

플렉시블 유기박막 태양전지용 투명 전극 기술 동향

김한기 교수 (경희대학교 정보전자신소재공학과)

1. 서론

차세대 태양전지로 각광받고 있는 유기박막 태양전지는 프린팅/스핀코팅을 기본으로 한 간단한 제조공정, 롤투를 공정을 이용한 연속공정의 가능성, 간단한 소자구조, 우수한 유연성, 합성 가능한 다양한 유기 재료의 존재 등의 장점을 가지고 있어 전세계적인 연구가 활기차게 진행되고 있다 [1]. 특히 그림 1에 나타낸 Tandem 구조를 이용한 효율 6% 이상의 유기박막 태양전지가 보고됨에 따라 저가형 태양전지로서의 그 가능성이 주목되고 있다 [2]. 특히 유기물 박막이 가진 유연성이라는 장점은 플렉시블 유기박막 태양전지를 가능케 하였으며 이로 인해 그림 1에서 나타낸 것처럼 유연 광전소자 및 섬유형 에너지원으로 응용이 가능하다.

이러한 플렉시블 유기박막 태양전지는 일반적으로 ITO 투명 전극이 코팅된 PET, PES와 같은 고분자 기판에 스핀코팅, 프린팅, 스프레이 등의 상압 코팅 공정을 이용하여 활성층을 코팅한 후 금속 캐소드 전극을 증착하여 제작하며 활성층에서 입사된 빛 (Photon)에 의해 형성된 엑시톤 (Exciton)이 도너층과 억셉터층에 의해 분리되어 전류가 발생되게 된다. 그림 2는 유기박막 태양전지의 전류 발생 원리를 나타내고 있다. 도너와 억셉터층에 의해 분리된 전자와 정공은 각각 캐소드와 애노드층을 통해 외부로 추출되는데 이때 정공의 추출을 담당하는 요소가 애노드층으로 알려진 투명 전극층이다. 그림 2에서 알 수 있듯이 플렉시블 유기박막 태양전지의 작동을 위한 빛은 투명 전극층을 통과해 활성층으로 입사되며 엑시톤에서 분리된 정공 역시 투명 전극층을 통해 추출되기 때문에 높은 투과도와 낮은 저항은 고효율

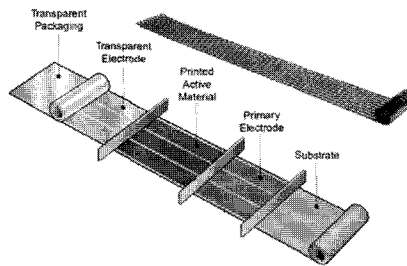
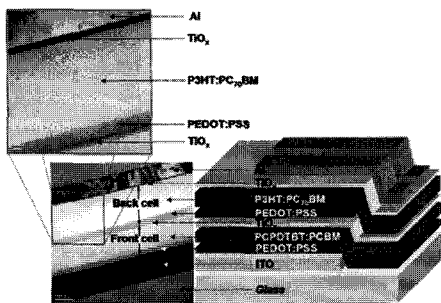


그림 1. Tandem 구조의 유기박막 태양전지 구조와 플렉시블 유기박막 태양전지의 응용 분야 [2, 3].

의 플렉시블 유기박막 태양전지를 구현하기 위해 투명 전극이 가져야 할 매우 중요한 요소이다. 그러나 대부분 플렉시블 유기박막 태양전지는 ITO 투명 전극상에 제작되어 그 특성이 평가되고 있으나 ITO의 주요 원소인 고가의 인듐 (In) 때문에 저가의 대량 물투를 생산을 목표로 하고 있는 플렉시블 유기박막 태양전지의 전극으로 ITO는 적합하지 않다. 이 때문에 ITO를 대체하기 위한 투명 전극 재료에 대한 관심이 높아지고 있으며 그래핀, CNT 필름, 고분자 전극, 다층 산화물/금속/산화물 전극이 그 대안으로 제시되고 있다. 이에 본 고에서는 플렉시블 유기박막 태양전지의 핵심 부품 소재인 플렉시블 투명 전극 개발 동향에 대해 논하고 앞으로 해결되어야 할 기술에 대해 소개하고자 한다.

2. 플렉시블 유기박막 태양전지에서의 투명 전극

전도성 필름이라고도 불리는 플렉시블 투명 전극은 플렉시블 유기박막 태양전지뿐만 아니라, 면저항 (Sheet Resistance) 크기에 따라 그림 3에 나타내듯이 정전기 방지막, 안테나, 광학 필터로도 응용이 가능한 정보전자 에너지 분야의 핵심 부품 소재이다. 이 때문에 지식경제부도 2030년까지 세계시장 선점 30대 Global Leading Top 소재에 플렉시블 투명 전극을 선정하고 신소재, 공정, 장비 개발에 박차를 가하고 있는 상황이다. 플렉시블 유기박막 태양전지에서 빛의 투과와 정공의 추출을 담당하는 투명 전극은

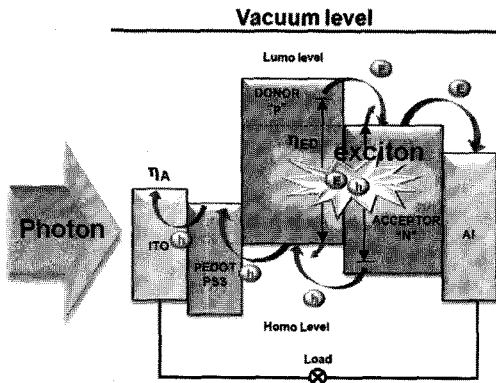


그림 2. 유기박막 태양전지의 전류 발생 원리.

낮은 면저항과 높은 투과도를 필요로 하며 특히 대면적 플렉시블 유기박막 태양전지를 고려할 경우 3~5 Ω /square 영역의 낮은 면저항을 요구한다. 뿐만 아니라 기판의 휨에 대한 우수한 유연성과 산성 용액공정에 대한 우수한 화학적 안정성까지 요구하기 때문에 기존의 플렉시블 디스플레이용 투명 전극보다 더욱 우수한 특성을 요구한다. 특히 저가 유기박막 태양전지에 응용하기 위해선 투명 전극의 제조 단가를 최소화 해야 하기 때문에 현재 응용중인 인듐 주석 산화물 전극을 대체할 수 있는 저가형 저저항 투명 전극의 개발이 필요하다.

현재 플렉시블 유기박막 태양전지용 투명 전극에 가장 보편적으로 사용되는 플렉시블 투명 전극은 인듐 산화물에 10 wt %의 주석 산화물 (SnO_2)이 도핑된 인듐 주석 산화물 (ITO) 박막이다. In^{3+} 이온 자리를 Sn^{4+} 이온이 치환하면서 전자를 내어 놓아 전자 농도가 높아지게 되어 전도성을 나타내게 된다. 이러한 치환 과정은 높은 에너지를 필요로 하기 때문에 유리 기판상에 성막할 경우 300도 이상의 온도로 기판 온도를 상승시켜 주석 이온이 쉽게 인듐 이온 자리를 치환할 수 있게하여 낮은 저항의 ITO 전극을 제작한다. 일반적으로 ITO 박막은 도핑된 주석이 만드는 높은 밀도의 Impurity 준위로 인해 페르미 (E_F) 레벨이 전도 레벨 (E_c) 상부에 위치하는 전형적인 Degenerate 반도체이기 때문에 상온에서도 금속과 유사한 낮은 비저항을 나타낼 수 있다. 뿐만 아니라 3.75 eV의 큰 밴드갭으로 인해 가시광 영역의 빛을 90% 이상 투과시킬 수 있어 매우 투명한 특성을 나타낸다. 이러한 낮은 저항과 높은 투과도로 인해 현재까지 대부분 유리 기판을 근간으로 하는 평판 디

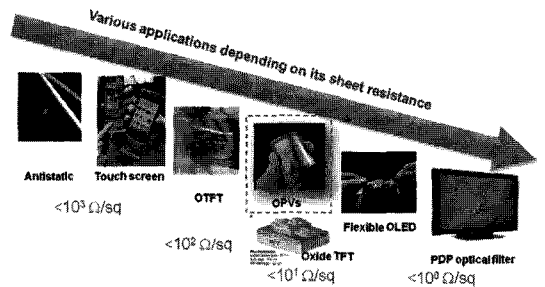


그림 3. 면저항에 따른 플렉시블 투명 전극의 응용 분야

스플레이 및 태양전지의 투명 전극 재료로 사용되어 왔지만 PET와 PES같은 플렉시블 기판을 사용하는 플렉시블 유기박막 태양전지용 투명 전극으로 사용하기엔 여러 가지 문제점을 안고 있다. PET로 대표되는 플렉시블 기판은 유리 기판과 달리 200도 이상의 온도에서 공정이 어렵기 때문에 그림 4와 같이 상온에서 ITO 박막의 성막을 롤투를 스퍼터로 진행하여 제작하게 된다. 그러나 ITO 박막에서 일어나는 도펀트의 치환 과정 (활성화)은 300도 이상의 기판 온도를 필요로 하기 때문에 상온 공정을 통해 제작된 비정질 구조의 ITO 박막은 매우 높은 면저항과 비저항을 나타내게 된다. 특히 비정질 구조의 ITO 박막은 주석 이온의 치환이 어려워 낮은 캐리어 농도를 나타낸다. 또한 결정질 ITO 박막에 비해 매우 높은 결함 밀도를 가지고 있어 전자의 전도가 어려워 낮은 전자 이동도를 나타내게 된다. 이러한 낮은 전자 이동도와 낮은 캐리어 농도로 인해 상온에서 성막한 비정질 구조의 ITO 박막은 높은 면저항을 나타내게 된다.

상온 공정을 통해 PET 기판상에 성막한 ITO 박막은 주석 도펀트의 치환을 통한 활성화의 어려움과 비정질이 가지는 결함으로 높은 면저항을 나타내는 문제점을 가지고 있다. 상대적으로 높은 면저항을 필요로 하는 터치 패널의 경우 높은 면저항을 가지는 비정질 ITO전극을 사용해도 되지만 그림 3에서 설명한 것처럼 낮은 면저항을 필요로 하는 플렉시블 유기박막 태양전지용 투명 전극으로 비정질 ITO 박막의 적용은 어렵게 된다. 또한 비정질 ITO 투명 전극은 금속 재료나 고분자 재료와 달리 세라믹 재

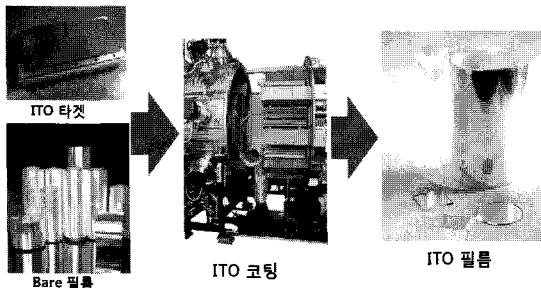


그림 4. 플렉시블 유기박막 태양전지용 플렉시블 ITO 전극 제작 공정.

료가기 때문에 기판의 굽힘이나 휨에 대한 저항이 낮아 쉽게 크랙 (Crack)이 형성되고 전파되어 전극의 저항이 급격하게 증가하는 매우 중요한 문제점을 가지고 있다. 그림 5는 플렉시블 PES 기판상에 롤투를 스퍼터로 성막한 ITO의 기판 휨에 따른 크랙의 생성/전파와 이에 따른 저항의 급격한 증가를 나타내고 있다. 플렉시블 유기박막 태양전지의 장점을 살리기 위해선 모든 부품의 유연성이 핵심 요소인데 유연성이 부족한 ITO 박막을 플렉시블 투명 전극으로 적용할 경우 태양전지의 특성에 영향을 줄 수 있기 때문에 유연성을 겸비한 투명 전극의 개발이 필요하다.

유연성 문제뿐만 아니라 비정질 ITO가 가지는 높은 면저항으로 인해 이를 이용하여 제작한 플렉시블 유기박막 태양전지는 1~2%의 낮은 에너지 변환 효율을 나타내게 된다 (그림 6). 비정질 ITO 박막의 높은 면저항 때문에 제작된 유기박막 태양전지가 매우 낮은 Fill Factor (F.F)를 나타내어 높은 에너지 변환

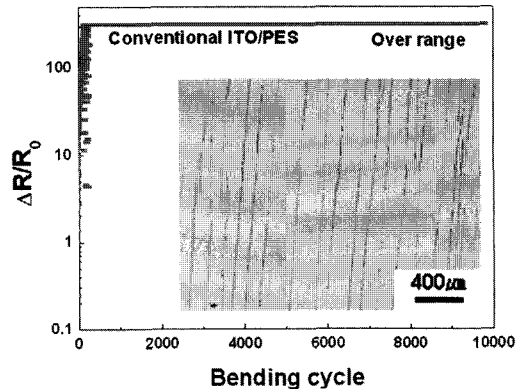


그림 5. PES 기판상에 성막된 비정질 ITO 박막의 밴딩 테스트에 따른 저항의 변화와 이때 형성된 크랙 [4].

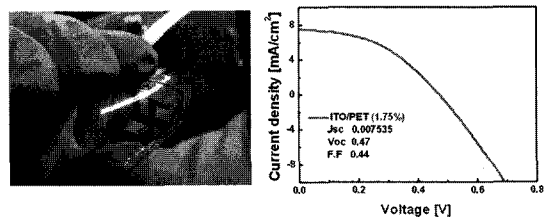


그림 6. 플렉시블 비정질 ITO 상에 제작된 플렉시블 유기 태양전지와 전류밀도-전압 특성.

효율을 구현하는데 한계를 가지고 있다. 이 때문에 면저항을 낮추기 위한 금속 그리드를 응용하는 연구도 진행되고 있으나 비정질 ITO의 면저항을 대폭 낮출 수 있는 근본적인 문제의 해결책이 필요하다. 뿐만 아니라 ITO 박막의 주 재료인 인듐 가격이 평판 디스플레이, 모바일 기기, 터치패널 시장의 급격한 확장으로 지속적으로 상승하고 있고 제한된 매장량으로 인해 플렉시블 투명 전극의 원가 경쟁력에서 문제점으로 작용하고 있다. 따라서 앞으로 치열하게 전개될 플렉시블 유기박막 태양전지 관련 기술 경쟁에서 우위를 선점하기 위해선 비정질 ITO 전극의 문제점을 해결할 수 있는 플렉시블 투명 전극 재료의 개발이 매우 중요하다.

3. ITO를 대체하기 위한 플렉시블 유기박막 태양전지용 투명 전극 기술 동향

비정질 ITO 전극을 대체하기 위한 플렉시블 투명 전극 재료 개발에 관한 연구는 디스플레이 및 에너지 기기 관련 핵심 기술을 선점하고 있는 국가의 연구소나 대기업을 중심으로 진행되고 있다. 그림 7에 나타난 전도성 고분자, CNT 필름, 그래핀 전극이 ITO를 대체할 수 있는 대표적인 플렉시블 투명 전극 물질로 알려져 있으나 상용화를 위해선 아직까지 해

결해야 할 문제가 많이 남아 있는 실정이다.

먼저 전도성 고분자의 경우 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌, 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 물질을 이용하여 투명 전극을 제작하게 되는데 대부분 전도성 고분자가 용해도가 낮고 공정이 까다로울 뿐만 아니라 에너지 밴드갭이 3 eV 이하로 색을 띄는 문제점을 가지고 있다. 투과도를 높이기 위해 박막으로 코팅할 경우 면저항이 높아져서 실제 투명 전극으로 응용하기엔 높은 면저항이 문제가 된다. 또한 대부분의 전도성 고분자는 대기 안정성이 부족하여 대기 중에서 급격히 산화되어 전기 전도성이 떨어지기 때문에 안정성 확보가 중요한 이슈 중에 하나이다. 현재 분자량 200,000의 폴리스티렌술포산 (PSS-Polystyrene Sulfonate)겔에 티오펜 5~10개가 중합된 PEDOT (Poly (3,4-ethylenedioxythiophene))이 0.35 nm 간격으로 분산되어 있는 10 nm 크기의 일차 입자가 수용액 속에 분산되어 있는 제품 : PEDOT:PSS가 가장 잘 알려진 고분자 투명 전극이다. 그러나 이러한 단점에도 불구하고 고분자 투명 전극이 관심을 받고 있는 이유는 매우 우수한 유연성과 용액 공정이 가능하기 때문에 인쇄를 통한 플렉시블 투명 전극의 제작이 가능하기 때문이다. 뿐만 아니라 최근 여러 합성법 및 박막 제조 공정 기술의 개발로 비정질 ITO 전극의 전기적, 광학적 특성에 버금가는

전도성 고분자	CNT 필름	그래핀	투명 전도 산화물
 <ul style="list-style-type: none"> • PEDOT:PSS • 우수한 유연성 • 상압/상온 공정 가능 • 프린팅/롤투를 공정 가능 	 <ul style="list-style-type: none"> • 우수한 유연성 • 대면적 코팅 가능 	 <ul style="list-style-type: none"> • 매우 높은 이동도로 인한 낮은 면저항 가능 • 우수한 유연성 	 <ul style="list-style-type: none"> • 성숙된 공정기술 • 낮은 저항과 높은 투과율 • 롤투를 공정을 통한 양산 • 우수한 안정성 • 다양한 산화를 개발 가능
<ul style="list-style-type: none"> • 높은 면저항 • 낮은 투과도 및 갈라 • 수분/공기중의 불안정성 • 아직까지 제한된 물질 	<ul style="list-style-type: none"> • 높은 면저항 • SWNT의 높은 가격 • Impurity 제어 어려움 • Wet etching 공정 개발 필요 • 높은 표면 거칠기 	<ul style="list-style-type: none"> • 초기 연구단계 • 대면적 제작 어려움 • Impurity 제어 어려움 • 제한적 연구 그룹에서 제작가능 	<ul style="list-style-type: none"> • ITO의 경우 높은 인듐가격 • 유연성 부족 • 유연한 투명 전도막 개발을 위한 연구 진행중

그림 7. 비정질 ITO를 대체하기 위한 플렉시블 투명 전극 기술.



PEDOT:PSS도 보고되고 있으며 이를 이용한 플렉시블 태양전지나 플렉시블 디스플레이 제작 관련 연구가 진행되고 있다. 산요전기와 도쿄공업대학의 타카카즈 야마모토 (Takakazu Yamamoto) 연구진은 2009년 3월에 전도율이 1200 S/cm 이상으로 높은 PEDOT계 전도성 고분자 시제품을 공동으로 제작했다. 이 고분자를 사용하여 두께가 120 nm인 투명 전도막을 제작해 본 결과, 면저항 값은 약 68 Ω/square 정도였다. 다만, 파장이 550 nm인 빛의 투과율은 약 75 % 정도로 낮아, 실용화 수준에 도달하지 못한 상태이다. 광주과학기술원의 김동유 교수 연구팀에선 전도성 PEDOT:PSS를 투명 전극으로 한 유기박막 태양전지를 제작하여 전도성 폴리머 투명 전극의 가능성을 제시하였다 [5]. 그림 8에 나타낸 것처럼 비록 ITO에 비해 높은 면저항과 낮은 투과도를 나타내지만 매우 우수한 유연성을 가진 PEDOT:PSS 전극은 합성법에 따라 매우 우수한 전도성을 나타낼 수 있기 때문에 ITO를 대체할 수 있는 플렉시블 투명 전극 재료로 그 가능성이 주목되고 있다.

한편, 2009년 5월 야마나시대학 대학원 의학공학 종합연구부의 후 안 (Hu Yan) 연구진은 투명성과 전도성을 모두 갖춘 PEDOT계 전도성 고분자를 시범 제작했다. 면저항 값이 터치패널 용도를 가능케 하는 244 Ω/square인 경우, 광 투과율이 ITO필름 수준인 약 89 %를 달성했다. 이처럼 전도성 고분자의 특성이 향상됨에 따라 실제로 소자에 응용되는 사례가 늘고 있다.

또 다른 플렉시블 투명 전극은 탄소나노튜브를

플렉시블 기판상에 분산시켜 제작하는 CNT Sheet 필름이다. 2004년 Science에 Z. Wu가 정제된 SWNT를 계면 활성제를 이용하여 용매에 분산하고 진공 필터 장치를 이용해 막 위에 필름 형태를 형성한 후 이를 기판 위에 전이시키는 방식으로 투명 전극의 가능성을 제시한 후 많은 탄소나노튜브 필름 관련 연구가 진행되어 왔다. SWNT 한 가닥의 전도도는 $1\sim3\times 10^4$ S/cm이며 이를 필름으로 제조할 경우 $1\sim3\times 10^3$ S/cm인 것으로 알려져 있으나 전기적 특성이 정제 공정에 크게 영향을 받기 때문에 여러 연구 그룹에 따라 상이한 면저항과 투과도를 보고하고 있다. 따라서 산화에 의한 결함이 없이 불순물이 제거되고 고순도 CNT 가운데 전도성 SCNT만을 선택적으로 분리하여 이를 매트릭스에 나노 스케일로 고르게 분산하는 것이 플렉시블 투명 전극으로 적용하기 위한 핵심 기술로 알려져 있다. 그러나 그림 9에 (경희대학교 정보재료소자연구실 결과) 나타내듯이 탄소나노튜브 필름을 이용한 플렉시블 투명 전극의 경우 면저항을 낮추기 위해선 두껍게 쌓아야 하고 투과도를 높이기 위해선 얇게 쌓아야 하기 때문에 최적의 두께 조절이 필요하게 된다. 이 때문에 현재 양산되는 탄소나노튜브 필름 전극은 약 200-500 Ω/square 수준의 면저항과 80 % 정도의 투과도를 나타내고 있다.

탄소나노튜브 투명 전극 역시 높은 면저항을 나타내고 있지만 인쇄공정이나 분산공정을 통해 대면적의 필름 제조가 가능하고 나노튜브 특성상 유연성이 매우 우수하기 때문에 플렉시블 투명 전극의

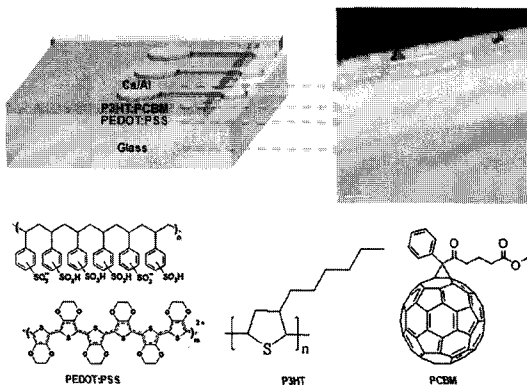
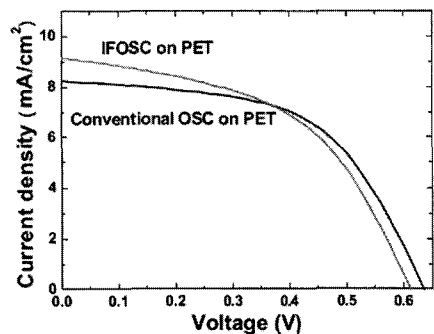


그림 8. 전도성 PEDOT:PSS 투명 전극을 이용하여 제작한 유기박막 태양전지와 전류밀도-전압 특성 [5].



재료로 가능성이 매우 높다. 플렉시블 OLED, 플렉시블 유기박막 태양전지, 터치패널 등의 분야에 적용한 사례는 보고되고 있으나 아직까지 대규모 양산을 통한 생산은 이루어지지 못하고 있는 실정이다. 그림 10은 CNT 필름상에 제작한 플렉시블 유기박막 태양전지의 특성을 나타내고 있다 [6]. 광학적 특성은 ITO 전극과 유사하지만 200 Ω /square 이상의 매우 높은 면저항 때문에 대면적 플렉시블 유기박막 태양전지에 적용하기엔 문제점을 나타내고 있다. 그림 10에서 나타난 특성 결과에서처럼 매우 작은 면적의 유기박막 태양전지를 제작할 경우 에너지 변환효율이 유사하게 나타나지만 면적이 1cm² 이상이 될 경우 IR Drop에 의해 에너지 변환효율이 급격하게 감소하게 되는 매우 중요한 문제점을 가지고 있다.

또 다른 플렉시블 투명 전극 물질로 각광 받는 재

료는 그림 11에 나타난 탄소나노튜브와 동소체인 그래핀 (Graphene)이다. 그래핀은 2004년에 영국 Geim 연구진이 테이프를 이용하여 흑연에서 그래핀을 분리하는데 성공하면서 많은 연구가 진행되었고 최근 플렉시블 투명 전극으로써 가능성이 많이 보고되고 있다. 상온에서 Quantum Hall Effect가 나타나고 이론적으로 200,000 cm²/V-s의 매우 높은 전도도를 가지고 있으면서 광학적 투명성을 동시에 가지기 때문에 플렉시블 유기박막 태양전지용 투명 전극으로 잠재력이 매우 높다. 특히 Young's Modulus가 탄소나노튜브와 마찬가지로 1 TPa에 이르기 때문에 기계적으로 우수한 특성을 가질 뿐 아니라 굽힘에 대한 유연성이 우수해 플렉시블 투명 전극으로 응용이 가능하다. 표 1은 그래핀과 탄소나노튜브의 특성 비교를 나타낸다.

이러한 우수한 전기적 특성을 바탕으로 미국 IBM

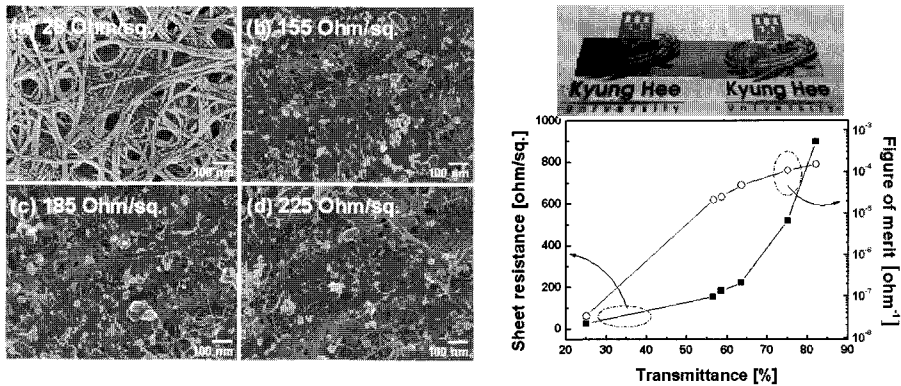


그림 9. 탄소나노튜브 필름의 두께 변화에 따른 면저항 및 투과도 변화.

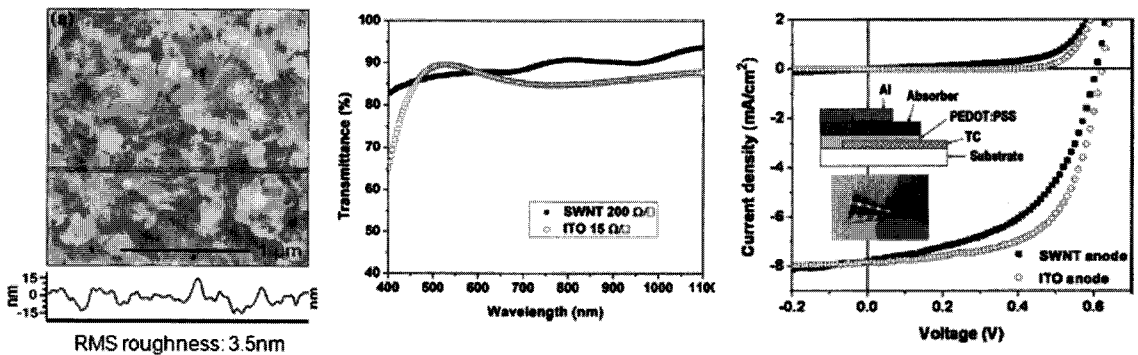


그림 10. 탄소나노튜브 필름의 특성과 탄소나노튜브상에 제작한 플렉시블 유기 태양전지 [6].

연구소, 콜롬비아 대학, 영국 맨체스터 대학을 중심으로 반도체 소자로서의 응용을 위한 그래핀 연구를 활발히 수행 중에 있다. 한편, 그래핀의 전도 특성 자체를 이용한 투명 전극으로의 응용연구 분야에서는 독일 Max Plank 연구소가 최근 그래핀을 염료 감응형, 유기박막 태양전지의 투명 전극에 적용한 연구 결과를 보고한 바 있다. 그림 12는 몇 겹의 그래핀으

로 이루어진 투명 전극상에 제작된 유기박막 태양전지의 특성을 나타내고 있다 [7]. 투과도 측면에서는 기존의 ITO와 유사하나 아직까지 높은 저항을 나타내기 때문에 여러 가지 습식 방법으로 표면을 처리하여 효율을 향상시키고 있다. 그러나 아직까지 1~2%의 낮은 에너지 변환 효율을 나타내기 때문에 이를 향상시키기 위한 연구가 진행되고 있는 실정이다.

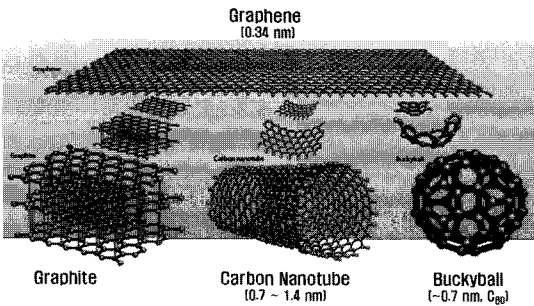


그림 11. 여러 가지 탄소 동소체.

표 1. 그래핀과 탄소나노튜브의 이론적 특성 비교.

	그래핀	탄소나노튜브
상온 이동도	~200,000 cm ² /V-s	~100,000 cm ² /V-s
상온 Mean free path	~ 1.0 μm	0.3~0.5 μm
비저항	1.0×10 ⁶ Ohm-cm	1.6×10 ⁶ Ohm-cm
밴드갭	0~0.3 eV	0.5~1.0 eV
열전도도	5,300 W/mK	3,000~3,500 W/mK
최대 전류 밀도	10 ⁸ A/cm ²	10 ⁶ A/cm ²
Young's modulus	1 Tpa	1~2 Tpa
Tensile strength	10~20 GPa	30~180 GPa
Surface area	2630 m ² /g	1500 m ² /g

Geim 연구진이 소개한 접착 테이프 법은 구조적으로 우수하고 큰 결정을 제공한다는 장점으로 널리 사용되고 있으나 최종 수율이 극히 낮아 상용화에 어렵다는 평가를 받고 있다. 이를 해결하기 위해 최근 성균관대 홍병희 교수와 삼성종합기술원의 연구진은 2009년 Nature지에 등재된 논문을 통해 Ni층을 이용한 대면적 그래핀 제조 기술을 보고하였다 (그림 13)[8]. Ni을 Seed층으로 하여 화학 기상 증착법으로 복층 그래핀을 형성한 후 전사하는 방식을 통해 그래핀 전극을 제작하였으며 이를 통해 제작된 2' 2cm의 그래핀은 ~280 Ω/square 저항과 ~80%의 투과도를 나타내었다. 그러나 아직까지 높은 공정 온도를 사용하는 문제점이 남아 있으며, 제한된 연구 그룹에서 복잡한 공정을 통해 그래핀을 제작하는 연구 수준에 머물러 있어 대면적 투명 전극 재료로 응용하기 위해선 좀 더 시간이 필요한 상황이다.

ITO 투명 전극을 대체하기 위한 산화물 전극 재료로는 ITO보다 상대적으로 가격이 싸고 매장량이 많은 ZnO, SnO₂, TiO₂를 기반으로 한 전극이 활발히 연구 중에 있다. 그러나 이들 재료는 상온 공정에서 매우 높은 면저항을 나타내기 때문에 플렉시블 기판

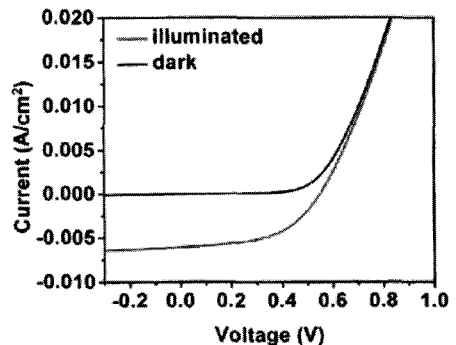
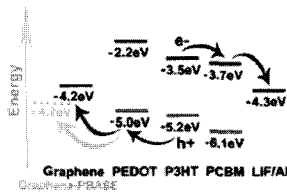
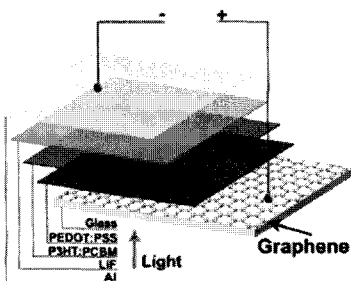


그림 12. 그래핀 전극상에 제작한 유기박막 태양전지 및 전류밀도-전압 특성 [7].

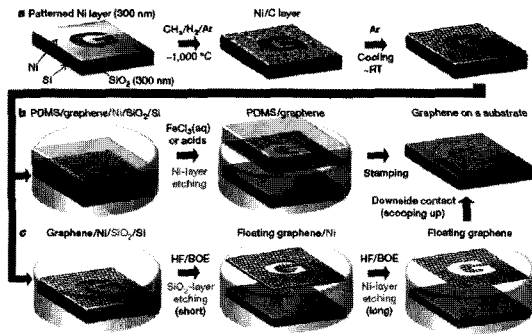


그림 13. 삼성종합기술원/성균관대학교 연구진이 공동 전자 공정도 [8].

상에 성막할 경우 300 Ω/square 이상의 높은 면저항을 나타낸다. 따라서 유리 기판을 근간으로 하는 평판디스플레이나 태양전지에서는 높은 공정 온도를 통해 ITO를 대체할 수 있으나 플렉시블 유기박막 태양전지용 플렉시블 투명 전극으로 ITO를 대체하기엔 저항이 높아 문제점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 ITO와 마찬가지로 기판이 휘 때 쉽게 크랙이 생성/전파되기 때문에 단층 투명 전도 산화물 박막을 이용하여 플렉시블 투명 전극을 제작하는 데는 한계가 있다.

4. 플렉시블 산화물/금속/산화물 다층 투명 전극

단층 비정질 ITO 전극 및 여러 투명 산화물 전극의 유연성 개선 및 면저항의 감소를 위해 산화물/금속/산화물 다층 구조의 플렉시블 투명 전극이 제안되고 있다. 플렉시블 다층 투명 전극은 그림 14에 나타내듯이 금속의 유연성과 낮은 저항, 산화물의 높은 투과도를 동시에 이용할 수 있는 플렉시블 투명 전극으로 롤투롤 스퍼터 공정을 통해 연속 공정으로 제작할 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 기존의 ITO 전극과 달리 60~70 nm 두께의 ITO를 사용하여 3~5 Ω/square의 면저항과 85% 이상의 투과도를 가진 투명 전극을 상온에서 구현할 수 있기 때문에 인들의 사용을 최소화 하면서 저가의 플렉시블 투명 전극을 제작할 수 있는 장점을 가진 것으로 알려져

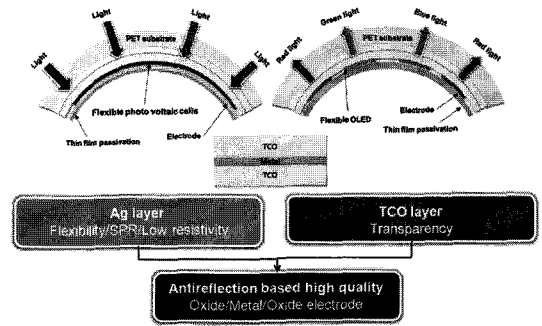


그림 14. 플렉시블 디스플레이/태양전지용 산화물-금속-산화물 다층 구조의 플렉시블 투명 전극.

있다. 뿐만 아니라 ITO가 아닌 비교적 면저항이 높은 여러 비정질 산화물 전극을 사용하더라도 ITO보다 낮은 면저항과 높은 투과도를 구현할 수 있기 때문에 저가형 고품위 플렉시블 투명 전극 구조로서 그 가능성이 매우 높다.

산화물/금속/산화물 구조의 다층 박막은 원래 유리 기판상에 Antireflection 코팅으로 사용되어 왔으나 최근 고품위 플렉시블 투명 전극에 대한 필요성이 대두되면서 투명 전극 분야에 응용이 되고 있다. 산화물 박막 사이에 삽입된 Ag로 대표되는 금속 층이 특정 두께에서는 상하부의 산화물 층과 Antireflection 효과를 일으키기 때문에 10~15 nm 두께의 Ag가 삽입된 다층 박막의 경우 단층 박막보다 높은 광투과도를 구현할 수 있게 된다. 뿐만 아니라 비저항이 매우 낮은 금속인 Ag를 삽입하였기 때문에 상온에서도 금속에 버금가는 면저항과 비저항을 가진 투명 전극을 제작할 수 있다. 이때 Ag 두께는 다층 투명 전극의 면저항과 투과도를 결정하는 매우 중요한 요소로 최적의 두께 조절을 통한 다층 투명 전극 특성의 최적화 공정이 플렉시블 다층 투명 전극의 제작에 핵심 기술로 알려져 있다. 이러한 다층 구조의 투명 전극은 일반적으로 Batch Type의 스퍼터를 이용해 산화물 박막과 금속 박막을 개별적으로 성막하여 제작해 왔는데, 최근 본 그룹에서는 플렉시블 기판상에 연속 성막 공정이 가능한 롤투롤 스퍼터를 이용하여 상온에서도 연속 공정을 통해 대량으로 다층 투명 전극 제조가 가능한 기술을 보고

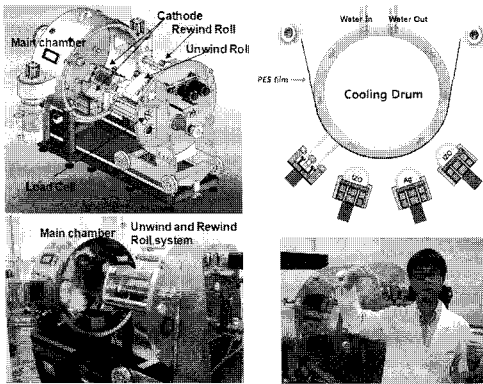


그림 15. 연속 롤투를 스퍼터를 이용하여 제작한 플렉시블 다층 투명 전극.

하였다.

그림 15에 나타내듯이 실험실 스케일의 롤투를 스퍼터를 이용하여 PET, PES와 같은 기판상에 이온 빔 처리를 진행한 후 하부 산화물 박막-금속 박막-상부 산화물 박막을 연속으로 증착하여 다층 투명 산화물 박막을 완성하게 된다. 롤투를 스퍼터는 기존 Batch Type 스퍼터와 달리 상온에서 연속 스퍼터 공정이 가능하기 때문에 가격 경쟁력이 높은 플렉시블 투명 전극의 제조가 가능해진다. 또한 ITO-Ag-ITO, ITO-Cu-ITO, AZO-Ag-AZO, GZO-Ag-GZO, IZO-Ag-IZO, IZTO-Ag-IZTO와 같은 다양한 종류의 다층 플렉시블 투명 전극을 구현하여 상하부 산화물의 종류에 상관없이 우수한 특성의 플렉시블 투명 전극을 구현하였다 [9-12].

그림 16은 이 중 대표적으로 잘 알려진 플렉시블 IZO-Ag-IZO 박막의 Ag 두께 변화에 따른 전기적, 광학적 특성을 나타낸다. 그림 16에서 알 수 있듯이 IZO-Ag-IZO 박막의 전기적, 광학적 특성은 Ag의 두께에 매우 민감하게 영향을 받는다. 연속 롤투를 공정의 경우 Ag 두께를 DC Power로 조절하기 때문에 그래프에서 나타난 Ag DC Power의 증가는 Ag 두께의 증가를 의미한다. 삽입된 Ag의 두께가 증가할수록 IZO-Ag-IZO 전극의 면저항 및 비저항은 급격하게 감소하게 되고 일정 두께 이상에서는 최소값을 나타내게 된다. 이러한 낮은 면저항과 비저항은 금속 Ag층의 낮은 비저항에 기인한다. 그러나 플렉시블 다층 투명 전극에 적용해야 하기 때문에 Ag

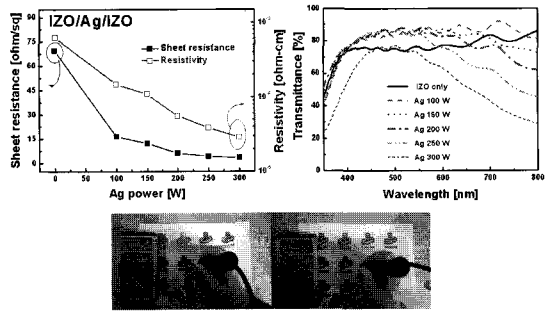


그림 16. 연속 롤투를 스퍼터를 이용하여 제작한 플렉시블 IZO-Ag-IZO 전극의 Ag 두께 변화에 따른 전기적, 광학적 특성.

의 두께를 무한정 증가시킬 수 없으며 투과도가 최대가 되는 지점에서 최적화를 해야 한다. 그림 15에서 알 수 있듯이 Ag의 두께가 증가할수록 특정 영역에서 Antireflection 효과에 의해 광투과도가 증가하게 되고, 특정 두께를 지나면 Ag 금속층의 산란 효과로 인해 다시 광투과도가 감소하게 된다. 그러나 일반적으로 다층 투명 전극은 Ag 두께의 최적화를 통해 면저항 3~5 Ω /square, 광투과도 85 %를 상온 공정을 통해서 구현할 수 있기 때문에 플렉시블 디스플레이나 태양전지의 투명 전극으로 적용 가능성이 매우 높다.

현재 알려진 여러 종류의 플렉시블 투명 전극에서는 산화물/금속/산화물 구조의 다층 투명 전극이 가장 낮은 면저항과 높은 투과도를 보고하고 있고, 최근 플렉시블 OLED나 플렉시블 유기박막 태양전지의 전극으로 응용이 많이 되고 있어 다른 플렉시블 투명 전극보다 빠른 속도로 플렉시블 정보전자 에너지 소자에 응용이 이루어지고 있다. 뿐만 아니라 ITO로 대표되는 비정질/결정질 산화물 전극이 가지는 최대 약점인 기판 구부림에 따른 크랙 생성/전파를 유연성이 매우 높은 Ag 금속을 삽입함으로써 해결할 수 있기 때문에 플렉시블 투명 전극으로 이상적인 특성을 다 보유하게 된다. 일반적으로 ITO 박막의 경우 Strain Failure가 5 % 정도이기 때문에 기판의 휨에 따라 쉽게 크랙이 형성되지만 Strain Failure (50 %)가 매우 높은 Ag 금속을 삽입할 경우

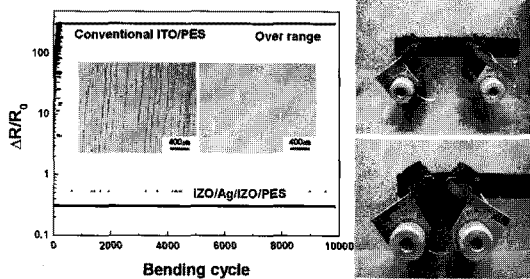


그림 17. 비정질 ITO와 다층 투명 전극의 유연성 비교를 위한 Bending Test 결과.

Ag가 산화물 전극의 Bridge 역할을 하여 우수한 유연성을 갖게 한다. 그림 17은 플렉시블 투명 전극으로 많이 사용하고 있는 비정질 ITO와 IZO-Ag-IZO 다층 투명 전극의 유연성을 비교 평가하기 위한 Bending Test 결과이다. 결과에서 알 수 있듯이 비정질 ITO 박막의 경우 100번 이내의 사이클 내에서 크랙이 쉽게 생성 전파되기 때문에 저항의 증가가 급격하게 일어나 측정 범위를 벗어나게 되지만 다층 투명 전극의 경우 Ag층의 우수한 유연성으로 인해 10000번 이상의 기판 휨에도 저항의 변화가 없는 안정적인 전기적 특성을 나타낸다. 삽입된 사진은 밴딩 후의 비정질 ITO와 IZO-Ag-IZO 다층 투명 전극의 표면 사진으로 비정질 ITO의 경우 밴딩 시 쉽게 크랙이 생성되어 저항이 상승됨을 알 수 있다.

이러한 우수한 특성을 지닌 IZO-Ag-IZO 다층 투명 전극을 이용하여 플렉시블 유기박막 태양전지를 제작하고 그 특성을 그림 18에 나타내었다. 제작 공정은 기존 유리기판상 제작하는 유기박막 태양전지와 매우 유사하며 캐소드 전극으로 Ca/Al를 적용하였다. 기존 비정질 ITO 전극에 비해 면저항이 매우 낮기 때문에 매우 우수한 Fill Factor와 더욱 높은 Short Circuit Current를 나타내며 이로 인해 3~4% 사이의 매우 높은 에너지 변환 효율을 나타냄을 알 수 있다. 추후 대면적 플렉시블 유기박막 태양전지에 본 다층 투명 전극 기술이 적용될 경우 기존의 ITO 전극이 가진 문제점을 해결할 수 있을 것으로 예측하고 있다.

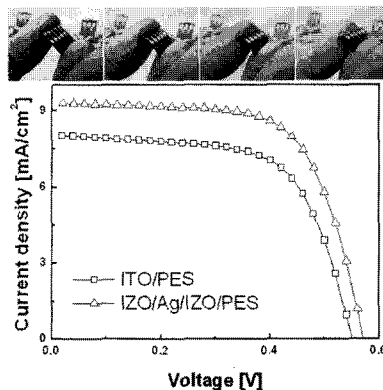


그림 18. 플렉시블 IZO-Ag-IZO 투명 전극을 이용하여 제작한 플렉시블 유기박막 태양전지특성.

이와 같은 다층 투명 전극의 낮은 면저항, 높은 투과도, 우수한 유연성 특성은 플렉시블 투명 전극으로써의 응용 가능성이 높음을 말해주며 현재 많은 플렉시블 정보전자기기 관련 기업에서 관련 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 그러나 양산 공정을 위한 연속 공정 개발, 연속 증착을 위한 양산용 롤투롤 스퍼터 개발 및 신뢰성 평가와 같이 양산적용을 위해선 추가적으로 진행되어야 할 연구가 남아 있는 실정이다.

참고 문헌

- [1] C. Brabec, V. Dyakonov, and U. Scherf, Organic Photovoltaics, 1st ed., WILEY-VCH Verlag GmbH&Co, Weinheim (2008).
- [2] Jin Young Kim et al., "Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing", Science, Vol.317, p.222 (2007).
- [3] Homepage of konarka, <http://www.konarka.com>
- [4] Han-Ki Kim et al, "Highly flexible and low resistance IZO-Ag-IZO multilayer electrode grown by continuous roll-to-roll sputtering process" J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 28, p. 41 (2010).
- [5] S.-I. Na et al., "Efficient and flexible ITO-free organic solar cells using highly conductive polymer anodes", Adv. Mater. Vol.20, p.4061 (2008).
- [6] M. W. Rowell et al., "Organic solar cell with carbon nanotube network electrode" Appl. Phys. Letts,



Vol. 88, p.233506 (2006).

[7] Y. Wang et al., "Large area, continuous, few-layered grapheme as anodes in organic photovoltaic devices" Appl. Phys. Lett. Vol. 95, p.063302 (2009).

[8] K. S. Kim et al., "Large scale pattern growth of grapheme film for stretchable transparent electronics" Nature Vol. 457, p.706 (2009).

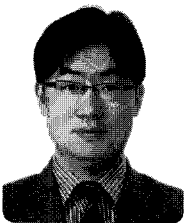
[9] Han-Ki Kim et al., "Highly flexible and transparent InZnSnO_x/Ag/InZnSnO_x multilayer electrode for flexible organic light emitting diodes" Appl. Phys. Lett. Vol. 92 p. 223302 (2008).

[10] Han-Ki Kim et al, "Highly flexible, transparent, and low resistance indium zinc oxide-Ag-indium zinc oxide multilayer anode on polyethylene terephthalate substrate for flexible organic light-emitting diodes" Thin Solid Films Vol. 516, p.7881 (2008).

[11] Han-Ki Kim et al." Comparative Investigation of Transparent ITO/Ag/ITO and ITO/Cu/ITO Electrodes Grown by Dual-Target DC Sputtering for Organic Photovoltaics" J. Electrochem. Soc. Vol.156, p. H588 (2009).

[12] Han-Ki Kim et al" Room-Temperature Indium-Free Ga:ZnO/Ag/Ga:ZnO Multilayer Electrode for Organic Solar Cell Applications" Electrochem. Solid-State Lett. Vol. 12, p. H309 (2009).

저|자|약|력



성 명 : 김한기

◆ 학 력

- 1997년
성균관대학교 공과대학 금속공학과
공학사
- 1999년
광주과학기술원 신소재공학과
공학석사
- 2003년
광주과학기술원 신소재공학과
공학박사

◆ 경 력

- 2002년 - 2003년 미국 일리노이대학교 방문연구원
- 2003년 - 2005년 삼성SDI 책임연구원
- 2005년 - 2008년 국립금오공과대학교 정보나노소재공학과 조교수
- 2009년 - 현재 경희대학교 정보전자신소재공학과 조교수

