

YAG:Ce 와 CdSe/ZnSe 발광나노입자 혼합 형광체를 이용한 백색 LED 특성 분석

정원근, 박관휘, 유홍정, 김성현*

고려대학교 화공생명공학과

kimsh@korea.ac.kr***Fabrication of white light-emitting diodes from YAG:Ce blending with CdSe/ZnSe Quantum Dots as Phosphor**

WonKeun Chung, Kwanhwi Park, Hong Jeong Yu, Sung Hyun Kim*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University

kimsh@korea.ac.kr***서론**

최근 고효율, 장수명(100,000 시간 이상), 친환경의 LED 광원을 이용한 조명이 크게 각광받고 있다. 백색광을 구현하는 방법은 청색, 녹색, 적색의 LED 칩을 혼합하는 멀티 칩 방법과 청색이나 UV LED 칩과 형광체를 결합하는 방법이 있다. 멀티 칩 형태의 백색 LED 는 칩에 따른 동작전압 및 작동온도에 따른 색좌표의 불균일과 높은 가격으로 인해 상용화에는 어려운 점이 있다. 현재는 상용적으로 이용되는 백색 LED 는 청색발광의 InGaN LED 칩에 황색발광을 갖는 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce) 형광체를 결합한 것이다. 이러한 방식으로 얻어지는 백색광은 휘도는 높으나 적색영역의 발광이 부족하여 연색지수(CRI) 및 색온도(CCT)에서 많은 개선이 필요한 실정이다. 이를 보완하고자 YAG:Ce 와 같은 많이 연구되어진 무기형광체에 Eu, Pr 등 장파장을 여기시키는 희토류 금속을 도핑하여 적색영역의 발광을 증가시키거나^[1], 새로운 적색 발광 형광체를 개발하기 위한 연구^[2]가 진행 중이다. 최근에는 입자 크기 조절에 따라 다양한 파장대 구현이 가능하고, 발광효율이 좋은 II-VI 반도체 나노입자가 형광체로서 새롭게 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 YAG:Ce 형광체의 문제점으로 지적되어온 연색지수(CRI)의 개선을 위해, II-VI 반도체 나노입자 중, 적색영역에서 발광효율이 좋은 CdSe/ZnSe 나노입자를 합성 후, 황색발광 형광체인 YAG:Ce 와 혼합하여 백색 LED 를 제조하였다. 이때, CdSe/ZnSe 나노입자 첨가에 따른 연색지수 및 색온도의 변화를 살펴보았다.

실험**(1) YAG:Ce 합성^[3]**

YAG:Ce는 형광체 합성 시 가장 많이 사용하는 고상법을 이용하였다. 본 실험에서는 전구체로 Y_2O_3 , Al_2O_3 , CeO_2 를 3:5:1의 몰수 비로 혼합하여 물에 용해시킨 후, 24시간 동안 불밀링을 통해 시료를 혼합하였다. 혼합 된 시료는 1100°C의 질소분위기에서 6시간 동안의 열처리 과정을 통해서 형광체 분말을 얻을 수 있었다.

(2) CdSe/ZnSe 나노입자 합성^[4]

CdO(0.45g)와 Selenium 파우더(0.78g)를 Cadmium 과 selenium 전구체로 이용하여, CdSe 나노입자를 합성하였다. CdO 에 stearic acid(8g)를 첨가 후, 150°C 질소분위기에서 60 분간 가열하면서 CdO 를 분해시킨다. CdO 분해 후, 혼합 용매인 TOPO(8g)와 HDA(12g)를 첨가 한 후 다시 150°C 에서 30 분간 가열하면서

Cadmium 전구체와 용매를 충분히 혼합해 준다. 이 온도에서, Selenium 파우더를 TOP(9.8ml)에 용해시킨 TOP-Se 를 반응 플라스크에 빠르게 주입하여 CdSe 핵을 생성시킨다. CdSe 나노입자를 원하는 크기만큼 성장시키기 위해 6 시간동안 150°C 에서 220°C 까지 서서히 온도를 증가시킨다. 이렇게 합성된 CdSe 나노입자에 ZnSe 셸을 입히기 위해서, Zinc stearate(6.32g)와 TOP-Se(0.39g-4.9ml)를 전구체로 이용하였다. 220°C 에서 Zinc stearate 를 먼저 주입 후, 60 분간 혼합 후, 다시 TOP-Se 를 주입하여 60 분간 혼합하여 준다.

(3) 백색 LED 제작

백색 LED 는 청색 발광의 InGaN LED 에 황색 형광체인 YAG, 적색 형광체인 CdSe/ZnSe 나노입자를 결합하여 제작하였다. YAG 와 CdSe/ZnSe 형광체를 투명한 Silicone Gel 에 혼합 후, LED 칩 위에 코팅을 하고, 온도를 130°C 까지 서서히 올리면서 경화시켰다.

결과 및 토론

(1) YAG:Ce 및 CdSe/ZnSe 형광체 합성

1100°C에서 열처리 한 YAG:Ce 분말 형광체의 XRD분석 결과를 Fig 1.에서 나타내었다. XRD 결과에서 확인 할 수 있듯이, 1100°C의 열처리에서도 충분한 결정성을 가지며, 미반응물이나 중간 생성물이 거의 없음을 확인 할 수 있었다. 또한 325nm의 Hd-Cd laser를 이용한 PL측정으로 통해서 합성된 YAG:Ce³⁺ 형광체분말이 Ce 이온의 ²D_{3/2} 로부터 ²F_{5/2}와 ²F_{7/2}로의 전이에 의해 550nm에서 주된 발광을 보이는 것도 확인하였다. 또한, Ce³⁺ 에 의한 d orbit에서 f orbit로의 전이이므로 넓은 영역에서의 발광특성을 보인다.

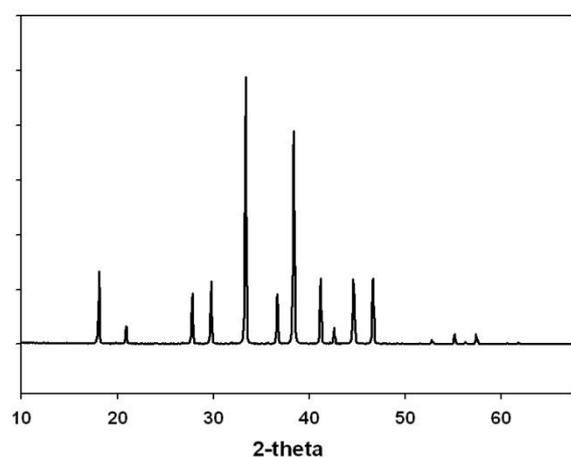


Fig1. X-ray diffraction patterns of YAG:Ce powders heat-treated at 1100 oC.

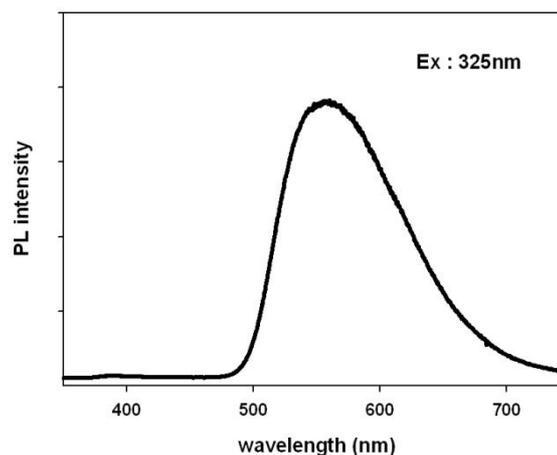


Fig2. PL emission spectra of YAG:Ce

또한, 220°C에서 합성된 CdSe/ZnSe 발광 나노입자는 HRTEM을 통해서 크기와 형태를 살펴보았으며, PL 측정을 통해서 발광특성을 확인하였다. Fig 3은 합성된 나노입자의 크기 및 형태를 HRTEM으로 통해서 측정한 결과이다. 그림에서와 같이, CdSe 코어의 경우 지름이 약 5nm를 보였으며, 셸까지 포함된 CdSe/ZnSe는 지름 약 8nm의 크기의 구형을 하고 있었다. Fig 4.의 PL 측정결과에서 보듯이 합성된 나노입자는 640nm에서, 매우 좁은 발광영역을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Rhodamine 6G와 비교했을 때, 합성된 640nm의 CdSe/ZnSe 나노입자는 48%의 양자효율을 보인다.

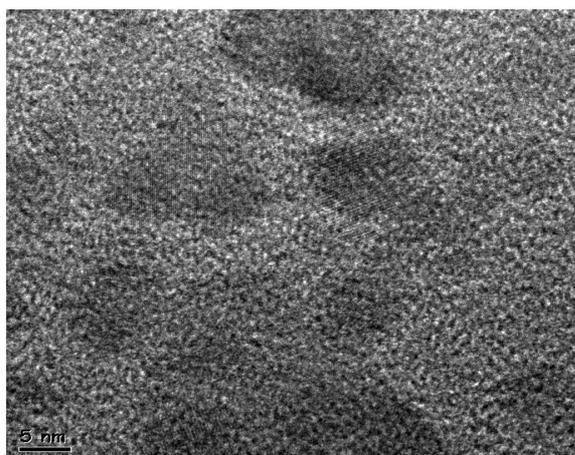


Fig 3. HRTEM image of prepared CdSe/ZnSe Quantum Dots

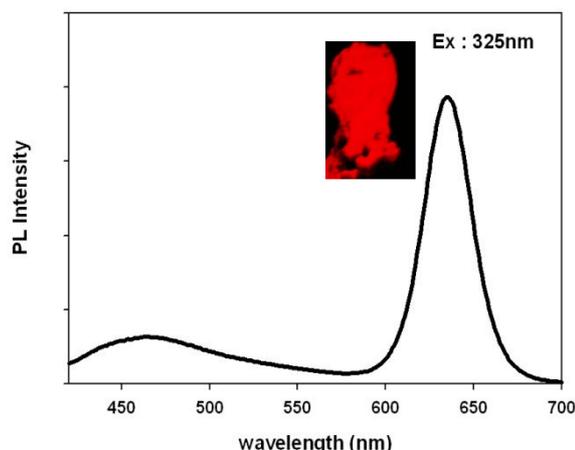


Fig 4. PL emission spectra of CdSe/ZnSe Quantum Dots

(2) 백색 LED 소자의 특성 평가

백색 LED 소자는 Table1에서와 같이 형광체의 종류를 달리하여 두 종류의 백색 LED를 제작하였으며, EL측정(lab sphere)을 통해서 그 차이를 알아보았다.

Table1. Schematics of the fabricated White LED

소자 종류	여기원	형광체
WLED I	청색 InGaN LED	YAG:Ce (황색)
WLED II	청색 InGaN LED	YAG:Ce (황색), CdSe/ZnSe (적색)

Fig 5.는 20mA에서 50mA까지 동작전류가 변할때의 WLED I의 EL 스펙트럼을 보여준다. EL 스펙트럼을 통해서 볼 수 있듯이, 청색 LED로부터 나오는 460nm의 청색영역과 YAG:Ce 형광체로부터 여기되는 550nm근처의 넓은 파장대의 황색영역이 합쳐져서 백색광이 구현되는 것을 확인 할 수 있다. WLED I의 경우 20mA에서 23.1 lm/W의 효율을 보이며, 색좌표는 (0.26, 0.28)의 백색광 영역을 나타내었다. 하지만 적색발광이 부족하고, 청색과 황색사이의 파장이 넓어 색분리로 인해, 20mA에서 64로 낮은 연색지수를 보였다.

WLED II의 구동전류에 따른 EL 스펙트럼은 Fig6.을 통해서 확인 할 수 있다. 적색발광의 CdSe/ZnSe 나노입자를 첨가하였기 때문에, WLED I에서 확인했던, 460nm의 청색 LED 발광과 550nm의 YAG로부터 나오는 넓은 발광영역 외, CdSe/ZnSe 나노입자로부터 방출되는 640nm의 파장도 함께 보여진다. WLED II는 20mA에서 WLED I에 비해 약간 낮은 21.3 lm/W의 효율을 보이며, 색좌표는 순수한 백색광에 가까운 (0.30, 0.28)을 보인다. CdSe/ZnSe 나노입자 첨가에 따른 적색발광의 증가로 인해 연색지수는 20mA에서 78로 WLED I에 비해 많이 향상된 결과를 보여준다.

결론

본 연구에서는 청색 LED에 YAG:Ce³⁺와 적색발광 CdSe/ZnSe 나노입자를 결합하여 백색 LED 소자를 제작하고 소자의 특성을 분석하였다. YAG:Ce³⁺는 1100°C의 질소분위기에서 고상법으로 합성하였으며, d->f 전이를 통해서 550nm근처에서의 넓은 발광영역을 갖는다. CdSe/ZnSe 발광 나노입자는 코어는 CdO와 TOP-Se를 쉘은 Zinc stearate와

TOP-Se를 전구체로 사용하여, 약 8nm의 지름, 640nm의 적색영역에서 발광하는 나노입자를 성공적으로 합성하였다. 청색 LED와 YAG만을 결합하여 만든 백색 LED는 20mA에서 23.1 lm/W, 색좌표 (0.26, 0.28), 그리고 64의 낮은 연색지수를 보였다. 반면 YAG에 적색발광 CdSe/ZnSe 나노입자가 첨가된 백색 LED는 20mA에서 21.3 lm/W의 효율을 색좌표는 (0.30, 0.28)을 보였다. 연색지수는 적색영역의 파장이 첨가됨에 따라 YAG만을 결합했을 때에 비해, 21%가량 향상된 78을 보였다.

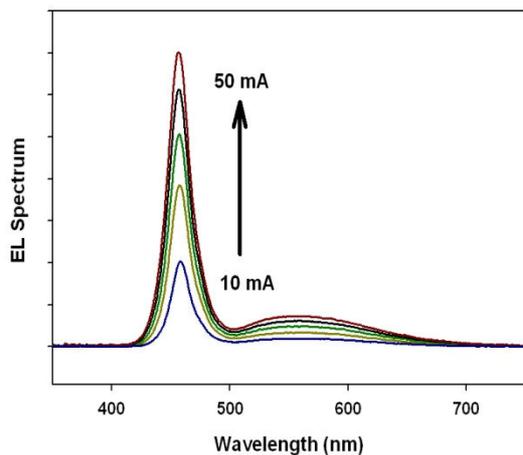


Fig 5. EL spectra of WLED I (Blue LED + YAG:Ce phosphors)

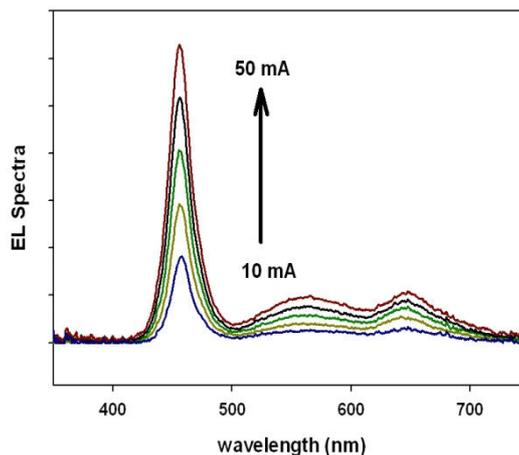


Fig 6. EL spectra of WLED II (Blue LED + YAG:Ce and CdSe/ZnSe Quantum Dots Phosphors)

참고문헌

[1] Ho Seong Jang, Won Bin Lim and Shi Surk Kim, J. Lumin. 126, 371-377 (2007)
 [2] J.S. Kim, P.E. Jeon and G.C. Kim, Appl. Phys. Lett. 84, 2931-2933 (2004)
 [3] M. Kottaisamy and M.S. Rao, Materials Research Bulletin 43 1657-1663 (2008)
 [4] Hsueh and Shian Jy Jassy Wang, Appl. Phys. Lett. 86, 131905-131905 (2005)