

## 잉크젯 프린팅을 이용한 유기태양전지용 기능성 잉크의 적층

\*김 명기<sup>1)</sup>, 황 준영<sup>1)</sup>, 이 상호<sup>1)</sup>, 강 희석<sup>1)</sup>, 강 경태<sup>1)</sup>, 김 종석<sup>2)</sup>, 조 영준<sup>3)</sup>

### Stacking of functional inks for organic solar cell using inkjet printing

\*Myongki Kim, Junyoung Hwang, Sangho Lee, Heuseok Kang, Kyungtae Kang,  
Jongseok Kim, Youngjoon Cho

**Key words** : organic solar cell(유기 태양전지), Inkjet(잉크젯), P3HT(폴리티오펜), PCBM(전자수용), Polymer(고분자)

**Abstract** : Inkjet printing is commonly used in the controlled deposition of solutions of functional materials in specific locations on a substrate, and it can provide easy and fast deposition of polymer films over a large area. which could become a way to manufacturer low cost solar cells. In the present study, inkjet printing technology is adopted to deposit functional layers of PEDOT/PSS solutions and P3HT/PCBM blends for organic solar cell. The results show that merging of separately deposited ink droplets into a continuous, pinhole-free organic thin film could be achieved by a balance between ink property and substrate treatment. As a result, a power conversion efficiency of 2.0% has been accomplished a solar cells applying inkjet technology.

#### Nomenclature

wt% : weight %

#### subscript

ITO : indium tin oxide

Ca : calcium

Al : aluminum

라 저비용으로 고효율 태양전지를 생산할 수 있는 소재 및 시스템 개발이 활발히 진행되고 있으며 유기 태양전지는 이러한 고비용 생산 문제를 해결하기 위해 등장한 것으로 빠르게 발전하고 있다.

유기 태양전지의 제작에 잉크젯이 적용가능한 중요한 이유는 고분자를 용매에 용해하여 사용하는 액상 공정이 쉽게 조작 가능하기 때문이다. 이는 다양한 기판에 적용 가능하며 별도의 마스터 패턴을 필요로 하지 않는다. 또한 잉크젯 공정은 기존의 반도체 공정이나 스핀코팅에 비해 고분자 재료의 손실이 거의 없다.

## 1. 서론

기존 화석연료를 대체할 수 있는 연료전지, 수소에너지와 같은 신에너지와 태양열, 태양광발전, 바이오매스, 풍력, 지열, 해양에너지, 폐기물 에너지 등의 재생에너지에 대한 관심이 높아지고 있는 가운데 태양광을 에너지원으로 하는 태양전지는 깨끗하고 고갈될 염려와 환경오염이 없기 때문에 주목받고 있다. 태양전지는 태양광이 미칠 수 있는 곳이면 어디서나 사용이 가능하고 다양한 규모의 발전이 가능하기 때문에 응용분야가 넓은 장점이 있다. 반면에 기존 재료인 실리콘이나 화합물 반도체를 이용한 태양전지의 경우 고비용의 생산문제점을 가지고 있다. 이에 따

## 2. 실험재료 및 실험방법

유기 태양전지의 기본구조는 Fig. 1과 같이 금속/유기 반도체/금속구조로 간단히 표시할 수 있는데, 높은 일함수를 가진 투명 전극인 Indium

- 1) 한국생산기술연구원 마이크로시스템팀  
E-mail : mkkim@kitech.re.kr  
Tel : (031)8040-6433 Fax : (031)8040-6430
- 2) 한국생산기술연구원 메카트로닉스팀  
E-mail : jongseok@kitech.re.kr  
Tel : (041)589-8436 Fax : (041)589-8408
- 3) 한국생산기술연구원 안산센터  
E-mail : choyj@kitech.re.kr  
Tel : (031)8040-6002 Fax : (041)589-8400

tin oxide(ITO)를 양극으로, 낮은 일함수를 가진 Al이나 Ca등을 음극 물질로 사용한다. 그리고 광 활성층은 일반적으로 100 nm정도의 두께를 가지며 도너와 억셉터의 구조를 이용한다. 또한 버퍼층으로 정공 이송층과 전자 이송층을 끼워 넣기도 한다. 실험에 사용된 정공 이송층과 광 활성층의 물질은 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(styrenesulfonate)(PEDOT/PSS)와 Poly(3-hexylthiophene)(P3HT)-[6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester(PCBM)이며 잉크젯 프린팅방식으로 각 층을 형성하였다.

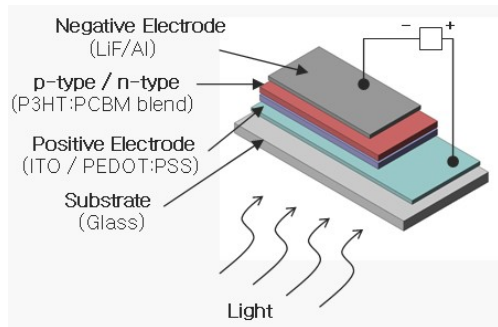


Fig. 1 The device structure of the Glass/ITO/(PEDOT/PSS)/(P3HT/PCBM)/(LiF/Al) solar cell

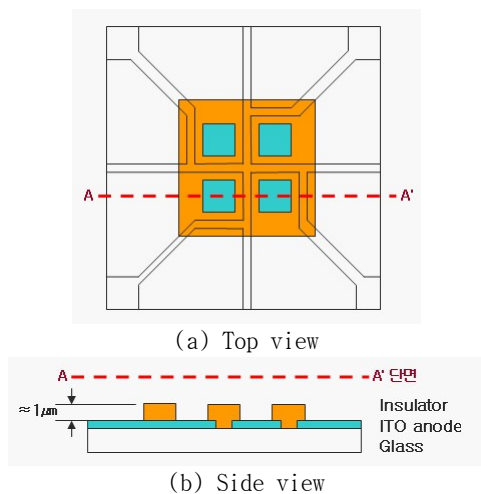


Fig. 2 Schematic of the substrate: (a) Top view and (b) Front view

Fig. 2는 실험에 사용한 기판으로 25x25 mm크기의 유리에 ITO와 절연층이 패턴되어 있다. 절연층은 패턴된 ITO 층 위에 약 1μm의 두께로 2x2mm의 셀을 4개 형성하고 있다. 실험에 앞서 기판은 Acetone과 Isopropyl Alcohol(IPA)의 차례로 5분 동안 초음파 세척하였다.

Table 1에서 실험에 사용된 잉크의 물성을 보여준다. PEDOT/PSS는 정공 수송층으로 사용되는 전도성 폴리머이며 1:6의 중량비(wt%)로 주 용매인 D.I water와 IPA에 분산되어 있다. 광 활성층 물질로 사용된 P3HT:PCBM은 1:1(wt%)의 비율로 혼

합하여 Chlorobenzene에 1 wt%로 24시간 교반하여 제작하였다.<sup>(1,4)</sup> 점도는 Brookfield사의 DV-II+모델을 사용하였으며 밀도는 마이크로피펫과 정밀저울, 표면장력은 CRUSS의 DSA100모델을 사용하여 측정하였다.

Table 1 Properties of the inks for solar cell printing

Material	Viscosity (cp)	Density (g/ml)	Surface tension (dyne/cm)
PEDOT/PSS	8.5	1.02	78
P3HT/PCBM	3.3	1.06	25

Fig. 3은 실험장치의 구성을 보여준다. 실험 장치는 피에조 구동방식의 잉크젯 헤드와 모터로 구동하는 2축 스테이지, 기판정렬을 위한 2대의 CCD 카메라와 액적관찰을 위한 카메라 시스템을 포함한다. 실험에 사용된 프린트 헤드는 MicroFab에서 제작된 MJ-AT-01 모델이며 오리피스의 직경은 50 μm이다. 압전 구동기의 압축을 통해 단일 액적분사 시 평균 60 pI 정도가 분사된다. 패턴의 형성은 2축 스테이지의 이송과 이에 다른 트리거 신호에 의해 제어된다. 다층 공정에서 요구되어지는 기판의 정렬은 2대의 CCD 카메라를 사용하여 해결하였다.

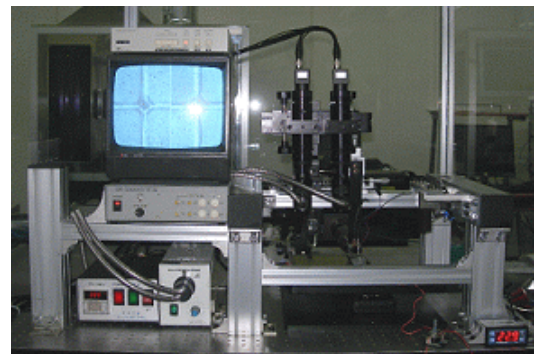


Fig. 3 Single nozzle inkjet printing system with aligner

잉크의 분사는 drop-on-demand(DOD) 방식으로 기판에 패턴을 형성하게 된다.<sup>(2)</sup> 잉크젯 공정에서 일반적으로 사용되는 얇은 층의 패턴방법은 반복적인 라인을 통해 면을 형성하는 것이다. 스테이지의 이송에 따른 트리거 신호로 정해진 위치에 잉크액적이 분사되며 라인을 형성한다. 이후 반복적으로 약간씩 겹쳐지는 라인들을 통해 얇은 막을 형성할 수 있다. 잉크 액적과 라인의 분사 간격은 기판위에 형성되는 액적의 직경보다 약간 작게 설정한다. 분사된 액적은 기판의 표면 상태에 따라서 패턴 형성의 변화를 나타낼 수 있다. 변수로는 액적간격과 기판온도, 기판표면처리로 설정하였다.

### 3. 실험결과

#### 3.1 PEDOT:PSS 층 분사

원하는 두께의 PEDOT/PSS 층을 형성하기 위해 ITO 기판의 온도와 표면처리, 잉크 액적의 간격을 공정 변수로 설정 할 수 있다. 먼저 PEDOT/PSS 잉크는 표면장력이 78dyne/cm로 상온에서의 물보다도 높다. 또한 Fig. 4의 (a)에서 볼 수 있듯이 ITO 표면과 이루는 접촉각이 약 82도의 값을 갖는다. 기판과 잉크가 이루는 접촉각이 클 경우 잉크젯 프린팅을 통해 패턴을 형성하기 어려울 뿐만 아니라 두꺼운 층이 형성된다.<sup>(3)</sup> 본 실험에서는 ITO의 표면에너지를 높일 수 있는 UV/Ozone 처리를 함으로써 ITO 기판과 PEDOT/PSS 잉크의 젖음성을 향상시켰다. Fig. 4의 (b)에서 볼 수 있듯이 5분간의 UV/Ozone 처리를 했을 때 접촉각이 약 13도로 확연히 작아짐을 확인할 수 있다.

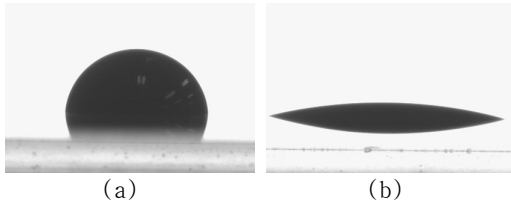


Fig. 4 Contact angles of PEDOT/PSS ink on the ITO substrate: (a) 82° (before UV/Ozone treatment) and (b) 13° (after 5 min UV/Ozone treatment)

잉크 액적의 간격은 반복적인 라인의 분사면을 형성할 수 있도록 설정한다. 액적의 분사 간격은 형성 될 층의 두께에 직접적으로 관련이 되므로 얇은 층을 얻기 위해서는 각 액적의 겹침 면적을 최소화 하고, 두꺼운 층을 얻기 위해서는 겹침 면적을 넓히면 된다. Fig.5에서 액적의 분사 간격에 따른 현상을 보여준다. Fig. 5의 (a)는 액적 분사 간격이 100 μm로 액적 겹침에 따라 면을 형성하였음을 볼 수 있고 분사간격이 160 μm인 (b)에서는 액적이 가지는 직경보다 넓은 분사간격의 설정으로 면이 제대로 형성되지 못했음을 볼 수 있다.

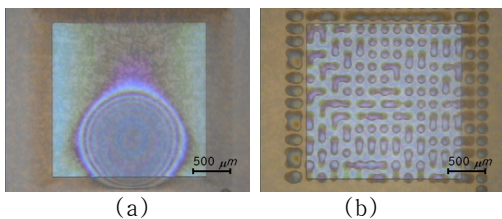


Fig. 5 Printed PEDOT/PSS ink on the ITO substrate: (a) 100 μm drop space and (b) 160 μm drop space (after 5min UV/ozone treatment, 30°C Substrate temperature)

기판의 온도는 잉크의 증발에 영향을 주게 된다. 잉크의 건조 속도에 따라 패턴의 표면 조도가 달라지게 되는데 너무 낮은 증발속도는 잉크의 뭉침을 발생시킬 수 있다. 잉크의 뭉침이 발생한 곳에서의 층의 두께는 주변보다 두껍게 된다. Fig. 6에서 기판온도에 따른 패턴의 특성을 보여준다. 기판의 온도가 증가함에 따라 잉크의 증발이 빨라져 뭉침 발생이 감소함을 확인할 수 있다.

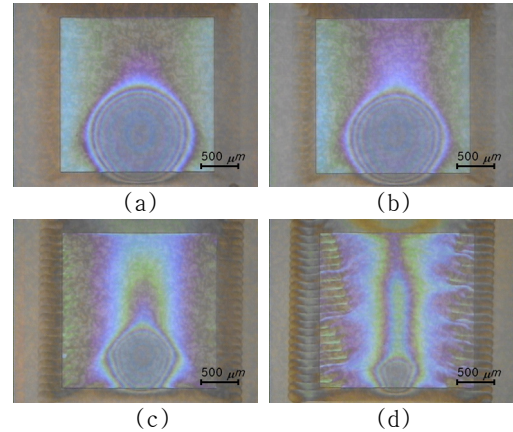


Fig. 6 Printed PEDOT/PSS ink on the ITO substrate: (a) 30°C (b) 40°C (c) 50°C and (d) 60°C (after 5min UV/ozone treatment, 100 μm line pitch)

#### 3.2 P3HT:PCBM 층 분사

PEDOT/PSS층 위에 분사된 P3HT/PCBM 잉크액적의 직경은 약 95μm 정도임을 실험을 통해 확인하였으며 이를 통해 P3HT/PCBM층을 형성하기 위한 액적과 라인의 분사 간격은 80 μm로 설정하였다, 정공이송층의 역할을 하는 PEDOT/PSS층에 별도의 표면 처리는 하지 않았다. 기판의 온도가 상승함에 따라 잉크의 증발 속도는 빨라지게 되고 이에 따라 각 라인의 분사형태가 뚜렷하게 나타남을 확인할 수 있다. 패턴 형성 후 110°C의 오븐에서 10분 동안 열처리 하였다.

온도에 따른 P3HT/PCBM 층의 표면 조도 변화를 알아보기 위한 2D와 3D 이미지를 Fig. 7에서 보여준다. 표면 조도를 효과적으로 확인하기 위해 (a), (b), (c), (d)의 오른쪽 사진은 비규격축척으로 동일하게 높이방향으로 확대하였다. 기판의 온도가 30°C인 (a)에서는 인접한 라인에 분사된 잉크가 서로 어우러져 평탄한 면을 이루는 반면에 기판온도가 60°C인 (d)의 경우는 각 라인의 형성 이후 빠른 증발을 가짐으로 일정 간격을 갖는 겹침 형태가 되었다고 판단된다. (d)에서 보이는 조도의 차이는 약 400 nm 정도이다.

Fig. 8는 잉크젯 적층 공정을 통해 제작된 유기 태양전지 샘플의 V-I 특성을 측정된 것이다. 이를 통해 샘플의 Fill factor(FF)와 효율을 알 수 있으며 Fig. 6의 (d)에 보인 PEDOT/PSS층 위에 Fig. 7의 (d)와 같은 P3HT/PCBM층을 적층한 경우 FF와 효율은 약 43%와 2%로 측정되었다.

#### 4. 결론

잉크젯 기술은 다양한 분야에 걸쳐서 활용되고 있다. 이러한 측면에서 본 연구에서는 잉크젯 기법을 사용하여 유기 태양전지의 제작에 필요한 정공 수송층과 광 활성층을 형성하였다. 잉크 액적의 간격과 기판의 표면처리, 온도변화를 통해 효과적으로 얇은 층을 형성하기 위한 방법을 알아보았다. 기판의 UV/Ozone 처리와 잉크액적의 간격을 변화를 통해 유기물 층의 두께를 조절할 수 있으며 기판의 온도변화를 통해 표면 조도를 변화시킬 수 있음을 확인하였다. 이와 같이 잉크젯 프린팅방법으로 정공 수송층과 광 활성층을 적층하여 제작한 유기 태양전지로 약 2.0%의 효율을 얻을 수 있었다.

#### 후기

본 연구는 기획 재정부 지원의 "Direct writing 기법을 이용한 미소부품 제조기술 개발" 과제의 일환으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] Claudia N, Hoth, Stelios A. Choulis, Pavel Schilinsky, and Christoph J. Brabec, 2007, "High Photovoltaic Performance of Inkjet Printed Polymer:Fullerene Blends," *Adv. Mater.*, 19, pp. 3973-3978, 2007.
- [2] Virang G. Shah and David B. Wallace, 2004, "Low-cost Solar Cell Fabrication by Drop-on-Demand Ink-jet Printing," *IMAPS 37th*, November 14-18, 2004.
- [3] Wolfgang Voit, Henric Sjoblem, Lu Wang, Jonas Birgeron, Andrew Fogden and Werner Zapka, 2004, "Inkjet Printing of Well-Adapted PEDOT-PSS Dispersions," *J. of International Conference on Digital Printing Technology*, edit 20, pp-.226-231, 2004.
- [4] Steffan Cook, Akihiro Furube and Ryuzi Katoh, 2008, "Mixed Solvents for Morphology Control of Organic Solar Cell Blend Films," *J. of JSAP*, Vol. 47, No. 2, pp. 1238-1241, 2008.

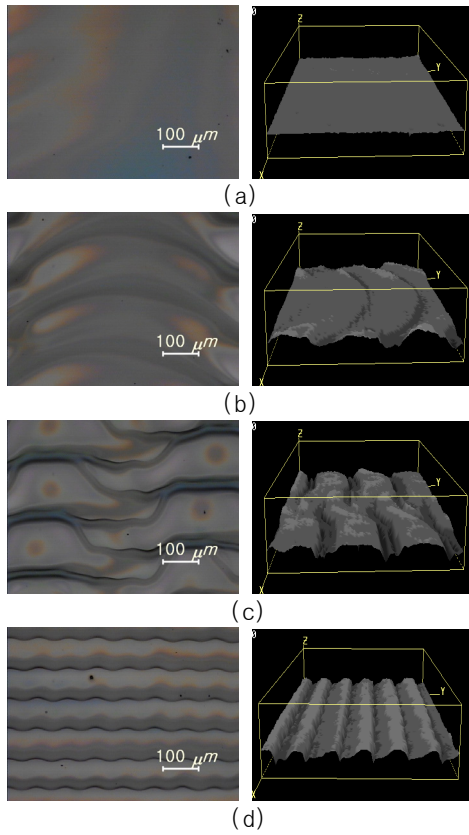


Fig. 7 Influence of substrate temperature on the printed P3HT/PCBM layer:(line pitch:80 $\mu$ m) (a): 30 $^{\circ}$ C, (b): 40 $^{\circ}$ C, (c): 50 $^{\circ}$ C, (d): 60 $^{\circ}$ C (Left: Two dimensional microscopic image, Right: Three dimensional surface roughness)

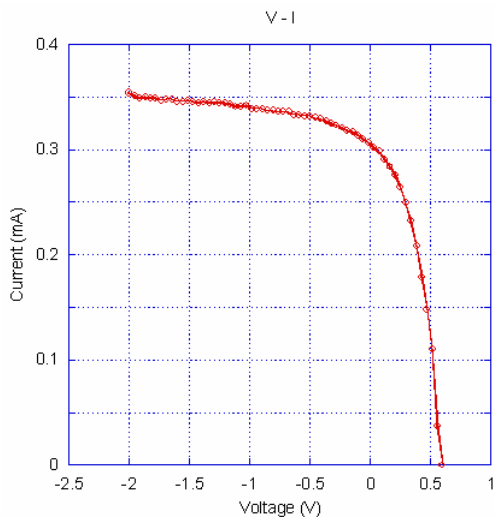


Fig. 8 V-I curve for the inkjet printed organic solar cell under light