

3 콜로이드 나노 입자와 금속-칼코겐화물 기반의 양자점 트랜지스터 구현 기술

글_강여경 석사과정 · 김명길 교수 | 중앙대학교 화학과

1. 서론

다양한 전기, 광학적 소자 제작에 있어 저비용(low-cost), 저온(low-temperature), 대면적(large-scale) 공정의 중요성은 지속적으로 증가하고 있는 추세이다. 따라서 산업에서의 적용 확대를 위해 현재, 다양한 물질과 이를 이용한 공정 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중, 스핀 코팅, 딥코팅(dip-coating), 스프레이코팅과 같은 용액 공정(solution process)은 고가의 설비, 유지비용이 요구되는 진공 공정의 단점을 보완하는 동시에, 진공 분위기 유지를 위한 추가적인 시간이 소요되는 비효율적인 측면을 개선한다는 점에서 장점을 지니고 있다. 따라서 용액 상의 기능성 화학소재는 상대적으로 간편한 공정과정뿐만 아니라, 소자의 물성 측면에서도 고성능화에 기여한다는 점에서 주목할 만한 부분이며, 그중에서도 콜로이드 나노 입자에 대한 관심은 꾸준히 이어져 오고 있다 [1-4].

콜로이드 나노 입자의 전자구조는 물질의 종류뿐만 아니라 나노 입자의 크기에 따른 고유한 성질을 지니므로, 입자의 크기에 따른 밴드

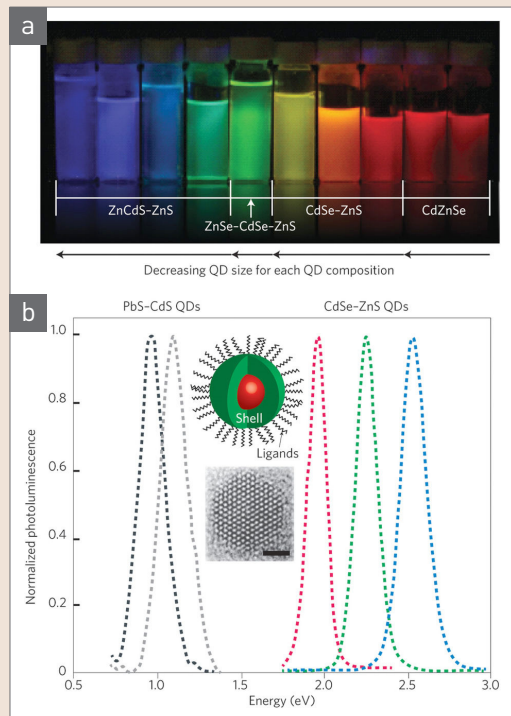


그림 1 ▶ (a) 양자점의 입자 크기 및 조성에 따른 발광 색의 조절과 (b) 협대역 근적외선(NIR) 발광으로의 확장 [10].

갭(band-gap) 조절이 가능하기 때문에 우수한 전기적, 광학적 소재로 그 가치를 인정받아 다양한 분야에 적용되고 있다 [10]. 이러한 양자 구속 효과(quantum confinement effect)를 통해, 디스플레이 분야에서는 더욱 정밀한 색을 구현할 수 있으며, 태양 전지에서는 기존 대비 더 넓은 영역의 태양광을 흡수할 수 있다. 또한, 대략 700~1,400 nm에 해당하는 근적외선(near-infrared; NIR) 파장 영역에 대한 반응성을 통해, 광 트랜지스터에 기반을 둔 센서 분야에서도 나노 입자를 이용한 연구가 진행되고 있다 [2,10-12,14].

일반적으로 나노 입자는 무기소재의 용액화가 가능한 동시에, 입자 표면의 리간드 효과로 인한 다양한 특성을 나타낼 수 있다. 하지만, 대부분의 나노 입자의 합성에서 표면 안정화에 필수적인 긴 유기리간드가 표면에 결합한 경우에는 전하의 흐름(charge transfer)을 방해한다는 점에서 리간드 교환이 중요한데 이는 본문에서 다시 언급할 것이다 [4기].

본고에서는 나노 입자 즉, 양자점(quantum dot; QD)과 더불어 양자점 간의 원활한 전하이동을 가능하게 하는 금속-칼코겐화물(metal-chalcogenide; MCC) 리간드를 활용한 양자점 트랜지스터 구현에 대해 소개하고자 한다. 본문에서는 전계 효과 트랜지스터(field-effect transistor; FET)의 원리, 양자점 트랜지스터의 정의, 나노 입자 표면의 리간드 교환 및 다양한 리간드 소재, 양자점 트랜지스터의 특성을 살펴보고 마지막으로 기술적인 사안에 대해 언급하며 마무리할 예정이다.

2. 본론

2.1 전계 효과 트랜지스터의 구동 원리

전계 효과 트랜지스터는 일반적으로 소스(source; S), 드레인(drain; D), 게이트(gate; G) 전극과 반도체 채널 층으로 구성된다. 게이트 터미널에 전압을 인가하면 소스와 드레인 전극 사이에 채널이 형성되는데 이때, 게이트에 가해진 전압으로 인해 발생하는 전기전도 현상의 주된 운반체(carrier)가 전자(electron)인 경우에 n-타입 트랜지스터라고 한다. 반대로, 주된 운반체가 정공(hole)인 경우에는 p-타입 트랜지스터에 해당한다. 유기소재는 주로 p-타입의 트랜지스터를 제작하는데 용이한 한편, 용액 기반의 n-타입 트랜지스터 제작에는 상대적으로 무기소재가 용이한 것으로 알려져 있다 [3]. 양자점 트랜지스터는 트랜지스터의 구조 요

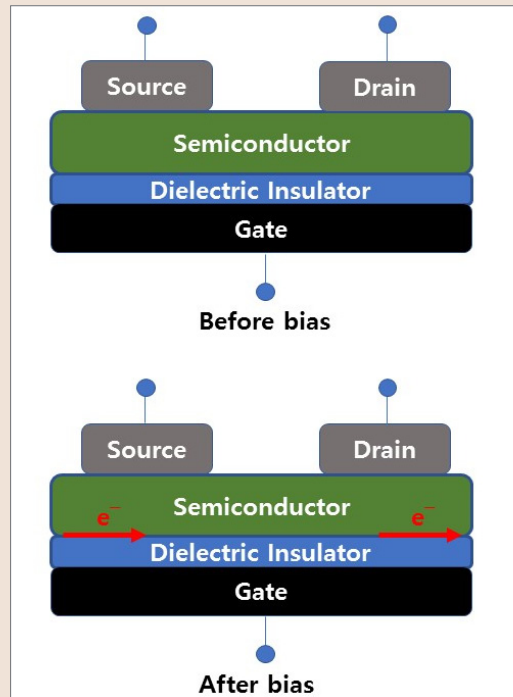


그림 2 ▶ 전계 효과 트랜지스터의 기본 구조.

소 중 하나인 반도체(semiconductor) 채널 층의 구성 물질이 양자점인 경우를 의미한다. 이때, 트랜지스터의 우수한 전기적 물성을 위해서는 서로 이웃한 나노 입자 간의 원활한 전하 흐름(charge transfer)이 가능해야 한다는 점에서 입자 표면의 리간드 교환은 매우 중요하다. 일반적으로 나노 입자는 표면에 oleic acid (OA), oleylamine, trioctylphosphine (TOP), trioctylphosphine oxide (TOPO)와 같은 긴 유기리간드가 결합한 채로 합성된다. 이러한 리간드는 양자점 합성과정에서 발생하는 입자 표면의 산화 또는 가수분해로 인한 결함(defect)을 낮춰주며, 용매에 대한 분산 안정성을 높이고 비교적 쉬운 성장(growth) 조절을 가능하게 한다. 하지만, 긴 리간드는 전자의 이동을 방해하는 요인으로 작용하기 때문에, 짧은 리간드로 교환하여 양자점 간 강한 전기적 결합(electronic coupling)을 유도해야 한다 [4,13].

2.2 금속-칼코겐화물을 포함한 다양한 리간드 소재

전자의 이동을 방해하는 긴 유기리간드는 고온의 열처리로 제거할 수 있지만, 그로 인

한 트랜지스터 성능 저하의 문제점이 발생한다. 따라서 이를 해결하기 위하여 직접적인 리간드 제거 대신에 전하이동이 원활한 리간드로의 교환이 필요하며 다양한 연구들이 이루어져 왔다. 이러한 리간드의 교환은 그림 3과 같이 양자점 필름의 후처리(post treatment)를 통한 리간드 교환과 분산 용액에서의 리간드 교환법이 알려져 있다. 길이가 짧은 리간드는 크게 유/무기리간드로 나누어 생각해 볼 수 있는데, 대표적인 무기리간드로는 할로겐화물(halide)의 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , 유사할로겐화물(pseudohalide)의 SCN^- , 산소를 포함한 음이온 계열(oxoanion)의 PO_4^{3-} , MoO_4^{2-} 그리고 금속-칼코겐(MCC) 계열의 $Sn_2S_6^{4-}$, $Sn_2Se_6^{4-}$, $In_2Se_4^{2-}$, $In_2S_4^{2-}$, $Cu-S_4$ 가 존재한다. 유기리간드로는 하이드라진(hydrazine), 1,2-,1,3-, 1,4-benzenedithiol(1,2-BDT, 1,3-BDT, 1,4-BDT), 3-mercaptopropionic acid (MPA), 1,2-ethylenediamine(EDA) 등이 존재한다. 특히 금속-칼코겐 리간드는 금속-칼코겐화물과 칼코겐을 하이드라진 용매를 사용해 반응시킨 후에 저온에서 다시 가열하면 분해과정을 거쳐 전기적 활성을 띠는 금속-칼코겐 리간드를 얻을 수 있다.

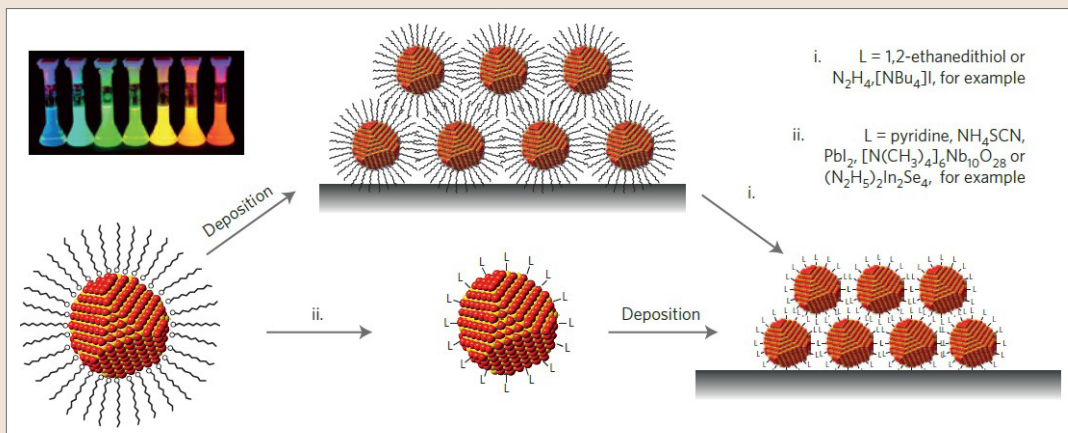


그림 3 ▶ 효율적인 전자 이동을 위한 긴 유기리간드의 짧은 리간드로의 교환 모식도 [8].

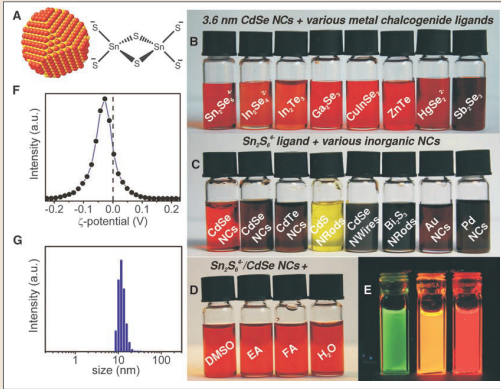
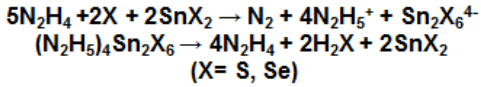


그림 4 ▶ 다양한 금속-칼코겐화물(MCC) 리간드와 용매들로 분산된 양자점 용액 [20].

다양한 금속-칼코겐 리간드들이 극성용매에서 양자점을 안정화할 수 있음은 잘 알려져 있다(그림 4). 따라서 최근에는 짧은 무기리간드에 속하며 높은 분산 안정성을 나타내고 유독성, 폭발성을 띄는 극성의 하이드라진을 사용하지 않고도 상대적으로 독성이 적은 용매를 통한 리간드 교환으로, 우수한 전기적 특성을

나타내는 소자 제작이 가능한 금속-칼코겐 계열은 주목받는 소재 중 하나이다 [4,6-8,15-19].

2.3 금속-칼코겐화물(MCC) 리간드 기반 양자점 트랜지스터 특성

기존의 유독한 하이드라진을 사용하지 않은 MCC 리간드 소재를 만들기 위하여 그림 5(a)와 같이 저차원의 알칼리 금속-칼코겐화물 소재를 극성 용매에 용해시켜 직접적으로 MCC 리간드를 생성하였다. 그림 5(b)는 CdSe 양자점과 MCC를 활용한 n-타입 트랜지스터의 구조를 보여준다. SiO₂ 기판 위에 Al₂O₃를 스펀코팅 한 후, Sn₂S₆⁴⁻ 또는 Sn₂Se₆⁴⁻ 또는 In₂Se₄²⁻로 리간드 교환된 CdSe를 N,N-Dimethylformamide (DMF)에 분산시켜 그 위에 다시 스펀코팅 하였다. 양자점 필름의 산화에 따른 결함의 부동화(passivation)를 위하여 인듐 나노 입자를 추가적으로 스펀코팅 하였다. 최종적으로 소스와 드레인 전극으로 전기전도도가 높고 안정성이 우수한 금(Au)을 열 증착을 통해 형성

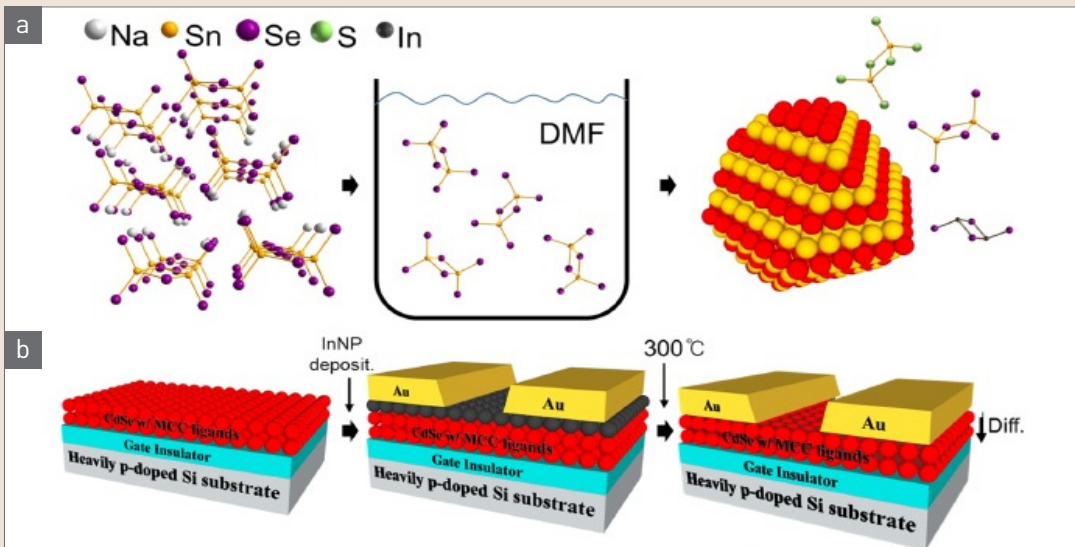


그림 5 ▶ (a) 저차원 알칼리 금속-칼코겐화물 소재를 이용한 친환경적 MCC 리간드-양자점 분산용액 제작과 (b) MCC-CdSe와 인듐 나노 입자를 이용한 안정적인 양자점 TFT 제작 모식도 [4].

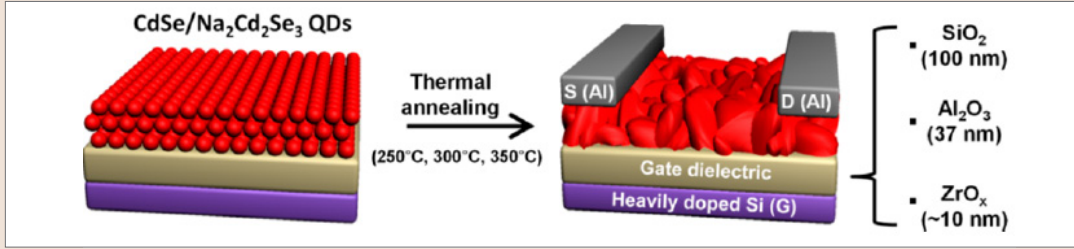


그림 6 ▶ Cd₂Se₃²⁻ 리간드와 CdSe 양자점으로 이루어진 FET 제작의 모식도. [3]

하였다. 이렇게 제작된 트랜지스터는 CdSe-Sn₂S₆⁴⁻의 경우에 전하 이동도(mobility) $\approx 4.8 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, Ion/Ioff $\approx 10^5$ 를 보였으며, CdSe-Sn₂Se₆⁴⁻의 경우에 전하 이동도 $\approx 12.0 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, Ion/Ioff $\approx 2 \times 10^5$ 의 결과를 보였다. 특히, CdSe-In₂Se₄²⁻ 경우는 전하 이동도 $\approx 44.2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, Ion/Ioff $\approx 7 \times 10^4$ 의 비교적 높은 수준의 수치를 나타냈다. 이는 SCN⁻로 리간드 교환된 CdSe를 DMF에 분산한 후에 트랜지스터를 제작했을 때, 상온 기준에서 n-타입의 27 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 의 전하 이동도를 보인 결과와 비교해 봐도 MCC를 활용한 경우, 더 나은 특성을 보임을 확인할 수 있다 [4,9].

양자점 간의 전기적인 연결을 증진시키기 위하여 그림 6은 CdSe와 기존의 MCC를 응용한 MCC “solders”를 활용하여 제작한 양자점 트랜지스터이다. 여기서 MCC “solders”는 예를 들어, Cd-, Pb-, Bi- 계열의 MCC와 같이 구성 원소가 양자점의 구성 원소와 매칭되는 MCC 소재를 의미한다. 이러한 “semiconductor soldering”의 개념을 바탕으로 기존의 MCC가 갖는 양자점과의 이질적(heterogeneous) 약점을 보완함으로써 초고이동도를 나타내는 소자 특성을 확인하였다. 이 경우, CdSe 양자점과 조성이 일치되는 Na₂Cd₂Se₃ MCC 리간드를 활용

하여 CdSe-Cd₂Se₃ 기반의 트랜지스터를 제작하였다. 실리콘 기판 위에 서로 다른 게이트 인슐레이터(gate insulator) SiO₂, Al₂O₃, ZrO_x를 올렸다. Al₂O₃의 경우, 원자 층 증착(atomic layer deposition; ALD)을 통해 기판 위에 올렸으며, ZrO_x는 스핀코팅 하였다. 그런 다음 400 °C 열처리를 거쳤을 때, ZrO_x의 경우 최고 400 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (그림 7)에 육박하는 높은 전하 이동도를 얻을 수 있었다.

이와 같은 결과는 In₂O₃, ZnSnO₃, InZnO 또는 amorphous-InZnGaO(a-IZGO) 기반의 트랜지스터(전하 이동도 $\approx 10\sim 40 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)의 특성과 비교했을 때, 상당한 수준의 결과임을 알 수 있게 해준다. 따라서 MCC를 활용한 디바이스 적용은 차세대 대면적 전자소자로의 응용에 있어서 중요한 의미를 갖는다 [3].

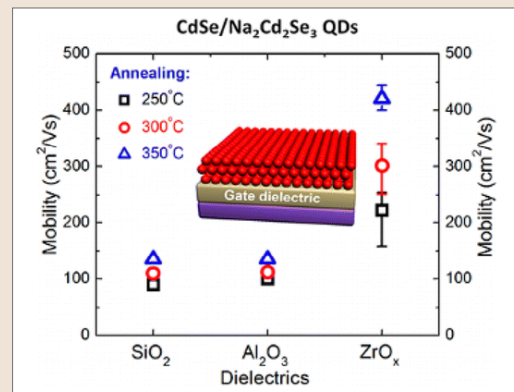


그림 7 ▶ Cd₂Se₃²⁻ 리간드와 CdSe 양자점으로 이루어진 FET 소자의 온도와 절연체 종류에 따른 전하 이동도 [3].

3. 양자점 트랜지스터의 안정적 구동을 위한 기술적 사안

양자점 합성, 표면 리간드 교환, 소자의 제작 과정에서 수반되는 부득이한 공기 노출은 양자점 표면의 산화 또는 가수분해를 유발하게 되는데, 이런 결합으로 인한 표면의 불안정성은 디바이스의 신뢰성을 낮추는 요인으로 작용한다. 트랜지스터 제작(본문 2.3 참조)에서 양자점 층 위에 스피코팅 된 인듐 나노 입자는 산화된 양자점 표면을 복구(repair)하는 역할을 수행한다. CdSe-In₂Se₄²⁻ 트랜지스터의 경우 실제로, 상온에 90분 노출시킨 후에 트랜지스터를 질소 환경에서 200°C로 5분 동안 열처리(annealing)하여 물성을 재확인하면, 양자점 층에 확산(diffusion)된 인듐 입자의 높은 수분 친화도 특성으로 인해 양자점 표면의 결합이 일정 수준 복구되어 전하 이

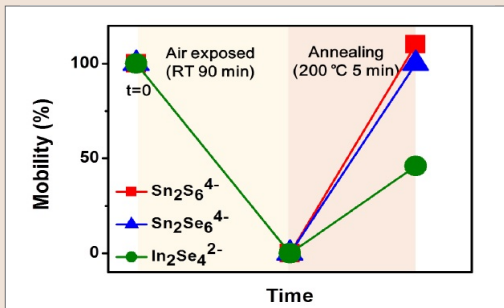


그림 8 ▶ 공기 중 CdSe QD-TFTs 노출에 따른 성능 열화와 질소 분위기에서 200°C, 5분 열처리에 의한 성능 회복 [4].

동도가 46%가량 회복됨을 확인할 수 있다. 이러한 연구 결과는 양자점 트랜지스터의 신뢰성 있는 구동을 위해 개선되어야 할 기술적 사안의 해결 가능성을 의미하는 주목할 만한 부분이다 [4].

4. 맺음말

본고에서는 콜로이드 나노 입자와 금속-칼코겐화물 그리고 이를 이용한 연구를 토대로 양자점 트랜지스터의 특성, 기술적인 이슈에 대해 리뷰하였다. 용액형의 금속-칼코겐으로 리간드 교환된 양자점은 공정 기술 측면의 저비용, 간편성을 포함해 우수한 전기적 특성을 갖는 장점이 있다. 또한, 디바이스의 구동 측면에서 신뢰성의 문제가 되는 공기 노출에 의한 양자점 표면의 산화 혹은 가수분해로 인한 불안정성은 이를 보완하는 역할의 소재를 적용함으로써 개선이 가능함을 확인하였다. 향후, 화학적 안정성 개선을 통하여 양자점 트랜지스터의 물성 보완수준을 높인다면, 더 넓은 범위의 확대가 가능하여 기능성 화학소재로서의 양자점과 금속-칼코겐 리간드의 가치는 더욱 발휘될 것으로 기대된다. 🌐

참고문헌

- [1] S. Coe-Sullivan, W. K. Woo, J. S. Steckel, M. Bawendi, and V. Bulovic, *Org. Electron.*, 4, 123 (2003). <http://doi.org/10.1016/j.orgel.2003.08.016>
- [2] Y. Wang, I. Fedin, H. Zhang, and D. V. Talapin, *Sci. Prog.*, 357, 385 (2017). <http://doi.org/10.1126/science.aan2958>
- [3] J. Jang, D. S. Dolzhenkov, W. Liu, S. Nam, M. Shim, and D. V. Talapin, *Nano Lett.*, 15, 6309 (2015). <http://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01258>
- [4] S. M. Jung, H. L. Kang, J. K. Won, J. H. Kim, C. Hwang, K. Ahn, I. Chung, B. K. Ju, M. G. Kim, and S. K. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 3739 (2018). <http://doi.org/10.1021/acsami.7b13997>

- [5] M. A. Hines and G. D. Scholes, *Adv. Mater.*, 15, 1844 (2003). <http://doi.org/10.1002/adma.200305395>
- [6] M. V. Kovalenko, R. D. Schaller, D. Jarzab, M. A. Loi, D. V. Talapin, and *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 2457 (2012). <http://doi.org/10.1021/ja2087689>
- [7] J. H. Choi, A. T. Fafarman, S. J. Oh, D. K. Ko, D. K. Kim, B. T. Diroll, S. Muramoto, J. G. Gillen, C. B. Murray, and C. R. Kagan, *Nano Lett.*, 12, 2631 (2012). <http://doi.org/10.1021/nl301104z>
- [8] M. A. Boles, D. Ling, T. Hyeon, and D. V. Talapin, *Nat. Mater.*, 15, 141 (2016). <http://doi.org/10.1038/nmat4526>
- [9] J. S. Lee, M. V. Kovalenko, J. Huang, D. S. Chung, and D. V. Talapin, *Nat. Nanotech.*, 6, 348 (2011). <http://doi.org/10.1038/nnano.2011.46>
- [10] Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi, and V. Bulović, *Nat. Photonics*, 7, 13 (2013). <http://doi.org/10.1038/nphoton.2012.328>
- [11] D. K. Hwang, Y. T. Lee, H. S. Lee, Y. J. Lee, S. H. Shokouh, J. H. Kyhm, J. Lee, H. H. Kim, T. H. Yoo, S. H. Nam, D. I. Son, B. K. Ju, M. C. Park, J. D. Song, W. K. Choi, and S. Im, *NPG Asia Mater.*, 8, e233 (2016). <http://doi.org/10.1038/am.2015.137>
- [12] L. S. Li, N. Pradhan, Y. Wang, X. Peng, *Nano Lett.*, 4, 2261 (2004). <http://doi.org/10.1021/nl048650e>
- [13] J. Seo, W. J. Kim, S. J. Kim, K. S. Lee, A. N. Cartwright, and P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.*, 94, 133302 (2009). <http://doi.org/10.1063/1.3110969>
- [14] A. W. Wills, M. S. Kang, A. Khare, W. L. Gladfelter, and D. J. Norris, *ACS Nano*, 4, 4523 (2010). <http://doi.org/10.1021/nn100637u>
- [15] D. V. Talapin and C. B. Murray, *Science*, 310, 86 (2018). <http://doi.org/10.1126/science.1116703>
- [16] P. R. Brown, D. Kim, R. R. Lunt, N. Zhao, M. G. Bawendi, J. C. Grossman, and V. Bulovic, *ACS Nano*, 8, 5863 (2014). <http://doi.org/10.1021/nn500897c>
- [17] Z. Ning, Y. Ren, S. Hoogland, O. Voznyy, L. Levina, P. Stadler, X. Lan, D. Zhitomirsky, and E. H. Sargent, *Adv. Mater.*, 24, 6295 (2012). <http://doi.org/10.1002/adma.201202942>
- [18] W. k Koh, S. R. Saudari, A. T. Fafarman, C. R. Kagan, and C. B. Murray, *Nano Lett.*, 11, 4764 (2011). <http://doi.org/10.1021/nl202578g>
- [19] D. S. Chung, J. S. Lee, J. Huang, A. Nag, S. Ithurria, and D. V. Talapin, *Nano Lett.*, 12, 1813 (2012). <http://doi.org/10.1021/nl203949n>
- [20] M. V. Kovalenko, M. Scheele, and D. V. Talapin, *Science*, 324, 1417 (2009). <http://doi.org/10.1126/science.1170524>

저/자/약/력



성명 강여경

학력 2016년 중앙대학교 화학과 학사
2018년 - 현재 중앙대학교 대학원 화학과 석사과정



성명 김명길

학력 2006년 한국과학기술원 화학과 이학사
2012년 Northwestern University 이학박사

경력 2012년 - 2012년 Northwestern University 화학과 박사후연구원
2013년 - 2014년 Stanford University 화학공학과 박사후연구원
2014년 - 현재 중앙대학교 화학과 부교수