

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2023-0005655
(43) 공개일자 2023년01월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C30B 7/00 (2006.01) C30B 29/12 (2006.01)
C30B 29/60 (2006.01) C30B 33/00 (2006.01)
H01L 31/032 (2006.01) H01L 31/0352 (2006.01)
H01L 31/08 (2006.01) B82Y 15/00 (2017.01)
B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C30B 7/00 (2013.01)
C30B 29/12 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0086639

(22) 출원일자 2021년07월01일

심사청구일자 2021년07월01일

(71) 출원인

성균관대학교산학협력단

경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

강주훈

경기 수원시 권선구 호매실로 166번길 33 1802동 2202호

조정호

서울시 서대문구 연세로 50

(74) 대리인

한상수

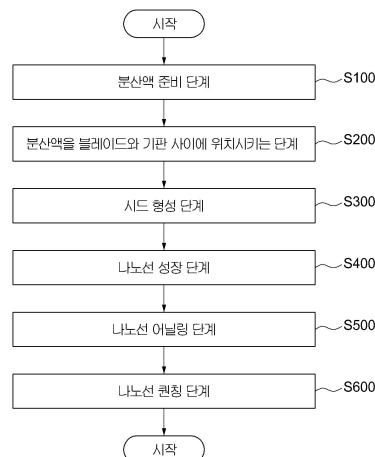
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 나노선 어레이 제조방법 및 이를 이용한 광검출 소자

(57) 요약

본 발명의 일실시예는 분산액을 준비하는 단계; 상기 분산액을 블레이드와 기판 사이에 위치시키는 단계; 상기 기판상에 블레이드의 스틱 모션으로 나노선 시드를 형성하는 시드 형성 단계; 및 상기 기판상에 블레이드의 슬립 모션으로 시드로부터 슬립 모션의 방향으로 나노선을 성장시키는 나노선 성장 단계를 포함하는 것을 특징으로 하며 상기 시드 형성 단계 및 상기 나노선 성장 단계의 시간을 제어하여 나노선의 합성과 어레이 형성이 추가적인 공정 없이 동시에 진행 가능한 것을 특징으로 하는 나노선 어레이 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C30B 29/60 (2013.01)
C30B 33/00 (2022.01)
H01L 31/032 (2013.01)
H01L 31/035227 (2013.01)
H01L 31/08 (2013.01)
B82Y 15/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711114180
과제번호	2020R1C1C1009381
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	신진연구 1/3
연구과제명	[통합EZ]차세대 근적외선 발광소재 합성 및 화학적/구조적 정밀 제어를 통한 C-band 레이저 구현
기 여 율	1/4
과제수행기관명	성균관대학교(자연과학캠퍼스)
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116339
과제번호	2019M3D1A2104108
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	소재융합혁신기술개발 2단계 2/3
연구과제명	[통합EZ]고색제현 RGB 수광소자용 할라이트 페로브스카이트 소재 개발
기 여 율	1/4
과제수행기관명	성균관대학교
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711104279
과제번호	2019M3D1A1078299
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리사업
연구과제명	공유결합성 인공원자 합성 및 응용
기 여 율	1/4
과제수행기관명	성균관대학교 산학협력단
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711107517
과제번호	2020R1A2C200781912
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구
연구과제명	광 감지 및 기억이 가능한 하이브리드 소자 기반 파장 선택적 광전자 컴퓨팅 시스템 개발
기 여 율	1/4
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

분산액을 준비하는 단계;

상기 분산액을 블레이드와 기관 사이에 위치시키는 단계;

상기 기관상에 블레이드의 스틱 모션으로 나노선 시드를 형성하는 시드 형성 단계; 및

상기 기관상에 블레이드의 슬립 모션으로 시드로부터 슬립 모션의 방향으로 나노선을 성장시키는 나노선 성장 단계를 포함하는 것을 특징으로 하며 상기 시드 형성 단계 및 상기 나노선 성장 단계의 시간을 제어하여 나노선의 합성과 어레이 형성이 추가적인 공정 없이 동시에 진행 가능한 것을 특징으로 하는 나노선 어레이 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 시드 형성 단계 및 상기 나노선 성장 단계를 하나의 단위로 하여 상기 단위가 반복되어 대면적 나노선 어레이 형성이 가능한 것을 특징으로 하는 나노선 어레이 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 스틱 모션은 3초 내지 5초이며 상기 슬립 모션은 4초 내지 6초인 것을 특징으로 하는 나노선 어레이 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 분산액은 할라이드계 페로브스카이트 전구체 및 폴리스틸렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노선 어레이 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 할라이드계 페로브스카이트는 CsPbI₃인 것을 특징으로 하는 나노선 어레이 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 슬립 모션은 20 μm 내지 30 μm 의 속도로 이동하는 것을 특징으로 하는 나노선 어레이 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 나노선을 어닐링 하는 단계; 및

상기 어닐링한 나노선을 실온으로 급냉하는 퀘칭 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노선 어레이 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 어닐링 하는 단계는 Ar 글러브 박스에서 300℃ 이상의 온도에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 나노선 어

레이 제조방법.

청구항 9

제7항의 나노선 어레이 제조방법으로 제조되어 광검출 특성을 가지는 페로브스카이트 나노선 어레이.

청구항 10

제9항의 광검출 특성을 가지는 페로브스카이트 나노선 어레이를 포함하는 광검출 소자.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 페로브스카이트 나노선 어레이 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 스틱-슬립(STIC-SLIP) 모션을 이용하여 추가 공정 없이 나노선의 합성과 어레이 형성이 동시에 가능하고 또한 대면적 페로브스카이트 나노선 어레이 형성이 가능한 나노선 어레이 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 할라이트계 페로브스카이트는 높은 광 흡수/방출 효율, 긴 캐리어 확산 길이 및 높은 캐리어 이동성과 같은 고유한 광전자 특성을 제공함으로써 광전지, 발광 다이오드, 레이저 및 광검출기와 같은 고성능 광전자 응용분야에 대해 광범위하게 사용되고 연구되어왔다.
- [0003] 이러한 할라이트계 페로브스카이트는 저비용, 대규모로 박막 구조를 합성할 수 있는 용액 가공이 가능하여 상업적 가능성도 기대되며, 특히 할라이트계 페로브스카이트의 독특한 물성 도출 및 반응면적의 최적화를 위하여 일차원(1-Dimension) 페로브스카이트 나노선 합성에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.
- [0004] 페로브스카이트 나노선 합성에 있어서 합성된 나노선의 소자 응용을 위해서는 대면적 나노선 어레이 형성이 중요하다. 정확한 나노선의 공간 배열을 달성하기 위해 정전기 미세 조작(electrostatic micromanipulation), 미세유체조립(microfluidic assembly), Langmuir-Blodgett 조립 및 유전 영동(dielectrophoresis)과 같은 여러 방법이 제시되었다. 그러나 상기 방법들은 화학적 불안정성으로 인해 페로브스카이트 나노선 제조에 직접적으로 활용될 수 없었다. 이 밖에도 여러 방법이 제시되었으나 복잡한 공정 및 과도한 공정 시간 등의 문제가 있었으므로 페로브스카이트 나노선 어레이 제조에 있어서 공정의 수준과 소요 시간이 상용화에 적합하고 대면적으로 형성이 가능한 제조방법이 여전히 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) (특허)대한민국 등록특허 제10-1626955호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 빛에 탁월한 반응성을 보이는 할라이트계 페로브스카이트 나노선의 합성과 어레이 형성을 동시에 진행하여 추가적인 공정 없이 대면적 소자 응용을 가능하게 하기 위함이며, 이를 위해 나노선 어레이 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 또한, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 제조방법을 통해 제조한 나노선 어레이 및 이를 포함하는 광검출 소자를 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일실시예는 나노선 어레이 제조방법을 제공한다.
- [0010] 상기 나노선 어레이 제조방법은 분산액을 준비하는 단계; 및 상기 분산액을 블레이드와 기판 사이에 위치시키는 단계; 상기 기판상에 블레이드의 스틱 모션으로 나노선 시드를 형성하는 시드 형성 단계; 및 상기 기판상에 블레이드의 슬립 모션으로 시드로부터 슬립 모션의 방향으로 나노선을 성장시키는 나노선 성장 단계를 포함할 수 있으며 상기 시드 형성 단계 및 상기 나노선 성장 단계의 시간을 제어하여 나노선의 합성과 어레이 형성이 추가적인 공정 없이 동시에 진행 가능한 것을 특징으로 한다.
- [0011] 이때, 상기 시드 형성 단계 및 상기 나노선 성장 단계를 하나의 단위로 하여 상기 단위가 반복되어 대면적 나노선 어레이 형성이 가능한 것을 특징으로 한다.
- [0012] 또한, 상기 스틱 모션은 3초 내지 5초이며 상기 슬립 모션은 4초 내지 6초인 것을 포함할 수 있다.
- [0013] 또한, 상기 분산액은 할라이드계 페로브스카이트 전구체 및 폴리스틸렌을 포함할 수 있다.
- [0014] 또한, 상기 할라이드계 페로브스카이트는 CsPbI₃를 포함할 수 있다.
- [0015] 또한, 상기 슬립 모션은 20 μm 내지 30 μm 의 속도로 이동하는 것을 포함할 수 있다.
- [0016] 다음으로, 상기 나노선 성장 단계 이후에 상기 나노선을 어닐링 하는 단계; 및 상기 어닐링한 나노선을 실온으로 급냉하는 퀘칭(또는 쿨링) 단계를 포함할 수 있다.
- [0017] 이때, 어닐링 하는 단계는 Ar 글러브 박스에서 300℃ 이상의 온도에서 이루어지는 것을 포함할 수 있다.
- [0018] 다음으로 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 또 다른 일실시예는 상기 나노선 어레이 제조방법으로 제조되어 광검출 특성을 가지는 페로브스카이트 나노선 어레이를 포함할 수 있다.
- [0019] 다음으로 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 또 다른 일실시예는 상기 광검출 특성을 가지는 페로브스카이트 나노선 어레이를 포함하는 광검출 소자를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 실시예에 따르면 스틱-슬립 모션을 이용하여 할라이드계 페로브스카이트 나노선을 대면적으로 균일하게 형성할 수 있으며 또한 나노선 형성에 있어서 결정화 방향을 제어하여 나노선의 대면적 정렬이 가능하며 추가 공정이나 별도의 템플릿 없이도 웨이퍼 크기 단위의 고성능 광검출 소자 어레이 및 이미지 센서 구현을 가능하게 할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도1은 본 발명의 일실시예인 나노선 어레이 제조방법의 순서도이다.
- 도2는 본 발명의 일실시예인 나노선 어레이 제조방법의 구조도이다.
- 도3은 본 발명에 있어서 스틱-슬립 모션의 모식도이다.
- 도4는 본 발명에 있어서 기존의 스틱-슬립 모션과의 비교를 나타낸 그림이다.
- 도5는 본 발명의 제조예1에 사용된 설비의 그림이다.
- 도6은 스틱-슬립 모션의 조절에 따른 나노선 성장을 나타낸 그림이다.
- 도7은 어닐링 및 퀘칭에 따른 특성이다.
- 도8은 어닐링 및 퀘칭에 따른 특성이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하

게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

- [0024] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0025] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0027] 도1을 참조하면 본 발명의 일실시예인 나노선 어레이 제조방법은 분산액을 준비하는 단계(S100); 상기 분산액(100)을 블레이드(200)와 기관(300) 사이에 위치시키는 단계; 상기 기관(300)상에 블레이드(200)의 스틱 모션으로 나노선 시드를 형성하는 시드 형성 단계(S300); 및 상기 기관(300)상에 블레이드(200)의 슬립 모션으로 시드로부터 슬립 모션의 방향으로 나노선(400)을 성장시키는 나노선 성장 단계(S400)를 포함할 수 있으며 상기 시드 형성 단계(S300) 및 상기 나노선 성장 단계(S400)의 시간을 제어하여 나노선(400)의 합성과 어레이 형성이 추가적인 공정 없이 동시에 진행 가능한 것을 특징으로 한다.
- [0028] 이때, 상기 시드 형성 단계(S300) 및 상기 나노선 성장 단계(S400)를 하나의 단위로 하여 상기 단위가 반복되어 대면적 나노선(400) 어레이 형성이 가능한 것을 특징으로 한다.
- [0029] 또한, 상기 스틱 모션은 3초 내지 5초이며 상기 슬립 모션은 4초 내지 6초인 것을 특징으로 한다.
- [0030] 또한, 상기 분산액(100)은 할라이드계 페로브스카이트 전구체 및 폴리스티렌을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 또한, 상기 할라이드계 페로브스카이트는 CsPbI₃인 것을 특징으로 한다.
- [0032] 또한, 상기 슬립 모션은 20 μ m 내지 30 μ m의 속도로 이동하는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 이하 상기 나노선 어레이 제조방법을 구체적으로 설명한다. 상기 분산액(100)은 할라이드계 페로브스카이트인 CsPbI₃의 전구체와 폴리스티렌을 적정비율(90% 대 10%)로 혼합하여 준비한다. 다만 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 분산액(100)에 폴리스티렌을 첨가하는 경우 이하 설명할 기존의 스틱-슬립 모션을 이용한 나노선(400) 어레이 형성 공정과 달리 템플릿의 도움 없이도 1차원(1-dimension) 형태를 유지하면서 페로브스카이트 나노선(400) 어레이를 형성할 수 있다. 상기 분산액(100)은 스틱-슬립 모션을 위한 나노선(400) 어레이 성장을 위해 블레이드(200)와 기관(300) 사이에 위치시킨다.
- [0034] 다음으로 도2를 참조하면, 상기 블레이드(200)는 상기 분산액(100)을 상기 기관(300)과 상기 블레이드(200) 사이에 담아두는 역할을 하며 상기 블레이드(200)를 고정된 채 상기 기관(300)을 상기 나노선(400)의 성장 방향과 반대 방향으로 이동시켜 상기 나노선(400)을 성장시키는 역할을 한다. 상기 블레이드(200)와 상기 기관(300)은 본 발명 기술분야의 당업자가 통상적으로 나노선 형성을 위해 사용하는 물질로 구성된 것을 포함한다.
- [0035] 다음으로 도3을 참조하여 상기 시드 형성 단계(S300)를 설명한다. 스틱 모션은 도3의 C 그림에 도시된 것과 같이 상기 블레이드(200)의 말단 부분과 상기 기관(300)이 모이는 부분에서 상기 분산액(100)의 핵성장이 일어나게 하기 위한 과정이다. 상기 스틱 모션은 상기 나노선(400) 어레이 형성을 위한 핵성장이 충분히 일어날 수 있도록 시간이 조절될 수 있다. 구체적으로 사용하는 분산액(100)과 목표하는 나노선(400) 어레이의 품질 등을 고려하여 스틱 모션의 시간을 조절할 수 있다.
- [0036] 다음으로 도3을 참조하여 상기 나노선 성장 단계(S400)를 설명한다. 상기 나노선 성장 단계(S400)는 상기 시드 형성 단계(S300)를 통해 상기 블레이드(200)의 말단 부분과 상기 기관(300)이 모이는 부분에 핵이 생성되면 이후 상기 기관(300)을 상기 나노선(400)을 성장시키려는 방향과 반대 방향으로 미끄러지듯 이동시키는 슬립 모션을 수행하는 방식으로 이루어진다. 상기 슬립 모션은 상기 분산액(100)과 목표하는 나노선(400) 어레이의 품질 및 길이 등을 고려하여 시간을 조절할 수 있다.
- [0037] 다음으로 상기 시드 형성 단계(S300) 및 상기 나노선 성장 단계(S400)는 상기 시드 형성 단계(S300)와 상기 나

나노선 성장 단계(S400)를 한 단위로 하여 반복된다. 이는 상기 스틱 모션과 상기 슬립 모션의 반복을 통해서 이루어진다. 이러한 반복 없이 상기 스틱 모션 후 계속되는 상기 슬립 모션을 하는 경우 나노선(400)의 성장이 불균일하며 끊기므로 품질을 고려하여 상기 시드 형성 단계(S300) 및 상기 나노선 성장 단계(S400)를 반복한다. 이러한 공정을 통해 상기 나노선(400) 성장 시에 상기 나노선(400) 어레이가 별도의 정렬 과정 없이도 어레이를 형성하며 성장하므로 추가적인 공정 없이 대면적으로 소자 응용을 위한 나노선(400) 성장이 가능한 점에 본 발명의 특징이 있다.

[0038] 다음으로 본 발명의 일실시예에 따른 나노선 어레이 제조방법은 상기 나노선을 어닐링 하는 단계(S500); 및 상기 어닐링한 나노선을 실온으로 급냉하는 퀀칭 단계(S600)를 포함할 수 있다.

[0039] 이때, 상기 어닐링 하는 단계(S500)는 Ar 글러브 박스에서 300℃ 이상의 온도에서 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0040] 도7을 참조하여 설명하면, 상기 분산액(100)으로부터 합성된 CsPbI₃는 사방 정계의 Y-phase CsPbI₃에 해당한다. 광학적 특성을 가지는 B-phase CsPbI₃가 되기 위하여 상기 합성된 나노선(400) 어레이는 300℃ 이상의 온도에서 어닐링 함에 따라 B-phase CsPbI₃가 되며 이후 상온으로 급냉(quenching)시킴에 따라 B-phase CsPbI₃를 유지하며 나노선(400) 어레이를 형성할 수 있다. 여기에서 상온이란 15℃ 내지 30℃의 온도를 의미한다.

[0041] 다음으로 본 발명의 일시예는 상기 나노선(400) 어레이 제조방법으로 제조되어 광검출 특성을 가지는 페로브스카이트 나노선(400) 어레이를 포함한다.

[0042] 다음으로 본 발명의 일실시예는 광검출 특성을 가지는 페로브스카이트 나노선 어레이를 포함하는 광검출 소자를 포함한다.

[0043] 제조예1

[0044] CsPbI₃를 이용하여 제조한 나노선 어레이의 최적화 설계

[0045] 도5 및 도6을 참고하여 설명하면, 도5와 같이 기판(300)상에 블레이드(200)를 스틱엔 슬립 모션으로 반복하여 공정하며, 도6의 (a) 그래프에서 보이는 바와 같이 스틱 모션과 슬립 모션을 반복하며 최적화를 수행하였다.

[0046] 구체적으로 본 발명의 일실시예인 할라이드계 페로브스카이트 CsPbI₃를 분산액(100)으로(이때, CsPbI₃ 전구체와 폴리스틸렌을 90% 대 10%의 비율로 혼합하여 준비한다) 하여 나노선(400) 어레이를 형성하였다. 도6을 참조하면, 가로축의 Growth time을 4.0초로 고정하고 Nucleation time을 변경하며 실험하였을 때, Nucleation time이 1.0초라면 핵을 성장시키기에 충분하지 않음을 확인할 수 있다. 동일 조건에서 Nucleation time을 2.0초로 하여 실험한 경우 핵이 일부분에서 형성되었으나 이후 진행된 슬립 모션에서 나노선(400) 어레이를 형성하기엔 충분하지 않은 시간임을 확인할 수 있다. 다음으로 동일 조건에서 Nucleation time을 3.0초로 하여 실험한 경우 핵 성장 및 이후 진행된 슬립 모션을 통해 나노선(400) 어레이가 충분히 형성된 모습을 확인할 수 있다. 따라서 상기 조건에서는 3.0초 이상의 Nucleation time이 요구됨을 확인할 수 있으며 상한에 있어서는 공정 시간과 수율을 고려하여 조절할 수 있다. 바람직하게는 3초 내지 5초를 제안한다.

[0047] 같은 방식으로 슬립 모션의 최적화 조건을 살펴보기 위해 도6을 참조하면, Nucleation time을 3.0초로 고정하고 슬립 모션의 시간(Growth time)을 조절할 때 형성되는 나노선(400) 어레이가 세로축에 나타나 있다. Growth time이 1.0초 내지 3.0초일 경우 스틱 모션을 통해 형성된 핵이 방향성 결정 성장을 하여 나노선(400) 어레이를 형성하기에는 충분하지 않은 시간임을 확인할 수 있다. 따라서 상기 조건에서 실험할 경우 슬립 모션은 4초 이상인 것이 요구되며, 상한에 있어서는 공정 시간과 수율을 고려하여 조절할 수 있다. 바람직하게는 4초 내지 6초인 것을 제안한다. 이를 속도로 환산하면 상기 슬립 모션의 속도는 20 μm 이상일 때, 바람직하게는 20 μm 내지 30 μm일 때 공정 시간과 공정 수율을 고려된 적절한 나노선(400) 어레이가 형성됨을 확인하였다.

[0048] 실험예1

[0049] CsPbI₃를 이용하여 제조한 나노선 어레이의 어닐링 및 퀀칭에 따른 특성

[0050] 도7 및 도8에 따르면 상기 제조예1에 따라 제조한 나노선(400) 어레이를 어닐링 및 퀀칭으로 하였을 때 나타나는 물성을 확인할 수 있다.

[0051] 도7a를 참조하면, 상기 나노선 성장 단계(S400)에 따라 합성된 CsPbI₃ 나노선(400) 어레이는 Y-phase CsPbI₃로 비-페로브스카이트에 해당한다. 상기 나노선 성장 단계(S400) 이후 상기 나노선 어닐링 단계(S500) 및 상기 나노선 퀀칭 단계(S600)를 수행함에 따라 광전자 활성(Optoelectronically-active)을 가지고 약간 왜곡된 입방정

계(cubic) 구조를 가지는 B-phase CsPbI₃로 상전이가 된다. 이때 상기 나노선 어닐링 단계(S500)는 Ar 분위기에 서 300℃의 온도에서 진행되며, 상기 나노선 켄칭 단계(S600)는 빠르게 실온으로 급냉되는 방식으로 수행된다.

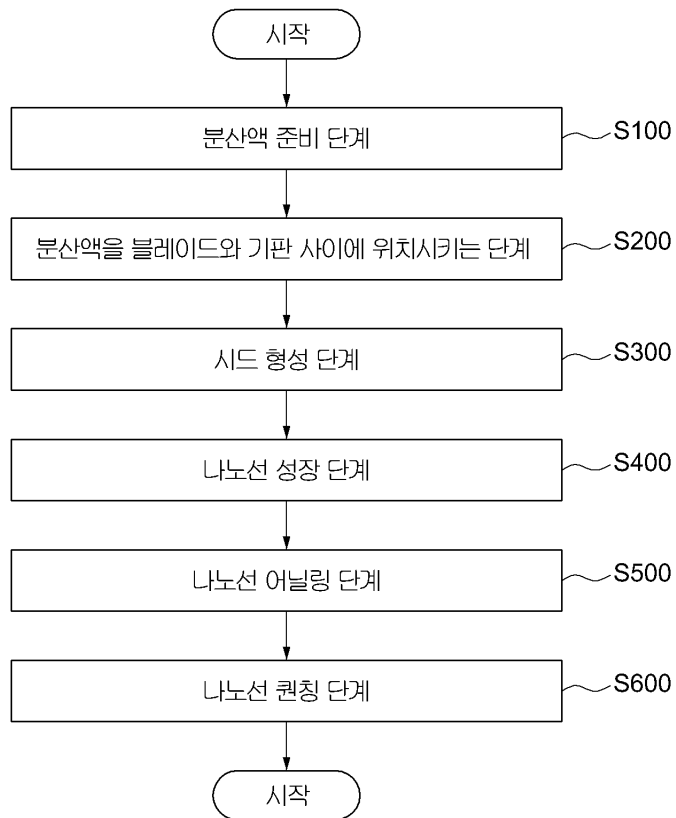
- [0052] 도7b는 상기 나노선 성장 단계(S400)에 따라 합성된 Y-phase CsPbI₃ 나노선(400) 어레이를 나타내는 이미지이다.
- [0053] 도7c 및 도7d는 각각 Y-phase CsPbI₃와 B-phase CsPbI₃ 나노선(400) 어레이의 TEM 이미지와 Electron Diffraction(ED) 패턴에 대한 이미지이다. 도7c를 살펴보면, [010] [101]방향으로 성장한 Y-phase CsPbI₃의 1D(1 Dimension) 나노선(400)의 TEM이미지와 ED 패턴을 확인할 수 있다. 반면 도7d를 참조하면 [010] [100]방향으로 성장한 B-phase CsPbI₃의 1D(1 Dimension) 나노선(400)의 TEM 이미지와 ED 패턴을 확인할 수 있다. 상기 TEM 및 ED 패턴을 분석하면, 이론적으로 B-phase CsPbI₃는 이상적인 입방정계(Cubic) 구조이어야 하나 상기 켄칭 단계에서의 급냉에 따라 격자 구조가 이완 및 왜곡(distorted)되어 왜곡된 입방정계(distorted cubic) 또는 사방정계(orthorhombic) 구조가 나타났음을 알 수 있다.
- [0054] 도7e는 마찬가지로 B-phase CsPbI₃의 TEM 이미지이다.
- [0055] 도7f는 상기 제조방법에 따라 제조된 CsPbI₃의 원소 분석(elemental mapping)을 나타내는 이미지이다. 도7f에 따르면 Cs가 18.8%, Pb가 20.0% 및 I가 61.2%로 구성되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0056] 도7g는 상기 나노선 어닐링 단계(S500) 및 상기 나노선 켄칭 단계(S600)가 수행된 B-phase CsPbI₃ 나노선(400) 어레이의 X-Ray Diffraction(XRD) 측정 이미지이다. 도7g에 따르면 주된 피크(major peaks) 근처의 갈라진 부수적 피크(minor peaks)는 상기 켄칭 단계에서의 급냉 과정에 의해 격자 구조의 왜곡이 발생한 것을 나타낸다.
- [0057] 도7h는 Photo-Luminescence(PL) 분석 데이터이다. 알려진 바에 따르면 Y-phase CsPbI₃의 PL 스펙트럼은 도7h의 내부 그래프에 나타난 것처럼 450nm와 530nm 부근에서 약한 세기의 피크를 보인다. 이와 달리 측정된 PL 분석 데이터는 700nm 부근에서 강한 세기의 피크를 가지는 모습을 보였으며 이는 Y-phase CsPbI₃가 성공적으로 B-phase CsPbI₃로 변환되었음을 나타낸다.
- [0058] 도8a는 페로브스카이트 나노선(400) 어레이를 가능하게 하는 수정된 스틱 슬립 모션의 장점을 최대한 활용하고자 대규모의 나노선(400) 어레이를 제조한 이미지이다. 6x6으로 제조하였으며 Au 전극을 핵생성의 시작점(starting point)으로 패턴을 한 뒤 상기 나노선 어레이 제조방법에 따라 수정된 스틱 슬립 모션으로 나노선(400) 어레이를 형성하였다.
- [0059] 상기 도8a에서 제조한 나노선(400) 어레이의 특성을 살피기 위해 도8b 내지 도8f를 참조한다. 도8b를 살펴보면, Current-Voltage 측정이며 파란색 커브는 암전류(dark current)를 나타내며 빨간색 커브는 광이 존재하는 조건에서의 전류(이하, 광전류)를 나타낸다. 측정된 암전류와 광전류는 상기 제조된 36개(6x6)의 전체에서 10배 이내의 작은 편차를 가짐을 확인할 수 있다.
- [0060] 구체적인 전기적, 광전자적(optoelectronic) 특성 분석을 위해 도8c 내지 도8f에는 각각 암전류 분포, 광전류 분포, 광전류 대비 암전류의 비율 분포 및 광응답성 분포를 측정하여 나타내었다.
- [0061] 상기 나노선 어레이 제조방법에 따라 광검측기를 제조하여 검측이 제대로 수행되는지 확인하였다. 도8g는 상기 나노선 어레이 제조방법에 따라 제조된 광검측기가 작동하는 모습을 개략적으로 나타낸 것이다. 측정을 위해 광원은 650nm의 파장을 가지며 optical power가 7W-10W인 것을 이용하였다. 도8h는 문자 Y와 S의 형태로 광원을 상기 제조방법에 따라 제조한 광검측기에 조사하였을 때 측정된 광을 2D 이미지로 나타낸 검측 결과이며 이를 통해 상기 나노선 어레이 제조방법에 따른 광검측기의 나노선(400) 어레이가 제대로 기능을 함을 확인할 수 있다.
- [0062] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0063] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

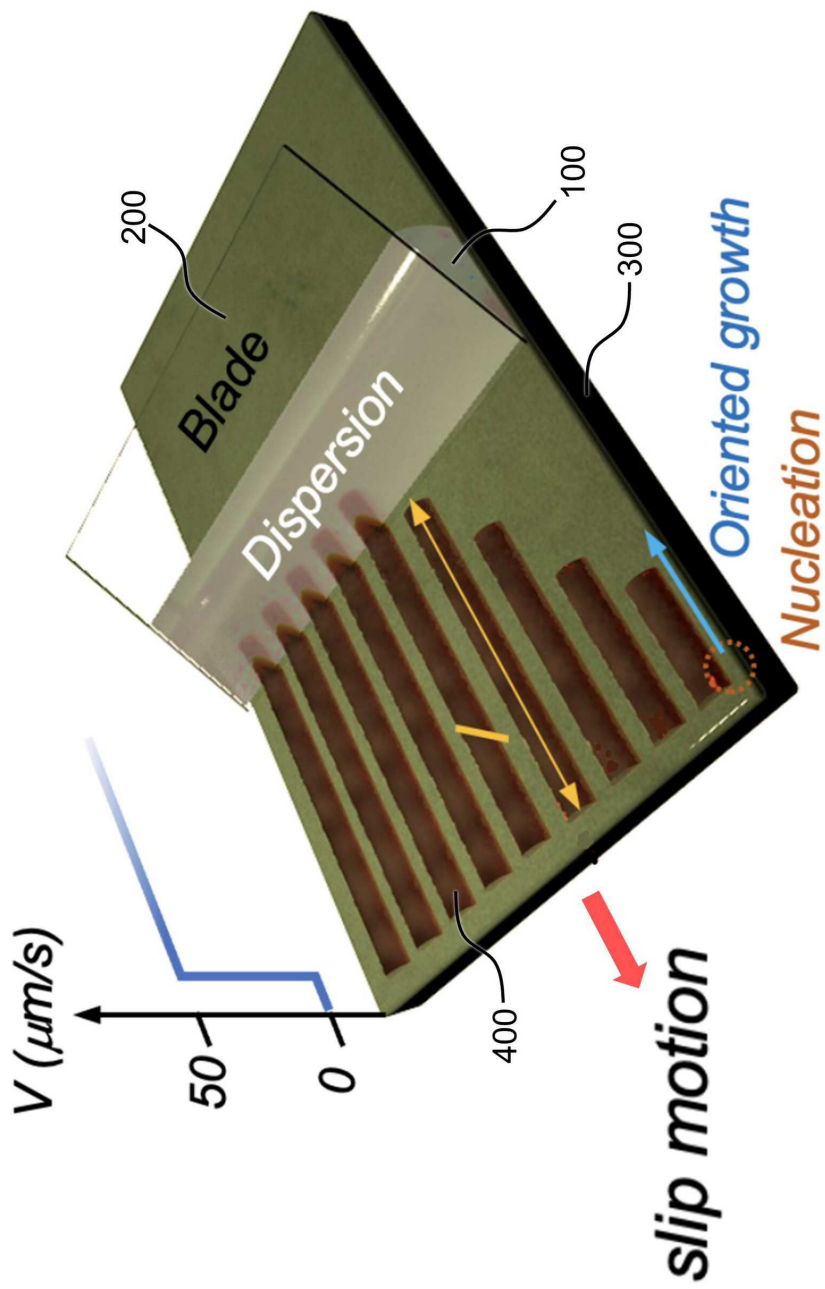
[0064] 100 : 분산액
200 : 블레이드
300 : 기판
400 : 나노선

도면

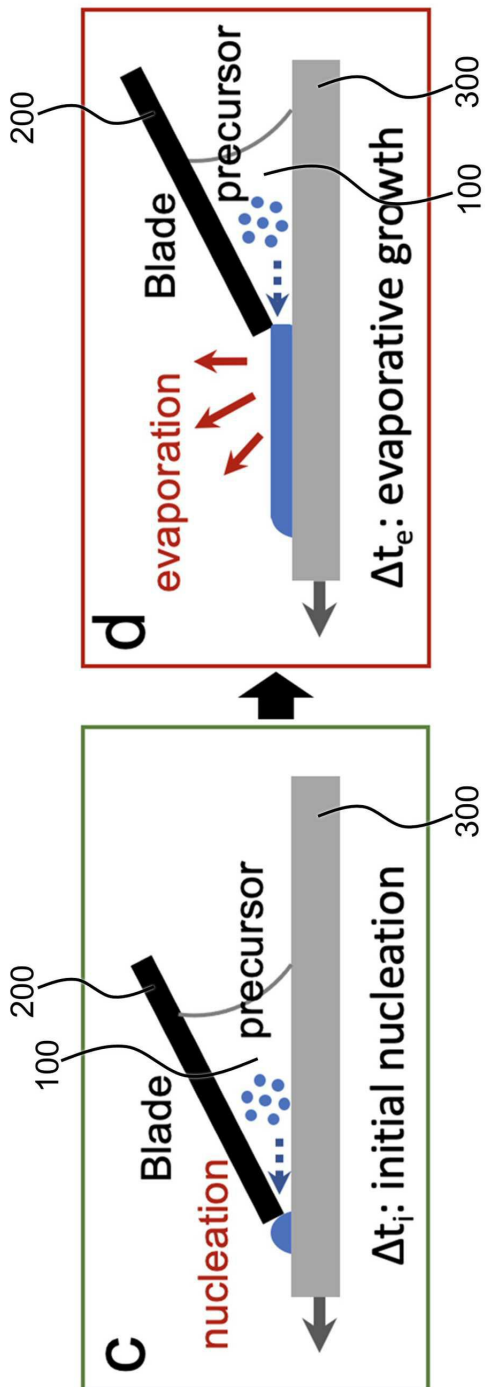
도면1



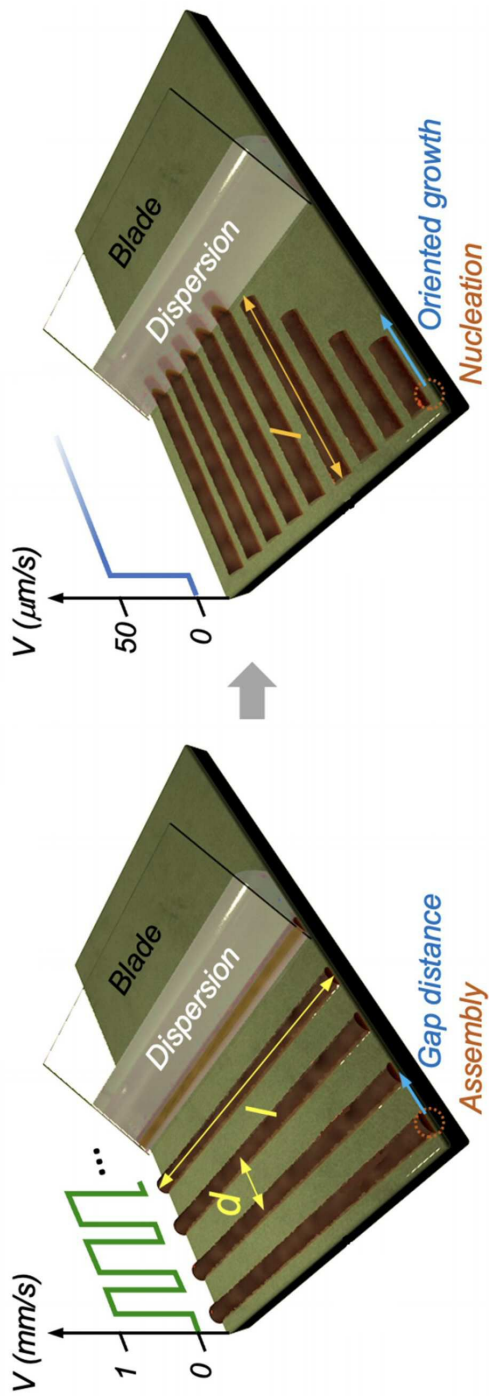
도면2



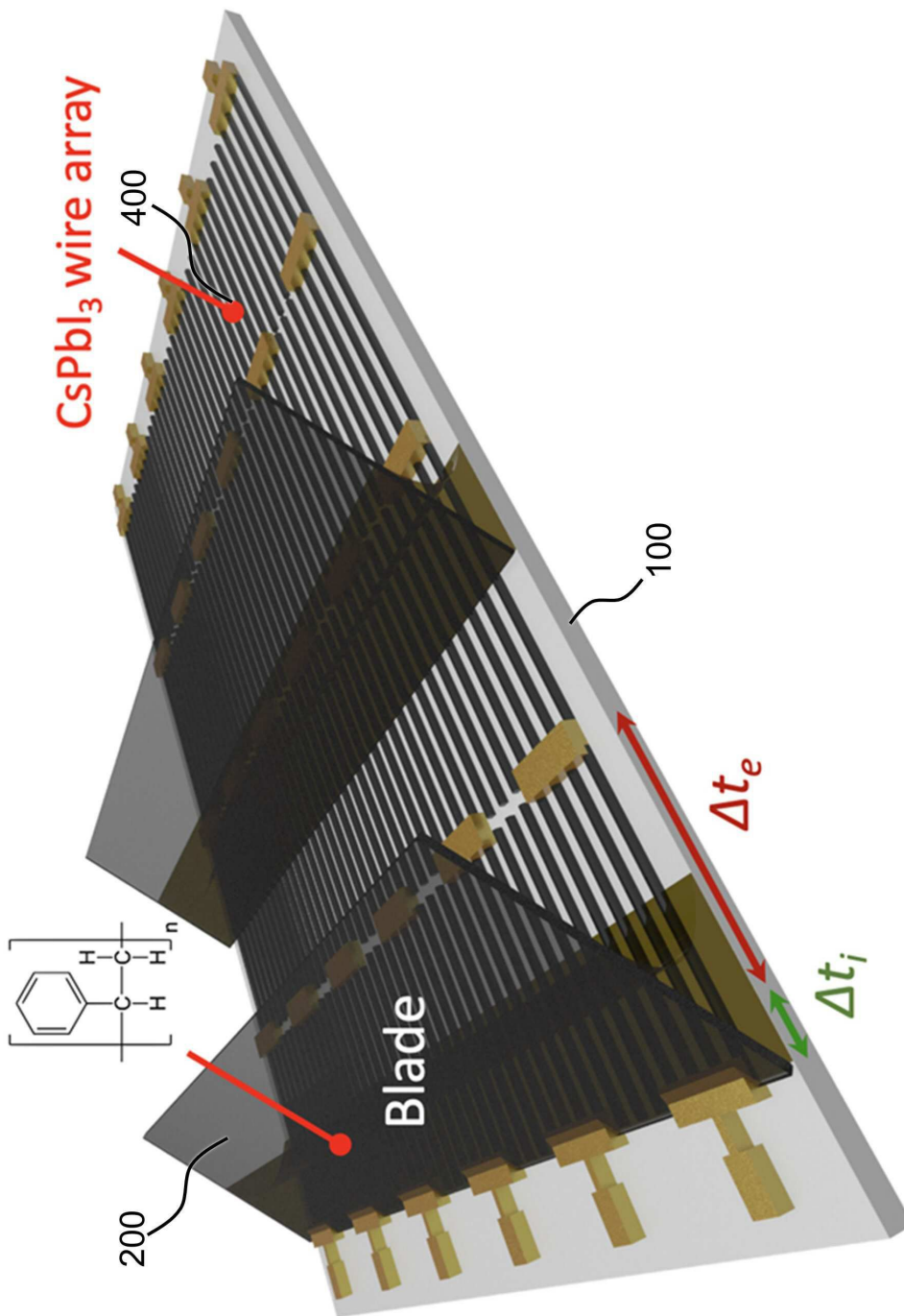
도면3



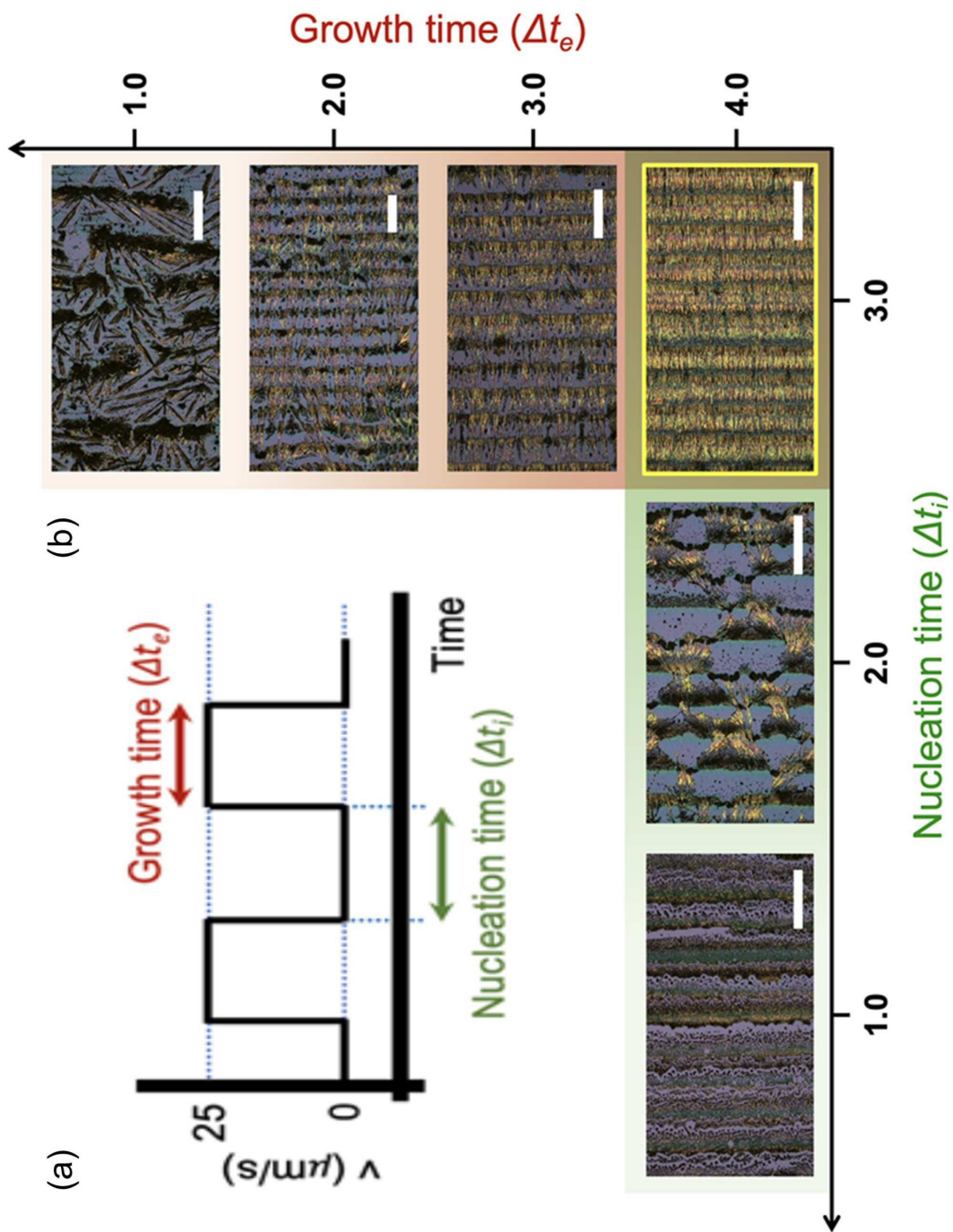
도면4



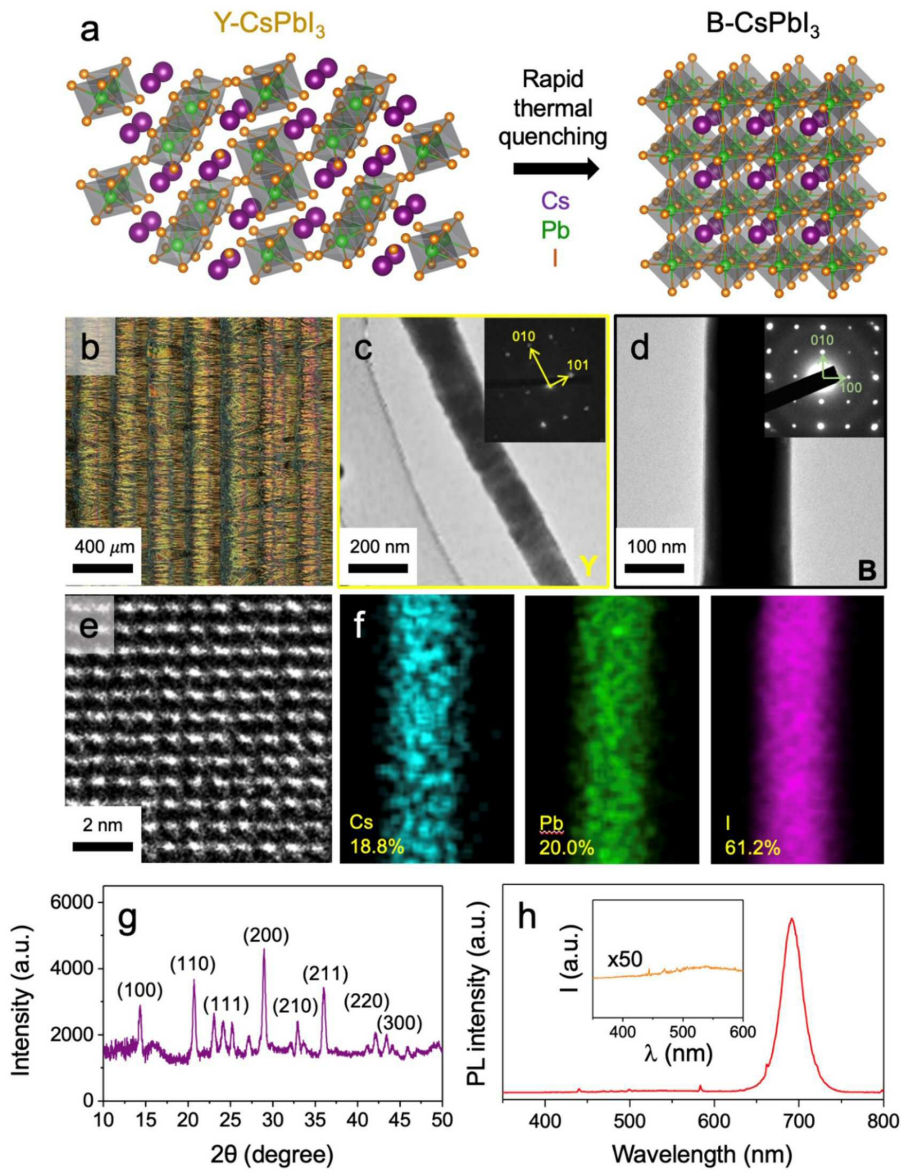
도면5



도면6



도면7



도면8

