(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0046848
(43) 공개일자 2025년04월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 30/60 (2023.01) *A61B 5/024* (2025.01)
H10K 30/35 (2023.01) *H10K 30/81* (2023.01)
H10K 30/85 (2023.01) *H10K 30/86* (2023.01)
H10K 77/10 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 30/60 (2023.02)
A61B 5/02427 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0130816
(22) 출원일자 2023년09월27일
심사청구일자 2023년09월27일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
재단법인대구경북과학기술원
대구 달성군 현풍읍 테크노중앙대로 333
(72) 발명자
양지웅
대구광역시 달성군 현풍읍 테크노중앙대로 333 DGIST 비슬빌리지 401동 303호
최문기
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 유니스트 교수아파트 404동 604호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **광 검출기 및 이를 포함하는 웨어러블 센서**

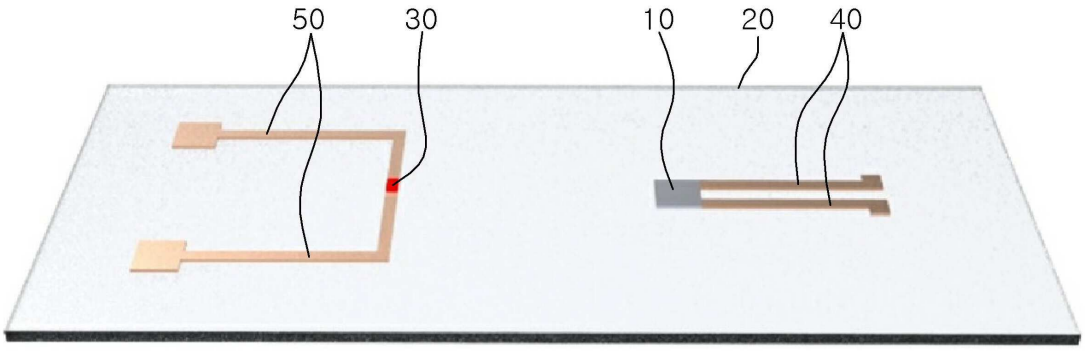
(57) 요 약

본 발명은 광 검출기 및 이를 포함하는 센서에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따르면, 양 전극; 상기 양 전극과 마주하는 음 전극; 상기 양 전극과 상기 음 전극 사이에 위치하고, 광을 흡수하여 전자-정공 쌍이 생성되며 생성된 전자-정공 쌍이 분리되도록, 양자점을 포함하는 광 흡수층; 상기 양 전극과 상기 광 흡

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1

1



수층 사이에 위치하며, 상기 전자를 상기 양 전극 방향으로 수송시키는 전자 수송층; 및 상기 광 흡수층과 상기 음 전극 사이에 위치하고, 상기 정공을 상기 음 전극 방향으로 수송시키는 정공 수송층을 포함하며, 상기 양자점은 중금속을 포함하지 않은 무중금속 양자점이고, 상기 정공 수송층은, 상기 광 흡수층과 상기 음 전극 사이에 위치하며, 상기 광 흡수층으로부터 상기 정공이 추출되도록 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 제1 수송층; 및 상기 제1 수송층과 상기 음 전극 사이에 위치하고, 상기 제1 수송층에 의해서 추출된 상기 정공을 상기 음 전극 방향으로 수송시키는 제2 수송층을 포함하는, 광 검출기가 제공될 수 있다.

(52) CPC특허분류
A61B 5/02438 (2013.01)
H10K 30/35 (2023.02)
H10K 30/81 (2023.02)
H10K 30/85 (2023.02)
H10K 30/86 (2023.02)
H10K 77/111 (2023.02)
A61B 2562/164 (2013.01)

(72) 발명자
리쉬
중국 저장성 리시우이시 진윈현 후젠진 첸산촌 2호

장재홍
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2023010299
과제번호 23-SENS2-6
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 대구경북과학기술원
연구사업명 DGIST 일반사업
연구과제명 입을 수 있는 광센서 구현을 위한 본연적 초신축성을 지닌 무기나노소재 복합체 개발
기 여 율 50/100
과제수행기관명 대구경북과학기술원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711191749
과제번호 2021R1C1C1007997
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 자가치유 가능한 커브드 뉴로모픽 이미지센서 기반의 반구형 인공안구 개발
기 여 율 50/100
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

양 전극;

상기 양 전극과 마주하는 음 전극;

상기 양 전극과 상기 음 전극 사이에 위치하고, 광을 흡수하여 전자-정공 쌍이 생성되며 생성된 전자-정공 쌍이 분리되도록, 양자점을 포함하는 광 흡수층;

상기 양 전극과 상기 광 흡수층 사이에 위치하며, 상기 전자를 상기 양 전극 방향으로 수송시키는 전자 수송층; 및

상기 광 흡수층과 상기 음 전극 사이에 위치하고, 상기 정공을 상기 음 전극 방향으로 수송시키는 정공 수송층을 포함하며,

상기 양자점은 중금속을 포함하지 않은 무중금속 양자점이고,

상기 정공 수송층은,

상기 광 흡수층과 상기 음 전극 사이에 위치하며, 상기 광 흡수층으로부터 상기 정공이 추출되도록 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 제1 수송층; 및

상기 제1 수송층과 상기 음 전극 사이에 위치하고, 상기 제1 수송층에 의해서 추출된 상기 정공을 상기 음 전극 방향으로 수송시키는 제2 수송층을 포함하는,

광 검출기.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 무중금속 양자점은 I-III-VI족 양자점, III-V족 양자점, 및 AgAuSe 양자점 중 하나 이상을 포함하는,

광 검출기.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 I-III-VI족 양자점은 Cu-In-Se 양자점을 포함하고,

상기 III-V족 양자점은 InAs 양자점을 포함하는,

광 검출기.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 무중금속 양자점은 유기 리간드가 이온으로 리간드 교환된,

광 검출기.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제1 수송층은,

전도성 고분자, 산화물 및, 전도성 유기물 중 하나 이상을 더 포함하는,

광 검출기.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 정공 이동저항 감소 물질은 이온이 리간드로 부착되는,

광 검출기.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 전도성 고분자는,

PEDOT:PSS를 포함하고,

상기 정공 이동저항 감소 물질은 이황화 몰리브덴(MoS_2) 나노시트를 포함하는,

광 검출기.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 양 전극은 금속, 그래핀(graphene), 및 맥신(MXene) 중 하나 이상을 포함하는,

광 검출기.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 음 전극은 산화물 도전체, 실버 나노와이어, 그래핀(graphene), 및 맥신(MXene) 중 하나 이상을 포함하는,

광 검출기.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 전자 수송층은 금속 산화물 및 PCBM([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) 중 하나 이상을 포함하는,

광 검출기.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 제2 수송층은,

전도성 고분자를 포함하는,

광 검출기.

청구항 12

광 검출기; 및

상기 광 검출기를 지지하는 유연기판을 포함하는,

웨어러블 센서.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 광 검출기는,

양 전극;

상기 양 전극과 마주하는 음 전극;

상기 양 전극과 상기 음 전극 사이에 위치하고, 광을 흡수하여 전자-정공 쌍이 생성되며 생성된 전자-정공 쌍이 분리되도록, 양자점을 포함하는 광 흡수층;

상기 양 전극과 상기 광 흡수층 사이에 위치하며, 상기 전자를 상기 양 전극 방향으로 수송시키는 전자 수송층; 및

상기 광 흡수층과 상기 음 전극 사이에 위치하고, 상기 정공을 상기 음 전극 방향으로 수송시키는 정공 수송층을 포함하며,

상기 양자점은 중금속을 포함하지 않은 무중금속 양자점이고,

상기 정공 수송층은,

상기 광 흡수층과 상기 음 전극 사이에 위치하며, 상기 광 흡수층으로부터 상기 정공이 추출되도록 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 제1 수송층; 및

상기 제1 수송층과 상기 음 전극 사이에 위치하고, 상기 제1 수송층에 의해서 추출된 상기 정공을 상기 음 전극 방향으로 수송시키는 제2 수송층을 포함하는,

웨어러블 센서.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 유연기판은 패럴린(parylene), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN, polyethylene naphthalate), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET, polyethylene terephthalate), 및 투명폴리이미드(TPI, transparent polyimide) 중 하나 이상을 포함하는,

웨어러블 센서.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광 검출기 및 이를 포함하는 웨어러블 센서에 대한 발명이다.

배 경 기 술

[0002] 광 검출기는 광을 검출하는 것이다. 광 검출기는 흡수된 광을 전기로 변환하여 광을 검출할 수 있다. 광 검출기는 광혈류측정센서(PPG, photoplethysmography) 등의 웨어러블 센서에 사용된다.

[0003] 웨어러블 센서에 사용되는 종래의 광 검출기는 무기 박막, 유기 반도체, 또는 양자점을 기반으로 제조되었다. 이러한 종래의 광 검출기는 웨어러블 센서에 적용하기에 두께가 두꺼웠다. 예를 들어, 양자점 기반 광 검출기의 광 흡수층은 광전류 생성을 위해서 수백 nm의 두께를 가져야만 하였다. 따라서, 종래의 광 검출기는 웨어러블 센서에 적용시 동잡음(motion artifact)이 있었다.

[0004] 또한, 종래의 광 검출기는 광전류의 생성을 위해서 외부 전원이 필요하기 때문에, 웨어러블 센서의 적용에 한계가 있었다. 또한, 양자점 기반 광 검출기의 경우에, 양자점에 납 등의 중금속이 포함되어 웨어러블 센서에 적용에 한계가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 실시예들은 상기와 같은 배경에서 발명된 것으로서, 친환경적이고 얇으며 외부 전원이 필요 하지 않고, 검출능, 응답도, 및 반응시간 등이 우수한, 광 검출기 및 이를 포함하는 웨어러블 센서를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 측면에 따르면, 양 전극; 상기 양 전극과 마주하는 음 전극; 상기 양 전극과 상기 음 전극 사이에 위치하고, 광을 흡수하여 전자-정공 쌍이 생성되며 생성된 전자-정공 쌍이 분리되도록, 양자점을 포함하는 광 흡수층; 상기 양 전극과 상기 광 흡수층 사이에 위치하며, 상기 전자를 상기 양 전극 방향으로 수송시키는 전자 수송층; 및 상기 광 흡수층과 상기 음 전극 사이에 위치하고, 상기 정공을 상기 음 전극 방향으로 수송시키는 정공 수송층을 포함하며, 상기 양자점은 중금속을 포함하지 않은 무중금속 양자점이고, 상기 정공 수송층은, 상기 광 흡수층과 상기 음 전극 사이에 위치하며, 상기 광 흡수층으로부터 상기 정공이 추출되도록 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 제1 수송층; 및 상기 제1 수송층과 상기 음 전극 사이에 위치하고, 상기 제1 수송층에 의해서 추출된 상기 정공을 상기 음 전극 방향으로 수송시키는 제2 수송층을 포함하는, 광 검출기가 제공될 수 있다.

[0007] 또한, 상기 무중금속 양자점은 I-III-VI족 양자점, III-V족 양자점, 및 AgAuSe 양자점 중 하나 이상을 포함하는, 광 검출기가 제공될 수 있다.

[0008] 또한, 상기 I-III-VI족 양자점은 Cu-In-Se 양자점을 포함하고, 상기 III-V족 양자점은 InAs 양자점을 포함하는, 광 검출기가 제공될 수 있다.

[0009] 또한, 상기 무중금속 양자점은 유기 리간드가 이온으로 리간드 교환된, 광 검출기가 제공될 수 있다.

[0010] 또한, 상기 제1 수송층은, 전도성 고분자, 산화물 및, 전도성 유기물 중 하나 이상을 더 포함하는, 광 검출기가 제공될 수 있다.

[0011] 또한, 상기 정공 이동저항 감소 물질은 이온이 리간드로 부착되는, 광 검출기가 제공될 수 있다.

[0012] 또한, 상기 전도성 고분자는, PEDOT:PSS를 포함하고, 상기 정공 이동저항 감소 물질은 이황화 몰리브덴(MoS_2) 나노시트를 포함하는, 광 검출기가 제공될 수 있다.

[0013] 또한, 상기 양 전극은 금속, 그래핀(graphene), 및 맥신(MXene) 중 하나 이상을 포함하는, 광 검출기가 제공될 수 있다.

[0014] 또한, 상기 음 전극은 산화물 도전체, 실버 나노와이어, 그래핀(graphene), 및 맥신(MXene) 중 하나 이상을 포함하는, 광 검출기가 제공될 수 있다.

[0015] 또한, 상기 전자 수송층은 금속 산화물 및 PCBM([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) 중 하나 이상을 포함하는, 광 검출기가 제공될 수 있다.

[0016] 또한, 상기 제2 수송층은, 전도성 고분자를 포함하는, 광 검출기가 제공될 수 있다.

[0017] 또한, 광 검출기; 및 상기 광 검출기를 지지하는 유연기판을 포함하는, 웨어러블 센서가 제공될 수 있다.

[0018] 또한, 상기 광 검출기는, 양 전극; 상기 양 전극과 마주하는 음 전극; 상기 양 전극과 상기 음 전극 사이에 위치하고, 광을 흡수하여 전자-정공 쌍이 생성되며 생성된 전자-정공 쌍이 분리되도록, 양자점을 포함하는 광 흡수층; 상기 양 전극과 상기 광 흡수층 사이에 위치하며, 상기 전자를 상기 양 전극 방향으로 수송시키는 전자 수송층; 및 상기 광 흡수층과 상기 음 전극 사이에 위치하고, 상기 정공을 상기 음 전극 방향으로 수송시키는 정공 수송층을 포함하며, 상기 양자점은 중금속을 포함하지 않은 무중금속 양자점이고, 상기 정공 수송층은, 상기 광 흡수층과 상기 음 전극 사이에 위치하며, 상기 광 흡수층으로부터 상기 정공이 추출되도록 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 제1 수송층; 및 상기 제1 수송층과 상기 음 전극 사이에 위치하고, 상기 제1 수송층에 의해서 추출된 상기 정공을 상기 음 전극 방향으로 수송시키는 제2 수송층을 포함하는, 웨어러블 센서가 제공될 수 있다.

[0019] 또한, 상기 유연기판은 패럴린(parylene), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN, polyethylene naphthalate), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET, polyethylene terephthalate), 및 투명폴리이미드(TPI, transparent polyimide) 중 하나 이상을 포함하는, 웨어러블 센서가 제공될 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 실시예들에 따르면, 친환경적이고 얇으며 외부 전원이 필요 하지 않고, 검출능, 응답도, 및 반응시간 등이 우수한, 광 검출기 및 이를 포함하는 웨어러블 센서를 제공할 수 있다는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 광 검출기 및 이를 포함하는 웨어러블 센서를 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 광 검출기의 구성을 나타내는 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 광 검출기의 단면을 나타내는 투과 전자 현미경 사진이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 광 검출기의 에너지 준위를 나타내는 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 광 검출기의 무중금속 양자점에서 유기 리간드가 리간드 교환 반응에 의해서 이온으로 리간드 교환되는 것을 나타내는 도면이다.

도 6은 유기 리간드가 이온으로 리간드 교환된 무중금속 양자점과 리간드 교환되지 않은 무중금속 양자점의 광의 파장에 따른 흡수도, 모트-쇼트키(Mott-Schottky) 선도, 및 가장 높은 점유된 분자궤도함수(HOMO, highest occupied molecular orbital) 및 가장 낮은 비점유된 분자궤도함수(LUMO, lowest unoccupied molecular orbital)의 변화를 나타내는 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 광 검출기의 제조방법을 나타내는 도면이다.

도 8은 정공 이동저항 감소 물질이 없는 정공 수송층과 정공 이동저항 감소 물질이 있는 정공 수송층의 공간 전하 제한 전류(SCLC, space-charge-limited current) 테스트 곡선을 나타내는 그래프이다.

도 9는 정공 수송층이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하지 않은 광 검출기와 정공 수송층이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 본 발명의 일 실시예에 따른 광 검출기의 전기화학 임피던스 분광도(EIS, electrochemical impedance spectroscopy) 나이퀴스트(Nyquist) 선도를 나타내는 그래프이다.

도 10은 정공 수송층이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하지 않은 광 검출기와 정공 수송층이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 본 발명의 일 실시예에 따른 광 검출기의 전류 밀도 대 전압 곡선(J-V curve), 광의 파장에 따른 응답도와 검출능을 나타내는 그래프이다.

도 11은 정공 수송층이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하지 않은 광 검출기와 정공 수송층이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 본 발명의 일 실시예에 따른 광 검출기의 선형 동적 영역(LDR, linear dynamic range), 광강도에 따른 광전류와 암전류 비율, 및 광의 파장에 따른 외부 양자 효율을 나타내는 그래프이다.

도 12는 정공 수송층이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하지 않은 광 검출기와 정공 수송층이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 본 발명의 일 실시예에 따른 광 검출기의 응답시간을 나타내는 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 웨어러블 센서를 광혈류측정센서에 적용한 것을 나타내는 도면이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 웨어러블 센서를 적용한 광혈류측정센서의 광의 파장에 따른 응답도, 외부 양자효율 및 검출능을 나타내는 도면이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 웨어러블 센서를 적용한 광혈류측정센서의 벤딩 반경에 따른 정규화된 광전류 및 벤딩 횟수에 따른 정규화된 광전류를 나타내는 그래프이다.

도 16은 종래의 광혈류측정센서와 본 발명의 일 실시예에 따른 웨어러블 센서를 적용한 광혈류측정센서로 맥박을 측정한 것을 나타내는 그래프이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 웨어러블 센서를 적용한 광혈류측정센서로 휴식시, 운동시, 및 운동후 휴식시의 맥박을 측정한 것을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하에서는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 구체적인 실시예에 대하여 도면을 참조하여 상세히 설명하도록 한다.

[0023] 아울러 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

[0024] 또한, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 '연결', '지지', '전달'된다고 언급된 때에는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결, 지지, 전달될 수도 있지만 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0025] 본 명세서에서 사용된 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로 본 발명을 한정하려는 의도로 사용된 것은 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다.

[0026] 또한, 첨부 도면에 있어서 일부 구성요소는 과장되거나 생략되거나 또는 개략적으로 도시되었으며, 각 구성요소의 크기는 실제 크기를 전적으로 반영하는 것이 아니다.

[0027] 또한, 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 해당 구성요소들은 이와 같은 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 이 용어들은 하나의 구성요소들을 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0028] 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

[0029] 명세서와 도면에서는 정공 이동저항 감소 물질이 포함되는 경우를 'hybrid'로, 포함되지 않은 경우를 'pristine'으로 구별하여 표시하였으며, 영어 약어를 설명의 편의를 위해서 사용한 경우도 있다.

[0030] 이하, 도 1 내지 17을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 광 검출기 및 이를 포함하는 웨어러블 센서의 구체적인 구성에 대하여 설명한다. 웨어러블 센서(1)는 사람이 착용하여 생체 신호를 측정할 수 있다. 예를 들어, 웨어러블 센서(1)는 맥박을 측정하는 광혈류측정센서(PPG, photoplethysmography)일 수 있다. 웨어러블 센서(1)는 광 검출기(10), 유연기판(20), 광원(30), 검출기 연결단자(40), 및 광원 연결단자(50)를 포함할 수 있다.

[0031] 도 2 내지 도 4를 참조하면, 광 검출기(10)는 광을 검출할 수 있다. 광 검출기(10)는 흡수된 광을 전기로 변환시켜서 광을 검출할 수 있다. 광 검출기(10)는 광을 흡수하여 전자(electron)-정공(hole) 쌍이 생성되고, 생성된 전자와 정공이 분리되며, 분리된 전자와 정공이 각각 수송되어 전기가 발생할 수 있다. 광 검출기(10)는 양 전극(100), 음 전극(200), 광 흡수층(300), 전자 수송층(400, ETL, electron transport layer), 및 정공 수송층(500, HTL, hole transport layer)을 포함할 수 있다.

[0032] 양 전극(100)에는 광 흡수층(300)에서 생성되고 분리된 전자가 전자 수송층(400)을 통하여 수송될 수 있다. 양 전극(100)은 금속, 그래핀(graphene), 및 맥신(MXene) 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 양 전극(100)에 포함되는 금속은 은(Ag)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 양 전극(100)은 실버(silver) 나노와이어(nanowire)를 포함할 수 있다. 양 전극(100)은 광을 반사할 수 있다. 양 전극(100)에서 반사된 광은 광 흡수층(300)에 흡수될 수 있다. 양 전극(100)은 검출기 연결단자(40)에 의해서 오실로스코프 등의 전기 측정장치(미도시)에 연결될 수 있다.

[0033] 음 전극(200)에는 광 흡수층(300)에서 생성되고 분리된 정공이 전자 수송층(400)을 통하여 수송될 수 있다. 음 전극(200)은 산화물 도전체, 실버 나노와이어, 그래핀(graphene), 및 맥신(MXene) 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 음 전극(200)에 포함되는 산화물 도전체는 인듐 주석 산화물(ITO, Indium Tin Oxide)을 포함할 수 있다. 음 전극(200)은 광이 투과할 수 있다. 음 전극(200)을 투과한 광은 광 흡수층(300)에 흡수될 수 있다. 음 전극(200)은 양 전극(100)과 마주할 수 있다.

[0034] 광 흡수층(300)에서는 광을 흡수하여 전자-정공 쌍이 생성되고 생성된 전자-정공 쌍이 분리될 수 있다. 광 흡수층(300)은 양자점(QD, quantum dot)을 포함할 수 있다. 양자점은 수 나노미터 크기의 반도체 결정으로 결정의 크기에 따라 소재의 밴드갭(bandgap)이 변하는 양자구속효과(quantum confinement effect)를 갖는 광전자소재이다. 양자점에 광이 흡수되면 전자-정공 쌍이 생성될 수 있다. 생성된 전자-정공 쌍은 양자점에 의해서 생성된 전기장에 의해서 분리될 수 있다. 광 흡수층(300)은 양 전극(100)과 음 전극(200) 사이에 위치할 수 있다.

[0035] 광 흡수층(300)에 포함되는 양자점은 중금속을 포함하지 않은 무중금속 양자점일 수 있다. 무중금속 양자점은 인체에 유해한 중금속을 포함하지 않기 때문에, 광 검출기(10)를 웨어러블 센서(1)로 사용할 수 있다. 무중금속 양자점은 I-III-VI족 양자점, III-V족 양자점, 및 AgAuSe 양자점 중 하나 이상을 포함할 수 있다. I-III-VI족 양자점은 Cu-In-Se 양자점(CISe QD)을 포함할 수 있다. 또한, III-V족 양자점은 InAs 양자점을 포함할 수 있다.

[0036] Cu-In-Se 양자점은, 금속할라이드-올레일아민(OAm, oleylamine) 복합체와 올레일암모늄 셀레노카바메이트(oleylammonium selenocarbamate)의 반응을 이용하여 다음과 같이 합성할 수 있다. 먼저, 올레일암모늄 셀레노카바메이트 전구체는, 전구체가 맑고 무색이 될 때까지, 셀레늄(Se) 분말이 포함된 올레일아민 10.0mL에 일산화

탄소(CO) 가스를 버블링하여 얻을 수 있다. 요오드화 구리(CuI(0.5 mmol)), 삼요오드화 인듐(InI_3 (0.5 mmol)) 및 올레일아민(15.0 mL)을 글로브 박스(glove box) 내의 50.0mL 3구 플라스크에서 혼합하고, 진공 하에서 30분 동안 120℃로 가열한 다음 아르곤(Ar) 분위기에서 70℃로 냉각한다. 올레일암모늄 셀레노카바메이트 전구체(2.0 mL)를 일정한 아르곤(Ar) 흐름 하에서 금속할라이드-올레일아민 복합체 전구체 용액에 빠르게 주입한다. 또한, 혼합 용액을 190℃로 가열하고 190℃에서 20분 동안 유지한다. 반응 후 합성된 Cu-In-Se 양자점을, 트리-n-옥틸포스핀(TOP, tri-n-octylphosphine) 0.5 mL과 올레산(OA, oleic acid) 0.1 mL를 포함한 에탄올(ethanol)을 첨가하여 침전시키고 원심 분리한다. 상층액(supernatant)은 폐기하고 에탄올과 후속 원심 분리를 통해 Cu-In-Se 양자점(CISe QD)을 다시 침전시킨다. 마지막으로 Cu-In-Se 양자점(CISe QD)을 톨루엔(toluene)에 분산시키고 추가 분석을 위해 0.2 μm 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, polytetrafluoroethylene) 필터로 여과한다.

[0037] 도 5를 참조하면, 무중금속 양자점은 유기 리간드가 이온으로 리간드 교환될 수 있다. Cu-In-Se 양자점의 경우에는, 테트라부틸암모늄 아이오다이드(TBAI, tetrabutylammonium iodide)를 사용하여 유기 리간드인 올레일아민이 요오드 이온(I^-)으로 리간드 교환될 수 있다. Cu-In-Se 양자점의 리간드 교환은 다음과 같이 수행될 수 있다. 먼저, Cu-In-Se 양자점의 유기 리간드 캡핑(capping) 필름에 에탄올(10mg mL^{-1})의 TBAI 용액을 60초간 첨가하여 리간드 교환을 완료할 수 있다. 또한, 리간드 교환이 된 양자점 박막 위에 순수 에탄올을 2,000rpm으로 15초간 스핀 코팅하여 세정함으로써 과량의 TBAI를 제거할 수 있다. 요오드 이온(I^-)으로 리간드 교환된 Cu-In-Se 양자점을 TBAI-QDs로 표시하고, 요오드 이온(I^-)으로 리간드 교환되기 전의 Cu-In-Se 양자점을 OAm-QDs로 표시할 수 있다.

[0038] 도 6을 참조하면, 리간드 교환 후, 흡수 스펙트럼은 밴드 가장자리 전이의 위치가 더 긴 파장(800 ~ 830 nm)으로 이동하며, 이는 1.41 ~ 1.36 eV의 광학 밴드갭(Eg)에 해당한다. 또한, TBAI 리간드에서 표면 쌍극자가 형성되기 때문에, 리간드 교환된 무중금속 양자점의 가전자대 최대치(VBM, valence band maximum)는 리간드 교환되지 않은 무중금속 양자점보다 약간 높아, 무중금속 양자점과 정공 수송층(500) 사이의 정공 수송에 유리하다. 또한 모트-쇼트키(Mott-Schottky(M-S)) 분석에 따르면 리간드 교환 후 필름의 캐리어 농도가 증가하는 것으로 나타났다.

[0039] 전자 수송층(400)은 광 흡수층(300)에서 분리된 전자를 양 전극(100) 방향으로 수송시킬 수 있다. 전자 수송층(400)은 금속 산화물 및 PCBM([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 금속 산화물은 티타늄 산화물(TiO_2) 및 산화 아연(ZnO) 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 금속 산화물은 산화 아연(ZnO) 나노입자(nanoparticle)를 포함할 수 있다. 전자 수송층(400)은 양 전극(100)과 광 흡수층(300) 사이에 위치할 수 있다.

[0040] 산화 아연 나노입자는 다음과 같이 합성될 수 있다. 먼저, 30.0 mL 디메틸설폭사이드(DMSO, dimethyl sulfoxide)에 용해된 아연 아세테이트 이수화물($ZnAc_2 \cdot 2H_2O$ 0.1 mol)을 30℃에서 1시간 동안 교반한다. 10.0 mL 무수 에탄올(EtOH, anhydrous ethanol)에 용해된 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 펜타하이드레이트(TMAH, tetramethylammonium hydroxide pentahydrate) 0.5 mol을 30℃에서 1시간 동안 격렬하게 교반하면서, 아연 아세테이트 (Zn acetate) 전구체에 0.5 mL min-1의 속도로 적가(滴加, add dropwise)한다. 합성된 산화 아연 나노입자를 에틸 아세테이트(EA, ethyl acetate)로 세척하고 8,000 g에서 5분 동안 원심 분리한다. 산화 아연 나노입자는 광 검출기(10)의 전자 수송층(400)을 위해 글로브 박스 내의 1-부탄올(BuOH, 1-butanol)에 분산시켜 사용한다.

[0041] 정공 수송층(500)은 광 흡수층(300)에서 분리된 정공을 음 전극(200) 방향으로 수송시킬 수 있다. 정공 수송층(500)은 광 흡수층(300)과 음 전극(200) 사이에 위치할 수 있다. 정공 수송층(500)은 제1 수송층(510), 및 제2 수송층(520)을 포함할 수 있다.

[0042] 제1 수송층(510)은 광 흡수층(300)으로부터 정공을 추출할 수 있다. 제1 수송층(510)은 전도성 고분자, 산화물, 및 전도성 유기물 중 하나 이상, 및 정공 이동저항 감소 물질을 포함할 수 있다. 제1 수송층(510)에 정공 이동저항 감소 물질이 포함되기 때문에, 광 흡수층(300)으로부터의 정공의 추출이 용이해질 수 있다. 제1 수송층(510)은 광 흡수층(300)과 음 전극(200) 사이에 위치할 수 있다.

[0043] 전도성 고분자는 PEDOT:PSS를 포함할 수 있다. PEDOT는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene))이다. 또한, PSS는 폴리(스피렌설포네이트)(poly(styrenesulfonate))이다.

[0044] 산화물은 니켈 산화물(NiOx) 및 몰리브데늄 산화물(MoOx) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0045] 전도성 유기물은 TAPC(1,1-Bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane) 및 HAT-CN(hexa-azatriphenylene hexacarbonitrile) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0046] 정공 이동저항 감소 물질은 이황화 몰리브덴(MoS_2) 나노시트를 포함할 수 있다. 이황화 몰리브덴 나노시트는 다음과 같이 합성될 수 있다. 5.0 mL의 올레일아민을 50.0-mL의 3구 플라스크에 넣고 320℃로 가열한다. 이후, 올레산 0.75 mL에 있는 염화몰리브덴($MoCl_5$) 0.675 mmol과 올레일아민 5.0 mL를 120℃에서 30분 동안 탈기한다. 혼합물을 40℃로 냉각한 후, 0.2 mL의 카본디설파이드(CS_2, carbon disulfide)를 주입한다. 전구체 용액을 주사기에 넣고 30분 동안 올레일아민 용액에 천천히 주입한다. 주입 후, 반응 혼합물을 320℃에서 90분 더 유지한다. 이황화 몰리브덴을 1-부탄올과 3.0 mL 트리-n-옥틸포스핀을 첨가하여 침전시키고, 과량의 카본디설파이드를 제거하기 위해 10,000 g에서 5분 동안 원심 분리한다. 이후, 이황화 몰리브덴을 뜨거운 에탄올로 3회 세척하고, 8,000 g에서 5분 동안 원심 분리하며, 글로브 박스 내의 클로로포름(chloroform)에 분산시킨다.

[0047] 정공 이동저항 감소 물질은 이온이 리간드로 부착될 수 있다. 정공 이동저항 감소 물질이 이황화 몰리브덴 나노시트를 포함하는 경우, 테트라부틸암모늄 아이오다이드(TBAI, tetrabutylammonium iodide)를 사용하여 요오드 이온(I^-)이 리간드로 이황화 몰리브덴 나노시트에 부착될 수 있다. 정공 이동저항 감소 물질이 이황화 몰리브덴인 경우, 이황화 몰리브덴 나노시트에 리간드로 요오드 이온의 부착은 다음과 같이 수행될 수 있다. 먼저, 이황화 몰리브덴 나노시트에 에탄올의 TBAI 용액을 60초간 첨가하여 리간드 교환을 완료할 수 있다. 또한, 리간드 교환이 완료된 이황화 몰리브덴 나노시트 위에 순수 에탄올을 2,000rpm으로 15초간 스핀 코팅을 2회 세정 진행함으로써, 과량의 TBAI를 제거할 수 있다.

[0048] 제2 수송층(520)은 제1 수송층(510)에 의해서 추출된 정공을 음 전극(200) 방향으로 수송시킬 수 있다. 제2 수송층(520)은 전도성 고분자를 포함할 수 있다. 전도성 고분자는 PEDOT:PSS를 포함할 수 있다. 제2 수송층(520)은 제1 수송층(510)과 음 전극(200) 사이에 위치할 수 있다.

[0049] 도 7을 참조하면, 광 검출기(10)는 ITO/HTL/TBAI-QDs/ZnO/Ag의 구성을 가질 수 있으며, 다음과 같이 제조될 수 있다. 인듐 주석 산화물(ITO) 기판을 세제, 아세톤(acetone) 및 에탄올로 각각 15분 동안 초음파 세정한다. 세정된 ITO 기판을 아르곤 유동으로 건조시킨 다음 자외선/오존으로 10분 동안 처리한다. PEDOT:PSS 필름을 ITO 상에서 3,000rpm으로 30초 동안 2회 스핀 코팅한 다음 120℃에서 20분 동안 핫 플레이트에서 어닐링한다. PEDOT:PSS 필름을 ITO 상에서 3,000rpm으로 30초 동안 1회 스핀 코팅한 다음 120℃에서 20분 동안 핫 플레이트에서 어닐링한다. 이황화 몰리브덴(MoS_2) 나노시트 및 고체 리간드 교환 공정(일반적으로 4주기)을 반복 스핀 코팅하여 MoS_2를 도입한다. PEDOT:PSS를 하단 PEDOT:PSS와 동일한 스핀 코팅 매개 변수로 TBAI가 장착된 MoS_2에 다시 스핀 코팅하여 PEDOT:PSS:MoS2 필름을 형성한다. 정공 수송층(HTL)에서 최종 양의 MoS_2 나노시트는 MoS_2 용액의 농도와 MoS_2 스핀 코팅의 주기 수를 조절하여 제어할 수 있다. Cu-In-Se 양자점(CISe QD) 용액을 2,000rpm으로 15초 동안 스핀 코팅한 다음 TBAI-리간드 교환 및 120℃에서 10분 동안 어닐링한다. 양자점(QD) 필름의 증착을 반복하여 두께를 조절한다(일반적으로 7주기). 산화 아연(ZnO) 용액을 2,000rpm에서 15초 동안 스핀 코팅한 다음 120℃에서 10분 동안 어닐링한다. 마지막으로 90nm 은(Ag) 전극을 유효 면적 1Å의 속도로 열증발시켜 ZnO 층에 증착한다.

[0050] 도 8을 참조하면, ITO/HTL/TBAI-QD/Ag의 구성을 가지는 정공 수송층(500) 만을 가지는 경우에의 공간 전하 제한 전류(SCLC, space-charge-limited current) 테스트는 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 경우에 전기적 특성이 향상됨을 보여준다. 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하지 않는 경우의 Cu-In-Se 양자점의 추정 트랩 밀도(n_{trap})는 1.68×10^{16} cm^{-3}이다. 또한, 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 경우의 Cu-In-Se 양자점의 추정 트랩 밀도는 2.87×10^{15} cm^{-3}이다. 또한, 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 경우의 Cu-In-Se 양자점의 정공 이동도(μ_h)는 7.94×10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1}로 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하지 않는 경우와 대비하여 94% 향상됨을 알 수 있다.

[0051] 아래의 표 1은 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하지 않은 경우(Pristine HTL)와, 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 경우(Hybrid HTL)의 광 검출기(10)의 전기화학 임피던스 분광도(EIS: electrochemical impedance spectroscopy)의 매개 변수의 값을 나타낸다.

표 1

[0052]

샘플	R_s [Ω]	R_{ct1} [Ω]	R_{ct2} [kΩ]	τ_n [s]
Pristine HTL	99.4	98.3	139	0.80
Hybrid HTL	95.0	99.6	87.2	1.26

[0054] 여기에서, R_s 는 직렬 저항이고, R_{ct1} 은 계면 저항이며, R_{ct2} 는 전하 전달 저항이다.

[0055] 도 9와 표 1을 참조하면, 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하지 않은 경우와, 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 경우의 광 검출기(10)는 직렬 저항(R_s)과 계면 저항(R_{ct1})에는 뚜렷한 차이가 없다. 그러나, 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 경우의 광 검출기(10)의 전하 전달 저항(R_{ct2})은 87.2 kΩ 으로, 전하 전달 저항(R_{ct2})이 139 kΩ 인 정공 이동저항 감소 물질을 포함하지 않은 경우의 63%에 불과하다. 이는, 정공 이동저항 감소 물질이 정공 수송층(500)에 포함되면, 전자와 정공의 재결합을 억제하기 때문이다.

[0056] 도 10을 참조하면, 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 경우의 광 검출기(10)의 광전류 밀도(J_{light})와 암전류 밀도(J_{dark})는 각각 외부 전원이 없는 0V 바이어스에서, 그렇지 않은 광 검출기(10)의 광전류 밀도보다 5배 이상 높고 암전류 밀도보다 10배 낮다. 이는, 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 정공 수송층(500)에 의해 가능한 빠른 전하 추출과 향상된 광전압으로 인해 강력한 잠재적 장벽을 통한 전하 주입이 억제되었기 때문이다. 또한, 원점의 편차와 J_{light}-V 곡선의 비대칭은 내장된 전기장의 존재를 나타낸다. 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 않은 경우의 광 검출기(10)는 0V의 외부 전압에서 가장 높은 J_{light}/J_{dark} 비율을 보여 외부 전원 없이도 효율적으로 작동할 수 있음을 의미한다. 외부 전압 없이 작동하면 에너지 소비를 최소화하면서 효과적으로 암전류를 제한할 수 있다. 다시 말해, 광 검출기(10)는 무전원으로 사용될 수 있다.

[0057] 또한, 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 경우의 광 검출기(10)도 자외선(250 nm)에서 근적외선 영역(1,050 nm)에 이르는 광범위한 스펙트럼 광응답을 보여준다.

[0058] 또한, 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 경우의 광 검출기(10)의 응답도(R, responsivity)은 470nm의 광에서 87.9mA W^{-1} 로, 그렇지 않은 경우의 38.3mA W^{-1} 보다 2 배 이상이다.

[0059] 또한, 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 경우의 광 검출기(10)의 검출능 (D*, detectivity)은 가시 범위를 가로질러 10^{12} Jones를 초과하며, 470 nm의 광의 파장에서 최대 2.10 x 10^{12} Jones에 도달한다. 이 값은, 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하지 않는 경우의 광 검출기(10)의 검출능인 2.63 x 10^{11} Jones)보다 상당히 높다.

[0060] 도 11을 참조하면, 광의 파장이 555 nm 이고 외부 전압이 없는 상태에서, 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 경우의 광 검출기(10)의 광전류 밀도는, 광 강도가 증가함에 따라 4.57×10^{-8}에서 5.82×10^{-3} A cm^{-2}로 선형적으로 증가한다. 그러나, 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하지 않는 경우의 광 검출기의 광전류 밀도는, 광 강도가 증가함에 따라, 8.74×10^{-7}에서 2.81×10^{-3} A cm^{-2}로 선형적으로 증가한다.

[0061] 또한, 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하지 않은 경우의 광 검출기는 70dB의 선형 동적 영역(LDR, linear dynamic range)과 1.36×10^{4}(163.0 mW cm^{-2}에서)의 I_{light}/I_{dark} 비율을 보여준다. 그러나, 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 경우의 광 검출기(10)는 102dB의 LDR과 1.31×10^{5}(163.0 mW cm^{-2}에서)의 I_{light}/I_{dark} 비율을 보여준다.

[0062] 또한, 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 경우의 광 검출기(10)의 외부 양자 효율(EQE,

external quantum efficiency)은 470nm의 광에서 23.2%로, 그렇지 않은 경우의 10.1%의 2 배 이상이다.

[0063] 도 12를 참조하면, 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하지 않는 경우의 광 검출기의 상승(rise)/감소(decay) 시간(τ_{rise}/τ_{decay})은 0.82/1.55ms이다. 또한, 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 경우의 광 검출기(10)의 상승/감소 시간은 0.64/1.00ms이다. 정공 수송층(500)이 정공 이동저항 감소 물질을 포함하는 경우의 광 검출기(10)의 상승/감소 시간이 더 빠른 것은 내장된 전기장에 의해 전자-정공 쌍이 빠르게 분리되고 높은 정공 추출 효율에 기인한다. 이러한 광 검출기(10)의 빠른 응답으로 실시간 의료 모니터링에 적합하다.

[0064] 다시, 도 1을 참조하면, 유연기판(20)은 광 검출기(10)를 지지할 수 있다. 유연기판(20) 상에 광 검출기(10)가 제조된 것으로 유연기판(20)이 광 검출기(10)를 지지할 수 있다. 유연기판(20)은 패럴린(parylene), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN, polyethylene naphthalate), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET, polyethylene terephthalate), 및 투명폴리이미드(TPI, transparent polyimide) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0065] 광원(30)은 광을 방출할 수 있다. 예를 들어, 웨어러블 센서(1)가 광혈류측정센서(PPG, photoplethysmography)에 적용되는 광원(30)을 포함할 수 있다. 그러나, 웨어러블 센서(1)가 다른 센서에 적용될 때에는 다른 구성을 포함할 수 있다. 광원(30)은 LED(light emitting diode)일 수 있다. 광원(30)은 유연기판(20)에 의해서 지지될 수 있다. 유연기판(20) 상에 광원(30)이 제조된 것으로 유연기판(20)이 광원(30)을 지지할 수 있다.

[0066] 검출기 연결단자(40)는 광 검출기(10)에 연결될 수 있다. 또한, 검출기 연결단자(40)는 오실로스코프 등의 전기 측정장치에 연결될 수 있다. 검출기 연결단자(40)의 광 검출기(10)와 전기 측정장치의 연결에 의해서 광 검출기(10)에서 흡수된 광에 따라 생성된 전기의 전류나 전압 등을 측정할 수 있다. 검출기 연결단자(40)는 복수 개일 수 있다. 복수 개의 검출기 연결단자(40) 중 어느 하나는 광 검출기(10)의 양 전극(100)과 오실로스코프 등의 전기 측정장치에 연결될 수 있다. 복수 개의 검출기 연결단자(40) 중 다른 하나는 광 검출기(10)의 음 전극(200)과 전기 측정장치에 연결될 수 있다. 검출기 연결단자(40)는 유연기판(20)에 의해서 지지될 수 있다. 유연기판(20) 상에 검출기 연결단자(40)가 제조된 것으로 유연기판(20)이 검출기 연결단자(40)를 지지할 수 있다. 검출기 연결단자(40)는 구리선, 구리필름, 구리테이프, 금, 은, 알루미늄, 및 이방성 도전 필름(ACF, anisotropic conductive film) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0067] 광원 연결단자(50)는 광원(30)에 연결될 수 있다. 또한, 광원 연결단자(50)는 전원에 연결될 수 있다. 광원 연결단자(50)의 광원(30)과 전원의 연결에 의해서 광원(30)에서 광을 방출할 수 있다. 광원 연결단자(50)는 복수 개일 수 있다. 복수 개의 광원 연결단자(50) 중 어느 하나는 광원(30)의 양극과 전원의 양극에 연결될 수 있다. 복수 개의 광원 연결단자(50) 중 다른 하나는 광원(30)의 음극과 전원의 음극에 연결될 수 있다. 광원 연결단자(50)는 유연기판(20)에 의해서 지지될 수 있다. 유연기판(20) 상에 광원 연결단자(50)가 제조된 것으로 유연기판(20)이 광원 연결단자(50)를 지지할 수 있다.

[0068] 도 13을 참조하면, 본 발명의 일 일실시예에 따른 웨어러블 센서(1)를 광혈류측정센서에 적용하였다. 광혈류측정센서는 에코플렉스(Ecoflex)/micro-LED/Cu/PEN/에폭시(efoxy)/Cr/Au/ITO/HTL/TBAI-QDs/ZnO/Ag/페릴렌의 구성을 가지며 다음과 같이 제조될 수 있다.

[0069] 초박형 광혈류측정센서의 용이한 취급을 위해, 폴리디메틸실록산(PDMS, polydimethylsiloxane)로 코팅된 유리 기판을 지지 기판으로 사용한다. PEN 필름(12 μm 두께)을 지지 기판 상에 부착하고, 500 nm 두께의 에폭시를 스핀 코팅한다. 크롬(Cr)(5 nm)과 금(Au)(30 nm)은 상호 연결을 위해 0.5 Å s^{-1}의 속도로 순차적으로 열 증착한다. 그 후, 투명 전극으로서 스퍼터에 의해 인듐 주석 산화물(ITO)을 증착한다. 샘플을 세척한 후, 단단한 기판에서와 동일한 절차를 통해 광 검출기(10)를 제작한다. 그 다음, 봉지(encapsulation)를 위해 1 μm 두께의 페릴렌-C를 증착한다. LED 부품 제작을 위해, 광 검출기(10)가 포함된 PEN 필름을 지지 기판으로부터 박리한다. PEN 필름의 반대쪽 면에는 상호 연결을 위해 1.5 Å s^{-1}의 속도로 구리 (Cu)(200 nm)를 증착한다. 그 다음, 적색 마이크로 LED(파장: 624 nm)를 은 페이스트(paste)로 부착한다. 마지막으로, LED의 봉지를 위해 에코플렉스(Ecoflex)로 코팅한다.

[0070] 도 14를 참조하면, 유연기판(20)에 포함되는 패럴린과 PEN은 우수한 기계적 물성과 높은 투명성, 높은 가공 온도(150℃ 이상)를 가진다. 광혈류측정센서에 적용된 웨어러블 센서(1)의 광 검출기(10)는 우수한 성능을 보인다. 470 nm 파장의 광과 외부 전압이 없는 상태에서 광 검출기(10)의 검출능은 유연기판(20)에 패럴린을 포

함하는 경우에 1.30×10^{12} Jones이고, PEN을 포함하는 경우에 1.19×10^{12} Jones이다.

[0071] 도 15를 참조하면, 광혈류측정센서에 적용된 웨어러블 센서(1)의 광 검출기(10)는 0.5~18㎜ 범위의 다양한 벤딩 반경에서 기계적 및 광전기적 신뢰성을 보여준다.

[0072] 또한, 1,000 사이클의 벤딩 테스트 후에도 초기 성능을 유지하는 것을 보여준다.

[0073] 도 16을 참조하면, 종래 광혈류측정센서와 대비하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 웨어러블 센서(1)가 적용된 광혈류측정센서는 수축기 피크와 이완기 피크 사이의 이산 차이를 노이즈 없이 감지할 수 있다.

[0074] 도 17을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 웨어러블 센서(1)가 적용된 광혈류측정센서는 다양한 활동 조건에서 실시간 생체 신호를 모니터링할 수 있음을 나타낸다. 본 발명의 일 실시예에 따른 웨어러블 센서(1)가 적용된 광혈류측정센서는 점탄성 에코플렉스 캡슐화를 통해 손가락 끝에 일치되게 부착되어 있기 때문에, 동잡음(motion artifact) 없이 정밀하고 정확한 광혈류 신호를 얻을 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 웨어러블 센서(1)가 적용된 광혈류측정센서는 불편함을 야기하지 않고 장기간 사용하기에 적합하며 다양한 조건에서 심박수를 측정할 수 있다. 따라서, 다양한 비침습 생체 신호 모니터링 장치에 사용될 수 있다.

[0075] 이상 본 발명의 실시예들을 구체적인 실시 형태로서 설명하였으나, 이는 예시에 불과한 것으로서, 본 발명은 이에 한정되지 않는 것이며, 본 명세서에 개시된 기술적 사상에 따르는 최광의 범위를 갖는 것으로 해석되어야 한다. 당업자는 개시된 실시형태들을 조합/치환하여 적시되지 않은 형상의 패턴을 실시할 수 있으나, 이 역시 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 것이다. 이외에도 당업자는 본 명세서에 기초하여 개시된 실시형태를 용이하게 변경 또는 변형할 수 있으며, 이러한 변경 또는 변형도 본 발명의 권리범위에 속함은 명백하다.

부호의 설명

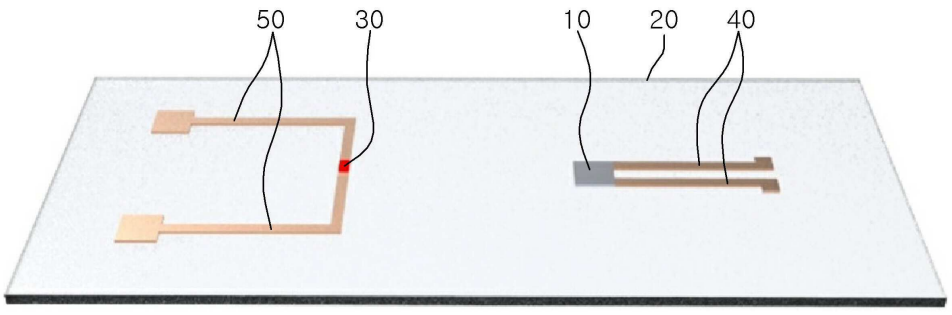
[0076]

1 : 웨어러블 센서	10 : 광 검출기
20 : 유연기판	30 : 광원
40 : 검출기 연결단자	50 : 광원 연결단자
100 : 양 전극	200 : 음 전극
300 : 광 흡수층	400 : 전자 수송층
500 : 정공 수송층	510 : 제1 수송층
520 : 제2 수송층	

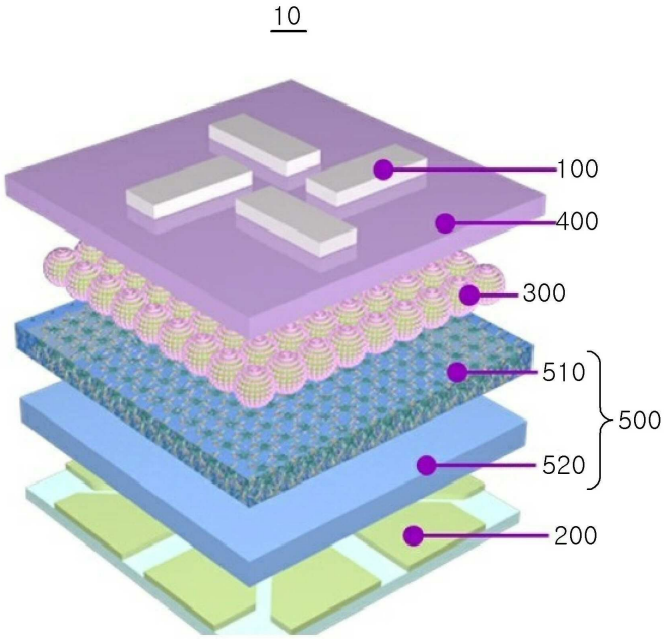
도면

도면1

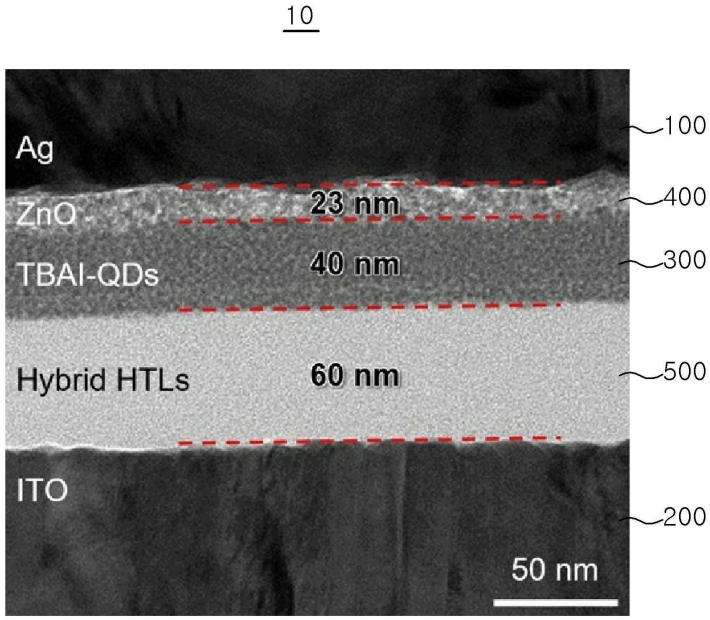
1



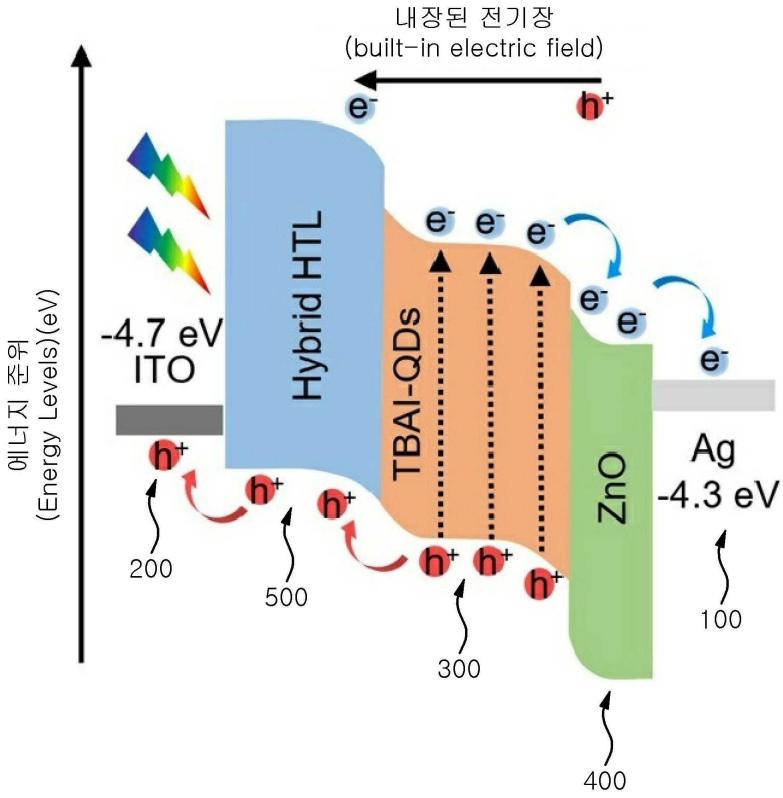
도면2


10
100
400
300
510
500
520
200

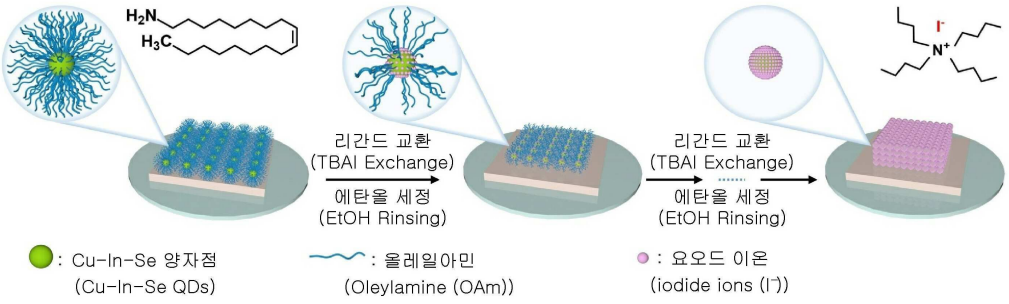
도면3


10
Ag
ZnO
23 nm
TBAI-QDs
40 nm
Hybrid HTLs
60 nm
ITO
50 nm
100
400
300
500
200

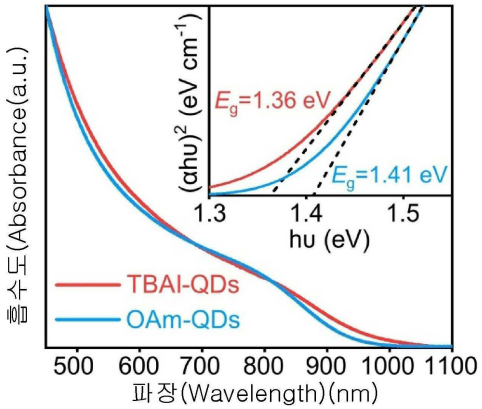
도면4

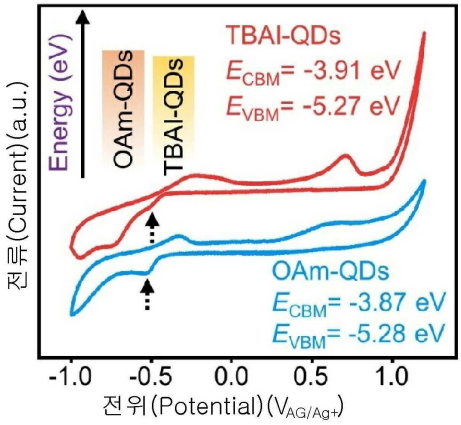

내장된 전기장
(built-in electric field)
에너지 준위
(Energy Levels)(eV)
-4.7 eV
ITO
Hybrid HTL
TBAI-QDs
ZnO
Ag
-4.3 eV
200
500
300
100
400

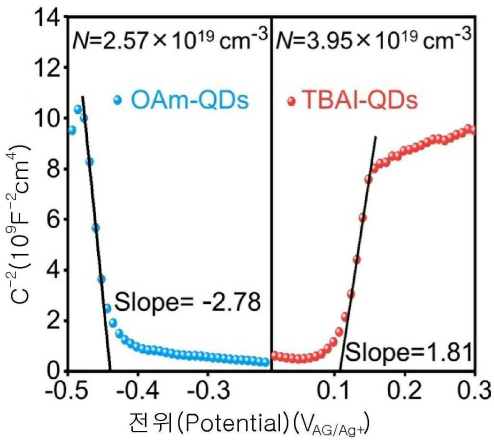
도면5


리간드 교환
(TBAI Exchange)
에탄올 세정
(EtOH Rinsing)
리간드 교환
(TBAI Exchange)
에탄올 세정
(EtOH Rinsing)
: Cu-In-Se 양자점
(Cu-In-Se QDs)
: 올레일아민
(Oleylamine (OAm))
: 요오드 이온
(iodide ions (I⁻))

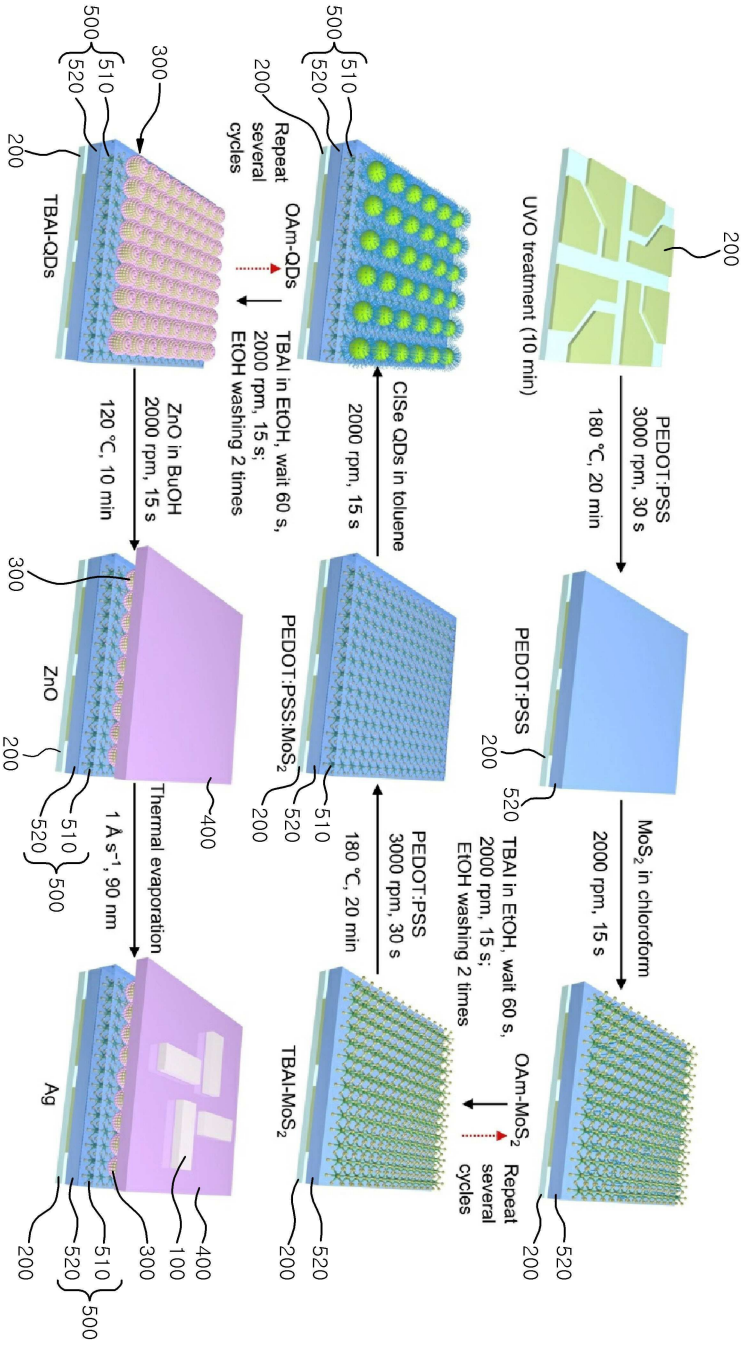
도면6


흡수도(Absorbance(a.u.)
파장(Wavelength)(nm)
500 600 700 800 900 1000 1100
TBAI-QDs
OAm-QDs
(αhu)² (eV cm⁻¹)
Eg=1.36 eV
Eg=1.41 eV
1.3 1.4 1.5
hu (eV)

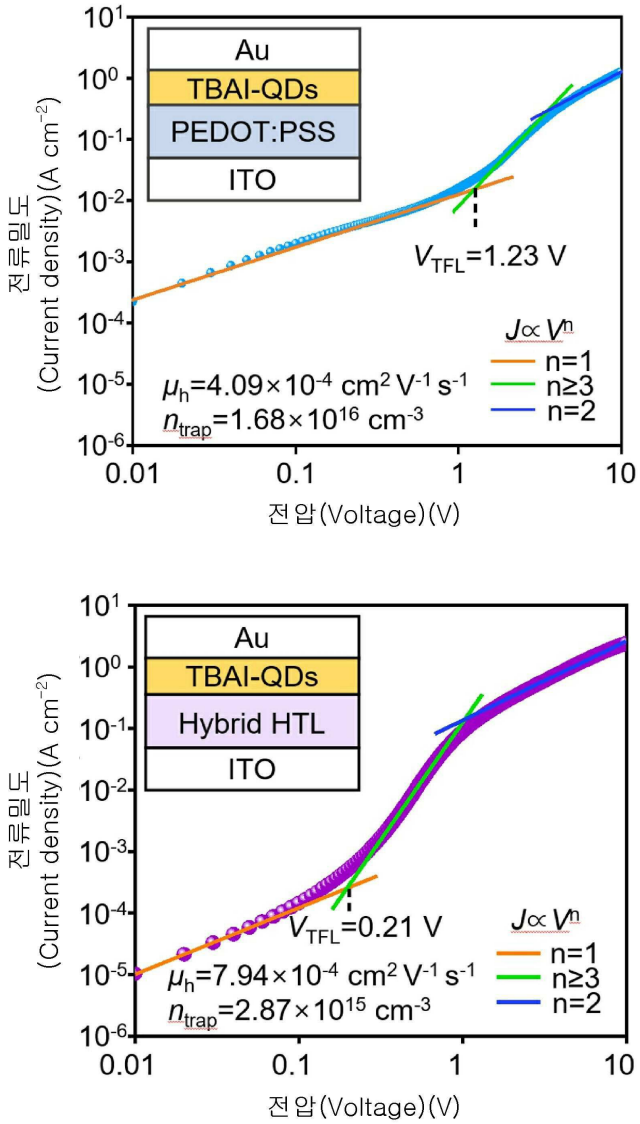

전류(Current)(a.u.)
전위(Potential)(VAG/Ag+)
-1.0 -0.5 0.0 0.5 1.0
Energy (eV)
OAm-QDs
TBAI-QDs
TBAI-QDs
ECBM= -3.91 eV
EVBM= -5.27 eV
OAm-QDs
ECBM= -3.87 eV
EVBM= -5.28 eV


C⁻²(10⁹F⁻²cm⁴)
전위(Potential)(VAG/Ag+)
N=2.57×10¹⁹ cm⁻³
N=3.95×10¹⁹ cm⁻³
OAm-QDs
TBAI-QDs
Slope= -2.78
Slope=1.81
-0.5 -0.4 -0.3 0.1 0.2 0.3
0 2 4 6 8 10 12 14

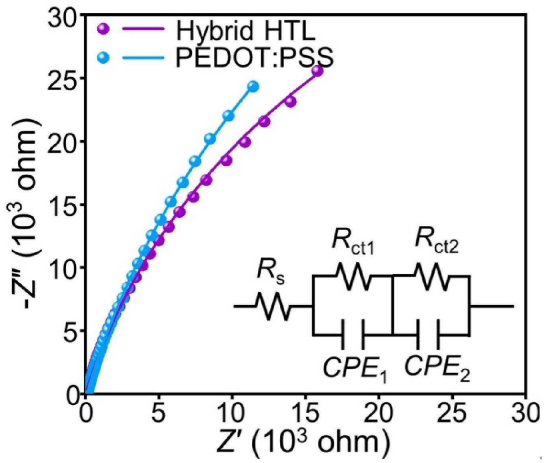
도면7


200
UVO treatment (10 min)
PEDOT:PSS
3000 rpm, 30 s
180 ℃, 20 min
PEDOT:PSS
200
MoS2 in chloroform
2000 rpm, 15 s
520
TBAI in EtOH, wait 60 s,
2000 rpm, 15 s;
EtOH washing 2 times
OAm-MoS2
Repeat
several
cycles
200
520
TBAI-MoS2
PEDOT:PSS
3000 rpm, 30 s
180 ℃, 20 min
PEDOT:PSS:MoS2
200
520
510
CISe QDs in toluene
2000 rpm, 15 s
500
510
520
200
OAm-QDs
Repeat
several
cycles
TBAI in EtOH, wait 60 s,
2000 rpm, 15 s;
EtOH washing 2 times
TBAI-QDs
300
ZnO in BuOH
2000 rpm, 15 s
120 ℃, 10 min
300
ZnO
200
400
Thermal evaporation
1 Å s-1, 90 nm
Ag
200
520
510
500
100
400
300

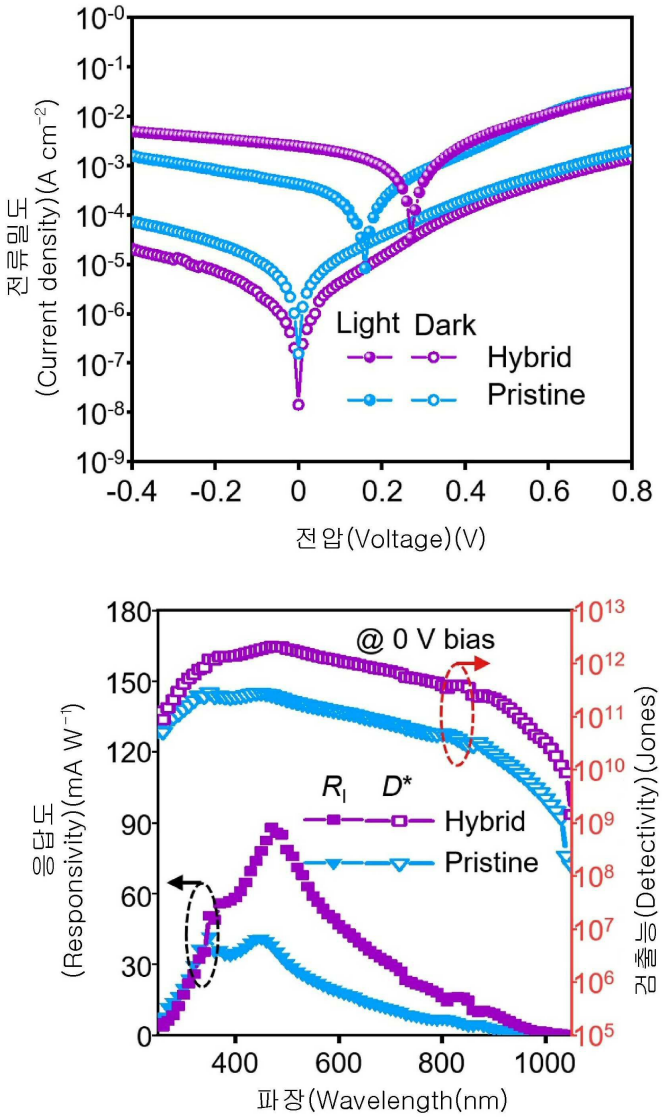
도면8


Au
TBAI-QDs
PEDOT:PSS
ITO
V_{TFL}=1.23 V
$J \propto V^n$
n=1
n≥3
n=2
μ_h=4.09×10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1}
n_{trap}=1.68×10^{16} cm^{-3}
전류밀도 (Current density)(A cm^{-2})
전압(Voltage)(V)
Au
TBAI-QDs
Hybrid HTL
ITO
V_{TFL}=0.21 V
$J \propto V^n$
n=1
n≥3
n=2
μ_h=7.94×10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1}
n_{trap}=2.87×10^{15} cm^{-3}
전류밀도 (Current density)(A cm^{-2})
전압(Voltage)(V)

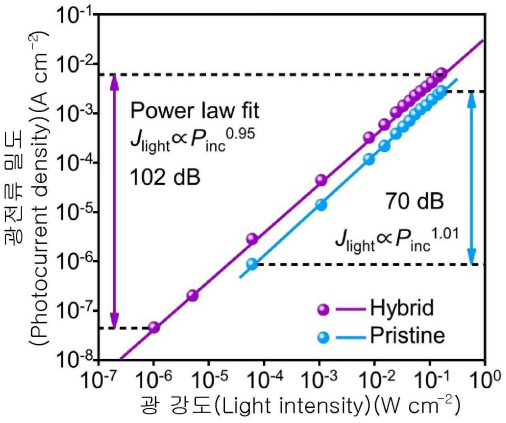
도면9

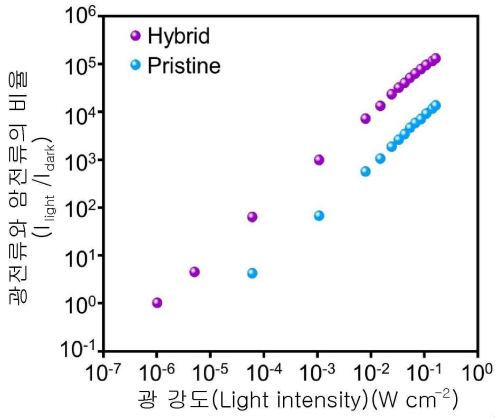

Hybrid HTL
PEDOT:PSS
R_s
R_{ct1}
R_{ct2}
CPE_1
CPE_2
-Z″ (10^3 ohm)
Z′ (10^3 ohm)

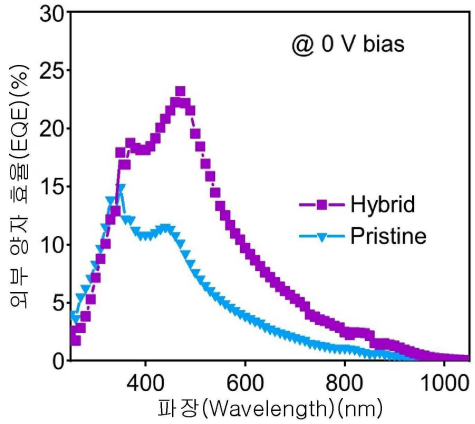
도면10


전류밀도 (Current density) (A cm^{-2})
10^{-0}
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{-7}
10^{-8}
10^{-9}
Light Dark
Hybrid
Pristine
-0.4 -0.2 0 0.2 0.4 0.6 0.8
전압 (Voltage) (V)
응답도 (Responsivity) (mA W^{-1})
180
150
120
90
60
30
0
@ 0 V bias
R_I D^*
Hybrid
Pristine
10^{13}
10^{12}
10^{11}
10^{10}
10^{9}
10^{8}
10^{7}
10^{6}
10^{5}
검출능 (Detectivity) (Jones)
400 600 800 1000
파장 (Wavelength (nm)

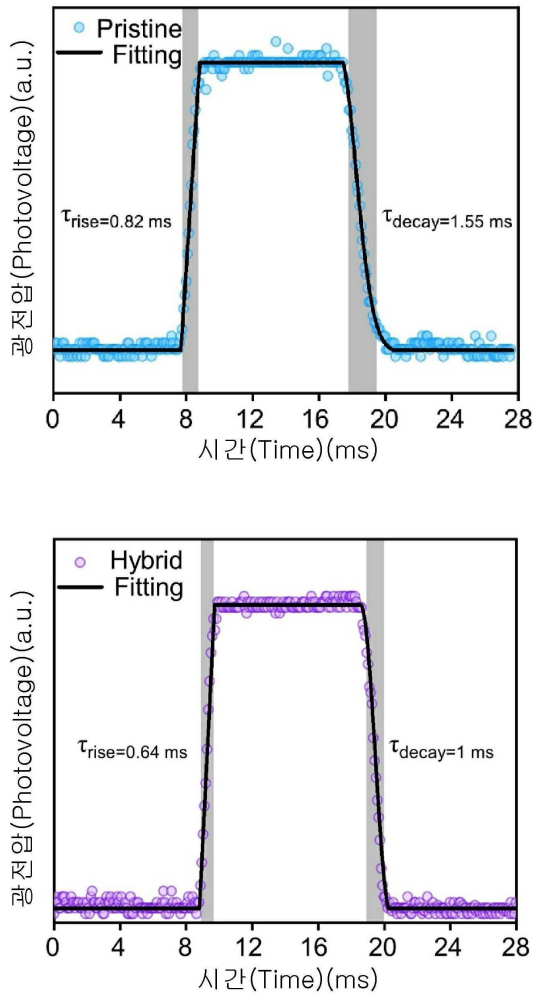
도면11


Power law fit
$J_{light} \propto P_{inc}^{0.95}$
102 dB
70 dB
$J_{light} \propto P_{inc}^{1.01}$
Hybrid
Pristine
광전류 밀도 (Photocurrent density)(A cm^{-2})
광 강도(Light intensity)(W cm^{-2})

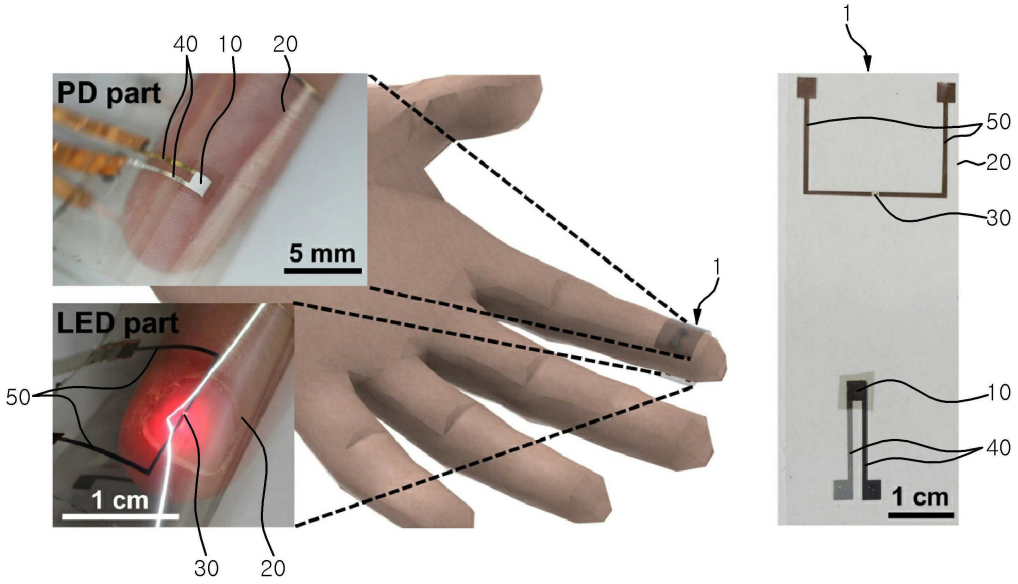

Hybrid
Pristine
광전류와 암전류의 비율 (I_{light}/I_{dark})
광 강도(Light intensity)(W cm^{-2})


@ 0 V bias
Hybrid
Pristine
외부 양자 효율(EQE)(%)
파장(Wavelength)(nm)

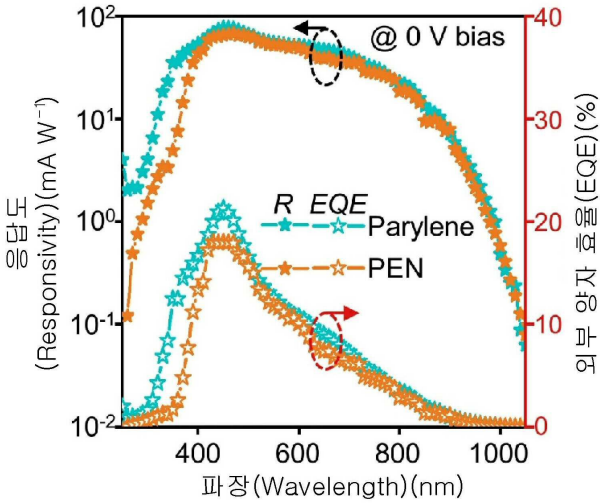
도면12

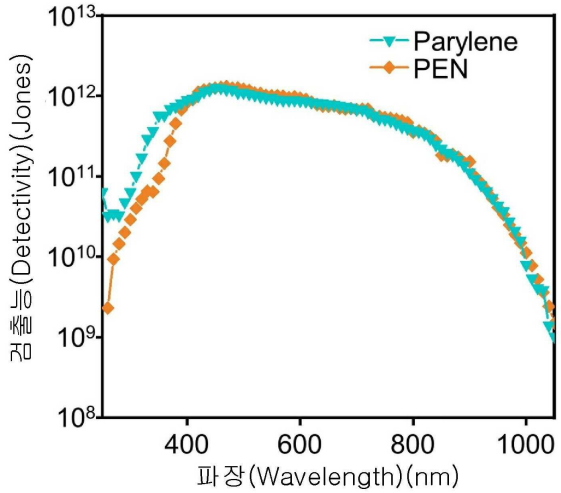

Pristine
Fitting
τrise=0.82 ms
τdecay=1.55 ms
광전압(Photovoltage)(a.u.)
0
4
8
12
16
20
24
28
시간(Time)(ms)
Hybrid
Fitting
τrise=0.64 ms
τdecay=1 ms
광전압(Photovoltage)(a.u.)
0
4
8
12
16
20
24
28
시간(Time)(ms)

도면13

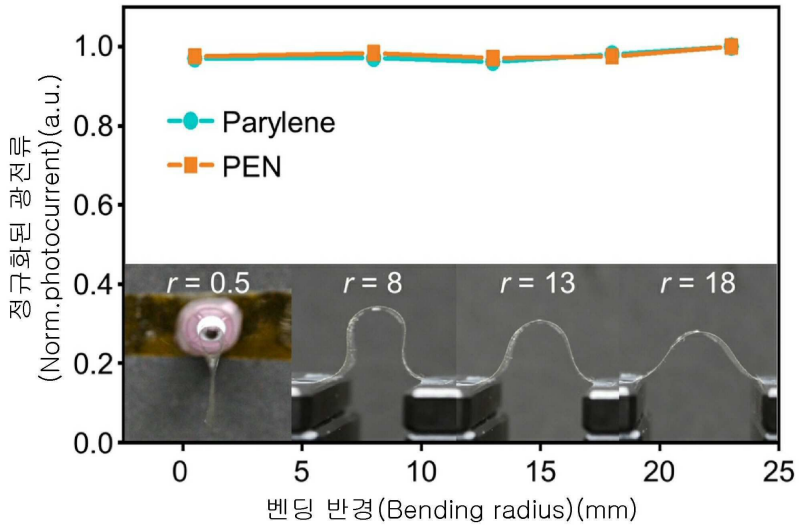

40
10
20
PD part
5 mm
LED part
50
1 cm
30
20
1
1
50
20
30
10
40
1 cm

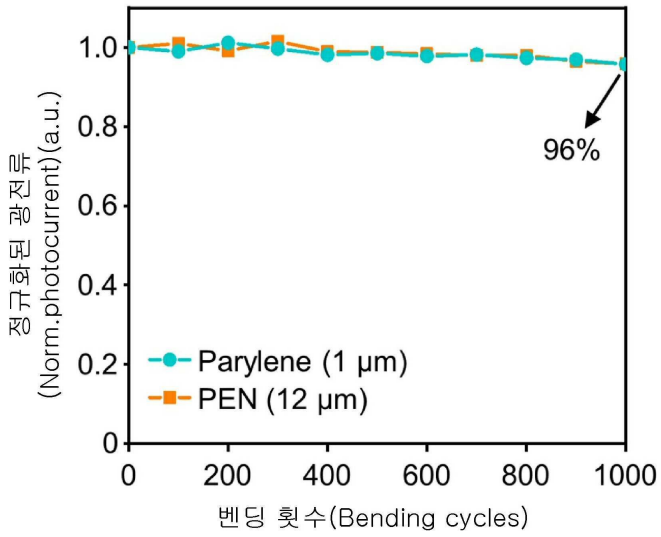
도면14


@ 0 V bias
R EQE
Parylene
PEN
응답도 (Responsivity)(mA W⁻¹)
외부 양자 효율(EQE)(%)
파장(Wavelength)(nm)

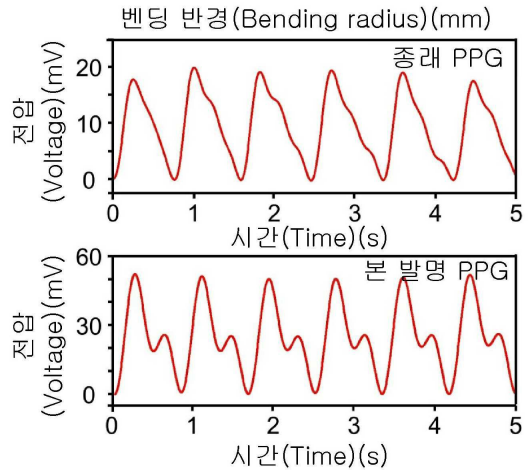

Parylene
PEN
검출능(Detectivity)(Jones)
파장(Wavelength)(nm)

도면15

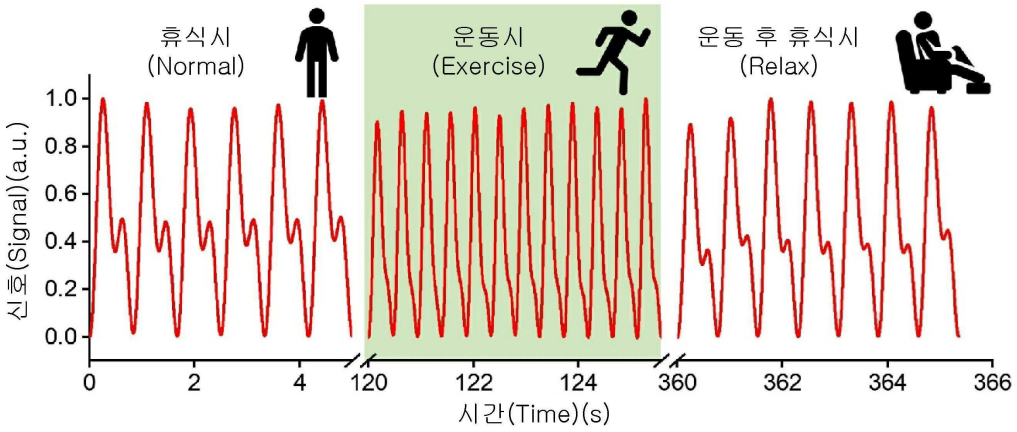

정규화된 광전류
(Norm.photocurrent)(a.u.)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Parylene
PEN
r = 0.5
r = 8
r = 13
r = 18
0
5
10
15
20
25
벤딩 반경(Bending radius)(mm)


정규화된 광전류
(Norm.photocurrent)(a.u.)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0
96%
Parylene (1 μm)
PEN (12 μm)
0
200
400
600
800
1000
벤딩 횟수(Bending cycles)

도면16


벤딩 반경(Bending radius)(mm)
종래 PPG
전압 (Voltage)(mV)
20
10
0
0
1
2
3
4
5
시간(Time)(s)
본 발명 PPG
전압 (Voltage)(mV)
60
30
0
0
1
2
3
4
5
시간(Time)(s)

도면17


휴식시
(Normal)
운동시
(Exercise)
운동 후 휴식시
(Relax)
신호(Signal)(a.u.)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
2
4
120
122
124
360
362
364
366
시간(Time)(s)