(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0117214
(43) 공개일자 2024년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0352 (2006.01) *H01L 27/146* (2006.01)
H01L 31/032 (2006.01) *H01L 31/113* (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/035218 (2013.01)
H01L 27/146 (2021.08)
(21) 출원번호 10-2023-0009314
(22) 출원일자 2023년01월25일
심사청구일자 2023년01월25일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
강성준
서울특별시 서초구 반포대로 275, 115동 2601호 (반포동, 래미안퍼스티지아파트)
정준형
경기도 수원시 영통구 삼성로 11, 209동 802호 (신동, 래미안 영통마크원 2단지)
(74) 대리인
김종선, 이형석

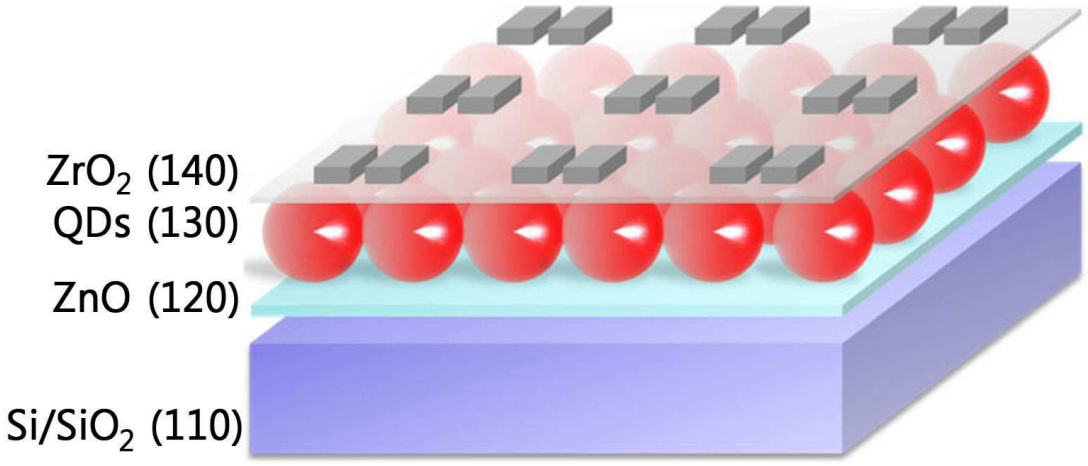
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **양자점 기반의 광전 소자 및 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 산화지르코늄(ZrO_2) 층이 형성된 양자점 기반의 광전 소자 및 그의 제조방법을 제안한다. 본 발명의 광전 소자는, 기판; 상기 기판 상에 적층된 산화아연 층; 상기 산화아연 층 상에 적층된 양자점 층; 상기 양자점 층 상에 적층된 산화지르코늄 층을 포함하여 구성된다. 본 발명에 따르면, 광전 소자에 추가 형성된 산화지르코늄 층은 광전 소자가 단일 파장의 양자점만을 사용하여 여러 파장 영역의 빛을 선택적으로 감지하는 색상 선택성 이미지 센서로 동작되게 하는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 31/032 (2013.01)
H01L 31/1136 (2013.01)
H01L 31/1816 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345350438
과제번호 2020R1A6A1A03048004
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 미래형 친환경 디스플레이 기술 연구
기 여 율 1/2
과제수행기관명 경희대학교
연구기간 2020.06.01 ~ 2029.05.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711164928
과제번호 2021R1A2C1009442
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 고정밀 전자구조 제어를 통한 저에너지 광 감지용 고투명 광센서 연구
기 여 율 1/2
과제수행기관명 경희대학교
연구기간 2021.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판;

상기 기판 상에 적층된 산화아연 층;

상기 산화아연 층 상에 적층된 양자점 층; 및

상기 양자점 층 상에 적층된 산화지르코늄 층을 포함하는 광전 소자이고,

상기 산화지르코늄 층은 상기 광전 소자가 단일 파장의 양자점만을 사용하여 여러 파장 영역의 빛을 선택적으로 감지하는 색상 선택성 이미지 센서로 동작되게 하는 것을 특징으로 하는, 양자점 기반의 광전 소자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 산화지르코늄(ZrO2) 층은 채널 층으로 동작하고, 6.67×10^{5} 의 감광성(High photosensitivity) 과 0.81 A/W 의 광 응답률(Photoresponsivity)을 제공하는, 양자점 기반의 광전 소자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 산화지르코늄 층, 산화아연 층 및 양자점 층의 순서대로 두께가 더 두껍게 형성되고, 상기 양자점 층은 23nm, 상기 산화아연 층은 5nm, 상기 산화지르코늄 층은 4nm 이하로 형성되는, 양자점 기반의 광전 소자.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 산화지르코늄 층은 스핀 코팅 공정으로 형성되는, 양자점 기반의 광전 소자.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 광전 소자는, 1 Hz의 주기적인 입사 파장 하에서 635nm 파장 대역에서 기울기 0.017, 520nm 파장 대역에서 기울기 0.01, 450nm 파장 대역에서 기울기 0.009를 가지는, 양자점 기반의 광전 소자.

청구항 6

광전 소자의 제조방법에 있어서,

산화아연 용액 및 산화지르코늄 용액을 제조하는 단계;

기판 상에 상기 산화아연 용액을 코팅하여 산화아연 층을 형성하는 단계:

상기 산화아연 층 상에 양자점을 코팅하여 양자점 층을 형성하는 단계;

상기 양자점 층 상에 산화지르코늄 층을 형성하는 단계; 및

상기 기판에 전극을 형성하는 단계를 포함하여 수행되어,

상기 광전 소자가 색상 선택성 이미지 센서로 사용되게 하는, 양자점 기반의 광전 소자 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 산화지르코늄 층은 1번의 코팅과정, 2번의 열처리 공정을 통해 형성되고,

상기 코팅과정은 3000rpm 속도로 30초 동안 수행되며, 상기 열처리 공정은 120℃에서 1분 동안 1차 열처리 후 300℃에서 1분 동안 2차 열처리 공정을 포함하여 수행되는, 양자점 기반의 광전 소자 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 산화아연 용액은, 수산화암모늄(ammonium hydroxide) 12ml에 산화아연 분말 0.08319g을 용해시켜서 0.083M의 산화아연 용액(ZnO solution)을 제조하고, 상기 제조된 산화아연 용액을 30분동안 교반한 후 5시간 동안 냉장 분위기에 보관하여 제공되는, 양자점 기반의 광전 소자 제조방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 산화지르코늄 용액은, 탈 이온수(DI water) 1ml에 지르코늄 옥시나이트레이트(ZrO(NO3)2·xH2O) 0.3468g을 녹인 후, 30분 동안 초음파 처리한 후, ethylene glycol monomethyl ether 10ml을 추가하고 30분간 교반하고, ethylene glycol monomethyl ether를 첨가하여 소정 비율로 희석시켜서 제조하는, 양자점 기반의 광전 소자 제조방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 산화아연 층은, 산화아연(ZnO) 용액을 3000rpm 속도로 30초 동안 스핀 코팅하고 300℃에서 60분 동안 열처리하여 산화아연 층(ZnO layer)을 형성하는, 양자점 기반의 광전 소자 제조방법.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 양자점 층은, CdSe/ZnS 기반의 양자점(20 mg/ml)을 2000rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하고, 이후 200℃에서 30분 동안 열처리하여 형성하는, 양자점 기반의 광전 소자 제조방법.

청구항 12

제 6 항에 있어서,

상기 광전소자는, 1 Hz의 주기적인 입사 파장 하에서 635nm 파장 대역에서 기울기 0.017, 520nm 파장 대역에서 기울기 0.01, 450nm 파장 대역에서 기울기 0.009를 가지는, 양자점 기반의 광전 소자 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 PPC 효과를 감소시켜 색상 선택성 이미지 센서로서 사용할 수 있도록 산화지르코늄 층이 추가된 양자점 기반의 광전 소자 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 차세대 웨어러블이나 스마트 전자 소자 등이 각광을 받기 시작하면서 이에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있고, 이들 소자 들에 사용되는 광 센서와 같은 광전 소자에 대한 연구 또한 중요시 되고 있다. 광 센서는 다양한 파장의 빛을 흡수하여 전기 신호로 변환하는 소자이다. 이러한 광 센서가 차세대 전자소자에 사용되기 위해서는 높은 투명성이 요구된다.

[0003] 기존에 광 센서는 대부분 작은 밴드 갭을 갖는 실리콘이 사용되었는데, 이러한 실리콘은 투명성을 확보할 수 없는 문제가 있다.

[0004] 이러한 문제를 해결하고자 종래에 나노 입자인 양자점에 대한 연구가 진행된 바 있다. 양자점은 밴드 갭의 조정이 용이하고, 용액 공정으로 인해 광 검출기로 상용화할 수 있는 등 광범위한 잠재력을 제공하기 때문이다. 양자점을 이용한 광 센서에 대해서는 한국공개특허 10-2021-0130596이 있다.

[0005] 그러나 양자점은 투명성을 제공할 수 있는 이점이 있지만 대기 중에서의 안정성 확보에 어려움이 있는 다른 문제가 있다. 다시 말해 양자점은 외부 산소 및 수분으로부터 보호받을 수 없어, 양자점 기반의 소자들은 장기간 안정적인 구동이 어려웠다. 물론 기존에도 대기 중 안정성이 떨어지는 양자점의 코어(core)를 보호하기 위하여 코어에 쉘(shell) 및 리간드(ligand)를 적용하는 연구가 진행된 바 있으나, 양자점이 나노 입자의 형상을 갖는 특징으로 인해 대기 중 안정성을 개선하지는 못했다.

[0006] 그리고 양자점에 리간드를 도입하면 상기 리간드에 의한 결함으로 인해 광 반응성이 감소하는 또 다른 문제를 초래하였다.

[0007] 한편 기존에 양자점 기반의 광전 소자는 잔류 광전류에 의해 발생하는 PPC 효과에 의해 광전 소자로서 사용이 제한적이었다. 아래에서 살펴보겠지만 PPC 효과가 크면 시간 경과에 따라 오프 상태의 전류가 온 상태의 전류보다 높아지는 경향으로 인해 PPC 효과가 큰 소자는 광전 소자로서 사용할 수 없었다. 따라서 PPC 효과를 줄이는 것이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 10-2021-0130596호(광센서, 광 센싱회로 및 전자장치)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 양자점 기반의 광전 소자가 오랜 시간 동안 안정적으로 작동할 수 있고, 나아가 리간드에 의해 초래되는 결함 문제를 방지할 수 있는 양자점 기반의 광전 소자 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 광전 소자의 PPC 효과를 감소시켜 색상 선택성 이미지 센서로 활용할 수 있도록 한 양자점 기반의 광전 소자 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 양자점 상부에 형성된 산화 지르코늄 층을 통해 전하 수송 층의 역할을 수행되게 하고 양자점 표면을 보호함으로써, 단일 파장의 양자점만을 사용하여 여러 파장 영역의 빛을 선택적으로 감지할 수 있는 양자점 기반의 광전 소자 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 이와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 양자점 기반의 광전 소자는, 기판; 상기 기판 상에 적층된 산화아연 층; 상기 산화아연 층 상에 적층된 양자점 층; 및 상기 양자점 층 상에 적층된 산화지르코늄 층을 포함하는 광전 소자이고, 상기 산화지르코늄 층은 상기 광전 소자가 단일 파장의 양자점만을 사용하여 여러 파장 영역의 빛을 선택적으로 감지하는 색상 선택성 이미지 센서로 동작되게 하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 산화지르코늄(ZrO2) 층은 채널 층으로 동작하고, 6.67×10^{5} 의 감광성(High photosensitivity) 과 0.81 A/W 의 광 응답률(Photoresponsivity)을 제공한다.

[0015] 상기 산화지르코늄 층, 산화아연 층 및 양자점 층의 순서대로 두께가 더 두껍게 형성되고, 상기 양자점 층은 23nm, 상기 산화아연 층은 5nm, 상기 산화지르코늄 층은 4nm 이하로 형성될 수 있다.

[0016] 상기 산화지르코늄 층은 스핀 코팅 공정으로 형성된다.

[0017] 본 발명에 따른 광전소자는, 1Hz의 주기적인 입사 파장 하에서 635nm 파장 대역에서 기울기 0.017, 520nm 파장 대역에서 기울기 0.01, 450nm 파장 대역에서 기울기 0.009를 가진다.

[0018] 본 발명의 다른 실시 예에 따른 양자점 기반의 광전 소자 제조방법은, 광전 소자의 제조방법에 있어서, 산화아연 용액 및 산화지르코늄 용액을 제조하는 단계; 기판 상에 상기 산화아연 용액을 코팅하여 산화아연 층을 형성하는 단계: 상기 산화아연 층 상에 양자점을 코팅하여 양자점 층을 형성하는 단계; 상기 양자점 층 상에 산화지르코늄 층을 형성하는 단계; 및 상기 기판에 전극을 형성하는 단계를 포함하여 수행되어, 상기 광전 소자가 색상 선택성 이미지 센서로 사용되게 한다.

[0019] 상기 산화지르코늄 층은 1번의 코팅과정, 2번의 열처리 공정을 통해 형성되고, 상기 코팅과정은 3000rpm 속도로 30초 동안 수행되며, 상기 열처리 공정은 120℃에서 1분 동안 1차 열처리 후 300℃에서 1분 동안 2차 열처리 공정을 포함하여 수행된다.

[0020] 상기 산화아연 용액은, 수산화암모늄(ammonium hydroxide) 12ml에 산화아연 분말 0.08319g을 용해시켜서 0.083M의 산화아연 용액(ZnO solution)을 제조하고, 상기 제조된 산화아연 용액을 30분동안 교반한 후 5시간 동안 냉장 분위기에 보관하여 제공된다.

[0021] 상기 산화지르코늄 용액은, 탈 이온수(DI water) 1ml에 지르코늄 옥시나이트레이트(ZrO(NO3)2·xH2O) 0.3468g을 녹인 후, 30분 동안 초음파 처리한 후, ethylene glycol monomethyl ether 10ml을 추가하고 30분간 교반하고, ethylene glycol monomethyl ether를 첨가하여 소정 비율로 희석시켜서 제조한다.

[0022] 상기 산화아연 층은, 산화아연(ZnO) 용액을 3000rpm 속도로 30초 동안 스핀 코팅하고 300℃에서 60분 동안 열처리하여 산화아연 층(ZnO layer)을 형성한다.

[0023] 상기 양자점 층은, CdSe/ZnS 기반의 양자점(20 mg/ml)을 2000rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하고, 이후 200℃에서 30분 동안 열처리하여 형성한다.

[0024] 본 발명에 따른 광전소자는, 635nm 파장 대역에서 기울기 0.017, 520nm 파장 대역에서 기울기 0.01, 450nm 파장 대역에서 기울기 0.009를 나타낸다.

발명의 효과

[0025] 이와 같은 본 발명에 따르면, 양자점 상부에 용액공정을 통해 산화지르코늄이 형성된 광전 소자를 제안하고 있다. 따라서 양자점 상부에 형성된 산화 지르코늄 층을 통한 전하 수송 층의 기능과 함께 양자점 표면을 보호할 수 있어, 단일 파장의 양자점만을 사용하여 여러 파장 영역의 빛을 선택적으로 감지할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 양자점 기반의 광전 소자를 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시 예에 다른 양자점 기반의 광전 소자의 제조과정을 설명하는 공정 흐름도이다.

도 3은 종래 광전 소자와 본 발명의 광전 소자 간의 광 투과도(transmittance)를 비교한 도면이다.

도 4는 종래 광전 소자와 본 발명의 광전 소자 간의 전달 곡선을 나타낸 도면이다.

도 5는 종래 광전 소자와 본 발명의 광전 소자간의 VT 이동 값을 비교한 그래프이다.

도 6은 종래 광전 소자와 본 발명의 광전 소자 간의 광 응답률(Photoresponsivity)을 나타낸 그래프이다.

도 7은 종래 광전 소자와 본 발명의 광전 소자 간의 감광성(Photosensitivity)을 나타낸 그래프이다.

도 8은 종래 광전 소자와 본 발명의 광전 소자 간의 안정성을 설명하기 위한 그래프이다.

도 9는 종래 광전 소자와 본 발명의 광전 소자 간의 PPC 효과를 설명하기 위한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시 예를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명의 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는

경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0028] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0029] 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0030] 공간적으로 상대적인 용어인 아래(below, beneath, lower), 위(above, upper) 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 소자 또는 구성 요소들과 다른 소자 또는 구성 요소들과의 상관 관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작시 소자의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 소자를 뒤집을 경우, 다른 소자의 아래(below, beneath)로 기술된 소자는 다른 소자의 위(above, upper)에 놓여질 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 아래는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 소자는 다른 방향으로도 배향될 수 있고, 이에 따라 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.

[0031] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시 예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

[0033] 이하에서는 도면에 도시한 실시 예에 기초하면서 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

[0035] 본 발명의 실시 예에 따른 광전 소자(100)는 포토다이오드, 포토레지스터, 포토트랜지스터 등과 같은 광 검출기일 수 있다. 포토트랜지스터는 게이트 전압과 드레인 전압을 조절하여 광범위한 광 전류를 제어할 수 있는 소자이다.

[0036] 그리고 본 발명의 실시 예에 따른 양자점 기반 광전소자(100)는, 산화아연(ZnO)/양자점(QDs)에 용액 처리된 산화지르코늄(ZrO_2)을 적층하여 형성하는 것을 특징으로 한다. 상기 산화지르코늄(ZrO_2)을 통해 양자점을 보호하고 안정성을 도모할 수 있는 것이다. 그리고 산화지르코늄(ZrO_2)이 추가된 광전 소자는 그 산화지르코늄(ZrO_2)이 채널층의 역할을 함으로써 6.67×10^5 의 높은 감광성(high photosensitivity) 과 0.81 A/W 의 광응답률(photoresponsivity)를 제공할 수 있다.

[0038] 이와 같은 기술적 특징을 가지는 본 발명의 양자점 기반 광전소자에 대해 자세하게 살펴본다.

[0039]

[0040] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 양자점 기반의 광전소자를 나타낸 도면이다.

[0041] 도 1을 보면, 본 발명의 양자점 기반 광전소자(100)는, 기판(110), 산화아연(ZnO)층(120), 양자점(QDs) 층(130) 및 산화지르코늄(ZrO_2) 층(140)을 포함하여 구성된다.

[0042] 기판(110)은 하단에 게이트 단자가 형성되고, 상단에 박막 트랜지스터(TFT)가 형성된 구조일 수 있다. 기판(110)은 실리콘(Si) 또는 산화규소(SiO_2)의 재질로 형성될 수 있다. 그러나 상기한 재질 이외에도 광전 소자를 구성할 수 있는 다른 재질이 얼마든지 사용될 수 있다.

[0043] 그리고 상기 기판(110) 상에 산화아연(ZnO)(120)/양자점(QDs)(130)/산화지르코늄(ZrO_2)(140)이 적층되는 구조를 갖는다. 실시 예에서 상기 산화아연(ZnO)층(120) 및 양자점(QDs)층(130)의 두께는 5㎚ 이하, 23㎚로 형성될 수 있다. 또 양자점(QDs)층(130)의 상부에 증착되는 산화지르코늄(ZrO_2)층(140)은, 예를 들어 스핀 코팅 공정을 통해 약 4㎚ 이하 두께로 증착되어 형성될 수 있다. 산화지르코늄(ZrO_2)이 용액공정을 통해 양자점 층(130) 상부

에 소정 두께로 형성되기 때문에, 일반적인 진공 증착, 원자층 증착, 스퍼터링 방식 등과 비교하면 제조시간과 비용을 절감할 수 있다.

[0044] 상기 양자점(QDs) 층(130)의 상부에 산화지르코늄(ZrO_2)(140)이 적층 형성됨으로써 표면 거칠기를 감소시킬 수 있었다. 즉, 실험을 통해 관찰한 결과, 기존 양자점(QDs)의 표면 거칠기 3.32㎚에서 산화지르코늄(ZrO_2)이 형성되는 것에 의해 표면 거칠기 2.72㎚로 감소하였음을 확인하였고, 그 만큼 전기적 특성을 개선할 수 있었다. 실시 예에서 거칠기는 AFM(Atomic Force Microscopy) 측정 이미지를 통해 확인할 수 있다.

[0045] 구체적으로 종래 산화아연(ZnO)(120)/양자점(QDs)(130) 구조의 광전 소자는 높은 표면 거칠기로 인해 전기적 특성이 열화되고 있으나, ZrO_2가 추가된 산화아연(ZnO)(120)/양자점(QDs)(130)/산화지르코늄(ZrO_2)(140) 구조의 광전 소자는 전기적 특성이 향상되었음을 알 수 있었다. 이는 표면 거칠기가 감소했기 때문일 수 있다.

[0046] 그리고 산화아연(ZnO), 산화아연(ZnO)(120)/양자점(QDs)(130) 및 산화아연(ZnO)(120)/양자점(QDs)(130)/산화지르코늄(ZrO_2)(140) 구조를 갖는 광전 소자의 표면 거칠기의 평균 제곱근은 앞서 설명한 바와 같이 AFM 측정 이미지를 통해 알 수 있었고, ZrO_2 를 추가함으로써 표면 거칠기가 3.32㎚에서 2.72㎚로 감소함으로써, 전기적 특성이 향상될 수 있었다.

[0048] 도 2는 본 발명의 실시 예에 다른 양자점 기반의 광전 소자의 제조과정을 설명하는 공정 흐름도이다.

[0049] 실시 예에 따른 제조공정은 크게 용액 제조(S100)와 디바이스 제조(S200)로 구분할 수 있다.

[0050] 용액 제조(S100)

[0051] 용액 제조는 산화아연(ZnO) 용액 및 산화지르코늄(ZrO_2) 용액을 제조할 수 있다.

[0053] 첫 번째로 산화아연(ZnO) 용액 제조공정이다(S110).

[0054] 수산화암모늄(ammonium hydroxide) 12ml에 ZnO 분말 0.08319g을 용해시켜서 0.083M의 산화아연 용액(ZnO solution)을 제조한다. 이렇게 제조된 산화아연 용액을 30분동안 교반한 후(stirred), 용해도를 증가시키기 위하여 5시간 동안 냉장 분위기에 보관한다.

[0055] 두 번째로 산화지르코늄(ZrO_2) 용액 제조공정이다(S120).

[0056] 탈 이온수(DI water) 1ml에 지르코늄 옥시나이트레이트($ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$) 0.3468g을 녹인 후, 30분 동안 초음파 처리한다. 이러한 처리공정에 따라 균일하고 투명한 용액을 제조한다.

[0057] 그리고 초음파 처리 공정 후, ethylene glycol monomethyl ether 10ml을 추가하고 30분간 교반한다. 그리고 나서 용액에 ethylene glycol monomethyl ether를 첨가하여 0.01M, 0.03M, 0.05M, 0.1M로 희석시킨다. 산화지르코늄(ZrO_2)을 0.01M, 0.03M, 0.05M, 0.1M로 각각 희석시킨 이유를 산화지르코늄(ZrO_2)의 농도에 따른 특성을 비교하기 위해서이다.

[0059] 디바이스 제조(S200)

[0060] 광전 소자와 같은 각종 소자에 사용될 실리콘 기판은, 100nm 두께의 실리콘 이산화물(SiO2) 층이 있는 붕소 도핑된 기판일 수 있으며, 이러한 실리콘 기판은 게이트 전극 및 게이트 유전체로 사용될 수 있다.

[0061] 그리고 실리콘 기판은 탈 이온수(DI water), 아세톤(acetone) 및 2-propanol(IPA)로 각각 15분동안 초음파 처리한다. 이후 실리콘 기판에 질소 가스로 불어넣고, UV 오존으로 15분 동안 처리하여, 실리콘 기판에 남아있는 잔류 유기 불순물을 제거하여 친수성 표면이 되게 가공한다(S210).

[0062] 그런 다음 실리콘 기판 상에 앞에서 말한 용액 제조공정에서 제조된 산화아연(ZnO) 용액을 3000rpm 속도로 30초 동안 스핀 코팅하고 300℃에서 60분 동안 열처리하여 산화아연 층(ZnO layer)을 형성한다(S220).

[0063] 그런 다음 산화아연 층(ZnO layer) 상에 CdSe/ZnS 기반의 양자점(20 mg/ml, Uniam)을 2000rpm으로 30초 동안

스핀 코팅하고, 이후 200℃에서 30분 동안 열처리하여 양자점 층(QDs layer)을 형성한다(S230).

[0064] 산화아연 층(ZnO layer)과 양자점 층(QDs layer)이 순서대로 형성된 다음에는 그 위에 산화지르코늄 층(ZrO_2 layer)을 형성한다. 산화지르코늄 층(ZrO_2 layer)은 앞에서 말한 용액 제조공정에서 제조된 산화지르코늄(ZrO_2) 용액을 양자점 층(QDs layer) 위에 3000rpm 속도로 30초 동안 스핀 코팅하고, 120℃에서 1분 동안 1차 열처리, 300℃에서 1분 동안 2차 열처리하여 형성된다(S240).

[0065] 이와 같이 나노 입자인 양자점의 상부에 산화지르코늄 층(ZrO_2 layer)을 형성함으로써, 외부 대기로부터 양자점을 보호할 수 있음은 물론 종래 양자점의 코어를 보호하기 위해 적용되었던 리간드에 의해 초래되었던 광 반응성이 감소하는 문제를 해결할 수 있다.

[0066] 마지막으로 전극을 형성한다(S250). 실시 예에서 전극 형성은 채널 길이와 폭이 각각 100㎛, 1000㎛의 메탈 섀도우 마스크를 사용하여 100nm 두께의 소스 및 드레인 전극을 형성한다. 소스 및 드레인 전극은 3A/S의 비율로 5 X 10^{-6} torr에서 열 증착하는 방식에 의해 형성될 수 있다.

[0068] 다음에는 본 발명에 따른 양자점 기반의 광전 소자의 특징들에 대해 살펴본다.

[0069] 도 3은 종래 광전 소자와 본 발명의 광전 소자 간의 광 투과도(transmittance)를 비교한 도면이다.

[0070] 본 발명의 산화 지르코늄(ZrO_2)이 적층된 구조(ZnO/QDs/ZrO_2)가 산화 지르코늄(ZrO_2)이 없는 구조(QDs, ZnO/QDs)에 비해 광 투과성이 높게 나타남을 알 수 있다. 상기 ZnO/QDs/ZrO_2가 가시 광선 영역에서 95% 이상의 높은 투과율을 나타내고 있다. 광전 소자는 가시광선 영역에서 높은 투명도를 요구하는데, 이처럼 95% 이상의 높은 투과율을 제공할 수 있다는 것은 광전 소자로서 충분하다는 것을 의미할 수 있다.

[0072] 도 4는 종래 광전 소자와 본 발명의 광전 소자 간의 전달 곡선을 나타낸 도면이다. 전달 곡선은 전력 밀도가 ~4.5㎽/㎠인 광 조명 조건에서 측정한 그래프로서, 종래 ZnO/QDs 구조의 광전 소자와 본 발명의 ZnO/QDs/ZrO_2 구조의 광전 소자를 비교하면, 본 발명 구조가 635nm 파장 대역에서 향상된 광응답 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

[0074] 도 5는 종래 광전 소자와 본 발명의 광전 소자간의 VT 이동 값을 비교한 그래프이다. 이들 그래프를 참고하면, 635nm 파장 영역에서 ZnO 구조의 광전 소자는 1.29V, ZnO/QDs 구조의 광전 소자는 7.48V인 반면, ZnO/QDs/ZrO_2 구조의 광전 소자는 37.07V로서, 가장 많은 양의 광전류가 생성됨을 확인할 수 있다.

[0076] 도 6은 종래 광전 소자와 본 발명의 광전 소자 간의 광 응답률(Photoresponsivity)을 나타낸 그래프이다.

[0077] 도 6을 보면, 4.5㎽/㎠의 전력 밀도가 주어진 조건에서 635nm, 520nm, 450nm 및 405nm 파장 영역마다 ZnO, ZnO/QDs 및 ZnO/QDs/ZrO_2 구조를 갖는 광전 소자의 광응답률을 하기 수학식 1을 이용하여 계산하였다.

수학식 1

[0078]
$$Photoresponsivity = \frac{(I_{light}-I_{dark})/A_{pt}}{P/A_{pd}} = \frac{J_{ph}}{P}$$

[0079] 여기서, I_{light}는 current under light illumination, I_{dark} 는 current under dark, A_{pt} 는 Product of channel width and thickness, P 는 Incident light power density, A_{pd} 는 Spot size of the laser source, J_{ph}는 Photocurrent density이고, V_G는 -3V이다.

[0080] 상기 수학식 1에 의한 계산결과에 따르면, ZnO 구조의 광전 소자는 635nm 파장 영역에서 광 응답률은 무시할 수 있는 수준이고, 520nm 파장 영역에서 증가하기 시작했다. 그리고 ZnO/QDs 구조의 광전 소자는 635nm 파장 영역에서 0.003A/W의 신뢰할 수 있는 광 응답률을 생성하고 있다. 반면 본 발명의 ZnO/QDs/ZrO_2 구조의 광전 소자는 635nm 파장 영역에서 0.81A/W로 계산되었고, 종래 구조 대비 더 높은 광 응답률을 나타내고 있음을 확인할 수 있다.

[0082] 도 7은 종래 광전 소자와 본 발명의 광전 소자 간의 감광성(Photosensitivity)을 나타낸 그래프이다.

[0083] 감광성은 광 전류와 암 전류의 비율을 나타내는 지표로서, 하기 수학식 2를 이용하여 635nm 파장 영역에서 ZnO, ZnO/QDs 및 ZnO/QDs/ZrO_2 구조를 갖는 광전 소자의 감광성을 계산하였다.

수학식 2

[0084] $$Photosensitivity = (I_{photo} - I_{dark})/I_{dark}$$

[0085] 여기서 I_{photo} and I_{dark} indicates the current with and without light illumination, respectively.

[0086] 상기 수학식 2에 의한 계산결과에 따르면, ZnO 구조의 광전 소자는 거의 무시할 수 있을 정도의 감광성이 나타났고, ZnO/QDs/ZrO_2 구조의 광전 소자는 6.67×10^5 의 높은 감광성을 나타내고 있음을 확인할 수 있다.

[0088] 다음 표 1에 각각의 구조에 따른 VT 이동 값, 광 응답률(Photoresponsivity), 감광성(Photosensitivity) 값을 나타냈다.

표 1

[0089]

구조	V_T shift [V]	Photoresponsivity [A/W]	Photosensitivity
ZnO	0.89	4.2×10^{-7}	3.4
ZnO/QDs	7.65	0.003	1.97×10^4
ZnO/QDs/ZrO_2	34.85	0.81	6.67×10^5

[0091] 도 8은 종래 광전 소자와 본 발명의 광전 소자 간의 안정성을 설명하기 위한 그래프이다. 안정성은 소정 기간 이후에도 전기적 특성 및 광 반응성 특성이 존재하는 가를 판단하기 위한 지표이다.

[0092] 도 8의 실험 조건은 40% 이하 상대 습도 조건 하에서 내구성을 실험한 것으로서, 이를 보면, ZrO_2 층이 없는 종래 ZnO/QDs 광전 소자는 약 5일 전기적/광 반응성 특성이 나타났고, 반면 본 발명의 ZnO/QDs/ZrO_2 구조의 광전 소자는 약 30일 까지도 전기적/광 반응성 특성이 나타나고 있음을 알 수 있다. 그만큼 오랜 시간 동안 안전성을 보여주고 있다.

[0094] 한편 다음 표 2는 종래 구조와 본 발명 구조와의 전기적 특성들을 나타낸 것이다.

표 2

[0095]

구조	μsat [$cm^2/V \cdot s$]	I_{on}/I_{off}	S/S [V/decade]	VT [V]
ZnO	0.27	2.67×10^6	0.095	5.96

ZnO/QDs	0.13	8.11×10^5	0.196	7.4
ZnO/QDs/ZrO_2(0.01M)	0.19	2.06×10^4	0.432	5.56
ZnO/QDs/ZrO_2(0.03M)	0.20	2.73×10^6	0.091	6.05
ZnO/QDs/ZrO_2(0.05M)	0.04	3.97×10^5	0.200	6.42
ZnO/QDs/ZrO_2(0.1M)	-	-	-	-

[0097] 도 9은 종래 광전 소자와 본 발명의 광전 소자 간의 PPC 효과를 설명하기 위한 그래프이다. 도 9의 (a) 내지 (c)는 종래 광전 소자의 광 응답 특성을 나타낸 그래프, 도 9의 (a') 내지 (c')는 본 발명의 광전 소자의 광 응답 특성을 나타낸 그래프이다.

[0098] 앞서 설명한 바와 같이 광전 소자의 기능을 충실히 수행하기 위한 중요한 요소 중 하나가 낮은 PPC 효과일 수 있다. 소정 파장 대역의 빛을 소정 시간동안 인가하고 차단하는 동작을 반복적으로 수행했을 때, PPC 효과가 큰 소자는 광전 소자로서 기능하지 못하게 된다. 따라서 PPC 효과를 감소시키는 것이 중요하다.

[0099] 실시 예에서 PPC 효과는 과도 광전류(Transient photocurrent)를 분석하여 확인하였고, 과도 특성은 4.5㎽/㎠의 전력밀도로 1Hz의 주파수에서 가시광선을 조사하여 측정하였다.

[0100] 도 9를 보면, 635nm, 520nm, 450nm의 파장 빛을 조사했을 때 ZnO/QDs 구조의 광전 소자와 ZnO/QDs/ZrO_2 구조의 광전 소자가 다른 광 응답 특성을 보여주고 있음을 알 수 있다.

[0101] 구체적으로 과도 전류의 증가율을 측정하였고, 증가율은 각 피크의 최대점을 연결하여 기울기를 통해 구할 수 있다. 이를 보면 1Hz의 주기적인 입사 파장 하에서 635nm 파장 대역에서 종래 광전 소자(a)의 기울기는 0.042, 본 발명 광전 소자(a')의 기울기는 0.017로 감소하였다. 마찬가지로 520nm 파장 대역에서의 기울기(b, b')와 450nm 파장 대역에서의 기울기(c, c')를 보면 각각 0.04에서 0.01, 0.035에서 0.009로 감소하였음을 알 수 있다. 이와 같이 ZnO/QDs 구조보다 ZrO_2 가 추가된 ZnO/QDs/ZrO_2 구조가 더 감소된 PPC 효과를 제공하는 것이다. 이는 추가된 ZrO_2 에 의해 QDs의 표면 거칠기가 감소하였고 이에 더 많은 광 전류가 생성된 것으로 볼 수 있을 것이다.

[0103] 이상에서 설명한 바와 같이 ZnO/QDs 층 위에 용액 제조된 ZrO_2 층을 적층하여 광전 소자를 설계하였고, 이에 ZrO_2 층은 채널 층으로 작용하고, 또 양자점을 대기로부터 보호할 수 있으며, 장시간 안정적으로 구동함을 확인할 수 있다. 또한 본 발명은 양자점의 결함 감소로 인해 광 응답 특성이 향상되고 PPC 효과가 감소함으로써, 차세대 광학 소자로 유망한 후보 소자가 될 수 있음을 알 수 있다.

[0104] 그리고 본 발명의 광전 소자는 다양한 기술분야에 활용할 수 있다. 예를 들면 투명 전자소자, 스마트 글래스용 광 센서, 풀 컬러 CCD의 투명한 전자 소자, 스마트 윈도우용 투명 센서, 자동차용 투명 센서, 웨어러블 전자소자용 투명 센서 등에 폭넓게 적용할 수 있어 산업상 이용 가능성이 매우 크다고 할 수 있다.

[0106] 이상과 같이 본 발명의 도시된 실시 예를 참고하여 설명하고 있으나, 이는 예시적인 것들에 불과하며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 요지 및 범위에 벗어나지 않으면서도 다양한 변형, 변경 및 균등한 타 실시 예들이 가능하다는 것을 명백하게 알 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 청구범위의 기술적인 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

[0107] 100: 광전 소자

110: 기판

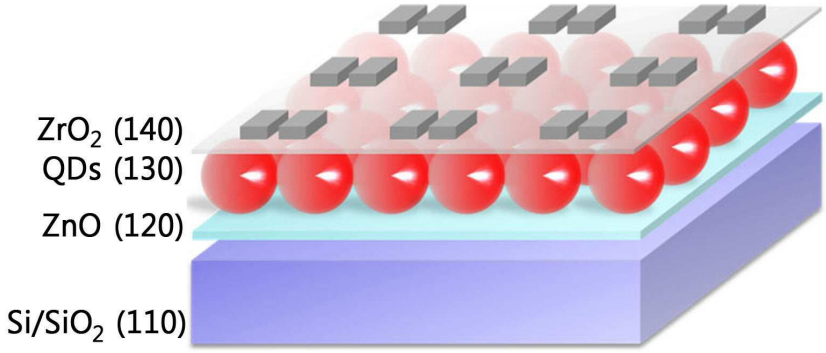
120: 산화아연(ZnO)층

130: 양자점(QDs) 층

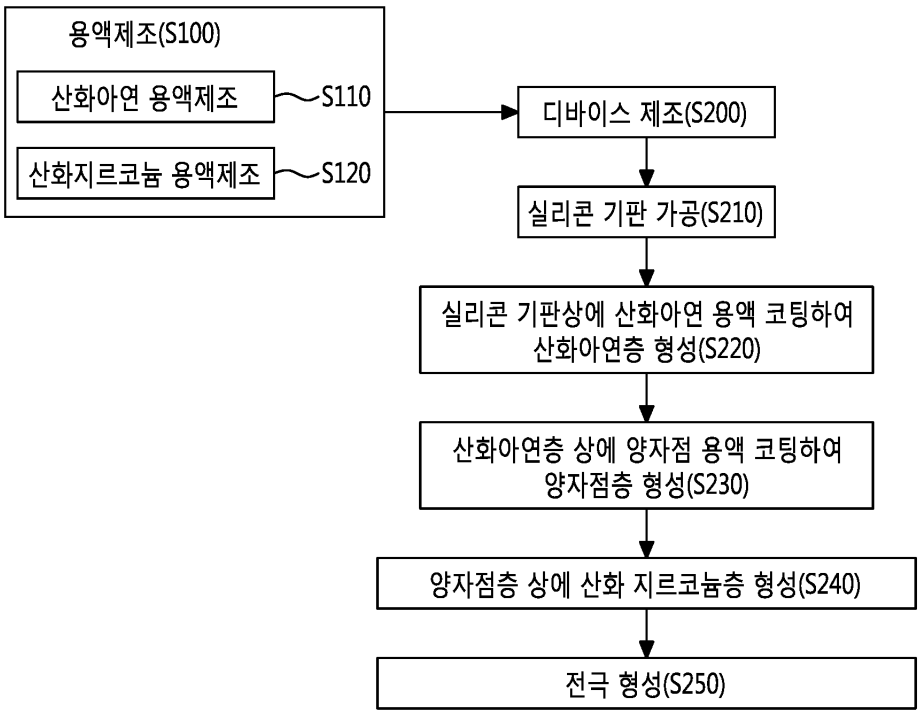
140: 산화지르코늄(ZrO^{2}) 층

도면

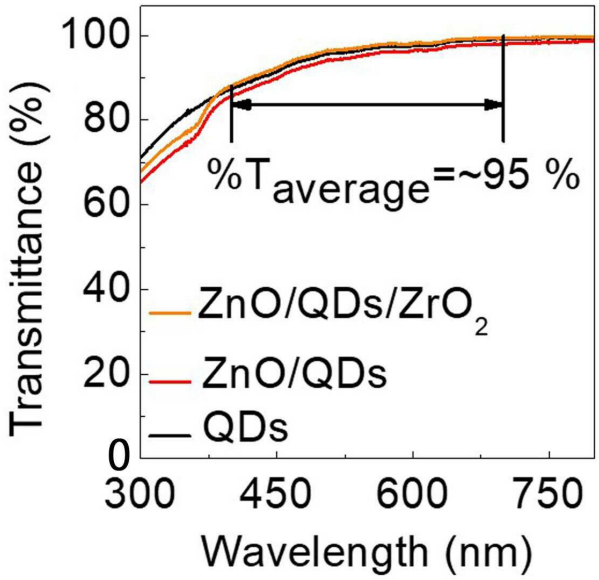
도면1



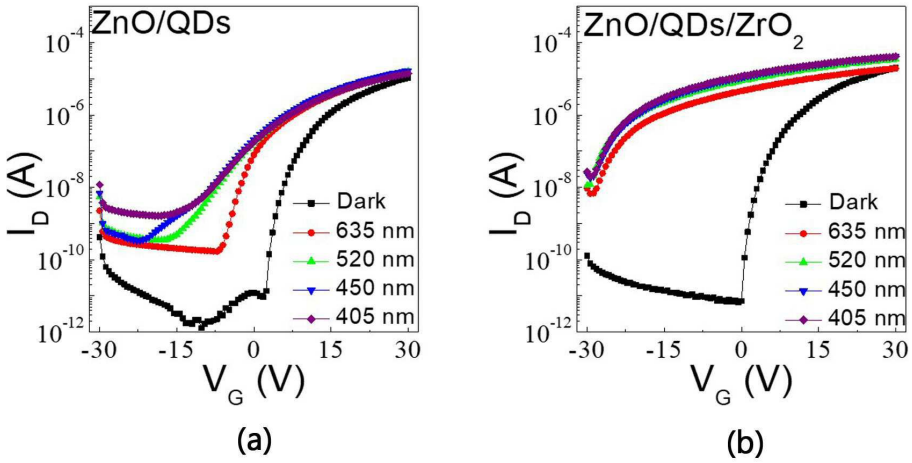
도면2



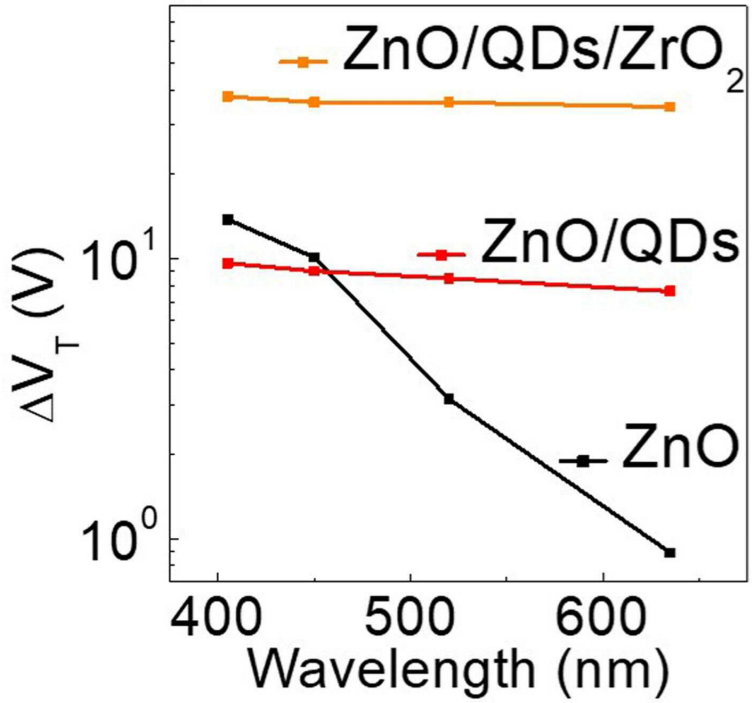
도면3


Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
300
450
600
750
Wavelength (nm)
%T_average=~95 %
ZnO/QDs/ZrO2
ZnO/QDs
QDs

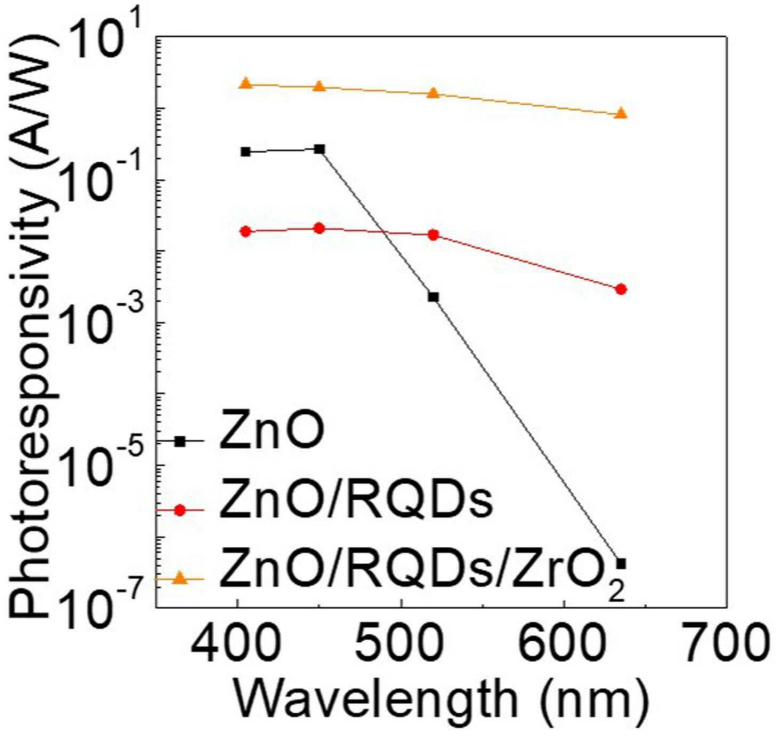
도면4


ZnO/QDs
ZnO/QDs/ZrO2
I_D (A)
V_G (V)
Dark
635 nm
520 nm
450 nm
405 nm
(a)
(b)

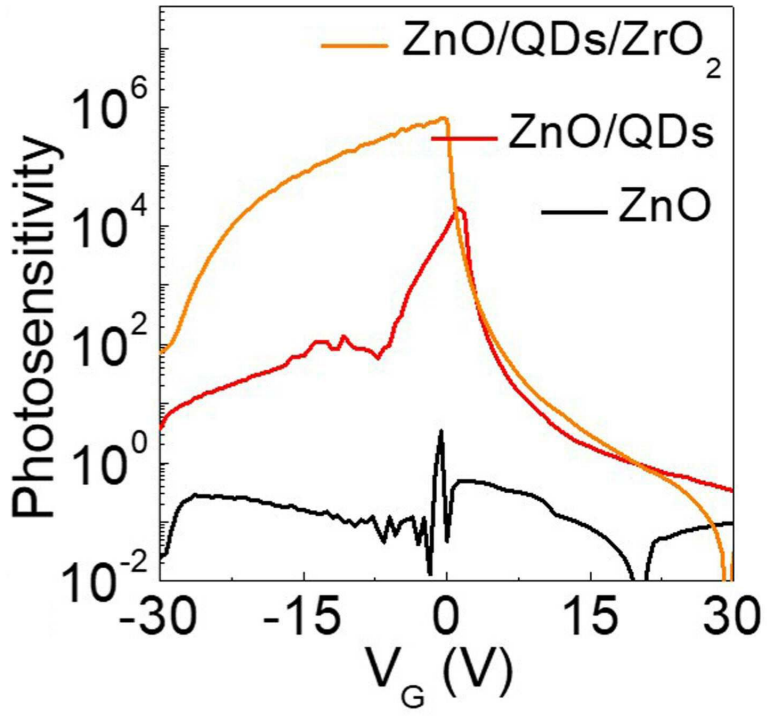
도면5


ZnO/QDs/ZrO2
ZnO/QDs
ZnO
ΔVT (V)
10^1
10^0
400
500
600
Wavelength (nm)

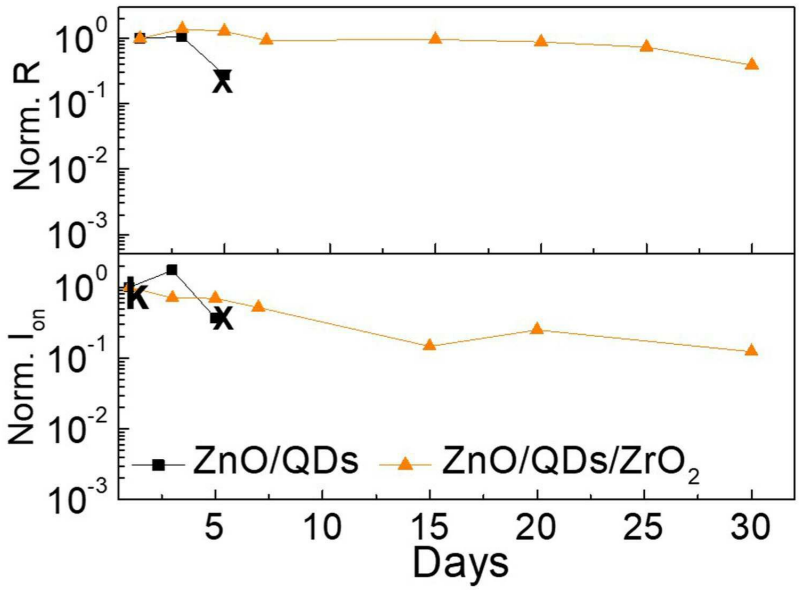
도면6


Photoresponsivity (A/W)
10^1
10^-1
10^-3
10^-5
10^-7
ZnO
ZnO/RQDs
ZnO/RQDs/ZrO2
400
500
600
700
Wavelength (nm)

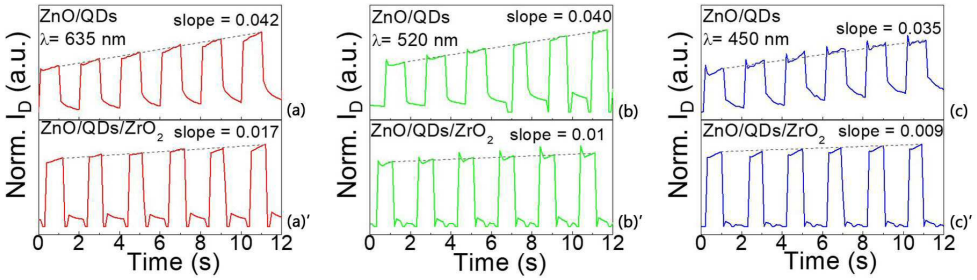
도면7


ZnO/QDs/ZrO2
ZnO/QDs
ZnO
Photosensitivity
10^6
10^4
10^2
10^0
10^-2
-30
-15
0
15
30
VG (V)

도면8


Norm. R
Norm. Ion
10^0
10^-1
10^-2
10^-3
ZnO/QDs
ZnO/QDs/ZrO2
5
10
15
20
25
30
Days

도면9


ZnO/QDs
λ= 635 nm
slope = 0.042
(a)
ZnO/QDs/ZrO2
slope = 0.017
(a)′
Norm. ID (a.u.)
0 2 4 6 8 10 12
Time (s)
ZnO/QDs
λ= 520 nm
slope = 0.040
(b)
ZnO/QDs/ZrO2
slope = 0.01
(b)′
Norm. ID (a.u.)
0 2 4 6 8 10 12
Time (s)
ZnO/QDs
λ= 450 nm
slope = 0.035
(c)
ZnO/QDs/ZrO2
slope = 0.009
(c)′
Norm. ID (a.u.)
0 2 4 6 8 10 12
Time (s)