

나노테크놀로지를 이용한 광원의 개발

■ 최 응성, 이 경섭 / 동신대학교 전기공학과
 ■ 박 대희 / 원광대학교 전기전자및정보공학부

서 론

최근의 광원의 개발은 고효율, 친환경 등을 목표로 하여 디스플레이, 표시소자, 조명 등의 분야에서 활발한 연구가 이루어지고 있으며, 나노테크놀로지와 융합하여 이들의 물성 평가 및 응용 제품 제작 등을 위한 전기적, 광학적 관점의 측정 기술은 나노기술의 발전을 위한 핵심 기술로서 그 중요성이 증대되고 있습니다.

본 보고서는 나노테크놀로지가 가진 특이한 성질을 이용한 광원 재료가 전계 방출소자 재료, 발광체 재료, 형광체 재료 등에 있어 보고되고 있기에 소개하겠다. 또한, 이들의 산업화 동향에 대해서도 소개하겠다.

각종 광원용 나노 재료

1. 전계 방출소자 재료

전계 방출소자는 역사적으로 보면, Spindt (스핀트)형으로 불리어지는 매우 작은 원추를 많이 만들어 넣은 냉음극이 대표적이다. 미국에서 1960년대에 그 원리가 발명되고 나서, 다수의 연구가 이루어졌지만 실용화가 느리다. 그 이유로서 주로 ① 전자원 제조에 걸리는 대면적화의 어려움, ② 고진공봉지(高眞空封止)가 필요, ③ 집속(集束) 전극이 필요 등의 과제를 들 수 있다. 반대로 말하면, 이것들을 해결하면, 전계 방출소자는 일약 플랫패널 디스플레이

의 바깥 무대에 서는 것이 가능하다.

최근의 기술동향으로서는 음극의 전자친화력 효과를 기대해 다이아몬드, Diamond Like Carbon (DLC)나 카본계 재료가 주목 받기 시작해, 미국, 일본이나 한국 등이 중심이 되어 여러 가지 연구가 진행되고 있다. 표 1에 각종 전자방출소자를 나타내었다. 이들 중에, 다이아몬드에 대해서는 레이저아브레이션으로 작성된 아몰포스 박막(薄膜)에서 20V/μm 이하의 전계에서 전자방출을 해, 100mA/mm 정도의 전류밀도를 얻을 수 있다. 이처럼 저전계에서 동작하면 플랫패널 디스플레이에의 응용도 가능하게 될 것이다.


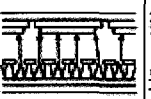
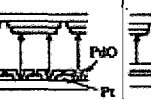
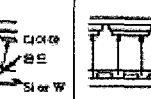
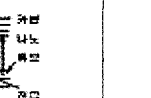
한편, 카본 나노 튜브(CNT)는 크게 나뉘, 다층 카본 나노 튜브(수십 층의 원통형 흑연구조의 시트가 상자가 된 직경이 수 10nm에 달하는 것. 이하, 다층 나노 튜브)와 단층 카본 나노 튜브(원통형의 흑연 구조 시트가 1층으로 직경 1nm 정도의 것. 이하, 단층 나노 튜브)의 두 종류가 있다. 나노 튜브의 합성법에는 아크법, Laser-ablation법, 촉매 분해법 등이 있고, 최근에는 대량생산을 목표로 한 촉매 분해법의 진보가 두드러진다. 다층 나노 튜브가 먼저 발견되어, 합성·정제도 발달되고, 물성의 측정도 행해져, 산업적 응용이 예측되는 시기가 오고 있다.

다층 나노 튜브는 이론적으로 예언된 금속적인 물성을 갖지 않고, 전기적 물성이 흑연과 매우 유사하기 때문에, 학술적인 시점에서의 흥미는 잃게 되어, 다수의 연구가 단층 나노 튜브의 연구에 이행해 있다. 그러나, 다층 나노 튜

브는 물성적으로 새로운 것을 갖지는 않지만, 화학적 안정성, 기계적 강도 등에 있어, 단층 나노 튜브보다 현격히 뛰어나며, 그 독특한 형상과 더불어, 전자방출재료, 기계재료로서, 산업에의 응용에 큰 가능성을 지니고 있다. 특히,

이 다층 나노 튜브를 사용한 전계 방출 전자원은, 그림 1과 같이 통상의 열방출 전자원에 비교해, 가열의 필요가 없는 에너지 절약 뿐만 아니라, 방출전자의 에너지 폭이 좁고, 전류 밀도가 높다는 등 고휘도(高輝度)의 초속전자의 발

표 1. 각종 FED 기술의 비교

방식	BSD형	Spindt형	표면전도형	MIS형	MIM형	다이아몬드 입자형	카본나노 튜브형
기본 구조							
방사 메커니즘	탄도전자 전도효과	고전계 방출	MIM구조에서의 산란터널 전자의 인출	핫일렉트론의 터널효과	핫일렉트론의 터널효과	고전계 방출	고전계 방출
동작 전압	15~30V	30~80V	10~20V	80~110V	10V(±5V)	3500V	수백V~수kV
방사 전류	1mA/cm ²	50A/cm ² (NEC)	2mA/cm ² -	1.4mA/cm ²	5.8mA/cm ²	1mA/cm ²	0.01~1A/cm ²
진공도 의존성	1~10Pa 까지 안정	10Pa 이하 필요	10Pa 정도	10Pa	10Pa	~4×10Pa	10~10 Pa
전자류의 균일성	호핑 없음	호핑있음	-	-	-	호핑 있음	-
제법	양극산화 등	마이크로 머시닝	스크린 인쇄	CVD 등	스퍼터, 양극산화 등	마이크로액 PCVD	아크방전, 스크린인쇄 등
방사 효율	1%	-	최대 1%	28%	0.5%		
현상	2.6인치, 53×40 화소, 멀티컬러 패널을 시작 (試作)	☆15인치, 320×240화소 컬러패널을 시작(소니& Candescent) ☆15인치, 320×240화소, 컬러패널을 시작(Pix Tech)	10인치, 240×240화소, 풀 컬러패널을 시작	표면발광확인 패널시작	20×60화소 컬러패널 시작	표면발광확인	디스플레이 시작 (Samsung)
개발 기업	마츠시타전공	PIXTech, Candescent, Motorola,(USA) 후타바전자, 소니, 후지쯔, 토시바, NEC, 미츠비시전기, 그 밖(일본) Samsung(한국), ITRI(대만)	캐논·토시바 (일본)	파이오니아 (일본)	히타치(일본)	마츠시타전기 (일본), SI Diamond Tech. (미국)	이세전자, NEC (일본), Samsung (한국)

생의 조건을 모두 갖춰, 고정세(高精細) CRT나 플랫패널 디스플레이 등에의 실용화가 기대된다.

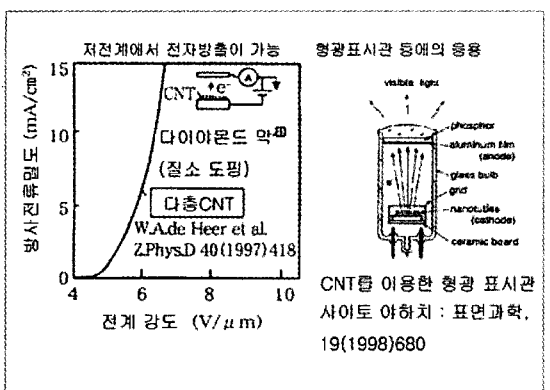


그림 1 카본 나노 튜브를 이용한 전해 방사 전자원

2. 발광체 재료

최근 10년 사이에 질화물을 이용한 자색, 녹색의 발광 다이오드(LED)나 레이저 다이오드(LD)의 기술개발은 급격한 진전을 보이고 있다. 21세기에는 이들의 소자를 베이스로 한 새로운 시장이 열릴 것으로 생각되고 있다.

현재와 같이 LED가 각종 분야에서 사용될 수 있게 된

것은 많은 뛰어난 특성을 가지고 있기 때문이다. 예컨대, 백열전구나 형광등 등 다른 광원과 비교해서 LED는 소형으로 진동에 강하고, 견고해서 안정되고, 발열이 작은 장수명이다. 또, 구동용 전원이 더없이 간단하다는 특징을 가진다. 실용화된 당초에는 효율이 0.1lm/W 이하로 지극히 낮고, 발광할 때의 색도 적색에 한정되어 있었으나, 최근 급속히 다색화가 진행되어, 거의 가시전역에 걸쳐 실용화되었다. 또한, 효율에 있어서도 새로운 재료의 등장에 의해 백열전구의 15lm/W에 필적하는 발광효율이 거의 달성되어, 더욱더 상승하는 기세를 보여주고 있다.

LED에 사용되는 재료는 전부 화합물 반도체이다. 화합물 반도체에는 표 2에서도 알 수 있듯이 III-IV족의 GaAs, GaP, GaAsP, GaAlAs, AlInGaP, GaN 및 II-VI족 ZnS, ZnSe, ZnCdSe, IV-IV족의 SiC 등 많은 종류가 있다. 다만, 현재 실용화되어 시판되어지고 있는 것은 III-V족 뿐이라고 생각하는 것이 좋다. 최근의 LED의 급속한 발전은 GaN계 질화물을 이용한 것에 의한다. 또, LED에 이용되어진 반도체는, 단결정 기판상에 에피택셜 성장시키는 것에 의해 합성된 단결정 박막이다.

상기와 같이 여러 가지의 반도체 개발에 의한 폭 넓은 파장역을 커버하는 발광 디바이스가 실현되고 있지만, 최근, 단파장의 자외역으로 확장하는 시도가 빈번하다. 자외

표 2 각종 발광 다이오드의 특성

구분	재료	발광색	색도 좌표		피크파장 nm	반치폭 nm	양자효율 %	시각효율 lm/W
			x	y				
LED	InGan/YAG	백 : 6500k	0.31	0.32	460/555	-	7.0	10
	InGaN	청	0.13	0.08	465	30	7.8	5.0
	SiC	청록	0.18	0.23	470	70	0.02	0.04
	InGaN	청록 : 신호색	0.08	0.40	495	35	7.0	11
	InGaN	녹 : 신호색	0.10	0.55	505	35	6.6	14
	InGaN	녹	0.17	0.70	520	40	5.6	17
	GaP	노녹	0.37	0.63	555	30	0.1	0.6
	GaP : N	노녹	0.45	0.55	565	30	0.4	2.4
	AllnGaP	노녹	0.46	0.54	570	12	1	6
	AllnGaP	노 : 신호색	0.57	0.43	590	15	5	20
	GaAsP : N	주황	0.69	0.31	630	30	0.7	1
	AllnGaP	적 : 신호색	0.70	0.30	635	18	6	20
	GaAlAs	적	0.72	0.28	655	25	15	6.6
백열전구	가스냉은 텅스텐	백 : 2856k	0.45	0.41	-	-	-	15
형광등	3파장 형광체	백 : 6500k	0.31	0.33	-	-	-	90

* 표의 데이터는, 순방향전류 20mA, 주위온도 25℃의 조건에서 측정된 것이다.

역의 단파장 광 디바이스는, 광 메모리의 고밀도화, 형광체 여기용 광원, 의료 응용, 환경센서 등의 여러 분야에서 기대되고 있으며, 차세대 광 정보 기술에 불가결한 디바이스이다. 현재 사용되는 광원으로는 할로겐, 증수소 램프나 엑시머 레이저, Nd:YAG 레이저 등의 고조파발생을 들 수 있으나, 위험·대량·높은 가격·저효율 등의 결점이 있다. 따라서, 자외선을 직접 발생하는 반도체 발광소자의 기대는 크다.

최근, InAlGaN계 발광 다이오드는 비약적으로 발전해, 파장 300nm 정도까지는 실현 가능하다고 볼 수 있다. 그러나, InAlGaN계는 단파장화를 위해 높은 Al 조성비로 하면 p형전도성·발광효율이 저하하기 때문에 양질의 디바이스를 얻을 수 없다. 일반적으로 와이드 갭 반도체에서는 양질결정의 성장과 전도전성제어에 큰 과제를 안고 있고, 프로세스의 개선, 신재료의 개발이 필요하다.

종래의 GaN계에서는 기관재료에 사파이어나 SiC가 이용되어져 왔으나, AlGaIn과의 격자의 부정합이 큰 문제가 많았다. 최근, 미국에서 AlN 단결정 기관을 사용해서 그림 2와 같은 구조에 360nm 부근에 피크를 가진 자외 LED가 얻어지고 있다. AlN 단결정 기관은 투광성을 갖고 또, Al의 함유량에 관계없이 AlGaIn과의 격자의 부정합이 없는 이상적인 기관이라고 말할 수 있다. 또한, 열전도율은 ~320W/m·K와 큰 고전력용 LED용에 적합하다. Al의 함유량을 늘리는 것에 의해 300nm 이하의 LED도 가능해질 것이다.

한편, 신재료로서는 산화아연 (ZnO)나 다이아몬드가 검토되고 있다. ZnO는 밴드갭이 3.4eV를 가진 직접천이형의 반도체로 청색에서 자외역의 광 디바이스용 재료로서 유망하다. ZnO는 전형적인 n형 반도체로 p형을 만드는 것이 곤란하고 pn접합이 어렵다고 되어 있지만, p형화에의 연구도 이루어지고 있으며, p-SrCuO/n-ZnO 다이오드로 전류주입에 의해 실온에서의 자외발광에 성공한 것으로부터 가까운 미래에 새로운 디바이스도 기대되고 있다.

다이아몬드의 밴드갭은 5.47eV이고, 또 물질 중 최고의 열전도 특성과 어울려, 반도체 재료로서 높은 포텐셜을 가지고 있지만, n형이 얻기 어려운 점도 있어 디바이스화가 늦어지고 있다. 최근, B 도핑 p형 고압결정상에 S 도핑 기상합성 (CVD)막을 적층구조의 다이아몬드 pn접합형 LED가 제작되어, 실온하 전류주입에 의해 파장 235nm의 자유 여기 재결합 발광이 얻어졌다. 소자의 정류비는 10V에서 4 order 강하며, 여기소자 발광의 외부 양자효율은 8

×10⁻⁵이며, 이후에 계면 특성의 개선 등에 의한 발광 효율의 한층 향상이 기대된다.

3. 형광체 재료

디스플레이나 조명광원의 고휘도화의 흐름 중에 현재 상태보다 훨씬 밝은 형광체의 출현이 기대되고 있다. 한편, 최근의 용액 중에서의 합성법이 발달해 입경이 모두 갖춰져 높은 발광효과를 보이는 II-IV족의 반도체 초미립자가 만들어질 수 있게 되었다. 그러나, 용액중에서는 불안정해 그대로 응용할 수 없다는 단점이 있다. 그래서 새로운 타입의 형광체 제작을 노린 이 초미립자를 줄겔법으로 유리 중에 보유해야하는 연구가 진행되고 있다.

발광은 결정의 표면에 영향을 받는다. 나노 결정에서는 표면의 비율이 크기 때문에, 특히 표면 상태에 민감하다. 예를 들면, 직경 5nm에서는 40%의 원자가 표면에 있다. 이 입자의 표면을 잘 덮으면, 응집과 무복사 실활이 방지되어, 3절에서 서술한 밴드갭을 반영한 파장으로 효율이 높은 발광을 얻을 수 있다. II-IV족 반도체에서는 자외광의 조사에 의해 입경에 따라 청색부터 적색까지의 발광을 얻을 수 있다. 발광의 수명에도 표면의 상태가 영향을 준다. 표면 결함에 의한 무복사 실활이 많으면 외관상 수명은 짧아진다. 이 경우, 형광의 발광효율도 줄어든다. 표면을 잘 덮은 나노결정의 발광수명은 대개 10나노초 정도로, 효율은 수 %에서 최대 50% 정도라고 한다. 이것은 전형적인 색소의 것과 같은 정도로 큰 가치가 있다.

반도체 초미립자의 표면상태를 계속 유지하는 높은 농도에서 유리 매트릭스 중에 보유하는 것으로 새로운 타입의 형광체가 검토되고 있으며, 유기 알코키시드를 사용해

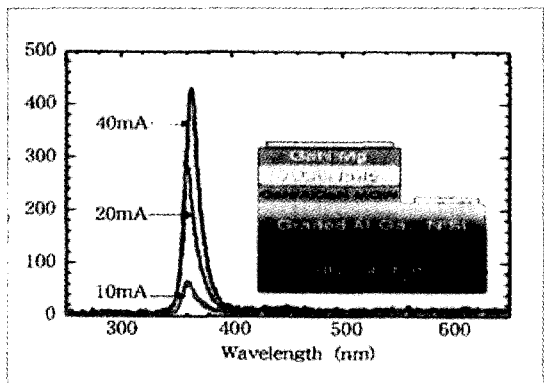


그림 2 각종 구동전류UV-LED 발광 스펙트럼. UV-LED는 Si를 도핑한 경사 AlGaIn을 가진 (0-112) AlN 단결정 기관상에 만들어지고 있다.

서 벌크체의 유리형광체가 시작(試作)되고 있다. 아미노기를 가진 경우는 초미립자 표면의 계면활용제와 화학결합을 만들면서 유리 망목 구조를 생성하기 때문에 초미립자의 응집을 방지할 수 있다. 게다가 아미노산은 졸겔반응을 촉진하는 임무도 완수하며, 단시간에 질 좋은 유리를 제작할 수 있다. 가까운 미래에 종래의 형광체와는 확연히 다른 고효율의 형광체가 출현할 것이라고 생각된다.

각종 광원

1. 마이크로 캐비티 방사체

백열광원은 안정기가 불필요한 동시에 소형 경량으로 무엇보다도 연색성이 인공광원중에서 최고이며, 동시에 「편안한 분위기」를 조성하기 때문에, 「편안한 시(視) 환경 연출」에 있어 최고의 광원이다. 한편, 기존의 백열전구는 인공광원 중에서 제일 경제적이지만 못한 광원이다. 그것은 램프 효율이 인공광원 중에서 제일 낮고, 동시에 수명도 인공광원 중에서 제일 짧기 때문이다. 이러한 상황 하에서 「텅스텐 마이크로 캐비티」와 「텅스텐 클러스터 광원」은 차세대 고휘도형 백열광원으로서 기대된다. 이 방사체의 표면에는 정방개구의 도파형 마이크로 캐비티가 규칙적으로 형성되어 있다. 이러한 표면구조의 발광체를 마이크로 캐비티 광원이라 부른다.

마이크로 캐비티 방사체에는 전 파장역에서 방사율이 낮은 재료가 적합하지만, 현상에서는 텅스텐이 적합 재료라고 생각된다. 최근, 전자선 리소그래피와 고속원자선 엠틱의 조합에 의해 텅스텐의 단결정 기반에 주기 1 μ m의 캐비티 주기구조를 제작해 환원 분위기중에서 1290K로 가열해서 열방사를 측정하여 근적외역에서 현저한 방사율의 피크를 나타냈다는 보고가 있다. 또한, 재료에 탄탈을 이용한 보고도 있다. 또한, 마이크로 캐비티 방사체에 적합한 재료의 탐색이나 발광효율이 최대로 되는 캐비티 사이즈와 캐비티 분리벽의 설계에는 방사체 재료의 동작온도 2000~2100K에 대한 복소굴절율의 측정평가가 필수이지만, 그러한 고온으로 달구어진 재료의 복소굴절율의 측정평가에는 엘립소메트리가 유력하다고 생각된다.

2. 카본나노튜브를 전자원으로 한 초고휘도의 램프형 광원

카본나노튜브(Carbon Nanotube, 이하 CNT)의 표면에 고전계를 인가하면 CNT에서 전자가 방출된다. 이것은, 전계전자방출(필드에미션)이라는 형상으로 일반적으로, 고

체표면에 10⁹V/m order의 고전계를 인가하면 전자가 방출된다. 10⁹V/m order의 고전계를 실현하기 위해서는 전계의 집중이 일어나기 쉬운 선단이 첨예한 형상이 요구되지만, CNT는 직경 1~50nm로 전계가 집중하기 쉬운 극세형상(極細形狀)을 하고 있다.

애노드 전압을 증대시켜 고에너지의 전자선을 얻을 수 있는 점에 주목해 초고휘도의 램프형 광원디바이스의 개발하고 있다. 디바이스의 휘도를 대폭 증대시키기 위해서는 형광면의 입력전력을 높이는 것이 필요하고, CNT 음극에는 충분한 전자방출능력이 요구되는 한편, 양극측에는 알루미늄박막에 인가하는 전압을 높게 하는 것이 요구된다. 즉, 인가전압을 높게 하는 것에 의해 전자선의 형광체에의 여기효율이 향상하고 발광효율이 높아지기 때문에, 보다 고휘도를 얻을 수 있는 것이다. 형광면에는 30kV 정도의 고전압을 인가하고, 500~1000 μ A의 전류에서 발광시키는 것을 검토하였다.

그러나, 형광면 전극과 그릿드 전극간에 위에서 서술한 고전압을 인가하면, 관구화 프로세스에 있어 양 전극간에 이상한 방전이 발생할 가능성이 있다. 요컨대, CNT 음극에서 형광면측에 방출될 수 keV 이상의 에너지를 가진 전자의 일부가 유리관 벽에 충돌하면, 유리관 벽에서 2차전자가 방출되어, 유리관 벽은 정전위에 계속해서 대전하는 결과, 그릿드 전극과의 사이에서 이상한 방전이 관측되는 경우가 있다. 그릿드 전극에 이상한 고전압이 인가되면, 그릿드 전극과 CNT 음극 표면간은 이상한 고전계로 되어, 국소적으로 방전이 발생한다. 그 결과, CNT 음극은 구조에 결함이 생기거나, 급격한 온도상승에 의해 손상을 입을

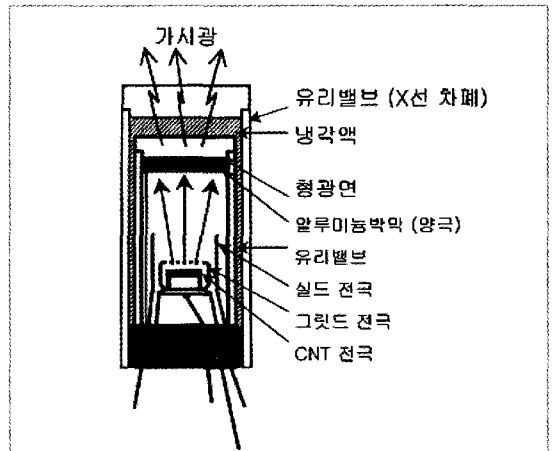


그림 3 초고휘도광원관의 구조 모식도

가능성이 있다. 그래서 CNT 음극을 보호하기 위해 그릿드 전극을 둘러싸도록 실드 전극을 장착하였다. 그림 3에 초고휘도 광원관의 구조를 나타내었다. 실드 전극을 설치한 것에 의해 유리관 벽에 충돌하는 전자가 격감하고, 이상한 방전을 방지하는 효과가 기대된다. 또한 관에 방전이 발생한 경우에도 실드 전극에 방전해 전자원의 손상을 방지하는 것이 가능하다.

이상의 구조에 의한 디바이스를 동작시키면, 형광면에는 30kV의 고에너지에서 다량의 전자가 충돌하기 때문에, 발열에 가세해 X선도 방사된다. X선을 차단해 가시광을 투과시키기 위해 “콩깍지”와 같은 원통유리를 광원관을 덮도록 장치하였다. 또한, 형광면의 과열에 의한 형광체 재료의 열화나 온도 소광 현상을 억제하기 위해 냉각액을 유리원통 사이에 봉입해서 형광면 온도의 급격한 상승을 방지하는 구조로 하였다.

나노 그래파이버 (Nanografiber : 이하 NGF)를 전자원으로 한 초고휘도 광원관의 외관 사진을 그림 4에 나타내었다. 외형 크기는 직경이 약 36.5mm, 길이는 약 100mm이다. 광원관의 전압 대 전류특성의 한 예를 그림 5에 나타내었다. 그릿드와 NGF 음극간의 거리는 양극에 인가한 고전압에 의한 전자원에의 전계효과 및 전계방출전류의 컷오프 (차단) 등을 고려해 본 시작 (試作)에서는 약 0.8mm으로 설정하였다. 그릿드 전압이 약 2.8kV이고, 약 1000 μ A (전류밀도 약 35mA/cm²)의 전계방출전류가 얻어지고, 그 안의 약 70%가 애노드 (양극) 전류로서 관측되고 있다.

그림 6에 5종류의 형광

체에서 얻어진 각각의 휘도특성을 나타내었다. 그림 6 (a)는 애노드 전압을 30kV로 하고, 애노드 전류를 150 μ A에서 450 μ A (전류밀도 약 400 μ A/cm²)까지 변화시킨 경우의 휘도의 전류의존성을 나타낸다. 녹색발광의 ZnS : Cu, Al 형광체에서 애노드 전류 450 μ A일 때 약 1×10^6 cd/m²의 초고휘도를 얻을 수 있었다. 같은 조건하에서 적색발광의 Y₂O₃ : Eu 형광체에서는 약 2.0×10^5 cd/m², 청색발광의 ZnS : Ag 형광체에서 약 1.5×10^5 cd/m²의 초기휘도를 얻을 수 있었다. 녹색발광형광체에서는 투사관용형광체로서 사용되고 있는 Y₂SiO₅ : Tb 및 Y₃(Al, Ga)₅O₁₂ : Tb 에서도 평가하였다.

그림 6 (b)에 애노드 전류를 400 μ A로 일정하게 하고, 애노드 전압을 15kV에서 30kV까지 변화시킨 경우의 휘도

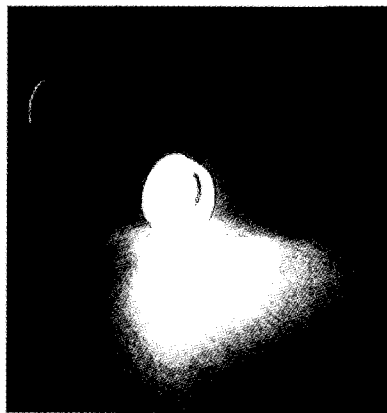


그림 4 NGF를 전자원으로 한 초고휘도 광원관의 외관 사진

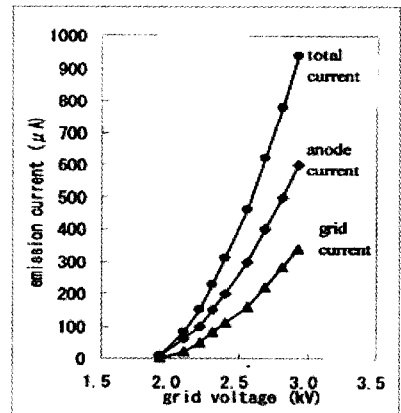
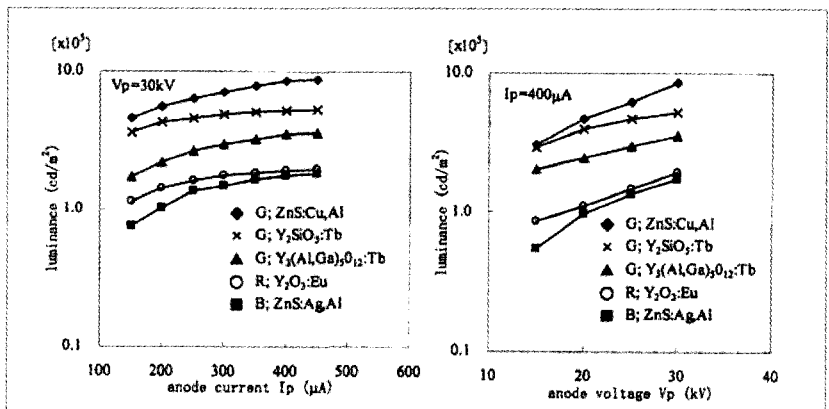


그림 5 그릿드 전압 대 애미션 전류 특성



(a) 애노드 전류에 대한 휘도특성 (애노드 전압 : 30kV)

(b) 애노드 전압에 대한 휘도특성 (애노드 전류 : 400 μ A)

그림 6 휘도특성

의 애노드 전압의존성을 나타냈는데, 휘도의 전압 의존성은 전류의 경우보다도 큰 것을 알 수 있다. 형광면의 온도 상승을 억제하는 동시에, 초고휘도를 얻기 위해서는 애노드 전압을 증가시키는 것이 바람직하다. 또한, ZnS계 형광체에 의해 광원관의 펄스 발광특성을 평가한 결과 약 100 μ s의 응답시간을 나타내었다. 이 스위칭 속도는 형광체 재료의 응답속도에 의해 제약되어 적색의 $Y_2O_3 : Eu$ 형광체를 사용한 경우에서는 약 1ms의 응답시간이 된다. 수명특성에 대해 평가한 결과, NGF는 뛰어난 전자방출능력을 가진 동시에 충분한 전자방출능력을 유지하는 것을 알 수 있었다. 한편, 휘도의 저하는 전자조사에 의한 형광체의 열화에 기인하는 것이었다.

본 광원관의 시작(試作)에 의해, 목적으로 한 초고휘도를 얻을 수 있었으며, 한 예로 녹색발광의 ZnS : Cu, Al 형광체에서는 약 $1 \times 10^6 \text{cd/m}^2$ 의 초고휘도를 얻을 수 있었다. 고휘도화への 요구는 그치지 않고 예를 들어, 액정 프로젝터의 광원에 삼원색의 발광 스펙트럼을 가진 고속 스위칭 가능한 고휘도, 고효율인 광원이 필요로 되고 있다. 금후에는 실용화를 향해 휘도열화의 과제를 해결해야만 할 것이며, 형광체 재료의 개량이 기대된다.

3. 적외선이 방출되지 않는 나노 램프

「나노램프」라는 것은 백열전구의 중에서 빛나는 필라멘트의 표면에 미세구조를 형성하는 것에 의해 열복사를 제어하는 고효율 램프이다. 미세구조에 의해 빛의 전자장을 제한하고 적외선복사를 금지하면, 효율이 높은 백열전구를 실현할 수 있다. 최신의 나노테크놀로지에 의해 다시 태어난 백열전구에 대해 서술하겠습니다.

가정 조명의 주역은 형광등이지만, 세계적으로는 백열전구가 현재도 널리 사용되고 있어, 따뜻함이 있는 빛은 편안한 분위기를 만들어 내고 있다. 또한, 필라멘트의 빛은 공간의 연출에 없어서는 안되는 것이다. 자동차의 헤드라이트에 사용되는 할로겐 램프도 백열전구와 같은 종류이다. 그러나, 백열전구에는 효율이 낮다는 큰 결점이 있다.

표 3 각종 광원의 효율

광원의 종류	효율 (lm/W)
백열전구	16
할로겐 램프	19~28
형광등	96
나트륨 램프	125~180

표 3은 각종 광원의 전기에너지를 눈에 보이는 빛(가시광)에 변환하는 효율을 비교한 것이다.

백열전구는 효율이 낮아, 형광등의 6분의 1밖에 되지 않는다. 전구의 중심에는 텅스텐의 필라멘트가 있어, 전류를 흘리는 것으로 약 2600 $^{\circ}$ C의 고온에 가열되어 빛나고 있다. 이러한, 유한온도의 물체에서의 빛의 방사를 「열복사」라고 한다. 열복사에 의한 빛의 스펙트럼을 보면, 효율이 낮은 이유를 이해할 수 있다. 그림 7에 2,600 $^{\circ}$ C의 온도의 열복사 스펙트럼을 나타내었다. 가로축은 빛의 파장, 세로축은 그 파장의 빛의 에너지 밀도를 표시하고 있다. 가시광은 380~780nm의 좁은 파장역에 있다. 가시광보다도 파장이 긴 빛인 적외선은 눈에 보이지 않고, 조명에 있어서는 불필요한 빛이다. 그림 7에서 대부분의 빛이 적외선인 것을 알 수 있다. 백열전구에서는 전기 에너지의 90% 이상이 적외선으로 눈에 보이지 않는 형태로 방사되고, 가시광은 10%에도 미치지 않기 때문에 효율이 낮은 것이다. 따라서, 적외선의 복사를 억제하고 그 에너지를 가시광에 보낼 수 있게 되면, 효율은 높게 향상된다.

모든 전기에너지의 20%가 조명에 소비되고 있으며, 조

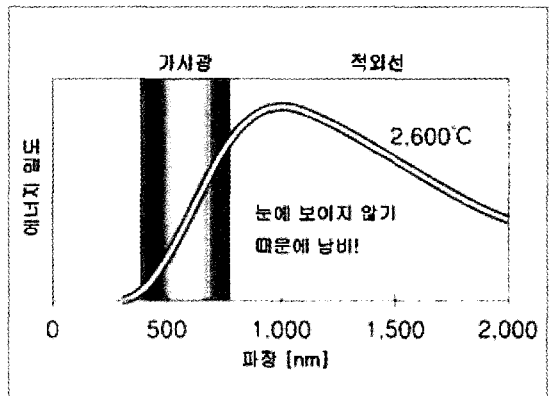


그림 7 백열전구에서의 열복사 스펙트럼

명의 에너지 절약화는 약간이라도 큰 효과가 있다. 적외선 복사를 억제하기 위해, 할로겐 램프에 유전체 다층막을 이용한 적외선 반사막을 붙이는 방식이 실용화되고 있다. 이것은 반사된 적외선이 다시 필라멘트를 가열하기 때문에, 에너지의 리사이클이라고 할 수 있는 보다 적은 전기 에너지로 같은 온도까지 가열할 수 있어 효율이 향상된다. 그러나, 이 반사막이 유효하게 움직이는 것은 수직입사의 적외선에 대한 것으로, 입사각도가 벗어나면 효과는 크게 저

하된다.

1989년에 J. F. Wymouth에 의해 적외선 반사막과는 다른 방식이 제안되었다. 이것은 백열전구의 필라멘트 표면에 그림 8에 나타난 것처럼 미소공진기를 주기적으로 형성해, 공진기 양자전자역학(캐비티 QED) 효과에 의해서 적외선방사를 억제하는 방식이다. 캐비티 QED 효과라는 것은 「원자에서의 빛의 복사는(빛을 느끼다) 주위의 환경의 영향을 받는다」라는 것이다. 예를 들어, 빛의 공진기중에 놓여진 원자에서 빛이 방사될 경우에 공진기중에 빛이 존재할 수 없으면, 원자는 빛을 방사할 수 없다.

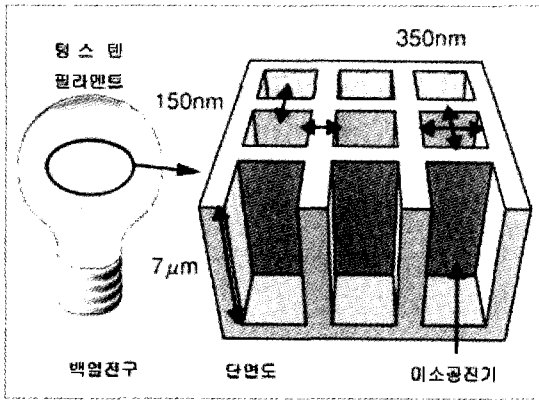


그림 8 나노램프의 모식도

이것은 음을 예로 하면, 작은 방 안에서는 스피커에서 저음이 나오지 않는 것과 같습니다.

이 방식의 좋은 점은 유전체 다층막과는 달리, 모든 각도에 걸쳐서 적외선의 복사가 금지되는 것이다. 미소공진기의 사이즈는 한 변이 350nm, 깊이 7µm으로 공진기중에서 적외선이 존재할 수 없도록 설계되어 있으며, 캐비티 QED 효과 때문에 구멍에서의 적외선의 복사를 금지할 수 있다. 이 방식에서는 구조벽의 위에서는 적외선이 방출되지만, 구조벽의 면적이 전체의 2분의 1인 것에서 복사레벨이 감소하고, 효율이 형광등에 필적하는 60~80lm/W까지 향상한다고 예측되었다.

미래의 나노램프 실현을 향한 기초연구가 이미 시작되어 있다. 고용점 금속인 탄탈의 표면에 미세가공기술을 이용해서 그림 9에 보여지는 것처럼 미소공진기의 주기구조를 형성하였다(사이즈는 그림 8보다 크지만, 물리의 본질은 변하지 않는다).

그림 10은 이 필라멘트에서의 열복사 스펙트럼이다. 자

유공간중의 빛과 달리, 공진기중의 빛에는 벽이 존재하는 것으로 제한이 늘어난다. 그림 10(a)에 나타난 것처럼, 구멍 중에서는 빛은 오르간 파이프 중의 음의 행동과 유사하여 일정하게 흩어져 있는 상태밖에 잡히지 않게 된다. 그림 10의 스펙트럼에 관측되는 몇개의 피크는 이 공명상태의 파장에 나타나는 것을 알 수 있다.

이처럼 최근의 연구의 결과, 미소공진기에서는 예상과 반대로 복사의 증대가 일어나는 것을 알 수 있다. 이 증대에 의해, 가시광의 복사를 적외선에 비교해서 선택적으로 크게 할 수 있으면, 백열전구의 고효율화에 응용할 수 있다.

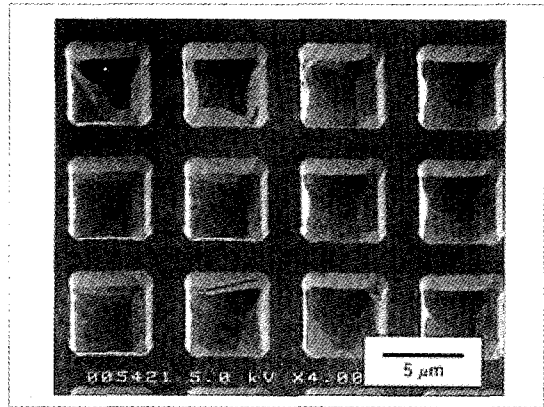


그림 9 미소공진기의 전자현미경 사진. 기판은 탄탈로 공진기의 한 변 5.5µm, 깊이 3.2µm, 주기 7.5µm.

그러면 적외선 복사를 억제하려면 어떻게 하면 좋을까? 그를 위해서는 「3차원 포토닉 결정(이하, 포토닉 결정)」으로 불리는 입체적인 주기구조를 만들 필요가 있다. 포토닉 결정 중에는 모든 빛의 전반(倅搬)이 금지되는 「포토닉 밴드갭」으로 불리는 특별한 파장영역이 존재한다. 이 영역이 적외선역에 올 수 있도록 설계하면, 캐비티 QED 효과 때문에 포토닉 결정내부의 벽에서는 적외선 복사가 금지되고, 가시광밖에 복사할 수 없게 된다. 최근, 포토닉 결정에 있어 적외선복사의 억제효과가 실험적으로 확인되었다. 그런데 포토닉 결정의 제작에는, 많은 시간과 비용이 든다.

이것을 해결하기 위해, 입체적인 주기 나노구조를 저가로 대량 생산하는 방법을 개발중이다. 그 제1보로서, 미소한 비즈가 자동적으로 배열하는 자기조직화로 불리는 수법을 이용해, 포토닉 결정을 제작하고 있다(그림 11). 이것으로 보다 싼 가격으로 포토닉 결정 필라멘트를 실현

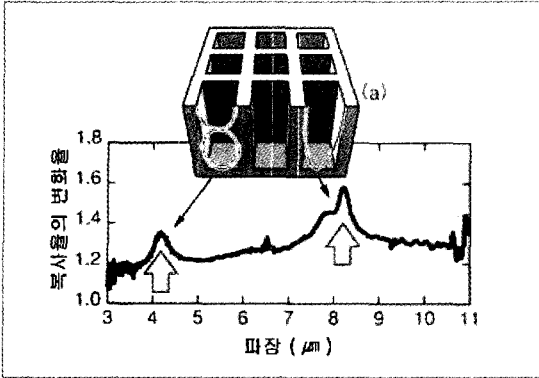


그림 10 미소공진기에서의 열복사 스펙트럼과 공진기중의 빛의 모드.

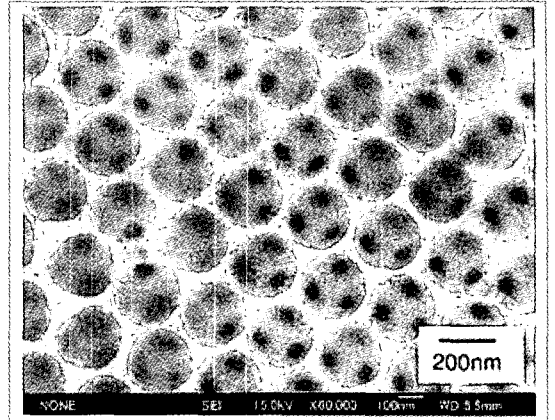


그림 11 3차원 포토닉결정의 전자현미경 사진. 자기조직화에 의해 제작한 주기 250nm의 백금 3차원 주기 구조

할 수 있다.

나노구조에 의해 열복사를 제어할 수 있는 것이 명확해졌다. 금후는, 어떻게 고온으로 나노구조를 안정하게 유지하는지가 과제가 된다. 지금까지 나노테크놀로지는 IT분야에 응용하는 일이 많고, 에너지 분야에의 응용은 적었으나, 에너지 문제에의 관심이 높은 것을 배경으로, 나노구조에 의해 복사열을 제어하는 연구가 성행하고 있다. 이 기술은 조명에 그치지 않고, 열광기전력 디바이스의 선택 복사 에미터, 특수한 파장의 적외선광원 등 폭 넓은 응용

이 생각되고 있다(그림 12).

4. 실리카 표면수식에 의한 도핑형 나노 크리스탈

도핑형 반도체 형광체의 발광에는 도핑된 발광이온의 전자 에너지 준위간에 직접 여기해서 발광시킨 기구(직접 천이)와 가전자띠와 전도띠와의 에너지 밴드 간에서 여기하여 도핑된 발광 이온에 에너지 이동함으로써 발광시킨 기구(간접천이)가 있다. 후자의 기구에서 II-VI족 도핑

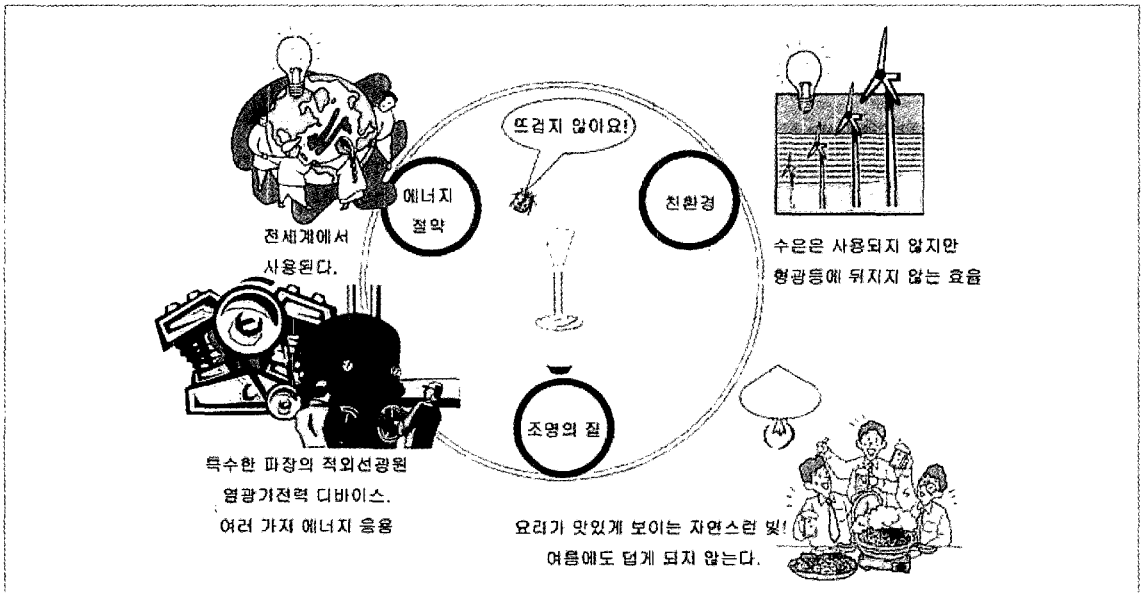


그림 12 나노구조에 의한 열복사제어의 응용

형 반도체 형광체의 입자반경을 익사이톤 보어 반경 이하의 나노 사이즈까지 작게 하면, 그 발광효율이 종래의 벌크 형광체보다도 향상하는 것이 명백하게 되어 있다. 이 주된 원인으로서, 나노 형광체에 적당한 표면수식을 가하면, 표면발광킬러가 『카핑』되는 것과 여기에 의해 생성한 익사이톤 (전자-정공쌍)이 좁은 나노 공간에 가둬져 안정화한 『양자 가두기 효과』가 실현되는 것을 들 수 있다. 이 보다 여기 에너지를 발광이온에 효율 좋게 공급할 수 있기 때문이다.

또한, 특유의 관능기를 가진 분자에서 표면수식하면 『새로운 에너지 이동과정』이 발생해서 발광효율을 향상할 수 있는 것을 찾아내었다. 또한, 나노 형광체에서는 입자 사이즈에 따라 가전띠와 전도띠와의 밴드갭 에너지가 변화하는 것을 이용해서 입경 제어에 의한 최적의 여기 파장을 설계할 수 있다. 더욱이, 이 나노 형광체에서는 온도소광이 일어나기 어려운 것으로 알려져 있다. 이상과 같은 특성을 가진 나노 형광체를 만들려면 표면수식이 꼭 필요하다. 이 때문에, 나노형광체는 종래의 고상법이나 드라이 프로세스가 아닌, 『콜로이드 화학적인 수법을 이용한 액상법』에 의해 합성하는 것이 바람직하다고 생각된다.

나노 형광체는 나노 크리스탈, 양자 도트, 나노 클러스터, 나노 입자로 기술되고 있다. 특히, 단일입자가 단일의 단결정 도메인을 가질 때에는 나노 크리스탈이라는 케이스가 많다. 이 때까지의 II-VIB족 도핑형 나노 크리스탈에 관한 연구에서는 ZnS, CdS, ZnSe 등을 모재로서 Mn^{2+} 와 같은 천이 금속 이온 및 Eu^{3+} 와 Tb^{3+} 와 같은 희토류 이온을 도핑한 종류가 연구 대상이 되고 있다. ZnS: Mn^{2+} 에 관해서는, 미국의 Bhargava들의 연구 발표가 발단이 되어, 최근

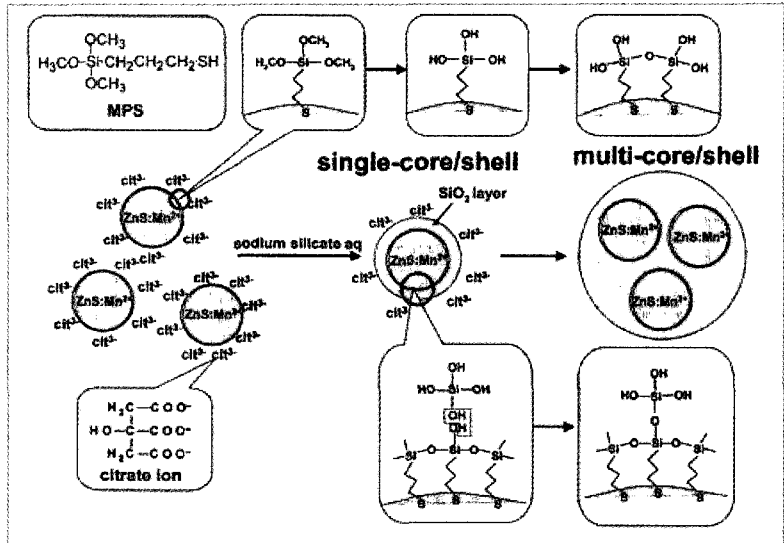


그림 13 즉각 표면수식 공침법에 의한 ZnS:Mn²⁺/SiO₂ 생성기구의 개념도

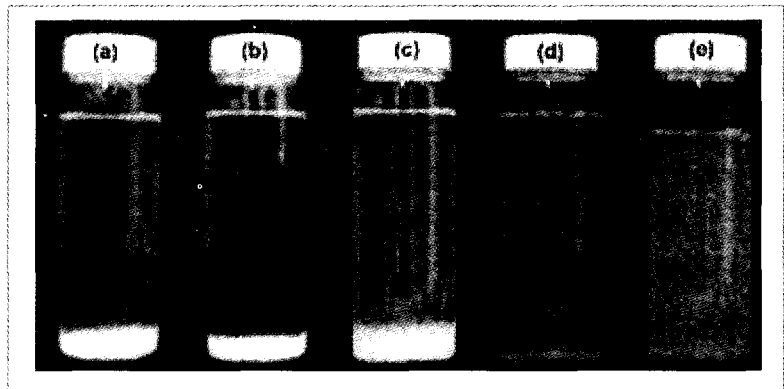


그림 14 콜로이드 용액의 분산상태의 모습. (a) 무첨가, (b) 구연산 나트륨 첨가, (c) MPS 첨가, (d) 구연산 나트륨+MPS 첨가, (e) 구연산 나트륨+MPS+구연산 나트륨 첨가.

에는 네덜란드의 Meijerink들이나 미국의 Chen들의 해외의 연구 그룹이 일련의 대전을 진행하고 있다. 또한, 중국이나 인도에서도 같은 연구에 관한 적극적인 대전이 있다. 앞에서 서술한 것처럼 나노 크리스탈의 발광특성을 향상시키려면 표면수식이 필수다. 카르보실기(基)나 인산기에 주목해서 발광효율을 향상하는 메커니즘에 관해 조사해 이미 그 결과를 소개하였다. 지금까지의 대부분의 국내?외의 연구보고에서는 표면수식제에 유기물이 사용되어 왔다. 그러나, 전자선에 의한 여기에서는 유기물의 표면수식층이 뒤떨어져, 나노 형광체의 특성을 충분히 발

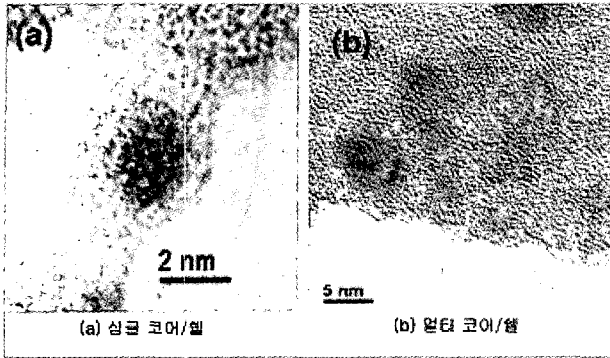


그림 15 ZnS:Mn²⁺/SiO₂의 투과형 전자현미경 사진

휘할 수 없다. 이 때문에, 전자선에 대해 내구성이 있는 무기물에 의한 표면 수식이 필요로 되어 있다. 투명하고 이 사이톤을 가진 절연성 무기물 재료의 후보의 하나로서 실리카를 들 수 있다. ZnS 나노 크리스탈/ SiO₂계나 ZnS:Mn²⁺ 나노 크리스탈/ SiO₂계의 연구는 아직 적다. 예를 들어, Uchida들에 의해 실리카졸 용액 중에 ZnS:Mn²⁺ 나노 크리스탈을 합성해서, pH나 보존시의 발광강도변화를 조사한 정도에 그치고 있다. 한편, 소니의 Ihara들에 의해서, ZnS:Re (Re=Tb³⁺, Eu³⁺) 나노 크리스탈과 SiO₂졸을 혼합해서 복합화하고, 벌크 형광체보다도 잘 빛나는 형광체를 얻었다는 보고가 있다. 본 보고에서는 ZnS:Mn²⁺ 나노 크리스탈에 SiO₂를 제어해서 피복하는 합성법의 대전과 발광특성에 관하여 소개하겠다.

그림 13은 표면수식제로서 3-메르카프토프로필트리메트키시실란 (MPS)과 분산안정화제로서 구연산 나트륨이 공

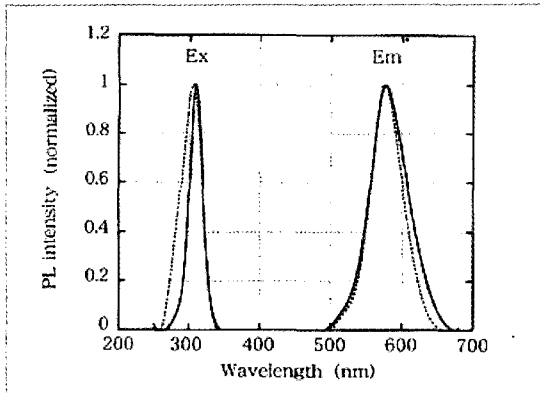


그림 16 ZnS:Mn²⁺/SiO₂ 콜로이드 용액 (실선) 및 분말 (파선)의 포토루미넨스 스펙트럼

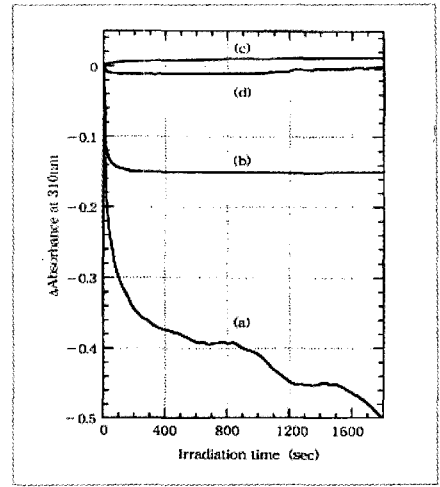


그림 17 ZnS:Mn²⁺의 각 콜로이드 용액에 UV 조사 (照射)할 때의 파장 310nm의 ZnS 밴드갭 흡수의 시간변화. (a) 구연산 나트륨 첨가. (b)MPS 첨가, (c)구연산 나트륨+MPS 첨가. (d)구연산 나트륨+MPS+케이산 나트륨 첨가.

존하는 반응장을 이용해서, 공침법으로 ZnS:Mn²⁺/SiO₂ 하이브리트를 합성하는 개념도이다. 같은 방법으로는 나노 크리스탈 기리가 직접 접촉하지 않고, 그 위에 나노 크리스탈 표면에 실리케이트 유리의 핵 생성 사이트를 가진 ZnS:Mn²⁺ 나노 크리스탈을 합성해, 계속해서 규산 나트륨 수용액 (물유리)를 첨가해서 SiO₂층을 성장시킨다. 이 수법을 『즉각 표면수식 공침법』으로 부르고 있다. 동법 (同法)은 Mulvancy와 Liz-Marzan에 의해 개발되어, Au/SiO₂와 CdS/SiO₂가 합성되고 있다. 또한, ZnS의 용해도적은 2.00 × 10⁻²⁵인 것에 대해 MnS의 용해도적은 3.00 × 10⁻¹⁴인 것이나, Mn²⁺는 섞여서 형성하기 쉬운 일에도 주의를 요한다.

그림 14 (d), (e)에 나타난 것처럼, MPS와 구연산 나트륨이 공존하는 반응장에서 합성한 ZnS:Mn²⁺/MPS 및 ZnS:Mn²⁺/SiO₂의 콜로이드 수용액은, 합성 후 수주간 이상, 안정한 분산상태가 유지되었다. 한편, 합성시에 MPS만을 가한 시료 (試料)는 2일간 이내 (그림 14 (c))에 구연산 나트륨만을 가한 시료 (그림 14 (b))는 합성 직후에, 첨가제를 2종류 모두 가하지 않은 시료 (그림 14 (a))도 합성 직후에 입자가 침강하였다.

투과형 전자 현미경으로 ZnS:Mn²⁺/SiO₂의 복합형태를 관찰한 결과, 싱글 코어/셸 입자 (그림 15. (a))가 합쳐져서 멀티 코어/셸 입자 (그림 15 (b))가 형성되었다고 생각되

는 모습이 보여졌다. 합성된 ZnS:Mn²⁺는 단일입자가 단일의 단결정 도메인을 가진 울츠 광형 나노 크리스탈로, 그 직경은 2-5nm 이다.

그림 16 (실선)에 보여지는 것처럼, SiO₂피복 ZnS:Mn²⁺ 나노 크리스탈에서는 ZnS의 밴드 갭에 상응하는 빛으로 여기하면 580nm에 발광이 관측되었다. 그 여기 피크 파장은 310nm 부근으로, 벌크의 여기 피크에 비교해서 약 40nm이나 짧다. 또한, 콜로이드 용액을 분말로 해도 같은 블루 시프트가 유지되었다 (그림 17 (파선)). 이로부터, SiO₂피복에 의해 나노 크리스탈 동사가 직접 접촉하지 않고, 양자 가두기 효과가 유지되는 것이 확인되었다.

ZnS에서는 밴드 갭에 상응하는 광 흡수의 결과, ZnS → Zn²⁺ + S ↓ + 2e⁻ 라는 산화반응에 의해서 S의 석출과 Zn²⁺의 용출이 일어나거나, 산소와 반응하면 SO₄²⁻가 생성하였다. 이러한 광용해 (산화) 반응은 비 표면적이 큰 나노 입자에서는 현저하게 된다. 따라서, 같은 반응을 이용하면, SiO₂에 의한 피복의 정도를 정량적으로 평가할 수 있다. 그림 18은 Xe램프로 UV광을 조사 (照射)해서, ZnS의 밴드 갭에 상응하는 파장 310nm의 흡광도의 변화를 관측한 결과이다. 이로부터, 구연산 나트륨 혹은 MPS를 첨가한 시료에서는, ZnS가 광용해해서 흡광도가 저하되는 것에 비해, 양자 (兩者)를 첨가한 시료나 규산 나트륨을 함께 첨가한 시료에서는 ZnS의 흡광도의 변화가 별로 보이지 않고, MPS나 SiO₂가 ZnS:Mn²⁺ 표면을 거의 완전히 피복한 것을 알 수 있다.

표면수식 공침법에 있어 ZnS:Mn²⁺/MPS 콜로이드 용액에 규산 나트륨을 첨가하기 전에 가열 숙성하면 발광강도가 증대하는 현상을 최근 찾아내었다. 그림 18에 그 한 예를 나타내었다. 발광강도가 지수함수적 (指數關數的)으로

가열 숙성시간과 함께 증대하였다. 이 원인으로, 가열 숙성에 따라서 Mn²⁺의 ZnS 중에 고용 (固溶)이 촉진되는 것을 알고 있지만, 현재는 아직 검토중이다.

결론

나노테크놀로지를 이용한 나노 광원 기술과 그 응용 분야에 대하여 소개하였다. 나노미터 영역의 소자는 새로운 과학적 현상과 공학적 기능이 무엇인가 하는 것이 관심의 대상이 된다. 나노미터 영역에서 두드러지는 것은 광학적, 전기적, 기계적 특성 등의 면에서 눈에 띄게 나타나고 있다.

나노 광원은 아직 초보적인 연구 단계이지만, 앞으로의 에너지 고갈, 친환경, 삶의 질적인 측면에서 개발이 서둘러져야 할 분야이다. 특히, 미래의 초고속 정보처리 사회에서 타 분야의 발전과 함께 병행 연구되어야 하는 기술적인 특징이 있다.

특히, 조명 기술은 인간 생활에 기본이 되는 필수 기술 이면서 국가의 에너지 정책에 미치는 영향은 막대하다는 판단 아래 유럽 및 미국 등 선진국을 중심으로 에너지 절약과 지구 환경 개선을 위한 핵심기술의 하나로 선정하여 연구 개발을 하고 있다. 에너지 절약의 측면에서 선진국에서는 에너지 소비를 엄격히 규제하여 근본적으로 고효율 조명기기의 보급의 촉진을 유도하고 있다. 환경적인 측면에서 EU의 경우 유해물질의 제제에 관한 규정에 따르면 수은, 납, 크롬 등의 여섯 가지 물질의 사용을 규제하고 있다.

따라서 나노 기술을 이용한 고효율 신광원의 핵심 기술 개발은 국내 나노 기술 능력 확산과 기존 조명기기를 대체할 수 있는 고효율 기기 및 절전형 기기 개발 및 보급을 가능하게 하고 열악한 에너지 자원 환경 속에서 범국가적 차원의 원천적인 에너지 절약

및 새롭게 강화되고 있는 환경 규제 움직임에 능동적인 대응을 가능하게 한다.

특히 나노기술의 중점 산업인 CNT를 이용한 신광원 개발은 아직 초기 단계로서 실용화를 위해서는 전계 마을 모듈구조의 최적화 및 광량, 연색성 등의 광특성 확보와 함께 제품화의 관건인 장수명, 저전압 구동, 동작 안정성 등의 구현이 에미터 팁에서 요구되고 있는 시점이다. 이를 위해서는 최적화된 전자방출용 CNT의 개발이 매우 중요하며, CNT의 정확한 전자방출의 원리, 직경 및 길이, Wall 수 등의 구조 제어, 분산기술 및 정제 기술, 후처리 기술 등 최적화된 CNT 합성기술을 확보할 필요가 있다.

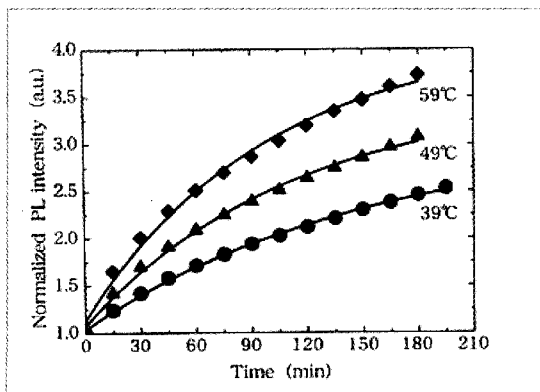


그림 18 ZnS:Mn²⁺/MPS 콜로이드 용액을 가열 숙성할 때의 발광강도 증대의 모양