

◆ 특집 ◆ 차세대 기능성 유연필름 제조기술

가열롤 임프린팅 방법을 이용한 유연 유기태양전지용 Ag 그리드 패턴 PET 기판 제작

Fabrication of Ag Grid Patterned PET Substrates by Thermal Roll-Imprinting for Flexible Organic Solar Cells

조정민¹, 조정대², 김태일^{1,✉}, 김동수^{1,✉}
Jung Min Cho¹, Jeongdai Jo², Taeil Kim^{1,✉}, and Dong Soo Kim^{1,✉}

¹ 한밭대학교 글로벌융합학부 (School of Global Convergence Studies, Hanbat University)

² 한국기계연구원 (Department of Printed Electronics, Korea Institute of Machinery and Materials)

✉ Corresponding author: tikim200@hanbat.ac.kr, Tel: +82-42-821-1007 / kds671@hanbat.ac.kr, Tel: +82-42-821-1734

Manuscript received: 2014.9.11 / Revised: 2014.10.9 / Accepted: 2014.10.13

Silver (Ag) grid patterned PET substrates were manufactured by thermal roll-imprinting methods. We coated highly conductive layer (HCL) as a supply electrode on the Ag grid patterned PET in the three kinds of conditions. One was no-HCL without conductive PEDOT:PSS on the Ag grid patterned PET substrate, another was thin-HCL coated with ~50 nm thickness of conductive PEDOT:PSS on the Ag grid PET, and the other was thick-HCL coated with ~95 nm thickness of conductive PEDOT:PSS. These three HCLs in order showed 73.8%, 71.9%, and 64.7% each in transmittance, while indicating 3.84 Ω/\square , 3.29 Ω/\square , and 2.65 Ω/\square each in sheet resistance. Fabrication of organic solar cells (OSCs) with HCL Ag grid patterned PET substrates showed high power conversion efficiency (PCE) on the thin-HCL device. The thick-HCL device decreased efficiency due to low open circuit voltage (V_{OC}). And the Ag grid pattern device without HCL had the lowest energy efficiency caused by quite low short current density (J_{SC}).

Key Words: Thermal Roll-Imprinting (가열롤 임프린팅), Ag Grid PET Film (Ag 그리드 PET 필름), Flexible Organic Solar Cells (유연유기태양전지)

1. 서론

유기태양전지와 같은 유기소자는 용액공정을 통해 쉽고 간단하게 제작할 수 있으며, 얇고 유연한 기판을 이용하면 보다 가볍고 휴대 가능한 유기전자소자를 제작할 수 있다.^{1,4} 특히 유연 기판은

물투물 인쇄전자와 같은 연속 코팅 공정을 통해 대면적으로 제작이 가능하기 때문에 이를 이용한 소자연구가 활발히 이루어지고 있다.⁵⁻⁸ ITO (indium tin oxide)는 광 전기적 특성이 매우 우수하기 때문에 Display, OLED나 OPV에 투명전극으로 주로 사용되고 있다. 그러나 유연기판에 적용 시 구부리

거나 접었을 때 부서지기 쉽고 저항의 증가로 인한 소자의 성능 저하를 초래할 수 있다.^{9,10} 그러므로 높은 투과도와 우수한 전도도, 그리고 유연성을 갖는 전극용 소재연구가 요구되어진다. 현재 전도성 고분자(PEDOT:PSS), 탄소나노튜브 (CNTs), Ag 나노와이어, 그래핀 등의 소재를 이용한 ITO의 높은 광전기적 성능에 도달하기 위한 대체 연구가 활발히 이루어지고 있다.¹¹⁻¹⁴

ITO를 대체하기 위한 다른 방법으로 높은 전도도를 갖는 Ag를 이용하여 기판 위에 그리드 패턴으로 제작할 수 있다.^{15,16} 우리는 가열롤 임프린팅 방법을 이용하여 높은 투과도와 우수한 전도도를 갖는 Ag 그리드가 패턴된 플라스틱 기판을 제작하였다. 또한 이 기판을 이용하여 유연한 유기태양전지 소자를 제작하였다.

2. 실험 방법

2.1 유연 Ag 그리드 패턴 기판 제작

금속 전극물질로 스크린 프린터용 Ag 페이스트 (NPK Co. Ltd)를 사용하였다. 기판제작에 사용된 PET (polyethylene terephthalate, Mitsubishi Polyester Film, Inc.)는 임프린팅 시 세척 없이 그대로 사용되었다. 스탬프 몰드 패턴은 바람개비 타입으로 양각의 선폭은 15 μm 이고 그리드 간격은 600 μm 로 제작되었다.

먼저, PET 기판을 롤에 부착된 스탬프 몰드에 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 250 kg-f의 압력으로 1.0 mm/s 속도로 패턴을 음각한다. 다음 단계로 음각된 PET 위에 Ag 페이스트를 도포하고 스퀴지 등으로 넓게 퍼주고 부드러운 형질이나 블레이드로 닦아 내어 음각된 부분에만 Ag 페이스트를 남기고 표면에 있는 Ag를 제거한다. 그리고 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분간 열처리하고, 패턴이 없는 롤에 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 250 kg-f의 압력으로 1 mm/s 속도의 조건으로 Ag가 패턴된 PET를 압축하였다. 그 후 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분간 열처리하였다. Fig. 1은 가열롤 임프린터를 이용한 Ag 그리드 패턴 제작 과정을 보여준다.

2.2 유연 유기태양전지소자 제작

가열롤 임프린터로 제작한 유연 Ag 그리드 기판은 아세톤과 IPA의 순서로 초음파 세척기를 이용하여 세척하고 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 건조하였다. 유연 Ag 그리드 기판 위에 고전도층(HCL)으로 전도성이 높은 PEDOT:PSS (Orgacon S-305, Agfa-

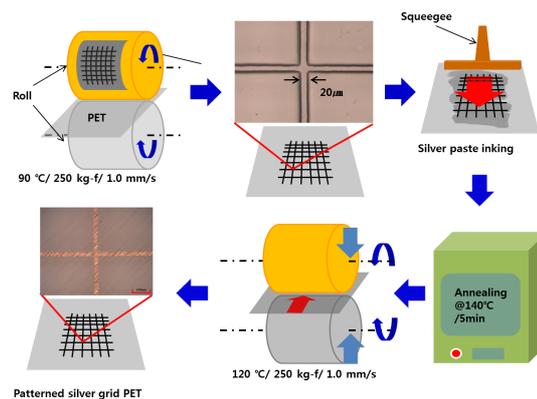


Fig. 1 The fabricating process of Ag grid patterned PET using thermal roll-imprinting method

Gevaert)를 바코터를 이용하여 10 mm/s의 속도로 코팅한 기판은 no-HCL (Ag 그리드 기판), thin-HCL (~50 nm), 그리고 thick-HCL (~95 nm)의 조건으로 HCL이 코팅된 Ag 그리드 PET 기판을 만들었다. 전자 수송층 (ETL)은 이미 선행된 방법으로 제조된 ZnO 나노입자 용액¹⁷ (57 mg/mL)을 바코터를 이용하여 10 mm/s의 속도로 코팅하여 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 열처리하였다. 활성층으로 P3HT (Rieke Metal Inc.)와 PCBM (Nano-C Inc.)을 각각 24 mg과 19.2 mg의 비율로 1.0 mL의 클로로벤젠 용액에 혼합하여 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 450 rpm으로 약 10시간 이상을 스테어링하였다. 스테어링한 P3HT:PCBM 용액은 0.45 μm 의 PTFE (polytetrafluoroethylene) 필터를 이용하여 필터링한 용액을 사용하였다. 코팅방법 또한 바코터를 이용하여 10 mm/s의 속도로 코팅하고, 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 열처리하였다. 정공 수송층 (HTL)으로는 PEDOT:PSS (Orgacon, EL-P5010, Agfa-Gevaert)에 에탄올과 2:1의 비율로 혼합한 용액을 사용하여 1000 rpm으로 60 초간 스퀴지코팅 하였고, 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 열처리하였다. 양전극은 UV 경화용 Ag 페이스트로 스크린 프린터를 이용하여 코팅 후 UV로 경화 하였다. Ag 그리드 패턴 PET 기판을 이용한 유기태양전지의 활성층의 면적은 1.0 cm^2 으로 제작되었다.

2.3 측정 및 분석 기기

공초점 현미경 (Optelics C130, Lasertec)을 이용하여 Ag 그리드 패턴 PET 기판의 이미지와 그리드의 간격 및 표면에서 위로 올라온 Ag 그리드 높이를 측정하였고, 켈빈 프로브 (SKP5050, KP

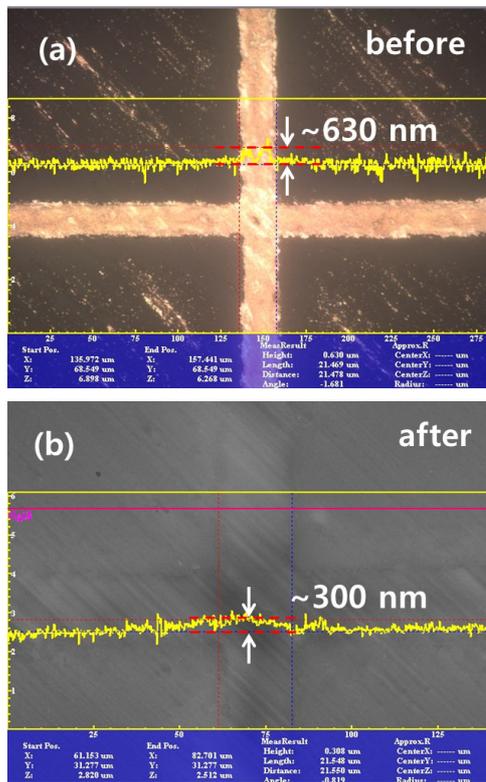
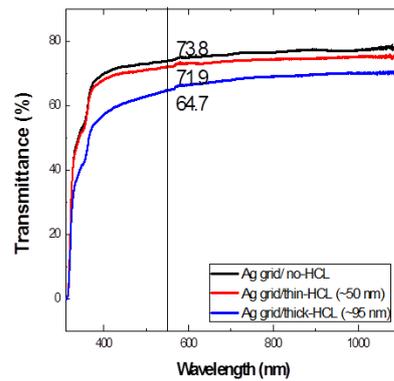


Fig. 2 The confocal microscopy image before and after compression of the surface of Ag grid patterned PET by compression roll

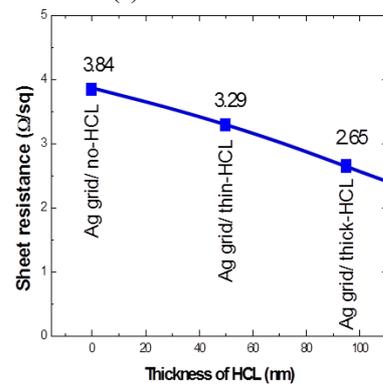
Technology)를 통하여 기관의 상대적 일함수를 측정하였다. 표준 시료로 Au (-5.10 eV)가 사용되었다. 또한 제작된 유기태양전지의 $J-V$ 특성은 인공태양광 AM 1.5의 조건에서 100 mW/cm^2 의 세기로 측정되었다. 광원의 세기는 표준 Si 다이오드로 보정되었다.

3. 결과 및 논의

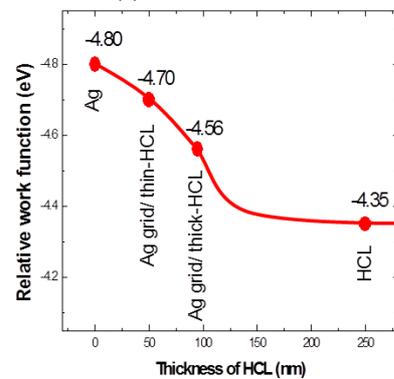
가열롤 임프린팅 방법은 매우 간단하게 유연 그리드 기관을 제작할 수 있는 장점이 있다. 그러나 Ag가 패터닝된 플라스틱 기관을 열처리 시 음각된 플라스틱 기관의 패터닝이 열처리로 인해 재구조되면서 음각 패터닝 안에 있는 Ag가 기관의 표면 위로 올라오면서 거칠기가 매우 커지게 된다. 이를 해결하기 위해 패터닝이 없는 롤을 이용하여 열을 가해 눌러주면 표면의 거칠기를 다소 줄일 수 있다. Fig. 2는 Ag 그리드 패턴 PET 기관을 압축 롤



(a) Transmittance



(b) Sheet resistance



(c) Relative work function

Fig. 3 Optical and electrical properties of no-HCL, thin-HCL, and thick-HCL coated with highly conductive PEDOT:PSS on Ag grid patterned PET

을 이용하여 압축한 전과 후에 대한 공초점 현미경으로 측정된 이미지와 그리드의 높이를 보여주고 있다. 제작된 Ag 그리드의 높이는 표면으로부터 위로 약 630 nm 이상을 나타냈다. 그러나 압축

Table 1 The result of optical and electrical properties of no-HCL, thin-HCL, and thick-HCL coated with highly conductive PEDOT:PSS on Ag grid patterned PET

Substrate	Transmittance @ 550 nm (%)	Sheet-resistance (Ω/\square)	Relative work function (eV)
Ag grid (no-HCL)	73.8	3.84	-4.70
Ag grid/ thin-HCL (~50 nm)	71.9	3.29	-4.56
Ag grid/thick-HCL (~95 nm)	64.7	2.65	-4.35

물로 압축 후 측정된 Ag 그리드의 높이는 약 300 nm 이하로 줄어든 것을 알 수 있다. 제작된 유연 Ag 그리드 기판의 전도도를 높이기 위해 Ag 그리드 기판 위에 고전도층 (HCL)으로서 전도성이 큰 PEDOT:PSS (S-305)를 코팅하였다. 이 보조전극층의 유무 또는 두께 차이에 따른 기판의 특성 차이를 알아보기 위하여, HCL이 없는 no-HCL Ag 그리드 기판, ~50 nm로 얇게 코팅한 thin-HCL, 그리고 ~95 nm로 두껍게 코팅한 thick-HCL로 구분하였다. Fig. 3은 이에 따른 no-HCL, thin-HCL, 그리고 thick-HCL의 Ag 그리드 기판의 투과도, 면저항, 그리고 일함수를 나타내었다. No-HCL, thin-HCL, 그리고 thick-HCL 기판의 투과도는 각각 550 nm의 파장에서 73.8%, 71.9%, 그리고 64.9%로 다소 낮은 투과도를 보였다. 면저항 측정에서는 각각 3.84 Ω/\square , 3.29 Ω/\square , 그리고 2.65 Ω/\square 로 HCL이 두꺼워 질수록 면저항 값은 낮아졌으며, 모든 기판이 비교적 낮은 면저항을 나타냈다. 또한 켈빈 프로브를 통해 측정된 Ag의 일함수는 -4.80 eV를 나타냈고, 고전도성 PEDOT:PSS 층의 일함수는 -4.35 eV를 나타내었다. Thin-HCL (~50 nm)와 thick-HCL (~95 nm) Ag 그리드 기판의 일함수는 각각 -4.70, -4.56 eV를 나타냈다. 즉, Ag 그리드 기판 위에 PEDOT:PSS의 두께가 점차 두꺼워 질수록 일함수 값은 -4.80에서 -4.70, -4.56, 그리고 -4.35 eV로 점차 줄어드는 결과를 보였다. Table 1은 Fig. 3에 대한 결과를 보여준다. 한편, 유기태양전지 소자에서 HTL로 사용되는 PEDOT:PSS (Clevios P, AI4083)의 일함수는 통상적으로 ~ -5.2 eV로 보고되고 있으며,¹⁸ 기판의 상태나 조건에 따라 일함수의 차이가 날 수 있다.¹⁹

우리는 no-HCL, thin-HCL, 그리고 thick-HCL의 Ag 그리드 기판에 따른 소자에서의 성능변화를 알아보기 위하여, 인버트 구조로 유기태양전지 소자를 제작하였다. 유기태양전지는 Ag 그리드 패턴 PET/ w/w/o HCL/ ZnO (ETL)/ P3HT:PCBM/PEDOT:

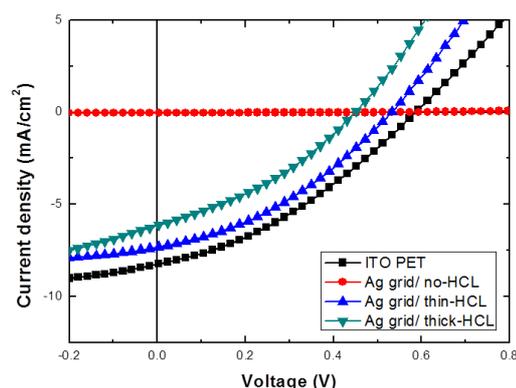


Fig. 4 *J-V* characteristics of organic solar cell devices with Ag grid patterned PET coated with HCL

PSS (HTL)/ Ag의 구조로 제작되었다. Fig. 4는 ITO PET, Ag 그리드/ no-HCL, Ag 그리드/ thin-HCL, 그리고 Ag 그리드/ thick-HCL의 기판으로 제작한 유기태양전지의 *J-V* curve의 결과를 보여주고 있다. ITO PET를 기판으로 제작한 태양전지 소자의 효율은 1.68%로 가장 높았으며, 개방전압, 단락전류, 그리고 FF가 각각 0.59 V, 8.24 mA/cm², 그리고 34.60%를 나타냈다. HCL로 PEDOT:PSS를 얇게 코팅한 thin-HCL의 Ag 그리드 PET를 기판으로 한 소자에서 상대적으로 높은 1.42%의 광전변환효율을 보였다. 개방전압, 단락전류, 그리고 FF가 각각 0.53 V, 7.35 mA/cm², 그리고 36.30%를 나타냈다. 또한 HCL로 PEDOT:PSS를 쓰지 않은 no-HCL 기판의 소자의 경우 개방전압은 유지하고 있었으나 매우 낮은 단락 전류를 나타냈다. Thick-HCL의 Ag 그리드 PET 기판은 thin-HCL 소자보다 낮은 광전변환효율 (0.96%)을 보였으며, 개방전압이 0.45 V로 다른 시료들보다 낮아졌다. Table 2는 제작된 유기태양전지 소자들의 성능 결과를 보여준다. 이 결과를 통해서 no-HCL의 소자는 ETL에 모인 전자들 중 접촉하고 있는 Ag 그리드 전극에 근접한 극히 일부의 전자들만이 Ag 전극으로 도달하고, 다수의 전자들은 전극으로 이동 중에 소멸되어 도달하지 못하는 것으로 예상할 수 있다. 한편, Thin-HCL이 코팅된 Ag 그리드 기판은 Fig. 3(c)의 결과에서와 같이, Ag의 일함수(-4.8 eV)에서 약간 낮아진 -4.7 eV였으나, 제작된 소자의 성능에서는 비교적 높은 개방 전압과 단락전류밀도를 보였다. 그러나 thick-HCL이 코팅된 Ag 그리드 기판에서는 일함수가 -4.56 eV로 Ag의 일함수와 차이가 커지면서, 소

Table 2 Performance of organic solar cell devices corresponding to Fig. 3

Parameter	no-HCL	thin-HCL	thick-HCL	ITO PET
V_{oc} (V)	0.52	0.53	0.45	0.59
J_{sc} (mA/cm ²)	0.03	7.35	6.16	8.24
FF (%)	27.76	36.30	34.69	34.60
Eff. (%)	0.005	1.42	0.96	1.68

자의 성능에서 개방전압의 감소와 단락 전류의 감소를 보였다. 즉, HCL로 PEDOT:PSS의 두께가 증가 될수록 개방전압과 단락전류는 더욱 감소할 것이라는 것을 예상할 수 있다. 결국, 수십 나노 수준에 얇은 HCL은 Ag 전극과 일함수 차이가 크지 않아 전극으로의 전자의 이동을 도와주는 전도체 역할을 하지만 HCL의 두께가 증가됨에 따라 일함수 차이가 커지고 즉, 에너지 장벽이 커져 오히려 전극으로의 전자의 이동을 방해하는 역할을 하는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

가열롤 임프린터를 이용하여 간단한 공정을 통해 Ag 그리드 패턴의 PET 기판을 제작하였다. Ag 그리드 기판의 열처리시 커지는 표면의 거칠기는 가열을 통한 압축공정으로 다소 줄일 수 있었다. Ag 그리드 기판 위에 고전도층 (HCL)으로 PEDOT:PSS (S-305)의 코팅막의 두께가 점차 커짐에 따라, 투과도가 낮아지고, 먼저항은 낮아졌으며, 상대적 일함수는 점차 감소되는 것을 확인하였다. 또한 Ag 그리드 기판 위에 높은 전도도의 PEDOT:PSS를 코팅한 박막의 유무 또는 두께에 따라 no-HCL, thin-HCL, 그리고 thick-HCL로 구분한 기판을 이용하여 유기태양전지 소자를 제작하였다. 결과적으로 thin-HCL의 Ag 그리드 PET 기판으로 제작한 유기태양전지 소자가 ITO PET를 이용한 소자의 에너지 효율 보다 다소 낮았으나, Ag 그리드 패턴 기판 중에서 가장 좋은 광전변환효율을 나타냈다. No-HCL 기판의 소자는 가장 낮은 에너지 효율을 나타냈다. Thick-HCL의 소자는 오히려 개방전압과 단락전류밀도의 감소로 thin-HCL의 소자보다 낮은 에너지 효율을 나타냈다. 이 실험을 통해 Ag 그리드 기판을 이용한 소자 제작 시 소자의 성능

개선을 위해서는 반드시 전도성이 높은 보조전극층이 필요하며, Ag 그리드 전극의 일함수에 맞는 보조전극의 일함수 조절을 통한 최적화가 필요하다. 또한 유기 소자에 적용을 위해 Ag 그리드 기판 표면의 거칠기를 ITO의 수준으로 줄이는 연구가 필요할 것으로 보인다.

후 기

본 논문은 ATC 사업 (한국산업기술평가원), 글로벌 강소기업 과제 (중소기업청), 특구기술사업화 (연구개발특구진흥재단), 산학공동연구법인 사업화 (한국연구재단)과제 및 한밭대학교 신입교수 연구비 지원을 받아 수행되었음.

REFERENCES

1. Brabec, C. J., "Organic Photovoltaics: Technology and Market," Sol. Energ. Mat. Sol. C., Vol. 83, No. 2, pp. 273-292, 2004.
2. Li, G., Shrotriya, W., Huang, J., Yao, Y., Moriarty, T., et al., "High-Efficiency Solution Processable Polymer Photovoltaic Cells by Self-Organization of Polymer Blends," Nat. Mater., Vol. 4, No. 11, pp. 864-868, 2005.
3. Wang, J.-C., Weng, W.-T., Tsai, M.-Y., Lee, M.-K., Horng, S.-F., et al., "Highly Efficient Flexible Inverted Organic Solar Cells Using Atomic Layer Deposited ZnO as Electron Selective Layer," J. Mater. Chem., Vol. 20, No. 5, pp. 862-866, 2010.
4. Kaltenbrunner, M., White, M. S., Głowacki, E. D., Sekitani, T., Someya, T., et al., "Ultrathin and Lightweight Organic Solar Cells with High Flexibility," Nat. Commun., Vol. 3, Paper No. 770, 2012.
5. Krebs, F. C., "Fabrication and Processing of Polymer Solar Cells: A Review of Printing and Coating Techniques," Sol. Energ. Mat. Sol. C., Vol. 93, No. 4, pp. 394-412, 2009.
6. Andersen, T. R., Dam, H. F., Hösel, M., Helgesen, M., Carlé, J. E., et al., "Saclable, Ambient Atmosphere Roll-to-Roll Manufacture of Encapsulated Large Area, Flexible Organic Tandem Solar Cells Modules," Energy Environ. Sci., Vol. 7, No. 9, pp. 2925-2933, 2014.

7. Koidis, C., Logothetidis, S., Ioakeimidis, A., Laskarakis, A., and Kapnopoulos, C., "Key Factors to Improve the Efficiency of Roll-to-Roll Printed Organic Photovoltaics," *Org. Electron.*, Vol. 14, No. 7, pp. 1744-1748, 2013.
8. Apilo, P., Hiltunen, J., Välinmäki, M., Heinilehto, S., Sliz, R., and Hast, J., "Roll-to-Roll Gravure Printing of Organic Photovoltaic Modules-Insulation of Processing Defects by an Interfacial Layer," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, DOI: 10.1002/pip.2508.
9. Lin, H. K., Chiu, S. M., Cho, T. P., and Huang, J. C., "Improved Bending Fatigue Behavior of Flexible PET/ITO Film with Thin Metallic Glass Interlayer," *Mater. Lett.*, Vol. 113, pp. 182-185, 2013.
10. Lee, S., Kwon, J.-Y., Yoon, D., Cho, H., You, J. Y., et al., "Bendability Optimization of Flexible Optical Nanoelectronics via Neutral Axis Engineering," *Nanoscale Res. Lett.*, Vol. 7, No. 1, pp. 1-7, 2012.
11. Inganäs, O., "Organic photovoltaics: Avoiding indium," *Nature Photonics*, Vol. 5, No. 4, pp. 201-202, 2011.
12. Barnes, T. M., Bergeson, J. D., Tenent, R. C., Larsen, B. A., Teeter, G., et al., "Carbon Nanotube Network Electrodes Enabling Efficient Organic Solar Cells without a Hole Transport Layer," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 96, No. 24, pp. 3309-3, 2010.
13. Gaynor, W., Burkhard, G. F., McGehee, M. D., and Peumans, P., "Smooth Nanowire/Polymer Composite Transparent Electrodes," *Adv. Mater.*, Vol. 23, No. 26, pp. 2905-2910, 2011.
14. Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., et al., "Roll-to-Roll Production of 30-inch Graphene Films for Transparent Electrodes," *Nat. Nanotechnol.*, Vol. 5, No. 8, pp. 574-578, 2010.
15. Yu, J.-S., Jung, G. H., Jo, J., Kim, J. S., Kim, J. W., et al., "Transparent Conductive Film with Printable Embedded Patterns for Organic Solar Cells," *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, Vol. 109, pp. 142-147, 2013.
16. van de Wiel, H., Galagan, Y., Van Lammeren, T., De Riet, J., Gilot, J., et al., "Roll-to-Roll Embedded Conductive Structures Integrated into Organic Photovoltaic Devices," *Nanotechnology*, Vol. 24, No. 48, Paper No. 484014, 2013.
17. Cho, J. M., Kwak, S.-W., Aqoma, H., Kim, J. W., Shin, W. S., et al., "Effects of Ultraviolet-ozone Treatment on Organic-Stabilized ZnO Nanoparticle-based Electron Transporting Layers in Inverted Polymer Solar Cells," *Org. Electron.*, Vol. 15, pp. 1942-1950, 2014.
18. Shrotriya, V., Li, G., Chu, C.-W., and Yang, Y., "Transition Metal Oxides as the Buffer Layer for Polymer Photovoltaic Cells," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, Paper No. 073508, 2006.
19. Sapp, S., Luebben, S., Losovyj, Ya. B., Jeppson, P., Schulz, D. L., and Caruso, A. N., "Work function and implications of doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-*co*-poly(ethylene glycol)," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, No. 15, Paper No. 152107, 2006.