(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월12일
(11) 등록번호 10-2780524
(24) 등록일자 2025년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10F 30/21 (2025.01) *H10F 71/00* (2025.01)
H10F 77/12 (2025.01) *H10F 77/14* (2025.01)
H10F 77/169 (2025.01) *H10F 77/20* (2025.01)
(52) CPC특허분류
H10F 30/288 (2025.01)
H10F 71/00 (2025.01)
(21) 출원번호 10-2023-0191576
(22) 출원일자 2023년12월26일
심사청구일자 2023년12월26일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150134773 A
KR1020210061613 A
KR1020170035702 A
KR1020170138772 A

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
오승주
서울특별시 중구 청구로 64, 113동 104호(신당동, 청구e편한세상)
이용민
서울특별시 성북구 고려대로16길 4-15, 104호(안암동3가, 하이원룸)
방준성
경기도 고양시 일산서구 멱절길 133-64(대화동)
(74) 대리인
김연권

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 허영한

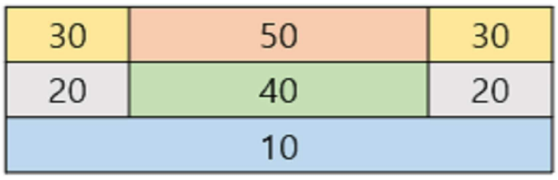
(54) 발명의 명칭 **신축성 광검출기용 소자 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 신축성 광검출기용 소자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 카드뮴 기반 칼코게나이드와 납 기반 칼코게나이드를 사용하여 가시광 영역 및 적외선 영역의 파장을 감지하는 것을 특징으로 하는 신축성 광검출기용 소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 신축성 광검출기용 소자는 스트레인을 가해도 광전류가 유지되고, 높은 광감도를 가지며, 자외선 영역의 파장과 적외선 영역의 파장을 모두 감지할 수 있는 특징이 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H10F 77/127 (2025.01)
H10F 77/1437 (2025.01)
H10F 77/1698 (2025.01)
H10F 77/206 (2025.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

유연성 기판;

상기 유연성 기판 상에 이격된 형태로 형성된 한 쌍의 금속 나노와이어 전극;

상기 한 쌍의 금속 나노와이어 전극 상에 형성된 한 쌍의 금속 전극;

상기 한 쌍의 금속 나노와이어 전극 사이에 형성된 가시광 영역의 파장을 감지하는 제1 활성층; 및

상기 한 쌍의 금속 전극 사이에 형성된, 가시광 영역 및 적외선 영역의 파장을 감지하는 제2 활성층;

을 포함하고,

상기 제1 활성층은 나노와이어 형태의 전이금속 칼코게나이드이며, 상기 제2 활성층은 나노입자 형태의 전이금속 칼코게나이드인 것을 특징으로 하는 신축성 광검출기용 소자.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 신축성 광검출기용 소자는 상기 나노와이어 형태의 전이금속 칼코게나이드를 사용하여 인장변형 시에도 광전류를 유지하는 것을 특징으로 하는 신축성 광검출기용 소자.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 신축성 광검출기용 소자는 인장변형 시에도 광감도를 유지하는 것을 특징으로 하는 신축성 광검출기용 소자.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 신축성 광검출기용 소자와 전이금속 칼코게나이드 나노와이어로 구성된 단일 활성층을 사용한 광검출기용 소자를 수직결합 하는 경우, 가시광 영역의 파장과 적외선 영역의 파장을 구분하는 것을 특징으로 하는 신축성 광검출기용 소자.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 제1 활성층은 카드뮴(Cd); 아연(Zn) 및 인듐(In) 기반 칼코게나이드 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 신축성 광검출기용 소자.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 제2 활성층은 납(Pb); 수은(Hg); 갈륨(Ga) 및 은(Ag) 기반 칼코게나이드 중 어느 하나를 포함하는 것을 특

징으로 하는 신축성 광검출기용 소자.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 신축성 광검출기용 소자는 가시광 영역에서 1 A/W 내지 10 A/W, 적외선 영역에서 0.1 A/W 내지 0.9 A/W 의 광감도를 갖는 것을 특징으로 하는 신축성 광검출기용 소자.

청구항 8

유연성 기판을 준비하는 단계;

상기 유연성 기판 상에 한 쌍의 금속 나노와이어 전극을 이격된 형태로 형성하는 단계;

상기 금속 나노와이어 전극 상에 한 쌍의 금속 전극을 형성하는 단계;

상기 한 쌍의 금속 나노와이어 전극 사이에 제1 리간드를 포함하는 제 1 활성층을 형성하는 단계;

상기 한 쌍의 금속 전극 사이에 제2 리간드를 포함하는 제2 활성층을 형성하는 단계; 및

상기 제1 리간드와 상기 제2 리간드를 제3 리간드로 리간드 치환을 동시에 진행하는 단계;

를 포함하는 신축성 광검출기용 소자의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 제1 활성층을 형성하는 단계는 유전영동 방법을 사용하는 것을 특징으로 하는 신축성 광검출기용 소자의 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 제1 활성층은 가시광 영역의 파장을 감지하는 나노와이어 형태의 전이금속 칼코게나이드인 것을 특징으로 하는 신축성 광검출기용 소자의 제조방법.

청구항 11

제 8항에 있어서,

상기 제2 활성층은 가시광 영역 및 적외선 영역의 파장을 감지하는 나노입자 형태의 전이금속 칼코게나이드인 것을 특징으로 하는 신축성 광검출기용 소자의 제조방법.

청구항 12

제 8항에 있어서,

상기 리간드 치환을 동시에 진행하는 단계에서 상기 제3 리간드의 길이는 상기 제1 리간드 및 상기 제2 리간드의 길이보다 짧은 것을 특징으로 하는 신축성 광검출기용 소자의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신축성 광검출기용 소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 자율 주행, Light Detection and Ranging (LiDAR), 로봇 공학의 발전으로 인해 눈으로 감지할 수 있는 가시광 영역의 색 구분 뿐만 아니라, 적외선(IR) 영역을 감지할 수 있는 기술의 필요성이 대두되고 있다. 적외선 영역의 파장은 인간의 눈에 감지되지 않기 때문에 바이오 이미지 센싱 및 커뮤니케이션(communication) 분야에서 활발히 사용되고 있지만, 벌크 실리콘 이미지 센서의 경우 900 nm 이상의 파장 영역에서 낮은 빛 흡수 계수를 갖기 때문에 상용화의 어려움을 갖는다.

[0003] 또한 최근 개인 건강 증진을 위해 다양한 웨어러블 기기들이 각광을 받고 있으며, IR 감지 센서는 웨어러블 기기의 필수 부품으로 부상하고 있다. 하지만, 현재 상용화된 이미지 센서에는, 대상의 색깔을 정확하게 촬영하는 기능을 위해 칼라 필터가 포함되어 있다. 그러나, 칼라 필터 삽입으로 인한 전자소자의 효율 저하, 공정비용 증가, 센서의 두꺼운 부피 등의 단점이 지적되고 있다. 또한, 실리콘 이미지 센서는 벌크 물질이기 때문에 응력에 의한 센서 성능 하락 및 소자 파괴를 야기할 수 있다. 위와 같은 다양한 문제점들을 극복하기 위해서는 신축성 성능을 가지며, 적외선 영역과 가시광 영역의 파장을 구분 및 인지할 수 있는 박막형 대면적 소자를 위한 새로운 구조 및 물질의 도입이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제 10-2383772호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 인장변형 시 광감도를 유지할 수 있는 광검출기용 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 본 발명은 가시광 영역의 파장과 적외선 영역의 파장을 감지할 수 있는 광검출기용 소자의 개발을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 신축성 광검출기용 소자는 유연성 기판, 상기 유연성 기판의 양 끝단에 이격된 형태로 형성된 한 쌍의 금속 나노와이어 전극, 상기 한 쌍의 금속 나노와이어 전극 상에 형성된 한 쌍의 금속 전극, 상기 한 쌍의 금속 나노와이어 전극 사이에 형성된 가시광 영역의 파장을 감지하는 제1 활성층 및 상기 한 쌍의 금속 전극 사이에 형성된 가시광 영역 및 적외선 영역의 파장을 감지하는 제2 활성층을 포함하고, 상기 제1 활성층은 나노와이어 형태의 전이금속 칼코게나이드이며, 상기 제2 활성층은 나노입자 형태의 전이금속 칼코게나이드인 것을 특징으로 한다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 신축성 광검출기용 소자는 상기 나노와이어 형태의 전이금속 칼코게나이드를 사용하여 인장변형 시에도 광전류를 유지하는 것을 특징으로 한다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 신축성 광검출기용 소자는 인장변형 시에도 광감도를 유지하는 것을 특징으로 한다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 신축성 광검출기용 소자는 상기 전이금속 칼코게나이드 나노와이어로 구성된 단일 활성층을 사용한 소자와 수직결합 하는 경우, 가시광 영역의 파장과 적외선 영역의 파장을 구분하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 활성층은 카드뮴(Cd); 아연(Zn) 및 인듐(In) 기반 칼코게나이드 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 활성층은 납(Pb), 수은(Hg), 갈륨(Ga) 및 은(Ag) 기반 칼코게나이드 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 본 발명의 신축성 광검출기용 소자를 제조하는 방법은 유연성 기판을 준비하는 단계, 상기 유연성 기판 상에 한 쌍의 금속 나노와이어 전극을 이격된 형태로 형성하는 단계, 상기 한 쌍의 금속 나노와이어 전극 상에 한 쌍의 금속 전극을 형성하는 단계, 상기 한 쌍의 금속 나노와이어 전극 사이에 제1 리간드를 포함하는 제1 활성층을 형성하는 단계, 상기 한 쌍의 금속 전극 사이에 제2 리간드를 포함하는 제2 활성층을 형성하는 단계 및 상기 제1 리간드와 상기 제2 리간드를 제3 리간드로 리간드 치환을 동시에 진행하는 단계를 포함한다.

[0014] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 제1 활성층을 형성하는 단계는 유전영동 방법을 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 제1 활성층은 가시광 영역의 파장을 감지하는 나노와이어 형태의 전이금속 칼코게나이드인 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 제2 활성층은 가시광 영역 및 적외선 영역의 파장을 감지하는 나노입자 형태의 전이금속 칼코게나이드인 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 동시 리간드 치환을 진행하는 단계에서 상기 제3 리간드의 길이는 상기 제1 리간드 및 상기 제2 리간드의 길이보다 짧은 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 광검출기용 소자는 전이금속 칼코게나이드 나노와이어를 사용함으로써 인장변형 시에도 광전류가 유지되는 광검출기용 소자를 제작할 수 있다.

[0019] 본 발명의 광검출기용 소자는 가시광 영역 및 적외선 영역의 파장을 감지 및 구분할 수 있다.

[0020] 본 발명의 광검출기용 소자는 동시 리간드 치환으로 인해 전기적 물성을 향상할 수 있고, 제조비용 및 제조시간을 절약할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 방법으로 제조된 신축성 광검출기용 소자의 구조이다.

도 2는 비교예 1의 방법대로 제조한 광검출기용 소자의 인장변형 전 적외선 감응성 그래프를 나타낸 도면이다.

도 3은 비교예 1의 방법대로 제조한 광검출기용 소자의 10% 인장변형 시 적외선 감응성 그래프를 나타낸 도면이다.

도 4는 비교예 2의 방법대로 제조한 광검출기용 소자의 인장변형 전 가시광 감응성 그래프를 나타낸 도면이다.

도 5는 비교예 2의 방법대로 제조한 광검출기용 소자의 50% 인장변형 시 가시광 감응성 그래프를 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명의 방법으로 제조된 신축성 광검출기용 소자의 인장변형 시 전이금속 칼코게나이드 나노와이어 및 전이금속 칼코게나이드 나노입자의 움직임을 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 방법대로 제조된 신축성 광검출기용 소자의 가시광 또는 적외선 감지 시 전자 이동 모습을 나타낸 도면이다.

도 8은 본 발명의 신축성 광검출기용 소자의 제조방법 중 동시 리간드 치환에 따른 모식도 및 밴드 구조를 나타낸 도면이다.

도 9는 본 발명의 광검출기용 소자의 제조과정 및 각 단계의 모습을 Transmission Electron Microscope(TEM)으로 관찰한 이미지를 나타낸 도면이다.

도 10은 본 발명의 방법대로 제조한 신축성 광검출기용 소자의 인장변형에 따른 가시광(Visible light, VIS)을 관찰한 그래프를 나타낸 도면이다.

도 11은 본 발명의 신축성 광검출기용 소자의 인장변형에 따른 적외선(Infrared Radiation, IR)을 관찰한 그래프를 나타낸 도면이다.

도 12는 본 발명의 신축성 광검출기용 소자를 인체 손가락 모형에 부착한 후 인장변형 정도를 증가시킨 모습을 나타낸 도면이다.

도 13은 인장변형 정도를 증가함에 따라 광전류를 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 14는 실시예 1의 광검출기용 소자와 비교예2의 광검출기용 소자를 수직 결합한 모습을 나타낸 도면이다.

도 15는 실시예 1의 광검출기용 소자와 비교예 2의 광검출기용 소자를 수직 결합한 후 가시광 및 적외선에 따라 생성되는 광전류를 측정한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0023] 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.

[0024] 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.

[0025] 또한, '또는' 이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

[0026] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0027] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

[0028] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0030] 도 1에 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 광검출기용 소자의 단면도를 도시하였다.

[0031] 본 발명의 신축성 광검출기용 소자는 유연성 기판(10), 유연성 기판 상에 이격된 형태로 형성된 한 쌍의 금속 나노와이어 전극(20), 한 쌍의 금속 나노와이어 상에 형성된 한 쌍의 금속 전극(30), 한 쌍의 금속 나노와이어 전극 사이에 형성된 가시광 영역의 파장을 감지하는 제1 활성층(40) 및 한 쌍의 금속 전극 사이에 형성된 가시광 영역 및 적외선 영역의 파장을 감지하는 제2 활성층(50)을 포함하고, 상기 제1 활성층은 나노와이어 형태의 전이금속 칼코게나이드이며, 제2 활성층은 나노입자 형태의 전이금속 칼코게나이드인 것을 특징으로 한다.

[0032] 본 발명의 유연성 기판(10)의 비제한적 예는 폴리디메틸실록산(polydimethyl siloxane, PDMS), 실리콘 고무(silicone rubber) 또는 하이드로겔(hydrogel)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 금속 나노와이어 전극(20)은 금속을 나노미터 단위의 와이어 형태로 제조한 물질로, 다수의 접합점을 가지며, 높은 신축성을 보이는 특징이 있다. 하지만, 금속 나노와이어 전극만 사용할 경우, 나노와이어 사이의 빈 공간으로 인한 단차가 있을 수 있어, 표면조도가 매우 거칠게 되고, 누전전류가 발생할 수 있다.

[0034] 금속 전극(30)은 전하 추출 및 감지 성능은 뛰어나지만 신축 특성이 거의 없는 수준에 그치고 있다. 금속 전극만 신축성(stretchable) 소자에 사용할 경우, 박막 표면에 마이크로 수준 이상의 거대한 균열이 발생하게 된다.

[0035] 본 발명에서는 금속 나노와이어 전극(20)과 금속 전극(30)을 병용하여 인장변형 시 금속 전극에서 발생할 수 있는 균열을 방지하고, 높은 전도성을 유지할 수 있다.

[0036] 금속 나노와이어 전극 및 금속 전극은 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 크롬(Cr), 철(Fe), 티타늄(Ti) 중 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0037] 본 발명에서는 금속 전극(30)과 금속 나노와이어 전극(20)으로 구성된 신축성 전극을 기판의 양 끝에 이격된 형

태로 형성하였다. 여기서 "이격"이란 서로 거리가 떨어져 있음을 의미한다. 도 1의 구조를 보면, 한 쌍의 금속 나노와이어 전극(20)과 한 쌍의 금속 전극(30)이 유연성 기판(10) 상에 일정 거리를 유지하며 마주보고 있는 위치에 있음을 알 수 있다.

[0038] 본 발명에서는, 활성층 물질로 가시광 영역의 파장을 감지하는 나노와이어 형태의 전이금속 칼코게나이드와 가시광 영역 및 적외선 영역의 파장을 감지하는 나노입자 형태의 전이금속 칼코게나이드를 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0039] "전이금속 칼코게나이드"는 MX(M=전이금속, X=칼코젠 원소)로 나타낼 수 있는 물질로, 양자점의 성질을 나타낸다. "양자점"이란 양자구속효과를 받는 작은 크기의 반도체 나노입자로, 일반적인 반도체 소재가 연속적인 에너지 준위의 띠 (band) 형태의 에너지레벨을 가지는 반면 양자점은 그 크기가 수 nm 이하로 작아지면서 양자구속효과에 의해 전자가 존재할 수 있는 최상위 에너지 준위인 가전자대(valence band)와 전자가 비어있는 최하위 에너지 준위인 전도대(conduction band)의 에너지 준위가 불연속화 된다. 이 두 밴드 사이의 크기를 밴드갭(bandgap)이라고 한다. 이 밴드갭의 크기를 조절하면 특정 영역의 파장을 흡수할 수 있는데, 이 성질을 활용하면 특정 영역의 파장을 감지할 수 있는 광검출기용 소자를 제조할 수 있다.

[0040] 본 발명에서는, 나노와이어 형태의 전이금속 칼코게나이드를 사용하여 인장변형 시에도 광전류를 유지하는 것을 특징으로 한다.

[0041] 종래의 광검출기용 소자는 전이금속 칼코게나이드 나노입자를 사용하는데, 전이금속 칼코게나이드 나노입자만으로 구성된 활성층을 사용한 광검출기용 소자는 높은 광감도를 갖지만, 인장변형 시 나노입자 간 결합이 끊어져 광전류가 유지되지 않는 문제가 있다.

[0042] 여기서 "인장변형"은 길이방향으로 늘리는 것으로 정의되며, 인장변형의 정도는 아래 식을 통해 계산할 수 있다.

[0043] $$인장변형의\ 정도(\%) = \frac{인장변형후\ 길이 - 인장변형전\ 길이}{인장변형전\ 길이} X100$$

[0044] 도 2와 도 3은 각각 전이금속 칼코게나이드 나노입자만을 사용한 광검출기용 소자의 인장변형 전과 인장변형 시 암전류와 광전류를 측정한 그래프이다. 도 2 및 도 3의 결과를 보면, 전이금속 칼코게나이드 나노입자만을 사용한 광검출기용 소자는, 인장변형 전에는 광전류가 잘 유지되지만, 10%의 인장변형 만으로도 나노입자 간 결합이 끊어져 광전류를 나타내지 못함을 알 수 있다.

[0045] 반면, 나노와이어 형태의 전이금속 칼코게나이드를 사용한 광검출기용 소자의 경우 인장변형 시에도 광전류가 유지된다. 구체적으로, 도 4 및 도 5의 도면을 보면, 나노와이어 형태의 전이금속 칼코게나이드를 사용한 광검출기용 소자의 경우 50% 인장변형 시에도 광전류가 유지되는 것을 알 수 있다.

[0046] 이는 나노와이어의 독특한 특성 때문인 것으로 추측된다. 나노와이어는 서로 엉키거나 겹쳐있는 네트(net) 형태의 구조이며, 다수의 접합점을 갖고 있고, 방향성이 존재하지 않아 인장변형 시 응력의 방향이 분산되어 나노와이어 간 결합이 끊어지는 것을 방지한다. 또한, 다수의 접합점이 있기 때문에 인장변형으로 인해 나노와이어가 부분적으로 끊어지더라도 전기적 연결이 계속 유지되는 특성이 있다.

[0047] 따라서, 본 발명에서는 나노와이어 형태의 전이금속 칼코게나이드와 나노입자 형태의 전이금속 칼코게나이드를 함께 사용하여 인장변형 시에도 광전류가 유지될 수 있도록 하였다.

[0048] 본 발명의 방법대로 제조한 신축성 광검출기용 소자의 인장변형에 따른 모식도를 도 6에 나타내었다. 제1 활성층의 전이금속 칼코게나이드 나노와이어 위에 제2 활성층의 전이금속 칼코게나이드 나노입자가 결합되어 있고, 인장변형 시에도 전이금속 칼코게나이드 나노입자가 전이금속 칼코게나이드 나노와이어 상에 결합되어 있어 전기적 연결을 유지할 수 있다.

[0049] 본 발명의 신축성 광검출기용 소자는 인장변형 시에도 광감도를 유지하는 것을 특징으로 한다.

[0050] 종래의 신축성 광검출기는 신축시 광전류가 유지되어도 광감도는 감소하는 경향이 있는데, 본 발명의 방법대로 제조한 신축성 광검출기용 소자는 인장변형 시에도 광감도가 유지될 수 있다. 이러한 결과는, 인장변형 시 일부 전이금속 칼코게나이드 나노입자 간 결합이 파괴되어 광감도가 감소하더라도, 제1 활성층의 전이금속 칼코게나이드 나노와이어 간 결합이 유지되어 있고, 제1 활성층으로 전류의 이동이 가능하기 때문인 것으로 추측된다.

[0051] 본 발명의 신축성 광검출기용 소자의 전류 생성 모식도를 도 7에 나타내었다.

[0052] 일반적으로 가시광 및 적외선을 감지하는 제2 활성층의 밴드갭이 가시광을 감지하는 제1 활성층의 밴드갭보다 작기 때문에 주된 광전류는 제2 활성층에서 생성되며, 동시 리간드 치환으로 인해 제1 활성층과 제2 활성층이 결합되어 있어, 일부 전류의 흐름이 제1 활성층으로 이동이 가능하다.

[0053] 본 발명에서 제1 활성층으로 사용가능한 물질은 카드뮴 기반 칼코게나이드, 아연 기반 칼코게나이드 및 인듐 기반 칼코게나이드 중 어느 하나일 수 있다. 제1 활성층으로 사용가능한 물질의 비제한적 예로는 CdSe, CdS, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe 및 InP 이 포함된다.

[0054] 본 발명에서 제2 활성층으로 사용가능한 물질은 납 기반 칼코게나이드 (예를 들어, PbS, PbSe) 및 그의 합금; 수은 기반 칼코게나이드 (HgS, HgSe, HgTe) 및 그의 합금; 갈륨 기반의 III-V 반도체 (예를 들어, GaN, GaP, GaAs); 은 칼코게나이드 (예를 들어, Ag_2S, Ag_2Se, Ag_2Te); 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0055] 본 발명의 광검출기용 소자와 전이금속 칼코게나이드 나노와이어를 단일 활성층으로 사용하는 광검출기용 소자를 수직결합하면, 가시광 영역의 파장과 적외선 영역의 파장을 구분할 수 있다.

[0056] 구체적으로, 가시광 영역의 파장이 주어지면 본 발명의 광검출기용 소자와 단일 활성층을 사용한 광검출기용 소자 모두 광전류가 생성되는 것에 비해, 적외선 영역의 파장이 주어지면 본 발명의 광검출기용 소자만 광전류가 생성되므로, 두 소자 간의 광전류 생성 양상을 비교하면 어떤 영역의 파장인지 구분할 수 있다.

[0058] 이하, 본 발명의 신축성 광검출기용 소자를 제조하는 방법을 설명한다.

[0059] 본 발명의 신축성 광검출기용 소자를 제조하는 방법은 유연성 기판(10)을 준비하는 단계, 상기 유연성 기판의 양 끝단에 이격된 형태로 한 쌍의 금속 나노와이어 전극(20)을 형성하는 단계, 금속 나노와이어 전극(20) 상에 한 쌍의 금속 전극(30)을 형성하는 단계, 한 쌍의 금속 나노와이어 전극(20) 사이에 제1 리간드를 포함하는 제1 활성층(40)을 도포하는 단계, 상기 한 쌍의 금속 전극(30) 사이에 제2 리간드를 포함하는 제2 활성층(50)을 도포하는 단계 및 제1 리간드와 제2 리간드를 제3 리간드로 리간드 치환을 동시에 진행하는 단계를 포함한다.

[0060] 유연성 기판(10)은 폴리디메틸실록산(polydimethyl siloxane, PDMS), 실리콘 고무(silicone rubber) 또는 하이드로겔(hydrogel)일 수 있다.

[0061] 유연성 기판(10)은 표면에는 하이드록시기(hydroxy group)가 도입된 것일 수 있으며, 하이드록시기(-OH)가 기판의 표면에 도입됨으로써 금속 나노와이어와 표면 접합력을 증대시킬 수 있다. 기판(10)의 표면에 하이드록시기를 도입하지 않고 금속 나노와이어를 코팅하는 경우, 코팅된 금속 나노와이어 표면이 불균일하게 되어, 전극의 성능 저하에 영향을 미칠 수 있다.

[0062] 유연성 기판의 두께는 신축성(stretchable) 특성의 감소를 최소화할 수 있는 범위 내인 것이며, 신축성 특성의 감소를 최소화하기 위하여 기판의 두께는 얇을수록 바람직하나, 일정 두께 이하에서는 큰 변형이 부하되는 경우 기판의 끊김 현상이 발생할 수 있으므로, 기판의 두께는 1 mm 내지 10 mm인 것이 바람직할 수 있다.

[0063] 유연성 기판 상에 금속 나노와이어 전극(20)을 형성하는 단계에서는 용액 공정을 이용하였다. 금속 나노와이어 전극을 도포하기 위한 용액 공정은 스핀 코팅(spin coating), 스프레이 코팅(spray coating), 바 코팅(bar coating) 또는 드롭 캐스팅(drop casting)일 수 있다.

[0064] 비제한적인 예로, 100 rpm 내지 3000 rpm 의 속도로 스핀코팅하는 것일 수 있다. 100 rpm 미만의 속도로 스핀코팅하는 경우 금속 나노와이어 전극이 균일하게 형성되지 않을 수 있으며, 3000 rpm을 초과하는 속도로 스핀코팅하는 경우 저항이 높아 전극으로 사용하지 못하는 문제가 발생할 수 있다.

[0065] 본 발명에서 금속 나노와이어 전극으로 사용가능한 물질은 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 크롬(Cr), 철(Fe) 및 티타늄(Ti) 중 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0066] 금속 전극의 형성 방법은 열증착법일 수 있으며, 금속 전극의 두께는 50nm 내지 300 nm인 것이 바람직하다. 금속 전극의 두께가 50 nm 미만일 때는 전도성이 떨어져 감지 성능이 저하될 우려가 있으며 금속 전극의 두께가 300 nm를 초과하는 경우에는 강직도가 높아 인장변형에 대한 감도가 떨어지게 된다.

[0067] 본 발명에서 금속 전극으로 사용가능한 물질은, 금속 나노와이어 전극과 마찬가지로, 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 크롬(Cr), 철(Fe) 및 티타늄(Ti) 중 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0068] 제1 리간드를 포함하는 제1 활성층을 형성하는 단계에서는 유전영동 방법을 사용할 수 있다. "유전영동"은 전기장을 이용해 입자의 움직임을 제어하는 방법 중 하나로, 전기영동 방법은 전하를 띄는 입자에만 적용이 가능하

지만, 유전영동은 전하를 띄지 않는 입자의 움직임도 제어가 가능하다는 장점이 있다.

[0069] 유전영동 시 전압은 10V 내지 50V일 수 있으며, 전압 유지 시간은 10초 내지 2분일 수 있다.

[0070] 전압의 세기가 10V 미만인 경우 전이금속 칼코게나이드 나노와이어가 제대로 정렬되지 않을 수 있고, 전압의 세기가 50V를 초과하는 경우 폴리머 기판이 버티지 못할 수 있다.

[0071] 또한, 전압유지 시간이 10초 미만인 경우 전이금속 칼코게나이드 나노와이어가 제대로 정렬되지 않을 수 있고, 전압유지 시간이 2분을 초과하더라도 2분 이하로 정렬하는 경우와 유의미한 차이가 없을 수 있다. 전이금속 칼코게나이드 나노와이어가 전극을 모두 덮는 데 소요되는 시간은 2분 이하이므로, 전압유지 시간이 2분을 초과하더라도 유의미한 차이가 없으며, 오히려 정렬되어 있는 와이어가 남아있는 용매에 재분산될 가능성이 있다.

[0072] 유전영동 방법을 통해 전이금속 칼코게나이드 나노와이어를 정렬한 후, 전이금속 칼코게나이드 나노와이어를 무작위 증착하는 과정을 추가로 진행할 수 있다. 이 과정을 통해 증착된 전이금속 칼코게나이드 나노와이어는 네트(net) 구조를 형성하여 신축성을 가질 수 있다.

[0073] 제2 활성층을 형성하는 단계에서는 용액공정을 사용할 수 있다. 비제한적인 예로, 스핀코팅 방식을 사용할 수 있다.

[0074] 제2 활성층의 도포 후, 제1 활성층의 제1 리간드와 제2 활성층의 제2 리간드를 동시에 제3 리간드로 치환하는 동시 리간드 치환 단계를 진행한다.

[0075] 동시 리간드 치환 단계에서 제3 리간드의 길이는 제1 리간드 및 제2 리간드의 길이보다 짧은 것을 특징으로 한다.

[0076] 제1 활성층의 제1 리간드 및 제2 활성층의 제2 리간드는 유기 리간드로, 트리옥틸포스핀옥사이드(trioctylphosphine oxide,TOPO), 트리옥틸포스핀 (trioctylphosphine,TOP), 올레산(Oleic acid,OA), 올레일아민(Oleylamine,OAm), 미리스트산(mystric acid, MA) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으며, 제3 리간드는 제1 리간드 및 제2 리간드보다 길이가 짧은 무기 리간드로, 티오시안산암모늄(NH_4SCN), 암모늄 할라이드, 인듐 할라이드 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0077] 일반적으로 나노입자의 전기저항은 나노입자를 둘러싸는 표면 리간드의 길이에 의해 정해지는 입자간 거리에 비례하는데, 유기 리간드인 제1 리간드와 제2 리간드를 길이가 짧은 제3 리간드로 동시에 치환하는 동시 리간드 치환 과정을 통해 제1 활성층의 전이금속 칼코게나이드 나노와이어 및 제2 활성층의 전이금속 칼코게나이드 나노입자의 입자 간 거리가 줄어들어 비저항이 감소하고, 전기전도성이 향상되는 효과가 있다.

[0078] 구체적으로, 가시광 영역에서 1 A/W 내지 10 A/W, 적외선 영역에서 0.1 A/W 내지 0.9 A/W 의 광감도를 가질 수 있다.

[0079] 동시 리간드 치환 과정의 모식도 및 밴드 구조를 도 8에 나타내었다.

[0080] 도 8을 보면, 동시 리간드 치환 이후, 나노와이어-나노입자 간 거리 또는 나노입자-나노입자 간 거리가 동시 리간드 치환 전보다 가까워진 것을 알 수 있으며, 이를 통해 제1 활성층의 전이금속 칼코게나이드 나노와이어와 제2 활성층의 전이금속 칼코게나이드 나노입자가 잘 결합하고 있음을 알 수 있다.

[0081] 또한, 동시 리간드 치환 과정을 통해, 기존의 방법으로는 두번의 리간드 치환 과정을 거쳐야 하는 것을 한번에 치환함으로써 제조시간을 단축하고 제조비용을 절감할 수 있는 효과가 있다.

[0083] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0085] **[실시예 1]**

[0086] **(1) 신축성 전극 형성**

[0087] 기판으로서 1mm 두께의 폴리디메틸실록산(PDMS,polydimethylsiloxane) 기판을 30 분(min) 동안 UV-오존(UV-Ozone) 처리하여, 폴리디메틸실록산 기판의 표면에 하이드록실(-OH,hydroxyl)기를 도입한다.

[0088] 은 나노와이어(Ag nanowire, Ag NW)를 에탄올 용매에 분산시켜 0.5wt% 농도의 은 나노와이어 용액을 제조한 후, UV-오존 처리된 폴리디메틸실록산 기판에 은 나노와이어 용액을 30 초(s) 동안 1000 rpm으로 스핀 코팅(spin-coating)하여 은 나노와이어 전극층을 제조한다.

[0089] 제조된 은 나노와이어 전극층 상에 기압 $3.0x10^{-6}$ atm, 증착속도 0.3 $Å/s$조건의 열 증착(thermal evaporation)을 통하여 금(Au) 전극을 형성하였으며, 이때 금 전극의 두께는 100 nm이다.

[0090] 이때, 은 나노와이어 전극과 금 전극을 이격된 형태로 형성하기 위하여 포토레지스트(photo-resist)를 이용한 포토리소그래피(photo-lithography) 공정을 사용하였다.

[0092] **(2) 셀렌화 카드뮴(CdSe) 나노와이어 제조 및 도포**

[0093] **a. 셀렌화 카드뮴(CdSe) 나노와이어 제조**

[0094] 카드뮴 전구체 합성을 위해 산화카드늄(CdO)과 긴 유기 리간드인 트리옥틸포스핀옥사이드(trioctylphosphine oxide,TOPO), 올레산(oleic acid,OA)를 섞은 용액을 진공에서 20분간 110℃로 교반하며 가열한다. 진공 분위기에서 수분과 산소를 제거한 후, 320℃에서 1시간 가열하여 카드뮴 전구체를 제조한다.

[0095] 셀레늄 전구체를 위해 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine,TOP)에 셀레늄을 1 몰농도(M)로 용해하여 셀레늄 용액을 제조하였다. 아세톤(acetone)에 염화비스무트($BiCl_3$)를 1mM 농도로 용해하여 염화비스무트 용액을 제조한 후, 셀레늄 용액과 염화비스무트 용액을 1 : 2의 비율로 혼합하여 셀레늄 전구체 용액을 제조하고, 250℃로 온도를 내린 카드뮴 전구체 용액에 셀레늄 전구체를 주입하여 20분간 나노와이어를 성장시켰다.

[0096] 성장이 끝난 용액은 질소 쿨링 후 톨루엔과 메탄올로 4번의 원심 분리를 진행한 후, 톨루엔에 분산하면 셀렌화 카드뮴 나노와이어 합성이 완료된다.

[0097] **b. 셀렌화 카드뮴(CdSe) 나노와이어 도포**

[0098] 50 μL 셀렌화 카드뮴 나노와이어를 50V의 전압이 형성된 신축성 전극 사이에 물방울 형태로 떨구어 준다. 1 분 동안 유전 영동법을 이용하여 전압을 유지시킨 후 전압을 끈 상태로 1 분 동안 용매를 증발시킨 후, 정렬된 셀렌화 카드뮴 나노와이어 위에 셀렌화 카드뮴 나노와이어를 무작위로 한번 더 증착시킨다. 이 과정을 통해 셀렌화 카드뮴 나노와이어 활성층이 생성되며, 유전영동을 통해 정렬된 나노와이어와 무작위로 증착된 나노와이어가 그물 구조를 형성하게 된다.

[0099] **(3) 황화납(PbS) 나노입자 제조 및 도포**

[0100] **a. 황화납(PbS) 나노입자 제조**

[0101] 납 전구체 용액을 제조하기 위해 산화납(PbO) 및 올레산을 1:10의 비율로 혼합하여 산화납 용액을 제조한 후, 110℃, 진공 조건에서 20분간 가열하였다.

[0102] 대기 조건을 질소로 바꾼 후, 130℃에서 1시간 가열해준 산화납 용액에 비스(트리메틸실릴)설파이드(Bis(trimethylsilyl) sulfide,(TMS)2S)와 옥타데신을 1:10의 비율로 혼합한 용액 2 ml를 6번에 나누어 주입한다.

[0103] 입자 성장이 끝난 용액은 질소 쿨링 후 톨루엔과 아세톤을 사용하여 2회의 원심분리를 거친 후 옥테인에 분산하면 황화납 나노입자 합성이 완성된다.

[0104] **b. 황화납(PdS) 나노입자 도포 및 리간드 치환**

[0105] 셀렌화 카드뮴 나노와이어층 위에 황화납 나노입자를 3000 rpm에서 0.5 분 간 스핀코팅 후, 아세톤에 용해된 30mM 농도의 암모늄 티오시아네이트(NH_4SCN) 1 ml를 이용하여 동시 리간드 치환을 2분 동안 진행하면 나노와이어 위에 입자 사이 거리가 줄어든 황화납 나노 입자 박막이 형성된다.

[0107] **(비교예 1)** 황화납(PbS) 나노입자를 이용한 광검출기용 소자 제조

[0108] 활성층으로 황화납 칼코게나이드 나노입자로 구성된 단일 층을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 1를 제조하였다.

[0110] **(비교예 2)** 셀렌화 카드뮴(CdSe) 나노와이어를 이용한 광검출기용 소자 제조

[0111] 활성층으로 셀렌화 카드뮴 칼코게나이드 나노와이어로 구성된 단일 층을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 2을 제조하였다.

[0113] **(실험예 1)** 황화납 칼코게나이드 나노입자를 이용한 광검출기용 소자의 인장변형에 따른 적외선 감응성 관찰

[0114] 도 2는 비교예 1의 인장변형을 가하지 않은 상태의 적외선 감응성 그래프이며, 도 3은 비교예 1의 인장변형 정도가 10%인 경우의 적외선 감응성 그래프이다. 여기서 인장변형은 길이방향으로 늘린 형태이며, 인장변형 정도는 인장변형으로 늘어난 길이와 인장변형 전 길이의 비율을 백분율로 나타낸 것이다.

[0115] 인장변형 정도가 0%, 즉 인장변형을 가하지 않은 상태에서는 적외선을 잘 감지하는 반면, 인장변형 정도가 10%인 경우, 입자 박막이 파괴되어 광전류를 나타내지 못함을 알 수 있다. 이를 통해 칼코게나이드 나노입자는 스트레인에 취약하다는 것을 확인하였다.

[0117] **(실험예 2)** 셀렌화 카드뮴 칼코게나이드 나노와이어를 이용한 광검출기용 소자의 스트레인에 따른 가시광 감응성 관찰

[0118] 도 4는 비교예 2의 인장변형을 가하지 않은 상태의 가시광 감응성 그래프이며, 도 5는 비교예 2의 인장변형 정도가 50%일 때의 가시광 감응성 그래프이다. 인장변형 전의 광전류와 인장변형 정도가 50%일 때의 광전류 차이가 없으며, 이를 통해 카드뮴 기반 칼코게나이드 나노와이어가 인장변형 시에도 광전류가 유지됨을 확인하였다.

[0120] **(실험예 3)** 본 발명의 방법대로 제조된 광검출기용 소자의 광 감응성 관찰

[0121] 본 발명의 광검출기용 소자의 제작과정 및 각 단계의 모습을 Transmission Electron Microscope(TEM)으로 관찰한 사진을 도 9에 나타내었다. 리간드 치환 전 TEM 이미지, 즉 황화납을 스핀 코팅한 단계에서의 TEM 이미지와 리간드 치환 후의 TEM 이미지를 비교하면 리간드 치환 후 나노입자와 나노와이어 사이의 거리 및 나노입자 간 사이가 가까워짐을 알 수 있다. 이를 통해 동시 리간드 치환 후, 입자 간 사이가 가까워지며, 나노와이어와 나노입자도 잘 결합하고 있는 모습을 확인할 수 있다.

[0122] 도 10은 본 발명의 방법대로 제조한 신축성 광검출기용 소자의 인장변형 정도에 따라 가시광을 관찰한 그래프이며, 도 11은 본 발명의 신축성 광검출기용 소자의 인장변형 정도에 따라 적외선을 관찰한 그래프이다. 두 그래프 모두 50%의 스트레인까지 광전류를 유지하는 하는 것을 확인할 수 있다.

[0124] **(실험예 4)** 신축성 광검출기용 소자의 광감도 관찰

[0125] 본 발명의 광검출기용 소자를 인체 손가락 모형에 부착하여 인장변형 정도를 점차적으로 증가시키면서, 인장변형 정도에 따른 광전류 및 암전류를 비교하였다.

[0126] 도 12는 본 발명의 광검출기용 소자를 손가락 모형에 부착하고, 인장변형의 정도를 점차 증가한 모습을 나타낸 사진이며, 도 13은 도 12에서 나타낸 인장변형 정도에 따른 광전류 및 암전류를 측정한 결과를 나타낸다. 도 13을 통해, 본 발명의 광검출기용 소자는 인장변형 정도가 증가하여도 광전류가 크게 감소하지 않고, 광감도를 유지하는 것을 알 수 있다.

[0128] **(실험예 5)** 본 발명의 신축성 광검출기용 소자를 이용한 가시광선 및 적외선의 구분

[0129] 실시예 1의 방법대로 제조한 광검출기용 소자와 비교예 2의 방법대로 제조한 광검출기용 소자를 각각 전선으로 연결하여 수직 방향으로 결합한 후, 가시광 영역의 파장과 적외선 영역의 파장을 각각 주었을 때의 광전류를 측정하였다. 도 14는 실시예 1과 비교예 2의 광검출기용 소자를 수직 결합한 모식도이며, 도 15는 파장에 따른 두 가지 광검출기의 광전류를 측정한 결과이다.

[0130] 가시광 영역의 파장이 주어진 경우, 실시예 1의 광검출기용 소자와 비교예 2의 광검출기용 소자 모두 광전류가 형성되는 것을 알 수 있다. 반면, 적외선 영역의 파장이 주어진 경우, 실시예 1의 광검출기용 소자만 광전류를 형성하는 것을 알 수 있다. 이처럼, 두 종류의 광검출기용 소자를 수직 결합한 후 각 소자의 광전류 생성 양상을 비교하면, 가시광선과 적외선을 구분할 수 있다.

[0132] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

[0134] 10: 유연성 기판

20: 은 나노와이어 전극

30: 금 전극

40: 칼코게나이드 나노와이어

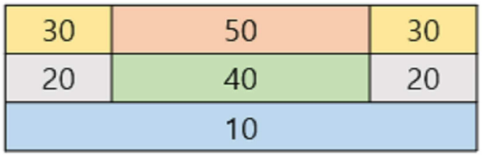
50: 칼코게나이드 나노입자

60: 본 발명의 신축성 광검출기용 소자

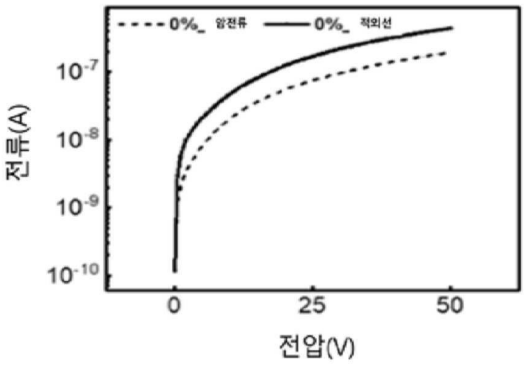
70: 비교예 2의 방법대로 제조한 광검출기용 소자

도면

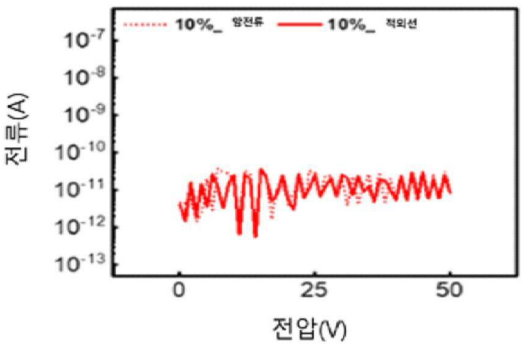
도면1



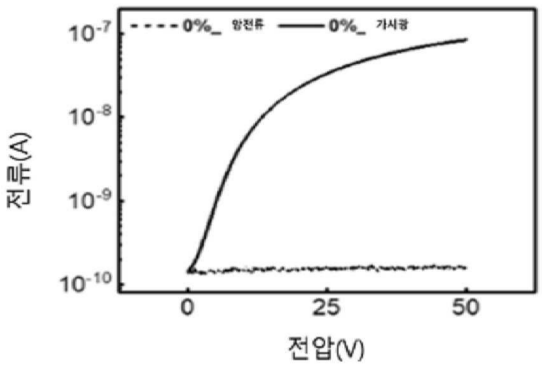
도면2



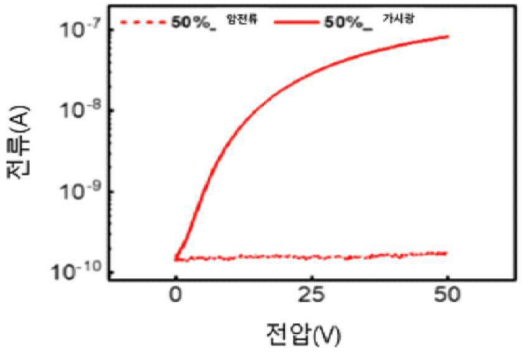
도면3



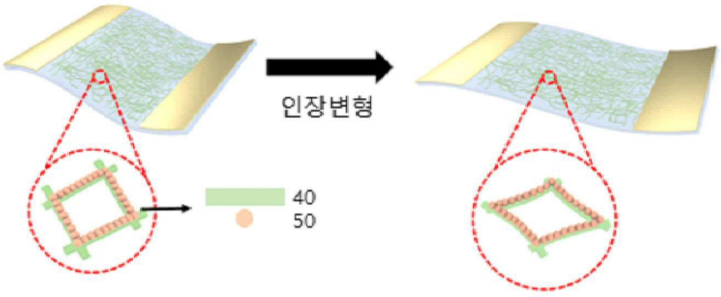
도면4



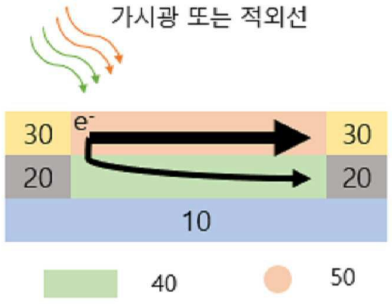
도면5



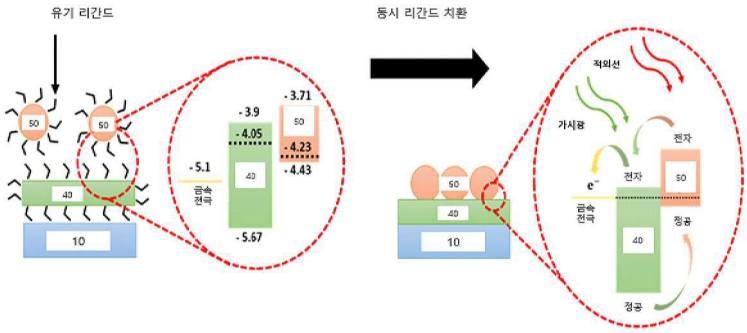
도면6



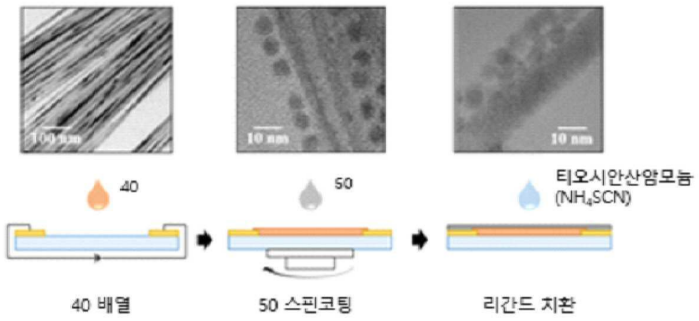
도면7



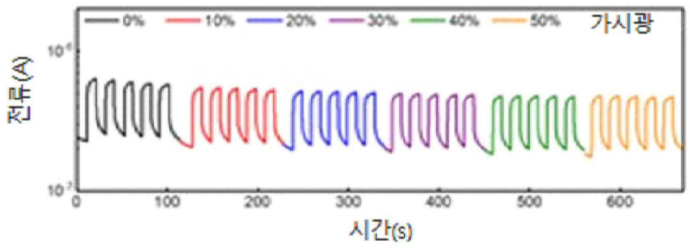
도면8



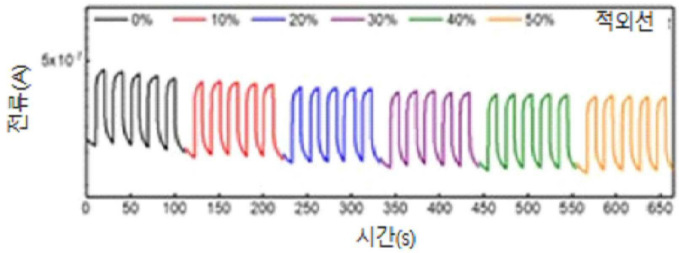
도면9



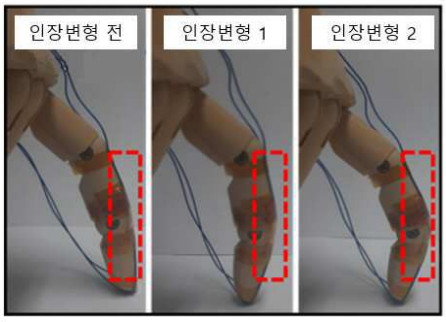
도면10



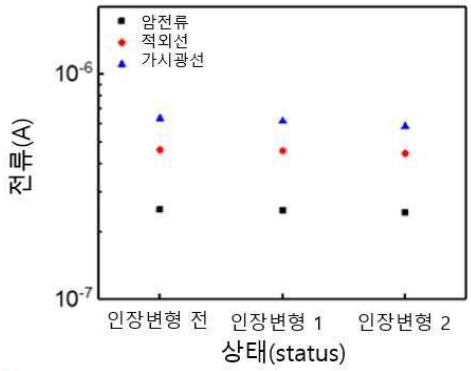
도면11



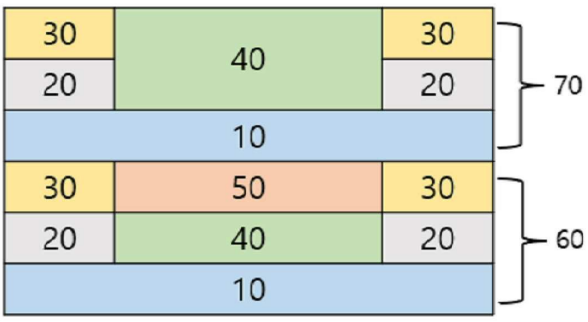
도면12



도면13



도면14



도면15

