

양자점과 응용기술

<https://doi.org/10.5757/vacmac.4.4.4>

손동익

Quantum dot and their applications

Dong Ick Son

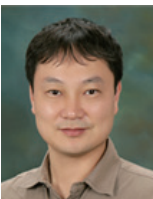
Quantum structures containing nanoparticles have attracted much attention because of their promising potential applications in electronic and optoelectronic devices operating at lower currents and higher temperatures. The quantum dot is a particle of matter so small that the addition or removal of an electron changes its properties in some useful way. The Quantum dots typically have dimensions measured in nanometers, where one nanometer is 10⁻⁹ meter or a millionth of a millimeter. The emission and absorption spectra corresponding to the energy band gap of the quantum dot is governed by quantum confinement principles in an infinite square well potential. The energy band gap increases with a decrease in size of the quantum dot. In this review paper, we will discuss the quantum dot and their application.

서론

양자점(quantum dot)은 1980년대 초 처음 보고가 되었다. 당시 미국 벨연구소 연구원이었던 루이스 브루스(Louis Brus) 박사와 알렉세이 아키모프(Alexei Ekimov)박사가 1983년과 1984년 잇달아 '화학물리화학저널'에 아주 작은 반도체 결정을 발표했고, 이후 마크 리드 예일대 교수가 퀀텀닷 (quantum dot, QD)이라는 이름을 붙였다. 그후로, 지난 30여 년간 괄목할 만한 발전

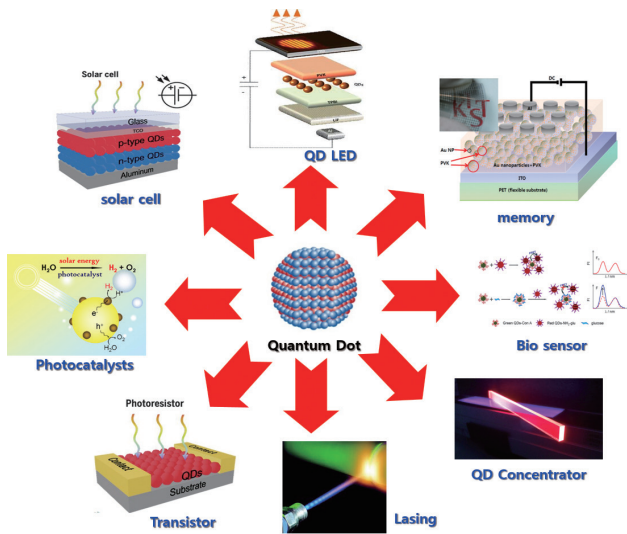
을 보이고 있다. 크기 조절을 통한 광학적 특성의 자유로운 변환이나 좁은 발색 파장이 부여하는 높은 색 순도, 그리고 용매에 용해하여 공정을 진행할 수 있다는 장점은 많은 학자들과 기업들에게 매력을 주기 충분했다. 카드뮴(Cd)과 셀레늄(Se)로 대표되는 II-VI족 양자점들과 Cd의 독성 때문에 대안으로 활발하게 연구 되고 있는 양자점들 중 인화인듐(InP)은 III-V족 양자점을 대표하며 그 외 구리(Cu), 인듐(In) 그리고 황(S)으로 구성되는 비Cd계 양자점 또한 발광소자 적용을 목적으로 연구되고 있다 [1-3]. 양자점들의 적용 예로는 그림 1과 같이 태양전지의 광흡수층, 바이오 센서, 광센서, 조명 등 폭넓게 연구가 진행되고 있으며 특히 최근에 디스플레이로의 적용 연구는 가장 성과가 크다고 할 수 있고 우리나라가 그 연구응용 및 상용화 분야에서 세계 최고수준의 연구개발 기술을 보유하고 있으며 할 수 있다 [4,5]. 여러 종류의 양자점 물질들 중 발광 파장폭이 좁은 Cd계 양자점과 In계 양자점을 중심으로 디스플레이의 적용에 관한 연구가 진행되었다 [6].

양자점은 이들의 광발광(Photoluminescence) 현상과 전계발광(Electroluminescence) 현상을 이용하여 디스플레이 분야에 적용이 되며, 특히 광 발광을 이용한 제품은 2013년 Nanosys와 3M에 의해 Liquid Crystal Display (LCD)의 Back Light Unit (BLU)에 색변환 및 휘도 향상 목적으로 적용되어 상품화 되었고, 최근, 2017



〈저자 약력〉

손동익 박사는 2010년 한양대에서 박사학위를 받았으며, 2012년까지 한국과학기술연구원(KIST)에서 박사 후 연구원(Star post-doc.)을 하였고, 2013년부터 한국과학기술연구원에서 선임연구원으로 재직 중이다. (eastwing33@kist.re.kr)

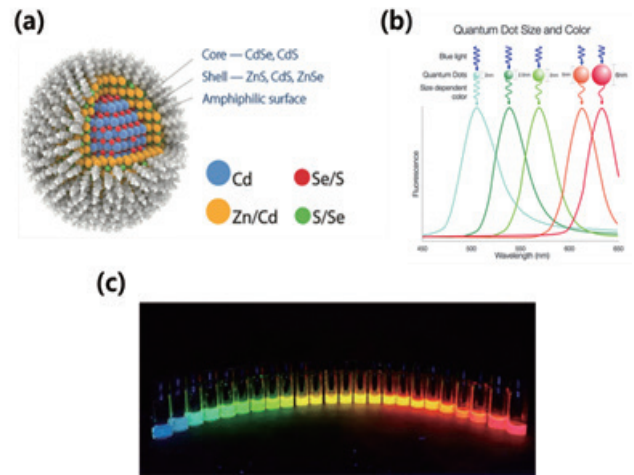


[Fig. 1] Applications of quantum dots

년 삼성전자에서 양자점 LED를 응용하여 QLED TV 88인치 Q9F, 75인치 Q8C TV를 전격 공개하여 상품화하는데 주력하고 있으며, 이외의 많은 글로벌 기업들이 양자점의 기술이 있는 회사들과 손잡고 양자점의 대량생산과 이를 이용한 응용 제품을 출시하기도 하고, 출시하기 위해 노력 중에 있다.

양자점이란

양자점이란 10 nm 미만 크기의 반도체 결정체를 말한다. 반도체 양자점은 conduction band edge와 valence band edge에서 불연속적인 에너지 준위를 나타내고 있으며, 그 크기가 작아짐에 따라 에너지 준위의 불연속성은 심화되며, 결과적으로 양자점의 에너지 밴드갭(Energy Band-Gap)이 증가하는 결과를 나타낸다. 이와 같은 밴드갭 변화로 인해 conduction band와 valence band 간의 천이(Transition)에 의한 발광 파장이 변하게 된다. 더불어 이와 같은 양자제한효과를 나타내는 정도는 excitonic Bohr radius에 따라 달라진다. Excitonic Bohr radius보다 작은 크기를 갖는 양자점의 경우 강한 양자 제한 효과(Quantum Confinement Effect)에 의해 입자의 크기에 따라 다양한 발광 파장을 발생하게 된다(그림 2). 크기가 클수록 반도체 입자의 밴드갭이 작아지면서 장파장의 빨간색을 구현하고, 크기가 작을수록 밴드갭이 커지면서 단파장의 파란색을 구현하게 된다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 셀렌화카드뮴(CdSe) 기반 양



[Fig. 2] (a) Structures of Core/shell, (b) Quantum confinement effect and colors, depending on their sizes. (c) Luminescent wavelength of quantum dots.

자점의 경우 입자의 반지름을 조절하면 가시광선 전 영역을 나타낼 수 있으므로 디스플레이 응용에 매우 적합하다(그림 2). 양자점은 다양한 장점을 지니고 있다. 우선 크기 조절에 의한 양자제한효과를 통해 동일 조성의 양자점에서 다양한 스펙트럼을 방출할 수 있으며, 80% 이상의 매우 높은 양자효율(quantum yield)을 나타낸다. 또한 30 nm 이하의 발광 선폭은 기존의 형광체에 비해 매우 좁기 때문에 색순도가 매우 우수한 발광 스펙트럼의 확보가 가능하다. 아울러 양자점은 무기물 계열의 반도체 조성이기 때문에 유기물 계열의 형광 염료와 비교하여 우수한 광안정성(Photostability)을 가질 수 있다. 양자점은 핵(core)/껍질(shell)/ligand의 구조로 이루어져 있다. 주요 발광 현상은 수 nm 크기의 핵(core)에서 발생하며, 핵(core)를 둘러싼 껍질(shell)은 핵(core)보다 밴드갭이 큰 물질을 이용하여 발광 효율과 안정성을 높여주는 역할을 한다(그림 2).

밴드갭이 작은 핵(core)의 표면에는 발광 효율을 저하시키는 표면 결함이 많이 존재하기 때문에 핵(core) 표면에 거의 동일한 결정구조를 가짐으로써 격자 적합성이 우수하고 밴드갭이 큰 반도체 물질을 화학적인 방법으로 성장시켜 핵(core) 표면의 표면결함을 제거할 수 있다(그림 2). 핵(core)/껍질(shell) 구조는 양자점이 정제 과정이나 공정 과정에서 주변의 산소와 수분에 쉽게 산화되는 것을 보호하는 역할도 한다. 껍질(shell)의 두께가 증가할수록 화학적 안정성이 높아지지만 양자점의 양자 효율을 극

대화하려면 두께의 최적화가 필요하다. 최외곽에 위치한 ligand는 양자점이 용매에 잘 분산되도록 도와준다. 이러한 양자점의 합성은 주로 습식화학 합성법이 많이 사용되고 있다. 습식화학 합성법은 알맞은 전구체 (Precursor)의 선택과 반응 조건 (농도, 온도, 시간)을 조절함으로써, 다양한 재료와 나노입자 구조를 가진 반도체 양자점을 제조할 수 있다.

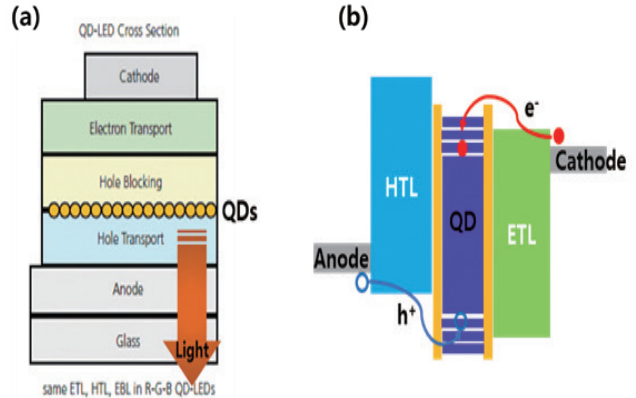
양자점 응용 기술

- 디스플레이소자 -

콜로이드 양자점 합성법이 크게 발전하여 최근 양자점을 저가에 대량으로 생산할 수 있게 되어 다양한 응용에 적용되기 시작했고, 현재 양자점을 디스플레이 양산적용을 통해서 우리나라 기업인 삼성전자 매출을 올리는 상황에 이르렀다. 양자점을 생산하고 있는 대표적인 기업은 미국 QD Vision, Nanosys, 영국 Nanoco 등이 있고, 미국 3M에서 LCD용 양자점 필름을 개발했다. 국외에서는 미국 MIT, 미국 로스알라모스 (Los Alamos) 연구소, 중국 과학원(Chinese Academy of Sciences) 등에서 소재/소자 연구개발을 했었다. 국내에서도 양자점에 대한 관심이 크게 높아져서, 소재/소자 연구개발에서는 삼성종합기술원, Dow Chemical, 나노스퀘어, 엘엠에스, 기계연구원, 한국과학기술원(KAIST), 서울대, 한국과학기술연구원(KIST) 등이 연구개발을 했었다.

양자점을 디스플레이 또는 조명에 적용하기 위한 연구는 두 가지 방향으로 진행되고 있다. 양자점을 LED로 여기시켜 빛을 내는 형광(Photoluminescence, PL) 방식과 전기적으로 여기시켜 빛을 내게 하는 전기발광(Electroluminescence, EL) 방식이 있다. 형광 방식의 경우는 LCD에 있는 BLU에 양자점을 넣어서 빛의 삼원색을 내어 LCD의 색재현 범위를 크게 개선하는 기술(QD-LCD)이다 [7].

양자점을 넣는 방식에 따라 다시 세 가지로 나눌 수 있다. 첫째, 청색 LED 패키지에 녹색, 빨강색 양자점을 넣는 방식, 둘째, 양자점을 유리관에 넣어서 측면에서 청색 LED로 여기시키는 방식, 셋째, 양자점을 고분자 필름에 분산시키는 방식이 있다. 현재 양자점 필름 방식이 양산성에 적합하여 선호되고 있으며, 2011년에 미국 3M과 나노시스가 공동으로 LCD용 양자점 필름(QDEF™)을 개발하여 세계 최대 가전 전시회(CES 2011)에서 발표했다



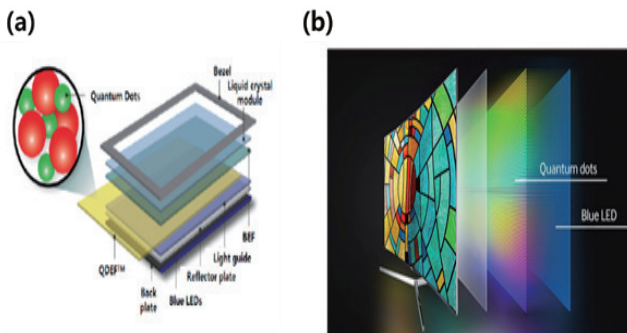
[Fig. 3] (a) Schematic device structure of the QD light emitting diode (QLED) consisting of substrate/Anode (transparent conducting oxide (TCO))/hole transporting layer (HTL)/QD emitting layer/electron transporting layer (ETL)/metal. (b) Schematic energy diagram of the standard QLED structure with pathway of hole injection and electron injection.

[7]. LCD용 컬러필터는 백색 LED 스펙트럼과 잘 맞지 않으나, 양자점 필름을 사용한 경우 빛의 삼원색인 청 녹색의 색순도가 높은 것을 알 수 있다. 따라서 National Television System Committee(NTSC) 기준 약 70% 수준인 LCD의 색재현범위를 100% 이상으로 높일 수 있다. 2013년 CES2013에서 소니가 양자점 기술을 채용하여 색재현 범위를 크게 높인 84인치 UHD LCD TV를 발표한 이후 여러 회사들이 QD-LCD 개발에 나서고 있다. 이미 아마존 전자책 (킨들파이어 HDX7)에 양자점 필름이 채용되었고, 중국의 TCL과 하이센스는 2014년 9월 독일에서 열린 가전전시회(IFA2014)에서 QD-LCD TV를 발표해서 큰 관심을 끌었다. LG전자에서도 대형 OLED TV를 2015년 1월 미국에서 열리는 CES2015에서 55, 65인치 QD-LCD TV를 전시 발표하였다 [8].

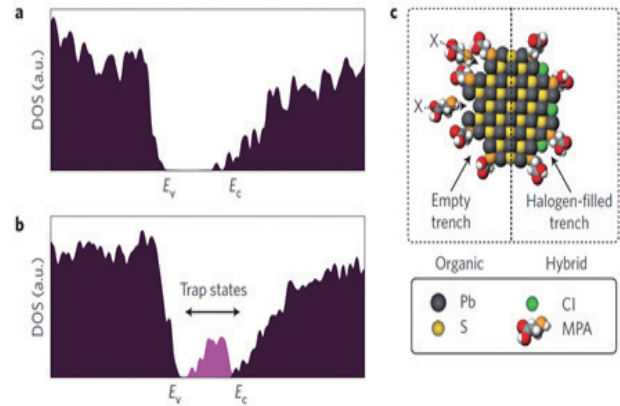
QLED는 그림 3에 보인 것과 같이 양쪽 전극에서 주입된 전자와 홀이 양자점 발광층에서 엑시톤을 형성하고, 엑시톤의 발광재결합(radiative recombination)을 통해 빛을 내는 구조이다. 그러므로 기본적으로 OLED와 동작원리가 동일하므로 OLED에서 개발된 중복되는 층(전자/홀 주입층 및 수송층 등)을 그대로 사용한 다층 소자 구조에서 발광층만 유기발광소재 대신에 양자점으로 대체하는 것과 같다. 따라서 이미 상용화되고 있는 OLED 생산 인프라를 거의 그대로 활용할 수 있다는 장점이 있다. 또한 양자점은 OLED용 유기인광 재료보다 가격이 싸며, 재료 사용효율이 낮은 진공증착방법 대신에 잉크

젯 프린팅(Inkjet Printing)이나 전사 프린팅(Transfer Printing) 등의 방법으로 화소를 형성하므로 재료 사용효율이 크게 높아질 수 있을 것으로 예상된다. 또한 전사 프린팅의 경우는 1 mm 이하의 화소 패턴을 형성할 수 있으므로 기존의 디스플레이로는 달성하기 어려운 초고해상도의 디스플레이를 구현하는 것이 가능하다. 따라서 이런 제조공정의 장점과 우수한 발광특성과 화질 등의 장점을 가지고 있으므로 QLED는 OLED 다음의 차세대 디스플레이 기술로 주목을 받고 있다. 그러나 아직 프린팅 공정을 이용한 디스플레이 양산 기술이 확보되지 않았기 때문에 QLED를 이용한 디스플레이 제품을 양산하는데 상당한 시간이 필요할 것으로 예상되었다.

그러나, 2015년 삼성전자는 LCD 패널과 백라이트 사이에 양자점 필름을 붙여 색재현율을 끌어올리는 방식으로 제작한 양자점 TV를 출시하였다. 최근, 삼성전자는 2017년 1월에 미국 라스베이거스 킵 메모리 얼라이브(Keep Memory Alive) 센터에서 전 세계 200여 미디어가 모인 가운데 2017년형 TV 신제품인 삼성 QLED TV 88인치 Q9F, 75인치 Q8C를 전격 공개했다. 삼성 QLED TV는 양자점에 메탈을 적용하는 새로운 기술로 화질의 수준을 대폭 높인 것이 특징이다. 헐리우드 스튜디오들의 콘텐츠 제작 기준인 DCI-P3 색영역을 정확하게 구현할 뿐만 아니라 이보다 더 세밀한 기준인 컬러 볼륨까지 100% 구현한다고 한다. 신제품 역시 이 방식에는 근본적인 변화가 없는 것으로 알려졌다. 대신 양자점 코어(핵심)에 메탈을 입히고 코어를 덮고 있는 셀 외곽도 산화알루미늄 소재를 적용해 높은 발광효율을 내면서 고순도의 색을 낼 수 있도록 했다.



[Fig. 4] (a) Schematic illustration of a LCD backlight unit (BLU) containing the QD film, named as quantum dot enhancement film (QDEFTM), developed by 3M and Nanosys. (b) Samsung Quantum dot SUHD TV



[Fig. 5] (a) DFT calculation of the density of states (DOS) for a charge-balanced quantum dot with a clean bandgap. (b) DFT calculation of the DOS for a non-charge-balanced quantum dot (containing half the number of ligands as the quantum dot in (a), showing a drastic increase in the midgap DOS associated with trap levels (trap states are plotted in light pink). In the case of a film with a significant density of midgap traps, the quasi-Fermi level separation (and therefore VOC) under the same illumination is limited by the filling of the midgap states. (c) Schematic crosssection of a PbS CQD with organic passivation (left) based on MPA, an alkanethiol, and the hybrid passivation scheme (right), in which both MPA and halides are present after solution-phase treatment and solid-state exchange.

- 태양전지 -

최근에 많이 연구되고 있는 근/적외선 흡/발광이 가능한 납 칼코젠 계열 양자점은 높은 유전상수로 인해 생성된 엑시톤 (Exciton)이 쉽게 전자와 정공으로 분리되며, 하나의 광자를 흡수하여 두 쌍 이상의 엑시톤 생성이 가능하고, 저가의 용액공정이 가능하기 때문에 태양전지, 광검출기 분야에 응용될 수 있다.

여기서는 화학적 표면 처리를 통한 양자점을 활성층으로 사용한 응용, 구조 변화를 통한 단락 전류 증가, 표면 개질을 통한 개방 전압 증가, 그리고 인터레이어 (interlayer) 사용을 통한 효율 증가를 통해서 각각의 태양전지 응용을 연구 보고하였다.

첫번째로 화학적 표면 처리를 통한 양자점의 전기적 특성 증가를 통해서 효율 향상시키고 안정화 할 수 있는 연구를 진행했었다. 큰 엑시톤 보어 반지름을 가지기 때문에 쉽게 에너지 준위를 바꿀 수 있어 양자점 태양전지로 널리 사용되는 납계열 {PbX (X: S, Se)} 양자점은, 결정화 구조에서 극성 방향인 (111)과 비극성 방향인 (100) 방

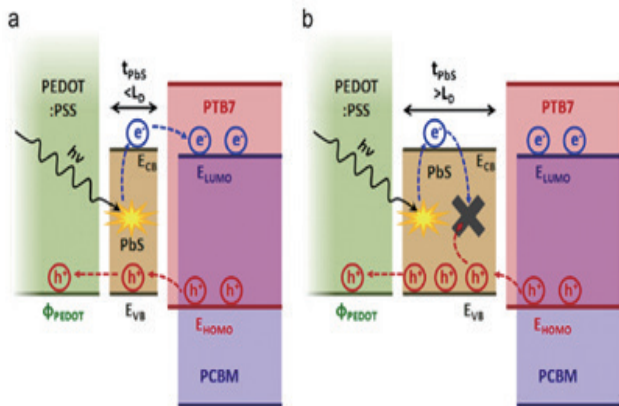
향이 실제 양자점 표면과 리간드가 결합하는 표면으로써 PbX 양자점의 경우 (100) 방향에 납(Pb) 원자로 구성 되어 있고 (111) 방향은 X 원자로 구성되어 있다. 전체적인 양자점의 전하 균형은 납(Pb) 원자의 비율 조절로 유지할 수 있으나 이러한 완벽한 전하의 균형을 맞추는 것은 실제로 쉽지 않음으로써 양자점의 중간 에너지 준위(결합 에너지 준위)가 생기는 주요한 이유가 된다 [10]. 중간 에너지 준위는 실질적 소자에서 아주 중요한 역할을 하며 생성된 전하의 이동, 확산이 소자 내부에 큰 영향을 미친다. 만약 중간 에너지 준위가 없으면 이러한 전하의 이동 및 양자점의 전기적 성질이 크게 향상하므로 실제 소자 효율 증대에 큰 영향을 미친다. 양자점에서 중간 에너지 준위 문제가 제거 된다면, 태양전지 소자에 제작에서 효율 증가 시킬 수 실마리를 제공 할 수 있다. 이러한 중간 에너지 준위를 없애기 위해서, 양자점 표면에 할로젠 치환을 통한 양자점 표면의 빈공간을 메우고 이를 통해서 중간 에너지를 제거하여 양자점 전체의 전하 균형을 만들어 주는 역할을 하는 연구를 보고하였다 [9].

또 다른 연구팀에서는 양자점의 안정성 원리에 대해 규명하고, 대기중에서 안정성이 뛰어난 직경 1.5 nm 크기의 황화납 (PbS) 양자점을 합성하는 데 성공했다. 또한 범밀도 함수 이론 (DFT)을 이용한 계산을 통해서 황화납 양자점이 작은 입자에서 큰 입자로 성장해 감에 따라 그 표면은 (111)면의 비율이 높은 octahedral 모양에서 (100)면의 비율이 많은 cuboctahedral 모양으로 전이되는 현상을 보고하였다. 올레이트 리간드로 패시베이션 되어 있

는 (111)면이 우세할수록 대기 중에 산소와 접촉할 수 있는 면이 없어지기 때문에 크기가 작은 octahedral 황화납 양자점의 안정성이 높아지게 된다는 것을 연구 보고하였다 [10].

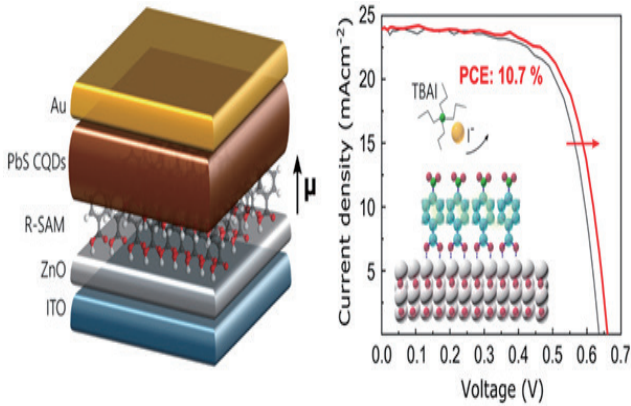
두 번째는 양자점을 사용한 태양전지의 구조 변화를 통한 단락 전류 증가시키는 응용방법이다.

양자점 태양전지 만의 독특한 장점은 태양에너지 중 가시광선 영역뿐만 아니라 적외선 영역까지 매우 넓은 스펙트럼 영역을 효율적으로 사용할 수 있는 것이다. 이는 다른 태양 전지와와의 시너지 효과를 기대할 수 있다. 차세대 태양전지 중 유기 태양전지는 현재 많은 발전을 거듭하여 현재 10% 이상의 광변환 효율이 보고 되고 되었다. 이에 양자점 태양전지의 장점과 유기 태양전지의 장점을 극대화 시키기 위해서 두 재료를 하나의 소자에 넣음으로써 고효율의 하이브리드 태양전지를 제작하는 연구가 진행되고 보고 되었다. 현재 많은 태양전지 소자로 사용하고 있는 재료인 PbS와 PTB7 계열의 유기물질은 에너지 준위가 상이하여 두 가지 물질을 접합하여 소자로 제작하기에는 에너지 손실이 일어 날수 있다. 이를 극복하기 위해서는 에너지 손실을 최대한으로 줄이면서 접합을 해야 하므로 재료 자체의 엑시톤(exciton) 확산 길이를 고려하여 생성된 전자(electron)-정공(hole) 쌍을 손실을 최소화 시키면서 다른 층으로 전달 해야 한다. 이러한 엑시톤 확산 길이를 통한 물성특성의 이해는 하이브리드 태양전지를 제작하기 위해서 아주 중요한 요소로 작용한다. PbS 양자점의 경우 확산 길이가 약 30 nm 정도이고 PbS층을 이보다 얇은 박막으로 형성할 경우 생성된 캐리어의 손실을 최소화 하면서 유기층으로 효과적으로 전달할 수 있으므로 소자의 구조는 투명전극 위에 PEDOT:PSS의 전공수송층과 30 nm 이내의 얇은 PbS 양자점층 그리고 벌크 이종접합을 이루고 있는 유기층, 마지막으로 Al 금속 전극층으로 구성 할 수 있다. 이 구조를 통하여 태양전지 소자 최대 효율 7.56%에서 8.30%의 광변환 효율 증가와 전류를 2~3 mA/cm² 증가시킬 수 있다고 연구 보고 하였다 [11].



[Fig. 6] (a) e-h pair generation and successful extraction through the materials stack by carriers migrating to their transport phases. (b) A thicker PbS QD layer with insufficient diffusion length go guarantee carrier extraction, thus resulting in charge recombination.

세 번째 양자점 태양전지 응용방법은 표면 개질을 통한 개방 전압 증가하는 방법이다. 양자점 태양전지는 다른 박막 태양전지에 비해서 높은 단락전류를 발생시킬 수 있는 것에 비해서 상대적으로 낮은 개방전압을 가진다. 낮은 개방전압을 극복하기 위해서는 p-type의 양자점 층과 n-type 층인 유기물 및 금속 산화물 층의 접합 부분에

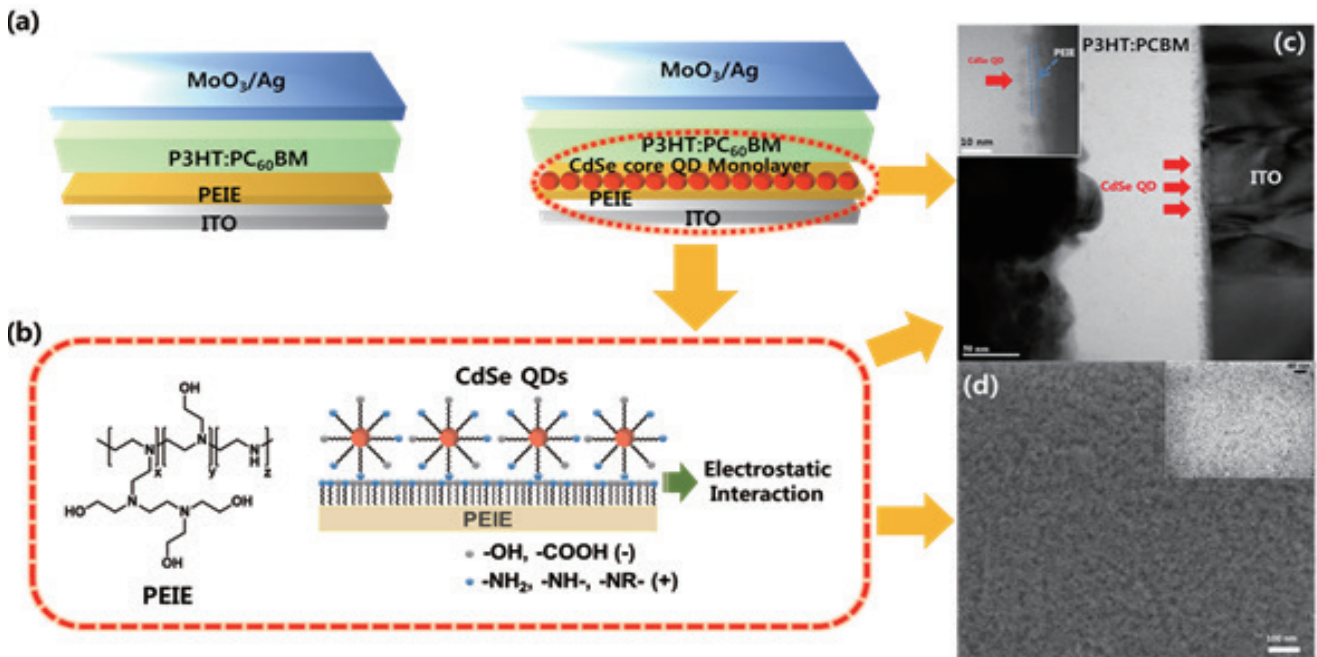


[Fig. 7] (a) Representation of a prototypical colloidal quantum dot (CQD) solar cell structure including a SAM between the ZnO and the PbS CQD film. (b) XPS spectra of N 1s species of NPA and NBA acids SAMs on ZnO after one CQD ligand exchange step (TBAI + MeOH) shows how aliphatic SAMs are damaged through the process as opposed to conjugated, robust R-SAMs.

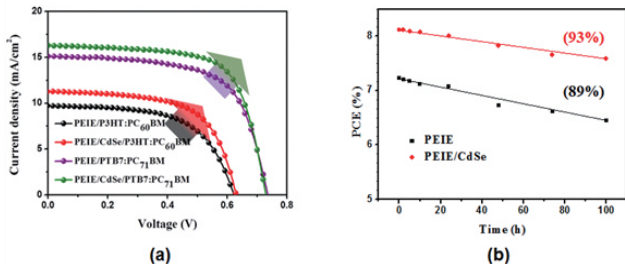
에너지 손실을 줄임과 동시에 두 층간의 에너지 준위 변화를 통하여 가능하다. 역방향(inverted) 양자점 태양전지는 p-type인 양자점 층의 표면 개질을 통하여 에너지 준위 변화를 유도할 수 있다. 양자점 층위에 이온 형태를

띄고 있는 분자를 단분자 형태로 결합시킴으로써 양자점 층의 비공유 전자쌍과 이온 단분자를 배위 결합하여 그위에 n-type 물질을 도포하여 소자를 p-n 형태로 만들 수 있다. 이온 단분자가 +와 - 전하를 띄고 있기 때문에 그 배열 방향에 따라서 에너지 준위를 변화시킬 수 있다. 이렇게 잘 배열된 소자 내부의 전하들은 소자의 효율에 영향을 미친다. 개방 전압은 p-n 접합의 에너지 차이에 결정됨으로써 이온 단분자 소자를 통하여 역방향 태양전지의 최대 개방전압을 증가시킬 수 있는 연구 내용을 보고하였다 [12].

정방향 양자점 태양전지는 투명 전극 위에 금속 산화물을 도포하고 그 위에 양자점을 도포한 후 마지막으로 금속 전극을 증착하여 소자를 완성하였다. 금속 산화물의 표면은 -O, -OH 등으로 이루어져 있으므로 -COOH와 강한 배위 결합을 이룰 수 있다. 자가 조립 물질인 Amino Benzoic Acid (ABA) 는 acid 그룹에 있는 카르복실 그룹과 강한 파이 결합을 하고 있는 벤젠링과 양자점과 강한 결합을 할 수 있는 아민 그룹으로 이루어져 있다. 카르복실 그룹과 아민 그룹 전하의 차이로 인하여 다이폴의 전체 전하가 형성 되어 금속 산화물의 표면의 에너지 준위를 변화시킬 수 있다. 최근 ABA를 이용하여 개방 전압을



[Fig. 8] a) Schematic structure of the inverted PSCs with and without the QDs monolayer. b) Chemical structures of PEIE (left). The magnified image of the electrostatic interaction between the functional groups of PEIE and QDs (right). c) TEM image of the cross-section of the PSCs with a CdSe monolayer. d) SEM image of CdS



[Fig. 9] D. I. Son and co-workers demonstrate inverted polymer solar cells (iPSCs) containing a quantum dot (QD) monolayer that bonds with the low-work function (WF) organic material polyethylenimine ethoxylated (PEIE) by electrostatic interaction. (a) The PEIE/monolayered QD heterostructures serve as the electron transport layer, absorption layer, and surface plasmon resonance (SPR) trigger for improving photovoltaic performance. The iPSCs enhance the power conversion efficiency (PCE) more than 20%, with an 8.1% maximum PCE. (b) PCEs as a function of storage time for unencapsulated PTB7:PC71BM inverted solar cells fabricated with/without the CdSe monolayer in air under ambient conditions.

0.64 V에서 0.66 V로 증가시켜 양자점 태양전지 최대 효율 10.7%를 얻었다 [12].

마지막으로 네번째는 양자점을 인터레이어(interlayer) 사용을 통한 효율 증가시키는 방법이다. 이러한 양자점의 활성층 부분을 향상시킬 수 있는 연구가 있는 반면에, 양자점을 interlayer로 사용하여 소자의 carrier transport를 향상시켜 효율 증가시키는 연구도 진행되고 있다.

유기태양전지에서 태양광을 흡수하여 전자(Electron)와 정공(Hole)을 형성하는 광활성층 (Active layer)이라 불리는 유기물층은 보통, 전자 주게 물질 (Donor)와 전자 받게 물질 (Acceptor)의 혼합층으로 이루어져 있다. 하지만, 유기태양전지의 특성상 광활성층의 두께는 제한적이고 광활성층에 사용된 유기물질의 종류에 따라 고유의 특성이 존재하므로 태양광의 전 파장 영역에서 100% 흡수할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 연구팀은 유기태양전지의 표면 개질 층인 PEIE 표면 위에 ‘카드뮴 셀레나이드 (CdSe)’를 수 나노미터 두께인 단일층으로 코팅하였다.

기존에 사용된 자외선 영역의 파장을 가지는 넓은 밴드갭의 금속 산화물 나노입자는 전자 수송층으로만 사용했었기 때문에 효율을 향상시키기에는 많은 제약이 있었다. 이 연구에서 가시광선 영역의 파장을 가지는 양자점을 사용하여, 단일층 구조로 형성하여 기존의 금속 산화물 나노입자가 했었던 전자수송층 역할을 물론이고, 일정한 광

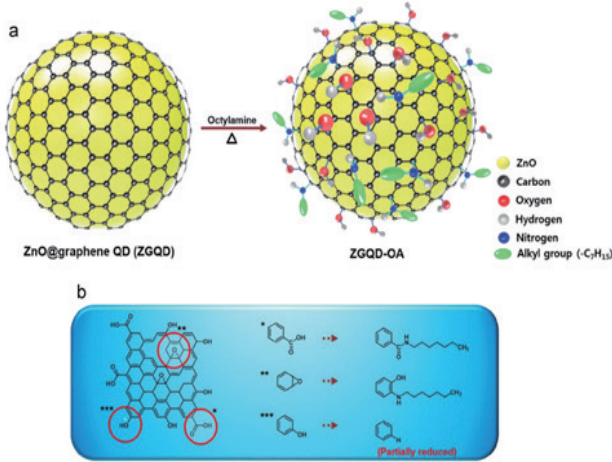
흡수, 광산란, 플라즈모닉 특성 등의 다기능한 역할로 기존보다 20%이상 효율을 증가함과 동시에 안정성도 개선됨을 확인하였다 [13].

또한, 친환경적인 산화아연-그래핀 양자점 (ZnO-graphene QDs)을 표면처리 하여 그래핀의 계면의 결합을 줄여 캐리어 이동을 향상시키는 연구보고가 있다.

일반적으로, 유기태양전지에서 태양광을 흡수하여 전자(Electron)와 정공(Hole)을 형성하는 광활성층(Active layer)이라 불리는 유기물층 (PTB7 혹은 PTB7-Th 고분자 물질)은 태양광을 받아 전자를 내놓는 ‘전자주게물질’(Donor)과 전자를 받아서 전극으로 전달해주는 ‘전자받게물질’(Acceptor; PCBM: 탄소나노물질)의 혼합층(탄소복합구조)으로 이루어져 있다. 하지만, 태양전지의 효율 및 안정성을 보장하기 위해서는 몇 가지의 원활한 소자구동을 위한 전자수송층(electron transport layer), 정공수송층(hole transport layer), 전자주입층(electron injection layer), 정공주입층(hole injection layer) 등이 도입 되어야한다.

연구팀은 또한 기존의 표면 개질 고분자층(PEIE)을 사용한 구조에서는 ITO (Indium tin oxide: 투명전극)전극의 일함수를 낮춰주고 태양전지의 전기적 성능을 증가시켜주는 역할을 해주는 데에만 그쳤으나, 광활성층에서 나오는 전하를 효과적으로 이동시켜줄 수 있도록 전자수송층을 도입하였고, 기존에 사용된 자외선 영역의 파장을 가지는 넓은 밴드갭의 금속 산화물 나노입자(ZnO)는 전자 수송층으로만 사용했었기 때문에 효율을 향상시키기에는 많은 제약이 있었다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 기존의 금속산화물에 전기전도도가 우수한 그래핀을 겹질로써 감싸고 이를 화학적으로 기능화를 시켜주게 되면 유기용매 분산도가 향상되고, 그래핀 계면의 결합도 줄어들어 전하이동도도 향상되며 표면 개질 고분자 층위에 코팅하게 되면 거칠기(roughness)또한 줄어들게 되므로 이는 균일한 박막이 형성되는데 도움을 준다. 또한, ITO전극에 표면개질 고분자만 존재했을 때 보다 일함수가 낮아져 생성된 전하가 빠르게 이동할 수 있다는 것을 의미한다. 이러한 이점을 통해 태양전지의 전기적인 성능과 다기능한 역할로 기존보다 약 17.8%이상 효율을 증가함과 동시에 안정성도 개선됨을 확인하였다 [14].

개발된 ‘기능화된 산화아연-그래핀 양자점 단일층’은 단순한 용액공정을 통하여 쉽고 빠르게 형성할 수 있고, 기존의 산화아연-그래핀 양자점보다 우수한 단일층 형성

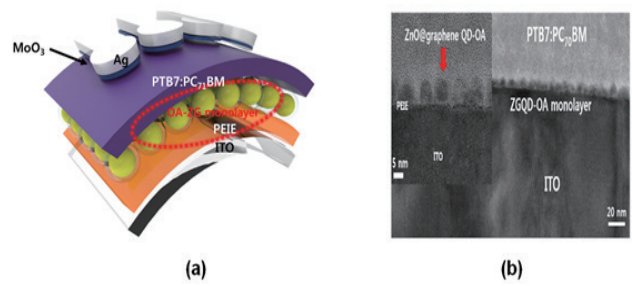


[Fig. 10] (a) Chemical modification (functionalization) process and characterization. Schematic illustration of chemical modification from ZnO@Graphene quantum dots (ZGQDs) to octylamine functionalized ZnO@Graphene quantum dots (ZGQD-OAs). (b) Surface functionalization through chemical reactions of graphene nanoshell.

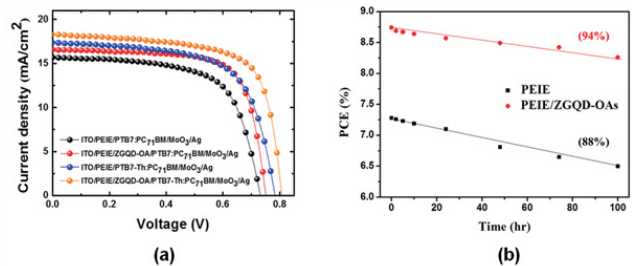
을 보이며 효과적으로 광활성층에서 생성된 전자가 전극으로 원활하게 이동하는 것에 도움을 주게 되어 태양전지의 광전 변환 효율의 증대를 가져 오게 된다.

기존 그래핀 표면에는 존재하지 않는 -NH 또는 -NR 기능기 (Yellow: ZnO, Black: Carbon, Red: Oxygen, Grey: Hydrogen, Blue: Nitrogen, Green: Alkyl group(-C₇H₁₅))가 옥틸아민(Octylamine)을 통해 그래핀 표면에 형성 됨으로써 유기용매 분산도를 높이고 PEIE층과 더욱 강한 전기적 결합으로 인해 박막 형성 시 균일한 단일층을 형성하고 이를 통해 증가된 태양전지의 효율과 안정성에 기여 하였다.

(a)에서 볼수 있듯, 기능화된 산화아연-그래핀 양자점을 소자로 제작하기 위해 단일층으로 형성시킨 역구조 솔라셀 구조로 형성되며, (b)와 같이 솔라셀 소자에서 기능화된 산화아연-그래핀 양자점이 단일층으로 형성된 형상을 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope: TEM)으로 단일층 구조체의 단면을 측정하여 확인하였다. 이 구조체를 통해서 유기용매 분산도도 좋아지며 표면 개질 고분자 층위에 코팅하게 되면 거칠기(roughness)또한 줄어들게 되고 이는 태양전지소자의 활성 폴리머 물질이 균일한 박막이 형성되는데 도움을 주게 되고, 이는 ITO전극에 표면개질 고분자(PEIE)만 존재했을 때 보다 일함수가 낮아져 생성된 전하가 빠르게 이동할 수 있다는 것을 의미한다.



[Fig. 11] (a) Devices fabrication process and characterization. Device structure of the inverted PSCs without the ZGQD-OAs Monolayer. (b) Cross-sectional TEM image of the inverted PSCs with a ZGQD-OAs monolayer and magnified image of ZGQD-OAs/PEIE/ITO layer (inset).



[Fig. 12] (a) J-V characteristics of the inverted PSCs with/without the ZGQD-OAs monolayer under the illumination of AM1.5, 100 mWcm⁻². (b) PCEs as a function of storage time for unencapsulated PTB7:PC₇₁BM inverted solar cells fabricated with/without ZGQD-OAs monolayer in air under ambient conditions.

이러한 효과로 기능화된 산화아연 그래핀 양자점 단일층을 이용하여 제작된 역구조 유기태양전지의 특성은 태양전지소자의 광 에너지 전환 효율(power conversion efficiency: PCE)은 최대 10.3% 이상 나타났고, 양자점 단일층에 의해 형성된 역구조 유기태양전지는 대기와 접촉에서 안정성 증가 확보가 가능하므로, 기능화된 양자점 없는 소자와 비교해서 효율의 안정성이 94%까지 유지되는 것을 보여준다.

- 광전기화학소자 -

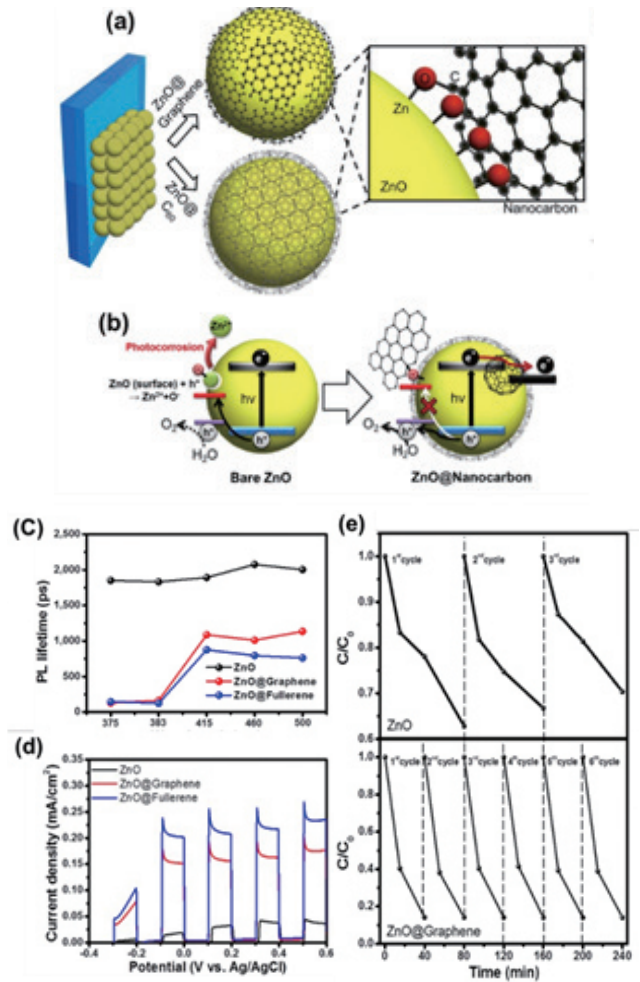
태양광을 수소 에너지로 바꾸는 에너지 전환 소자에는 광전기화학소자(photoelectrochemical cell)가 대표적인데, 차세대 탄소나노소재재료인 그래핀 양자점과 풀러렌(C₆₀)을 산화아연(ZnO) 양자점 보호막으로 코팅해 광전기화학적 응답 성능과, 장기 안정성이 획기적으로 개선한 광전기화학소자를 연구 보고하였다. 광전기화학소자에서 태양광을 흡수하여 전자(Electron)와 정공(Hole)을 형성

하는 광양극(photoanode)으로 산화아연(ZnO)은 친환경 소재로 각광받는 재료이나, 전해질과의 접촉 시 빛에 의한 부식이 일어나 생성된 정공이 쉽게 유실되거나 표면에서 전자와 정공이 재결합(recombination) 되는 등 전자 전달 효율이 매우 좋지 못하였다. 또한, 순수한 산화아연은 표면에 노출된 불안정한 산소 원자에 의해 쉽게 광부식이 발생한다. 이런 이유로 소자의 안정성이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 연구팀은 탄소나노소재를 구형으로 된 산화아연 양자점 구조 표면에 완전히 코팅이 가능한 산화아연 양자점을 제작했다. 산화아연의 광부식을 해결하기 위해 용액 상태의 그라파이트 산화물, 풀러렌 산화물 등을 함께 넣고 반응 시켰다. 그 결과 화학적 반응을 통해 산화아연 양자점을 그래핀 양자점 또는 풀러렌이 균일하게 감싸는 핵-껍질(핵-산화아연양자점, 껍질-그래핀 양자점, 풀러렌)구조를 가진 양자점을 제작할 수 있었다.

제작된 양자점은 장기 안정성이 매우 큰 폭으로 향상되었는데, 이는 그래핀 양자점과 풀러렌과 같은 탄소나노소재들이 산화아연을 감싸면서 산화아연과 결합할 때 산화아연 표면의 산소 원자와 결합하여 빠른 전하분리를 일으켜 광부식을 억제하기 때문이다. 뿐만 아니라, 빛을 흡수한 전하들의 이동 속도가 큰 탄소나노소재에 의해 전하 이동 효율이 대폭 향상되어 같은 면적과 두께를 갖는 순수한 산화아연 양자점 소자의 광전류밀도보다 7배 이상 개선되어 소자의 광전기화학적 성능 또한 동시에 크게 개선되었다. 또한, 광촉매적 성능을 확인하기 위해 시행한 유기물 광분해 (photodegradation) 실험 결과 순수한 아연산화물 양자점보다 약 10배 이상 향상된 반응 속도를 보였다 [15].

또한, 연구팀은 다층그래핀을 구형으로 된 산화아연 양자점 구조 표면에 완전히 코팅이 가능한 산화아연 양자점을 제작했다. 기능화된 다층그래핀을 산화아연 양자점 전구체와 함께 넣고 반응 시켜 화학적 반응을 통해 산화아연 양자점을 다층그래핀이 균일하게 감싸는 핵-껍질 구조를 가진 양자점을 제작할 수 있었다 [16].

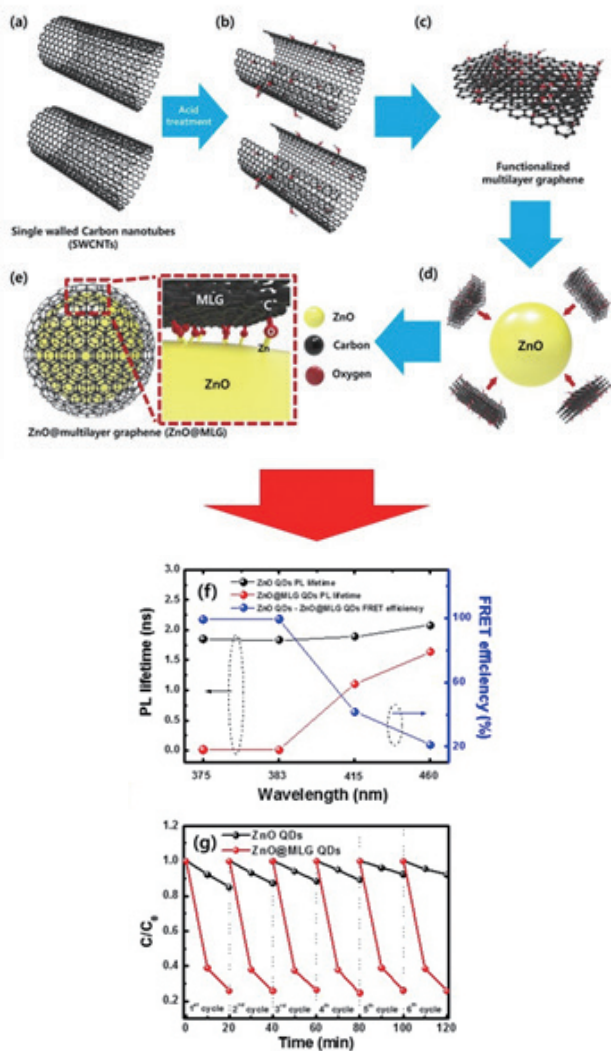
이 산화아연-다층그래핀 양자점은 껍질인 다층그래핀이 전하분리를 빠르게 하여 전자의 수명이 산화아연 양자점인 핵으로만 가지는 양자점에 비하여 100배 빠름을 보였으며 이는 다층 그래핀이 산화아연과 결합할 때 산화아연 표면의 산소 원자와 결합하여 매우 빠르게 전하분리가 가능함을 의미하며 이에 따라 산화아연의 광부식을 억제할 수 있어 안정성이 매우 큰 폭으로 향상된다. 뿐만 아니



[Fig. 13] (a) Schematic of photoanode composed of graphene and C60 nanoshells on the ZnO inner core surface, and the magnified image of chemical bonding between the functional groups and Zn²⁺ (Zn-O-C bonding). (b) Schematic of water oxidation of ZnO-nanocarbon core-shell QDs. (c) PL life time graph for bare ZnO, ZnO-graphene, and ZnO-C60 QDs at 375, 383, 415, 460, and 500nm. (d) Current density to potential (J-V) curves under on/off chopped light at 0.6 V vs. Ag/AgCl (e) photodegradation stability test. The sample powders were collected and re-dispersed in new Rh.B solution with a time interval; 80 min interval for ZnO and 40 min interval for ZnO-graphene.

라, 빛을 흡수한 전하들의 이동 속도가 큰 탄소나노소재에 의해 전하 이동 효율이 대폭 향상되어 소자의 광전기화학적 성능 또한 동시에 크게 개선됨을 확인하였다. 이는 기존 광전기화학적 소자의 효율보다 4.3배 이상 개선된 것이다.

그외의 태양광 집광기, 레이저, 광센서, 바이오 이미지



[Fig. 13] (a) Schematic of photoanode composed of graphene and C60 nanoshells on the ZnO inner core surface, and the magnified image of chemical bonding between the functional groups and Zn²⁺ (Zn-O-C bonding). (b) Schematic of water oxidation of ZnO-nanocarbon core-shell QDs. (c) PL life time graph for bare ZnO, ZnO-graphene, and ZnO-C60 QDs at 375, 383, 415, 460, and 500nm. (d) Current density to potential (J-V) curves under on/off chopped light at 0.6 V vs. Ag/AgCl (e) photodegradation stability test. The sample powders were collected and re-dispersed in new Rh.B solution with a time interval; 80 min interval for ZnO and 40 min interval for ZnO-graphene.

등 다양한 응용분야를 가지고 있어서 현재 많은 연구가 진행중에 있다.

맺음말

양자점에 대한 응용연구는 지난 1980년대 초에 첫 보고가 된 후 최근까지 수 많은 연구자들에 의해서 연구되고 있다. 콜로이드 합성법이나 자기조립 생성법 등에 의해 다량의 양자점들을 안정적으로 생성하는 방법들이 개발되면서부터 양자점의 물리현상 및 응용에 대한 연구가 획기적으로 증가하였다. 입자의 크기에 따라 발광파장을 조절할 수 있으며, 발광스펙트럼의 반치폭이 좁은 특성을 가지고 있다. 이러한 양자점의 우수한 구조적, 전기적, 광학적 특성은 기존의 벌크 소재가 지니고 있는 물리적인 한계를 뛰어넘는 것으로서, 양자점의 응용분야는 전자 메모리, 양자 컴퓨터와 같은 응용뿐만 아니라 반도체 레이저/광증폭기, 디스플레이, 태양전지, 바이오 이미징과 같은 광학소자도 포함하고 있다. 양자점 LED 기반 과학기술 분야에 대한 국내 연구는 세계수준으로 올라와 있으며, 다른 응용 분야도 또한 세계적인 연구수준으로 활성화될 것임을 기대 해본다.

References

- [1] J. M. Caruge, J. E. Halpert, V. Wood, V. Bulovic, M. G. Bawendi, Nature Photon. 2, 247-250 (2008).
- [2] J. Lim, M. Park, W. K. Bae, D. Lee, S. Lee, C. Lee, K. Char, ACS Nano, 7 (10), 9019-9026 (2013)
- [3] D. I. Son, B. W. Kwon, D. H. Park, W.-S. Seo, Y. Yi, B. Angadi, C.-L. Lee and W. K. Choi, Nature Nanotech. 7, 465-471, (2012).
- [4] T.-H. Kim, K. -S. Cho, E. K. Lee, S. J. Lee, J. Chae, J. W. Kim, D. H. Kim, et al, Nat. Photon. 5, 176-182, (2011).
- [5] T.-H. Kim, D.-Y. Chung, J. Ku, I. Song, S. Sul, D.-H. Kim, K.-S. Cho, et al, Nat. Commun. 4, 2637, (2013).
- [6] J. Kim, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, and E. Sargent, Adv. Mater., 25, 4986-5010 (2013).
- [7] J. Chen, V. Hardev and J. Yurek, Information Display 1/13, 2 (2013).]
- [8] Nanomarkets Report # Nano-647 (2013. 9. 23).
- [9] A. H. et al. Nature Nanotech. 7, 577-582 (2012).
- [10] H. Choi, J. H. Ko, Y. H. Kim, S. J. Jeong, Am. Chem. Soc., 135, pp. 5278-5281. (2013)
- [11] Gi-Hwan, K. et al. Nano energy 13, 491-499 (2015)
- [12] Gi-Hwan, K. et al. Nano lett. 15, 11 7691-7696 (2015)
- [13] B. J. Moon, S. Cho, K. S. Lee, S. Bae, S. Lee, J. Y. Hwang, B. Angadi, Y. Yi, M. Park, D. I. Son, Adv. Energy Mater. 5, 1401130 (2015)
- [14] B. J. Moon, K. S. Lee, J. Shim, S. Park, S. H. Kim, S. Bae, M. Park, C. Lee, W. K. Choi, Y. Yi, J. Y. Hwang, D. I. Son, Nano Energy 20, 221-232 (2016)
- [15] J. K. Kim, S. Bae, W. Kim, M. J. Jeong, S. H. Lee, C. Lee, W. K. Choi, J. Y. Hwang, J. H. Park, D. I. Son, Nano Energy 13, 258-266 (2015)
- [16] J. Shim, J. K. Kim, K. S. Lee, C. Lee, M. Ma, W. K. Choi, J. Y. Hwang, H. Y. Yang, B. Angadi, J. H. Park, K. Yu, D. I. Son, Nano Energy 25 9-17 (2016)