

유기물 기반의 새로운 패터닝 기법과 이를 이용한 신재생 에너지 소자

김성진*

조지아공과대학교 전자전기컴퓨터공학과, USA 30332

(2009년 8월 14일 받음, 2009년 9월 15일 수정, 2009년 9월 16일 확정)

유기물 기반의 전자 소자에서 소자간의 전기적인 전류 흐름 및 기생저항 등을 차단하기 위하여 표면 에너지를 이용한 새로운 패터닝 기법을 제안하였다. 소수성의 perfluoro-alkyl fluorosilanes을 플라즈마 이온 에칭을 이용하여 선택적으로 친수성으로 변환한 뒤 wettability 현상을 통해 유기 물질을 자동 패터닝 하였다. 또한 이 기법을 이용하여 V_{oc} (open circuit voltage): 482 mV, J_{sc} (short circuit current density): 2.4 mA/cm², FF (Fill factor): 0.58, η (Efficiency): 0.95 % 의 특성을 보이는 bulk-이종접합 유기 태양 전지 소자를 제작하였다.

주제어 : 유기물 패터닝, 유기 태양 전지

I. 서 론

차세대 모바일 디스플레이 및 TV에 응용 가능한 유기 발광 다이오드 [1-3], 휘어지는 기판에서 구동하는 유기 트랜지스터 [4,5], 간단한 공정 기술과 저온 상태에서의 소자 제작을 통한 고효율 유기 태양전지 [6,7] 등은 유기물을 근반으로 한 유기 전자 소자이며 최근 많은 주목을 받고 있다. 1986년 유기물을 기반으로 한 전자소자가 최초로 발견된 이후, 유기 전자 공학 기술은 비약적으로 발전하였다 [8]. 특히 제작 공정의 단순화 및 낮은 공정 단가는 기존의 실리콘 기반의 전자 소자를 대체할 수 큰 장점으로 큰 관심을 받고 있다 [9,10]. 이러한 유기물 기반의 전자 소자에서는 소자간의 전기적인 전류 흐름 및 기생저항 등을 차단하기 위한 패터닝 기법이 반드시 필요하다 [4,11]. 전통적인 무기물을 이용한 패터닝 공정 기술은 재료의 강한 특성과 더불어 많은 공정 기술이 개발되었다. 하지만 유기물 재료의 본질적인 문제점과 높은 온도 등의 외부 요인에 대한 취약점 때문에 유기물 기반의 고성능 전자 소자를 제작을 위해서는 적합한 공정기술 및 패터닝 기법이 개발 되어야 한다. 본 논문에서는 이러한 것들을 해결하기 위해 표면 에너지 차이를 이용한 유기물 패터닝 기술을 제안하였다. 소수성의 perfluoro-alkyl fluorosilanes을 플라즈마 이온

에칭을 통해 선택적으로 형성한 뒤 표면 에너지를 제어하여 유기 물질이 자동 패터닝 되는 것을 확인하였고 또한 이 기법을 이용하여 유기 태양 전지 소자를 제작하고 전기적 특성 분석을 실시하였다.

II. 실험방법

Fig. 1에서는 표면 에너지를 제어하기 위한 제안된 방법을 설명하고 있다. 소수성 성질을 가지는 perfluoro-alkyl fluorosilanes 물질을 Cytonix Co.에서 구매하여 3000 rpm의 속도로 스핀 코팅하였다. 메탈 새도우 마스크를 코팅된 박막 위에 장착하고 O₂ 플라즈마 에칭을 3분간 실시하였다. (50 mTorr, rf power=100 W, TECHNICS Series 800 RIE) 선택적으로 에칭된 perfluoro-alkyl fluorosilanes는 profiler meter 이용하여 20~30 nm의 단차를 확인하였다. 그리고 플라즈마 에칭 전후의 표면 에너지를 확인하기 위해 contact angle (θ_{CA})을 측정된 뒤 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), chlorobenzene 용체에 녹은 Alq₃ 물질을 코팅하여 실제 유기물 패터닝 현상을 광학 및 형광현미경을 통해 확인하였다. 마지막으로 제안한 새로운 패터닝 기

* [전자우편] sjkim@gatech.edu

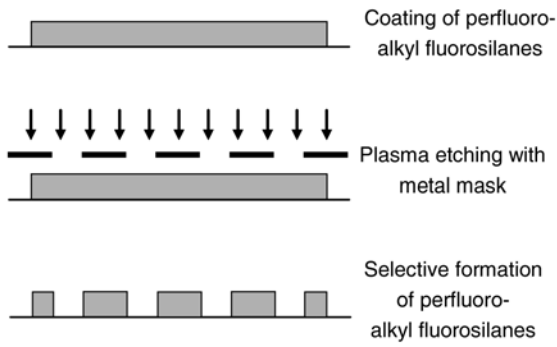


Figure 1. Schematic illustration of fabrication of selective surface energy regions by plasma reactive etching.

술로 제작된 유기 태양 전지 소자의 전기적인 평가는 전압/전류 전원 (Keithley 2400 $J-V$ source meter)을 이용하였고, 질소 충전된 glovebox 안에서 175 W의 Xenon 램프 (ASB-XE-175EX, CVI)를 사용하여 350–900 nm의 파장과 100 nW/cm²의 빛의 강도에서 전기적인 평가를 실시하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 2에서는 상기의 실험방법을 토대로 형성된 표면의 에너지 차이를 contact angle로 분석하였다. 플라즈마 에칭 이전에서 표면의 불소계 silanes으로 인해 소수성 ($\theta_{CA} = 95^\circ \pm 4^\circ$) 성질을 나타내지만 O₂ 플라즈마 에칭으로 인해 제거된 표면에서는 친수성 ($\theta_{CA} < 5^\circ$) 특성을 보이고 있다. Perfluoro-alkyl fluorosilanes의 화학적 결합이 플라즈마 에칭으로 끊어지고 또한 silanes 분자들의 산화 반



Figure 2. Contact angles on the surface (a) before and (b) after O₂ plasma etching. (50 mTorr, rf power=100 W)

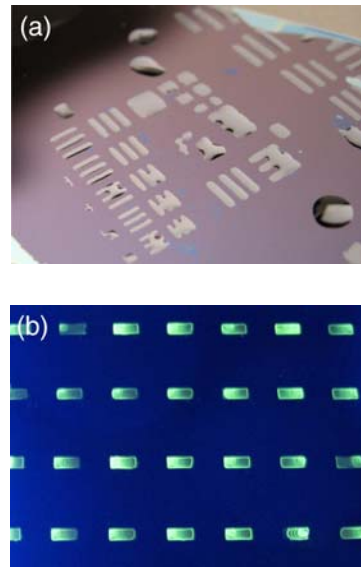


Figure 3. (a) Optical image of the PEDOT/PSS patterns, (b) photoluminescence array of Alq₃ dissolved in chlorobenzene produced by the unconventional patterning through a surface wettability.

응을 통해 표면의 강한 에너지를 갖게 되어 친수성으로 표면 상태가 변화하였다. 이러한 표면의 에너지 차이를 통해 다양한 유기물의 자동 패터닝을 유도할 것으로 예상하였다.

표면 에너지 차이를 통해 PEDOT:PSS와 chlorobenzene 용제에 녹은 Alq₃ 물질의 자동 패터닝된 결과를 Fig. 3에서 볼 수 있다. 메탈 새도우 마스크에 의해 소수성 구역을 한정하였고 플라즈마 에칭에 의해 변화된 친수성 표면과 함께 wettability 현상을 이용하여 유기 물질을 자동 패터닝하였다. 이러한 표면에너지 차이에 의한 패터닝을 극대화하기 위해 30 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 저속도 dip coating을 이용하였다 [12]. 또한 유기 용제의 절연 상수와 끓는점은 패터닝 edge-profile에 영향을 끼침을 알 수 있었다. 유기 용제 고유의 극성은 자동 패터닝의 해상도를 결정하며 절연 상수가 크고 끓는점이 낮을수록 큰 표면 에너지 차이로 인해 뚜렷한 패턴형성을 나타내었다.

Fig. 4에서는 제안한 패터닝 기법을 이용해서 유기 태양 전지 소자 제작하였고 전기적 특성을 분석하였다. Poly (3-hexylthiophene) (P3HT) 와 [6,6]-phenyl-C₆₁ butyric acid methyl ester (PCBM)의 bulk-이종접합 유기 태양 전지 소자를 15 Ω/sq 의 면저항을 가지는 indium tin oxide (ITO) 유리 기판위에 제작하였다. ITO 위에 플라즈마 에칭을 통해 선택적으로 생성된 perfluoro-alkyl fluorosilanes

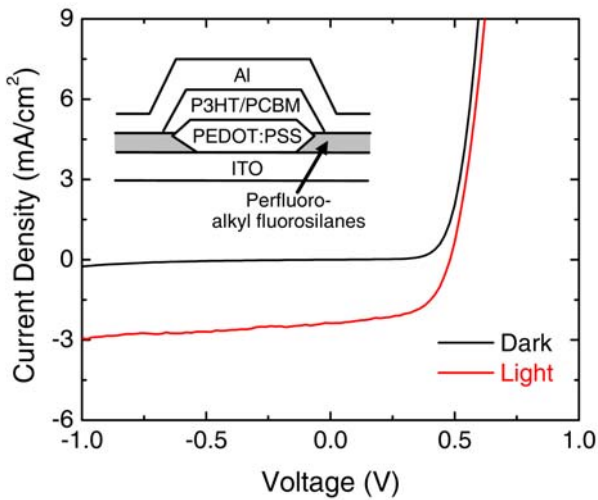


Figure 4. $J-V$ characteristics for organic photovoltaic devices in the dark (black) and under illumination (red). Inset: Schematic illustration of the devices fabricated by the unconventional patterning.

로 인해 PEDOT:PSS 및 chlorobenzene에 녹아 있는 P3HT/PCBM 이 자동 패터닝 되어 V_{oc} (open circuit voltage): 482 mV, J_{sc} (short circuit current density): 2.4 mA/cm², FF (Fill factor): 0.58, η (Efficiency): 0.95 % 의 유기 태양 전지 특성을 나타내었다. 따라서 제한한 유기물을 위한 패터닝 기법은 향후 대면적, 용액 공정 기반의 고효율 신재생 에너지 전자 소자의 새로운 기술로 사용될 수 있다고 판단 한다.

IV. 결 론

표면 에너지를 perfluoro-alkyl fluorosilanes을 통해 제어하여 유기 전자 소자의 새로운 패터닝을 기법을 확립 하였다. 제한한 방법을 이용하여 bulk-이종접합 P3HT/PCBM 유기 태양 전지를 제작하여 소자 적용 가능성을 확인하였고 향후 고효율 신재생에너지 전자소자의 핵심기술로 사용될 수 있음을 예상한다.

감사의 글

이 논문은 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (KRF-2007-357-D00106).

참고문헌

- [1] B. C. Krummacher, V.-E. Choong, M. K. Mathai, S. A. Choulis, F. So, F. Jermann, T. Fiedler, and M. Zachau, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 113506 (2006).
- [2] S. R. Forrest, *Nature* **428**, 911 (2004).
- [3] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 904 (2000).
- [4] M. M. Ling and Z. Bao, *Chem. Mater.* **16**, 4824 (2004).
- [5] Y. Noguchi, T. Sekitani, and T. Someya, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 253507 (2006).
- [6] B. Kippelen and J.-L. Bredas, *Energy & Environmental Science* **2**, 251 (2009).
- [7] R. Kroon, M. Lenes, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, and B. de Boer, *Polymer Reviews* **48**, 531 (2008).
- [8] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1210 (1986).
- [9] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, and P. Srivastava, *Science* **265**, 1684 (1994).
- [10] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **14**, 99 (2002).
- [11] S.-J. Kim, *Journal of the Korean Vacuum Society* **18**, 147 (2009).
- [12] S.-J. Kim, *Journal of the Korean Vacuum Society* **18**, 254 (2009).

Unconventional Patterning for Organic Functional Materials Applicable to Renewable Energy Devices

Sung-Jin Kim*

*Center for Organic Photonics and Electronics (COPE) and School of Electrical and Computer Engineering,
Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332*

(Received August 14, 2009, Revised September 15, 2009, Accepted September 16, 2009)

We report on a new patterning technique for organic functional materials applicable to organic photovoltaics (OPVs). The unconventional patterning technique, O₂ plasma-etching selectively perfluoro-alkyl fluorosilanes, is used for producing a bulk-heterojunction active layer with poly(3-hexylthiophene) as the electron donor and [6,6]-phenyl-C₆₁ butyric acid methyl ester as the electron acceptor. The patterning with reduced leakage path and parasitic capacitance suggests a way for fabrication of OPVs with higher energy conversion efficiency.

Keywords : Organic patterning technique, Organic photovoltaics

* [E-mail] sjkim@gatech.edu