

CdSe 나노입자 형광층 구조에 따른 백색 LED 발광 특성 연구

정원근 · 유홍정 · 박선희 · 전병희 · 김성현[†]

고려대학교 화공생명공학과
136-701 서울시 성북구 안암동 5가
(2010년 10월 4일 접수, 2010년 11월 11일 채택)

Luminescence Properties of White LED with Different CdSe nanoparticles Phosphor Layer

Wonkeun Chung, Hong Jeong Yu, Sun Hee Park, Byung-Hee Chun and Sung Hyun Kim[†]

Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University, 5-ga, Anam-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-701, Korea
(Received 4 October 2010; accepted 11 November 2010)

요 약

TOPO/TOP로 안정화된 CdSe 반도체 발광 나노입자를 용해열 방법을 이용하여 합성하였다. 합성 온도 및 시간 조절을 통하여 540 nm 녹색 발광과 620 nm 적색발광 CdSe 나노입자를 얻었다. 형광체 변환 백색 발광다이오드(LED)는 460 nm 발광 InGaN 발광다이오드(LED) 여기원(excitation)과 540, 620 nm 발광 CdSe 나노입자 형광체를 결합하여 제작하였다. CdSe 나노입자 형광층은 녹색과 적색이 혼합된 단층과 분리된 다층구조로 이루어졌으며, 형광층 구성에 따른 백색 LED 소자의 특성 차이를 비교하였다. 단층구조 백색 LED는 20 mA에서 5.78 lm/W의 효율을 가지며, 형광층 내에서의 에너지 전이로 인하여 적색광이 강한(0.36, 0.45)의 색좌표를 보였다. 반면 다층 구조 백색광 LED는 20 mA에서 7.28 lm/W의 효율과 순수 백색광 영역인(0.32, 0.34)의 색좌표를 나타냈다. 또한, 400 nm의 청자색 LED를 여기원으로 적용 시, 소자의 효율이 8.76 lm/W로 증가하였다.

Abstract – TOPO/TOP capped CdSe nanoparticles were synthesized via thermal-solvent method. The 540 nm green and 620 nm red emitting CdSe nanoparticles were obtained by controlling the reaction time and temperature. Phosphor conversion white LED was produced combining a 460 nm emitting InGaN LED chip as an excitation source with 540 and 620 nm CdSe nanoparticles as phosphors. The single or double phosphor layer was fabricated by mixing with epoxy, and investigated the effects on the luminous properties of the white LED. The single phosphor layer white LED showed 5.78 lm/W with CIE of (0.36, 0.45) in reddish white, and the double phosphor layer white LED showed 7.28 lm/W with that of (0.32, 0.34) in pure white at 20 mA. When the 400 nm near-UV LED was applied to optical pumping source, the luminous efficiency of white LED was enhanced to 8.76 lm/W.

Key words: CdSe, White LED, Nanoparticle, Phosphor

1. 서 론

형광체 변환 백색 발광다이오드(Phosphor Conversion White Light Emitting Diodes, PC-White LED)는 고효율, 안정성, 경제적, 친환경적 차세대 고체 조명 광원으로 주목 받고 있다. 대표적인 형광체 변환 백색 LED는 여기(excitation)원으로 사용되는 InGaN 청색 발광다이오드와 YAG:Ce 황색 형광체로 이루어져 있다. 전류가 주입되면 InGaN 발광다이오드(LED)부터 청색 빛이 방출되며, 일부 청색 빛이 YAG:Ce 형광체에 재흡수되어 황색 빛이 방출되게 된다. 결국 청색 LED로부터 발산하는 청색광과 그 빛의 일부를 여기시켜 얻어지

는 YAG:Ce 형광체의 황색광이 합쳐져서 백색광을 나타내게 된다. 그러나 청색과 황색으로 이루어진 백색 LED 소자는 높은 발광효율을 보이지만 적색 영역 발광 부족으로 인한 낮은 연색지수와 작동전류에 따른 색상의 변화로 인하여 조명용으로 적용하기에는 어려움이 따른다[1].

이를 해결하고자 청색 LED 여기원과 녹색, 적색 두 가지 형광체를 결합하는 방법이나 청자색(near-UV) LED를 이용하여 청색, 녹색, 적색 형광체를 동시에 여기시키는 방법이 제시되고 있다. 이를 위해, 희토류나 전이 금속이 치환된 형태의 각종 무기물[2-4], 유기 염료[5], 나노크기의 반도체 화합물[6] 등이 새로운 LED용 형광체로 연구되고 있다. 그 중 나노(nano) 미터 크기를 가지는 금속 반도체 화합물은 마이크로(micro) 미터 크기의 입자와는 전혀 다른 물리화학적 성질과 광전자 특성[7,8]으로 인해 많은 각광을 받고 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kimsh@korea.ac.kr

[‡]이 논문은 고려대학교 홍석인 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

CdSe, CdS, CdTe 및 ZnS 등의 II-VI족 반도체 화합물은 벌크(bulk) 일 경우 에너지 밴드 갭이 근적외선 영역에 해당하나, 입자 크기가 작아짐에 따라 양자구속효과로 인해 가시광선 영역의 에너지 밴드 갭을 가져서 가시광선 영역의 광소자 소재로 많이 활용될 수 있다. 특히 CdSe 반도체 나노입자는 넓은 흡수 파장대, 높은 발광효율, 좁은 발광 반폭값(Full Width at Half Maximum Value, FWHM)뿐 아니라 동일한 조성으로 이루어졌다 하더라도 입자 크기 조절을 통해서 470-650 nm의 가시광선 전 영역에서 빛을 방출할 수 있어서 고효율 LED용 형광체로 적용이 가능하다.

이미 CdSe 반도체 나노입자 형광체를 에폭시(epoxy)나 실리콘(silicone) 등 투명한 수지에 분산시켜 LED 칩에 코팅하는 방법으로 구현된 백색 LED 소자에 대한 연구는 보고된 바 있으나[9-11], CdSe 발광 나노입자 형광층의 구조 및 분산제에 대한 연구는 미흡한 상태이다. 본 연구에서는 TOPO/TOP로 안정화된 녹색과 적색 발광 CdSe 반도체 나노입자를 용해열(solvothermal) 방법을 이용하여 합성하였다. 합성된 CdSe 발광 나노입자를 다양한 비율의 에폭시 수지에 분산한 후, 여기원으로 사용되는 InGaN LED 칩에 단층 또는 다층구조로 코팅하였다. 이때 형광층의 구조 및 에폭시 비율에 따른 백색 LED의 특성을 소자의 효율 및 색좌표 측정을 통하여 비교하였다.

2. 실험

2-1. CdSe 반도체 나노입자 합성

카드뮴산화물(CdO)과 셀레늄(Selenium) 파우더를 카드뮴(Cadmium)과 셀레늄 전구체로 이용하여 CdSe 반도체 나노입자를 합성하였다 [12]. CdO(0.45 g)와 스테아린산(stearic acid, 8 g)을 혼합하여, 150 °C 질소분위기에서 60분간 가열하여 CdO를 분해시킨 후, 혼합 용매인 8 g의 트리옥틸포스핀 산화물(Trioctylphosphine oxide, TOPO)와 12 g의 1-헵타데실옥타데실아민(1-heptadecyloctadecylamine, HDA)을 첨가하였다. 셀레늄 파우더는 150 °C의 질소분위기에서 9.8 mL의 트리옥틸포스핀(Trioctylphosphine, TOP)에 녹여 셀레늄 전구체로 사용되는 TOP-Se를 형성하였다. 그 후, TOP-Se를 150 °C에서 카드뮴 전구체와 TOPO/HDA 용매가 있는 반응 플라스크에 빠르게 주입하여 CdSe 핵을 생성시켰다. 원하는 크기의 CdSe 나노입자를 얻기 위해서 150 °C에서 220 °C까지 서서히 온도를 증가시키면서 CdSe 나

노입자를 성장시켰다. 녹색발광 CdSe 나노입자는 150 °C에서 150분간, 적색발광 CdSe 나노입자는 150 °C에서 220 °C까지 180분간 서서히 온도를 증가시키면서 얻었다. 미 반응물과 불순물을 제거하기 위해서, 메탄올(methanol)과 클로로포름(chloroform)을 이용하여 여러 번 정제하였다.

2-2. CdSe 형광체 백색 LED 소자 제작

단층 백색 LED 형광층을 위해서는 녹색과 적색 CdSe 나노입자를 동시에 에폭시 수지와 혼합하여 여기원으로 사용되는 1 W 급 LED 칩(epivalley, 한국) 위에 코팅한 후, 130 °C에서 90분간 경화시켰다. 다층구조의 형광층 제작을 위해서는 녹색과 적색 CdSe 나노입자를 각각 에폭시 수지와 혼합하여, 스테인리스스틸 몰드를 이용하여 녹색과 적색 형광층 필름을 형성한 후 경화시켰다. 단층과 다층 형광체의 구조의 제작 개략도는 Fig. 1에 나타나 있다.

2-3. 특성분석

합성된 CdSe 나노입자의 광학특성은 UV/Vis 분광기(UV mini 1240, SHIMADZU)와 광발광 분광기(PL, Photoluminescence, F-7000 FL spectrophotometer 365 nm xenon 램프)를 이용하여 측정하였으며, 제작된 백색 LED 소자는 적분구 전기발광 분광기(EL, electroluminescence, labphere)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 합성시간 및 온도에 따른 흡수(absorption)와 발광(photo-luminescence, PL) 스펙트럼을 나타낸다. 합성 온도 및 시간이 증가할수록 입자의 크기는 증가하며, 그에 따른 흡수 및 발광 중심파장은 장파장으로 이동하는 것이 관찰된다. 150 °C와 220 °C에서 합성된 CdSe 나노입자는 각각 510 nm와 600 nm에서 첫 번째 흡수 최대치를 보이며, 발광중심은 각각 녹색 발광영역인 540 nm와 적색 발광영역인 620 nm를 가진다. 또한, 좁은 발광 영역을 나타내는 것으로 보아 대체적으로 균일한 입자의 크기 분포를 갖는 것으로 보인다. TEM 이미지에서 볼 수 있듯이 150 °C에서 합성된 CdSe 나노입자는 거의 구형을 이루고 있으며, 크기는 대략 4.5 nm 정도의 지름을 보인다. 합성된 CdSe 나노입자의 양자 효율(Quantum Yield)은 Rhodamine

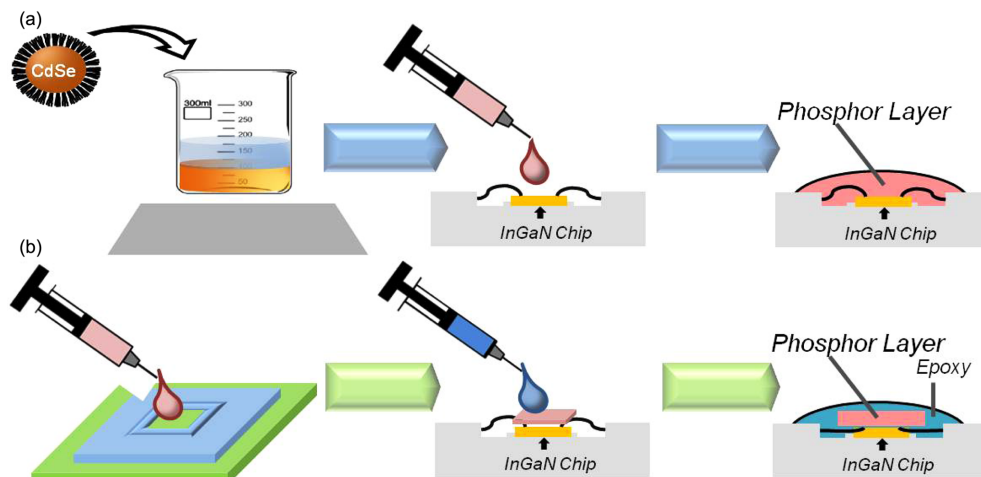


Fig. 1. The schematic diagram of fabricating the single (a) and double (b) phosphor layer.

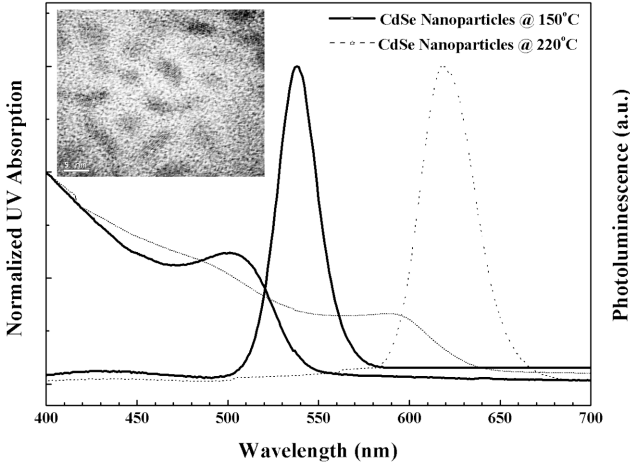


Fig. 2. Normalized absorbance and photoluminescence (PL) spectra of CdSe nanoparticles synthesized at 150 °C (solid line) and 220 °C (dash line). The insert was TEM image of CdSe nanoparticles at 150 °C.

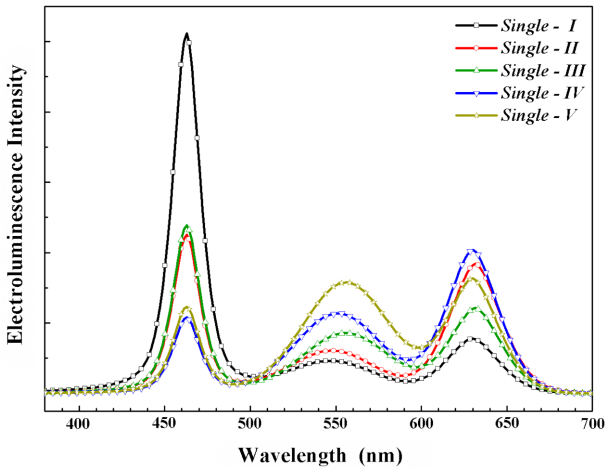


Fig. 3. Electroluminescence (EL) spectra of the hybrid 460 nm InGaN/green and red emitting CdSe nanoparticles LED fabricated by the single phosphor layer.

6G(QY=0.95)와 비교하여 구하였다. 동일한 광학밀도(Optical Density)에서 비교한 결과 540 nm와 620 nm 발광 CdSe 나노입자의 양자효율은 각각 15.1%와 21.9%를 보였다.

Fig. 3은 460 nm InGaN 청색 발광 LED 칩에 540 nm 녹색발광과 620 nm 적색발광 CdSe 나노입자 형광층을 단층으로 혼합하여 구성하였을 때 소자의 전기발광(Electroluminescence, EL) 스펙트럼을 보여준다. 460 nm 피크는 여기원으로 사용되는 InGaN으로부터 방출되는 것이고, 540 nm와 620 nm의 피크는 청색 광을 흡수하여 여기된 CdSe 발광 나노입자로부터 기인한 것이다. 녹색과 적색 나노입자의 비율 및 에폭시 수지와와의 비율에 따른 소자의 특성은 Table 1에 정리하였다. 형광층에 포함된 녹색발광 CdSe 나노입자의 비율이 적색 발광 CdSe 나노입자에 비해 높지만, 적색영역의 발광 세기가 더 큰 것을 볼 수 있다. 이는 형광층 내에서 작은 크기의 CdSe 나노입자에서 방출되는 540 nm의 빛이 그보다 낮은 에너지를 갖는 큰 크기의 CdSe 나노입자로 재흡수되어 620 nm의 적색영역 발광세기가 증가하기 때문이다. 아울러서, 녹색입자의 비율이 증가할수록 소자의 효율이 증가하는 것도 관찰되는데 이것은 발광파장과 광효율의 관계를

Table 1. List of recipes used for the preparation of Epoxy Resin - CdSe nanoparticles phosphor and properties of the InGaN LED/green and red emitting CdSe nanoparticles white LED fabricated by single phosphor layer

Device	Epoxy Resin: CdSe Nanoparticles	CdSe Nanoparticles Green : Red	CIE coordinates (x, y)	Luminous efficiency (lm/W)
Single-I	1 : 1	9 : 1	(0.28, 0.22)	3.49
Single-II	1 : 1	19 : 1	(0.34, 0.28)	4.14
Single-III	1 : 1	29 : 1	(0.44, 0.34)	4.76
Single-IV	3 : 2	29 : 1	(0.40, 0.37)	4.84
Single-V	3 : 1	29 : 1	(0.36, 0.45)	5.78

정의한 색 현시 모델(Color Appearance Model)을 통해서 설명할 수 있다[13]. 본 모델에 따르면 광효율은 녹색과 황색 영역(540-560 nm)에 크게 의존한다. 따라서 청색이나 적색에 비해 녹색과 황색 영역의 발광세기가 커질수록 소자의 광효율은 증가되게 되는 것이다. 에폭시 분산제와 나노입자의 비율을 1:1로 고정하였을 때, 녹색과 적색 CdSe 나노입자 비율이 29:1일 경우(Single III) 20 mA에서 가장 높은 4.76 lm/W의 효율을 보였으며, 색좌표는 (0.44, 0.34)로 적색영역이 강한 백색 광을 나타내었다. 녹색과 적색 CdSe 나노입자의 비율을 29:1로 고정하였을 때, 에폭시의 혼합 비율이 증가 할수록 소자 효율도 조금씩 증가됨을 볼 수 있다(Single III-V). 분산제로 사용되는 에폭시의 첨가비율이 작을 경우에는 나노입자가 분산제 안에서 응집이 일어나 LED 칩에서 방출되는 청색광을 충분히 흡수하여 여기시키지 못하지만, 분산제의 비율이 나노입자 대비 3배 가량으로 늘어날 경우 입자가 에폭시 내에서 충분히 분산되어 나노입자의 여기 효율 및 소자의 발광효율도 증가된 것으로 보인다. 이런 결과는 PMMA를 분산제로 사용했을 때의 결과와 비슷한 경향을 보여준다 [11]. Single V 소자(Fig. 4)가 20 mA에서 5.78 lm/W로 가장 높은 효율을 보였으며, 전류가 20 mA에서 80 mA로 증가했을 때, 색좌표는 (0.36, 0.45)에서 (0.38, 0.47)로 변화였다.

녹색발광 CdSe 나노입자로부터 적색발광 CdSe 나노입자로의 에너지 전이를 방지하기 위해서, 상대적으로 에너지 준위가 낮은 적색 형광층을 아래층에 에너지 준위가 높은 녹색 형광층을 위층에 배치하였다. CdSe 나노입자가 포함된 녹색과 적색 형광층 비율은 29:1로

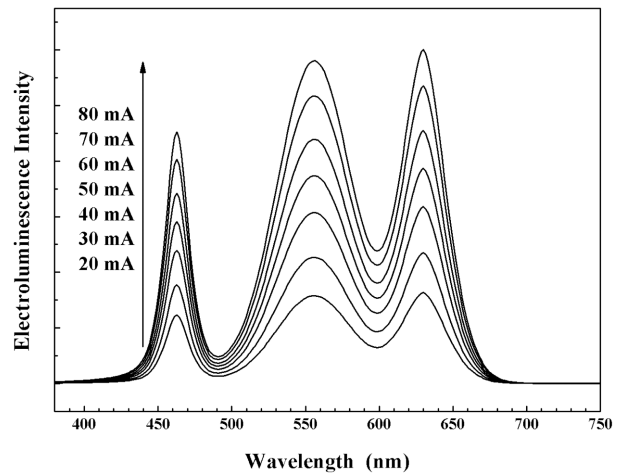


Fig. 4. Emission spectra of the Single-V device at various injection currents.

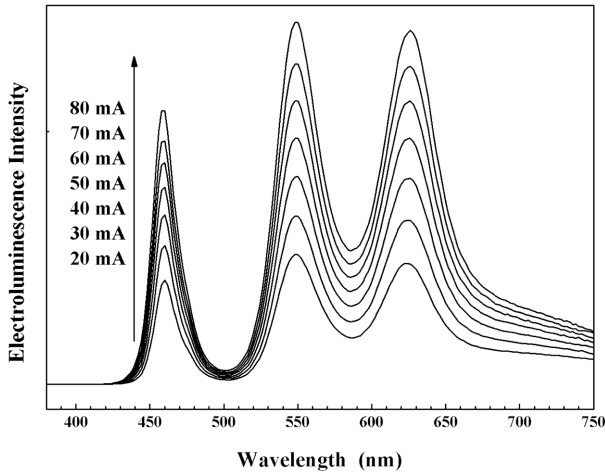


Fig. 5. Electroluminescence (EL) spectra of the hybrid 460 nm InGaN/green and red emitting CdSe nanoparticles LED fabricated by the double phosphor layer with various applied current.

유지하였으며, 에폭시 비율 역시 단층 형광층에서 가장 우수한 특성을 보인 경우와 동일하게 나노입자 대비 3배로 고정하였다. Fig. 5는 전류 변화에 따른 소자의 전기발광 스펙트럼을 보여준다. 단층구조 형광층과는 달리 녹색발광 CdSe 나노입자에서 적색발광 CdSe 나노입자로의 에너지 전이는 관찰되지 않았다. 하지만 녹색발광 CdSe 나노입자 함량이 적색에 비해 29배 높음에 비해 여전히 여기되는 비율은 적색영역의 1.5배 정도였다. 이는 LED로부터 방출되는 청색광 대부분이 적색층 CdSe 나노입자를 여기하는데 사용되고, 녹색층까지는 충분히 전달되지 않은 것으로 보인다. 하지만 녹색 영역의 발광 세기 증대로 인하여 소자 효율 및 색좌표는 단층 형광층에 비해 개선되었다. 소자의 효율은 20 mA에서 7.28 lm/W를 보였으며, 색좌표는 전류가 20 mA에서 80 mA로 증가하였을 때 (0.32, 0.34)에서 (0.31, 0.34)로 순수한 백색광 영역에서 거의 변화가 없었다. 단층 형광층에 비해서 다층 형광층 구조는 크기가 작은 나노입자로부터 크기가 큰 나노입자로의 에너지전이를 방지하는 효과적인 적층 방법이지만 청색 LED의 빛이 녹색 형광층까지 충분히 전달되지 않기 때문에

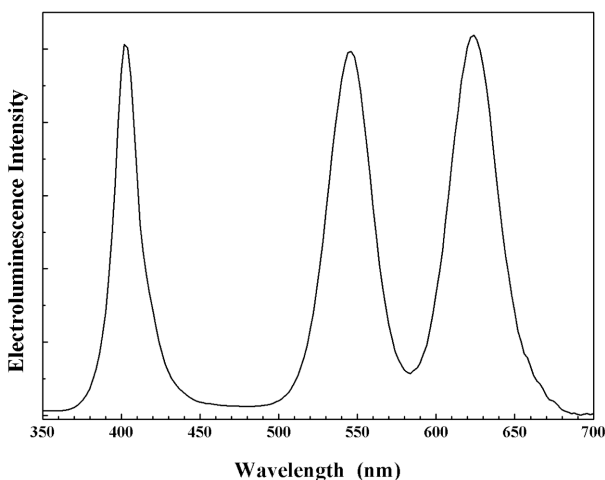


Fig. 6. Electroluminescence (EL) spectra of the hybrid 400 nm InGaN/green and red emitting CdSe nanoparticles LED fabricated by the double phosphor layer.

청색 LED의 광출력을 높이는 연구가 필요하다. 또한 효율을 극대화시키기 위해서는 분산제 내에서 좀 더 균일한 나노입자의 분산이 요구된다.

Fig. 1의 CdSe 나노입자 흡수 스펙트럼에서 확인할 수 있듯이 460 nm 보다 단파장에서 나노입자의 흡광세기가 증가한다. 그러므로 400 nm의 청자색 LED를 여기원으로 사용할 경우 460 nm LED를 사용했을 경우에 비해, 여기되는 엑시톤(exciton)의 양이 더 크므로 소자의 효율도 증가할 가능성이 높다. 이를 토대로 1 W 400 nm의 LED 여기원에 CdSe 나노입자 형광체를 다층으로 구성하였으며, 소자의 전기발광 스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다. 460 nm LED 여기원 소자에 비해 나노입자의 여기효율이 증가하였으며, 소자의 효율도 20 mA에서 8.76 lm/W로 향상되었으며 색좌표는 (0.31, 0.29)로 순수 백색광을 나타냈다.

3. 결 론

TOPO/TOP로 안정화된 CdSe 반도체 발광 나노입자를 용해열 방법을 이용하여 합성하였다. 합성 온도와 시간 조절을 통한 입자의 크기 조절을 통하여 540 nm의 녹색발광 입자와 620 nm의 적색발광 입자를 얻었다. 합성된 나노입자를 에폭시에 분산시켜 여기원으로 사용되는 460 nm LED 칩 위에 단층 또는 다층으로 코팅하여 백색 LED 소자를 구현하였다. 단층 형광체 백색 LED 소자는 20 mA에서 5.78 lm/W의 효율을 보였으며, 에너지 전이로 인해서 적색이 강한 백색광영역인(0.36, 0.45)의 색좌표를 보였다. 적색과 녹색 형광층을 분리하여 다층으로 구성하였을 때는 에너지 전이가 최소화되어 효율이 20 mA에서 7.28 lm/W로 향상되었으며, 색좌표(0.32, 0.34)로 순수한 백색광을 나타내었다. 또한 여기원으로 400 nm 청자색 LED를 사용시, 400 nm 여기원으로 부터의 흡광도가 증가하여 소자의 효율이 8.76 lm/W로 향상되었다.

감 사

이 연구는 교육과학기술부 지원으로 수행하는 21 세기 프론티어 사업(이산화탄소저감 및 처리개발기술)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Shimizu, Y., Sakano, K., Noguchi, Y. and Moriguchi, T., "Light Emitting Device Having a Nitride Compound Semiconductor and a Phosphor Containing a Garnet Fluorescent Material," U.S. Patent 5998925(1999).
- Jang, H. S. and Jeon, D. Y., "Yellow-emitting $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ Phosphor for White-light-emitting Diodes and Yellow-light-emitting Diodes," *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 0419061-3(2007).
- Lee, S. H., Koo, H. Y., Ko, D. R., Lee, S. M. and Kang, Y. C., "Characteristics of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ Phosphor Powders Prepared for Spray Solution with Organic Additives and NH_4Cl Flux," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**, 75-79(2010).
- Park, J. K., Choi, K. J., Yeon, J. H., Lee, S. J. and Kim, C. H., "Embodiment of the Warm White-light-emitting Diodes by Using a Ba^{2+} Codoped $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ Phosphor," *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 0435111-3(2006).
- Heliotis, G., Stavrinou, P. N. and Bradley, D. C., "Spectral Con-

- version of InGaN Ultraviolet Microarray Light-emitting Diodes Using Fluorene-based Red-, Green-, Blue-, and White-light-emitting Polymer Overlayer Films; *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 103505-103508 (2005).
6. Bowers, M. J., McBride, J. R. and Rosenthal, S. J., "White-Light Emission from Magic-Sized Cadmium Selenide Nanocrystals;" *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15378-15379(2005).
 7. Alivisatos, A. P., "Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots;" *Science*, **271**, 933-937(1996).
 8. Peng, X., Manna, L., Yang, W., Wickham, J., Scher, E., Kadavanich, A. and Alivisatos, A. P., "Shape Control of CdSe Nanocrystals;" *Nature*, **404**, 59(2000).
 9. Chen, H., Hsu, C. and Hong, H., "InGaN-CdSe-ZnSe Quantum Dots White LEDs;" *IEEE PHOTONIC TECH L*, **18**, 193-195(2006).
 10. Wang, H., Lee, K., Ryu, J., Hong, C. and Cho, Y., "White Light Emitting Diodes Realized by Using an Active Packaging Method with CdSe/ZnS Quantum Dots Dispersed in Photosensitive Epoxy Resins;" *Nanotechnology*, **19**, 145202-145205(2008).
 11. Chung, W., Park, K., Yu, H. J., Kim, J., Chun, B. and Kim, S. H., "White Emission Using Mixtures of CdSe Quantum Dots and PMMA as a Phosphor;" *Opt. Mater.* **32**, 515-521(2010).
 12. Zlateva, G., Zhelev, Z., Bakalova, R. and Kanno, I., "Precise Size Control and Synchronized Synthesis of Six Colors of CdSe Quantum Dots in a Slow-Increasing Temperature Gradient;" *Inorg. Chem.*, **46**, 6212-6214(2006).
 13. Fairchild, M. D., "The CIE Photopic Luminous Efficiency Function;" Addison Wesley, Reading, MA(1998).