

**나이프 코팅 기법으로 제작한 은 나노와이어 투명전극 기반의
대면적 ITO-Free 유기 태양전지**한규효^a, 김건우^a, 이재학^a, 석재영^a, 양민양^{a*}**Silver Nanowire Anode-Based, Large-Area Indium Tin Oxide-Free Organic
Photovoltaic Cells Fabricated by the Knife Coating Method**Kyuhyo Han^a, Gunwoo Kim^a, Jaehak Lee^a, Jaeyoung Seok^a, Minyang Yang^{a*}^a Department of Mechanical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST),
291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea**ARTICLE INFO***Article history:*

| | | | |
|----------|----|---------|------|
| Received | 12 | January | 2015 |
| Revised | 19 | January | 2015 |
| Accepted | 20 | January | 2015 |

*Keywords:*Organic photovoltaics (OPVs)
Knife coating method
Silver nanowire
Indium tin oxide (ITO)
Transparent electrode**ABSTRACT**

Silver nanowire (AgNW) is a material that is increasingly being used for transparent electrodes, as a substitute for indium tin oxide (ITO), owing to its flexibility, high transmittance to sheet resistance ratio, and simple production process. This study involves manufacturing large-area organic photovoltaic cells (OPVs) deposited on AgNW electrodes. We compared the efficiency of OPVs with ITO and AgNW electrodes. The results verified that an OPV with an AgNW electrode performed better than that with an ITO electrode. Furthermore, by using the knife coating method, we successfully fabricated large-area OPVs without the loss of efficiency. Use of AgNW instead of ITO demonstrated that an OPV could be produced on various substrates by the solution process method, dropping the productions costs significantly. Additionally, by using the knife coating method, the process time and amount of wasted solution are reduced. This leads to an increase in the efficient fabrication of the OPV.

1. 서론

에너지 수요량이 늘어남에 따라 에너지원에 대한 수요 역시 늘어나고 있지만 석탄, 석유 등의 한정된 에너지원들은 고갈되어가고 있다. 뿐만 아니라, 기존 에너지원들을 사용할 때에 그로 인한 환경 오염 등의 문제로 인해 풍력, 지열, 태양 에너지 등의 대체 에너지원들에 대한 수요가 증가하고 있다. 특히 이들 중 태양 에너지를 이용한 태양광 발전은 낮은 비용과 무한한 에너지원이라는 측면에서 더욱 주목을 받고 있으며^[1], 그에 따라 태양전지에 관한 연구들

도 활발히 이루어지고 있다.

태양 전지의 종류 중 유기 태양전지는 유기 반도체들의 이종접합으로 음전하와 양전하를 분리시켜 각 전극으로 수송함을 통해 전류를 생산하는 태양전지로, 매우 낮은 제작비용과 다양한 응용방법으로 인해 차세대 태양전지 기술로 각광받고 있다^[2]. 유기 태양전지의 효율은 실리콘 태양전지에 비해 다소 낮지만, 결정이 아닌 유기 소재들을 사용하고 얇은 구조를 가지기 때문에 유연한 기판에 제작 가능하여 다양한 용도로 적용 가능할 뿐만 아니라 용액 공정 등의 간단한 공정과정을 통해 제작이 가능하여 제작 비용이 저렴하고

* Corresponding author. Tel.: +82-42-350-3264

Fax: +82-42-350-5224

E-mail address: myyang@kaist.ac.kr (Minyang Yang).

공정 시간이 짧다는 장점이 있다^{3,4)}.

이러한 유기 태양전지의 투명전극으로는 주로 인듐주석산화물 (ITO, indium tin oxide), 탄소나노튜브(CNT, carbon nanotube), 은 나노와이어(AgNW, silver nanowire) 등에 대한 연구가 이루어졌고⁵⁾, 이들 중 은 나노와이어가 ITO에 준하는 투과도와 전기 전도도를 가지고 있으며, 유연성이 뛰어나고 용액공정이 가능해서 ITO의 주목할 만한 대체재로써 보고되고 있다⁶⁻⁸⁾. 본 연구에서는 ITO를 대체할 투명전극으로써 은 나노와이어의 가능성을 파악해보고, 은 나노와이어 전극을 사용한 유기 태양전지를 제작하여 ITO전극을 사용했을 때와 비교 및 분석하였다. 또한, 나이프 코팅 기법을 통해 대면적에서 유기태양전지 소자를 제작하는데 성공하였으며, 앞서 만든 소자들과 성능 비교를 수행하였다.

2. 본 론

유기 태양전지에서 ITO 전극을 은 나노와이어로 대체했을 때의 결과를 비교하기 위해 ITO, 은 나노와이어 각각의 전극으로 같은 구조의 태양전지를 만들어 비교해 보았다. 그 과정으로 우선 ITO와 은 나노와이어를 코팅한 전극의 광학적 성능과 전기적 성능을 파악하기 위해 투과도와 면저항을 측정, 비교하였고, 그 후 각각의 전극들로 태양전지를 만들어 전류 밀도, 전압, 필 팩터(FF, fill factor), 광 변환 효율(PCE, power conversion efficiency) 등을 측정, 비교하였다. 나아가, 은 나노와이어 전극을 대면적화 했을 때의 면저항 균일도를 측정하였고, 대면적 은 나노와이어 전극을 기반으로 제작한 대면적 유기 태양전지의 전류 밀도, 전압, 필 팩터, 광 변환 효율을 측정하였다.

2.1 태양전지 소자의 구조 및 원리

본 연구에서 비교를 위해 제작한 유기 태양전지 소자의 구조는 Fig. 1(a)와 같다. 아래에서부터 기판으로는 유리 기판을 사용하였고, 양극으로는 각각 ITO와 은 나노와이어를 사용하였다. 정공수송층으로는 PEDOT:PSS(AI4083), 광활성층은 P3HT와 PCBM의 혼합물을 사용하였으며, 전자수송층으로 산화아연 나노입자 용액을 코팅하고 이 위에 유기이온 용액을 코팅하여 사용하였다^{9,10)}. 마지막으로 음극으로는 알루미늄을 사용하였다.

이러한 구조로 만든 유기 태양전지 소자의 에너지 준위 그래프는 Fig. 1(b)와 같다. 소자가 빛을 받으면 전자주개인 P3HT에서 여기된 전자가 전자받개인 PCBM으로 전이되며 전자수송층인 산화아연층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)을 거쳐 음극으로 전자가 방출되게 된다. 한편, 광에너지에 의해 전자가 여기된 P3HT에는 정공이 자연스럽게 형성되고, 이는 정공수송층인 PEDOT:PSS층의 HOMO(highest occupied molecular orbital)

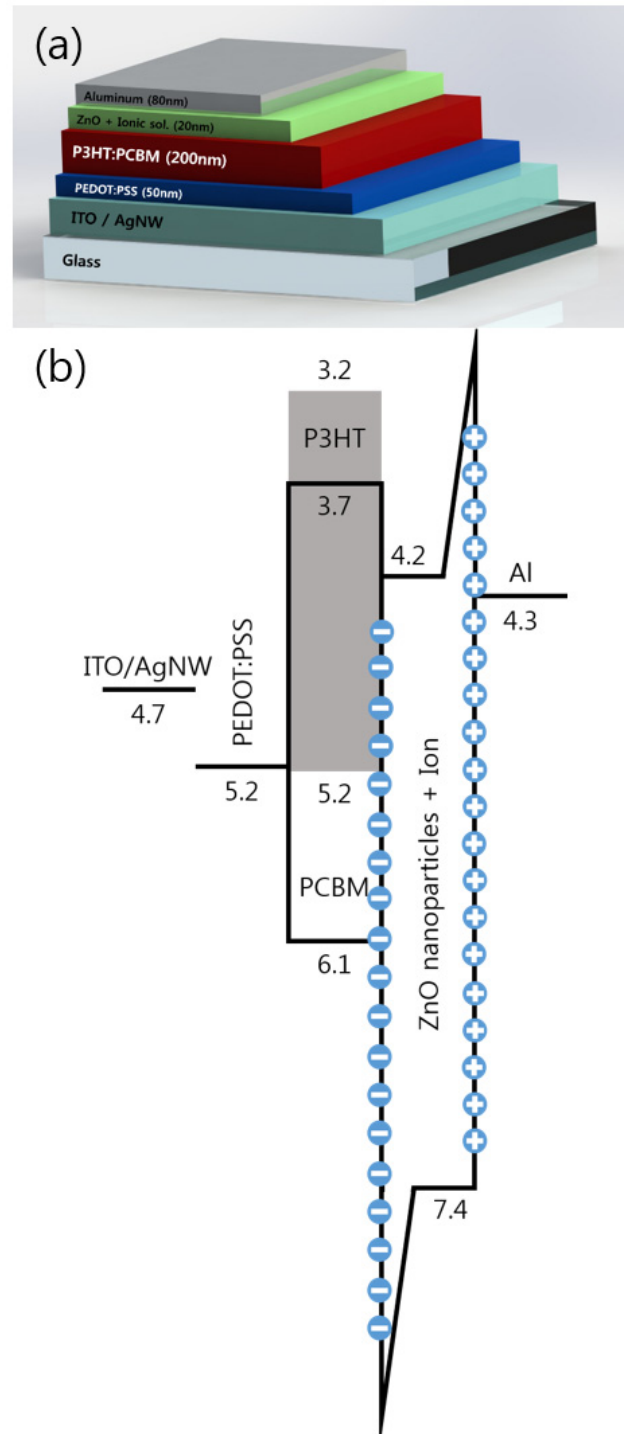


Fig. 1 (a) Device structure and (b) energy diagram of organic photovoltaic

를 거쳐 양극으로 정공이 방출되는 흐름을 형성한다. 결과적으로 광활성층을 중심으로 음극 방향으로 전자를, 양극 방향으로 정공을 방출하며 전기에너지를 발생시켜 태양전지의 기능을 수행한다. 이 때, 전자나 정공의 이송 과정에서 손실이 클수록 태양전지의 광 변환 효율이 줄어들기 때문에 각 물질의 에너지 준위는 소자의 성능에 큰 영향을 주는 변수라고 볼 수 있다. 전자수송층으로는

기준에 본 연구팀이 보고한 산화아연과 유기이온 복합구조를 사용했으며, 전자수송층 양 끝단의 일함수를 변화시켜 용액 공정으로 고성능의 전자수송층을 제작할 수 있게 하므로, 본 연구에 사용하였다^[9,10].

본 연구에서는 ITO를 대체하는 재료로써 은 나노와이어를 제시하였으며, 이 때의 일함수는 -4.7eV로 ITO의 에너지 준위와 유사하기 때문에 소자의 성능 저하를 야기하지 않고도 태양전지 소자를 구성할 수 있을 것으로 판단하였다.

2.2 실험

본 연구의 유기 태양전지 소자의 제조 과정은 다음과 같다. ITO 전극의 경우 180 nm 두께로 코팅된 유리 기판을 구입하여 사용하였고, 은 나노와이어 전극의 경우 0.4 wt% 은 나노와이어 용액을 유리 기판에 20 Ω/sq의 면저항을 갖도록 스핀 코팅한 후 열처리를 하여 제작하였다. 그 위로 PEDOT:PSS 용액의 원활한 코팅을 위해 표면을 친수성으로 만들어주는 오존 처리를 10분동안 한 후, PEDOT:PSS 용액을 2,500 rpm에 40초의 조건으로 스핀 코팅하였다. 다음으로 P3HT와 PCBM을 DCB(dichloro benzene)에 1:1로 섞은 2 wt% 혼합 용액을 제작하여 1300 rpm에 60초의 조건으로 스핀 코팅하고, 그 상단에 산화아연 나노입자가 분산된 용액을 2000 rpm에 20초 동안 스핀 코팅하였다. 이 때 사용된 산화아연 나노입자는 H. Weller에 의해 수정된 A. Henglein의 방법(modified Henglein method)을 이용하여 제작하였다.^[10] 마지막으로 TBABF4(tetrabutylammonium tetrafluoroborate)와 PEO(polyethylene oxide)를 포함하는 아세트나이트릴 이온 용액을 4000 rpm에 10초의 조건으로 스핀 코팅하였다. 이온층의 경우에는 산화 아연층 내부로 스며들어 별도의 층 두께를 형성하지 않는다. 마지막으로 음극인 알루미늄은 진공 증착기를 사용하여 증착하였다. 각 층의 두께는 Fig. 1(a)에 표시하였다.

대면적 유기 태양전지 소자의 경우 위와 같은 과정을 나이프 코팅 후 열처리를 하는 공정으로 스핀 코팅시와 같은 두께를 갖도록 각 층마다 나이프 갭을 변경하여 제작하였다. 은 나노와이어 전극의 경우 0.3 wt% 은 나노와이어 용액을 20 μm의 나이프 갭을 주어 코팅하였다. 그 다음 스핀 코팅시와 같이 오존 처리를 해준 후, PEDOT:PSS 용액을 20 μm의 나이프 갭으로 코팅하였다. 그 후 P3HT와 PCBM의 혼합 용액을 30 μm의 나이프 갭을 주어 코팅하고, 산화아연 나노입자층과 이온층을 각각 20 μm의 나이프 갭으로 순서대로 코팅하였다. 알루미늄 전극의 경우 스핀 코팅시와 같은 방법으로 증착하였다.

상기의 과정을 통하여 은 나노와이어 전극을 사용할 경우, 음극인 알루미늄을 제외한 모든 층을 간단한 용액 공정을 통해 제작할 수 있었다. 그러므로 진공에서 스퍼터링 기법을 사용하여 제작해야

하는 ITO에 비해 저온, 대기압 하에서 간단한 공정으로 제작할 수 있는 은 나노와이어 전극은 경쟁력을 가지고 있다.

2.3 전극 비교 및 분석

앞서 제시된 과정으로 제작된 유기 태양전지 소자들의 성능을 비교하기 위해, 우선 ITO 전극과 은 나노와이어 전극 자체의 성능을 비교해보았다. 유기 태양전지의 양극은 투명전극으로 구성해야 하기 때문에 전기적인 특성과 광학적인 특성을 동시에 만족시키는 것이 매우 중요하므로 그 지표로서 전극의 면저항과 투과도를 측정, 비교하였다. 면저항은 4포인트 측정기를 통해, 투과도는 Thermo Scientific사의 분광 광도계를 통해 가시광선 근처의 파장대 영역에서 측정을 수행하였다.

Fig. 2(a) 안의 표에 측정된 ITO 전극과 은 나노와이어 전극의 평균 투과도와 면저항 값이 기록되어 있다. 가시광선 근처 영역에서 ITO와 은 나노와이어 전극의 평균 투과도는 각각 88.92%, 90.31%로 은 나노와이어가 ITO보다 다소 높은 것을 확인하였다. Fig. 2(a)는 분광 광도계에 아무 것도 코팅하지 않은 유리기판의

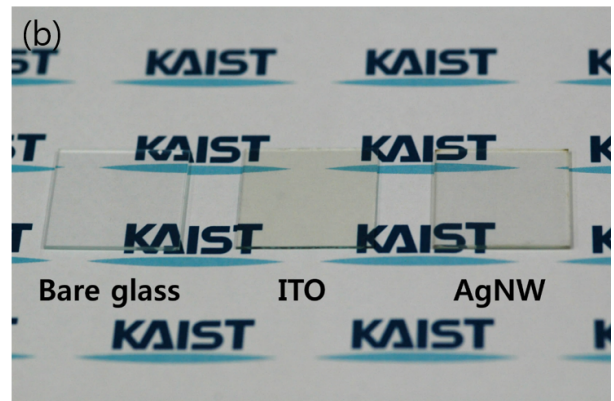
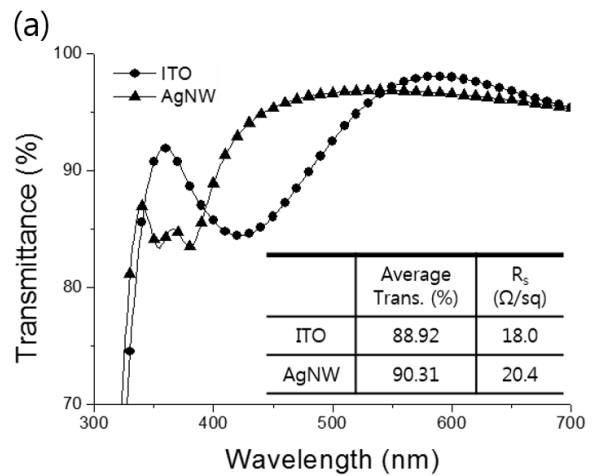


Fig. 2 Comparison of ITO and AgNW transparent electrode: (a) transmittance spectra (bare glass T=100%) and sheet resistance, (b) naked eye image of transparent anodes coated on glass substrate

투과율을 기준값으로 잡았을 때의 ITO 전극과 은 나노와이어 전극의 투과율 그래프이다. 은 나노와이어가 ITO에 비해 400 nm 이상의 파장 대역에서 높은 투과율을 보이는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 실제 투명전극 시편을 통해서도 확인을 할 수 있는데, Fig. 2(b)는 육안으로 보이는 전극의 투과도 차이를 비교한 사진으로, 도시된 사진을 보면 ITO 전극이 은 나노와이어 전극에 비해 약간의 황색을 띠는 것을 볼 수 있다. 이는 400 nm 이상의 파장 대역에서 균일한 흡수율을 가지는 은 나노와이어와는 달리 ITO는 파장대에 따라 투과도가 변하기 때문에 나타나는 현상이다. 이 사진에서 비교된 세 종류의 시편을 보면 ITO 전극의 색상이 가장 탁하고, 은 나노와이어 전극은 오히려 순수한 유리가판을 가까울 정도로 투명함을 알 수 있다. 전기전도도 특성의 경우, ITO 전극이 은 나노와이어 전극보다 다소 낮은 면저항 값을 가지므로, 상대적으로 높은 전기전도도를 가진다고 볼 수 있다. 결과적으로 은 나노와이어 전극은 ITO 전극에 비해 전기적인 특성은 부족하지만 투과도가 높음으로써 투명전극의 특성을 보완한다고 볼 수 있다.

2.4 소자 비교 및 분석

앞서 비교한 투명전극을 기반으로 유기 태양전지를 제작하여 그 성능을 비교해 보았다. 측정 항목은 단락 전류밀도, 개로 전압, 필 팩터, 광 변환 효율을 선정하여 McScience사의 인공태양광 조사 장치를 통해 측정하였다.

Table 1 Photovoltaic performances of OPV based on ITO and AgNW transparent electrodes

| Anode Material | PCE (%) | FF (%) | V _{oc} (V) | J _{sc} (mA/cm ²) |
|----------------|---------|--------|---------------------|---------------------------------------|
| ITO | 2.36 | 53.26 | 0.58 | 7.59 |
| AgNW | 2.42 | 46.88 | 0.64 | 8.03 |

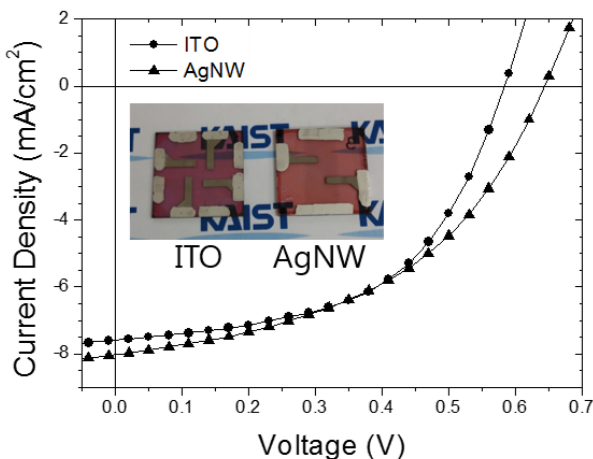


Fig. 3 The J-V device performance of OPV based on ITO and AgNW transparent electrodes

측정된 결과들은 Fig. 3과 Table 1에 도시하였다. Fig. 3은 ITO와 은 나노와이어 전극 태양전지의 전압에 따른 전류밀도의 그래프이고, Table 1은 각각의 지표들의 측정된 값이다. 전압과 필 팩터의 경우 ITO가 은 나노와이어에 비해 높게 나왔지만, 은 나노와이어의 단락 전류와 개로 전압이 ITO보다 높아 최종적으로 광 변환 효율은 은 나노와이어가 ITO보다 근소하게 높음을 확인할 수 있다. 따라서 은 나노와이어 전극을 사용하면 ITO 전극을 사용하는 경우와 비슷한 성능을 가지는 유기 태양전지 소자를 제작할 수 있다는 결과를 얻을 수 있었다.

은 나노와이어 전극으로 제작한 유기태양전지가 ITO로 제작한 유기태양전지에 비해 낮은 필 팩터를 가지는 이유는 표면 조도가 좋지 않아 전류의 누출이 있기 때문이다. 이처럼 ITO에 비해 낮은 전도도와 필 팩터를 가지는 은 나노와이어 전극으로 제작한 태양전지가 효율에서는 오히려 우세한 면을 보인 이유는 무작위로 배열된 은 나노와이어의 격자구조가 기판을 투과하며 들어오는 입사광의 산란을 야기하기 때문에 광자를 광활성층의 더 많은 공간으로 전달해주는 효과가 있었을 것이라 예상된다. 결과적으로 은 나노와이어 전극은 유기 태양전지의 제작에 있어서 널리 사용되고 있는 ITO 전극을 대체하기에 무리가 없음을 확인하였다.

2.5 대면적 소자

상기 과정들을 통해 은 나노와이어 전극의 성능이 ITO 전극의 성능에 준하는 성능을 가졌음을 확인하였다. 하지만 유기 태양전지를 상용화하기에는 소자의 면적이 매우 작다는 한계가 있었다. 따라서 소자 성능의 큰 저하 없이 대면적화가 가능한지에 대해 확인해보았다.

스핀 코팅 기법은 대면적 소자를 제작할 때에는 용액 소모율이 매우 크고 균일도가 좋지 않다는 단점이 있기 때문에 대면적 유기 태양전지를 제작하기 위해 서 나이프 코팅 방법을 이용하였다. 나이프 코팅 기법은 가장 널리 사용되는 대면적 코팅 기법으로써 기판과 나이프 사이의 간격을 조절하여 설정된 간격만큼 이격된 나이프가 유체를 긁어내면서 원하는 두께만큼 용액을 코팅하는 기법이다. 나이프 코팅 방법은 값싸고 간단한 공정을 가진다는 장점이 있으며, 매우 생산성이 높은 롤 투 롤 코팅 공정에 적용하기 쉬워 연구실 또는 산업 현장에서 활용 가치가 높다^[11]. Fig. 4(a)의 나이프 코팅 장비를 사용하여 실험을 수행하였다.

대면적 소자를 제작함에 있어 코팅의 균일도는 가장 중요한 요소들 중 하나이므로, 은 나노와이어 전극을 제작 후 면적을 나누어 각각의 면적들의 면저항을 측정하여 코팅이 균일한지 확인하였다. Fig. 4(b)는 나이프 코팅으로 제작한 은 나노와이어 투명전극으로 육안으로 볼 때에는 코팅의 균일도에 큰 차이가 없다. 이를 검증하기 위해 4포인트 측정기를 통해 사진 속 전극의 여섯 면적들의 저

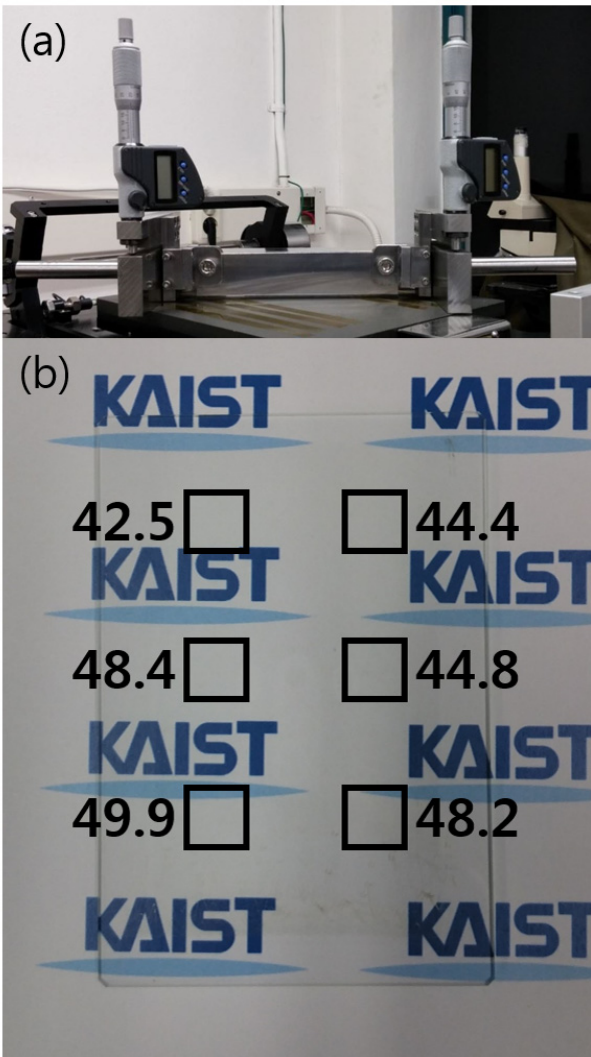


Fig. 4 (a) Knife coating machine (b) naked eye image and partial sheet resistance of large-area AgNW transparent electrode

Table 2 Photovoltaic performances of OPVs based on AgNW transparent electrodes by spin coating and blade coating method

| Coating Method | PCE (%) | FF (%) | V _{oc} (V) | J _{sc} (mA/cm ²) |
|----------------|---------|--------|---------------------|---------------------------------------|
| Spin Coating | 2.42 | 46.88 | 0.64 | 8.03 |
| Knife Coating | 2.10 | 43.18 | 0.54 | 9.01 |

항을 측정해 보았다. 그 결과 약간의 오차는 있었지만 전체적으로 40 Ω/sq대의 저항을 나타내어 대체적으로 균일하게 코팅되어 있음을 확인했다.

위와 같은 균일한 대면적 은 나노와이어 전극을 바탕으로 나이프 코팅 방법을 이용해 대면적 유기 태양전지 소자를 제작하였다. 제작된 대면적 유기 태양전지 소자의 성능을 측정한 결과는 Fig. 5와 Table 2에 명시되어 있다. Table 2를 보면 대면적 유기 태양전지 소자는 앞서 만든 소면적 유기 태양전지 소자에 비해 면적이

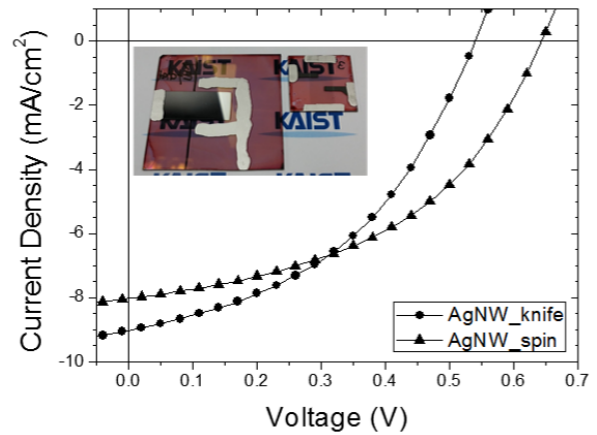


Fig. 5 The J-V device performance of OPVs based on AgNW transparent electrodes by spin coating and blade coating method

넓기 때문에 그만큼 전류의 누출이 더 생겨 비교적 낮은 필 팩터를 가지지만, 보다 높은 단락 전류밀도를 가지고 있었다. 그 결과 광 변환 효율이 대면적 유기 태양전지 소자에서 근소하게 낮지만, 큰 성능의 저하는 없음을 확인할 수 있었다. 이는 은 나노와이어 전극이 대면적에서도 나이프 코팅 기법을 통해 ITO 전극을 대체할 수 있는 재료로써 사용될 수 있음을 나타낸다.

3. 결론

본 연구에서는 유기 태양전지의 전극으로써 일반적으로 사용되고 있는 ITO 전극을 은 나노와이어 전극으로 대체했을 때의 성능을 비교하였다. 나아가 은 나노와이어 전극을 나이프 코팅 기법을 통해 대면적으로 제작했을 때의 유기 태양전지 소자의 성능을 확인하였다. 그 결과 은 나노와이어는 ITO를 성공적으로 대체할 수 있는 투명 전극 재료라는 결론을 도출해낼 수 있었다. 또한, 은 나노와이어 전극은 ITO 전극에 비해 간단한 공정과 낮은 비용으로 제작이 가능할 뿐만 아니라, 취성을 띄는 ITO 전극에 비해 뛰어난 유연성을 가지고 있기 때문에 다양한 기판에 제작이 가능하여 경제성, 활용성의 측면에서 오히려 ITO 전극보다 경쟁력이 있다고 볼 수 있다. 이는 유기 태양전지의 장점인 유연성과 경제성을 성능을 낮추지 않으면서 강화시킨다는 점에서 의미가 있다.

뿐만 아니라 ITO 전극의 경우 고진공을 요구하는 스퍼터링 공정을 이용하여 제작되므로 대면적 소자를 제작하려면 매우 큰 진공 챔버가 필요하고, 그에 따라 생산설비 비용, 생산성 등에서 대면적 소자의 투명전극으로 사용되기에는 어려움이 많다. 반면 본 연구에서 제시하는 나이프 코팅 방법을 이용한 은 나노와이어 투명전극의 경우, 대기 중에서 대면적의 투명전극을 생산성 있는 공정을 통해 제작할 수 있게 하므로 향후 대면적 투명전극을 필요로 하는 소자

에 쓰이기에 아주 적합하다고 평가할 수 있다. 또한, ITO 전극을 은 나노와이어 전극으로 대체함을 통해 음극인 알루미늄층을 제외한 모든 층을 용액 공정으로 제작할 수 있어 생산성, 경제성에서의 경쟁력을 보다 더 갖출 수 있을 것이라 기대된다.

후 기

본 연구는 BK21 PLUS 사업 및 한국연구재단의 중견연구자지원 사업(2012-010307)의 지원을 받아 이루어졌습니다.

References

- [1] Lee, J.Y., Yoo, S.H., Kim, B.J., 2012, Toward the Commercialization of Organic Photovoltaic Cells, *Physics & High Technology*, 20-30.
- [2] Conibeer, G., 2007, Third-generation Photovoltaics, *Mater. Today*, 10:11 42-50.
- [3] Yu, G., Gao, J., Hummelen, J.C., Wudl, F., Heeger, A.J., 1995, Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiency via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions, *Science*, 270:5243 1789-1791.
- [4] Sasajima, I., Uesaka, S., Kuwabara, T., Yamaguchi, T., Takahashi, K., 2010, Flexible inverted polymer solar cells containing an amorphous titanium oxide electron collection electrode, *Org. Electron.* 11:6 1136-1140.
- [5] Hecht, S., Hu, L.B., Irvin, G., 2011, Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures, *Adv. Mater.* 23:13 1482-1513.
- [6] Zeng, X.Y., Zhang, Q.K., Yu, R.M., Lu, C.Z., 2010, A New Transparent Conductor: Silver Nanowire Film Buried at the Surface of a Transparent Polymer, *Adv. Mater.* 22:40 4484-4488.
- [7] Lee, J.Y., Connor, S.T., Cui, Y., Peumans, P., 2008, Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes, *Nano Lett.* 8:2 689-692.
- [8] Hu, L.B., Kim, H.S., Lee, J.Y., Peumans, P., Cui, Y., 2010, Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowire Electrodes, *ACS Nano* 4:5 2955-2963.
- [9] Youn, H.S., Yang, M.Y., 2010, Solution processed polymer light-emitting diodes utilizing a ZnO/organic ionic layer with Al cathode, *Appl. Phys. Lett.* 97:24 243302.
- [10] Jeon, K.M., Youn, H.S., Kim, S.B., Shin, S.B., Yang, M.Y., 2012, Fabrication and characterization of WO₃/Ag/WO₃ multilayer transparent anode with solution-processed WO₃ for polymer light-emitting diodes, *Nanoscale Res. Lett.* 7:1 253.
- [11] Pacholski, C., Kornowski, A., Weller, H., 2002, Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods, *Angew. Chem. Int. Edit.* 41:7 1188-1191.
- [12] Krebs, F.C., 2009, Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 93:4 394-412.