

## 형광고분자-CdSe/ZnS 형광체와 UV LED 여기원을 이용하여 제작된 백색광 LED

정현철, 정원근, 이창훈, 김성현\*

고려대학교 화공생명공학과

(kimsh@korea.ac.kr\*)

## White LEDs fabricated by using UV LEDs as excitation sources and conjugated polymers-(CdSe/ZnS) QDs as hybrid phosphors

Hyunchul Jung, Wonkeun Chung, Chang Hun Lee, Sung Hyun Kim\*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University

(kimsh@korea.ac.kr\*)

서론

LED는 기존 광원에 비해 내구성이 좋고 효율이 높으며, 수명이 긴 장점이 있기 때문에 기존 광원을 대체할 광원으로서 크게 주목을 받아왔다. 현재까지 상용되고 있는 백색광 LED는 파란색 LED에 파란색의 빛의 보색인 황색을 방출하는 YAG:Ce 황색 형광체를 도포하여 제작되고 있다. 그러나 이러한 백색광 LED의 경우, 차가운 백색을 띄고 연색지수(CRI)가 낮은 단점이 있다[1]. 따라서 색재현성이 뛰어나고 연색지수가 높은 적, 녹, 청 형광체에 UV LED를 결합한 백색광 LED가 큰 주목을 받고 있다[2].

한편, 무기형광체, 형광고분자, 콜로이드 양자점 등을 이용하여 백색광 LED를 구현하기 위한 많은 연구가 있었다. 그 중에서 형광고분자는 높은 효율과 넓은 흡수과장대를 가지며 LED 위에 박막으로 도포하기에 용이하며, 또한 양자점은 크기와 조성의 변화를 통해 발광과장을 조절하는 것이 쉽다[3]. 특히 CdSe 양자점은 양자효율이 높고 가시광선의 거의 모든 색을 구현할 수 있기 때문에 광학전자 또는 생명공학·의학 연구에서도 널리 사용되고 있다[4]. 이러한 형광고분자와 양자점의 장점을 결합하기 위해 형광고분자와 CdSe/ZnS 양자점을 하이브리드 형광체로 사용하여 백색광 LED를 만드는 보고가 이전에도 있었으나 CRI가 기존 백색광 LED에 높지 않아 경쟁력이 부족했다[5].

이 연구에서는, CRI를 향상시키기 위해 380 nm UV LED에 청색에서 발광하는 형광고분자 (Poly[(9,9-dihexylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(2-methoxy-5-{2-ethylhexyloxy}-1,4-phenylene)], BEP)와, 황록색의 (Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo-{2,1',3}-thiadiazole)], GEP) 형광고분자, 그리고 적색에서 발광하는 CdSe/ZnS 양자점을 결합하여 하이브리드 형광체로 사용한 백색 LED를 제작하여 그 특성을 규명하였다.

실험

## (1) CdSe 양자점 (QD) 합성

CdO와 stearic acid를 CdO가 분해되어 투명해질 때까지 150 °C로 가열하고 다시 상온으로 식힌다. 그 다음 TOPO와 HDA를 용액에 넣고 다시 150 °C로 가열하여 잘 교반시키면서 150 °C로 가열된 TOP-Se 용액을 반응기에 빠르게 주입한다. 이를 250 °C로 점진적으로 가열하여 CdSe 코어를 얻는다. ZnS 셸을 형성하기 위해서, diethylzinc와 hexamethyldisilathiane을 Zn와 S의 전구체로 사용하여 CdSe 코어가 들어있는 반응기에 넣고 220 °C로 가열한다. 마지막으로, 90 °C에서 몇 시간을 교반하여 CdSe/ZnS QD를 얻는다.

## (2) 백색광 LED의 제작

Poly[(9,9-dihexylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene)] (BEP)와, Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo-{2,1',3}-thiadiazole)] (GEP)는 American Dye Sources, Inc에서 구입하였다. BEP와 GEP를 toluene에 일정한 비율로 용해시킨 다음 polystyrene을 적당한 점도가 되도록 녹인다. QD도 toluene에 용해시킨 다음, polystyrene을 녹인다. 이를 LED 칩 위에 각각 도포하여 WLED I을 제작하는데 특히, QD의 도포량을 달리하면서 CRI의 변화를 알아보았다. 한편, WLED II는 앞의 과정과 비슷하게 제작하였으나 BEP, GEP, QD를 각각 적, 녹, 청 순서로 적층하여 제작하였다.

## 결과 및 토론

### (1) BEP, GEP의 광적 특성과 CdSe/ZnS의 특성

BEP와 GEP, CdSe/ZnS QD의 UV-vis 흡수 스펙트럼과 PL 발광스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었는데 각각의 발광 peak는 430과, 535, 605 nm에서 관찰되었다. 형광고분자들의 흡수스펙트럼은 360-380 nm에서 큰 값을 가지는 것으로 나타나 380 nm UV LED가 여기원을 사용하기에 적합하다는 것을 알 수 있었다. QD의 흡수스펙트럼 중 591 nm에서 관찰되는 가늘고 뚜렷한 peak는 QD이 균일한 크기로 이루어져있음을 나타낸다. TEM 이미지의 분석결과, QD은 거의 구형이고 대부분 6.7 nm이하의 균일한 크기를 갖는 것으로 나타나 위 흡수peak와는 물론이고 QD의 PL 스펙트럼 반치폭이 60 nm로 폭이 좁은 결과와도 대응된다. QD의 양자효율은 약 59%로 계산되었는데 이 때 에탄올에 녹인 Rhodamine 6G를 표준시료로 사용하였다. 한편, QD의 EDX 분석결과, 원자 구성비율은 Cd와, Se, Zn, S가 각각 31.8와, 33.3, 16.4, 18.6으로 나타났다. 이는 QD의 화학양론비와 잘 일치되는 결과이다.

### (2) WLED I의 소자 특성

청색영역과 녹색영역의 발광세기가 비슷하도록 맞추는 BEP와 GEP의 혼합비율은 BEP:GEP = 328:1 이었다. GEP가 BEP에 비해 적게 사용되어도 에너지 전이 현상 때문에 충분한 녹색 발광을 얻을 수 있다. 이러한 상태로 UV LED에 도포하여 만들어진 LED의 경우에는 적색 발광이 부족하기 때문에 CRI가 60 이하로 매우 낮은 것으로 나타났다. 따라서 적색을 방출하는 CdSe/ZnS QD의 도

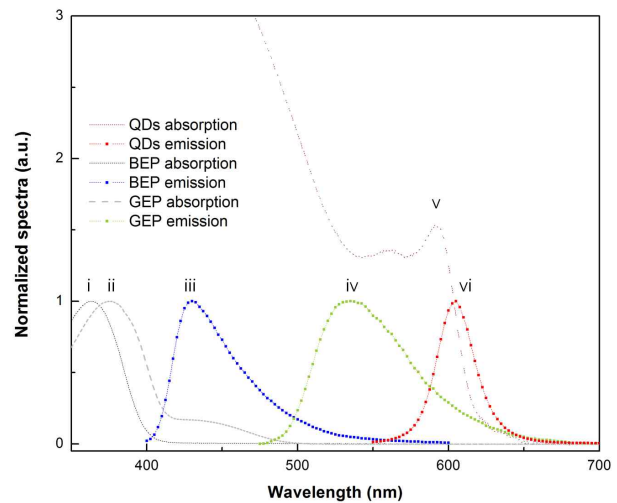


Fig. 1. H. C. Jung et al.

Figure 1. BEP, GEP, QD의 UV-vis 흡수, PL 발광스펙트럼

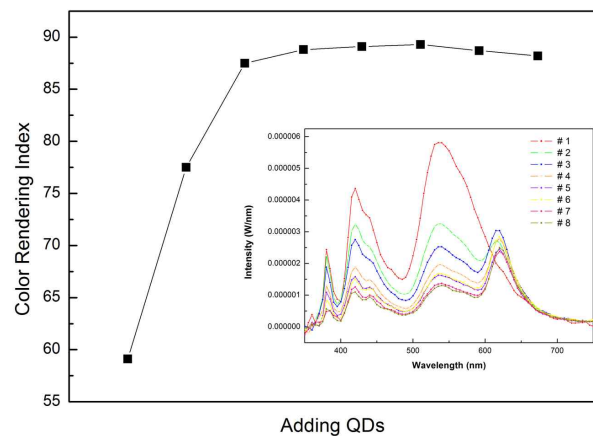


Figure 2. CdSe/ZnS QD 도포량의 증가에 따른 CRI의 변화

포량을 변화시킴에 따른 CRI의 변화를 관찰하였다. Fig. 2의 EL스펙트럼에서 관찰할 수 있듯 청색, 녹색영역은 QD 도포량의 증가에 따라 감소하며 적색영역의 발광세기는 증가하다가 일정량 이후로는 오히려 감소했다. CRI의 경우에는 QD도포량의 증가에 따라 급격히 증가하다가 증가폭이 둔화된 후에 오히려 감소하는 모습을 나타내었다. 이는 적색영역의 발광이 청색과 녹색영역에 비해 상대적으로 크게 증가하기 때문이다. Fig. 3은 구동 전류를 20에서 80 mA까지 변화시킴에 따라 변화하는 WLED I의 EL 스펙트럼을 나타낸다. 전류가 증가함에 따라 EL스펙트럼의 세기가 전체적으로 강해지며 색좌표는 (0.379, 0.368)에서 (0.373, 0.370)로 변화했다. WLED I은 20 mA의 구동전류에서 CRI는 약 90, 색온도는 3969 K, 소자효율은 2.64 lm/W를 나타냈다.

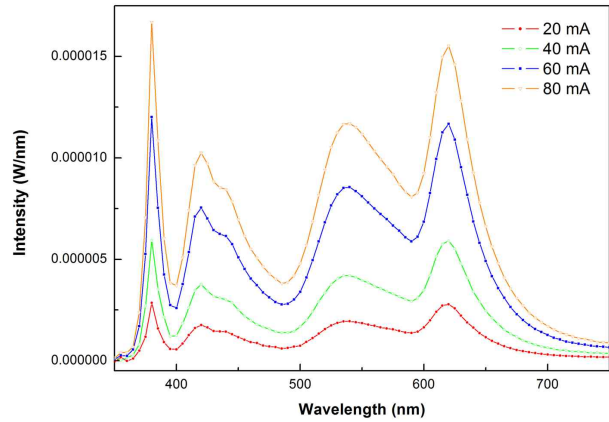


Figure 3. 구동전류 변화에 따른 WLED I의 EL 스펙트럼

(3) WLED II의 소자특성

WLED II는 380 nm UV LED에 적, 녹, 청 순서로 QD과 형광고분자를 도포하여 얻는 데 각 과정의 EL스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. QD만 도포한 경우에는 QD에 의해 흡수되지 못한 UV 영역의 peak이 크게 나타나며 적색영역의 peak도 비교적 크게 나타난다. 다음으로 GEP를 추가로 도포한 경우에는 UV peak이 전의 경우에 비해 감소하고 적색 영역의 peak는 오히려 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 에너지 전이 현상에 의해 녹색 발광의 일부가 아래층으로 다시 흡수되어 재발광되었기 때문이다. 마지막으로 BEP를 도포하여 적, 녹, 청의 모든 층이 형성된 경우에는 UV peak이 크게 감소하고 녹색 peak, 적색 peak 모두 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 GEP와 BEP층의 존재 때문에 QD, GEP층에서 방출되는 적색, 녹색 빛의 투과율이 감소했기 때문이다. Fig. 5는 구동전류를 20에서 100 mA까지 변화시킴에 따라 변화하는 WLED II의 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 구동 전류의 세기가 증가함에 따라 EL스펙트럼의 세기는 강해지며 색좌표는 (0.234, 0.491)에서 (0.354, 0.354)로 변화하였다. WLED II는 20 mA의 구동전류에서 약 88의 CRI와 약 3859K의 색온도, 1.36 lm/W의 소자효율을 보였다.

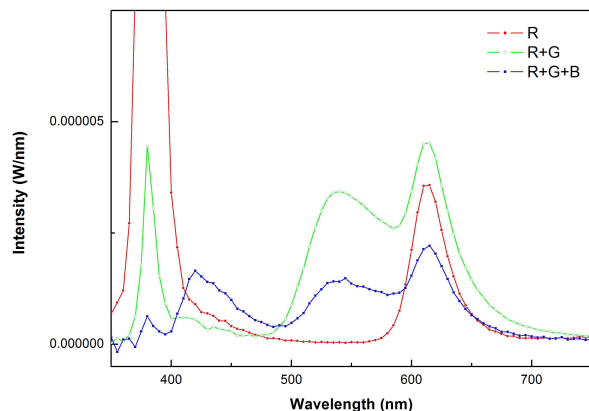


Figure 4. 적, 녹, 청 적층과정에서 WLED II의 EL 스펙트럼

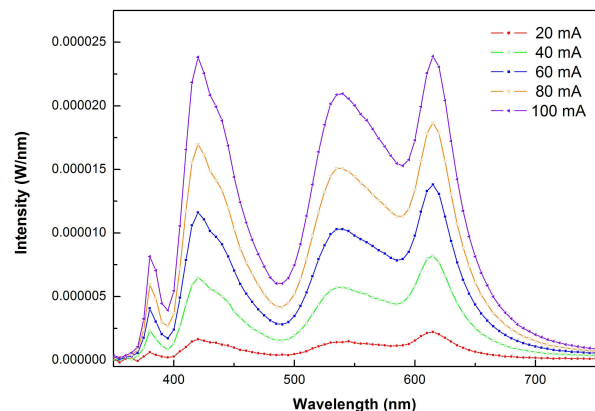


Figure 5. 구동전류 변화에 따른 WLED II의 EL 스펙트럼

## 결론

59%의 양자효율을 가지며 약 6.7 nm의 크기를 가지는 CdSe/ZnS 양자점을 습식화학법을 통해 합성하였다. 형광고분자 혼합물과 QD를 UV LED와 결합하여 제작한 백색광 LED는 QD의 도포량에 따라 CRI가 달라지는 것을 관찰할 수 있었으며 20 mA에서의 구동전류에서 CRI, 색좌표, 색온도, 소자효율은 각각 90, (0.379, 0.368), 3969 K, 2.64 lm/W을 가짐을 알아보았다. 또한 QD와 형광고분자를 적, 녹, 청의 순서로 적층하여 제작한 백색광 LED의 경우에는 20 mA의 구동전류에서 CRI, 색좌표, 색온도, 소자효율은 각각 88, (0.234, 0.491), 3859 K, 1.36 lm/W을 나타내었다.

## 감사의 글

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

## 참고문헌

- [1] J. K. Sheu, S. J. Chang, C. H. Kuo, Y. K. Su, L. W. Wu, Y. C. Lin, W. C. Lai, J. M. Tsai, G. C. Chi, and R. K. Wu, "White-light emission from near UV InGaN-GaN LED chip precoated with blue/green/red phosphors", IEEE Photonic. Tech. L. 15, 1, 2003.
- [2] Hilmi Volkan Demir, Sedat Nizamoglu, Tuncay Ozel, Evren Mutlugun, Ilkem Ozge Huyal, Emre Sari, Elisabeth Holder, and Nan Tian, "White light generation tuned by dual hybridization of nanocrystals and conjugated polymers", New. J. Phys. 9, 2007.
- [3] Genoveva Zlateva, Zhivko Zhelev, Rumiana Bakalova, and Iwao Kanno, "Precise size control and synchronized synthesis of six colors of CdSe quantum dots in a slow-increasing temperature gradient", Inorg. Chem. 46, 6213, 2007.
- [4] Akiyoshi Hoshino, Kouki Fujioka, Taisuke Oku, Masakazu Suga, Yu F. Sasaki, Toshihiro Ohta, Masato Yasuhara, Kazuo Suzuki, and Kenji Yamamoto, "Physicochemical properties and cellular toxicity of nanocrystal quantum dots depend on their surface modification", Nano Lett. 4, 11, 2004.
- [5] Chun-Yuan Huang, Yan-Kuin Su, Ricky W. Chuang, Ying-Chih Chen, Tsung-Syun Huang, and Cheng-Tien Wana, "Tetrachromatic Hybrid White Light-Emitting Diodes and the Energy Transfer Between Conjugated Polymers and CdSe/ZnS Quantum Dots", J. Electrochem. Soc. 8, 156, 2009.