

## 다양한 비율의 CdSe 나노입자와 PMMA를 이용한 백색광 LED 제조

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

### Fabrication of White LED using different ratio of CdSe quantum dots and PMMA 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 장수명, 고효율의 LED 광원을 조명용으로 이용하기 위한 연구가 널리 진행되고 있다. 백색광을 구현하는 방법은 멀티 칩 형태로 보색관계에 있는 2개나 3개의 LED 칩을 혼합하는 방법과 청색이나 UV 단일 LED 칩과 형광체를 결합하는 방법이 있다. 멀티 칩 형태의 백색 LED는 칩에 따른 동작전압의 불균일성, 작동온도에 따라 색좌표가 불균일하여 조명용으로 이용되기에는 어려운 점이 있다. 따라서, 현재는 단일칩에 형광체를 결합한 방법이 많이 연구되고 있으며, 상용적으로 청색발광의 InGaN LED 칩에 황색발광을 갖는 YAG:Ce<sup>3+</sup> (YAG)를 형광체로 접목한 백색광용 LED가 많이 제조되고 있다. 하지만 청색과 황색사이의 파장이 넓어 색분리로 인한 섬광효과와 조명용 광원의 주요 변수인 연색지수도 낮은 문제가 있다.[1] 이를 보완하고자 황색 형광체가 아닌 녹색과 적색 두 가지 형광체를 동시에 여기시켜 백색광을 구현하는 방법이 연구되었고, 다양한 파장대 구현이 가능하고, 발광효율이 좋은 나노입자가 형광체로서 새롭게 주목을 받고 있다.[2-3] 본 연구에서는 녹색과 적색 파장의 CdSe 나노입자와 PMMA 혼합형광체를 제작하여 백색 LED의 형광체로 사용하였으며, 이때 CdSe 나노입자와 PMMA 혼합물에서 PMMA의 비율변화에 따른 백색 LED 특성 변화에 대해 알아보았다.

#### 실험

##### (1) CdSe 나노입자 제조[4]

CdO(0.45g)와 Selenium 파우더(0.78g)를 Cadmium과 selenium 전구체로 이용하여, 녹색과 적색발광 CdSe 나노입자를 합성하였다. Cadmium 전구체를 준비하기 위해서, CdO에 stearic acid(8g)를 첨가한 후, 150°C 질소분위기에서 60분간 가열하면서 CdO를 분해시킨다. CdO 분해 후, 혼합 용매인 TOPO(8g)와 HDA(12g)를 첨가 한 후 다시 150°C에서 30분간 가열한다. Selenium 파우더는 150°C의 질소분위기에서 TOP(9.8ml)에 녹여 TOP-Se를 형성한다. 그 후, TOP-Se를 150°C에서 Cadmium 전구체와 TOPO/HDA 용매가 있는 반응 플라스크에 빠르게 주입하여 CdSe 핵을 생성시킨다. 원하는 크기의 CdSe 나노입자를 얻기 위해서 150°C에서 220°C까지 서서히 온도를 증가시키면서 CdSe 나노입자를 성장시켰다. 녹색발광 CdSe 나노입자를 얻기 위해서는 전구체가 주입된 150°C에서 150분간 온도를 유지하였고, 적색발광 CdSe 나노입자를 얻기 위해서는 150°C에서 220°C까지 180분간 서서히 온도를 증가시키면서 합성하였다.

##### (2) CdSe/PMMA 혼합 및 백색 LED 제조[5]

합성된 CdSe 나노입자를 백색 LED의 형광체로 사용하기 위해서 PMMA와 혼합하여 형광층을 제조하였다. 먼저, 0.1g의 녹색발광 CdSe 나노입자와 0.005g의 적색발광 나노입

자를 chloroform에 분산시킨 후, 나노입자 대비 10, 50, 100, 200wt%의 PMMA를 첨가하였다. 혼합물을 상온에서 10시간 동안 교반 후, 70°C의 진공오븐에서 30분간 에닐링을 하였다. 이렇게 형성된 CdSe-PMMA 혼합물을 InGaN LED 칩위에 코팅한다.

## 결과 및 토론

### (1) CdSe 나노입자 합성

합성된 두 가지 종류의 CdSe 나노입자는 HRTEM을 통해서 그 크기와 모양을 확인 하였으며, Photoluminescence(PL) 측정을 통해서 광학특성을 확인하였다. 150°C에서 150분간 성장시킨 CdSe 나노입자는 Figure 1에서 볼 수 있듯이 대략 2.5 nm의 크기를 보이며, 구형에 유기물인 TOPO로 둘러싸여 있는 것을 볼 수 있었다. 또한, PL측정을 통해서 540nm의 녹색 발광과장대를 갖는 것을 확인 할 수 있었다. 220°C에서 합성된 CdSe 나노입자의 경우는 4.5 nm 정도의 크기에 610 nm에서 발광하는 것을 알 수 있었다.

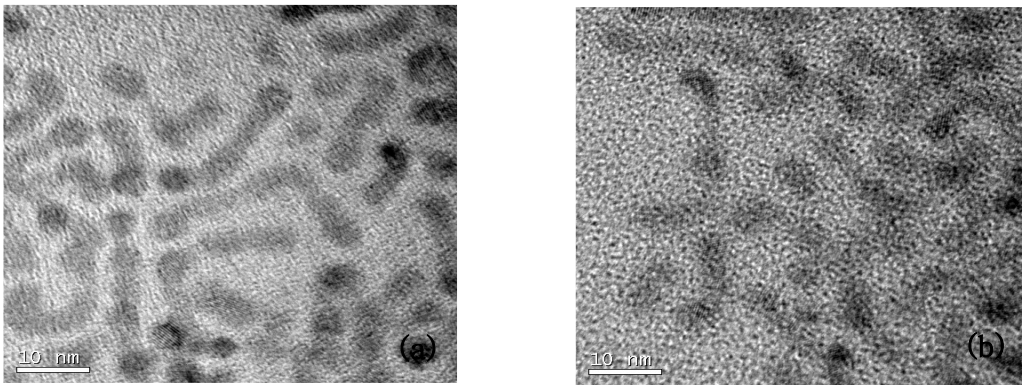


Figure 1. HRTEM image of obtained CdSe quantum dots (a) synthesis at 150°C (b) synthesis at 220°C

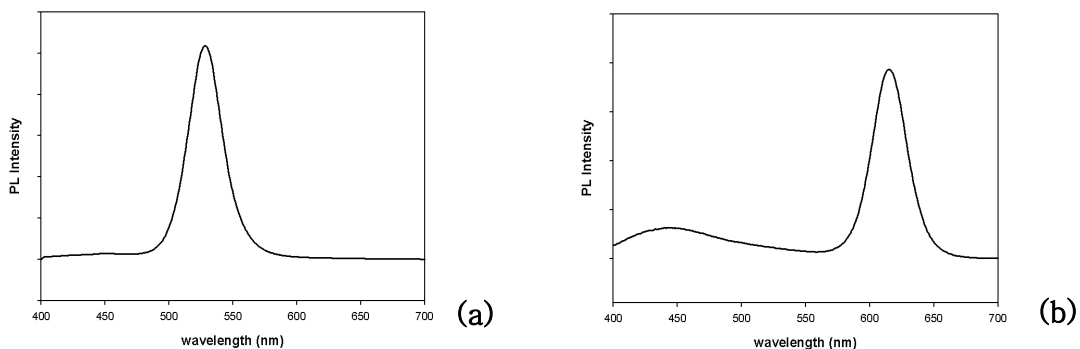


Figure 2. Photoluminescence(PL) spectra of obtained CdSe quantum dots (a) synthesis at 150°C (b) synthesis at 220°C

### (2) 제조된 백색 LED 특성

합성된 CdSe 나노입자와 다양한 비율의 PMMA을 혼합하여 형성한 복합형광층을 InGaN

에 코팅하여 제조된 백색 LED는 효율과 색좌표(CIE) 그리고 연색지수(CRI)를 통해서 그 특성을 알아보았다. Figure 3은 PMMA의 함량이 각각 10, 50, 100, 200wt%일 때의, 20mA에서 60mA까지 작동전류의 변화에 따른 EL 스펙트럼을 보여준다. EL 스펙트럼을 통해서 볼 수 있듯이, 여기원은 InGaN LED 칩에 걸리는 전류가 증가 할수록 형광체의 CdSe의 여기율도 높아지는 것을 볼 수 있다. 또한, 녹색발광 CdSe 나노입자의 양이 적색발광 CdSe 나노입자에 비해 적지만, 스펙트럼상 적색영역의 발광세기가 더 큰 것을 볼 수 있다. 이런 현상은 여기원에 의해 흡수된 단파장의 CdSe 나노입자가 발광하는 과정에서 일부의 에너지가 다시 장파장의 CdSe 나노입자로 전이되면서 상대적으로 장파장의 발광세기가 더 커지는 현상을 보이게 된다.

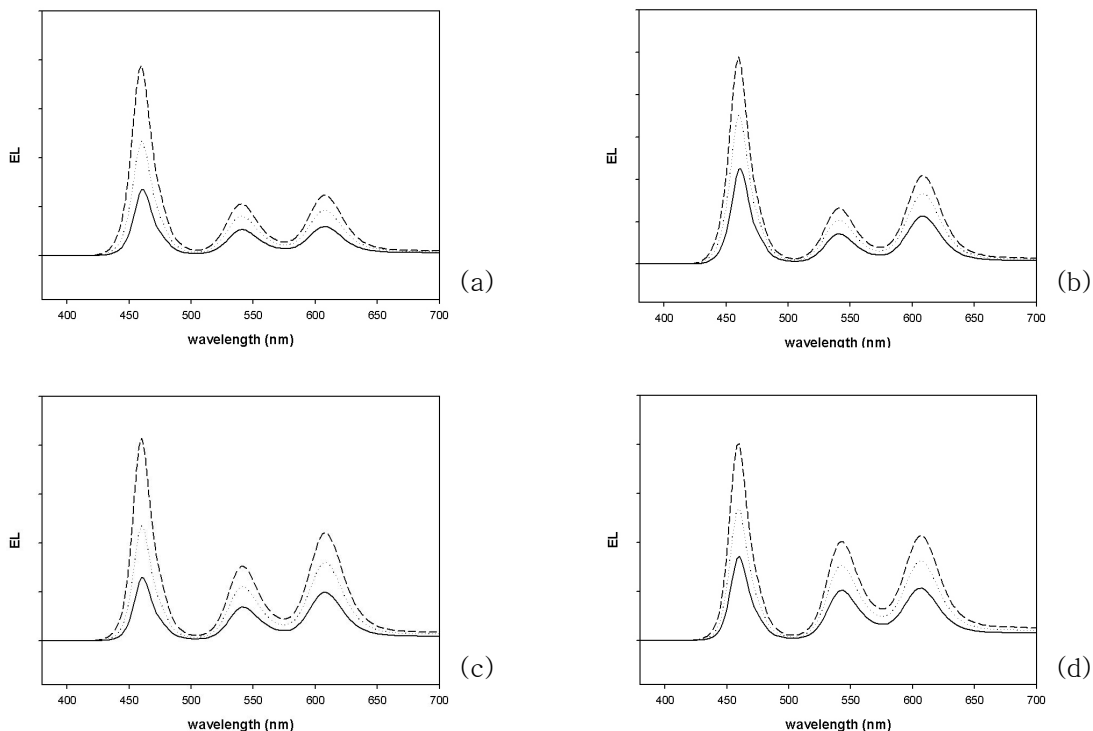


Figure 3. EL spectra of fabricated white LED operating at 20,40 and 60mA (a)containg 10wt% PMMA, (a)containg 50wt% PMMA, (a)containg 100wt% PMMA , (a) containg 200wt% PMMA

소자의 효율은 PMMA의 함량에 따라 약간의 차이를 보였다. PMMA의 함량이 10, 50, 100, 200wt%일 경우 각각의 효율은 20mA에서 2.43 lm/W, 2.76 lm/W, 3.02 lm/W, 4.30 lm/W를 보였다. 또한, Table 1에서는 4종류 소자의 작동전류에 따른 색좌표를 Table2에서는 연색지수(CRI)를 보여준다. 효율과 색좌표(CIE) 그리고 연색지수(CRI) 측정을 통해서, PMMA의 함량이 나노입자 대비 100wt% 이상이 되어야 높은 효율, 안정된 색좌표와 연색지수를 보이는 것을 알 수 있다. 이는 PMMA의 비율이 증가함에 따라, CdSe 나노입자가 PMMA 매트릭스 안에서 충분히 분산되고, 응집이나 산란등에 의한 광손실없이 여기원인 청색 LED의 의해 여기되는 것으로 보인다.

Table 1. variation of CIE with applied current

	10wt% PMMA	50wt% PMMA	100wt% PMMA	200wt% PMMA
20mA	(0.32, 0.29)	(0.33, 0.28)	(0.36, 0.33)	(0.36, 0.33)
40mA	(0.31, 0.27)	(0.32, 0.27)	(0.36, 0.31)	(0.36, 0.32)
60mA	(0.28, 0.24)	(0.31, 0.25)	(0.34, 0.28)	(0.34, 0.31)

Table 2. variation of CRI with applied current

	10wt% PMMA	50wt% PMMA	100wt% PMMA	200wt% PMMA
20mA	81	73	81	85
40mA	76	71	81	86
60mA	66	67	79	85

## 결론

본 연구에서는 InGaN LED칩을 여기원으로, CdSe 나노입자를 형광체로 이용하여 백색 LED 소자를 제작하고 그 특성을 살펴보았다. CdSe 나노입자는 CdO와 TOP-Se를 전구체로 사용하였으며, 온도조절을 통해서 540 nm와 610 nm의 발광파장을 가지는 입자를 성공적으로 합성하였다. 합성된 나노입자는 다양한 비율의 PMMA와 chloroform을 이용하여 혼합하였으며 drop 코팅으로 LED 칩위에 도포하였다. 다양한 비율의 CdSe 나노입자와 PMMA로 제작된 소자는 구동전류를 변화시키면서 그 특성을 분석하였다. 일반적으로 PMMA의 비율이 증가 할수록 효율이 상승함과 동시에, 외부전류에 관계없이 안정적인 색좌표와 연색지수를 보이는 것으로 나타났다. PMMA의 비율이 CdSe 나노입자 대비 200wt%에서 가장 좋은 광특성을 보였으며, 20mA에서 4.30lm/W의 효율과, 색좌표 (0.36, 0.33), 연색지수 85를 나타내었다. 또한 작동전압이 20mA에서 60mA로 증가하여도, 색좌표는 백색광 영역에서 크게 변화하지 않았고, 연색지수 역시 동일하게 유지되었다.

## 참고문헌

- [1] 홍창의, 조명 전기설비학회지, 17권 5호, 11-20 (2003)
- [2] H. Xiang, S. and Yu, C. Chea, Appl. Phys. Lett. 83, 1518-1520 (2003)
- [3] Hsueh and Shian Jy Jassy Wang, Appl. Phys. Lett. 86, 131905-131905 (2005)
- [4] Genoveva, Zhivko and Iwao, Inorg. Chem. 46, 6212-6214 (2007)
- [5] Tamborra, Striccoli and Agostiano, Nanotechnology 15 S240-S244 (2004)