

양자점(Quantum Dot) 소재 개발 동향

배완기(광전하이브리드연구센터, 한국과학기술연구원(KIST))

1. 서 론

콜로이드 양자점(quantum dots, QDs)은 직경 2 - 20나노미터(nm) 정도의 크기를 갖는 콜로이드 형태의 반도체 나노입자를 일컫는다.^[1] 양자점은 전자(electron)와 정공(hole), 그리고 이들의 정전기적 결합체인 엑시톤(exciton) 등의 전하체들이 양자점 내부에서 공간적 제약을 받아 양자 국한 현상(quantum confinement effect)을 보인다고 하여 붙여진 이름이다.^[1] 양자점은 그 크기와 모양, 구성에 따라 기존 반도체 소재들이 지니지 않았던 독특한 물리적 특성을 지니는 것으로 알려져 있다. 유기 반도체 소재와는 달리 무기 반도체 소재인 양자점은, 밴드갭 이상의 영역대에서 폭넓게 빛을 흡수하고 이를 좁은 반치폭(full width at half maximum, FWHM)의 형태로 발광(luminescence)을 한다.[그림 1(a-b)] 그리고 용액 상태에서 100%에 이르는 높은 발광효율(photoluminescence quantum yield, PL QY)을 지니고 있으며, 필름형태에서도 높은 광효율을 지니고 있다. 양자점은 그 크기와 모양을 제어함으로써 발광 파장을 손쉽게 조절할 수 있다는 장점 또한 지닌다. 뿐만 아니라 콜로이드 형태의 양자점은 잉크와 같이 용액공정에 기반하여 원하는 기판 위에 배열하거나 다양한 매트릭스 내에 분산하여 활용할 수 있어, 기존의 무기 소재들보다 손쉽게 대량/대면적 공정이 용이하다는 장점을 지니고 있다.

지난 30년간 콜로이드 양자점의 구조와 그의 광학적 특성간의 연관성을 체계적으로 분석하고, 이를 다양한 형태의 전기·전자, 센서 및 바이오 소재로 활용하고자 하는 연구가 학계와 연구소를 중심으로 활발히 진행되어 왔다.^[2] 최근에는 학문적 관심을 넘어 양자점의 우수한 광특성(높은 색순도와 발광효율)을 광변환 형식으로 Liquid Crystal Display(LCD)의 Back-lit Unit(BLU)에 적용하는 연구가 산업계를 중심으로 크게 주목받고 있다. 일본 SONY社は 미국 QD Vision社와의 기술협력을 통하여 양자점을 활용한 고선명, 고휘도 TV를 개발하고 이를 상용화하였으며, 미국의 Amazon社도 미국 Nanosys社와의 협력을 통하여 양자점을 활용한 KINDLE 제품을 개발하여 출시하였다. Allied Market Research(미국 오레곤주 포틀랜드 소재)의 연간 보고서에 따르면, 전세계 양자점의 시장 규모는 현재 3조원 정도이며, 2020년에는 50조원 규모로 급격히 성장할 것으로 예측하였다. 이러한 세계 시장의 움직임에 맞추어 국내 기업들도 양자점을 활용한 다양한 응용 제품을 준비하고 있다. 삼성전자와 LG전자는 2015년 1월 라스베이거스에서 열리는 'CES 2015'에서 퀀텀닷 TV를 공개하였으며, 이를 제품화하여 시장에 선보이기 위하여 활발한 움직임을 보이고 있다.[그림 1(c-d)]

양자점을 광변환 형광체가 아닌 전기발광소자(quantum dot light-emitting diode, QD-LEDs)의 능동형 발광소재로 활용하고자 하는 연구 또한 활발하게 진행되고 있다. 양자점 전기발광소자의 경우 기존의 유

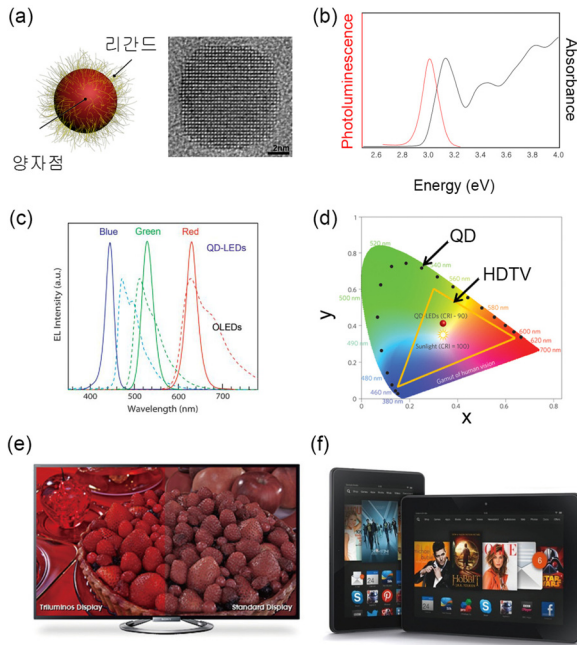


그림 1. (a) 콜로이드 양자점의 모식도(왼쪽)와 전자현미경사진(오른쪽). 콜로이드 양자점은 반응 시 사용되는 리간드가 양자점의 표면에 물리적·화학적으로 결합하여 존재한다. (b) 양자점의 흡광(black) 및 발광(red) 스펙트럼. 양자점은 밴드갭 이상의 넓은 영역에서 흡수하여 밴드갭에 해당하는 에너지로 좁은 반치폭으로 발광한다. (c) 양자점 디스플레이 스펙트라(실선)와 OLED 스펙트라(점선). (d) 양자점 디스플레이와 현재 상용화되어 있는 HDTV의 색좌표. 양자점을 활용하여 현재 상용화되어 있는 디스플레이 기술보다 높은 색순도를 구현할 수 있다. (e) Sony 사의 Triluminos TV(왼쪽)와 일반적인 LCD TV(오른쪽)의 비교. (f) Amzon 사의 Kindle Fire.

기발광소자(organic light-emitting diodes, OLEDs) 내의 발광층을 양자점으로 대체하는 방향으로 연구가 진행되어 왔다. 양자점 전기발광소자는 기존 OLED 대비 용액 공정에 기반한 저렴한 손쉬운 공정을 바탕으로 높은 색순도를 지니는 광원을 구현할 수 있다는 장점을 지닌다. 미국 UC Berkeley 대학의 Alivisatos 연구팀이 처음으로 양자점 전기발광소자를 구현하여 Nature에 보고하였으며,^[3] 이후 MIT의 Bawendi - Bulovic 공동연구팀이 양자점 전기발광소자의 개발을 주도하였다.^[4] 국내에서는 서울대학교의 이창희·차국현·이성훈 공동연구팀이 전하 주입 및 발광 효율이 개선된 소자 구조를 개발하며 세계 최고 수준의 연구를 활발히 수행하고 있다.^[5] 최근 이론적 한계값인 외부 양자 효율(external

quantum efficiency, EQE) 20%를 지니는 고효율의 양자점 전기발광소자가 Nature에 보고되는 등,^[6] 전기 발광소자의 개발 연구는 산·학·연을 통하여 현재 활발하게 진행되고 있다.

본 기술특집에서는 콜로이드 양자점의 합성과 그 구조에 따른 광특성에 관한 이해를 바탕으로, 양자점을 실제 디스플레이 및 조명 등에 활용하는 연구 동향에 관하여 소개한다. 그리고 현재 양자점의 산업적 활용과 관련하여 소재 측면에서의 기술적 문제점들과 이를 해결하기 위한 앞으로의 연구 방향을 제시하고자 한다.

2. 양자점의 합성 및 광특성

2.1. 양자점의 흡수 및 발광특성

양자점은 양자 국한 현상에 의하여 벌크 반도체와는 달리 전자와 정공이 가지는 에너지 준위가 불연속적으로 나타나게 된다. 양자점 내에서의 엑시톤이 가질 수 있는 에너지 준위는 핵과 전자로 이루어진 수소 원자 모형과 유사성을 띠고 있어, 양자점은 인공원자(artificial atom)로 불리기도 한다. 양자점은 그 크기에 따라 양자 국한 효과 정도가 달라져, 전하의 에너지 준위가 변하게 된다. 양자점의 크기가 커지면 양자점의 에너지 갭이 줄어들게 되어 장파장의 빛을 발하게 된다.**[그림 2]**

양자점 내에서 일어나는 전기적·광학적 특성은 반도체 나노입자의 조성 및 크기, 그리고 그 모양에 의해 결정된다. 다른 유기 반도체 소재 및 무기 반도체 소재와 마찬가지로, 양자점은 빛을 흡수하여 전자와 정공, 그리고 이들의 정전기적 결합체인 엑시톤을 형성한다. 그리고 양자점 내부에서는 전자와 정공이 결합하며 빛을 내는 발광(luminescence) 현상을 보인다. 양자점의 발광파장은 양자점 내부에서 결합하는 전하들의 에너지 준위에 의하여 결정되며, 전하들의 에너지 준위는 양자점의 크기, 모양 및 조성에 의하여 결정된다. 양자점의 발광효율은 양자점 내부에서의 엑시톤이 빛을 내며 결합하는 효율을 의미하며, 이는 엑시톤이 빛을 내며 결합하는 속도와 빛을 내지 않고 전하들이 소멸되는 속도들과의 비율로 표현된다.**[식 1]** 양자점 내에서의 엑시톤 결합 속도는 물질의 조성 및 전자와 전하 분포의 겹침 정도에 따라 결정되는

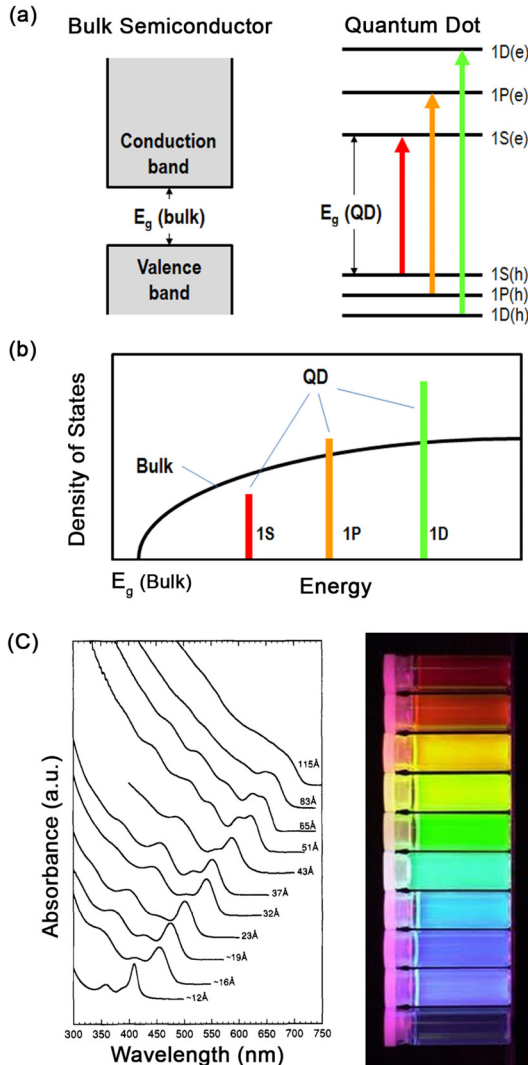


그림 2. 벌크 반도체 소재와 양자점의 (a) 에너지 준위와 (b) 상태밀도. 양자점은 벌크 반도체 소재와 달리 불연속적인 에너지 준위를 가진다. (c) CdSe 양자점의 크기에 따른 흡광도(왼쪽)와 형광 사진(오른쪽). 양자점의 크기가 커지면 양자점의 에너지 갭이 줄어들어 장파장의 빛을 낸다.

양자점 고유의 특성이다. 따라서 양자점을 발광소재로 활용하기 위하여 높은 발광효율을 지니는 양자점을 합성하는 연구가 지속적으로 진행되어 왔으며, 이는 주로 빛을 내지 않고 전하들이 소멸하는 비발광결합과정(non-radiative recombination process)을 억제하여 양자점의 발광효율을 향상시키는 방향으로 진행되어 왔다.

$$PL\ QY = \frac{\Gamma_{Rad}}{\Gamma_{Rad} + \Gamma_{etc}}, \Gamma = \text{rate of process} \quad [식\ 1]$$

양자점 내에서의 엑시톤 결합 속도(Γ_{Rad})는 물질의 조성 및 전자와 전하 분포의 겹침 정도에 따라 결정되는 양자점의 고유 특성(intrinsic property)이다. 반면 양자점 내의 비발광결합은 주로 양자점의 표면과 관련되어 나타나며, 양자점 표면에 노출되어 있는 원소들의 종류 및 양자점 합성에 사용되는 리간드들에 의하여 큰 영향을 받는다. 양자점은 다른 벌크 소재들에 비하여 그 부피 대비 표면에 존재하는 원자의 비율(surface to volume ratio)이 매우 크며, 이들은 화학결합에 참여하지 못한 전자(lone pair electron)들을 다수 가지고 있다. 이러한 표면 상태(surface state)에 전자나 정공이 트랩(trap)되는 과정이 양자점 내 엑시톤의 비발광결합의 주도적인 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 양자점 표면 상태에 전하가 트랩되는 현상은 양자점의 발광 효율 저하뿐만 아니라 양자점의 깜빡임(blinking)현상과도 깊은 연관성을 지니는 것으로 알려져 있다.

2.2. 양자점 합성법

콜로이드 양자점 합성에 관한 연구는 주로 2-6족 반도체(예: CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe 등) 조성을 기반으로 진행되어 왔다. 2-6족 반도체 양자점의 합성과 관련하여 실험실 수준에서 활용 가능한 다양한 종류의 반응전구체(precursor) 및 그의 합성 방법, 반응전구체들의 반응 및 양자점 형성 매커니즘에 관하여 체계적으로 연구되었다.

가장 널리 알려져 있는 양자점의 합성법은 열분해법(pyrolysis)이다.^[7] 열분해법에 기반한 양자점 합성법을 예를 들어 설명하면 다음과 같다. 2족 반응전구체가 포함되어 있는 반응기 내에 6족 반응전구체를 주입하여 양자점 입자가 생성될 수 있는 포화농도상태 이상의 조건(super-saturation)을 제공하면 먼저 양자점 핵이 형성(nucleation)되고, 이후 핵 생성에 참여하지 않은 반응전구체들이 핵의 표면과 추가적으로 반응하면서 양자점이 성장(growth)하게 된다.^[2] [그림3(a)] 이후 용기 내 반응전구체의 농도가 임계농도 이하로 떨어지게 되면, 표면에너지가 더 큰 작은 크기의 양자점이 녹아나가며 표면에너지가 더 작은 양자점의 성장을 촉진하는 입자의 조대화(ostwald ripening) 과정이 진행되어 양자점의 크기 분포가 커지게 된다. 따라서 입자의 조대화 현

상이 일어나기 전에 반응기의 온도를 낮추어 화학반응을 종결함으로써, 균일한 크기 분포를 가지는 양자점을 합성한다. 이러한 열분해법을 통하여 합성할 수 있는 양자점은 2-6족(예: CdSe, CdS, CdTe, ZnSe, ZnS, ZnTe), 3-5족(예: InP, InAs), 4-6족(예: PbS, PbSe, PbTe), 4족(예: Ge, Si) 및 1-3-6족(예: $Cu_{1-x}In_xS_{1-y}Se_y$) 등에 이른다.

양자점 합성에 있어 반응온도와 반응농도, 그리고 결정면과 결합하는 리간드의 종류 등이 핵생성 농도, 양자점 성장 속도 및 양자점의 모양을 결정짓는다. 양자점의 결정면마다 합성 시 사용되는 리간드와 결합 에너지가 다르다. 이러한 에너지 차이를 활용하여 특정 결정 방향으로 양자점 결정의 성장을 촉진하여, 구형이 아닌 다양한 형태의 양자 구조체를 합성할 수 있다.^[8,9] 모양이 제어된 양자 구조체는 양자점이 지니지 못한 독특한 광학적 특성들을 지니고 있다. 선형의 양자 구조체는 편광(polarized emission) 특성을 보이며,^[10] 평면 형태의 양자 구조체는

상온에서도 매우 좁은 발광선폭(FWHM ~ 40meV)을 보이는 것으로 알려져 있다.^[9] [그림 3(b-c)]

양자점을 대량합성하기 위해서는 반응전구체의 주입 속도에 따른 영향을 최소화해야 하며, 양자점 반응 온도의 변화에 큰 영향을 받지 않아야 한다. 따라서 양자점의 대량합성에 적합한 반응법으로 양자점 반응전구체가 모두 주입되어 있는 반응기의 온도를 상승시킴으로써 양자점의 핵형성과 성장을 유도하는 온도상승법(heating-up)이 개발되었다.^[10] 온도상승법은 특정 온도 및 특정 농도에서 특정 양자점이 특정 크기로만 자라게 되는 조건이 알려져 있는 경우에 한하여 활용가능하다. 따라서 합성하고자 하는 양자점의 조성 및 크기에 따라 반응전구체의 반응성, 리간드 및 반응 온도 등의 반응조건들을 최적화해야 한다.

2.3. 이종구조체 양자점

콜로이드 양자점은 높은 비율의 표면 원자를 가지고 있다. 따라서 양자점 자체의 전기적/광학적 특성은 양자점 표면 상태에 의하여 큰 영향을 받게 된다. 양자점의 표면에 드러난 원자들은 양자점 내부 원자들과는 달리 화학 결합에 참여하지 못한 전자상태(lone pair electron)를 지니고 있다. 이들의 에너지 준위는 양자점의 전도대(conduction band edge)와 가전자대(valence band edge) 사이에 위치하여 전자들을 트랩(trap)할 수 있기 때문에, 이를 표면 결함(surface defect)이라 일컫는다. 이 표면 결함으로 전하들이 전이되는 속도는 대략 나노초 이내에 일어나며, 양자점의 엑시톤 결합 속도(~20ns)와 유사하거나 짧은 시간 내에 일어난다. 따라서 대부분 양자점에 있어 표면 결함에 의한 전하 트랩 현상과 그에 따른 엑시톤의 비발광결합 과정(non-radiative recombination process)은 양자점의 발광효율 감소의 주요 원인이 된다. 그리고 표면 결함에 트랩된 전하들은 외부 산소 및 화합물들과 반응하여 양자점의 화학적 조성의 변형을 일으키거나 양자점의 전기적/광학적 특성을 영구적으로 상실시키는 원인이 되기도 한다. 따라서 양자점의 표면 결함을 제거함으로써 양자점의 화학적 안정성을 향상시키고, 또한 양자점 내에서 형성된 전하 및 엑시톤의 손실을 최소화하여 양자점의 발광효율을 극대화하려는 연구가 활발히 진행되어 왔다.

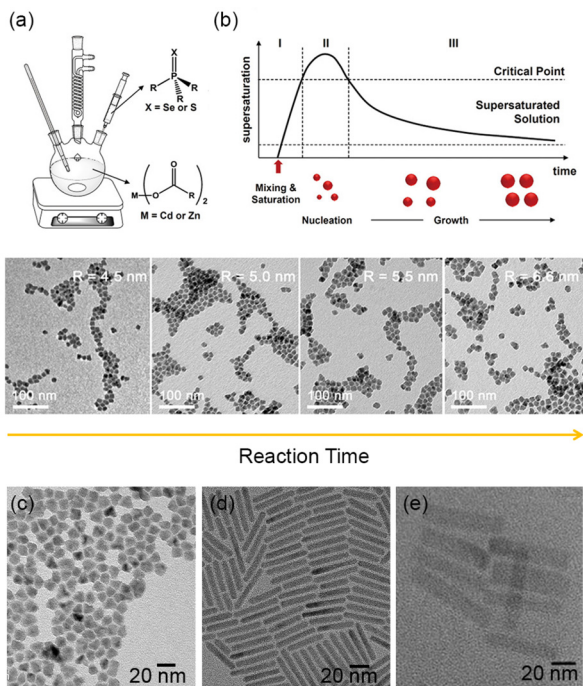


그림 3. (a) 양자점 합성 장치 및 (b) 열분해법에 의한 양자점 생성 및 성장 곡선(La Mer plot). 반응시간을 조절하여 다양한 크기의 양자점을 합성할 수 있다. (c) 구형 양자점, (d) 선형 및 (e) 평면 양자 구조체의 전자 현미경 사진. 선형 양자 구조체의 경우 장축방향으로 전자와 정공의 전자구름 분포가 나타나게 되어 편광특성을 지니게 된다.

양자점의 표면 결함을 안정화하여 양자점의 광특성을 향상시키기 위하여 양자점의 표면 결함을 유기 및 무기 박막으로 코팅(passivation)하는 방법이 개발되었다. 전자의 경우 계면활성제를 활용하여 양자점 표면을 처리하는 방법으로, 비교적 손쉽게 양자점의 발광효율을 향상시킬 수 있다는 장점을 지닌다. 하지만 정제 및 분산과 같은 후처리 공정 중에 계면활성제가 떨어져 나가기 때문에, 양자점의 발광특성을 안정적으로 유지하기 어렵다는 단점을 지닌다. 따라서 물리적으로 안정한 무기 결정 박막을 양자점 표면에 형성하여, 양자점 내의 전하 및 엑시톤의 손실을 막고 양자점의 발광효율 및 광안정성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되었다.[그림 4(a-b)]

양자점의 표면에 무기 박막이 형성되어 있는 이중접합구조를 코어/셸 구조라고 일컫는다. 코어/셸 구조의 양자점은 셸 조성의 에너지 준위와 코어 조성의 에너지 준위의 위치에 따라 크게 Type I과 Type II로 크게 구분 지을 수 있다. Type I의 경우는 한쪽 상(phase)의 에너지 준위가 다른 상의 에너지 준위 사이에 위치하는 것으로, 전하와 정공이 작은 밴드갭(band gap)을 지니는 상에 위치하게 된다. Type II의 경우 두 상의 에너지 준위들이 어긋나게(staggered) 존재하는 이중접합구조를 의미하며, 양자점 내부에 형성된 전자와 정공은 각각 다른 상에 위치하게 된다. Type I 구조의 코어/셸 양자점은 전자와 정공의 결합이 용이하기 때문에 발광 소재로 널리 활용되고 있다. 반면 Type II 구조의 양자점은 어긋난 에너지 준위에 의하여 전자와 정공의 분리가 자발적으로 일어나기 때문에, 이를 태양전지나 광촉매로 활용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.[그림 4(c-d)]

Type I 코어/셸 구조의 양자점에서 양자점의 엑시톤 동역학(exciton dynamics)은 코어 소재 자체의 엑시톤 동역학과 크게 다르지 않다. 따라서 이러한 양자점에서의 발광효율은 표면 결함상태로의 전하 트랩 속도 및 계면 결함(interfacial defect)으로의 전하 트랩 속도에 따라 결정된다. 표면 결함으로의 전하 트랩 속도는 양자점 셸층의 두께가 증가함에 따라 비례적으로 감소하게 된다. 하지만 셸의 두께가 두꺼워지게 되면, 코어와 셸 결정간의 결정비일치(lattice mismatch)에 따른 계면 결함이 나타나게 되어 양자점 내 엑시톤의 비발광결합을

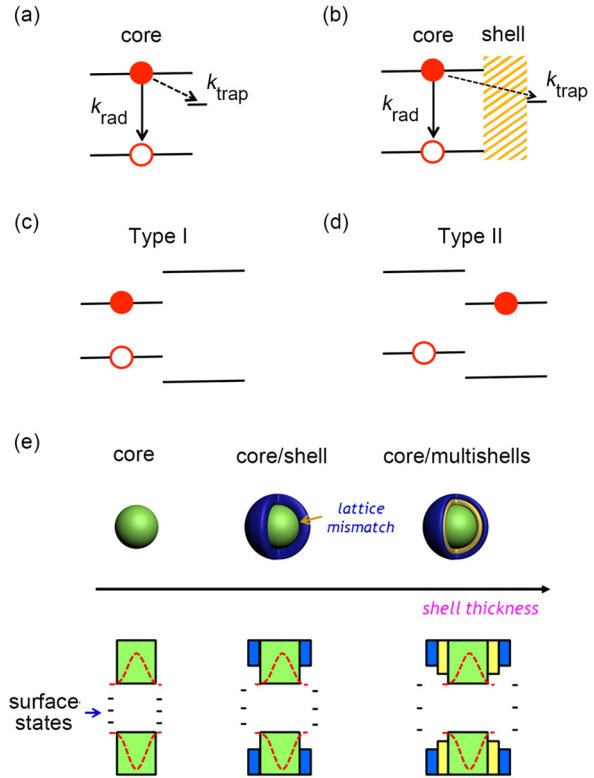


그림 4. (a) 코어 양자점 및 (b) 코어 셸 양자점내에서의 전하 동역학에 관한 모식도. 셸이 형성됨에 따라 표면 결함으로 전하가 트랩되는 현상이 억제된다. (c) Type I 및 (d) Type II 구조의 양자점 에너지 준위 및 전하 분포 모식도. (e) 멀티셸 구조의 양자점 합성 모식도. 코어/셸 구조의 양자점과 달리 멀티셸 구조의 양자점은 코어와 셸간의 결정비일치에 따른 계면 결함이 줄어들게 되어 두꺼운 셸 두께에서도 높은 광효율을 지닌다.

유도하게 된다. 따라서 결정 격자 상수의 차이가 적도록 다층의 셸들을 성장시켜 양자점의 광효율과 광안정성을 모두 향상시키는 연구가 진행되어 왔다.[그림 4(e)]

코어/셸 구조의 양자점은 코어 양자점을 함유하고 있는 반응기에 성장시키고자 하는 셸 반응전구체를 포화 상태 농도 이하의 조건으로 추가적으로 주입하여 새로운 핵의 생성 없이 무기층의 형성을 유도함으로써 제작한다. 이때 주입하는 반응 전구체의 반응성과 주입속도, 화학반응에 사용된 계면활성제의 종류, 그리고 반응 온도 등에 따라, 형성되는 셸의 모양 및 결정 구조 등을 조절할 수 있다. 균일한 셸의 형성을 위해서는 코어결정과 셸 결정과의 결정 구조(crystal structure) 및 결정 상수(lattice constant) 등이 중요한 요인이 된다. 이러한 열분해 코어/셸 합성법에 기반하여, 2-6족(예:

CdSe/CdS, CdSe/ZnSe, CdSe/ZnS)^[12,13] 3-5족(예: InP/GaP)^[14] 및 다양한 조성과 구조를 가지는 양자점(예: CdSe/CdS/ZnS, InP/GaP/ZnS, Cu_{1-x}In_xS/ZnS, CdSe/Cd_{1-x}Zn_xS)^[15-17]의 합성이 보고된 바 있다.

3. 양자점 기반의 광소자

양자점 기반의 광소자는 크게 외부에서 주입된 높은 에너지의 빛을 양자점이 흡수하여 낮은 에너지의 빛으로 전환하는 광변환소자(down conversion device)와 외부에서 주입된 전류를 빛으로 전환하는 전기발광소자로 구분 지을 수 있다.

3.1. 양자점 광변환소자 개발 동향

양자점 광변환소자는 LCD 디스플레이의 BLU에 사용되고 있는 기존의 형광체(phosphor)를 양자점으로 대체하여 활용하는 형태로 개발되고 있다. 2013년 SONY社에서 2-6족(CdSe) 양자점을 활용하여 TV를 제작하여 시판한 바 있으며, 삼성전자 및 LG전자를 중심으로 친환경적 양자점을 기반한 양자점 TV를 조만간 사업화할 것으로 알려져 있다.[그림 5]

양자점이 지니는 높은 색순도를 활용하여 기존 LCD BLU를 활용한 디스플레이 대비 30% 이상 넓은 색재현 범위를 구현할 수 있다고 알려져 있다. 또한 칼라필터(color filter)에 의해 활용되지 못하는 영역의 파장이 줄어들게 되어, 기존 LCD BLU 대비 높은 광추출 효율을 보인다. 현재 양자점 TV의 사업화에 있어 가장 큰 기술적 한계는 비카드뮴계 양자점의 소재 개발에 있는 것으로 알려져 있다. 기존 CdSe 기반의 양자점의 경우, 높은 색순도(FWHM ~ 30nm), 광변환효율(PL QY ~ 100%) 및 우수한 광안정성(photostability)을 지니고 있으나, 현재 개발된 비카드뮴계 양자점의 경우 색순도(FWHM > 40nm) 및 광안정성 부분에서 그 특성이 기존 CdSe 기반의 양자점에는 아직 미치지 못하는 실정이다. 또한 현재로써는 다량의 양자점을 대면적의 필름(sheet)으로 도포하여 이를 LCD TV에 활용하고 있기 때문에, 기존 LCD TV 대비 가격 경쟁력 면에서 우위를 점하고 있지는 못한 실정이다.[그림 5(e)] 양자점 TV

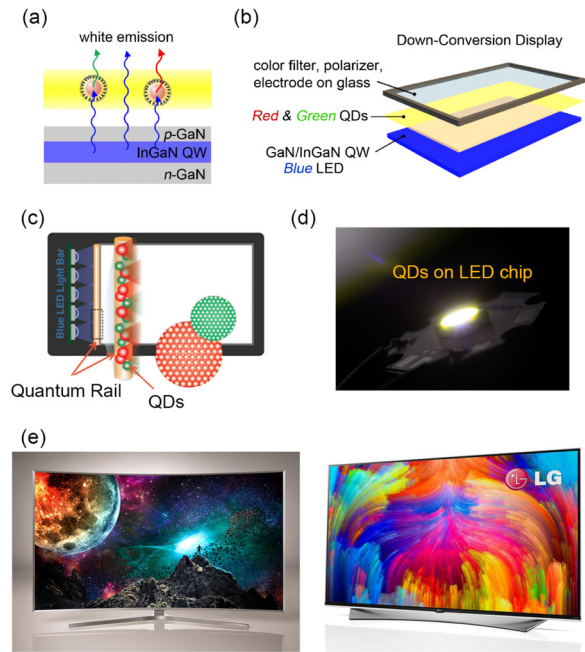


그림 5. (a) 양자점을 활용한 광변환 백색광 소자의 모식도, (b) 양자점의 고분자와 필름(sheet)형태, (c) Rail 형태 및 (d) 청색 LED 위에 직접 도포하여 광변환 소자를 활용하는 예. (e) 삼성전자(왼쪽)와 LG전자(오른쪽)에서 CES 2015에서 선보인 양자점 LCD TV의 사진. 비카드뮴계 양자점을 활용하였으며, 기존 LCD TV보다 향상된 색 구현율을 보인다.

의 가격경쟁력을 확보하기 위해서는 양자점을 sheet 형태가 아닌 TV edge의 LED 위에 양자점 rail로 제작하거나 LED chip 위에 직접 올려 사용하는 방법이 고안되었다.[그림 5(b-d)] 하지만 이러한 경우 높은 광량(photon flux) 조건에서 발생하는 오제 결합(Auger recombination process)에 의한 양자점의 광변환 효율이 감소현상 및 열에 의한 양자점의 화학적 변성(degradation)등의 안정성 문제 등이 발생하게 된다. 따라서 현재 양자점의 폭넓은 활용을 위한 방안으로, 양자점 내부에서 나타나는 오제 결합에 따른 양자효율 감소 현상 및 온도와 광량에 따른 양자점 광안정성에 관한 연구가 학계를 중심으로 활발히 진행 중이다.

3.2. 양자점 전기발광(electroluminescence) 소자 개발 동향

지난 20년간 양자점 전기발광소자(QD-LED)는 OLED의 유기 발광층(active layer)을 양자점으로 대체하는 형

태로 개발되어 발전되어 왔다. 1994년 UC Berkeley의 Alivisatos 그룹에서 고분자와 양자점을 섞고(blend) 이를 필름화하여 유기 혼성 발광층을 형성하여 세계 최초로 QD-LED를 제작하고 이를 Nature에 보고하였다.^[3] 2002년 MIT Bawendi & Bulovic 공동연구팀은 양자점층 내에 원활한 전하 주입을 유도하기 위하여, 양자점층 상/하부에 유기 전자/정공층을 적층한 구조의 QD-LED를 개발하였고 이를 Nature에 보고하였다.^[18] 2006년 Los Alamos National Laboratory의 Klimov 그룹에서는 양자점층 상/하부에 유기물이 아닌 무기 전자층을 도입한 QD-LED를 개발하고 이를 보고하였으며,^[19] 2012년 서울대학교 이창희·차국현·이성훈 공동연구팀에서는 양자점층 상/하부에 전자주입을 위한 무기층 및 정공주입을 위한 유기층을 도입한 하이브리드형 QD-LED를 개발하여 이를 보고한 바 있다.^[5] [그림 6]

QD-LED의 효율은 크게 양자점층의 발광효율에 의하여 결정된다. 양자점층의 발광효율에 영향을 주는 요인은 크게, 1) 양자점 자체의 발광효율(PL QY),^[19] 2) 양자점들간의 에너지 전이(energy transfer, ET)에 따른 추가적인 효율 감소,^[21] 3) 양자점 내의 전하농도 불일치(charge imbalance)에 따른 오제 결합^[22] 및 4) 외부 전가 전압에 따른 엑시톤 분리 등의 원인을 들 수 있다.^[23] 앞선 양자점 및 필름의 광효율과 관련된 이슈는 광변환 양자점 소자에도 동일하게 적용되는 요소로써, 낮은 전류밀도(낮은 휘도)에서 양자점 전기 발광소자의 효율을 결정짓는 중요한 요소가 된다. 최근 낮은 전류밀도에서 양자점 내로 주입되는 전자와 정공의 주입속도를 최적화하고, 양자점의 PL QY값이 100%에 이르는 양자점을 활용함으로써, 이론적 최대 외부 양자 효율(EQE)값인 20% 이상의 효율을 지니는 QD-LED가 성공적으로 제작되어 Nature에 보고된 바 있다.^[6]

QD-LED는 높은 전류밀도에서 급격한 효율(EQE) 감소를 보인다. 이는 무기 LED나 유기 OLED 소자에서도 동일하게 관찰되는 현상으로 efficiency droop 혹은 efficiency roll-off 현상으로 불린다. 양자점 소자 내부의 양자점 발광층을 분광학(spectroscopy)을 활용하여 분석한 결과, QD-LED 구동 중에 양자점 발광층의 형광결합속도(photoluminescence lifetime)가 급격하게 감소하는 것이 확인되었고, 형광결합속도 변화와 비례

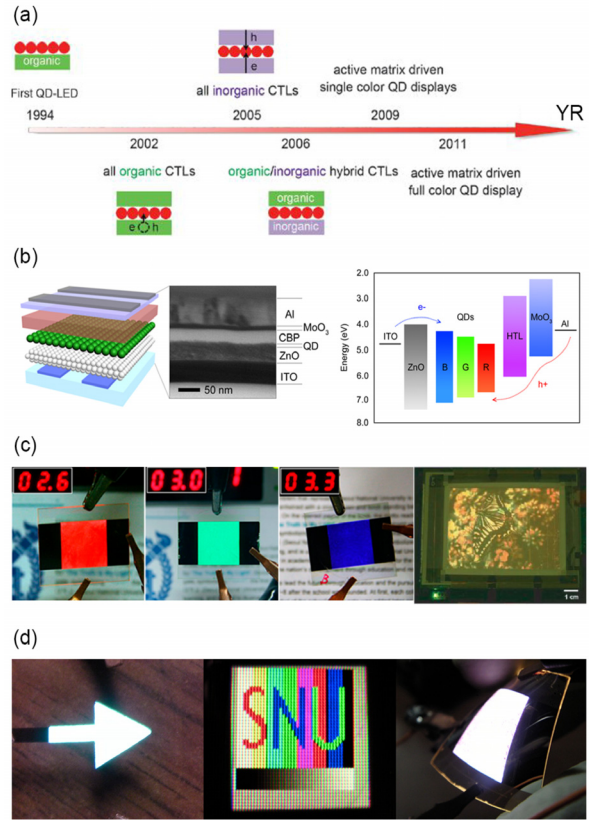


그림 6. (a) 양자점 전기발광소자의 발전사. 양자점 전기발광소자는 OLED의 발광층을 양자점으로 대체하는 구조로 연구가 진행되어 왔다. (b) 전자 주입을 위한 무기 전자 전달층과 정공 주입을 위한 유기 전자 전달층을 적용한 하이브리드 양자점 전기발광소자의 구조 및 소자의 에너지 구조. (c) 적색·녹색·청색 양자점 전기발광소자와 패터닝 기법을 활용하여 제작된 능동형 양자점 디스플레이의 사진. 양자점 전기발광소자는 양자점의 밴드 갭과 동일한 구동전압(turn-on voltage)을 지닌다. (d) 양자점 전기발광소자의 발광층에 다양한 빛을 내는 양자점을 섞어 도포함으로써 백색을 구현한 예.

적으로 양자점 소자의 효율 또한 감소하는 것이 확인되었다.^[22] 이러한 결과는 소자 구동시 양자점층의 비발광 결합(non-radiative recombination process) 속도가 증가하였으며, 그러한 이유로 소자의 효율이 감소하였다는 것을 의미한다. 높은 전류밀도에서 양자점 발광층 내로 주입되는 전자와 정공의 주입속도가 달라지게 되고, 내부에 축적된 전하가 양자점 발광층의 오제 결합을 유도하여 소자 효율 저하의 원인이 된다.^[22] 따라서 양자점 내에 전자와 정공의 주입속도가 동일한 양자점 전기발광소자 구조를 개발하여 오제 결합이 일어나는 경우를 최소화하거나, 앞선 광변환소자의 경우와 같이 오

제 결합 효율이 낮은 양자점을 개발하는 것이 소자의 효율 및 안정성 향상을 위한 중요한 연구가 될 것이다.

또한 양자점 전기발광소자를 실제 디스플레이로 활용하기 위해서는 양자점 발광층을 패터닝화하는 기술의 개발이 요구된다. 삼성전자에서는 실리콘 웨이퍼와 같이 평탄한 기판 위에 코팅되어 있는 양자점 박막으로부터 원하는 형태의 양자점 패턴을 전하 주입층 위에 전사(transfer)하는 방법을 활용하여 다양한 색의 양자점을 패터닝화하였으며, 이를 능동형 디스플레이로 구현한 바 있다.^[24] [그림 6(c)]

양자점 전기발광소자를 활용하여 백색광을 제작하는 연구 또한 활발하게 진행되고 있다. 양자점 백색 전기발광소자의 경우, 다양한 발광층을 여러층 적층해야 하는 기존 OLED나 LED와는 달리, 양자점 발광층에 청색, 녹색, 적색 등의 양자점 혼합층을 단일막으로 도포함으로써 손쉽게 제작할 수 있다는 장점을 지닌다. 최근 서울대학교 이창희·차국현·이성훈 공동연구팀은 낮은 전압(5V)하에서 1000nit 이상의 밝기를 보이는 백색 양자점 전기발광소자를 구현하였으며, 이를 표지, 디스플레이 및 조명 등에 활용가능함을 보였다.^[25] [그림 6(d)]

3.3. 양자점 내에서의 오제 결합 제어 연구

높은 휘도를 요구하는 광소자로의 응용에 있어, 양자점 내에서의 오제 결합 현상은 시스템의 효율 감소 및 안정성 저하와 직접적으로 연관이 된다. 오제 결합은 3개 이상의 전하(예: 전자 2개, 정공 1개 혹은 전자 1개, 정공 2개)들이 비탄성적 충돌(inelastic collision) 현상으로, 전자와 정공이 결합하며 빛을 내는 것이 아니라 제 3의 전하가 그 에너지를 흡수하여 높은 에너지 준위로 여기되는 것을 의미한다.[그림 7(a-b)] 구형 코어 양자점에서 오제 결합은 1 - 10피코초(ps)의 짧은 시간 단위에서 효율적으로 발생하며,^[26] 그 결합 속도는 양자점의 조성이나 양자점 밴드갭의 종류(direct/indirect)와는 무관하며 양자점의 부피(volume)에 의존하여 나타나는 것으로 알려져 있다.^[27] [그림 7(c-d)] 양자점 내에서의 오제 결합은 높은 광량에서의 양자점 발광효율 감소 및 높은 전류밀도에서의 양자점 전기발광소자의 효율 감소의 원인이 되며, 양자점의 깜박임(blinking) 현상과 관련을 가지고 있다.^[22,28]

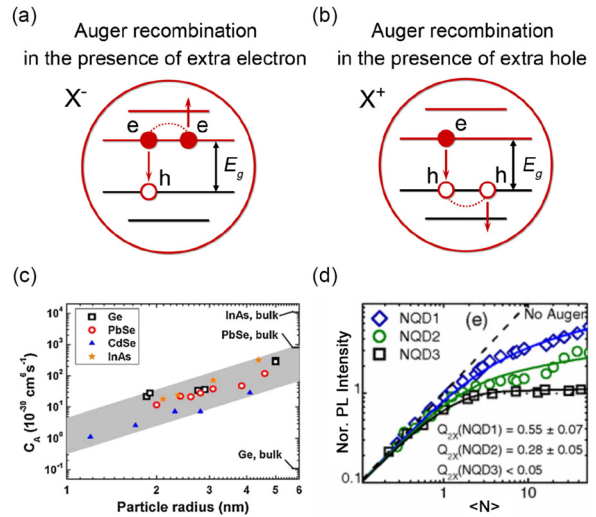


그림 7. 양자점 내 전하 3개가 존재하는 상황에서의 오제 결합에 관한 모식도. (a) 전자 2개 정공 1개가 존재하는 경우(negative trion). (b) 전자 1개 정공 2개가 존재하는 경우(positive trion). (c) 코어 양자점의 크기에 따른 오제 결합 속도. 오제 결합 속도는 양자점의 조성 및 밴드갭 종류와 무관하며 오직 양자점의 부피에 비례한다. (d) 양자점에 조사된 광량에 따른 양자점의 형광 밝기. 오제 결합이 없는 경우(점선) 양자점에 조사된 광량에 따라 비례적으로 양자점의 형광밝기가 증가해야 하나, 양자점 내의 엑시톤 농도(<N>)가 1 이상에서 오제 현상이 발생하게 되고, 따라서 양자점의 형광밝기는 특정 값 이상 증가하지 못한다.

양자점 내에서의 3개 전하의 분포를 제어하여 전하들의 충돌확율을 감소시켜 오제 결합 속도를 늦출 수 있다. 대표적인 예로 쉘이 매우 두꺼운 형태의 quasi-Type II 코어/셸 양자점을 들 수 있다.^[29-31] quasi-Type II는 코어와 셸의 전도대 아래끝 혹은 가전도대 위끝의 에너지 준위가 유사하여, 하나의 전하는 코어에 존재하며 다른 전하는 코어와 셸에 공간적으로 퍼져있는 경우를 의미한다. 이 양자점의 경우, 전자와 정공은 정전기적 인력에 의하여 코어 내에 존재하나, 제 3의 전하(전자 혹은 정공)는 코어에 존재하는 동일 전하와의 정전기적 척력에 의하여 셸에 존재하게 된다. 이러한 전하들의 공간적 분리에 따라 전하들의 비탄성 충돌도 억제되어 오제 결합이 줄어들게 된다.

또한 오제 결합 전후의 확률함수의 꺾임 정도를 줄임으로써 오제 결합을 낮출 수 있다고 알려져 있다.^[30-32] Naval Research Laboratory의 Efros 박사는 코어/셸 구조의 양자점의 계면을 보다 부드러운 에너지 변화를

가지도록 제어하여 오제 결합을 줄일 수 있다고 이론적으로 예측하였으며,^[32] 이후 Los Alamos National Laboratory의 Klimov 박사팀에 의하여 실험적으로 증명된 바 있다.^[33,34]

오제 결합의 제어 연구는 현재 학계를 중심으로 2-6 족 양자점 소재(예: CdSe/CdS 코어/두꺼운 셸 구조)^[29-31,33,34]에 한정적으로 진행되고 있다. 양자점 소재를 고휘도 광원에 활용하기 위해서는 환경친화적인 양자점 소재에 대해서 오제 결합을 제어하는 연구가 반드시 선행되어야 하는 만큼 환경친화적 양자점 소재에 대해서도 학교와 연구소, 그리고 산업계간의 체계적이고 지속적인 협력연구가 진행되어야 한다.

4. 결론

본 기술특집에서는 양자점의 합성과 그 구조에 따른 광특성을 바탕으로 현재 학계와 산업계에서 주목받고 있는 양자점 기반의 광변환소자 및 전기발광소자 활용 현황을 소개하였다. 양자점 디스플레이 기술의 발달에는 산업계와 학교, 연구소의 노력이 가장 큰 원동력이 되어온 만큼 체계적인 산·학·연 협력연구를 통하여 현재의 기술적 문제들을 해결할 수 있을 것이며, 조만간 양자점이 디스플레이 및 조명 등 다양한 산업분야에서 폭넓게 활용될 수 있으리라 기대해 본다.

참고문헌

[1] L. Brus, *J. Phys. Chem.* **90**, 2555 (1986).
 [2] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545 (2000).
 [3] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, *Nature* **370**, 354 (1994).
 [4] B. S. Mashford, M. Stevenson, Z. Popovic, C. Hamilton, Z. Zhou, C. Breen, J. Steckel, V. Bulovic, M. Bawendi, S. Coe-Sullivan, and P. T. Kazlas, *Nat. Photon.* **7**, 407 (2013).
 [5] J. Kwak, W. K. Bae, D. Lee, I. Park, J. Lim, M. Park, H. Cho, H. Woo, D. Y. Yoon, K. Char, S. Lee, and C. Lee, *Nano Lett.* **12**, 2362 (2012).
 [6] X. Dai, Z. Zhang, Y. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, L. Chen, J. Wang, and X. Peng, *Nature* **515**, 96 (2014).

[7] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).
 [8] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, and A. P. Alivisatos, *Nature* **404**, 59 (2000).
 [9] S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, and A. L. Efros, *Nat. Mater.* **10**, 936 (2011).
 [10] Y. A. Yang, H. Wu, K. R. Williams, and Y. C. Cao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6712 (2005).
 [11] J. Hu, L.-s. Li, W. Yang, L. Manna, L.-w. Wang, and A. P. Alivisatos, *Science* **292**, 2060 (2001).
 [12] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, and A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7019 (1997).
 [13] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.* **100**, 468 (1996).
 [14] S. Kim, T. Kim, M. Kang, S. K. Kwak, T. W. Yoo, L. S. Park, I. Yang, S. Hwang, J. E. Lee, S. K. Kim, and S.-W. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 3804 (2012).
 [15] W. K. Bae, K. Char, H. Hur, and S. Lee, *Chem. Mater.* **20**, 531 (2008).
 [16] W. K. Bae, M. K. Nam, K. Char, and S. Lee, *Chem. Mater.* **20**, 5307 (2008).
 [17] S. Jun and E. Jang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 679 (2013).
 [18] S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi, and V. Bulovic, *Nature* **420**, 800 (2002).
 [19] A. H. Mueller, M. A. Petruska, M. Achermann, D. J. Werder, E. A. Akhador, D. D. Koleske, M. A. Hoffbauer, and V. I. Klimov, *Nano Lett.* **5**, 1039 (2005).
 [20] W. K. Bae, S. Brovelli, and V. I. Klimov, *MRS Bull.* **38**, 721 (2013).
 [21] J. Lim, B. G. Jeong, M. Park, J. K. Kim, J. M. Pietryga, Y.-S. Park, V. I. Klimov, C. Lee, D. C. Lee, and W. K. Bae, *Adv. Mater.* **26**, 8034 (2014).
 [22] W. K. Bae, Y.-S. Park, J. Lim, D. Lee, L. A. Padilha, H. McDaniel, I. Robel, C. Lee, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, *Nat. Commun.* **4**, 2661 (2013).
 [23] D. Bozyigit, O. Yarema, and V. Wood, *Adv. Funct. Mater.* **23**, 3024 (2013).
 [24] T.-H. Kim, K.-S. Cho, E. K. Lee, S. J. Lee, J. Chae, J. W. Kim, D. H. Kim, J.-Y. Kwon, G. Amaratunga, S. Y. Lee, B. L. Choi, Y. Kuk, J. M. Kim, and K. Kim, *Nat. Photon.* **5**, 176 (2011).
 [25] W. K. Bae, J. Lim, D. Lee, M. Park, H. Lee, J. Kwak, K. Char, C. Lee and S. Lee, *Adv. Mater.* **26**, 8034 (2014).

[26] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, and M. G. Bawendi, *Science* **287**, 1011 (2000).

[27] I. Robel, R. Gresback, U. Kortshagen, R. D. Schaller, and V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 177404 (2009).

[28] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbruck, M. Sykora, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, and H. Htoon, *Nature* **479**, 203 (2011).

[29] F. García-Santamaría, Y. Chen, J. Vela, R. D. Schaller, J. A. Hollingsworth, and V. I. Klimov, *Nano Lett.* **9**, 3482 (2009).

[30] Y. S. Park, A. V. Malko, J. Vela, Y. Chen, Y. Ghosh, F. García-Santamaría, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, and H. Htoon, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 187401 (2011).

[31] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J.-P. Hermier and B. Dubertret, *Nat. Mater.* **7**, 659 (2008).

[32] G. E. Cragg and A. L. Efros, *Nano Lett.* **10**, 313 (2009).

[33] W. K. Bae, L. A. Padilha, Y.-S. Park, H. McDaniel, I. Robel, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, *ACS Nano* **7**, 3411 (2013).

[34] Y.-S. Park, W. K. Bae, L. A. Padilha, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, *Nano Lett.* **14**, 396 (2014).

저 자 약 력

배 완 기



화학생물공학부

- 2013.09 ~ 현재 : 선임연구원, 한국과학기술연구원
 - 2010.12 ~ 2013.08 : 박사후 연구원, Los Alamos National Laboratory
 - 2009.03 ~ 2010.11 : 박사후 연구원, 서울대학교 반도체공동연구소
 - 2005.09 ~ 2009.02 : 박사, 서울대학교
- 2003.09 ~ 2005.08 : 석사, 서울대학교 화학생물공학부
- 1999.03 ~ 2003.02 : 학사, 서울대학교 화학생물공학부
- 관심분야 : 양자점 합성 및 광특성 분석, 양자점 기반의 전기/광변환 발광소자, 태양전지/광감응 소자, 양자점-고분자 복합체 개발연구