

근적외선 발광 광반도체의 개발

글 _ 김상욱
아주대학교 분자과학기술학과

1. 서론

반도체 나노입자는 흔히 양자점(Quantum dots)이라고 불리며 양자제한 효과(Quantum Confinement effects)에 의해 흡수(absorption)와 방출(emission) 파장이 조절되는 물질로서, 각종 디스플레이, 광전변환소자(Photovoltaics), 레이저와 생체 이미지(Bio-image) 작업에 응용이 가능한 것으로 알려져 있다.¹⁻⁴⁾ 양자제한 효과는 Fig. 1에 의해 설명되어질 수 있으며 벌크 상태에서 나노 크기로 작아짐에 따라 가전자대(valence band)와 전도대(conduction band) 사이의 간격인 밴드갭이 늘어나 흡수 및 방출 파장의 변화를 유도하게 된다. 반응기작을 살펴보면, 먼저 여기시킬 수 있는 빛이 입사되어 전자와 홀의 여기자로 분리되고 전자는 가전자대에서 전도대로 이동한다. 전도대의 전자가 외부회로를 통해 흐르면 광전변환소자가 되며 다시 가전자대로 안정화 되어 정공과 결합하여 빛을 방출하면 디스플레이에 응용이 가능하다.

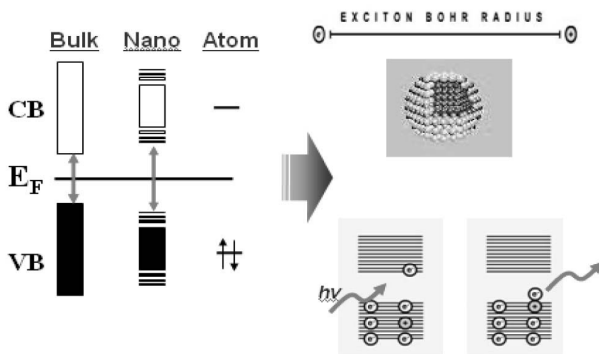


Fig. 1. 나노크기 광 반도체의 밴드구조와 발광 원리.

양자점을 구성 원소에 따라 구분하면 ▲ 카드뮴 셀레나이드(CdSe), 황화 아연(ZnS)과 같은 2-6족 양자점, ▲ 인듐 아세나이드(InAs), 인듐 포스파이드(InP)와 같은 3-5족 양자점, ▲ 실리콘, 게르마늄과 같은 4족 양자점으로 나뉘어 질 수 있다.

한편, 현재까지 주목 받아온 양자점을 살펴보면 대부분 가시광선 및 UV를 흡수하여 소자 및 응용분야에 활용하는 물질들이며 가시광선보다 긴 파장을 흡수할 수 있는 다양한 양자점들(InP, InAs, PbS, PbSe, HgSe, HgTe)은 관심의 대상에서 제외되었으나, 최근 들어 몇 가지 응용분야에 의해 적외선을 이용하는 물질들이 주목을 받게 된다. 그 첫 번째는 에너지 분야이다. 최근 석유고갈에 대한 우려와 이에 따른 석유가의 급격한 상승에 따라 대체에너지 개발이 많은 관심을 받아왔고 이 중 태양에너지를 이용한 시스템은 가장 유망한 분야로 인정되고 있다. 현재까지는 가시광선 영역의 에너지를 이용한 시스템이 주를 이루고 있지만 Fig. 2의 태양에너지 분포스펙트럼을 보면 지구에 도달하는 태양에너지의 절반이상이 적외선 영역임을 알 수 있다. 따라서 적외선 영역까지 흡수할 수 있는 재료를 이용한 소자의 경우에는 태양광 이용 효율이 급격히 상승함을 예상할 수 있다. 두 번째는 바이오 이미징 분야이다. 바이오 이미징 분야에 양자점의 적용을 검토하는 목적은, 생물체 내에서의 대사 경로나 병의 추적을 위해 사용되고 있는 유기 염료(dye)와 방사능 물질을 대체하기 위한 것이다. 이 응용분야에 양자점을 적용하면, ① 광학 안정성으로 인해 상당히 강한 빛을 조사해도 안정된 형광을 유지하기 때문에 한 번의 투입만으로 지속적인 실험이 가능하고 ② 유기 염료에 비

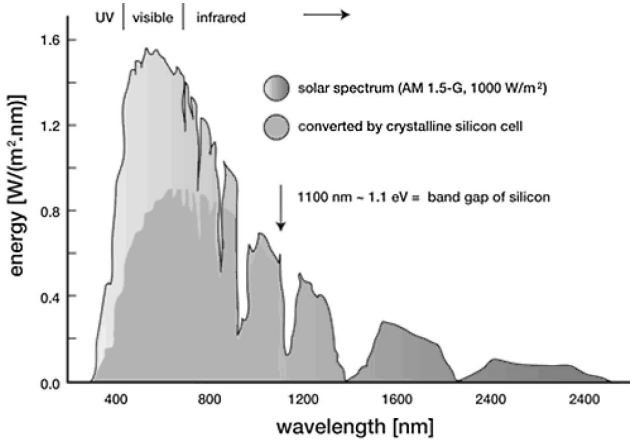


Fig. 2. 태양에너지 스펙트럼 분포.

해 넓은 영역에서 흡수가 가능해 다양한 입사광을 사용할 수 있으며 ③ 입자당 흡수량인 흡수 단면적(absorption cross section)이 염료보다 훨씬 크기 때문에 소량 사용으로도 충분한 이미징 작업을 할 수 있는 등 여러 가지 중요한 장점이 있다. 이때 다양한 발광 파장을 가진 양자점이 사용될 수 있지만 특히 근적외선 발광 양자점이 유용한 이유는, ① 몸 속에 존재하는 헤모글로빈과 지질 등의 생체 물질들이 자체 흡광 및 발광을 통해 형광 물질들의 발광을 저해하는 요인으로 작용하는데 이를 피하고 (800-850 nm의 근적외선 영역에서 생체물질들의 흡수를 피할 수 있다. Fig. 3 참조) ② 파장이 길어짐에 따라 투과 깊이가 깊어지기 때문에 피부에서 깊이 떨어진 장기에 형광 물질을 투입하고 추적하는 것이 가능하며 ③ 절개하기 전 상태에서 이미 그 위치를 확인할 수 있어 비파괴적이고 ④ 실시간 이미지 추적이 가능하고 방사능 물질을 사용하지 않아도 되는 등 여러 가지 추가 메리트가 있기 때문이다. 세 번째는 보안 관련 분야이다. 야간 경비 및 체열 감지 시스템에 있어 적외선 감지는 필수적이며 이를 수행하기 위한 재료의 개발이 요구되어 진다.

양자점의 합성은 물리적인 방법과 화학적인 방법으로 이루어질 수 있다. 물리적 방법에서는 CVD(Chemical Vapor Deposition)가 가장 대표적이며, 얇은 막(Thin Film) 형태의 다양한 조성을 가지는 기관에 적용하는 것이 가능하지만, 용제에 대한 용해성이 없어 composite 형태

적용이나 생물체를 대상으로 한 바이오 이미징 분야에는 적용이 불가능하다. 화학적 방법에 의한 양자점 형성은 콜로이드를 이용한 방법으로 계면활성제를 사용한다. 이는 고온에서 결정핵을 형성하고 일정 시간 지속적인 숙성을 통해 원하는 크기의 양자점을 형성하는 기술이며, 1992년 MIT Bawendi 그룹에서 균일한 CdSe 양자점 합성을 위해 최초로 시도하였다.⁵⁾ 이후 다양한 양자점이 개발되어 양자점 레이저, 무기 EL(Electro-luminescence), 광전변환소자(Photovoltaics) 및 바이오 이미징 분야에 사용하기 위한 연구가 지속되고 있다.

2. 본론

2.1. 콜로이드 방법을 이용한 근적외선 발광 양자점의 종류와 개발 동향

근적외선 발광 양자점의 발광 시스템을 보면 원 재료 자체의 밴드갭이 근적외선 부분에 해당하여 발광하는 경우와 코어-셸 구조에서 type-II 구조를 형성하여 발광하는 구조로 나뉘어 질 수 있다. Type-II 구조에 대한 상세한 설명은 여기서는 다루지 않는다.⁶⁾ 최초로 합성되어진 Type-II 구조의 근적외선 발광 양자점은 CdTe/CdSe 코어-셸 양자점이며 700nm에서 1050 nm까지의 파장을 구현할 수 있었고 이를 Sentinel Lymph Node Mapping에 응용한 몇 가지 예가 보고되었다.⁷⁻⁹⁾ 유사하게 CdTeSe 합

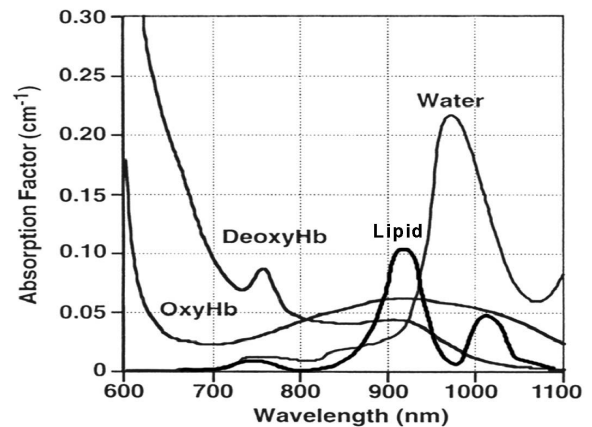


Fig. 3. 생체 물질들의 흡수영역.

금체 구조를 이용하여 동일한 결과를 얻은 것도 보고되었다.¹⁰⁾ 밴드갭이 근적외선 분야에 해당하는 경우의 물질은 InP, InAs, PbS, PbSe, HgSe, HgTe와 이를 이용한 합금체 (PbSSe, HgSeTe), 코어-셸 구조 (PbS/PbSe, InAs/InP, InAs/ZnS, InP/ZnS) 등이 보고되었다.¹¹⁻¹⁹⁾

근적외선 발광 양자점의 개발에 있어 바이오 이미징에 응용하기 위한 800-900nm 파장 양자점의 경우 발광 효율과 인체 유해성이 가장 중요한 요인으로 작용하며 이의 개선을 위해 주요 연구가 이루어지고 있고 에너지 분야 적용을 위해서는 넓은 파장대에서의 흡광이 주요 이슈가 되고 있다.

2.2 본 연구단의 연구 결과

본 연구책임자는 수 년동안 새로운 근적외선 발광양자점의 개발과 응용에 대해 연구해 왔으며 여기서 그 결과를 간략하게 요약한다.

2.2.1. InAsP 합금 및 InAsP/InP 코어-셸 양자점의 개발

본 양자점은 인듐포스파이드(InP)와 인듐아세나이드(InAs)의 합금 core, 인듐포스파이드(InP) shell, 2-6족 양

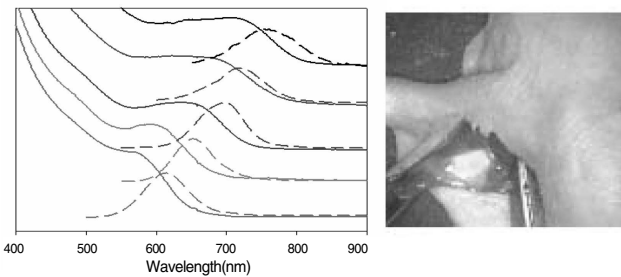


Fig. 4. InAsP의 흡수 및 발광 스펙트럼과 바이오 이미징.

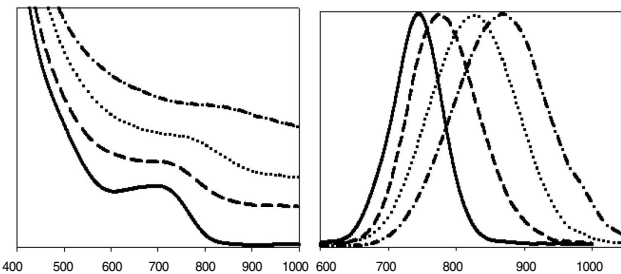


Fig. 5. InAsSb의 흡수 및 발광 스펙트럼.

자점 ZnSe shell로 구성되어 있고 800 nm이상의 근적외선 발광이 가능하다.(Fig. 4) InPAs의 합금은 그 조성에 따라 InP와 InAs 양자점의 중간 정도에서 발광파장이 구현된다. 그러나 3-5족 양자점의 산화특성에 의해 양자 효율이 너무 낮고(1%) 물에서의 크기도 너무 작아(7-8 nm) 이미징 작업에 부적합하였다. 이를 개선하기 위해 InP shell을 코팅하였을 때 물에서의 크기는 10 nm 정도였고 유기용매에서의 양자 수율은 4% 정도로 이미징 작업용으로 적당하였으나, 양자점을 물층으로 전이했을 때 수율이 급격히 떨어지는 새로운 문제점이 발견되었다. 이는 3-5족 양자점의 산화성 때문인 것으로 판단되어, 2-6족 ZnSe 양자점으로 코팅한 결과 양호한 수율의 양자점을 얻을 수 있었으며(3% 수율) 이것을 동일 바이오 이미징에 적용하여 성공적인 결과를 얻을 수 있었다.(Fig. 4 참조) 그러나 이 양자점은 만드는 과정이 복잡하고, 독성이 있는 비소(Arsenic)를 미량 사용하는 단점이 있으며, 나노입자 내의 As와 P의 혼합이 균일하지 않아 형광 파장을 임의로 조절하기 어렵다는 문제점을 남겨놓고 있다.

J. Am. Chem. SOC. 2005, 127, 10526-10532

2.2.2. InAsSb 3-5족 합금 양자점의 합성

유기 금속 화학 기술을 이용하여 안티몬과 비소의 유기 금속 전구체를 합성하고 그 구조를 NMR로 확인 후, 인듐(In) 전구체와 균일하게 반응시켜 Fig. 5와 같은 흡수 및 형광 패턴을 얻었다. 내부 조성과 반응 시간에 따라 형광 파장이 900 nm까지 이동하였으며 조성 변경 시 1000 nm 이상의 형광 파장도 얻을 수 있을 것이다. 3-5족 합금 양자점의 형광 물성이 우리 예측과 같은 방향으로 움직임을 알 수 있다. InSb 양자점은 현재까지 보고된 바가 없으며 합성이 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 이 실험에서도 Sb의 양이 최대 10%까지 밖에 들어가지 않았다. (Fig. 5 참조) Chem. Commun. 2006, 46, 4811-13

2.2.3. CdTe/CdSe 코어-셸 양자점:

대표적 Type-2 양자점인 CdTe/CdSe는 합성 시에 유독성 유기금속인 디메틸카드뮴이 사용되어진다. 이 결과에서는 카드뮴 염인 카드뮴 아세테이트를 카드뮴 전구체로 사용하여 코어-셸 구조를 완성하였으며 셀 형성시에 형상 변화도 수반하였고 루이스 산인 디에틸 아연이 카

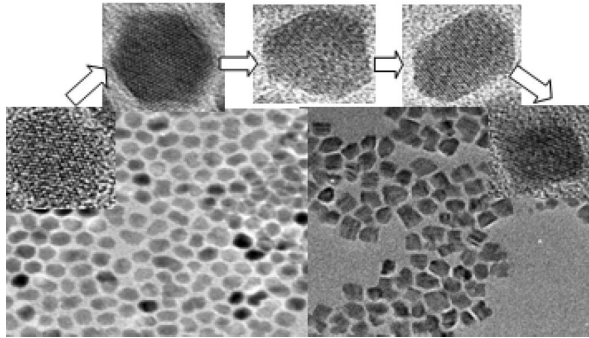


Fig. 6. TEM image of CdTe/CdSe.

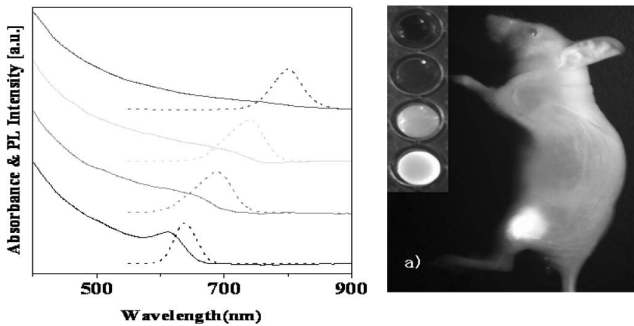


Fig. 7. CdTe/InP 흡수 및 발광스펙트럼과 생체 실험결과.

드름 염의 반응성을 결정한다는 사실을 밝혔다. TEM으로 이미지 관찰 결과 구형의 CdTe에서 육각형, 평행사변형을 거쳐 최종적으로 사각형으로 이미지가 변하는 것을 관찰하였다 (Fig. 6 참조) Chem. Mater. 2007, 19, 2715-2717

2.2.4. CdTe/InP 2-6족 코어/3-5족 셀 양자점

밴드 갭 구조가 Reverse Type-1인 CdTe와 InP의 core-shell 구조를 이용하여 비편재화 된 전자와 정공의 재결합으로 근적외선 영역에서의 발광이 가능해졌다. 아래 그림에서 보여지듯이 Reverse Type-1인 경우 셀 부분이 코어에 비해 에너지가 안정하며 따라서 전자와 정공이 셀쪽으로 이동하는 경향을 보이게 되며 이는 양자 제한 효과가 커지는 효과로 나타나 방출파장이 길어지게 된다. 실제 실험 결과 오른쪽 그림과 같이 방출파장이 나타나며 InP 셀을 코팅함에 따라 파장 800 nm 이상 변화함이 관찰된다. 바이오 이미징에 적용하기 위해서는 물에 용해시켜야 하는데, InP와 같은 3-5족 양자점을 코팅하게 되면 물에 용해할 경우 표면의 산화반응에 의해 양자 효율이 급격히 떨어지기 때문에 표면 보호제가 필요하다. 그래서 격자계수(lattice parameter)가 유사한 2-6족 양자

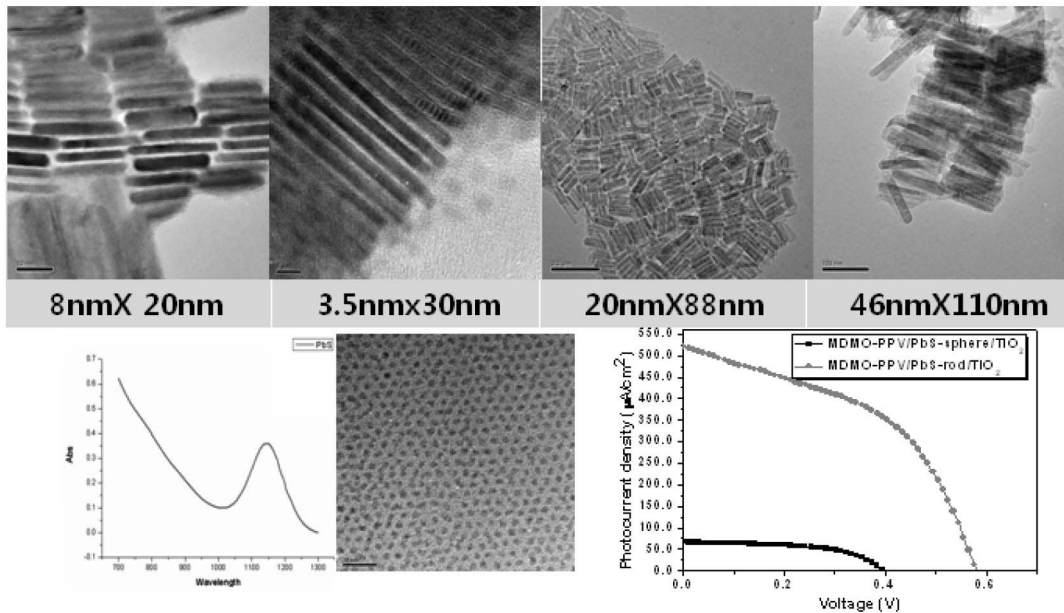


Fig. 8. 다양한 고각형비의 PbS와 디바이스 에서의 광전류 밀도.

점 코팅을 시도하기 위하여 ZnS를 도입했다. (Fig. 7 참조) Chem. Commun. 2009, 1267

2.2.5. 구형 및 막대형 PbS 합성

1000 nm 이상에서 발광할 수 있는 대표적인 양자점인 PbS의 구조를 제어하였다. 구조제어를 위해 다양한 계면 활성제의 도입과 반응온도 변경 실험을 실시하였으며 특히 막대형태에서 고각형비의 조절을 다양하게 이룰 수 있었다. Fig. 8은 제어된 막대의 TEM이미지와 이를 이용하여 제작된 디바이스의 측정 결과를 보여준다. 예비 실험 결과 구형에 비해 막대형의 전류 밀도가 상당히 큰 것을 알 수 있었고 이는 막대형에서 전자와 정공의 분리, 분리된 전자, 정공의 안정성이 더 뛰어난 것을 의미한다.

2.2.6. 기타

위에서 언급한 외에 HgTe, PbSSe 합금 양자점의 구형 및 막대형이 합성될 수 있었으며 이를 이용한 디바이스 응용실험이 진행중이다.

3. 결론

다양한 종류 및 응용분야를 가지고 있는 양자점은, 중요성에 비해 국내에서 가지고 있는 원천기술은 없다고 할 수 있을 정도로 열악한 실정이다. 특히 근적외선 양자점의 경우는 전세계적으로 발아기에 해당하는 물질로 전자 및 에너지, 환경산업과 같은 차세대 성장동력 차원에서 반드시 선점해야 하는 물질이며 따라서 원천소재 및 기술차원에서 연구역량의 집중화가 이루어져야만 한다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업으로 진행중이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, *Nature*, **370** 354 (1994).
2. M. C. Schlamp, X. Peng, A. P. Alivisatos, *J. Appl. Phys.*, **82** 5837 (1997).

3. M. Gao, C. Lesser, S. Kirstein, H. Möhwald, A. L. Rogach, and H. Weller, *J. Appl. Phys.*, **87** 2297 (2000).
4. H. Mattoussi, L. H. Radzilowski, B. O. Dabbousi, E. L. Tomas, M. G. Bawendi, M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.*, **83** 7965 (1998).
5. C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** 8706 (1993).
6. R. Peter, P. Myriam, and L. Liang Small, **2** 154 (2009).
7. S. Kim, B. Fisher, H.-J. Eisler, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** 11466 (2003).
8. S. Kim, Y. T. Lim, E. G. Soltesz, A. M. De Grand, J. Lee, A. Nakayama, J. A. Parker, T. Mihaljevic, R. G. Laurence, D. M. Dor, L. H. Cohn, M. G. Bawendi, and J. V. Frangioni, *Nature Biotechnol.*, **22** 93 (2004).
9. J. P. Zimmer, S.-W. Kim, S. Ohnishi, E. Tanaka, J. V. Frangioni, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** 2526 (2006).
10. X. Peng, S. Nie, and R. E. Bailey *J. Am. Chem. Soc.*, **125** 7100-06 (2003).
11. J. P. Zimmer, S.-W. Kim, S. Ohnishi, E. Tanaka, J. V. Frangioni, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** 2526 (2006).
12. Y. W. Cao, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** 9692 (2000).
13. Y. W. Cao, U. Banin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38** 3692 (1999).
14. X. Peng, and D. Battaglia, *Nano Lett.*, **2** 1027 (2002).
15. D. V. Talapin, N. Gaponik, H. Borchert, A. L. Rogach, M. Haase, and H. Weller, *J. Phys. Chem.*, **B 106**, 12659 (2002).
16. S. Haubold, M. Haase, A. Kornowski, and H. Weller, *Chemphyschem.* **2** 331 (2001).
17. R. Xie, D. Battaglia, and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **129** 15432 (2007).
18. D. W. Lucey, D. J. MacRae, M. Furis, Y. Sahoo, A. N. Cartwright, and P. N. Prasad, *Chem. Mater.*, **17** 3754 (2005).

●● 김상욱



- 2002년 서울대 응용화학부 박사
- 2003년 MIT Post Doc.
- 2005년 아주대 분자과학기술학과 조교수