



비 Cd계 양자점 합성 및 LED 응용

글 _ 김영국
재료연구소

1. 서론

1990년대 중반 콜로이드 방식에 의한 합성 방법이 소개되면서 양자역학적 효과에 의한 특성 제어가 가능한 반도체 입자인 양자점의 개발 및 응용기술 연구가 활발히 진행되어 왔다. 양자점은 수 나노미터 영역의 크기 범위를 가지는 반도체 나노입자로 내부 전자의 분포가 공간적인 제약을 받기 때문에 연속적인 전자 준위로 이루어진 밴드를 가지는 벌크 반도체와 불연속적인 전자 준위를 가지는 분자의 중간적인 전자 특성을 가져 입자 크기나 형상 등에 따라 전기적, 광학적 물성들을 연속적으로 조절할 수 있다 (Fig. 1). 더불어 전자의 공간적 분포가 나노입자 내부로 제한되어 외부광 여기에 의해 고효율 발광이 가능하고, 불연속적인 전자 준위로 인해 좁은 발광 선평을 가지게 된다. 양자점은 표면개질 및 구조 형성을 통해 생체 내 이미징, 암진단, 중앙 요법 등 생물/의

학 분야에 입자형태로 주로 응용되어 왔으나, 용액 공정이 가능하고, 벌크 무기 반도체나 유기 반도체에 비하여 우수한 전기적, 광학적 특성을 보유하고 있어서 최근에는 태양전지나 LED, 디스플레이 분야에서도 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 양자점은 좁은 발광선평을 가지는 고효율 발광이 가능하고 다양한 색표현이 가능하여 LED 및 디스플레이 소자의 색 표현 영역을 확장시킬 수 있다.

가시광선 영역의 발광 파장을 나타내어 LED에 응용될 수 있는 대표적인 양자점 소재로서는 CdSe, CdS 등 II-VI족 원소로 구성된 화합물 반도체 입자를 들 수 있으며, 이들의 합성 및 응용에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 이러한 재료들은 생체 내에 축적되기 쉽고 독성이 있어 응용에 많은 제약을 받아 왔다. 특히 최근에는 RoHS 등 세계 각국의 환경유해물질 사용에 대한 규제가 엄격해 지면서 (한국의 경우 '전기전자제품 및 자동차의 자원순환에 관한 법률 (2008. 1. 1)'에서 Cd의 함량을

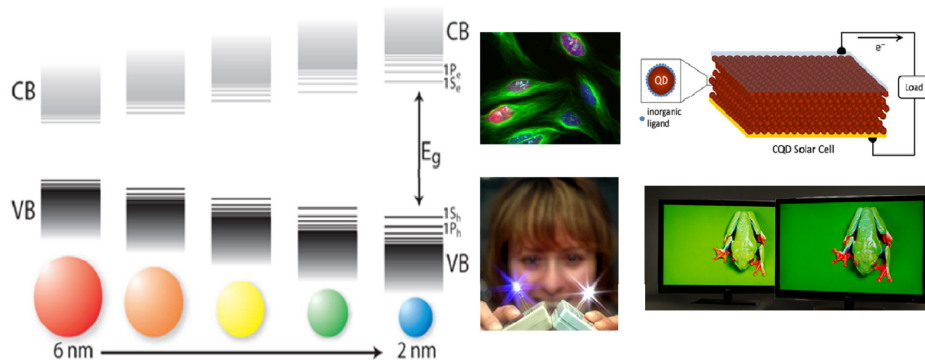


Fig. 1. Size Dependence of electronic energy levels for quantum dots and their application (Bio-imaging, solar cells, LED, display).



0.01wt% 이하로 제한), Cd, Hg, Pb 등 독성을 지니는 중금속을 사용하지 않으면서도 우수한 물성을 지니는 양자점 소재의 개발 요구가 중요한 이슈가 되었다. 이러한 중금속을 사용하지 않는 새로운 조성의 양자점이 개발되고 있으며, InP 등 III-V족 및 CuInS₂ 등 3원계 양자점과 Ge, Si 등 VI족 양자점의 개발 및 응용 연구가 진행되고 있다.¹⁾

2. 비 Cd계 양자점의 특성 및 제조 기술

인체에 유해한 중금속을 사용하지 않는 비 Cd계 양자점은 조성 및 구성에 따라 크게 III-V족, I-III-VI족, IV족 및 전이금속이 도핑된 II-VI족 양자점 등 크게 3가지로 분류할 수 있으며, 각 분류에 해당하는 양자점은 특징적인 발광스펙트럼을 나타내고 있다 (Table 1). 이러한 비 Cd계 양자점의 경우 유해물질을 사용하지 않는다는 장점은 있으나 기존의 CdSe 계 양자점보다 합성 과정의 제어 및 물성 향상 기술 개발에 있어 많은 어려움을 내포하고 있어 앞으로도 많은 연구개발의 필요성이 크다.

2.1. III-V족 양자점

비 Cd계 양자점의 대표적인 조성으로 InP, InAs 등이 포함되어 있는 III-V족 양자점을 들 수 있다. III-V족 반도체는 CdSe 등 II-VI족 반도체에 비해 원자 간 이온 결합성이 떨어지고 공유결합성이 크다. 좀 더 결합의 안정성이 큰 공유결합의 발달로 인해 III-V족 반도체는 II-VI족 반도체에 비해 발광의 안정성이 크고 금속이온 용출

에 의한 독성 발현의 정도가 적다. 또한 양자 구속효과가 나타나는 Bohr 반경이 65 nm (InSb) 정도로 5 nm 정도의 크기를 가지는 II-VI족 반도체에 비해 더 큰 크기 영역에서도 양자효과가 발생한다 (Table 2). 양자점이 우수한 전기적, 광학적 특성을 발현하도록 유도하기 위해서는 우선 단분산 입도 분포의 구현이 필요하다. 합성 과정에 있어 입자 간 응집을 억제하기 위해 일반적으로 소량의 계면활성제가 사용되며, 이들은 입자의 크기나 형상을 제한하는 역할을 한다.

Table 2. Band Gap and Bohr Radius of II-VI Group and III-V Group Semiconductors

명칭	band gap (eV)	Bohr radius (nm)
InP	1.35	15
InAs	0.354	34
InSb	0.17	65.6
CdS	2.43	5.8
CdSe	2.87	5.3
CdTe	1.5	7.3
ZnSe	2.67	4.5

대표적인 III-V족 반도체인 InP는 CdSe와 같이 직접 천이를 하는 반도체로서 외부광에 의해 여기된 exciton의 재결합에 의해 발광을 일으키기 때문에 비 Cd계 양자점 중에서는 좁은 가시광선 발광선폭을 가지며, 고효율화가 가능하여 좀 더 집중적인 연구개발의 대상이 되고 있다. InP는 상온에서 zinc blende 구조이며, 벌크 결정의 경우 1.35eV의 band gap을 나타내며 15 nm 가량의 보어 반경을 가지고 있다. 따라서 10 nm 이하 크기에서는 band gap 확장 및 불연속적인 band gap의 발생이 가능하다. InP 양자점은 입자 크기 조절을 통해 근적외선 영역부터 가시광선 영역 (녹색)까지 발광 스펙트럼을 제어할

Table 1. Comparison of Various Quantum Dots¹⁾

Property	Intrinsic QDs		Other non-Cd QDs	
	Cd-based QDs	Non-Cd QDs	Doped non-Cd QDs	Non-Cd alloy QDs
Chemical composition	CdSe/ZnS	InP-based core-shell	ZnSe:Mn/ZnS	CuInS ₂ /ZnS
Emission color	Tunable in VIS	Tunable in VIS	Yellow-orange	Tunable (Y,O,R)
FWHM (nm)	<40	40-60	~155	~125
Toxic substance	Toxic (Cd)	no Cd, no Pb	no Cd, no Pb	no Cd, no Pb
Stokes shift (meV)	~40 ⁸⁵	~80 ⁸⁶	~1060-1423 ^{9,87}	~500-600 ¹¹
Reabsorption	Reabsorption/self-quenching (small Stokes shift)		No reabsorption /self-quenching (large Stokes shift)	Some reabsorption/self-quenching (moderate Stokes shift compared to doped QDs)
Scattering	NO			



수 있다. InP 양자점의 합성은 기존의 CdSe와 같은 고온 주입 (hot injection) 방법으로 주로 이루어지고 있다. 이 방식은 계면활성제를 포함하는 고온의 매질에 상온의 전구체 혼합물을 주입하는 형태로 이루어 진다. 그러나 공유결합성을 가지는 InP의 특성상 합성이 쉽지 않다는 단점이 있다. 즉, 매우 반응성이 큰 인 화합물이 요구되며, 대부분의 합성 과정에 사용되고 있는 Tris(trimethylsilyl) phosphine [(TMS)₃P]는 인체에 유해한 발화성 (pyrophoric) 화합물로 다루는데 있어 상당한 주의가 필요하다. 최초의 결정질 InP 양자점 합성은 1994년 chloroindium oxalate와 (TMS)₃P를 이용하여 이루어 졌다. InP 양자점의 입자 크기 분포는 In:P 비율을 조절하여 제어할 수 있으며, Indium이 과량 첨가될 때 발광스펙트럼은 두가지 band에서 발생한다.²⁾ 반면 인(P)을 과량 첨가하는 경우 매우 넓은 입자 크기 분포를 가지게 된다 (Fig. 2).

고온주입법으로 얻어진 양자점은 아직도 단분산 정도가 낮고 많은 표면결함을 포함하고 있어 HF등의 산으로 에칭하여 입자 크기를 균일화시키고 표면결함을 제어하여 발광효율을 30%까지 향상시킬 수 있다. 더불어 표면에 넓은 band gap을 가지는 ZnS등의 껍질층을 형성시켜 발광효율을 70%까지 향상시킬 수 있다. 또한 palmitic acid를 안정제로 사용하여 Zn (II) acetate와 반응시켜 ZnS 층의 형성을 유도하고 이 과정에서 생성된 acetic acid가 InP의 표면을 에칭하여 결함을 제거할 수 있는 InP/ZnS 핵-껍질 구조 나노입자 제조 방법도 개발된 바 있다.³⁾ 일반적으로 얻어지는 InP/ZnS 나노입자의 경우 발광 스펙

트럼의 반가폭 (Full Width at Half Maximum, FWHM)이 60 nm 가량이지만, amine등 양성자성 용매 (protic solvent)를 사용하여 48 nm까지 줄일 수 있다. 이때 양성자성 용매는 전구체들의 용해도 및 균일성을 증가시켜 합성 반응의 속도를 증진시키고, 공정 제어 가능성을 높여 주는 역할을 한다.

2.2. 전이금속이 도핑된 양자점

II-VI 족 반도체 중에서도 유독성 중금속 이온을 포함하지 않는 ZnSe, ZnS 등은 독성이 있는 CdSe에 대한 대안으로 꾸준히 연구되어 왔다. 그러나 이들은 band gap이 2.67eV 이상으로 크기 때문에 일반적인 조건에서는 청색 이외에는 가시광선 영역에서의 발광이 거의 없다. 그러나 입자의 내부에 전이금속 이온을 도입하면 광여기에 의해 전이금속 이온이 활성화되어 적색, 오렌지색 등의 발광을 하게 된다. 형광체에 많이 사용되는 Eu²⁺, Tb³⁺ 등 희토류 원소들은 이온 반경차이로 인해 도핑에 많이 사용되지 않으며 주로 Mn²⁺ 등 전이 금속이 도핑된다. Mn이 도핑된 경우 발광은 ⁴T₁-⁶A₁ 전이를 통해 발생하며, 이온 주위 환경에 따라 발광특성이 변하기 쉽다. 적절한 도핑량은 1% 가량으로 이 이상 첨가되면 발광특성 저하가 발생한다. 일반적으로 양자점의 경우 흡광스펙트럼과 발광스펙트럼 간의 간격이 큰 차이가 나지 않기 때문에 입자가 발산한 빛의 일부는 다른 입자에 흡수되는 재흡수 (re-absorption) 현상의 발생으로 발광효율이 떨어지게 된다. 그러나 전이금속 이온이 도핑된 양자점의

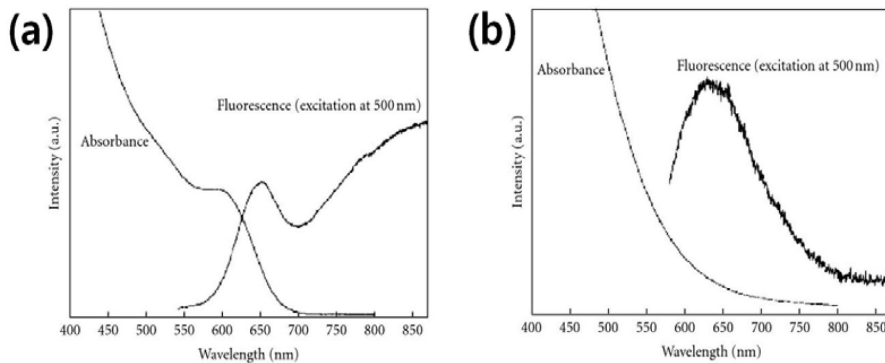


Fig. 2. Optical absorption and photoluminescence spectra of InP quantum dots synthesized from reactant having various In/P ratio: (a) In/P>1, (b) In/P<1.²⁾



경우 광흡수 스펙트럼과 발광 파장 간의 간격이 매우 커서 이러한 재흡수 현상은 나타나지 않는다 (Fig. 3). 더불어 산소, 자외선, 200°C 가량의 고온 등 발광을 저하시킬 수 있는 다양한 인자에 노출되어도 발광특성에는 큰 변화가 없다는 점이 장점이다.⁴⁾ 합성 과정의 최적화 등을 통해 최대 80%까지의 발광효율을 가지는 입자의 합성이 가능하게 되었다. 그러나 수천 개의 원자로 구성된 양자점에 균일하게 전이금속 이온을 첨가하는 것은 쉽지 않은 일이며, 전이금속 도핑을 위한 많은 시도가 이루어졌으나 전이금속 도핑 공정에 대한 제어가 어려워 발광효율은 낮은 상태에 머물렀다. 이후 매우 미세한 전이금속 chalcogenide를 합성하고 그 위에 ZnSe 등 껍질층을 두껍게 형성시킴으로써 높은 발광효율을 가지는 나노입자의 제조가 가능하게 되었다. 이러한 방식은 양자점에서 전이금속 이온의 분포를 제어할 수 있어 균일한 전이금속 도핑이 가능하다는 장점이 있다.⁴⁾

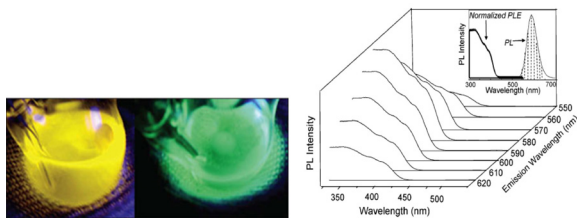


Fig. 3. Emission of yellow and green light from transition metal-doped quantum dots and their photoluminescence and photoluminescence excitation spectra.⁴⁾

2.3. I-III-VI족 다원계 양자점

대표적인 양자점인 II-VI족 반도체의 양이온 부분을 다른 두 가지 이온의 조합으로 치환하여 가시광선 영역의 발광이 가능한 양자점 부류로 I-III-VI족 다원계 양자점이 있다. +2의 전하를 갖는 이온을 +1의 전하와 +3의 전하를 갖는 이온으로 치환하여 새로운 구조의 양자점이 형성되었다. I-III-VI족 다원계 양자점은 II-VI족 반도체가 주로 나타내는 zinc blend 구조에서 양이온 부분이 2가지의 원소로 이루어져 [001] 방향으로 두가지 양이온에 의한 초격자가 형성되는 chalcopyrite 구조를 가지게 된다. 특히 이 경우 양이온 규칙화가 발생하지 않으면 zinc

blend 구조와 동일한 결정구조를 나타내며, 결정 구조 내에 결함 형성이 용이하고 조성에 따른 상안정 범위가 넓어 내부에 많은 결함을 내포하고 있는 경우가 많다. 대표적인 I-III-VI족 다원계 양자점 조성 중의 하나인 CuInS₂의 경우 구리의 함량을 20%까지 줄여도 양자점에서 결정 구조가 유지되었으며, 특히 구리 함량이 낮아짐에 따라 발광특성이 월등히 향상되는 것으로 나타났다 (Fig. 4). 이러한 현상은 II-VI족과 달리 I-III-VI족 다원계 양자점의 발광은 전자-정공의 직접 재결합에 의한 것이 아니라, 한 가지 또는 두 가지의 내부 결함에 포획된 전자-정공 간의 재결합에 의해 발생하는 ‘Donor-acceptor pair recombination (DAP)’에 의해 발생하기 때문이다. 전자-정공의 직접 재결합의 경우 반도체의 에너지 준위가 잘 정의된 가전자대 최상단 (valence band maximum, VBM)과 전도대 최하단 (conduction band minimum, CBM)에서 각각 전자와 정공이 재결합하여 발광하게 되지만, 이러한 DAP 형태의 재결합에 의한 발광의 경우 넓은 에너지 분포를 가지는 결함 준위에 포획된 전자-정공 간의 재결합이기 때문에 대체로 발광스펙트럼의 범위가 넓어 발광스펙트럼의 통상적인 FWHM 값은 대략 120 nm 이상으로 II-VI족 양자점에 비해 3~4배 가량 넓은 발광스펙트럼을 나타낸다. 실제로 구리 함량을 줄였을 때 결정 구조

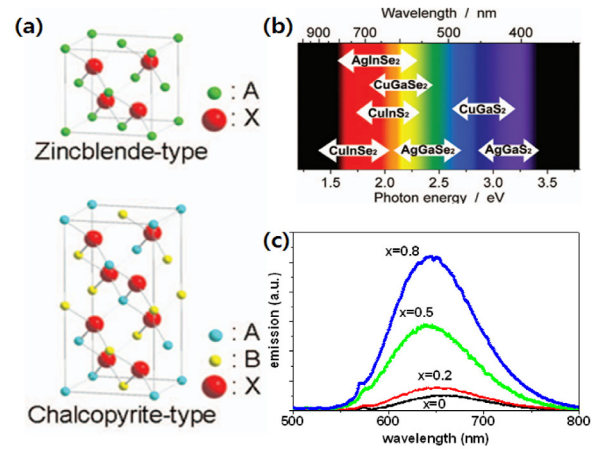


Fig. 4. (a) Crystal structure, (b) spectral range of light emission, and (c) variation of photoluminescence spectra with different Cu ion deficiency in I-III-VI group quantum dots.



는 그대로 유지되지만 내부 결함 발생과 이들의 규칙화에 따른 특정 peak가 라만 분광에서 관찰되었다.⁵⁾ 그러나 조성조절에 의한 결함 유도 만으로 얻어지는 발광효율은 최대 10% 가량으로서 LED등에 응용하기에는 매우 부족한 실정이다. 최근 재료연구소에서는 7% 정도의 발광효율을 갖는 $\text{Cu}_{0.2}\text{InS}_2$ 조성의 양자점 표면에 ZnS 및 CdS 껍질층을 형성시키는 공정을 개발하였으며, 부수적인 효과로 입자 크기를 균일화 할 수 있게 되었다. 개발 공정을 통해 얻어진 $\text{Cu}_{0.2}\text{InS}_2/\text{ZnS}$ 조성의 핵-껍질 구조 양자점의 발광효율은 최근 공정 최적화를 통해 80%에 이르고 있으며, 오렌지색 발광이 이루어졌다. 특기할 점은 $\text{Cu}_{0.2}\text{InS}_2/\text{ZnS}$ 구조를 만들기 위해 $\text{Cu}_{0.2}\text{InS}_2$ 양자점의 표면에 ZnS 처리를 하는 경우 양자점의 발광스펙트럼이 청색 방향으로 이동하여 당초 650 nm의 적색 발광을 나타내던 $\text{Cu}_{0.2}\text{InS}_2$ 양자점이 ZnS로 표면층을 형성시키면 황색으로 바뀌는 경향이 나타났다. 이러한 현상은 ZnS 형성 공정에 상관없이 대부분의 경우 발생하는 것으로서 이러한 특성을 설명하기 위해 많은 논의가 진행 중이다. 향후 이러한 현상에 대한 명확한 설명이 이루어지면 양자점 표면층 형성을 통해 입자의 발광스펙트럼을 자유롭게 제어할 수 있는 방안 수립이 가능할 것으로 기대된다.

3. 비 Cd계 양자점의 LED 응용 기술

앞서 언급한 바와 같이 다양한 비 Cd계 양자점의 발광효율은 거의 CdSe등 기준에 많은 연구가 이루어진 양자점의 발광효율에 근접한다. 그러나 LED 응용을 위한 양자점 복합체의 경우 발광효율이 아직도 낮은 수준에 머물러 있다. 일례로 소수성을 가지는 InP/ZnS 양자점을 친수성인 실리콘 수지에 효과적으로 분산시키고 표면을 보호하기 위해 SiO_2 를 형성시키고 녹색 형광체와 혼합하여 백색 LED를 구성하였을 때 LED의 발광효율은 15 lm/w로 상당히 낮은 값에 머물렀다.⁶⁾ 또한 합성된 비 Cd계 양자점의 입자 크기분포는 완전한 단분산 입도분포에서 상당히 벗어나 있으며, 이에 따라 발광파장의 반가폭 역시 CdSe에 비해 매우 넓은 상황이다. 비 Cd계 양자점

중 가장 발광선폴이 좁은 InP의 경우에도 사용하는 인(P) 전구체로 반응성이 매우 큰 $(\text{TMS})_3\text{P}$ 를 사용하기 때문에 $(\text{TMS})_3\text{P}$ 의 주입 직후 InP 핵생성이 일어나면서 인(P)이 동시에 고갈되고 따라서 InP 입자의 성장은 InP 핵 간의 응집에 의한 과숙(ripening) 과정을 통해 발생하게 되며 이에 따라 입자의 크기분포가 불균일해 진다는 것이 알려져 있다. 좀 더 균일한 입도분포를 얻기 위해서는 입자의 핵생성 및 성장 과정에 대한 정밀한 제어가 필요하며 다른 방법으로는 크기 선택 침전법(size-selective precipitation)이 있으나 경제적이지 못하고, 대량 합성에 적용하는 것은 불가능하다. 그러나 최근 InP의 경우 분자씨앗 성장법(molecular seeded growth) 방법이 소개되어 거의 kg 수준의 단분산 입자 생산이 가능하게 되었다. 이 방법은 몇 개의 InP 단위체를 포함하는 클러스터 형태의 단위분자 전구체를 사용하며 주기적으로 전구체를 주입함으로써 고온에서의 핵생성 과정이 불필요하다. 또한 상업화를 위한 대량생산의 경우에 있어서도 LED 분야 응용을 위해 요구되는 발광효율과 열적/환경적 안정성은 양자점의 합성방법, 나노구조, 조성 등에 많은 영향을 받고 있다. 기존에 LED용 광변환 소재로 많이 사용되고 있는 무기 형광체를 대체하거나 상호호환하기 위해서는 양자점 자체의 광특성도 중요하지만, 재흡수 문제, 온도에 따른 발광효율의 급격한 저하, 고체 양자점 복합체에서의 낮은 발광효율 그리고 일상적인 조건 하에서의 양자점 발광 특성의 저하 등 많은 문제점에 대한 해결이 필요하다.

3.1. 조명용 LED 응용 현황

현재 대부분의 조명용 백색 LED는 자외선 LED를 사용하는 일부 예외를 제외하면 GaN 반도체 기반의 청색 LED와 형광체 등과 같은 광변환소재를 조합하여 구성된다. LED는 기존의 다양한 광원에 비해 수명이 길고, 광효율이 좋다(Table 3).⁷⁾ 조명용 백색 LED에 일반적으로 많이 사용되는 형광체인 YAG:Ce 형광체의 경우 황색 발광을하며 녹색 부분의 일부와 적색 부분의 발광이 매우 적어 청색 LED와 YAG:Ce 형광체를 조합하여 얻어지는 백색 LED는 높은 색온도의 차가운 백색을 나타



Table 3. Light Output and Production Cost/life time of Various Light Source⁷⁾

Light Source	Output [lm]	Wattage [W]	LE [lm W ⁻¹]	CCT [K]	CRI	Cost [\$ klm ⁻¹]	Lifetime [h]
InP NCs-Based WLEDs	N/A	N/A	10-20	3200-6500	86	N/A	N/A
Commercial WLEDs	20-45	1	72-101	3300-5500	70-90	5-20	50000
Incandescent Bulb	850	60	14	3300	100	0.4	1000
Fluorescent Lamp	5300	32	83	4100	78	1.5	20000
HID	24000	400	80	4000	65	1.0	24000

내는 경우가 많다. 또한 가시광선 영역의 태양광과 가까운 정도를 나타내는 연색성 지수 (color rendering index, CRI) 역시 70% 이하로 낮은 편이다. 이러한 단점을 보완하고 자연광에 가까운 광스펙트럼을 얻기 위해서 적색 형광체가 사용되고 있으나, 적색 형광체는 적색광 뿐만 아니라 시각으로 감지가 어려운 근적외선 영역의 발광 스펙트럼을 나타내는 경우가 많아서 LED의 효율 (luminous efficacy)을 떨어뜨리게 된다. 한편 백색 LED의 색보완을 위해 적색 양자점을 사용하면 불필요한 근적외선 영역의 발광이 없이 고효율 발광이 가능하게 되어 자연광에 가깝고 효율적인 백색 LED의 제작이 가능해진다. 본 연구팀에서는 CdSe/ZnS 양자점의 경우 YAG:Ce 형광체와 혼합하여 90% 이상의 연색성을 가지는 백색 LED 제작에 성공한 바 있다.⁸⁾ 더불어 YAG:Ce 형광체만을 사용하였을 경우에 비해 발광효율 역시 많은 차이를 나타내지 않았다 (Fig. 5).

그러나 비 Cd계 양자점의 경우 이러한 방식의 실현은 아직 제대로 이루어지지 않았다. 일례로 CuInS₂/ZnS 나노입자를 YAG 형광체와 혼합하여 백색 LED를 제조한 경우 발광효율은 91 lm/w로 YAG:Ce 사용 백색 LED (107 lm/w)에 비하여 약간 낮아지지만 연색성은 71%에서 81%까지 향상되는 결과를 얻었다. 그러나 양자점의 첨가량을 올려 연색성을 90% 이상 올리는 경우 발광효율은 45 lm/w까지 급격히 감소하는 것으로 나타났다.⁹⁾ 즉 비 Cd계 양자점의 넓은 발광선폭으로 인하여 불필요한 근적외선 발광이 잔존하고 있다는 점이 문제이다. 더불어 비교적 발광선폭이 좁은 InP/ZnS 양자점의 경우에도 아직은 Cd계 양자점에서의 결과에 미치지 못하는 실정이며 기존 형광체를 대체하기에는 부족한 점이 많다.

3.2. 디스플레이 응용 현황

디스플레이 분야는 양자점이 적용될 수 있는 유망한 분야이다. 현재까지 기존의 OLED 기술을 바탕으로 양자점 LED 디스플레이 기술이 개발되어 왔다. 현재 OLED의 외부양자효율은 20% 정도로 일부 실용화되어 판매가 이루어지고 있으나 아직도 높은 전류밀도 영역에서의 열화문제, 청색 발광체 문제 등 수명과 색상 관련 문제가 잔존하고 있다. 색순도가 높은 양자점을 OLED에 도입함으로써 좀더 충분한 색상을 부여할 수 있으며, 발광과 장 제어가 용이하여 전색상 디스플레이 (full-color display)가 가능하다. 최근까지 Cd계 양자점을 이용하여 최대 18%의 외부양자효율 (적색)이 얻어졌으나, 그 외의 색상에 대해서는 아직도 효율이 낮은 실정이다. InP 양자

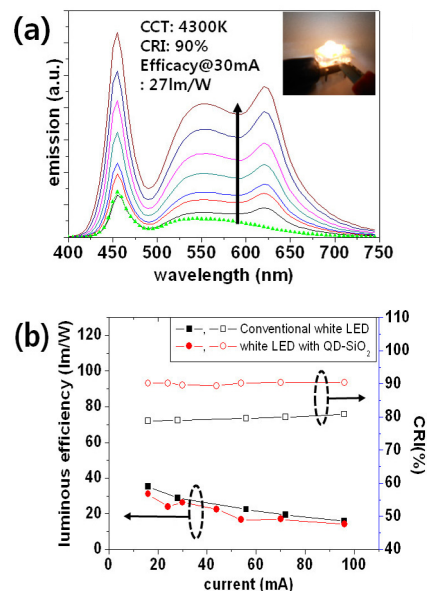


Fig. 5. (a) Emission spectra and (b) emission efficiency with CRI values of white LEDs fabricated with SiO₂-encapsulated CdSe/ZnS and YAG:Ce phosphors.⁸⁾

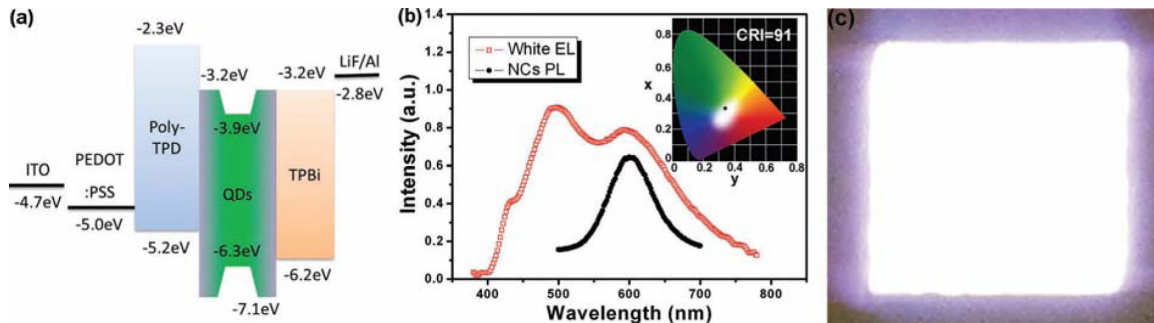


Fig. 6. (a) Energy level alignment, (b) emission spectra, and (c) light emission of quantum dot based electroluminescent device.¹⁰⁾

점을 이용한 최초의 연구에서는 녹색 발광을 하는 InP/ZnSeS 구조를 이용하였으며 외부양자효율은 0.008%로 극히 낮았다. 최근 InP/ZnS 구조의 양자점을 이용한 전계 발광 LED 소자는 전하수송층인 poly-TPD 고분자의 발광과 더불어 양자점의 발광이 겹쳐 연색성 지수 91의 백색발광을 나타내고 있다 (Fig. 6).¹⁰⁾

더불어 기존 LCD 디스플레이의 경우 냉음극형광등 (CCFL)을 사용하던 배면광 (backlight unit)이 최근 백색 LED로 변화하는 추세에 따라 적, 청, 황 각각의 빛이 색 순도가 높아서 넓은 색상 표현이 가능한 광변환층의 필요성이 커지고 있다. 미국의 Nanosys 사에서는 막대형태의 양자점-고분자 복합체를 사용하여 color gamut이 우수함(NTSC 대비 100% 이상) backlight unit을 제조하였으며, YAG 형광체 기반 백색 LED 사용 시에 비해 높은 color gamut 달성의 달성이 가능하다고 한다 (47~54% 향상, Fig. 7). 양자점은 기존 형광체에 비해 우수한 색순도를 가지기 때문에 LCD의 색필터를 통과하는 빛의 양이 많아져 좀 더 높은 효율 달성이 가능하다. 국내 대기업에서 이러한 기술을 이용하여 양자점을 이용한 LCD 디스플레이 양산 계획을 발표한 바 있으며, 향후 몇몇 문제가 해결되면 충분히 실현 가능할 것으로 생각된다. 더불어

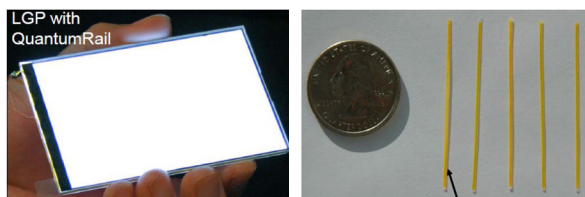


Fig. 7. Structure and light emission from back light unit (Nanosys).

2013년 CES (Consumer Electronics Show, Las Vegas)에서는 일본의 Sony 사가 미국 QD-VISION 사의 양자점-고분자 복합 sheet 적층 기술을 채용하여 청색 LED를 이용한 LCD 디스플레이로 천연색을 표현할 수 있는 UHDTV 급 LCD TV가 발표되었으며, 색상의 선명함과 높은 해상도로 인해 주목의 대상이 되었다.

4. 요약

기존의 Cd계 양자점에 비해 독성 문제가 적은 비 Cd계 양자점은 합성 공정과 발광 특성 제어의 난이도로 인해 아직 Cd계 양자점에 비해 응용성이 떨어지는 상태이다. 또한 기존의 형광체와 같이 쓰이거나 이를 대체하기 위해서는 온도에 따른 발광안정성 확보가 필요하지만, 아직은 전이금속 도핑된 II-VI족 양자점을 제외하면 쉽지 않은 실정이다. 그러나 핵-껍질 구조 형성, 표면처리 등 많은 연구를 통해 Cd계 양자점과 거의 동등한 발광 효율을 얻을 수 있게 되었으며, 발광의 색순도를 표시하는 발광선폭 역시 Cd계 양자점에 상당히 근접하였다. 특히 BLU 응용을 위해서는 좁은 발광선폭이 필수적이며 조명용 백색 LED 응용을 위해서도 색순도가 높으며 발광효율이 우수한 적색 형광입자의 필요성이 크다. 대표적인 비 Cd계 양자점인 InP의 경우 공유결합성이 커서 합성 과정에 어려움이 있으며, 표면 제어가 쉽지 않으나 부단한 연구개발을 통해 40~50 nm까지 발광선폭을 줄였으며, 발광효율도 거의 100%에 육박하는 값을 얻은 바 있다. 향후 좀더 많은 연구개발을 통해 발광 안정성이



우수하고 색순도가 높은 고품성 비 Cd계 양자점의 개발이 이루어지면 조명용 LED나 디스플레이의 고성능화를 실현시키는 중요한 소재가 될 것으로 기대한다.

참고문헌

1. M. J. Anc, N. L. Pickett, N. C. Gresty, J. A. Harris, and K. C. Mishra, "Progress in Non-Cd Quantum Dot Development for Lighting Applications," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2** [2] R3071-82 (2013).
2. O. I. Mičić and A. J. Nozik, "Synthesis and Characterization of Binary and Ternary III-V Quantum Dots," *J. Lumin.*, **70** [1-6] 95-107 (1996).
3. E. Ryu, S. Kim, E. Jang, S. Jun, H. Jang, B. Kim, and S. W. Kim, "Step-wise Synthesis of InP/ZnS Core-shell Quantum Dots and the Role of Zinc Acetate," *Chem. Mater.*, **21** [4] 573-75 (2009).
4. N. Pradhan and X. Peng, "Efficient and Color-Tunable Mn-Doped ZnSe Nanocrystal Emitters: Control of Optical Performance via Greener Synthetic Chemistry," *J. Am. Chem. Soc.*, **129** [11] 3339-47 (2007).
5. Y. K. Kim, S. H. Ahn, K. C. Chung, and C. J. Choi, "The Photoluminescence of CuInS₂ Nanocrystals: Effect of Non-Stoichiometry and Surface Modification," *J. Mater. Chem.*, **22** 1516-18 (2012).
6. J. Ziegler, S. Xu, E. Kucur, F. Meister, M. Batentschuk, F. Gindele, and T. Nann, "Silica-Coated InP/ZnS Nanocrystals as Converter Material in White LEDs," *Adv. Mater.*, **20** 4068 (2008).
7. Q. Dai, C. E. Duty, and M. Z. Hu, "Semiconductor-Nanocrystals-Based White Light-Emitting Diodes," *Small*, **6** 1577-88 (2010).
8. Y. K. Kim, S. H. Ahn, G. C. Choi, and Y. S. Cho, "A Facile Synthesis of SiO₂-based Nanocomposites Containing Multiple Quantum Dots at High Concentration for LED Applications," *RSC Adv.*, **2** 6411-13 (2012).
9. B. Chen, Q. Zhou, J. Li, F. Zhang, R. Liu, H. Zhong, and B. Zo, "Red Emissive CuInS₂-based Nanocrystals: a Potential Phosphor for Warm White Light-emitting Diodes," *Opt. Express*, **21** [8] 10105 (2013).
10. X. Yang, D. Zhao, K. S. Leck, S. T. Tan, Y. X. Tang, J. Zhao, H. V. Demir, and X. W. Sun., "Full Visible Range Covering InP/ZnS Nanocrystals with High Photometric Performance and Their Application to White Quantum Dot Light-Emitting Diodes," *Adv. Mater.*, **24** 4180-85 (2012).

●● 김영국



- 2002년 포항공과대학교 신소재공학과 박사
- 2002년 재료연구소 선임연구원