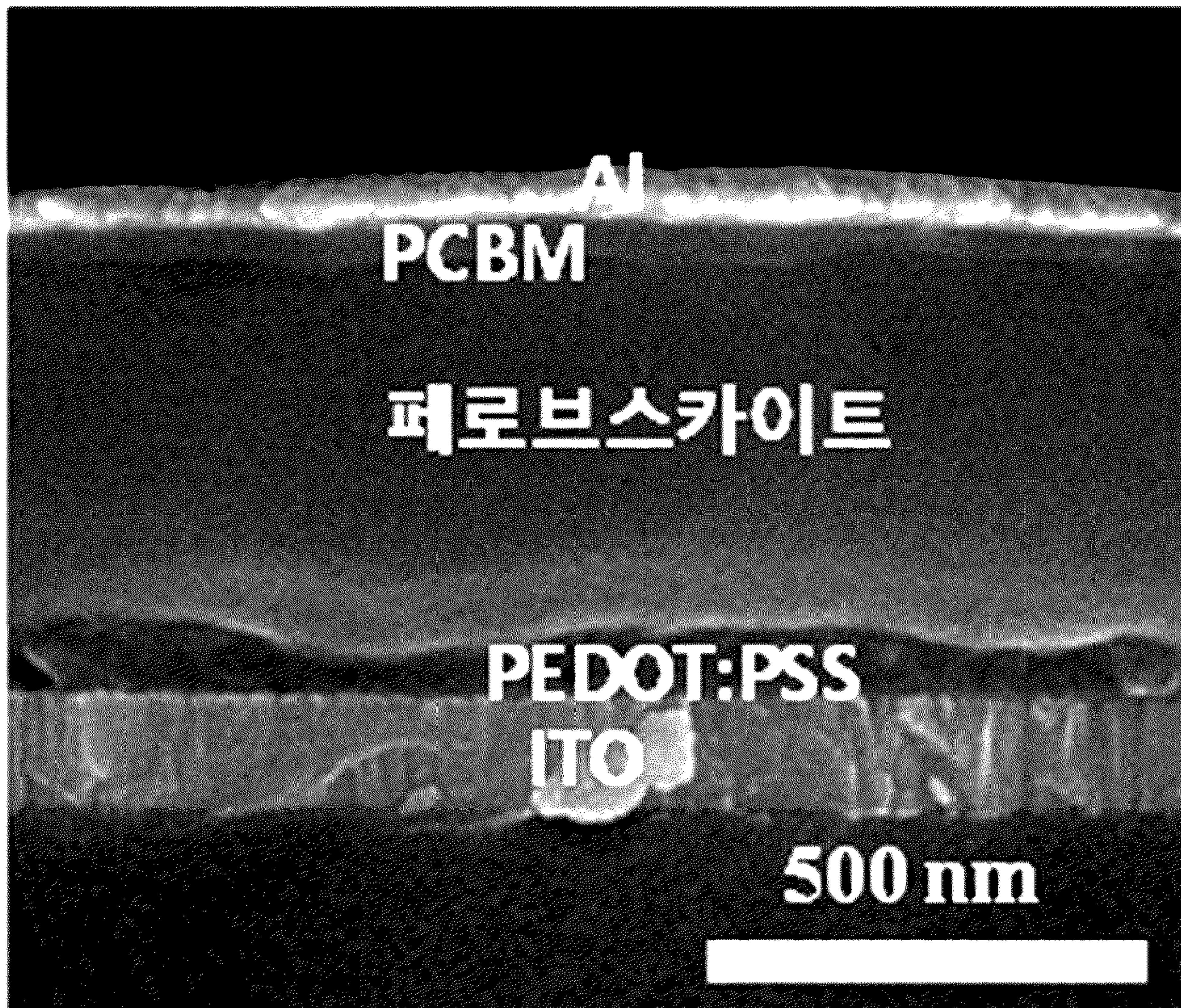
[도 12a]



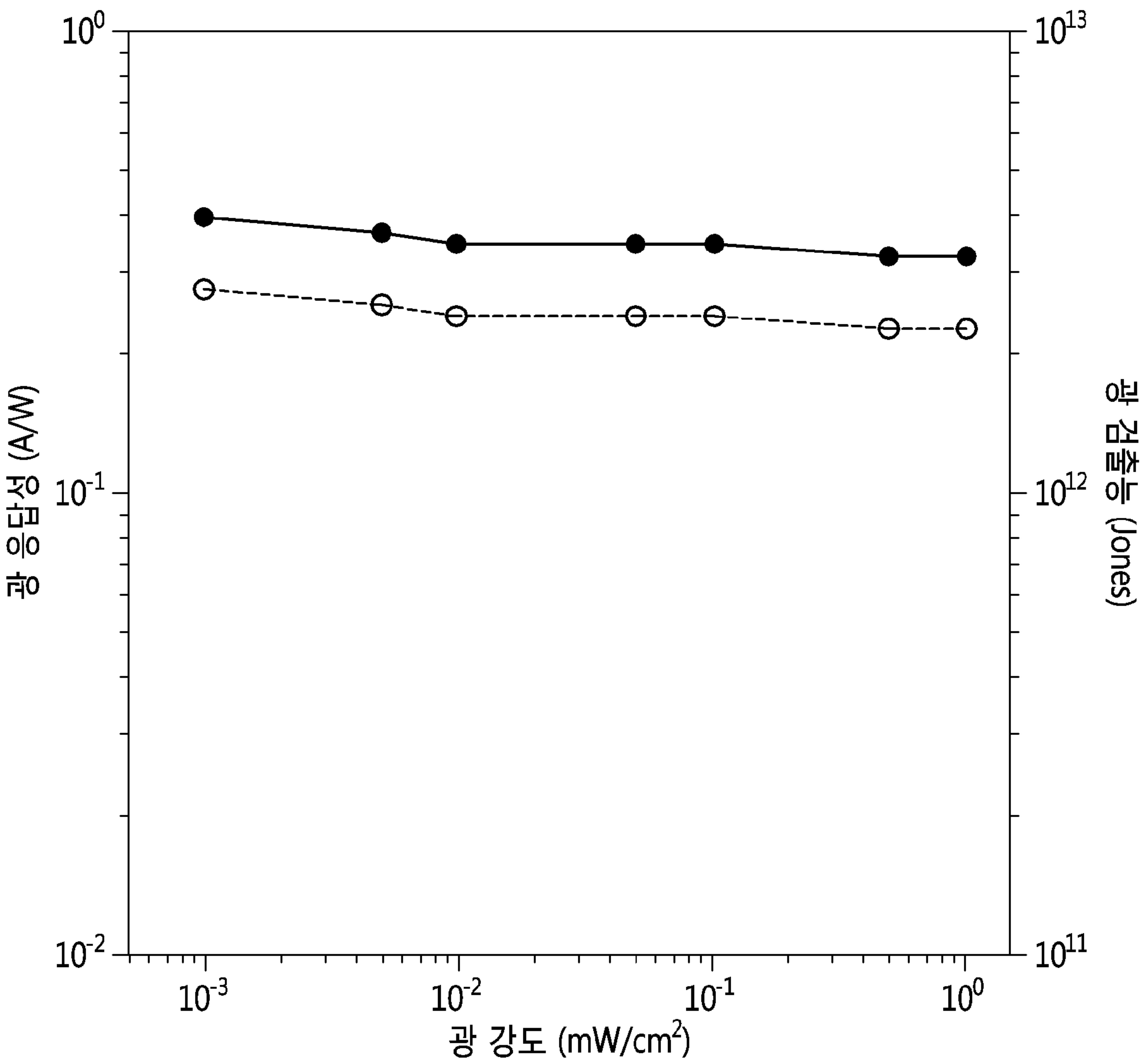
[도12b]



[도13]



[도14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/018081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 31/0352(2006.01)i; H01L 31/036(2006.01)i; H01L 31/032(2006.01)i; H01L 21/02(2006.01)i; H01L 31/0216(2006.01)i; H01L 31/18(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); B82B 1/00(2006.01); B82B 3/00(2006.01); G01B 9/00(2006.01); G01C 3/06(2006.01); H01L 31/0216(2006.01); H01L 31/04(2006.01); H01L 31/10(2006.01)

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: 페로브스카이트 (perovskite), 전극 (electrode), 감지부 (sensing unit), 단결정 (monocrystalline), 나노와이어 (nanowire)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2018-513980 A (TRINAMIX GMBH) 31 May 2018 (2018-05-31) See paragraphs [0058]-[0064], [0161]-[0188] and [0216]; and figures 2A-2B and 7A.	1-6,9-14 7-8,15
Y	KR 10-2016-0098093 A (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 18 August 2016 (2016-08-18) See claim 1; and figure 1.	1-6,9-14
A	WO 2014-097181 A1 (BASF SE et al.) 26 June 2014 (2014-06-26) See claims 1-38; and figures 1A-1C.	1-15
A	KR 10-2017-0052761 A (DAEGU GYEONGBUK INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 15 May 2017 (2017-05-15) See claims 1-10; and figures 1-4.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“D” document cited by the applicant in the international application	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search

19 April 2021

Date of mailing of the international search report

20 April 2021

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/KR2020/018081

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0016674 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 18 February 2013 (2013-02-18) See claims 1-34; and figures 1-15.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/018081

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2018-513980	A	31 May 2018	CN	107438775	A	05 December 2017
				EP	3251152	A1	06 December 2017
				JP	6841769	B2	10 March 2021
				KR	10-2017-0136502	A	11 December 2017
				US	10775505	B2	15 September 2020
				US	2018-0017679	A1	18 January 2018
				WO	2016-120392	A1	04 August 2016
KR	10-2016-0098093	A	18 August 2016	KR	10-1767968	B1	23 August 2017
WO	2014-097181	A1	26 June 2014	AU	2013-365772	A1	30 July 2015
				AU	2013-365772	A2	30 July 2015
				AU	2013-365772	B2	10 August 2017
				CN	104969029	A	07 October 2015
				CN	104969029	B	02 November 2018
				EP	2936052	A1	28 October 2015
				JP	2016-510397	A	07 April 2016
				JP	6415447	B2	31 October 2018
				KR	10-2015-0094774	A	19 August 2015
				KR	10-2088685	B1	13 March 2020
				TW	201432218	A	16 August 2014
				TW	I599757	B	21 September 2017
				US	10120078	B2	06 November 2018
				US	2014-0291480	A1	02 October 2014
				US	2016-0266257	A1	15 September 2016
				US	9389315	B2	12 July 2016
				ZA	201505108	B	29 November 2017
KR	10-2017-0052761	A	15 May 2017	KR	10-1787083	B1	19 October 2017
KR	10-2013-0016674	A	18 February 2013	KR	10-1920730	B1	22 November 2018
				US	2013-0038178	A1	14 February 2013
				US	9214343	B2	15 December 2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01L 31/0352(2006.01)i; H01L 31/036(2006.01)i; H01L 31/032(2006.01)i; H01L 21/02(2006.01)i; H01L 31/0216(2006.01)i; H01L 31/18(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 31/0352(2006.01); B82B 1/00(2006.01); B82B 3/00(2006.01); G01B 9/00(2006.01); G01C 3/06(2006.01); H01L 31/0216(2006.01); H01L 31/04(2006.01); H01L 31/10(2006.01) 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: 페로브스카이트 (perovskite), 전극 (electrode), 감지부 (sensing unit), 단결정 (monocrystalline), 나노와이어 (nanowire)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2018-513980 A (TRINAMIX GMBH) 2018.05.31 단락 [0058]-[0064], [0161]-[0188], [0216]; 및 도면 2A-2B, 7A	1-6,9-14
A		7-8,15
Y	KR 10-2016-0098093 A (성균관대학교산학협력단) 2016.08.18 청구항 1; 및 도면 1	1-6,9-14
A	WO 2014-097181 A1 (BASF SE 등) 2014.06.26 청구항 1-38; 및 도면 1A-1C	1-15
A	KR 10-2017-0052761 A (재단법인대구경북과학기술원) 2017.05.15 청구항 1-10; 및 도면 1-4	1-15
A	KR 10-2013-0016674 A (삼성전자주식회사 등) 2013.02.18 청구항 1-34; 및 도면 1-15	1-15
☐ 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 2021년04월19일(19.04.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년04월20일(20.04.2021)
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

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2018-513980 A	2018/05/31	CN 107438775 A	2017/12/05
		EP 3251152 A1	2017/12/06
		JP 6841769 B2	2021/03/10
		KR 10-2017-0136502 A	2017/12/11
		US 10775505 B2	2020/09/15
		US 2018-0017679 A1	2018/01/18
		WO 2016-120392 A1	2016/08/04
KR 10-2016-0098093 A	2016/08/18	KR 10-1767968 B1	2017/08/23
WO 2014-097181 A1	2014/06/26	AU 2013-365772 A1	2015/07/30
		AU 2013-365772 A2	2015/07/30
		AU 2013-365772 B2	2017/08/10
		CN 104969029 A	2015/10/07
		CN 104969029 B	2018/11/02
		EP 2936052 A1	2015/10/28
		JP 2016-510397 A	2016/04/07
		JP 6415447 B2	2018/10/31
		KR 10-2015-0094774 A	2015/08/19
		KR 10-2088685 B1	2020/03/13
		TW 201432218 A	2014/08/16
		TW I599757 B	2017/09/21
		US 10120078 B2	2018/11/06
		US 2014-0291480 A1	2014/10/02
		US 2016-0266257 A1	2016/09/15
KR 10-2017-0052761 A	2017/05/15	US 9389315 B2	2016/07/12
		ZA 201505108 B	2017/11/29
		KR 10-1787083 B1	2017/10/19
KR 10-2013-0016674 A	2013/02/18	KR 10-1920730 B1	2018/11/22
		US 2013-0038178 A1	2013/02/14
		US 9214343 B2	2015/12/15