

전기화학형 발광소자의 제작에 관한 연구

권혁문\*, 곽동주\*, 성열문\*, 송재은\*\*  
 경성대학교 전기전자공학과\*, (주) 정관\*\*

The study of electrochemi-luminescence device fabrication

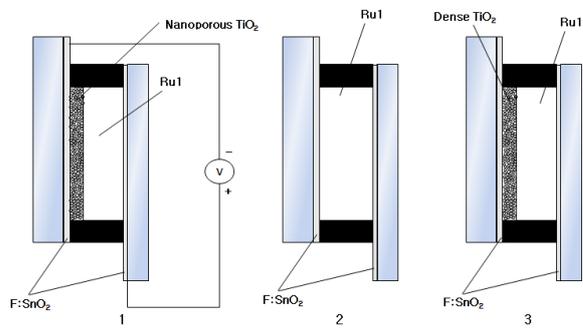
Hyuk-Moon Kwon\*, Dong-Joo Kwak\*, Youl-Moon Sung\*, Jae-Eun Song\*\*  
 Dept. of Electrical Engineering, Kyung Sung University\*, Jeong kwan co., ltd\*\*

**Abstract** - In this study, used simplest sandwich cells containing Ru<sup>2+</sup> liquid electrolytes in order to clarify the role of nanoporous TiO<sub>2</sub> electrodes. And, the cell structure is as follow: F:SnO<sub>2</sub> glass/nanoporous TiO<sub>2</sub>/ tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) complex [Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] in acetonitrile/ F:SnO<sub>2</sub> glass. The result, we found that ECL intensities increased rapidly by use of cathodes with nanoporous TiO<sub>2</sub> layers. And, porous TiO<sub>2</sub> electrodes were confirmed to be efficient for ECL devices as well as solar cell devices. It is thought that the increases in the ECL intensities may be associated with both formation of Ru<sup>+</sup> in porous TiO<sub>2</sub> electrodes and the process taking place after reduction of Ru<sup>+</sup> which occurs in the nanoporous electrodes.

cure-type 에폭시 수지와 같이 실온의 캡슐에 넣었다. Cell의 면적은 1 cm<sup>2</sup>이고, 두 전극의 거리는 50μm이었다. 다른 celle들 역시 같은 방법으로 제작되었다. dc전위는 advantest model R6144-type 프로그램의 dc 전압 / 전류원과 함께 적용되었다. 결과분석을 위해 multimeter, luminancemeter, photonic multichannel spectral analyzer, fluorescence spectrophotometer를 사용하였다. 350nm의 빛으로 RuI in acetonitrile에 자극을 주었다.

1. 서 론

유기물에 전압을 가하면 발광하는 경우가 있다. 이것을 유기 전계 발광(유기EL)이라고 하며, 디스플레이 재료 및 새로운 광원으로써 주목을 받고 있다. 이런 재료를 이용해 제작된 디바이스를 유기발광디바이스(OLED)라고 한다. OLED와 다른 타입의 발광 디바이스로서 전기화학형 발광(ECL)이 있다. ECL이란 이동할 수 있는 이온을 가지는 전해질과 전기 활성종을 혼합한 것이다. ECL의 기술적 분류는 크게 조합형 구조, 탠덤형 구조, 일체형 구조를 들 수 있다. 조합형은 실리콘 태양전지와 발광소자로 구성되는데 제작하는데 있어서 기술적으로 큰 어려움은 없으나, 시스템 구성상 구조가 다소 복잡하고 제조비용이 많이 들뿐만 아니라, 소형화가 불가능하여 용도개발에 많은 제약이 따른다. 이에 비해, 최근 나노 광촉매 태양광 이용기술의 발달로 dye-sensitized solar cells(DSCs)이 많은 연구자들로부터 큰 주목을 받고 있다. DSCs 기술은 반투명하면서 전극기관에 따라 Flexible한 구조가 가능하고, 다양한 컬러 구현이 가능한 특징을 지니고 있다. 게다가 구조의 변형 없이 소재의 변화만으로 발광소자의 기능 전환도 가능한 것으로 알려져 있어, ECL 소자 연구에 있어 핵심 기반 기술이다. DSCs 주로 TiO<sub>2</sub>를 이용해 제작이 되고 있고, 발광 재료로는 tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) complex[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>를 이용한 것이 많이 연구되고 있다. 이번 실험의 목적은 나노 다공질 TiO<sub>2</sub> 전극이 발광소자에 효과적인지 고찰하는 것으로 ECL 소자에서 Ru<sup>2+</sup> 액체 전해질을 포함한 나노 다공질 TiO<sub>2</sub> 전극의 역할을 분명하게 하기 위해 가장 단순한 sandwich cells를 사용하였다.

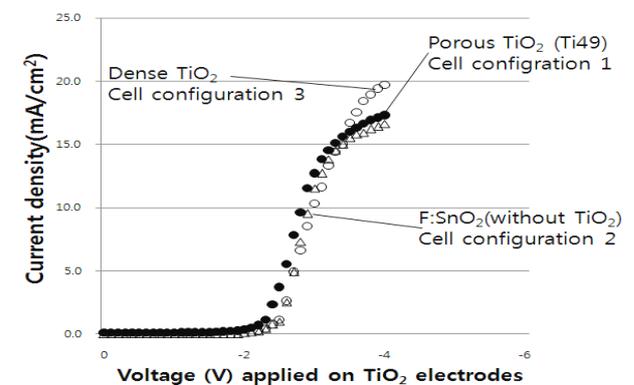


<그림 1> Cell의 구조 1, 2, 3. Ru1: Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

potentiostat를 사용하여 voltammogram 주기를 기록하였으며, 데이터는 디지털 멀티미터를 통해 컴퓨터로 가져왔다. 측정값은 Pt 카운터 전극과 Ag/AgCl 상대전극을 사용함으로써 구하였고, Ru1의 농도는 acetonitrile 용액의 0.1mM이다. 그림 2는 나노 다공질 TiO<sub>2</sub> 전극으로 이루어진 3개의 셀의 전압과 전류의 관계를 보여준다(cell 구조 1); 고밀도 TiO<sub>2</sub> 전극(cell 구조 3). TiO<sub>2</sub>층이 없는 F:SnO<sub>2</sub> 전극(cell 구조 2). 다공질의 TiO<sub>2</sub> 전극은 다른 두 전극보다 약간 작은 과전압을 가지고 있다. 이것은 큰 표면적을 가진 다공질 TiO<sub>2</sub> 층이 작은 과전압과 관련된다는 것을 의미한다.

2. 본 론

**Materials** - 실험에 사용된 나노입자들은 TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub> 등으로, 이러한 금속산화물은 불순물이 첨가되지 않았다. 이 산화물들은 산소간극 때문에 n-type을 나타낸다. TiO<sub>2</sub> 0.5g을 물 0.5g, 에탄올 0.5g과 함께 교반한다. 그것들은 paste를 만들기 위해 agate mortar안에서 분산되어진다. 다른 금속 산화물 paste 역시 같은 방법으로 준비한다. 고밀도의 TiO<sub>2</sub>는 FTO glass위의 에탄올에 tetra(isopropoxy)titanium [Ti(OiPr)<sub>4</sub>]를 spin-coating함으로써 준비되었다. Tris(2, 2'-bipyridyl)ruthenium(II) 복합체, Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Ru1)은 이전에 설명한 반응에 의해 준비되었다.<sup>[1]</sup> Cl<sup>-</sup> 이온은 산화시키게 될지도 모르기 때문에 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 이온과 치환하였다.

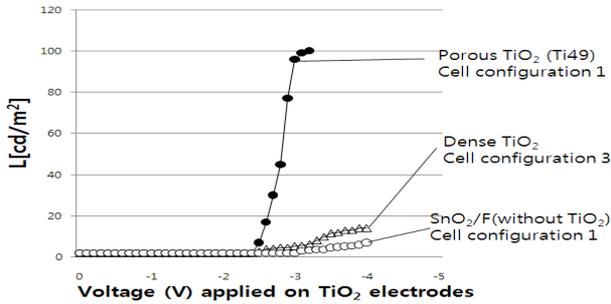


<그림 2> Cell의 전압과 전류와의 관계

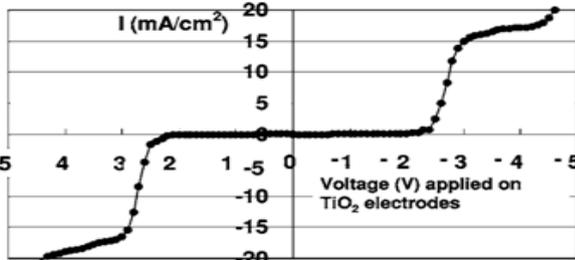
**Cell의 제작** - 그림. 1은 cell의 구조를 보여준다. Cell은 다음과 같이 이루어져 있다: FTO glass/ porous TiO<sub>2</sub>/ RuI in acetonitrile/ FTO glass(셀 구성 1); FTO glass/ RuI in acetonitrile/ FTO glass(셀 구성 2); and FTO glass/ dense TiO<sub>2</sub>/ RuI in acetonitrile/ FTO glass(셀 구성 3). 셀은 기존의 태양전지와 유사한 방법으로 제작되었다.<sup>[2]</sup> paste는 FTO glass 위에 금속 마스크를 사용하여 코팅되었고, 450°C에서 30분동안 건조하였다. Plastic sheet는 spacer로서 TiO<sub>2</sub>전극과 FTO glass사이에 삽입하였고, RuI in acetonitrile은 cell에 주입하였다. 그 cell은

그림 3은 실질적인 cell 전압과 ECL 강도의 관계를 보여준다. cell 구조 1에서 ECL 강도의 급격한 증가를 관찰할 수 있었다. 이것은 cell 구조 1에서의 강한 ECL은 나노 다공질 구조를 제외한 TiO<sub>2</sub> 그 자체와는 관련되지 않음을 의미한다. 그림 4에서 보이는 것과 같이 positive 또는

negative cell 전압이 인가되어도 전류밀도는 크게 변하지 않았다. 이것은 ECL 강도의 증가가 TiO<sub>2</sub> 전극의 환원 또는 nanopore에서 생기는 Ru<sup>2+</sup>의 환원 후에 일어나는 과정과 관련된다는 것을 의미한다. ECL 강도는 Ru<sup>+</sup>와 Ru<sup>3+</sup> 충돌시 전극의 Ru<sup>2+</sup>의 산화 또는 환원에 의해 크게 영향을 받는다. ECL 강도의 증가에 대해 가능한 설명은 나노 다공질 TiO<sub>2</sub> 전극에서의 전자주입이 F:SnO<sub>2</sub>의 전자주입보다 크다는 것이다.

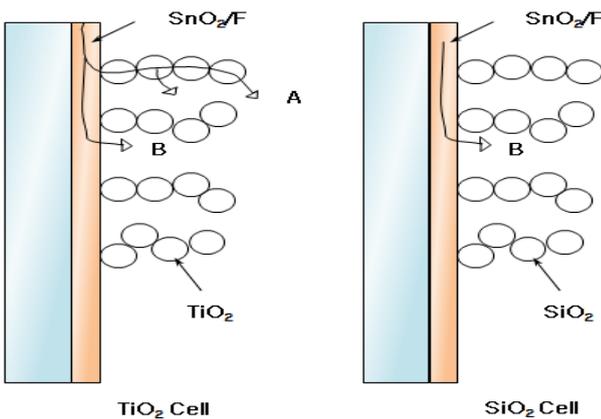


<그림 3> Cell 전압과 ECL 강도의 관계



<그림 4> Cell의 전압과 전류와의 관계

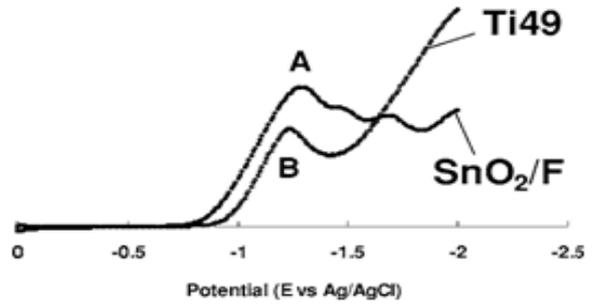
TiO<sub>2</sub>의 cell의 경우, Ru<sup>2+</sup>는 2가지 방법으로 환원되어야 한다(그림 5에서 A와 B과정). A는 나노구조를 통한 전자이동이다, B는 F:SnO<sub>2</sub> 전극으로의 직접적인 전자이동이다. Ru<sup>2+</sup>는 나노 다공질 TiO<sub>2</sub>층 뿐만 아니라 TiO<sub>2</sub>층에는 지속적인 다공성 구조가 있기 때문에, F:SnO<sub>2</sub> 기질을 접촉한다. 그림 5에서 보이는 것과 같이 나노 다공질 SnO<sub>2</sub>층은 B과정만 추출하기 위해 F:SnO<sub>2</sub>층에 만들어졌다.



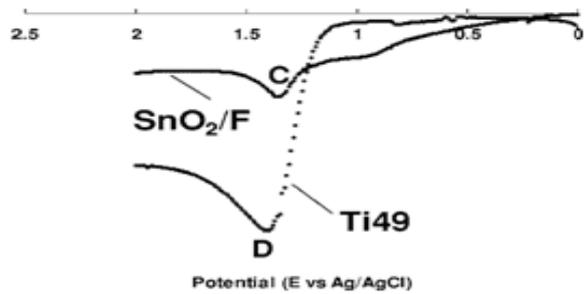
<그림 5> 반도체 입자와 절연체 입자에 관한 다공질 전극의 전류흐름

F:SnO<sub>2</sub> 전극과 다공질 TiO<sub>2</sub> 전극을 가지는 cell을 위한 주기적인 voltammogram 곡선은 그림 6과 7에서 비교하였다. A와 C사이의 전압은 2.64V, B와 D사이의 전압은 2.66V였다. 이 전압은 전류의 증가와 발광이 시작 할 때의 cell 전압과 일치하였다. 그러나, 이것은 그림 2에서 보인 다공질 TiO<sub>2</sub> 전해질의 더 작은 과전압을 설명하진 못하였다. CV 측정을 위한 cell과 ECL cell사이의 cell구조와 전해질 구성의 차이가 그

이유일지도 모른다.



<그림 6> 다공질 전극을 위한 CV곡선(negative potential)



<그림 7> 다공질 전극을 위한 CV곡선(positive potential)

### 3. 결 론

본 연구에서 나노 다공질 TiO<sub>2</sub>층과 음극의 사용으로 ECL의 강도가 급격하게 증가하는 것을 알 수 있었고, 태양전지 소자 뿐만아니라 ECL 소자에서 다공질 TiO<sub>2</sub> 전극이 효과적이라는 것이 확인되었다. ECL 강도의 증가가 다공질 TiO<sub>2</sub> 전극의 Ru<sup>+</sup>의 형성과 나노 다공질 전극에서 일어나는 Ru<sup>2+</sup>의 환원 후 일어나는 과정과 관련될지도 모른다고 생각하였다.

### [참 고 문 헌]

[1] J. M. Braddock and T. J. Meyer, J. Am. Chem. Soc., 95, 3158(1973).  
 [2] A. Hagfeldt and M. Gratzel, Chem. Rev. (Washington, D.C.), 95, 49(1995).