

## 광원에 따른 InGaN/CdSe 나노입자 광전환 발광소자의 특성 변화

박관휘, 정원근, 유홍정, 김성현\*

고려대학교 화공생명공학과

([kimsh@korea.ac.kr](mailto:kimsh@korea.ac.kr)\*)

### Characterization of InGaN/CdSe Nanoparticles Luminescence Conversion LED by Emitting Source

Kwanhwi Park, Won-Keun Chung, Hong Jeong Yu, Sung Hyun Kim\*

Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University

([kimsh@korea.ac.kr](mailto:kimsh@korea.ac.kr)\*)

#### 서론

나노미터의 크기를 가지는 금속 반도체 화합물은 그 물리화학적인 성질과 광전자 성질이 기존의 마이크로미터 크기의 입자와는 전혀 다른 특성을 보인다.<sup>[1]</sup> 지난 수년 동안 반도체화합물의 이러한 성질로 인하여 반도체화합물에 관한 연구가 관심을 끌고 있다.<sup>[2]</sup> 최근에는 나노 반도체 화합물에 대한 관심으로 화합물의 성장 메커니즘 규명<sup>[3]</sup> 뿐 아니라 반도체화합물의 성질을 이용한 분자회로, 광전소자 및 센서 등에 응용하려는 연구가 진행되고 있다.<sup>[4]</sup> CdSe,<sup>[5]</sup> CdS,<sup>[6]</sup> CdTe,<sup>[7]</sup> 그리고 ZnS<sup>[8]</sup> 같은 II-VI 족 화합물은 벌크일 경우 에너지 갭이 근적외선 영역에 해당하나, 크기가 작아짐에 따라 에너지 갭의 증가와 양자효과로 인해 가시광선 영역의 에너지 갭을 갖는 것으로 알려져 있어 가시광선 영역의 광소자의 소재로 사용될 수 있다. 현재까지의 연구는 반도체 II-VI 족 화합물을 이용하여 다양한 합성방법으로 나노입자를 형성하는 발광소자를 제작하는 것이다. 반응방법으로는 열용해 합성법이 가장 많이 이용되고 있으며 이를 응용하여 간단한 구조의 발광소자를 제작하는 성과를 거두고 있다.<sup>[9]</sup> 최근에는 기존의 유기발광소자 형태의 발광소자 제조 연구뿐 만 아니라 반도체 LED 칩의 형광체를 나노입자로 대체하는 연구가 활발하게 진행 중이다.<sup>[10]</sup>

본 연구는 대표적인 II-VI 족 반도체 나노입자인 CdSe 나노입자를 열용해 방법을 이용하여 TOPD/TOP 가 코팅된 나노입자를 합성하였다. 합성된 나노입자를 400nm 와 460nm 에서 발광하는 InGaN 칩의 형광층으로 사용하여 발광소자를 제조하였다. 최적의 발광소자를 제조하기 위해서 형광층으로 사용되는 나노입자의 코팅 조건을 조절하여 발광소자를 제조하였으며, 제조된 발광소자를 이용하여 발광특성 결과를 분석하였다.

#### 실험방법

CdSe 의 전구체로 사용할 물질로 산화카드뮴과 셀레늄 분말을 선택하였다. 먼저 0.45g 의 산화카드뮴과 8g 의 Stearic acid 를 150°C로 가열한 후 상온으로 낮추어 카드뮴 전구체를 준비하고, 0.7896g 의 셀레늄 분말을 Tri-n-octylphosphine(TOP)에 녹여 TOP-Se 를 준비한다. 준비된 전구체를 용매로 사용될 8g Trioctylphosphine oxide (TOPO)와 12g 의 HDA 과 함께 반응기에 주입한다. 반응기의 온도를 110°C로 유지시키면서 나노입자를 결정화시킨다. 110°C를 유지하면서 40 분간 결정화를 진행하다 120°C에서 50 분간 결 계속해서 150°C에서 60 분간 결정화하여 된 녹색 발광을 하는 나노입자 생성물을 추출하고, 계속해서 190°C에서 80 분간 그리고 220°C에서 100 분간 결정화하여 생성된 적색발광의 나노입자 생성물을 추출한다. 마지막으로 250°C에서 120 분간 결정화하여 생성된 적색발광의 나노입자 생성물을 추출한다.

발광소자를 제작하기 위해서 나노입자와 에폭시 레진과 경화제를 80°C에서 교반한 혼합액을 20mg 수준으로 LED 칩위에 코팅한다. 그리고 에폭시 레진 130°C에서 90 분간 경화시켜 소자를 제조한다.

**결과 및 토론**

Figure 1 은 400nm 의 발광피크를 가지는 LED(400-LED)와 460nm 의 발광피크를 가지는 LED (460-LED)를 이용하여 제조된 광전환 발광소자의 특성변화를 나타내는 그림이다. Figure 1 (a)에서 확인할 수 있듯이 460-LED 보다 400-LED 를 사용할 경우 나노입자의 흡광세기가 증가할 가능성이 높다. 그러므로 여기되는 엑시톤의 양이 400-LED 를 사용하는 경우가 더 크므로 나노입자의 발광세기가 향상될 가능성이 높다. Figure 1 (b)와 (c)는 각각 400-LED 와 460-LED 를 사용하여 제조한 광전환 LED 의 발광특성을 나타낸 것으로 400-LED 의 경우에는 나노입자를 충분하게 여기할 수 있으므로 540nm 와 570nm 의 발광영역을 가지는 나노입자의 발광세기가 큰 차이를 보이지 않으나, 460-LED 의 경우에는 540nm 에서 발광하는 나노입자의 흡광영역과 여기원의 차이가 크지 않으므로 570nm 에서 발광하는 나노입자에 비해 그 세기가 크게 감소한다.

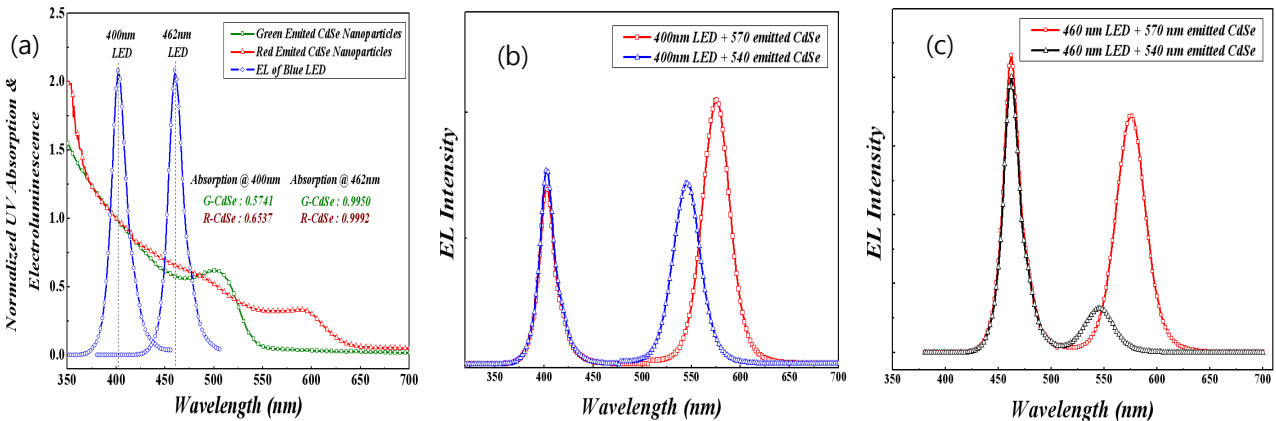


Figure 1. Absorption intensity of CdSe Nanoparticles by emission wavelength (a), EL intensity of LUCO LED by 400 emitted LED (b) and 460 emitted LED (c)

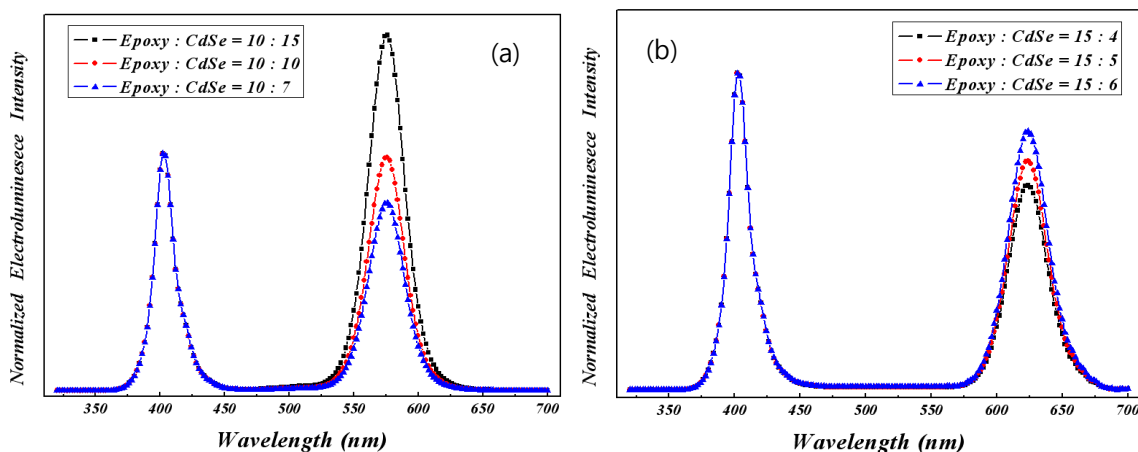


Figure 2. EL spectra of emitting devices using complex of 400-InGaN LED and green (a) and red (b)-emitted CdSe nanoparticles

Figure 2 는 400-LED 와 녹색발광을 하는 CdSe 나노입자 (a)와 적색발광을 하는 CdSe 나노입자 (b)를 형광층으로 사용한 광전환 발광소자의 EL spectra 이다. Figure 2 에서 확인할 수 있듯이 전계 발광소자의 발광피크는 약 560nm 수준과 625nm 수준이다. CdSe 나노입자의 첨가량이 증가하면

InGaN 의 청색발광세기는 점차 감소하고 나노입자의 발광영역인 녹색의 발광세기는 증가함을 확인할 수 있으며, 예폭시 수지와 CdSe 나노입자의 비율이 1:1 일 경우 청색과 녹색의 발광세기가 비슷하다. Figure 2(b)에서 확인할 수 있듯이, 적색발광 CdSe 나노입자를 이용한 광전환 발광소자의 경우도 녹색발광 CdSe 나노입자를 이용한 발광소자와 비슷한 경향으로 CdSe 나노입자의 첨가량이 증가하면 InGaN 의 청색발광세기는 점차 감소하고 나노입자의 발광영역인 적색의 발광세기는 증가함을 확인할 수 있다. 적색발광 CdSe 나노입자의 경우 녹색발광입자에 비해 적은 양으로 청색파장의 발광세기와 비슷한 값을 가지는 것은 여기원과의 파장간격이 넓어 녹색발광 나노입자에 비해 여기가 효율적으로 일어나기 때문이다.

Table 1. List of recipes used for the preparation of Epoxy Resin - CdSe nanoparticles phosphor layer by Emitting Source

	A	B	C	D	E	E - I	F	G	G - I	G - II	G - III	H
<b>Epoxy : CdSe</b>	3 : 2			1 : 1	1 : 1	1 : 1	3 : 4	3 : 4	1 : 1	5 : 6	4 : 5	3 : 4
<b>G : R</b>	19 : 1	14 : 1	9 : 1	14 : 1	19 : 1	9 : 1	9 : 1	19 : 1				29 : 1
<b>LED</b>	400- LED				460-LED							

Table 1은 400-LED와 460-LED를 사용하여 제조한 백색 광전환 발광소자의 제조조건을 나열한 것이다. Figure 3는 녹색과 적색을 발광을 하는 CdSe 나노입자를 혼합하여 400-LED의 형광층으로 사용한 광전환 발광소자의 EL spectra이다. 두 가지 발광파장의 나노입자의 경우에도 나노입자의 첨가량이 증가하면서 InGaN의 청색발광이 낮아지고 나노입자의 발광세기가 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 시료 D의 경우에는 청색과 녹색 그리고 적색의 발광세기가 유사하고 백색발광을 함을 확인하였다. 그리고 적색에 비해 녹색의 나노입자의 양이 10~15배 수준이 경우 녹색 발광파장과 적색발광파장의 발광세기가 비슷해짐을 확인할 수 있다. 이는 앞서서도 기술한 바와 같이 적색발광 CdSe 나노입자의 발광파장과 여기원과의 파장간격이 넓어 녹색발광 나노입자에 비해 여기가 효율적으로 일어나기 때문이다.

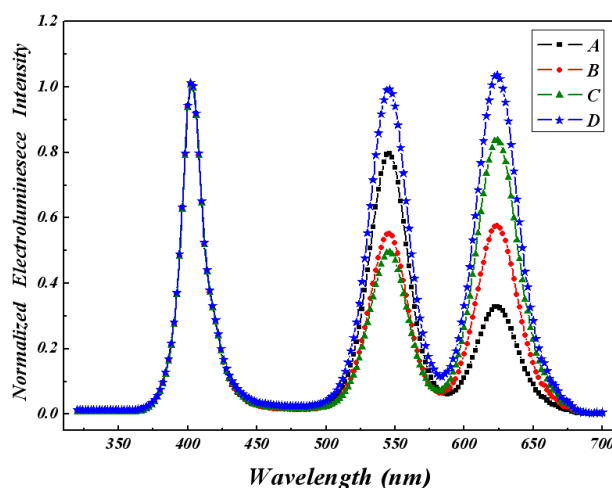


Figure 3. EL spectra of emitting devices using complex of 400-LED and green/red- emitted CdSe nanoparticles

Figure 4는 녹색과 적색을 발광을 하는 CdSe 나노입자를 혼합하여 460-LED의 형광층으로 사용한 광전환 발광소자의 EL spectra이다. 대부분의 특성은 400-LED를 사용한 경우와 같음을 확인할 수 있다. 그러나 LED의 청색파장의 빛과 나노입자의 녹색 및 적색 파장의 빛을 동일한 세기로 얻기 위해서는 400-LED를 사용한 경우에 비해서 더 많은 나노입자를 사용해야 하며, 녹색 발광 나노입자의 비율이 증가함을 확인할 수 있다. 이는 앞서서 설명한 바와 같이 460-LED 보다 400-LED를 사용할 경우 나노입자의

흡광세기가 증가할 가능성이 높고, 여기되는 엑시톤의 양이 400-LED를 사용하는 경우가 더 크므로 나노입자의 발광세기가 향상될 가능성이 높기 때문이다. 460-LED의 경우에는 녹색발광하는 나노입자의 흡광영역과 여기원의 차이가 크지 않으므로 녹색 발광 나노입자의 양이 증가한다.

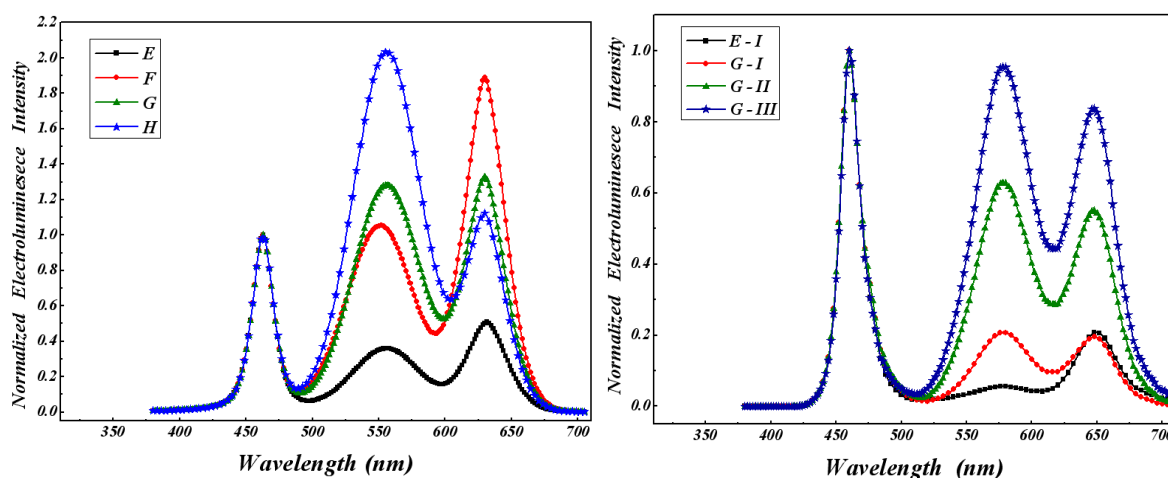


Figure 4. EL spectra of emitting devices using complex of 460-LED and green/red- emitted CdSe nanoparticles

## 결론

결정성이 우수한 분자형태의 전구체를 이용하여 TOPO 가 코팅된 CdSe 나노입자를 합성한 후에 나노입자를 이용하여 광전환 발광소자를 제조하였다. 제조된 나노입자와 에폭시 레진의 비율을 조절하여 백색광에 가까운 발광특성을 가지는 광전환 발광소자를 제조할 수 있었다. 그리고 여기원으로 사용되는 LED의 파장을 조절하여 제조되는 광전환 발광소자의 특성을 비교하였다.

## 감사의 글

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

## Reference

- [1] A.P. Alivisatos, *Science*, 271 (1996) 933
- [2] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A.P. Alivisatos, *Nature*, 404 (2000) 59
- [3] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Gienig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller, and H. Weller, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 7665
- [4] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, and M. A. El-Sayed, *Science*, 272 (1996) 1924
- [5] D. V. Talapin, S. K. Poznyak, N. P. Gaponik, A. L. Rogach, A. Eychmüller, *Physica E*, 14 (2002) 237
- [6] C. Petit, P. Lixon, and M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 1598
- [7] M. Gao, S. Kirstein, and H. Möhwald, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 8360
- [8] Y. Zhang, X. Wang, D. G. Fu, J. Q. Cheng, Y. C. Shen, J. Z. Liu, Z. H. Lu, *J. Phys. Chem. Solids*, 62 (2001) 903
- [9] S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi, and V. Bulovic, *Nature*, 420 (2002) 200
- [10] Hsueh Shih Chen and Shian Jy Jassy Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005) 131905