



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0024468
(43) 공개일자 2025년02월18일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C09D 11/322</i> (2014.01) <i>C09D 11/033</i> (2014.01)
 <i>C09D 11/037</i> (2014.01) <i>C09K 11/02</i> (2006.01)
 <i>C09K 11/74</i> (2006.01) <i>H10F 77/14</i> (2025.01)
 <i>H10F 77/20</i> (2025.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C09D 11/322</i> (2013.01)
 <i>C09D 11/033</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-0025047
 (22) 출원일자 2024년02월21일
 심사청구일자 2024년02월21일</p> <p>(30) 우선권주장
 1020230105353 2023년08월11일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
 고려대학교 산학협력단
 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)</p> <p>(72) 발명자
 백세웅
 서울특별시 성북구 보문사길 111 보문파크뷰자이 111동 802A호</p> <p>김동언
 서울특별시 동대문구 왕산로 86 동대문푸르지오시티 102동 1322호</p> <p>(74) 대리인
 최훈식</p> |
|---|--|

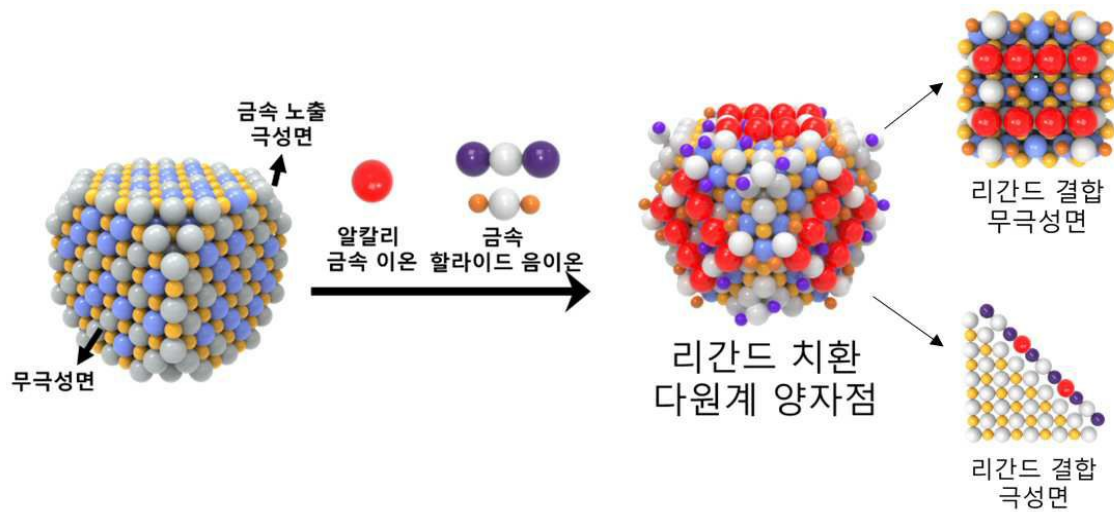
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 양자점 잉크 및 이를 이용한 광전소자

(57) 요약

본 발명은 표면에 극성을 갖는 (111)면과 무극성을 갖는 (100)면을 포함하는 양자점 코어부; 및 상기 양자점 코어부의 (111)면 및 (100)면에 각각 결합된 무기 리간드;를 포함하고, 상기 양자점 코어부에 결합된 무기 리간드는 용매 중에서 제1 물질과 제2 물질을 첨가하여 리간드를 교환하여 구비되는 것인 양자점 잉크에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 11/037 (2013.01)

C09K 11/02 (2013.01)

C09K 11/7407 (2013.01)

H10F 77/1433 (2025.01)

H10F 77/211 (2025.01)

H10F 77/244 (2025.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711184822

과제번호 2022M3H4A1A03076626

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 나노소재기술개발

연구과제명 전하 자발 증폭을 통한 상온구동 초고감도 도핑 제어형 양자점 소재 기반 근·단적

외선 이미지 센서

과제수행기관명 한국과학기술원

연구기간 2023.01.01 ~ 2024.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

표면에 극성을 갖는 (111)면과 무극성을 갖는 (100)면을 포함하는 양자점 코어부; 및
상기 양자점 코어부의 (111)면 및 (100)면에 각각 결합된 무기 리간드;를 포함하고,
상기 양자점 코어부에 결합된 무기 리간드는 용매 중에서 제1 물질과 제2 물질을 첨가하여 리간드를 교환하여
구비되는 것인 양자점 잉크.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 무기 리간드는 AgX_2^- ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)를 포함하고, 상기 AgX_2^- 형태로 상기 양자점 코어부 표면에 부착
되는 것인 양자점 잉크.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 제1 물질은 할로겐화은 (AgX , $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)을 포함하고,
상기 제2 물질은 할로겐화나트륨 (NaX , $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)을 포함하는 것인 양자점 잉크.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 제1 물질은 AgI 을 포함하고,
상기 제2 물질은 NaI 을 포함하는 양자점 잉크.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 용매는 극성 비양자성 (polar aprotic)인 것인 양자점 잉크.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 용매는 디메틸포름아미드 (dimethylformamide, DMF), 감마-부티로락톤 (gamma-butyrolactone, GHB), 디메
틸설폭시드 (dimethyl sulfoxide, DMSO), N-메틸피롤리돈 (N-methylpyrrolidinone, NMP) 및 디메틸아세트아미
드 (dimethylacetamid, DMA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 양자점 잉크.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 양자점 코어부는 삼성분계 양자점 또는 사성분계 양자점을 포함하고,
상기 삼성분계 양자점은 I-III-V-VI계 AgBiS_2 , AgBiSe_2 , AgBiTe_2 , AgSbS_2 , AgSbSe_2 , 및 AgSbTe_2 중 어느 하나 이
상을 포함하고,
상기 사성분계 양자점은 X-In-Ga-S 또는 Zn-X-Ga-S ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$)를 포함하는 양자점 잉크.

청구항 8

제1항에 있어서,

X-선 광전자 분광법 (XPS)에서, 1072 eV에서 스펙트럼에서 피크를 나타내는 것인 양자점 잉크.

청구항 9

제1항에 있어서,

광전소자의 광활성층으로 이용되는 것인 양자점 잉크.

청구항 10

양자점 원료를 포함하는 양자점 프린스틴 (pristine) 용액을 준비하는 단계;

용매 중에 제1 물질 및 제2 물질을 첨가하여 리간드 프린스틴 용액을 준비하는 단계; 및

상기 양자점 프린스틴 용액과 상기 리간드 전구체 용액을 혼합하여 리간드 용액 교환하는 단계;를 포함하고,

상기 양자점 원료는 C10 ~ C30의 유기 리간드로 캡핑되어 구비되는 것인 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 양자점 잉크의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 양자점 잉크는,

표면에 극성을 갖는 (111)면과 무극성을 갖는 (100)면을 포함하는 양자점 코어부; 및 상기 양자점 코어부의 (111)면 및 (100)면에 각각 결합된 무기 리간드;를 포함하고,

상기 무기 리간드는 상기 양자점 원료의 상기 유기 리간드와 리간드 교환되어 구비되는 것인 양자점 잉크의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 양자점 프린스틴 용액을 준비하는 단계에서,

상기 유기 리간드는 올레산 (oleic acid), 올레일아민 (oleylamine), 도데칸티올 (dodecanethiol), 옥탄티올 (octanethiol), 트리옥틸포스핀 (trioctylphosphine) 및 트리옥틸포스핀 옥사이드 (trioctylphosphine oxide) 중 하나 이상 포함하고,

상기 양자점 원료는 삼성분계 양자점 또는 사성분계 양자점을 포함하고,

상기 삼성분계 양자점은 I-III-V-VI계 AgBiS_2 , AgBiSe_2 , AgBiTe_2 , AgSbS_2 , AgSbSe_2 , 및 AgSbTe_2 중 어느 하나 이상을 포함하고,

상기 사성분계 양자점은 X-In-Ga-S 또는 Zn-X-Ga-S (X=Cu, Ag)를 포함하는 양자점 잉크의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 제1 물질은 할로젠화은 (AgX , X = F, Cl, Br, I)을 포함하고,

상기 제2 물질은 할로젠화나트륨 (NaX , X = F, Cl, Br, I)을 포함하는 것인 양자점 잉크의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 용매는 디메틸포름아미드 (dimethylformamide, DMF), 감마-부티로락톤 (gamma-butyrolactone, GHB), 디메

틸술폭시드 (dimethyl sulfoxide, DMSO), N-메틸피롤리돈 (N-methylpyrrolidinone, NMP) 및 디메틸아세트아미드 (dimethylacetamid, DMA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 양자점 잉크의 제조방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 용매 중 상기 제1 물질의 농도는 0.05 M 내지 0.1 M이고, 상기 제2 물질의 농도는 0.05 M 내지 0.1 M인 것인 양자점 잉크의 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 용매 중 상기 제1 물질과 제2 물질의 중량비는 5:2 내지 10:1인 것인 양자점 잉크의 제조방법.

청구항 17

제10항에 있어서,

상기 리간드 용액 교환하는 단계에서,

상기 양자점 프린스틴 용액 중 포함된 양자점 원료 100 중량부에 대해서, 상기 리간드 전구체 용액은 200 중량부 내지 800 중량부로 포함되는 것인 양자점 잉크의 제조방법.

청구항 18

투명전극;

상기 투명전극 상에 구비되는 전하이송층;

상기 전하이송층 상에 구비되는 광활성층;

상기 광활성층 상에 구비되는 전공이송층; 및

상기 전공이송층 상에 구비되는 전극층을 포함하고,

상기 광활성층은 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 양자점 잉크를 포함하는 양자점 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 콜로이달 양자점 잉크 및 이를 이용한 광전소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기존 공정에 수백도의 고온과 진공 공정이 필요한 실리콘 (Si), 인듐갈륨비소 (InGaAs)와 같은 반도체 소재 기술의 단가를 낮추기 위해 용액공정 기반의 화합물 반도체 소재에 대한 연구가 많은 주목을 받고 있다. 용액공정 반도체 소재는 저온에서 합성이 가능하고 플렉서블 등 다양한 형태의 소자의 제작이 용이해 다양한 분야에 적용이 가능하다.

[0003] 그 중 콜로이달 양자점은 용액내에 녹아 있는 반도체 나노입자로 입자의 크기가 증가함에 따라 밴드갭이 변하는 반도체 나노입자를 의미한다. 콜로이달 양자점은 용매내에서 입자간 응집을 막고 용매내에 잘 분산되어 있기 위해 나노입자 표면에 리간드라는 물질이 결합되어 있다. 일반적으로 콜로이달 양자점은 올레아민 (oleylamine), 올레산 (oleic acid)와 같은 긴 유기 리간드가 표면에 붙어있다. 양자점에 붙은 긴 유기 리간드는 리간드의 물리적 크기에 의한 반발력으로 입자끼리 충돌을 막아 양자점이 안정적으로 용액에 분산되게 돕는다. 하지만 긴 유기 리간드는 전도성이 매우 낮아 양자점을 이용한 전자 소자를 제작할 때 저항으로 작용해 전하의 이동을 방해한다. 이를 해결하기 위해 긴 리간드를 전도성이 좋은 짧은 리간드로 치환하여 양자점 박막의 저항을 줄이고 전기적 성질을 좋게 하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 양자점의 리간드를 치환하기 위한 방법으로는 크게 박막상 리간드 치환법, 용액상 리간드 치환법, 용액상 리간

드 교환법 등이 있다.

- [0005] 박막상 리간드 치환법은 긴 유기리간드가 붙은 양자점을 코팅공정을 통해 박막으로 제작하고 긴 유기리간드가 붙은 양자점 박막위에 짧은 리간드를 반응시켜 짧은 리간드로 치환하는 방법이다.
- [0006] 용액상 리간드 치환법은 극성 용매에 짧은 극성 리간드를 녹여 준비한 후, 무극성 용매에 녹아 있는 긴 유기리간드가 붙은 양자점과 액체상에서 섞어 리간드를 교체해주는 방법이다. 양자점은 용액 내에서 긴 무극성의 리간드에서 짧은 극성 리간드로 리간드가 교체되며 극성을 띄게 된다. 결과적으로 양자점은 섞기 전 무극성 용매에 녹아있다가 리간드가 교체되며 극성 용매로 옮겨가게 된다. 성공적으로 리간드가 교환된 잉크를 코팅공정을 통해 박막을 형성하면 짧은 리간드를 가지는 양자점 박막을 만들 수 있다.
- [0007] 용액상 리간드 교환법은 교체상 리간드 교환법 대비 양자점간 차이 없이 표면에 붙어있는 긴 유기 리간드를 짧은 리간드로 교환 가능하기에 박막내 균일한 전기적 성질, 적은 결함 (trap) 농도 등 많은 장점을 지닌다.
- [0008] 다원계 양자점은 다양한 극성을 갖는 면을 포함하고, 이중 금속이온이 노출되어 양전하를 갖는 면은 음전하를 갖는 리간드와 쉽게 표면에서 결합시킬 수 있으나, 중성적인 전하를 띄어 무극성을 갖는 면은 표면에 음전하를 띄는 리간드를 붙일 수 없다. 대한민국 등록 특허 제10-2258125호는 최초로 다원계 양자점의 용액 내 리간드 교환을 성공하였으나, 해당 방법은 다원계 양자점의 무극성면은 고려되지 않았다. 따라서 다원계 양자점의 여러 종류의 면을 동시에 개질하기 위한 새로운 용액내 리간드 교환 방법이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 용액 내에서 다원계 양자점에 존재하는 극성 및 무극성 표면에 동시에 리간드를 붙여 안정적인 고성능의 콜로이드 양자점 잉크를 제조하기 위함이다.
- [0010] 또한, 본 발명의 다른 목적은 제조된 콜로이드 양자점 잉크를 이용하여 고성능의 콜로이드 양자점 광전소자를 제공하기 위함이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 실시예는 양자점 잉크, 양자점 잉크의 제조방법 및 상기 양자점 잉크를 포함하는 태양전지를 제공한다.
- [0012] 일 실시예에 있어서, 표면에 극성을 갖는 (111)면과 무극성을 갖는 (100)면을 포함하는 양자점 코어부; 및 상기 양자점 코어부의 (111)면 및 (100)면에 각각 결합된 무기 리간드;를 포함하고, 상기 양자점 코어부에 결합된 무기 리간드는 용매 중에서 제1 물질과 제2 물질을 첨가하여 리간드를 교환하여 구비되는 것인 양자점 잉크를 포함한다.
- [0013] 일 실시예에 있어서, 상기 무기 리간드는 AgX_2^- ($X = F, Cl, Br, I$)를 포함하고, 상기 AgX_2^- 형태로 상기 양자점 코어부 표면에 부착될 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 물질은 할로겐화은 (AgX , $X = F, Cl, Br, I$)을 포함하고, 상기 제2 물질은 할로겐화나트륨 (NaX , $X = F, Cl, Br, I$)을 포함할 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 물질은 AgI 을 포함하고, 상기 제2 물질은 NaI 을 포함할 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 용매는 극성 비양자성 (polar aprotic)일 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 용매는 디메틸포름아미드 (dimethylformamide, DMF), 감마-부티로락톤 (gamma-butyrolactone, GHB), 디메틸설폭사이드 (dimethyl sulfoxide, DMSO), N-메틸피롤리돈 (N-methylpyrrolidinone, NMP) 및 디메틸아세트아미드 (dimethylacetamide, DMA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 있어서, 상기 양자점 코어부는 삼성분계 양자점 또는 사성분계 양자점을 포함하고, 상기 삼성분계 양자점은 I-III-V-VI계 $AgBiS_2$, $AgBiSe_2$, $AgBiTe_2$, $AgSbS_2$, $AgSbSe_2$, 및 $AgSbTe_2$ 중 어느 하나 이상을 포함하고, 상기 사성분계 양자점은 X-In-Ga-S 또는 Zn-X-Ga-S ($X=Cu, Ag$)를 포함할 수 있다.

- [0019] 일 실시예에 있어서, X-선 광전자 분광법 (XPS)에서, 1072 eV에서 스펙트럼에서 피크를 나타낼 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 있어서, 광전소자의 광활성층으로 이용될 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 있어서, 양자점 원료를 포함하는 양자점 프린스틴 (pristine) 용액을 준비하는 단계; 용매 중에 제 1 물질 및 제2 물질을 첨가하여 리간드 프린스틴 용액을 준비하는 단계; 및 상기 양자점 프린스틴 용액과 상기 리간드 전구체 용액을 혼합하여 리간드 용액 교환하는 단계;를 포함하고, 상기 양자점 원료는 C10 ~ C30의 유기 리간드로 캡핑되어 구비되는 것인 전술한 양자점 잉크의 제조방법을 포함한다.
- [0022] 일 실시예에 있어서, 상기 양자점 잉크는, 표면에 극성을 갖는 (111)면과 무극성을 갖는 (100)면을 포함하는 양자점 코어부; 및 상기 양자점 코어부의 (111)면 및 (100)면에 각각 결합된 무기 리간드;를 포함하고, 상기 무기 리간드는 상기 양자점 원료의 상기 유기 리간드와 리간드 교환되어 구비될 수 있다.
- [0023] 일 실시예에 있어서, 상기 양자점 프린스틴 용액을 준비하는 단계에서, 상기 유기 리간드는 올레산 (oleic acid), 올레일아민 (oleylamine), 도데칸티올 (dodecanethiol), 옥탄티올 (octanethiol), 트리옥틸포스핀 (trioctylphosphine) 및 트리옥틸포스핀 옥사이드 (trioctylphosphine oxide) 중 하나 이상 포함하고, 상기 양자점 원료는 삼성분계 양자점 또는 사성분계 양자점을 포함하고, 상기 삼성분계 양자점은 I-III-V-VI계 AgBiS_2 , AgBiSe_2 , AgBiTe_2 , AgSbS_2 , AgSbSe_2 , 및 AgSbTe_2 중 어느 하나 이상을 포함하고, 상기 사성분계 양자점은 X-In-Ga-S 또는 Zn-X-Ga-S(X=Cu, Ag)를 포함할 수 있다.
- [0024] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 물질은 할로겐화은 (AgX , X = F, Cl, Br, I)을 포함하고, 상기 제2 물질은 할로겐화나트륨 (NaX , X = F, Cl, Br, I)을 포함할 수 있다.
- [0025] 일 실시예에 있어서, 상기 용매는 디메틸포름아미드 (dimethylformamide, DMF), 감마-부티로락톤 (gamma-butyrolactone, GHB), 디메틸설폭사이드 (dimethyl sulfoxide, DMSO), N-메틸피롤리돈 (N-methylpyrrolidinone, NMP) 및 디메틸아세트아미드 (dimethylacetamid, DMA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0026] 일 실시예에 있어서, 상기 용매 중 상기 제1 물질의 농도는 0.05 M 내지 0.1 M이고, 상기 제2 물질의 농도는 0.05 M 내지 0.1 M일 수 있다.
- [0027] 일 실시예에 있어서, 상기 용매 중 상기 제1 물질과 제2 물질의 중량비는 5:2 내지 10:1일 수 있다.
- [0028] 일 실시예에 있어서, 상기 리간드 용액 교환하는 단계에서, 상기 양자점 프린스틴 용액 중 포함된 양자점 원료 100 중량부에 대해서, 상기 리간드 전구체 용액은 200 중량부 내지 800 중량부로 포함할 수 있다.
- [0029] 일 실시예에 있어서, 투명전극; 상기 투명전극 상에 구비되는 전하이송층; 상기 전하이송층 상에 구비되는 광활성층; 상기 광활성층 상에 구비되는 전공이송층; 및 상기 전공이송층 상에 구비되는 전극층을 포함하고, 상기 광활성층은 전술한 양자점 잉크를 포함하는 양자점 태양전지를 포함한다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명은 삼성분계 또는 사성분계 양자점을 포함하는 다원계 양자점을 용액내 표면 치환을 통해 극성용매 내에서 안정적으로 분산된 나노입자를 포함하는 콜로이달 양자점 잉크를 제공할 수 있다.
- [0031] 본 발명에 따르면 다원계 양자점의 극성면과 무극성면을 동시에 리간드 교환하여 나노입자가 극성 용매에서 더 안정적인 분산을 유지하며 양자점 박막의 표면 결함을 효과적으로 감소시킬 수 있다.
- [0032] 또한 본 발명에 따르면 짧은 리간드를 활용하여 기존 용액내 리간드 교환 방법 대비 높은 태양전지 효율을 가지는 박막형 태양전지를 제작 가능하며, 종래의 용액내 리간드 교환 기술 기반 양자점 광센서 보다 빠른 광반응속도를 가지는 광센서를 제작 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 치환 과정의 모식도이다.
- 도 2는 할로겐화은 전구체 용액 사진 및 할로겐화나트륨이 없는 사진이다.
- 도 3은 시간 경과에 따른 다양한 $\text{AgI} + \text{NaI}$ 리간드 농도에 따른 AgBiS_2 CQD 잉크의 900nm에서 정규화된 흡광도

를 나타낸 도면이다.

도 4는 전면에서 조명한 양상블 리간드 교환 셀의 총 반사율 (빨간색, 실선) 및 EQE (빨간색, 대시)을 나타낸 도면이다.

도 5는 AgBiS₂ 태양전지의 재료 굴절률을 나타낸 도면이다.

도 6은 양상블 리간드에 의해 패시베이션된 안정한 AgBiS₂ CQD 잉크의 실험결과를 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 AgBiS₂ CQD의 흡광도와 크기분포를 확인한 결과이다.

도 8은 양상블 및 제어된 리간드를 사용한 AgBiS₂ CQD의 탄소비율이다.

도 9는 리간드 교환 전과 후의 사진 이미지를 나타냈다.

도 10은 보관 시간에 따른 (a) 비교예 리간드 교환 AgBiS₂ CQD 잉크 및 (b) 본 발명의 실시예에 따른 양상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD 잉크의 전체 흡광도 스펙트럼을 나타냈다.

도 11은 서로 다른 원자 (Ag, I, Br, Na)에 대해 교환한 양상블 리간드 (빨간색)와 비교예 리간드 (보라색)가 AgBiS₂ CQD의 XPS 결과이다.

도 12는 양상블 리간드 교환 AgBiS₂ (빨간색)과 비교예 리간드 교환 AgBiS₂ (보라색)의 S 2s의 XPS 스펙트럼이다.

도 13은 질소 (N) 원소와 양상블 리간드와 교환한 AgBiS₂ CQD의 XPS 결과이다.

도 14는 양상블 리간드 교환 AgBiS₂의 TEM 및 EDS 매핑결과이다.

도 15는 AgBiS₂ CQD 고체의 광학 및 전기적 성질을 나타낸 도면이다.

도 16은 SPLE를 이용한 AgBiS₂ CQD 필름의 전기적 특성을 나타내었다.

도 17은 리간드 교환된 AgBiS₂의 에너지 준위 차이를 나타내었다.

도 18은 AgBiS₂ CQD의 전자소자 성능을 확인한 결과이다.

도 19는 주사 전자 현미경 (SEM)으로 촬영한 비교예의 전자소자의 단면 이미지이다.

도 20은 비교예 및 양상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD 필름의 타우크 플롯 (Tauc plot)이다.

도 21은 AgBiS₂ CQD 태양전지의 전압 손실을 나타낸 결과이다.

도 22는 비교예 및 양상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD의 캐리어 추출능을 확인한 결과이다.

도 23은 비교예 (보라색) 및 양상블 리간드 (빨간색) 교환 SPLE AgBiS₂ CQD 태양전지의 보관 수명을 확인한 결과이다.

도 24는 AgBiS₂ 층이 없는 전자소자의 성능을 확인한 결과이다.

도 25는 실험 결과와 비교한 SCAPS 결과이다.

도 26은 양상블 리간드 SPLE AgBiS₂ CQD 태양전지 광검출기 성능을 평가한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

[0035] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 이하의 설명에서 달리 명시되지 않는 한, 본 발명에 성분, 반응 조건,

성분의 함량을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다

[0036] 또한, 본 발명에서 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30% 까지를 포함하는 모든 정수들 뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0037] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 치환 과정의 모식도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 양자점 잉크는 표면에 극성을 갖는 (111)면과 무극성을 갖는 (100)면을 포함하는 양자점 코어부; 및 상기 양자점 코어부의 (111)면 및 (100)면에 각각 결합된 무기 리간드;를 포함하고, 상기 양자점 코어부에 결합된 무기 리간드는 용매 중에서 제1 물질과 제2 물질을 첨가하여 리간드를 교환하여 구비될 수 있다.

[0038] 통상, 페로브스카이트, 콜로이드 양자점, 공액 고분자와 같은 용액 공정 반도체는 인쇄 가능성, 저렴한 비용, 대형화 가능등으로 인해 새로운 에너지 전환 및 광전소자 (태양전지)의 응용 분야에서 상당한 주목을 받고 있다. 특히 콜로이드 양자점은 가시광선에서 적외선 스펙트럼에 걸쳐 밴드갭을 조정할 수 있는 양자 구속 효과와 같은 고유한 물리적 특성을 가진다.

[0039] 납-칼코게나이드 (PbS) 양자점은 적외선 (~ 1800 nm) 범위까지의 쉽게 밴드갭을 조정할 수 있어 다중 접합 구조 태양전지의 후면 태양전지로서 필요한 작은 밴드갭 태양 전지 소재로의 기회를 제공하여 페로브스카이트 전면 전지에 5 %의 추가적인 태양전지 효율 (PCE)을 더할 수 있다. 가장 유망한 태양전지 결과는 납과 같은 중금속을 포함한 양자점을 사용하는 경우지만, 중금속의 독성으로 인해 관련 소재를 활용한 응용분야는 상업적 활용성이 제한된다.

[0040] 본 발명의 실시예에 따른 양자점 잉크는 납과 같은 중금속을 포함하지 않으면서, 높은 태양전지 효율을 나타낼 수 있다. 또한, 종래에는 사용되지 않은 신규한 방법으로 양자점의 표면에 구비되는 긴 사슬로 이루어진 유기 리간드를 짧은 길이의 무기 리간드로 교환함으로써, 태양전지에서의 효율을 보다 향상시킬 수 있다.

[0041] 본 실시예에 따른 양자점 잉크에서, 상기 양자점은 양자점 코어부와, 상기 코어부에 결합되어 구비되는 복수개의 무기 리간드를 포함할 수 있다. 상기 양자점 코어부는 표면에 극성을 갖는 (111)면과 무극성을 갖는 (100)면을 포함하고, 상기 무기 리간드는 극성인 상기 (111)면과 함께 무극성인 (100)면에도 구비될 수 있다. 종래에는 상기 무극성 (100)면에서 리간드를 교환하는 것이 용이하지 않아 문제되었다. 반면, 본 실시예에 따른 양자점 잉크는 상기 양자점 코어부의 (111)면 및 (100)면이 모두 무기 리간드로 교환되어 패시베이션되는 형태로 구비될 수 있다.

[0042] 상기 양자점 코어부는 삼성분계 양자점 또는 사성분계 양자점을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 삼성분계 양자점은 I-III-V-VI계 AgBiS_2 , AgBiSe_2 , AgBiTe_2 , AgSbS_2 , AgSbSe_2 , 및 AgSbTe_2 중 어느 하나 이상을 포함하고, 상기 사성분계 양자점은 X-In-Ga-S 또는 Zn-X-Ga-S (X=Cu, Ag)를 포함할 수 있다. 상기 제1 물질은 금속 할라이드 음이온을 포함하고, 상기 제2 물질은 알칼리 금속 양이온을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 양자점 코어부는 용액 내 리간드 교환을 통해 제1 물질인 금속 할라이드 음이온과 제2 물질인 알칼리 금속 양이온과 동시에 표면 치환되고 극성용매에 녹아 잉크화 할 수 있다.

[0043] 구체적으로, 상기 금속 할라이드 음이온은 상기 양자점 코어부의 (111)면과 (100)면에 흡착되고, 이어서 상기 알칼리 금속 양이온이 추가적으로 흡착될 수 있다. 이와 같은 순차적으로 수행되는 상기 양자점 코어부의 패시베이션에 의하여, 4중 양상불 리간드가 상기 (111)면, (100)면의 다중면에 균일하게 패시베이션되어 표면 결함을 감소시키고, 높은 품질을 갖는 양자점 고체상 박막을 만들 수 있다.

[0044] 본 발명에 활용되는 알칼리 금속 양이온 리간드는 (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) 중에서 적어도 1종 이상을 포함한다.

본 발명에 활용되는 금속 할라이드 음이온 리간드는 AgX_2^- ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)로 이루어진 리간드 중 적어도 1 종 이상을 포함한다.

[0045] 구체적으로, 상기 제1 물질은 할로겐화은 (AgX , $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)을 포함하고, 상기 제2 물질은 할로겐화나트륨 (NaX , $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)을 포함할 수 있다.

[0046] 상기 무기 리간드는 AgX_2^- ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)를 포함하고, 상기 AgX_2^- 형태로 상기 양자점 코어부 표면에 부착될 수 있다. 또한, 상기 무기 리간드는 Na^+ 를 더 포함하고, 상기 Na^+ 는 상기 AgX_2^- 와 함께 양자점 코어부 표면에 부착될 수 있다.

[0047] 본 발명은 용액내 리간드 교환을 통해 나노입자의 형태인 양자점 코어부의 극성면과 무극성면 모두에 무기 리간드로 교환될 수 있으며, 상기 무기 리간드가 구비된 양자점 코어부는 극성 용매에서 잘 녹고 기존 방법대비 높은 안정성을 가지는 양자점 잉크로 구비될 수 있다.

[0048] 상기 용매는 극성 비양자성 (polar aprotic)일 수 있다. 구체적으로, 상기 용매는 디메틸포름아미드 (dimethylformamide, DMF), 감마-부티로락톤 (gamma-butyrolactone, GHB), 디메틸설폭사이드 (dimethyl sulfoxide, DMSO), N-메틸피롤리돈 (N-methylpyrrolidinone, NMP) 및 디메틸아세트아미드 (dimethylacetamide, DMA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0049] 도 2는 할로겐화은 전구체 용액 사진 및 할로겐화나트륨이 없는 사진이다. 상기 용매인 극성 비양자성 용매 중 디메틸포름아미드 (dimethylformamide, DMF)과 할로겐화은을 이용하여 용해정도를 확인하였다. 여기서, (a) DMF의 AgX 및 $\text{AgX} + \text{NaX}$, X 는 요오드화물 및 브롬화물이고, (b) 30분 초음파 처리 후의 결과이다. AgX 는 DMF에 단독으로 용해되지 않는 반면, $\text{AgX} + \text{NaX}$ 는 DMF에 용해됨을 확인할 수 있었다.

[0050] 본 실시예에 따른 상기 양자점 코어부는 각각 극성의 (111)면 및 비극성 (100)면을 포함한다. 상기 양자점 코어부의 (111)면은 금속 Ag 원자의 노출로 인하여 양전하를 띠는 극성 특성으로, 음이온을 쉽게 부착할 수 있다. 반면, 전기적으로 중성인 (100)면은 리간드의 낮은 상호 작용을 갖고, 따라서 종래의 기술로는 상기 양자점 코어부의 비극성 (100)면의 균일한 패시베이션을 형성하기 용이하지 않다. 반면, 본 실시예에서는 제1 및 제2 물질과 신규한 용액 내 리간드 교환 방법을 이용하여 상기 양자점 코어부의 (100)면 및 (111)면의 양측을 상기 리간드를 이용하여 균일하게 패시베이션시킬 수 있다.

[0051] 구체적으로, 상기 양자점 코어부로 AgBiS_2 양자점을 이용하여 설명하면 다음과 같고, 이는 일 실시예로 본 발명이 이에 제한되지 않는다.

[0052] 상기 양자점 코어부로 AgBiS_2 양자점은 경우, AgBiS_2 양자점은 (100)면에 Bi , Ag , S , (111)면에 Ag 등 각면에 다양한 전하를 띠는 원소를 포함한다. 4중 양상불 리간드로 AgI , NaI , AgBr , 및 NaBr 을 이용할 수 있다. 상기 리간드는 상기 양자점 코어부의 외면을 덮도록 구비됨으로써, 길이가 충분히 짧게 구비될수록 전도성이 유리하다. 상기 AgBiS_2 양자점의 경우, 상기 은 할로겐화물 (AgX , $X = \text{I}, \text{Br}$)을 리간드로 이용할 수 있는데, 상기 은 할로겐화물은 리간드 크기가 작아 상기 양자점 코어부 표면에 높은 밀도로 뽁뽁하게 패시베이션되어 양자점 박막의 전하 이동성을 높여주고 결합 밀도를 감소시킬 수 있다.

[0053] 반면, AgX 는 극성 비양자성 (polar aprotic) 용매에 용해되지 않는다 (도 2). 따라서 추가적인 할로겐화 나트륨 리간드 (NaX , $X = \text{I}, \text{Br}$)를 사용하여 AgX_2^- 이온 형태로 AgX 를 용해하였다. 또한, 알칼리 금속인 Na^+ 이온이 상기 AgBiS_2 양자점의 S 사이트의 음전극에 끌려 (100)면에 부착하여 다면 (111, 100) 패시베이션이 가능하다. 상기 Na^+ 이온은 이온 크기가 작아 상기 DMF 용매에 적절한 용해도를 나타내고, 따라서, 상기 AgBiS_2 양자점에 대한 컴팩트한 패시베이션을 가능하도록 할 수 있다.

[0054] 상기 양자점 잉크는 X-선 광전자 분광법 (XPS)에서, 1072 eV에서 스펙트럼에서 피크를 나타낼 수 있다. 또한, 상기 양자점 잉크는 광전소자의 광활성층으로 이용될 수 있다.

[0055] 본 발명의 실시예에 따른 전술한 양자점 잉크의 제조방법은 양자점 원료를 포함하는 양자점 프린스틴 (pristine) 용액을 준비하는 단계; 용매 중에 제1 물질 및 제2 물질을 첨가하여 리간드 전구체 용액을 준비하는 단계; 및 상기 양자점 프린스틴 용액과 상기 리간드 전구체 용액을 혼합하여 리간드 용액 교환하는 단계;를 포

함하고, 상기 양자점 원료는 C10 ~ C30의 유기 리간드로 캡핑되어 구비될 수 있다.

- [0056] 상기 양자점 잉크는, 표면에 극성을 갖는 (111)면과 무극성을 갖는 (100)면을 포함하는 양자점 코어부; 및 상기 양자점 코어부의 (111)면 및 (100)면에 각각 결합된 무기 리간드;를 포함하고, 상기 무기 리간드는 상기 양자점 원료의 상기 유기 리간드와 리간드 교환되어 구비될 수 있다.
- [0057] 상기 양자점 원료는 C10 ~ C30의 유기 리간드로 캡핑된 상태로 구비될 수 있다. 상기 유기 리간드는 올레인(oleic acid), 올레일아민(oleylamine), 도데칸티올(dodecanethiol), 옥탄티올(octanethiol), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine) 및 트리옥틸포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide) 중 하나 이상 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기 리간드를 이용함으로써, 상기 양자점 프린스틴 용액 중 상기 양자점 원료를 안정적으로 보호하고, 상기 무기 리간드와 상기 리간드 용액 교환이 효율적으로 수행될 수 있다.
- [0058] 상기 양자점 프린스틴 용액을 준비하는 단계에서, 상기 양자점 원료는 삼성분계 양자점 또는 사성분계 양자점을 포함하고, 상기 삼성분계 양자점은 I-III-V-VI계 AgBiS_2 , AgBiSe_2 , AgBiTe_2 , AgSbS_2 , AgSbSe_2 , 및 AgSbTe_2 중 어느 하나 이상을 포함하고, 상기 사성분계 양자점은 X-In-Ga-S 또는 Zn-X-Ga-S(X=Cu, Ag)를 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 제1 물질은 할로젠화은(AgX , X = F, Cl, Br, I)을 포함하고, 상기 제2 물질은 할로젠화나트륨(NaX , X = F, Cl, Br, I)을 포함할 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 용매는 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 감마-부티로락톤(gammabutyrolactone, GHB), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidinone, NMP) 및 디메틸아세트아미드(dimethylacetamid, DMA)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0061] 상기 양자점 잉크에서, 상기 양자점 코어부를 구비되는 무기 리간드는 상기 제1 물질 및 제2 물질로 이루어질 수 있으며, 상기 제1 물질 및 제2 물질을 이용함으로써 상기 양자점 코어부에서 극성 무극성 무관하게 상기 (100)면, (111)면에 상기 무기 리간드가 균일하게 형성될 수 있다. 또한, 상기 용매에서 상기 제1 물질 및 제2 물질이 효과적으로 용해되어 상기 양자점 코어부의 외면에 상기 무기 리간드에 의한 균일한 패시베이션을 형성할 수 있다.
- [0062] 상기 용매 중 상기 제1 물질의 농도는 0.05 M 내지 0.1 M이고, 상기 제2 물질의 농도는 0.05 M 내지 0.1 M일 수 있다. 상기 용매 중 상기 제1 물질과 제2 물질의 중량비는 5:2 내지 10:1일 수 있다.
- [0063] 상기 제1 물질의 농도가 0.05 M 미만이면 상기 무기 리간드가 상기 양자점 코어부의 표면에 균일한 패시베이션을 형성하기 어렵고, 0.1 M 초과이면 상기 무기 리간드가 뭉치는 등의 문제가 생길 수 있다. 상기 제2 물질이 0.05 M 미만이면, 상기 제1 물질이 상기 용매 중에 균일하게 용해되기 어렵고, 상기 제2 물질이 0.1 M 초과이면 상기 양자점 잉크의 광활성 특성이 저하될 수 있다.
- [0064] 상기 리간드 용액 교환하는 단계에서, 상기 양자점 프린스틴 용액 중 포함된 양자점 원료 100 중량부에 대해서, 상기 리간드 전구체 용액은 200 중량부 내지 800 중량부로 포함될 수 있다.
- [0065] 상기 리간드 전구체 용액이 전술한 범위 내로 구비됨으로써, 상기 양자점 코어부의 표면에 균일한 두께의 패시베이션을 형성하고, 양자점 잉크의 광활성 성능을 효과적으로 향상시킬 수 있다.
- [0066] 본 발명은 투명전극; 상기 투명전극 상에 구비되는 전하이송층; 상기 전하이송층 상에 구비되고, 전술한 양자점 잉크로 구비되는 광활성층; 상기 광활성층 상에 구비되는 전공이송층; 및 상기 전공이송층 상에 구비되는 전극층을 포함하는 양자점 태양전지를 포함할 수 있다.
- [0067] 상기 투명전극은 ITO, FTO 및 고분자필름으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0068] 상기 전하이송층은 이산화티탄(TiO_2), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO), 삼산화텅스텐(WO_3), 산화니오븀(Nb_2O_5), 및 티탄산스트론튬(TiSrO_3)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0069] 구체적으로, 유리 위에 인듐-주석 산화물(indium-tin oxide, ITO) 투명전극이 증착된 기판위에 금속 산화물 코팅하여 전하이송층을 구비시킬 수 있다. 상기 금속산화물은 나노입자 혹은 졸겔 형태로 도포할 수 있고, 두께는 20 nm - 50 nm일 수 있다.
- [0070] 상기 광활성층은 상온에서 상기 전하이송층 위에 상기 양자점 잉크를 코팅하여 형성할 수 있다. 상기 광활성층의 두께는 평균 25 nm - 35 nm일 수 있다. 상기 광활성층은 25 nm - 35 nm의 두께로 구비됨으로써 가장 높은 광

흡수 효율을 나타낼 수 있다.

- [0071] 상기 양자점 잉크는 스핀코팅, 드롭캐스팅, 분무코팅, 잉크젯 프린팅, 슬롯 다이 코팅 등의 다양한 코팅 공정을 통해 박막으로 제작되어 광활성층으로 활용될 수 있다. 구체적으로, 상기 양자점 잉크는 스핀 코팅 방식으로 구비될 수 있다.
- [0072] 상기 전공이송층으로 PTB7 (Poly(4,8-bis[(2-ethylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-'3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl)])를 클로로벤젠에 6 mg mL⁻¹로 녹여 사용하거나 또는 PM6 (Poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl-3-fluoro)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))])와 Y7 (2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-ethylhexyl)-3,9-dindecyl-12,13-dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-e]thieno[2",3":4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-g]thieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]indole-2,10-diyl)bis(methanylylidene))bis(5,6-dichloro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile)을 중량비로 1:1로 혼합한 후 클로로벤젠과 클로로나프탈렌을 중량비로 199:1로 섞은 용매에 녹여 사용할 수 있다.
- [0073] 상기 전극층은 몰리브덴 산화물 (MoO₃)와 금속전극으로 은 (Ag)을 증착하여 구비될 수 있다. 상기 몰리브덴 산화물은 두께가 평균 5 nm 내지 50 nm이고, 상기 은은 80 nm 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 몰리브덴 산화물은 두께가 10 nm이고, 상기 은은 100 nm 이상일 수 있다. 상기 몰리브덴 산화물과 은은 증착 방법에 의하여 구비될 수 있는데, 상기 증착 방법은 감압 조건에서 열증착, 스퍼터링, 원자층증착 중 어느 하나를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 열증착 방법을 통해 형성될 수 있다.
- [0074] 또한 본 발명의 양자점 잉크는 광전소자의 전극 위, 혹은 전자 및 정공 수송층 위에 도포되는 방식으로 광전소자의 광흡수층으로 활용될 수 있다. 양자점의 표면에 결합된 리간드를 포함하는 양자점을 포함하는 잉크로 제조된 박막은 기존 잉크로 제조된 박막대비 작은 결합 농도를 가져 공간 전하 제한 전류 (space charge limited current) 분석에서 낮은 결합 채움 제한 전압 (trap filled limit voltage), 및 감소된 우르바치 에너지 (Urbach energy)를 보여 광전소자의 효율을 올릴 수 있다.
- [0075] 본 발명의 잉크로 제조된 태양전지의 경우 기존 용액 기반 리간드 교환으로 제작한 태양전지 (광전변환 효율 ~ 5 %) 대비 높은 8 %를 넘는 광전변환효율을 갖는 다원계 양자점 태양전지를 구현할 수 있다.
- [0076] 또한 본 발명의 잉크로 제조된 광센서의 경우 350 nm - 930 nm에 이르기까지 10¹¹에 이르는 검출능 (detectivity)과 1 us 이하의 빠른 광응답속도를 가지는 광센서를 구현할 수 있다.
- [0078] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나, 하기 실시예들은 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명의 권리 범위가 하기 실시예들에 의하여 제한되는 것은 아니다.
- [0080] 1. 양자점 및 전자소자의 제조
- [0082] AgBiS₂ CQD 제조
- [0083] 하기 방법으로 AgBiS₂ CQD을 합성하였다.
- [0084] Ag(OAc)₃ (1.6 mmol), Bi(OAc)₃ (2.0 mmol), 1-octadecene (36 mmol), 및 oleic acid (32 mmol)를 슈링크 라인 (Schlenk line)을 이용하여 100 °C에서 4 hr 동안 펌핑해 산소와 수분을 제거하였다. 이어서, 1-octadecene (4 mmol)와 hexamethyldisilathiane (2 mmol)를 플라스크에 첨가하였다. 첨가한 후, 20 min 동안 공기 중에서 시켰다. 합성된 AgBiS₂ CQD는 원심분리를 통하여 아세톤을 첨가하여 침전시키고, 이어서 톨루엔에 용해시켰다. 이와 같은 과정을 2 회 반복하고 최종 침전물은 하룻밤 동안 건조시켰다. 침전된 CQD은 octane (20 mg · mL⁻¹)에 재분산시켰다.

- [0086] 용액상 한쌍의 리간드 교환된 AgBiS₂ CQD 잉크 제조
- [0087] 10 mL DMF 중에 0.5 mmol NaI, 0.5 mmol AgI, 0.1 mmol NaBr, 및 0.1 mmol AgBr를 용해하여 전구체 용액을 제조하였다. AgBr 리간드는 AgI보다 흡착 에너지가 높은 반면, AgBr 리간드의 용해도가 문제되어 AgI를 메인 리간드로 사용하였다. 도 3은 시간 경과에 따른 다양한 AgI + NaI 리간드 농도에 따른 AgBiS₂ CQD 잉크의 900nm에서 정규화된 흡광도를 나타낸 도면이다. 도 3을 참조하면, AgI + NaI 농도에 따라 CQD 잉크 안정성에 어느 정도의 변화가 관찰되었지만, 모든 조건에서는 MAI 기반의 CQD 잉크보다 우수한 안정성을 나타냈다.
- [0088] 제조된 전구체 용액 (3 mL)에 oleic acid (9 mL)으로 캡슐화된 AgBiS₂ 나노 결정 (1 mg mL⁻¹)을 첨가하였다. 제조된 용액을 3분 동안 흔들고, oleic acid 잔여물을 제거하기 위해 옥탄 상 (octane phase)을 버렸다. octane을 이용하여 DMF 내의 AgBiS₂ CQD를 3 회 세척하였다. 용액을 3 회 세척하여 DMF 내의 용액을 제거하였다. 이후 톨루엔을 첨가한 후 원심분리를 수행하였다. 침전된 AgBiS₂ CQD는 DMF (150 mg mL⁻¹)로 재분산시켰다.
- [0090] 전자소자 제작
- [0091] ITO 기판을 세제가 혼합된 탈이온수 (DI)를 15 min, 탈이온수로 5 min, 아세톤으로 15 min, 이소프로필 알코올로 15 min 동안 각각 초음파를 이용하여 세척하였다. ITO 기판 위에 3000 rpm, 30 s 동안 스핀코팅을 이용하여 ZnO 졸-겔층을 형성하고, 200 °C, 30 min 동안 어닐링하여 ZnO 필름으로 형성하였다. 용액 리간드 교환된 CQD 잉크를 2500 rpm, 30 s 동안 스핀코팅하였다.
- [0092] 고분자 BHJ HTL를 증착하기 위하여 공개된 문헌 (S. Y. Bae, J. T. Oh, J. Y. Park, S. R. Ha, J. Choi, H. Choi, Y. Kim, *Chemistry of Materials* 2020, 32, 10007. 및 C. Kim, I. Kozakci, J. Kim, S. Y. Lee, J. Y. Lee, *Advanced Energy Materials* 2022, 12, 2200262.)을 이용하되, 하기 내용만을 다르게 하였다. 차이점은 0.5 vol% 1-클로로나프탈렌가 혼합된 클로로벤젠에 용해된 PM6:Y7 (12 mg mL⁻¹, D:A = 1:1) 고분자 용액을 이용하였고, 용해된 PM6:Y7 (12 mg mL⁻¹, D:A = 1:1) 고분자 용액을 2500 rpm, 30 s 동안 AgBiS₂ 얇은 필름 위에 스핀코팅하고, 100 °C, 5 min 동안 어닐링하여 전공수송층 (hole-transporting layer)을 제조한 점이다. 마지막으로, 열증착에 의하여 MoO_x (10 nm) 및 Ag (140 nm)를 증착하였다.
- [0093] PTB7 HTL를 이용하여 전자소자를 제작하기 위하여, 스핀코팅 시에는 125 mg mL⁻¹의 농도인 SPLE AgBiS₂ CQD 잉크를 이용하였고, 추가로 올레산으로 캡슐화된 (OA-capped) AgBiS₂를 SPLE AgBiS₂ CQD 필름에 2500 rpm, 30초 동안 스핀코팅을 수행하였다. 이어서, 1,2-ethanedithiol이 용해된 아세토니트릴 (acetonitrile, ACN) 용액 (0.01 vol%) 내에 CQD 필름을 담근 후, ACN으로 2회 세척하였다.
- [0095] 2. 양자점 및 전자소자의 평가
- [0097] 양자점 특성평가
- [0098] XPS 측정은 Nexsa 기기 (Thermo Fisher)를 사용하여 수행한 후 CASA XPS 분석기로 추가 분석하였다. XPS 샘플은 전술한 바와 같이 장치 제작에 사용된 잉크 형성 방법을 이용하여 유리 기판 위에 준비하였다. 284.5eV의 C 1s 피크가 캘리브레이션의 기준으로 사용되었다. UPS 측정은 theta probe XPS system (Thermo Fisher)을 사용하여 수행하였다. FTIR 스펙트럼은 Cary 640 FTIR spectrometer (Agilent)를 사용하여 수집하고 Varian 해상도 소프트웨어를 사용하여 추가로 분석했다. FTIR 분광법을 위한 시편은 리간드 교환 후 CQD 분말을 KBr과 혼합한 후 프레스하여 얻은 펠릿으로 준비했다. 타원편광법 (ellipsometry) 특성 분석은 Woollam의 RC2를 사용하여 흡수 계수를 조사하기 위해 수행했다.
- [0100] 전자소자 특성평가

[0101] cross-sectional focused-ion beam-SEM 이미지는 FEI의 Helios G5 UC 시스템을 사용하여 얻었다. 필름과 전자 소자의 자외선 가시광선 흡수 측정은 V-780 분광기를 사용하여 수행했다. 전면에서 조명된 셀 (cell)의 총 반사율은 도 4에 도시하였다. 도 4는 전면에서 조명한 양상블 리간드 교환 셀의 총 반사율 (빨간색, 실선) 및 EQE (빨간색, 대시)을 나타낸 도면이다. 여기서, 총 반사율과 EQE는 보라색 실선으로 표시하였다.

[0102] AgBiS₂ 필름의 흡수 계수는 타원편광법 (ellipsometry) (RC2, J.A. Woollam)으로 측정했다. Urbach 에너지는 다음 식을 이용하여 필름의 흡수 계수로부터 계산하였다:

[0103] (식)
$$\alpha(E) \propto e^{(E-E_g)/E_u}$$

[0104] 여기서, E_g는 물질의 밴드갭이고, E_u는 물질의 Urbach 에너지이다.

[0106] 광도 분석 (Light-intensity analysis)

[0107] 광도 의존성 분석에는 0.50, 0.33, 0.10, 0.05, 0.01의 중립 밀도 필터 투과율 (Neutral density filter transmissions)을 사용했다. 광도 분석에 사용된 샘플은 전술한 전자소자 제작에 기재된 바와 같이 ITO/ZnO/AgBiS₂/PMG:Y7/MoO_x/Ag의 통상적인 태양전지 소자 구조를 사용하여 제작했다. J_{sc}는 빛의 강도의 지수에 비례하고, 지수 α는 태양전지의 내부 재결합 메커니즘에 대한 근거를 제공했다. 특히, 지수 α가 1에 가까운 값을 나타내는 것은 전자소자 내 이분자 재결합 (bimolecular recombination)이 약하게 나타나 캐리어 추출 효율이 높게 나타났다. TPC/TPV 측정은 532 nm Nd:YAG 그린 레이저와 오실로스코프가 장착된 유기 반도체 파라미터 테스트 시스템 (organic semiconductor parameter test system) (T4000, McScience Inc)을 이용하였다.

[0109] SCLS 분석

[0110] SCLS 분석을 이용하여 트랩 밀도를 측정하였다. SCLS 분석에 이용된 샘플은 ITO/MoO_x/AgBiS₂/MoO_x/Ag 구조를 갖는 전공 전용 장치를 제조하였다.

[0111] 저전압에서 선형 옴 영역 (linear ohmic region)과 SCLC 곡선의 중간 전압 범위에서 빠른 비선형 전류 상승 영역 (nonlinear current-rise region)을 추정하여 V_{TFL}을 확인했다. 하기 식을 이용하여 트랩 밀도를 계산하였다:

[0112] (식)
$$N = \frac{2\epsilon\epsilon_0}{eL^2} V_{TFL}$$

[0113] 여기서, L은 활성층의 두께이고, e는 전자의 기본전하이고, 는 유전상수이다.

[0114] 이동성은 다음 식을 이용하여 계산하였다:

[0115] (식)
$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon \epsilon_0 \frac{V^2}{L^3}$$

[0116] 여기서, μ는 이동성이다.

[0118] V_{oc} 로스 분석

[0119] V_{oc,sq}는 쇼클리-퀘이서 방정식 (Shockely-Queisser equation)의 전압 제한으로, 다음 식을 이용하여 계산하였다:

$$V_{OC,SQ} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{SC}^{SQ}}{J_0^{SQ}} + 1 \right) \cong \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{q \cdot \int_{E_g}^{\infty} \Phi_{AM1.5G}(E) \cdot dE}{q \cdot \int_{E_g}^{\infty} \Phi_{BB}(E) \cdot dE} \right)$$

(식)

여기서, q 는 원소 전하, k 는 볼츠만 상수 (Boltzman constant), T 는 태양전지 온도, $\Phi_{AM1.5G}(E)$ 는 AM1.5G 스펙트럼, $\Phi_{BB}(E)$ 는 태양전지의 흑체 스펙트럼이다. $V_{OC,rad}$ 는 복사 손실만을 고려한 전압 제한으로, 다음 식을 이용하여 계산하였다:

$$V_{OC,rad} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0^{rad}} + 1 \right) \cong \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{q \cdot \int_0^{\infty} EQE(E) \cdot \Phi_{AM1.5G}(E) \cdot dE}{q \cdot \int_0^{\infty} EQE(E) \cdot \Phi_{BB}(E) \cdot dE} \right)$$

(식)

태양전지 특성분석

J - V 특징은 Keithley 2401 source meter를 이용하여 분석하였다. 태양광 조명은 레퍼런스인 Si 태양광 (s301-k097, McScience Inc)으로 계산된 1.5 G air mass filter를 구비한 태양광 시뮬레이터 (K3000, Class AAA, McScience Inc.)를 이용하여 측정하였다. 전자장치의 면적은 0.10 cm^2 이고, 마스크 크기는 0.045 cm^2 이다. 습도 40 %의 25 °C에서 측정하였다. J - V 곡선은 50 ms의 시간 간격으로 -0.1 V 내지 0.6 V에서 스위프 (swept)되었다. 각 조건에서 최소 22개의 전자장치를 이용하여 테스트하여 결과의 재현성을 확보하였다.

양자 효율 분석

스펙트럼 측정 시스템인 QuantX-300 시스템을 사용하여 EQE를 측정하였다. IQE는 추출된 캐리어의 수를 흡수된 캐리어의 수로 나눈 값으로 표시된다. 전자장치 내 흡수된 캐리어는 Lab MAD 코드를 사용하여 전자장치의 광학 시뮬레이션을 통해 계산하였다. 도 5는 AgBiS₂ 태양전지의 재료 굴절률을 나타낸 도면이다. 도 5에서, 보라색, 빨간색 및 파란색 점선은 각각 비교예 리간드, 양상블 리간드 및 ZnO가 있는 AgBiS₂의 굴절률 (n)을 의미하고, 보라색, 빨간색 및 파란색 실선은 각각 비교예 리간드, 양상블 리간드 및 ZnO를 사용한 AgBiS₂의 소멸 계수(k)를 나타낸다. 도 5를 참조하면, ZnO와 AgBiS₂의 굴절률은 타원편광법으로 측정하고, 그 결과 EQE와 흡수의 비율을 사용하여 IQE를 계산하였다.

광검출 특성

940nm 파장, 10kHz 반복률을 갖는 레이저 (MDL-NS-940, CNI 레이저)를 사용하여 100ns 펄스에서 시간적 응답을 평가하여 측정하여 전자장치의 응답 시간을 확인하였다. 다음 식을 이용하여 3dB 대역폭 (bandwidth)을 계산하였다:

(식) $3 \text{ dB bandwidth} = 0.35 / \text{risetime}$

500MHz 오실로스코프 (DS07054A, 텍트로닉스)를 사용하여 과도 광전류를 기록하였다. 검출기의 장치 면적은 0.10 cm^2 이다. 노이즈 (noise) 전력 밀도는 다음 식으로 계산하였다. Shot noise S_{shot} 는 $S_{\text{shot}} = (2qI)^{1/2}$, thermal noise S_{thermal} 은 $S_{\text{thermal}} = (4kT/R_{\text{shunt}})^{1/2}$ 로 계산하였다:

$$S_n = \sqrt{S_{\text{shot}}^2 + S_{\text{thermal}}^2}$$

(식)

[0136] 이론적 태양전지 성능은 1 태양의 조명 아래에서 SCAPS3307 소프트웨어를 사용하여 얻었다. 재료 파라미터는 표 1에 정리하였다.

[0137] 표 1은 SCAPS 모델링 파라미터이다.

표 1

	ZnO	AgBiS ₂	HTL
Thickness (nm)	20	35	20
Bandgap (eV)	3.3	1.11	1.27
Electron affinity (eV)	4.0	4.11	4.15
Dielectric permittivity (relative)	9.0	20	3.5
CB effective density of states (1/cm ³)	$2.2 \cdot 10^{19}$	$2.2 \cdot 10^{19}$	$2.2 \cdot 10^{19}$
VB effective density of states (1/cm ³)	$1.8 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{19}$
Electron thermal velocity (cm/s)	$1.0 \cdot 10^7$	$1.0 \cdot 10^7$	$1.0 \cdot 10^7$
Hole thermal velocity (cm/s)	$1.0 \cdot 10^7$	$1.0 \cdot 10^7$	$1.0 \cdot 10^7$
Electron mobility (cm ² /V·S)	$1.0 \cdot 10^2$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$
Hole mobility (cm ² /V·S)	$2.5 \cdot 10^{-1}$	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$
Shallow uniform donor density N _D (1/cm ³)	$1.0 \cdot 10^{18}$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0
Shallow uniform acceptor N _A (1/cm ³)	0	$1.0 \cdot 10^{13}$	$1.0 \cdot 10^{14}$

[0140] 3. 양자점 및 전자소자의 평가결과

[0142] 리간드 교환에 따른 CQD 패시베이션 확인

[0143] 도 6은 양상블 리간드에 의해 패시베이션된 안정한 AgBiS₂ CQD 잉크의 실험결과를 나타낸 도면이다. 도 6에서, (a)는 비교예 및 본 발명의 실시예에 따른 4중 양상블 리간드를 사용한 리간드 교환 및 CQD 잉크 형성 방법의 모식도이다. 여기서, 회색, 하늘색, 노란색, 보라색, 주황색, 빨간색 구체는 각각 Ag, Bi, S, I, Br, Na 원자를 나타내고, 광학이미지는 용액내 리간드 교환 전후의 비교예 (위)와 본 발명의 실시예에 따른 양상블 리간드 (아래)를 나타내었다. (b)는 900nm 파장에서 시간에 따른 비교예 (보라색) AgBiS₂ CQD 잉크 및 4중 양상블 리간드 (빨간색) AgBiS₂ CQD 잉크의 정규화된 흡광도이고, (c)는 비교예 (보라색) 및 4중 양상블 리간드 (빨간색)을 사용한 각 용액 내 리간드 교환이 이루어진 CQD 펄릿에 대한 FTIR 분석 결과이다. 올레산으로 덮인 AgBiS₂ (검은색)는 합성된 양자점을 나타내고, 올레산 (회색)은 건조된 올레산 분말을 나타내고, 회색으로 음영 처리된 영역은 대표적인 화학 결합을 나타낸다. (d)는 다양한 리간드에 따른 AgBiS₂ CQD 필름의 표면 원자 비율에 대한 것으로, 회색, 보라색, 주황색, 빨간색 열은 각각 Ag, I, Br, Na 원자 비율을 나타낸다.

[0144] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 AgBiS₂ CQD의 흡광도와 크기분포를 확인한 결과이다. 도 7에서 (a)는 합성된 AgBiS₂ CQD의 정규화된 흡광도이고, (b) AgBiS₂ CQD의 크기 분포 (평균 크기: 4.35nm ± 1.0nm)로, 삽입된 이미지는 AgBiS₂ CQD의 TEM이다 (scale bar: 10nm). 도 8은 양상블 및 제어된 리간드를 사용한 AgBiS₂ CQD의 탄소비율이다. 도 8에서는 양상블 리간드 및 비교예에 따른 AgBiS₂ CQD에 대해서 첫번째 상전이에서 Bi 비율로 정규화된 탄소비율을 나타냈다. 도 9는 리간드 교환 전과 후의 사진 이미지를 나타냈다. 도 9에서, (a)는 NaI + AgI 리간드 (Br 리간드 없음)이고, (b)는 AgI + AgBr (Na 리간드 없음)이다. NaI + AgI는 명확한 상 이동을 보이는 반면, AgI + AgBr (Na + 없음) 리간드는 상 이동을 나타내지 않음을 확인할 수 있었다. 도 10은 보관 시간에 따른 (a) 비교예 리간드 교환 AgBiS₂ CQD 잉크 및 (b) 본 발명의 실시예에 따른 양상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD

잉크의 전체 흡광도 스펙트럼을 나타냈다. 도 10에서 (a)에 삽입된 이미지는 50 분 후 비교예 리간드가 교환된 AgBiS₂ CQD의 사진 이미지로, 침전으로 인해 상청액의 농도가 감소했다. 도 11은 서로 다른 원자 (Ag, I, Br, Na)에 대해 교환한 양상블 리간드 (빨간색)와 비교예 리간드 (보라색)가 AgBiS₂ CQD의 XPS 결과이다. 도 12는 양상블 리간드 교환 AgBiS₂ (빨간색)과 비교예 리간드 교환 AgBiS₂ (보라색)의 S 2s의 XPS 스펙트럼이다. 도 13은 질소 (N) 원소와 양상블 리간드와 교환한 AgBiS₂ CQD의 XPS 결과이다.

[0145] 본 발명의 실시예에 따른 용액 내 리간드 교환 방법을 사용하여 AgBiS₂ CQD에 대한 4중 양상블 리간드에 대한 실험을 수행하였다 (도 7). 비교를 위해 (111)면을 패시베이션하고, 요오드화 메틸암모늄 (MAI)과 AgI 리간드 조합 (비교예로 표시)을 이용하여 용액 내 리간드 교환 방법으로 비교예 샘플로 AgBiS₂ CQD 잉크로 준비했다. 리간드 교환 전후의 CQD 잉크의 사진 이미지는 도 6의 (a)에 나타냈다.

[0146] 4중 양상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD 및 비교예의 리간드 교환 AgBiS₂ CQD 모두 용액 내 리간드 교환 후 상전이 현상을 나타냈고, 이는 리간드 교환이 성공적으로 이루어졌음을 의미한다. 반면, 4중 양상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD은 비교예의 리간드 교환 AgBiS₂ CQD보다 더 명확한 상분리를 나타냈고, 이는 4중 양상블 리간드가 디메틸포름아미드 (DMF) 상으로의 상전이를 촉진했음을 의미한다. 상전이 후 4중 양상블 리간드의 낮은 C 대 Bi 비율은 극성 용매로의 상전이가 용이함을 나타낸다 (도 8). 특히, 도 9에 표시된 바와 같이 상전이를 촉진하는 양상블 리간드 중 Na⁺가 핵심 요소임을 확인할 수 있었다.

[0147] 콜로이드 안정성을 평가하기 위해 4중 양상블 리간드 AgBiS₂ CQD 잉크 및 비교예의 AgBiS₂ CQD 잉크의 흡광도를 900 nm에서 각각 측정했다. 4중 양상블 리간드 AgBiS₂ CQD 잉크는 1100 분 이상의 시간 동안 초기 흡광도의 90 % 이상을 유지한 반면, 비교예 리간드 AgBiS₂ CQD 잉크는 CQD 응집 및 침전으로 인해 50 분 이내에 흡광도가 초기 값의 60 %로 현저히 감소함을 확인하였다(도 6의 (b) 및 도 10).

[0148] 푸리에 변환 IR (FTIR) 분광법을 사용하여 AgBiS₂ CQD의 표면을 확인하여 표면 리간드 교환을 추가적으로 분석하였다 (도 6의 (c)). 비교예 리간드 교환 AgBiS₂ CQD 및 4중 양상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD의 스펙트럼은 1397, 2850 및 2918 cm⁻¹에서 올레산의 피크는 없고, COO⁻, 비대칭 CH₂ 및 대칭 CH₂ 결합의 피크를 나타냈다. 이는 용액 내 리간드 교환 동안 올레산이 완전히 제거되었음을 의미한다. 비교예 리간드 교환 AgBiS₂ CQD의 스펙트럼은 약 900 cm⁻¹에서 피크를 나타내지 않았는데, 이는 C-N 결합에 해당하는 것으로 MA⁺ 이온이 AgBiS₂ CQD 표면에 부착되지 않았음을 확인할 수 있었다.

[0149] X-선 광전자 분광법 (XPS)을 사용하여 AgBiS₂ CQD의 표면 특성을 확인하였다 (도 11). 그 후, 도 6의 (d)와 같이 각 패시베이션 조건에서 원자 비율을 측정하였다. 표 2는 비교예 리간드 교환 AgBiS₂ CQD 및 4중 양상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD의 원자 비율이다. 여기서, 원자 비율은 Bi 원자의 구성에 따라 정규화된 값이다. 리간드 교환 후 모든 양자점이 유사한 S 대 Bi 비율을 나타내기 때문에 Bi를 기준으로 한 정규화가 합리적인 것으로 판단하였다.

표 2

[0150]

Atomic ratio	Ensemble	Control
Bi	1	1
C	2.1	0.95
Ag	5.23	2.5
I	1.42	1.38
S	2.55	2.33
Na	1.02	0
Br	0.91	0

[0151] 4중 양상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD의 경우, 1072 eV에서 스펙트럼에서 피크가 관찰되었으며, 이는 Na 원자가

Na-S 결합으로 존재함을 의미한다. 또한 S 2s 궤도를 통한 Na-S 결합을 확인했으며, 4중 앙상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD의 S 2S 궤도 결합 에너지 피크가 비교예 리간드 교환 AgBiS₂ CQD에 비해 0.2 eV 더 낮은 에너지로 이동하는 것을 관찰했다. (도 12), 이는 Na-S 결합의 존재를 의미한다. 또한, N의 부재는 AgBiS₂ CQD 표면에 MA⁺ 이온이 없음을 의미하고 (도 13), 이는 FTIR 결과와 일치함을 확인할 수 있었다 (도 6의 (c)).

[0152] 4중 앙상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD는 비교예 리간드 교환 AgBiS₂ CQD (~1.38)보다 더 높은 Ag:할로겐화물 비율 (Br: 0.91, I: 1.42, total: 2.33)을 나타냈다. AgX 이온이 AgX₂⁻ 형태로 AgBiS₂ CQD 표면에 부착되기 때문에 할로겐화물 비율이 높을수록 AgBiS₂ CQD 표면의 패시베이션이 더 조밀하게 형성되었음을 의미한다.

[0153] Na 원자는 (100)면 및 (111)면 모두에 Na⁺가 부착되어 있고, AgBiS₂ CQD 표면에 광범위하게 부착되어 있는 것으로 관찰된다. 이 예측은 도14의 TEM-EDS 결과와 잘 일치하며 (도 6의 (d)), 이는 4중 리간드 앙상블을 사용하면 (100)면 및 (111)면 등과 같이 종류에 관계없이 시너지 흡착을 일관되게 유도하여 균일한 리간드 패시베이션을 유도할 수 있음을 확인할 수 있었다. 특히, (100)면의 순차적 패시베이션은 금속 할로겐화물 (AgBr₂⁻ / AgI₂⁻) 및 Na⁺ 이온의 존재 하에서 달성되었다.

[0155] AgBiS₂ CQD의 광학 및 전기적 성질

[0156] 도 15는 AgBiS₂ CQD 고체의 광학 및 전기적 성질을 나타낸 도면이다. 도 19에서, 비교예 및 앙상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD 필름의 (a) 빛의 세기에 따른 V_{oc} 값과 피팅된 곡선 (점선)이다. 전자소자 구조는 ITO/ZnO/AgBiS₂/PM6:Y7/MoO_x/Ag이다. (b) 비교예 (보라색) 및 앙상블 리간드 (빨간색) 교환 AgBiS₂ CQD 고체의 SCLC 분석 및 피팅 곡선이다. 여기서, 장착된 곡선의 교차점은 두 CQD 필름의 충전 전압을 나타낸다. (c) 우르바흐 (Urbach) 에너지 계산을 위한 비교예 및 앙상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD 고체의 흡수 계수로, 삽입된 그림은 밴드갭 근처에서 확대도이다. 도 16은 SPLE를 이용한 AgBiS₂ CQD 필름의 전기적 특성을 나타내었다. 도 16에서, 비교예 (보라색) 및 앙상블 리간드 (빨간색) 교환 AgBiS₂ CQD 필름 SPLE의 광 강도에 따른 J_{sc} 분석 결과로, 전자소자 구조는 ITO/ZnO/AgBiS₂/PM6:Y7/MoO_x/Ag이다. 도 17은 리간드 교환된 AgBiS₂의 에너지 준위 차이를 나타내었다. 도 17에서, 비교예 (보라색) 및 앙상블 리간드 (빨간색) 교환 AgBiS₂의 (a) 자외선 광전자 분광 결과이고, (b) 밴드 다이어그램이다.

[0157] 용액내 리간드 교환을 통한 양자점 고체의 균일한 패시베이션은 비균일한 패시베이션된 양자점 박막보다 더 좋은 균일한 에너지 분포 및 감소된 밴드-테일 상태를 나타낸다. 따라서 AgBiS₂ CQD 박막의 우르바흐 (Urbach)를 확인하였다 (도 15의 (c)). 비교예 리간드 교환 AgBiS₂는 앙상블 리간드 교환된 AgBiS₂ (50.2 meV)에 비하여 1.15 eV의 밴드갭 아래에서 더 높은 흡수 계수와 82.5 meV의 더 높은 우르바흐 에너지를 나타냈다. 즉, 앙상블 리간드 교환 AgBiS₂가 균일한 패시베이션으로 인하여 양자점 고체의 에너지 불균일성을 감소시켰음을 확인할 수 있었다. 자외선 분광법 (UPS)을 사용하여 에너지 준위 차이를 추가로 조사한 결과, 비교예 리간드 교환 AgBiS₂는 앙상블 리간드 교환 AgBiS₂ 사이의 전자 구조에서 유의미한 차이가 관찰되지 않음을 확인하였다 (도 17).

[0159] AgBiS₂ CQD의 전자소자 성능

[0160] 도 18는 AgBiS₂ CQD의 전자소자 성능을 확인한 결과이다. 도 18에서, (a) AgBiS₂ CQD 전자소자의 구조도이고, (b) 앙상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD 전자소자의 단면 이미지이다. (c) 비교예 리간드 교환 AgBiS₂ 및 앙상블 리간드로 교환된 AgBiS₂ CQD 전자소자의 J-V 곡선이다. (d) 비교예 (보라색) 및 앙상블 리간드 (빨간색) 리간드 교환 AgBiS₂ CQD 전자소자의 EQE (채워진) 및 IQE (열린) 곡선이다. (e) SCAPS 모델링을 사용한 트랩 밀도에 따른 태양전지 파라미터의 변화이고, f) 앙상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD 전자소자의 순간 광응답을 확인한 결과이다.

도 19는 주사 전자 현미경 (SEM)으로 촬영한 비교예의 전자소자의 단면 이미지이다. 도 20는 비교예 및 양상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD 필름의 타우크 플롯 (Tauc plot)이다. 여기에서, 점선은 비교예 (검은색) 및 양상블 (노란색) 리간드 교환 CQD의 선형 적합도이다. 도 21은 AgBiS₂ CQD 태양전지의 전압 손실을 나타낸 결과이다. 도 21에서, V_{loss} 는 밴드갭 (E_g)에서 V_{oc} 를 뺀 값이다. 도 22는 비교예 및 양상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD의 캐리어 추출능을 확인한 결과이다. 도 22에서, 비교예 (보라색) 및 양상블 리간드 (빨간색) 교환 AgBiS₂ 전자소자의 (a) 과도 광전류 (transient photocurrent, TPC), (b) 과도 광전압 (transient photovoltage, TPV) 및 (c) SCLC 분석결과이다. 도 23은 비교예 (보라색) 및 양상블 리간드 (빨간색) 교환 SPLE AgBiS₂ CQD 태양전지의 보관 수명을 확인한 결과이다. 도 23에서, 태양전지는 상대 습도 30% 미만의 환경에서, 드라이 박스에 보관하였다. 도 24은 AgBiS₂ 층이 없는 전자소자의 성능을 확인한 결과이다. 도 24에서, (a) AgBiS₂ 층이 없는 전자소자의 J-V 곡선이고, (b) AgBiS₂ 층이 없는 경우와 있는 경우의 전자소자의 EQE 곡선이며, (c) PTB7 및 PM6:Y7 HTL에 대한 전자장치의 EQE 데이터와 HTL 간의 EQE 차이를 확인한 결과이다. 전자소자 구조는 ITO/ZnO/Ensemble-AgBiS₂/HTL/MoO_x/Ag이다. PTB7과 PM6:Y7 폴리머를 사용한 소자의 성능을 비교하여 ITO/ZnO/Ensemble-AgBiS₂/HTL/MoO_x/Ag 구성에서 실제 폴리머 HTL의 기여도를 확인하였다. PM6:Y7 HTL은 600-900 nm에서 PTB7 HTL에 비해 12 %의 EQE 향상을 나타냈다. 도 25는 실험 결과와 비교한 SCAPS 결과이다. 각각 트랩 밀도에 따른 (a) V_{oc} (주황색, 실선), (b) J_{sc} (보라색, 실선), (c) PCE (검은색, 실선), (d) FF (빨간색, 실선)이고, 각 그래프에는 비교예 (보라색, 원) 및 양상블 리간드 (빨간색, 원) 교환 AgBiS₂ CQD 전자소자를 실험한 결과이다. 도 26은 양상블 리간드 SPLE AgBiS₂ CQD 태양전지 광검출기 성능을 평가한 결과이다. 비교예 (보라색) 및 SPLE를 사용한 양상블(빨간색)에 대해서 (a) 암전류 (b) 검출도 (c) 하강 시간을 확인하였다.

[0161] 표 3은 AM 1.5G ($100\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 조명 하에서 특성화된 AgBiS₂ CQD 태양 전지의 매개변수이다. 표 3에서, 최적의 장치에 대한 값은 괄호 안에 표시하였다.

표 3

[0162]

AgBiS ₂ CQD device	PCE [%]	J_{sc} [$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$]	V_{oc} [V]	FF [%]
Control ligand	5.16 ± 0.1 (5.31)	17.9 ± 0.26 (18.1)	0.51 ± 0 (0.52)	56.24 ± 1.28 (57.93)
Ensemble ligand	8.11 ± 0.04 (8.14)	22.33 ± 0.27 (22.6)	0.54 ± 0 (0.54)	67.13 ± 0.43 (67.44)

[0163] 표 4은 ITO/ZnO/AgBiS₂/PTB7/MoO_x/Ag 구조의 AgBiS₂ 태양전지에서 리간드를 다양하게 한 전자소자의 성능을 나타냈다.

표 4

[0164]

AgBiS ₂ CQD device	PCE [%]	J_{sc} [$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$]	V_{oc} [V]	FF [%]
MAI and AgI (Control)	4.48	16.7	0.43	62.75
NaI and AgI(Ensemble without Br ligands)	5.25	16.8	0.47	66.8
NaI, AgI, NaBr, and AgBr (Ensemble)	7.40	19.37	0.538	71.0

[0165] 도 18의 (c)에서는 1.5 AM 태양 광을 조사한 상황에서 J-V 곡선을 확인하였다. 양상블 리간드 패시베이션 (교환) AgBiS₂ CQD으로 제작된 전자소자의 광전소자 성능은 8.14 %의 광전효율을 기록하여 비교예 전자소자 (5.31 %)에 비하여 53 % 향상된 성능을 나타냈다 (표 3). Br이 없는 양상블 리간드를 사용한 경우 더 낮은 소자 효율은 얻었으며, 이는 Br 리간드가 패시베이션에 기여하여 우수한 전기적 특성을 나타내기 때문이다 (표 4). 특히, 양상블 리간드 패시베이션 AgBiS₂ CQD 전자소자는 0.54 V의 높은 V_{oc} 를 나타냈다. J_{sc} 는 종래 박막형 리간

드 교환된 AgBiS₂ 태양전지의 최대값 (27.1 vs 22.6 mA · cm⁻²)보다 낮지만, 종래 박막형 리간드 교환된 소자에서는 달성할 수 없었던 V_{oc} 를 0.5 V 이상으로 높여 AgBiS₂ 태양전지에서 더 높은 성능을 달성할 수 있음을 확인하였다.

[0166] 표 5는 종래 선행된 문헌에서의 AgBiS₂ 태양전지의 전압 로스를 나타낸 결과이다.

표 5

[0167]

Year	Ligand Exchange	V_{oc} (V)	V_{loss} ($E_g - V_{oc}$)	Reference
2016	SSLE	0.45	0.85	Nature Photonics, 10, 521-525.
2019	SSLE	0.21	0.82	CrystEngComm, 21, 3137-3141.
2019	SSLE	0.51	0.64	Nanoscale, 11, 9633-9640.
2019	SSLE	0.5	0.7	Journal of Physics D: Applied Physics, 52, 125502
2020	SSLE	0.44	0.69	Journal of Cleaner Production, 246, 118966
2020	SSLE	0.41	0.72	Journal of Cleaner Production, 246, 118966
2020	SSLE	0.41	0.79	ACS photonics, 7, 588-595.
2020	SPLE	0.55	0.808	Chemistry of Materials, 32, 10007-10014.
2021	SSLE	0.46	0.84	Journal of Power Sources, 514, 230585
2021	SSLE	0.38	0.93	ACS Applied Materials & Interfaces, 14, 1634-1642
2022	SSLE	0.49	0.66	Nature Photonics, 16, 235-241
2022	SSLE	0.492	0.808	Advanced Energy Materials, 12, 2200262
2022	SPLE	0.48	0.63	Advanced Energy Materials, 12, 2200700
본 발명	SPLE	0.541	0.569	

[0168] V_{oc} 는 물질 밴드갭과 다양한 전압 손실 메커니즘에 의해 결정된다. 양상블 리간드 패시베이션 전략이 전압 손실 경로를 줄이고 실제 V_{oc} 값을 개선했는지 확인하기 위하여 V_{loss} ($E_g - V_{oc}$)를 계산했다. Tauc 플롯은 양상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD이 1.11 eV의 밴드갭을 나타내며, 그 결과 0.569 V의 V_{loss} 를 나타냄을 확인했다 (도 20, 도 21 및 표 5). 또한 비방사성 V_{oc} 손실이 0.315 eV로 이전 연구 (0.388 eV)보다 감소되었는데, 이는 개선된 V_{oc} 가 비 방사성 재결합 감소에서 비롯된 것임을 시사한다.

[0169] TPC 및 TPV 분석 결과, 양상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD 전자소자가 비교예 리간드 교환 AgBiS₂에 비하여 38 % 더 빠른 캐리어 추출과 3.2 배 더 긴 캐리어 수명을 나타내었고, 그 결과 낮은 V_{loss} 를 나타냄을 확인하였다 (도 22). SCLC 방법으로 측정된 정공 이동도는 비교예와 양상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD 전자소자 사이에 유사한 이동도를 보여, 효율적인 캐리어 추출과 향상된 캐리어 수명은 AgBiS₂ CQD 박막의 감소된 트랩 상태에서 비롯된 것임을 확인할 수 있었다. 또한 1350 시간 후에도 주변 조건에서 85 % 이상의 초기 PCE가 유지되는 양상블 리간드 패시베이션 AgBiS₂ CQD 전자소자의 높은 안정성을 확인했다 (도 23).

[0170] 양상블 리간드 패시베이션 CQD 전자소자는 비교예 (18.1 mA · cm⁻²)보다 25 % 더 높은 J_{sc} (22.4 mA · cm⁻²)를 나타냈다. 따라서 전류 밀도 향상의 원인을 밝히기 위해 외부 양자 효율 (EQE)을 측정했다 (도 18의 (d)). 양상블 리간드 패시베이션 CQD 전자소자는 400 - 850 nm 범위에서 60 % 이상의 향상된 EQE를 나타냈다. 두 조건에서 활성층 두께가 비슷하기 때문에 (도 19), J_{sc} 값의 차이는 흡수가 아닌 전하 추출 효율이 향상되었음을 의미한다. 또한 유기 HTL의 기여도를 확인했다. HTL은 600 - 900 nm 범위에서 평균 12 %의 EQE 증가에 기여했다 (도 24). 내부 양자 효율 (IQE)에 대한 추가 연구 결과, 양상블 리간드 패시베이션 CQD 전자소자의 평균값이 비교예보다 약 15 % 더 높은 것으로 나타났는데, 이는 도 15와 같이 CQD의 다면 패시베이션이 트랩 상태를 감소시키고 전하 추출을 용이하게 한다는 것을 시사한다.

[0171] 도 18의 (e)와 같이 트랩 상태와 전자소자 파라미터 간의 관계를 명확히 하기 위해 1차원 태양전지 커패시턴스

시뮬레이터 (SCAPS)를 이용하여 시뮬레이션을 수행하였다. 전자소자 구조를 모델링하여 트랩 밀도의 함수로서 태양전지 파라미터인 J_{sc} , V_{oc} , 필 팩터 (FF), PCE를 얻었다. 그 결과 J_{sc} , FF 및 V_{oc} 는 트랩 밀도에 따라 달라지는 것으로 나타났으며, 이는 실험 결과와 일치함을 확인하였다 (도 25).

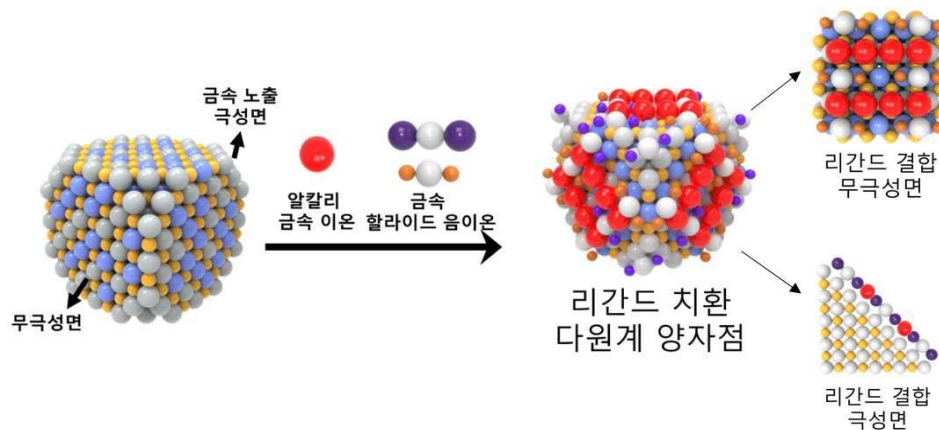
[0172] 고성능 태양전지는 효율적인 자가발전 광검출기와 유사한 특성을 가지고 있다. 따라서 거리 측정 및 통신 애플리케이션에서의 잠재적 사용 가능성을 평가하기 위해 동일한 소자 구조를 사용하여 적외선 광검출 성능을 조사했다 (도 18의 (f)). 양상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD 전자소자는 $4 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ 의 암전류, $2.77 \times 10^{-13} \text{ A Hz}$ 0.5의 잡음 전력 밀도, 0 V에서 1011 이상의 비감지도를 나타냈다 (도 26). 가장 높은 성능을 보인 디바이스는 400 ns의 상승 시간을 보였는데, 이는 나노 초의 범위의 IR AgBiS₂ 양자점 광검출기에 대해 보고된 최초의 값이다. 또한 785 kHz의 3d B 대역폭에서 1200 ns의 하강 시간도 달성했다.

[0173] 본 발명의 실시예에 따른 4중 양상블 리간드 용액 교환 방법을 이용한 AgBiS₂ CQD는 AgBiS₂ CQD의 다양한 면에 대해서 패시베이션을 처리하여 광전소자로 특성을 평가하였다. 양상블 리간드 교환 AgBiS₂ CQD 표면을 균일하게 패시베이션하여 안정적인 양자점 잉크를 형성했다 AgX는 처음에 (111)면 및 (100)면에 증착되었고, 이들의 추가 전하가 Na⁺ 리간드의 추가 흡착을 유도하여 다면 패시베이션을 형성할 수 있었다. 양자점 고체의 낮은 결합수준이 태양전지의 광전변환 효율을 증가시키고 광 검출기의 응답 시간을 단축시키는 것을 확인했다. 따라서 본 실시예에 따른 양상블 리간드는 AgBiS₂ CQD는 차세대 경량, 친환경, 초박형 광전자 개발에 다양하게 적용될 수 있다.

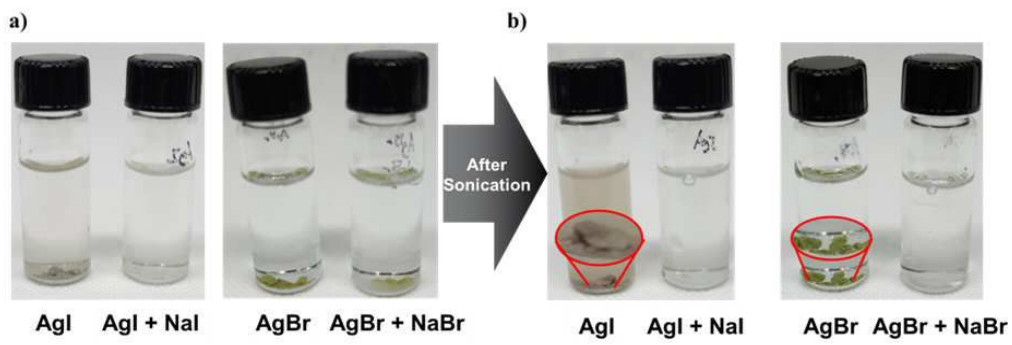
[0175] 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구의 범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구의 범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

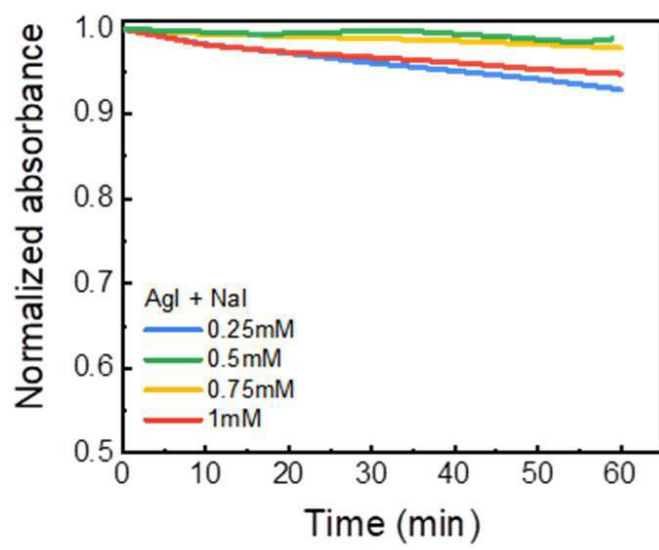
도면1



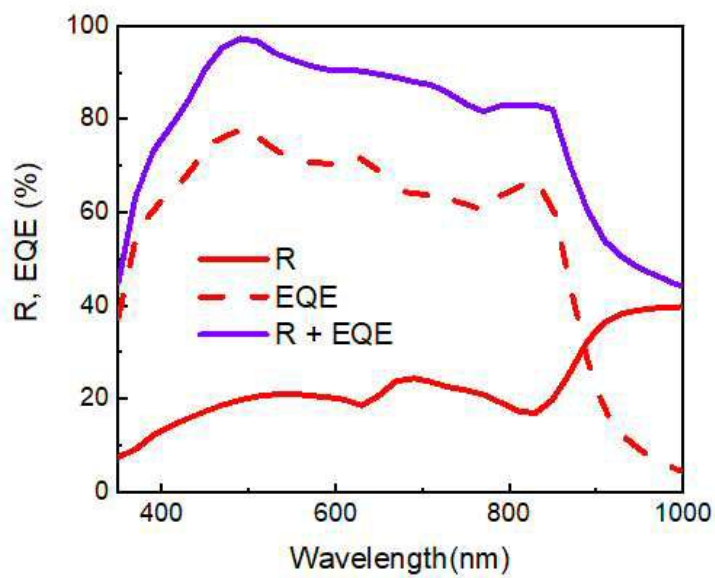
도면2



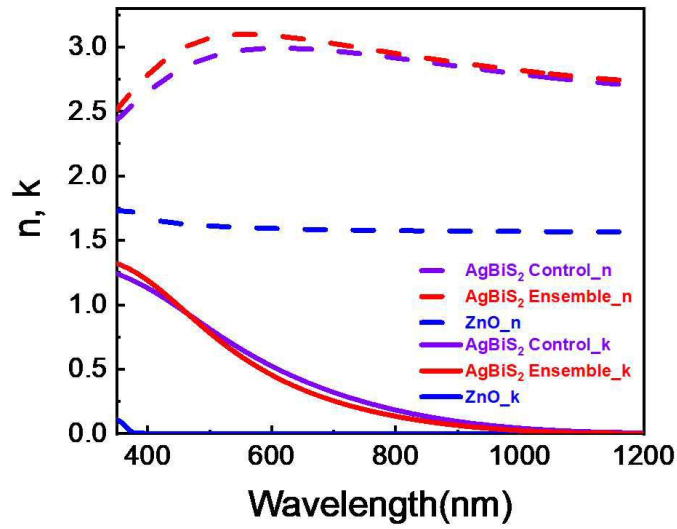
도면3



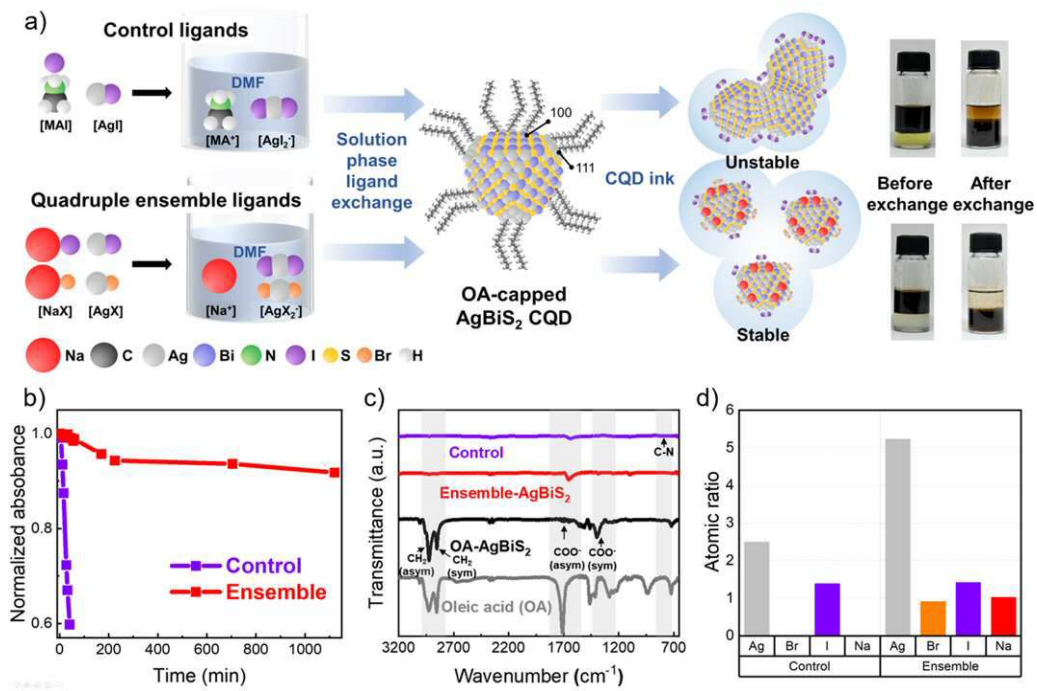
도면4



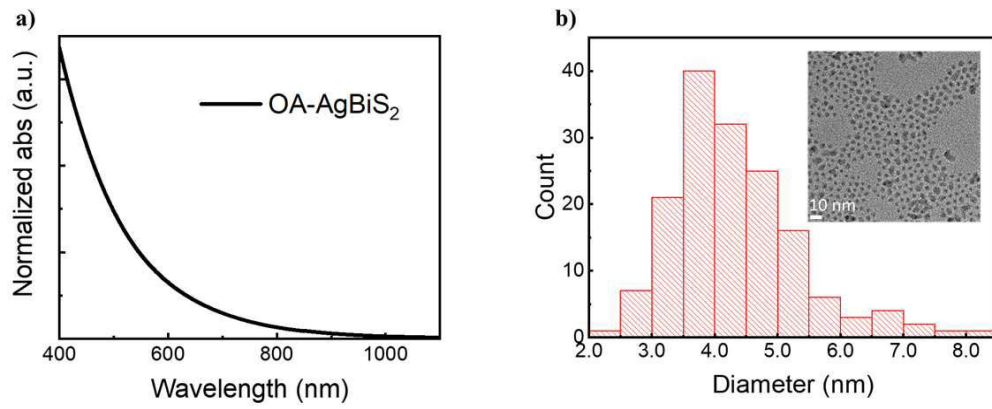
도면5



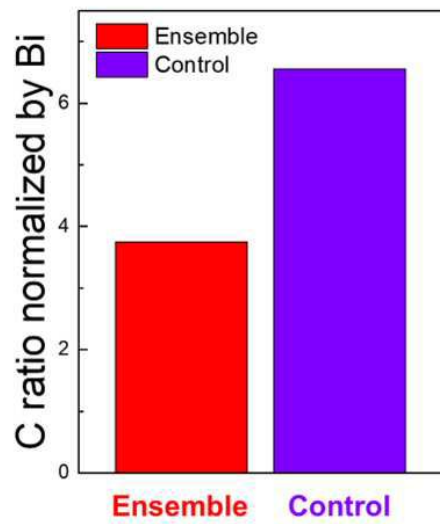
도면6



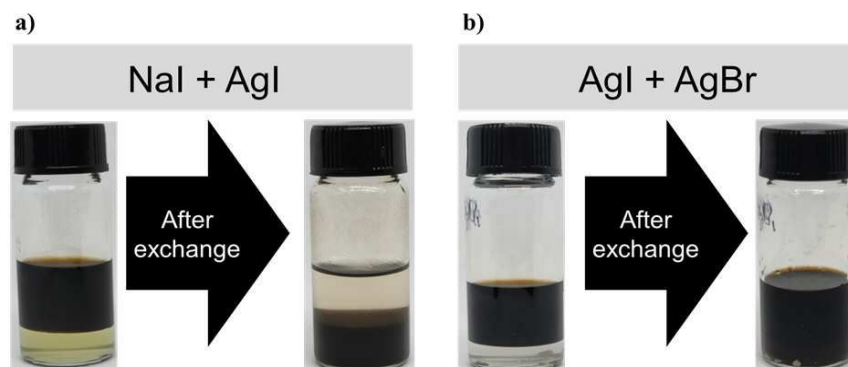
도면7



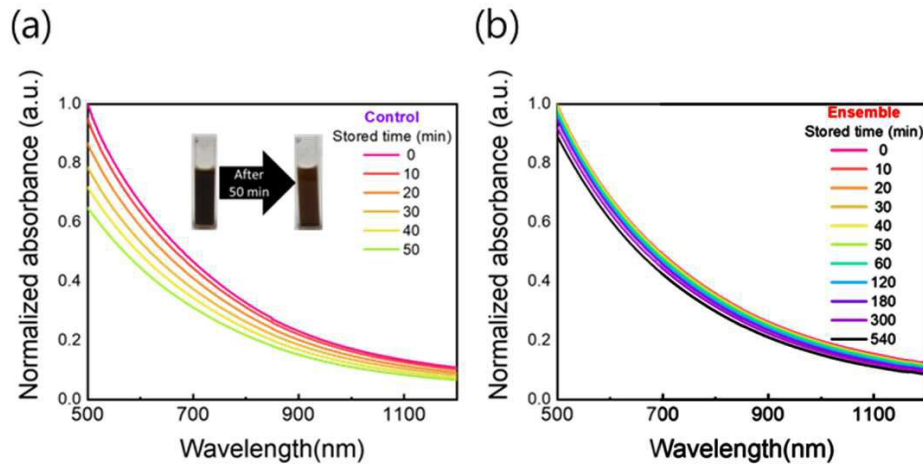
도면8



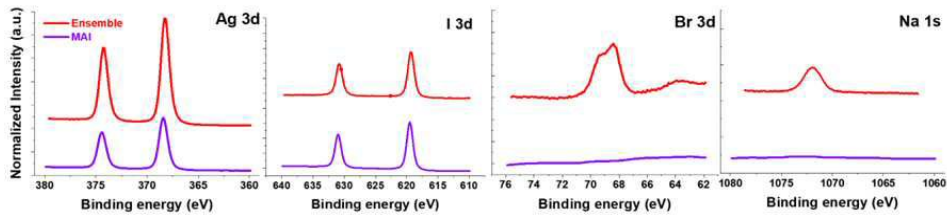
도면9



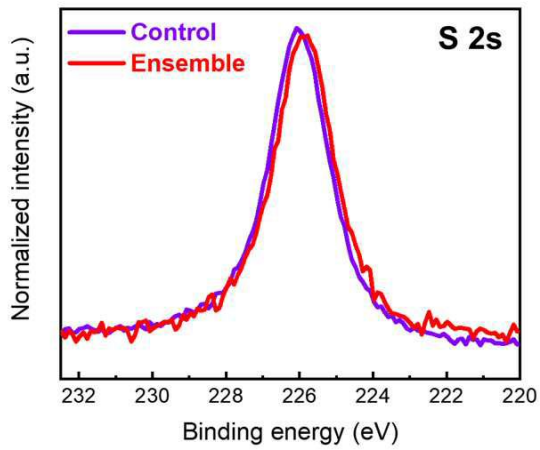
도면10



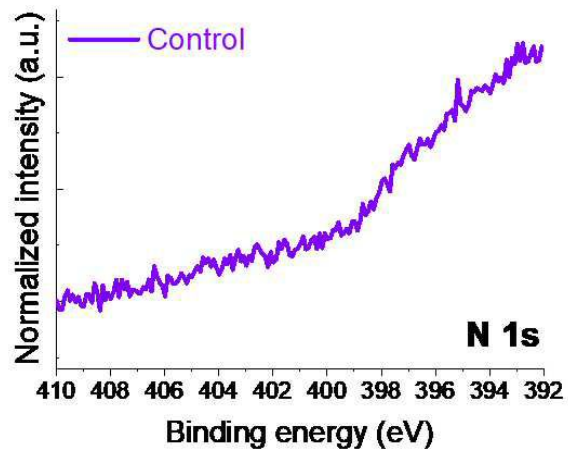
도면11



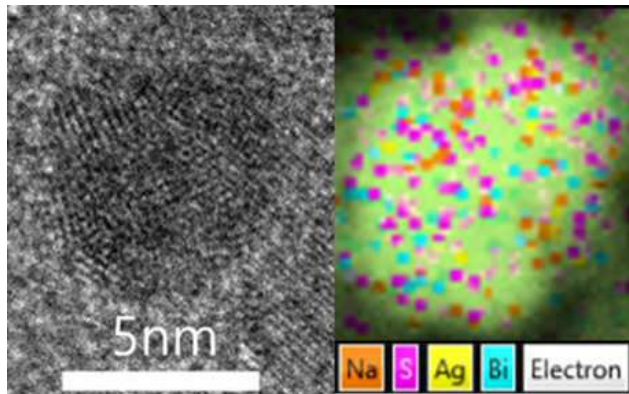
도면12



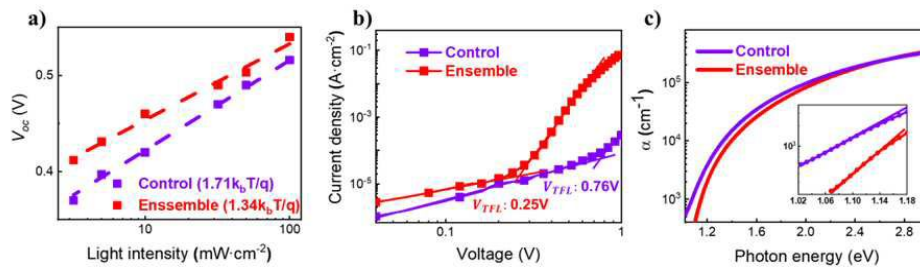
도면13



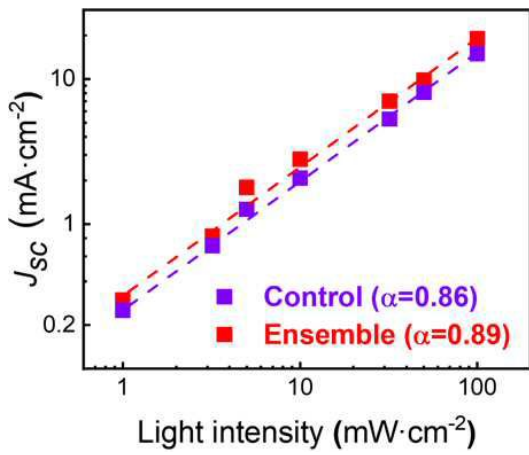
도면14



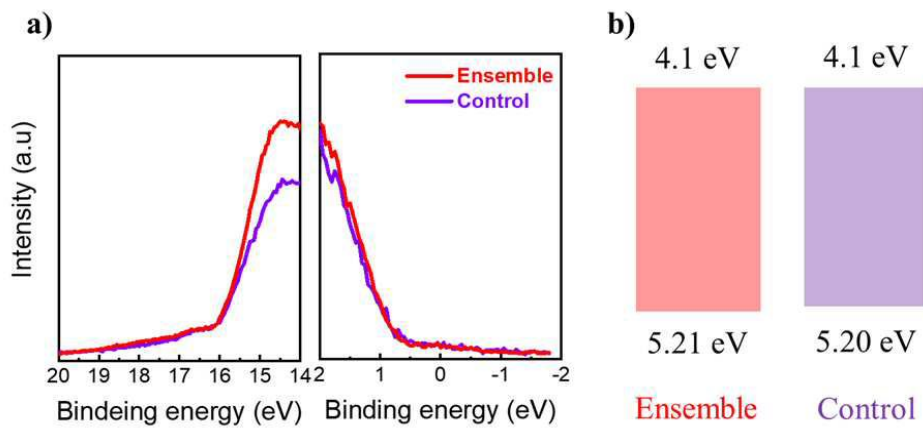
도면15



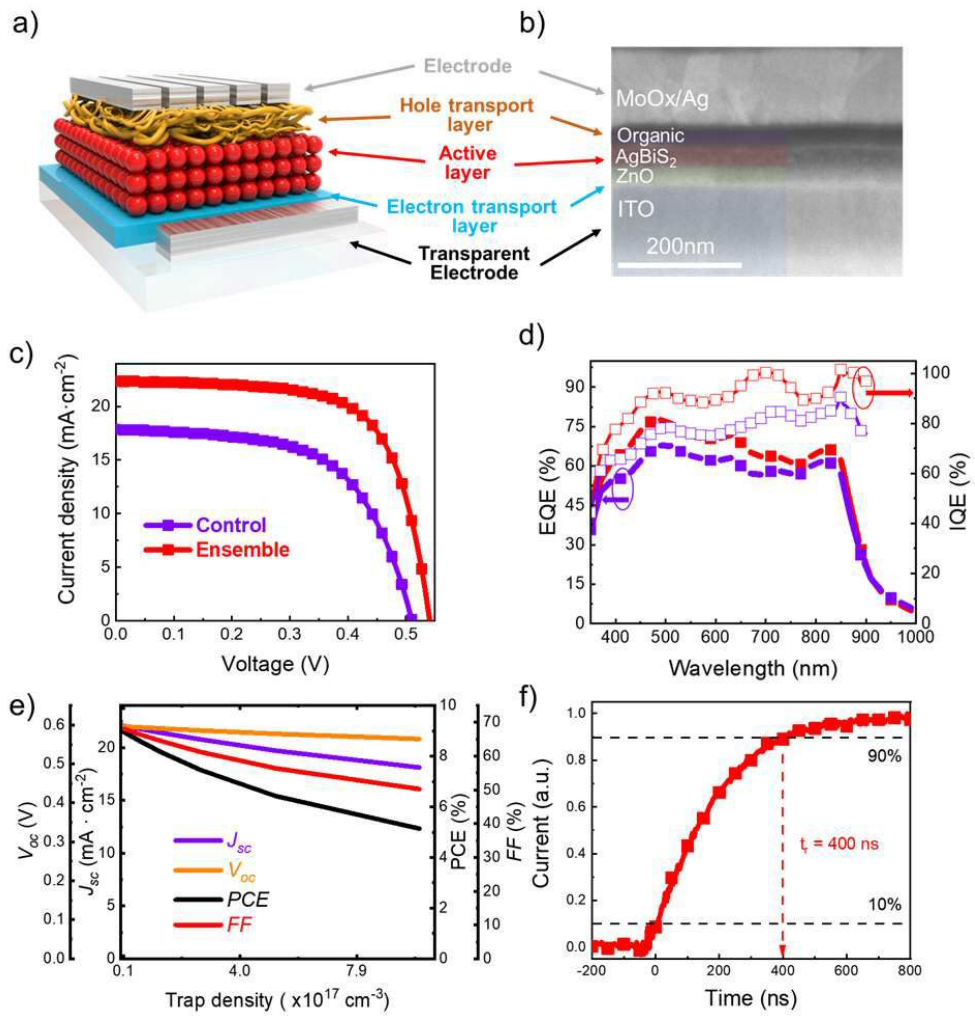
도면16



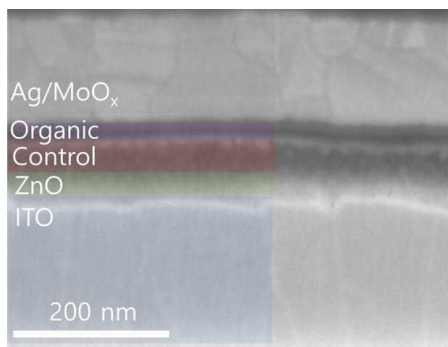
도면17



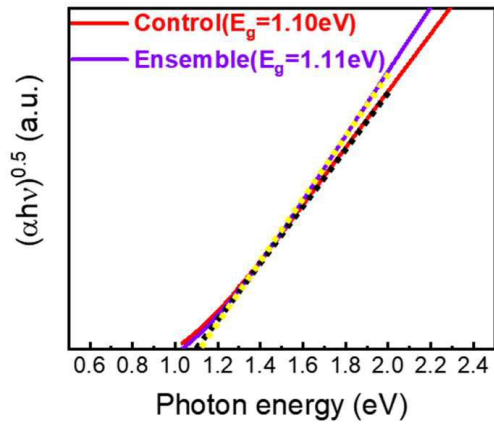
도면18



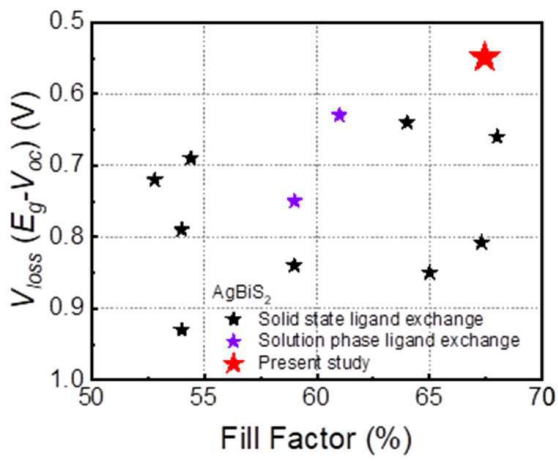
도면19



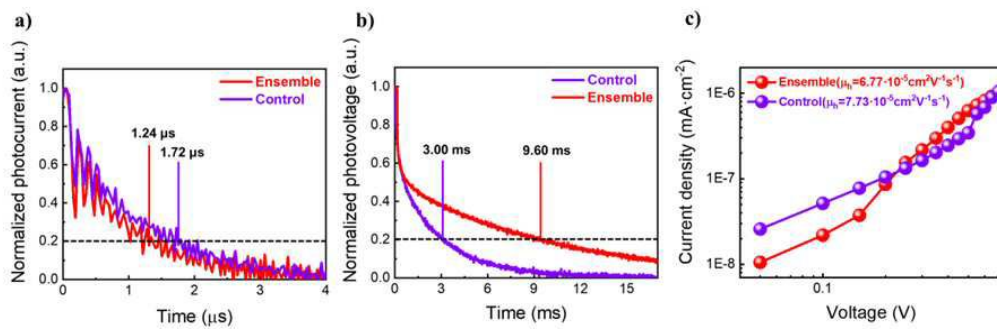
도면20



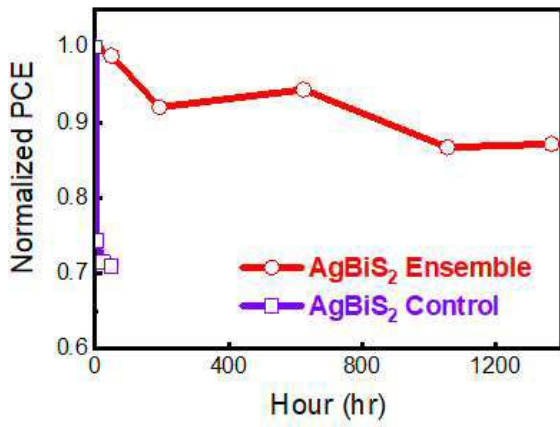
도면21



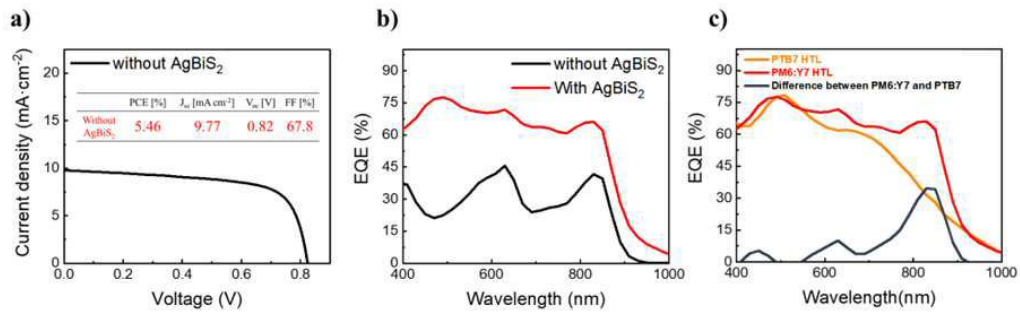
도면22



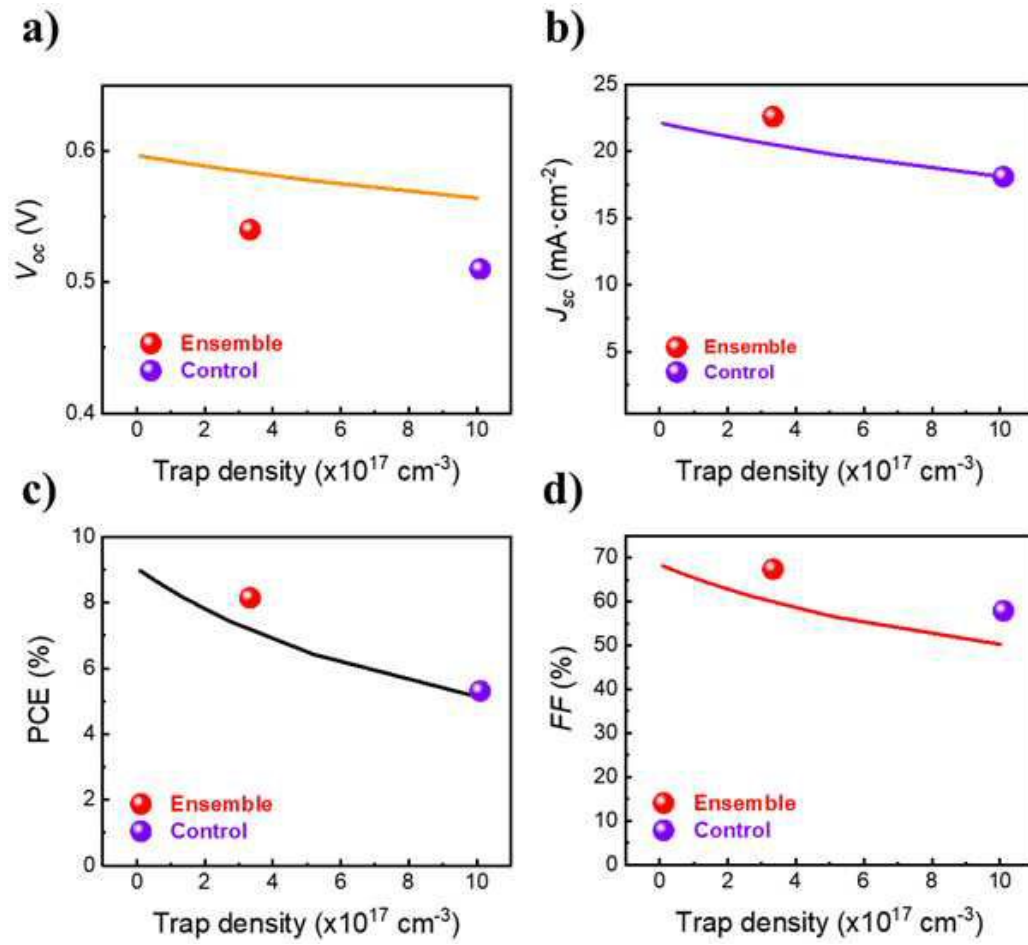
도면23



도면24



도면25



도면26

