

CdSe 나노입자/InGaN 광전환 발광소자의 제조 및 특성

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

Fabrication and Characterization of CdSe Nanoparticles/InGaN Chip Luminescence Conversion(LUCO) LED

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

서론

나노미터의 크기를 가지는 금속 반도체 화합물은 그 물리화학적인 성질과 광전자 성질이 기존의 마이크로미터 크기의 입자와는 전혀 다른 특성을 보인다[1]. 지난 수년 동안 반도체화합물의 이러한 성질로 인하여 반도체화합물에 관한 연구가 관심을 끌고 있다.[2] 최근 들어서 나노 반도체 화합물에 대한 관심으로 화합물의 성장 메카니즘 규명[3] 뿐 아니라 반도체화합물의 성질을 이용한 분자회로, 광전소자 및 센서 등에 응용하려는 연구가 진행되고 있다. [4] CdSe, [5] CdS[6]나 CdTe[7], 그리고 ZnS[8] 같은 II-VI족 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-VI족 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[9]. 최근에는 기존의 유기발광소자 형태의 발광소자 제조 연구 뿐만 아니라 반도체 LED칩의 형광체를 나노입자로 대체하는 연구가 활발하게 진행중이다[10].

본 연구는 II-VI 족 반도체 나노입자의 분자형태의 전구체에 의한 방법에서 주로 사용되는 용매는 TOPO를 이용하여 TOPD/TOP가 코팅된 CdSe나노입자를 합성하고 이를 InGaN 칩의 형광층으로 사용하여 발광소자를 제조하였다. 이를 위해서 형광층으로 사용되는 나노입자의 코팅 조건을 조절하여 발광소자를 제조하였으며, 제조된 발광소자를 이용하여 발광특성 결과를 분석하였다.

실험방법

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

발광소자를 제작하기 위해서 우선 상용 InGaN 칩의 고분자층을 제거한다. 그리고 나노입자와 에폭시 레진과 경화제를 80°C에서 교반한 혼합액을 50mg 수준으로 LED 칩위에 코팅한다. 그리고 에폭시 레진 130°C에서 90분간 경화시켜 소자를 제조한다. 또 다른 방법은 형광층을 박막으로 제조한 후 형광층으로 InGaN 칩에 고정시키는 방법으로 그 방법은 다음과 같다. 나노입자와 Epoxy Resin과 경화제를 혼합한 후 80°C에서 교반한다. 강력금형세척제(PMC-3)를 이용하여 세척된 금형 Mold에 이형제 (Dio Bright NB-500)를 분사한 후 혼합액을 붓고 130°C에서 90분간 형광층을 경화한다. LED 칩위에 에폭시 레진-경화제 혼합액을 코팅하여 경화된 형광층을 고정하고, 130°C에서 60분간 에폭시 레진을 경화시켜 형광층으로 고정한다. 제조된 발광소자의 형태는 Figure 1과 같다.

결과 및 토론

Figure 2는 합성된 온도에 따른 CdSe 나노입자의 흡광도와 PL Spectra 결과이다. Figure 2에서 확인할 수 있듯이 합성온도가 상승할수록 흡광도와 PL 피크가 장파장쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 이는 합성온도가 높아질수록 크기가 큰 나노입자가 합성되어 나노입자의 밴드갭이 작아지기 때문이다. 또한 PL Spectra를 통해서 합성된 나노입자가 매우 좁고 선명한 발광피크를 가지는 것을 확인할 수 있다. 발광피크는 150°C에서 합성된 CdSe 나노입자가 약 530nm으로 녹색발광영역이며 적색발광의 250°C에서 합성된 CdSe 나노입자는 약 640nm의 적색발광영역을 가지며 색 순도도 매우 우수하다.

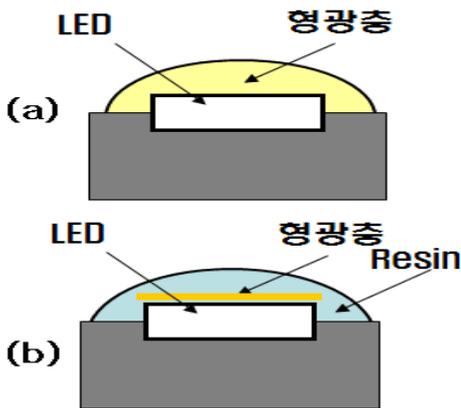


Figure 1. Scheme of InGaN-CdSe LUCO EL-device

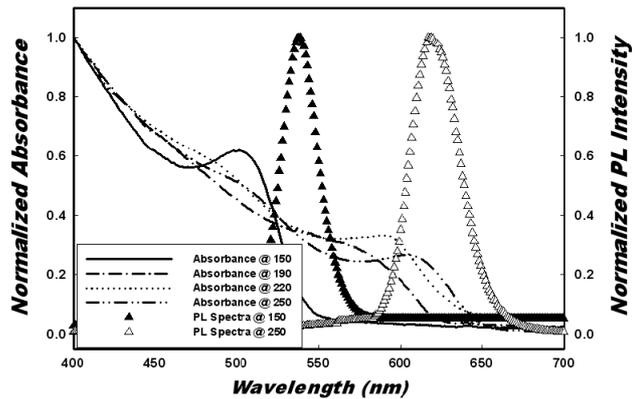


Figure 2. Normalized absorbance and PL spectra of CdSe nanoparticles by synthesis temperature.

Figure 3은 녹색발광을 하는 CdSe 나노입자를 형광층으로 사용한 광전환 발광소자의 EL spectra이다. Figure 3에서 확인할 수 있듯이 전계 발광소자의 발광피크는 약 550nm 수준으로 CdSe 나노입자의 PL spectra에서 확인한 PL 피크에 비해서 약 20nm 정도 적색영역으로 이동하였다. CdSe 나노입자의 첨가량이 증가하면 InGaN의 청색발광세기는 점차 감소하고 나노입자의 발광영역인 녹색의 발광세기는 증가함을 확인할 수 있으며, 에폭시 수지와 CdSe 나노입자의 비율이 2:3일 경우 청색과 녹색의 발광세기가 비슷하다. Figure 4는 적색발광을 하는 CdSe 나노입자를 형광층으로 사용한 광전환 발광소자의 EL spectra이다. 적색발광 CdSe 나노입자를 이용한 광전환 발광소자의 경우도 녹색발광 CdSe 나노입자를 이용한 발광소자와 비슷한 경향으로 CdSe 나노입자의 첨가량이 증가하면 InGaN의 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 녹색

발광 나노입자에 비해 여기가 효율적으로 일어나기 때문이다.

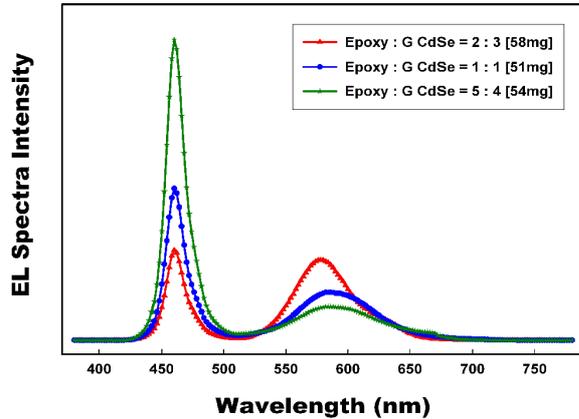


Figure 3. EL spectra of emitting devices using complex of InGaN and green-emitted CdSe nanoparticles

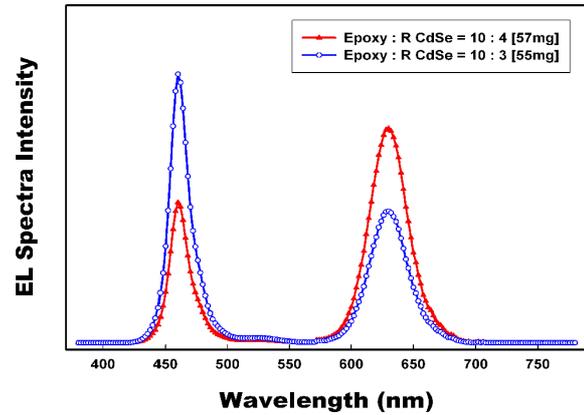


Figure 4. EL spectra of emitting devices using complex of InGaN and red-emitted CdSe nanoparticles

Figure 5는 녹색과 적색을 발광을 하는 CdSe 나노입자를 혼합하여 형광층으로 사용한 광전환 발광소자의 EL spectra이다. 두 가지 발광파장의 나노입자의 경우에도 나노입자의 첨가량이 증가하면서 InGaN의 청색발광이 낮아지고 나노입자의 발광세기가 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 그러나 나노입자의 첨가량이 적음에도 녹색발광 나노입자와 적색발광 나노입자의 비율이 5:1인 경우 InGaN의 발광세기가 급격하게 감소한다. 또한 청색파장의 발광세기 급격하게 작은 부분을 확인할 수 있다. 그리고 적색에 비해 녹색의 나노입자의 양이 10~15배 수준이 경우 녹색발광파장과 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 6은 녹색과 적색을 발광을 하는 CdSe 나노입자를 혼합하여 형광층을 제조한 광전환 발광소자의 인가 전류에 따른 EL spectra이다. 인가전류가 10mA에서 90mA로 증가하면 발광세기는 증가하지만 각 파장영역의 발광세기 비율은 큰 변화가 없음을 확인할 수 있다.

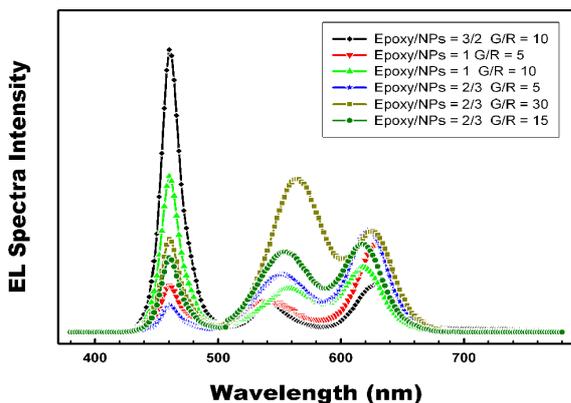


Figure 5. EL spectra of emitting devices using complex of InGaN and green/red-emitted CdSe nanoparticles

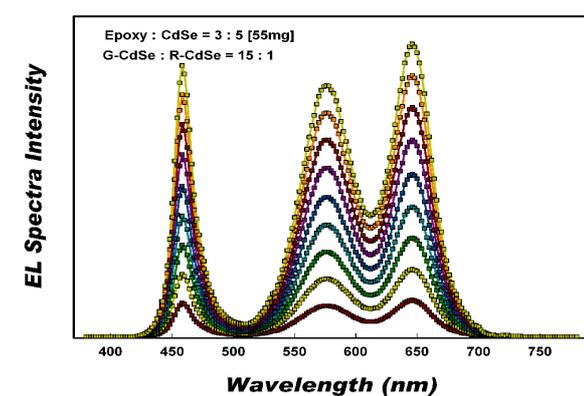


Figure 6. EL spectra of emitting devices using complex of InGaN and green/red-emitted CdSe nanoparticles by current

Figure 7은 녹색과 적색을 발광을 하는 CdSe 나노입자를 혼합하여 형광필름을 제조한 후 형광필름을 InGaN 소자위에 고정시킨 광전환 발광소자의 EL spectra이다. 제조된 필

름의 두께는 2mm로 형광층으로 직접 코팅하는 방법에 비해 두께가 매우 두꺼우므로 에폭시 레진의 비율이 크게 증가하였다. 앞선 연구결과에서 기술한 바와 같이 적색발광 나노입자의 발광효율이 우수하므로 녹색발광 나노입자의 양을 과량으로 첨가하였다. 실험결과에서 확인 할수 있듯이 녹색발광 CdSe의 비율이 증가하면서 적색발광세기는 크게 변화가 없지만 녹색발광세기는 크게 증가함을 확인할 수 있다.

결론

결정성이 우수한 분자형태의 전구체를 이용하여 TOPO가 코팅된 CdSe나노입자를 합성한 후에 나노입자를 이용하여 광전환 발광소자를 제조하였다. 제조된 나노입자는 녹색과 적색영역에서 매우 우수한 발광성능을 보였으며, 제조된 녹나노입자를 이용한 발광소자의 특성을 분석한 결과 충분히 여기됨을 확인하였다. 그리고 나노입자와 에폭시 레진의 비율을 조절하여 백색광에 가까운 발광특성을 가지는 광전환 발광소자를 제조할 수 있었다.

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. Eychmiiller, 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.*, 1990, 94, 1598.
- [7] Mingyuan Gao, Stefan Kirstein, and Helmuth 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] Seth Coe, Wing-Keung Woo, Mounji Bawendi, and Vladimir Bulovic, *Nature*, 420 (2002) 200
- [10] Hsueh Shih Chen and Shian Jy Jassy Wang, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 131905

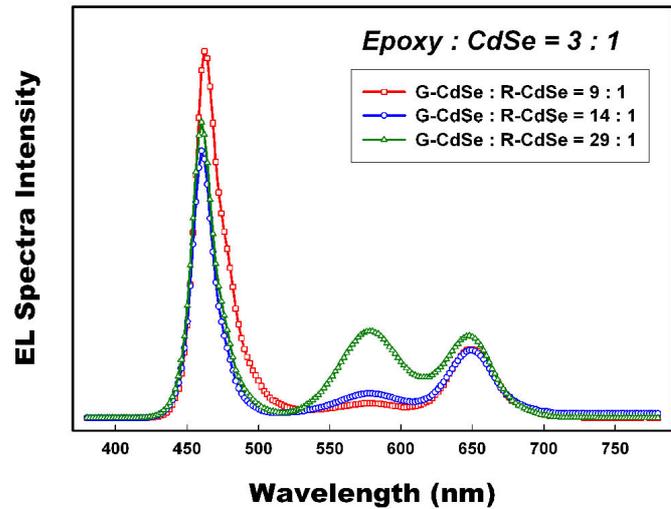


Figure 7. EL spectra of emitting devices using complex of InGaN and green/red-emitted CdSe nanoparticles by fabrication of florescent film