



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](#)

碩士學位論文

유기 박막 태양전지 버퍼층을 위한
정전기력 분무기반의 증착 기술



濟州大學校 大學院

에너지응용시스템學部 電子工學專攻

唐 現 佑

2011 年 2 月

유기 박막 태양전지 버퍼층을 위한 정전기력 분무기반의 증착 기술

共同指導教授 都良會, 崔勁賢

唐現佑

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2011 年 2 月

唐現佑의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ 印

委 員 _____ 印

委 員 _____ 印

濟州大學校 大學院

2011 年 2 月

Electrostatic Spray Deposition Technique for Buffer Layer of Organic Thin Film Solar Cells

Hyun-Woo Dang

(Supervised by professor Yang-Hoi Doh)
(Co-supervised by professor Kyung-Hyun Choi)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement
for the degree of Master of Engineering

2011 . 2 .

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Sung-Taek Ko, Prof. of Electronic. Eng.

Thesis director, Yang-Hoi Doh, Prof. of Electronic. Eng.

Thesis director, Kwang-Man Lee, Prof. of Electronic. Eng.

February 2011

Date

Faculty of Applied Energy System

Major of Electronic Engineering

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

LIST OF FIGURES	1
LIST OF TABLES	2
ABSTRACT	3
I. 서 론	6
II. 기술적 배경	9
1. 유기박막 태양전지	9
1) 구조 및 원리	10
2) 유기박막 태양전지의 버퍼층	11
2. 유기박막 태양전지의 버퍼층 공정 기술	11
1) 스크린 프린팅	12
2) 스핀 코팅	13
3) 잉크젯 프린팅	14
III. 정전기력 분무기반의 코팅 공정	16
1. 유기박막 태양전지의 버퍼층 형성을 위한 공정의 장점	16
2. 공정원리	17
3. 정전기력 분무 종류	20
1) 정전기력 분무 공정 파라미터	20
2) 정전기력 분무 공정의 분류	21

IV. 유기박막 태양전지 버퍼층 형성을 위한 공정 실험	23
1. 정전기력 분무 공정 시스템	23
1) 고전압 발생 장치	25
2) 3축 정밀 이송장치	26
3) 마이크로 용액 공급 장치	26
4) 분무 공정 모니터링 장치	26
5) 마스크 및 홀딩 장치	27
2. PEDOT:PSS의 정전기력 분무 공정을 위한 노즐 개발	28
1) 유리모세관 노즐 개발	28
2) 금/크롬(Au/Cr) 코팅 유리모세관 노즐 개발	29
3) 메탈 모세관 노즐 개발	29
3. PEDOT:PSS의 버퍼층 형성을 위한 기관 적용	31
V. PEDOT:PSS 버퍼층 형성 소자 특성 연구	32
1. 기존 공정 비교	32
2. 정전기력 분무 기반의 유기태양전지 버퍼층 소자의 평가	34
1) 버퍼층 박막 균일도 및 저항치 평가	34
VI. 결 론	39
참 고 문 헌	41

LIST OF FIGURES

Fig. 1 유기박막 태양전지의 기본 구조	10
Fig. 2 기본구조에서의 광흡수 및 전하 분리 현상	11
Fig. 3 스크린 프린팅 공정의 개념도	12
Fig. 4 잉크젯 프린팅의 분류	15
Fig. 5 버퍼층 형성을 위한 정전기력 분무 공정의 장점	17
Fig. 6 정전기력 분무기반의 코팅 공정의 원리	20
Fig. 7 정전기력 분무 모드의 분류	21
Fig. 8 정전기력 기반의 분무 공정 시스템 구성	24
Fig. 9 정전기력 분무 공정 시스템	25
Fig. 10. 절연성 스텐실 마스크 및 홀더	27
Fig. 11 유리 모세관 노즐	29
Fig. 12 금/크롬(Au/Cr) 코팅 유리 모세관 노즐	30
Fig. 13 금속 모세관 노즐	30
Fig. 14 Fig. 14 ITO기판의 자외선/오존 전처리	31
Fig. 15 정전기력 분무기반의 박막층 형성 결과 AFM 이미지	35
Fig. 16 스핀코팅을 이용한 박막층 형성 결과 AFM 이미지	35
Fig. 17 에어로졸을 이용한 박막층 형성 결과 AFM 이미지	36
Fig. 18 스크린 프린팅을 이용한 박막층 형성 결과 AFM 이미지	37

LIST OF TABLES

표 1. 결정질 실리콘 태양전지와 유기박막 태양전지의 특징	9
표 2. 정전기력 분무 시스템 속성	24
표 3. CLEVIOS 社 PH 750 화학적 특성	33
표 4. 스펀코팅과 에어로졸 분무 공정 조건	33
표 5. 공정별 샘플 저항치와 균일도	38



ABSTRACT

The world energy consumption is ever increasing but the production is not able to meet this growing demand and acute energy shortage is expected in the near future. The world nations are working on developing renewable energy sources to meet this growing energy demand. Most countries are showing interest in solar energy because of its abundance.

solar cell technology is divided into inorganic solar cell technique representing crystalline silicon and organic thin film solar cell based on organic matter. Now 90% of solar cell produced are inorganic crystalline silicon solar cell which occupy most of the industry. But crystalline silicon solar cell technique is hard to get to economic feasibility because of high material price recently. Therefore, the organic thin film solar cell which is more affordable compared to other technologies is considered as an alternative instead of crystalline silicon solar cell in spite of the technique of the stability and high conversion efficiency of crystalline silicon solar cell.

Earlier Organic thin-film solar cells did not attract many researchers because of its low efficiency. However recent developments in Organic solar cell research and its relatively inexpensive characteristics with the usage of solution processed organic materials make it an ideal candidate as an energy source. Other advantages include the wide range availability of substrates, large area productivity as well as the few hundred μm thickness of the entire device and flexible substrates insure the use of organic photovoltaics in innovative uses, such as mobile communication.

Since the organic thin-film solar energy conversion efficiency needs improvement, a buffer layer is introduced between the electrodes and the active layer. The enhanced injection current and work function of the organic thin-film solar cell improves the energy conversion efficiency and many researches and studies are in progress on this aspect of organic solar cells.

Typical buffer layer material for organic solar cells is a polymer PEDOT:PSS (poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate)) and is usually used as a film between electrodes and active layer. The conventional deposition methods include solution lift-off process, etching and screen printing. Another very popular method for the deposition of PEDOT:PSS is spin coating method.[5]

However, the etching process contains different steps like coating, exposure, developing, and etching resist removal process which are complex processes and during these processes, release of various pollutants can cause environmental pollution. As far as other processes are concerned, screen printing and spin coating processes, when deployed for printing 10 μm or less, the layer uniformity is not very high and also a high viscosity material can not be processed. Also an inherited disadvantage of all these process is that they can not be used for bulk manufacturing processes like Roll-to-Roll etc and hence energy efficiency and production efficiency are largely compromised with these processes. Therefore, to increase the energy efficiency and for efficient manufacturing of organic thin-film solar cells, more research is required for the efficient and pollution-free formation of the buffer layer of the thin film organic solar cells.

Deposition through electrostatic deposition carries many advantages for the manufacture of printed electronics. The main advantage is the simplicity of the process and very high material usage. There are effectively no pollutant emissions and the process is inherently an environment friendly process. The process is low cost and can be very easily integrated to any bulk manufacturing process for mass production of the devices. In addition, the process is capable of producing thin layers of hundreds of nm and solution with viscosity as high as 100cps can be processed with this deposition technique.

In this thesis, the electrospray deposition of PEDOT:PSS has been discussed to improve the organic thin-film solar cell production efficiency.

The process development, technology, research, and comparison of conventional PEDOT: PSS deposition processes with the electrostatic spray-based coating process are discussed in detail. The PEDOT: PSS electrostatic spray deposition has been discussed in the light of nozzle development, the spray system development, and complete process' description with experimental results. Different parameters of the deposited PEDOT: PSS thin films have been characterized, for example the thin-film uniformity, film conductivity and device efficiency.



I. 서 론

최근 지구온난화, 기상이변 등의 환경 문제로 화석에너지를 대체 할 청정에너지의 필요성이 대두되고 있으며, 20세기 들어 개발도상국들의 발전과 더불어 에너지 소비가 급속도로 증가하고 있다. 현재 인류가 사용하는 주 에너지원들의 사용량은 에너지가 생성되는 기간과 비교하여 급격하게 증가하고 있어 수 세기 안에 인류는 에너지 고갈 위기에 직면하게 되었다. 특히 전체 에너지 공급의 35% 이상을 차지하는 석유 에너지의 고갈은 타 에너지원의 고갈을 가속화시키고 있어 대체 에너지 개발은 인류 생존에 필수불가결한 상황이다.

이러한 시대적 흐름에 발맞춰 세계 각국은 청정 대체에너지 기술 개발에 심혈을 기울이고 있으며, 특히 태양전지 기술은 에너지 자원량이 가장 많아 국가적 역점을 두고 개발 중이다. 이에 따라 최근 10여 년간 태양전지 수요는 매년 35% 이상의 비약적인 성장을 이루어 향후 10년 후에는 현재의 반도체 시장 이상의 거대 시장을 형성할 것으로 전망되고 있다.[1]

태양전지 기술은 결정질 실리콘을 대표로하는 무기계 태양전지 기술과 유기물을 기반으로 한 유기 박막 태양전지로 구분되는데, 현재 생산되는 태양전지는 약 90% 이상의 무기계 결정질 실리콘 태양전지로 시장의 대부분을 차지하고 있다.[2] 그러나 최근 들어 기존의 결정질 실리콘 태양전지가 기술의 안정성, 높은 변환효율에도 불구하고 높은 재료 가격으로 경제성 확보가 어려워지자 이에 대한 대안으로 상대적으로 저렴한 유기 박막 태양전지가 부상하고 있다.

유기 박막 태양전지는 초기 낮은 효율로 인하여 외면 받아왔지만, 값싼 유기물을 기반으로 사용함과 동시에 용액공정을 통한 대면적화가 가능하여 높은 생산성을 기대할 수 있을 뿐만 아니라, 전체 소자의 두께가 수 백nm에 불과하고 유연기판 적용이 가능하여 초소형 및 이동통신용 기기 등의 새로운 용도의 전원으로 응용이 가능하다.[2,3] 또한 소자 제작 공정에 있어서도 유기물 자체의 손쉬운 가공성으로 인해 스핀코팅, 스크린프린팅, 잉크젯, 미세접촉프린팅 등 저가의 박막 및 대면적 소자 제작 방법으로 응용할 수 있고, 롤투롤(roll-to-roll) 공정 적

용이 가능하며 값싼 공정 단가를 실현 가능하여 실리콘 태양전지의 대안 기술로 주목받고 있다.[4] 하지만 유기 박막 태양전지는 실리콘 태양전지의 15~20%의 에너지 변환 효율에 비해 여전히 낮은 효율을 가지고 있고, 재료, 소자, 공정 기술 등의 효율을 증가시키기 위해 아직도 많은 연구가 필요로 하며, 현재 진행 중에 있다.

이 중, 에너지 변환 효율을 개선하기 위하여 전극층과 활성층 사이에 버퍼층을 삽입하여 주입전류와 일함수를 향상시켜 유기 박막 태양전지를 제조하고, 에너지 전환 효율을 향상시키는 연구가 활발히 진행 중이다. 이것은 p형과 n형 분자 간의 확장된 접촉 면적으로 인하여 전자와 정공 수송을 용이하게 하여 에너지 전환 효율을 증가시키는 방법으로 대표적인 버퍼층 재료로는 고분자 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)) 등이 주로 사용되고 있다.[5]

유기 박막 태양전지 버퍼층은 수 백nm 급의 박막을 형성하며, 공정 진행시 재료의 손실, 변환 등의 없어야 하고, 보다 나은 효율 향상을 위해서 고함량·고점도 재료 사용이 가능하여야 한다. PEDOT:PSS 등을 이용한 버퍼층 형성 공정은 기존의 반도체 공정인 리프트 오프(lift-off) 방법을 이용한 현상·식각 방법과 인쇄전자 기술을 이용한 스크린 프린팅, 스핀코팅 등의 방법으로 박막 및 패턴을 형성할 수 있다. 하지만 현상·식각 방법은 도포, 노출, 현상, 식각, 감광제거 등의 복잡한 과정을 통하여 공정이 이루어져 공정과정 중 다양한 오염 물질이 방출되어 환경오염을 야기 시킬 수 있다. 또한 스크린프린팅 등의 인쇄전자 공정은 10 μ m 이하의 정밀한 패턴 형성이 힘들고, 고점도의 재료는 공정이 불가능하여 재료의 단순화를 가져오며, 대량 생산이 가능한 롤투롤 공정 적용이 불가능한 단점을 가지고 있다. 이러한 특징은 유기 박막 태양전지의 정밀화와 효율을 감소시킬 수 있어 보다 높은 효율을 갖는 버퍼층 형성을 위한 용액 공정의 연구가 활발히 진행 중에 있다.

특히, 정전기력 기반의 인쇄전자 기술은 물질을 기관 상의 필요 부분에만 선택적으로 도포하여 공정 단계를 단순화시킬 수 있고, 오염 물질의 방출이 없는 친환경적 제조 기술로 공정의 단순화, 재료비 절감, 저가 대량 생산이 가능한 기술이다. 또한 수백nm 급의 공정이 가능하고, 100cps 이상의 고점도 재료 공정이

가능한 장점이 있다.[4]

본 논문은 유기 박막 태양전지의 에너지 변환 효율 향상을 위하여 정전기력 분무기반의 박막형성 공정 기술을 연구하고, 기존의 PEDOT:PSS 공정과의 정전기력 분무 기반의 코팅 공정의 비교를 통하여 다양한 공정 기술을 제안하였다. 또한 PEDOT:PSS 재료에 특화된 정전기력 분무 기반의 노즐, 기판, 시스템, 공정을 개발하여 실험을 진행하였으며, 제작된 PEDOT:PSS 소자의 박막 형성 기술, 박막 균일도, 박막 전도도 및 소자 효율을 평가하여 정전기력 분무기반의 공정 특징과 보완점을 기술한다.



II. 기술적 배경

1. 유기 박막 태양전지

유기 박막 태양전지는 무기계 결정질 실리콘 태양전지 대비 가격이 저렴한 넓은 유리, 얇은 금속판, 플라스틱 등을 기판으로 사용하며 태양전지를 구성하는 물질을 수 μm 두께의 박막으로 증착하여 제조한다. Table 1에서와 같이 유기박막 태양전지는 에너지변환효율이 낮고 초기 설비투자비가 높으며, 기술표준화를 달성하지 못했다는 단점이 있으나, 저온공정으로 에너지 사용량이 낮고, 저온공정으로 재료비용이 저렴하며, 장기신뢰성도 결정질 실리콘 태양전지에 근접하고 있어 단일공정으로 연속공정에 적용이 가능하여 대량생산이 가능한 장점을 가지고 있다.[6] 또한 소자 제작공정에 있어서도 유기물 자체의 손쉬운 가공성으로 인해 스펀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯, 미세 접촉 프린팅 법 등 저가 공정 적용이 가능하여 장기적으로 값싸고 다양한 응용성을 갖는 유기박막 태양전지 제작이 가능하여 기술의 전망을 밝게 하고 있다.

Table 1. 결정질 실리콘 태양전지와 유기 박막 태양전지의 특징

항목	무기계 결정질 실리콘 태양전지	유기 박막 태양전지
에너지변환 효율	15~17%	5~10%
제조비용	US\$2.77~2.96	US\$1.35~1.85
장기신뢰성	입증	결정질 실리콘에 근접
원재료 사용량	두께:250~300 μm	두께:<2~3 μm
공정	많은 공정 단계, 불연속 공정	단일 공정, 연속 공정 적용 유리
생산 에너지 사용량	많음(고온 공정)	적음(저온 공정)
기술표준화	달성	-
초기 설비투자비	낮음	높음

1) 구조 및 원리

유기 박막 태양전지의 기본구조는 Fig. 1과 같이 금속/유기 반도체(광활성층)/금속(MIM; metal-semiconductor or insulator-metal) 구조로 간단히 설명할 수 있다. 그리고 Fig. 1(a)의 도너 물질(D : donor)과 억셉터 물질(A : acceptor)의 두 층 구조(D/A bi-layer) 혹은 Fig. 1(b)와 같이 혼합박막 구조(D+A blend)를 이용하는데 경우에 따라서는 전자의 도너와 억셉터 층 사이에서 후자의 혼합박막이 끼어 있는 이중 혼합 구조(D/(D+A)/A)를 이용하기도 한다. 특히 에너지 변환 효율을 증가시키기 위해서 양극과 광활성층 사이에 정공 이송층, 음극과 광활성층 사이에는 전자 이송층인 버퍼층을 넣는다.[2,3]

유기 박막 태양전지에 빛을 인가하면, 도너 물질에서 빛을 흡수하여 여기 상태의 에너지 덩어리인 엑시톤을 형성한다. 전자 친화도가 큰 억셉터 물질은 전자를 급속히 잡아 당겨 전하분리를 유도하며, 도너층에 남아 있는 정공은 양쪽 전극의 일함수 차이로 형성된 내부 전기장과 쌓여진 전하의 농도 차에 의해 양극으로 이동하고 전자는 역시 억셉터 내부를 따라 음극으로 이동하여 수집된다. 수집된 전하는 최종적으로 외부 회로를 통해 전류의 형태로 흐르게 되고 이런 일련의 현상을 광기전력 효과(photovoltaic effect)라고 한다. Fig. 2는 기본적인 두 가지 구조의 유기박막 태양전지에 대한 광활성층 내부에서의 빛 흡수와 전하 분리 현상을 도식적으로 표시하였다.[7]

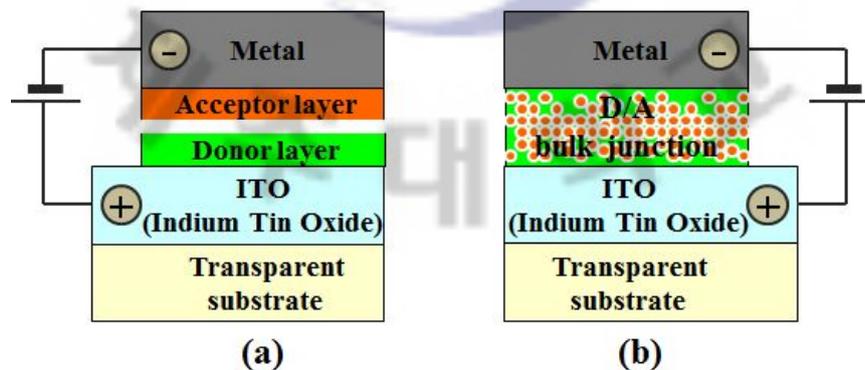


Fig. 1. 유기 박막 태양전지의 기본 구조 (a) 두 층 구조(D/A bi-layer)와 (b) 혼합박막 구조(D+A blend).

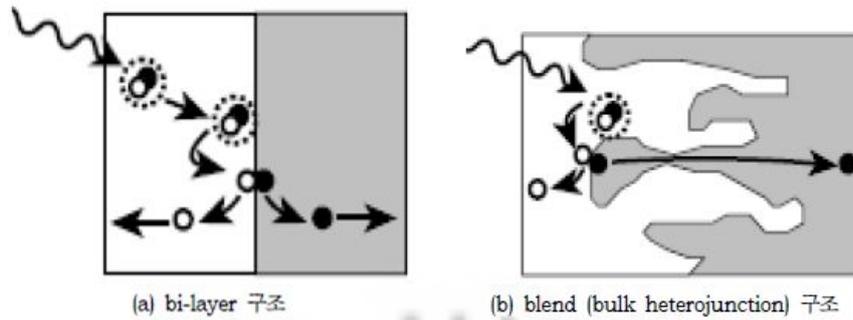


Fig. 2. 기본구조에서의 광흡수 및 전하 분리 현상.

2) 유기박막 태양전지의 버퍼층

유기박막 태양전지는 무기계 결정질 실리콘 태양전지에 비해 많은 장점을 가지고 있으면서도 효율 및 안정성, 산업화 등이 많이 부족하다. 최근 유기박막 태양전지의 효율 개선뿐만 아니라 안정성과 실용성에 관한 다양한 연구가 진행되고 있는데, 그 중 하나의 방법이 전극층과 활성층 사이에 버퍼층을 도입하는 것이다. 이러한 버퍼층은 유기물 태양전지에서 뿐만 아니라 OLED(organic light emitter diodes)에서도 사용된다.[8] 특히 양극물질의 버퍼층으로 많이 사용하는 PEDOT:PSS는 가시광선 영역에서 투과도가 뛰어나며 안정적이고, 도핑 농도 조절을 통하여 일함수 값을 쉽게 변화시킬 수 있다.

2. 유기박막 태양전지의 버퍼층 공정 기술

기판 상에 박막형성 기술의 종류는 반도체 공정에서 이용되는 화학 기상 증착법, 전기적 도금, 레이저 증착, 플라즈마 기법 등과 스핀코팅, 테이프 캐스팅 등의 일반적인 막 형성법이 있다. 이 중에서 몇 가지의 방법만이 유기 태양전지 제조에 활용될 수 있는데, 그 이유는 앞서 기술된 기법의 대부분이 대량의 소재를 필요로 하며, 유기박막 태양전지의 버퍼층 형성 물질의 적용이 제한적이기 때문이다. 현재 유기박막 태양전지의 버퍼층 형성을 위한 대표적인 방법들은 스핀코

팅, 닥터블레이드, 테이프 캐스팅 등 상대적으로 작은 기판에 적용 가능한 공정들이 이용되고 있다. 하지만 유기박막 태양전지의 대량 생산과 대면적 저가 생산을 위해서는 제지, 플라스틱, 섬유소재 생산에 쓰이는 연속 롤 형식의 대량생산 방법으로 전환이 필요하고, 이에 적용 가능한 효율적인 코팅 혹은 인쇄 기법의 도입이 필요한 실정이다. 이 장에서는 유기박막 태양전지의 제조에 사용되어지는 대표적 공정들에 대해 특징들을 간단히 기술하고 분석하고자 한다.

1) 스크린 프린팅

스크린 프린팅 기법은 오래전부터 이용해 왔던 인쇄 기술로서 가장 대중적인 방법이다. 용액 손실이 거의 없으며, 용액의 점도가 높고 휘발성이 낮은 점이 특징이다. Fig. 3과 같이 스크린이 기판으로 이동한 후, 스퀴즈가(squeeze) 스크린을 눌러 기판에 접촉시키며 밀어내면 스크린의 용액이 기판에 인쇄된다. 이때 잉크 전부가 기판에 인쇄되는 것은 아니며 스퀴즈의 압력 및 꺾는 거리, 스퀴즈의 이동 속도, 용액의 점도에 의존한다. 보통의 글자 인쇄 및 에치 스톱(etch-stop) 같은 단순한 것부터 유연성 전자회로나 키패드의 전도성 판과 같은 복잡한 것까지 산업에서 광범위하게 사용된다.

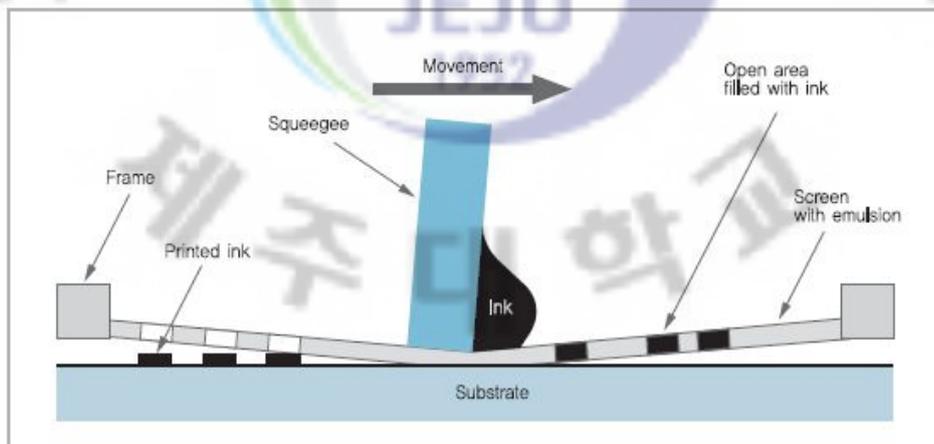


Fig. 3. 스크린 프린팅 공정의 개념도.

유기 박막 태양전지 제조 시에는 붉은색 계열의 고분자인 MEH-PPV ([poly(2-methoxy-5(2-ethylhexoxy)-1,4-phenyl-enevinyle)])가 저농도에서도 접도가 높아 스크린 프린팅에 적합하다. 또한 보다 더 낮은 밴드갭(band gap)과 높은 mobility를 갖는 P3HT(poly-3-hexylthiophene)와 용융성이 우수한 PCBM을 통해 스크린 프린팅한 특허 사례가 몇몇 있고 모든 공정을 스크린 인쇄로 만든 경우도 있으며, 기본적으로 스크린 프린팅 공정은 고속 대량 생산 공정인 롤투롤 공정 적용성이 높다. 하지만 아직 PEDOT:PPS 등을 이용한 투명전극 및 버퍼층, Ag 혹은 Ag-Al 같은 금속전극 등의 스크린 프린팅 재료로는 대부분 페이스트로 공정이 진행되고, 산업용 잉크가 판매되고 있지 않아 유기박막 태양전지 제조에 어려움이 있다. [9]

2) 스핀코팅

스핀코팅은 회전 장치에서 발생하는 원심력을 이용하여 편차가 100~200nm 정도의 균일한 박막을 표면에 생성하는 기술로써 용액을 사용한 박막형성법 중 가장 널리 쓰이는 기술 중 하나이다. 스핀코팅 기법은 재현성이 우수하고 건조 공정에 이점이 있어 대면적의 균일한 제작이 가능하고, 반도체 포토레지스트(photoresist) 공정, DVD 및 CD의 기록층 역할을 하는 유기색소 코팅에 이용되고 있다. 회전하는 기판에 용액을 떨어뜨리면 기판의 각속도에 의해 용액의 대부분이 제거되고 박막이 잔류하게 되는데, 두께, 형상, 표면조직의 재현성이 높으나 제한된 범위의 제어(두께) 만 가능하며 다양한 변화를 주기는 어렵다. 공정변수로는 기판의 회전속도, 용액의 점도 및 휘발성, 확산도, 고분자의 분자량, 농도 등이 있으며 용액의 양, 증착 속도, 시간 등은 그 영향이 적다. 과량의 용액은 기판의 회전 동작으로 제거되므로 소량(0.1ml)의 용액만으로도 막을 얻을 수 있다. [8] 대부분의 경우 두께 제어에 관심이 많으며 주로 회전속도와 용액의 점도를 제어하여 구현한다. 점도는 농도와 고분자의 분자량으로 제어한다. 유기박막 태양전지는 막의 두께뿐만 아니라 박막의 균질성과 결함 정도 또한 중요하며, 특히 나노 구조를 형성하는 것이 성능향상에 도움이 되므로 고분자와 공액고분자를 적절히 혼용하여 미세조직을 제어하는 연구가 많다.

또한 P3HT-PCBM(phenyl-C61-butyric acid methyl ester)에서 두께, 모폴로지(morphology), 표면구조를 일정하게 하고 층간 계면 특성을 연구할 때 유용하게 사용되고 있다. 그러나 유기태양전지를 실험실적으로 연구하거나 그에 필요한 소재탐색 중에는 매우 유용하나 양산에 적용할 때 경쟁력이 있을지는 의문이다. 이것은 롤투롤 공정과 호환성이 없는 배치형(batch-type)이며, 패턴 공정에 부적합하고, 잉크 사용이 소모적인 단점이 있다.[9]

3) 잉크젯 프린팅

앞에서 소개한 코팅 및 인쇄공정에 비해 신기술이며 가정 및 산업용 저가 인쇄 기술이다. 일부 산업화가 진행되어 있으나, 다양한 용매를 사용한 잉크의 개발이 어려워 아직 기술개발이 진행 중이다. 잉크젯 헤드는 세라믹 혹은 유기용매에 안전한 재질을 사용한다. 해상도(정밀도)가 높아 쉽게 300~1200dpi까지 제어가 가능하다. 또한 유기 태양전지 제작에 적용하는 다른 인쇄공정과 달리 복잡한 원판이 필요 없는 디지털 방식이라는 장점이 있으나 속도가 느리고 공정이 복잡하다는 단점도 있다. 건조두께는 단위 면적당 뿌려진 액적수와 액적의 부피, 잉크의 농도에 의존하며, 액적은 노즐을 통한 기계적 압축 혹은 가열로 형성된다. 액적 표면은 정전기적으로 대전되고 기판과 노즐사이의 전기장에서 가속되어 기판에 도달한다. 따라서 잉크는 4~30cps의 저점도이며 정전기 하전이 가능해야 한다. 잉크를 구성하는 용매는 5~8종류를 혼합하여 사용하며, 그 중 1~2가지는 휘발성이다.[11] 잉크는 액적 형태의 흐름을 유지하도록 표면장력이 커야하고($>35\text{mN/m}$) 첨가제로 제어하는데, 액적 기준 약 1% 내외가 일반적이다. 유기박막 태양전지용 용액의 경우 활성물질의 함유량은 1~5wt% 정도로 부피함량이 높아야 하는 유기 박막 태양전지 공정에 적합한지는 의문이다.[12] 현재로서는 공정의 장점을 살려 복잡한 형상이나 활성층의 면적이 작은 소자 형태의 제조에 적합하다고 볼 수 있다. Fig. 4는 잉크젯 프린팅의 분류를 나타낸다.

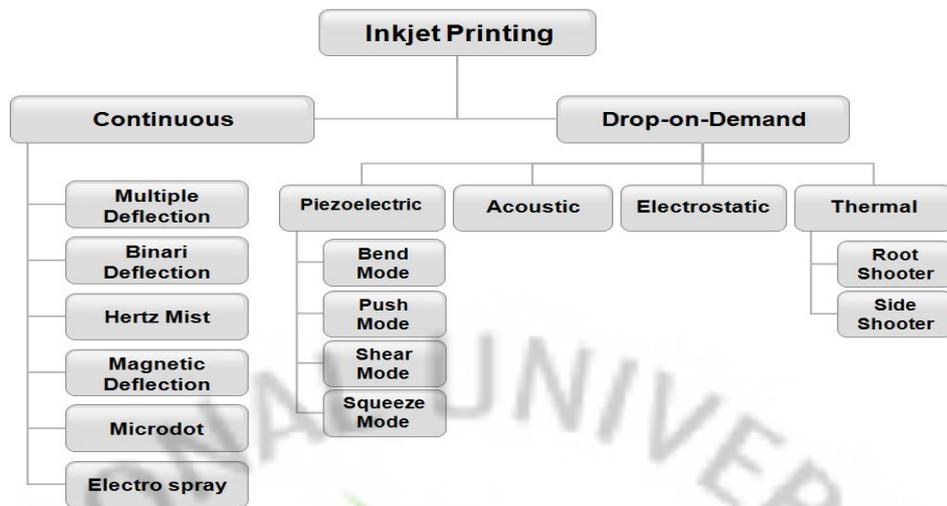


Fig. 4. 잉크젯 프린팅의 분류



III. 정전기력 분무기반의 코팅 공정

정전기력 분무기반의 코팅 공정은 유기박막 태양전지 공정을 위한 인쇄전자의 잉크젯 프린팅의 한 분야로, 유체를 분사하는 노즐과 타겟(target) 주변에 발생하는 정전기장에 의해 유체의 유동을 제어 하는 기술이다. 이는 Ganan-Calvo [13] 와 Hartman[14] 등이 이론적 수치 해석을 통하여 각각 독립적으로 액적의 크기 식을 제시하였고, 이 해석을 통하여 정전기력 분무는 유체의 유량과 물성치(전기 전도계수, 유전상수, 표면장력 계수, 점성계수 등)에 따라 액적의 크기와 액적 토출 특성이 달라진다는 사실이 많은 연구자들에 의해 확인되었다.[12] 이를 바탕으로 한 정전기력 분무는 타겟과 노즐 사이의 전압에 의하여 발생된 정전기력에 의해 다양한 원료의 유체를 나노/마이크로 급의 미립자의 상태로 타겟 상에 박막코팅 및 패터닝 할 수 있는 기술이다.

본 장에서는 유기박막 태양전지의 버퍼층 형성을 위한 정전기력 분무기반의 코팅 공정의 장점 및 원리와 적용방법에 대하여 기술한다.

1. 유기박막 태양전지의 버퍼층 형성을 위한 공정의 장점

고에너지 변환 효율을 갖는 유기박막 태양전지의 버퍼층 형성을 위해서는 재료의 높은 증착효율과 박막의 높은 균일도가 반드시 필요하고, 고함량의 재료를 사용하기 위해 고점도의 다양한 재료 적용이 가능한 공정이 되어야 한다. [6]

유기박막 태양전지의 박막을 형성하는 공정은 일반적으로 스프인코팅과 스크린프린팅 공정이 많이 사용된다. 이러한 기술은 공정 적용이 간단하고, 비교적 높은 균일도의 박막을 형성하지만, 박막 증착효율이 낮을뿐더러 재료의 낭비가 심하여 PEDOT:PSS와 같은 고비용의 재료 사용에는 알맞지 않다. 또한 높은 도핑을 갖는 함량이 높은 재료의 적용이 힘들고, 타 공정의 연속공정 적용이 불가능한 단점이 있다.

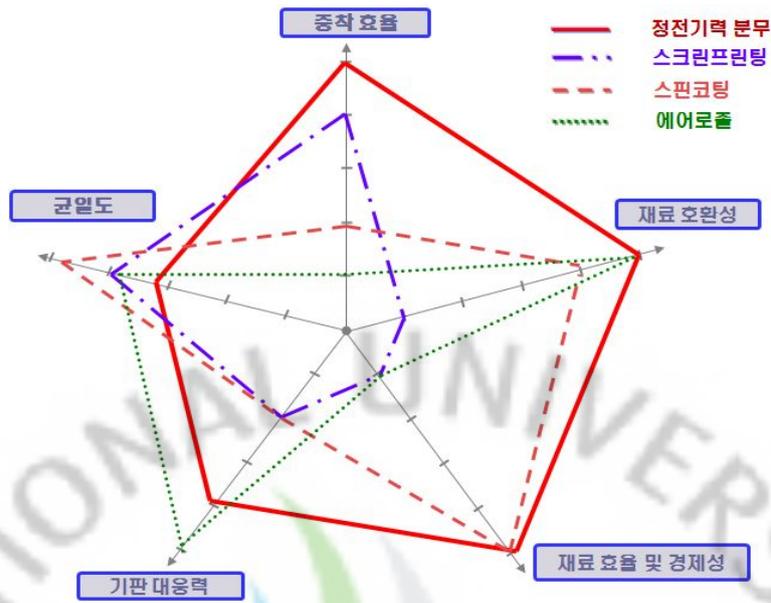


Fig. 5. 버퍼층 형성을 위한 정전기력 분무 공정의 장점.

하지만 정전기력 분무 기반의 공정은 정전기력을 이용하여 기판 증착 효율을 증가시켰을 뿐만 아니라, 선택적 공정 적용을 통하여 재료의 낭비도 최소화 하였다. 또한 10~300cps 범위의 다양한 점도의 재료 공정이 가능하며 고 에너지 변환 효율을 갖는 유기박막 태양전지의 버퍼층 형성 공정 적용이 가능하다.

Fig. 5은 유기박막 태양전지 버퍼층 형성을 위한 공정의 특징을 공정 별로 비교하여 설명하였다.

2. 공정원리

정전기력 분무 공정은 정전기력이 유체에 미치는 영향을 제어하여 미세직경을 노즐을 통해 타겟 상에 나노/마이크로 급의 미립자 상태로 분무하는 기술이다. 초미세경을 갖는 가는 노즐 내부에 유체를 흘려주고, 노즐과 타겟 사이에 수~수십kV의 고전압을 인가 해주면 노즐에 인가된 양전압(positive voltage)에 의해 노즐이 양극으로 작용하게 되면서 유체에 존재하는 음이온들은 양극화된 노즐과

의 인력으로 인해 노즐 안쪽으로 이동하게 된다. 그에 반해 유체에 존재하는 양이온들은 양극화된 노즐과의 반발력에 의해 노즐 팁(tip)으로 이동하게 되고, 노즐 팁에 메니스커스(meniscus)를 형성하며 모이게 된다.

이와 같이 유체에 용해되어 있던 전기 전도성을 지니는 이온들은 노즐과 타겟에 인가해준 고전압에 의해 각각 양이온과 음이온으로 분리되는 전하 분리현상(charge separation)을 일으키는데, 이러한 현상이 발생하는 과정을 전기영동 메커니즘(electrophoresis mechanism)이라 한다. 노즐 팁에 맺힌 메니스커스는 유체가 갖는 고유의 표면장력 값을 갖는데, 노즐에 인가된 전압이 작을 경우 유체의 양이온들에 반발력은 메니스커스의 표면장력을 이기지 못해 분무 되지 않지만 인가된 전압이 일정 범위를 넘어서면 양이온들의 반발력은 메니스커스의 표면장력보다 커지게 되고 유체는 메니스커스상태에서 분무하게 된다. 유체의 양이온들의 반발력이 표면장력보다 커지고 분무되는 과정에서 메니스커스의 모양은 첨예한 각을 이루며 콘(cone) 모양을 이루게 되는데 이것을 테일러 콘(Taylor-cone)이라고 말한다.[15] 이렇게 노즐과 타겟 그리고 고전압으로 구성된 정전기력 분무는 노즐 팁에 극도로 큰 전기장을 발생하게 되는데 전기장의 세기 E 는 식 (1)과 같이 액체의 표면 반경 R 과 콘의 각도 θ_c , 유체의 표면장력 γ 와 진공에서의 유전 상수 ϵ_0 에 의해 주어진다.

$$E = \left(\frac{2\gamma \cos \theta_c}{\epsilon_0 R} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

수식을 통하여 전기장의 세기는 콘 모양이 첨예한 각을 이루어 꼭짓점이 예리해질수록 증가하고, 유체는 콘 꼭짓점에서 정전기력에 의해 젯(jet)형태로 변형되어 분무된다. 또한 유체의 콘에 작용하는 정전기력의 세기는 표면장력 계수의 제곱근에 비례함을 알 수 있으며 즉, 표면장력이 클수록 액체의 콘을 형성하는데 필요한 정전기력의 세기는 커진다. 식 (2)~(4)는 유체의 유량 Q , 유체의 유전 상수 ϵ_r , 진공의 유전 상수 ϵ_0 , 유체의 밀도 ρ 을 이용하여 젯의 직경, 액적의 직경, 전류에 대하여 나타낸다.[8]

$$\text{Jet diameter} \approx 0.4 \left(\frac{Q \varepsilon_0 \varepsilon_r}{K} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

$$\text{Droplet diameter} = d_0 \left(1.6 (\varepsilon_r - 1)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{Q}{Q_0} \right) - (\varepsilon_r - 1)^{\frac{1}{3}} \right) \quad (3)$$

$$\text{where, } d_0 = \left(\frac{\gamma \varepsilon_0^2}{\rho K^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\text{Current} = I_0 \left(6.2 (\varepsilon_r - 1)^{-\frac{1}{4}} \left(\frac{Q}{Q_0} \right)^{\frac{1}{2}} - 2.0 \right) \quad (4)$$

$$\text{where, } I_0 = \left(\frac{\varepsilon_0 \gamma^2}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}$$

이렇게 형성된 전기장을 통해 분무되는 유체의 미립자들은 노즐에서 타겟 상으로 이동하면서 유체의 용매가 증발하고 유체는 아주 미세한 초미립자 형태로 타겟에 분무되는데, 이때 액적의 특성은 Ganan-Calvo 측량법칙(scaling-law)의 해석을 통해 식 (5)와 같이 형성된다. Fig. 6은 이러한 정전기력 분무기반의 코팅 공정의 원리에 대하여 나타낸다.

$$d_0 = 3.78 \pi^{-\frac{2}{3}} 0.6 Q^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{\rho \varepsilon_0}{\gamma K} \right) \quad (5)$$

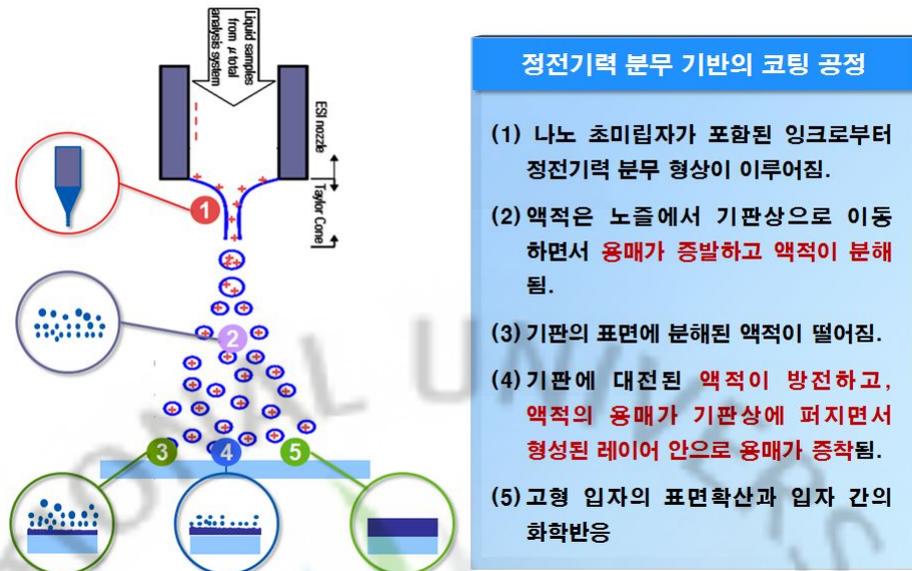


Fig. 6. 정전기력 분무기반의 코팅 공정의 원리.

3. 정전기력 분무 종류

1) 정전기력 분무 공정 파라미터

정전기력 분무 기반의 코팅 공정은 복잡한 공정 요소 간 파라미터의 상호 관계로 이루어진다. 이 중 가장 큰 영향을 미치는 것은 토출 재료인 잉크의 전기적, 물리적, 화학적 특성으로 정전기력 기반 공정을 위해서 잉크는 전기 전도성을 띄어야 한다. 잉크의 전기 전도성은 정전기력 분무 공정의 가장 중요한 파라미터로 잉크의 전기전도도가 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ S/m 이하로 매우 낮을 경우, 액체는 콘-젯 모드에서 분무가 불가능하고, 너무 높은 전도성을 갖는 경우에는 부여된 액체의 유속과 젯 주변의 공기의 전기적 방전 현상(corona effect)에 따라 재료의 성질이 변하게 된다.[13]

또한 물질의 편광 양을 결정하여 액체 내부의 전기장을 줄여주는 유전 상수와 안정된 콘-젯 형성을 위해서 필수적인 파라미터인 표면장력, 토출 액적의 크기에 직접적인 영향을 주는 점도와 토출 속도를 결정하는 잉크의 밀도 등이 있다.

이 밖에 재료의 특성과 안정적인 공정 조건 형성을 위한 시스템 파라미터와 잉크 공급유량, 정전기력 등을 제어하는 제어 파라미터 등이 있으며, 이러한 공정 파라미터의 적절한 조정을 통하여 안정적인 공정 조건 형성과 진행이 가능하다.

2) 정전기력 분무 공정의 분류

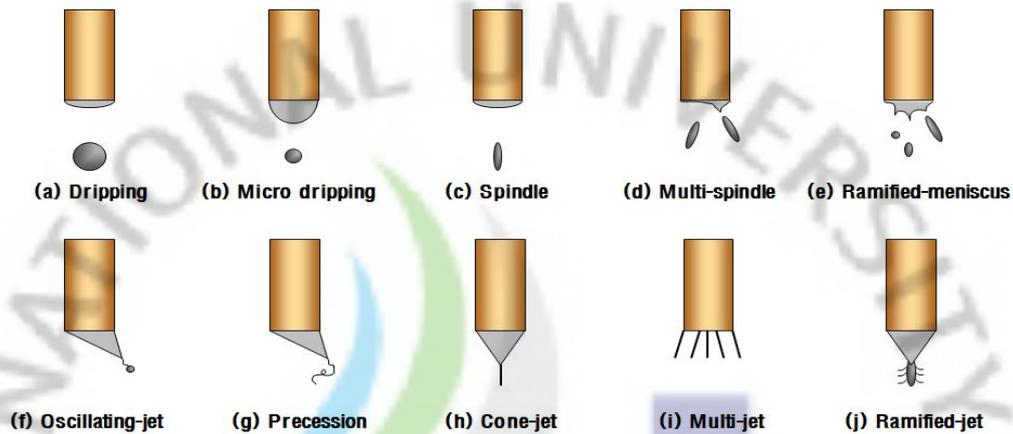


Fig. 7. 정전기력 분무 모드의 분류.

정전기력 분무 공정은 잉크, 공급유량, 정전기력 종류 및 방향, 노즐 타입, 인가 전압 등의 공정 파라미터의 조정을 통하여 다양한 분무 모드를 갖게 된다. Fig. 7은 이러한 정전기력 분무 모드의 분류를 나타낸다.

정전기력 분무 모드는 다양한 분무 모드로 분류되어 설명할 수 있다. dripping mode는 정전기력의 인가 없이 액적의 무게와 노즐 오리피스 상의 포면장력 차에 의해 토출 되는 현상으로 이 현상에 적은 잉크유량을 주입하고 정전기력을 인가하면 micro-dripping mode로 변하게 되고, micro-dripping에서 분리된 액적이 전기장 방향으로 늘어지면서 spindle mode가 형성된다.[12] 또한 multi-spindle mode는 고점도의 잉크에서 액적이 토출 될 때 나타나는 현상으로 노즐의 오리피스 상에 각 지점에서 멀티 젯(multi-jet) 형태로 스피들 모양을 지닌다. cone-jet mode는 가장 안정된 형태의 젯팅 모드로 전기장 내의 일반적인 액체의 토출 형태를 말하며 원추의 모양은 3가지 다른 형태를 지닌다. 특히 여기서 원추모양의 토출 형태의 메니스커스를 테일러 콘이라고 한다. 그리고

multi-jet mode는 이러한 메니스커스가 평탄해 지면서 보다 작은 미세 액적 들을 분사하는 모드를 일컫는다.[13]



IV. 유기박막 태양전지 버퍼층 형성을 위한 공정 실험

유기박막 태양전지 버퍼층 형성을 위하여 버퍼층 재료인 PEDOT:PSS와 정전기력 분무기반의 코팅 시스템을 적용하여 공정 실험을 진행하였다. PEDOT:PSS 재료에 최적화된 공정을 위하여 공정 시스템과 공정 변수를 최적화 하였고, 특히 PEDOT:PSS 전용 노즐 헤드를 개발하여 적용함으로써 공정 변수의 신뢰성을 향상 시켰다. 또한 유기박막 태양전지 적용을 위하여 전극층에 일반적으로 사용하는 ITO가 코팅되어 있는 기판을 사용하였고, PEDOT:PSS의 보다 나은 특성을 위해서 기판의 전처리 과정을 적용 하였다.

본 장에서는 유기박막 태양전지 버퍼층 형성을 위하여 정전기력 분무기반의 코팅 시스템과 PEDOT:PSS 토출을 위한 노즐 헤드 개발에 대하여 기술하고, 공정 변수의 최적화를 위한 공정의 연구와 실험을 진행한다.

1. 정전기력 분무 공정 시스템

유기박막 태양전지 버퍼층 형성을 위한 정전기력 분무기반의 코팅 시스템은 Fig. 8과 같이 구성된다. PEDOT:PSS의 정밀 토출을 위하여 0~30kV까지 전압 공급이 가능한 고전압 발생 장치, x-y-z 축을 이동 할 수 있는 3축 정밀 이송 장치, 시스템에 잉크를 공급하는 마이크로 용액 공급 장치, 토출되는 분무 공정을 관찰하고 분석할 수 있는 분무 공정 모니터링 장치와 패턴을 제작할 수 있는 마스크 홀딩 장치로 구성되어 있고, 이러한 시스템을 정밀 제어할 수 있는 제어 소프트웨어가 있다. 이러한 공정 시스템은 각 장치가 갖는 공정 파라미터를 제어 하고, PEDOT:PSS의 최적 분무 공정 도출을 위한 공정 변수 실험이 가능하게 구성 하였다.

Fig. 9는 구성된 정전기력 분무기반의 코팅 시스템과 그 설계도를 나타내고 Table 2는 시스템의 전체적인 사양에 대하여 설명하였다.

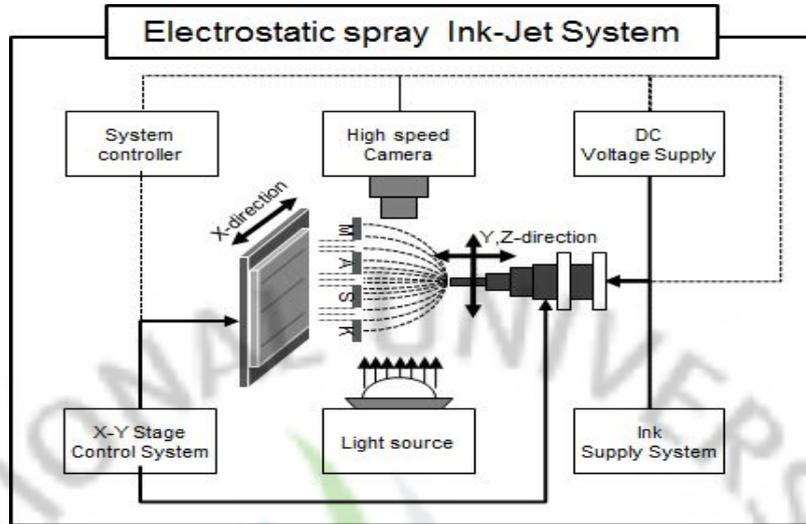
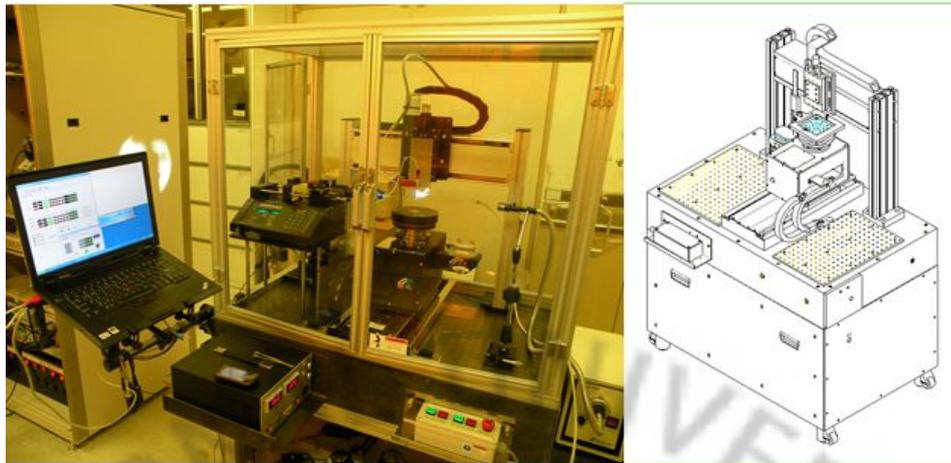


Fig. 8. 정전기력 기반의 분무 공정 시스템 구성.

Table 2. 정전기력 분무 시스템 구성

구분	시스템 사양
고전압 발생 장치	<ul style="list-style-type: none"> • 전압 : 0~30kV (DC) • 전류 : 0~2mA • Over-current protection
3축 정밀 이송 장치	<ul style="list-style-type: none"> • 절대 위치 정밀도 $\leq \pm 100 \mu\text{m}$ • 반복 위치 정밀도 $\leq \pm 100 \mu\text{m}$ • 상위 컨트롤러를 통한 모션 제어
마이크로 용액 공급 장치	<ul style="list-style-type: none"> • $50 \mu\text{l/hr}$ 이하의 유량 제어 (Min. $1 \mu\text{l/hr}$) • 싱글/멀티 채널 용액 공급
분무 공정 모니터링 장치	<ul style="list-style-type: none"> • 2048×2048 pixels • $7.4 \mu\text{m} \times 7.4 \mu\text{m}$ pixel size • $\times 8.5 \sim \times 22.5$ 광학 렌즈
마스크 및 홀딩 장치	<ul style="list-style-type: none"> • work area 4×4 (inch) • 최대 $1 \mu\text{l}$ 이격거리



고전압 발생 장치 정전기력 분무 노즐 마이크로 용액 공급 장치
 분무 공정 모니터링 장치 3축 정밀 이송 제어 장치

Fig. 9. 정전기력 분무 공정 시스템.

1) 고전압 발생 장치

고전압 발생 장치는 노즐 팁에 맺힌 메니스커스의 테일러 콘 형성과 cone-jet 분무 모드를 유도하기 위해 정전기력을 발생시키는 장치이다. 일반적인 PEDOT:PSS의 경우, 토출 전압이 3~10kV에서 형성이 되는데 시스템의 고전압 발생 장치는 다양한 분무 모드의 유도 및 최적 공정 실험 연구를 위하여 0~30kV 까지 전압 인가가 가능하고, 최대 전류는 2mA이다.

또한 공정 중 발생하는 단락 등으로 인한 시스템의 손상을 예방하기 위하여 과

전류 보호(over-current protection) 장치를 탑재하였고, 설정 전류 이상의 동작 시에는 장치가 완전 정지하도록 설계되었다.

2) 3축 정밀 이송장치

버퍼층 형성을 위해 타겟의 정밀이송이 가능한 2축(x,y-direction)스테이지를 구성하였다. 노즐 이송을 통해 타겟 간의 이격거리 변수 제어를 위한 1축 스테이지(stage)를 추가로 설계하여 총 3축(x,y,z)의 정밀 이송 장치를 구성 하였다. 일반적으로 박막 코팅을 목적으로 하는 분무 시스템의 경우 미세 패턴을 구현하는 인쇄 장비와는 달리 정밀 이송 장치의 주행 정밀도는 큰 제약을 갖지 않는다는 점을 감안하여 각 스테이지의 절대 위치 정밀도와 반복 위치 정밀도는 각각 $\leq \pm 100\mu\text{m}$ 로 설계 하였다.

각 축 스테이지의 모션 제어(motion control)는 C언어 기반의 제어 소프트웨어를 구축했으며, 임의의 좌표 값에 의한 피치(pitch) 운전, 조그(jog) 운전, 속도 제어 등이 가능하다.

3) 마이크로 용액 공급 장치

마이크로 용액 공급 장치는 PEDOT:PSS를 노즐 헤드로 공급하는 장치로 노즐에 공급되는 유체의 유량은 분무 모드 및 분무 입자의 사이즈에 영향을 미치게 되므로 마이크로 리터 범위의 유량 제어가 가능한 정밀 잉크 공급 장치로 구성 하였다. 또한 정밀도 $\pm 0.35\%$ 범위에서 $1\mu\text{l/hr}$ 이하의 유량제어가 가능하며, 차후 연속 생산 공정에 필요한 멀티 노즐과의 대응을 위하여 다채널 유량 공급 및 제어가 가능하도록 설계 하였다.

4) 분무 공정 모니터링 장치

분무 공정 모니터링 장치는 노즐 헤드 및 액적 토출 등의 정전기력 분무 공정을 고성능 카메라로 분석한다. 또한 고해상도, 고분해능의 고성능 카메라를 통해

시스템 장치별 파라미터 조정에 따른 메니스커스 형성과 분무 모드 등의 전반적인 공정을 실시간 모니터링하고, 데이터 분석을 통한 피드백 기능을 한다.

분무 공정 모니터링 장치는 최대 2048×2048 의 해상도를 통한 이미지 표현이 가능하고, 픽셀(pixels) 사이즈 $7.4\mu\text{m} \times 7.4\mu\text{m}$ 에서 광학 렌즈를 이용하여 $\times 22.5$ 의 세밀한 분무 공정 분석이 가능하다.

5) 마스크 및 홀딩 장치

선택적 박막 코팅 및 미세 패턴 형성을 위해 노즐과 타겟 사이에 스텐실마스크(stencil-mask) 삽입이 가능하도록 설계하였다. 스텐실 마스크는 정전기력의 간섭을 최소화 하고자 절연 특성이 뛰어난 유리 재질로 제작 하였다. 이것은 공정 진행시 PEDOT:PSS가 전하를 띄어 마스크에 증착되었을 때, 마스크의 전위차로 인하여 기판 증착 효율을 증가 시킨다.

또한 마스크 이격거리를 정밀 제어하기 위하여 최대 $1\mu\text{m}$ 범위 까지 이격거리 제어가 가능한 마스크 홀딩 장치를 적용하였다. 재질은 절연 특성이 뛰어난 유리 재료로 제작 되었다. Fig. 10은 스텐실 마스크와 마스크 홀딩 장치를 나타낸다.

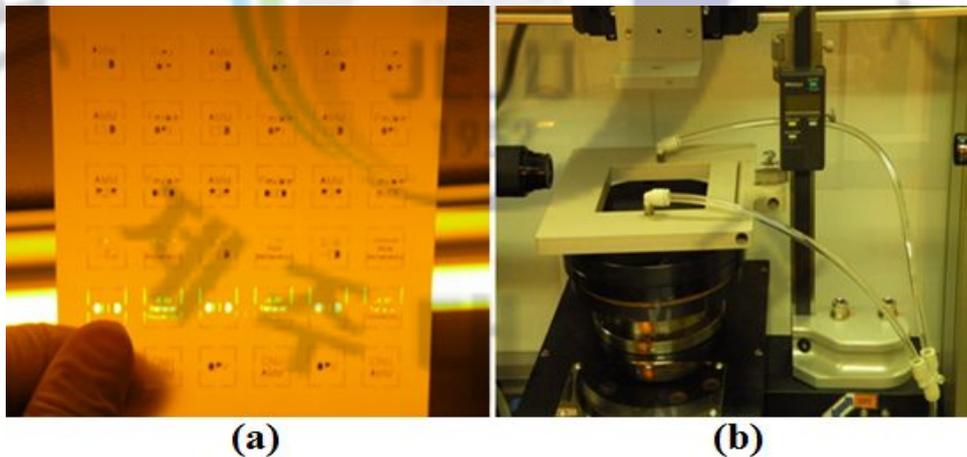


Fig. 10. 비전도성 스텐실 마스크 및 홀더 (a)유리 기반의 스텐실 마스크와 (b)마스크 홀더.

2. PEDOT:PSS의 정전기력 분무 공정을 위한 노즐 개발

정전기력 분무 공정 중 노즐 헤드는 가장 핵심적인 장치로 고전압 인가를 위한 전극(electrode) 및 잉크 주입구(inlet), 미세 토출구 형성을 위한 모세관(capillary) 및 음전극으로 구성된다. 특히, PEDOT:PSS의 정전기력 분무를 위해서는 $100\mu\text{m}$ 미만의 토출구가 필요하고, 토출구가 작을수록 보다 미세한 입자의 토출이 가능하다. 또한 보다 신뢰성 있는 정전기력 분무모드 형성을 위해 소수성 코팅 및 헤드 표면의 금속 박막 코팅 등을 적용하여 PEDOT:PSS 재료에 최적화된 노즐 헤드를 개발하고, 노즐 막힘(clogging)현상, 기관의 부착 효율 증대를 위한 다양한 헤드를 적용한다.

1) 유리모세관 노즐 개발

정전기력 분무 노즐 헤드는 MEMS 공정, 기계적 미세가공 등의 정밀 공정을 필요로 하지만, 식각 또는 마이크로 드릴링 등의 가공의 경우, 정밀도의 한계가 있다. 유리모세관 노즐은 유리 모세관에 일정한 압력과 열을 동시 가하여 노즐을 뽑아 노즐을 만드는 공정으로 기계적 가공에 비해 매우 초미세 직경의 노즐을 제작 할 수 있다. 노즐의 직경은 $1\sim 100\mu\text{m}$ 까지 제작 할 수 있으나 PEDOT:PSS 토출 특성 상 토출 가능 노즐 직경은 $10\sim 50\mu\text{m}$ 이다.

유리모세관 노즐은 매우 정밀한 노즐을 제작할 수 있고, 모세관효과(capillary effect)를 통한 정전기력 분무 공정의 이점을 이용할 수 있지만 전극, 음극선, 잉크 주입구, 모세관홀더 등의 부가장치를 추가적으로 적용하여야 하며, 대면적 공정시 시간이 오래 걸리는 단점이 있다. Fig. 11은 $30\mu\text{m}$ 유리모세관 노즐을 나타낸다.

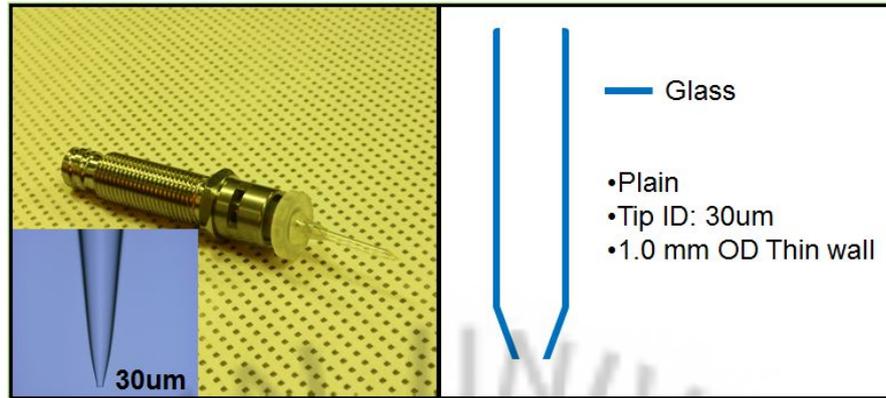


Fig. 11. 유리 모세관 노즐.

2) 금/크롬(Au/Cr) 코팅 유리모세관 노즐 개발

고전압이 노즐에 인가되면 노즐은 양극화 현상을 보이며 노즐의 끝단인 팁 부분에서는 극도로 큰 정전기력이 발생하게 된다. 이는 노즐 팁이 작을수록 그 에너지는 더욱더 강하게 형성되는데, 유리모세관 고유의 비전도성 성질을 개선하기 위한 방안으로써 Fig. 12와 같이 유리모세관 노즐 외벽에 금/크롬을 코팅했다. 금과 크롬은 스퍼터링(sputtering) 증착 방법을 이용하여 각각 500 Å/2000 Å 을 코팅했다. 일반적인 유리모세관 노즐과는 달리 노즐 홀더에 인가된 고전압은 노즐 외벽에 코팅된 금을 따라서 대전되고, 동일한 전압 인가 시에 노즐 팁에 집중된 정전기력의 힘이 극대화 되면서 보다 강한 정전기력을 형성할 수 있는 비교적 고효율의 노즐 특성을 갖는다.

특히 PEDOT:PSS는 수용성 솔루션을 갖는 재료이므로 정전기력 분무 공정시, PEDOT:PSS가 금/크롬 모세관을 타고 올라오는 현상을 발생하게 된다. 이 경우 금/크롬 코팅 모세관 노즐에 팁(tip)에 소수성 코팅 공정을 통하여 PEDOT:PSS가 보다 안정된 상태로 분무가 가능하게 한다.

3) 메탈 모세관 노즐 개발

메탈 모세관 노즐은 Fig. 13과 같이 별도의 전도성 재료의 코팅이 없이도 전기 전도성이 뛰어난 금속의 특성을 활용하여 유체를 분무 직전까지 고전압에 직접

적인 노출을 가능케 한다. 때문에 복잡한 제조 과정을 거치지 않고 쉽게 제작이 용이하고, 내외 적으로 노즐의 견고한 이점을 가지고 있다. 하지만 유리 모세관 파는 달리 금속 모세관의 제조과정에서는 $100\mu\text{m}$ 이하의 미세 직경을 구비하는 노즐 팁 제작이 매우 어려운 단점이 있다.

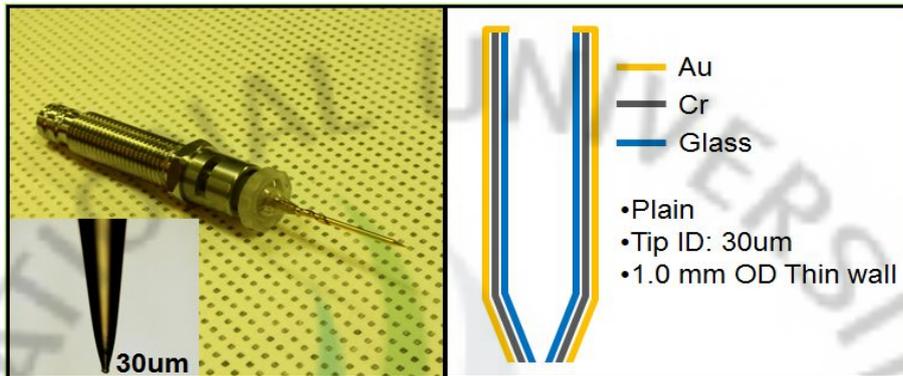


Fig. 12. 금/크롬(Au/Cr) 코팅 유리 모세관 노즐.

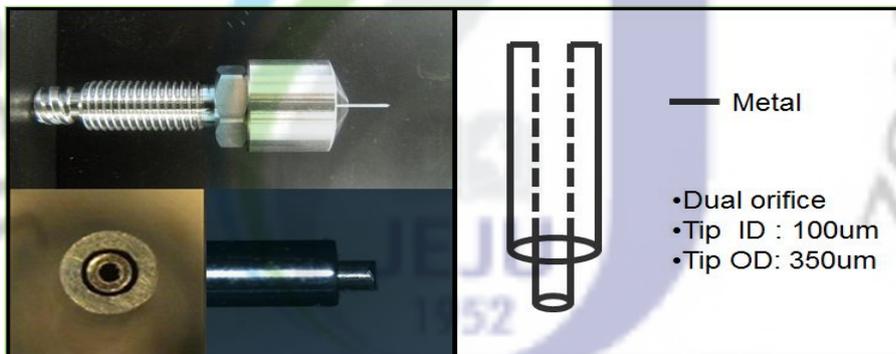


Fig. 13. 금속 모세관 노즐.

3. PEDOT:PSS의 버퍼층 형성을 위한 기판 적용

유기 박막 태양전지는 기본적으로 전극층/버퍼층/광활성층으로 구성된다. 버퍼층 형성을 위한 정전기력 분무 기반의 코팅 공정은 전극층이 형성된 유리기판에 버퍼층을 인쇄하는데, 이때 사용된 기판은 300~600 Å 두께의 ITO(indium tin oxide) 전극층이 코팅된 기판을 사용한다. ITO는 유기 박막 태양전지의 전극층으로 가장 많이 사용되는 물질로 높은 투과도와 효율을 갖는다.

하지만 ITO 기판에 직접적으로 PEDOT:PSS를 버퍼층으로 코팅하면, 공정 효율이 10%미만으로 감소하게 된다. 그래서 PEDOT:PSS의 코팅 효율을 증가시키기 위해서 ITO 코팅 기판에 에탄올(ethanol)과 이소프로필알코올(isopropyl alcohol)에 각 5분간 초음파 세척을 하고 120°C 오븐에서 10분간 건조 후 사용한다. 또한 자외선/오존 처리(UV/Ozone treatment)를 함으로써 기판 상에 코팅된 ITO 층의 표면 에너지를 높이고 PEDOT:PSS와 ITO 기판의 접착성을 향상시켰다. Fig. 14는 ITO가 코팅된 유리기판을 전처리한 모습을 나타내며 이러한 기판의 전처리 공정을 통하여 접착성은 기존 대비 35%이상, 효율은 25% 이상 향상 되었다.

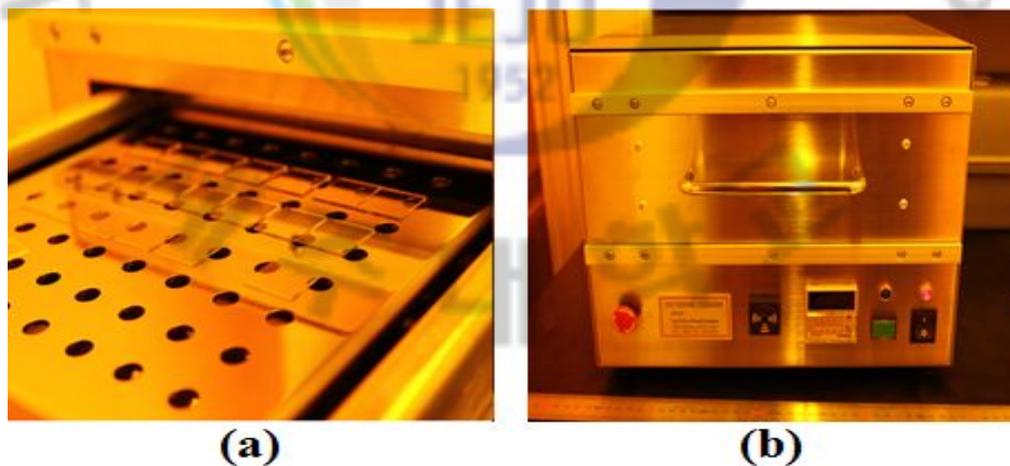


Fig. 14. ITO기판의 자외선/오존 전처리 (a)자외선/오존 전처리된 ITO기판과 (b)자외선/오존 처리 장치.

V. PEDOT:PSS 버퍼층 형성 소자 특성 연구

PEDOT:PSS 버퍼층 박막 구조 형성 기술에는 일반적으로 스핀코팅, 스크린 프린팅, 에어로졸 기법 등이 적용되어 진다. 이장에서는 앞서 개발된 정전기력 분무 시스템을 이용한 유기 박막 태양전지의 버퍼층을 제작하여 스핀 코팅, 스크린 프린팅, 에어로졸 기법의 박막 형성 결과를 비교하였다.

1. 기존 공정 비교

PEDOT:PSS 버퍼층의 특성을 비교하기 위해 일반적으로 쓰이는 막 형성 기법을 적용하였다. 스핀코팅은 막 형성 기법 중에서 가장 많이 쓰이는 기술로서 용액 공정에서 중요한 부분을 차지하고 있다. 스핀코팅을 통해 균일한 박막과 재현성을 얻을 수 있고, 기판의 회전속도, 시간 등의 공정변수를 고려하여 박막의 두께를 쉽게 제어할 있다. 정전기력 분무 공정을 통한 선택적 박막층 형성을 통해 얻은 샘플의 대조군으로서 스핀코팅, 스크린 프린팅 그리고 에어로졸 기법으로 샘플을 제작하였다. 총 네 가지 샘플들을 통해 각 기술의 장·단점들을 비교하여 정전기력 분무 공정이 갖는 특징을 도출하였다. 샘플의 제작은 동일한 조건하에서 용액 공정 기반으로 진행 하였다. PEDOT:PSS 버퍼층 제작에 사용된 재료는 CLEVIOS 社의 PH 750으로 PEDOT:PSS 박막층 증착에 많이 사용되어진다. Table 3에서 PH 750의 화학적 특성들을 정리하였다. PEDOT:PSS 박막층 샘플들은 후처리 공정은 박막증착 후 120℃의 분위기에서 10분간 소성 공정을 거쳤다. 스핀코팅, 에어로졸 기법의 공정조건을 Table 4와 같이 정리하였다. 스크린 프린팅의 경우 실험실 환경 내에서는 공정 진행이 어려운 관계로 한국기계연구원 나노융합센터의 롤투롤 스크린 프린팅 공정 장비를 통해 동일한 용액을 사용하여 샘플을 제작하였다. 사용된 용액의 경우 점도가 낮아 스크린 프린팅 공정에

부합되지 않지만, PEDOT:PSS나 은(Ag)과 같은 금속전극의 스크린 프린팅 전용 잉크가 상업적으로 판매되지 않아 공정조건을 정확히 토출해 내는데 어려움이 있었다.

Table 3. CLEVIOS 社 PH 750 화학적 특성

화학명	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)
구조	
전도도	min. 650S/cm
함량	1.0~1.3%
점도	max. 40mPa·s
밀도	1g/cm ³ at 20°C

Table 4. 스펀코팅과 에어로졸 분무 공정 조건

스펀코팅		에어로졸 분무	
기관 회전수	3000RPM	분사압력	0.3MPa
시간	30s	시간	30s

2. 정전기력 분무 기반의 유기 박막 태양전지 버퍼층 소자의 평가

유기 박막 태양전지 PEDOT:PSS 버퍼층의 박막 제어 기술은 태양전지의 효율을 직접적으로 결정한다. 현재 유기박막 태양전지 개발에서 집중되는 문제는 전지의 전면에 위치하는 투명전극의 전도도가 낮다는 점이다. 광대역의 파장을 통과시키며 전도도가 우수한 재료인 ITO(indium tin oxide)가 사용되고 있고, 함께 전공 전도층의 역할을 해줄 수 있는 PEDOT:PSS 버퍼층을 사용하여야 한다. 하지만, 이로 인해 금속전극을 일함수가 작은 Ag와 Al를 물리적으로 증착하여 제작하여야 한다는 점은 소자 개발에 있어 제한적이고 진전이 없는 이유이다. 버퍼층을 두텁게 제작할 경우 효율 향상을 기대할 수 있지만 쉽게 깨어진다는 단점이 있어, 고농도의 PEDOT:PSS 용액을 보다 얇게 형성 할 수 있는 기술이 필요하다.

이 장에서는 스핀코팅, 스크린 프린팅, 에어로졸 기법과 정전기력 분무기반 공정을 통해 제작된 샘플은 박막의 균일도와 샘플의 저항치를 측정하여 성능을 분석·평가 하였다.

1) 버퍼층 박막 균일도 및 저항치 평가

AFM(atomic force microscope) 장비를 통해 정전기력 분무, 스핀코팅, 에어로졸 그리고 스크린 프린팅 공정에서 제작된 각각의 샘플의 표면 균일도를 측정하였다. Fig. 15는 정전기력 분무기반의 증착 기술을 통해 형성된 PEDOT:PSS의 버퍼층 표면을 AFM 이미지로 보여준다. Fig. 15(a)는 $30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$, Fig. 15(b)는 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$, Fig. 15(c)는 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 의 범위에서 측정된 3차원 및 평면 이미지이다. 노즐과 ITO기판 사이에 형성된 정전기장의 영역 안에서 분포되는 미립자들은 분무상태로 음전압의 인가된 기판을 향해 이동하게 되고, 별다른 장애요소 없이 잉크의 입자 대부분이 기판 표면에 도포되어진다. Fig. 15(c)를 입자들의 뭉쳐짐에 따라 1 μm 급의 사이즈를 갖는 덩어리들이 보이고 있으나 표면 전반적으로 균일도는 고른 분포를 유지하고 있다.

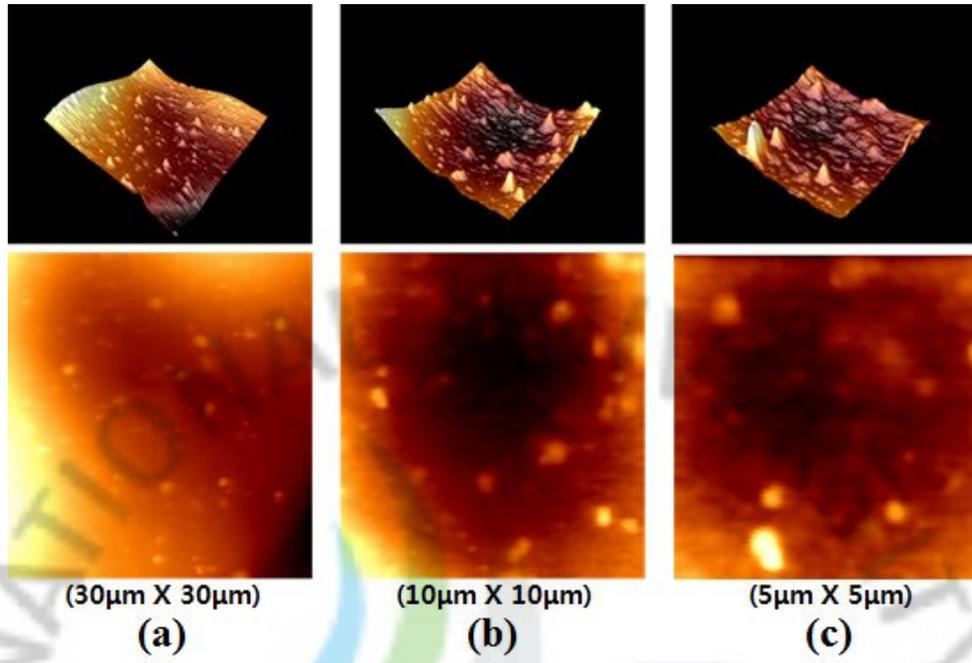


Fig. 15. 정전기력 분무기반의 박막층 형성 결과 AFM 이미지.

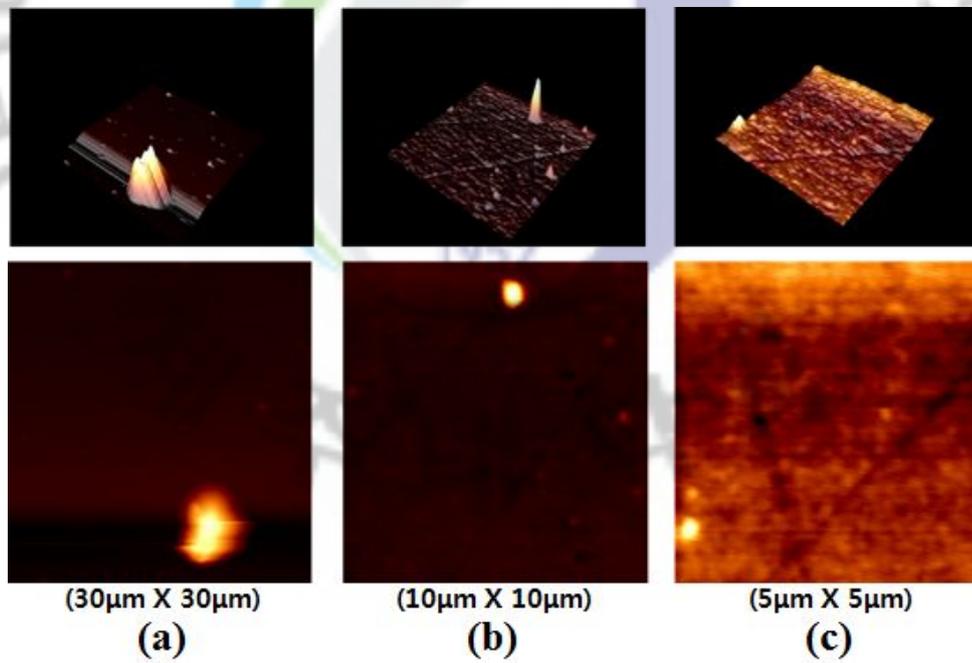


Fig. 16. 스핀코팅을 이용한 박막층 형성 결과 AFM 이미지.

Fig. 16에서는 스핀코팅을 통해 형성된 버퍼층 샘플의 AFM 이미지를 보여준다. 저점도의 잉크 특성에 따라 Fig. 16(c) 이미지에서 보여주는 바와 같이 큰 입자의 경우 회전하는 기판의 원심력에 의해 기판 표면에 안정적으로 도포되지 못하고 대부분의 입자들이 기판 표면 밖으로 떨어져 나간 모습이다. 이 때문에 표면상의 높은 균일도를 얻을 수 있었으나, 입자 대부분이 기판을 이탈하게 됨으로써 기판 표면의 저항값이 높게 나타나는 결과를 보였다.

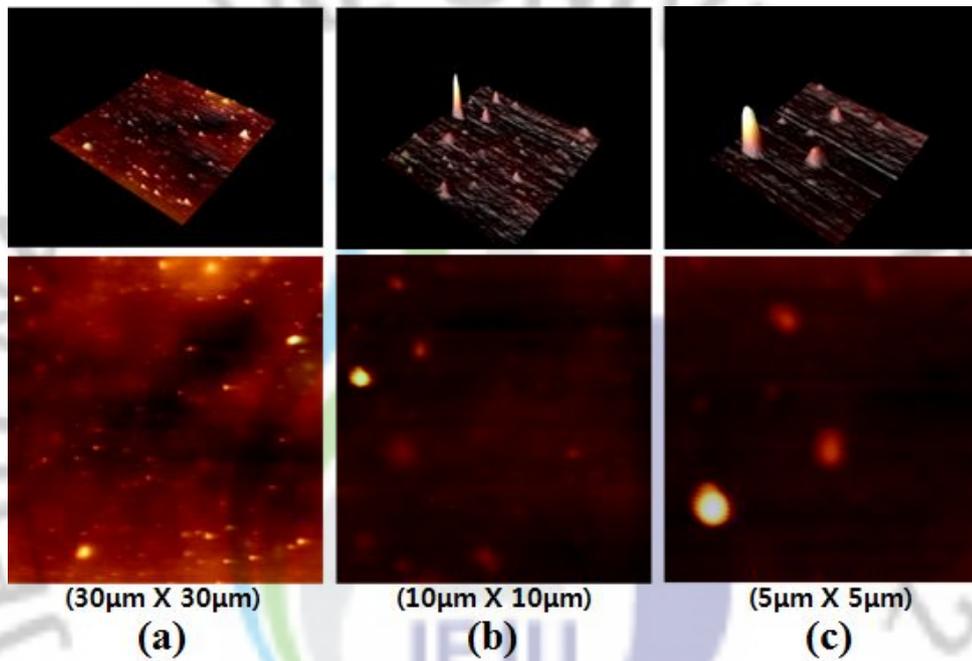


Fig. 17. 에어로졸을 이용한 박막층 형성 결과 AFM 이미지.

Fig. 17은 에어로졸 기법에 의한 버퍼층의 AFM 샘플 이미지를 보여준다. 에어로졸 기법의 경우 용액공정에서 스핀코팅기법과 결합한 예를 찾아 볼 수 있지만, 분무 과정에서 높은 공기의 압력을 사용되기 때문에 대부분의 재료의 소모 효율이 낮다. 또한 에어의 가속을 이용해 잉크의 분무를 형성함에 따라 입자들 간의 뭉침 현상이 AFM 이미지를 통해 보이고 있다. Fig. 17(a) 이미지에서 전반적으로 안정된 표면 균일도를 예측할 수 있겠지만, Fig. 17(b)와 (c)를 봤을 때 입자의 뭉침 현상을 쉽게 파악할 수 있다. 때문에 다량의 입자 분포를 통한 낮은 면저항 값을 얻을 수 있었으나, 표면 균일도 측면에서는 적합하지 못한 결과를

보였다.

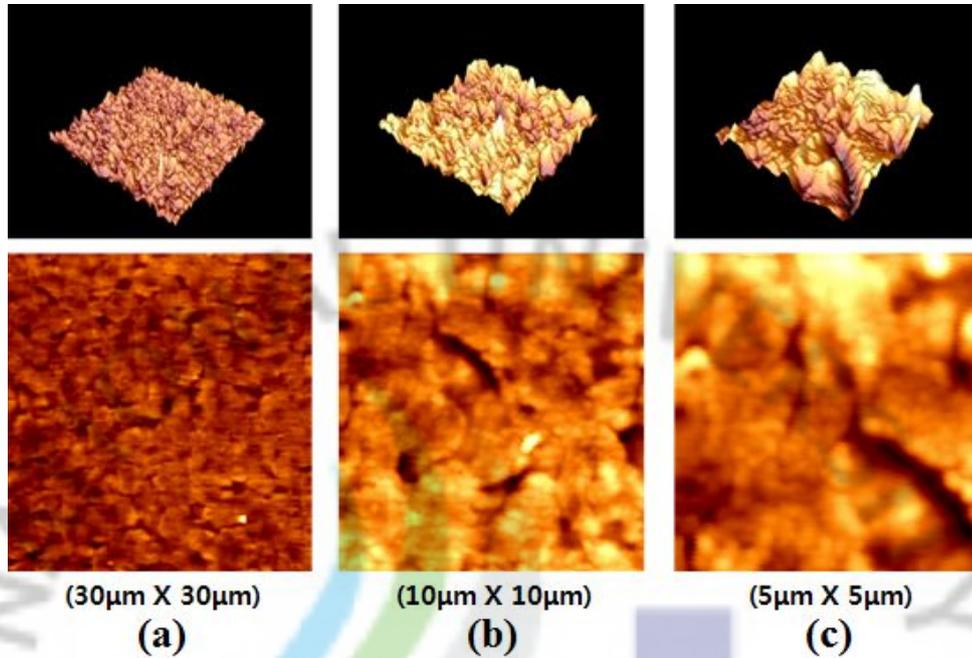


Fig. 18. 스크린 프린팅을 이용한 박막층 형성 결과 AFM 이미지.

Fig. 18에서는 스크린 프린팅 공정을 거친 버퍼층 AFM 샘플 이미지를 보여준다. 스크린 프린팅의 경우 잉크를 스퀴즈로 밀어서 오픈된 스크린을 통과하여 프린팅 되는 방식을 사용한다. 스크린 프린팅에 요구되는 잉크는 고점도의 재료를 요구하지만 실험에 사용된 PEDOT:PSS 용액의 경우 저점도 특성을 지닌다. 사용된 잉크의 일관된 특성을 바탕으로 한 실험을 위하여 잉크에 별도의 점도 개선 처리는 하지 않았다. 이 때문에 버퍼층 형성 결과가 고르지 못할 것이라 예상했지만 샘플 측정 결과 Table. 5에 표기된 결과 값과 같이 균일도와 면저항 값이 안정적으로 측정 되었다.

정전기력 분무, 스핀코팅, 에어로졸 그리고 스크린 프린팅 공정을 통해 각 샘플들 간의 균일도를 분석해 보면 에어로졸의 경우 균일도가 가장 낮은 결과를 얻었고, 스핀코팅 공정에서 가장 높은 균일도를 얻을 수 있었다. 이와 함께 면저항 측정기를 통해 저항치를 측정하고 각 샘플의 특징을 Table 5와 같이 정리해 보았다.

Table 5. 공정별 샘플 면저항과 균일도

구분	면저항 (Ω/\square)	균일도(nm)
		실효치
정전기력 분무	17.45	33.66
스핀코팅	148.80	15.32
에어로졸	14.30	149.10
스크린프린팅	14.60	24.41

먼저 가장 낮은 균일도를 보였던 스프인코팅의 경우 15.32nm의 균일도를 보인 반면, 148.80 Ω/\square 라는 가장 높은 면저항 값을 얻을 수 있었다. 이에 반해 에어로졸의 경우 가장 높은 균일도를 보이며 공정 적용 측면에서 난해함을 보였으나, 면저항 값이 14.30 Ω/\square 로 가장 뛰어난 면저항 값을 보여주었다. 두 공정이 결과치가 서로 상반되면서 버퍼층 형성 공정 적요에는 다소 불안한 여지를 남겼으나 재료와의 대응성 측면에서의 변수를 여지로 남기는 결과였다.

그리고 균일도와 면저항 값을 동시에 고려했을 때 평균적으로 가장 안정적인 값을 보였던 스크린 프린팅 공정이 가장 좋다는 결론을 내릴 수도 있다. 하지만 정전기력 분무기반의 증착 공정을 통해 제작된 버퍼층의 측정값과 스크린 프린팅의 결과 값에 차이가 근소하게 나타나고 있으며, 측정된 결과 값 외에 공정 고유의 특성을 고려한다면 버퍼층 형성 공정에 적용에 있어 충분한 접근성을 보여준다.

VI. 결 론

본 논문에서는 유기 박막 태양전지의 버퍼층 형성을 위한 재료로서 PEDOT:PSS를 선정하고, 정전기력 분무 증착 기술을 도입하여, 기존의 일반화된 공정들과 비교 분석하였다. 정전기력 분무 공정의 핵심적인 구성요소인 정전기력 분무 노즐을 고안·제작 하였다. 또한 정전기력 분무 시스템의 설계를 위해 공정 메커니즘을 분석하고 변수 조건을 설정하였다.

구조적 원리에 따라 노즐 토출구의 직경을 $100\mu\text{m}$ 미만으로 제작하고 소수성의 표면성질을 만족하는 정전기력 분무 노즐을 제작했고, 정전기력 분무 공정 진행을 위해 요소별 기술 분류를 통한 시스템을 설계 및 제작 했다.

PEDOT:PSS 버퍼층의 형성 공정의 비교를 위해 정전기력 분무기반의 증착 기술, 스핀코팅, 에어로졸 그리고 스크린 프린팅 기법을 통해 동일한 잉크를 이용한 샘플을 제작하고 표면균일도 및 표면저항치를 비교·분석 하였다. 각 공정별 결과샘플들 간의 균일도를 분석해 보면 에어로졸의 경우 균일도가 가장 낮은 결과를 얻었고, 스핀코팅 공정에서 가장 높은 균일도를 확인함으로써 두 측정 값의 상반되는 결과로 인한 공정 대응의 적합하지 못한 결과를 낳았다. 이는 기판 표면에 분포된 입자의 양이 면저항 값에 영향을 미치고 있음을 보여주고 있다. 표면 균일도와 면저항 값을 동시에 고려한 결과 스크린 프린팅 공정이 가장 안정적이라는 결론을 내릴 수도 있지만, 그 차가 근소한 값을 보이고 있다. 이 때에 각 공정이 각 공정 고유의 특징들을 함께 고려해 볼 필요가 있다. 스크린프린팅의 겨우 공정에 맞는 높은 점도의 용액 개발이 어려워 재료의 공급이 어렵다. 또한 프린팅 면적을 선택하기 위해 스크린 제작이라는 추가 요소가 필요하게 된다. 정전기력 분무 공정의 경우 스크린 프린팅 공정보다는 균일도와 저항치가 다소 떨어지지만, 낮은 점도와 다양한 재료의 분무가 가능하고, 선택적 프린팅을 통해 국부면적을 고르게 증착할 수 있다는 장점을 확인할 수 있었다. 또한 연속 생산 공정 적용면에 있어서도 비접촉식 분무 증착이라는 이점과 선택적 분무 증착 가능한 이점을 지니고 있다.

최근 PEDOT:PSS 버퍼층의 형성에는 리프트오프 공정에 쓰이는 스핀코팅 방식이 주로 사용되고 있다. 하지만 이 실험 결과와 같이 정전기력 분무 공정을 고려해 본다면 공정조건의 추가적인 연구를 통해 기존 공정을 충분히 대체할 수 있을 것으로 예상된다.

기존 연구에서 PEDOT:PSS 버퍼층 형성을 위한 정전기력 분무 기법의 도입이 많이 시도되어지지 않았지만, 본 논문에서 보인 결과와 같이 스핀코팅, 에어로졸 그리고 스크린 프린팅과 같이 버퍼층 형성 공정의 또 다른 기술로써 자리매김할 수 있는 충분한 가능성이 있음을 보인다.

향후, 정전기력 분무 노즐의 설계와 보다 정밀한 시스템 설계에 관한 연구가 지속된다면 유기태양전지의 PEDOT:PSS 버퍼층 형성뿐만 아니라, 투명 전극층과 활성층 형성에도 적용이 가능할 것으로 예상된다. 고효율의 유기태양전지의 대량 생산을 위해서는 롤투롤 공정에 적용이 용이한 제조 기술이 필요하며, 최적화된 재료 및 용액의 개발에 많은 연구가 필요할 것이다.

참고 문헌

- [1] 차세대 유기 태양전지 기술 및 시장 전망, Display bank 2010년 2월, p9~14
- [2] 유기박막 태양전지 개발 동향, 신원석, 윤성철, 문상진, 고분자과학과 기술 제 19 권 3 호 2008년 6월 219 p214~219
- [3] 박막태양전지 시장전망 및 기술 개발 동향, 전황수, 김제하, 허필선, 전자통신동향분석 제24권 제4호 2009년 8월, p 135~146
- [4] 유기박막 태양전지 기술, 문상진, 물리학과 첨단기술 July/August 2008, 2008년 8월, p. 31~36
- [5] 고분자 PEDOT:PSS 기반 투명전극 소재 기술, 나석인1, 여준석1,2, 윤진문1,2, 김준경1, 김동유, The Korean information display society, 2010년 제11권 제5호, 2011년 11월, 57~59
- [6] IITA, “박막 태양광 시장동향,” 2009. 5., p.4.
- [7] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelene, F. Wudl, A. J. Heeger, Science 270, 1789 (1995).
- [8] S. E. Sheen, C. J. Bradiazl, N. S'Sdjqtctftci, F. Padinggk T.Fromherz, J. C. Hummelen, Appl. Phys. Lett. 78, 841 (2001).

- [9] 유기태양전지 : 인쇄 및 코팅공정, 김주선, Technical Series_KOSEN Report 12, 2009년 12월, p.83~89
- [10] Printable electronics: flexibility for the future, Mark A. M. Leenen, Volker Arning, Heiko Thiem, Jirgen Steiger, and Ralf Anselmann, , Phys.Status Solidi A, 2009
- [11] ESD (Electro Spray Deposition)법으로 유기 EL박막 패턴 형성, 조영민, KIC News, Volume 12, No.4, 2009, p.44~46
- [12] The Electrohydrodynamic Atomization of Liquids, Smith, D.P, IEEE Trans. Ind. Applics., Vol. IA-22, p.527~535
- [13] Cone-jet Analytical Extension of Taylor's Electrostatic Solution and the Asymptotic Universal Scaling Laws in Electro spraying, Phys. Rev. Lett., Vol. 79, p217~220
- [14] Jet Break-up in Electrohydrodynamic Atomization in the Cone-jet Mode, Hartman, R. P. A., Brunner, D. J., Camelot, D. M. A, Marijnissen, J. C. M. and Scarlett, B., 2000, J.Aerosol Sci., Vol. 31, p65~95
- [15] Disintegration of water drops in an electric field, Taylor, G. I., 1964, Proc. R. Soc., Vol. A208, p.383~397

본 논문과 관련된 저자의 발표 논문

1. 학술대회 논문집

- H. W. Dang, M. A. Ail Rehmani, Y. H. Doh, D. S. Kim, K. H. Choi, Investigation of Electrospray of metal capillary nozzle head, KSPSE, The Korea, Society for Power System Engineering, 2009
- Choi Kyung-Hyun, Dang Hyun-Woo, M. A. Ail Rehmani, Experimental Investigation of Electrostatic Dripping and Atomization Mode through Non-MEMS based Nozzle Design, MRSK, Materials Research Society of Korea, 2009
- H. W. Dang, K. H. Choi, Y. H. Doh, D. S. Kim, ESD(Electrostatic Spray Deposition) based large coating method for solar cell, KSPE, Korean Society for Precision Engineering, 2009
- J. B. Ko, H. C. Kim, H. W. Dang, Y. H. Doh, D. S. Kim, K. H. Choi, Development of Electrostatic based Inkjet Patterning System, 전기·전자·전자파·통신학회, 2010
- Kyung-Hyun Choi, Hyun-Woo Dang, Hyung-Chan Kim, Yang-Hoe Doh, Jeong-Beom Ko, Dong-Soo Kim, Development of Electro Spray based on Mask Patterning System, KSME, The Korean Society Mechanical Engineers, 2010
- K. H. Choi, J. B. Ko, H. C. Kim, H. W. Dang, Y. H. Doh, 하이브리드 탄소 표면과-정전기력 코팅 공정 기술 연구, KSPE, Korean Society for Precision Engineering, 2010
- H. W. Dang, K. H. Choi, Y. H. Doh, H. C. Kim, J. B. Ko, D. S. Kim, Development research of ESD(Electrostatic Spray Deposition) System for Selective film formation, KSPE, Korean Society for Precision Engineering, 2010

2. 저널 논문

- Kyung Hyun Choi, Saleem Khan, Hyun Woo Dang, Yang Hoi Doh, Sung Jei Hong, Electrohydrodynamic Spray Deposition of ZnO Nanoparticles, Japanese Journal of Applied Physics, 49, 2010
- Kyung Hyun Choi, Nauman Malik Muhammad, Hyun Woo Dang, Sridharan Sundharanm, Beyong-Hwan Ryu, CIS Layer Deposition through Electrospray Process for Solar Cell Fabrication, IUMRS-ICEM, 2010

