

# 나노입자 이산화티타늄 전극 기반의 고효율 전기화학형 발광 셀 제작

논 문
59-2-23

## Fabrication of High-Efficiency Electrochemiluminescence Cell with Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrode

권혁문\* · 한치환\*\* · 성열문†  
(Hyuk-Moon Kwon · Chi-Hwan Han · Youl-Moon Sung)

**Abstract** - In this work, electrochemiluminescence (ECL) cell using nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrode and Ru(II) complex (Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>) is fabricated for low-cost high-efficient energy conversion device application. The nanocrystalline TiO<sub>2</sub> layer (~10μm thickness) with large surface area (~360m<sup>2</sup>/g) can largely inject electrons from nanoporous TiO<sub>2</sub> electrode and allows the oxidation/reduction of Ru(II) complex in the nanopores. The cell structure is composed of a glass/ F-doped SnO<sub>2</sub>(FTO)/ porous TiO<sub>2</sub>/ Ru(II) complex in acetonitrile/ FTO/ glass. The nanocrystalline TiO<sub>2</sub> layer is prepared using sol-gel combustion method. The ECL efficiency of the cell consisting of the porous TiO<sub>2</sub> layers was 250 cd/W, which was higher than that consisting of only FTO electrode (50cd/W). The nanoporous TiO<sub>2</sub> layers were effective for increasing ECL intensities.

**Key Words** : ECL, Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrode, Ru(II) complex, Sol-gel combustion method

### 1. 서 론

최근 반도체 공정기술을 기반으로 하는 각종 전자 디바이스의 소형·경량화와 더불어, 박형 표시소자 산업이 급성장하고 있다. 현재 Liquid Crystal Display (LCD)와 Plasma Display Panel (PDP)가 박형 표시소자 시장을 주도해 오고 있으나, 최근에는 Field Emission Display (FED)나 Organic Light Emitting Diode (OLED) 등의 신기술에 의한 상용화가 점차 구체화되기 시작하면서 전 세계적으로 많은 기업들이 표시소자 산업에 경쟁적으로 참여하고 있다[1]. 그리고 발광소자 분야에서도 Light Emitting Diodes (LED)를 비롯하여 전계발광소자 (Electroluminescence; EL)와 같은 고효율의 면 발광형 소자에 대한 상용화가 추진되고 있다[2-3]. 이러한 배경 하에서 표시소자에서 조명산업에 이르기까지 향후 거대 시장을 주도할 차세대 발광 소자에 대한 연구가 세계적인 이슈로 되어 있고, 새로운 발광재료 및 소자개발에 대한 연구는 원천기술 선점과 고부가 가치의 실현이라는 측면에서 많은 연구자들로부터 주목을 받고 있다. 그동안 국내의 발광소자 분야는 LED 기술의 상용화의 관점에서 검토되기 시작하여 현재 산업적으로 급성장을 이룩하였다. 그리고 차세대 면 발광형 소자로서 무기 및 유기 EL 소자에 대한 기술개발이 활발히 추진되고 있고, 최근 국가 연구기관과 일부 기업들을 통해 시작품들이 선보이고 있다. LED

의 경우 반도체 공정기술을 기반으로 하고 있어서 주로 대기업 주도 하의 상업화가 진행되고 있는데 비해, EL 소자는 스크린 프린팅, 닥터 블레이드(Doctor Blade)법과 같은 후막 공정에 의해 제조가 가능하여, 초기 설비투자 면에서 큰 부담이 없어 중소기업들도 많은 관심을 보이고 있고, 구조가 단순하고 소비전력이 낮은 점들이 기대되고 있다. 반면에 대부분 직류구동 방식이므로 한쪽 전극에 불순물 축적 등으로 인한 효율 저하와 장기 안정성 등이 해결해야 할 당면 과제로서 지적되고 있다[1-3]. 한편 TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> 등의 나노입자 전극 제조 기술을 기반으로 하는 전기화학형 발광 소자에 대한 연구도 최근 들어 주목을 받고 있다. 대표적인 사례로서 전기화학형 발광(Electrochemiluminescence: ECL) 소자를 들 수 있다[4-5]. ECL 소자는 EL과 CL의 특징을 조합한 발광소자로서, 염료 태양전지와 그 구조가 유사하며, 반투명메타 제작공정 또한 간단하다는 이점이 있다[6-8]. ECL은 두께가 수 μm의 액체 및 준 고체 형이고, 수 V의 저전압 구동으로 발광한다. 게다가 직류와 교류 양방의 구동이 가능하여 유기 EL에서 지적되고 있는 직류구동에 의한 수명단축 문제를 극복할 수 있을 것으로 기대된다. ECL 소자에 대한 연구는 미국, 일본 등지에서 진행되고 있고, 국내에서의 연구는 아직 알려진 바가 없다. 최근의 연구 사례를 들면, 투명 전도성 산화물(Transparent conductive oxide; TCO) 전극에 TiO<sub>2</sub>-nanotube 구조를 형성시켜 발광 효율을 개선하려는 시도가 보고되었다[9]. 이 방식에 의하면, TiO<sub>2</sub>-nanotube의 길이나 두께를 최적화함으로써 발광 효율을 500cd/m<sup>2</sup> 이상 향상시킬 수 있으며, 3~6V의 낮은 동작전압으로 구동 가능하다. 그러나 ECL소자가 표시기능 소자로서의 상용화 진입을 위해서는 효율과 내구성 향상 등, 개선되어야 할 문제점들이 아직 많이 남아있다.

본 논문에서는 종래의 TCO전극에 다공질 구조의 나노입

\* 준 회원 : 경성대학교 전기전자공학과 석사과정

\*\* 정 회원 : 한국에너지기술연구원 태양광연구단 선임연구원

† 교신저자 : 경성대학교 전기전자공학과 부교수 · 공박

E-mail : ymsung@ks.ac.kr

접수일자 : 2009년 12월 22일

최종완료 : 2009년 12월 28일

자 TiO<sub>2</sub> 층을 형성시켜 셀 내의 전하전달 및 반응 기구를 극대화시키는 구조를 제안하였다. 나노입자 전극재료로써 TiO<sub>2</sub>를 사용하였고[10-13], 발광 종은 Ru계 금속 산화물인 Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>을 도입하여, 새로운 전기화학형 발광 (ECL) 셀을 제작하였고, 그 결과를 고찰하였다.

## 2. 전기화학형 발광 (ECL)소자의 구조 및 원리

본 논문에서 제작한 발광 셀은 나노 다공질 구조의 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>) 전극에 Ru계 금속화합물 (Ru(bpy)<sub>3</sub>)<sup>2+</sup> 베이스의 산화/환원 전해질이 주입된 고체/액체 접합형의 나노 기술과 전기화학적 발광기술이 융합된 저가이면서 고효율의 차세대 발광소자이다. 발광 셀의 구조를 그림 1에 나타내었다. 셀은 그림에서 보는 바와 같이, 약 50μm의 간극을 두고 2개의 TCO 유리 기판이 마주보는 형태이고, TCO 재료는 F:SnO<sub>2</sub>(FTO)와 Indium tin oxide(ITO)가 주로 사용된다. 본 실험에서는 내열성이 우수한 FTO를 사용하였다. 한쪽의 TCO 표면에 Ru계 금속화합물 전해질이 화학적으로 흡착된 n-형 나노입자 산화물 반도체 (TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> 등) 전극이 약 10μm 두께로 분포하고 있다. 여기서 본 연구에서 제안한 구조와 종래의 방식과의 차이점을 들자면, 단순히 TCO 전극만으로써 셀을 구성한 것이 종래의 방식이고, 나노입자 산화물 반도체 전극을 도입하여 전극표면을 다공질 구조화한 것이 본 구조의 특징이다.

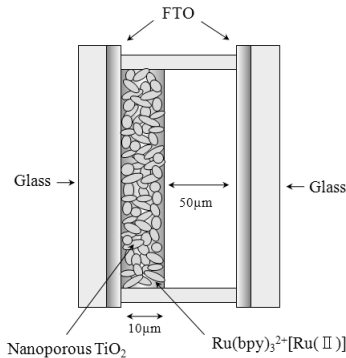
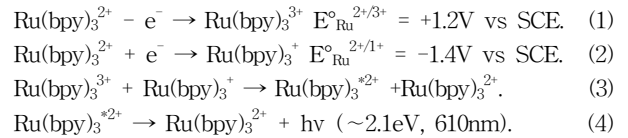


그림 1 발광 셀의 구조  
Fig. 1 ECL cell configuration

한편 발광실험에 사용된 Ru계 금속화합물은 Ru 금속원자를 중심으로 그 주위에 유기물(배위자)을 결합시킨 구조로서, 통상 Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>[Ru(II)]의 형태로 안정화되어 있다. 여기에 전압을 인가하여 발광에 이르기까지의 반응과정을 정리하면 그림 2와 같이 나타낼 수 있다. 전극 양단에 외부 전압(약 3V)을 인가하면, Ru계 전해질 내의 Ru(II) 이온이 TiO<sub>2</sub>의 음극 근방에서 Ru(I)으로 환원되고, 어노드에서는 Ru(III)로 산화된다. 이들 Ru(I) 및 Ru(III) 이온들은 전계에 의해 전해질 내에서 서로 가속되어 확산된다. 그 과정에서 재결합이 발생되어 전자의 교환에 의해 Ru(I)와 Ru(III)은 Ru(II)\*의 형태로 여기 된다. Ru(II)\*는 다시 기저상태인 Ru(II)로 천이되는데 이 때 발광이 일어나고 셀의 작동과정이 완성된다. 그러므로 발광 셀의 효율은 전극근방에서의 Ru(II)의 산화-환원 작용과 Ru(I)와 Ru(III) 간의 재결합

과정에 크게 영향을 받게 된다. 발광 셀 내에서 Ru계 금속 화합물의 발광과정에 수반되는 반응식을 정리하면 아래 식 (1)~(4)와 같다[4].



## 3. 실험 방법

### 3.1 발광재료의 합성

발광종인 Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>는 강한 산화환원력, 가시 광 영역에서의 금속-배위자간 전하이동에 의한 강한 흡수, 그리고 불필요한 광화학 반응이 거의 일어나지 않는 특성들을 지닌다 [4]. 더욱이 여기 삼중 항으로부터의 발광으로서 약 610nm의 임광을 발하며 기저상태로 천이한다. 본 실험에서는 화학적으로 안정된 Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>를 얻기 위해 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 카운터 이온으로 사용된 Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>를 직접 제작하였다. 제작방법을 요약하면 다음과 같다. 먼저 초기 재료로써 시판의 Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O와 NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>를 각각 고순도의 증류수에 용해시킨다. 두 수용액을 실험용 비커에 혼합하고 약 1시간정도 교반시킨다. 두 수용액 간에 반응이 일어나면서 이온교환이 진행되어 Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>의 침전물이 관찰된다. 수용액을 걸러내고 얻어진 침전물을 한 번 더 증류수 등을 사용하여 재결정화하고 정제한다. 최종적으로 얻어진 침전물을 건조시키면 Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>를 얻을 수 있다.

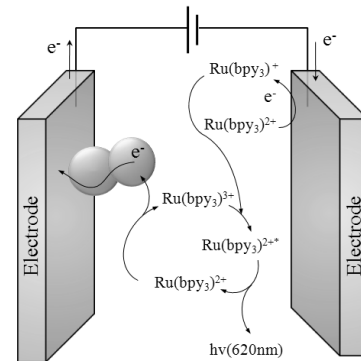


그림 2 Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>[Ru(II)] 반응 과정  
Fig. 2 Proposed ECL mechanism with Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>[Ru(II)].

### 3.2 나노입자 TiO<sub>2</sub> 전극 제작

발광 셀의 고효율화를 위한 다공질 구조의 나노입자 TiO<sub>2</sub> 전극의 제작에는 활성 카본 계열의 재료를 첨가물로 사용한 졸겔 연소법(Sol-gel combustion method)을 도입하였다. 제작방법 및 개념에 대해서는 이전의 연구보고에 상세히 기술되어 있으며[11-12], 본 논문에서는 개요만 기술한다. 본 실험에서는 Titanium isopropoxide(Aldrich사)를 초기재료로 하고, 암모니아수를 이용한 졸겔법에 Acetylene black(Chevron Phillips Chemical사)을 첨가물로써 사용하였

다. 졸겔법은 합성이 상대적으로 고온에서 이루어지기 때문에, 합성된 powder의 결정성이 좋고, Acetylene black이 결정의 성장을 막아 대략 20nm이하의 크기의 입자를 얻을 수 있으며, 매우 고른 입자의 시료 제작이 가능하다. 표 1에 제작조건을 정리하였다.

표 1 나노입자 TiO<sub>2</sub> 제작 조건

Table 1 Fabrication condition of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>.

나노 TiO <sub>2</sub> 의 제작 조건			
Titaium isopropoxide	7ml	Dry temperature	120°C
Isopropanol	20ml	Dry time	30min
Acetylene black	0.4g	Sintering temperature	450°C
NH <sub>4</sub> OH Aqueous solution	15ml	Sintering time	30min

제작된 TiO<sub>2</sub> 시료는 X-ray Diffractometer( Rigaku., D-Max 2000 Ultima Plus), Field Emission Scanning Electron Microscope (Hitachi, FE-SEM s-4300)와 BET Surface Area and Prosimetry Analyzer (Micromeritics Instruments, ASAP 2020) 등을 이용하여 물성을 분석하였다. 그리고 TCO 유리 기판에 도포하기위해서 TiO<sub>2</sub> 페이스트를 필요로 하는데, 페이스트 시료는 TiO<sub>2</sub> 분말 시료와 물, 에탄올을 1:1:1의 비율로 섞어 교반시켜 제작하였다.

### 3.3 셀 제작 및 평가

실험에 사용된 발광 셀의 제작 공정을 그림 3에 나타내었다. 본 실험에서는 TCO 전극으로써 내열성이 우수한 FTO를 사용하였다. 전체적인 셀 제작 방법을 요약하면 다음과 같다. 먼저 FTO 유리 기판을 적당한 크기(2cm×3cm)로 잘라서 초음파 세정기와 micro-UV 표면 처리기를 이용하여 잘 세정하고, 120°C에서 건조시켜, 앞서 준비된 TiO<sub>2</sub> 페이스트를 면적 1cm<sup>2</sup>가 되도록 도포한다. 도포 후, 450°C에서 30분간 소성시키면 두께 10μm의 나노 다공질 구조 TiO<sub>2</sub>/FTO 전극이 얻어진다. 상대전극은 FTO 유리 기판을 그대로 사용하였으며, 양 전극간의 갭이 50μm정도 유지되도록 스페이서(Himilan)를 삽입하고, 전극 간에 발광 전해액을 주입하였다. 이 때 사용된 전해액은 Ru(II)를 Acetonitrile에 0.16M 용해시킨 것을 사용하였다. 최종적으로 두 전극을 에폭시 수지로써 봉지하여 셀을 완성하였다. 한편, 비교실험을 위한 종래 방식의 셀 제작에 있어서는, 나노구조 TiO<sub>2</sub> 전극이 없으므로 두 장의 FTO 유리 기판만을 사용하여 고온의 소성처리 없이 제작하였다. 이상의 제작 과정을 거쳐 완성된 셀에 대하여, 분광회도 분석기(Konica Minolta, CS-2000A), Digital Function Generator(GW Inst다, GFG-8020H), Digital Storage Oscilloscope(GW Instek, GDS-1102)등을 이용한 발광측정 회로를 구성하여, 발광강도 및 광전류-전압 특성 등을 측정 분석하여 셀의 발광성능을 평가하였다.

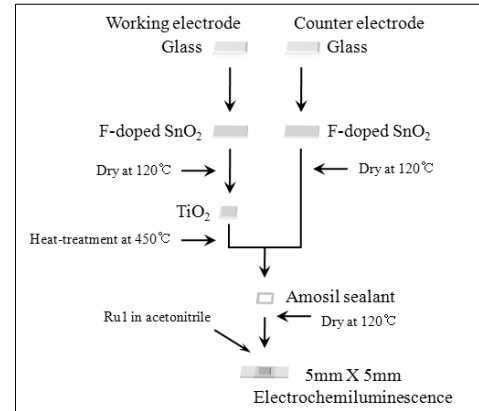


그림 3 발광 셀의 제작과정  
Fig. 3 Preparation procedure of ECL cell.

### 4. 실험결과 및 고찰

발광 셀 내에서 TiO<sub>2</sub>의 경우 입자의 결정구조, 크기 및 비 표면적 등의 특성이 발광 성능에 크게 영향을 미칠 것으로 판단되나, 아직 최적 조건에 대해서는 명확히 알려져 있지 않다. 그림 4는 졸겔 연소법에 의해 450°C와 700°C 온도 조건에서 제작된 나노 TiO<sub>2</sub> 시료의 XRD 측정 예를 나타낸다. 400°C에서 700°C까지 각각의 열처리 온도에서 얻어진 시료에 대한 XRD 분석결과에 의하면, 400°C에서부터 아나타제(Anatase) 구조의 TiO<sub>2</sub>가 합성되기 시작하였고, 열처리 온도를 600°C까지 증가시키면 결정성이 좋아짐을 피크 세기의 증가로부터 확인할 수 있었다. 700°C에서는 결정이 아나타제에서 루타일(Rutile) 구조로 변환되는 것을 알 수 있었다. 그리고 이러한 결과들은 이전의 실험결과와도 잘 일치하였다[10-13].

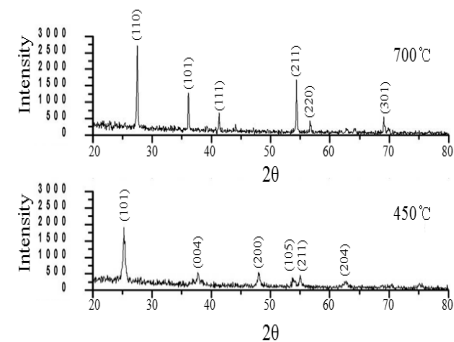


그림 4 졸겔 연소법에 의해 제작된 TiO<sub>2</sub> 시료의 XRD 결과.  
Fig. 4 X-ray diffraction pattern of TiO<sub>2</sub> material prepared by sol-gel combustion method.

그림 5는 졸겔 연소법에 의해 450°C 조건에서 제작된 나노구조 TiO<sub>2</sub> 시료의 SEM 분석결과이다. 400-600°C의 온도 조건에서 제작된 TiO<sub>2</sub>의 경우 15-20nm 크기의 고른 입자분포를 가지는 것을 SEM을 통해 확인할 수 있었다. 700°C 이상에서는 일부 입자가 급격히 성장하면서 35~200nm 크기의 입자가 불균일하게 분포하는 것으로 나타났다.

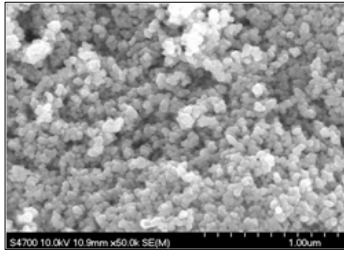


그림 5 졸겔 연소법에 의해 제작된 TiO<sub>2</sub>시료의 FE-SEM 사진  
 Fig. 5 FE-SEM image of the TiO<sub>2</sub> material prepared by sol-gel combustion method.

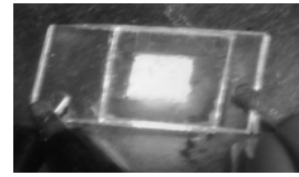
그리고 TiO<sub>2</sub>의 다공성을 평가하기 위해 BET 표면분석을 통하여 시료의 비표면적을 측정하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다. 비표면적 측정 결과 450°C에서 합성한 시료의 경우 386.3m<sup>2</sup>/g으로 가장 넓은 비 표면적을 가지는 것으로 나타났다. 열처리 온도가 증가함에 따라 비표면적은 급격히 감소하여 600°C에서 합성한 시료의 경우 93.7m<sup>2</sup>/g의 값을 가지며, 700°C에서 합성한 시료는 6.5m<sup>2</sup>/g로서 급격히 감소하였다. 700°C 부근에서 입자가 급격히 성장하면서 비표면적이 크게 감소하는 것은 다공질 구조가 소멸되는 것을 나타내며, 그림 4의 XRD 결과에서 결정구조가 루타일 구조로 바뀌는 것과 잘 일치함을 확인할 수 있다. 이상의 결과로부터 본 논문에서는 가장 균일한 입자 크기와 가장 넓은 비표면적을 얻을 수 있었던 450°C 열처리 조건에서 얻어진 아나타제 구조의 TiO<sub>2</sub>를 발광 셀용 전극재료로써 사용하였다.

표 2 열처리 온도별 TiO<sub>2</sub> 시료의 비 표면적 측정 결과.  
 Table 2 BET surface area of TiO<sub>2</sub> samples for various heat temperature.

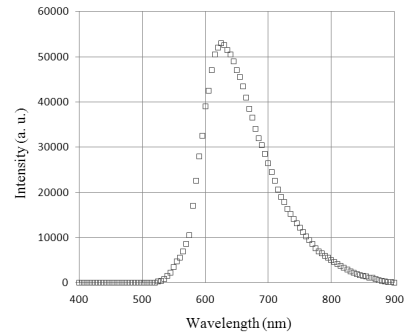
열처리 온도 (°C)	400	500	600	700
비 표면적 (m <sup>2</sup> /g)	367.2	265.3	93.7	6.5

그림 6은 본 연구에서 제작된 발광 셀의 발광사진과 분광 휘도계를 사용하여 측정한 발광 스펙트럼 분포를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이, 약 3V정도의 전압에서부터 셀의 발광을 확인할 수 있었으며, 최대 발광파장은 610nm정도 인 것으로 나타났으며, 육안으로 구분할 때 적등색(옐렌지색)에 해당하였다. 그리고 발광분포의 반치 폭은 약 150nm였는데, 일반적으로 Photoluminescence(PL) 방식에 의해 얻어진 Ru(I)의 발광분포에서 반치 폭이 70~80nm 범위[9]인 것과 비교할 때, 본 실험에서 제작된 발광 셀의 경우 약 2배 정도 큰 값에 해당함을 알 수 있다.

발광 셀에서 나노 TiO<sub>2</sub> 구조의 유효성을 확인하기 위해 나노 TiO<sub>2</sub> 구조의 셀과 FTO 전극만으로 구성된 셀을 제작하여 각각의 전류-전압 특성과 발광특성을 측정 비교하였다. 그림 7은 셀의 전류-전압 특성을 보여준다. 그림에서 (a)는 나노입자 TiO<sub>2</sub>층을 캐소드 전극으로 하여 제작된 셀이고, (b)는 TiO<sub>2</sub>층이 없는 FTO 전극의 셀을 나타낸다. 두 방식을 비교하면, 인가전압 4V에서 나노입자 TiO<sub>2</sub> 전극의 경우가 FTO 전극에 비해 전류 밀도가 약 1.3배정도 증가하는 경향을 보이며, 문턱 전압도 TiO<sub>2</sub> 전극의 경우가 낮은



(a)



(b)

그림 6 Cell의 발광사진(a) 및 발광분포(b) 특성  
 Fig. 6 ECL Image (a) and Optical intensity distribution characteristics (b) of the cell.

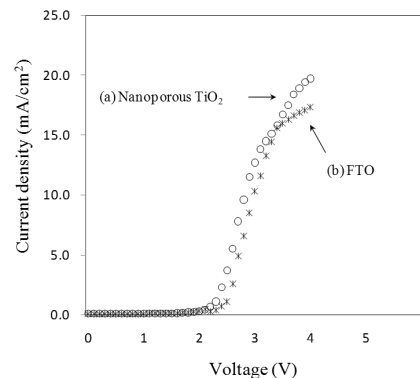


그림 7 Cell의 전류-전압 특성  
 Fig. 7 Current-voltage characteristics of ECL cell.

값 (약 2.4V)을 가지는 것으로 나타났다. 이것은 나노입자 TiO<sub>2</sub>층이 큰 표면적을 가지는 것과 밀접한 상관관계가 있다. 즉, 나노입자 TiO<sub>2</sub>층의 광범위한 다공질 구조 내에서는 Ru(II)의 산화-환원 작용과 Ru(I)와 Ru(III) 간의 재결합 과정이 활발히 일어나면서 셀의 전하전달 및 반응 효율에 크게 기여하는 것으로 생각된다.

그림 8은 셀의 발광특성을 나타낸다. (a), (b)와 (c)는 각각 나노입자 TiO<sub>2</sub>층을 캐소드 전극으로 하여 제작된 셀과 어노드 전극으로 하여 제작된 셀 그리고 FTO 전극의 셀을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이, 인가전압 4V일 때 나노입자 TiO<sub>2</sub> 캐소드 전극의 경우 약 250cd/m<sup>2</sup>의 발광강도를 얻었으며, 이 값은 FTO 전극에 비해 약 5배정도 큰 값을 나타낸다. 이러한 실험결과로부터 나노입자 TiO<sub>2</sub> 전극은 태양전지뿐만 아니라 발광 소자에서도 매우 효과적이라는 것을 알 수 있으며, 다공질 구조에 의한 표면적 증대가 셀 성능에 크게 기여하는 것을 확인할 수 있다.

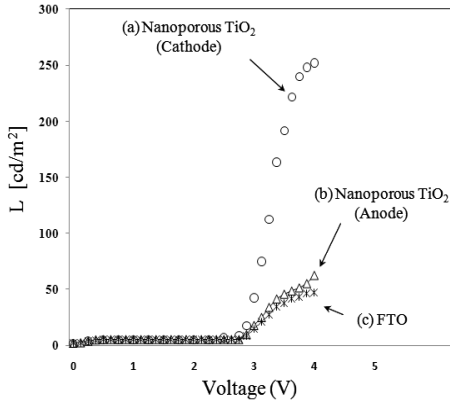


그림 8 Cell의 발광강도-전압 특성

Fig. 8 ECL intensity plotted against applied cell voltage.

한편, 나노 입자  $\text{TiO}_2$ 층을 캐소드 전극에 형성시켰을 경우와 어노드 전극에 형성시켰을 경우에 대해서도 각각 비교해 보았다.  $\text{TiO}_2$ 층을 캐소드 전극에 형성시키면 그림 8의 (a)와 같이 큰 발광강도를 얻을 수 있었으나, 역으로 어노드 전극에  $\text{TiO}_2$ 층을 형성시켜 제작한 셀의 경우에는 그림 (b)에서 알 수 있듯이 발광강도의 증가를 확인할 수 없었다. 이것은 나노 입자  $\text{TiO}_2$ 층을 어노드로 하면 전극으로부터  $\text{Ru}(\text{II})$ 로의 정공의 주입이 효율적으로 일어나지 않기 때문인 것으로 생각된다. 일반적으로  $\text{TiO}_2$ 층의 일함수는 약  $-4.24\text{eV}$ 로서  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 의 Lowest unoccupied molecule orbital (LUMO) 준위 ( $-3.26\text{eV}$ ) 측에 근접해 있다. 즉 정공이  $\text{TiO}_2$ 층의 Highest occupied molecule orbital (HOMO) 준위로부터  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 의 HOMO 준위 ( $-5.57\text{eV}$ )로 이동하는데 있어서 높은 주입장벽으로 존재하게 된다. 그러므로  $\text{TiO}_2$ 층을 어노드로 할 경우,  $\text{TiO}_2$ 층에서  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 의 HOMO 준위로 원활한 정공의 주입이 어려워지게 되어 발광효율이 개선되지 않는 것으로 판단된다. 이를 개선하기 위해서는 크게 두 가지 방안을 고려할 수 있다. 첫째,  $\text{TiO}_2$ 를 사용할 경우, 상대전극에 일함수가 큰 전극을 도입할 필요가 있다. 그리하여 각 전극에 효율성 있게 전자주입과 정공주입을 유도함으로써 셀의 발광효율을 개선할 수 있을 것으로 예측된다. 구체적으로  $\text{TiO}_2$ 를 캐소드로 사용하고 Pt 등의 일함수가 큰 소재를 어노드로 사용하는 방안이 고려될 수 있다. 둘째,  $\text{TiO}_2$  대신에 나노구조의 ITO나 FTO를 적용하는 방안도 고려할 만하다[10]. 예를 들어 ITO의 경우, 일함수가  $-4.7\text{eV}$ 로서  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 의 HOMO/LUMO 준위의 중간정도에 위치하므로, 전자주입과 정공주입 어느 쪽도 치우치지 않는 적절한 균형을 유지할 것으로 판단된다. 이상 언급한 바와 같이, 셀의 발광 효율을 최대로 하는 최적의 나노 입자 및 기공 크기, 전극재료 및 제작 조건 등에 대해서는 향후 보다 구체적인 연구를 진행할 예정이다. 그리고 상용화의 관점에서, 직류 및 교류 주파수에 따른 발광거동,  $\text{Ru}(\text{II})$ 를 비롯하여 RGB 구현을 위한 새로운 발광 소재의 선정 그리고 전해질의 준 교체화 등에 대한 연구가 진행되어야 할 것이다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 나노 입자  $\text{TiO}_2$ 층을 전극으로 하고  $\text{Ru}(\text{II})$ 를 발광 종으로써 도입한 새로운 구조의 전기화학형 발광 셀을 제작하고, 셀의 발광특성과 고 효율화에 대하여 고찰하였다. 먼저 나노 입자  $\text{TiO}_2$  전극은 졸겔 연소법에 의해 제작되었으며,  $450^\circ\text{C}$  열처리 조건에서 얻어진 아나타제 구조의  $\text{TiO}_2$ 가 최적의 다공질 구조를 형성함을 알 수 있었다. 제작된 셀로부터 최대 발광과장  $610\text{nm}$  정도의 적등색 발광을 확인할 수 있었고, 인가전압  $4\text{V}$ 에서 발광강도가 약  $250\text{cd/m}^2$ 였다. 이 값은 FTO 전극만으로 구성된 셀과 비교할 때 약 5배 정도 발광강도가 증가한 값에 해당하였다. 이상의 실험결과로부터 나노입자  $\text{TiO}_2$  전극은 태양전지뿐만 아니라 발광 소자에서도 매우 효과적이며, 다공질 구조에 의한 표면적 증대가 셀의 발광 성능에 크게 기여함을 확인할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- [1] Jiun-Haw Lee, David N. Liu and Shin-Tson Wu, "Introduction to Flat Panel Displays." Wiley Series in Display Technology, 2009
- [2] 전자부품연구원 "주간전자정보/LED/LD/OLED 관련 국내외 제품 및 시장의 최근동향", 2006. 1
- [3] 전자부품연구원 "OLED 특허출원 동향", 2005.
- [4] Mark M. Richter, "Electrochemiluminescence(ECL)", Chem. Rev., 104, 2004, 3003 - 3036
- [5] Hartmut Rudmann, Satoru Shimada, and Michael F. Rubner, "Solid-State Light-Emitting Devices Based on the Tris-Chelated Ruthenium(II) Complex. 4. High-Efficiency Light-Emitting Devices Based on Derivatives of the Tris(2,2'-bipyridyl) Ruthenium(II) Complex", J. Am. Chem. Soc., 124 (17), 2002, 4918 - 4921
- [6] M. Gratzel, "Photoelectrochemical cells", Nature, Vol. 414, 2001, 338-344
- [7] B. O. Regan, M. Gratzel, "A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films", Nature, Vol. 353, 1991, 737-740
- [8] Jong-Hyun Heo, Ki-Young Jung, Dong-Joo Kwak, Don-Kyu Lee, Youl-Moon Sung, "Fabrication of Titanium-Doped Indium Oxide Films for Dye-Sensitized Solar Cell Application Using Reactive RF Magnetron Sputter Method", IEEE Transactions on Plasma Science, vol. 37, issue 8, 2009, 1586-1592
- [9] Ide Kenichi, Fujimoto Makoto, Kado Takashi, Hayase Shuzi, "Increase in Intensity of Electrochemiluminescence from Cell Consisting of  $\text{TiO}_2$  Nanohole Array Film", Journal of the Electrochemical Society, vol. 155, no7, 2008, 645-649
- [10] Deok-Woo Han, Jong-Hyun Heo, Dong-Joo Kwak, Chi-Hwan Han, Youl-Moon Sung, "Texture, Morphology and Photovoltaic Characteristics of Nanoporous  $\text{F}:\text{SnO}_2$  Films", Journal of Electrical Engineering & Technology, Vol.4, No.1, 2009, 93~97
- [11] 성영문, 한치환, "졸겔 연소법을 이용한 염료감응 태양전

지용 나노 다공질 구조 TiO<sub>2</sub> 제작”, 전기학회논문지, 58권, 2호, 2009, 327-331

[12] 허중현, 성열문, “나노 다공질 구조의 이산화티타늄 박막 제작과 광전변환 특성 고찰”, 전기학회논문지, 58권, 2호, 2009, 322-326

[13] Endrowednes Kuantamaa, Deok-Woo Han, Youl-Moon Sunga, Jae-Eun Song, Chi-Hwan Han, “Structure and thermal properties of transparent conductive nanoporous F:SnO<sub>2</sub> films”, Thin Solid Films, Volume 517, Issue 14, 2009, 4211-4214

## 저 자 소 개



### 권혁문 (權赫紋)

1984년 1월 1일생. 2009년 경성대학교 전기전자공학과 졸업(학사). 현재 동대학교 대학원 전기전자공학과 재학. 관심분야: 광전변환 및 발광소자

Tel & Fax : 051-624-5980

E-mail : lifestyle486@gmail.com



### 한치환 (韓治煥)

1994년 고려대 화학과 졸업. 1996년 고려대 화학과 졸업(석사). 2001년 고려대 화학과 졸업(박사). 2002년~2003년 프랑스 보르도 1대학(박사후과정). 2003년~현재 한국에너지기술연구원 태양광연구단 선임연구원.

Tel : 042-860-3061

Fax : 042-860-3739

E-mail : hanchi@kier.re.kr



### 성열문 (成烈汶)

1966년 11월 2일생. 1992. 2. 부산대학교 전기공학과 졸업(학사). 1994. 2. 동대학교 대학원 졸업(석사). 1996. 8. 동대학교 대학원 졸업(공학박사). 1998. 7. 일본 Kyushu 대학 Post-doc. 연구원. 1999. 7. Kyushu 대학 조수. 2006. 2. Miyazaki

대학 전기전자공학과 조교수. 현재 경성대학교 전기전자공학과 부교수. 관심분야: 에너지변환 소자

Tel : 051-663-4777

Fax : 051-624-5980

E-mail : ymsung@ks.ac.kr