

## CdSe/ZnS 나노결정 양자점 Pyrolysis 제조와 발광다이오드 소자로의 응용

강승희 · 키란쿠마르 · 손기철 · 허훈희 · 김경현\* · 허철\* · 김의태†

충남대학교 나노공학부 재료공학과, \*한국전자통신연구원

## Pyrolysis Synthesis of CdSe/ZnS Nanocrystal Quantum Dots and Their Application to Light-Emitting Diodes

Seung-Hee Kang, Kiran Kumar, Kee-Chul Son, Hoon-Hoe Huh, Kyung-Hyun Kim\*,  
Chul Huh\*, and Eui-Tae Kim†

Division of Nano Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

\*Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejeon 305-350, Korea

(2008년 6월 29일 접수 : 2008년 7월 14일 최종수정 : 2008년 7월 14일 채택)

**Abstract** We report on the light-emitting diode (LED) characteristics of core-shell CdSe/ZnS nanocrystal quantum dots (QDs) embedded in TiO<sub>2</sub> thin films on a Si substrate. A simple p-n junction could be formed when nanocrystal QDs on a p-type Si substrate were embedded in ~5 nm thick TiO<sub>2</sub> thin film, which is inherently an n-type semiconductor. The TiO<sub>2</sub> thin film was deposited over QDs at 200°C using plasma-enhanced metallorganic chemical vapor deposition. The LED structure of TiO<sub>2</sub>/QDs/Si showed typical p-n diode current-voltage and electroluminescence characteristics. The colloidal core-shell CdSe/ZnS QDs were synthesized via pyrolysis in the range of 220-280°C. Pyrolysis conditions were optimized through systematic studies as functions of synthesis temperature, reaction time, and surfactant amount.

**Key words** CdSe/ZnS nanocrystal light-emitting diode; colloidal quantum dots; TiO<sub>2</sub>; pyrolysis; chemical vapor deposition.

### 1. 서 론

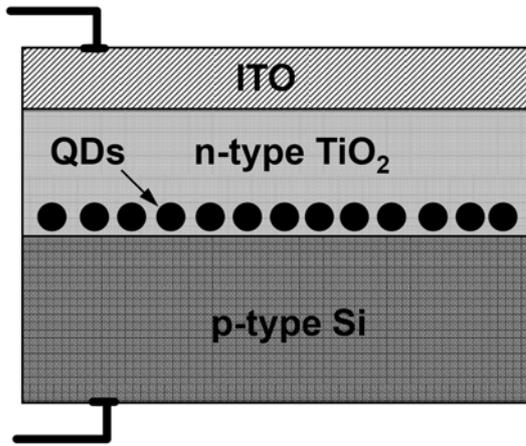
반도체 양자점(quantum dot)은 에너지상태밀도가 델타 함수특성을 갖는 등 양자우물(quantum well)이나 양자선(quantum wire)과는 다른 독특한 전기적 광학적 특성을 보여 최근 이를 활용한 전자 및 광전자소자 응용연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1-6)</sup> 특히 콜로이드법에 의한 반도체 나노결정 양자점은 알맞은 전구체(precursor)의 선택과 표면활성제의 종류와 농도, 성장온도 등을 제어함으로써 다양한 재료와 여러 가지 형상의 나노구조로 선택적으로 제조될 수 있어 최근 크게 각광받고 있다.<sup>3-5)</sup> 반도체 나노결정은 용액 상에서 제조되는 특성상 바이오 표지자(biological labelling) 등의 수용액 분위기에서의 응용연구에 많이 사용되어 오고 있다.<sup>7-9)</sup> 한편으로는 뛰어난 광학특성과 다양한 색 구현이 용이한 장점을 활용한 발광다이오드나 레이저소자 응용연구가 활발히 진행되고 있으나 대부분 고분자 같은 부드러운 재료와 결합된 형태로 이용되고 있다.<sup>6,10,11)</sup> 부드러운 재료와 결합된 반도체

나노결정은 플렉시블 기판 위에 적용될 수 있는 장점이 있는 반면에, 산화물 같은 딱딱한 재료 안에 있는 나노결정은 전기적, 화학적, 기계적 안정성이 보다 뛰어난 장점이 있다. 특히 반도체 나노결정을 산화물에 임베딩시킨 경우 기존 Si CMOS 공정과 완벽한 적합성을 구현할 수 있어 대면적의 Si 웨이퍼 위에서 저비용으로 포토닉스 소자 및 전자소자와 포토닉스 소자가 집적화된 소자가 구현될 수 있는 장점을 가지고 있다. 최근 졸-겔 합성법을 사용하여 CdSe나 CdS 나노결정을 TiO<sub>2</sub>나 SiO<sub>2</sub> 산화물과 결합시킨 형태를 사용하여 광학적 펌핑에 의한 레이징(lasing) 특성을 구현한 결과가 보고되었다.<sup>12,13)</sup> 그러나 아직 전계발광(electroluminescence: EL)이나 전기적으로 펌핑된 레이징 특성 결과는 보고되고 있지 않다.

본 연구에서는 Fig. 1에서 보인 것과 같이 콜로이드법으로 합성된 core-shell 구조의 CdSe/ZnS 나노결정 양자점을 p형 Si 웨이퍼 위에서 TiO<sub>2</sub> 박막 안에 임베딩하여 발광다이오드 소자를 제작하여 EL 특성을 구현하고자 하였다. 이때 TiO<sub>2</sub>는 n형 반도체이기 때문에 p형 Si 위에 증착 시 p-n 접합을 손쉽게 구현할 수 있을 것으로 기대하였다. TiO<sub>2</sub> 박막은 Si 공정에 적합할 뿐만 아니라 200°C 미만의 비교적 저온에서도 증착이 가능한 plasma-

†Corresponding author

E-Mail : etkim@cnu.ac.kr (E. T. Kim)



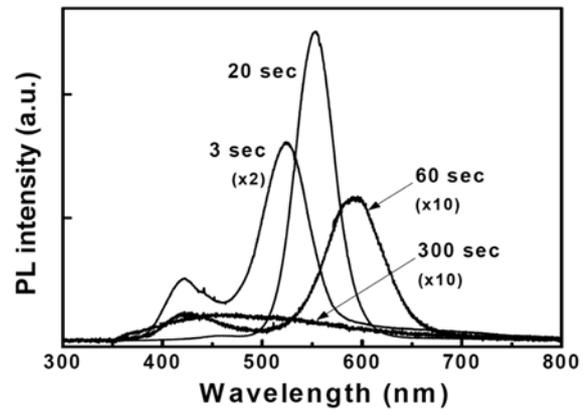
**Fig. 1.** A schematic diagram of light-emitting diode structure with CdSe/ZnS nanocrystal quantum dots (QDs) embedded in TiO<sub>2</sub> thin film.

enhanced metallorganic chemical vapor deposition (PEMOVCD) 법을 사용하였다. 또한 콜로이드 CdSe/ZnS 나노결정 합성에 있어서 합성온도 등의 주요 변수들에 따른 나노결정 성장 특성을 논의하고자 한다.

## 2. 실험 방법

Core-shell 구조의 CdSe/ZnS 나노결정 양자점은 pyrolysis 법에 의해 제조되어졌다. 둥근 3구 플라스크에서 Ar 가스를 지속적으로 유입시키는 가운데 12.7 mg의 CdO와 160 mg의 dodecanoic acid를 200°C까지 가열한 후 triethylphosphine oxide (TOPO)와 hexadecylamine (HDA) 각각 1.8 g 또는 2.5 g을 주입하였다. 이를 원하는 CdSe 나노결정 합성온도까지 올린 후 2 ml의 trioctylphosphine (TOP)에 80 mg의 Se를 녹인 Se 전구체를 빠르게 주입하여 반응시켜 CdSe 나노결정을 합성하였다. 이후 ZnS shell 구조 형성을 위해 플라스크 온도를 200°C까지 낮추어 Zn과 S 전구체를 1분에 걸쳐 한 방울씩 떨어뜨리는 방식으로 주입하였다. Zn과 S 전구체는 1 ml의 diethylzinc (ZnEt<sub>2</sub>)과 250 μl의 hexamethyldisilathiane ((TMS)<sub>2</sub>S), 2 ml의 TOP을 섞어 제조하였다. Zn과 S 전구체 주입이 끝난 후 플라스크 온도를 180°C까지 낮추어 1시간 동안 유지하여 ZnS shell 구조를 형성하였다. 반응이 완료된 후 플라스크를 상온으로 냉각시키고 클로로폼과 메탄올을 섞어 만든 용액으로 3-5 차례 린스하여 원하는 CdSe/ZnS 나노결정 양자점을 얻었다. 이러한 양자점의 결정구조학적 특성과 광학적 특성은 각각 투과전자현미경(JEOL 2100F, 200 kV)과 325 nm의 helium-cadmium (He-Cd) 레이저를 사용한 광발광(photoluminescence: PL)을 이용하여 평가되어졌다.

발광다이오드 소자를 제작하기 위하여 CdSe/ZnS 나노



**Fig. 2.** PL spectra of CdSe/ZnS nanocrystal QDs synthesized at 240°C for various reaction time (3, 20, 60, and 300 sec). The excitation was by 325 nm He-Cd laser at room temperature.

결정을 p-type Si 위에 스핀 코팅법을 통해 고르게 분산시켰다. 시편은 기관 위의 클로로폼이 자연 기화를 통해 제거되기를 약 20-30분 정도 기다린 후 PEMOCVD chamber로 장입이 되어 TiO<sub>2</sub> 박막이 증착되어졌다. Ti 유기금속 전구체는 200°C 미만의 온도에서도 양질의 TiO<sub>2</sub>를 형성하기에 유리한 titanium tetra isopropoxide (Ti(OiC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>)를 사용하였으며, 30°C에서 아르곤 가스 50 SCCM을 사용하여 bubbling되어져 반응 챔버로 유입시켰다. 증착온도와 RF 플라즈마 출력은 각각 200°C와 40 W로 고정하였으며, 증착압력은 1.2 Torr, 산소가스는 30 SCCM, 전체 가스 유량은 200 SCCM을 사용하였다. TiO<sub>2</sub>가 증착된 후 전류 분산(current spreading) 층으로 indium tin oxide (ITO)를 pulsed-laser deposition법으로 150°C에서 약 100 nm 두께로 증착하였다. 이후 자외선 포토 리소그라피와 식각공정을 통해 지름 0.5 μm의 메사구조의 발광다이오드 소자를 제작하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Figure 2는 CdSe 합성온도 240°C에서 반응시간을 3초에서 300초까지 변화시킴에 따른 CdSe/ZnS 나노결정 양자점들의 광발광 특성을 보인 것이다. 반응시간 3초에서는 광발광 피크가 420 nm와 525 nm 두 파장에서 나타나는 bimodal 크기 분포를 가지는 나노결정이 형성되었음을 알 수 있다. 반응시간을 20초로 늘린 경우, 나노결정 크기가 더 커지면서 광발광 피크가 장파장 쪽으로 천이되었으며 나노결정이 보다 균일하게 형성되어 550 nm에서 하나의 광발광 피크만 관찰되었다. 반응시간 60초인 경우, 광발광 피크는 더욱 장파장 천이되어 595 nm에서 관찰되었다. 그러나 반응시간을 300초로 크게 늘린 경우에는 60초에 비해 더 긴 장파장 쪽에서 광발광 피

크를 관찰할 수 없을 뿐만 아니라 광발광 효율이 크게 감소됨을 볼 수 있다. 이는 반응시간이 길어짐에 따라 크기가 큰 나노결정이 작은 나노결정과 합쳐져 커지는 Oswald ripening 효과가 가속화되면서 양자효과를 보일 수 있는 크기보다 큰 입자가 형성되었기 때문일 것으로 사료된다. 반응시간 60초의 나노결정 광발광 효율도 20 초에 비해 크게 떨어짐을 볼 수 있는데 이 또한 Oswald ripening 효과가 크게 작용한 것으로 보인다.

Fig. 3은 CdSe 합성 초기에 주입된 표면활성제인 TOPO와 HDA 양에 따른 CdSe/ZnS 나노결정의 광발광 스펙트럼을 보인 것이다. 합성온도는 240°C이었고 반응시간은 3초이었다. 표면활성제 양이 1.8 g을 넣어 합성된 경우 bimodal 크기 분포를 가지는 CdSe/ZnS 나노결정이 합성된 반면, 2.5 g으로 양을 늘린 경우 광발광 효율이 크게 향상되었으며 보다 균일한 나노결정이 형성됨을 알 수 있다. 2.5 g으로 합성된 나노결정을 200°C에서 300 초간 어닐링(annealing)한 경우 나노결정 크기가 커지면서 광발광 피크가 590 nm로 장파장 천이되었다. 일반적으로 나노결정을 어닐링하는 경우 결정결함이 제거되면서 광발광 효율이 향상되는데 반해 오히려 광발광 효율이 감소하고 있다. 이는 부분적으로는 어닐링 온도가 높거나 시간이 너무 길어 Oswald ripening에 의한 역효과일 수도 있지만 반응 플라스크로의 외부 공기 유입 가능성을 배제할 수 없다. 표면활성제의 역할중의 하나는 반응물질이나 형성된 나노결정의 표면보호인데, 표면활성제 양이 1.8 g으로 적은 경우 광발광 효율이 떨어진 것 또한 외부 공기에 의한 오염 가능성일 수 있다. 따라서 외부 분위기를 제어할 수 있는 globe box 안에서 N<sub>2</sub> 분위기를 만든 다음 CdSe/ZnS 합성을 시도하였다. Fig. 4에서 보인 것과 같이 N<sub>2</sub> 분위기에서 합성한 경우(240°C/N<sub>2</sub>)

로 표기) 분위기를 제어하지 않은 것에(240°C로 표기) 비해 광발광 효율이 크게 증가하였을 뿐만 아니라 광발광 피크 또한 560 nm로 장파장 천이되었다.

N<sub>2</sub> 분위기로 제어되는 환경에서 반응온도에 따른 CdSe/ZnS 나노결정 성장특성을 조사하였다. 반응시간은 3초, 표면활성제 양은 2.5 g으로 고정하였다. Fig. 4에서 보는 것과 같이 240°C에서 280°C로 반응온도가 올라감에 따라 일반적으로 예상된 것과 같이 나노결정 크기가 커지면서 광발광 피크 또한 점차 장파장 쪽으로 천이됨을 볼 수 있다. 그러나 반응온도를 220°C로 낮춘 경우 오히려 가장 큰 나노결정이 형성되었음을 나타내는 605 nm에서 광발광 피크를 보이고 있다. 이는 온도가 크게 낮아짐에 따라 반응 초기에 형성되는 나노결정의 수가 크게 감소할 수 있고 일단 형성된 나노결정들은 상대적으로 주위의 나노결정들과의 경쟁 없이 Cd 및 Se 전구체를 빠르게 공급받으면서 크게 성장하기 때문인 것으로 사료된다. 합성된 CdSe/ZnS 나노결정 양자점은 투과전자현미경을 사용하여 크기 및 결정구조가 분석되어졌다. N<sub>2</sub> 분위기 240°C에서 3초간 합성된 CdSe/ZnS 나노결정의 평균 크기는 약 5 nm 정도이었으며 매우 우수한 결정성을 가진 것을 확인하였다. 그 밖의 다른 나노결정들의 크기와 광특성과의 상관관계는 분석 중이며 자세한 결과는 추후 보고될 것이다.

240°C에서 3초간 합성된 CdSe/ZnS 나노결정을 사용하여 Fig. 1에서 보인 발광다이오드 메사구조를 제조하여 소자특성을 조사하였다. CdSe/ZnS 나노결정의 크기가 약 4-6 nm로 매우 작으므로 Kelvin 효과가<sup>14)</sup> 극대화 되어 증기압이 벌크에 비해 크게 증가되고 열적으로 매우 불안정해 질 수 있다. 최근 본 연구팀은 TiO<sub>2</sub> 증착온도와 RF 플라즈마 분위기에서의 CdSe/ZnS 나노결정의 열적안정성

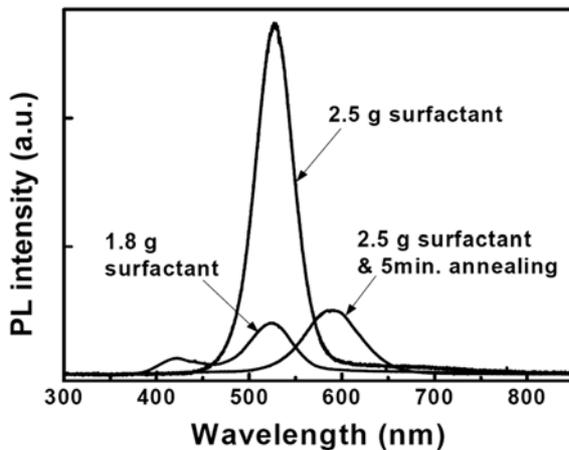


Fig. 3. PL spectra of CdSe/ZnS nanocrystal QDs synthesized with two different amounts (1.8 and 2.5 g) of surfactants (TOPO and HDA).

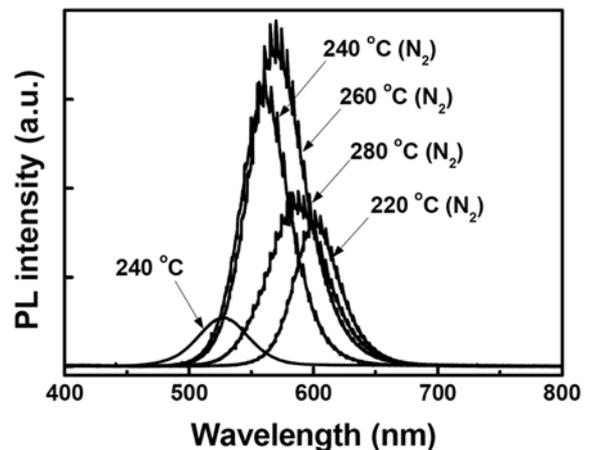
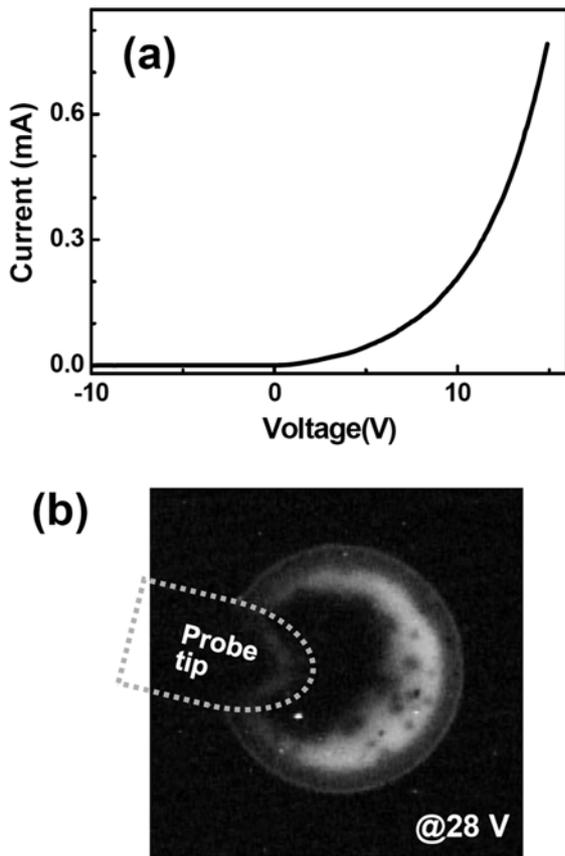


Fig. 4. PL spectra of CdSe/ZnS nanocrystal QDs synthesized at various temperatures (220, 240, 280 and 280°C). The reaction flask was contained under air or N<sub>2</sub> environment.



**Fig. 3.** (a) Typical current-voltage curve of  $\text{TiO}_2/\text{QDs}/\text{Si}$  LED devices. (b) CCD image of EL characteristics at 28 V.

에 대해 체계적인 연구를 수행하였다. 이러한 연구를 통해  $\text{TiO}_2$  증착 중에  $\text{CdSe}/\text{ZnS}$  나노결정이 열에 의해서나 플라즈마에 의해 손상을 최소화 하도록 증착온도를  $200^\circ\text{C}$ 로 고정하였다. Fig. 5(a)는  $\text{CdSe}/\text{ZnS}$  나노결정이 약 50 nm 두께의  $\text{TiO}_2$ 에 의해 임베딩된 발광다이오드 소자의 전류-전압 특성을 보인 것이다. P 형 Si 위에 n 형  $\text{TiO}_2$ 에 의해 전형적인 p-n 접합 다이오드 특성을 가진 것을 확인할 수 있었다. Fig. 5(b)는 인가전압 28 V에서 CCD 카메라로 얻은 전계발광 사진을 보인 것이다. 메사의 가장자리 부근에서 보다 강한 EL 특성을 보인 것을 확인할 수 있었다. 이는 메사 가장자리에 전압이 보다 집중되었기 때문인 것으로 보이며, 메사 크기를 지름  $200\ \mu\text{m}$  크기로 줄인 경우 메사 전체에서 고르게 발광하는 전계발광 특성을 얻을 수 있었다.  $\text{TiO}_2$  두께를 200 nm 정도로 증가시킨 경우에도 p-n 다이오드 전류-전압 특성은 얻을 수 있었으나 두꺼운  $\text{TiO}_2$ 에서의 큰 전압 강하 때문에 양자점 내로 전자와 정공 주입 효율이 크게 떨어져 전계발광 특성은 관찰할 수 없었다. 또한  $\text{TiO}_2$  증착 중에 산소를 공급하지 않고 성장시켜 산소결함에 의한 전자농도를 크게 증가시켜 전계발광 효율을 피한

reduced  $\text{TiO}_2$  박막의 경우에는 100 nm 두께에서도 전계발광 특성을 확인하였으나 소자의 누설전류가 50 nm 두께의  $\text{TiO}_2$ 에 비해 약 100배 정도( $-1\ \text{V}$ 에서  $1.12 \times 10^{-4}\ \text{A}/\text{cm}^2$ ) 증가하여 오히려 작동전압이 40 V 이상으로 증가하였을 뿐만 아니라 전계발광 효율 또한 크게 감소하였다.<sup>15)</sup>  $\text{TiO}_2$  박막에 임베딩된  $\text{CdSe}/\text{ZnS}$  나노결정 양자점의 낮은 전계발광 효율 특성은  $\text{TiO}_2$ 와 양자점 간의 계면결함에 의해 전자와 정공이 양자점 안으로 효과적으로 주입되지 못하는 것이 주요 요인 중의 하나인 것으로 사료된다. 최근 본 연구팀은 나노결정 표면에 존재하는 유기물인 TOPO를  $\text{H}_2$  플라즈마 하에서 제거하여 계면 특성을 개선시켜 전계발광 특성을 크게 향상시킨 결과를 얻었으며, 자세한 결과는 다른 논문에서 논의될 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 p 형 Si 반도체 위에 콜로이드  $\text{CdSe}/\text{ZnS}$  나노결정 양자점을 n 형 반도체인  $\text{TiO}_2$  박막 안으로 임베딩하여 p-n 접합 발광다이오드 소자를 구현하였다. 이러한 소자 구조에서 전형적인 p-n 다이오드 전류-전압 특성을 얻었으며 전계발광 특성을 구현하였다. 사용된  $\text{CdSe}/\text{ZnS}$  나노결정 양자점은 pyrolysis 법을 사용하여 제조되어졌으며  $\text{CdSe}/\text{ZnS}$  나노결정 합성의 주요 변수인 반응 온도 및 반응시간, 표면활성제 양에 따른 나노결정 특성이 체계적으로 연구되어졌다. 반응온도  $220^\circ\text{C}$ 에서  $280^\circ\text{C}$  사이에서 540-605 nm 정도의 광발광 피크를 가지는 고품질의 나노결정 양자점이 합성되었음을 확인하였으며  $240^\circ\text{C}$ 에서 3초간 반응시킨 경우 560 nm의 광발광 피크를 보였고, 나노결정의 크기는 약 4-6 nm 이었다.

#### 감사의 글

본 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2006-331-D00260).

#### 참 고 문 헌

1. D. Bimberg, M. Grundmann and N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*, p.1, Wiley, Chichester, (1999).
2. E. T. Kim, Z. H. Chen and A. Madhukar, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3341 (2001).
3. A. P. Alivisatos, *Science*, **271**, 933 (1996).
4. X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich and A. P. Alivisatos, *Nature*, **404**, 59 (2000).
5. C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706 (1993).
6. S. Coe, W. K. Woo, M. Bawendi and V. Bulovic, *Nature*, **420**, 800 (2002).

7. M. P. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss and A. P. Alivisatos, *Science*, **281**, 2013 (1998).
8. W. C. W. Chan and S. Nie, *Science*, **281**, 2016 (1998).
9. B. Dubertret, P. Paris, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlouand and A. Libchaber, *Science*, **298**, 1759 (2002).
10. J. Lee, V. C. Sundar, J. R. Heine, M. G. Bawendi and K. F. Jensen, *Adv. Mater.*, **15**, 1102 (2000).
11. W. Huynh, J. J. Dittmer and A. P. Alivisatos, *Science*, **295**, 2425 (2002).
12. H. J. Eisler, V. C. Sundar, M. G. Bawendi, M. Walsh, H. I. Smith and V. Klimov, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4014 (2002).
13. Y. Chan, J. S. Steckel, P. T. Snee, J. M. Caruge, J. M. Hodgkiss, D. G. Nocera and M. G. Bawendi, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 073102 (2005).
14. W. Thompson, *Phil. Mag.*, **42**, 449 (1871).
15. S. H. Kang, K. C. Son, H. H. Huh, C. S. Lee, K. H. Kim, C. Huh and E. T. Kim, *Phys. Stat. Sol.* (in press)