(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0055473
(43) 공개일자 2024년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0352 (2006.01) *C01B 19/00* (2006.01)
H01L 31/0224 (2006.01) *H01L 31/103* (2006.01)
H01L 31/109 (2006.01) *H01L 31/18* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/035218 (2013.01)
C01B 19/007 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0135787
(22) 출원일자 2022년10월20일
심사청구일자 2022년10월20일

(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 안암로 145(안암동5가)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

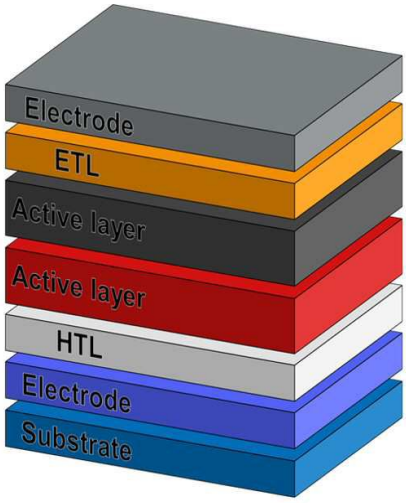
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **초균일 양자점 박막을 통한 중파장 적외선 초고감도 광검출기 개발**

(57) 요 약

본 발명에서는 크기분포가 극히 균일한 금속 칼코제나이드 양자점을 사용하여 중적외선 흡수대역을 포함하는 넓은 광흡수대역과 높은 분해능 및 검출능을 가지는 양자점 적외선 광검출기를 제작하였다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01L 31/022408 (2013.01)
H01L 31/103 (2013.01)
H01L 31/109 (2013.01)
H01L 31/18 (2021.01)
(72) 발명자
엄소영
서울특별시 성북구 안암로 145(안암동5가)
김가현
서울특별시 성북구 안암로 145(안암동5가)
송해민
서울특별시 성북구 안암로 145(안암동5가)
정윤서
서울특별시 성북구 안암로 145(안암동5가)
홍성민
서울특별시 성북구 안암로 145(안암동5가)
쿠마
서울특별시 성북구 안암로 145(안암동5가)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	200037
과제번호	912903601
부처명	방위사업청
과제관리(전문)기관명	국방과학기술연구소
연구사업명	미래도전국방기술개발
연구과제명	콜로이드 양자점 기반 초분광 중적외선 영상센서 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2020.12.13 ~ 2022.12.15

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1전극;

상기 제1전극 상부에 적층된 제1광활성층;

상기 제1광활성층 상부에 적층된 제2광활성층; 및

상기 제2광활성층 상부에 적층된 제2전극; 을 포함하고,

상기 제1광활성층 및 제2광활성층은 1.5 내지 3 um 범위의 중적외선 대역의 광을 흡수하여 전하를 생성하며,

상기 제1광활성층은 제1칼코제나이드 코어를 가지는 제1양자점을 포함하고,

상기 제2광활성층은 제2칼코제나이드 코어를 가지는 제2양자점을 포함하며,

상기 제1광활성층 및 상기 제2광활성층의 표면거칠기의 표준편차가 50 nm 이하인, 양자점 적외선 광검출기.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1광활성층은 중적외선 대역의 광에 반응하여 전자를 생성하는 n 타입의 광활성층이고, 상기 제2광활성층은 중적외선 대역의 광에 반응하여 정공을 생성하는 p타입의 광활성층인, 양자점 적외선 광검출기.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1양자점은 상기 제1칼코제나이드 코어의 표면에 배위결합하는 제1리간드를 더 포함하고, 상기 제2양자점은 상기 제2칼코제나이드 코어의 표면에 배위결합하는 제2리간드를 더 포함하는, 양자점 적외선 광검출기.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 제1리간드 및 제2리간드는 탄소수가 8 미만인 알킬체인을 가지는 유기 리간드인, 양자점 적외선 광검출기.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1양자점 및 상기 제2양자점의 크기 분포의 균일도는 30% 이하인, 양자점 적외선 광검출기.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1광활성층 및 상기 제2광활성층의 표면거칠기의 표준편차가 5 nm 이하인, 양자점 적외선 광검출기.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 중적외선 파장의 광이 입사하는 방향은 상기 제1전극 또는 상기 제2전극으로부터 상기 광검출기 내부로 입사하는, 양자점 적외선 광검출기.

청구항 8

제1전극 적층단계;

제1칼코제나이드 코어와 상기 제1칼코제나이드 코어 표면에 배위결합된 제3리간드를 포함하는 양자점이 상기 제1전극의 상부에 도포되어 n타입의 광활성층을 적층하는 n타입 광활성층 적층단계;

상기 제3리간드를 제1리간드로 치환하여 제1광활성층을 형성하는 제1광활성층 형성단계;

제2칼코제나이드 코어와 상기 제2칼코제나이드 코어 표면에 배위결합된 제4리간드를 포함하는 양자점이 상기 제1광활성층 상부에 도포되어 p타입의 광활성층을 적층하는 p타입 광활성층 적층단계;

상기 제4리간드를 제2리간드로 치환하여 제2광활성층을 형성하는 제2광활성층 형성단계; 및

상기 제2광활성층 상부에 제2전극을 적층하는 제2전극 적층단계;

를 포함하며, 상기 제1광활성층 및 제2광활성층은 중적외선 대역의 광에 반응하여 전하를 생성하고,

상기 제1광활성층 및 제2광활성층의 표면거칠기의 표준편차는 50 nm 이하인, 양자점 적외선 광검출기의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제1리간드 및 제2리간드는 각각 탄소수가 8 미만인 알킬체인을 가지는 유기 리간드인, 양자점 적외선 광검출기의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 제1광활성층 형성단계는 상기 n타입 광활성층 적층단계 후에 제1리간드를 함유한 용액을 도포하여 수행되는, 양자점 적외선 광검출기의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 제2광활성층 형성단계는 상기 p타입 광활성층 적층단계 후에 제2리간드를 함유한 용액을 도포하여 수행되는, 양자점 적외선 광검출기의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 n타입 광활성층 적층단계 및 상기 제1광활성층 형성단계를 단위공정으로 상기 단위공정이 두 번 이상 반복하여 수행되는, 양자점 적외선 광검출기의 제조 방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 p타입 광활성층 적층단계 및 상기 제2광활성층 형성단계를 단위공정으로 상기 단위공정이 두 번 이상 반복하여 수행되는, 양자점 적외선 광검출기의 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 제1광활성층 및 제2광활성층의 표면거칠기의 표준편차는 5 nm 이하인, 양자점 적외선 광검출기의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 칼코제나이드 양자점 기반 적외선 광검출기 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 n 타입 및 p 타입의 서로 다른 금속 칼코제나이드 양자점을 사용하여 중적외선 대역을 포함하는 넓은 범위의 광흡수 대역과 높은 광검출능을 가지는 양자점 적외선 광검출기 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 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.

[0003] 적외선 광검출기의 핵심이 되는 구성요소는 광활성물질 및 상기 광활성물질로 이루어진 광활성층이다. 따라서 적외선 대역에서 광활성을 가지는 광활성물질들이 활발히 연구되어 왔다.

[0004] 그 중 콜로이드 양자점(colloid quantum dots)은 양자구속효과를 가지는 나노입자로서 결정의 크기에 따라 광특성 제어가 용이하고 용액공정으로 활용이 가능하다는 장점으로 인해 크게 주목받고 있는 광활성물질이다.

[0005] 그러나 종래의 양자점은 콜로이드상 분산도를 높이기 위해 긴 알킬기를 가지고 있는 선형 유기 리간드를 사용하여 양자점 박막의 균일도 및 전기적 특성이 좋지 않아 양자점의 균일도 및 박막형성공정의 개선에 따른 광검출기의 분해능 및 검출능 향상에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 초균일 양자점 광활성층 제조방법을 사용하여 중적외선 흡수대역을 포함하는 넓은 광흡수대역과 높은 분해능 및 검출능을 가지는 양자점 적외선 광검출기 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기는 제1전극; 제1전극 상부에 적층된 제1광활성층; 상기 제1광활성층 상부에 적층된 제2광활성층; 및 상기 제2광활성층 상부에 적층된 제2전극; 을 포함하고, 상기 제1광활성층 및 제2광활성층은 1.5 내지 3 ㎛ 범위의 중적외선 대역의 광을 흡수하여 전하를 생성하며, 상기 제1광활성층은 제1칼코제나이드 코어를 가지는 제1양자점을 포함하고, 상기 제2광활성층은 제2칼코제나이드 코어를 가지는 제2양자점을 포함하며, 상기 제1광활성층 및 상기 제2광활성층의 표면거칠기의 표준편차가 50 ㎚ 이하인, 양자점 적외선 광검출기이다.

[0008] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기에 있어서, 상기 제1광활성층은 중적외선 대역의 광에 반응하여 전자를 생성하는 n타입의 광활성층일 수 있고, 상기 제2광활성층은 중적외선 대역의 광에 반응하여 정공을 생성하는 p타입의 광활성층일 수 있다.

[0009] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기에 있어서, 상기 제1양자점은 상기 제1칼코제나이드 코어의 표면에 배위결합하는 제1리간드를 더 포함할 수 있고, 상기 제2양자점은 상기 제2칼코제나이드 코어의 표면에 배위결합하는 제2리간드를 더 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기에 있어서, 상기 제1리간드 및 제2리간드는 탄소수가 8 미만인 알킬체인을 가지는 유기 리간드일 수 있다.

[0011] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기에 있어서, 상기 제1양자점 및 상기 제2양자점의 크기 분포의 균일도는 30% 이하일 수 있다.

[0012] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기에 있어서, 상기 제1광활성층 및 상기 제2광활성층의 표면거칠기의 표준편차는 5 ㎚ 이하일 수 있다.

[0013] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기에 있어서, 상기 중적외선 파장의 광이 입사하는 방향은 상기 제1전극 또는 상기 제2전극으로부터 상기 광검출기 내부로 입사할 수 있다.

[0014] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기의 제조방법은, 제1전극 적층단계; 제1칼코제나이드 코어와 상기 제1칼코제나이드 코어 표면에 배위결합된 제3리간드를 포함하는 양자점이 상기 제1전극의 상부에 도포되어 n타입의 광활성층을 적층하는 n타입 광활성층 적층단계; 상기 제3리간드를 제1리간드로 치환하여 제1광활성층을 형성하

는 제1광활성층 형성단계; 제2칼코제나이드 코어와 상기 제2칼코제나이드 코어 표면에 배위결합된 제4리간드를 포함하는 양자점이 상기 n타입 광활성층 상부에 도포되어 p타입의 광활성층을 적층하는 p타입 광활성층 적층단계; 상기 제4리간드를 제2리간드로 치환하여 제2광활성층을 형성하는 제2광활성층 형성단계; 및 상기 제2광활성층 상부에 제2전극을 적층하는 제2전극 적층단계; 를 포함하며, 상기 제1광활성층 및 제2광활성층은 중적외선 대역의 광에 반응하여 전하를 생성하고, 상기 제1광활성층 및 제2광활성층의 표면거칠기의 표준편차는 50 nm 이하인, 양자점 적외선 광검출기의 제조방법이다.

[0015] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기의 제조방법에 있어서, 상기 제1리간드 및 제2리간드는 각각 탄소수가 8 미만인 알킬체인을 가지는 유기리간드일 수 있다.

[0016] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기의 제조방법에 있어서, 상기 제1광활성층 형성단계는 상기 n타입 광활성층 적층단계 후에 제1리간드를 함유한 용액을 도포하여 수행될 수 있다.

[0017] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기의 제조방법에 있어서, 상기 제2광활성층 형성단계는 상기 p타입 광활성층 적층단계 후에 제2리간드를 함유한 용액을 도포하여 수행될 수 있다.

[0018] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기의 제조방법에 있어서, 상기 n타입 광활성층 적층단계 및 상기 제1광활성층 형성단계를 단위공정으로 상기 단위공정이 두 번 이상 반복하여 수행될 수 있다.

[0019] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기의 제조방법에 있어서, 상기 p타입 광활성층 적층단계 및 상기 제2광활성층 형성단계를 단위공정으로 상기 단위공정이 두 번 이상 반복하여 수행될 수 있다.

[0020] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기의 제조방법에 있어서, 상기 제1광활성층 및 제2광활성층의 표면거칠기의 표준편차는 5 nm 이하일 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기는 매우 높은 검출능 및 분해능을 가질 수 있다.

[0022] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기의 제조방법은 매우 높은 균일도 및 표면특성을 가지는 양자점 광활성층을 적층할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 집속 이온 빔(focused ion beam; FIB)을 사용하여 실시예 1에서 제조된 광활성층의 측면을 촬영한 이미지이다.

도 2는 실시예 1의 광검출기의 구조의 모식도이다.

도 3은 도면(우측 이미지)을 실시예 1의 광검출기를 사용하여 적외선 촬영하고 그 광전류를 측정하여 도식화한 이미지(좌측 이미지)이다.

도 4는 저온측정유지장치 내에 연결된 실시예 1의 광검출기의 흑체복사검정기 유무에 따른 광전류값을 측정한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 명세서에 기재된 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 일 구현예에 따른 기술이 이하 설명하는 실시형태로 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.

[0025] 또한, 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0026] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.

[0027] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역 또는 구성요소 등의 부분이 다른 부분 “상에”,

“상부에”, “상단에”, “하에”, “하부에”, “하단에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부분이 다른 부분에 접해 있는 경우 뿐만 아니라 두 부분 사이에 또 다른 부분이 존재하는 경우도 포함한다.

[0028] 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 위하여 사용된다.

[0029] 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.

[0030] 또한, 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.

[0031] 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계" 를 의미하지 않는다.

[0032] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 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.

[0033] 나아가, 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.

[0034] 이하, 본 발명의 양자점 적외선 광검출기 및 양자점 적외선 광검출기의 제조방법에 대해 상세히 설명한다.

[0035] 일 구현예에 따른 양자점 적외선 광검출기는 제1전극; 기 제1전극 상부에 적층된 제1광활성층; 기 제1광활성층 상부에 적층된 제2광활성층; 및 상기 제2광활성층 상부에 적층된 제2전극; 을 포함하고, 상기 제1광활성층 및 제2광활성층은 1.5 내지 3 um 범위의 중적외선 대역의 광을 흡수하여 전하를 생성하며, 상기 제1광활성층은 제1칼코제나이드 코어를 가지는 제1양자점을 포함하고, 상기 제2광활성층은 제2칼코제나이드 코어를 가지는 제2양자점을 포함하며, 상기 제1광활성층 및 상기 제2광활성층의 표면거칠기의 표준편차가 50 nm 이하이다.

[0036] 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 양자점 적외선 광검출기는 상기 제1양자점 및 제2양자점이 이 코어의 양이온으로 Ag^{+}, Au^{+}, Pt^{2+} 및 Pd^{2+}에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으나 본 발명이 상기 제1양자점 및 제2양자점이 포함하는 양이온의 종류에 한정되는 것은 아니며 Pb^{2+}, Hg^{2+} 및 Cd^{2+} 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 양이온 또한 포함할 수 있다. 그러나 바람직하게는 상기 양이온이 무독성의 귀금속 양이온을 포함함으로써 친환경적이며 산업상 이용 가능성이 높은 광검출기를 제조할 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 양자점 적외선 광검출기는 상기 제1양자점 및 제2양자점의 코어의 음이온으로 S^{2-}, Se^{2-} 및 Te^{2-}에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 칼코젠 음이온을 포함할 수 있으며 상기 금속양이온(M) 및 상기 칼코젠 음이온(A)이 결합하여 M_xA의 화학식을 만족하는 양자점 코어를 형성할 수 있다. 이 때, X는 1 내지 4의 실수일 수 있으며 상기 양자점 코어에 금속이온이 화학량론적으로 과량으로 존재할 때 상기 양자점 적외선 광검출기의 흡광 파장 대역이 넓어질 수 있으나 본 발명이 상기 X에 수치에 한정되는 것은 아니며 상기 양자점 코어가 중적외선 대역의 광을 흡수하여 적절한 전하를 생성하게 할 수 있으면 족하다.

[0038] 구체적으로, 상기 양자점 코어는 상기 금속양이온을 포함하는 금속 칼코제나이드 코어이며 그 크기가 엑시톤 보어 반경(exciton Bohr radius) 보다 작아 양자 구속 효과를 나타내는 입자이다. 실질적인 일 예로, 상기 금속 칼코제나이드 코어의 지름은 1 내지 30 nm일 수 있으며 상기 지름을 만족할 때 상기 금속 칼코제나이드 코어가 중적외선 파장대역의 광을 흡수하여 전하를 생성하기에 유리할 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 구현예에 따라, 상기 제1양자점 및 제2양자점은 금속 양이온의 도핑을 통해 전기적 특성이 조절될 수 있다. 구체적으로, 상기 제1양자점 및 제2양자점에 Al, Cd, Pt, Zn, Pb, Au, Ag, Cu, Mn 및 Mg등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 금속의 양이온을 상기 제1양자점 또는 제2양자점에 도핑하여 상기 제1양자점 또는 제2양자점이 n타입 양자점 또는 p타입 양자점으로서 거동할 수 있도록 전기적 특성을 조절할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 구현예에 따라, 상기 금속 칼코제나이드 코어는 유기 리간드와 결합하여 코어-리간드 구조를 갖는 양자점을 제조할 수 있다. 이 때, 유기 리간드 말단에 존재하는 작용기가 상기 금속 칼코제나이드 코어의 표면에 배위결합 하며, 상기 작용기의 화학적 구조에 따라 상기 양자점을 p형 양자점 또는 n형 양자점으로 제조할 수 있다.

[0041] 구체적으로, 상기 작용기는 상기 제1칼코제나이드 코어에 배위결합된 포스핀 유도체 또는 티올 유도체 등의 n타입 작용기를 포함할 수 있으며, 상기 n타입 작용기는 상기 금속 칼코제나이드 코어가 과량의 금속이온을 갖게 하여 상기 제1칼코제나이드 코어가 n형 반도체로서 작용하게 할 수 있다.

[0042] 또한, 상기 작용기는 상기 제2칼코제나이드 코어에 배위결합된 아민유도체 또는 할로겐유도체 등의 p타입 작용기를 포함할 수 있으며, 상기 p타입 작용기는 상기 금속 칼코제나이드 코어가 과량의 칼코겐 이온을 갖게 하여 상기 제2칼코제나이드 코어가 p형 반도체로서 작용하게 할 수 있다.

[0043] 상술한 바에 따라, 상기 금속 칼코제나이드 코어가 포함하는 양이온과 음이온의 화학량론적 비(X) 조절, 상기 유기 리간드의 화학종 조절, 및 상기 양자점의 합성 조건 조절 등을 통하여 상기 제1양자점을 포함하는 n타입의 상기 제1광활성층을 제조할 수 있으며, 상기 제2양자점을 포함하는 p타입의 상기 제2광활성층을 제조할 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 예에 따라, 상기 제1양자점이 포함하는 상기 제1리간드와 상기 제2양자점이 포함하는 상기 제2리간드는 탄소수가 8 미만인 알킬체인을 가지는 유기 리간드일 수 있다.

[0045] 구체적으로, 양자점은 용액상에서 분산도를 향상시키고 응집을 방지하기 위하여 탄소수 8 이상의 비교적 긴 알킬체인을 가지는 리간드를 사용한다. 그러나, 상기 긴 알킬체인의 리간드는 그 길이가 길수록 양자점으로 이루어진 박막을 적층할 때 양자점간의 결합이 감소하여 전하의 이동도가 낮아지는 특성을 보일 수 있다. 따라서, 양자점 박막을 형성할 때는 가능한 양자점간의 간격에 가깝도록 리간드를 설계하는 것이 중요하다.

[0046] 상술한 바와 같이, 탄소수 8 미만의 알킬체인을 가지는 유기 리간드는 탄소수가 2 내지 3인 알킬체인일 경우 더 유리하며, 가장 유리하게는 단일 원자 리간드일 수 있다.

[0047] 상기 본 발명의 일 예에 따른 탄소수 8 미만의 알킬체인을 가지는 유기 리간드는, 양자점간의 결합거리를 감소시켜 광활성층의 캐리어 농도, 캐리어 이동도 및 전기적 특성을 향상시켜 높은 광전류를 나타내게 할 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 예에 따라, 상기 제1양자점 및 상기 제2양자점의 크기 분포의 균일도는 30% 이하일 수 있다.

[0049] 구체적으로, 양자점의 크기 분포의 균일도가 낮을수록 고밀도의 양자점 박막을 적층할 수 있으며, 상기 고밀도의 양자점 박막은 표면 거칠기가 매우 낮고 표면 결함이 극히 적을 수 있다. 이는 상기 제1광활성층 및 제2광활성층이 전하를 생성하여 제1전극 및 제2전극 각각으로 전하가 전달될 때 직렬저항이 현저하게 줄어들 수 있으며 상기 양자점 적외선 광검출기의 광전류를 크게 증가시킬 수 있다.

[0050] 따라서 본 발명의 유리한 일 예에 따라, 상기 제1광활성층 및 상기 제2광활성층의 표면거칠기의 표준편차는 50 nm 이하일 수 있으며, 구체적으로, 1 nm 이상, 3 nm 이상, 5 nm 이상일 수 있으며, 상한으로는 100 nm 이하, 70 nm 이하일 수 있다. 구체적으로, 1 내지 100 nm, 유리하게는, 1 내지 50 nm일 수 있다. 상기 제1광활성층 및 상기 제2광활성층의 표면거칠기의 표준편차가 상술한 바를 만족할 때, 상기 양자점 적외선 광검출기의 광전류가 기존보다 증가하고 표면 결함의 수가 감소됨에 따라 상기 양자점 적외선 광검출기의 병렬저항이 높아져 상기 양자점 적외선 광검출기의 분해능 및 검출능을 향상시킬 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 예에 따라, 상기 제1광활성층 및 제2광활성층은 각각 두께가 30 내지 300 nm일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 본 발명에 따른 양자점 적외선 광검출기는 제1전극 상부 및 제1광활성층 하부에 전자전달층을 더 포함할 수 있으며, 또한 제2전극 하부 및 제2광활성층 상부에 정공전달층을 더 포함할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 예에 따른 양자점 적외선 광검출기는 제1전극; 상기 제1전극 상에 적층된 전자전달층; 상기 전자전달층 상에 적층된 제1광활성층; 상기 제1광활성층 상에 적층된 제2광활성층; 상기 제2광활성층 상에 적층된 정공전달층; 및 상기 정공전달층 상에 적층된 제2전극을 포함할 수 있다.

[0053] 이 때, 제1전극 하부 또는 제2전극 상부에는 딱딱한 기판 또는 유연한 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 등

일 수 있으나, 본 발명이 기판의 구체 물질에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 상기 제1전극은 상기 제1전극 상부의 전자전달층 또는 제1광활성층과 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.

[0055] 또한, 상기 제2전극도 상기 제2전극 하부의 정공전달층 또는 제2광활성층과 오믹접합되는 투명 전도성 전극을 사용할 수 있음은 물론이며, 입사하는 광이 상기 제2전극을 투과하지 않고 상기 제1광활성층 및 제2광활성층으로 반사시키기 위해 불투명 전극인 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 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며 제1전극 또는 제2전극을 투명 전극으로 사용하여 광이 한 전극으로 입사하여 다른 전극에 반사되게 하는 구성이면 유리하다.

[0056] 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.

[0057] 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.

[0058] 상기 전자전달층의 두께는 1 내지 50 nm 일 수 있으며, 상기 정공전달층의 두께는 1 내지 50 nm 일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0059] 또한, 본 발명은 양자점 적외선 광검출기의 제조방법을 제공하며, 상기 제조방법은 제1전극 적층단계; 제1칼코제나이드 코어와 상기 제1칼코제나이드 코어 표면에 배위결합된 제3리간드를 포함하는 양자점이 상기 제1전극의 상부에 도포되어 n타입의 광활성층을 적층하는 n타입 광활성층 적층단계; 상기 제3리간드를 제1리간드로 치환하여 제1광활성층을 형성하는 제1광활성층 형성단계; 제2칼코제나이드 코어와 상기 제2칼코제나이드 코어 표면에 배위결합된 제4리간드를 포함하는 양자점이 상기 제1광활성층 상부에 도포되어 p타입의 광활성층을 적층하는 p타입 광활성층 적층단계; 상기 제4리간드를 제2리간드로 치환하여 제2광활성층을 형성하는 제2광활성층 형성단계; 및 상기 제2광활성층 상부에 제2전극을 적층하는 제2전극 적층단계; 를 포함하며, 상기 제1광활성층 및 제2광활성층은 중적외선 대역의 광에 반응하여 전하를 생성하고, 상기 제1광활성층 및 제2광활성층의 표면거칠기의 표준편차는 50 nm 이하인, 양자점 적외선 광검출기의 제조방법이다.

[0060] 상기 양자점 적외선 광검출기의 제조방법을 서술함에 있어, 제1전극, 제2전극, 제1광활성층, 제2광활성층, 전자전달층 및 정공전달층 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] 상술한 바에 따라 양자점을 합성할 때에는 탄소수 8 이상의 비교적 긴 알킬체인을 포함하는 유기 리간드를 사용하여 상기 양자점의 분산성을 높이고 응집을 방지하는 것이 유리하다.

[0062] 따라서, 본 발명의 일 예에 따라, 상기 제1광활성층의 형성을 위해서는 상기 탄소수 8 이상의 비교적 긴 알킬체인을 포함하는 유기 리간드(제3리간드)를 포함하는 제1칼코제나이드 코어를 상기 제1전극 상부에 적층한 후, 상술한 전기적 특성 향상을 위해 상기 제3리간드를 탄소수 8 미만의 짧은 알킬체인을 포함하는 상기 제1리간드로 치환하여 제1광활성층을 형성할 수 있다.

[0063] 또한, 본 발명의 일 예에 따라, 상기 제2광활성층의 형성 시에도 위와 같은 공정을 사용할 수 있음은 물론이다.

[0064] 본 발명의 일 예로 상술한 제1광활성층 및 제2광활성층의 형성단계를 통해 상기 제1광활성층 및 상기 제2광활성

층이 조밀하고 초균일하게 적층될 수 있으며 이를 통해 상기 양자점 적외선 광검출기의 검출능 및 분해능을 높이고 전기적 특성을 향상시킬 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 예에 따라, 상기 제1광활성층, 제2광활성층, 전자전달층 및 정공전달층의 도포는 딥코팅, 스핀 코팅, 캐스팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 정전수력학 프린팅, 마이크로 컨택 프린팅, 임프린팅, 그라비아 프린팅, 리버스옵셋 프린팅, 그라비옵셋 프린팅, 바 코팅, 블레이드 코팅, 콤마 코팅, 롤 코팅등 당업계에서 용액의 도포에 사용되는 방법이면 어떠한 방법을 사용하여도 무방하다. 이 때, 상기 제1광활성층 및 제2광활성층의 형성을 위한 제1양자점 및 제2양자점 용액은 구체 도포 방법을 고려하여 양자점의 함량이 적절히 조절될 수 있음은 물론이며, 일 구체 예로, 상기 양자점 용액은 10 내지 100 mg/mL의 금속 칼코제나이드 양자점을 함유할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0066] 상기 전자전달층, 정공전달층, 제1광활성층 또는 제2광활성층 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.

[0067] 구체적으로, 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.

[0068] 또한, 구체적으로, 상기 제1광활성층 및 상기 제2광활성층의 형성에 사용 가능한 비용매의 일 예로, 헥산, 클로로포름, 톨루엔 및 트리클로로에틸렌 등의 비극성 용매를 들 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0069] 상기 n타입 광활성층 적층단계 및 p타입 광활성층 적층단계는 비활성기체 하에서 수행될 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0070] 상기 n타입 광활성층 적층단계 및 p타입 광활성층 적층단계는 상기 제1칼코제나이드 코어 및 상기 제1칼코제나이드 코어에 배위결합된 제3리간드를 포함하는 양자점과 상기 제2칼코제나이드 코어 및 상기 제2칼코제나이드 코어에 배위결합된 제4리간드를 포함하는 양자점 각각을 함유하는 용액을 도포한 후 15 내지 180 초, 바람직하게는 30 내지 90 초, 더 바람직하게는 45 내지 75 초 동안 접촉시켜 상기 제1전극 상에 상기 양자점을 확산시키고 적층할 수 있다. 이후, 잔여 용액을 스피닝(spinning)등의 방법으로 제거할 수 있다.

[0071] 상기 전자전달층, 정공전달층, n타입 광활성층 또는 p타입 광활성층의 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 ℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0072] 상기 전자전달층 또는 정공전달층의 도포 후, 용매의 휘발제거와 도포된 전자전달층 또는 정공전달층의 산화를 위해 소성 단계가 수행될 수 있으나, 상기 전자전달층 또는 정공전달층이 상기 제1광활성층 또는 상기 제2광활성층의 상부에 코팅된 경우에는 상기 제1광활성층 또는 상기 제2광활성층이 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 ℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0073] 상기 제1광활성층 형성단계 및 제2광활성층 형성단계는 비활성기체 하에서 수행될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0074] 상기 제1광활성층 형성단계 및 제2광활성층 형성단계는 상기 n타입 광활성층 적층단계 또는 상기 p타입 광활성층 적층단계가 완료된 기판을 각각 상기 제1리간드 또는 상기 제2리간드를 포함하는 용액과 10초 내지 120초동안 접촉시켜 상기 제3리간드 또는 상기 제4리간드를 각각 상기 제1리간드 또는 상기 제2리간드로 치환할 수 있고, 이후 상기 제1광활성층 형성단계 및 상기 제2광활성층 형성단계가 완료된 기판을 아이소프로필 알코올, 에탄올 또는 메탄올 등의 용매를 사용하여 잔여 용액을 씻어내고 기판을 건조시킬 수 있다. 이 때, 상기 제1리간드 또는 상기 제2리간드를 포함하는 용액의 도포량은 충분한 제1리간드 또는 제2리간드를 제공할 수 있는 정도면 무방하다.

[0075] 본 발명의 일 예에 따라, 상기 n타입 광활성층 적층단계 및 상기 제1광활성층 형성단계를 단위 공정으로, 상기 단위공정이 두 번 이상 반복하여 수행될 수 있다. 상세하게, 상기 n타입 광활성층 적층단계 후 제1리간드를 함

유하는 용액을 도포하여 리간드를 치환하는 상기 제1광활성층 형성단계를 반복하여 수행하면 높은 치환반응 수율과 함께 조밀한 상기 제1광활성층을 적층할 수 있으며, 상기 제1광활성층의 두께 조절이 용이할 수 있다. 상기 조밀하고 균일하게 형성된 상기 제1광활성층은 직렬저항이 감소하고 병렬저항이 증가하여 상기 양자점 적외선 광검출기가 높은 전기적 특성, 검출능 및 분해능을 가질 수 있다.

[0076] 또한, 상기 p타입 광활성층 적층단계 및 상기 제2광활성층 형성단계를 단위 공정으로, 상기 단위공정 또한 두 번 이상 반복하여 수행될 수 있으며, 상기 반복하여 수행되는 공정에 대한 효과는 상술한 바와 동일할 수 있다.

[0077] 이하, 실시예를 하기에 구체적으로 예시하여 설명한다. 다만, 후술하는 실시예는 일부를 예시하는 것일 뿐, 본 명세서에 기재된 기술이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0079] (실시예 1)

[0080] 인듐 함유 산화주석이 코팅된 유리기판(ITO; In-doped Tin Oxide, 10 ohm/cm2, 이하 ITO 기판(제1전극))을 20 x 20 mm 크기로 절단하고 아이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)로 세척하여 박막 표면의 이물질들을 제거하였다.

[0081] 이후, 이물질을 제거한 상기 ITO 기판 상부에 텔루륨화수은 코어와 코어 표면에 올레일아민(oleylamine) 리간드가 배위결합된 양자점이 포함된 n타입 양자점 박막을 드롭캐스팅 방법으로 제조하였다. 구체적으로, 상기 ITO 기판을 상기 n타입 양자점이 20 mg/ml의 농도로 함유된 헥산 용액에 60℃의 온도조건에서 1시간동안 담지하여 n타입 양자점 박막을 형성하였다. 상기 n타입 양자점 박막 형성 후 상기 n타입 양자점 박막을 포함하는 상기 ITO 기판을 1,2-에탄디티올(1,2-ethanedithiol)에 담지하여 상기 코어 표면의 올레일아민 리간드를 1,2-에탄디티올로 치환하고 잔여 1,2-에탄디티올을 아이소프로필 알코올로 씻어낸 후 60℃에서 어닐링하는 리간드 치환단계를 수행하였다. 상기 n타입 양자점 박막 형성과 리간드 치환 단계를 5회 반복하여 제1광활성층을 형성하였다.

[0082] 이후, 상기 제1광활성층 상부에 황화납 코어와 코어 표면에 올레일아민 리간드가 배위결합된 p타입 양자점이 포함된 p타입 양자점 박막을 드롭캐스팅 방법으로 제조하였다. 구체적으로, 상기 ITO 기판을 상기 p타입 양자점이 20 mg/ml의 농도로 함유된 헥산 용액에 60℃의 온도조건에서 1시간동안 담지하여 p타입 양자점 박막을 형성하였다. 상기 p타입 양자점 박막 형성 후 상기 제1광활성층 및 상기 p타입 양자점 박막을 포함하는 상기 ITO 기판을 1,2-에탄디티올에 담지하여 상기 p타입 양자점의 코어의 표면의 올레일아민 리간드를 1,2-에탄디티올로 치환하고 잔여 1,2-에탄디티올을 아이소프로필 알코올로 씻어낸 후 60℃에서 어닐링하는 리간드 치환단계를 수행하였다. 상기 p타입 양자점 박막 형성과 리간드 치환 단계를 5회 반복하여 제2광활성층을 형성하였다.

[0083] 이후, 상기 광활성층 상부에 고진공(5×10^{-6} torr 이하)의 열 증착기(thermal evaporator)로 금을 진공증착하여, 두께가 약 80 nm인 금 전극(제2전극)을 형성하여 양자점 적외선 광검출기를 제조하였다.

[0085] (비교예 1)

[0086] 실시예 1에 따른 제조방법에서, 제1광활성층 및 제2광활성층 형성시 상기 리간드 치환 단계를 수행하지 않는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 양자점 적외선 광검출기를 제조하였다.

[0088] (실험예 1)

[0089] 집속 이온 빔(focused ion beam; FIB)을 사용하여 실시예 1에서 제조된 광활성층의 측면을 촬영하여 그 이미지를 도 1에 도시하였다.

[0090] 제조된 제1광활성층 및 제2광활성층의 표면거칠기의 표준편차는 50 nm로 극히 균일한 광활성층이 형성됨을 확인할 수 있었다.

[0092] (실험예 2)

[0093] 저온측정유지장치(Cryostat) 내에 실시예 1의 광검출기, 조리개, 도면(도 3의 우측 이미지) 및 적외선 광원을 차례대로 위치시켰다. 이후, 도면을 x, y축으로 0.5 mm씩 이동시켜 조리개를 통과한 광원에 의해 발생되는 실시

예 1의 광검출기의 광전류를 측정하여 도 3의 좌측 이미지와 같이 도식화하였다.

[0094] 실시예 1과 같이 제조된 광검출기의 분해능이 도 3의 좌측 이미지와 같이 잘 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[0096] (실험예 3)

[0097] 저온측정유지장치 내에 연결된 실시예 1의 광검출기의 흑체복사검정기 유무에 따른 광전류값을 측정하여 도 4에 도시하였다. 이 때, 광검출기의 작동 온도는 77 내지 200 K으로 설정하였다.

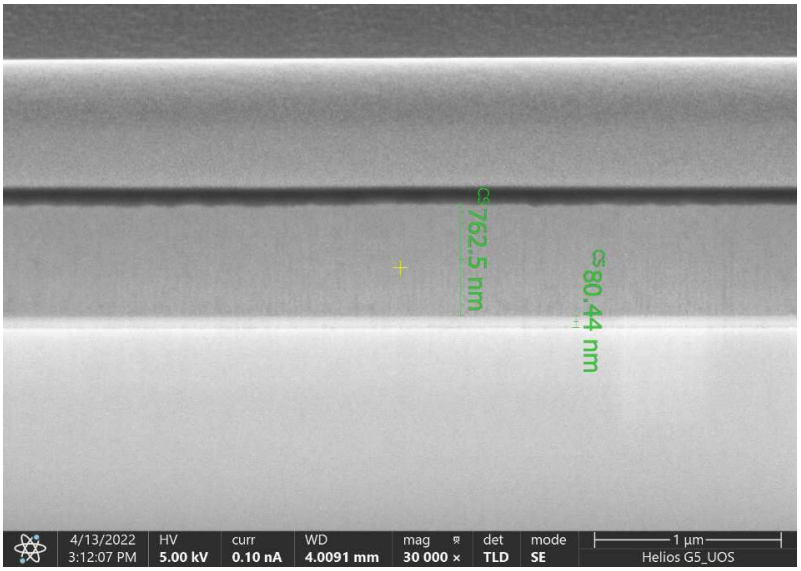
[0098] 도 4을 통해 양자점의 PN 접합이 잘 형성되었음을 확인할 수 있고, 흑체복사 검정기를 광검출기에 조사하였을 때 발생하는 광전류를 통해 실시예 1의 광검출기가 높은 성능을 가짐을 확인하였으며 600 ℃의 흑체복사검정기를 실시예 1의 광검출기에 조사하였을 때, 0 V에서 최대 160 μA/cm^2의 광전류를 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0100] 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 사상은 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.

부호의 설명

도면

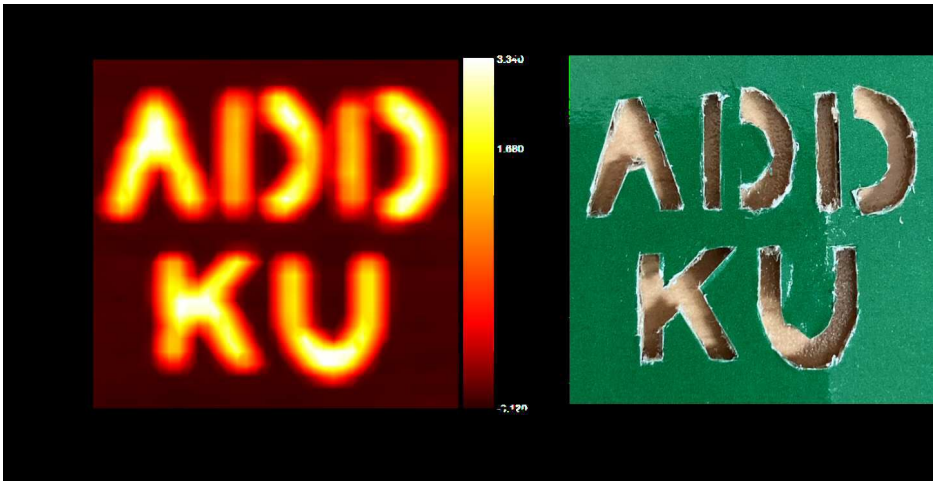
도면1



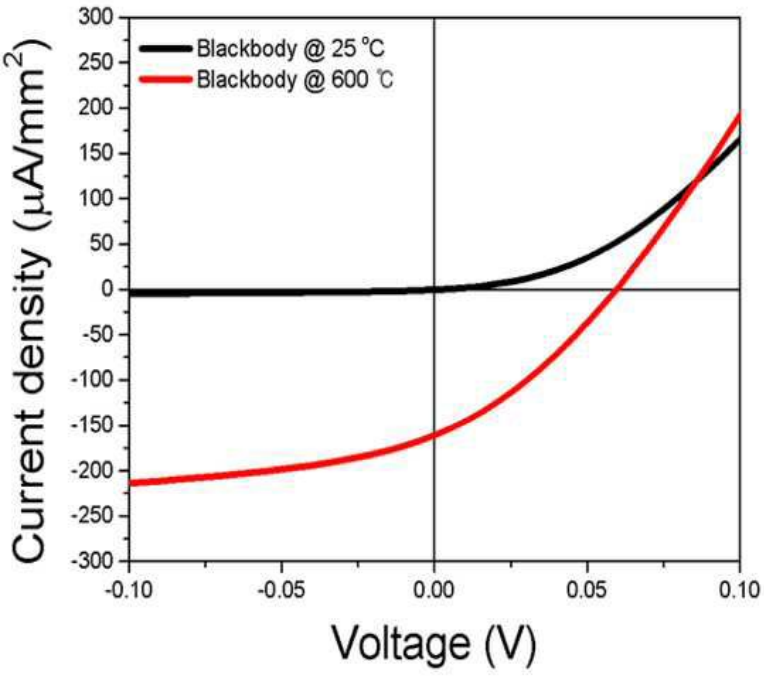
도면2


Electrode
ETL
Active layer
Active layer
HTL
Electrode
Substrate

도면3


ADD
KU
ADD
KU

도면4


Blackbody @ 25 ℃
Blackbody @ 600 ℃
Current density (μA/mm²)
Voltage (V)
300
250
200
150
100
50
0
-50
-100
-150
-200
-250
-300
-0.10
-0.05
0.00
0.05
0.10