

나노구조 소재를 이용한 LED 최신 동향 III

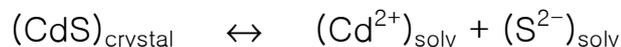
기존의 LED는 발광층으로 사용하는 반도체를 화학기상증착법 (CVD)에 의해서 2차원 박막 형태로 제조하였으나 박막 내의 결함으로 인해서 전기-광 변환효율이 낮아지는 단점을 지니고 있다. 물리, 재료분야의 연구자들은 기존의 박막, CVD를 기반으로 1차원 nanowire, 매우 얇은 박막을 여러 겹으로 적층한 multi-quantum well 형태의 발광층을 형성하여서 결정결함을 감소시키고 전기-광 변환효율을 높였다. 이번 연재에서는 주로 화학, 화학공학분야에서 주로 다루는 콜로이드, 무기화학반응, 고분자 등을 이용하여서 수 nm 이내로 매우 작으며 전기-광 변환효율이 높은 반도체 0차원 quantum dot을 합성하는 방법과 이에 따른 특성 변화, LED 응용에 대해서 다루고자 한다.

1. 0차원 Quantum Dot 합성법

Quantum dot은 입자크기가 매우 작아서 표면-부피 비율이 매우 높다. 표면에 위치한 원자들은 반응성이 매우 높은 dangling bond를 지니고 있으므로 여분의 반응물이나 주변 입자와의 접촉에 의해서 더 큰 입자로 성장되기 쉽다. Quantum dot의 입자 크기를 조절하려면 희석, 분리, 반응물 분해를 통해서 궁극적으로 반응물의 공급을 중단시키거나 계면활성제, coordinating solvent와 같은 유기물로 표면을 capping시켜서 입자의 성장을 막아야 한다. 이러한 방법들은 다음과 같다.

- 침전법

초기 합성방법으로 collide 입자이면서도 결정성을 지니고 있다는 것을 확인하여서 많은 연구자들이 반도체 quantum dot에 대한 관심을 갖게 되었다. 수용액 상에서 CdS는 용해도가 8×10^{-2} 으로 매우 낮으므로 quantum dot에 대한 Cd^{2+} , S^{2-} ion의 공급을 조절하여서 수용액 상에서 CdS의 입자크기를 조절하였다.[1]



이 방법은 size distribution이 커서 입자의 크기와 광학적 성질을 연관시키려면 크기를 분리하는 과정이 추가되어야 했다.

- Pyrolysis법

MIT의 Bawendi group에서 발표한 방법으로 organometallic reagent를 300-340°C인 coordinating solvent에 넣고 핵생성, 성장, annealing까지 시키는 방법이다. Tri-n-octylphosphine (TOP)에 $(CH_3)_2Cd$ 이 녹아있는 용액과 Tri-n-

octylphosphine oxide (TOPO)에 TOPSe이 녹아있는 용액을 섞으면 균일한 크기의 quantum dot을 얻을 수 있는 방법이었다.[2] 입자의 크기는 반응온도에 주로 좌우되었으며 5% 이하의 매우 균일한 입자크기 분포를 유지할 수 있어서 많이 인용되고 있는 방법이다. 이를 바탕으로 quantum dot 표면을 안정화시켜서 광변환효율을 향상시킨 core/shell 구조의 이중층 quantum dot 형성 방법도 개발 되었다. [3,4]

- *Gas-Phase synthesis*

반도체 quantum dot 형성을 위한 gas-phase 방법은 대부분 pre-formed semiconductor 혹은 두 종류의 물질 (예, Zn(금속), 황(고체))을 대기압이나 그 이하의 압력에서 동시에 증발시켜서 반응시켰다. 대부분 capping agent가 없으므로 입자 크기를 조절하기가 어려워서 입자 크기가 매우 불균일하였다. 최근에는 Pb(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂를 포함한 polyvinyl alcohol을 H₂S gas와 반응시켜서 PbS, CdS를 만들었다는 보고가 있었으며 [5] (C₂H₅)₂Zn을 formamide/PEO-PPO-PEO/heptane microemulsion 내에 넣은 후 H₂Se가 함유된 H₂ gas를 bubbling 시켜서 일정한 크기의 quantum dot을 형성하기도 하였다. [6] 일정한 크기의 quantum dot을 얻기 위해서는 microemulsion, polymer등을 통해서 입자의 성장을 제한할 수 있어야 한다.

- *Template Synthesis*

Zeolite, layered solid, anodic aluminum oxide와 같이 일정한 공간을 내부에 포함한 물질을 일종의 틀(template)로 사용한 합성법이다. 반도체 물질이 template의 모양을 따라 합성되므로 0차원 quantum dot 형성은 13Å의 구형 supercage를 지닌 Y zeolite에서 시도 되었다. [7]

위에서 열거한 quantum dot 형성방법들은 주로 상압, 상온 ~ 300°C 부근의 낮은 합성 온도를 요구하므로 기존의 CVD를 이용한 박막 형성법이 최소 10⁻³ torr 이하의 진공도와 500°C 이상의 고온을 요구하는 것에 비하면 장치가 간단해져서 향후 산업화에 유리할 것으로 판단된다.

2. Core/Shell 이중층 Quantum Dot

단일층 quantum dot은 organic surfactant에 의해서 보호되지만 cationic, anionic surface를 동시에 보호하지는 못한다. 이러한 표면을 다른 종류의 반도체로 “capping”시키면 두 가지 표면이 모두 보호되므로 매우 안정한 quantum dot을 얻게 된다. 또한 여러 가지 종류의 반도체를 조합하여서 core/shell을 형성하면 band gap 크기를 자유로이 조절할 수 있는 방법까지 얻게 되었다.

- *Type I Quantum Dot*

그림3.1(a)와 같이 band gap이 작은 CdSe를 core에 배치하고 band gap이 큰 CdS를 shell에 배치하면 일종의 quantum well이 형성된다. CdSe 표면은 CdS에 의해서 capping 되므로 CdSe 단일성분 quantum dot보다 안정하다. 이때 전자는 QD 전체에 퍼져있으나 정공은 core에만 제한되어 있어서 hole-surface recombination에 의한 photooxidation이 방지되어서 안정된 형광특성 나타낸다. [3]

- *Type II Quantum Dot*

그림3.1(b)와 같이 band간의 offset이 다른 물질로 core/shell을 이룰 경우로 분류된다. 즉, core에는 CdTe를 shell에는 CdSe를 형성시킬 경우 hole-electron을 각각 core/shell에 한정시키게 되므로 core/shell interface에서 radiative recombination 발생한다. 이는 두 가지 이상의 반도체 물질을 이와 같이 형성할 경우 두 물질의 band gap이 아닌 두 물질간의 band gap offset 차이에 해당하는 파장의 빛을 낼 수 있다. 즉 다양한 종류의 반도체 조합을 통해서 자유로운 band gap engineering이 가능할 것으로 예상된다. [4]

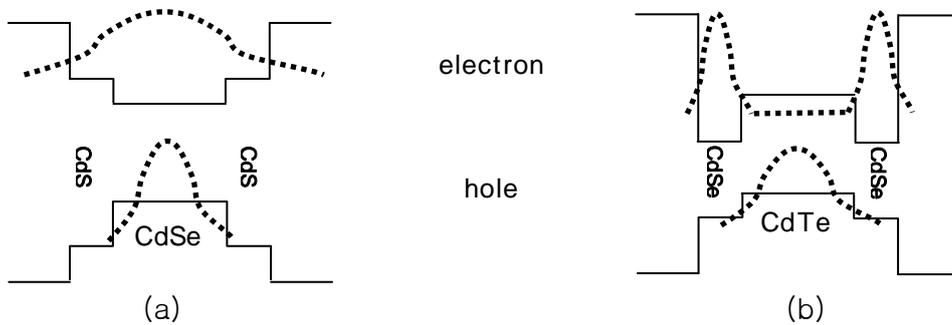


그림2.1 (a) Type I quantum dot 내의 전자, 정공의 분포, (b) Type II quantum dot 내의 전자, 정공 분포

3. EL 적용 응용 사례

Quantum dot 합성의 최근 추세를 살펴보면 Bawendi group에서 사용한 pyrolysis법이 많이 인용되고 있으며 이를 바탕으로 안정하면서 효율이 높은 core/shell quantum dot 형성하고 이를 응용하는 연구가 활발히 진행 되고 있다. 한편 LED로의 응용을 위해서는 발광 효율이 높은 개별 입자를 효과적으로 모아야 하는데 이 때 주로 이용되는 매개체가 전도성, 전해질 polymer이다.

Dabbousi등은 polyvinylcarbazole과 oxadiazole 유도체로 이루어진 박막 내부에 CdSe quantum dot을 넣은 후 ITO와 Al 전극 사이에 넣어서 LED 특성을 파악하였다. Quantum dot size에 따라서 방출되는 빛의 파장이 조절되었으며 저온일수록 광-전기 변환효율이 높았다. [8] 이러한 연구의 연장으로 CdSe/ZnS core/shell 구조의 quantum dot을 poly(phenylene vinylene)과 조합하여서 LED 특성은 불활성 N₂ 분위기에서 측정하였다. Quantum dot/polymer LED의 구조는 그림 3.1과 같으며 정공 (hole)을 통과시키는 전극으로 polymer가 사용되었다. CdSe 단일층 quantum dot 보다 CdSe/ZnS core/shell quantum dot이 안정성이나 LED 특성이 우수하였지만 20시간 이상 작동되면 방출출력이 서서히 저하되는 것을 확인하였다. [9]

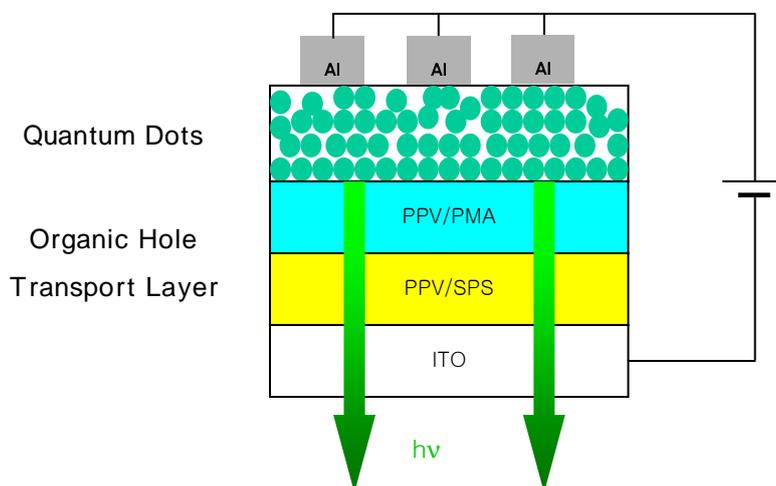


그림3.1 CdSe/ZnS quantum dot/polymer 구조의 LED

위 연구와 거의 동일하게 hexane/octane 용매에 분산된 core/shell quantum dot을 substrate 표면에 뿌린 후 건조 시켜서 closed packed quantum dot을 얻은 후 이를 이용한 quantum dot laser의 특성을 파악하기도 하였다. [10,11]

지금까지 소개한 연구결과들은 quantum dot으로만 발광층을 형성하였지만 개별의 CdTe quantum dot 주변을 poly(diallyldimethylammonium chloride)로 둘러싼 형태의 LED도 소개 되었다. [12] CdTe quantum dot은 입자 크기 변화에 따라서 발광파장의 변화 뿐만 아니라 전기-광 변환효율까지 변화된다. 이는 CdTe quantum dot 크기가 바뀔때 따라서 Al 전극과의 상대적 energy level 차이가 생기므로 이로 인한 전자 주입 효율이 달라지기 때문인 것으로 해석되었다.

이 외에 quantum dot을 micelle이나 glucoseshpere 내부에 넣어서 개별

quantum dot보다 형광 강도를 증대시키려는 시도가 있었으나 이는 LED용 형광체로의 응용보다는 주로 세포 imaging 과 같은 생물학적 응용에 중점을 두고 있었다. [13,14]

이상과 같은 방법으로 quantum dot을 이용한 LED 응용을 소개하였다. 이들 연구에서는 주로 bulk material과 다른 quantum dot만의 전기-광 변환 효율 향상, 크기에 따른 특성 변화 등을 확인하였지만 안정성에 대해서는 자세한 언급이 없거나 짧은 시간이 지나면 출력이 감소하는 현상이 있음을 확인할 수 있었다. 향후의 quantum dot을 이용한 LED 연구방향은 이러한 우수한 특성을 오랜 시간 유지할 수 있는 방법을 확보하는데 집중되어야 할 것으로 판단된다.

4. 참고문헌

- [1] R. Rossetti *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **80**, 4464 (1983)
- [2] C. B. Murray *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706 (1993)
- [3] X. Peng *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7019 (1997)
- [4] S. Kim *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11466 (2003)
- [5] O. V. Salata *et al.*, *Thin Solid Film*, **215**, 1 (1994)
- [6] G. N. Karanikolos *et al.*, *Langmuir*, **20**, 550 (2004)
- [7] Y. Wang and N. Herron, *J. Phys. Chem. B*, **91**, 257 (1987)
- [8] B. O. Dabbousi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1316 (1995)
- [9] H. Mattoussi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **83**, 7965 (1998)
- [10] V. I. Klimov *et al.*, *Science*, **287**, 1011 (2000)
- [11] V. I. Klimov *et al.*, *Science*, **290**, 314 (2000)
- [12] M. gao *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **87**, 314 (2000)
- [13] Y. Chen and z. Rosenzweig, *Nano Lett.*, **2**, 1299 (2002)
- [14] Y. Chen *et al.*, *Nano Lett.*, **3**, 581 (2003)