

## 연성 플라스틱 기판위에 스프레이 코팅방법으로 제조한 유·무기 보호막의 특성

이상희 · 장호정<sup>†</sup>

단국대학교 전자전기공학과

### Properties of Organic-Inorganic Protective Films on Flexible Plastic Substrates by Spray Coating Method

Sang Hee Lee, and Ho Jung Chang<sup>†</sup>

Department of Electronics and Electrical Engineering, Dankook University, 152, Jukjeon-ro, Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 16890, Korea

(Received December 18, 2017; Corrected December 21, 2017; Accepted December 26, 2017)

**초 록:** 태양전지와 같은 광전소자의 특성 및 신뢰성 유지하기 위해서는 수분과 산소 등으로 부터 소자 내부가 보호되어야 한다. 본 연구는 여러 연성(flexible) 플라스틱 기판위에 유·무기 복합 보호막을 스프레이코팅 방법으로 형성하여 공정 조건(노즐 위치, 박막 두께, 기판 구성)에 따른 소자의 보호특성을 연구하였다. 사용된 복합 보호막 재료로서 PVA (polyvinyl alcohol)와 SA(sodium alginate) 혼합 유기 물질(P.S)에  $Al_2O_3$ (P.S+ $Al_2O_3$ )과  $SiO_2$ (P.S+ $SiO_2$ ) 나노 분말을 혼합하여 유·무기 복합 보호막 용액을 합성하였다. 플라스틱 기판 위에 코팅한 보호막의 두께가 5  $\mu m$ 에서 91%의 투과율을 나타내었으며 78  $\mu m$ 에서 178  $\mu m$ 로 두께가 증가할 경우 광 투과율은 81.6%에서 73.6%으로 감소하였다. 또한 합성한 P.S+ $Al_2O_3$  복합 재료를 사용하여 PEN(polyethylene naphthalate), PC(polycarbonate) 단일 플라스틱 기판과 Acrylate film과 PC 이중막(Acrylate film/PC double layer) 구조와  $Al_2O_3$  무기박막과 PEN 이중막( $Al_2O_3$  film/PEN double layer) 구조의 기판 위에 P.S+ $Al_2O_3$  용액을 사용하여 수분투과도(water vapor transmission rate, WVTR)와 표면형상 등을 측정하여 최적의 보호막 구조를 확인하였다. 즉,  $Al_2O_3$  film/PEN 이중막 기판위에 형성한 보호막의 수분투과 값은 0.004  $gm/m^2$ -day로 가장 우수한 내 투습 특성을 나타내었다.

**Abstract:** The solar cells should be protected from the moisture and oxygen in order to sustain the properties and reliability of the devices. In this research, we prepared the protection films on the flexible plastic substrates by spray coating method using organic-inorganic hybrid solutions. The protection characteristics were studied depending on the various process conditions (nozzle distance, thicknesses of the coatings, film structures). The organic-inorganic solutions for the protection film layer were synthesized by addition of  $Al_2O_3$  (P.S+ $Al_2O_3$ ) and  $SiO_2$  (P.S+ $SiO_2$ ) nano-powders into PVA (polyvinyl alcohol) and SA (sodium alginate) (P.S) organic solution. The optical transmittances of the protection film with the thicknesses of 5  $\mu m$  showed 91%. The optical transmittance decreased from 81.6% to 73.6% with the film thickness increased from 78  $\mu m$  to 178  $\mu m$ . In addition, the protective films were prepared on the PEN (polyethylene naphthalate), PC (polycarbonate) single plastic substrates as well as the Acrylate film coated on PC substrate (Acrylate film/PC double layer), and  $Al_2O_3$  film coated on PEN substrate ( $Al_2O_3$  film/PEN double layer) using the P.S+ $Al_2O_3$  organic-inorganic hybrid solutions. The optimum protection film structure was studied by means of the measurements of water vapor transmittance rate (WVTR) and surface morphology. The protective film on PEN/ $Al_2O_3$  double layer substrate showed the best water protective property, indicating the WVTR value of 0.004  $gm/m^2$ -day.

**Keywords:** organic-inorganic hybrid solution, protection film, spray coating, PVA,  $Al_2O_3$ , WVTR

## 1. 서 론

최근 CIGS (Cu, In, Ga, Se)로 대표되는 연성(flexible) 태양전지는 다양한 형태와 크기로 제작되고 있으며 일반 전

기기는 물론 고속도로 표시등, 자동차, 건물 등의 전력 원으로서 광범위한 적용을 위해 노력하고 있다. 특히 최근에는 IoT(internet of things) 시스템과 광전자 응용 기술이 결합하여 무인 자동차, 무인 비행기 등의 스마트 교통

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: hjchang@dankook.ac.kr

© 2017, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

수단과 스마트 온실, 스마트 시티 등에 적용 가능한 주 전력 원으로서 응용 분야를 확장해가고 있는 추세이다.<sup>1-3)</sup> 또한 연성을 갖는 태양전지의 경우 유리 기판 모듈에 비해 기계적 특성이 우수한 장점을 갖고 있다. 그러나 휨성 태양전지는 강한 태양광에 노출되어야 하며 때로는 열악한 환경의 실외에서 사용됨에 따라 태양전지 소자를 보호하기 위한 보호막(protective film)이 반드시 필요하다. 결국 이러한 보호막을 통해 외부의 수분과 산소의 침투를 방지하는 소자 보호성능이 매우 우수하여야 한다.<sup>4-9)</sup> 동시에 태양에너지를 전기에너지로 변환하는 광전변환 소자로서 보호막의 광 투과율이 우수하여야 한다. 지금까지 연성 CIGS 태양전지의 보호막은 일반적으로 상부 층에 EVA(ethylene-vinyl acetate) 필름을 라미네이션(lamination) 열 압착 공정을 통하여 보호박막을 형성하여 수분과 산소의 침투를 방지하여 왔다.<sup>10)</sup> 그러나, 이러한 라미네이션 열 압착은 공정이 복잡하고 시간이 길어서 광범위한 응용에 장애요인이 되고 있다. 또한 태양전지와 EVA 필름 사이에 기포 없이 접착하는 기술 또한 어려운 것으로 알려지고 있으며, EVA 필름의 비교적 낮은 광 투과율 등 여러 문제점들이 제기되고 있다.<sup>11)</sup> 본 연구에서는 이러한 EVA 보호 필름을 대체하기 위해 공정이 단순하고 광 투과율을 개선할 수 있는 새로운 유·무기 복합 보호 용액을 합성하여 스프레이 코팅(spray coating) 방법으로 PEN(polyethylene naphthalate), PC(polycarbonate) 연성 플라스틱기판 위에 유·무기 보호막을 형성하였다. 또한 PC 플라스틱기판 위에 Acrylate film을 코팅한(Acrylate film/PC) 이중막(double layer) 구조의 기판과 PEN 기판위에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 무기박막을 증착한(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PEN) 이중막 구조를 가지는 기판위에 복합 보호막을 형성하여 투습 현상과 광학적 특성을 비교, 연구하였다.

## 2. 실험 방법

먼저, 연성 플라스틱 기판 상부 층에 스프레이코팅을 위한 유·무기 복합 보호막용 용액을 제조하였다. 이를 위해 바이알(vial) 용기에 8 wt% 농도를 가지는 PVA(polyvinyl alcohol) 유기물질 합성을 위해 DI(deionized) water와 혼합하여 95°C 온도에서 교반 봉(magnetic stirring bar)을 사용하여 24 시간 충분히 교반하여 용해하였다. 또한 SA(sodium alginate) 유기 재료를 DI water에 2 wt%의 농도로 혼합하여 25°C 온도에서 PVA 용액의 합성으로 보호막 용액을 준비하였다. 이렇게 제조한 PVA 용액 속에 SA 용액을 40 wt%의 비율로 혼합하여 상온에서 24 시간 교반하여 유기보호막 용액을 합성하였다. 이때 PVA와 SA는 자외선(ultraviolet, UV)에 노출되어 경화가 발생하는 것을 방지하여 성능이 우수한 유기 용액을 제조할 수 있다. 최종적으로 광학적, 기계적 특성이 우수한 유·무기 복합 보호 용액을 합성하기 위해 이미 제조한 PVA와 SA 합성 용액에 약 30~40 nm 크기의 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노 분

산액을 20 wt% 비율로 첨가하여 스프레이코팅용 복합 용액을 제조하였다. 본 연구에서는 PVA와 SA 혼합 유기 물질(PVA+SA, P.S)을 주성분으로 하여 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 무기 나노분말을 첨가하여 3종류의 유기 또는 유·무기 복합(PS+SiO<sub>2</sub>,와 PS+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 보호용액을 제조하였다. 이때 SA 유기 물질과 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 무기 분말의 합성비율은 이전 실험을 통하여 최적화 할 수 있었다.<sup>12)</sup> 제조한 유·무기 복합 용액을 사용하여 스프레이 코팅에 의한 보호막을 형성하기 위하여 연성 플라스틱 기판을 준비하였다, 플라스틱 기판으로는 PET (polyethylene terephthalate), PC (polycarbonate), Acrylate film/PC, EVA 필름 그리고 PEN (polyethylene naphthalate) 필름을 가로 10 cm, 세로 10 cm의 크기로 절단한 후 DI water로 채워진 초음파 세척기로 60°C의 온도에서 10분간 세척하고 질소가스로 DI water를 제거, 건조하였다. 다음으로 세척한 여러 종류의 플라스틱 기판 위에 스프레이 코팅 장치를 사용하여 보호막을 형성하였다. 이때 스프레이 코팅 조건은 0.3 mm의 노즐(nozzle) 사이즈, 0.2 MPa 분사 압력으로 고정하였고, 분사거리는 3~10 cm 범위로 조절하여 최적 분사거리를 확인하고자 하였다. 보호막으로 코팅된 기판의 수분을 일차적으로 증발시키기 위해 80°C에서 10 분간 soft-baking 후 UV 조사기로 20 초간 노출시켜 가교 반응을 시킨 후 마지막으로 95°C에서 20 분간 진공오븐에서 hard-baking하여 열 경화하였다. 스프레이코팅 분사과정부터 마지막 hard-baking 과정까지를 1 cycle로 정하여 두께에 따른 특성 변화를 관찰하기 위해 1~10회 반복 코팅하여 보호막의 두께를 5 μm~178 μm로 변화시켜 특성을 조사하였다. 또한 박막의 소자 보호 특성을 개선하기 위해 ALD (atomic layer deposition) 방법으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 약 70 nm 두께로 PEN 기판(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film/PEN)위에 형성하여 유·무기 복합 보호막을 형성하였다. 이를 통해 연성 플라스틱 기판 위에 여러 종류의(PC, Acrylate film/PC, EVA, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film/PEN) 보호막을 형성하여 특성을 비교, 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

태양전지의 우수한 성능을 유지하기 위하여 소자 보호막으로서 갖추어야 할 중요 특성은 높은 광 투과율과 우수한 습기 및 산소 차단 능력을 동시에 보유하여야 한다. 본 연구에서는 이러한 관점에서 공정조건에 따른 보호박막의 광 투과율과 수분 투과도(water vapor transmission rate, WVTR) 특성을 주요 평가 항목으로 설정하여 연구하였다.

Fig. 1에서는 3종류 [PVA+SA (P.S), P.S+SiO<sub>2</sub>, P.S+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]의 유·무기 복합 보호 용액에 대해 파장에 따른 광 투과율을 측정된 그래프이다.<sup>13-14)</sup>

본 연구에서는 보호막의 기계적 특성 개선을 위하여 유기 물질에 무기 나노 분말을 분산하여 유·무기 복합 용액을 합성하였다. 그 결과, 무기 물질이 첨가되지 않은

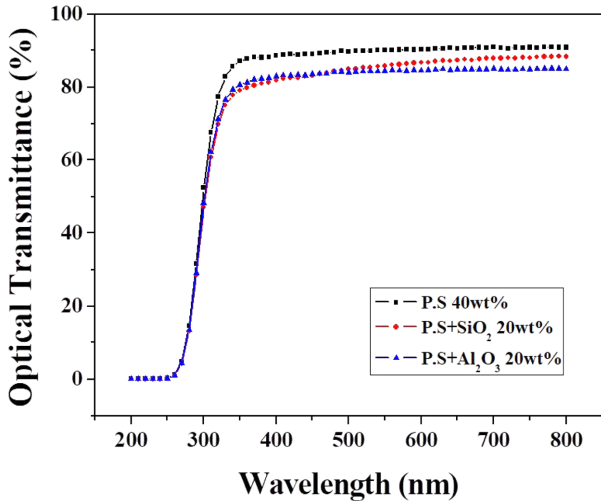


Fig. 1. Optical transmittances of the different protective solutions such as PVA and SA (P.S) organic materials, and PS with SiO<sub>2</sub> (P.S+SiO<sub>2</sub>) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (P.S+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) hybrid materials.

PVA+SA (P.S) 유기 보호 용액의 광투과율은 약 91%를 나타내었다. 그러나 P.S 유기용액에 SiO<sub>2</sub> (P.S+SiO<sub>2</sub>), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (P.S+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 나노 분말을 첨가함으로써 광투과율은 약 85%로 다소 감소하였다. 이는 격자이론에 따라 무기 분말 입자가 입사하는 광원을 굴절시켜 광 투과를 방해하는 결과로 판단된다. 특히, 무기 나노 분말을 첨가함으로써 열 안정성과 견고한 기계적 성질을 만족시키며 유기화합물의 유연한 성질을 모두 만족시키는 유·무기 복합용액이 수분 침투로부터 우수한 보호 특성이 유지될 수 있을 것으로 기대된다.<sup>15-17)</sup>

Fig. 2는 PET 플라스틱 기판위에 코팅된 보호막과 스프레이 노즐 거리에 따른 광 투과율을 보여주고 있다. 스프레이 코팅 공정에서 분사 압력과 거리가 보호막의 형상에 영향을 미칠 수 있다. 본 연구에서는 분사 압력을 0.2 MPa로 고정하고 분사 거리에 따른 광 투과율을 분석

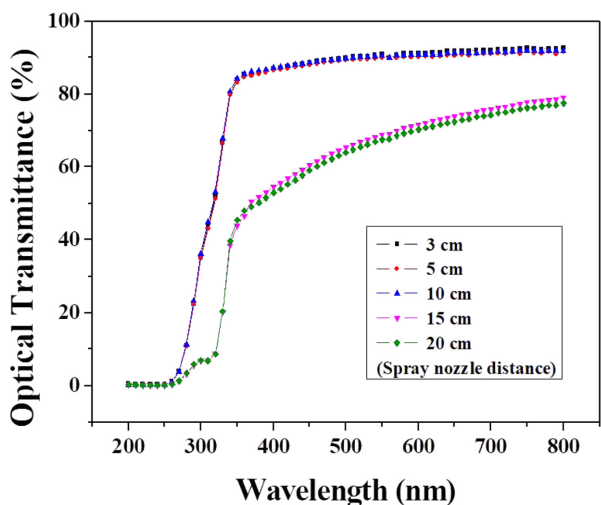


Fig. 2. Optical transmittance of the protective films on PET substrates with various spray nozzle distances from substrate.

하였다. 그림에서 보는 바와 같이 3~10 cm 거리 범위에서 350 nm 파장 이상에서 86%의 우수한 광 투과율을 나타내었다. 그러나 기판과의 거리가 15 cm 이상 멀어짐에 따라 광 투과율이 약 70% 이하로 급격히 감소하고 동시에 입사광의 파장 범위에 따라 투과율의 변화를 보여주었다 이러한 결과는 15 cm와 20 cm로 노즐 거리가 멀어짐에 따라 기판 표면에 코팅되는 보호 용액의 박막 균일도가 저하하여 파장에 따른 광 투과율 변화와 투과율 감소를 가져온 것으로 판단된다. 따라서 본 실험에서는 스프레이코팅 분사 거리를 10 cm로 최적화하여 모든 기판 위에 스프레이 코팅에 의한 P.S+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유·무기 복합 보호막을 형성하였다.

Fig. 3은 P.S+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유·무기 복합 보호막의 두께에 따른 광투과율을 측정된 그래프이다. PET 플라스틱 기판 위에 복합 보호막의 두께가 5 μm에서 78 μm로 증가함에 따라 350 nm 이상의 파장에서 광 투과율은 약 91.5%에서 81.4%로 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 178 μm로 두껍게 코팅한 시료의 경우 광투과율이 크게 감소하였으며 350~800 nm 파장 범위에서 약 65.7~79.5%의 투과율을 나타내었다. 본 실험에서는 박막 코팅 시 보호막 두께가 증가하게 되면 광투과율의 감소와 더불어 입사 파장에 따라 광 투과율이 변화되는 결과를 나타내었다. 연성 CIGS 태양전지 보호막으로 주로 사용되고 있는 EVA 필름의 경우 약 79%의 광 투과율을 나타내어 본 연구에서 합성한 유·무기 복합 보호막에 비해 다소 낮은 투과율을 보여주었다. 본 연구에서는 태양전지 소자에 입사되는 우수한 광투과율과 수분 투과방지 효과를 고려하여 복합 보호막의 두께를 78 μm로 고정하여 이후 실험을 진행하였다.

다음으로 태양전지 보호막 특성 중 가장 중요한 평가요소인 내 투습 특성을 확인하였다.

Fig. 4는 P.S+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유·무기 복합보호 용액을 사용하

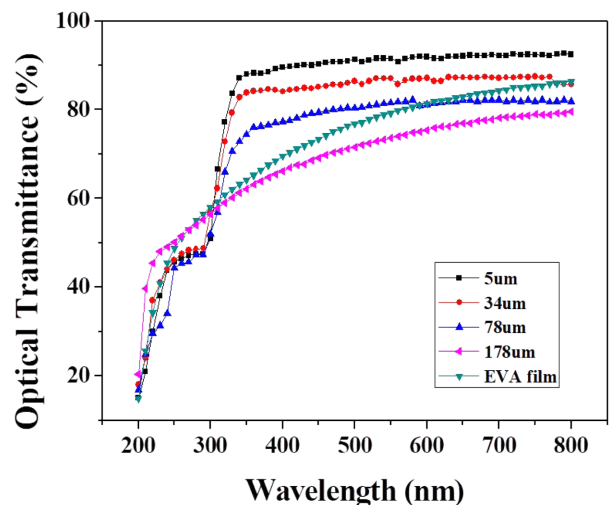


Fig. 3. Optical transmittance of the EVA film and protective films with various thicknesses of 5 to 178 μm coated on PET substrates.

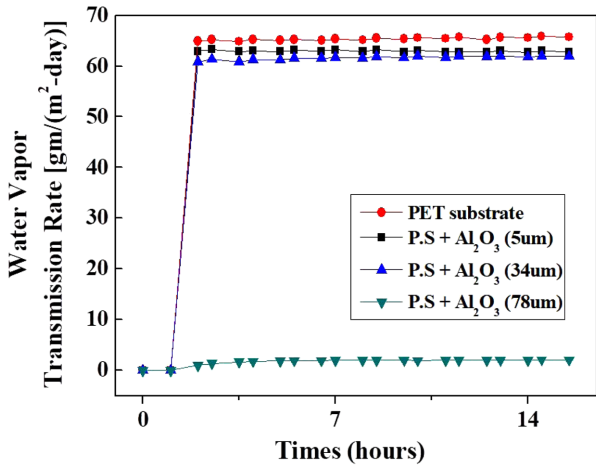


Fig. 4. WVTR values of the PET bare substrate and protective films with different thicknesses using PVA and sodium alginate (P.S) with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material (P.S+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) coated on PET substrate.

여 PET 기판 위에 박막 두께에 따른 수분 투과도 값을 측정하였다. 측정결과 보호막이 코팅 되지 않은 PET 기판 자체의 수분 투과도는 약 65 gm/m<sup>2</sup>-day의 매우 높은 값을 나타내었으며 박막 두께가 약 34 μm의 경우 다소 개선되어 수분 투과도 값이 약 60 gm/m<sup>2</sup>-day 보여주었다. 그러나 박막 두께를 78 μm로 증가할 경우 수분 투과도 값이 0.1 gm/m<sup>2</sup>-day으로 크게 감소하였다. 보호막의 두께가 증가할 경우 수분 투과도가 감소하는 것은 동일한 측정 조건에서 막 두께의 증가가 수분의 침투를 지연시킬 수 있음을 의미한다. 즉, 광투과율을 고려하지 않고 유·무기 복합 보호막의 두께를 증가시킬 경우 수분 투과도가 크게 개선되는 경향을 보여주고 있다.

Fig. 5는 P.S+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유·무기 복합 용액을 사용하여 PC와 PEN 단일 플라스틱 기판과 Acrylate film/PC 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

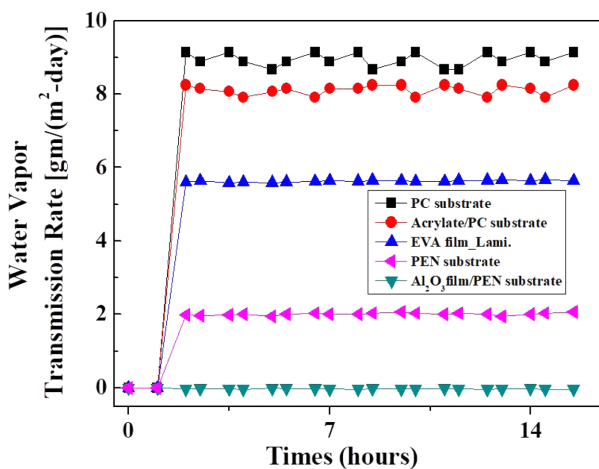


Fig. 5. WVTR values of various protective films of polycarbonate (PC), polyethylene naphthalate (PEN) substrates, ethylene-vinyl acetate (EVA) laminated film (EVA\_lami.), Acrylate film coated on PC substrate (Acrylate/PC double layer) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film coated on PEN substrate (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film /PEN double layer).

Table 1. WVTR values of various protective films coated on different plastic substrates such as polycarbonate (PC), polyethylene naphthalate (PEN) substrates, ethylene-vinyl acetate (EVA) laminated films (EVA\_lami.), Acrylate film and PC double layer (Acrylate film/PC), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PEN double layer (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film/PEN).

Substrate Types	Rate.[gm/(m <sup>2</sup> -day)]
PC	9.14
Acrylate/PC	8.24
PEN	2.06
EVA Film(Lami.)	5.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Film/PEN	0.004

film/PEN 이중 박막을 가지는 여러 종류의 기판 위에 보호막을 78 μm 두께로 코팅한 후 수분 투과도를 측정하였다. 그 결과 PC 단일 기판과 Acrylate film/PC 이중 박막을 가지는 기판의 경우 8.2~9.3 gm/m<sup>2</sup>-day의 비교적 높은 수분 투과도를 나타내었다. 한편, PEN 기판의 경우 약 2.1 gm/m<sup>2</sup>-day 값을 보여 주어 역시 수분 침투가 비교적 잘 일어남을 확인하였다. 그러나 PEN 기판 위에 ALD 장비로 70 nm 두께의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 증착한 이중 박막구조의 연성 시편에서는 수분 투과도 값이 약 0.004 gm/m<sup>2</sup>-day로 매우 우수한 내 투습 특성을 나타내었다. 결국, 유·무기 복합 보호막 사이에 무기 박막 층을 추가로 도입한 경우 수분 투과도 성능이 크게 개선되었으며, 이는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 무기 박막의 치밀한 결정 구조가 수분의 침투를 억제하기 때문으로 판단된다. 본 연구에서는 플라스틱 기판 위에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 무기박막을 형성함으로써 무기 중간층 박막의 역할이 소자의 보호 특성개선에 매우 중요함을 알 수 있다.

Table 1에는 PVA+SA (PS)+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (P.S+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 유·무기 복합 용액을 사용하여 여러 종류의 기판 위에 코팅한 보호막의 수분 투과도 값을 정리하였다.

또한, P.S+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유·무기 복합 용액을 사용하여 78 μm 두께로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film/PEN 이중 기판위에형성한 보호막의 기계적 신뢰성을 확인하였다. 이를 위해 500회 밴딩 테스트 (bending test)를 실시한 후 밴딩 전·후의 표면 형상을 SEM 표면 조직사진으로 관찰한 결과를 Fig. 6에서 보여 주고 있다. 코팅된 유·무기 보호막 표면 전면에서 밴딩 전·후 뚜렷한 표면 형상 변화가 나타나지 않아 비교적 양호한 기계적 특성을 보유하고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 본 실험에서 적용한 유·무기 보호막의 밴딩 테스트 장치를 사진으로 보여주고 있다. 유·무기 보호막의 기계적 충격에 의한 신뢰성을 확인하기 위하여 연성 시편을 90도 각도로 휘어지도록 시편 부착 치구를 제작하여 1분당 약 65회의 속도로 직선방향으로 반복적인 힘을 인가하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 보호막의 기계적 특성 향상을 위하여

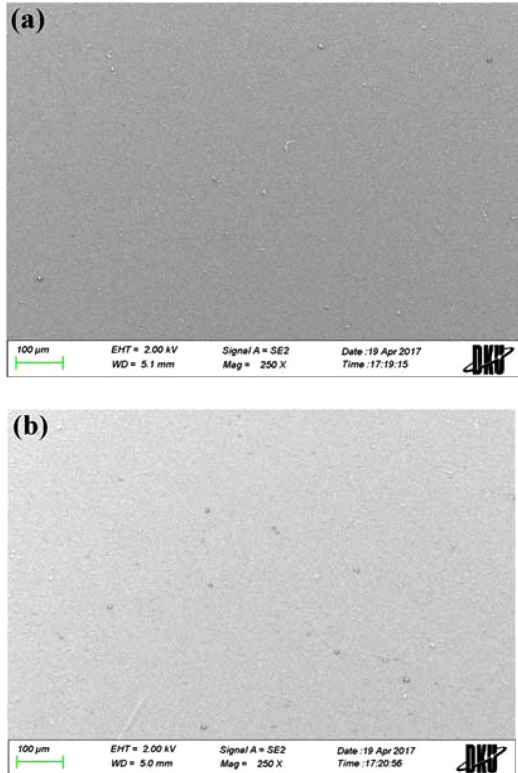


Fig. 6. SEM micrograph of the protective films on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film coated on PEN substrate: (a) before and (b) after 500 cycles of the bending test.



Fig. 7. Photograph of bending measurement tester of protective films.

PVA+sodium alginate(P.S) 유기 물질에  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  나노 분말을 첨가하여 유·무기 복합 보호 용액을 합성하였다. P.S 유기용액에  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  나노 분말을 첨가함으로써 약 85%의 광투과율을 나타내었으며 무기 나노 분말을 첨가하지 않은 유기 보호막 용액(91% 광투과율)에 비해 다소 감소하였다.

PEN 플라스틱 기판 위에  $\text{P.S}+\text{Al}_2\text{O}_3$  유·무기 복합보호막의 두께에 따른 광투과율을 측정하였다. 보호막의 두께가 약  $5\ \mu\text{m}$ 에서  $78\ \mu\text{m}$ 로 증가함에 따라 광 투과율은 약 91.5%에서 81.4%로 감소하였다.  $\text{P.S}+\text{Al}_2\text{O}_3$  유·무기 복합용액을 사용하여 PC와 PEN 단일 플라스틱 기판과 Acrylate film/PC 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film/PEN 이중 박막을 가지는 여러 종류의 기판 위에  $78\ \mu\text{m}$  두께로 코팅한 후 수분 투과도를 측정된 결과 PC단일 기판과 Acrylate film/PC 이중 박막을 가지는 기판에서 약  $8.2\sim 9.3\ \text{gm/m}^2\text{-day}$ 의 비교적 높은 수분 투과도를 나타내었다. 그러나 PEN 기판위에  $70\ \text{nm}$  두께의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 증착한 이중 박막구조의 기판에서 수분 투과도 값이 약  $0.004\ \text{gm/m}^2\text{-day}$ 로 매우 우수한 내투습 특성을 나타내었다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film/PEN 이중 박막위에 형성한 보호막에 대해 500회 밴딩 테스트 후 SEM 표면 형상을 조사한 결과 밴딩 전·후 뚜렷한 표면 형상 변화를 확인 할 수 없었다.

### Acknowledgements

This work (Grants No. C0329175) was supported by Business for cooperative R&D between Industry, Academy, and Research Institute funded Korea Small and Medium Business Administration in 2015.

### References

1. K. H. Kim, and J. H. Yun, "Research Trends and Mid-&Long-term Development Directions of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  Solar Cells", Korean Industrial Chemistry News, 20(2), 1 (2017).
2. J. H. Yoo, and H. J. Chang, "Preparation of Polymer Light Emitting Diodes with PFO-poss Organic Emission Layer on ITO/Glass Substrates", J. Microelectron. Packag. Soc., 13(4), 51 (2006).
3. B. M. Park, and H. J. Chang, "Preparation of Characterization of White Phosphorescence Polymer Light Emitting Diodes Using PFO:Ir(ppy)<sub>3</sub>:MDMO-PPV Emission Layer", J. Microelectron. Packag. Soc., 18(4), 79 (2011).
4. J. S. Lewi, and M. S. Weaver, "Thin-Film Permeation Barrier Technology for Flexible Organic Light-Emitting Devices", IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 10(1), 45 (2004).
5. M. A. McCarthy, B. Liu, E. P. Donoghue, I. Kravchenko, D. Y. Kim, F. So, and A. G. Rinzier, "Low-Voltage, Low-Power, Organic Light Emitting Transistors for Active matrix Displays", Science, 332, 570 (2011).
6. S. Kim, H. J. Kwon, S. Lee, H. Shim, Y. Chun, W. Choi, J. Kwack, D. Han, M. S. Song, S. Kim, S. Mohammadi, I. S. Kee, and S. Y. Lee, "Low-Power Flexible Organic Light-Emitting Diode Display Device", Adv. Mater., 23, 3511 (2011).
7. Y. W. Park, H. J. Choi, J. H. Choi, T. H. Park, J. W. Jeong, E. H. Song, and B. K. Ju, "Enhanced Power Efficiency of Organic Light-Emitting Diodes using Pentacene on  $\text{CF}_4$ -Plasma-Treated Indium Tin Oxide Anodes", IEEE. Electr.

- Device. L., 33, 1156 (2012).
8. G. H. Kim, J. Oh, Y. S. Yang, M. Do, and K. S. Suh, "Encapsulation of organic light-emitting devices by mean of photo polymerized polyacrylate films", *Polymer*, 45, 1879 (2004).
  9. J. Jin, J. J. Lee, B. S. Bae, S. J. Park, S. Yoo, and K. H. Jung, "Silica nanoparticle-embedded sol-gel organic/inorganic hybrid nanocomposite for transparent OLED encapsulation", *Org. Electron.*, 13, 53 (2012).
  10. K. S. Kim, G. H. Kang, and G. J. Yu, "Analysis of Optical Characteristics of Transparent Glasses for PV and Glass-Glass Module Application", *Journal of the Korean Solar Energy Society*, 28(5), 8 (2008).
  11. K. H. Shin, T. Y. Kwak, and S. H. Rhim, "Laminator Manufacturing and Process Optimization for Solar Cell Module Manufacturing", *Journal of Mechanical Science and Technology*, 157 (2011).
  12. S. C. Mun, S. H. Lee, B. M. Park, J. H. Pyee, and H. J. Chang, "Effects of Passivation Thin Films on the Optical Properties of the Green Organic Light Emitting Diodes", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 23(1), 11 (2016)
  13. S. H. Lee, B. M. Park, Y. G. Jo, J. H. Pyee, and H. J. Chang, "Effects of Organic Passivation Films on Properties of Polymer Solar Cells with P3HT:PC61BM Active Layers", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 21(4), 105 (2014).
  14. S. H. Lee, B. M. Park, K. H. Kim, Y. C. Chang, J. H. Pyee, and H. J. Chang, "Effects of Passivation Thin Films by Spray Coatings on Properties of Flexible CIGS Solar Cells", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 23(3), 1 (2016).
  15. A. I. Khan, and D. O'Hare, "Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications", *J. Mater. Chem.*, 12(11), 3191 (2002).
  16. H. Kopka, K. Beneke, and G. Lagaly, "Anionic surfactants between double metal hydroxide layers", *J. Colloid Interface Sci.*, 123(2), 427 (1988).
  17. V. Laget, C. Hornick, P. Rabu, and M. Drillon, "Hybrid organic-inorganic layered compounds prepared by anion exchange reaction: correlation between structure and magnetic properties", *J. Mater. Chem.*, 9(1), 169 (1999).