

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0077481 (43) 공개일자 2010년07월08일
(51) Int. Cl. <i>H01L 33/06</i> (2010.01) <i>B82B 3/00</i> (2006.01)	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교	(72) 발명자 김의태 대전 중구 태평2동 410-18
(21) 출원번호 10-2008-0135430 (22) 출원일자 2008년12월29일 심사청구일자 2008년12월29일	(74) 대리인 김원준	
전체 청구항 수 : 총 7 항		

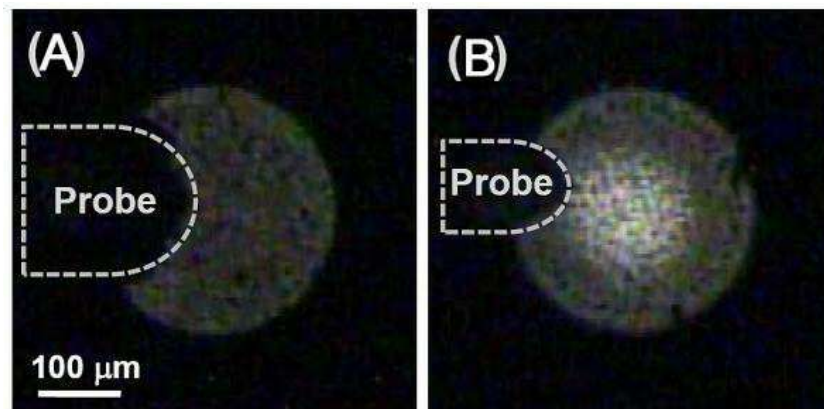
(54) 나노결정이 산화막에 임베딩된 발광다이오드 소자 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 반도체 나노결정을 산화물에 임베딩시킨 구조의 발광다이오드 소자 및 그의 제조방법에 관한 것으로 더욱 상세하게는 p-형 Si 기판상에 형성된 TiO_2 박막 내에 나노결정이 임베딩된 구조이며, 가시광선 발광다이오드 소자 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

또한 본 발명에 의하면, 대면적의 Si 웨이퍼 위에서 저비용으로 우수한 광발광 특성을 가진 포토닉스 소자 및 전자소자와 포토닉스 소자가 집적된 소자를 생산할 수 있게 된다.

대표도 - 도5



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KRF-2006-331-D00260

부처명 한국학술진흥재단

연구사업명 신진교수연구지원사업

연구과제명 산화물 박막 나노구조내로 화합물반도체 나노결정(양자점) 임베딩과 소자응용

주관기관 충남대학교 산학협력단

연구기간 2006. 07. 01~2009. 06. 30

특허청구의 범위

청구항 1

p-형 Si 기판상에 형성된 TiO_2 박막 내에 나노결정이 임베딩된 것을 특징으로 하는 발광다이오드 소자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 나노결정은 CdSe/ZnS , CdS , PbS 나노결정 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 발광다이오드 소자.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 의한 발광다이오드 소자의 제조방법으로서,

(A) 상기 나노결정을 p-형 Si 기판에 코팅하는 단계;

(B) 상기 기판에 산화막(TiO_2 박막)을 증착하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광다이오드 소자의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 단계 (B)에서의 증착은 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 발광다이오드 소자의 제조방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 단계 (A)와 (B) 사이에, 상기 나노결정이 코팅된 기판을 수소 플라즈마로 처리하여 나노결정의 표면에 존재하는 표면활성제를 제거하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 발광다이오드 소자의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

수소 플라즈마 처리는 $50\sim 150^\circ\text{C}$ 에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 발광다이오드 소자의 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 단계 (A) 이전에, 상기 나노결정의 표면에 존재하는 표면활성제를 $\text{SHCH}_2\text{CH}_2\text{OOH}$ (MPA)로 치환하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 발광다이오드 소자의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 나노결정을 산화물에 임베딩시킨 구조의 발광다이오드 소자 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 양자점(quantum dot)은 에너지 상태밀도가 델타함수 특성을 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.¹⁻⁶⁾ 특히 콜로이드법에 의한 반도체 나노결정 양자점은 적절한 전구체(precursor)의 선택과 표면활성제의 종류와 농도, 성장온도 등의 제어를 통해 다양한 재료와 여러 가지 형상의 나노구조로 선택적으로 제조될 수 있어 최근 크게 각광받고 있다.³⁻⁵⁾ 반도체 나노결정은 뛰어난 광학특성과 다양한 색 구현성 등의 장점을 활용한 발광다이오드나 레이저소자 응용연구가 활발히 진행되고 있으나 대부분 고분자 같은 부드러운 재료와 결합된 형태로 이용되고 있다.^{6,10,11)}

[0003] 부드러운 재료와 결합된 반도체 나노결정은 플렉시블 기관 위에 적용될 수 있는 장점이 있는 반면에, 산화물 같은 딱딱한 재료 안에 있는 나노결정은 전기적, 화학적, 기계적 안정성이 우수한 장점이 있다. 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 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0004] 본 발명은 반도체 나노결정을 산화물에 임베딩시킨 구조의 발광다이오드 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0005] 또한 본 발명은, 상기와 같은 구조의 발광다이오드 소자의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0006] 전술한 과제를 해결하기 위한 본 발명은, p-형 Si 기판상에 형성된 TiO_2 박막 내에 나노결정이 임베딩된 것을 특징으로 하는 발광다이오드 소자에 관한 것이다. 본 발명에서 상기 나노결정은 CdSe/ZnS, CdS, PbS 나노결정 또는 종래 알려져 있거나 추후 개발될 유사한 특성을 가진 나노결정 중의 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.

[0007] 또한 본 발명은, (A) 상기 나노결정을 p-형 Si 기판에 코팅하는 단계; (B) 상기 기판에 산화막(TiO_2)을 증착하는 단계;를 포함하는 상기 발광다이오드 소자의 제조방법에 관한 것이다. 이후 통상의 방법에 따라 적절한 리소그래피 공정 및 에칭공정을 통해 발광다이오드 소자를 제작할 수 있다. 상기 단계 (B)에서의 증착은 100~200℃에서 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 범위보다 낮은 조건에서 제조하는 경우 소자의 발광특성이 미흡하며, 높은 조건에서 제조하는 경우 상기 나노결정이 열분해되어 광발광 피크가 나타나지 않거나, 광발광 효율이 현저하게 감소하게 된다.

[0008] 산화막(TiO_2 박막)으로 나노결정의 임베딩시 나노결정 제조과정에서 사용되어 잔류하는 표면활성제는 산화막과 나노결정 계면에 결합 에너지준위를 형성시켜 소자특성을 현저히 저하시킬 수 있다. 따라서 본 발명에서, 상기 단계 (A)와 (B) 사이에, 상기 나노결정이 코팅된 기판을 수소 플라즈마로 처리하여 나노결정의 표면에 존재하는 표면활성제를 제거하는 단계를 추가로 포함하는 것이 좋다. 이때 수소 플라즈마 처리는 50~150℃에서 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 범위보다 낮은 조건에서 제조하는 경우 소자의 발광특성이 미흡하며, 높은 조건에서 제조하는 경우 상기 나노결정이 열분해되어 광발광 피크가 나타나지 않거나, 광발광 효율이 현저하게 감소하게 된다.

[0009] 본 발명에서, 상기 단계 (A) 이전에, 상기 나노결정의 표면에 존재하는 표면활성제인 trioctylphosphine oxide

(TOPO)를 $\text{SHCH}_2\text{CH}_2\text{OOH}$ (MPA)로 치환하는 단계를 추가로 포함하도록 할 수 있다.

[0010] 본 발명에서 상기 각종 나노결정, 표면활성제 등은 본 발명의 기술적 사상과, 하기 실시예를 참조하면 실시예에 제시된 예 이외의 것이라도 다양하게 선택할 수 있음은 당업자에게 있어 자명할 것이다.

효 과

[0011] 본 발명에 의하면, 종래 활용되고 있는 Si CMOS 공정을 활용하여 반도체 나노결정을 산화물에 임베딩시킨 발광 소자를 경제적으로 생산할 수 있게 된다.

[0012] 또한 본 발명에 의하면, 대면적의 Si 웨이퍼 위에서 저비용으로 우수한 광발광 특성을 가진 포토닉스 소자 및 전자소자와 포토닉스 소자가 집적된 소자를 생산할 수 있게 된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0013] 이하 첨부된 도면과 사전실험 및 실시예를 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 도면과 사전실험 및 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 또한 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[0014] 또한 하기 사전실험 및 실시예에서는 나노결정으로 CdSe/ZnS 나노결정을, 표면활성제가 TOPO인 것으로, 치환체를 MPA 등으로 하였으나, 당업자가 다른 것들을 선택하여 동일유사한 결과를 얻을 수 있음은 자명하다.

[0015] <사전실험1> CdSe/ZnS 나노결정 표면개질 및 특성 분석

[0016] 1. CdSe/ZnS 나노결정 표면개질

[0017] CdSe/ZnS 나노결정을 화학적으로 합성시 사용되는 표면활성제인 TOPO는 체인이 길며 무극성 특성을 가지기 때문에 소자응용 시 나노결정 안으로 전자와 정공을 주입하는데 있어서 불리하다. 반면에 MPA는 TOPO에 비해 체인이 짧고 극성을 가져 전자나 정공의 주입에 유리할 뿐만 아니라, 끓는점이 약 110℃로 TOPO에(~200℃) 비해 낮기 때문에 산화물로 임베딩하기에 앞서 이를 제거하는데 매우 유리하다. 따라서 다음과 같이 CdSe/ZnS 나노결정의 TOPO 표면활성제를 MPA로 치환하였다.

[0018] ① 1ml의 MPA와 30ml의 methanol을 3 neck flask에 넣고, Ar gas를 흘린다. ② 불빛이 차단된 상태에서 0.5ml의 나노결정을 투입한다. ③ Magnetic bar로 계속 저어주며 75℃에서 6시간 동안 반응시킨다. ④ Ethly acetate와 ether를 주입하여 상온으로 식혀주고, methanol로 몇 차례 세척한다. ⑤ 만들어진 용액을 methanol과 water에 보관한다.

[0019] 2. 표면개질된 CdSe/ZnS 나노결정의 광학적 특성 분석

[0020] 325nm의 helium-cadmium(He-Cd) 레이저를 사용한 광발광(photoluminescence: PL)을 이용하여 표면개질된 나노결정의 광학적 특성을 평가하였다.

[0021] 도 1에서 보는 것과 같이 TOPO로 표면이 개질된 CdSe/ZnS 나노결정(이하 'TOPO-나노결정'이라 함)은 550nm에서 강한 광발광 세기를 보여준다. 하지만 MPA로 표면이 개질(치환)된 CdSe/ZnS 나노결정(이하 'MPA-나노결정'이라 함)의 경우 PL 세기가 줄어들며 광발광위치 또한 약간 장파장쪽으로(560nm) 천이되는 것을 확인 할 수 있었다. 광발광 세기의 감소는 표면개질시 화학적 영향에 의하여 표면에 결함준위가 발생할 수 있고, 나노결정의 표면이 MPA로 효과적으로 둘러싸이지 못해 양자효율이 크게 떨어졌기 때문으로 판단된다.

- [0022] <사전실험> CdSe/ZnS 표면활성제 제거 및 특성 분석
- [0023] 1. 수소 플라즈마를 이용한 표면활성제 제거
- [0024] (1) 먼저, 상기 CdSe/ZnS 나노결정 표면에 존재하는 표면성제를 제거하기 위하여 나노결정을 p-type Si 기판위에 스핀 코팅법으로 고르게 분산시킨 후, plasma-enhanced metallorganic chemical vapor deposition(PEMOVCD) 반응 챔버에 장입하였다.
- [0025] (2) 이어서 Ar과 H₂(10%) 혼합가스를 200SCCM 유입시키고 1.2torr에서 40W의 RF 플라즈마를 10분 동안 인가하여 상기 표면활성제를 제거하였다.
- [0026] 2. 표면활성제 제거된 CdSe/ZnS 나노결정의 광학적 특성 분석
- [0027] 325nm의 helium-cadmium(He-Cd) 레이저를 사용한 광발광(photoluminescence: PL)을 이용하여 표면개질된 나노결정의 광학적 특성을 평가하였다.
- [0028] 도 2에서 보는 것과 같이 100℃에서 H₂ 플라즈마를 처리한 나노결정의 경우 처리되지 않은 나노결정의 광발광 특성과 큰 차이를 보이지 않았으나, 200℃ 이상에서는 광발광 효율이 크게 감소하는 것을 관찰하였다. 300℃에서는 광발광 효율이 크게 감소할 뿐만 아니라 단파장쪽으로 천이되는 것을 볼 수 있다. 이는 플라즈마 처리 시에는 나노결정이 200℃에서도 열적으로 손상을 받을 뿐만 아니라 플라즈마에 의해 표면이 손상되어 광발광 효율이 크게 감소하고 300℃ 이상이 되면 나노결정이 분해되면서 크기가 줄어들고 나노결정 특성을 잃어버리는 것으로 판단된다.
- [0029] <실시예> 발광다이오드 소자의 제작 및 특성 분석
- [0030] 1. 발광다이오드 소자의 제작
- [0031] 상기 TOPO- 또는 MPA- CdSe/Zns 나노결정을 사용하여 도 3에 예시된 발광다이오드 메사구조를 다음과 같이 제조하였다.
- [0032] (1) 먼저, 발광다이오드 소자를 제작하기 위하여 상기 CdSe/ZnS 나노결정을 p-type Si 기판위에 스핀 코팅법으로 고르게 분산시킨 후, 기판 위의 유기용매(예, 클로로폼, 메탄올 등)를 제거하였다(자연기화에 의해 증발되도록 20~30분간 방치).
- [0033] (2) 이어서 필요에 따라 CdSe/ZnS 표면활성제를 100℃ 미만에서 수소 플라즈마를 이용하여 제거하였다. 물론 이 단계는 생략 가능하다.
- [0034] (3) 이어 TiO₂ 박막을 증착하였다. TiO₂ 박막의 증착은 Si 공정에 적합할 뿐만 아니라 200℃ 미만의 비교적 저온에서도 증착이 가능한 plasma-enhanced metallorganic chemical vapor deposition (PEMOVCD)법에 따라 이루어졌다. Ti 유기금속 전구체는 200℃ 미만의 온도에서도 양질의 TiO₂를 형성하는 titanium tetraisopropoxide(Ti(OiC₃H₇)₄)를 사용하였으며, 30℃에서 아르곤 가스 50SCCM으로 bubbling되어 반응 챔버로 유입시켰다. 증착온도와 RF 플라즈마 출력은 각각 200℃와 40W로 고정하였으며, 증착압력은 1.2Torr, 산소가스는 30SCCM, 전체 가스 유량은 200SCCM이 되도록 하였다.
- [0035] 위에서 TiO₂ 박막의 증착을 위한 온도는 다음에 따라 결정한 것이다. CdSe/ZnS 나노결정의 크기가 약 4-6 nm로 매우 작으므로 Kelvin 효과가¹²⁾ 극대화 되어 증기압이 벌크에 비해 크게 증가되고 열적으로 매우 불안정해 질 수 있다. 본 발명의 발명자들이 별도로 연구한 결과, TiO₂ 증착 중에 CdSe/ZnS 나노결정이 열에 의한 손상을 최소화하는 증착온도가 약 200℃임을 확인하고 이를 적용하였다.
- [0036] (4) TiO₂가 증착된 후, 전류분산(current spreading)층으로 indium tin oxide(ITO)를 pulsed-laser deposition

법으로 150℃에서 약 100nm 두께로 증착하였다.

(5) 이후 통상의 자외선 포토 리소그래피 및 식각공정을 거쳐 지름 0.5 μm 의 메사구조의 발광다이오드 소자를 제작하였다.

2. 발광다이오드 소자의 발광특성

전술한 1에서 제작된 발광다이오드 소자의 전류-전압 특성을 분석하였다.

도 4에 CdSe/ZnS 나노결정이 약 50 nm 두께의 TiO_2 에 의해 임베딩된 발광다이오드 소자의 전류-전압 특성을 도시하였다. 도 5는 CCD 카메라로 얻은 발광다이오드 소자의 전계발광 사진을 도시하였다. 도 5에서 A와 B는 각각 수소 플라즈마를 이용하여 TOPO를 제거한 소자와 수소 플라즈마 처리없이 열적으로 MPA를 제거한 소자의 인가전압 30V와 25V에서의 발광특성이다.

도 4에서 볼 수 있듯이, 본 발명에 의한 발광다이오드 소자는, p-형 Si 기판 위에 n-형 TiO_2 층이 접합된 전형적인 p-n 접합 다이오드 특성을 가진 것을 확인할 수 있었다. 또한 도 5에서 볼 수 있듯이, 메사 지름 300 μm 인 소자 전체에서 고르게 발광하는 전계발광 특성을 얻을 수 있었다. 상기 TOPO-나노결정의 경우, 수소플라즈마 처리 없이 열적으로만 제거한 소자는 도 5의 (A)에서 보인 수소플라즈마 처리된 소자 보다 크게 떨어진 전계발광 특성을 관찰할 수 있었다(도시 생략). MPA-나노결정의 경우에는, 열적으로만 MPA를 제거한 소자의 경우에도 도 5의 (B)에서 보는 것과 같이 수소 플라즈마 처리된 TOPO-나노결정 소자에 필적하는 발광특성을 얻을 수 있었다. 하지만 수소 플라즈마 처리 시 더욱 향상된 소자특성을 관찰할 수 있었다(도시 생략).

<참고문헌>

1. D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, Quantum Dot Heterostructures, (Wiley, Chichester, 1999), and references therein.
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. Brivanlou 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., **12**, 1102 (2000).
11. W. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos, Science, **295**, 2425 (2002).
12. W. Thompson, Philos. Mag., **42**, 449 (1871).

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에서 표면개질에 따른 CdSe/ZnS 나노결정의 광발광 특성을 보여주는 도표.

도 2는 본 발명에서 수소 플라즈마 처리의 다양한 반응온도에 따른 CdSe/ZnS 나노결정의 광발광 특성을 보여주는 도표.

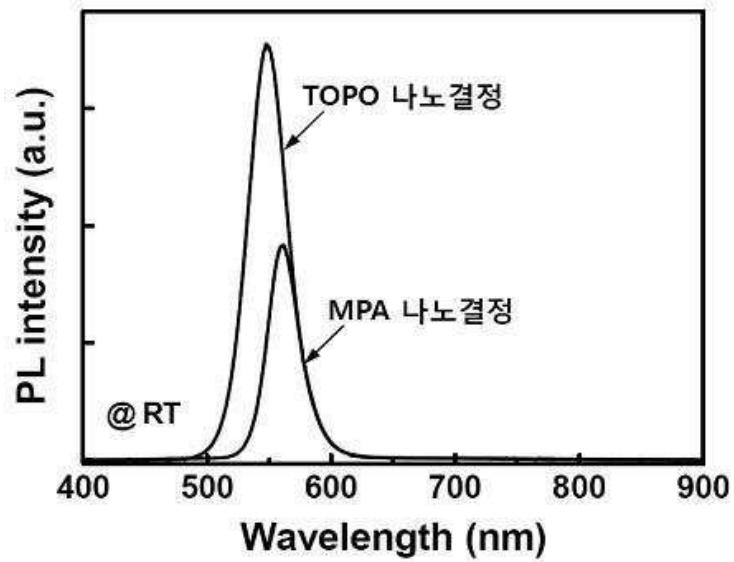
도 3은 본 발명에 의한 발광다이오드 메사구조의 예시적 구조도.

[0058] 도 4는 본 발명에 의한 발광다이오드의 전류-전압 특성을 보여주는 도표

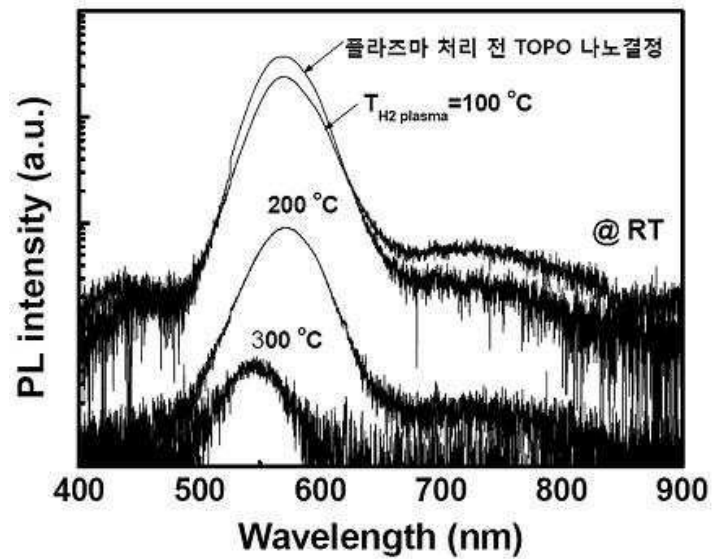
[0059] 도 5는 본 발명에 의한 수소 플라즈마 처리된 TOPO-나노결정 발광다이오드의 전계발광 사진(A)과, 수소 플라즈마 처리가 안된 MPA-나노결정 발광다이오드의 전계발광 사진(B).

도면

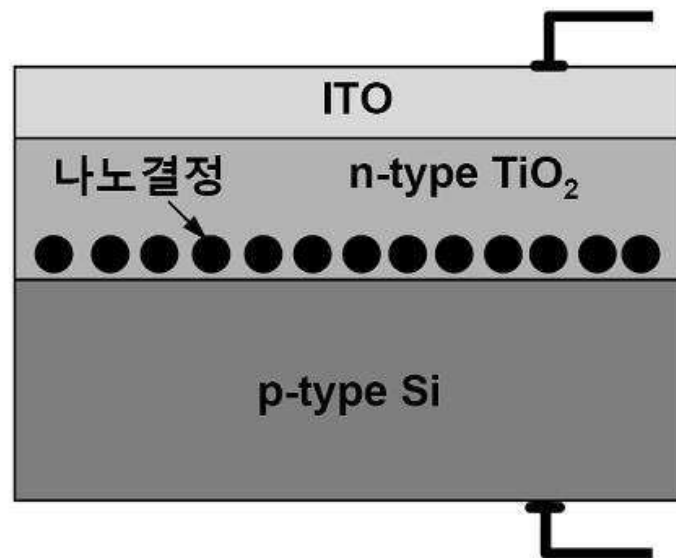
도면1



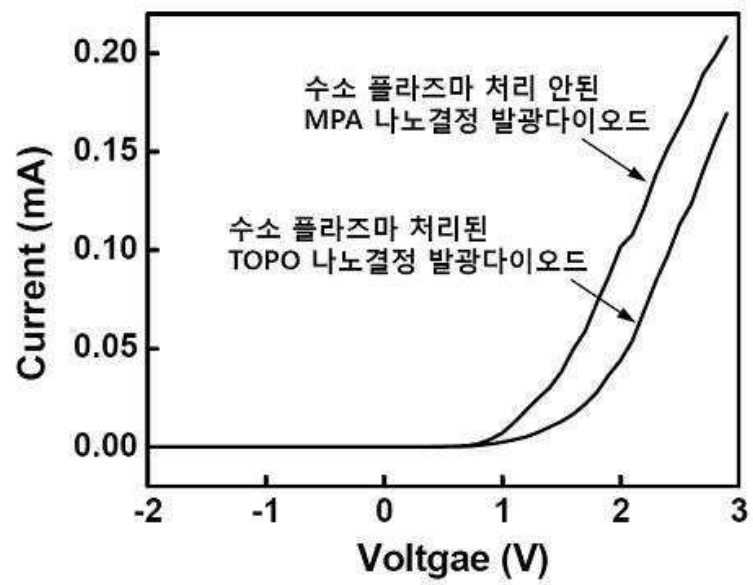
도면2



도면3



도면4



도면5

