



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

스크린 인쇄법으로 제작된 전극을 가지는  
전기화학발광 셀(LECs)의 제작에 관한 연구



2018년 2월

부경대학교 과학기술융합전문대학원

LED 융합 공학 전공

이 현 석

공 학 석 사 학 위 논 문

스크린 인쇄법으로 제작된 전극을 가지는  
전기화학발광 셀(LECs)의 제작에 관한 연구

지도교수 이 지 열

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2018년 2월

부 경 대 학 교 과 학 기 술 융 합 전 문 대 학 원

LED 융 합 공 학 전 공

이 현 석

이현석의 공학석사 학위 논문을 인준함.

2018년 02월 23일



주 심 공학박사 유 영 문 (인)

위 원 공학박사 남 수 용 (인)

위 원 공학박사 이 지 열 (인)

## 목 차

목차 .....	I
List of Figures .....	III
List of Tables .....	V
Abstract .....	VI
I. 서론 .....	1
II. 이론 .....	4
1. 전기화학발광 셀 (LECs) .....	4
가. LEC 소자의 장점 및 구조.....	4
나. LEC 메커니즘 .....	6
다. LEC 효율.....	9
2. 스크린 인쇄 기술.....	10
III. 실험 및 측정 .....	13
1. LEC 소자 제작 .....	13
가. 전이금속 착화합물(iTMC) 기반의 발광체 및 이온성 액체(Ionic liquid) .....	13
나. 기판 처리 .....	15
다. Silver Paste 의 조성.....	16
라. 스크린 인쇄 .....	16
마. 인쇄된 전극 Cutting .....	18
바. 전극 압착 .....	18
사. 전극 사이 발광 Solution 제작 .....	19
2. Reference 소자 제작 .....	20
3. 측정 방법 .....	21
가. 인쇄된 전극 두께 측정(SEM : Scanning Electron Microscope) .....	21

나. 전기적 특성(Electrical Characterization) .....	22
다. 광학적 특성(Optical Characterization) .....	22
라. 임피던스 측정(Impedance Analysis) .....	23
마. 나이퀴스트 선도(Nyquist plot) .....	24
<b>IV. 결과 및 고찰</b> .....	<b>26</b>
1. 인쇄된 전극의 Resolution .....	26
가. Screen printed Ag paste # 1 .....	26
나. Screen printed Ag paste # 2 .....	27
다. Screen printed Ag paste # 3 .....	28
2. 인쇄된 전극의 전기적 특성과 두께 .....	29
가. Screen printed Ag paste # 1 .....	30
나. Screen printed Ag paste # 2 .....	31
다. Screen printed Ag paste # 3 .....	32
3. LEC 소자의 전기적 특성 .....	33
4. LEC 소자의 광학적 특성 .....	35
5. 전기화학 임피던스 측정(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) .....	38
<b>V. 결론</b> .....	<b>40</b>
<b>참고문헌</b> .....	<b>43</b>

# List of Figures

Figure 1. Mega trend change in Display Industry .....	(3)
Figure 2. Structure of LECs .....	(5)
Figure 3. (Top) The chemical structures of three emitting compounds : the conjugated polymer Super Yellow, Ionic transition metal complex $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ , and the small molecule Rubrene. (bottom) The chemical structures of two ionic liquid .....	(6)
Figure 4. Energy-level presentation of the transient response at $V < E_g/e$ and $V = E_g/e$ , as well as the steady-state operation at $V > E_g/e$ .....	(8)
Figure 5. Comparison of OLED and LEC .....	(8)
Figure 6. Screen printing process.....	(10)
Figure 7. Mechanism of Screen Printing .....	(11)
Figure 8. Molecular structure of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) hexafluorophosphate ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ ) using this study .....	(13)
Figure 9. Molecular structure of 1-Ethyl-3-methyl Imidazolium bis(Tri fluoro methyl sulfonyl) Imide (EMIM-TFSI) .....	(14)
Figure 10. The solution used in this study.....	(14)
Figure 11. UV-O <sub>3</sub> Cleaner in our Lab.....	(15)
Figure 12. Tiger-5335MV-1S model .....	(17)
Figure 13. (a) Precision Glass Cutter (b) cutting size .....	(18)
Figure 14. Electrode crimping process using thermal tape .....	(18)
Figure 15. LEC Device structure and Overall device fabrication process .....	(19)
Figure 16. (a)Schematic illustratuion of thermal evaporator, (b)Chamber in our lab.....	(20)
Figure 17. Principles of Scanning Electron Microscope(SEM).....	(21)
Figure 18. Vacuum probe station in our lab and Kethley Source-Measure Unit.....	(22)
Figure 19. (a)M6100 IVL system and (b)Schematic .....	(23)
Figure 20. Impedance Analyzer.....	(24)
Figure 21. Nyquist plot .....	(24)
Figure 22. Equivalent Circuit for a Single Electrochemical Cell .....	(25)

Figure 23. Resolution of electrodes printed with Sample # 1 Paste ..... (26)

Figure 24. Resolution of electrodes printed with Sample # 2 Paste ..... (27)

Figure 25. Resolution of electrodes printed with Sample # 3 Paste ..... (28)

Figure 26. Electrical characteristics with increasing length and width of electrodes printed with Sample # 1 paste and Thickness of Electrode..... (30)

Figure 27. Electrical characteristics with increasing length and width of electrodes printed with Sample # 2 paste and Thickness of Electrode..... (31)

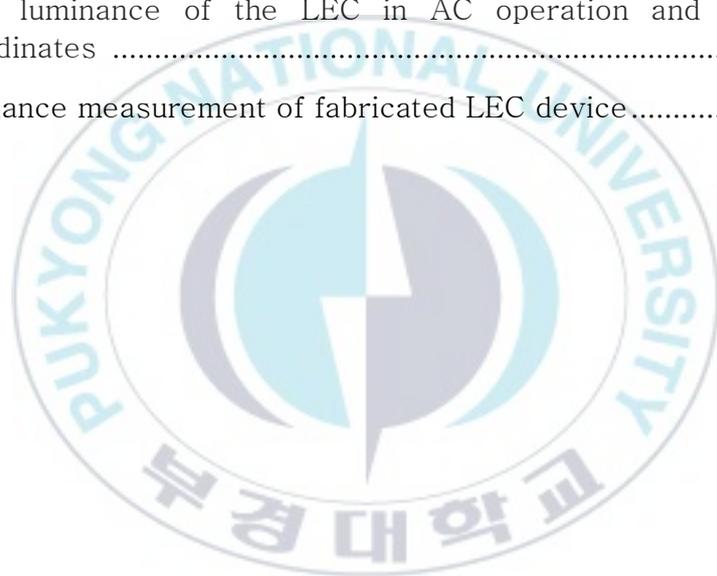
Figure 28. Electrical characteristics with increasing length and width of electrodes printed with Sample # 3 paste and Thickness of Electrode..... (32)

Figure 29. Electrical characteristics of each device ..... (34)

Figure 30. The light emission of the LEC having each electrode ..... (36)

Figure 31. The luminance of the LEC in AC operation and CIE chromaticity coordinates ..... (37)

Figure 32. Impedance measurement of fabricated LEC device ..... (39)



# List of Tables

Table 1. Composition of Silver Paste ..... (16)  
Table 2. Screen printing conditions ..... (17)



Fabrication of light-emitting electrochemical cells (LECs) having screen-printed electrodes

Hyeonseok Lee

Dept. of LED Convergence Engineering, Specialized Graduate School Science and  
Technology Convergence

Pukyong National University

### Abstract

Since organic light emitting diode (OLED) technology has been applied to display panel and successfully commercialized, large-area flexible lighting is highlighted for the next application of OLED technology. However, for the fabrication of large-area display panel the more complex and multi-stacked structure of OLED for more efficient charge-injection process increased the fabrication cost and thus make an implantation of OLED technology to the large-area flexible lighting required to the low-cost fabrication process somewhat challenging. Light-emitting electrochemical cells (LECs) are electrochemically luminescent devices through the oxidation-reduction reaction of mobile ions in their active layer sandwiched the top and bottom electrodes. Aside from the mobile ions, their structure is very similar to that of the OLED but they have many advantages over the OLED. In particular, their simple structure without buffer layers for charge injection and independent performance on the thickness of the active layer allow the LECs to use relatively inexpensive large-area printing processes for their fabrication.

In this study, we have investigated the electrical and optical properties of the LECs having screen-printed electrodes. For the experiment, the active layer is composed of an ionic transition metal complex,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$  ((Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)

hexafluorophosphate)), and an electrolyte material to assist in the redox reaction, ionic liquid EMIM-TFSI(1-Ethyl-3-methyl Imidazolium bis)Imide) at a ratio of 1:16 wt%. Importantly, the electrodes were prepared by using screen printing process and thermal evaporation to compare the electrical property. According to the result of a series of electrical property measurements, the resistivity value of the screen-printed electrode is about  $6.68 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ , and it was confirmed that the screen printed electrodes have sufficient electric property to fabricate the LEC devices in terms of turn-on voltages and J-V characteristics, although the screen printed electrodes have relatively higher resistance value than that of the conventionally evaporated metal electrodes.

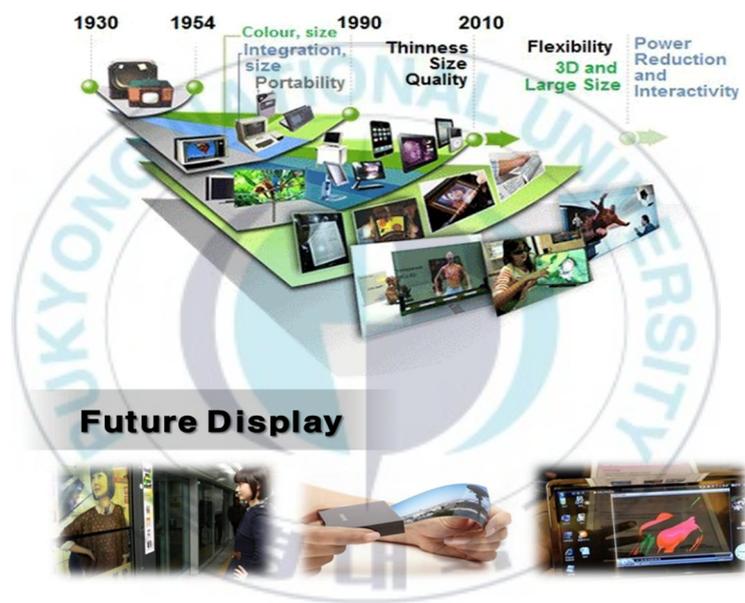


# I. 서론

최근 세계적으로 디스플레이 산업이 발전함에 따라 기존의 디스플레이와 다른 저전력, 고성능을 가지는 새로운 디스플레이를 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 기존에 사용되고 있는 대면적 사이니지 디스플레이는 고전력, 저효율 패널이 사용되어 많은 전기에너지의 소모 및 이산화탄소의 배출이 크다는 문제를 안고 있기 때문에, 이를 대체할 수 있는 새로운 디스플레이 소자의 개발에 필요가 점차 커지고 있다. 최근 디스플레이 시장에서 각광을 받고 있는 유기 발광 다이오드 (Organic Light Emitting Diode, OLED)는 이러한 문제점을 해결할 수 있는 저전력 고효율 디스플레이 소자로 제안되고 있으나, 기존의 유기발광다이오드 디스플레이 소자는 전하의 효율적인 주입을 위해 전하수송층과 전하주입층 등을 포함하는 다층이 적층된 복잡한 소자구조 가지기 때문에, 저비용의 공정을 요구하는 대면적의 유연한 디스플레이의 제작에 적용하기에는 한계가 있다. 이에 반해 산화-환원을 통해 전기화학 발광이 가능한 전기화학발광 셀(Light Emitting Electrochemical Cells, LECs)은 양쪽 전극으로부터 주입된 전하에 의하여 산화-환원 반응을 거치며 이온의 형태로 이동하기 때문에 저전압 구동 및 전극의 일함수와 무관하게 소자가 동작하며 발광층과 전극 사이에 버퍼층을 필요로 하지 않는 매우 간단한 구조를 가지기 때문에 저비용의 대면적 인쇄공정을 적용하기에 유리하다.

본 논문에서는 전기화학발광소자의 제작 시 인쇄공정을 이용한 전극 형성을 통해 초저비용의 디스플레이 소자제작 가능성을 살펴보기 위해, 스크린 인쇄법으로 형성된 전극을 갖는 전기화학발광 소자와 Thermal Evaporation 으로 형성된 전극을 가지는 소자의 전기적, 광학적 특성을 비교하였다. 전기화학발광 소자의 제작을 위해, 활성층은 이온성 전이금속 착화합물인 Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) hexafluorophosphate

(Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>)와 이온의 산화·환원을 돕기 위한 전해질 물질로 이온성 액체 1-Ethyl-3-methyl Imidazolium bis(Trifluoro methyl sulfonyl)Imide (EMIM-TFSI)을 1 : 16 wt% 비율로 혼합하여 준비하였다. 또한, 각 소자의 전극형성은 기존에 널리 알려진 전극형성법 중 하나인 Thermal Evaporation 과 세가지의 성분이 다른 Ag paste 를 이용하여 Screen printing 으로 전극을 형성시킨 뒤 전극의 전기적 특성에 대하여 측정하였다. 전기적 특성의 측정 결과 스크린 인쇄법으로 형성한 Ag 전극 중 가장 낮은 비저항의 값은 약  $6.28 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$  으로 확인되었다. 이러한 비저항 값은 Thermal Evaporation 으로 형성한 전극에 비하여 상대적으로 높은 비저항을 가지지만, LEC 소자를 동작하는 데에는 충분한 것으로 판단된다. 따라서, 스크린 인쇄법으로 패턴을 형성한 Ag 전극과, Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 와 이온성 액체 EMIM-TFSI 를 활성층으로 하는 LEC 소자를 제작하였고, 제작된 LEC 소자의 전류밀도-전압 (J-V) 특성과 전압에 따른 발광 강도와 휘도 등의 전기적, 광학적 특성을 측정하였다. 측정 결과, 세 가지의 Ag Paste 중에서 Sample # 3 의 조성을 가진 Ag Paste 가 약 1.5 V 의 문턱 전압과 5V 에서  $351.7 \text{ Cd/m}^2$  의 발광휘도를 가지는 것을 보였으며, 이는 Thermal Evaporation 으로 형성된 전극을 가지는 소자보다 저전압에서 동작을 하고 동일한 전압을 인가해주었을 때 높은 발광 강도와 휘도를 가지는 것으로 확인됐다. 이러한 결과는 적절한 Ag Paste 를 선택하여 스크린 인쇄법으로 전극을 인쇄한다면, 저비용으로도 고성능의 LEC 발광소자를 제작할 수 있다는 것을 보여준다.



**Figure 1.** Mega trend change in Display Industry

## II. 이 론

### 1. 전기화학발광 셀(LECs)

#### 가. LEC 소자의 장점 및 구조

전기화학발광 셀(Light Emitting Electrochemical Cells, LECs)은 유기 발광 다이오드(Organic Light Emitting Diode, OLED)와 달리 전공주입을 원활하게 하기 위한 버퍼층을 필요로 하지 않는 간단한 구조를 가지고 있다. 전기화학발광 셀은 이온의 산화·환원을 통해 발광을 하기 때문에 소자구동에 있어 낮은 전압을 인가하더라도 쉽게 전하가 주입이 되며, 일함수와 무관한 전극 사용이 가능하고, 저비용의 용액공정이 가능하기 때문에 스크린 프린팅과 잉크젯 프린팅을 비롯한 다양한 인쇄공정을 이용하여 소자를 제작할 수 있는 다양한 장점을 가지고 있다.

전기화학발광 재료로는 대표적으로 공액 이중결합 고분자(Conjugated polymer, CP) Super Yellow 와 전이금속 착화합물(ionic transition metal complex, iTMC)로 잘 알려진  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$  (Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) hexafluorophosphate), 단분자 반도체(Small molecule)인 Anthracene, Rubrene 계열물질로서 3 가지로 나눌 수 있다. LEC 소자의 추가적인 이온의 주입에 사용되는 이온성 액체의 경우 EMIM-TFSI 가 대표적이며, 이러한 이온성 액체는 전기화학발광 재료의 용제 또는 첨가제로서 사용이 된다.

LEC 소자는 활성이온의 산화·환원을 통해 저전압 영역(일반적으로  $V = 3\sim 5V$ )에서 발광하는 것을 특징으로 하며 활성층(Active layer)의 에너지 밴드갭(Energy bandgap)에 따라 발광 색상이 결정된다. LEC 에 사용되는 전기화학발광 재료의 에너지

밴드갭은 활성물질의 구조적 광범위한 화학 구조에 의존하기 때문에 적색영역의 파장에서부터 청색영역의 다양한 범위의 파장을 방출하는 것을 특징으로 한다.

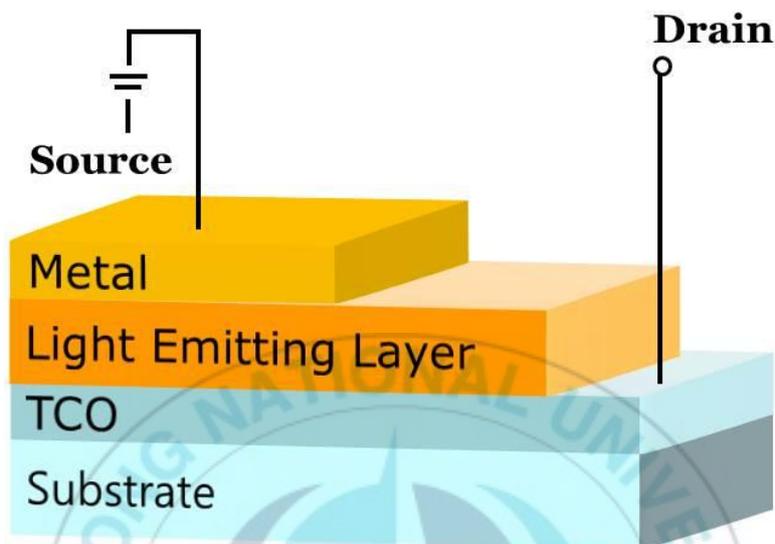
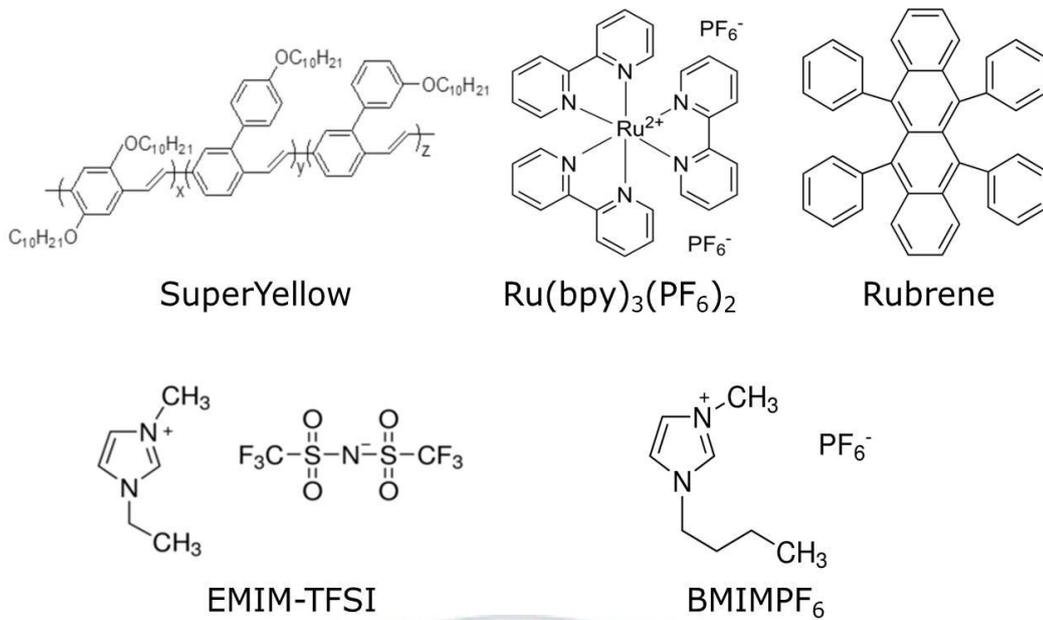


Figure 2. Structures of Typical LECs

Figure 2는 LEC의 전형적인 구조에 대한 그림으로써, 두 개의 전극과 단일 활성층의 매우 간단한 구조를 가지는 것을 볼 수 있으며, Figure 3은 앞서 설명하였던 전기화학발광 재료 3가지와 이온성 액체 2가지의 화학구조를 보여준다.



**Figure 3.** (Top) The chemical structures of three emitting compounds : the conjugated polymer Super Yellow, Ionic transition metal complex Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, and the small molecule Rubrene. (bottom) The chemical structures of two ionic liquid

### 나. LEC 메커니즘

LEC의 구동 메커니즘은 OLED의 발광 기구인 전계 발광(Electroluminescence, EL) 메커니즘이 아닌 활성층 내에서 이온의 이동과 전자와 정공에 의한 여기자의 공존을 바탕으로 하는 전기화학발광(Electrochemiluminescence, ECL) 메커니즘을 따른다. 전기화학발광이란 광전기화학적 반응의 하나로 전기화학적 산화·환원으로 형성된 라디칼 이온 간의 전자교환 반응과 그로부터 생성되는 화학종(산화종과 환원종)의 결합으로 발생하는 화학발광 현상을 말한다. 즉, 양 전극에 전압을 인가하였을 때 생성되는 전기화학적 생성물(산화종과 환원종)이 전자와 정공과 상호 교환을 하며 생성되는 라디칼 이온이 서로 만나 반응하여 빛을 내는 현상이다. 이때 만일 발광재료가 지닌 양자효율이 높다면, 생성된 exciton 상태의 여기종은 빛 방출을 통해 바닥상태로

이완(relaxation)되며, 이는 또 다른 ECL 발광을 위한 초기단계로 돌아가는 것을 의미한다. 다음의 식은 ECL 발광 메커니즘의 기본 메커니즘을 나타낸다.

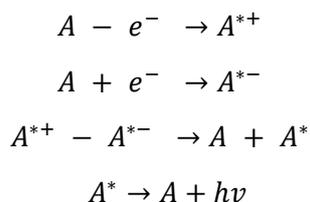
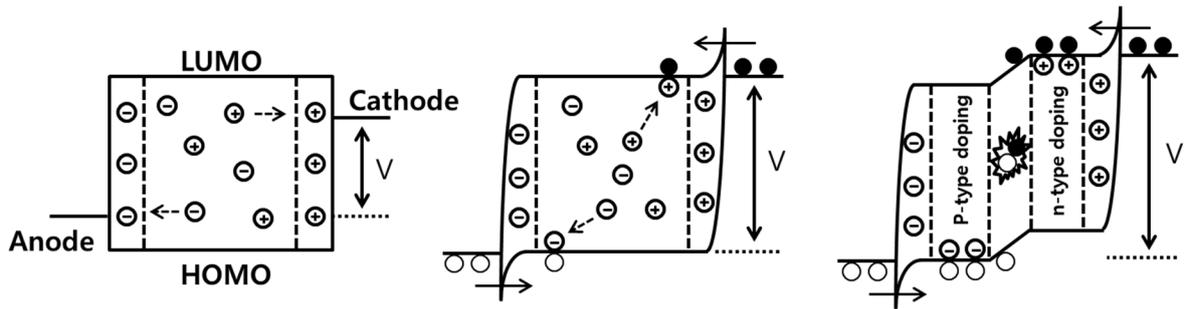
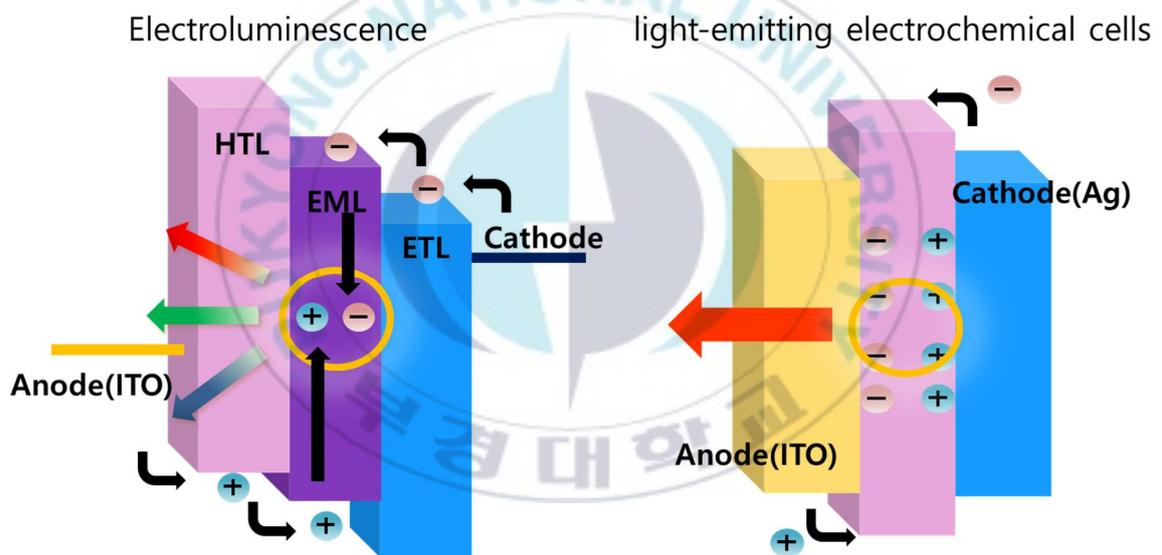


Figure 4 는 LEC 의 Turn-off 단계에서부터 점진적으로 전압을 높여 주었을 때 LEC 내부에서의 이온과 전자와 전공의 반응에 대하여 묘사하는 그림이다. 에너지 밴드갭 보다 낮은 전압이 인가되었을 때 반응 할 수 있는 것은 이동이 가능한 이온의 작용이다. 이온의 이동으로 인하여 양전극의 끝 단에는 전기적 이중층(Electric Double Layer, EDL)이 형성되게 된다. EDL 의 영향으로 인하여 전극 계면에서 발생되며, 이것은 활성층과 전극의 일함수 사이 에너지 준위의 강한 굴곡을 초래한다. 이는 활성물질과 전극 사이 전자와 전공의 터널링(Tunneling)효과를 쉽게 일어나게 만든다고 할 수 있다. 에너지 밴드갭과 동일한 전압을 인가해 주었을 때 전자와 전공은 최저준위 비점유 분자궤도(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)와 최고준위 점유 분자궤도(Highest occupied molecular orbital, HOMO)에 주입이 되며 주입된 전자와 전공은 활성층 내의 양이온과 음이온을 만나 산화종(=N-type doping)과 환원종(=P-type doping)으로 변형된다. 에너지 밴드갭보다 큰 전압을 인가해 주었을 때 연속적인 캐리어의 주입이 일어나며 산화종과 환원종의 영역이 성장하게 되고 산화종과 환원종이 만나게 되었을 때 활성자가 형성된다. 이때 형성된 활성자는 재결합되며 에너지 밴드갭에 맞는 파장을 방사하면서 최고준위 점유분자궤도 상태로 돌아가게 된다.



**Figure 4.** Energy-level presentation of the transient response at  $V < E_g/e$  and  $V = E_g/e$ , as well as the steady-state operation at  $V > E_g/e$



**Figure 5.** Comparison of OLED and LEC

## 다. LEC 효율

LEC의 효율은 기존의 OLED의 효율을 나타내는 방식과 동일하게 외부양자효율, 내부양자효율로서 나타낼 수 있으며, 외부양자효율의 식으로는 다음과 같다.

$$\eta_{ext} = \eta_{Rec} \times \eta_{Spin} \times \eta_{PL} \times \eta_{Out} \times \eta_{Loss}$$

$\eta_{ext}$  = 외부양자효율,  $\eta_{Rec}$  = 전자와 정공의 재결합 효율,  $\eta_{Spin}$  = 스핀오비탈 Coupling 효율,  $\eta_{PL}$  = 광발광 효율,  $\eta_{Out}$  = 소자 구조에서의 Out coupling 효율,  $\eta_{Loss}$  = 손실효율(exciton quenching)

LEC의 전자와 정공의 재결합 효율의 값은 1로서 완전하며, 스핀(Spin orbital)에 의한 효율의 경우 전기화학발광재료(CP 또는 iTMC)에 따라 결정이 된다. 전자와 정공이 재결합할 때, 생성된 여기자는 단일항 상태에서만 발광을 하여 25%의 효율을 가지는 단점을 가지고 있으나 iTMC 기반의 LEC의 경우 삼중항에서 단일항으로 에너지 변환이 가능하기 때문에 스핀에 의한 효율은 1을 가질 수 있다. 결과적으로 LEC 외부양자효율은 발광체의 광발광 효율과 소자에서 빛이 나오는 Out coupling 효율, excitation quenching에 의한 손실에 의해 제어된다 할 수 있다.

## 2. 스크린 인쇄 기술

인쇄전자의 연구 및 시제품 개발을 위한 가장 일반적인 인쇄 기술인 스크린 인쇄는 스크린 마스크에 형성된 패턴 위에 페이스트(paste)를 올리고 스queegee에 압력을 가해줌으로써 페이스트가 메쉬를 통과하여 스크린 마스크 밑에 있는 기판에 인쇄되는 인쇄방법이다. 스크린인쇄의 경우 오프닝을 통해 페이스트가 토출되기 때문에 사용되는 페이스트는 적당한 점도가 필요하지만, 저점도 페이스트에서부터 고점도 페이스트까지 다양하게 사용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 스크린마스크는 일반적으로 유연성이 높은 망사 또는 합성 polymer 를 사용하여 최소 선폭으로 20 $\mu$ m 까지 패턴닝이 가능하다. 제판에 사용되는 재료의 유연성으로 인해 굴곡 또는 원형의 피인쇄체에도 인쇄할 수 있는 매우 효율적인 인쇄방법이라고 할 수 있다.

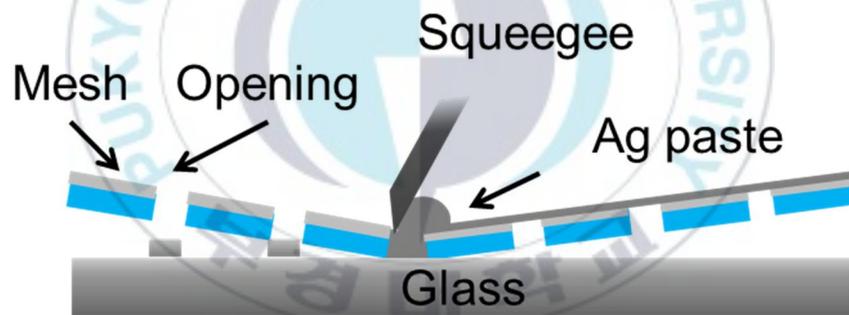
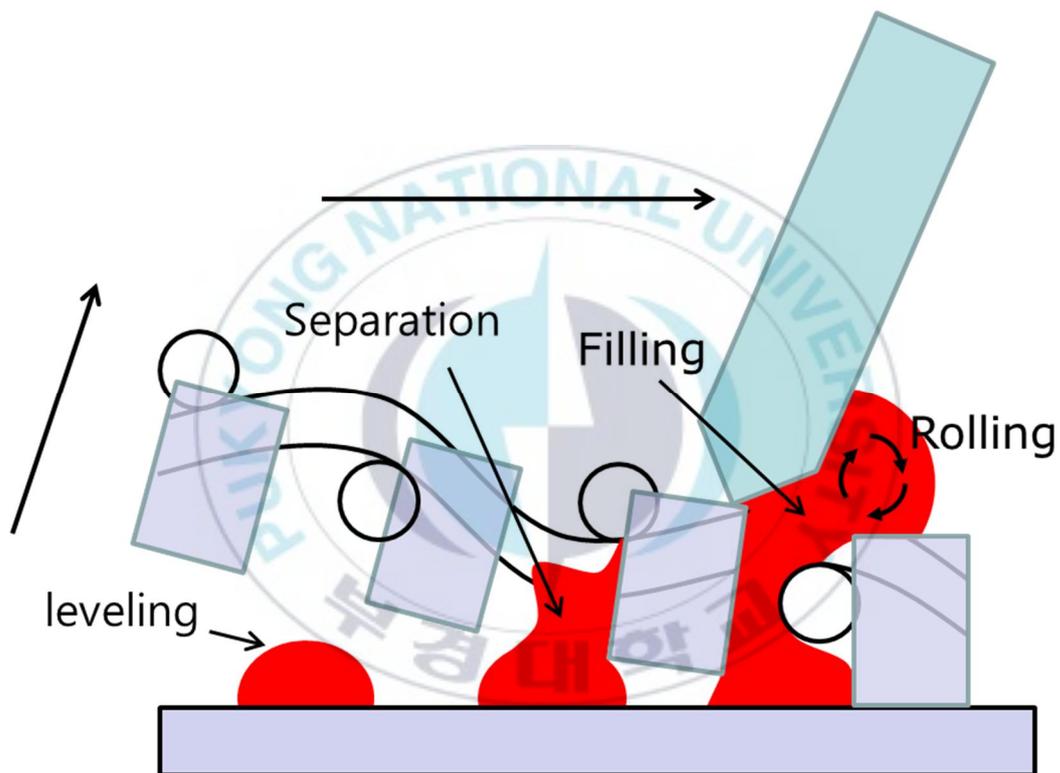


Figure 6. Screen printing process

오늘날 스크린 인쇄 기술이 전자, 전기산업 등 타 산업에서 활발하게 이용되고 있는 이유는 도전성 잉크와 같은 기능성 잉크가 평면에서부터 곡면에 이르기까지 인쇄가 될 수 있으며 또한 굉장히 간단한 방법으로 인쇄할 수 있는 방식이기 때문이다.

스크린 인쇄의 메커니즘은 총 4 단계로 스queegee로 인해 스크린 제판에 압력이 가해졌을 때 페이스트가 전방으로 회전됨으로써 페이스트의 점도를 안정화시키는

롤링(Rolling) 메커니즘, 페이스트에 가해지는 전방향 아래로 향한 힘으로 인해 스크린판 오프닝에 페이스트가 충전되며 기판과 접촉하게 되는 충전(Filling) 메커니즘, 오프팅의 페이스트가 기판과 만나게 되었을 때 페이스트의 점착력의 작용으로 인해 기판상에 전이되는 판 분리(separation) 메커니즘 그리고 판 분리 메커니즘 후 매우 큰 전단속도를 받은 페이스트는 기판 위에 전이되어 본래의 물성에 의해 형상이 변화되거나 형상을 유지하는 레벨링(leveling) 메커니즘으로 구성이 되어있다.



**Figure 7.** Mechanism of Screen Printing

스크린 인쇄의 메커니즘은 Figure 7 에 그림으로서 나타내었으며, 메커니즘 중 충전 메커니즘과 판 분리 메커니즘은 페이스트의 토출량을 결정한다고 할 수 있다. 스크린 인쇄 과정을 최적화 하기 위해서는 4 가지 조건을 고려할 필요가 있다. 첫 번째로는 판 분리를 위하여 인쇄 제판과 피인쇄체의 적정한 간격이 필요하다. 이것을 이격거리 라고 하며, 이격거리가 클 경우에는 스크린 메쉬의 장력이 감소하여 적절한 판분리가 어렵기

때문에 이격거리의 조절이 필요하다. 두 번째로 스퀴지 압력은 균일한 압력으로 기관 전체에 압력이 가해지며, 페이스트를 균일하게 도포하는 정도가 좋다. 세 번째, 스퀴지 각도에 따라 페이스트의 토출량이 영향을 받기 때문에 원하는 토출량을 고려하여 각도를 설정해야 한다. 스퀴지 각도가 낮을 경우 스크린 제판에 가해지는 힘의 면적이 증가하여 페이스트 토출량이 증가하게 된다. 네 번째로 인쇄속도는 토출량에 영향을 주기 때문에 페이스트의 토출이 불량할 경우 인쇄속도를 낮추어 페이스트가 충분한 힘을 받아 토출될 수 있도록 조절해야 할 필요성이 있다.

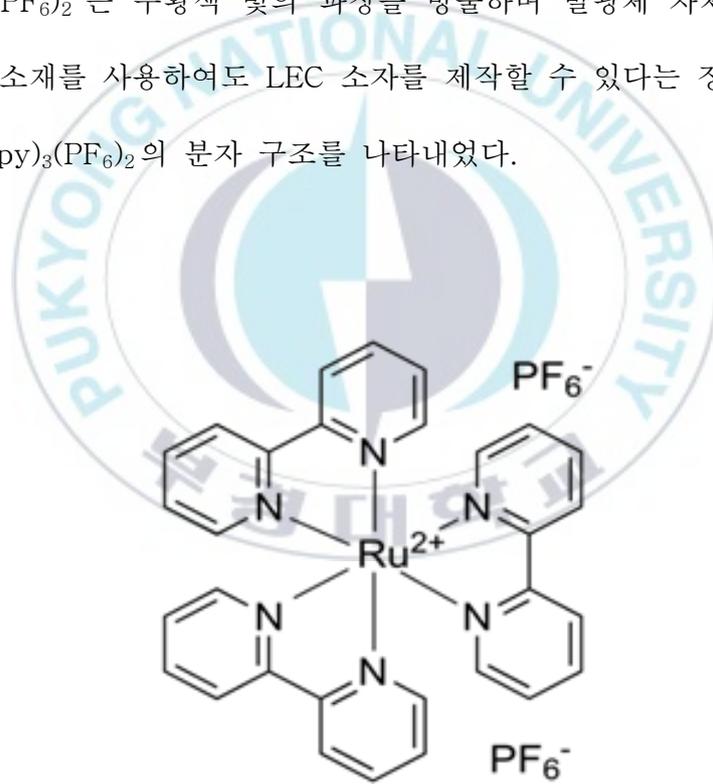


### III. 실험 및 측정

#### 1. LEC 소자 제작

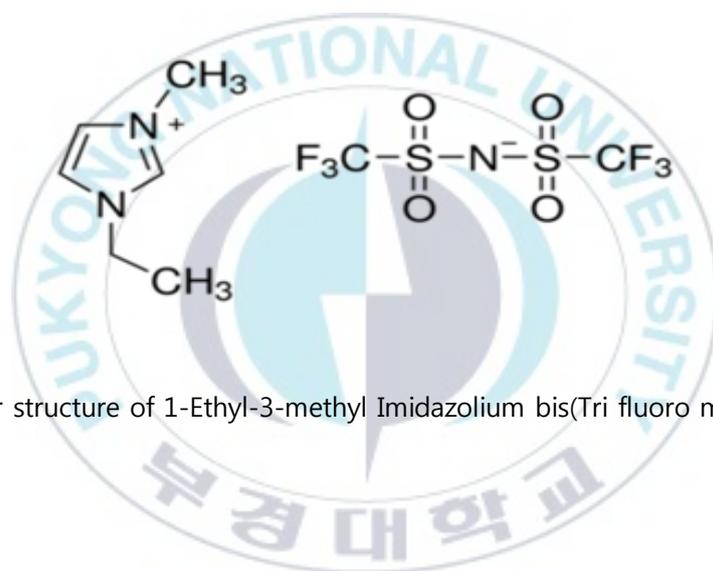
##### 가. 전이금속 착화합물(iTMC) 기반의 발광체 및 이온성 액체(Ionic liquid)

본 논문에서는 전기화학발광 소자의 제작을 위해 전기화학발광 소자의 발광체로서 널리 사용되는 이온성 전이금속 착화합물인  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$  (Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) hexafluorophosphate)을 발광체로서 사용하였다. 본 논문에서 사용한  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$  는 주황색 빛의 파장을 방출하며 발광체 자체가 이온성을 띠고 있기 때문에 단일소재를 사용하여도 LEC 소자를 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있다. Figure 8 은  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$  의 분자 구조를 나타내었다.

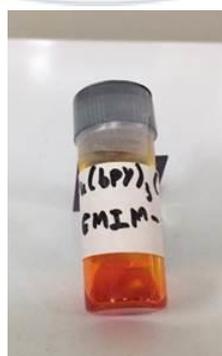


**Figure 8.** Molecular structure of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) hexafluorophosphate ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ ) using this study

발광체인  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$  을 Solution 화 시키기 위해 이온성 액체인 EMIM-TFSI (1-Ethyl-3-methyl Imidazolium bis(Tri fluoro methyl sulfonyl) Imide)를 사용하였다. EMIM-TFSI 는 발광체의 solvent 역할 뿐만 아니라 활성층에 이온의 원활한 공급을 위해 사용되었으며, EMIM-TFSI 의 분자구조는 Figure 9 에 나타내었다. 발광 Solution 은 발광체인  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$  와 이온성 액체 EMIM-TFSI 를 상온에서 1:16 의 중량비(wt%)로 혼합하였고, 교반기를 이용하여 4 시간동안 교반하여 제작하였다. 제작된 Solution 은 Figure 10 에서 보여주듯이 주황색을 띈다.



**Figure 9.** Molecular structure of 1-Ethyl-3-methyl Imidazolium bis(Tri fluoro methyl sulfonyl) Imide (EMIM-TFSI)



**Figure 10.** The solution used in this study

## 나. 기판 처리

본 논문에서는 LEC 소자를 제작하기 위해 2 가지의 기판을 사용하였다. 사용된 기판은 ITO(Indium Tin Oxide) 투명전극이 패터닝된 유리기판(1.95cm × 1.95cm)과 Screen printing 에 사용될 유리기판(15.6cm × 15.6cm)을 사용하였다. 소자를 제작하기 전 기판 세척으로는 가장 먼저 아세톤(Acetone)을 이용하여 10 분간 초음파 세척을 진행하였다. 다음으로 IPA(Isopropyl alcohol) 에탄올(ethanol) 순으로 10 분간 초음파 세척을 진행 후 N<sub>2</sub> Blowing 을 진행하였다. 추가적으로 ITO 기판의 경우 세척 후 남은 잔여물을 제거하기 위해 UV-O<sub>3</sub> Cleaner 에 기판을 넣어 1 시간 동안 노출시킴으로써 세척을 완료하였다.



**Figure 11.** UV-O<sub>3</sub> Cleaner in our Lab

### 다. Silver Paste 의 조성

스크린 인쇄에 사용된 Silver Paste 는 FP 社에서 공급받았으며, 각 Paste 의 조성은 Table 1 에 나타내었다. Sample # 1 와 # 2 은 Resin 을 epoxy 로 사용하였고 Sample # 2 의 경우 Ag 파우더를 nano particle 이 첨가된 Ag 로 사용하였다. Sample # 3 의 경우 Ag 파우더를 Flake type 을 사용하였고 Resin 은 polyester 를 사용하였다.

	Powder	Resin	Solvent	Additive	Annealing temperature	Resistivity
<b>Sample#1 (FTL-631LS)</b>	72.5% (Ag:38.6% Mcf- 30:24.2 SnO <sub>2</sub> :9.8%)	8.7% (Epoxy)	18.8%	-	300°C	~ 2.57×10 <sup>-6</sup> Ω·m
<b>Sample#2 (FTL-991M)</b>	83%	2.1% (Epoxy)	12.38%	2.1%	300°C	~ 6.24×10 <sup>-7</sup> Ω·m
<b>Sample#3 (FTL-201SS)</b>	83.4%	4.1% (Polyester)	10.6%	1.9%	300°C	~ 6.28×10 <sup>-7</sup> Ω·m

**Table 1.** Composition of Silver Paste

### 라. 스크린 인쇄

기관 세척이 끝난 유리기관을 대영하이텍 사의 Tiger-5335MV-1S model 의 스크린 인쇄기를 이용하여 전극을 인쇄하였다. 스크린 인쇄판은 인쇄되는 전극의 Resolution 을 높이고 일정한 두께를 유지할 수 있도록 25000dpi 의 고분자와 스테인리스가 결합된 제판을 사용하였다. 스크린 인쇄기의 조건은 Table 2 과 같은 조건을 이용하여 인쇄를 진행하였다. 전극을 인쇄 후 Paste 를 금속상태로 고착화 시키기 위해 300°C에서 1 시간 동안 핫플레이트 위에서 annealing 을 진행하였다.

Print Conditions	
Printed speed	12cm/s
Filling speed	10cm/s
Printing distance	230mm
Printing pressure	0.35Mpa
Distance between the substrate	1.8mm
Squeegee angle	20°
Scraper angle	15°

Table 2. Screen printing conditions



Figure 12. Tiger-5335MV-1S model

#### 마. 인쇄된 전극 Cutting

스크린 인쇄를 통해 전극이 형성된 15.6cm × 15.6cm 크기의 유리기판을 소자 측정규격에 맞추기 위해 SPI 사의 Precision Glass Cutter 을 이용하여 Figure 13 (b)와 같은 크기(15mm × 15mm)로 cutting 한다.

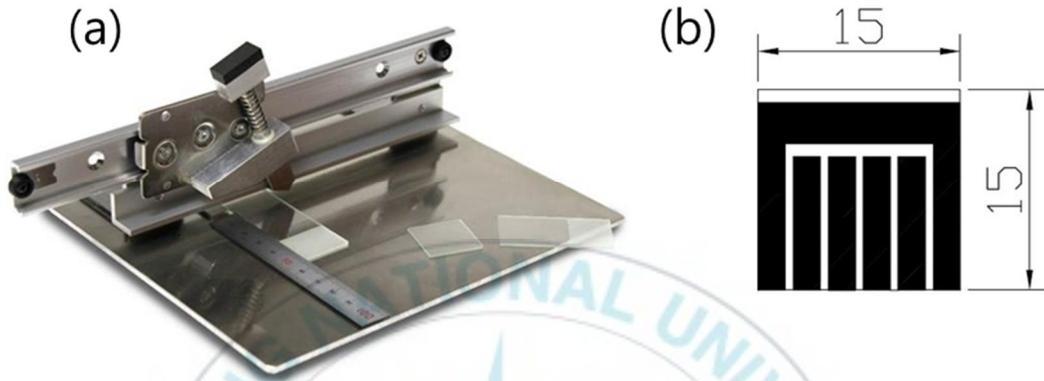


Figure 13. (a) Precision Glass Cutter (b) cutting size

#### 바. 전극 압착



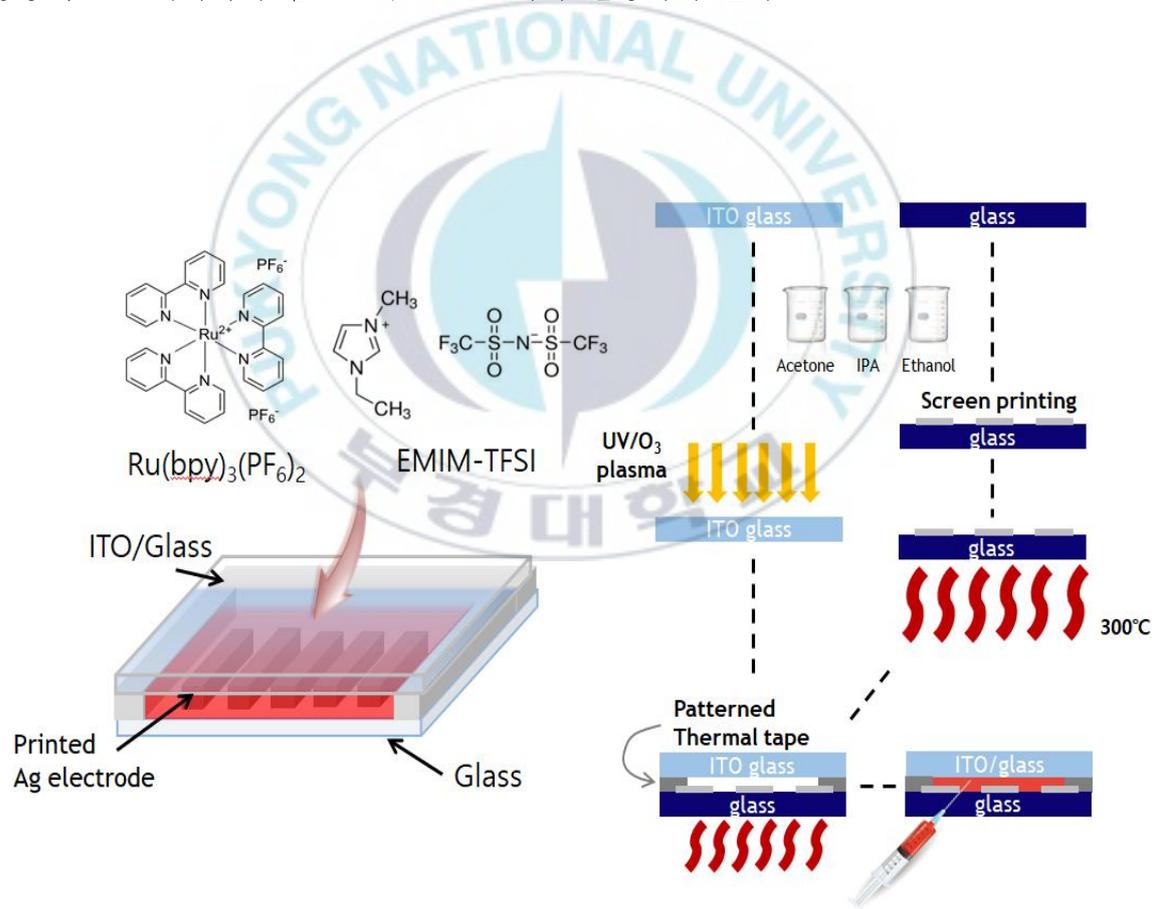
Figure 14. Electrode crimping process using thermal tape

UV-O<sub>3</sub> 처리된 ITO 기판과 전극이 형성된 유리기판을 접합하기 위해 Dupont 社의 Surlyn tape 을 thermal tape 으로서 이용하였다. 그 과정은 Figure 14 에 나타냈으며 thermal tape 에 120℃의 온도로 10~ 12 초 가량 가열을 해줄 시 tape 자체가 고상에서

액상으로 변하며, 이때 전극과 전극 사이의 공간에 들어가게 되고 기판에 동일한 압력을 가해줌으로써 압착을 시키며 온도를 내려줌으로써 고착화 시켰다. 고착화된 Thermal tape 의 두께는 LEC 소자의 발광상태에 영향을 미치기 때문에 균일한 압력을 가해주어 동일한 두께를 가지게 하는 것이 중요하다.

#### 사. 전극 사이 발광 Solution 주입

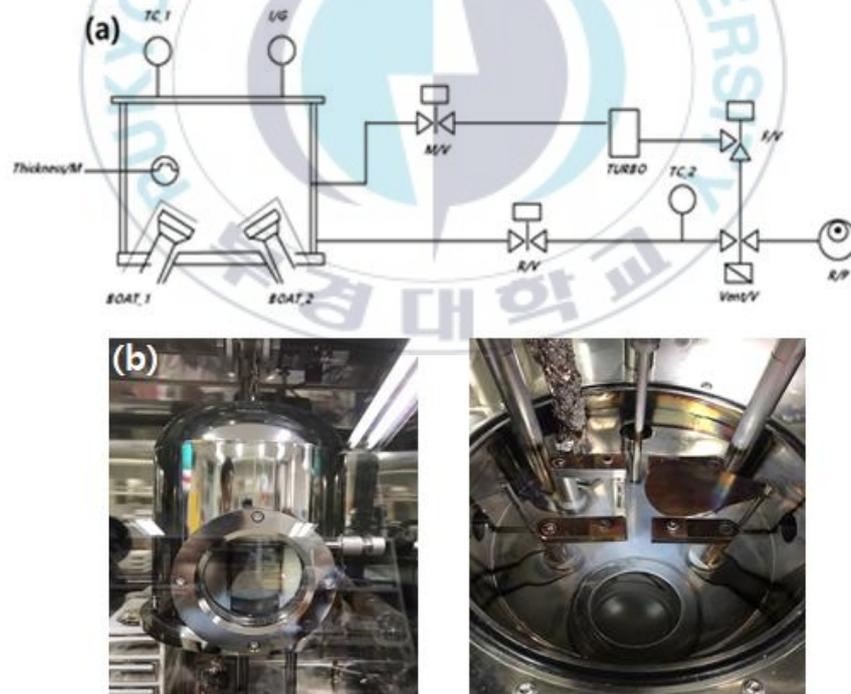
전극의 압착 후 준비된 발광 Solution 을 injector 에 담아 전극과 전극 사이에 Solution 을 한 방울을 떨어뜨렸을 때 모세관현상으로 인해 전극 사이의 빈 공간이 발광용액으로 채워지게 됨으로써 LEC 소자가 완성되게 된다.



**Figure 15.** LEC Device structure and Overall device fabrication process

## 2. Reference 소자 제작

본 연구에서는 스크린 인쇄된 전극을 가지는 LEC 의 전기적, 광학적 특성을 비교하기 위해 Evaporated 된 전극을 가지는 Reference 소자를 제작하였다. Reference 소자는 유리기판 위에 Thermal Evaporator 을 이용하여 Ag 전극을 증착한 기판과 ITO 투명전극을 가지는 기판을 사용하여 제작된 LEC 소자로서, 세척과정은 앞서 설명했던 것과 동일하게 아세톤, IPA, 에탄올 순으로 10 분간 초음파 세척을 끝내고 증착을 진행하였다. 증착 조건의 경우 진공도 약  $2.0 \times 10^{-5}$  Torr 에서 진행하였고, 증착속도는  $3\text{\AA}/\text{s}$ , 증착 두께는 100nm 의 조건으로써 증착하였다. Evaporated 된 Ag 전극은 세척된 ITO 기판과 압착한 뒤 발광 Solution 을 주입하는 형태로 소자가 제작이 되었다. Figure 15.는 Thermal evaporator 의 간단한 도식도를 나타내었다.



**Figure 16.** (a)Schematic illustration of thermal evaporator, (b)Chamber in our lab

### 3. 측정 방법

#### 가. 인쇄된 전극 두께 측정(SEM : Scanning Electron Microscope)

SEM 이란 전자총에서 쏘아지는 집속된 전자빔을 시료표면에 주사하면서 전자빔과 시료와의 상호작용에 의해 발생하는 후방산란전자(Back Scattered Electron, BSE)를 이용하여 시료의 표면을 관찰하는 장비이다. 분석의 과정은 첫 번째로 전자총에 의해서 전자들이 흐름이 형성되어 수십 keV 의 에너지로 전자가 가속이 된다. 두 번째로 이러한 전자들의 흐름은 전자 렌즈 시스템에 의해 샘플의 표면에 집속되고 이때 전자빔을 화상시스템과 동기화 시켜 시편의 표면에 x, y 좌표로써 스캐닝 된다. 동기화된 전자빔은 시편의 표면을 때리게 되어 이차전자(Secondary Electrons)와 오제전자(Auger electrons) 또는 특성 X-선을 발생시키거나 후방산란전자가 되기도 한다. 변화된 전자 중 이차전자들의 일부는 측정기에 감지되어 전류로 바뀌고 증폭이 된다. 증폭된 전류를 CRT 와 동기화 시켜 이미지를 형성하게 된다. 전자가 시편까지 도달할 때까지 공기중의 분자들과 충돌하여 전자의 진로를 잃는 것을 방지하기 위해  $10^{-7}$ Torr 이상의 고진공이 필요하다.

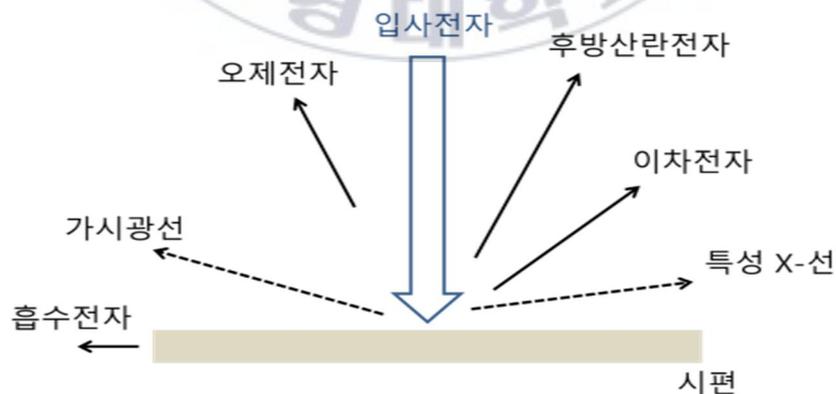


Figure 17. Principles of Scanning Electron Microscope(SEM)

## 나. 전기적 특성(Electrical Characterization)

전극의 전기적 특성을 평가하기 위해 Keithley 236 Source-Measure Unit에 연결된 Probe station을 이용하여 전류-전압 특성을 측정하였다. 또한 만들어진 소자의 전기적 특성을 측정하기 위해 측정장비로는 Keithley 2400 Source-Measure Unit을 사용하였고 Power Source는 Keithley 6221(Current DC/AC)와 Keithley 2400(Voltage DC)를 이용하여 DC와 AC구동에 따른 전류-전압 특성을 측정하였다.



Figure 18. Vacuum probe station in our lab and Kethley Source-Measure Unit

## 다. 광학적 특성(Optical Characterization)

LEC 소자의 광학적 특성을 측정하기 위해 Keithley Source-Measure Unit 이 연결된 맥사이언스 사의 M6100 IVL system 을 이용하여 전압-휘도 특성을 측정하였다. 만들어진 LEC 소자의 빠른 전극 산화를 방지하기 위해 25.5mm×25.5mm 사이즈의 지그를 사용하여 고진공에서 Encapsulation 을 진행하였고, 금속전극과 투명전극이 만나는 2mm×2mm 의 면적에 대한 휘도를 측정하였다.

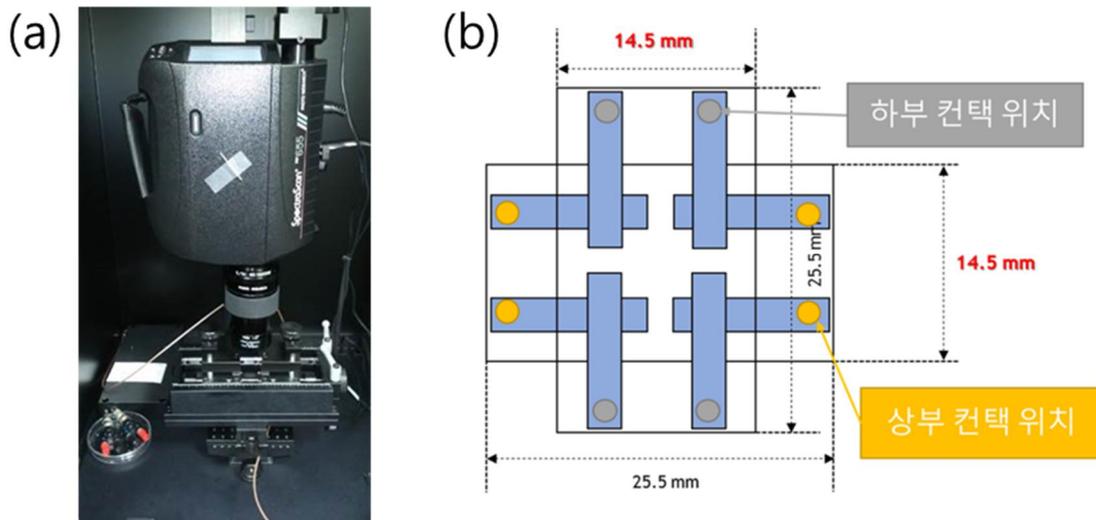


Figure 19. (a)M6100 IVL system and (b)Schematic illustration of Zig size

#### 라. 임피던스 측정(Electrochemical Impedance analysis)

임피던스의 기호는  $Z$  로 표시되며 AC(교류회로)에서 설명하는 전자요소, 회로, 시스템에 상대되는 표현이다. 이는 교류회로에서 전류가 흐르기 어려운 정도를 나타내며, 복소수로서 실수부분은 저항, 허수부분은 리액턴스를 의미한다. 임피던스의 단위로는  $\Omega$ 으로 나타내며, 저항의 기호는  $R$  로 표현하며, 원자 속에서 전자의 운동에 반대되는 물질의 크기를 측정하는 개념이다. 원자가 전자를 쉽게 받아들이거나 방출하려면, 낮은 저항 값을 가져야 한다. 저항은 항상 양의 실수 값이며, 저항은 직류·교류회로에서 같은 값을 유지한다. 높은 저항값을 가지는 물질을 절연체라고 부른다. 저항의 중간값을 차지하는 물질을 반도체로 분류하며, 임피던스 측정기를 이용하여 전기화학발광 셀의 활성층을 측정하게 되면 전극의 접촉저항과 활성층과 전극 사이의 capacitance 값을 구할 수 있으며, 이는 전극과 활성층 내의 산화·환원에 대하여 해석하는데 주요한 인자가 된다.



Figure 20. Impedance Analyzer

마. 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)

전기화학적 임피던스 데이터를 계산하기 위한 일반적인 포맷 중의 한 종류로서 Nyquist plot 이다. 이 포맷은 Cole-Cole plot 또는 complex impedance plane plot 으로서도 알려져 있다. 각각의 활성화 주파수에서 실수 임피던스 요소(real impedance component,  $Z'$ )에 대응하여 허수 임피던스 요소(imaginary impedance component,  $Z''$ )를 도식하였다. 아래 Figure 21 의 그래프는 Figure 22 의 간단한 회로에 대응되는 그래프를 나타낸다.

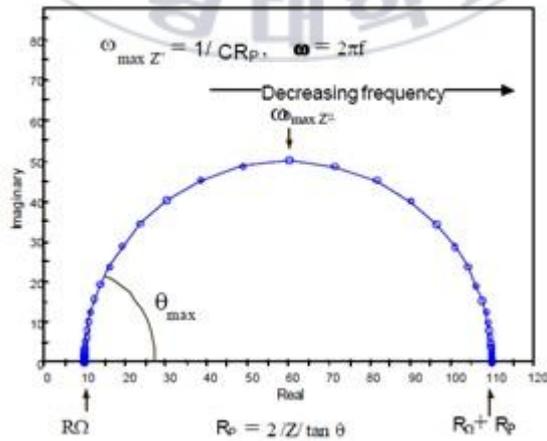
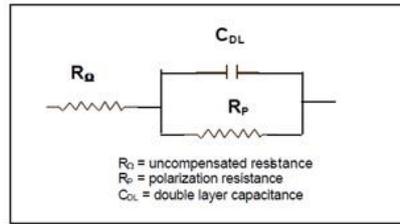


Figure 21. Nyquist plot



**Figure 22.** Equivalent Circuit for a Single Electrochemical Cell

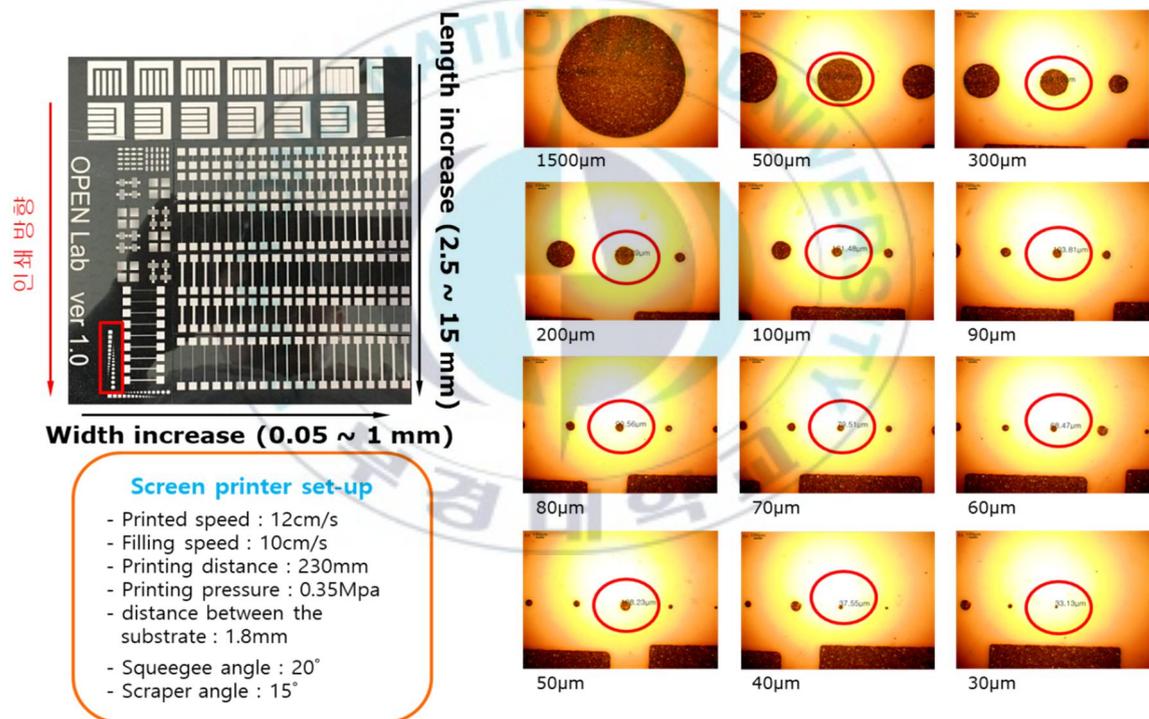
고 주파수에서 Randles cell의 임피던스는 거의 전체적으로 ohmic resistance,  $R_{\Omega}$ 에 의해 생성된다. 주파수는 제일 왼쪽의 반원의 끝에서 주파수의 높은 제한에 이르고 반원이 x 축에 닿는다. 주파수는 반원의 오른쪽 끝에서 낮은 제한에 이르게 된다. Nyquist 선도는 ohmic resistance의 영향을 쉽게 관찰할 수 있다는 장점이 있다. 만약에 충분히 높은 주파수에서 데이터를 얻고자 한다면, ohmic resistance를 읽기 위하여 x 축 아래로, 왼쪽방향으로 half circle이 생성된다. 그러나, 종종 half circle이 되는 그 커브의 모양은 ohmic resistance가 변할 때 변화하지 않기 때문에, 기준 전극의 위치에 차이가 있는 결과만을 비교할 수 있다. Nyquist 선도는  $R_{\Omega}$ 과 같은 회로의 구성 요소들을 강조할 수 있다는 장점과 함께, 몇 가지 단점을 가지고 있다. 첫째는 주파수가 분명하게 나타나지 않는다는 것이다. 두 번째는 Nyquist 선도에서 ohmic resistance와 polarization resistance를 직접적으로 확인할 수 있다 하더라도 electrode capacitance는 주파수 정보를 확인해야 계산될 수 있다. Figure 21에서 보여지는 것과 같이 반원의 꼭대기에 대응되는  $\omega(\theta=MAX)$ 인 주파수는 만약에  $R_p$ 가 알려진다면 capacitance를 계산하기 위하여 사용될 수 있다. 그러나, Nyquist 포맷이 일련의 회로 요소를 강조한다고 해도 만약에 높고 낮은 임피던스 구성이 시리즈들 안에 존재한다면 작은 임피던스 회로는 확인하지 못한다. 왜냐하면, Figure 21에서 확인할 수 있듯이 큰 임피던스는 plot scaling으로 제어되기 때문이다.

## IV. 결과 및 고찰

### 1. 인쇄된 전극의 Resolution

Figure 23~25 은 인쇄된 전극의 Resolution 을 보여주는 사진으로써 네모 박스 안의 원형 패턴을 현미경으로 측정하였다. 인쇄 패턴은 1500 $\mu\text{m}$  에서부터 30 $\mu\text{m}$  까지 형성시켰다.

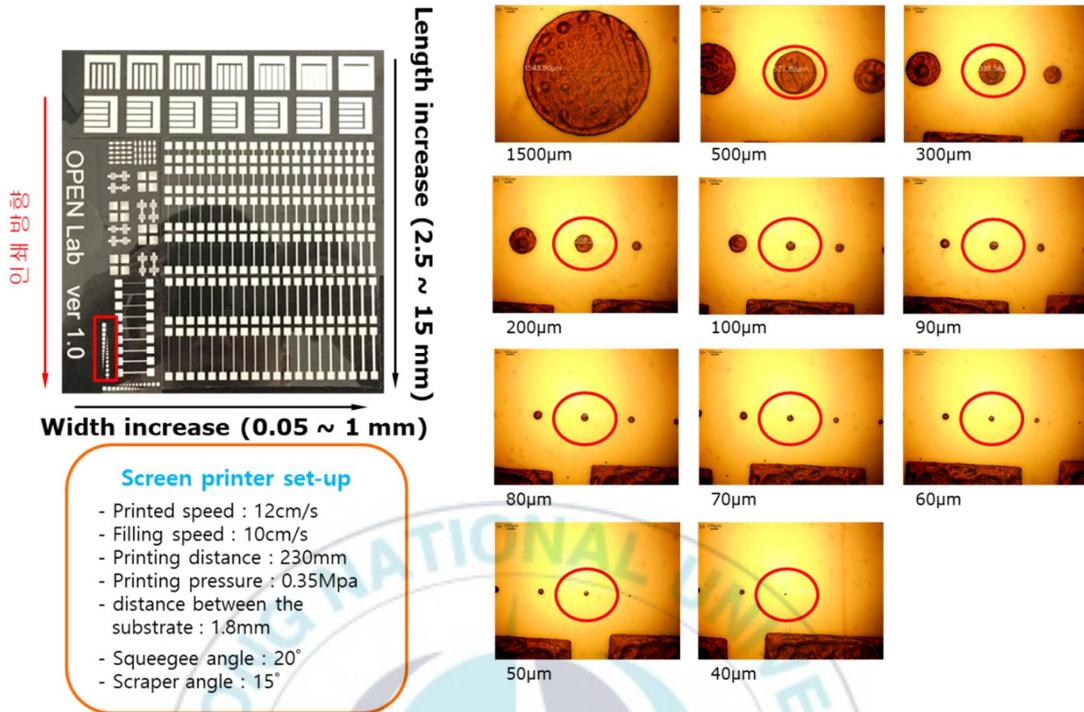
#### 가. Screen printed Ag paste # 1



**Figure 23.** Resolution of electrodes printed with Sample # 1 Paste

Paste 의 인쇄 조건은 앞서 설명하였던 조건으로 인쇄를 진행하였으며, Sample # 1 Paste 의 Resolution 은 30 $\mu\text{m}$  을 가지는 것을 확인하였다. Annealing 진행 후 인쇄된 Ag 전극의 색상이 노란빛을 띠는 것을 확인하였다.

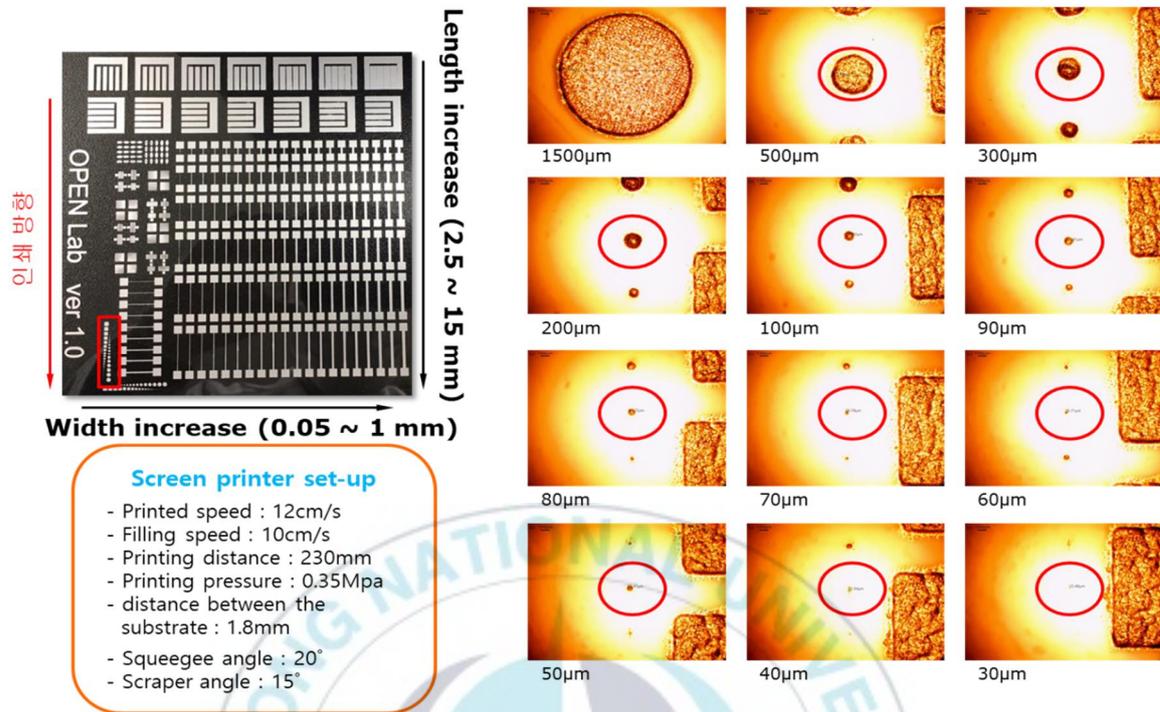
## 나. Screen printed Ag paste # 2



**Figure 24.** Resolution of electrodes printed with Sample # 2 Paste

Sample # 2 Paste 의 Resolution 을 확인한 결과 40µm 의 Resolution 을 가지는 것을 확인하였다. 이 Sample 의 경우 Ag Powder 에 Ag nano 입자와 Ag 입자와 함께 들어간 Paste 로써, 스크린 제판과 기판 사이의 판 분리가 제대로 일어나지 못해 30µm 의 패턴을 형성하지 못하였으며, 패턴 형성 오차가 약 10~20µm 이상 나는 것을 확인하였다.

다. Screen printed Ag paste # 3



**Figure 25.** Resolution of electrode printed with Sample # 3 Paste

Sample # 3 Paste 의 Resolution 을 확인한 결과 30µm 의 Resolution 을 가지는 것을 확인하였다. 이 Sample 의 경우 인쇄 후 패턴 크기의 오차가 가장 크게 형성된 것을 확인하였다. 패턴의 크기가 작아질수록 오차범위가 크게 줄어드는 것을 보였으나 패턴의 모형이 제대로 나타나지 않는 것을 확인하였다. 인쇄 후 Annealing 과정에서 Ag 본연의 색의 전극을 가지는 것을 확인하였다.

## 2. 인쇄된 전극의 전기적 특성과 두께

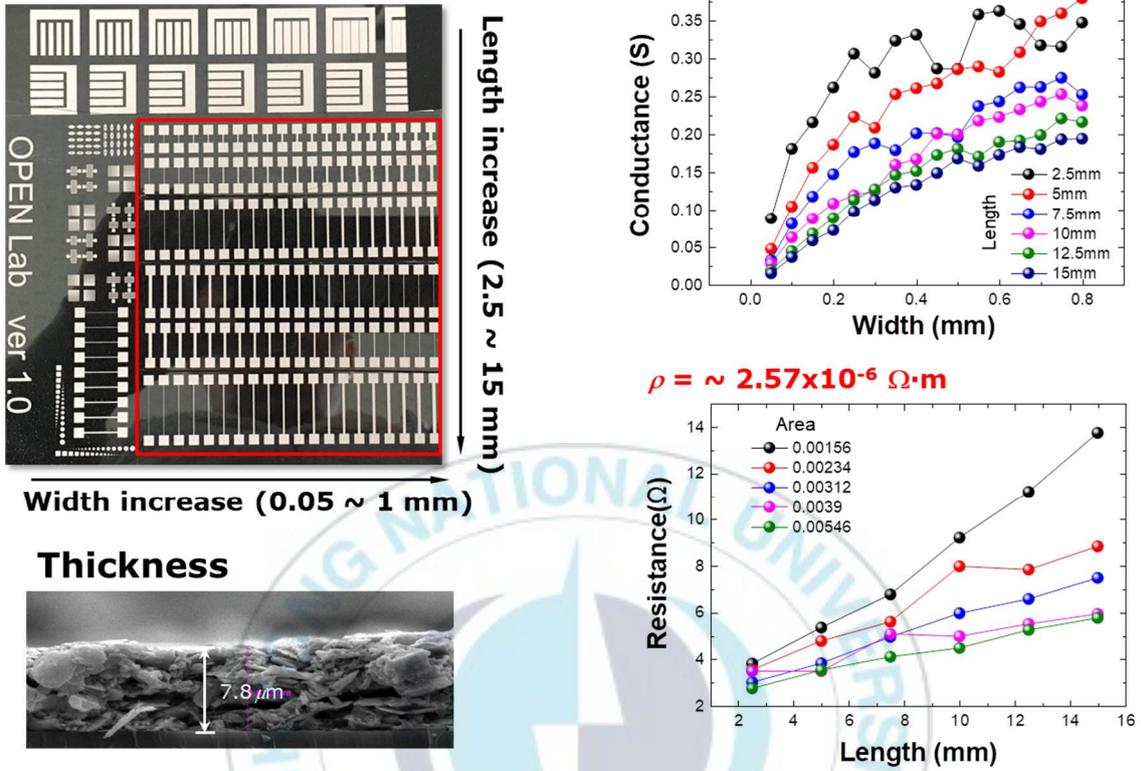
인쇄된 전극의 전도도와 비저항을 파악하기 위해 인쇄된 전극의 길이와 폭의 증가에 따른 전도도를 측정하였고 밑의 있는 식을 이용하여 비저항을 계산하였다.

$$\rho = R \frac{A}{L}$$

R = 전극의 저항, A = 전극의 단면적, L = 전극의 길이

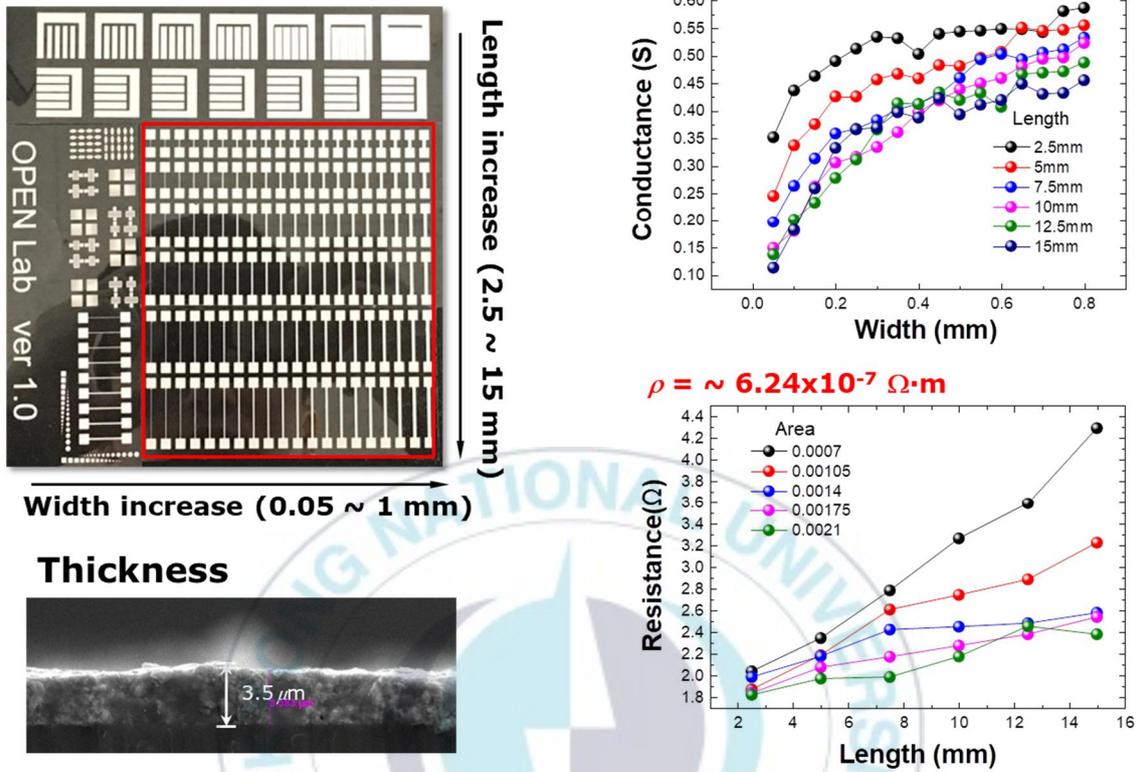
Sample 의 종류에 따라 Paste 의 점도가 달랐기에 스크린 인쇄 후 인쇄된 전극의 두께가 달라지는 것을 SEM 측정을 통해 확인하였다. 전극의 두께 Sample 순서대로 7.8 $\mu$ m, 3.5 $\mu$ m, 5 $\mu$ m 를 가지는 것을 확인하였고, 비저항을 계산해본 결과 Sample # 1 Paste 로 인쇄된 전극의 비저항은 평균  $2.57 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ , Sample # 2 Paste 로 인쇄된 전극의 비저항은 평균  $6.24 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ , Sample # 3 Paste 로 인쇄된 전극의 비저항은 평균  $6.28 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$  을 가지는 것을 확인하였다. Paste 의 조성과 전극의 두께에 따라 큰 차이를 나타내는 것을 확인하였는데, 이는 Resin 의 종류가 비저항에 크게 기여하였다고 판단된다. 전극의 annealing 과정에서 Epoxy 를 Resin 으로 사용한 Paste 의 경우 300 $^{\circ}$ C의 고온을 버티지 못하고 바인더가 타버리기 때문에 바인더가 감싸고 있는 Ag 입자들 사이에 불순물을 발생시켜 전기적 특성을 저하시키는 것으로 추측된다. 측정된 비저항값은 Thermal Evaporation 으로 형성된 Ag 전극과 비교하여도 크게 떨어지지 않는 비저항을 가지는 것을 확인하였다. 이 결과로 스크린 인쇄법으로 인쇄된 전극을 LEC 소자에 사용하여도 기존의 전극형성법인 Thermal Evaporation 으로 형성된 전극을 가지는 LEC 소자와 같이 충분한 전기적 특성과 광학적 특성을 가질 것이라 판단하였다.

가. Screen printed Ag paste # 1



**Figure 26.** Electrical characteristics with increasing length and width of electrodes printed with Sample # 1 paste and Thickness of Electrode

4. Screen printed Ag paste # 2



**Figure 27.** Electrical characteristics with increasing length and width of electrodes printed with Sample # 2 paste and Thickness of Electrode

다. Screen printed Ag paste # 3

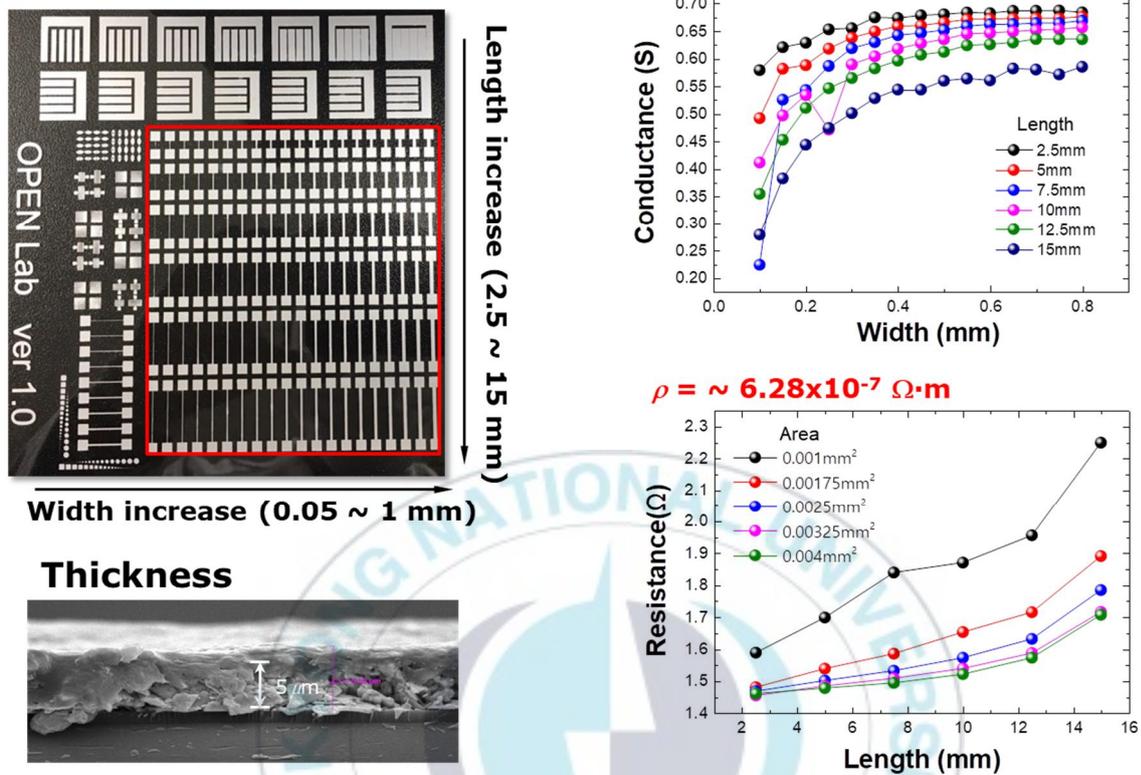


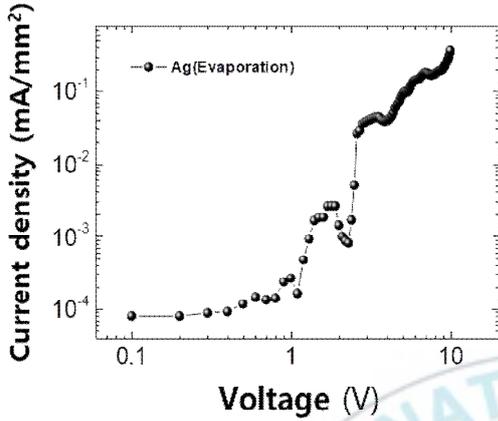
Figure 28. Electrical characteristics with increasing length and width of electrodes printed with Sample # 3 paste and Thickness of Electrode

### 3. LEC 소자의 전기적 특성

Figure 29 은 기존의 전극형성법인 Thermal evaporated 된 Ag 전극을 이용하여 제작된 소자와 스크린 인쇄법으로 인쇄된 Ag 전극을 이용하여 제작된 소자들의 전기적 특성 차이를 비교하기 위한 J-V curve 를 나타내었다. 서로 다른 전극을 가지는 소자들에 10 Voltage 의 직류전압을 가해주어 Current 를 측정 하였으며, 그래프에서 확인할 수 있듯이 Paste 의 종류에 따른 Current 의 차이는 나지만 서로 비슷한 동작을 하는 것을 확인 할 수 있었다. Evaporated 된 전극을 가지는 소자의 경우 약 2V 에서, 스크린 인쇄법으로 인쇄된 전극들을 가지는 소자들은 약 1.5V 에서 전기화학적 산화·환원 반응을 뜻하는 Current 의 흐름을 확인하였다. 이는 스크린 인쇄된 전극을 가지는 소자가 전극과 활성층 사이의 EDL 을 더욱 빠르게 형성하는 것으로 판단이 되며, Thermal Evaporation 으로 형성된 전극을 가지는 LEC 소자보다 저전압에서 Turn-on 이 되는 것을 확인하였다. 제작된 LEC 소자 모두 주황빛의 발광을 보였으며 각 소자들에 동일한 직류전압을 인가해 주었을 때, 소자들의 발광 intensity 가 모두 다른 것을 확인할 수 있었다. 이는 각 Paste 의 조성에 따른 전기적 특성의 차이로 인한 것으로 추측된다.

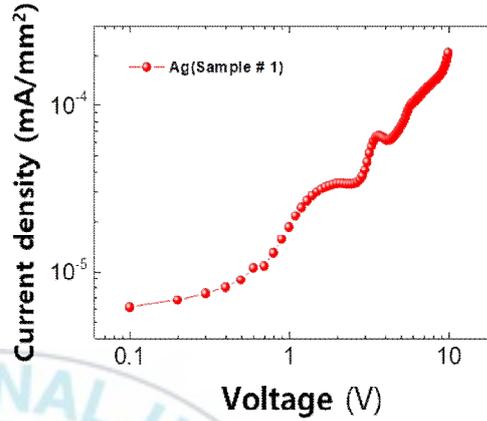
### Evaporated Ag electrode

- Deposition speed : 3Å/s
- High vacuum deposition
- Electrode thickness : 100nm



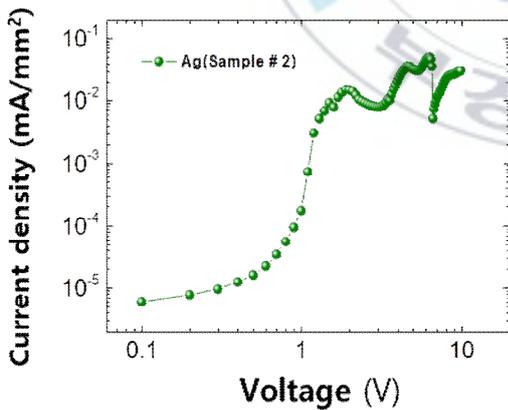
### Sample # 1 Ag electrode

- Printing speed : 12cm/s
- Printing pressure : 0.35Mpa
- Electrode thickness : 5mm



### Sample2 Ag electrode

- Printing speed : 12cm/s
- Printing pressure : 0.35Mpa
- Electrode thickness : 5mm



### Sample3 Ag electrode

- Printing speed : 12cm/s
- Printing pressure : 0.35Mpa
- Electrode thickness : 5mm

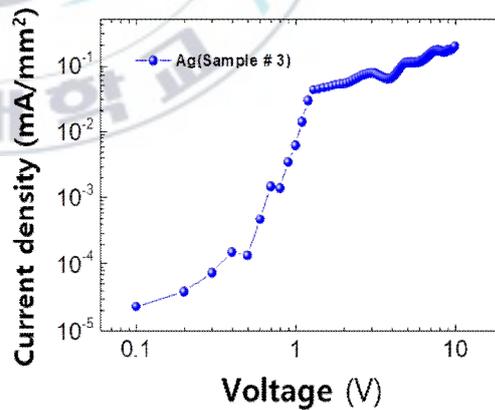
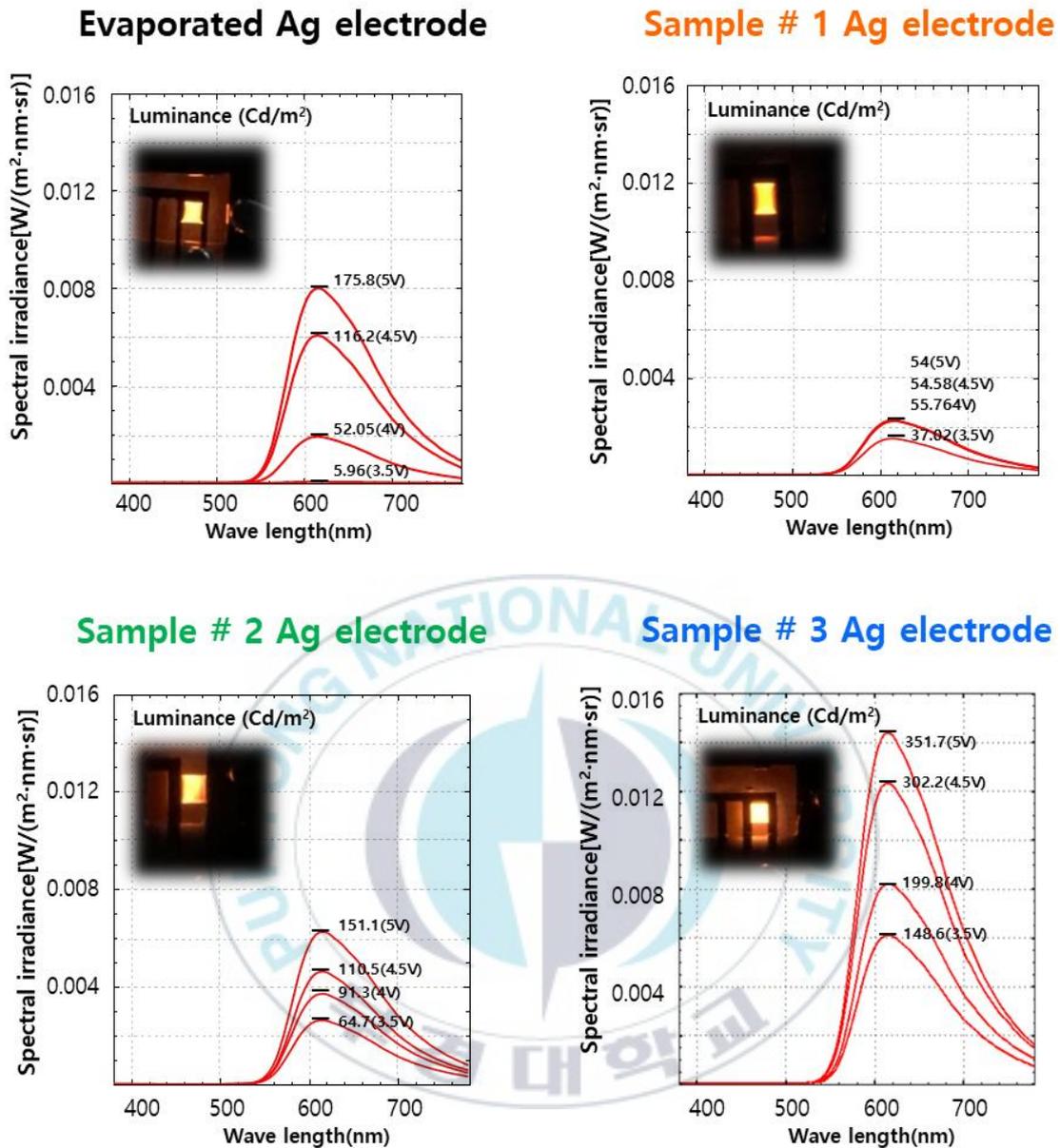


Figure 29. Electrical characteristics of each device

#### 4. LEC 소자의 광학적 특성

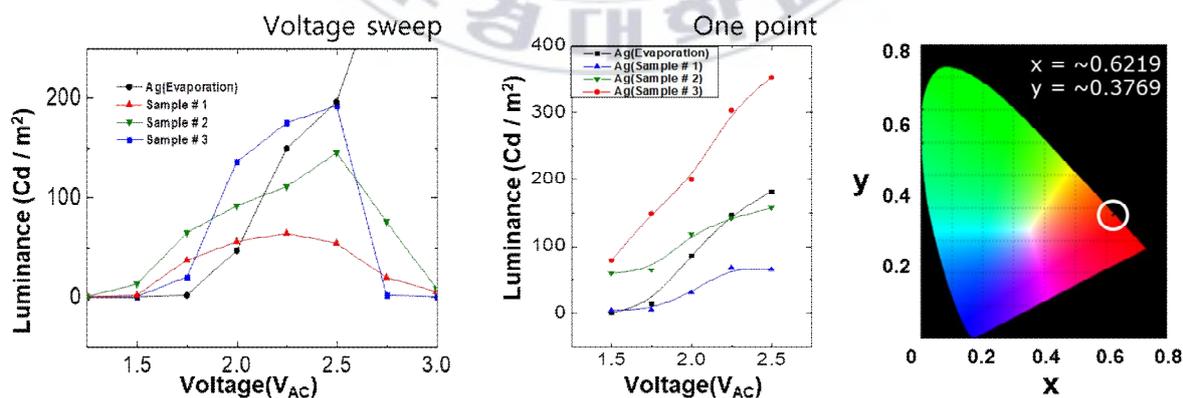
Figure 30 은 각각의 전극을 가지는 소자에 순방향으로 전압을 인가 했을 때 방출되는 빛의 강도를 측정한 그래프와 소자에서 가장 높은 휘도를 가지는 Potential 을 인가 했을 때 발광층에서 빛이 나오는 모습을 촬영한 사진이다. 그래프에서 보듯이, 각각의 전극을 가지는 소자 모두 전압이 증가함에 따라 빛의 강도와 휘도가 비선형적으로 증가하는 것을 확인 하였다. 각각의 전극을 가지는 LEC 소자의 광학적 특성을 비교해본 결과, 스크린 인쇄법으로 인쇄된 전극을 가지는 소자들의 초기발광 휘도가 높게 측정이 되며, Thermal Evaporation 으로 형성된 LEC 소자보다 저전압에서 소자가 동작하는 것을 확인하였다. 하지만, 인쇄된 전극을 가지는 LEC 소자의 경우 고전압을 인가하게 되었을 때 전극과 활성층 계면에서 전기화학적 산화·환원이 빠르게 일어나며 LEC 소자 전극의 산화가 진행되고 그로 인해 발광 휘도가 급격하게 떨어지는 것을 확인하였다. 각각의 소자에 5V 의 전압을 인가해주었을 때 Thermal Evaporation 으로 형성된 전극을 가지는 LEC 소자와 Sample # 2 Paste 로 인쇄된 전극을 가지는 소자의 발광 휘도와 광도가 비슷한 것을 확인하였고, Sample # 3 Paste 로 인쇄된 전극을 가지는 LEC 소자의 발광 강도와 휘도가 가장 높은 것을 확인하였다. 이는 Sample # 3 Paste 가 300°C의 annealing 과정을 잘 버티며, 전극 형성 시 균일한 Ag 전극을 형성하기 때문일 것이라고 추측된다. 또한 이러한 결과값은 인쇄된 전극의 저항이 Thermal Evaporation 으로 형성된 전극보다 높으나 광학적 특성에 미치는 영향은 크지 않다는 것으로 확인된다.



**Figure 30.** The light emission of the LEC having each electrode

Figure 31 은 5V 의 전압을 인가 시 전기화학발광 셀에서 나오는 빛의 색 좌표와 300hz 의 주파수로 Voltage sweep 을 걸어줬을 때의 발광 휘도, 각각의 cell 에 다른 Constant Voltage 를 걸어 줬을 때의 휘도를 나타낸 그래프이다. CIE 색 좌표상으로 각각의 전극을 가지는 LEC 소자는 주홍빛( $x = \sim 0.6219$ ,  $y = \sim 0.3769$ )을 방출하는 것을

보였다. 제작된 LEC 소자들에 AC Voltage sweep 을 걸어주었을 때, 소자들 모두 전압이 증가할수록 높은 휘도를 가지는 것을 확인할 수 있지만 인쇄된 전극을 사용하는 LEC 소자의 경우  $2.5V_{AC}$  초과 전압을 인가해줄 시 빠르게 Ag 전극이 산화하게 되며 전극으로서의 기능을 상실하게 되는 것을 확인하였다. 직류전압구동 역시 마찬가지로 동일한 현상이 나타내는 것을 확인한 결과, 이는 인쇄 전극의 표면적이 Thermal Evaporation 으로 형성된 전극보다 크기 때문에 활성층과 전극 사이의 급격한 산화·환원반응이 일어남으로써 생기는 현상이라고 추측하였다. Evaporated 된 전극을 사용하는 소자와 비교했을 때, 인쇄된 전극을 가지는 LEC 소자들은 조금 더 빠른 Turn-on 을 보이며, AC 동작에서 DC 동작과 달리 더 낮은 전압에서 동작하게 되는 것을 확인하였다. 한 cell 에 Constant Voltage 를 가해주었을 때, Voltage sweep 으로 전압을 인가했을 때 보다 더욱 높은 휘도값을 가지는 것을 확인하였으며, Voltage sweep 으로 전압을 인가해주었을 때와 동일하게  $2.5V_{AC}$  을 초과할 시 전극이 산화되는 것을 확인하였다. 이러한 현상이 왜 일어나는지를 확인하기 위하여 전기화학 임피던스 분광학(EIS)를 이용해 분석해보았다.



**Figure 31.** The luminance of the LEC in AC operation and CIE chromaticity coordinates

## 5. 전기화학 임피던스 측정(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)

Figure 32 은 제작된 LEC 소자의 임피던스 측정 결과를 보여준다. Nyquist 선도로 fitting 해본 결과, 인쇄된 전극을 갖는 LEC 소자들의 경우 고주파수에서 두 개의 half circle 을 가지는 것을 볼 수 있으나, Evaporated 된 전극을 갖는 LEC 소자는 단 하나의 half circle 을 가지는 것을 확인하였다. 제작된 소자들 모두 고주파수로 갈수록 전극이 가지는 고유한  $70\sim 80^\circ$ 각도의 직선을 보여주었다. 제작된 LEC 소자들의 접촉저항이 차이가 났으며, Evaporated 된 전극을 가지는 소자의 경우 접촉저항이 12 Ohm, 인쇄된 전극을 가지는 소자들은 Sample 별로 각각 1.5 Ohm, 2 Ohm, 13 Ohm 을 가졌다. LEC 소자의 발광특성에서 인쇄된 전극을 가지는 소자의 초기 발광 휘도값이 높아지는지에 대하여 분석해본 결과, 인쇄된 전극을 갖는 소자의 첫 half circle 의 영향이라고 판단하였다. 이는 고주파수에서 전기화학적 산화·환원을 나타내는 half circle 의 형성으로 인해 Evaporated 된 전극을 가지는 소자보다 더욱 높은 capacitance 를 가지게 되고, 그로 인해 활성층과 전극 사이의 전하가 많아져 저전압에서 높은 휘도를 가지는 것으로 추측된다. 또한 고전압에서 전극의 기능을 상실하는 현상 역시 전극의 표면적의 증가와 활성층과 전극 사이의 전하 증가에 대한 영향으로, 발광 메커니즘 보다 빠르게 반응을 하여 전극에 피해를 입히는 것으로 추측된다.

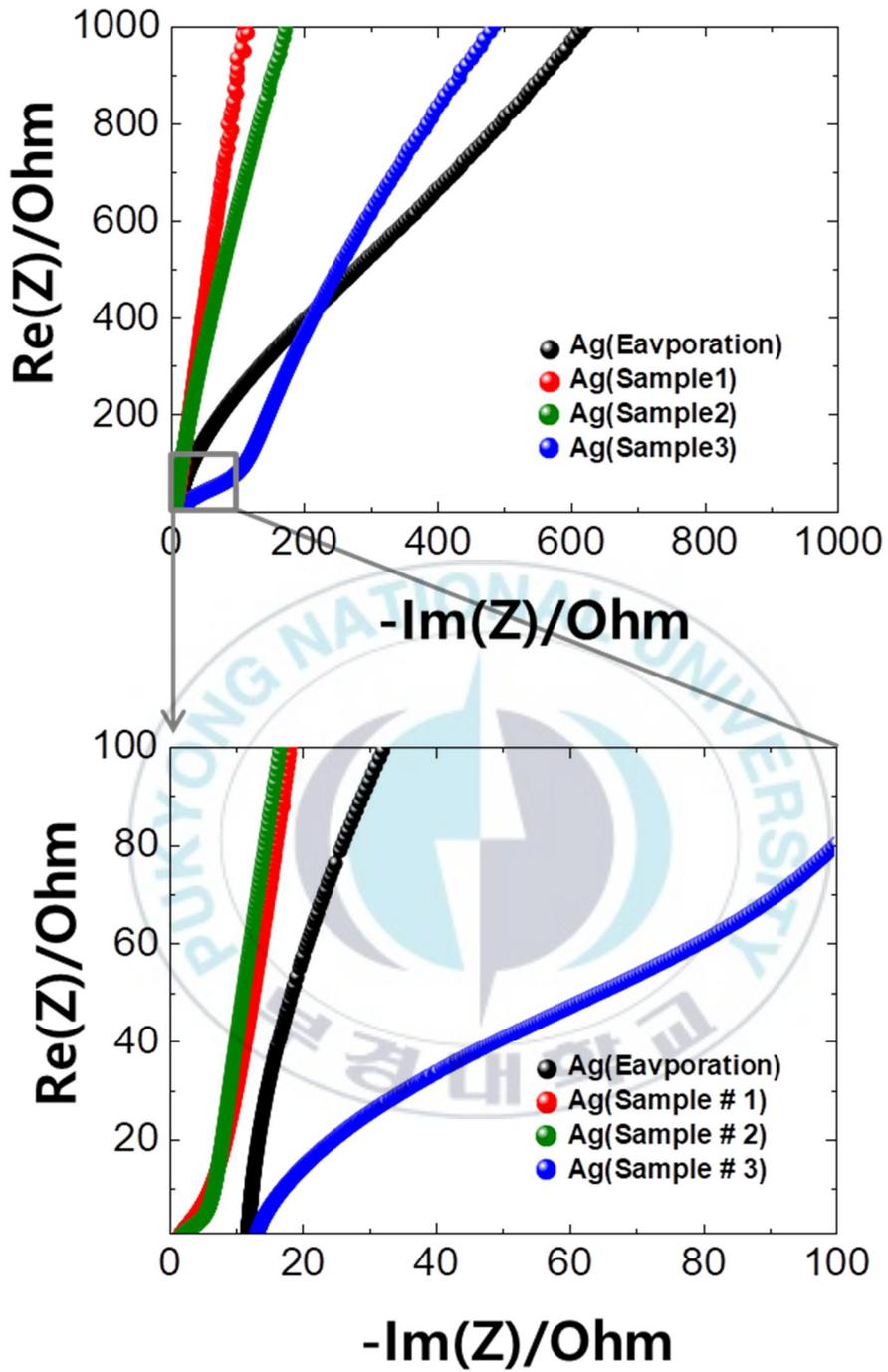


Figure 32. Impedance measurement of fabricated LEC device

## V. 결 론

현재 OLED 기술은 디스플레이 패널에 적용할 만큼 충분한 기술적 발달을 했지만, 대면적의 디스플레이를 구현하기에는 어려움이 따른다. 하지만 기존의 발광 메커니즘이 아닌 전기화학발광 메커니즘을 따르는 LEC 의 경우 일함수와 무관한 전극사용 및 단일층의 간단한 구조를 가진다는 장점을 가지고 있기 때문에, LEC 발광소자를 이용한 새로운 디스플레이의 개발이 유망하게 될 것이라 기대된다.

본 연구에서는 Ruthenium 착화합물 기반 LEC 소자의 전극 형성에 따른 소자들의 전기적 특성 및 광학적 특성에 대하여 살펴보았다. 첫 번째로 서로 다른 조성을 가진 Paste 를 스크린 인쇄법으로 전극을 형성한 뒤 인쇄전극의 Resolution 을 측정하였다. 측정 결과 Sample # 1 Paste 의 전극은  $30\mu\text{m}$ , Sample # 2 는  $40\mu\text{m}$ , Sample # 3 은  $30\mu\text{m}$  을 가지는 것을 확인하였으며 인쇄오차는  $10\sim 20\mu\text{m}$  씩 나는 것을 확인하였다. 이는 스크린 인쇄과정에서 Paste 의 높은 점도로 인해 기판과 제판 사이의 판분리가 제대로 일어나지 못했기에 발생했다. 두 번째로 전극의 두께와 전기적 특성에 대하여 측정하였다. SEM 측정 결과 인쇄된 전극들의 두께는 Sample 별로  $7.8\mu\text{m}$ ,  $3.5\mu\text{m}$ ,  $5\mu\text{m}$  을 가지는 것을 확인하였고, 전극들의 비저항은 각 Sample 별로  $\sim 2.57\times 10^{-6}\Omega\text{m}$ ,  $\sim 6.24\times 10^{-7}\Omega\text{m}$ ,  $\sim 6.28\times 10^{-7}\Omega\text{m}$  을 가지는 것을 보았다. 세 번째로 Thermal Evaporation 으로 형성된 전극을 가지는 LEC 소자와 인쇄된 전극을 가지는 LEC 소자들의 전기적 특성과 광학적 특성에 대하여 측정하였다. 전기적 특성을 비교해본 결과 제작된 소자들은 유사한 J-V Curve 를 가졌다. 인쇄된 전극을 가지는 소자들의 경우 초기 Current 의 양이 Evaporated 된 전극을 가지는 소자보다 떨어지나

전기화학적 산화·환원은 더욱 빨리 일어나는 것을 보였다. 광학적 특성을 측정해본 결과, 제작된 LEC 소자들은 전압을 증가시켜줄수록 발광 강도와 휘도가 비선형적으로 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. Evapoated 된 전극을 가지는 LEC 소자와 비교해 보았을 때, 인쇄된 전극을 가지는 LEC 소자들이 저전압에서 더욱 높은 휘도값을 가지는 것을 확인하였다. 제작된 소자들에 동일한 5V 전압을 인가해 주었을 때, Sample # 3 Paste 로 인쇄된 전극을 가지는 소자의 발광휘도 ( $351.7 \text{ Cd/m}^2$ )가 가장 높게 나왔으며, Sample # 1 와 # 2 의 Paste 로 인쇄된 전극을 가지는 소자의 경우 Evaporated 된 전극을 가지는 소자보다 낮거나 비슷한 광학적 특성을 가지는 것으로 확인된다. 이는 인쇄 전극의 annealing 과정에서  $300^\circ\text{C}$ 의 고온을 버티지 못하고 Resin 의 바인더가 타버리기 때문에 Ag 입자들 사이에 불순물을 발생시켜 전기적 특성과 광학적 특성을 저하시키는 것으로 추측된다. 네 번째로 인쇄된 전극을 가지는 소자들의 저전압 구동과 높은 휘도값에 대하여 해석하기 위해 전기화학 임피던스 측정을 진행하였다. 측정값에 대하여 Nyquist 선도를 적용하였을 때, 인쇄된 전극을 가지는 LEC 소자들의 경우 고주파수에서 두 개의 half circle 이 형성이 되고 Evaporated 된 전극을 가지는 소자의 경우 하나의 half circle 을 형성하였다. 임피던스를 분석해본 결과, 고주파수에서 발생하는 half circle 의 영향으로 인해 높은 capacitance 를 가지게 되고, 그로 인해 활성층과 전극 사이의 전하가 많아져 저전압에서 높은 휘도를 가지게 되는 것으로 추측된다.

이상의 결과들로부터 인쇄된 전극을 갖는 LEC 소자는 Thermal Evaporated 된 전극을 갖는 소자보다 더 낮은 성능을 보이는 것으로 관찰되었다. 그러나, Sample # 3 Ag Paste 스크린 인쇄방법으로 인쇄하여 전극을 형성할 때에는 Thermal Evaporation 으로 형성한 전극을 가진 LEC 소자보다 뛰어난 전기적, 광학적 특성을

보였으며, 이러한 결과는 적절한 Ag Paste 를 선택하여 스크린 인쇄법으로 전극을 형성한다면, 저비용으로도 고성능의 발광소자를 제작할 수 있다는 것을 시사한다. 따라서, 저가의 초대면적 디스플레이 제조를 위해, 인쇄법을 적용하여 형성한 전극을 가진 LEC 소자를 사용하는 방법은 앞으로 유망할 것으로 판단된다.



## 참 고 문 헌

- [1] 확대되는 디지털 사이니지, 텔레스크린 시장, 기술 전망과 국내외 참여업체 사업전략, *IRS Global* (2013)
- [2] Sebastian B. Meier, Daniel Tordera, Antonio Pertegas, Cristina Roldan-Carmona Enrique Orti and Henk J. Bolink, *Elsevier Ltd* 1369-7021, 217-223 (2014)
- [3] Shi Tang, Ludvig Edman, *Springer International Publishing Switzerland*, 374:40, 375-395 (2016)
- [4] Seok Hwan Kong, Ji-Eun Park, Taemin Kim<sup>1</sup> and Ik-Soo Shin, *Polymer Science and Technology Vol. 26*, No. 6, 498 (2015)
- [5] R. D. Costa, E. Orti, H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, N. Armaroli, *Angew Chem IntEd Engl*, 51(33), 8178-8211 (2012)
- [6] Andreas Sandstrom and Ludvig Edman, *Energy Technol*, 3, 329-339 (2015)
- [7] Mattias Lindh, *Department of Physics, Umea University Licentiate Thesis*, 978-91-7601-390-8, (2016)
- [8] Jiang Liu, Jorge Oliva, Kwing Tong, Fangchao Zhao, Dustin Chen & Qibing Pei, *Scientific Reports*, 7:1524, 1-8 (2016)

- [9] Z. Shu, O. Pabst, E. Beckert, R. Eberhardt, A. Tünnermann, *Elsevier Ltd*, 2214-7853, 733-738 (2016)
- [10] E. Mattias Lindh , Andreas Sandstrom , and Ludvig Edman, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, No. 20, 4148-4153(2014)
- [11] Pei, Qibing, et al, *Science*, 269.5227, 1086-1088(1995)
- [12] <http://m.blog.naver.com/PostList.nhn?blogId=atfrontier>, [이론-임피던스] Nyquist plot
- [13] 정석균, 전정범, *Korean Industrial Chemistry News*, Vol.12, No.6, 39-46 (2009)
- [14] 남수용, “기능성재료공학”, pp. 165-166 (2014)
- [15] 남수용, “인쇄전자를 위한 스크린인쇄” pp. 25-35 (2014)
- [16] 이승중, 이성재, “유변학”, 두양사, pp. 58-59 (2005)