

CdSe/ZnS 나노입자의 백색 LED 용 형광체 적용

정원근, 정현철, 이창훈, 김성현*

고려대학교 화공생명공학과

(kimsh@korea.ac.kr*)

Hybridization of Yellow-emitting $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor and CdSe/ZnS nanocrystals for White LED

WonKeun Chung, Hyunchul Jung, Chang Hun Lee Sung Hyun Kim*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University

(kimsh@korea.ac.kr*)

서론

고효율, 장수명, 친환경의 백색 LED 가 새로운 고체 조명으로 많이 연구되고 있다.. 상용적으로 가장 많이 연구된 백색 LED 는 460nm InGaN LED 칩에 황색발광을 갖는 YAG 형광체를 결합한 것이다. 하지만 이런 타입의 백색 LED 는 적색광의 부족으로 연색지수(CRI)가 낮고 높은 색온도(CCT)를 보이는 단점이 있다. 이를 보완하고자 근자외선(400-430nm) LED 칩에 황색, 적색형광체를 사용하거나, UV(380nm) LED 칩에 청색, 녹색, 적색 형광체를 동시에 사용하는 방법이 연구되고 있다. 여러 조성의 무기 형광체중에서 halide, phosphate, borate 를 모체로 갖는 형광체가 낮은 합성온도와 화학적, 물리적 안정성으로 많이 연구되고 있다. 예를 들면, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ [1], $\text{NaCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ [2], $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ [3], $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ [4]등의 형광체 특성이 보고되고 있지만, 실제 LED 에 적용하였을 때 만족할 만한 결과를 보여주지 못하고 있다.

본 연구에서는 황색 형광체인 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 를 고상법으로 합성하여, 구조적, 광학적 특성을 분석하였으며, 실제 LED 소자에 적용하여 백색 LED 의 특성을 관찰하였다. 아울러서, 백색광 소자의 색 안정성 및 특성을 향상시키기 위해서, 적색 발광의 CdSe/ZnS 나노입자를 첨가하였으며, 색좌표, 색온도, 연색지수를 통하여 백색 LED 의 광특성을 정의하였다.

실험

(1) $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 합성

황색 발광의 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 는 상용화된 고상법을 이용하여 합성하였다. CaCO_3 (99.999%, Aldrich), H_3BO_3 (99.999%, Aldrich), CaCl_2 (99.99%, Aldrich), Eu_2O_3 (99.999%, Aldrich)를 볼밀링을 이용하여 혼합한 후, 950oC, H_2/N_2 (5/95) 환원 분위기에서, 2시간 동안 가열하였다.

(2) CdSe/ZnS 나노입자 합성[5]

CdO - stearic acid 혼합물을 Cadmium 전구체로, TOP-Se 를 Selenium 전구체로 사용하였다. 전구체를 TOPO/HDA 용매와 혼합 후, 220°C 질소분위기에서 서서히 가열하면서 CdSe Core 를 합성하였다. ZnS Shell 형성을 위해서, 동일한 몰수의

Diethylzinc 와 hexamethyldisilathiane 을 각각 전구체로 사용하였다. 합성된 CdSe/ZnS 나노입자는 methanol 을 이용하여 여러 번 정제하였다.

(3) 백색 LED 제작

백색 LED 는 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 와 CdSe/ZnSe 나노입자를 Silicone Gel 에 혼합 후, LED 칩 위에 코팅을 하고, 온도를 130°C 까지 서서히 올리면서 경화시켰다.

결과 및 토론

(1) 합성된 형광체 특성

$\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 XRD 피크는 참고문헌(JCPDS No. 29-0302)과 일치함을 통해서 불순물 없이 단일상의 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}$ 구조가 잘 형성되었으며, 적은 농도의 Eu이온은 모체의 구조에 크게 영향을 미치지 않았음을 알 수 있었다. 참고문헌을 통해서 비교한 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 는 P21/c (14). Space 그룹에, monoclinic 구조를 가진다. 단위 셀의 격자 상수는 $a=0.3948\text{ nm}$, $b=0.8692\text{ nm}$, $c=1.2402\text{ nm}$, $\beta=100.27^\circ$ 을 보인다.

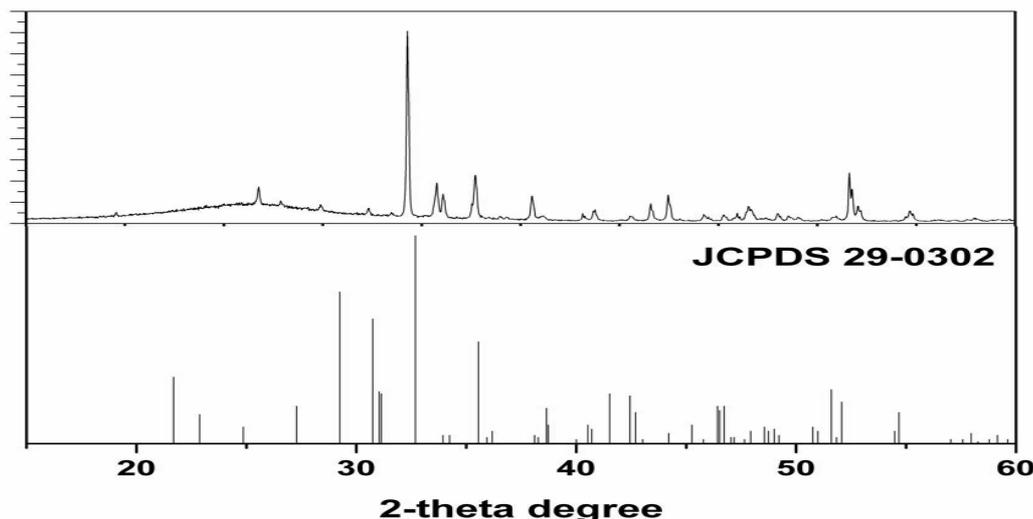


Fig 1. X-Ray Diffraction data of obtained $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor

$\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 의 광학적 특성은 발광과 흡광 피크 측정을 통하여 알아보았다. Eu^{2+} 이온이 모체 내로 들어가면 주위 원자들의 전기장에 의한 crystal field에 영향을 받는다. 이 때 4f 궤도의 전자는 이 외부에 5s 궤도로 둘러싸여 있기 때문에 주위 crystal field에 영향을 크게 받지 않는 반면, 4f5d 궤도의 전자는 5d 궤도의 외부에 다른 궤도가 없으므로 crystal field에 영향을 크게 받는다. 따라서, 4f5d 궤도의 전자들은 주위의 crystal field에 의해 그 에너지 준위가 크게 분리되어 넓은 영역의 띠를 이룬다. Fig 2(a) 에서 볼 수 있듯이, Eu^{2+} 의 4f-5d 전이로 인하여 360-450nm의 넓은 흡광영역을 보이는데, 이는 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체가 청색 및 근자외선 영역에서 높은 여기효율을 가지는 것을 의미한다. 발광 역시 5d-4f 전이로 인하여 550-585nm의 넓은 발광영역을 보이며, 발광 중심은 567nm, 반치폭 (FWHM)은 90nm를 가진다. Fig 2(b) 는 합성된 CdSe/ZnS 나노입자의 흡광 및 발광 스펙트럼을 보여준다. 나노입자는 그 크기가 작아 질 수록 양자구속효과에 의해서, 단파장으로 이동하게 된다. 따라서 합성 온도 및 시간 조절로, 나노입자의 크기를 조절 할 수 있으며, 이를 통해서 발광 파장의

조절도 가능하다. CdSe/ZnS 나노입자는 590nm에서 강한 흡수 피크를 보이며, 610nm에서 좁은 영역의 발광피크를 갖는다. 이를 통해서 얻어진 CdSe/ZnS 나노입자는 균일한 상을 가지며, 비교적 균일한 크기를 가지는 것으로 보여진다. 합성된 나노입자는 Rhodamine 6G와 비교시 62% 양자효율을 보였다.

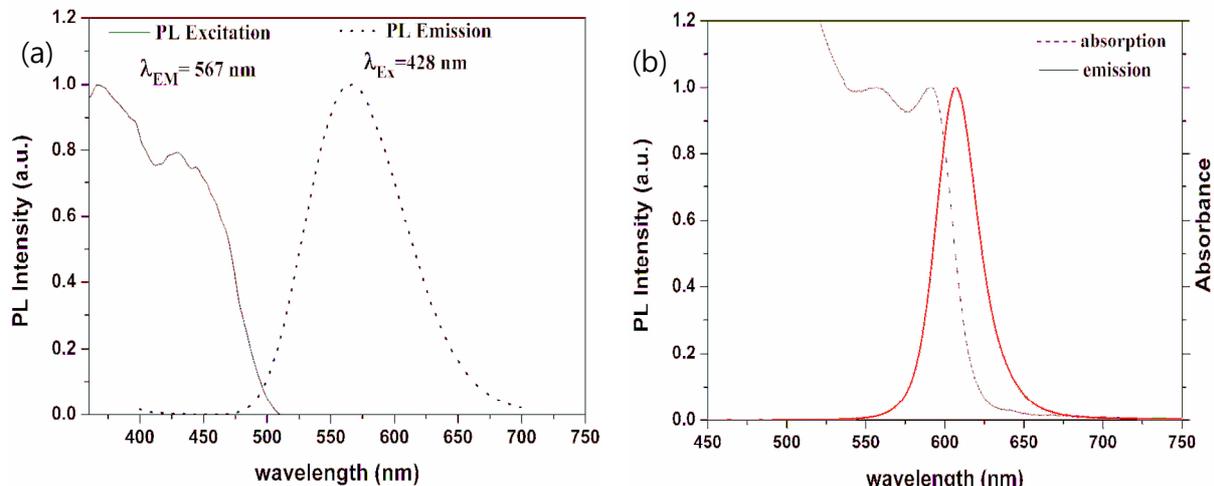


Fig 2. Optical properties of synthesized $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor (a) and CdSe/ZnS nanocrystals (b).

(2) 백색 LED 특성

Fig 3(a)는 567nm 발광 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 이용하여 제작한 백색광 소자의 EL스펙트럼을 보여준다. 황색 형광체만을 430nm LED와 결합 시, 소자의 효율은 20mA에서 12.4 lm/W, CIE-1931 색좌표는 (0.3441, 0.2675)를 보였다. 색온도는 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 이 상용적으로 사용되는 YAG에 비해 장파장에서 발광중심을 가지므로 YAG기반 백색 LED에 비해 4000K 정도의 낮은 색온도(warm white)를 가진다. 하지만 연색지수는 67.4로 여전히 낮은 수치를 가지게 된다. 연색지수 향상을 위하여, 소량의 ($\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 대비 1 wt%) 610nm 발광 CdSe/ZnS 나노입자를 적색 형광체로 첨가 하였다. 형광층은 단파장에서 장파장으로의 에너지 전이를 막기 위해서 적색 형광층을 아래에, 황색 형광층을 위에 코팅하였다.

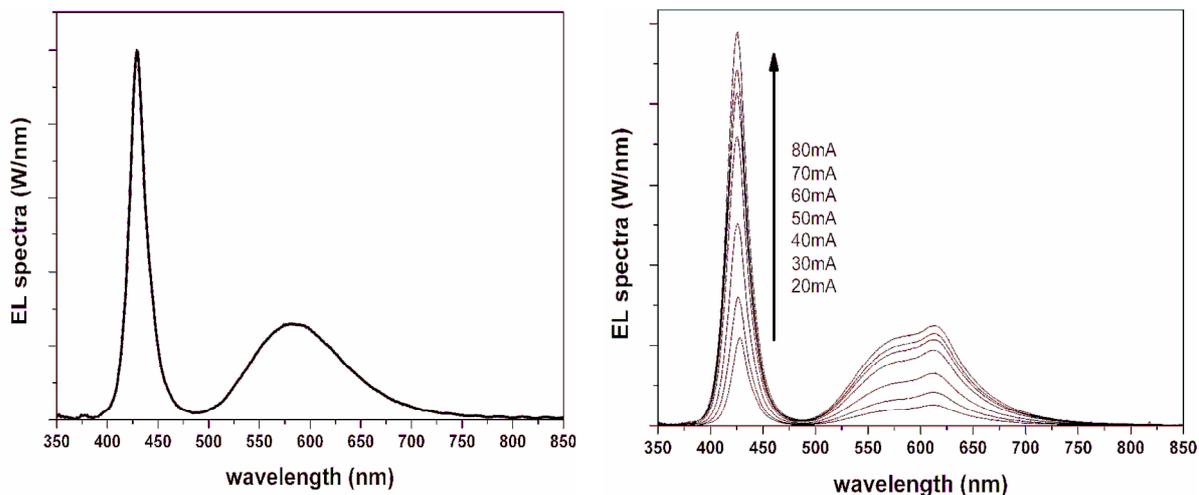


Fig 3. EL spectra of $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ -based white LED (a), and hybridization of

$\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ and CdSe/ZnS nanocrystals phosphor white LED (b).

적색 CdSe/ZnS 나노입자가 포함된 백색 LED는 연색지수가 20mA에서 80.5로 크게 향상되었으며, 4200K 색온도 (warm white)를 보였다. CIE-1931 색좌표는 작동전류가 20mA에서 80mA로 증가함에 따라, (0.3417,0.2436)에서 (0.3475, 0.2384)으로 약간 변하였으나. 충분한 색 안정성을 갖는다고 보여진다.

결론

본 연구에서는 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 합성하였으며, 구조적, 광학적 특성을 분석하였다. $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 는 d-f 전이로 인하여 550-585nm의 넓은 영역에서 발광을 하며, monoclinic 구조를 가진다. 본 형광체를 430nm 청색 LED와 결합하였을 때, 12.4 lm/W의 효율과 색좌표 (0.3441,0.2675)의 백색광을 구현하였다. 하지만 본 소자는 적색영역의 부족으로 70미만의 낮은 연색지수를 보였으며, 이를 개선하고자 60% 이상의 양자효율을 가지는 610nm 적색발광 CdSe/ZnS 나노입자를 첨가하였다. 430nm LED와 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$, CdSe/ZnS 나노입자를 혼합하며 제작된 백색 LED는 80.5의 높은 연색지수를 보였으며, 4200K의 낮은 색온도(warm white)를 보였다. 색좌표의 경우에는 작동전류가 20mA에서 80mA로 증가함에 따라, (0.3417,0.2436)에서 (0.3475, 0.2384)로 약간 이동하였다.

참고문헌

- [1] X. Zhang, M. Gong, Mater. Chem. Phys. 124 1243-1247 (2010)
- [2] Z. Yang, G. Yang, S.Wang, J. Tian, X. Li, Q. Guo, G. Fu, Mater. Lett. 62 1884-1886 (2008)
- [3] X. Zhanga, N. Choi, K. Park, J. Kim, Solid State Commun. 149 1017-1020 (2009)
- [4] W. Song, Y. Kim, H.Yang, Mater. Chem. Phys. 117 500-503 (2009)
- [5] B. Dabbousi, J. Viejo, F. Mikulec, J. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. Jensen, M. Bawendi, J. Phys. Chem. B, 101 9463-9475 (1997)