



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월25일

(11) 등록번호 10-2688762

(24) 등록일자 2024년07월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/02 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01)

C09K 11/88 (2006.01) G01J 1/08 (2006.01)

G01J 1/58 (2006.01) B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/02 (2013.01)

C09K 11/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0172271

(22) 출원일자 2022년12월12일

심사청구일자 2022년12월12일

(65) 공개번호 10-2024-0087003

(43) 공개일자 2024년06월19일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130067137 A

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박철민

서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 제2공학관 B217호

이혁중

서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 첨단과학기술연구관 113호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김인철

전체 청구항 수 : 총 13 항

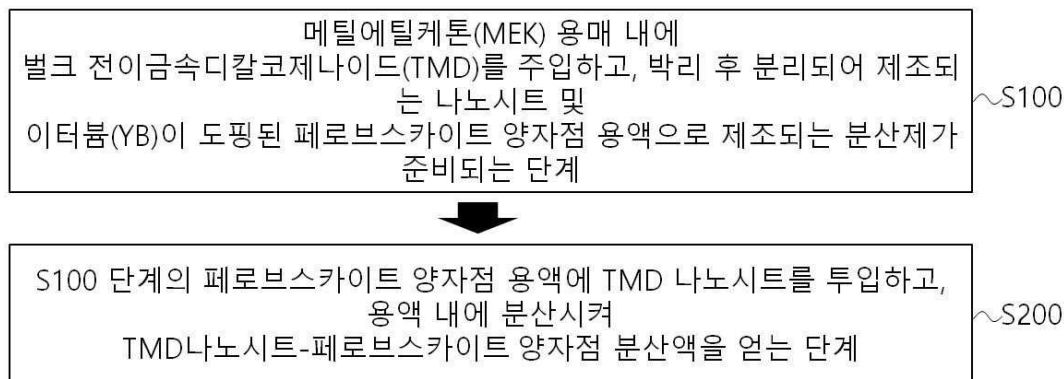
심사관 : 조옥경

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 나노복합체 용액 제조방법, 양자점 박막 제조방법 및 광검출소자 제조방법

(57) 요약

본 발명은 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 나노복합체 용액 제조방법으로서, 메틸에틸케톤(MEK) 용매 내에 벌크 전이금속디칼코제나이드(TMD)를 주입하고, 박리 후 분리되어 제조되는 나노시트 및 이터븀(YB)이 도핑된 페로브스카이트 양자점 용액으로 제조되는 분산제가 준비되는 S100 단계; 및 S100 단계의 페로브스카이트 양자점 용액에 TMD 나노시트를 투입하고, 용액 내에 분산시켜 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 분산액을 얻는 S200 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 11/881 (2013.01)

G01J 1/08 (2013.01)

G01J 1/58 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

(72) 발명자

한효원

서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 첨단
과학기술연구소 113호

오진우

서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 첨단
과학기술연구소 113호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711161758
과제번호	2020R1A2B5B03002697
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(중견연구자지원사업)
연구과제명	(통합Ezbaro)(후속)초감각 응답형 바이오메디칼 센싱 디스플레이(3/3)(
기 여 율	1/3
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711154793
과제번호	2018M3D1A1058926
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(원천기술개발사업)
연구과제명	[통합이지마로](총괄/3세부)인공 감각각 일렉트로닉스 플랫폼 개발 (2/2단계)(2/4)
기 여 율	1/3
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2022.01.16 ~ 2023.01.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711174508
과제번호	KD000077
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	(재단)범부처전주기의료기기연구개발사업단
연구사업명	범부처전주기의료기기연구개발(과기부)
연구과제명	압전 사운드 기반 스마트 환자 수액 케어(총괄)
기 여 율	1/3
과제수행기관명	연세대학교산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2022.12.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

메틸에틸케톤(MEK) 용매 내에 벌크 전이금속디칼코제나이드(TMD)를 주입하고, 박리 후 분리되어 제조되는 나노시트 및 이터븀(YB)이 도핑된 페로브스카이트 양자점 용액으로 제조되는 분산제가 준비되는 S100 단계; 및

S100 단계의 페로브스카이트 양자점 용액에 TMD 나노시트를 투입하고, 용액 내에 분산시켜 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 분산액을 얻는 S200 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 나노복합체 용액 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, S100 단계에서,

나노시트 제조시의 박리는 초음파 처리로 수행되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 나노복합체 용액 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, S100 단계에서,

나노시트 제조시의 나노시트의 분리는 원심 분리로 수행되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 나노복합체 용액 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, S100 단계에서,

분산제 제조시의 용액 내 분산은 초음파 처리로 수행되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 나노복합체 용액 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, S100 단계의 분산제 제조시,

1-옥타데센(1-octadecene) 용매 내에 아세트산납(lead acetate)과, 아세트산이터븀(ytterbium acetate), 올레산(oleic acid) 및 올레일아민(oleylamine) 리간드를 넣은 1차 용액을 제조하고,

1-옥타데센(1-octadecene) 용매 내에서 CsCO_3 와, 올레산(oleic acid) 및 올레일아민(oleylamine) 리간드가 있는 2차 용액을 제조하는 S110 단계가 구비된 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 나노복합체 용액 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서, S100 단계의 분산제 제조시,

S110 단계 후에, 질소 분위기하에서, 상기 1차 용액은 170°C , 상기 2차 용액은 150°C 로 가열하고, 2차 용액을 1차 용액에 주입한 후 냉각시키는 S120 단계가 구비된 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 나노복합체 용액 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서, S100 단계의 분산제 제조시,

S120 단계 후에, 원심분리를 통해 페로브스카이트 양자점만을 분리하여, 용매에 재분산하여 페로브스카이트 양자점 용액을 제조하는 S130 단계가 구비되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼

코제나이드(TMD) 나노복합체 용액 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 용매는 헥세인(hexane) 용매인 것을 특징으로 하는 하는 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 나노복합체 용액 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 TMD는 MoSe_2 , MoS_2 , WS_2 , WSe_2 , ReS_2 , ZrTe_2 또는 NbSe_2 중 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 하는 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 나노복합체 용액 제조방법.

청구항 10

메틸에틸케톤(MEK) 용매 내에 벌크 전이금속디칼코제나이드(TMD)를 주입하고, 박리 후 분리되어 제조되는 나노시트 및 이터븀(YB)이 도핑된 페로브스카이트 양자점 용액으로 제조되는 분산제가 준비되는 S100 단계;

S100 단계의 페로브스카이트 양자점 용액에 TMD 나노시트를 투입하고, 용액 내에 분산시켜 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 분산액을 얻는 S200 단계; 및

S200 단계에서 얻은 상기 양자점 분산액을 진공여과방법을 통해 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 박막을 얻는 S300 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 양자점을 이용한 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 박막 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

S300 단계에서, 상기 진공여과방법은 나일론 필터를 이용하며,

나일론 필터 위에 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 박막을 얻는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 양자점을 이용한 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 박막 제조방법.

청구항 12

페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 박막을 포함하는 광검출 소자 제조방법으로서,

메틸에틸케톤(MEK) 용매 내에 벌크 전이금속디칼코제나이드(TMD)를 주입하고, 박리 후 분리되어 제조되는 나노시트 및 이터븀(YB)이 도핑된 페로브스카이트 양자점 용액으로 제조되는 분산제가 준비되는 S100 단계;

S100 단계의 페로브스카이트 양자점 용액에 TMD 나노시트를 투입하고, 용액 내에 분산시켜 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 분산액을 얻는 S200 단계;

S200 단계에서 얻은 상기 양자점 분산액을 진공여과방법을 통해 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 박막을 얻는 S300 단계; 및

S300 단계에서 얻은 상기 양자점 박막 위에 전극 패터를 증착하여 전극-광반응층-전극 구조의 이미지 센서를 제작하는 S400 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 광검출 소자 제조방법.

청구항 13

청구항 12에 따른 광검출 소자 제조방법으로 제조되는 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 광검출 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 나노복합체 용액 제조방법, 양자점 박막 제조방법 및 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 광검출소자 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 그래핀의 발견으로 시작된 2차원 물질 연구의 연장 선상으로 그래핀과 유사한 구조를 가진 전이금속디칼코제나이드(TMD: Transition Metal Dichalcogenide) 연구가 진행되고 있다.
- [0003] TMD는 강한 in-plane 공유결합으로 시트 내 결합을 하고 있고 약한 반데르발스 힘으로 시트 간 결합을 하고 있어 얇은 나노시트로 박리가 가능한 장점이 있다.
- [0004] 한 층의 두께는 0.6~0.7 nm 정도로 매우 얇아서 나노시트의 층수가 작아질 수록(두께가 얇아질수록), 양자구속 효과를 받아 밴드갭이 더 커지기 때문에 few-layer의 TMD를 얻는 것이 중요하다.
- [0005] 종래에는 접착테이프(스카치테이프등)를 이용한 기계적 박리법과, CVD를 이용한 합성법이 있었는데, 대면적의 박막을 제조하기 어려운 문제점이 있었고, 나노시트의 대량 생산이 곤란한 문제점이 있었다.
- [0007] 이에, 액상 내에 벌크 물질을 넣고 초음파 처리를 통해 박리하는 액상박리법이 도입되었고, 여기에 분산제를 첨가하여 박리 효율 및 박리된 나노시트의 특성을 향상시키는 기술이 제시되었다.
- [0009] 헥세인, 톨루엔과 같은 비극성 용매에는 TMD가 분산되지 않고 응집되어 가라앉는 특징이 있다. 따라서, 분산제를 통해 표면의 특성을 개질해주어야 하는데, 종래에 TMD에 사용되던 분산제들은 거의 대부분 전기적으로 부도체인 고분자, 계면활성제 등의 유기물질들이었다.
- [0010] 여기서, 분산제의 역할은 나노시트의 안정화이므로 나노시트와 반응해 있는 분산제가 존재하여야 안정적인 분산이 가능한 측면이 있다.
- [0011] 그런데, 부도체 물질을 분산제로 사용했을 경우, TMD 나노시트의 전기적 특성이 감소하게 되어 전자디바이스로 제작하는데 적합하지 않는 문제점이 있었다.
- [0012] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 워싱(washing) 등의 작업을 통해서 불필요한 분산제를 꼭 제거해주어야만 하는데, 여전히 남아있는 분산제 때문에 전자디바이스의 성능 감소를 완전히 방지할 수는 없는 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) (문헌 1) 한국등록특허공보 제10-1591240호 (2016.01.28)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명에 따른 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 나노복합체 용액 제조방법, 양자점 박막 제조방법 및 광검출소자 제조방법은 다음과 같은 해결과제를 가진다.
- [0015] 첫째, 전이금속디칼코제나이드의 액상 분산을 하고자 한다.
- [0016] 둘째, 반도체성 분산제 사용으로 인한 전자소자의 성능향상을 하고자 한다.
- [0017] 셋째, 이터븀이 도핑된 페로브스카이트 양자점 사용으로 광검출 성능 향상을 하고자 한다.
- [0018] 본 발명의 해결과제는 이상에서 언급한 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 해결과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명은 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 나노복합체 용액 제조방법으로서, 메틸에틸케톤(MEK) 용매 내에 벌크 전이금속디칼코제나이드(TMD)를 주입하고, 박리 후 분리되어 제조되는 나노시

트 및 이터븀(YB)이 도핑된 페로브스카이트 양자점 용액으로 제조되는 분산제가 준비되는 S100 단계; 및 S100 단계의 페로브스카이트 양자점 용액에 TMD 나노시트를 투입하고, 용액 내에 분산시켜 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 분산액을 얻는 S200 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0020] 본 발명에 있어서, S100 단계에서, 나노시트 제조시의 박리는 초음파 처리로 수행될 수 있다.
- [0021] 본 발명에 있어서, S100 단계에서, 나노시트 제조시의 나노시트의 분리는 원심 분리로 수행될 수 있다.
- [0022] 본 발명에 있어서, S100 단계에서, 분산제 제조시의 용액 내 분산은 초음파 처리로 수행될 수 있다.
- [0023] 본 발명에 있어서, S100 단계의 분산제 제조시, 1-옥타데센(1-octadecene) 용매 내에 아세트산납(lead acetate)과, 아세트산이터븀(ytterbium acetate), 올레산(oleic acid) 및 올레일아민(oleylamine) 리간드를 넣은 1차 용액을 제조하고, 1-옥타데센(1-octadecene) 용매 내에서 CsCO_3 와, 올레산(oleic acid) 및 올레일아민(oleylamine) 리간드가 있는 2차 용액을 제조하는 S110 단계가 구비될 수 있다.
- [0024] 본 발명에 있어서, S100 단계의 분산제 제조시, S110 단계 후에, 질소 분위기하에서, 상기 1차 용액은 170°C , 상기 2차 용액은 150°C 로 가열하고, 2차 용액을 1차 용액에 주입한 후 냉각시키는 S120 단계가 구비될 수 있다.
- [0025] 본 발명에 있어서, S100 단계의 분산제 제조시, S120 단계 후에, 원심분리를 통해 페로브스카이트 양자점만을 분리하여, 용매에 재분산하여 페로브스카이트 양자점 용액을 제조하는 S130 단계가 구비될 수 있다.
- [0026] 본 발명에 있어서, 상기 용매는 헥세인(hexane) 용매인 것이 가능하다.
- [0027] 본 발명에 있어서, 상기 TMD는 MoSe_2 , MoS_2 , WS_2 , WSe_2 , ReS_2 , ZrTe_2 또는 NbSe_2 중 선택되는 적어도 1종인 것이 가능하다.
- [0029] 본 발명은 페로브스카이트 양자점을 이용한 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 박막 제조방법으로서, 메틸에틸 케톤(MEK) 용매 내에 벌크 전이금속디칼코제나이드(TMD)를 주입하고, 박리 후 분리되어 제조되는 나노시트 및 이터븀(YB)이 도핑된 페로브스카이트 양자점 용액으로 제조되는 분산제가 준비되는 S100 단계; S100 단계의 페로브스카이트 양자점 용액에 TMD 나노시트를 투입하고, 용액 내에 분산시켜 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 분산액을 얻는 S200 단계; 및 S200 단계에서 얻은 상기 양자점 분산액을 진공여과방법을 통해 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 박막을 얻는 S300 단계를 포함한다.
- [0030] 본 발명에 있어서, S300 단계에서, 상기 진공여과방법은 나일론 필터를 이용하며, 나일론 필터 위에 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 박막을 얻을 수 있다.
- [0032] 본 발명은 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 박막을 포함하는 광검출 소자 제조방법으로서, 메틸에틸케톤(MEK) 용매 내에 벌크 전이금속디칼코제나이드(TMD)를 주입하고, 박리 후 분리되어 제조되는 나노시트 및 이터븀(YB)이 도핑된 페로브스카이트 양자점 용액으로 제조되는 분산제가 준비되는 S100 단계; S100 단계의 페로브스카이트 양자점 용액에 TMD 나노시트를 투입하고, 용액 내에 분산시켜 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 분산액을 얻는 S200 단계; S200 단계에서 얻은 상기 양자점 분산액을 진공여과방법을 통해 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 박막을 얻는 S300 단계; 및 S300 단계에서 얻은 상기 양자점 박막 위에 전극 패턴을 증착하여 전극-광반응층-전극 구조의 이미지 센서를 제작하는 S400 단계를 포함한다.
- [0034] 본 발명은 본 발명에 따른 광검출 소자 제조방법으로 제조되는 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 광검출 소자로 구현될 수 있다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명에 따른 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 나노복합체 용액 제조방법, 양자점 박막 제조방법 및 광검출소자 제조방법은 다음과 같은 효과를 가진다.
- [0036] 첫째, 전이금속디칼코제나이드 나노시트가 액상 분산되는 효과가 있다.
- [0037] 둘째, 전이금속디칼코제나이드와 페로브스카이트 양자점 분산제의 접합으로 인해 계면에서 전하 교환이 일어나는 특성을 활용하여, 이미지센서(광검출기)의 성능이 향상되는 효과가 있다.
- [0038] 셋째, 이터븀이 도핑된 페로브스카이트 양자점을 사용하여, 광검출 성능이 향상되는 효과가 있다.
- [0039] 본 발명의 효과는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 효과들은 아래의 기재로부터

당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0040]

도 1은 본 발명에 따른 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 나노복합체 용액 제조방법의 순서도이다.

도 2는 본 발명에 따른 페로브스카이트 양자점을 이용한 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 박막 제조방법의 순서도이다.

도 3은 본 발명에 따른 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 광검출 소자 제조방법의 순서도이다.

도 4 내지 도 10은 페로브스카이트 양자점을 이용한 TMD 나노시트 분산에 관한 도면이다.

도 4는 본 발명의 나노 복합체의 용액 사진과 개략도를 나타낸다.

도 5는 자외선 및 가시선 분광 분석법(UV-visible spectrophotometer)을 사용하여 CsPbCl_3 페로브스카이트 양자점의 농도에 따라 측정된 파장에 따른 $\text{CsPbCl}_3/\text{MoSe}_2$ 나노복합체의 흡광도를 나타내는 그래프이다.

도 6는 800nm 파장에서 페로브스카이트 양자점의 농도에 따른 흡광도를 나타내는 그래프 및 사진이다.

도 7는 800nm 파장(A-엑시톤 에너지 1.54 eV)에서, MoSe_2 나노시트 함량에 따른 흡광도를 측정된 그래프이다.

도 8는 시간의 경과에 따른 흡광도의 변화를 나타내는 그래프이다.

도 9는 CsPbBr_3 페로브스카이트 양자점의 농도에 따라 측정된 파장에 따른 $\text{CsPbBr}_3/\text{MoSe}_2$ 나노복합체의 흡광도를 나타내는 그래프이다.

도 10는 각각 $\text{CsPbCl}_3/\text{MoSe}_2$, $\text{CsPbCl}_3/\text{WS}_2$, $\text{CsPbCl}_3/\text{WSe}_2$ 나노복합체의 흡광도를 나타내는 그래프이다.

도 11 내지 도 16은 TMD 나노시트/페로브스카이트 양자점 컴포짓의 분석에 관한 도면이다.

도 11는 형광 분광 분석법(Photoluminescence spectrophotometer)을 사용하여 측정된 파장에 따른 MoSe_2 나노시트, CsPbCl_3 양자점, $\text{CsPbCl}_3/\text{MoSe}_2$ 나노복합체의 광발광을 나타내는 그래프이다.

도 12는 XRD를 이용한 2θ -Intensity의 그래프이다.

도 13는 라만 분광기를 이용한 Raman shift-Intensity의 그래프이다.

도 14는 SEM을 사용하여 측정된 $\text{CsPbCl}_3/\text{MoSe}_2$ 나노복합체의 그림이다.

도 15는 TEM을 사용하여 측정된 $\text{CsPbCl}_3/\text{MoSe}_2$ 나노복합체의 그림이다.

도 16는 본 발명의 나노 복합체의 개략도이다.

도 17 내지 도 25는 TMD 나노시트/도핑되지 않은 페로브스카이트 양자점 광검출기에 관한 도면이다.

도 17는 본 발명의 나노 복합체를 사용한 광검출기의 개략도이다.

도 18는 $\text{CsPbCl}_3/\text{MoSe}_2$ 광 검출기의 인가 전압에 따른 광전류를 나타내는 그래프이다.

도 19는 광 검출기의 CsPbCl_3 페로브스카이트 양자점과 MoSe_2 나노시트의 비율에 따른 전류 온오프 비율을 나타내는 그래프이다.

도 20는 본 발명의 나노 복합체를 사용한 광검출기의 메커니즘을 설명하는 그림이다.

도 21는 광 검출기의 레이저 세기에 따른 반응도를 나타내는 그래프이다.

도 22는 광 검출기의 레이저 세기에 따른 검출 감도를 나타내는 그래프이다.

도 23는 광 검출기의 시간에 따른 전류를 나타내는 그래프이다.

도 24는 광 검출기의 유연성을 측정하는 사진이다.

도 25는 광 검출기의 곡률 반경에 따른 전류 온오프 비율을 나타내는 그래프이다.

도 26 내지 도 31은 TMD 나노시트/이터븀 도핑된 페로브스카이트 양자점 광검출기에 관한 도면이다.

도 26는 각각 측정된 파장에 따른 Yb:CsPbCl₃ 양자점, Yb:CsPbCl₃/MoSe₂ 나노복합체의 흡광도를 나타내는 그래프이다.

도 27는 SEM을 사용하여 측정된 Yb:CsPbCl₃/MoSe₂ 나노복합체의 그림이다.

도 28는 Yb:CsPbCl₃/MoSe₂ 광 검출기의 인가 전압에 따른 광전류를 나타내는 그래프이다.

도 29는 이터븀(Yb) 이온의 도핑 비율에 따른 광 검출기의 온오프 전류 비율을 나타내는 그래프이다.

도 30는 광 검출기의 레이저 세기에 따른 반응도 및 검출 감도를 나타내는 그래프이다.

도 31는 각각 Yb:CsPbCl₃/MoSe₂, CsPbCl₃/MoSe₂, MoSe₂ 광 검출기의 온오프 전류 비율을 나타내는 그래프이다.

도 32 및 도 33은 TMD나노시트/이터븀 도핑된 페로브스카이트 양자점 이미지센서에 관한 도면이다.

도 32는 각각 본 발명의 나노복합체를 사용한 이미지 센서의 사진, 이미지 센서 한 줄의 셀의 광전류를 나타내는 그래프 및 이미지 센서의 개략도이다.

도 33는 이미지 센서를 사용해 글자를 인식한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

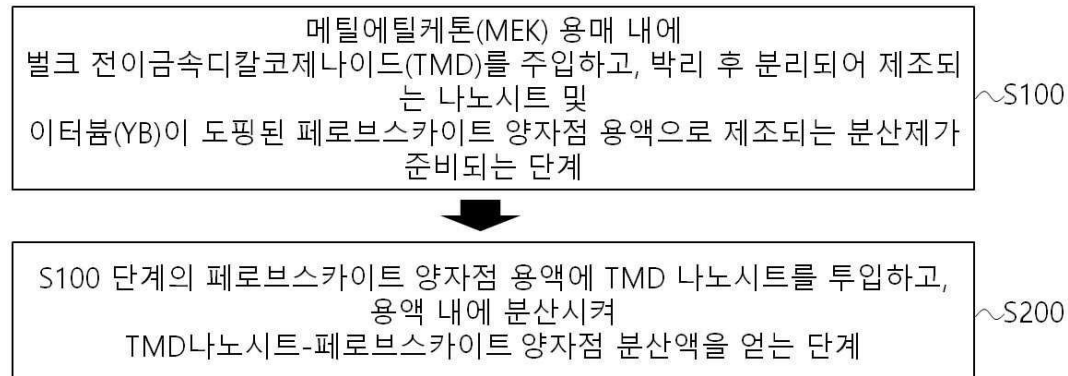
- [0041] 이하, 첨부한 도면을 참조하여, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예를 설명한다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 이해할 수 있는 바와 같이, 후술하는 실시예는 본 발명의 개념과 범위를 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 형태로 변형될 수 있다. 가능한 한 동일하거나 유사한 부분은 도면에서 동일한 도면부호를 사용하여 나타낸다.
- [0042] 본 명세서에서 사용되는 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지는 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.
- [0043] 본 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [0044] 본 명세서에서 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 사전에 정의된 용어들은 관련기술문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0045] 본 명세서에서 사용되는 방향에 관한 표현, 예를 들어 전/후/좌/우의 표현, 상/하의 표현, 종방향/횡방향의 표현은 도면에 개시된 방향을 참고하여 해석될 수 있다.
- [0047] 전술한 바와 같이, 비극성 용매 내에는 TMD가 분산되지 않기에 분산제가 필요하다. 기존의 분산제는 모두 전기적으로 부도체이거나 또는 반도체라면 시간이 오래 소요되고 불활성 분위기가 필요한 등의 단점이 있었다. 이에, 본 발명은 전기적으로 반도체이며, 공기 중에서 TMD를 분산 가능한 분산제 개발하여 활용하고자 하였다.
- [0049] TMD를 분산하기 위해서는 TMD 나노시트 간의 반데르발스 상호작용을 약화시켜야 하는데, 나노시트 사이에 물질을 삽입하여 물리적인 거리를 만들어 주는 방법이 있다.
- [0050] 일반적으로 TMD는 표면이 소수성(hydrophobic)이기에, 소수성(hydrophobic)을 가진 한 알킬 사슬(alkyl chain)이 표면에 물리적 흡착(physically adsorb) 가능할 수 있다.
- [0051] 이에, 본 발명은 알킬 사슬(alkyl chain)이 있는 리간드를 가진 반도체성 양자점들이 분산제로 사용될 수 있다고 착안하였다.

- [0053] 또한, 일반적으로, 페로브스카이트 물질과 TMD 나노시트가 접합할 경우 표면에서 전하 교환이 일어나 두 물질을 접합한 박막으로 전자소자를 만들 경우 소자의 성능이 향상될 수 있다.
- [0054] 이에, 본 발명은 여러 양자점 중에서 페로브스카이트 양자점을 선택하여 분산제로 사용하려고 착안하였다.
- [0055] 이에, TMD 나노시트와 페로브스카이트 양자점을 제작하여, TMD 나노시트를 페로브스카이트 양자점 용액 내에 분산시켰다.
- [0056] 이러한 단계를 거쳐서 만들어진 안정적인 TMD나노시트/페로브스카이트 양자점 분산액을 예로 나일론 필터 위에서 진공펌프를 통해 여과하여 필터 위에 TMD나노시트/페로브스카이트 양자점 박막을 얻었다.
- [0057] 또한, 이 양자점 박막 위에 예로 금(Au) 전극을 웨도우 마스크를 통해 증착하여 광검출 어레이를 제작하였다.
- [0058] 또한, 페로브스카이트 양자점이 없는 단순 TMD 나노시트 박막을 이용한 광검출기도 만들어 성능을 비교하였는데, ON/OFF 전류 비율 기준 100배 이상의 효율을 발휘하였다.
- [0059] 이터븀(ytterbium) 도핑된 페로브스카이트 양자점을 사용했을 때는 도핑되지 않은 페로브스카이트 양자점에 비해 10배의 성능향상을 보였다.
- [0060] 그리고 이 8X8 광검출 어레이는 이미지 센서로서 작용할 수 있으므로, 이미지 센서로 활용하는 발명을 제시하였다.
- [0063] 이하에서는 도면을 참고하여 본 발명을 설명하고자 한다. 참고로, 도면은 본 발명의 특징을 설명하기 위하여, 일부 과장되게 표현될 수도 있다. 이 경우, 본 명세서의 전 취지에 비추어 해석되는 것이 바람직하다.
- [0065] 도 1은 본 발명에 따른 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 나노복합체 용액 제조방법의 순서도이다.
- [0066] 본 발명은 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 나노복합체 용액 제조방법으로서, 메틸에틸케톤(MEK) 용매 내에 벌크 전이금속디칼코제나이드(TMD)를 주입하고, 박리 후 분리되어 제조되는 나노시트 및 이터븀(YB)이 도핑된 페로브스카이트 양자점 용액으로 제조되는 분산제가 준비되는 S100 단계; 및 S100 단계의 페로브스카이트 양자점 용액에 TMD 나노시트를 투입하고, 용액 내에 분산시켜 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 분산액을 얻는 S200 단계;를 포함한다.
- [0067] 본 발명에 따른 S100 단계는 나노시트 제조단계와 분산제 제조단계를 각각 포함한다. 다만, 나노시트 제조단계와 분산제 제조단계는 어떤 단계가 시계열적으로 우선순위가 있는 것이 아니라, 나노시트와 분산제가 S200 단계 전에 준비가 완료되면 충분한 준비단계에 해당된다.
- [0069] 본 발명에 따른 S100 단계에서, 나노시트 제조시의 박리는 초음파 처리로 수행될 수 있다.
- [0070] 일 실시예로서, 메틸에틸케톤 용매 내에 벌크 TMD를 넣고 초음파 처리하여 박리한 뒤에 원심분리를 통해 나노시트를 분리해 나노시트를 얻을 수 있다.
- [0072] 본 발명에 따른 S100 단계에서, 나노시트 제조시의 나노시트의 분리는 원심 분리로 수행될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 S100 단계에서, 분산제 제조시의 용액 내 분산은 초음파 처리로 수행될 수 있다.
- [0074] 본 발명에 따른 S100 단계에서, 분산제 제조단계는 다음의 3가지 단계로 구비될 수 있다.
- [0075] 먼저, 1-옥타데센(1-octadecene) 용매 내에 아세트산납(lead acetate)과, 아세트산이터븀(ytterbium acetate), 올레산(oleic acid) 및 올레일아민(oleylamine) 리간드를 넣은 1차 용액을 제조하고, 1-옥타데센(1-octadecene) 용매 내에서 CsCO_3 와, 올레산(oleic acid) 및 올레일아민(oleylamine) 리간드가 있는 2차 용액을 제조하는 S110 단계가 구비될 수 있다.
- [0076] 다음으로, S110 단계 후에, 질소 분위기하에서, 상기 1차 용액은 170℃, 상기 2차 용액은 150℃로 가열하고, 2차 용액을 1차 용액에 주입한 후 냉각시키는 S120 단계가 구비될 수 있다.
- [0077] 마지막으로, S120 단계 후에, 원심분리를 통해 페로브스카이트 양자점만을 분리하여, 용매에 재분산하여 페로브스카이트 양자점 용액을 제조하는 S130 단계가 구비될 수 있다.
- [0078] 본 발명에 따른 S130 단계에서의 용매는 헥세인(hexane) 용매인 것이 바람직하다.
- [0079] 분산제로 사용하기 위한 페로브스카이트 양자점을 제조하는 일 실시예를 설명하면 다음과 같다.

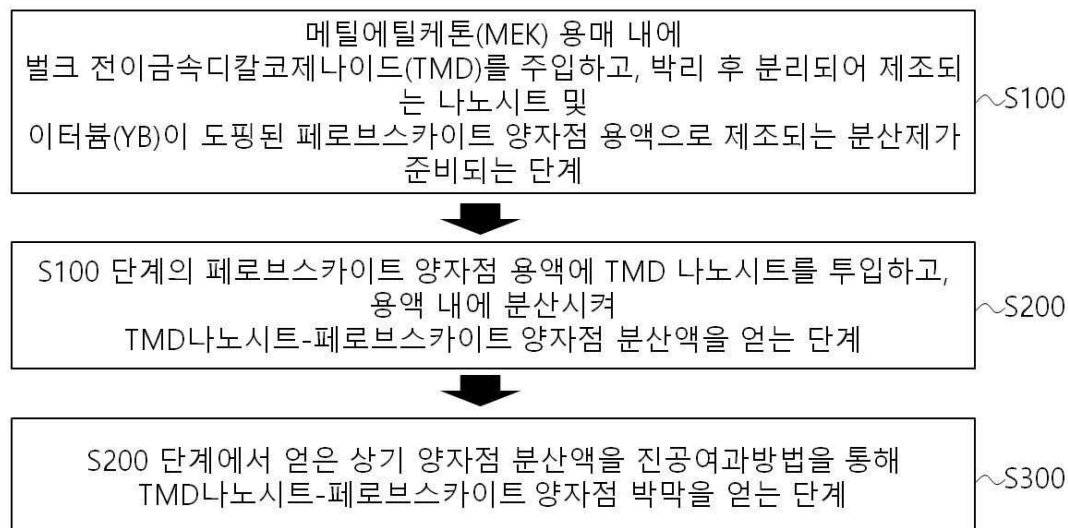
- [0080] 1-octadecene 용매 내에 lead acetate와 ytterbium acetate, oleic acid, oleylamine 리간드를 넣은 1차 용액을 만들고 마찬가지로 1-octadecene 용매 내에서 CsCO₃와 oleic acid, oleylamine 리간드가 있는 2차 용액을 만든다. 1차 용액은 170℃, 2차 용액은 150℃로 가열하고(질소 분위기), 2차 용액을 1차 용액에 인젝션한 뒤에 빠르게 냉각시킨다.
- [0081] 그 후 원심분리를 통해 페로브스카이트 양자점만을 분리하고 hexane 용매에 재분산하여 페로브스카이트 양자점 용액을 얻을 수 있다.
- [0083] 본 발명에 따른 전이금속디칼코제나이드(TMD)는 TMD는 MoSe₂, MoS₂, WS₂, WSe₂, ReS₂, ZrTe₂ 또는 NbSe₂ 중 선택되는 적어도 1종인 것이 가능하다.
- [0085] S200 단계의 일 실시예로서, 페로브스카이트 양자점 용액(용매는 hexane)에 S100 단계에서 제조된 TMD 나노시트를 넣고 초음파 처리를 통해 용액 내에 분산시켜 TMD나노시트/페로브스카이트 양자점 분산액을 얻을 수 있다.
- [0088] 한편, 본 발명은 양자점 박막 제조방법으로 구현될 수도 있다.
- [0089] 전술한 나노복합체 용액 제조방법(S100 단계 및 S200 단계)에 S300 단계가 병합되어 구현될 수 있다. 이에, S100 단계 및 S200 단계는 전술한 설명으로 대체하고, S300 단계를 중심으로 설명하고자 한다.
- [0090] 구체적으로, 본 발명에 따른 페로브스카이트 양자점을 이용한 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 박막 제조방법은 메틸에틸케톤(MEK) 용매 내에 벌크 전이금속디칼코제나이드(TMD)를 주입하고, 박리 후 분리되어 제조되는 나노시트 및 이터븀(YB)이 도핑된 페로브스카이트 양자점 용액으로 제조되는 분산체가 준비되는 S100 단계; S100 단계의 페로브스카이트 양자점 용액에 TMD 나노시트를 투입하고, 용액 내에 분산시켜 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 분산액을 얻는 S200 단계; 및 S200 단계에서 얻은 상기 양자점 분산액을 진공여과방법을 통해 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 박막을 얻는 S300 단계를 포함한다.
- [0092] 본 발명에 따른 S300 단계에서, 상기 진공여과방법은 나일론 필터를 이용하며, 나일론 필터 위에 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 박막을 얻을 수 있다.
- [0093] 여기서, 나일론(nylon)은 지방족 혹은 준 방향족 폴리아마이드(semi-aromatic polyamide)를 기반으로 하는 합성 고분자를 지칭한다.
- [0096] 한편, 본 발명은 광검출 소자 제조방법으로 구현될 수도 있다.
- [0097] 전술한 양자점 박막 제조방법(S100 단계 내지 S300 단계)에 S400 단계가 병합되어 구현될 수 있다. 이에, S100 단계 내지 S300 단계는 전술한 설명으로 대체하고, S400 단계를 중심으로 설명하고자 한다.
- [0098] 구체적으로, 본 발명에 따른 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 박막을 포함하는 광검출 소자 제조방법으로서, 메틸에틸케톤(MEK) 용매 내에 벌크 전이금속디칼코제나이드(TMD)를 주입하고, 박리 후 분리되어 제조되는 나노시트 및 이터븀(YB)이 도핑된 페로브스카이트 양자점 용액으로 제조되는 분산체가 준비되는 S100 단계; S100 단계의 페로브스카이트 양자점 용액에 TMD 나노시트를 투입하고, 용액 내에 분산시켜 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 분산액을 얻는 S200 단계; S200 단계에서 얻은 상기 양자점 분산액을 진공여과방법을 통해 TMD나노시트-페로브스카이트 양자점 박막을 얻는 S300 단계; 및 S300 단계에서 얻은 상기 양자점 박막 위에 전극 패틴을 증착하여 전극-광반응층-전극 구조의 이미지 센서를 제작하는 S400 단계를 포함한다.
- [0101] 한편, 본 발명은 광검출 소자로 구현될 수도 있다.
- [0102] 본 발명은 본 발명에 따른 광검출 소자 제조방법으로 제조되는 페로브스카이트 양자점을 이용한 전이금속디칼코제나이드(TMD) 광검출 소자로 구현될 수 있다.
- [0103] 또한, 본 발명은 복수의 광검출 소자를 배열한 광검출 어레이로 구현될 수 있다.
- [0105] 본 명세서에서 설명되는 실시예와 첨부된 도면은 본 발명에 포함되는 기술적 사상의 일부를 예시적으로 설명하는 것에 불과하다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술적 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이므로, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아님은 자명하다. 본 발명의 명세서 및 도면에 포함된 기술적 사상의 범위 내에서 당업자가 용이하게 유추할 수 있는 변형예와 구체적인 실시 예는 모두 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

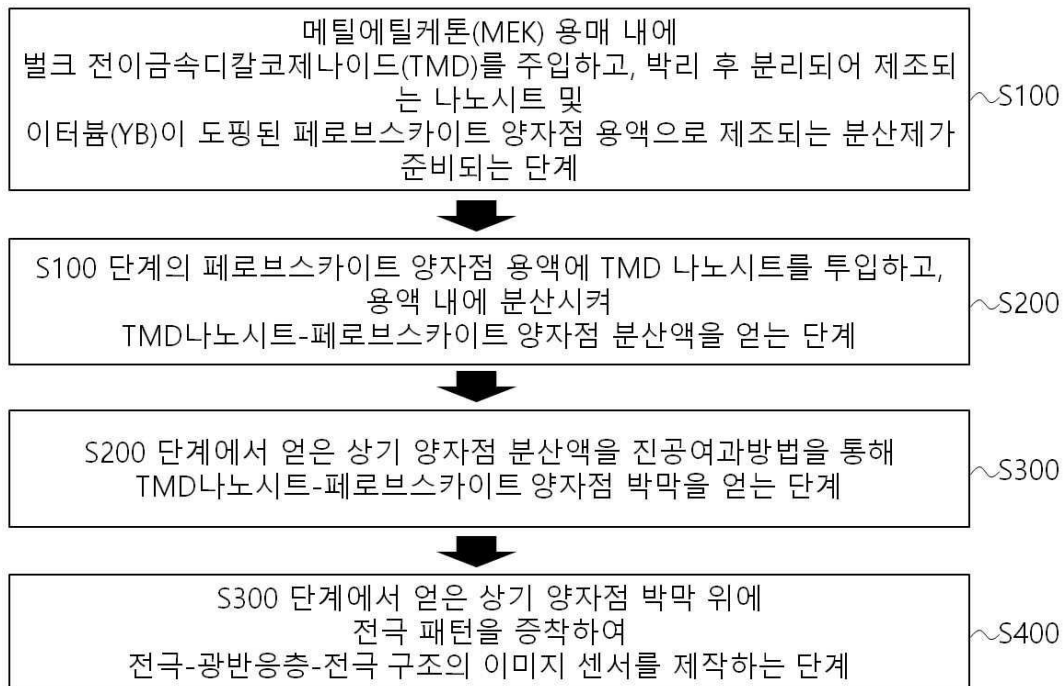
도면1



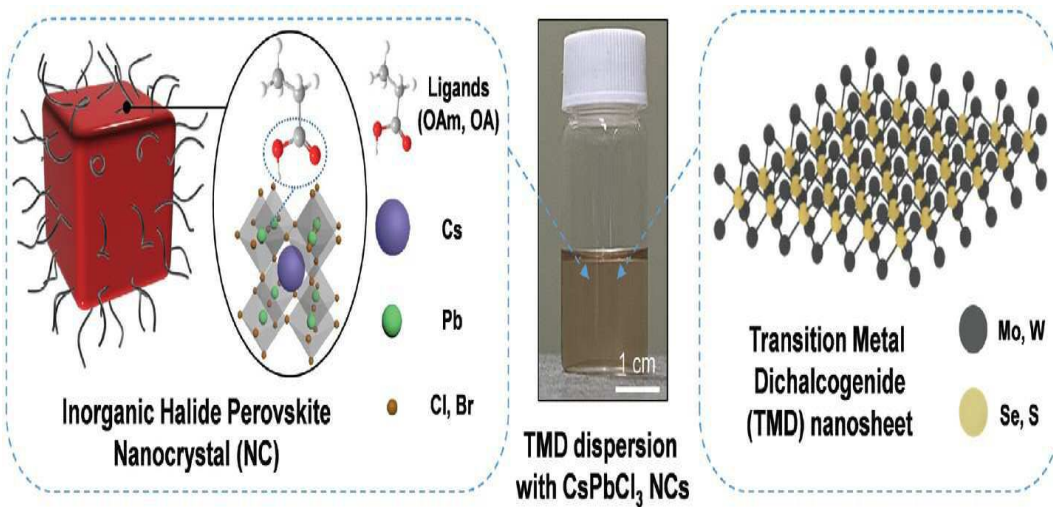
도면2



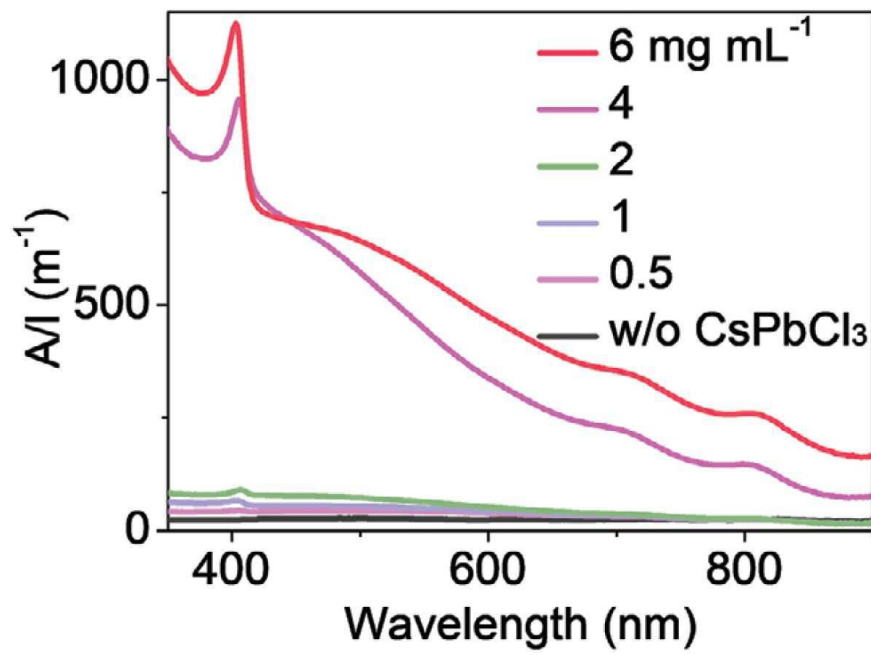
도면3



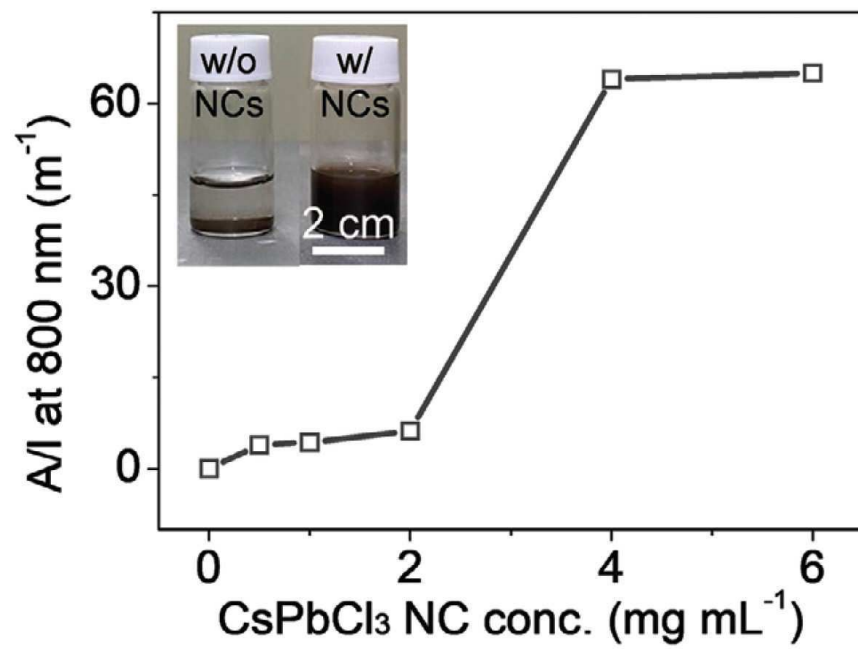
도면4



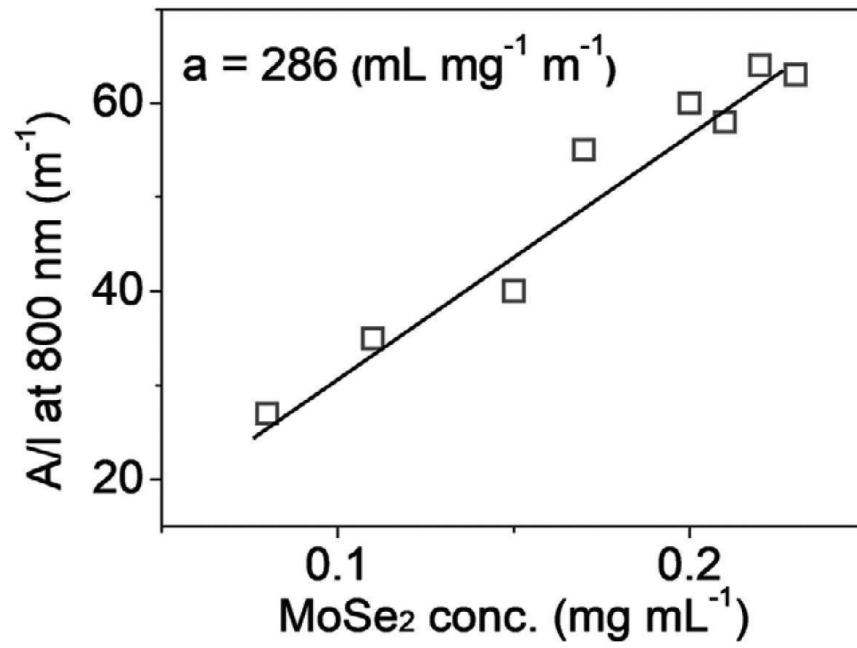
도면5



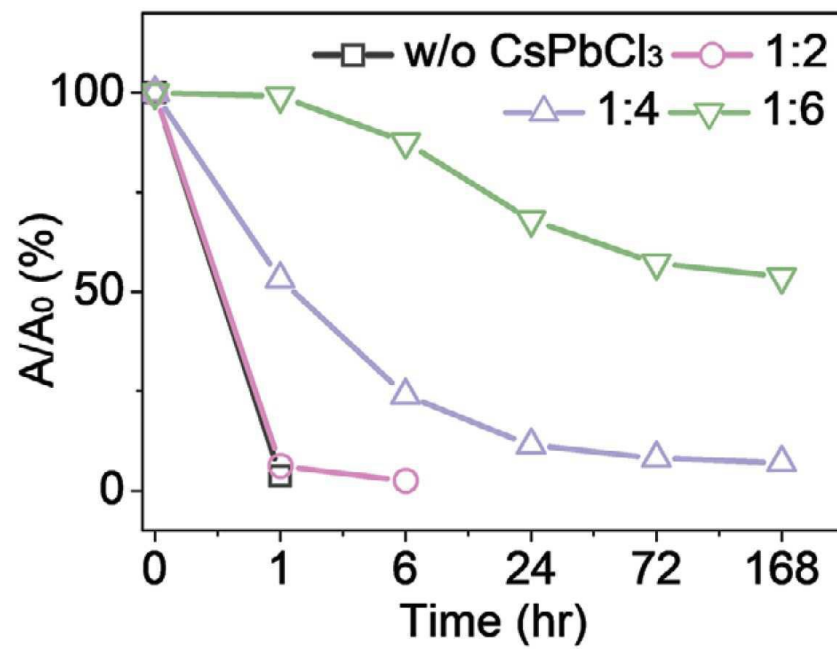
도면6



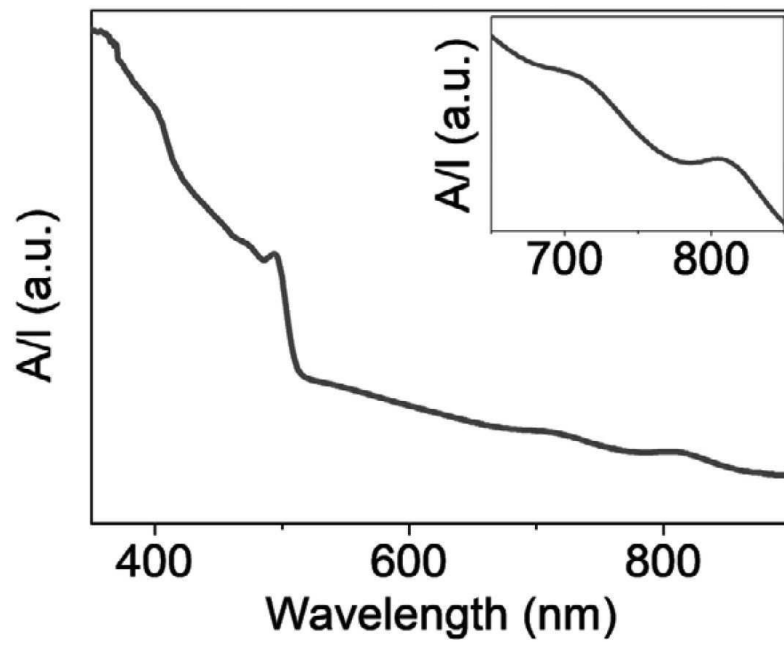
도면7



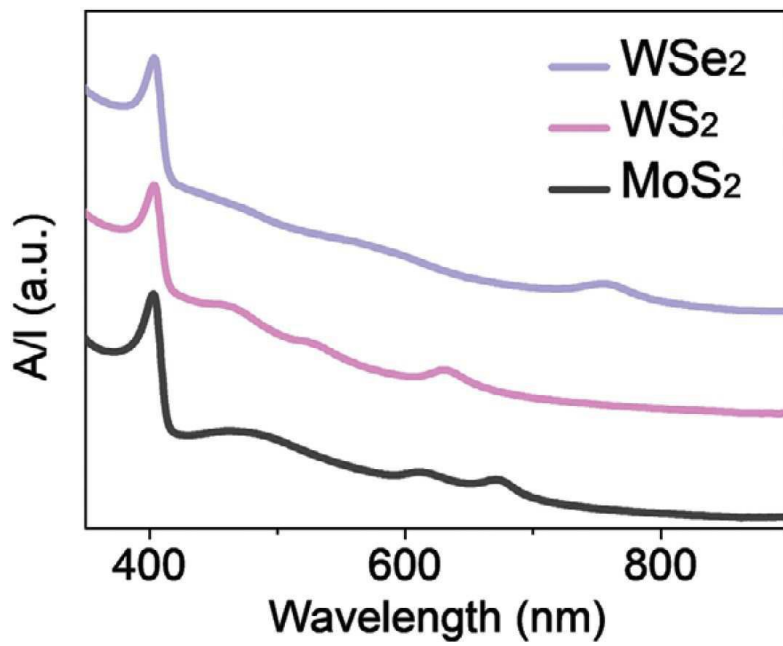
도면8



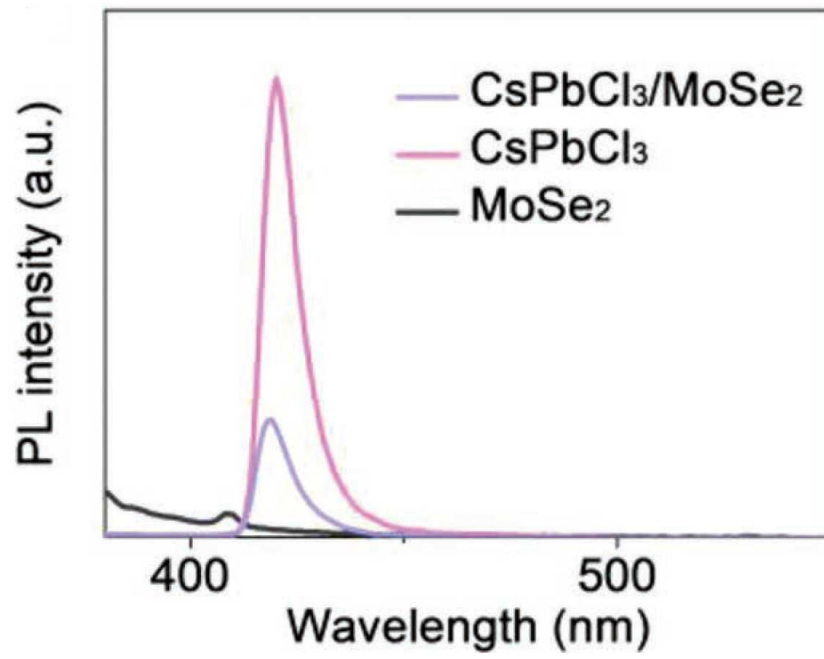
도면9



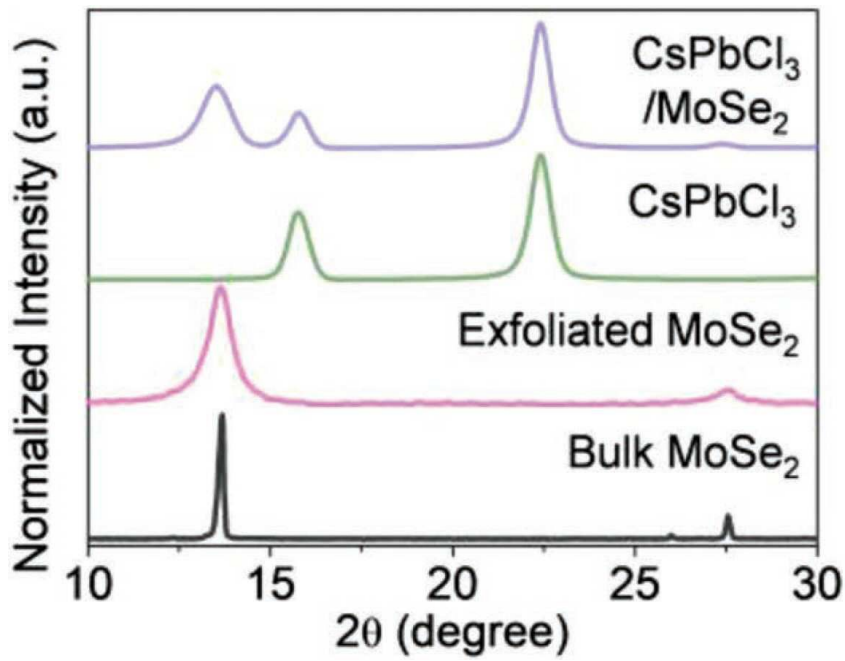
도면10



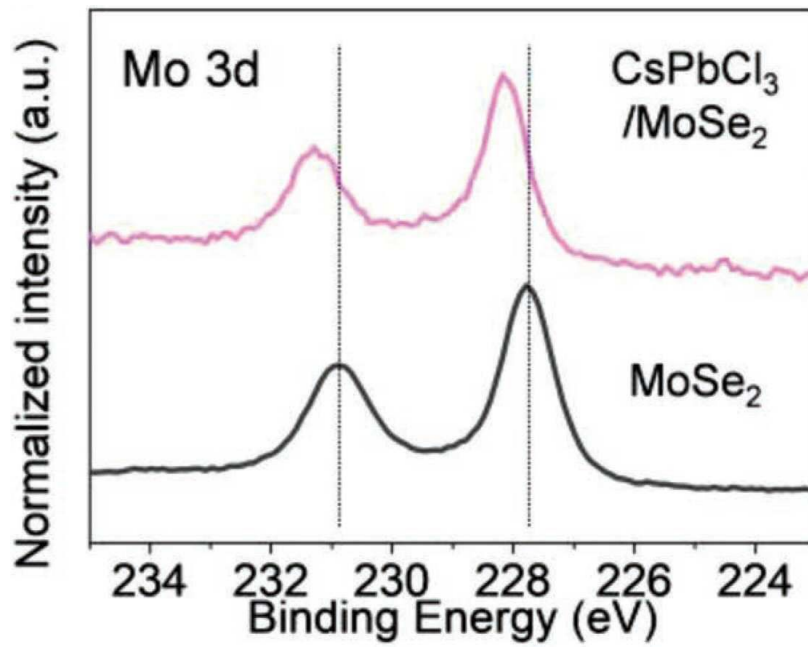
도면11



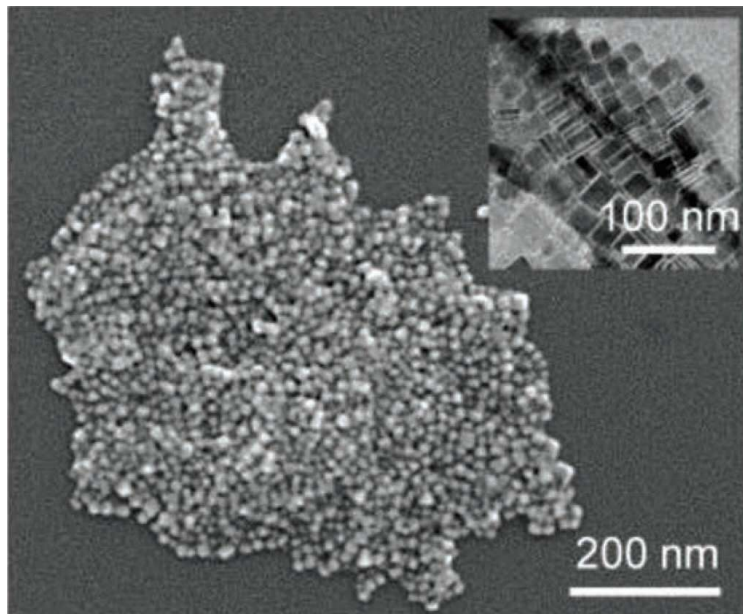
도면12



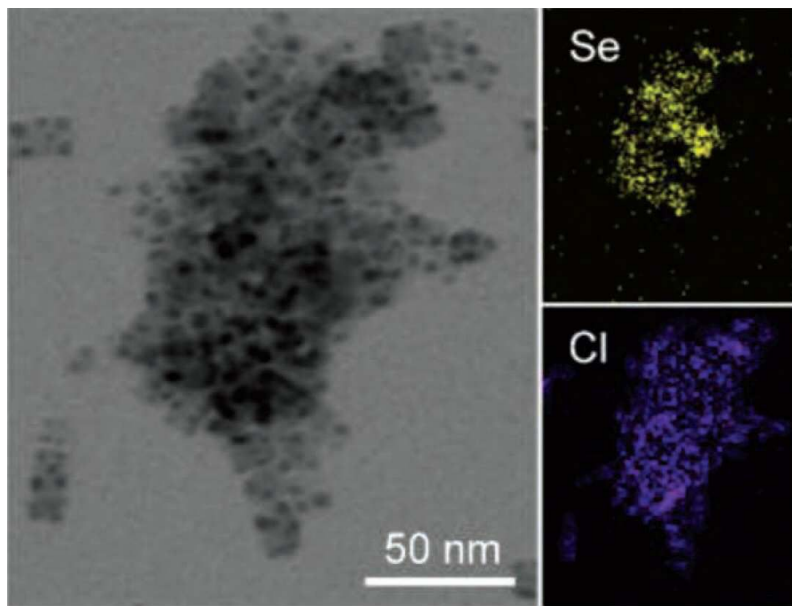
도면13



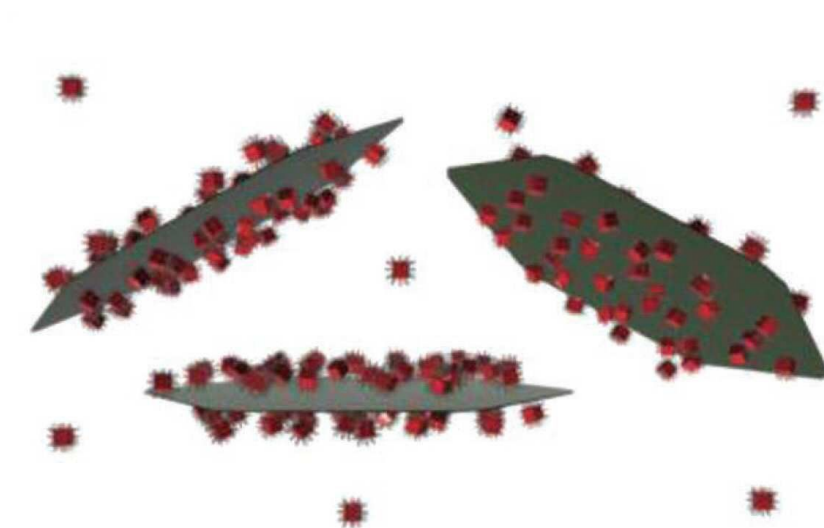
도면14



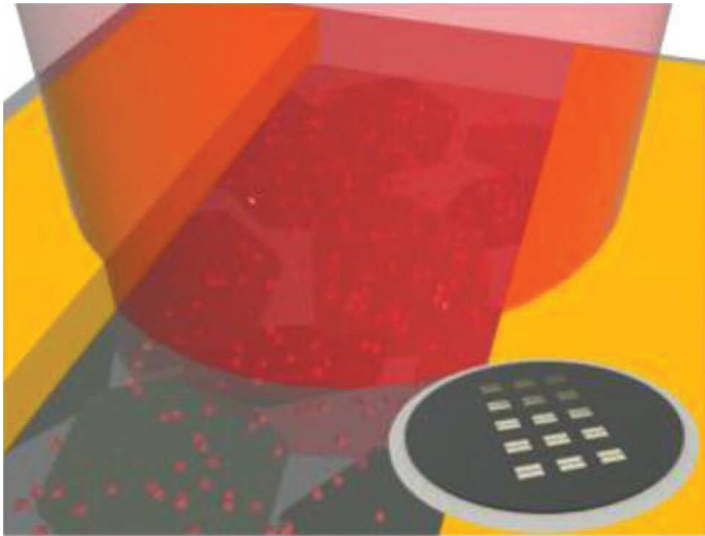
도면15



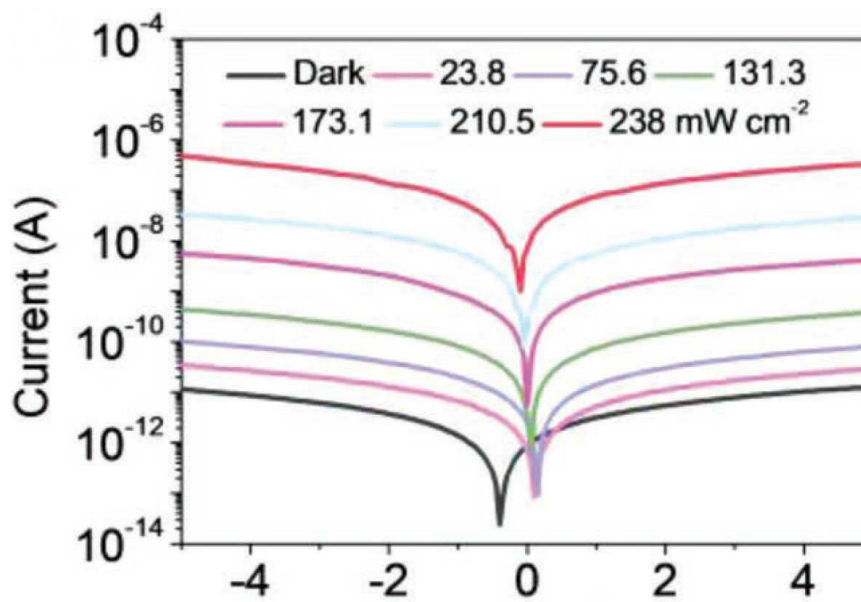
도면16



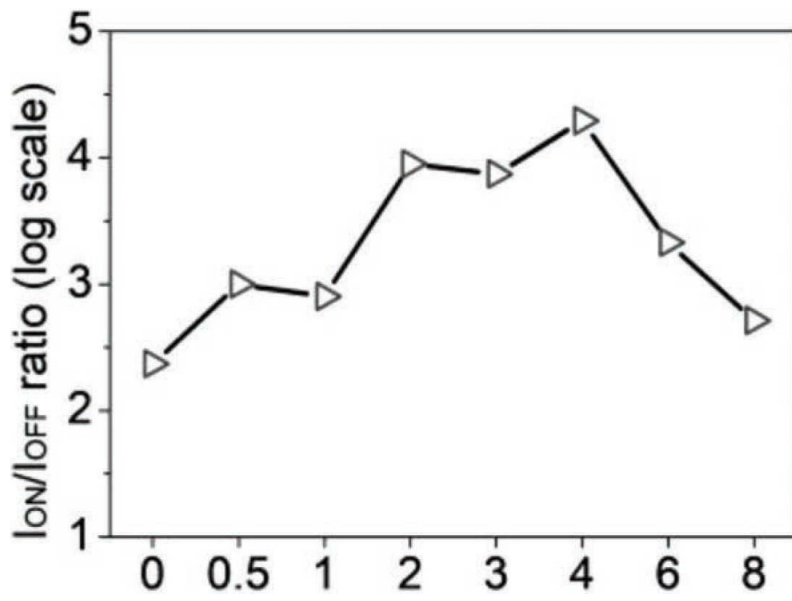
도면17



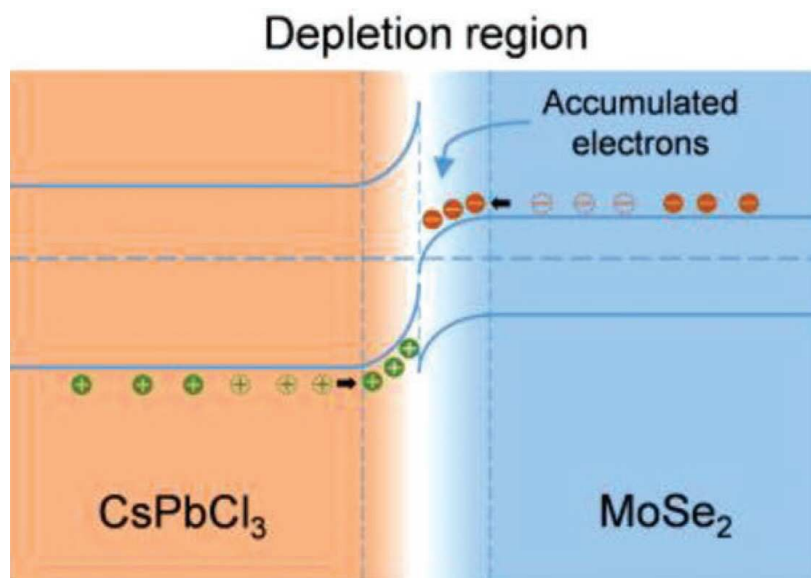
도면18



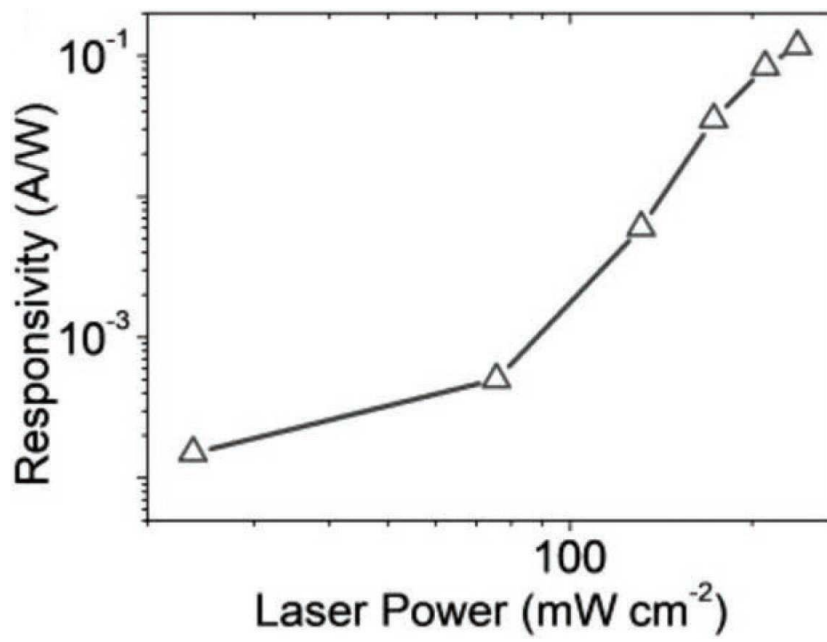
도면19



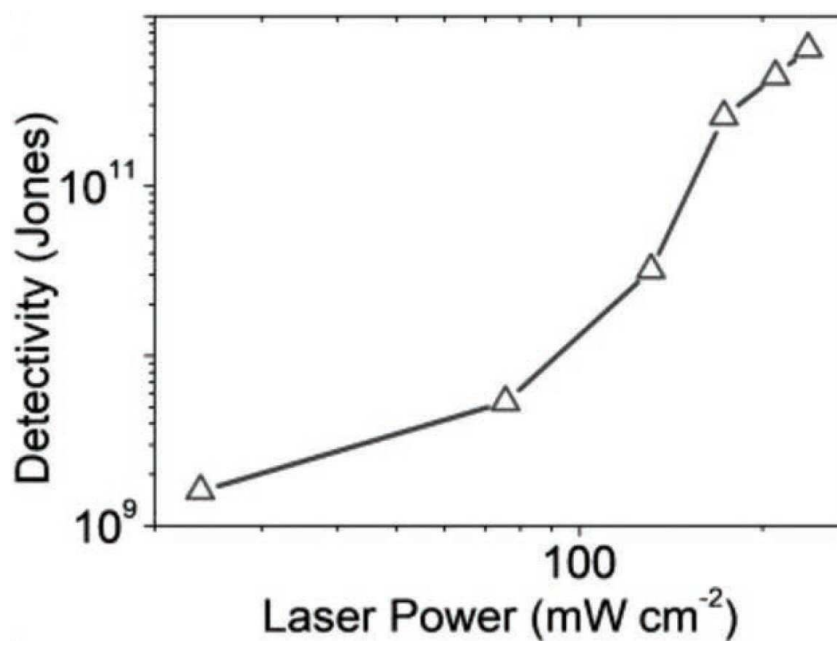
도면20



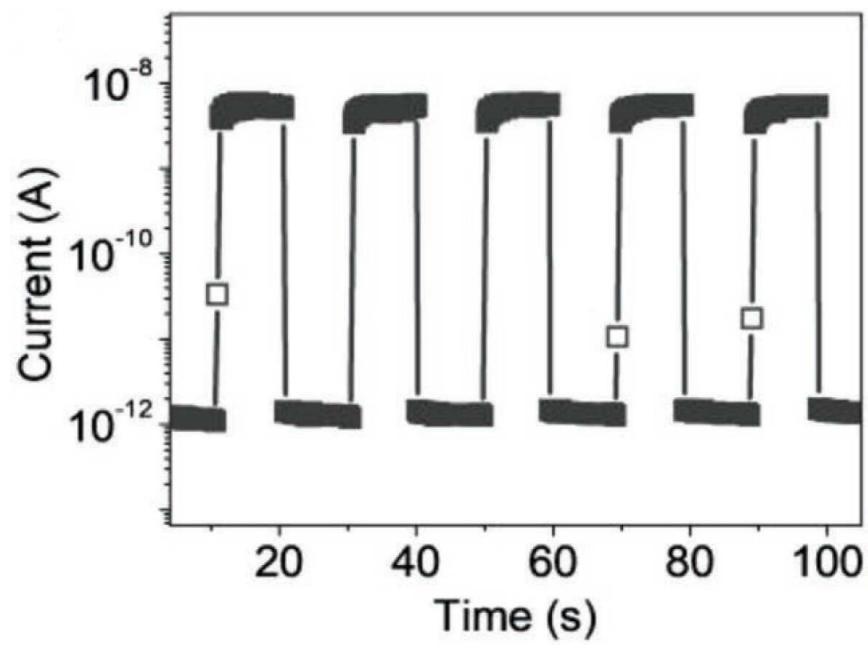
도면21



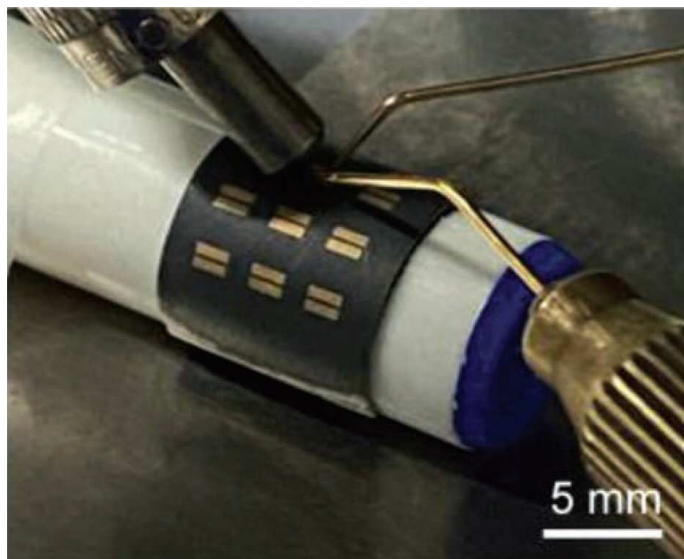
도면22



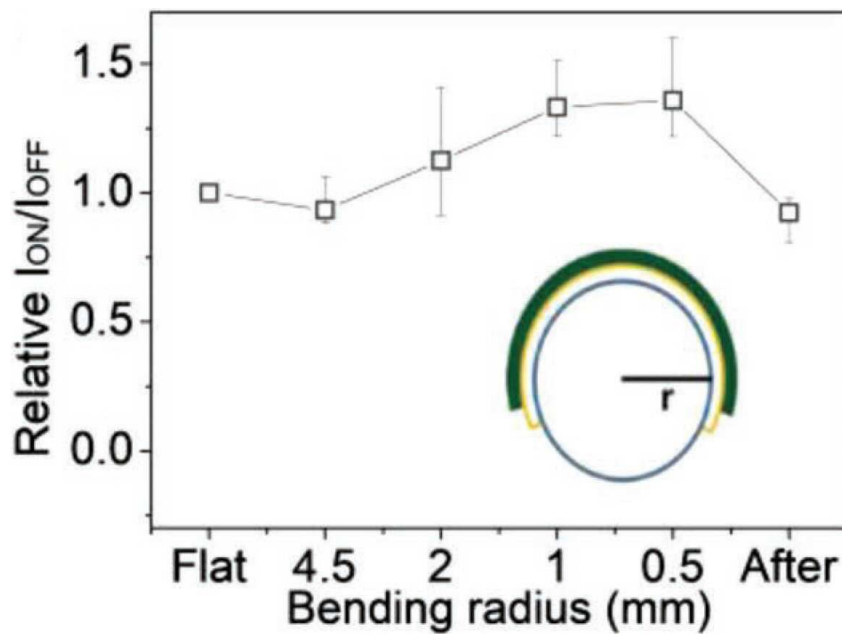
도면23



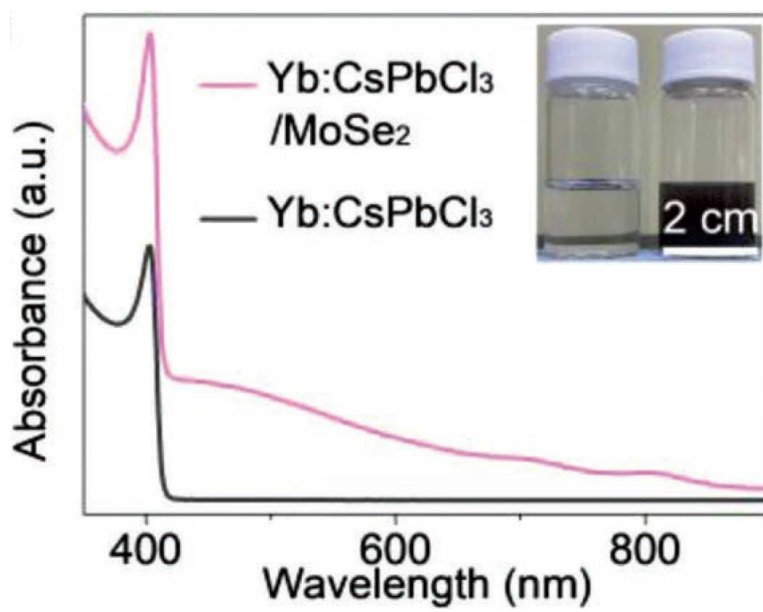
도면24



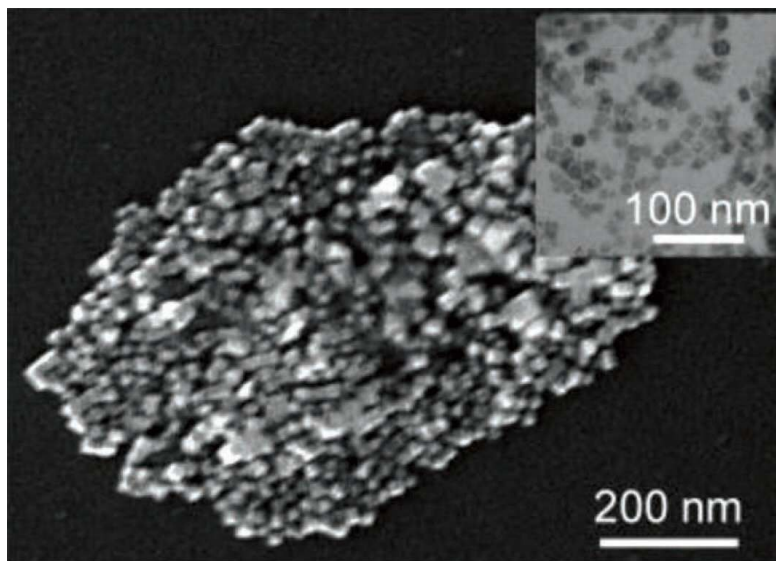
도면25



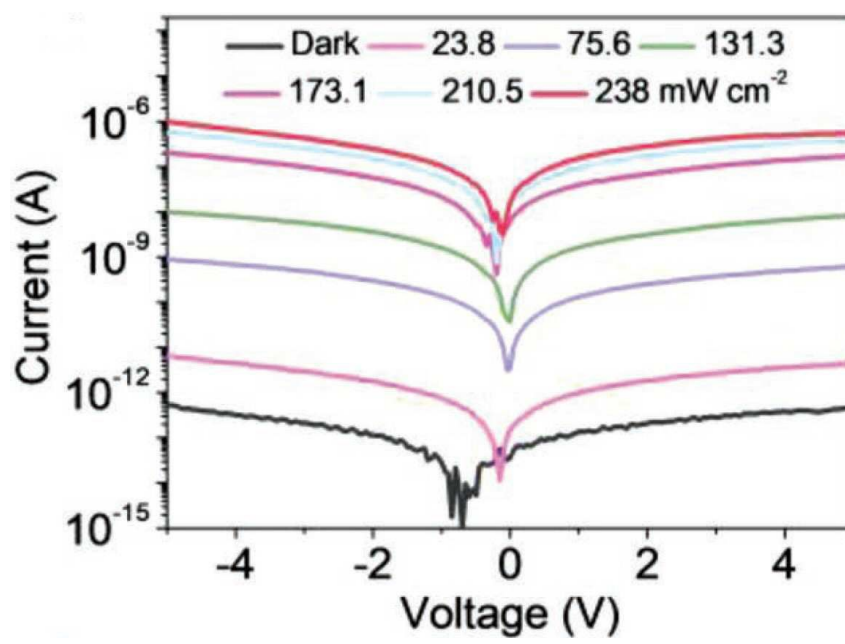
도면26



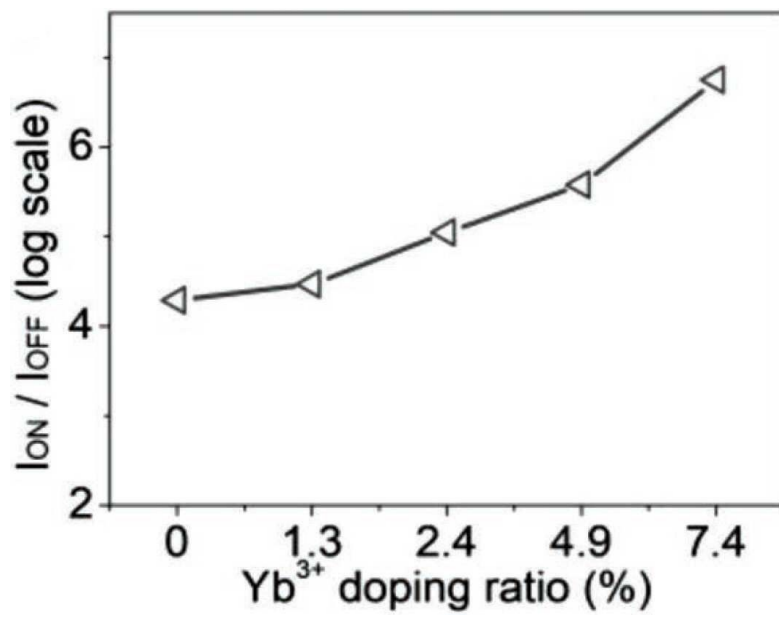
도면27



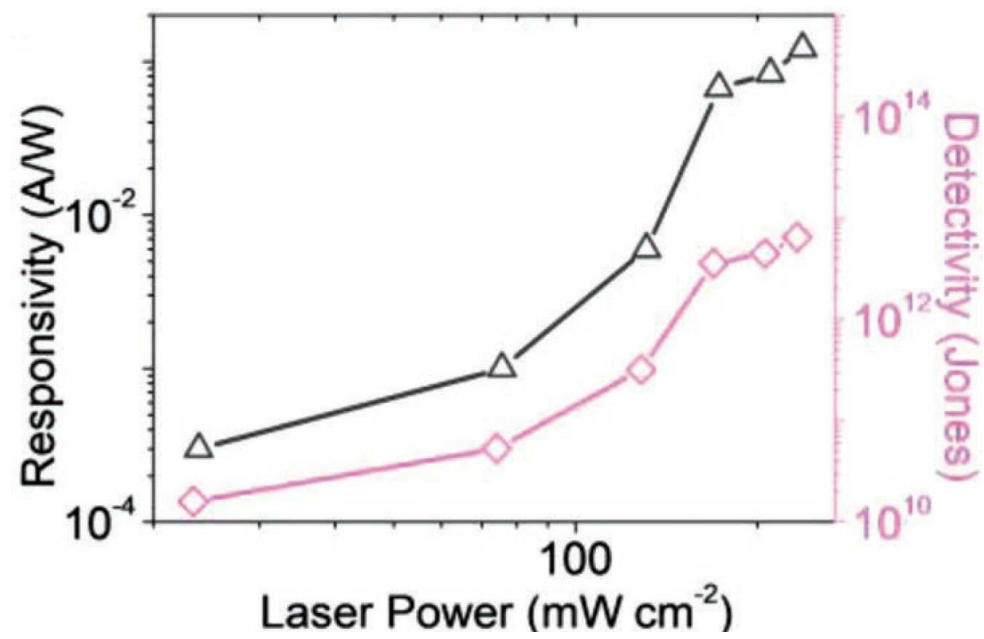
도면28



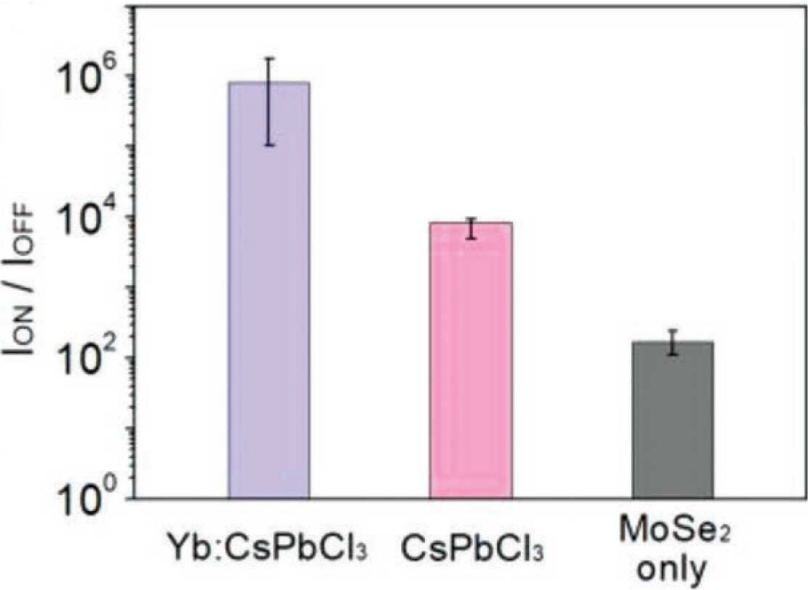
도면29



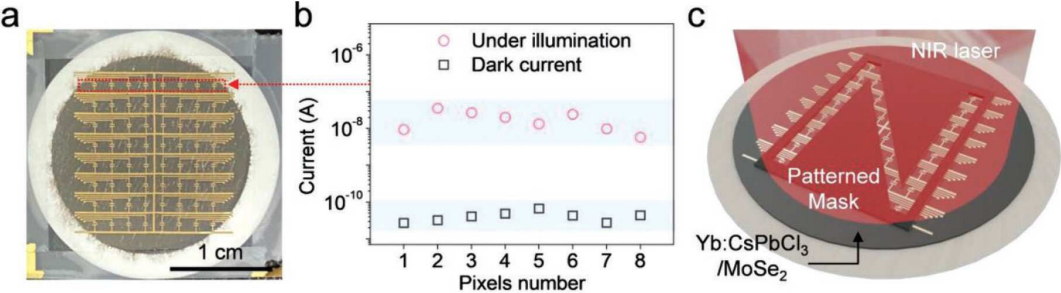
도면30



도면31



도면32



도면33

