

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0020802

(43) 공개일자 2024년02월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/108 (2006.01) C09K 11/02 (2006.01)

C09K 11/58 (2006.01) C09K 11/88 (2006.01)

(2006.01)
H01L 31/0224 (2006.01) H01L 31/0272

H01L 31/0352 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 31/108 (2013.01)

C09K 11/025 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2022-0098980

(22) 출원일자 2022년08월09일

심사청구일자 2022년08월09일

(71) 출원인

국방과학연구소

대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160 (수남동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

정광섭

서울특별시 성북구 안암로 145(안암동5가)

최동선

서울특별시 성북구 화랑로14길 5(하월곡동)

김가현

서울특별시 성북구 안암로 145(안암동5가)

(74) 대리인

특허법인 플러스

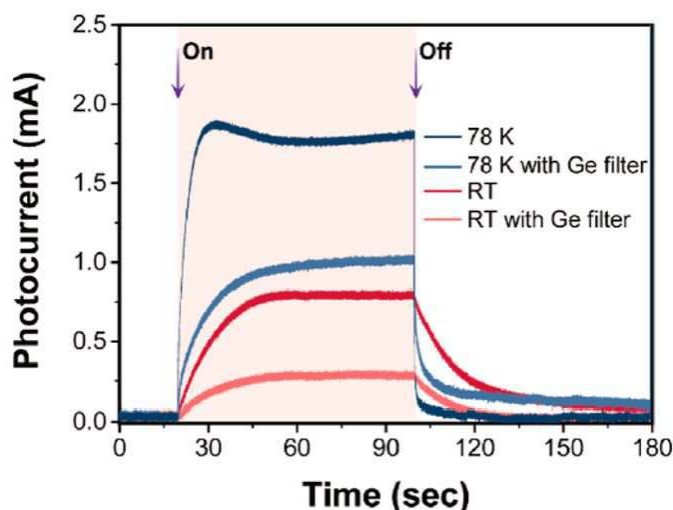
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 짧은 알킬티올 리간드를 가지는 귀금속 칼코제나이드 양자점 기반 적외선 광검출기 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명에서는 화학량론적으로 과량의 귀금속이 함유된 귀금속 칼코제나이드 코어 및 짧은 사슬의 알킬티올 리간드를 함유하는 양자점을 광활성층에 포함하여 1.5 내지 3 μm 의 단적외선 대역에서 높은 광전류특성을 보임과 동시에 양자점 광활성층이 무독성 및 높은 공기중 안정성을 가져 산업상 이용가능성이 높은 광검출기를 제작하였다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

C09K 11/582 (2013.01)

C09K 11/881 (2013.01)

H01L 31/022408 (2013.01)

H01L 31/022466 (2013.01)

H01L 31/0272 (2013.01)

H01L 31/035218 (2013.01)

H01L 31/1884 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

제1전극;

상기 제1전극 상에 형성된 광활성층; 및

상기 광활성층 상에 형성된 제2전극;

을 포함하며,

상기 광활성층은 귀금속 칼코제나이드를 포함하는 코어와 상기 코어의 표면에 배위결합 하는 리간드를 함유하는 양자점을 포함하고,

상기 리간드는 탄소수 6 이하의 알킬티올인, 양자점 적외선 광검출기.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코어가 텔루륨화은 화합물인, 양자점 적외선 광검출기.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 코어에 함유된 은 원자 몰 수가 텔루륨 원자 몰 수 대비 3배 이상인, 양자점 적외선 광검출기.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 알킬티올이 ethanedithiol(EDT), butanedithiol(BDT) 및 hexanedithiol(HDT)으로 이루어지는 군에서 선택 되는 하나 또는 둘 이상인 양자점 적외선 광검출기.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광활성층의 광흡수대역이 1.5 내지 3 μm 범위의 단적외선을 포함하는 양자점 적외선 광검출기.

청구항 6

제1전극 형성단계;

귀금속 칼코제나이드를 포함하는 코어와 상기 코어의 표면에 배위결합된 제1리간드를 가지는 양자점이 상기 제1 전극의 상부에 도포되어 양자점 박막이 형성되는 양자점 박막 형성단계;

상기 제1리간드가 제2리간드로 치환되는 리간드 치환단계; 및

상기 리간드 치환단계가 완료된 양자점 박막인 광활성층 상부에 제2전극이 형성되는 제2전극 형성단계;

를 포함하며,
상기 제2리간드가 탄소수 6 이하의 알킬티올인, 양자점 적외선 광검출기 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 코어가 텔루륨화은 화합물인, 양자점 적외선 광검출기 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,
상기 제1전극의 상부에 전처리물질을 함유한 용액이 도포되어 표면을 전처리하는 전처리단계를 더 포함하는, 양자점 적외선 광검출기 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 전처리물질이 탄소수가 6 이하인 알킬티올인, 양자점 적외선 광검출기 제조 방법.

청구항 10

제6항에 있어서,
상기 제2리간드의 알킬티올이 ethanedithiol(EDT), butanedithiol(BDT) 및 hexanedithiol(HDT)으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인, 양자점 적외선 광검출기 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,
상기 전처리물질의 알킬티올이 ethanedithiol(EDT), butanedithiol(BDT) 및 hexanedithiol(HDT)으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인, 양자점 적외선 광검출기 제조 방법.

청구항 12

제6항에 있어서,
상기 리간드 치환단계는 상기 양자점 박막 상에 상기 제2리간드가 함유된 용액을 도포하여 수행되는, 양자점 적외선 광검출기 제조 방법.

청구항 13

제6항에 있어서,
상기 양자점 박막 형성 단계 및 리간드 치환단계를 단위 공정으로, 상기 단위 공정이 두 번 이상 반복하여 수행되는, 양자점 적외선 광검출기 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 귀금속 칼코제나이드 양자점 기반 적외선 광검출기 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 무독성의 귀금속 칼코제나이드 양자점을 사용하여 단적외선(1.5 내지 3 μm 파장) 대역을 포함하는 넓은 범위의 광흡수대역과 높은 광검출능 및 공기중 안정성을 가지는 양자점 적외선 광검출기 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 적외선 광검출기는 적외선 광신호를 전기적인 신호로 바꾸어 주는 역할을 하는 전자소자로서 군사용 카메라 또는 보안용 카메라에 주로 사용되었으나, 최근에는 차량용 카메라, 거리측정장치, 반도체 웨이퍼 검사 및 의료/바이오 분야 등에 걸쳐 폭넓게 사용되고 있으며 상당한 양의 연구가 수행되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 중국 공개특허공보 제112960655호 (2021.06.15.)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은 무독성의 귀금속 칼코제나이드 양자점을 사용하여 산업상 이용가능성이 높으면서도 단적외선 흡수대역을 포함하는 넓은 광흡수대역과 높은 광전류밀도 특성을 가지는 양자점 적외선 광검출기 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본 발명의 제1측면은, 제1전극 상에 광활성층이 위치하며 상기 광활성층 상에 위치하는 제2전극을 포함하는 양자점 적외선 광검출기를 제공한다. 상기 광활성층은 귀금속 칼코제나이드가 함유된 양자점을 포함하고, 상기 양자점은 표면에 배위결합된 탄소수 6 이하의 알킬티올 리간드를 포함한다.
- [0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 적외선 광검출기에 있어, 상기 코어는 텔루륨화은 화합물일 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 적외선 광검출기에 있어, 상기 텔루륨화은 화합물에 함유된 은 원자 몰 수가 텔루륨 원자 몰 수 대비 3배 이상일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 적외선 광검출기에 있어, 상기 알킬티올은 ethanedithiol(EDT), butanedithiol(BDT) 및 hexanedithiol(HDT)으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 적외선 광검출기에 있어, 상기 광활성층의 광흡수대역이 1.5 내지 3 μm 범위의 단적외선을 포함하는 넓은 대역의 흡광도를 가질 수 있다.
- [0013] 본 발명의 제2측면은, 제1전극 형성단계; 귀금속 칼코제나이드를 포함하는 코어와 상기 코어의 표면에 배위결합된 제1리간드를 가지는 양자점이 상기 제1전극의 상부에 도포되어 양자점 박막이 형성되는 양자점 박막 형성단계; 상기 제1리간드가 제2리간드로 치환되는 리간드 치환단계; 및 상기 리간드 치환단계가 완료된 양자점 박막인 광활성층 상부에 제2전극이 형성되는 제2전극 형성단계를 포함하며, 상기 제2리간드가 탄소수 6 이하의 알킬티올인, 양자점 적외선 광검출기 제조 방법을 제공한다.

- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 적외선 광검출기 제조 방법에 있어, 상기 코어가 텔루륨화은 화합물일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 적외선 광검출기 제조 방법에 있어, 상기 제1전극의 상부에 전처리물질을 함유한 용액이 도포되어 표면을 전처리하는 전처리단계를 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 적외선 광검출기 제조 방법에 있어, 상기 전처리물질이 탄소수가 6 이하인 알킬티올일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 적외선 광검출기 제조 방법에 있어, 상기 제2리간드의 알킬티올이 ethanedithiol(EDT), butanedithiol(BDT) 및 hexanedithiol(HDT)으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 적외선 광검출기 제조 방법에 있어, 상기 전처리물질의 알킬티올이 ethanedithiol(EDT), butanedithiol(BDT) 및 hexanedithiol(HDT)으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 적외선 광검출기 제조 방법에 있어, 상기 리간드 치환단계는 상기 양자점 박막 상에 상기 제2리간드가 함유된 용액을 도포하여 수행될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 적외선 광검출기 제조 방법에 있어, 상기 양자점 박막 형성 단계 및 리간드 치환단계를 단위 공정으로, 상기 단위 공정이 두 번 이상 반복하여 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기는 귀금속 칼코제나이드 양자점의 양이온으로 무독성의 귀금속 양이온을 사용하여 산업상 이용가능성이 높고 단적외선 흡수대역을 포함하는 넓은 광흡수대역과 높은 광전류밀도 특성을 가질 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기는 2 μm 적외선 대역에서 최대 29 mA/cm^2 의 광전류를 나타낼 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기는 공기 중에서 100일 이상 노출시에도 발광 피크를 일정하게 유지하여, 공기 중에서 높은 안정성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 비교예 2 및 3에 포함된 양자점의 황 원자의 결합에너지를 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)으로 측정하여 도시한 도면이다.
- 도 2는 비교예 1 및 3에 포함된 양자점의 황 원자의 결합에너지를 X선 광전자 분광법으로 측정하여 도시한 도면이다.
- 도 3은 실시예 2 및 비교예 1에 따라 제조된 양자점 적외선 광검출기의 광활성층의 흡광 피크를 도시한 도면이다.
- 도 4는 실시예 2에 따라 제조된 양자점 적외선 광검출기의 파장 대역 별 최대 광전류밀도를 평균화하여 도시한 도면이다.
- 도 5는 실시예 2에 따라 제조된 양자점 적외선 광검출기의 2 μm 파장 대역에서의 점멸(on-off) 스펙트럼을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 명세서에 기재된 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 일 구현예에 따른 기술이 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한 일 구현예의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 개시를 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고

있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

- [0027] 또한, 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0028] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.
- [0029] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.
- [0030] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역 또는 구성 요소 등의 부분이 다른 부분 "상에", "상부에", "상단에", "하에", "하부에", "하단에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부분이 다른 부분에 접해 있는 경우뿐만 아니라 두 부분 사이에 또 다른 부분이 존재하는 경우도 포함한다.
- [0031] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0032] 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0033] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다.
- [0034] 나아가, 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.
- [0035] 본 발명은 귀금속 칼코제나이드 기반 양자점 적외선 광검출기를 제공한다. 상기 양자점 적외선 광검출기는 제1전극; 상기 제1전극 상에 위치하는 광활성층; 상기 광활성층 상에 위치하는 제2전극을 포함하며 상기 광활성층은 귀금속 칼코제나이드 코어와 상기 코어 표면에 배위결합된 탄소수 6 이하의 알킬티올 리간드를 함유하는 양자점을 포함한다.
- [0036] 상기 양자점 적외선 광검출기는 양자점의 양이온으로 무독성의 귀금속 양이온을 포함함으로써 친환경적이며 산업상 이용가능성이 높을 수 있고 짧은 알킬사슬을 가지는 알킬티올 리간드를 포함함으로써 광활성층 박막의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0037] 상기 광활성층을 구성하는 본 발명의 일 측면에서, 상기 귀금속 칼코제나이드 코어는 귀금속 양이온과 칼코젠 음이온의 화합물로 이루어진 반도체 나노 결정이며 그 크기가 엑시톤 보어 반경(exciton Bohr radius) 보다 작아 양자구속효과를 나타내는 입자이다. 실질적인 일 예로, 상기 귀금속 칼코제나이드 코어는 지름이 1 내지 10 nm일 수 있다.
- [0038] 상기 귀금속 양이온은 Ag^+ , Au^+ , Pt^{2+} 및 Pd^{2+} 에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 들 수 있으며 상기 칼코젠 음이온은 S^{2-} , Se^{2-} 및 Te^{2-} 에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 들 수 있다.
- [0039] 상기 귀금속 칼코제나이드 코어는 상기 귀금속 양이온(M)과 상기 칼코젠 음이온(A)이 결합하여 M_xA 의 화학식을 만족할 수 있으며 X는 1 내지 4의 실수일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 예에 따른 귀금속 칼코제나이드 양자점은, 기존에 양자점의 금속 양이온으로 널리 사용되었던 Pb^{2+} , Hg^{2+} 등과 같은 독성이 높고 환경을 저해하는 중금속을 사용하지 않음과 동시에 공기중에서 안정적이고 생체적합성이 높은 귀금속을 코어의 양이온으로 사용함으로써 산업상 활용가능성이 높을 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 예에 따라, 상기 귀금속 칼코제나이드 코어는 텔루륨화은일 수 있다. 유리하게, 상기 텔루륨화은은 화학량론적으로 과량의 은이 함유된 $Ag_xTe(4 \geq x > 2)$ 의 화학식을 만족할 수 있고, 더 유리하게는 $Ag_xTe(4 \geq x >$

3)의 화학식을 만족할 수 있으며 보다 더 유리하게는 $\text{Ag}_x\text{Te}(4 \geq x > 3.5)$ 의 화학식을 만족할 수 있다.

- [0042] 상세하게, 양자점은 대체적으로 코어, 껍질 및 리간드의 구조로 이루어져 있다. 주요 광전기적 현상은 코어에서 발생하며 코어를 둘러싼 껍질은 코어보다 밴드갭이 크고 유사한 결정구조를 가지는 물질을 사용하여 코어의 표면 결함을 제거하고 코어가 산소와 수분에 의해 산화되는 것을 방지한다. 그러나 코어, 껍질 및 리간드를 포함하는 구조의 양자점은 합성 방법이 복잡하고 코어와 껍질 사이에 추가적인 표면 결함이 발생할 수 있는 등의 문제점이 있다.
- [0043] 본 발명의 유리한 일 예에 따른 $\text{Ag}_x\text{Te}(4 \geq x > 3.5)$ 의 화학식을 만족하는 코어를 포함하는 양자점은 코어의 표면에 과량의 은 원자가 존재한다. 상기 표면에 존재하는 과량의 은 원자는 알킬티올 리간드의 황 원자와 결합하여 AgS 결정층을 형성하고, 상기 AgS 결정층이 외부 수분 및 산소로 인한 산화를 막는 보호막의 역할을 하게 되어 코어의 산화를 방지할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 예에 따른 광활성층은 공기중에서 70 내지 120일의 노출시에도 흡광 및 발광세기의 변화량이 5% 미만일 수 있다.
- [0045] 상기 광활성층을 구성하는 본 발명의 다른 측면에서, 상기 코어의 표면에 결합된 탄소수 6 이하의 알킬티올 리간드는 C1-C6 알킬모노티올, C1-C6 알킬디티올 및 C2-C6 알킬트리티올 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 포함할 수 있다.
- [0046] 유리한 일 예로, 상기 알킬티올 리간드의 알킬사슬의 탄소수는 2 내지 4일 수 있고, 더 유리하게는 상기 알킬티올 리간드의 알킬사슬의 탄소수가 2 내지 3일 수 있다. 짧은 알킬사슬을 가지는 리간드는 광활성층의 캐리어 농도와 이동도 및 전기적 특성을 향상시켜 높은 광전류를 나타낼 수 있다.
- [0047] 또 다른 유리한 일 예로, 상기 알킬티올 리간드의 알킬티올은 알킬디티올일 수 있으며 상기 알킬디티올은 구체적으로 ethanedithiol, butanedithiol, 및 hexanedithiol로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것일 수 있으며 더 구체적으로는 1,2-ethanedithiol일 수 있다. 이는 리간드에 포함된 티올기의 개수가 증가할 경우 코어 표면에 존재하는 과량의 은 원자와 티올기에 포함된 황 원자가 더 많이 반응하기 때문이며, 티올기의 개수가 3개 이상인 경우 또는 알킬사슬의 중간위치에 티올기가 존재하는 경우에는 입체구조상 은 원자와 결합하지 못하는 티올기가 전하의 흐름을 방해하여 전기적 특성을 저하하는 요인으로 작용하기 때문이다.
- [0048] 상술한 바와 같이, 탄소수 6 이하의 알킬티올 리간드는 탄소수가 2 내지 3인 알킬디티올일 것이 가장 유리하며, 이러한 리간드의 예로, 1,2-ethanedithiol등을 들 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 예에 따라, 상술한 코어 및 알킬티올 리간드를 모두 포함하는 상기 광활성층은 두께가 30 내지 300 nm 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 또한 상기 광활성층은 1.5 내지 3 μm 의 단적외선 대역의 광을 흡수하여 광전류를 생성할 수 있으며 2 μm 대역 및 78 K에서 최대 29 mA/cm^2 의 광전류를 나타낼 수 있다.
- [0051] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기는 광활성층 상부에 제1캐리어전달층을 더 포함할 수 있으며, 또한 제1전극 상부에 제2캐리어전달층을 더 포함할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 예에 따른 양자점 적외선 광검출기는 제1전극; 상기 제1전극 상에 위치하는 제1캐리어전달층; 상기 제1캐리어전달층 상에 위치하는 광활성층; 상기 광활성층 상에 위치하는 제2캐리어전달층; 및 제2캐리어전달층 상에 위치하는 제2전극을 포함할 수 있다.
- [0052] 이때, 제1전극 하부에는 딱딱한(rigid) 기판 또는 유연한(flexible) 기판인 투명 기판이 위치할 수 있음은 물론이며, 투명 기판의 일 예로, 유리, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리이미드(PI), 폴리카보네이트(PC), 폴리프로필렌(PP), 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 또는 폴리에테르술폰(PES) 기판 등일 수 있으나, 본 발명이 기판의 구체 물질에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 상기 제1전극은 상부의 제1캐리어전달층 또는 광활성층과 오믹(ohmic) 접합되는 투명 전도성 전극이면 무방하다. 비 한정적인 일 예로, 투명 전도성 전극은 불소 함유 산화주석(FTO; Fluorine doped Tin Oxide), 인듐 함유 산화주석(ITO; Indium doped Tin Oxide), 산화 아연, 탄소나노튜브(carbon nanotube), 그래핀(graphene) 및 이들의 복합물로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0054] 상기 제1캐리어전달층은 전자전달층일 수 있고, 제2캐리어전달층은 정공전달층일 수 있다. 그러나 제1캐리어전달층과 제2캐리어전달층이 전달하는 캐리어가 상반된다면 각 캐리어전달층이 전달하는 캐리어가 달라질 수 있다.
- [0055] 상기 전자전달층은 전자전도성 유기물 또는 무기물일 수 있다. 구체적으로, 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(BCP)와 같은 전자전도성 유기박막 또는 타이타늄 산화물, 아연 산화물, 인듐 산화물, 주석 산화물, 텅스텐 산화물, 나이오븀 산화물, 몰리브데넘 산화물, 마그네슘 산화물, 지르코늄 산화물, 스트론튬 산화물, 란타넘 산화물, 바나듐 산화물, 알루미늄 산화물, 이트륨 산화물, 갈륨 산화물 또는 이들의 복합물 등과 같은 금속산화물 박막일 수 있으나, 이에 한정되지 않으며 종래 양자점 적외선 광검출기에서 전자의 전도를 위해 통상적으로 사용되는 물질 층이면 족하다.
- [0056] 상기 정공전달층은 정공전도성 유기물 또는 무기물일 수 있다. 구체적으로, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate(PEDOT:PSS) 또는 copper phthalocyanine(CuPc)등과 같은 정공전도성 유기박막 또는 텅스텐 산화물, 몰리브데넘 산화물, 바나듐 산화물, 니켈산화물 또는 이들의 복합물 등과 같은 금속산화물 박막일 수 있으나, 이에 한정되지 않으며 종래 양자점 적외선 광검출기에서 정공의 전도를 위해 통상적으로 사용되는 물질 층이면 족하다.
- [0057] 상기 전자전달층의 두께는 1 내지 50 nm 일 수 있으며, 상기 정공전달층의 두께는 1 내지 50 nm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 상기 제2전극은 상기 제2캐리어전달층 또는 광활성층과 오믹(ohmic)접합되는 전도성 전극이면 무방하며 광검출기의 전극물질로 통상적으로 사용하는 물질이면 사용 가능하다. 비 한정적인 일 예로, 상기 제2전극은 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 탄소, 황화코발트, 황화구리, 산화니켈 및 이들의 복합물로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 또한, 본 발명은 양자점 적외선 광검출기의 제조방법을 제공하며, 상기 제조방법은 제1전극 형성단계; 귀금속 칼코제나이드를 포함하는 코어와 상기 코어의 표면에 결합된 제1리간드를 가지는 양자점이 상기 제1전극의 상부에 도포되어 양자점 박막이 형성되는 양자점 박막 형성단계; 상기 제1리간드가 제2리간드로 치환되는 리간드 치환단계; 및 상기 리간드 치환단계가 완료된 양자점 박막인 광활성층 상부에 제2전극이 형성되는 제2전극 형성단계를 포함하며, 상기 제2리간드가 탄소수 6 이하의 알킬티올인 것을 특징으로 한다.
- [0060] 양자점 적외선 광검출기의 제조방법을 서술함에 있어, 제1전극, 제2전극, 전자전달층, 정공전달층, 양자점 박막, 리간드 등의 물질, 구조 및 형상이나 크기 등은 앞서 상술한 양자점 적외선 광검출기와 동일 내지 유사함에 따라, 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기의 제조방법은 앞서 양자점 적외선 광검출기에서 상술한 모든 내용을 포함한다.
- [0061] 상기 전자전달층, 정공전달층 또는 양자점 박막 등의 도포는 딥코팅, 스핀 코팅, 캐스팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 정전수력학 프린팅, 마이크로 컨택 프린팅, 임프린팅, 그라비아 프린팅, 리버스오프셋 프린팅, 그라비오프셋 프린팅, 바 코팅, 블레이드 코팅, 콤팩트 코팅, 롤 코팅등 당업계에서 용액의 도포에 사용되는 방법이면 어떠한 방법을 사용하여도 무방하다. 이때, 양자점 박막의 도포를 위한 귀금속 칼코제나이드 양자점 용액은 구체 도포 방법을 고려하여 양자점의 함량이 적절히 조절될 수 있음은 물론이며, 구체 예로, 상기 양자점 용액은 10 내지 50 mg/mL의 귀금속 칼코제나이드 양자점을 함유할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] 상기 전자전달층, 정공전달층 또는 양자점 박막 등의 도포시, 용매에 의해 하부에 존재하는 층이 손상되는 것을 방지하는 측면에서, 용매는 하부층이 포함하는 물질의 비용매(하부층이 포함하는 화합물을 용해하지 않는 유기용매)를 사용하는 것이 좋다.
- [0063] 상기 전자전달층 또는 정공전달층의 용매로 사용 가능한 비 용매의 일 예로, 에탄올, 2-메톡시에탄올, 아이소프로필 알코올, 클로로벤젠, 클로로포름, 톨루엔, 벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 또는 이들의 혼합용매 등을 들 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며 당업계에서 용액의 도포에 사용하는 용매이고 상기 비용매의 조건을 만족시키는 어떠한 용매를 사용해도 무방하다.
- [0064] 상기 양자점의 용매로 사용 가능한 비용매의 일 예로, 헥산, 클로로포름, 톨루엔 및 트리클로로에틸렌 등의 비극성 용매를 들 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0065] 상기 양자점 박막 형성단계는 비활성기체 하에서 수행될 수 있으며 상기 양자점을 함유하는 용액을 상기 제1전극상에 도포한 후 15 내지 180 초, 바람직하게는 30 내지 90 초, 더 바람직하게는 45 내지 75 초 동안 처리하여

상기 제1전극 상에 양자점을 확산시킬 수 있다. 이후, 잔여 용액을 스피닝(spinning)등의 방법으로 제거할 수 있다.

[0066] 상기 전자전달층, 정공전달층 또는 양자점 박막의 도포 후, 용매의 휘발 제거를 위한 건조 단계가 수행될 수 있으나, 용매의 휘발성이 높은 경우 도포 과정 또는 도포 직후 자연건조에 의한 건조가 이루어질 수 있음에 따라, 이러한 건조 단계는 필요시 수행될 수 있다. 건조는 30 내지 80 °C의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0067] 상기 전자전달층 또는 정공전달층의 도포 후, 용매의 휘발제거와 도포된 전자전달층 또는 정공전달층의 산화를 위해 소성 단계가 수행될 수 있으나, 상기 전자전달층 또는 정공전달층이 양자점 박막의 상부에 코팅된 경우에는 양자점 박막이 손상되는 것을 방지하는 측면에서, 소성 온도를 낮추거나 소성하지 않는 것이 좋다. 상기 전자전달층 또는 정공전달층이 양자점 박막의 적층 전에 코팅될 경우에 소성 단계는 필요시 수행될 수 있다. 소성 온도는 30 내지 100 °C의 온도에서 수행될 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0068] 본 발명의 일 예에 따라, 상기 제1리간드는 탄소수가 7 이상, 구체적으로 탄소수가 7 내지 12인 모노티올일 수 있다.

[0069] 본 발명의 일 예에 따라, 상기 제2리간드는 C1-C6 알킬모노티올, C1-C6 알킬디티올 및 C2-C6 알킬트리티올 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 포함할 수 있다. 탄소수 6 이하의 알킬티올 리간드의 예로, ethanedithiol, butanedithiol 및 hexanedithiol로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것일 수 있으며 더 구체적으로 1,2-ethanedithiol일 수 있다.

[0070] 유리한 일 예로, 상기 제2리간드의 알킬사슬의 길이는 탄소수가 2 내지 4일 수 있고, 더 유리하게는 상기 제2리간드의 알킬사슬의 탄소수가 2 내지 3일 수 있다.

[0071] 이는 양자점 합성 및 도포단계에서는 탄소수가 7 이상인 알킬사슬을 포함하는 티올 리간드(제1리간드)를 사용하여 양자점의 분산성을 향상시키며 용액 내에서 뭉치는 현상을 방지할 수 있으나, 탄소수가 7 이상의 긴 알킬사슬은 광활성층의 전기적 특성을 저하시켜 캐리어 밀도와 이동도 및 광전류 특성이 저하될 수 있다.

[0072] 따라서 긴 알킬체인을 가지는 티올인 제1리간드(예를 들어 1-dodecanethiol)를 포함하는 양자점 용액을 상기 제1전극상에 도포한 후 광활성층의 전기적 특성을 향상시키기 위하여 상기 양자점 박막상에 짧은 알킬사슬을 가지는 제2리간드(가장 바람직한 예로 1,2-ethanedithiol)를 함유하는 용액을 도포하여 상기 양자점의 리간드를 제1리간드에서 제2리간드로 치환하는 치환단계를 통해 광활성층을 개질하여 광활성층의 캐리어 밀도와 이동도 및 광전류특성을 향상시킬 수 있다.

[0073] 상기 리간드 치환단계는 비활성기체 하에서 수행될 수 있으며 상기 양자점 박막 형성단계가 완료된 기판을 제2리간드를 포함하는 용액과 10초 내지 120초 동안 접촉시켜 상기 제1리간드를 제2리간드로 치환할 수 있고, 이후, 상기 공정이 완료된 기판을 아이소프로필 알코올, 에탄올 또는 메탄올 등의 용매를 사용하여 잔여 용액을 씻어내고 기판을 건조시킬 수 있다. 이 때, 상기 제2리간드를 포함하는 용액의 도포량은 충분한 제2리간드를 제공할 수 있는 정도이면 무방하다.

[0074] 본 발명의 일 예에 따라, 상기 양자점 박막형성단계 및 리간드 치환단계를 단위 공정으로, 상기 단위 공정이 두 번 이상 반복하여 수행될 수 있다.

[0075] 상세하게, 양자점 용액을 코팅한 후 제2리간드를 함유하는 용액을 도포하여 리간드를 치환하는 공정을 반복하여 수행하면 높은 치환반응 수율과 함께 조밀한 광활성층을 얻을 수 있으며 광활성층의 두께 조절이 용이할 수 있다. 상기 조밀한 광활성층은 상기 제2전극과의 접촉저항을 감소시켜 광검출기의 광전기적 특성이 향상될 수 있다.

[0076] 본 발명의 일 예에 따라, 상기 제1전극 형성단계 후 및 상기 양자점 박막 형성단계 전에 상기 제1전극 상부에 전처리물질을 함유한 용액을 도포하여 표면을 전처리하는 전처리단계를 더 포함할 수 있다. 상기 전처리물질은 탄소수가 6 이하인 알킬티올일 수 있다.

[0077] 상기 전처리물질인 알킬티올은 알킬사슬의 탄소수가 1 내지 6일 수 있으며, 티올은 모노티올, 디티올 또는 트리티올일 수 있다. 상기 전처리물질인 알킬티올의 예로, ethanedithiol, butanedithiol, hexanedithiol 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 유리한 일 예로, 상기 전처리물질은 알킬티올은 1,2-ethanedithiol일 수 있다.

[0078] 상세하게, 상기 전처리물질은 치환될 제2리간드와 유사한 화학종을 선택하여 상기 제1전극 상부에 도포하여 전

처리할 수 있다. 예를 들어 알킬디티올이 바람직하게 선택될 수 있으며, 구체적으로 1,2-ethanedithiol 등과 같은 제2리간드와 동일한 화학종을 도포하여 전처리할 수 있다. 이러한 전처리에 의해 상기 양자점 박막이 코팅될 때 막질을 향상시키고 상기 리간드 치환단계를 원활하게 수행할 수 있다. 상기 전처리물질의 도포량은 상기 제1전극 상부의 표면이 전처리물질을 충분히 함유할 수 있는 정도이면 무방하며, 도포 방법은 당업계에서 용액의 도포에 사용하는 통상적인 공정이면 어떠한 공정을 사용해도 무방하다.

[0079] 이하, 실시예를 하기에 구체적으로 예시하여 설명한다. 다만, 후술하는 실시예는 일부를 예시하는 것일 뿐, 본 명세서에 기재된 기술이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0081] (실시예 1)

[0082] 인듐 함유 산화주석이 코팅된 유리기판(ITO; In-doped Tin Oxide, 10 ohm/cm^2 , 이하 ITO 기판(제1전극))을 $20 \times 20 \text{ mm}$ 크기로 절단하고 아이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)로 세척하여 박막 표면의 이물질들을 제거하였다.

[0083] 이후, 이물질을 제거한 상기 ITO 기판 상부에 $\text{Ag}_{3.7}\text{Te}$ 코어와 코어 표면에 1-dodecanethiol 리간드가 배위결합된 양자점이 포함된 양자점 박막을 스핀코팅 방법으로 제조하였다. 구체적으로, 상기 양자점이 20 mg/ml 의 농도로 함유된 헥산 용액 0.5 ml 를 상기 ITO 기판 상부에 2000 rpm 으로 30초 동안 스핀코팅 하여 양자점 박막을 형성하였다. 상기 양자점 박막 형성 후 상기 양자점 박막 상부에 1,2-ethanedithiol 0.5 ml 를 2000 rpm 으로 60초 동안 스핀코팅하여 상기 코어 표면의 1-dodecanethiol 리간드를 1,2-ethanedithiol로 치환하고 잔여 1,2-ethanedithiol을 아이소프로필 알코올로 씻어내는 리간드 치환단계를 수행하였다. 상기 양자점 박막 형성 공정과 리간드 치환 공정을 5회 반복하여 광활성층을 형성하였다.

[0084] 이후, 상기 광활성층 상부에 고진공($5 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 이하)의 열 증착기(thermal evaporator)로 Au를 진공증착하여, 두께가 약 80 nm 인 Au 전극(제2전극)을 형성하여 양자점 적외선 광검출기를 제조하였다.

[0086] (실시예 2)

[0087] 실시예 1에 따른 제조방법에서, 상기 양자점 박막을 형성하기 전에 상기 ITO 기판 상부에 1,2-ethanedithiol 0.5 ml 를 2000 rpm 으로 30초 동안 스핀코팅하여 전처리하는 전처리단계를 더 수행하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 양자점 적외선 광검출기를 제조하였다.

[0089] (비교예 1)

[0090] 실시예 1에 따른 제조방법에서, 상기 리간드 치환 공정을 수행하지 않는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 양자점 적외선 광검출기를 제조하였다.

[0092] (비교예 2)

[0093] 실시예 1에 따른 제조방법에서, 상기 코어가 $\text{Ag}_{2.7}\text{Te}$ 인 양자점을 사용하는 것과 상기 리간드 치환단계를 수행하지 않는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 양자점 적외선 광검출기를 제조하였다.

[0095] (비교예 3)

[0096] 실시예 1에 따른 제조방법에서, 상기 코어가 Ag_2Te 이며, 상기 Ag_2Te 코어를 Ag_2S 셸이 감싸고, 상기 셸 표면에 1-dodecanethiol 리간드가 배위결합된 구조의 양자점을 사용하는 것과 상기 리간드 치환단계를 수행하지 않는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 양자점 적외선 광검출기를 제조하였다.

[0098] 제조된 광활성층의 흡광도를 측정하기 위해, Fourier-transform infrared spectroscopy(Nicolet iS10 FT-IR,

Thermo Scientific)를 사용하였다. 제조된 양자점 적외선 광검출기의 광전류 반응(photocurrent response)과 광전도 스펙트럼(photoconduction spectra)의 분석은 적외선 광원(SLS303, Thorlabs)과 오실로스코프(MS054, Tektronix)를 사용하여 분석하였다. 상기 양자점 적외선 광검출기의 광전류는 전류 증폭기(SR570, Stanford research systems)를 통해 오실로스코프에 연결되어 입사 파장별 광전류와 광반응도를 측정하였다.

[0099] 도 1은 비교예 2($\text{Ag}_{2.7}\text{Te}$) 및 비교예 3($\text{Ag}_2\text{Te}/\text{Ag}_2\text{S}$)에 포함된 각 양자점의 황 원자의 결합에너지를 측정하여 도시한 도면이다. 비교예 2의 $\text{Ag}_{2.7}\text{Te}$ 코어를 포함한 양자점의 황 원자는 1-dodecanethiol 리간드에서만 비롯된 168.7 eV의 황화염 단일 피크만 나타냄을 볼 수 있다. 황화염의 황은 일반적으로 은에 결합된 황에 비해 더 큰 결합 에너지를 보이는데, 전기 음성도가 큰 산소가 황 원자의 전자 밀도를 부족하게 만들기 때문이다. 반면에, 비교예 3의 $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{S}$ 코어-셸 양자점의 결합에너지는 황 원자의 $2p_{3/2}$ 와 $2p_{1/2}$ 오비탈에서 각각 163.7 eV 와 164.9 eV의 결합에너지 피크를 보이는데, 이 두 피크는 Ag_2S 셸에서 셸의 은 원자와 결합된 셸의 황 원자에 해당하는 피크로 볼 수 있다.

[0100] 도 2는 비교예 1($\text{Ag}_{3.7}\text{Te}$) 및 비교예 3($\text{Ag}_2\text{Te}/\text{Ag}_2\text{S}$)에 포함된 양자점의 황 원자의 결합에너지를 측정하여 도시한 도면이다. 비교예 1의 $\text{Ag}_{3.7}\text{Te}$ 양자점의 결합에너지 피크는 1-dodecanethiol 리간드에서 비롯된 168.7 eV의 황화염 피크와 함께 161.7 eV 와 163.0 eV의 Ag-S결합의 피크도 동시에 나타나는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 과량의 은(은/텔루륨의 비가 3 이상)이 포함된 텔루륨화는 코어는 셸 없이도 표면의 은 원자와 리간드의 황 원자가 결합하여 껍질을 생성하는 것으로 볼 수 있다. 또한, $\text{Ag}_{3.7}\text{Te}$ 양자점의 Ag-S 결합 피크(161.7 eV, 163.0 eV)가 비교예 2에 포함된 $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{S}$ 코어-셸 양자점의 결합에너지 피크(163.7 eV, 164.9 eV)와 다른 이유는 과량의 은이 포함된 코어 표면이 Ag-S 결합 강도에 영향을 주어 황 원자의 결합 조건이 서로 다른 것으로 예상된다.

[0101] 도 3은 실시예 2($\text{Ag}_{3.7}\text{Te}$ with EDT) 및 비교예 1($\text{Ag}_{3.7}\text{Te}$)에 따라 제조된 양자점 적외선 광검출기의 광활성층 흡광 피크를 도시한 도면이다. 도 3의 결과에서 알 수 있듯이, 양자점의 리간드를 짧은 알킬사슬을 갖는 티올로 치환하여 단적외선 대역(1.5 내지 3 μm 파장 대역)에서 광활성층의 흡광도 및 전도도가 향상됨을 볼 수 있으며 이는 리간드의 긴 알킬사슬이 광활성층에서 생성된 캐리어의 이동을 방해하여 전도도를 감소시키고, 단적외선 파장대의 흡광도를 감소시킴을 알 수 있다.

[0102] 도 4는 실시예 2에 따라 제조된 양자점 적외선 광검출기의 파장 대역 별 최대 광전류밀도를 평균화하여 도시한 도면이다. 1.5 내지 3 μm 의 단적외선 영역대를 전부 포함하는 흡광 영역에서 매우 높은 광전류를 나타냄을 알 수 있다. 게르마늄 필터(Ge filter)는 광원의 근적외선 영역을 차단하기 위하여 사용되었다.

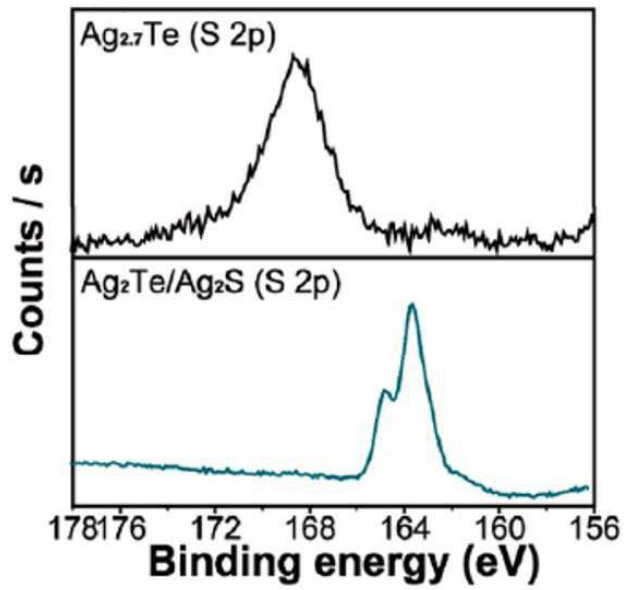
[0103] 도 5는 실시예 2에 따라 제조된 양자점 적외선 광검출기의 2 μm 파장 대역에서의 점멸(on-off) 스펙트럼을 도시한 도면이다. 양자점 적외선 광검출기의 동작 온도를 RT(room temperature, 298 K)에서 78 K로 감소시킴에 따라 rising time이 31.0 s 에서 11.6 s로 크게 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0104] 이를 통해, 일 실시예에 따른 양자점 적외선 광검출기는 과량의 은이 포함된 AgTe 코어와 짧은 탄소수를 가지는 알킬티올이 결합함으로써, 2.0 μm 의 단적외선 파장과 78 K의 온도에서 최대 29 mA/cm^2 의 높은 광전류를 가지며 공기중에서 최대 120일동안 안정함을 알 수 있다.

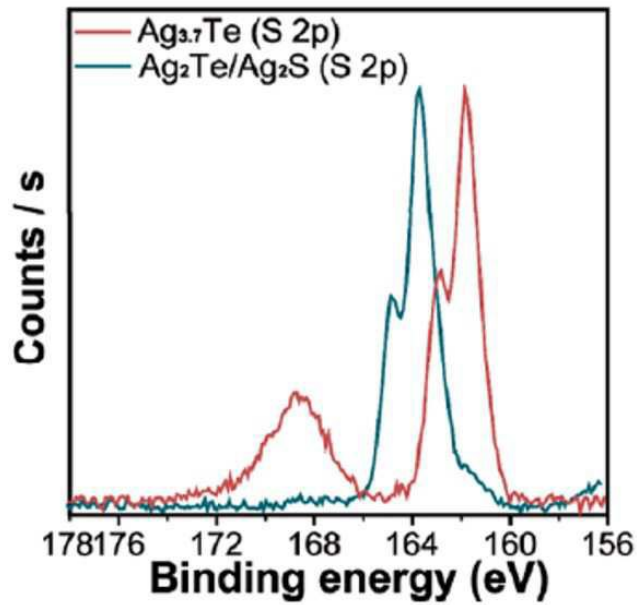
[0105] 이상과 같이 본 명세서에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 본 발명이 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것을 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 따라서, 본 명세서에 기재된 사항은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위 뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 명세서에 기재된 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

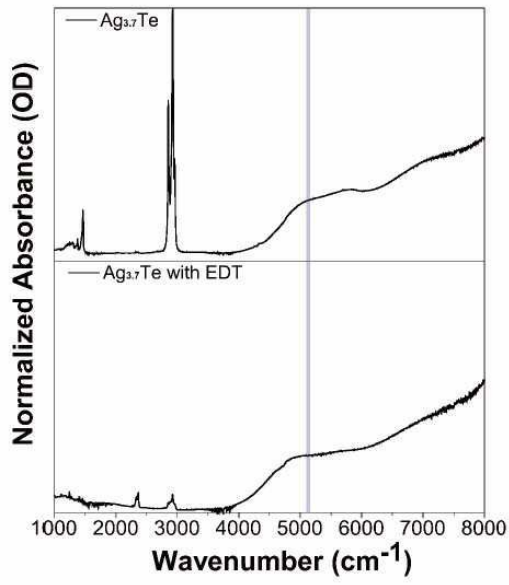
도면1



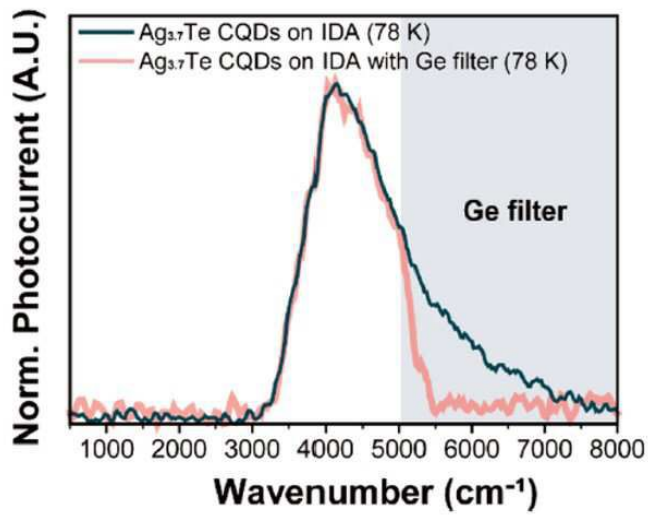
도면2



도면3



도면4



도면5

