



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0028858
(43) 공개일자 2021년03월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01T 1/20 (2006.01) H01L 31/0264 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01T 1/2002 (2019.01)
H01L 31/0264 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0109928
(22) 출원일자 2019년09월05일
심사청구일자 2019년09월05일

(71) 출원인
한국조선해양 주식회사
서울특별시 중로구 율곡로 75 (계동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대
학교)
(72) 발명자
정은화
울산광역시 동구 방어진순환도로 1000
전득재
울산광역시 동구 방어진순환도로 1000
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

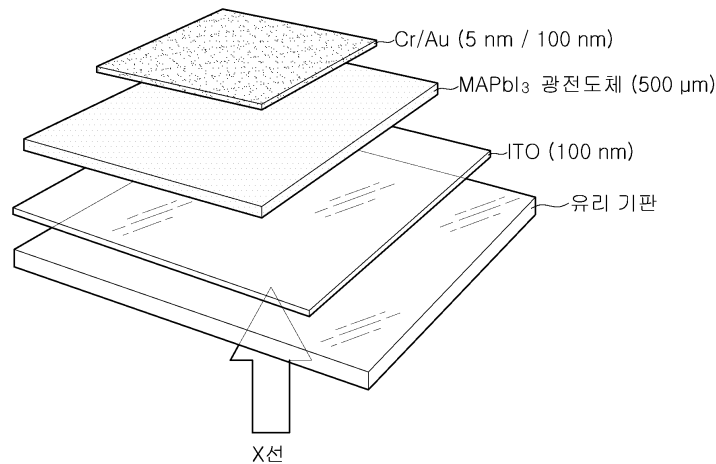
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 직접 변환 X선 검출기 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 기판 및 상기 기판 상에 메틸암모늄요오드화납($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)을 함유하는 코팅층을 포함하는 직접 변환 X선 검출기를 제공한다. 본 발명에 따르는 직접 변환 X선 검출기는 액상 공정을 제조된 메틸암모늄요오드화납(MAPbI_3) 광전도체를 포함하며, 원하는 형태로 패터닝하여 전자 소자와의 집적화가 가능하고, 동시에 유연하고 신축성 있는 형태의 X선 검출기를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 31/18 (2021.01)

(72) 발명자

박장웅

서울특별시 양천구 목동서로 188 108동 701호

지상윤

충청북도 충주시 충열2길 17

명세서

청구범위

청구항 1

기관 및

상기 기관 상에 메틸암모늄요오드화납($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)을 함유하는 코팅층을 포함하는 직접 변환 X선 검출기.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코팅층의 두께는 $100\mu\text{m}$ 내지 $1,000\mu\text{m}$ 인 직접 변환 X선 검출기.

청구항 3

용매에 요오드화메틸암모늄($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)과 요오드화납(PbI_2)의 혼합 분말을 투입하여 메틸암모늄요오드화납($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 슬러리 용액을 제조하는 단계 및

상기 메틸암모늄요오드화납($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 슬러리 용액을 기관 상에 도포하는 단계를 포함하는 직접 변환 X선 검출기 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

메틸암모늄요오드화납($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 슬러리 용액의 도포 두께는 $100\mu\text{m}$ 내지 $1,000\mu\text{m}$ 인 직접 변환 X선 검출기 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

요오드화메틸암모늄($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)은 메틸아민(CH_3NH_2)과 요오드화수소산(HI)의 반응에 의해 제조된 것인 직접 변환 X선 검출기 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

메틸암모늄요오드화납($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 슬러리 용액은 닥터블레이드 코팅(doctor blade coating), 스핀 코팅(spin coating) 또는 스프레이 코팅(spray coating) 방법으로 기관 상에 도포되는 것인 직접 변환 X선 검출기 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 직접 변환 X선 검출기 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] X선을 전기 신호로 변환하는 방식은, X선을 직접 전기 신호로 변환하는 직접 변환 방식(Direct conversion)과 X선을 가시광선으로 변환한 뒤에 전기 신호로 변환하는 간접 변환 방식(Indirect conversion)으로 나눌 수 있다.

[0003] 간접 변환 방식은 섬광체(scintillator)를 이용하여 X선을 가시광선으로 변환한 뒤에 디지털 이미지 센서를 이용하여 영상을 획득하는 방법으로 현재 가장 널리 사용되고 있다. 간접 변환 방식의 경우, 용액 공정 또는 증착 공정이 가능한 이점이 있으나, 방사선 흡수 효율을 높이기 위해서는 섬광체가 두꺼워야 한다. 두꺼운 섬광체를 사용하는 경우 빛의 산란이 증가하기 때문에, X선 검출시 해상도가 저하되며 플렉서블(flexible)한 형태로 제작이 불가능하다.

[0004] 직접 변환 방식은 광변환 효율을 높이기 위해 광전도체를 단결정으로 성장시키기 때문에 플라스틱 기판에 코팅하기 어려운 문제가 있다. 또한 원하는 형태로 패터닝이 불가능하므로 전자 소자와 결합된 형태의 디지털 방사선 검출기 제작에 한계가 있으며, 취성이 커서 플렉서블한 구조로 제작할 수 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 공개 특허 제10-2005-0113596호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에 본 발명의 발명자들은 기존의 두껍고 딱딱한 재료가 아닌, 액상 공정으로 제작할 수 있는 직접 변환 X선 검출기용 광전도체를 개발하였다.

[0007] 본 발명의 목적은 광전도체를 원하는 형태로 패터닝하여 전자 소자와의 집적화가 가능하고, 동시에 유연하고 신축성 있는 형태의 X선 검출기 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 측면에 따르면, 기판 및 상기 기판 상에 메틸암모늄요오드화납($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, MAPbI_3)을 함유하는 코팅층을 포함하는 직접 변환 X선 검출기가 제공된다.

[0009] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 용매에 요오드화메틸암모늄($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)과 요오드화납(PbI_2)의 혼합 분말을 투입하여 메틸암모늄요오드화납($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 슬러리 용액을 제조하는 단계 및 상기 메틸암모늄요오드화납($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 슬러리 용액을 기판 상에 도포하는 단계를 포함하는 직접 변환 X선 검출기 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따르면 유연하고 신축성 있는 형태의 MAPbI_3 광전도체를 제조할 수 있다. MAPbI_3 광전도체는 전자 소자와 집적화를 통해 디지털 X선 검출기를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 원하는 형태로 X선 검출기를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따르는 MAPbI_3 광전도체를 포함하는 직접 변환 X선 검출기를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 X선 노출 시간에 따라, 본 발명의 일 실시 형태에 따르는 MAPbI₃ 광전도체에서 생성된 전류를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 실시 형태에 따르는 MAPbI₃ 광전도체에서 측정된 전류량을 나타낸 그래프이다. MAPbI₃ 광전도체에서 측정된 전류량은 X선 발생시 타겟에 흘러주는 전류와 선형성을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.
- [0013] 본 발명의 일 측면에 따르면, 기관 및 상기 기관 상에 메틸암모늄요오드화납(CH₃NH₃PbI₃) (이하, MAPbI₃라고도 한다)을 함유하는 코팅층을 포함하는 직접 변환 X선 검출기가 제공된다. MAPbI₃은 광전도체로써 조사된 X선을 검출하여 전기 신호로 변환한다.
- [0014] 일반적으로 직접 변환 X선 검출기의 경우 광전도체를 단결정으로 성장시키기 때문에 플라스틱 기관에 코팅하기 어려울 뿐만 아니라, 원하는 형태로 패터닝이 불가능한 문제가 있다.
- [0015] 그러나, 본 발명에 따르면 액상 공정에 의해 X선 검출기용 광전도체를 제조할 수 있으며, 그 결과로 유연하고 신축성 있는 형태의 X선 검출기용 광전도체가 제공된다.
- [0016] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따르는 MAPbI₃ 광전도체를 포함하는 직접 변환 X선 검출기를 개략적으로 나타낸 것이다. 본 발명에서 기관으로는 유리, 플라스틱, 탄성 중합체, 종이 등 공지의 것을 사용할 수 있으며, 그 종류는 특별히 제한되지 않는다. 도 1과 같이 MAPbI₃ 코팅층은 투명 도전막(ITO, Indium Tin Oxide) 상에 적층된 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에서 MAPbI₃ 광전도체는 다결정 구조인 것이 바람직하다. MAPbI₃가 다결정 구조를 갖는 경우 액상 공정으로 광전도체를 제조할 수 있으며, 기관 상에 원하는 두께로 코팅할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시 형태에서 MAPbI₃ 코팅층의 두께는 100 μ m 이상, 바람직하게는 100 μ m 내지 1,000 μ m일 수 있다. 일반적으로 MAPbI₃ 결정 하나가 약 30 μ m의 크기를 가지므로, 균일한 광전도체 막을 형성하기 위해서는 두께가 최소 100 μ m이 되어야 한다. 반면, 최대 두께는 특별히 제한되지 않으나, 흡수한 X선 또는 가시광선 등에 의해 생성된 전하들의 산란이 발생하여 X선 변환 효율이 저하되는 것을 방지하기 위해 코팅층 두께를 1,000 μ m 이하로 할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 용매에 요오드화메틸암모늄(CH₃NH₃I)과 요오드화납(PbI₂)의 혼합 분말을 투입하여 MAPbI₃ 슬러리 용액을 제조하는 단계 및 상기 MAPbI₃ 슬러리 용액을 기관 상에 도포하는 단계를 포함하는 직접 변환 X선 검출기 제조방법이 제공된다.
- [0020] 이때 요오드화메틸암모늄은 메틸아민과 요오드화수소산의 반응에 의해 제조된 것일 수 있다. 메틸아민은 알코올계 용매, 바람직하게는 에탄올에 용해된 것일 수 있으며, 요오드화수소산의 경우 증류수에 희석된 것일 수 있다.
- [0021] 요오드화메틸암모늄을 제조하는 단계에서 투입되는 메틸아민(CH₃NH₂)과 요오드화수소산(HI)의 부피비는 1:1.45 내지 1:1.55 일 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 반응 후 용매를 제거하여 요오드화메틸암모늄을 석출하고, 세척후 건조시켜 요오드화메틸암모늄을 분말 형태로 제조할 수 있다.
- [0022] MAPbI₃ 슬러리 용액을 제조하는 단계에서, 요오드화메틸암모늄과 요오드화납의 혼합 물질량비는 예를 들어 1:1일 수 있으며, 이때 최적의 MAPbI₃ 단결정 크기 및 결정화도를 나타낸다. 요오드화메틸암모늄과 요오드화납의 혼합 분말은 용매에 투입되고, 반응에 의해 MAPbI₃ 슬러리 용액이 제조된다. 이때 MAPbI₃ 슬러리 용액은 대기압 하에서 보관할 수 있으며, 사용 시에는, 예를 들어 80℃에서 가열하면서 흔들어 사용할 수 있다.
- [0023] 한편, 본 발명의 일 실시 형태에서, MAPbI₃ 슬러리 용액은 닥터블레이드 코팅(doctor blade coating), 스핀 코팅(spin coating) 또는 스프레이 코팅(spray coating)의 방법으로 기관 상에 도포될 수 있다. 이때 도포 두께는

100 μ m 이상, 바람직하게는 100 μ m 내지 1,000 μ m일 수 있다.

[0024] **실시예**

[0025] 이하, 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 위한 것일 뿐, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0026] **1. 직접 변환 X선 검출기용 광전도체 제조**

[0027] (1) 요오드화메틸암모늄($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) 분말 제조

[0028] 에탄올에 용해된 40 중량%의 메틸아민 27.8mL, 증류수에 57%로 희석된 요오드화수소산(HI) 30mL를 ice bath (0 $^{\circ}\text{C}$)에 투입하고, 2시간 동안 교반하면서 반응시켰다. Rotary evaporator를 이용하여 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 고진공에서 용매를 제거하여 요오드화메틸암모늄($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)을 석출하였다. 석출된 분말을 디에틸에테르(diethyl ether)로 3회 진공 여과시켜 세척하고, 60 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 진공상태로 24 시간 동안 건조시켜 요오드화메틸암모늄 분말을 제조하였다.

[0029] (2) MAPbI_3 광전도체 제조

[0030] 요오드화메틸암모늄과 요오드화납(PbI_2)을 1:1 물질량비로 혼합한 후, 밀폐 용기에서 혼합 분말 농도가 78 중량%가 되도록 γ -Butyrolactone 용매와 혼합하였다. 이후 90 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 30분 마다 흔들어 주면서 6시간 동안 가열한 후 24시간 동안 추가로 가열하여 MAPbI_3 슬러리 용액을 제조하였다.

[0031] **2. 직접 변환 X선 검출기 제조**

[0032] 1.에서 제조된 MAPbI_3 슬러리 용액을 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가열하면서 흔들어준 후, 닥터블레이드 코팅(Doctor blade coating)의 방법으로 투명 도전막(ITO)상에 도포하고 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 90분 동안 가열하여 직접 변환 X선 검출기를 제조하였다.

[0033] **3. 광전도체의 전류 변환 특성**

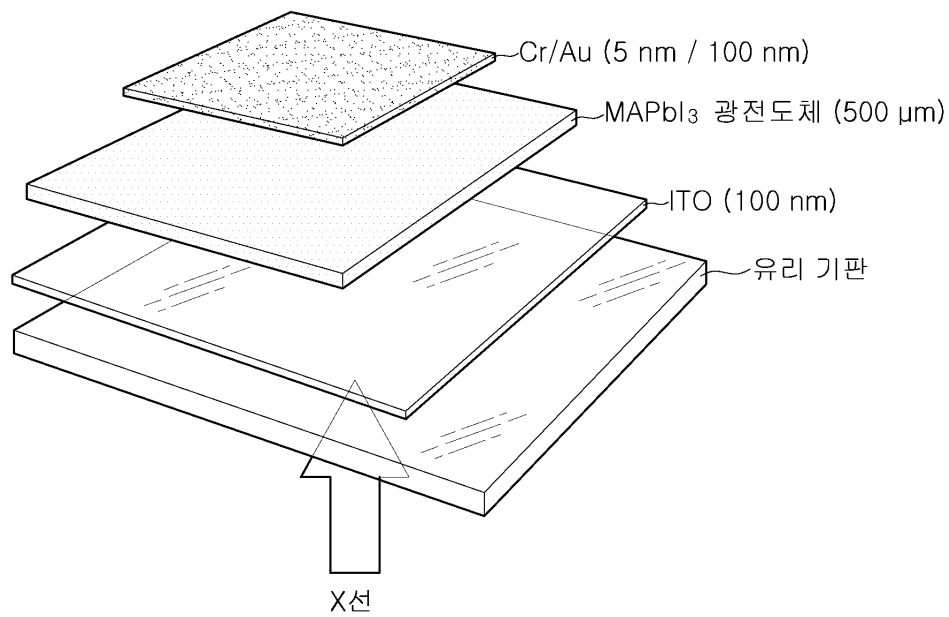
[0034] 도 1과 같이 X선 검출기의 양면에 전극을 형성한 후, X선 조사 시 발생하는 전류를 측정하여 도 2 및 도 3에 나타내었다.

[0035] 도 2를 참조하면, 80 kV의 전압에서 발생된 X선에 5초 동안 노출시키는 경우, 시간에 따라 MAPbI_3 광전도체에서 생성된 전류량이 증가함을 알 수 있다. 또한, 도 3을 참조하면, MAPbI_3 광전도체에서 측정된 전류량은 X선 발생 시 타겟에 흘러주는 전류와 매우 높은 선형성을 갖는 것을 알 수 있다.

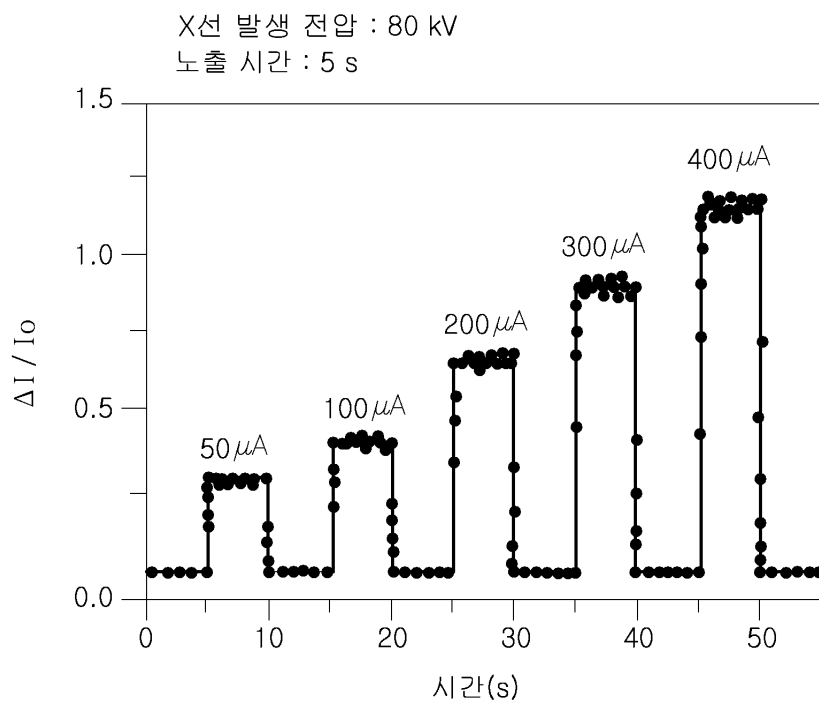
[0036] 본 발명에 따르는 MAPbI_3 광전도체는 액상 공정에 의해 제조되어 보다 유연하고 높은 신축성을 갖는 광전도체를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, X선 검출 성능 또한 우수함을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

