

초음파 분무 열분해 방법을 이용한 YAG 합성 및 YAG - CdSe/ZnSe 발광 나노입자 형광체를 이용한 백색 LED

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

Synthesis of YAG Phosphor by Spray Pyrolysis Method and White LED from YAG-CdSe/ZnSe Quantum Dots

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

서론

고효율, 친환경의 백색 LED 가 새로운 조명으로 크게 각광받고 있다. 백색광을 구현하는 일반적인 방법은 청색이나 UV LED 칩과 형광체를 결합하는 것이다. 상용적으로 가장 많이 연구된 백색 LED 의 형태는 청색발광의 InGaN LED 칩에 황색발광을 갖는 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce) 형광체를 결합한 것이다. 이때 사용되는 YAG 형광체는 대부분 고상법으로 합성되어진다. 고상법은 합성 과정이 간단하고, 대량 생산에는 적합하지만, 입자의 크기가 불균일하고, 불순물이 많아 순도가 낮은 단점이 있다. 또한 소자 특성 측면에서 청색 LED 와 YAG 형광체가 결합된 백색 LED 는 높은 효율을 보이지만, 적색영역에서의 발광이 부족하여 낮은 연색지수(CRI) 및 색온도(CCT)를 갖는다. 이를 보완하고자 모체에 활성제로 Ce-Pr, Eu-Pr 등 장파장을 여기시키는 희토류 금속을 도핑하여 적색영역의 발광을 증가시키거나^[1], 새로운 적색 발광 형광체를 개발하기 위한 연구^[2]가 진행 중이다. 본 연구에서는 기존의 고상법에 비해 높은 순도 및 세기를 보이는 초음파 분무열분해 방법으로 YAG 형광체를 합성하였다. 또한 연색지수 향상을 위해서 YAG 와 적색파장에서 발광하는 CdSe/ZnSe 나노입자를 혼합하여, 백색 LED 의 형광체로 적용하였다.

실험

(1) YAG:Ce 고상법 합성^[3]

고상법을 이용한 YAG 합성 과정은 전구체로 Y_2O_3 , Al_2O_3 , CeO_2 을 이용하였으며 Fig.1 의 과정을 거쳐서 합성하였다.

(2) YAG:Ce 초음파 분무열분해법 합성^[4]

초음파 분무열분해법을 이용한 YAG 합성 과정은 전구체로 $Y_2(NO_3)_3$, $Al_2(NO_3)_3$, $Ce(NO_2)_3$ 를 전구체로 사용하였으며, Fig. 2의 과정을 거쳐서 합성하였다.

(3) CdSe/ZnSe 나노입자 합성^[5]

CdO 와 stearic acid 를 Cd 전구체로, TOP-Se 를 Se 전구체로 사용하였다. 각각의 전구체를 TOPO/HDA 용매와 혼합 후, 220°C 질소분위기에서 250 분간 서서히

가열하면서 CdSe Core 를 합성하였다. ZnSe Shell 형성을 위해서, Zinc stearate 와 TOP-Se 를 전구체로 이용하였다. 220°C 에서 Zinc stearate 를 먼저 주입 후, 60 분간 가열한 후, TOP-Se 를 주입하여 60 분간 혼합하여 준다.

(4) 백색 LED 제작

백색 LED 는 YAG 와 CdSe/ZnSe 나노입자를 Silicone Gel 에 혼합 후, LED 칩 위에 코팅을 하고, 온도를 130°C 까지 서서히 올리면서 경화시켰다.

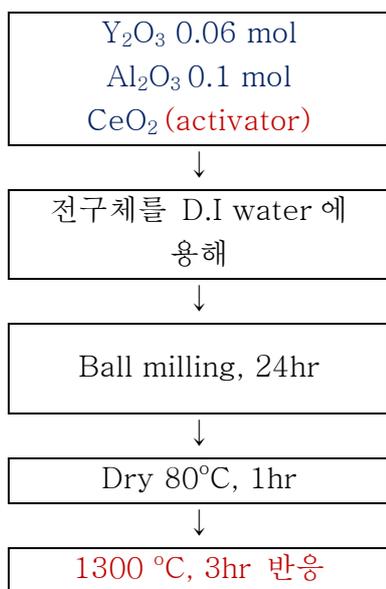


Fig.1 고상법 YAG 합성과정

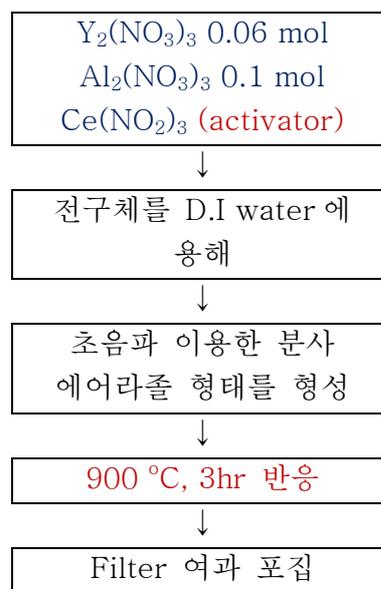


Fig.2 초음파 분무열분해법 YAG 합성과정

결과 및 토론

(1) YAG 형광체 합성

고상법과 초음파 분무열분해 방법을 이용하여 각각 합성한 YAG를 각각 비교하였다. XRD분석 결과에서 볼 수 있듯이, 초음파 분무열분해로 합성된 YAG가 1300°C 에서 고상법으로 합성된 YAG에 비해, 반응 중간체의 비율이 작고, 결정성 및 순도가 더 높음을 볼 수 있다. Fig 3.에서 나타내었다. XRD 결과에서 확인 할 수 있듯이, 1100°C의 열처리에서도 충분한 결정을 가지며, 미반응물이나 중간 생성물이 거의 없음 확인 할 수 있었다. 또한 Fig 4. 의 PL측정에서도 초음파 분무열분해로 합성된 YAG 발광세기가 고상법에 비해서 약 2.5배 정도 높은 것으로 보아 초음파 분무열분해로 합성된 형광체가 고상법에 비해서, 순도가 높고, 크기가 균일하다고 볼 수 있으며, 이는 SEM 이미지를 통해서도 확인하였다. (Fig 5.)

(2) 백색 LED 특성 분석

제작된 백색 LED의 종류 및 특성은 다음과 같다.

Table 1. 제작된 백색 LED 및 그 동작 특성

	WLED I	WLED II	WLED III
여기원	460 nm LED	460 nm LED	460 nm LED
형광체	YAG	YAG	YAG-CdSe/ZnSe
YAG 합성법	고상법	초음파 분무열분해	초음파 분무열분해
효율	76.1 lm/W	94.7 lm/W	82.9 lm/W
색좌표	(0.37, 0.40)	(0.39, 0.43)	(0.38, 0.39)
연색지수	67.6	70.1	89.3

분무열분해법으로 합성된 YAG를 소자에 적용했을 시, 고상법으로 합성된 YAG에 비해 약 1.2배정도의 높은 효율을 보인다. 이는 고상법으로 합성된 YAG에 포함된 불순물 등으로 인해서, 충분한 여기가 일어나지 않기 때문이다. 분무열분해 방법으로 합성된 YAG에 CdSe/ZnSe 나노입자를 첨가형광체로 YAG 대비 5 wt%를 첨가 시, 적색영역에서의 발광이 증가하면서, 연색지수가 70.1에서 89.3으로 증가하였다. 하지만 적색영역 증가에 따른 넓은 발광 영역으로 인해서, 소자의 효율은 약간 떨어지게 된다.

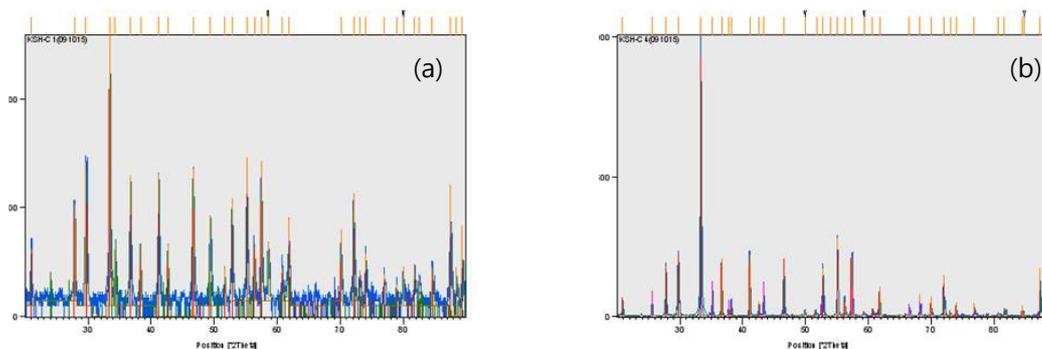


Fig 3. XRD 패턴 고상법 합성 YAG (a), 초음파 분무열분해 합성 YAG (b)

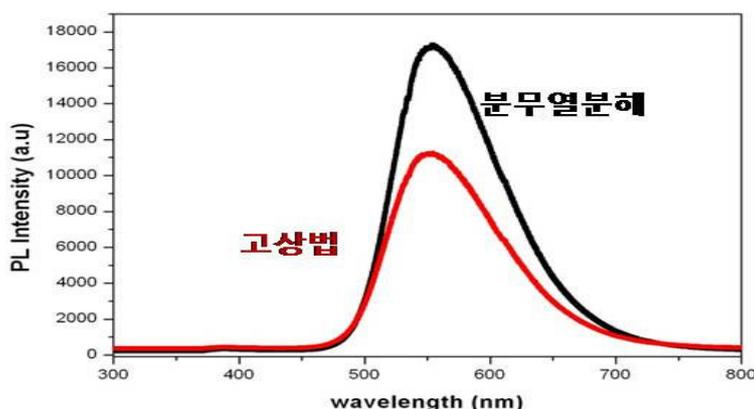


Fig 4. PL 세기 비교

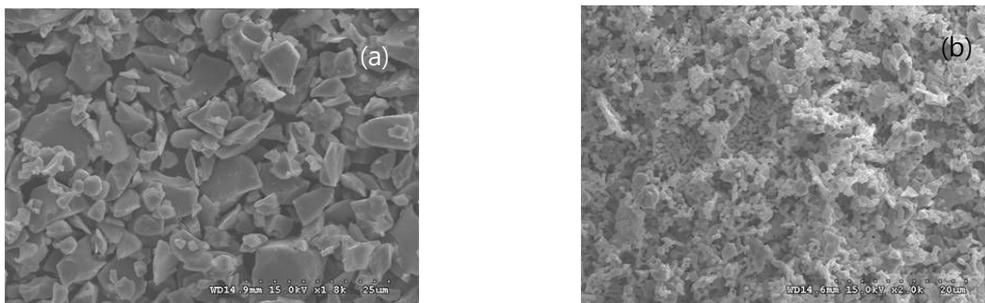


Fig 5. SEM 이미지 고상법 합성 YAG (a), 초음파 분무열분해 합성 YAG (b)

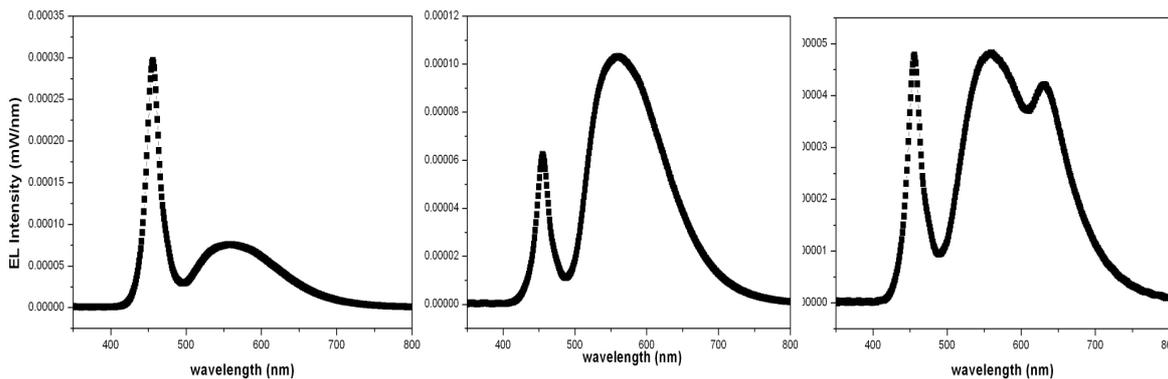


Fig 3. EL 세기 WLED I (a), WLED II (b), WLED III (c)

결론

본 연구에서는 백색 LED용 형광체로 주로 이용되는 YAG를 고상법과 초음파 분무열분해 방법으로 합성하여, 그 각각의 특성을 알아 보았다. 초음파 분무열분해방법으로 합성된 형광체가 고상법에 비해서, 높은 결정성과 순도를 보였으며, 실제 청색 LED의 형광체에 적용하였을 시에도, 약 1.5배 정도의 높은 소자의 효율을 보였다. 또한, 기존의 YAG 형광체에서 문제시 되었던, 연색지수의 향상을 위해서 YAG에 적색 형광체로써 CdSe/ZnSe 나노입자를 첨가 형광체로 사용하였다. 그 결과, 소량의 CdSe/ZnSe 나노입자의 첨가만으로도, 연색지수가 70.1에서 89.3으로크게 증가 한 것을 확인 할 수 있었다.

참고문헌

[1]Ho Seong Jang, Won Bin Lm 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] 강희상, 박승빈, 구혜영, 강운찬, Korean Chem. Eng. Res., 44, 609-613 (2006)
 [5] Hsueh and Shian Jy Jassy Wang, Appl. Phys. Lett. 86, 131905-131905 (2005)