CdSe 나노입자를 이용한 백색광 LED 제조

정원근, 박관휘, 유홍정, 김성현*
고려대학교 화공생명공학과
(kimsh@korea.ac.kr*)

Fabrication of white light emitting diodes using CdSe quantum dots

WonKeun Chung, Kwanhwi Park, Hong Jeong Yu, Sung Hyun Kim*
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
(kimsh@korea.ac.kr*)

서론

현재 광원으로 널리 이용되는 백열전구나 형광등은 고온 발광으로 열에너지로의 손실이 많아 효율이 좋지 않다. 반면 LED 광원은 반도체 소자로서 처리속도, 소비전력, 수명 등에서 큰 장점이 있어 이를 조명용으로 이용하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 현재 상용화된 대부분의 백색광 LED는 InGaN등의 청색 발광 LED에 황색 발광 형광체를 도포하여 여기시키는 방법으로 제작되고 있다. 형광체로는 청색영역에서 여기효율이 높고, 넓은 파장대에서 황색광을 방출하는 YAG(yttrium aluminum garnet)에 활성제로 Ce^{3+}를 도핑한 물질이 이용된다. 하지만 YAG:Ce^{3+}는 청색과 황색의 파장간격이 넓어 원하는 색좌표를 얻을 수 없고, 적색영역에서의 파장 강도가 낮아 연색지수의 한계가 있다. 이를 대체하고자, 발광 영역이 좁고, 발광효율이 좋은 유기물[1]이나 나노입자를 형광체로 이용하려는 시도가 진행되어왔다. 특히, 나노입자의 경우 유기물에 비해 발광수명이나 안정성이 우수하고, 사이즈 조절을 통해 다양한 파장의 빛을 여기 시킬 수 있기 때문에 많이 연구되고 있다.[2,3] 본 연구에서는 형광체로 사용 될 녹색과 적색 파장을 가지는 CdSe 나노입자를 합성하고, 이를 청색 발광 LED인 InGaN위에 도포하여 백색광 LED를 제조하고 그 특성을 알아보았다.

실험

(1) CdSe 나노입자 제조 [3]

Cadmium과 selenium 전구체로 각각 CdO(0.45g)와 Selenium 파우더(0.78g)를 이용하여, 핵생성 및 성장법을 통해 녹색발광과 적색발광 CdSe 나노입자를 합성하였다. CdO는 Oxide를 떼어내기 위하여 stearic acid(8g)를 첨가하여 150℃의 질소분위기에서 투명해 질 때 까지 가열 후 상온으로 내린다. selenium 전구체로 사용 된, Selenium 파우더는 표면 개질을 위해 150℃의 질소분위기에서 TOP(9.8ml)에 녹여 TOP-Se를 형성한 후 더사 상온으로 냉각시킨다. 그리고 용매역할과 나노입자의 캡핑역할을 하는 TOPO(8g)/HDA(12g)를 150℃이상의 고온에서 녹인 상태에서, 상온의 Cadmium과 selenium 전구체 주입을 통하여 빠른 시간에 나노입자의 핵을 생성시킨다. 그리고 table1과 같이 온도와 시간 조절을 통하여 원하는 발광특성을 갖는 sample3(yellow-green)과 sample6(red)의 CdSe 나노입자를 얻었다.

(2) CdSe/PMMA 혼합

백색광 LED의 형광체로 사용 될 다양한 비율의 녹색과 적색 발광 CdSe 나노입자를 10wt%의 PMMA와 90℃에서 초음파를 이용하여 chloroform에 1시간 동안 용해시킨다. [4] 이때 PMMA는 나노입자의 분산성을 높여주는 동시에 입자의 산화방지를 위한 캡핑역할을 하게 된다. 녹색과 적색 발광 CdSe의 최적 혼합비를 PL 측정을 통해서 찾았다.

Table1. procedure of synthesis CdSe Quantum Dots

	Sample1	Sample2	Sample3	Sample4	Sample5	Sample6
Temp	110℃	120℃	150℃	190℃	220℃	250℃
Time	40min	50min	60min	80min	100min	120min
Color	blue	dark-green	yellow-green	yellow	orange	red

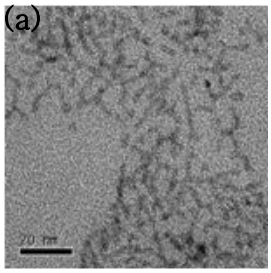
(3) 백색광 LED 제조

chloroform에 혼합된 녹색발광, 적색발광 CdSe 나노입자/PMMA를 드랍코팅으로 InGaN 청색 발광 LED위에 도포한다. 그리고 상온에서 50℃까지 30분간 서서히 가열하면서 남은 용매를 증발시킨다.

결과 및 토론

(1) CdSe 나노입자 합성

합성된 나노입자의 형태나 크기등의 물리적 특성을 확인하기위해 HRTEM을 측정하였다. Fig1,2에서와 같이 녹색과 적색발광 CdSe 모두 구형을 보이며, 구형의 CdSe가 용매로 쓰인 TOPO에 분산되어 있는 것을 볼 수 있었다. 녹색 발광 CdSe는 지름이 약 2.3nm, 적색 발광 CdSe의 경우 약 4.2nm의 지름을 가졌으며, 두 경우 모두 입자의 크기 편차가 크지 않는 것을 확일 할 수 있었다. 나노입자는 양자구속효과에 의해 입자크기에 따라 광학적 특성이 달라지는데 UV-vis와 PL [Photoluminescence] 측정을 통해서 이를 확인하였다. UV-vis는 나노입자를 chloroform에 분산시켜서 측정하였으며, PL은 chloroform에 분산시켜 용액상에서와 유리기판위에 film를 형성하는 두 가지 방법으로 측정하였다. Fig3,4를 통해서 녹색과 적색 발광 CdSe의 광학적 특성을 확인할 수 있다. 녹색 발광 CdSe는 510nm근처에서 흡수 파장을 가지며, film상으로는 540nm, 용액상으로는 550nm로 용액상과 film 모두 비슷한 영역의 발광파장을 보인다. 적색 발광 CdSe는 590nm의 흡수 파장과 용액과 film 모두 620nm에서 발광파장을 보였다.



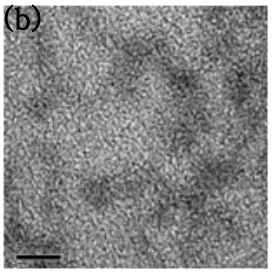
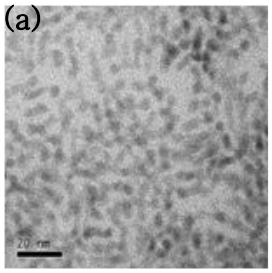


Fig1. HRTEM image of CdSe Quantum Dots for green emitting (a) 20nm scale (b) 5nm scale



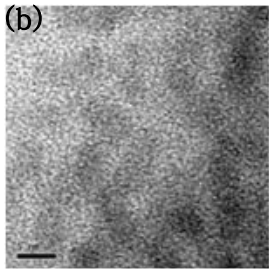


Fig2. HRTEM image of CdSe Quantum Dots for red emitting (a) 20nm scale (b) 5nm sacle

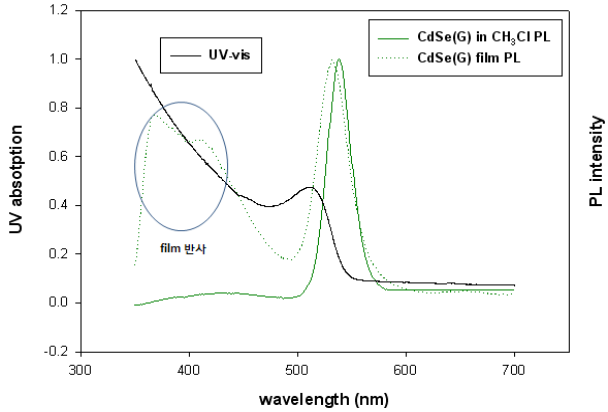


Fig3. UV-vis absorption and PL spectra of CdSe Quantum Dots for green emitting

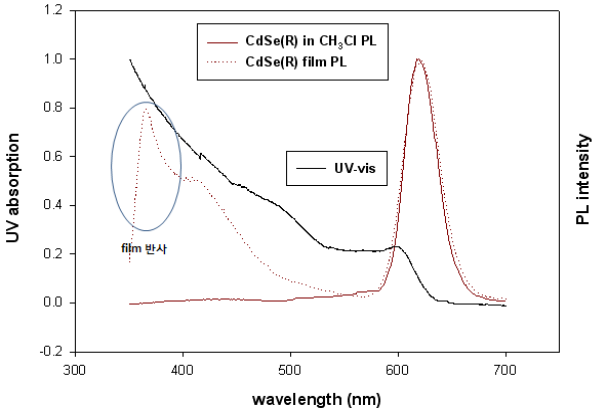


Fig4. UV-vis absorption and PL spectra of CdSe Quantum Dots for red emitting

(2) CdSe/PMMA 혼합

이론적으로 550nm근처의 발광파장과 620nm근처의 발광파장을 갖는 형광체가 7:3의 세기비로 청색 LED에 여기 될 때, 순수한 백색광을 구현 할 수 있다. 이를 위해 다양한 비율의 녹색 발광 CdSe 나노입자와 적색 발광 CdSe 나노입자를 혼합하여 PL을 측정하여 상대적인 세기비를 관찰하였다. Fig5는 녹색과 적색 발광 CdSe 나노입자를 각각 7:3. 14:3, 21:3의 질량비로 혼합하고 450nm의 램프 여기원을 조사하여 측정한 PL세기를 보여준다. 7:3의 질량비로 혼합 시, 실제 녹색과 적색의 발광 세기비는 10:7에 가까워서 적색의 비율이 높았는데 이는 에너지 밴드 갭이 큰 녹색 발광 CdSe 나노입자에서 상대적으로 에너지 밴드갭이 작은 적색 발광 CdSe 나노입자로의 일부 에너지 전이가 일어난 것으로 보인다. 질량비가 14:3일 경우에도 적색의 비율이 이론값에 비해 높았으며, 녹색과 적색 발광 CdSe나노입자를 질량비 21:3으로 혼합 시, 이론 치에 가장 가까운 세기 비를 가졌다.

(3) 백색광 LED 제조

PL측정을 통해 최적화된 21:3 질량비의 녹색과 적색 CdSe 나노입자에 10wt%의 PMMA와 혼합하여 InGaN위에 드랍코팅으로 도포하여 백색광 LED 소자를 제조하였다. Fig6은 이런 방법으로 제작된 백색광 LED의 전압의 변화에 따른 EL 스펙트럼을 보여준다. 470nm에서의 빛은 InGaN 칩으로부터 나온 것이고, 520nm, 640nm의 피크는 각각 녹색과 적색 발광 CdSe나노입자가 InGaN으로부터 여기되어 나오는 빛이다. EL spectra 측정 시, 녹색 발광 CdSe 나노입자의 피크는 PL 측정 시에 비해 파장이 30nm정도가 왼쪽으로 이동했으며, 적색 발광 나노입자의 경우 PL피크에 비해 20nm정도 오른쪽으로 이동함을 볼 수 있다. 또한, PL 측정 시, 녹색과 적색 발광세기비가 7:3인데 비해, EL 측정 시 녹색광과 적색광 세기비가 5:8정도로 적색광의 세기가 더 커짐을 보인다. 이는 InGaN에 의해 광원이 녹색 발광 CdSe 나노입자에 비해, 적색 발광 CdSe 나노입자를 여기 시키는데 더 많이 이용되었기 때문인 것으로 파악된다. 따라서, 육안으로 관찰 시에도 백색광은 부분적으로 관찰되고, 청색과 적색이 혼합 되었을 때 나타나는 자주색의 부분이 많이 관찰됨을 볼 수 있다. 구동전압에 따라서 LED자체에서 나오는 빛의 세기는 증가했으나, 두 종류의 형광체를 여기시키는 비율이나 세기면에서는 큰 차이가 없었다.

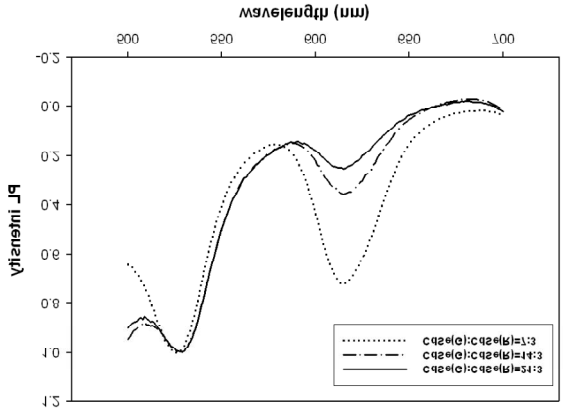


Fig5. PL spectra of composite with various mass ratio of green emitting CdSe QDs and red emitting CdSe QDs (7:3, 14:3, 21:3)

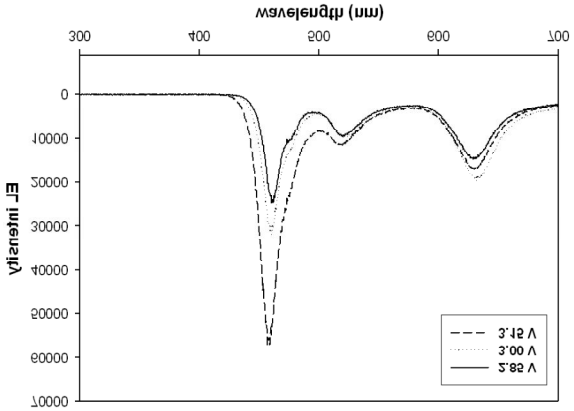


Fig6. EL spectra of fabricated White-LED with various applied voltage (2.85, 3.00, 3.15V)

결론

백색광 소자의 형광체로 이용하기 위해서 TOPO/HDA 혼합 용매에 CdO와 TOP-Se를 전구체로 하여 핵생성 및 성장방법으로 지름 2.3nm의 녹색 발광 CdSe 나노입자와 지름 4.2nm의 적색 발광 CdSe 나노입자를 합성 하여, 각각 550nm, 620nm의 원하는 발광 특성을 갖는 것을 PL측정을 통해 확인하였다. 또한, PL측정을 통해 최적화된 비율의 녹색과 적색 CdSe 나노입자와 PMMA 혼합 물질을 형광체로, 청색 발광 LED인 InGaN를 여기원으로 사용한 백색광 LED 소자를 제작하였다. 소자의 EL spectra 측정 시, 녹색과 적색 발광 CdSe 나노입자 모두 발광피크의 위치가 PL 측정 시에 비해 약간 이동함을 확인하였다. 또한, 여기원으로 사용된 InGaN 광원이 녹색 발광 CdSe 형광체보다, 적색 발광 CdSe 형광체를 여기 시키는 비율이 높아 순수한 백색광은 얻기 힘들었다.

참고문헌

[1] H. Xiang, S. Yu, C. Chea, and P. T. Lai, Appl. Phys. Lett. 83, 1518–-1520 (2003)
[2] Hsueh Shih Chen and Shian Jy Jassy Wang, Appl. Phys. Lett. 86, 131905-131905 (2005)
[3] Hsueh-Shih Chen, Cheng-Kuo Hsu, and Hsin-Yen Hong, IEEE Photon. Technol. Lett. 18, 193-195 (2006)
[4] Genoveva Zlateva, Zhivko Zhelev and Iwao Kanno, Inorg. Chem. 46, 6212-6214 (2007)
[5] MTamborra, M Striccoli and A Agostiano, Nanotechnology 15 S240–S244 (2004)