



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

博士學位論文

인쇄전자용 나노 박막 코팅을 위한
하이브리드 스프레이 공정에 관한 연구

濟州大學校 大學院

메카트로닉스 工學專攻

金 俊 佑

2014 年 2 月

인쇄전자용 나노 박막 코팅을 위한 하이브리드 스프레이 공정에 관한 연구

指導教授 崔 勁 賢

金 俊 佑

이 論文을 工學 博士學位 論文으로 提出함

2014 年 2 月

金俊佑의 工學 博士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ 印

委 員 _____ 印

委 員 _____ 印

委 員 _____ 印

委 員 _____ 印

濟州大學校 大學院

2014 年 2 月

Study on hybrid spray process based nano thin-film coating for printed electronics

Junwoo Kim

(Supervised by professor Kyung-Hyun Choi)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement
for the degree of Master of Mechatronics Engineering

2014 . 2 .

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Ki-Rin Kwon, Prof. of Mechanical. Eng.

Thesis director, Kyung-Hyun Choi, Prof. of Mechatronics. Eng.

Thesis director, Cheol-Woong Kang, Prof. of Mechatronics. Eng.

Thesis director, Taik-Min Lee, Dr. of KIMM
(Korea Institute of Mechanical & Material)

Thesis director, Inyoung Kim, Dr. of KIMM
(Korea Institute of Mechanical & Material)

February 2014

Date

Department of Mechatronics Engineering

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

목차	i
LIST OF FIGURES	iii
LIST OF TABLES	viii
Acronym	ix
제 1 장 서론	1
1.1 연구의 배경	1
1.2 연구의 목적 및 범위	3
제 2 장 인쇄 전자	5
2.1 인쇄 전자의 개요	5
2.2 인쇄 전자의 연구 동향	9
2.3 인쇄 전자에서의 박막 코팅/패터닝 공정	12
2.4 박막 코팅 기술의 응용 분야	19
제 3 장 정전기력 분사 기술	20
3.1 정전기력 분사 기술의 개요	20
3.2 정전기력 분사를 이용한 증착 방법	21
3.2.1 정전기력을 이용한 다이렉트 패터닝 기술	27
3.2.2 정전기력을 이용한 스프레이 기술	32
3.3 정전기력 분사를 이용한 박막 코팅 기술	36
제 4 장 정전기력과 공압을 이용한 하이브리드 스프레이 코팅 기술	39
4.1 스프레이 기반의 박막 코팅 기술 개요	39
4.2 하이브리드 스프레이 코팅 기술	41

4.2.1 하이브리드 스프레이 분사 원리	41
4.2.2 하이브리드 스프레이 시뮬레이션	42
4.2.3 하이브리드 스프레이 시스템 구현	48
4.3 하이브리드 스프레이 코팅 기술의 분석	50
4.3.1 인가전압 변화에 따른 스프레이 특성	51
4.3.2 인가공압 변화에 따른 스프레이 특성	54
4.3.3 고전압에서의 공압에 따른 스프레이 변화	59
4.3.4 하이브리드 스프레이 공정의 입자 분석	60
제 5 장 스프레이 형상 분석	71
5.1 스프레이 형상 분석의 필요성	71
5.2 스프레이 형상 분석 알고리즘	73
5.3 스프레이 형상 분석 알고리즘의 적용	75
5.4 스프레이 형상 분석 알고리즘의 검증	85
제 6 장 하이브리드 스프레이 기술을 이용한 다양한 응용 소자 제작	90
6.1 전극 및 투명 전극 제작	90
6.2 유기 박막 태양전지 적용 기술	98
6.3 다양한 인쇄 전자 기술로서의 응용 분야	109
제 7 장 결론 및 향후 연구	110
참고 문헌	112
요약문	115

List of Figures

- Fig. 2.1 Printed electronics
- Fig. 2.2 Future Transition of electronic device fabrication
- Fig. 2.3 Limit of processing temperatures of films
- Fig. 2.4 Transition to the flexible device (IDTechEX 2009)
- Fig. 2.5 Load map of flexible electronic device (In Europe)
- Fig. 2.6 Worldwide research trends of printed electronics
- Fig. 2.7 Patterning and coating process of organic electronic device
- Fig. 2.8 Characteristic of contact printing technology
- Fig. 2.9 Characteristic of non contact printing technology
- Fig. 2.10 The Resolution of Various Printing Technology
- Fig. 2.11 Theory of contact printing mechanism
- Fig. 2.12 Contact angle property from the substrate
- Fig. 2.13 Thin film forming mechanism of non contact printing
- Fig. 2.14 Classification of conventional spray atomization
- Fig. 2.15 Fine atomization spray technology
- Fig. 2.16 Various electronic device using organic thin film
- Fig. 3.1 Electrostatic Spray Deposition Process
- Fig. 3.2 Concept of Zeleny's fine atomization equipment
- Fig. 3.3 Concept of Taylor's fine atomization equipment
- Fig. 3.4 Meniscus geometry before the fine atomization
- Fig. 3.5 Fine atomization concept using electrostatic force
- Fig. 3.6 Two models of electrostatic fine atomization
- Fig. 3.7 Meniscus according to the electronic potential field
- Fig. 3.8 Modes of electrostatic deposition
- Fig. 3.9 Jet mode system using electronic potential field
- Fig. 3.10 Components of Jet mode system
- Fig. 3.11 Result of electrostatic force experiment
- Fig. 3.12 Result of media ink Jet mode experiment

Fig. 3.13 Result of conductive ink patterning experiment
Fig. 3.14 Large Scale figure of conductive patterning Line
Fig. 3.15 Result of DoD mode experiment
Fig. 3.16 Switching experiment DoD to Jet mode
Fig. 3.17 Concept of electrostatic spray patterning
Fig. 3.18 Spray patterning equipment for the thin film forming
Fig. 3.19 Mask immobilization and teflon shield and nozzle parts
Fig. 3.20 Result of electrostatic spray patterning experiment
Fig. 3.21 Transparent electrode film forming technique using electrostatic spray coating method
Fig. 3.22 Result of conducting polymer coating using electrostatic spray coating method
Fig. 3.23 AFM image of coating surface from spray processing time
Fig. 3.24 SEM image of conducting polymer film with processing time of 2 hours
Fig. 4.1 Design of hybrid spray nozzle
Fig. 4.2 Geometry design of hybrid spray simulation
Fig. 4.3 Result of air pressure spray analysis in the low air pressure
Fig. 4.4 Result of electronic potential field from the finite element method
Fig. 4.5 Result of hybrid spray analysis in the low air pressure
Fig. 4.6 Result of air pressure spray analysis in the high air pressure
Fig. 4.7 Result of hybrid spray analysis in the high air pressure
Fig. 4.8 Hybrid spray coating system
Fig. 4.9 Hybrid/Air/Electrostatic spray technique comparison
Fig. 4.10 Hybrid spray coating analysis
Fig. 4.11 Fabricated dual nozzle and concept design
Fig. 4.12 Concept of meniscus transition in the dual nozzle
Fig. 4.13 Nozzle and measurement camera of hybrid spray coating system
Fig. 4.14 Dual nozzle spray transition according to the electronic force
Fig. 4.15 Spray transition of 0kV to 15kV at 1bar
Fig. 4.16 Spray transition of 0kV to 15kV at 2bar
Fig. 4.17 Spray transition of 0kV to 15kV at 3bar
Fig. 4.18 Spray transition of 0kV to 15kV at 4bar
Fig. 4.19 Spray transition of 1bar to 4bar at 15kV

Fig. 4.20 Comparison of air with hybrid Spray
Fig. 4.21 PDPA system integration for analysis of spray particle
Fig. 4.22 Spray particle diameter histogram in the air spray
Fig. 4.23 Spray particle diameter histogram in the hybrid spray
Fig. 4.24 Result of AMD analysis
Fig. 4.25 Result of SAMD analysis
Fig. 4.26 Result of VMD analysis
Fig. 4.27 Result of SMD analysis
Fig. 4.28 Result of spray particle velocity analysis in the air spray
Fig. 4.29 Result of spray particle velocity analysis in the hybrid spray
Fig. 4.30 Velocity comparison of air with hybrid spray
Fig. 4.31 Turbulence density comparison of air with hybrid spray
Fig. 5.1 Ideal Spray Coating
Fig. 5.2 Actual Spray Coating
Fig. 5.3 flow chart
Fig. 5.4 Brightness intensity profile extraction(8lines)
Fig. 5.5 Low-Pass Filter (LPF) and Band-Pass Filter (BPF)
Fig. 5.6 After image applied LPF and BPF
Fig. 5.7 Spray shape capture
Fig. 5.8 Spray shape capture by process conditions
Fig. 5.9 Brightness intensity graph - original data graph
Fig. 5.10 Brightness intensity graph - After low-pass filter
Fig. 5.11 Brightness intensity graph - After low-pass filter(bottom 3lines)
Fig. 5.12 Spray shape images - After low-pass filter
Fig. 5.13 Data Extraction - Width and Straightness
Fig. 5.14 Data map - 40% width with process condition
Fig. 5.15 Data map - 40% width
Fig. 5.16 Data map - 60% width
Fig. 5.17 Data map - 80% width
Fig. 5.18 Data map - Jet straightness
Fig. 5.19 Brightness intensity graph - After band-pass filter

Fig. 5.20 Spray shape images - After band-pass filter

Fig. 5.21 Data Extraction - Standard deviation

Fig. 5.22 Data map - 1/Standard deviation after band-pass filter

Fig. 5.23 Total data map - Spray shape analysis

Fig. 5.24 Coating shape scanning

Fig. 5.25 Scan image Gray scaling

Fig. 5.26 Scan image Gray scaling

Fig. 5.27 Data map - coated Uniformities

Fig. 5.28 Data map - coated Symmetries

Fig. 5.29 Total data map - Coating shape analysis

Fig. 5.30 Comparative analysis two types of total map

Fig. 5.31 Spray shape and coated surface

Fig. 6.1 Application of transparent conductive film

Fig. 6.2 Specification of conductive polymer (PH1000, Baytron co.)

Fig. 6.3 Transition of transparent with surface resistance according to the film thickness

Fig. 6.4 Result of transparent with wave length

Fig. 6.5 Result of film thickness measurement

Fig. 6.6 Surface resistance area of transparent of 80% with $50\Omega/\square$

Fig. 6.7 Multi nozzle hybrid spray coating system

Fig. 6.8 Conductive polymer coating test from the air pressure transition

Fig. 6.9 Surface resistance transition according to the air pressure

Fig. 6.10 Result of transparent measurement graph

Fig. 6.11 Efficiency growth of various thin film PV(Photo Voltaic)

Fig. 6.12 Theory of organic thin film PV

Fig. 6.13 Structure of organic thin film PV

Fig. 6.14 Roll to roll organic thin film PV fabrication concept

Fig. 6.15 Thin films thickness in the organic thin film PV structure

Fig. 6.16 Conductive polymer coated film surface

Fig. 6.17 Result of conductive polymer film thickness (97nm)

Fig. 6.18 Result of coated film surface roughness (9~12nm)

Fig. 6.19 Technique of organic thin film PV fabrication using hybrid Spray

- Fig. 6.20 Structure and efficiency of organic thin film PV device
- Fig. 6.21 I-V Curve of fabricated organic thin film PV
- Fig. 6.22 Mask pattern of prototype module
- Fig. 6.23 Organic thin film PV prototype module using hybrid spray coating technique
- Fig. 6.24 Experiment of capacitive touch sensor and 6 key sensor module
- Fig. 6.25 Transparent electrode film forming technique using an Ag grid mesh
- Fig. 6.26 Transparent electrode film forming process using gravure offset patterning and hybrid spray coating
- Fig. 6.27 Measurement equipment for silver grid mesh line width and spacing distance measurement
- Fig. 6.28 Filling factor of Ag grid mesh
- Fig. 6.29 Result of measurement of various line width and spacing distance (at 90% Transparent Film)
- Fig. 6.30 Ultra fine line width patterning technology with double layer pattern
- Fig. 6.31 Printing problem of single core blanket roll
- Fig. 6.32 Ultra fine line patterning with double layer blanket
- Fig. 6.33 Result of ultra fine line measurement
- Fig. 6.34 Result of transparent of conductive polymer coated film base on the Ag grid mesh
- Fig. 6.35 Result of surface resistance measurement of conductive polymer coated film base on the Ag grid mesh
- Fig. 6.36 Ag grid mesh transparent conductive film using hybrid spray coating technique
- Fig. 6.37 Ag grid mesh transparent conductive film base on the roll to roll continuous process

List of Tables

- Table 2.1 Convention printed electronics process
- Table 2.2 Characteristic of printed electronics patterning
- Table 2.3 Characteristic of various coating process
- Table 2.4 Comparison of printing process with semiconductor process
- Table 3.1 Specification of electrostatic spray equipment
- Table 3.2 Process condition of conductive polymer coating using electrostatic spray
- Table 4.1 Boundary condition of hybrid spray simulation
- Table 4.2 Comparison of hybrid, air, electrostatic spray
- Table 4.3 Characteristic of air pressure spray droplet
- Table 4.4 Characteristic of hybrid spray droplet (at 15kV)
- Table 4.5 Process condition of thin film forming technique using hybrid spray
- Table 6.1 Transparent and surface resistance according to conductive polymer coated film thickness
- Table 6.2 Specification of multi nozzle hybrid spray coating system for glass substrate
- Table 6.3 Transparent of conductive polymer film with the surface resistance
- Table 6.4 Worldwide trend of organic thin film PV fabrication
- Table 6.5 Coating condition of hole transfer layer forming
- Table 6.6 Performance of fabricated device using hybrid spray

Acronym

AFM	Atomic Force Microscope
AMD	Arithmetic Mean Diameter
BPF	Band-Pass Filter
D.I Water	Deionize Water
DMSO	Dimethyl sulfoxide
DoD	Drop on Demand
Eff	Efficiency
ESD	Electrostatic Spray Deposition
FF	Fill Factor
ITO	Indium Tin Oxide
Jsc	Short Circuit current density
LCD	Liquid Crystal Display
LiF	Lithium Fluoride
LPF	Low-Pass Filter
MEMS	Micro Electro Mechanical Systems
OLED	Organic Light Emission Diode
OPV	Organic Photo Voltaic
P3HT	Poly-3-hexylthiophene
PC60BM	Phenyl-C61-butyric acid methyl ester
PDPA	Phase Doppler Particle Analyzer
PET	Polyethylene Terephthalate
PEN	Polyethylene Naphthalate
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)
PV	Photo Voltaic
R2R	Roll to Roll

RFID	Radio Frequency Identification
SAMD	Surface Area Mean Diameter
SEM	Scanning Electron Microscope
SMD	Sauter Mean Diameter
TFT	Thin Film Transistor
VMD	Volume Mean Diameter
Voc	Open Circuit Voltage

제 1 장 서 론

1.1 연구 배경

최근의 전자소자들은 갈수록 급격한 성능향상에 따라 소형화, 경량화, 집적화 추세와 함께 저단가의 대량생산을 위한 인쇄전자 기술개발의 요구가 이어지고 있다. 인쇄전자 (printed electronics) 기술이란 기존의 그라비아(Gravure), 플렉소(Flexo), 그라비아오프셋 (Gravure Offset), 스크린(Screen), 잉크젯(Ink-jet), 스프레이(Spray) 등의 여러 가지 인쇄기술을 적용하여 인쇄(graphic art printing)가 가능한 기능성 전자 잉크소재를 이용하여 초저가격의 다양한 전자소자를 제작하는 기술을 말한다. 인쇄전자 기술은 세 가지의 핵심기술로 장비기술, 소재기술, 공정기술을 들 수가 있는데, 점차 이들 기술이 발전함에 따라 차세대 전자소자의 제작에 적합한 공정 기술로 기대되고 있다. 현재의 전자소자들은 그 성능이 갈수록 급격히 향상됨에 따라 다양한 소재개발 및 새로운 공정기술 개발이 시도되어지고 있다. 반도체 소자의 경우 보다 미세한 선폭 구현 기술을 통해 높은 집적도의 고성능을 위한 기술로 발전을 하고 있으며 이러한 기술의 발전은 다양한 소자 제작 기술로 적용되고 있다. 대표적으로 태양전지와 같은 에너지 저장 소자는 물론 OLED(Organic Light Emission Diode)와 같은 발광 소자와 터치 패널 소자 그리고 TFT(Thin Film Transistor) 소자 등을 들 수가 있다. 이러한 소자들은 앞으로 우리의 삶을 보다 윤택하게 하기 위한 최선의 기술로써 향후 지속적으로 발전 할 것이며 많은 사람들은 이러한 기술의 발전에 많은 기대를 가지고 연구를 수행하고 있다.^{[1],[2]}

전자소자는 그동안 하나의 측면인 고집적도 면에서 큰 성과를 창출하며 발전을 해왔다. 이러한 측면은 앞서 설명한 보다 미세한 선폭을 구현하기 위한 공정 기술의 발전으로 정의 될 수 있다. 반도체 공정 기술의 발전은 높은 소자의 성능을 보장해 주며 현재 우리가 사용하는 많은 전자 소자에 적용이 되어 지고 있다. 하지만, 이러한 과거의 가시적인 발전에 비해 현재에는 또 다른 기술이 주목을 받고 있다. 이것은 유기물 기반의 유기 전자소자으로써 유기물을 기반으로 하여 다양한 코팅, 패터닝 기법을 활용한 전자 소자 제작 기술이다. 이러한 유기 박막을 활용한 전자소자 제작 기술은 기존의 반도체 공정이 가진 고가의 생산 공정, 유연 소자의 한계, 많은 공정 스텝 등의 문제점을 해결하여 보다 저가의 유연한 전자 소자의 제작을 가능하게 한다.

유기 박막을 활용한 전자 소자 제작 기술은 그 대표적인 활용 기술로써 유기 박막 태양전지(OPV, Organic Photovoltaic), 유기 발광소자(OLED), 유기 박막 트랜지스터(OTFT, Organic Thin Film Transistor)등이 있으며 이러한 소자들은 과거 반도체 공정의 스펀코팅, 진공증착 등의 독립적인 공정기술(batch process)을 통해 구현이 되었으며 현재까지도 대부분은 이러한 공정 기술에 의존하여 보다 높은 소자의 성능에 대한 연구가 진행 중이다. 하지만, 최근에는 각종 전자 소자들로 구성된 제품들이 점차적으로 대면적화 되어가고 있으며 여전히 반도체 공정에 따른 고비용적인 측면과 비생산적인 공정으로 인해 차츰 새로운 공정 기법을 모색하게 되었다.

인쇄 기술은 과거 미디어(신문, 잡지등)를 대량으로 생산하는 공정 기술이었다. 이러한 인쇄 기술은 잉크를 연속적으로 대면적에 대해 고속으로 패터닝(patterning)이나 코팅이 가능하여 낮은 생산 단가의 유지가 가능하고 공정이 단순하다는 장점을 가지고 있었다. 최근 유기 전자 재료들이 점차 잉크나 페이스트(paste) 기반으로 확대되어 가고 있는 시점에서 이러한 인쇄 기술을 활용한 신 기술로 인쇄 전자 기술이 도입되었다. 인쇄 전자 기술이란 유기 반도체 재료를 인쇄하여 적층함으로써 전자 소자를 제작하는 기술이다. 이러한 인쇄 전자 기술은 기존의 공정 기술의 단점을 극복하여 유연한 전자 소자의 제작이 가능하며 연속적이면서도 초저가의 생산이 가능한 장점을 보유하고 있다. 하지만 현재 이러한 인쇄 전자 기술은 과거 미디어 인쇄 기술에 전자소자 제작 요구 충족을 위해 보다 세밀하면서도 정밀한 생산 장비 기술을 요구되며 공정적인 측면에서도 각각의 소자·소재에 적합한 다양한 인쇄 공정 기술의 도입과 최적화가 필요한 실정이다.

본 논문에서는 이러한 인쇄전자 기술의 한 분야인 박막 코팅과 패터닝에 관한 연구가 수행되었으며 박막 코팅 및 패터닝 공정 기술에서도 보다 저가의 대면적 생산 공정 구현이 가능한 스프레이 코팅 기술에 관해 연구하였다. 스프레이 코팅 기술은 과거 에어스프레이 적층 기술로부터 발전을 해왔으며 용액 기반의 재료를 가장 손쉽게 코팅하거나 웨도우마스크를 이용하여 패터닝 할 수 있는 기술의 한 분야 이다.

1.2 연구의 목적 및 범위

본 논문에서는 인쇄전자 기술로 적용 가능한 스프레이 코팅 공정기술을 통하여 나노박막 형성 구현을 위한 새로운 형태의 하이브리드 타입의 스프레이 코팅 공정기술을 제안하고 그 공정기술을 분석하고자 한다.

첫 번째 내용은 전자재료를 쉽게 패터닝 하거나 코팅 할 수 있는 스프레이 공정 기술을 활용한 인쇄 전자 기술에서의 스프레이 박막 코팅 기술에 관한 것으로, 전자재료들을 수십나노미터에서 수미크론 단위의 박막 두께로 다층으로 적층하여 소자를 구현하는 스프레이 박막 코팅 공정 기술을 통한 나노 박막의 형성 기술이다. 두 번째는 이러한 스프레이를 통한 나노 박막의 구현을 위한 새로운 형태의 하이브리드 타입의 스프레이 코팅 공정 기술이다. 본 논문에서 표현된 하이브리드 스프레이 코팅 공정 기술은 기술적으로 기존의 2가지 스프레이 기술을 혼합한 형태로 구현되며 그 두 가지의 스프레이 기술은 기존의 에어 스프레이 기술과 정전기력을 활용한 정전기력 분사 스프레이 기술이다.

정전기력 스프레이 기술은 초기에 바이오 분야 등의 활용이나 입자 분리를 위한 기술로 활용된 기술이다. 이는 좁은 캐필러리(capillary) 속의 용액에 강한 전기를 인가하여 좁은 캐필러리 노즐로 대전된 입자를 분무하는 기술로써 기존의 다른 스프레이나 패터닝 기술에 비해 분사 재료에 전기 이외에는 어떠한 영향을 주지 않는다는 점에서 바이오 분야에서 청정의 패터닝 기술로 활용 되었다. 본 논문에서는 1차적으로 이러한 정전기력 스프레이 기술에 대해 논의 하며 이를 활용하여 인쇄 전자 기술과 접목된 박막 코팅 기술로 확대하여 적용 및 분석을 수행한다. 그리고 기존 정전기력 스프레이 기술의 인쇄 전자의 공정 기술로의 적용에 대한 한계와 문제점을 도출하여 이를 개선한 새로운 스프레이 기술을 도입하고자 한다.

하이브리드 스프레이는 기존의 정전기력 스프레이에 의한 박막 형성의 품질을 가지면서 동시에 인쇄 전자 기술에 도입이 가능한 대면적의 스프레이 코팅 기술을 구현할 수 있어 기존의 전통적인 에어 스프레이 기술과 융합된 형태로 구현 된다. 이러한 새로운 형태의 하이브리드 스프레이 기술에 대한 인쇄 전자 공정 기술의 한 요소 기술로 연구를 수행하여 하이브리드 스프레이 코팅 기반의 박막 형성 기술을 개발하고자 한다. 즉, 기존의 다양한 인쇄 전자 공정 기술에서 하이브리드 스프레이 기술이 가지는 장점에 대해 분석하고 이를 직접 다양한 유기 전자 소자 제작의 한 공정 요소로 적용하여 그 성능을 평가 한다.

스프레이를 평가하는 방법으로는 기존의 스프레이 분석방식인 단계 도플러 입자 분석

기(PDPA, phase doppler particle analyzer)를 통해 입자크기 분포와 입자 속도, 난류 세기를 측정하였고, 추가적인 성능평가를 위하여 스프레이 분무 형상 이미지를 분석하는 알고리즘을 제안하였다. 고안한 프로그램은 분무형상 이미지의 밝기강도 값을 가지고 그 강도의 크기비교를 통하여 인근 공정조건에서의 분무형상과 구분 지을 수 있었다. 이는 여러 공정조건에 대해서 분무형상을 관찰하고 비교분석하여 사용되는 잉크소재별로 최적의 스프레이 공정조건을 찾을 수 있는 알고리즘이다.

인쇄 전자 기술에 기반을 둔 미래 기술에 대한 다양한 발전은 분명히 과거 반도체 공정 기술의 발전의 역사와 같은 급진적이면서도 급속한 성장을 할 것으로 예측된다. 미래는 유연 소자에 대한 요구가 분명히 증가 할 것이며 이러한 유연 소자를 제작하기 위한 공정 기술로써 인쇄 전자 공정 기술은 그 핵심 기술이 될 것이다. 나아가 현재 제작되는 많은 전자 소자들에 대해서도 인쇄 전자 공정 기술은 대면적화에 대응할 가장 적합한 공정 기술로 평가 받고 있는 실정이다. 따라서 본 연구의 목적인 박막 형성을 위한 하이브리드 스프레이 기술의 연구는 인쇄 전자 기술의 발전과 더불어 많은 연구가 진행 될 것이며 이러한 연구를 통해 미래 전자 소자의 제작 공정 기술 중의 하나로써 평가 받고자 한다.

제 2 장 인쇄 전자

2.1 인쇄 전자의 개요

전자소자인 유연 디스플레이, RFID(Radio Frequency Identification) 태그, 유기박막 태양전지, 터치 스크린 패널, LCD용 블랙 매트릭스, 유기 박막 트랜지스터, E-paper 등의 제작 공정에서 기존 고가의 노광 공정, 성막 공정, 에칭 공정 등을 대체하여 전도성, 절연성, 반도체성 등의 인쇄잉크와 고정밀 인쇄기를 사용하여 제조하는 것을 인쇄전자(printed electronics)라고 한다. Fig. 2.1은 인쇄전자의 개념을 나타낸다^{[1],[2]}.

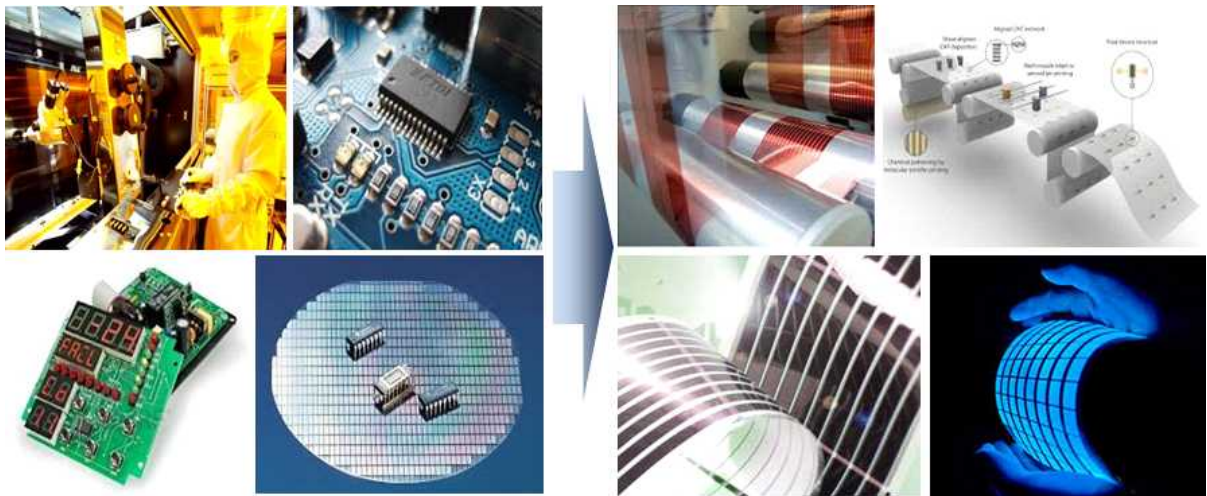


Fig. 2.1 Printed electronics

인쇄 전자 기술은 향후 반도체, 디스플레이 분야를 뛰어 넘는 핵심 산업으로 부상할 것으로 예상된다. 또한 기존의 딱딱한 기판의 전자소자와는 달리 유연하면서 접힘과 말림이 가능하며 상품화된 다양한 형태의 제품을 생산할 수 있어 전자 소자 개념의 새로운 패러다임을 만들어 가고 있다. 이러한 인쇄 전자 공정으로는 대표적으로 잉크젯, 스프레이 등의 비접촉식 인쇄 기법과 그라비아(gravure), 플렉소(flexo), 오프셋(offset) 등의 롤 접촉식인쇄 공정 기술로 분류 된다. 또한, 이러한 공정기술은 롤투롤(Roll to Roll)이라고 불리는 연속 웹 이송 시스템에서 연속 공정이 가능한 생산 시스템으로 구현 된다. 이러한 기법은 과거 미디어 인쇄 기법을 기초로 하여 보다 세밀하고 정밀한 장비를 구

성하며 더불어 전자소자로써 적합한 유기 재료를 패터닝, 코팅 하는 기본 개념을 가지고 있다^{[1],[2]}.

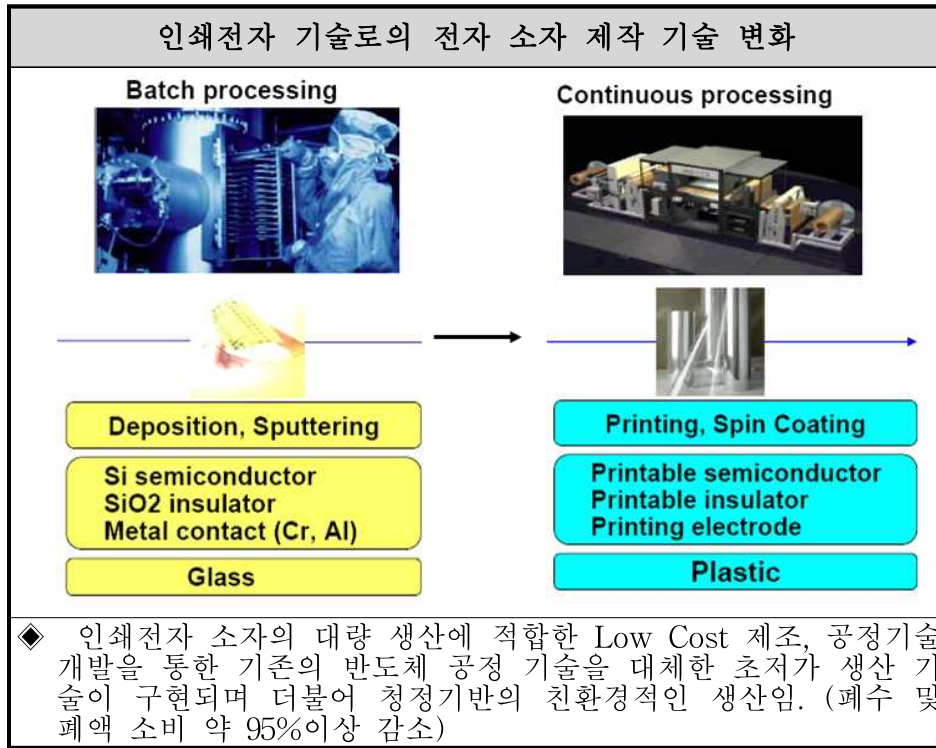


Fig. 2.2 Future Transition of electronic device fabrication

Max. Process Temperature	Material	Characteristics (good, OK, bad)
500°C +	Steel	Opaque, moderate CTE, moderate chemical resistance, poor surface finish
275°C	Polyimide (Kapton)	Orange color, high CTE, good chemical resistance, expensive
250°C	Polyetheretherketone (PEEK)	Amber color, good chemical resistance, expensive
200°C	Polyetherimide (PEI)	Strong, brittle, hazy/colored, expensive
174°C	Polyethersulphone (PES)	Clear, good dimensional stability, poor solvent resistance, expensive
150°C	Polyethylenenaphthalate (PEN)	Clear, moderate CTE, good chemical resistance, inexpensive
120°C	Polyester (PET)	Clear, moderate CTE, good chemical resistance, lowest cost

Fig. 2.3 Limit of processing temperatures of films

Fig. 2.2는 전자 소자 제작 기술의 미래 변화를 나타내며 인쇄 전자 기술은 반도체 공

정 기술을 대체하여 유연한 기판위에 다양한 인쇄 공정을 활용한 대체 공정 기술로 발전 할 것이다. 인쇄 전자 기술의 대표적인 장점으로는 저가의 유연한 전자소자를 대량으로 생산 가능함과 동시에 재료의 소비가 적고 환경오염이 적은 청정의 생산 공정이라는 측면에서 미래에 또 하나의 거대한 산업 기술로 발전 할 것이라고 예측되고 있다^{[1],[2]}.

과거 전자 소자의 제작 공정으로 대표되는 반도체 공정 기술은 2가지 측면에서 변화를 시도하고 있다. 첫 번째는 유연 전자 소자에 대한 공정 기술의 개발이다. 미래의 전자 소자들은 대다수가 유연 전자 소자으로써 발전을 예측하고 있으며 이에 적합한 공정 기술의 개발이 진행되어 오고 있다. 현재 반도체 공정으로는 스퍼터(sputter)와 진공 증착기를 활용한 기술이 대부분이며 나노 및 서브나노의 선폭 구현에 있어서는 포토 리소그래피(photo lithography) 등의 공정 기술이 활용 된다. 그리고 유기물 박막 코팅에 있어서는 스프인코팅 공정 기술이 적극적으로 활용되고 있는 실정이다. 하지만 이러한 공정 기술은 유연한 소자 제작에 있어 한계점이 여실히 들어난다. 현재의 유연 소자 기판은 대부분 필름 기반에서 제작이 되어 지며 이러한 필름은 현재 150°C 이하의 공정 한계 온도를 보유하고 있다. 비록 최근 200°C 이상의 고온에서 변형 특성을 최소화 한 필름(PI필름 등)이 개발 진행되고 있으나 공정에 있어서 직접적인 해결방법은 아니다. Fig. 2.3은 다양한 유연기판의 종류에 따른 공정 한계 온도를 나타내며 현재 인쇄 전자 소자에서 가장 많이 사용되는 필름은 PET(Polyethylene Terephthalate) 필름과 PEN(Polyethylene Naphthalate) 필름이다. 이 필름들은 현재 가장 높은 투과도와 좋은 내화학적 성 등을 보유하고 있으나 공정 한계 온도가 낮은 문제가 있으며 이러한 측면에서 각 유연 기판에 적합한 소재와 공정은 필수적이라 할 수 있다.

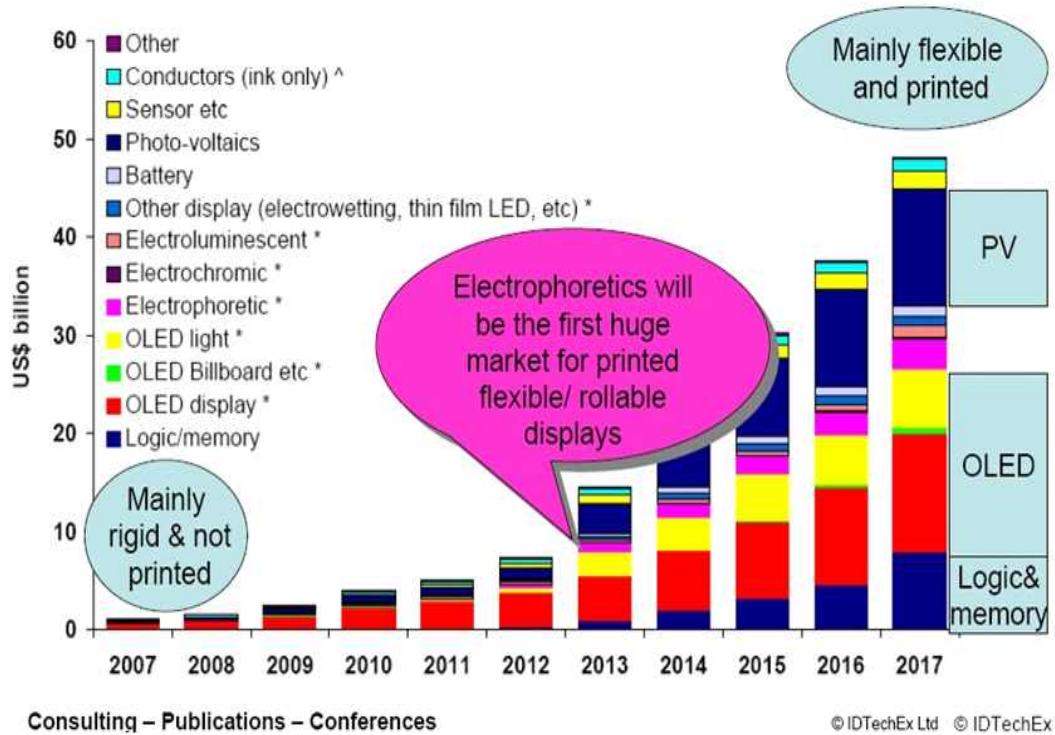


Fig. 2.4 Transition to the flexible device (IDTechEX 2009)

두 번째로는 독립적인 공정에서 연속적인 공정 기술로의 전환이다. 미래의 전자 소자 생산 기술은 연속공정이 필수적이라 볼 수 있다. 현재의 공정 기술은 웨이퍼(wafer)당 생산소자를 생산하는 반면 미래의 유연한 소자들은 연속적인 필름에서 지속적인 생산이 이루어져야 초저가의 대량 생산이 가능하다. 이는 산업적인 생산 기술로서 공정기술이 변화 되어야 하고 현재의 반도체 제작 공정 기반의 전자 소자 제작 기술들이 문제점 해결을 단순히 일부 공정 변화만으로 극복하는 것을 넘어서서 근본적인 유연 기판에 대한 연속 공정의 문제점을 해결 할 것으로 기대되며, 이러한 기술 극복은 향후 몇 년 이내에 본격적으로 유연한 전자소자들이 점차적으로 시장으로 나올 수 있게 만들 것으로 예상된다. Fig. 2.4는 IDTechEx에서 예측한 전자 소자들의 유연소자로의 변화를 보이고 있는데, 2017년 경에는 500억 달러 규모로 신장할 것으로 예측하고 있다. 이러한 시장의 신장을 위해서는 근본적인 공정 기술에서의 해결 방안이 무엇보다 중요하다. 이런 측면에서 인쇄 전자 기술이 도입되었으며 인쇄 전자 기술은 유럽, 미국, 일본 등의 선진국에서 시작하여 점차적으로 확산되어 나가고 있다. 국내에서도 최근에서는 다양한 인쇄 공정 기술이 도입되고 있으며 최초에는 잉크젯 기반의 기술에서 현재는 다양한 패터닝, 코팅 기술이 인쇄 전자 기술로써 개발되고 있는 실정이다.

2.2 인쇄 전자의 연구 동향

Fig. 2.5는 유럽에서 예측한 2009년부터 2018년까지의 다양한 전자 소자들의 기술 로드맵이다. 이는 유연한 소자들이 곧 medium term (2012~2017년)에 본격적인 시장 진입이 가능한 기술로 개발이 될 것이며 2018년 이후에는 많은 전자 소자들이 본격적인 인쇄 기술 기반의 유연한 전자 소자로 개발이 되고 생산되어 질 것임을 예측하고 있다.

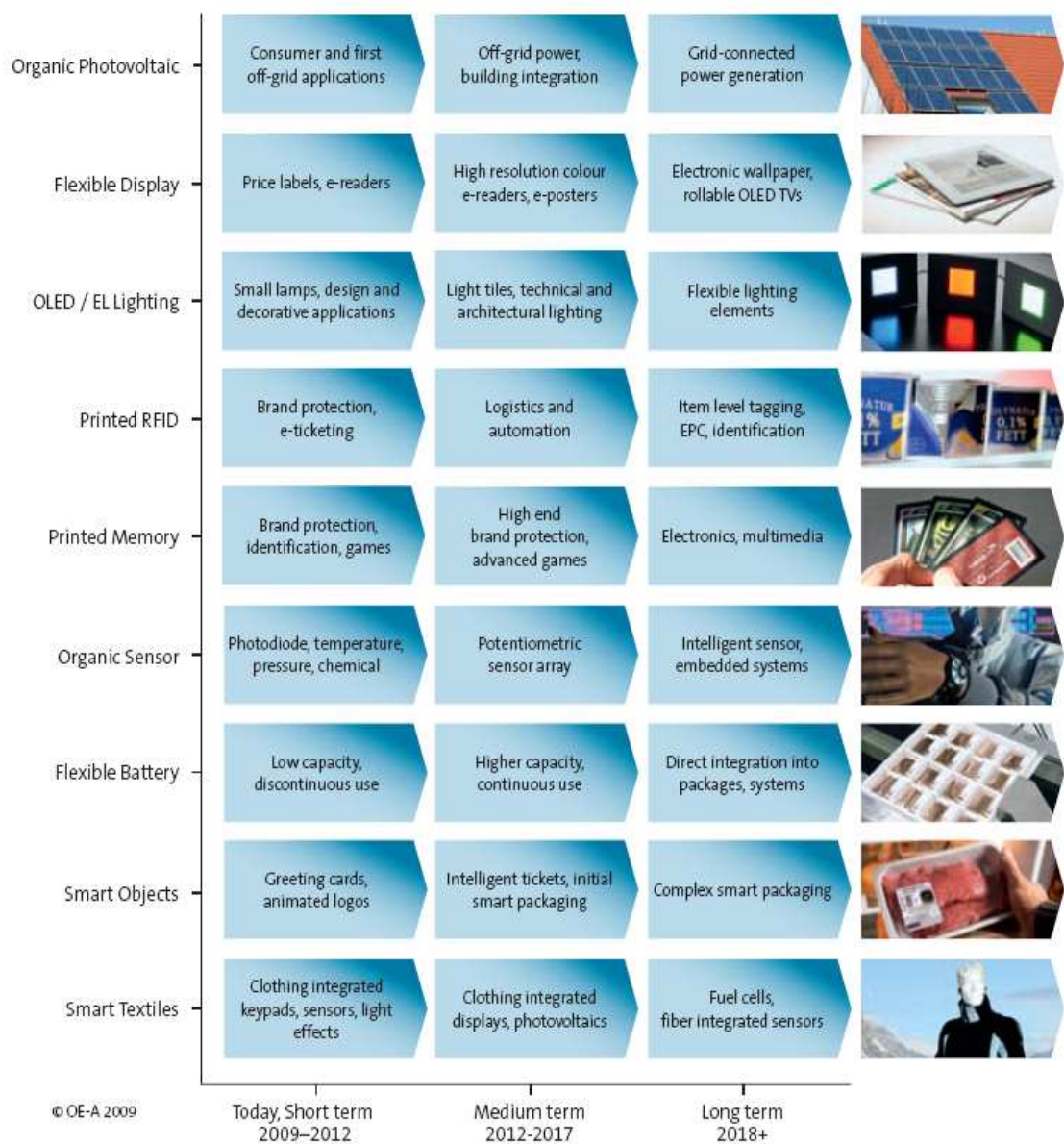


Fig. 2.5 Load map of flexible electronic device (In Europe)

East Asia 650 Organizations	North America 850 Organizations	Europe 875 Organization
Most work in Japan (Korea moving fast, may overtake)	Weak government backing outside of military	Most effort in Germany. Holland, UK, Sweden also hot
Strong government backing in most aspects	Many startups involved. Giants often slow/unfocussed	Strongest government backing in most aspects (Germany)
Few startups but many giants involved	Strong in materials and process development (inorganic and organic)	Many large and small companies involved. Few startups
Defending the massive display business –buying those in the West e.g. Eink, CDT etc. (OLED displays, OLED lighting, e-paper etc)	Usually successfully large user market (Amazon Kindle reader, Hasbro/Tink games, skin patches)	Strongin materials and process development (mainly organic) Strong in PV manufacture (but loosing ground)
Developing transistors for display backplanes and other applications		

Fig. 2.6 Worldwide research trends of printed electronics

인쇄 전자 기술의 기술 로드맵은 현재의 다양한 유기 박막 코팅 및 패터닝 기술이 나아가야 할 응용분야와 기술 수준을 정의해 주고 있는 것이다. 즉, 현재의 유기 박막 코팅 기술은 단위 모듈 형태의 제작이 가능한 공정 기술이 개발 되어야 하며 2012년 이후로는 연속 생산 시스템이 접목된 프로토타입의 생산시스템으로 발전되어 갈 것이다. 그리고 2018년 이후로는 대면적 코팅 및 패터닝이 가능한 공정기술과 신뢰성이 있는 생산 시스템을 필요로 한다.

Fig. 2.6은 세계적인 인쇄전자 기술 관련 연구에 관한 동향을 나타내고 있다. 인쇄 전자 기술의 세계적인 추세에서 아시아는 일본이 주도적으로 연구를 진행하고 있으며 이것은 일본이 과거 필름 기반의 미세 박막 코팅, 패터닝 기술을 다수 보유하고 있었기 때문이다. 최근에 한국 역시도 급속히 연구 개발을 진행하고 있는 실정이며 아시아는 정부 주도적으로 많은 프로젝트가 수행되어 연구 개발이 진행되고 있다.[1],[2] 미국의 경우는 재료와 공정 기술을 기반으로 하여 다양한 연구가 대학 중심으로 수행되고 있다. 더불어 최근에는 HP, GE 등의 기업들도 가세하여 유기 재료를 활용한 전자 소자로서 E-paper가 대표적으로 급속한 연구 개발이 진행 중이다[3]. 마지막으로 유럽의 경우 인쇄 전자 기술에 대해 가장 많은 관심과 연구가 수행 중이며 이는 정부 지원은 물론 유럽내에 자체 컨소시엄을 구성하여 소자, 재료, 공정, 장비 기술의 전반적인 인쇄 전자 소자 개발의 구성 요소를 각각 연구하고 있다. 특히 PV(Photo Voltaic)의 제작에 많은 노력을 하고 있으며 더불어 OLED(Organic Light Emission Diode)를 폴리머 기

반에서 개발하여 유연 디스플레이 개발 및 유연 조명 소자의 개발에 박차를 가하고 있다[3]. 이와 같이 세계적으로 많은 대학, 산업체, 연구소에서 다양한 인쇄 전자 공정 기술을 개발하고 있으며 더불어 보다 다양한 응용분야에 대해 많은 실험과 연구가 진행 중이다.

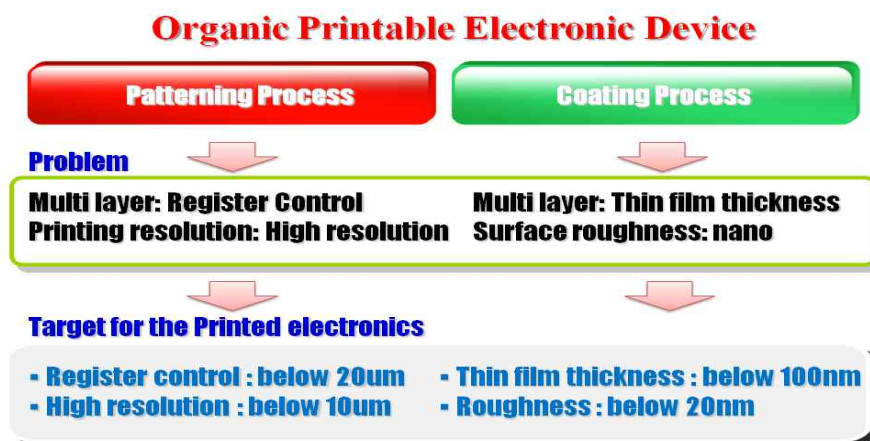


Fig. 2.7 Patterning and coating process of organic electronic device

현재의 유기 전자 소자 제작에 있어 다양한 인쇄 공정의 도입은 그 핵심이다. 하지만 현재의 인쇄 공정에서 본격적인 전자 소자를 제작하기 위해서는 몇 가지 문제점을 해결해야 한다. Fig. 2.7은 유기 전자 소자에서의 패터닝과 코팅 공정 기술의 문제점과 지향하는 목표를 나타낸다. 인쇄 공정은 크게 패터닝과 코팅의 2가지 공정으로 분류가 가능하며 이러한 각 공정은 다층의 멀티 박막 코팅 혹은 중첩 패터닝 인쇄를 통해 전자 소자로서 구현이 된다. 따라서 유기 전자 소자 제작을 위한 현재의 패터닝과 코팅 기술에 대한 문제점을 살펴보면 패터닝의 경우 보다 미세한 선폭 구현과 중첩 인쇄에 따른 정밀 레지스터 제어 기술이 핵심이며 코팅의 경우는 멀티 박막 구현에 있어서의 보다 얇은 박막 구현과 나노급의 표면 거칠기를 가지는 질 좋은 박막 구현이 그 핵심이다. 이와 같은 특징은 공정 후에 제작되어지는 소자의 성능에 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에 보다 신뢰성 있는 생산 시스템과 융합 될 때 비로써 연속 인쇄 전자 소자 생산 시스템으로써의 가치를 가지게 된다.

2.3 인쇄 전자에서의 박막 코팅/패터닝 공정

Table 2.1은 인쇄 전자 기술에서 적용되는 대표적인 공정 기술을 나타낸다. 일반적인 인쇄 기술은 접촉식 인쇄와 비접촉식 인쇄 기술로 분류가 가능하며 각각의 인쇄 공정은 패터닝 및 코팅 기술로도 활용이 가능하다. 접촉식 인쇄는 대표적으로 그라비아(Gravure), 플렉소(Flexo), 오프셋(Offset), 스크린(Screen)등의 기법이 있으며, 비 접촉식 인쇄는 대표적으로 잉크젯(Ink-Jet), 스프레이(Spray), 슬롯다이(Slot-die), 메탈젯(Metal-Jet)등의 기법이 있다. 이러한 각 공정기술은 다양한 공정의 해상도와 박막 두께 혹은 적용 재료에 따라서 각 인쇄 전자 소자에 적합한 공정 기술로 적용이 가능하다. 접촉식 인쇄 기술로 대표되는 그라비아, 플렉소, 오프셋 인쇄 기술은 기본적으로 패턴이 각 인된 롤에 잉킹(inking, 잉크를 홈에 채우거나 바르는 과정)을 한 후에 잉크를 패턴형태로 기판(유리, 필름, 종이 등)에 전이시켜 인쇄를 하는 공정 기술이다.

Table 2.1 Conventional printed electronics process

Conventional Printing Method	
Contact Printing Method	Non-Contact Printing Method
Gravure	Ink-Jet
Flexo	Spray
Offset	Air Knife
Screen	Metal-Jet
⋮	⋮

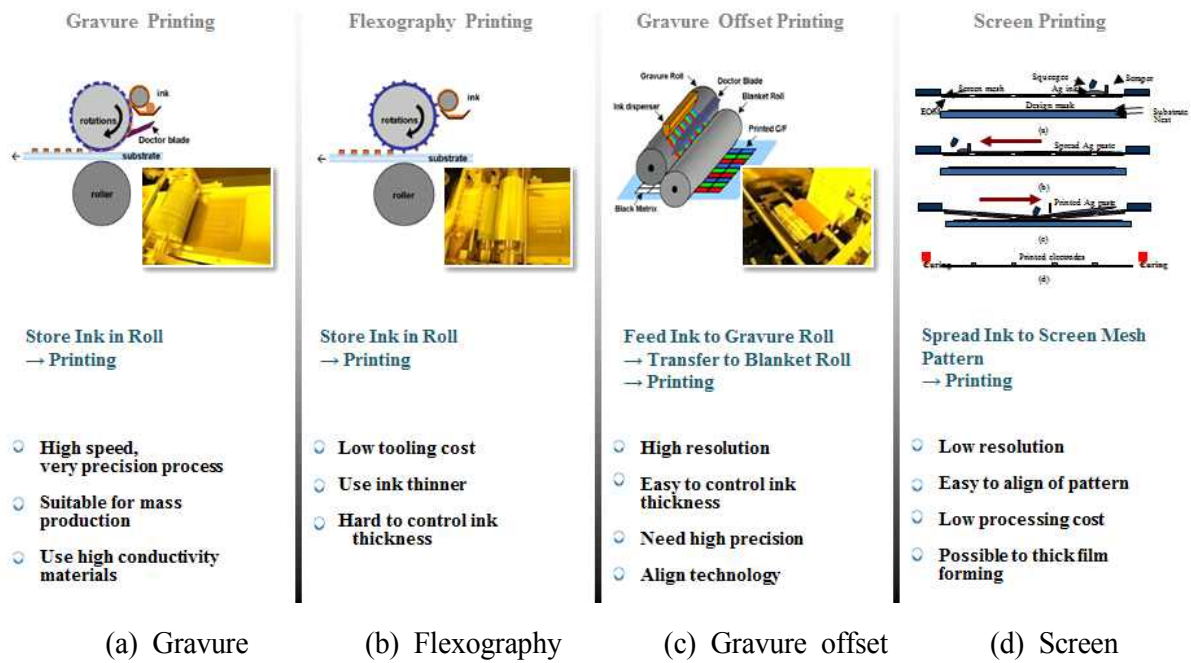


Fig. 2.8 Characteristic of contact printing technology

그라비아 인쇄는 오목한 패턴에 잉크를 채운 후 이를 기판에 전이시키는 공정이며 플렉소는 반대로 볼록한 패턴에 잉크를 바르고 이를 기판에 전이시키는 공정 기술이다 [2],[3]. 오프셋 인쇄 기술은 이 두 가지를 조합하여 오목한 패턴으로부터 잉크를 중간 블랑킷 롤에 전이를 시키고 블랑킷 롤에 전이된 잉크 패턴을 최종 기판으로 전이 시키는 공정 기술이다 [2],[3]. 각 공정기술의 특징은 fig. 2.8에 잘 표현되어 있다. 그 특징은 인쇄 속도, 잉크의 점도, 인쇄의 해상도 등에서 차이가 있다. 이들의 특징을 크게 비교하면 그라비아 인쇄 기술은 대량 생산이 가능한 고속 인쇄 기술이며 일반적인 범위내에서 우수한 패턴닝 선포의 구현이 가능하다. 플렉소 인쇄 기술은 오목 인쇄 기술 기반으로 인쇄 패턴의 높이를 아주 얇게 구현 할 수 있는 반면 그라비아에 비해서는 인쇄의 해상도가 떨어지는 단점이 있다. 오프셋 인쇄의 경우 아주 높은 인쇄 선포의 해상도와 질 높은 인쇄 패턴의 표면 구현이 가능한 장점이 있는 반면 구성이 복잡하고 잉크의 물성에 인쇄 품질이 영향을 많이 미치는 단점을 가지고 있다. 스크린 인쇄 기술은 스프린 매쉬와 유제 막으로 구성된 제판 위에 스크래버로 잉크를 도포하고 이를 스퀴지로 밀어서 패턴을 인쇄하는 기법이다. 이러한 기법은 아주 손쉽게 패턴의 구현이 가능하지만 인쇄 패턴의 표면이 제판 매쉬(mesh)로 인해 좋지 못하며 해상도가 약 50um 이상으로 낮다는 단점이 있다.

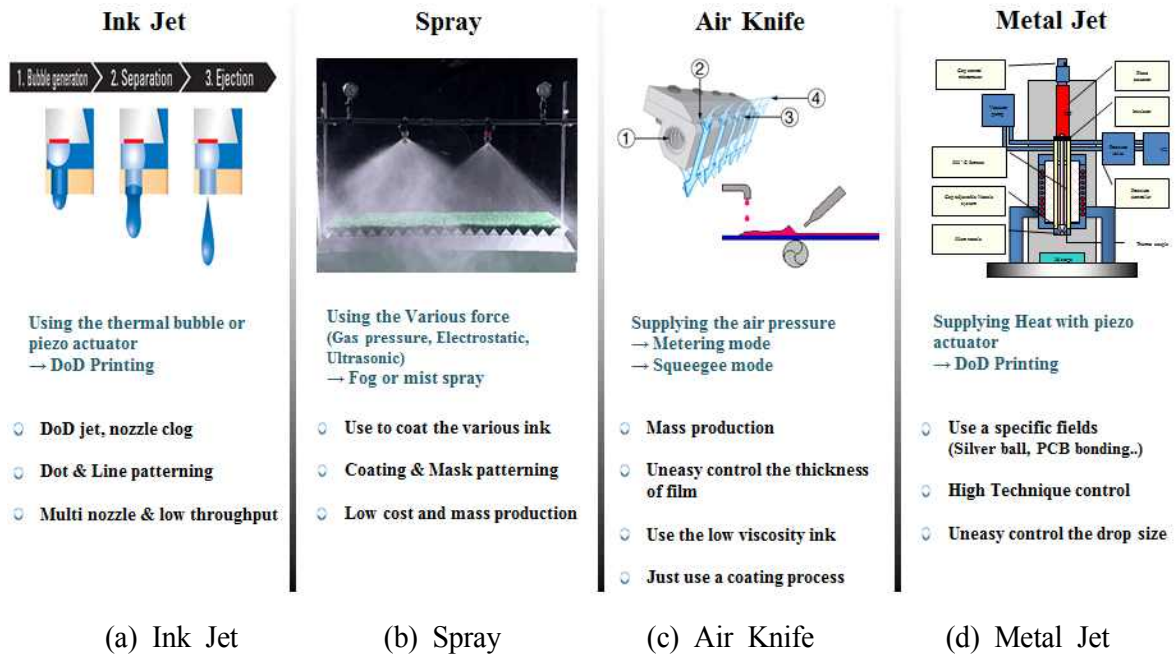


Fig. 2.9 Characteristic of non contact printing technology

Fig. 2.9는 비접촉식 인쇄에 해당하는 잉크젯, 스프레이, 에어나이프, 메탈젯 등의 공정 기술의 특징을 나타낸 것이다. 비접촉식 인쇄 기술은 대체적으로 접촉식에 비해 낮은 점도의 재료를 코팅하거나 패터닝할 수 있으며 잉크젯과 스프레이, 에어나이프 기술은 현재 많은 분야에서 널리 활용되고 있다^[3]. 메탈젯의 경우 최근에 연구된 기술로 메탈을 직접 고온에서 직접 용융하여 피에조 액츄에이터를 이용하여 분사하는 기법으로 PCB의 본딩이나 실버볼 구현등의 특수한 응용분야로 적용이 가능하다. 각 공정의 문제점으로는 잉크젯의 경우 고질적인 노즐 막힘 현상과 낮은 생산성이 있으며 스프레이의 경우 낮은 공정 구현에 비해 나노급의 박막 코팅에는 한계가 있으며 에어나이프 공정 기술은 패터닝 공정 구현이 어렵고 박막 컨트롤이 어렵다는 점이다. 마지막으로 메탈젯의 경우는 다이렉트 실버 라인이나 본딩 등의 특수한 경우에 적용이 가능하다.

Throughput vs. Feature Size for Typical Production Process

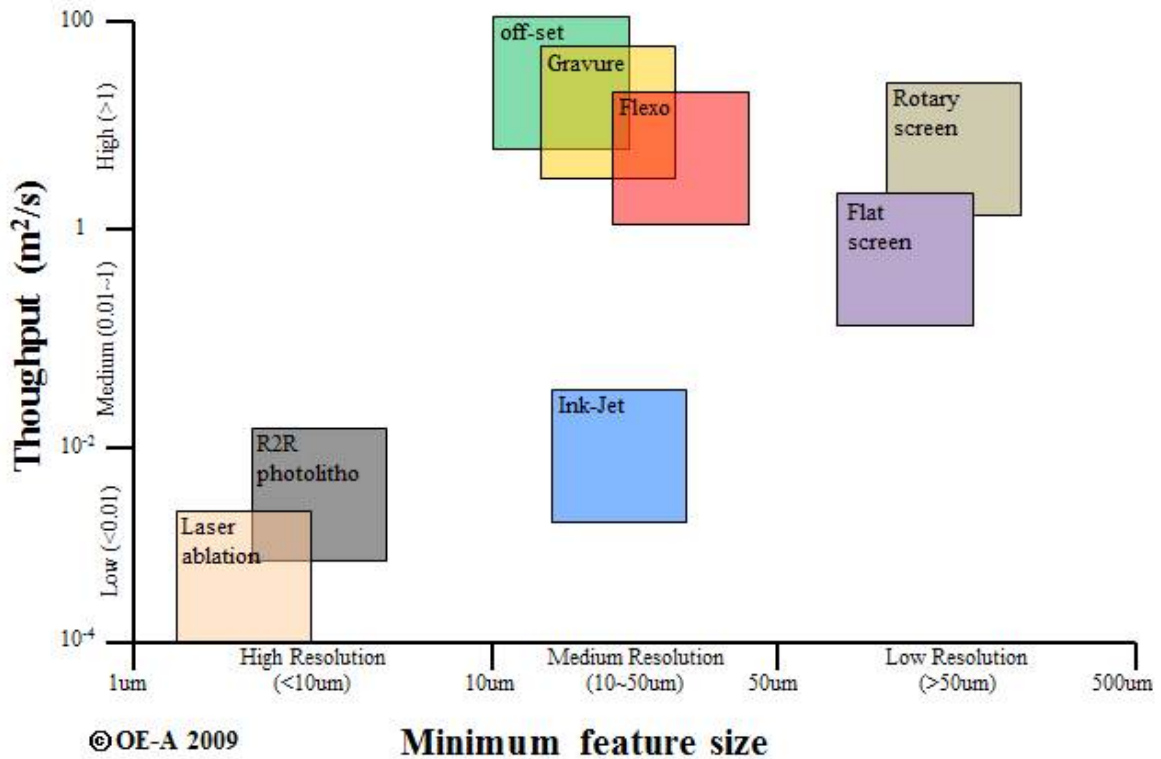


Fig. 2.10 The Resolution of Various Printing Technology

Fig. 2.10은 패터닝 인쇄 기술에서의 다양한 인쇄 기술의 해상도에 따른 특징을 나타낸다. 여기서 표현된 인쇄 기술은 연속 생산이 가능한 다양한 패터닝 기술에 대한 것이며 현재 연속공정 기술에 적용이 가능한 인쇄 기술로는 10μm 이상의 패터닝이 가능하다. 10μm 이하

Table 2.2 Characteristic of printed electronics patterning

Printing Method	Viscosity (Cps)	Layers Thickness (μm)	Feature size (μm)	Registration (μm)	Throughput (m ² /s)
Gravure Printing	10 - 200	<0.1 - 8	75	>20	3 - 60
Flexography Printing	50 - 500	0.04 - 2.5	80	<200	3 - 30
Offset Printing	5000 - 100000	0.5 - 2	10 - 50	>10	3 - 30
Screen Printing	500 - 50000	0.015 - 100	20 - 100	>25	2 - 3
Inkjet Printing	1 - 40	0.05 - 20	20 - 50	5 - 20	0.01 - 0.5

의 연속적인 공정 측면에서는 기존의 전자인쇄 기술로는 정밀도를 내기가 어려워 롤투롤 포토리소그래피(photo lithography)나 레이저 제거(laser ablation) 기법이 사용되어지고 있으나, 생산적인 측면에서는 낮은 공정 속도를 가지고 있다. 따라서 인쇄 기술을 활용한 10um 이하의 패터닝 기술의 연구 개발이 핵심이 되고 있다. 10um이하의 인쇄 패터닝 기술은 보다 다양한 적용 분야로의 확대가 가능함과 동시에 인쇄 전자 기술이 가진 현재의 한계를 극복 할 수 있는 기준이 된다.

Table 2.2는 인쇄 공정 기술의 대표적인 패터닝 공정 기술의 특징을 나타낸 것이며 재료의 점도 특성, 패터닝 높이 및 패터닝 선폭 그리고 각 공정의 생산성과 중첩인쇄에 따른 정밀도를 정리하였다. 잉크젯을 제외하고는 대다수의 인쇄 공정 패터닝 기술은 높은 생산성을 보일 수가 있으며 접촉식의 경우 잉크와 기관, 그리고 패터닝 롤 간의 잉크 전이에 의해 구현 되므로 각각의 공정에 대해 다양한 점도 특성을 나타낸다.

Table 2.3은 다양한 코팅 공정 기술의 특징을 나타낸다. 코팅 공정 분류가 가능하며

Table 2.3 Characteristic of various coating process

Coating Methods Table								
Method	Class	Viscosity, range, cP	Line Spd range fpm	Wet Coverage range microns	Coverage Uniformity %	Cost Category (1)	Layers no(2)	Substrate Effect (3)
Air knife metering mode	D	1-500	40-400	0.1-200	5	L	1	L
Air knife squeegee mode	D	5-500	125-2000	10-50	5	L	1	S
Blade/knife	D	500-40000	350-5000	10-750	10	L	1	L
Dip & scrape	D	25-500	50-600	45-250	10	L	1	S
Dip & Squeeze	D	10-3000	50-1000	45-450	10	L	1	S
Floating knife	D	500-1500	10-2000	50-250	10	L	1	S
Kiss coater	D	50-1000	100-1100	5-75	10	L	1	N
Knife over blanket	D	500-10000	10-200	50-250	10	L	1	N
Knife over roll	D	100-50000	8-400	25-750	10	L	1	N
Meyer rod	D	50-1000	10-1000	4-80	10	L	1	N
Gravure, direct, chamber	H	10-200	25-2300	1-75	2	I	1	N
Gravure, direct	H	1-500	25-2300	3-65	2	I	1	N
Gravure, offset	H	50-13000	10-1000	3-206	2	I	1	N
Meniscus	H	1-50	3-170	6-25	10	L	1	N
Micro-Gravure	H	1-4000	1-330	0.8-80	2	H	1	N
Curtain Precision	P	5-5000	200-1000	5-500	2	H	1-18	N
Curtain standard	P	150-2000	300-1300	25-250	5	I	1	N
Extrusion	P	50000-300000	125-1825	13-523	5	H	1-5	N
Slide	P	1-500	20-1000	25-250	2	H	1-18	N
Slot die	P	15-20000	20-1700	10-250	2	H	1-3	N
Spray	P	10-300	50-400	50-340	10	L	1	S
Comma direct/indirect	S	1000-300000	30-1000	20-350	10	L	1	N
Dip	S	40-1500	45-600	10-150	10	L	1	N
Direct roll hot melt	S	2000-250000	20-1220	1-100	5	I	1	N
Forward roll	S	20-2000	100-1500	10-200	10	L	1	N
Nip roll	S	100-500	100-2000	70-170	5	I	1	N
Reverse roll	S	200-50000	20-1700	14-450	10	I	1	N
Reverse roll hot melt	S	2000-250000	20-1220	17-100	5	H	1	N
Reverse Roll Precision	S	200-50000	20-1700	14-450	2	H	1	N

접촉식의 경우 주로 롤 기반의 코팅 기술이 주류를 이루고 있으며 비접촉식의 경우는 노즐기반의 코팅 기술이 주류를 이룬다^{[1],[2],[3]}. 본 논문에서 목표로 하는 박막 코팅 기술은 건조 상태에서 (1% 농도기준) 100nm이하의 박막 코팅이 가능한 기술이다. 상기의 표에서 wet coverage range가 박막의 건조 전의 코팅 두께를 나타내며 최하는 0.1um (air knife metering mode)에서 박막 형성이 가능하며 일반적으로 코팅 공정에서 사용되는 롤 코팅 기술의 경우 그라비아(gravure) 코팅 기술을 기준으로 할 때 최하 3um의 코팅이 가능하다. 그리고 스프레이 코팅의 경우 약 10um의 코팅이 가능하며 이를 반도체 용액의 일반적인 농도 1%를 기준으로 환산하면 건조 후 상태의 코팅 두께는 그라비아 롤 코팅의 경우 최하 30nm, 스프레이 코팅의 경우 100nm까지 형성이 가능하다. 또한, 표면의 상태를 나타내는 coverage uniformity는 그라비아 코팅의 경우 2%, 스프레이 코팅의 경우 10%를 나타낸다.

이러한 공정 기술에 관해 정리한 table 2.3은 현재 이론적인 기반에서 이루어진 분석과 랩 스케일에서 수행된 실험을 바탕으로 나타낸 경우이며 실제 연속 생산 시스템의 상용화 스케일에서는 보다 큰 오차를 발생시키기 마련이다. 따라서 유기 전자 소자의 제작에 있어서 현재 주로 사용되는 대표적인 코팅 공정 기술은 약 3가지 정도로 분류 할 수 있으며 이는 그라비아, 슬롯 다이(slot die), 스프레이 코팅으로 분류가 가능하다. 그리고 이중 스프레이 공정 기술은 좀 더 다양한 형태로 분류가 되는데 여기서 정의된 스프레이 공정 기술은 가장 기본적인 싱글노즐 기반의 공압 스프레이를 의미하며 최근에는 보다 미세한 박막과 미세한 패턴 형성이 가능한 정전기력 스프레이 코팅 기술(ESD, Electrostatic Spray Deposition)도 적용되어지고 있다. 정전기력 스프레이 코팅 기술은 높은 전기장에 의해 발생된 정전기력을 통해 좁은 노즐에서 용액을 토출 시키는 기법으로 최근 잉크젯을 대체하거나 공압 스프레이를 대체하고자 하는 공정 기술 중의 하나이다.

Table 2.4 Comparison of printing process with semiconductor process

	Sputtering	Spin coating	Slot die coating	Gravure coating	Air Spray coating	ESD coating	SAW-ED coating
표면조도	Excellent (~1nm)	Excellent (~10nm)	Excellent (~10nm)	Bad (~50nm)	Bad (~50nm)	Excellent (~6nm)	Excellent (~4nm)
박막 두께	Excellent (1nm~)	Excellent (10nm~)	Good (100nm~)	Bad (200nm~)	Bad (200nm~)	Good (100nm~)	Excellent (10nm~)
연속 생산성	Poor	Poor	Excellent	Excellent	Good	Excellent	Good
공정 비용	Poor	Good	Good	Good	Excellent	Excellent	Excellent
필름 기판 적용성	Poor	Poor	Good	Good	Excellent	Excellent	Excellent
패터닝	Possible	Impossible	Possible	Possible	Possible	Possible	Possible
적용공정	박막두께층:100nm 이하,표면조도:20nm 이하,용액 점도 100cps 이하						

Table 2.4는 반도체 코팅 및 패터닝 기술로 대변되는 스퍼터링(sputtering) 기술과 스피너(spin) 코팅 기술 대비 대표적인 인쇄 공정의 코팅 기술을 비교한 것이다. 표면 조도의 경우 유기 전자 소자의 가장 기본적인 요구 조건이며 20nm이하 수준이 주로 요구된다. 그리고 박막 두께의 경우 100nm 수준의 박막 코팅이 가능해야하며 몇몇 미세 박막의 경우 40~50nm 수준의 박막을 요구하는 경우도 있다. 대체적으로 인쇄 공정 기술은 표면 조도나 박막 두께에서 반도체 공정에 비해 그다지 좋지 못한 특성을 가지고 있으나 반대로 생산적인 측면과 유연한 필름 기판의 적용성에서는 높은 이점을 가지고 있음을 알 수 있다. 즉, 앞서 설명된 기존 반도체 공정과는 대비된 특징을 가지고 있으며 인쇄 전자 기술에서 박막 패터닝 코팅 기술이 나아가야 할 방향을 제시한다. 10um 이하의 미세한 선폭 패터닝과 100nm이하, 나아가 50nm 이하의 박막 형성이 가능한 코팅 기술의 정밀도가 그 핵심이라 볼 수 있다.

2.4 박막 코팅 기술의 응용 분야

Fig. 2.16은 유기 박막을 활용한 다양한 전자 소자를 나타낸다. 유기 박막 코팅 공정을 활용한 적용 분야는 넓은 분야에서의 전자 소자로 적용이 가능하다. 대부분 폴리머기반의 용액형으로 제작이 가능한 전자 소자들로서 다층의 박막 코팅 및 패터닝 공정 기술에 의해 구현이 되며 대표적으로는 유기 박막 태양전지, 폴리머기반의 유기 발광 소자, 인쇄기반의 배터리, 인쇄기반의 RFID 태그 등이 있다. 현재 이러한 소자 제작을 위한 여러 인쇄 공정중 적용이 가능한 공정은 각 소자의 특성에 맞는 박막의 조도, 두께등의 의해 선택적으로 적용이 되어 질 수 있다^{[1],[2],[3]}.

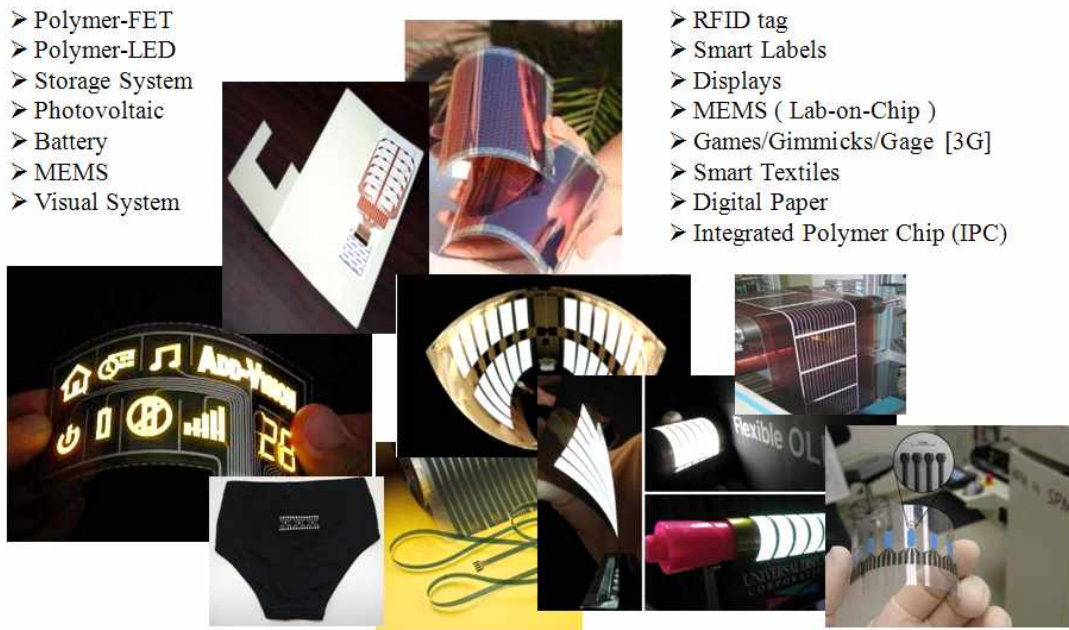


Fig. 2.16 Various electronic device using organic thin film

제 3 장 정전기력 분사 기술

3.1 정전기력 분사 기술의 개요

정전 미립화(electrostatic atomization), 즉 정전기력을 이용한 분사 기술은 전기에너지를 이용하는 미립화법이다. Fig. 3.1은 정전기력 분사 기술의 기본적인 장비 구성을 나타낸다. 정전기력 분사 기술은 용액을 정전기력 집중으로 수~수십 마이크로미터(μm) 이하의 액적으로 만들어서 정전기력으로 기판에 유도해서 코팅하는 방법이다. 분사된 액적은 정전기력으로 유도되는 동안 공기 중에서 완전히 건조되어 기판에 증착 될 때는 건조된 상태로 패턴이 되며, 이러한 방식을 건조 패터닝 공정 기술이라고 한다. 이 방법은 단시간 내에 완전히 건조되기 때문에 생화학 물질에 대해 활성을 유지할 가능성이 높고, 미세 입자로 부터 형성된 막이 균일하다. 또한, 이러한 코팅 기법은 현재 반도체 공정 기술을 대체 할 수 있는 미세 박막 형성이 가능한 공정이며, 용액에 전기 이외에 열이나 물리적 에너지를 가하지 않는다는 점에서 바이오 분야에 주로 활용 되었다. 그러나 이 방법은 미세 박막 구현에 있어 효과적인 방법임에는 틀림없으나 점성이나 전기전도성이 높은 액체는 미세 액적을 형성하는 것이 어렵다는 단점을 가지고 있다.

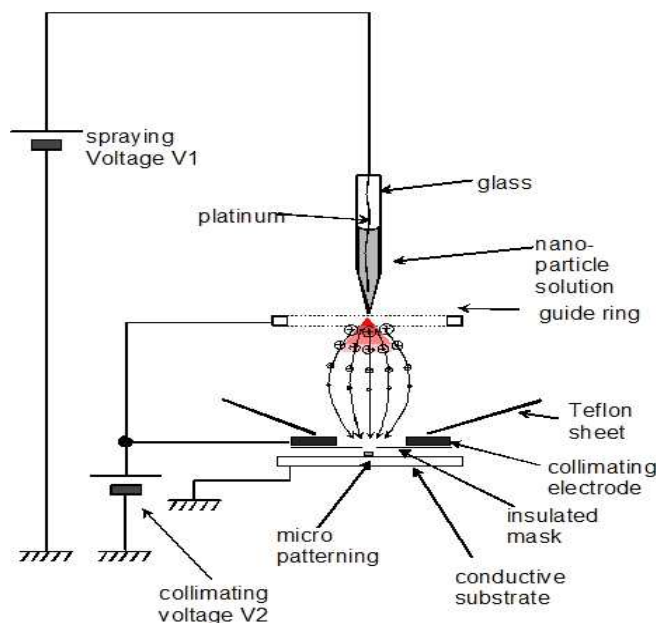


Fig. 3.1 Electrostatic Spray Deposition Process

3.2 정전기력 분사를 이용한 증착 방법

정전기력을 이용한 미립화는 미세 액적이 전기장에 의해 분리되는 물리적 현상이다. 액적이 가지는 전하로 인해 이러한 현상은 쉽게 관찰 가능하나, 초기의 분사는 Rayleigh에 의해 이루어졌으며 Zeleny는 1915-1935년 동안 현재 사용되는 장치와 아주 유사하게 정전기력을 이용한 미세 입자화를 사용하여 다양한 실험을 수행하였다. Fig. 3.2는 Zeleny에 의해 개발된 장치의 개념도이다. 그는 전극을 통해 용액에 가해지는 정전기력의 영향과 모세관 끝에서 생성되는 미세 액적의 분리 현상을 집중적으로 연구하였으며 고전압원으로부터 다양한 조건으로 전압을 인가하였으며, 갈바노미터(galvanometer)를 사용하여 유량을 측정하였다. 또한 모세관에 연결되어 있는 용액 레졸버(resolver)의 높이를 조절하는 방식으로 압력을 제어 하였다^[9]. Zeleny 연구 이후 1955년에 Drozin이 정전기력을 이용한 미세 입자화 분야에서 놀라운 성과를 이루었다. 그는 용액의 유전 상수와 미세 입자화의 조건과의 관계를 제시하였다^[10].

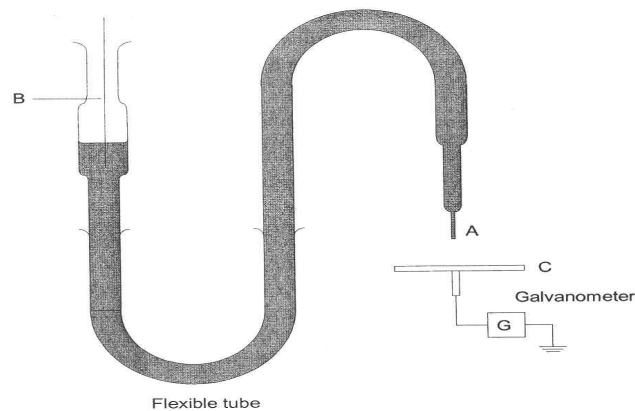


Fig. 3.2 Concept of Zeleny's fine atomization equipment

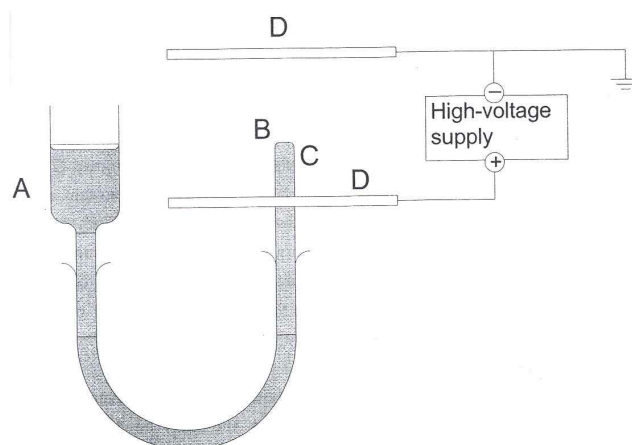


Fig. 3.3 Concept of Taylor's fine atomization equipment

그의 연구결과에 따르면 용액의 도전율 σ 가 $10^{-13}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1} < \sigma < 10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 조건을 만족할 때 분사가 가능하며, 양극의 모멘트가 $1 \times 10^{-18} \text{dyne}^{1/2} \text{cm}^2$ 이하일 때 분사가 어려워진다. 1968년에는 DeShon과 Carson이 인가된 전압의 포텐셜로부터 용액 끝단(liquid tip)에서의 정전기장을 평가하였다. 그는 액적 표면의 전기장을 증명하였으며, 전압을 가하지 않은 상태에서 액적의 분리 조건을 제시하였다. Talyor는 모세관에 전기장을 가할 때 glycerin-water와 glycerin으로 구성된 혼합물의 분리에 관해 연구하였다. 그는 기존의 시험장치와는 달리 중력의 반대 방향으로 액적의 정전기력이 작용하도록 장치를 fig. 3.3과 같이 설계하였다.

Fig. 3.2~3.3에서 나타낸 것과 같이 정전기력에 의한 미세 입자화는 3가지 항목으로 구성된다. 이는 모세관내의 용액과 고전압원에 연결되어진 상태에서 모세관내의 용액에 삼입되어지는 와이어 그리고 전기적인 그라운드에 연결되는 패터닝을 위한 기관이다. 용액에 고전압을 가함으로써 용액 표면의 불안전성에 의해 분사가 이루어진다.

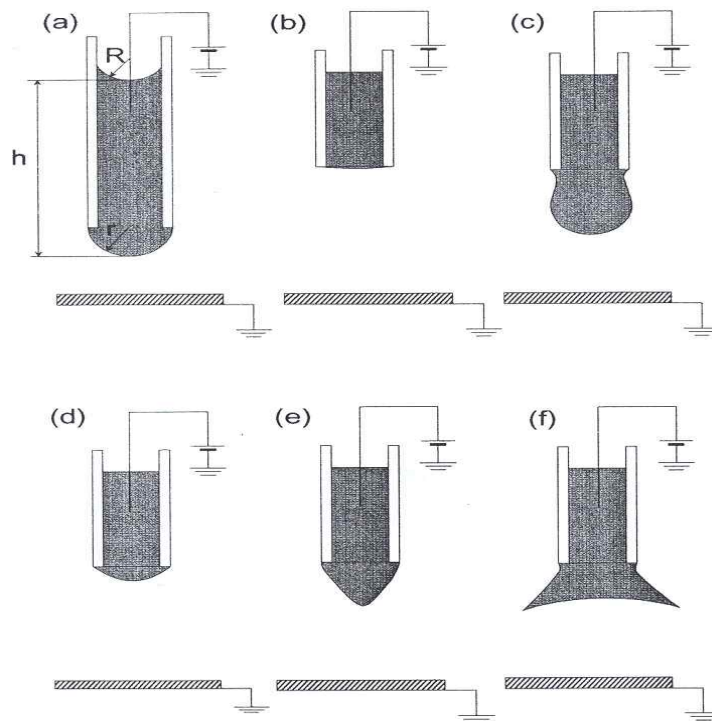


Fig. 3.4 Meniscus geometry before the fine atomization

Fig. 3.4에서는 전기장에 따른 노즐 끝단의 매니스커스(meniscus)의 다른 형상을 보여주고 있다. Fig. 3.4의 (a)는 정수압(hydrostatic pressure)과 표면장력과 연관된 높이와 곡률을 나타내고 있다. (b)는 전기장이 발생하지 않았을 때이며, 압력이 너무 높을 경우

는 (c)와 같이 된다. 그리고 적절한 정수압 상태에서 입력 전압이 경계치 보다 낮을 경우 (d)와 같은 현상을 보인다. 또한 적절한 정수압 상태에서 입력 전압이 경계치 이상이면 (e)와 같이 Cone 형상의 매니스커스가 형성된다. 액적은 Cone 형상의 용액 끝단에서 발생되며 더욱 높은 고전압에서는 (f)와 같이 용액의 끝단에서 2개 이상의 팁과 함께 액적이 발생한다.

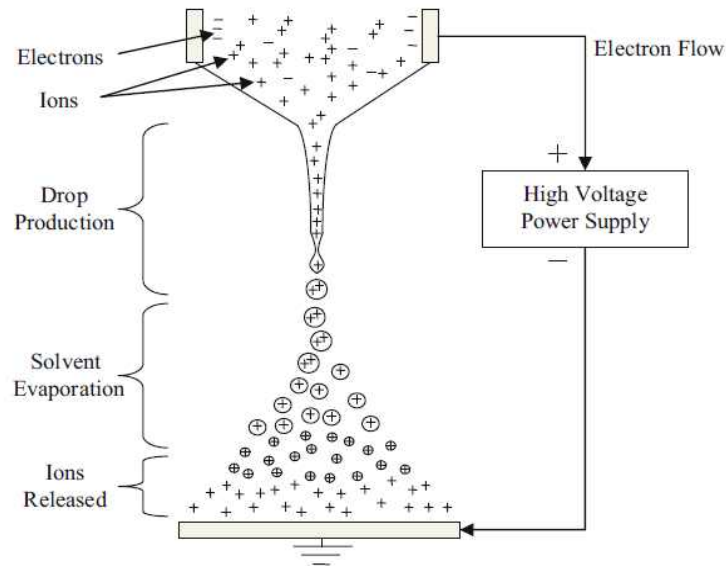


Fig. 3.5 Fine atomization concept using electrostatic force

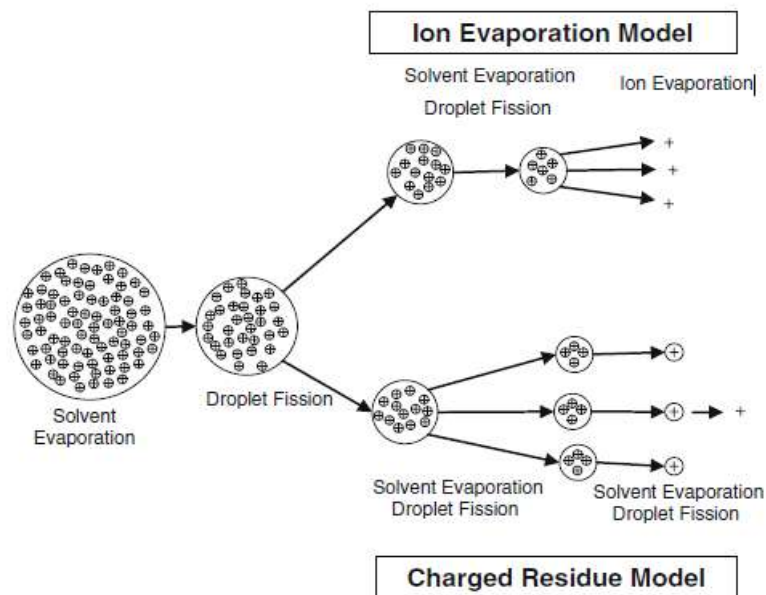


Fig. 3.6 Two models of electrostatic fine atomization

정전력 분사를 이용한 입자화는 fig. 3.5에서 보여 지듯이 고전압 집중에 의한 용액 표면의 불안전성과 건조되는 동안 반발력에 의한 연속적인 분열에 의한 것이다. 이러한 연속적인 분열은 fig. 3.6의 정전기력 분사에서의 입자 미세화를 규명하는 2가지 모델에 기인한다^[11]. 첫 번째 모델은 Iribarne 와 Thompson에 의해 제안된 IEM(Ion Evaporation model)이다. 이는 전하를 띤 미세 액적이 건조를 통해 수축되며 이러한 수축은 Jet의 분열과 더불어 솔벤트(solvent)가 증발하는 과정에서 이온도 함께 방출되며 이러한 원리로 입자는 점점 미세화 되어 진다는 개념이다^[12]. 다른 모델은 Dole에 의해 제안된 CRM(Charged Residue Model)이다. 이 원리는 앞서 초기 액적에서 분열된 액적은 솔벤트의 증발과 함께 이온은 남게 되고 남은 이온은 수축된 액적 속에서 더 큰 반발력에 의한 분열이 이루어지며 이러한 반복 과정 속에서 점점 미세화 되어 진다는 원리이다^[13]. 이러한 원리를 이용하면 완전 건조된 미세 입자의 분사가 가능하며 본 연구에서의 정전기력 스프레이 분사는 이러한 원리를 활용한 스프레이 분사 기법이다.

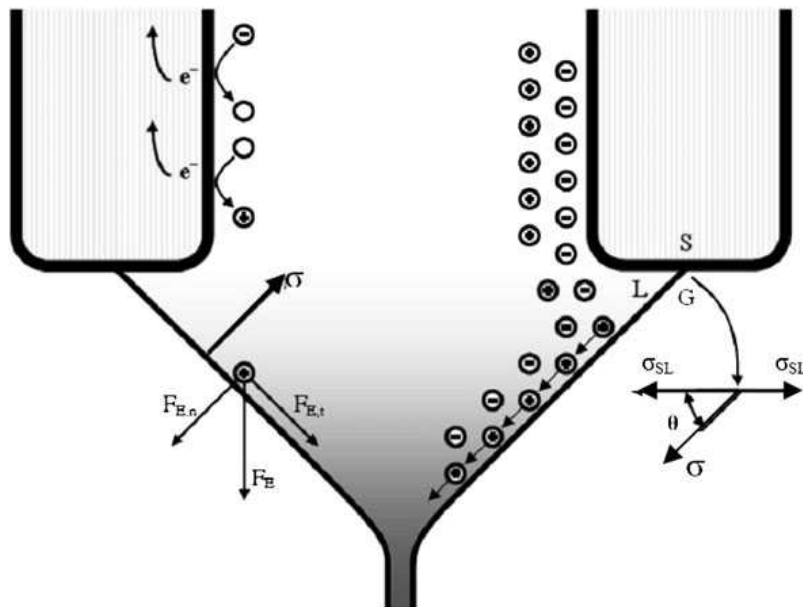


Fig. 3.7 Meniscus according to the electronic potential field

Fig 3.7은 캐필러리(capillary) 내에서 용액의 전기장에 의해 매니스커스를 형성하고 임의의 전압이상에서 발생하는 Taylor Cone의 형태이다^[14]. 이러한 현상은 전기장에 따른 정전기 집중현상으로 나타난다. 고전압이 캐필러리에 인가되면 전기장 집중효과에 의해 모세관 끝에 극도로 큰 전기장이 발생한다. 이때 모세관 끝에 발생하는 전기장의 세기 E_c 는 식 (3.1)로 계산할 수 있다^{[15][16]}.

$$E_c = \left(\frac{2V_c}{r_c \ln(4d/r_c)} \right) \quad (3.1)$$

여기에서 V_c 는 고전압, r_c 는 모세관 끝의 외경, d 는 모세관과 대응전극간의 간격이다. 예를 들면 $V_c=2000V$, $r_c=10^{-4}$ m, $d=0.02$ m라고 한다면 $E_c \sim 6 \times 10^6$ V/m이 된다. 즉, 전기장 집중의 세기는 고전압이 클수록, 모세관 끝의 외경이 작을수록 커진다. 정전기력 분사의 입자화를 위해 요구되는 전기적인 포텐셜을 풀기 위하여 Smith에 의해 제안된 식(3.2)를 사용하면 다음과 같다^[16].

$$E_{on} \approx \sqrt{\left(\frac{2\gamma \cdot \cos\theta}{\epsilon_0 r_c} \right)} \quad (3.2)$$

E_{on} : 전기장

γ : 용액의 표면 장력

θ : Taylor angle의 각도

ϵ_0 : 진공의 유전율

r_c : 모세관의 반지름

패터닝 환경에 따라 모세관에서 필요한 전기장을 계산할 수 있으며, 식 (3.3)으로 유도할 수 있다.

$$V_{on} \approx \ln\left(\frac{4d}{r_c}\right) \cdot \sqrt{\frac{r_c \gamma \cdot \cos\theta}{2\epsilon_0}} = 2 \times 10^5 \cdot \ln(4d/r_c) \cdot \sqrt{r_c \gamma} \quad (3.3)$$

여기서, ϵ_0 는 진공에서의 유전율 $8.8 \times 10^{-12} J^{-1} C^2 m^{-1}$ 이고, θ 는 49.3°

이다. 또한, 이와 같은 조건에서 Fernandez de la Mora가 제안한 전류(I), 액적의 크기(R), 입자가 가지는 전하량(q)는 다음과 같이 정의 된다^[17].

$$I \approx f\left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0}\right) \left[\gamma K Q \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

$$R \approx \left(\frac{Q\epsilon}{K} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.5)$$

$$q \approx 0.7 \left[8\pi(\epsilon_0\gamma R^3)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3.6)$$

여기서, ϵ 은 유체의 유전율을 나타낸다. $f(\epsilon/\epsilon_0)$ 는 유체의 유전율에 따라서 실험적으로 얻어지는 값이다. 또한, 액적의 불안정성에 대한 분열이 발생하는 임계값은 Rayleigh stability limit가 된다^{[18][19]}.

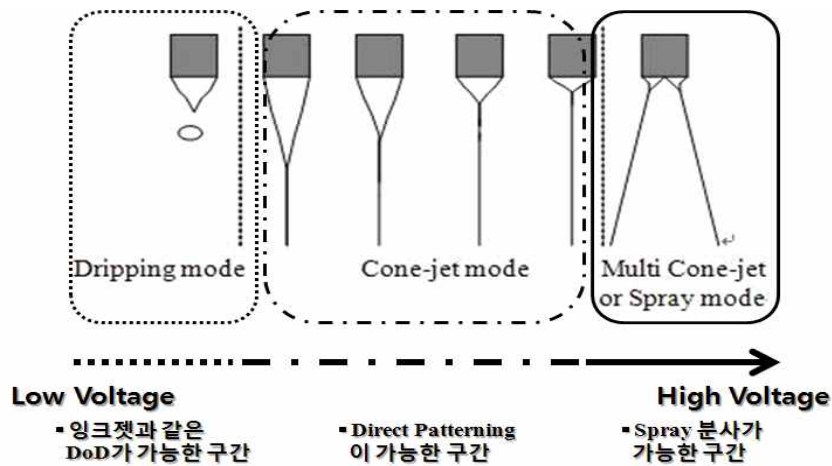


Fig. 3.8 Modes of electrostatic deposition

Fig. 3.8은 정전기력 분사에서 입력 전압에 따른 분사되는 특성을 나타낸 것이다. 정전기력 분사에서는 기본 전압에서 노즐 끝단에 용액의 매니스커스를 형성 한 후 DC 전압을 조금 더 높여 주던지 순간적으로 AC 전압을 인가 함으로 해서 마치 잉크젯과 같은 DoD(Drop on Demand) 제팅(jetting)의 모드를 구현 할 수 있다. 이 모드에서 미세 DoD 제팅기법으로 높은 전압을 인가하면 형성된 매니스커스의 끝단에서 미세 액적을 제팅하는 micro dripping mode도 구현이 가능하다. 여기서 조금 더 높은 전기장을 용액에 가해 주면 Cone Jet 모드의 토출이 가능하다. Cone Jet 기법은 다이렉트로 패터닝이 가능하도록 용액을 포커스 시킨 라인으로 분사가 가능하며 연속적인 선을 그어 나가거나 미세 선폭을 구현함에 있어 효과적인 방법이다. 그리고 마지막으로 Cone Jet 모드에서 임의 한계를 넘어서는 더 높은 고전압을 인가해 줄 경우 멀티 Cone Jet 혹은 스프레이 모드로 분사가 가능하다. 즉, 아주 높은 고전압에 의해서 노즐 끝단의 매니스커스의 용액을 다방면으로 퍼져 분사되는 모드로 설명되어 질 수 있다. 이러한 스프레이 모드는 아주 미세한 액적을 안개와 같이 분무가 가능하며 이를 활용하면 용액을 다양한 유기 박막 패턴 및 코팅으로 형성이 가능하다.

3.2.1 정전기력을 이용한 다이렉트 패터닝 기술

정전기력을 이용한 Jet과 DoD분사를 실험하기 위해 스테이지(stage)를 포함한 싱글 노즐 분사 시스템을 구축하였다. Fig. 3.9는 구성된 정전기력 Jet 분사 시스템을 나타낸다. 정전기력 분사에서 Jet과 DoD 분사는 주로 마스크가 필요 없는 다이렉트 패터닝 기술로 활용되며 미래에 잉크젯을 대체할 기술로 세계적으로 관심이 되는 연구 기술 중의 하나이다.

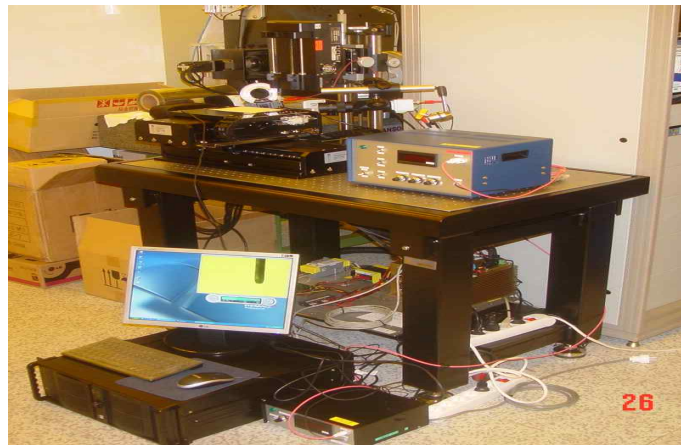


Fig. 3.9 Jet mode system using electronic potential field

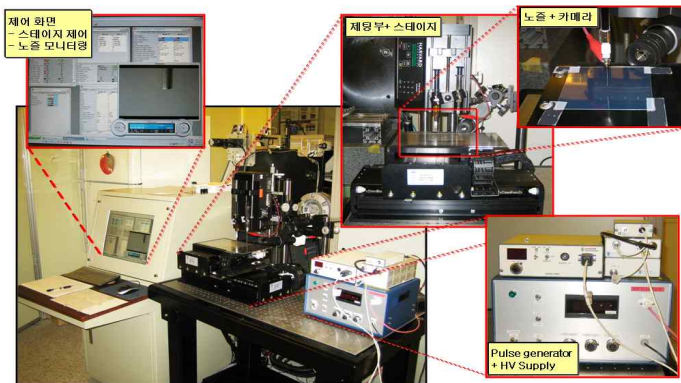


Fig. 3.10 Components of Jet mode system

Fig. 3.10은 정전기력 Jet 분사 시스템의 각 구성 장치를 나타내고 있으며 DC 고전압 인가가 가능한 파워모듈과 더불어 HV 펄스(pulse) 생성기를 추가하여 통합한 시스템이다. DoD의 분사가 가능하도록 고전압을 펄스 형태로 생성하여 노즐 표면에 인가 할 수도 있으며 노즐 끝단에는 카메라를 위치 시켜 분사 형태를 직접 관찰 할 수도 있다. 또한, 스테이지 구동부를 장착하여 노즐은 고정 되고 스테이지를 다양한 속도와 가속도로 적용이 가능하며 다양한 패턴의 형상으로 2축(X, Y) 좌표로 이동이 가능하다.

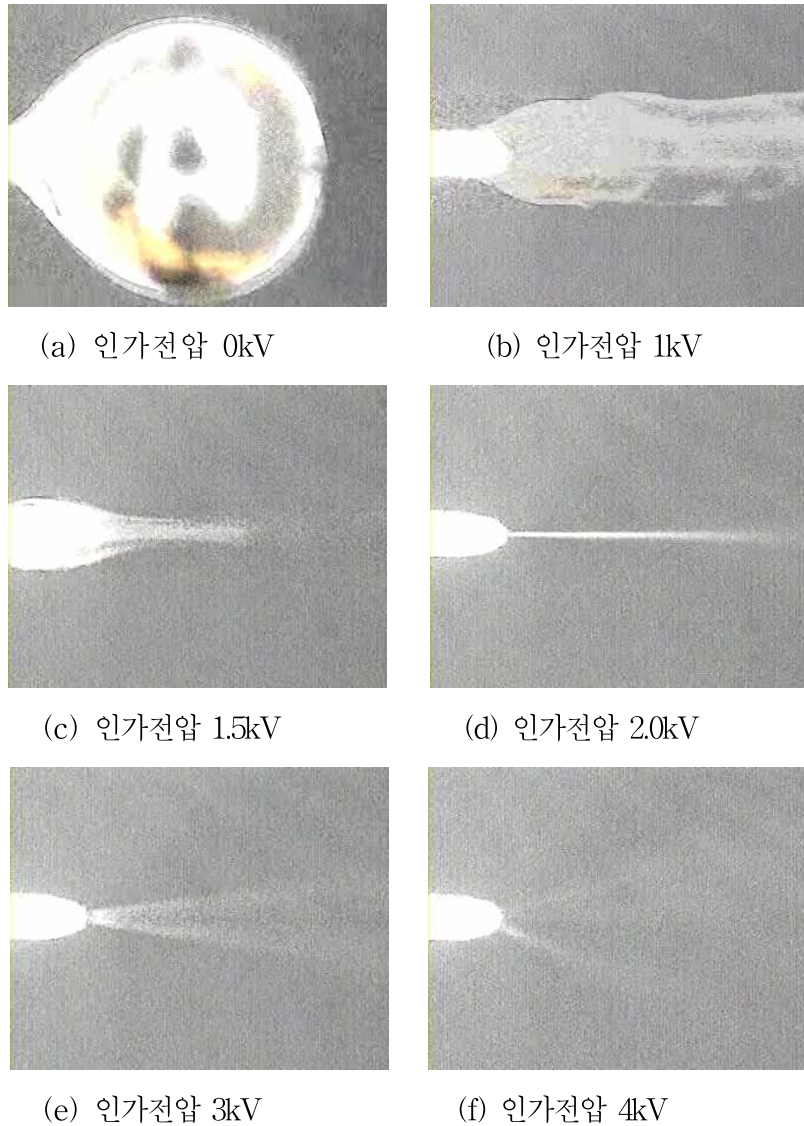


Fig. 3.11 Result of electrostatic force experiment

Fig. 3.11은 80um의 노즐직경을 가지는 팁을 이용하여 노즐 끝에 전압(0~4kV)을 인가하고 이를 관찰한 것이며 높은 인가 전압에서 정전기력에 의한 분사가 DoD, Cone Jet, spray로 변화됨을 알 수 있다.

Fig. 3.12는 Cone Jet 분사를 이용하여 미디어 잉크에 대한 분사 실험을 수행한 결과를 나타낸다. 실험 결과 1.8~1.9KV에서는 DoD와 같은 결과를 얻을 수 있었고 그 이상의 전압에서는 Jet 형태의 모습을 나타내었다. 동일한 전압에서 스테이지의 이송속도를 빠르게 가져가서 라인 선폭을 측정할 결과 라인이 끊어지지 않는 최대 이송속도는 70mm/s에서 2.0KV의 인가 전압 시 약 286um의 선폭을 얻을 수 있었다.

01.	2.0 kV, 70mm/s, 0.01ml/min, 3mm
02.	2.0 kV, 50mm/s, 0.01ml/min, 3mm
03.	2.0 kV, 10mm/s, 0.01ml/min, 3mm
04.	2.2 kV, 100mm/s, 0.01ml/min, 5mm
05.	2.4 kV, 10mm/s, 0.01ml/min, 5mm
06.	2.2 kV, 10mm/s, 0.01ml/min, 5mm
07.	2.0 kV, 10mm/s, 0.01ml/min, 5mm
08.	1.9 kV, 10mm/s, 0.01ml/min, 5mm
09.	1.8 kV, 10mm/s, 0.01ml/min, 5mm

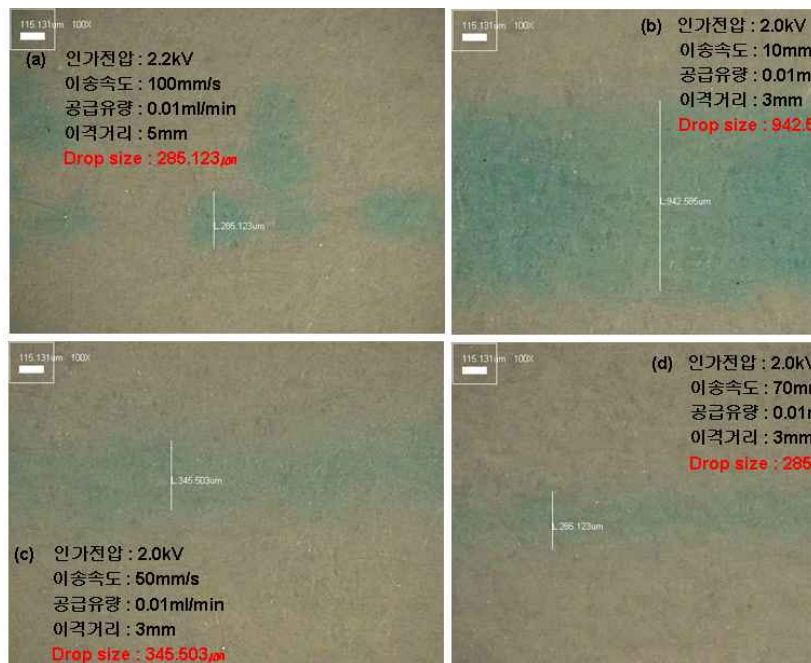


Fig. 3.12 Result of media ink Jet mode experiment

두 번째 실험으로는 전도성 잉크를 이용한 분사 실험이 진행되었다. 미디어 잉크에 대한 선폭 측정은 기관의 재료가 종이이기 때문에 분사 후 측정 시 잉크 번짐 현상이 크게 나타나 라인의 선폭이 보다 크게 측정이 되었다. 두 번째 실험에서는 실버 기반의 전도성 잉크를 사용하였고 기관의 재료가 PET 필름으로 실험 되었기 때문에 다른 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 3.13은 Sima nanotech의 전도성 실버나노 잉크가 사용되어 실험된 결과이며 선폭은 120~150 μ m의 결과를 나타내었다. 앞선 미디어 잉크에 비해 비교적 정확한 선폭을 얻을 수 있었다. 또한, 고속의 스테이지의 이송 속도 일수록 좁은 선폭의 구현이 가능하지만 고속이 될수록 선폭의 불균일성도 커진다.

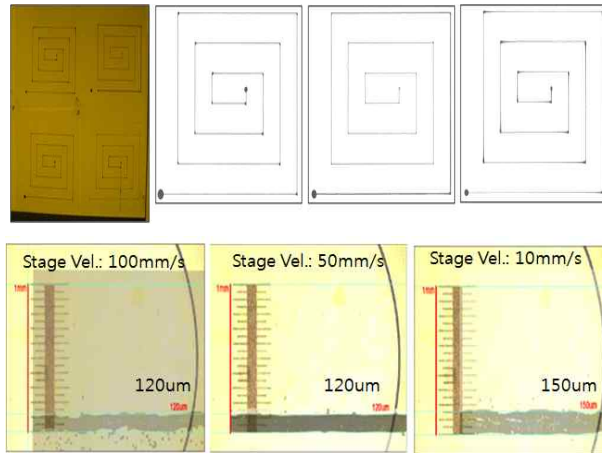


Fig. 3.13 Result of conductive ink patterning experiment

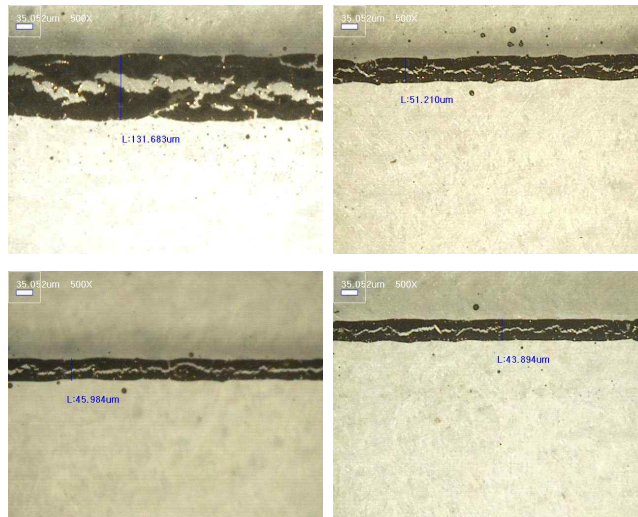


Fig. 3.14 Large Scale figure of conductive patterning Line

Fig. 3.14는 Jet 모드에서 형성된 전도성 라인의 최소 선폭을 측정 한 결과이다. 측정 결과 스테이지 이송속도에 따라 약 132~44um의 선폭을 얻을 수 있었다. 라인의 중간 중간에 크랙이 발생하는 경우를 볼 수 있는데 이는 나노 잉크의 특성인 짧은 보관 시간이 영향을 미친 것으로 판단된다. 일반적인 나노 잉크들은 제조 후 사용 시간이 약 3~6개월 이기 때문에 시간이 지날수록 서서히 변형을 가져오게 된다. 본 실험에서도 사용된 잉크 가 약간의 변형이 생겼고 PET 필름의 소재가 소수성의 성질을 높게 띠고 있다는 결론 을 얻을 수 있다. 따라서 향후 실험에서는 PET 필름외에 다양한 재료들에 대해 수행 할 예정이며 친수성을 높여 잉크의 고른 퍼짐현상을 유도 하여 최적화된 Jet 분사에 대한 연구를 수행 할 예정이다.



Fig. 3.15 Result of DoD mode experiment



Fig. 3.16 Switching experiment DoD to Jet mode

Fig. 3.15는 DoD의 실험 결과를 나타내며 Jet 분사를 통한 라인 형성과 동일한 재료가 사용되었다. 실험 결과 약 70~80um 내외의 직경을 가지는 액적의 형상을 얻을 수 있었다. 하지만 역시 도트가 갈라지는 증상을 나타내었고 이는 라인 패턴에서 나타난 현상과 동일한 현상으로 판단된다.

Fig. 3.16은 DoD 분사 형태를 그리면서 순간적으로 Jet으로 변환 시켜 분사한 결과 이다. 그림에서 보듯이 약 70um의 직경을 가지는 drop에서 약 41um의 선폭을 가지는 라인 패턴으로 변화가 되었다. 이는 정전기력 잉크젯이 가지는 대표적인 장점중의 하나이다. 정전기력 잉크젯의 경우 노즐의 변경 없이 스프레이, DoD, Cone jet 모드를 인가전압의 변화만으로 자유롭게 구현 할 수 있기 때문에 다양한 어플리케이션과 공정에서의 유연성이 높은 장점이 있다. 하지만 제어기술이 복잡하고 민감하게 반응하기 때문에 향후 이 부분에 대해서 더욱 연구 될 전망이다.

3.2.2 정전기력을 이용한 스프레이 기술

정전기력 스프레이 코팅 기술의 구현을 위해서 앞서 설명된 정전기력 분사 시스템의 개념을 그대로 적용한 시스템이 제작 되었다. Fig. 3.17은 정전기력 스프레이 패터닝 장치의 개념도이다. 정전기력 스프레이 패터닝 장치에는 3kV~5kV의 고전압이 사용되므로 안전사고에 각별한 주의가 요구된다. 그러므로 본 장치에서는 V1장치부 전체를 아크릴 케이스로 닫을 수 있는 케이스를 설계하였으며, 이를 인터록(inter lock) 장치와 연결시켜 케이스가 닫혔을 때만 장비가 작동 될 수 있도록 하였다.

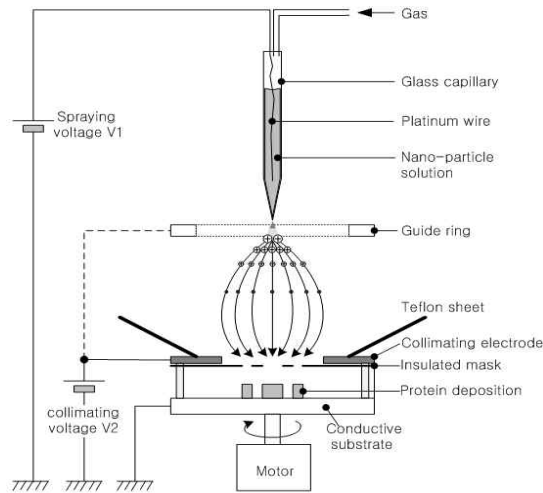


Fig. 3.17 Concept of electrostatic spray patterning

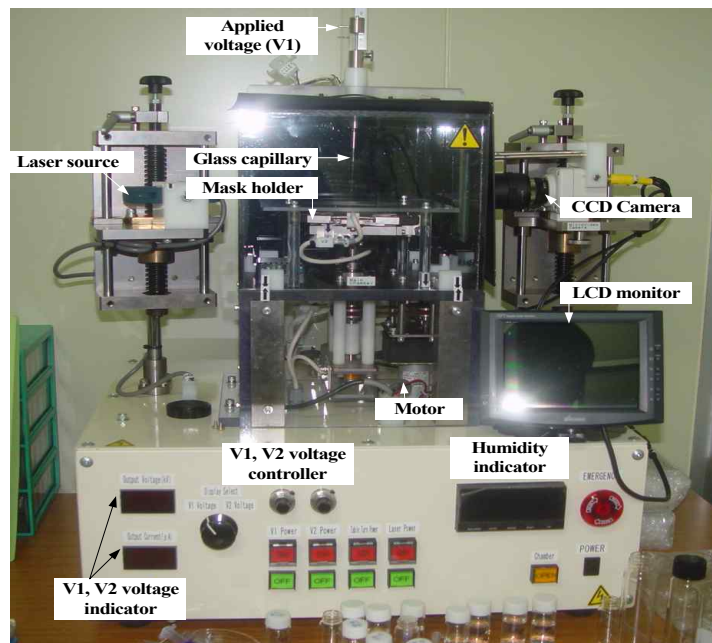


Fig. 3.18 Spray patterning equipment for the thin film forming

Fig. 3.18은 실제 제작된 정전기력 스프레이 패터닝 장치를 나타내며 크게 유리 캐필러리(capillary) 노즐과 1차 전압 인가부로 구성되었으며 챔버 내부에 건조 코팅 공정의 극대화를 위한 습도 유지 장치, 전압 조절 부, 적외선 레이저와 카메라를 이용한 노즐 분사 모니터링 장치 등으로 구성되었다.

Fig. 3.19는 마스크 홀더에 스텐실 마스크를 장착한 모습이며, 마스크 가이드에 V2 전압이 연결되어진 것을 확인할 수 있다. V1 전압이 정전기력 입자화를 위한 것인 반면 V2 전압은 마스크에 미세 입자가 달라붙지 않도록 하며 마스크쪽으로 응집시킬 수 있도록 V1 전압의 1/10 수준으로 전압을 가해 준다. 또한 패터닝 효율을 향상시키기 위하여 절연성이 높은 테프론 쉴드(teflon shield)를 마스크 고정부 상부에 설치하였다. 이 장치는 분사된 후 전하를 띤 미세 입자가 외각으로 분산되는 것을 줄여주고, 중앙 홀로 입자를 유도하는 기능을 수행한다.

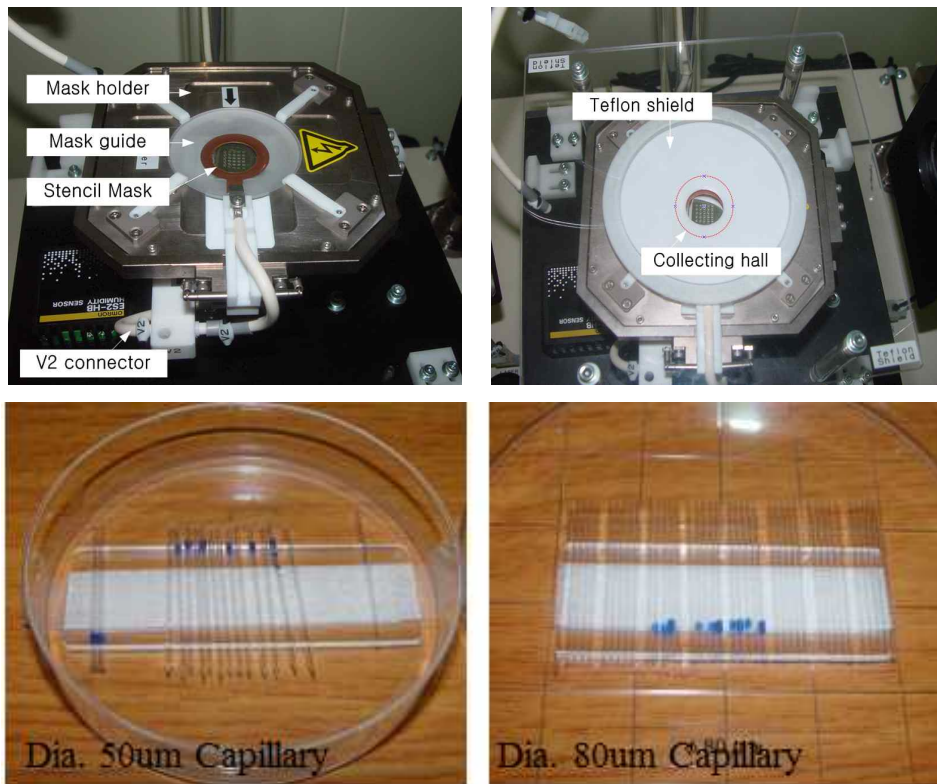


Fig. 3.19 Mask immobilization and teflon shield and nozzle parts

정전기력 분사 장치의 헤드부에 설치되는 직경 50 μm 와 80 μm 의 캐필러리이다. 캐필러리는 유리 재질로 제작되었으며, 노즐 부분이 매우 취약하므로 용액을 주입하기 위해서는 숙련자의 스킬이 요구 된다.

Table 3.1은 개발된 정전기력 분사 시스템의 사양표이다. 최대 박막 패터닝 영역은 10mm× 10mm로 구성 되었으며 최대 전압은 V1의 경우 12kV, V2는 5kV로 제한 되었다. 기판은 유리 혹은 필름등의 전도성, 비전도성 기판이 적용 가능하다. 정전기력 스프레이 패터닝 장치의 특징은 좁은 캐필러리와 고전압 그리고 완전 건조 스프레이로 인한 초미세 입자 스프레이가 가능한 장점이 있다.

Table 3.1 Specification of electrostatic spray equipment

Item	Specification
Max. Patterning Area	10mm × 10mm
Capillary Diameter/Volume	Out diameter 1.6mm / max. 20 μ l
Monitoring	Laser, Camera
Camera Magnification	0.1 ~ 8 magnifications
Max. Voltage	V1 : 12kV, V2 : 5kV
Max. Substrate Size	26mm × 76mm
Equipment Size	500H x 750W x 300
Power Part Size	300H x 460W x 400

실험에서는 정전기력 스프레이 분사 장치를 이용한 전도성 잉크 프린팅 실험 및 비전도성 기판의 프린팅 가능성을 검증해 보고자 하였다. 전도성 잉크로는 Panipol사의 Pani-X(polyaniline in xylene) 잉크를 사용하였다. 기판은 기존의 ITO 또는 전도성 유리 기판이 아닌 비전도성의 유연한 필름을 사용하였고, 마스크와 기판의 거리를 최소화하기 위하여 필름을 마스크에 부착시킨 후 실험하였다. 그 결과 Fig. 3.20과 같은 패턴의 직경 140~145 μ m 이내의 dot array 패턴을 확인함으로써, 비전도성 기판에도 패턴이 가능함을 검증 하였다.

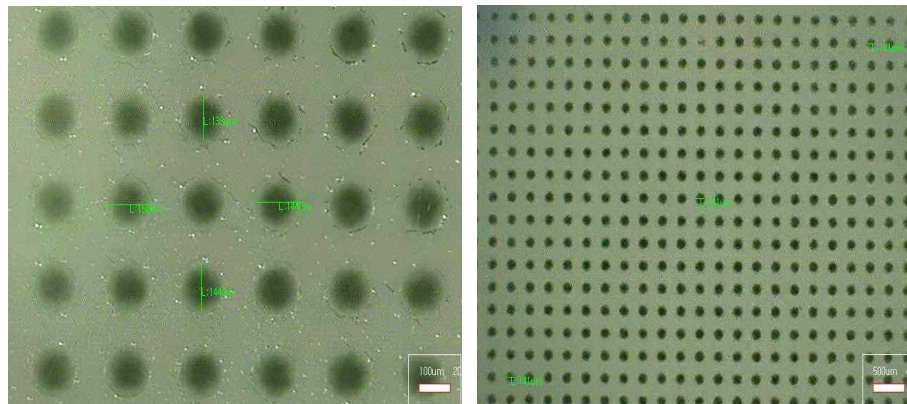


Fig. 3.20 Result of electrostatic spray patterning experiment

3.3 정전기력 분사를 이용한 박막 코팅 기술

본 실험에서는 정전기력 스프레이 분사 시스템을 활용하여 인쇄 전자 재료중의 하나인 전도성 고분자를 활용한 투명 전도막 형성 기술을 구현하였으며 Fig. 3.21은 정전기력 스프레이 코팅 개념도이다.

전도성 고분자는 PEDOT:PSS (PH500, baytron co.)가 사용되었다. 본 실험에서 사용된 전도성 고분자 물질은 전기적 특성이 우수(500S/cm)하여 일반적인 정전기력 분사만으로는 스프레이 형상의 구현이 힘들다. 따라서 본 실험에서는 전도성 고분자와 글리세롤을 10:6 비율로 첨가하여 스프레이 분사 하였다. 글리세롤은 용액 상태에서 용액의 응집 혹은 점도 특성을 향상 시키며 노즐의 막힘 현상을 완화하고 액상의 전기전도도를 낮추는 역할을 수행한다. 공정 기법은 정전기력 스프레이 분사 시스템을 사용하였으며 공정 조건은 Table 3.2와 같다.

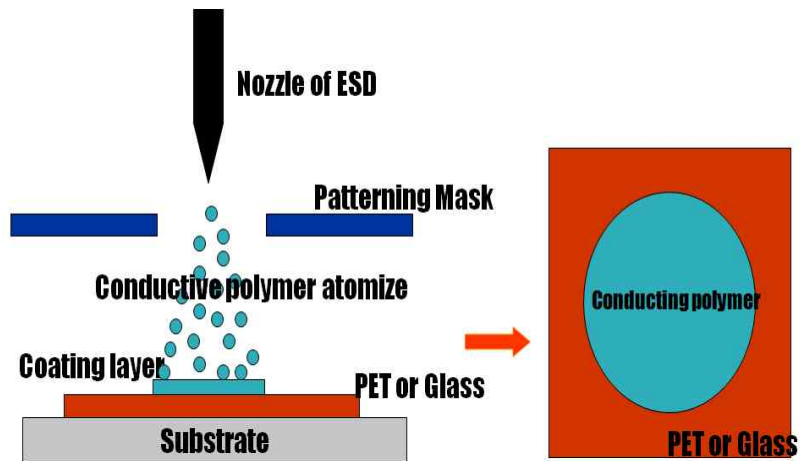


Fig. 3.21 Transparent electrode film forming technique using electrostatic spray coating method

Table 3.2 Process condition of conductive polymer coating using electrostatic spray

Printing System	ESD system with nozzle dia. of 50um
Spray Material	Conductive Polymer(PH500)
Additive Material	Glycerol(60%), DMSO(5%)
Substrate	3M PET film
Apply Voltage	5KV
Spray Time	1hr, 2hr
Curing Time	30min at 120 °C
Layer Thickness	650nm (at 2hr sample)
Transparent	70% (at 550nm)
Surface Resistance	150Ω/□

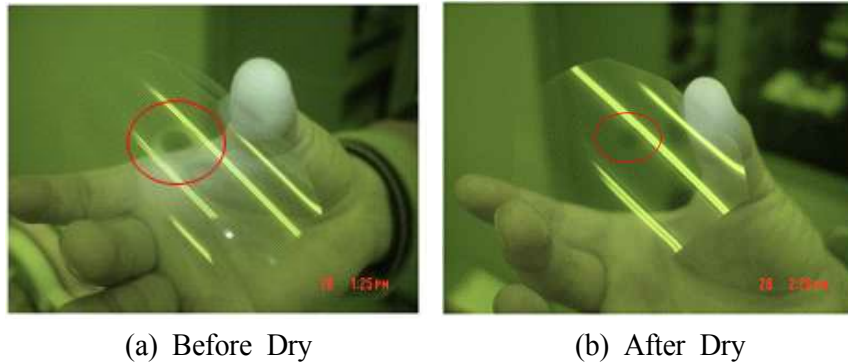


Fig. 3.22 Result of conducting polymer coating using electrostatic spray coating method

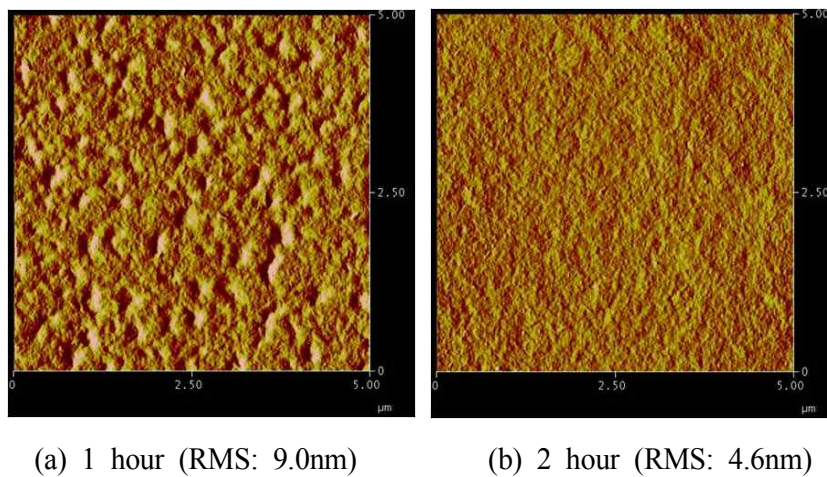


Fig. 3.23 AFM image of coating surface from spray processing time

본 실험에서 정전기력 스프레이 분사 기술은 상당히 미세한 입자를 고르게 형성함을 알 수 있었다. Fig. 3.22는 건조전과 후의 필름 박막 코팅 결과이며 Fig. 3.23은 AFM을 이용하여 측정된 이미지이다. 1hr 동안 분사되어 형성된 전도성 고분자 박막은 9nm의 RMS(Root Mean Square)를 가지며 2hr 동안 분사되어 형성된 박막은 4.6nm의 RMS를 가졌다. 이와 같이 정전기력 스프레이 분사 기술은 기존의 스프인코팅의 평균 표면 조도인 9~10nm 수준 이하의 균질한 박막 형성이 가능하며 시간과 전압의 조절을 통해 다양한 박막 두께를 형성 할 수 있는 장점을 가지고 있다.

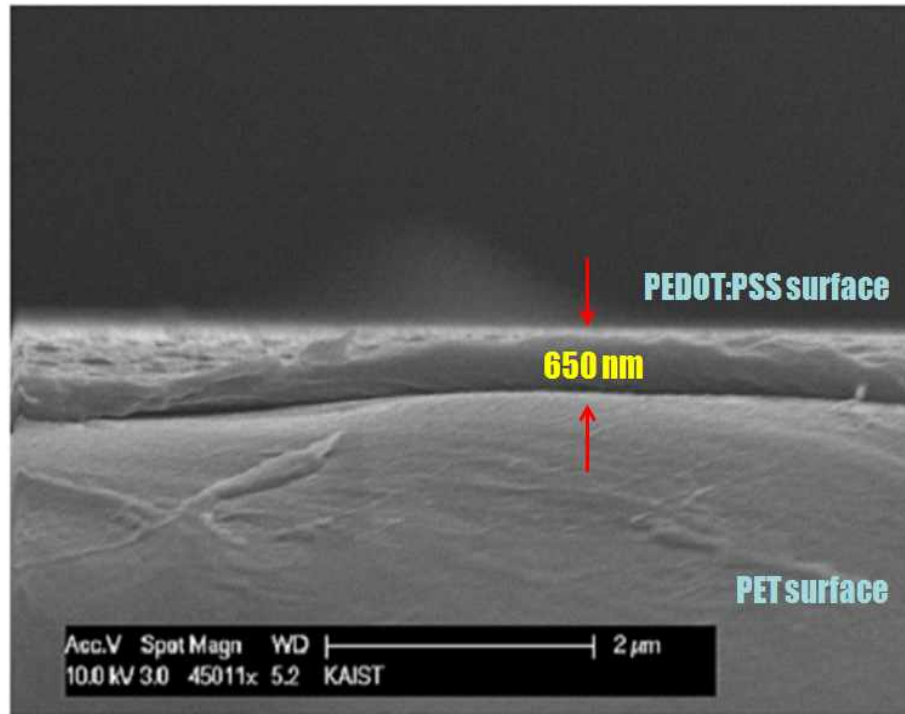


Fig. 3.24 SEM image of conducting polymer film with processing time of 2 hours

Fig. 3.24는 2hr 동안 코팅된 필름 박막의 두께를 SEM 이미지로 측정하였다. 그 결과 약 650nm 수준의 박막 형성이 가능하였으며 이는 필름 표면에서 아주 조밀도가 높은 질 좋은 박막 형성이 가능하다는 것을 의미한다. 본 연구에서는 정전기력 스프레이 박막 코팅 기술이 전도성 고분자와 같은 전자 재료에도 활용이 가능하며 이러한 특성을 더욱 발전시켜 다양한 인쇄 전자 공정 기술로 발전시키고자 하였다. 하지만 전도성 고분자 필름 코팅 실험에서 알 수 있듯이 정전기력 스프레이 코팅기술은 소면적과 긴 공정 시간이라는 단점이 존재한다. 전도성 고분자를 이용한 실험에서는 2시간동안 약 650nm의 두께 밖에 형성이 되지 못하였으며 이는 전도성이 높은 용액에 따른 첨가 물질로 인해 건조 후에 박막이 얇아짐을 의미한다. 이는 곧 기존의 정전기력 스프레이 분사 기술이 우수한 박막 코팅 구현 기술에 반해 근본적으로 인쇄 전자 기술에 요구되는 대면적 고속, 대량 생산이 가능한 공정 기술로써는 한계가 있으며, 이와 같은 측면에서 보다 대량의 분사 능력과 사용 재료에 제한이 없는 스프레이 공정 기술이 필요하며 본 논문에서는 기본적으로 정전기력 스프레이 공정 기술 기반에서 노즐의 구조를 이중구조로 적용하여 공압과 정전기력 분사가 동시에 가능한 하이브리드 스프레이 기술을 연구하였다.

제 4 장 정전기력과 공압을 이용한 하이브리드 스프레이 코팅 기술

4.1 스프레이 기반의 박막 코팅 기술 개요

3장에서는 정전기력 분사를 통한 Cone Jet모드, DoD(Drop on Demanded)모드, 스프레이 모드의 실험과 특징에 대해 연구하였다. 정전기력 분사 기술은 상온, 상압에서 용액을 미세한 입자로 분사하여 나노 박막이나 마이크로 패터닝이 가능한 기술이며 이러한 기술은 인쇄 전자 기술에 비 진공 연속 공정으로 활용이 가능하다. 일반적으로 인쇄 전자 소자 제작에 있어 적용되는 다양한 재료들은 반도체 혹은 전도성 폴리머 등의 재료가 많은 비중을 차지한다. 이러한 재료는 공정 기술 적용에 있어서 다양한 제약이 발생한다. 대표적으로 재료의 점도나 분산도 혹은 다층 박막 적층 구현에 있어 2.4 절에서 정의한 하부층의 친수성(hydrophilic) 혹은 소수성(hydrophobic) 특징에 따른 박막 구현의 적합성 등이 있다. 본 논문에서 연구되는 스프레이 공정 기술은 몇 가지 측면에서 다른 공정 기법에 대해 장점을 가진다.

첫 번째로 스프레이 공정 기술은 마스크를 이용하여 다양한 패턴을 자유롭게 패터닝하거나 코팅 할 수 있다는 것이다. 스프레이 코팅 기술은 작은 입자를 코팅하고자 하는 대상물에 촘촘히 부착시킴으로써 해서 코팅을 이루기 때문에 기존의 접촉식 혹은 스핀 코팅의 공정에서 하부층이 소수성 특징을 가질 경우 코팅 자체가 불가능한 단점을 어느 정도 극복 할 수 있다. 즉, 소수성 표면에 코팅을 할 경우 스프레이 코팅은 친수성 표면에 비해 거친 코팅 표면을 형성하기는 하지만 코팅 자체가 불가능하지는 않다. 하지만 기존의 스핀 코팅이나 접촉식 박막 코팅 기법에서는 코팅 자체가 불가능한 경우가 많다.

두 번째로 스프레이 코팅은 공정 비용이 가장 저렴한 공정 중의 하나다. 공정 비용은 크게 약 3가지 측면에서 고려 될 수 있는데 이는 공정 기술 구현에 따른 비용, 재료의 소비 비용, 공정 장비의 유지 비용이다. 이 세 가지 측면에서 스프레이 코팅 기법은 아주 저렴한 공정 기술이다. 일반적인 스프레이 코팅 기술의 경우 순수하게 노즐과 공압 혹은 주입 가스를 통해 손쉽게 장비 구현이 가능하며 공정의 재료 소비 측면에서도 적절한 높이와 최적화된 반복 분사를 통해 비교적 접촉식 공정에 비해 낮은 재료 소모를

나타낸다. 또한, 공정 장비의 유지 측면에서도 스프레이 노즐의 경우 대체적으로 반영구적인 특성을 가지고 있다. 잉크젯의 경우 일정 기간 후 헤드를 교체하여야 하며 접촉식 코팅 기술의 경우 장기간 사용 시 코팅 롤의 표면 손상으로 인해 일정 기간 사용 후 롤을 교체해야 한다. 하지만 스프레이 노즐은 비교적 큰 노즐 직경(50um 이상)를 가지기 때문에 세척이 가능하여 반영구적인 유지가 가능하다. 따라서 인쇄 전자 기술에 있어서 스프레이 코팅 기술은 재료에 대한 적용성이나 연속 공정, 초저가의 다양한 특징을 만족시킬 수 있는 인쇄 전자 기술의 한 공정으로 볼 수 있다. 이러한 측면에서 기존의 스프레이 공정 기술의 문제점인 큰 와 공압에 따른 분사의 불안정성을 미세 입자 스프레이 기술인 정전기력 분사 기술과의 융합을 통해 극복할 수 있는 하이브리드 스프레이 코팅 기술을 개발한다.

4.2 하이브리드 스프레이 코팅 기술

정전기력 분사 기술은 기존 공압 혹은 가스 분사 스프레이 기술에 비해 보다 미세한 입자의 구현과 전기적인 유도 기법을 이용한 고밀도의 박막 구현이 가능한 장점을 가지고 있다. 3장에서 유리 캐필러리(capillary) 기반의 정전기력 분사 시스템에서 이러한 특징을 바탕으로 전도성 고분자를 필름 코팅하는 실험을 통해 현재의 미세 박막 코팅 이상은, 상압에서 높은 박막의 균일도와 정밀도를 가지는 공정으로 적용 될 수 있음을 증명하였다. 하지만 인쇄 전자 기술에 적용 가능한 공정 기술로써는 몇 가지 문제점을 가지고 있었다. 가장 먼저 해결되어야 할 점은 소량의 분사 속도로 인한 공정시간과 면적이다. 기존의 정전기력 분사 기술은 순수 정전기력에 의해서 형성되는 힘을 좁은 유리 캐필러리를 통해 토출시킴으로써 대면적의 고속 분사 기술과는 거리가 있다. 전도성 고분자 실험에서 1~2시간의 공정 시간이 필요로 하였으며 이러한 특징은 인쇄 전자 기술의 핵심 요소인 대면적 대량 생산 공정 기술에 한계를 가짐을 의미한다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서 본 연구에서는 기존의 공압 스프레이 기술과 접목을 통한 하이브리드 스프레이 코팅 기술에 대해 연구 하였다.

4.2.1 하이브리드 스프레이의 분사 원리

본 논문에서 정의하는 하이브리드 스프레이는 기존의 공압 스프레이 기술과 정전기력 분사 기술을 융합한 형태로 공압 혹은 가스 스프레이 기술 기반에서 노즐에 수~수십 kV의 고전압을 인가하여 입자를 더욱 미세하게 분사하며 분사된 입자를 기판에 정전기력 유도를 통해 고르게 코팅하는 기술을 나타낸다.

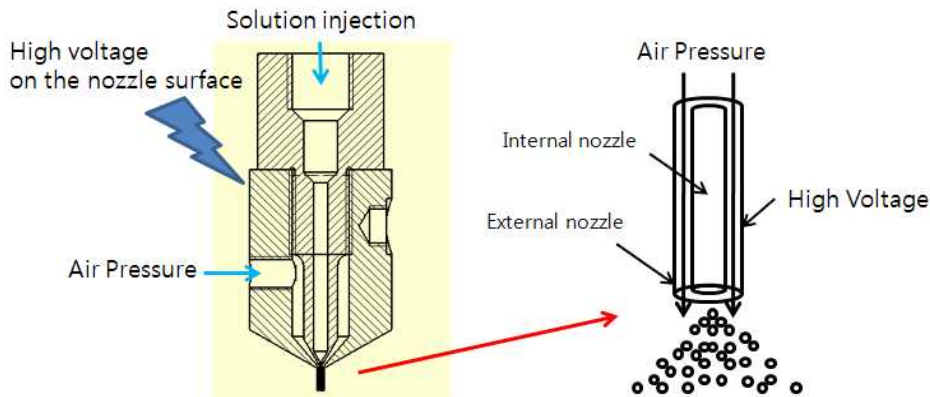


Fig. 4.1 Design of hybrid spray nozzle

하이브리드 스프레이 코팅 기술은 분사 입자의 크기에서는 공압과 정전기력 스프레이 분사 기술의 중간 크기로 밸런스를 이루게 되며 공정 속도면에서는 공압 스프레이의 고속 분사를 그대로 적용하여 대면적의 기판을 고르고 빠르게 코팅하고자 하는 기술이다. 기본적으로 하이브리드 스프레이 코팅 노즐은 듀얼 노즐로 구현이 된다. 이는 내부의 작은 노즐과 외부의 큰 노즐로 구현이 되며 내부 노즐과 외부 노즐 사이로 공압 혹은 가스가 주입되는 형태로 구성 되었다. 그리고 분사 용액을 내부 노즐에 흘려보내면 자연스럽게 공압 스프레이 형태로 분사가 이루어진다. 여기에 노즐에 높은 전기를 가해주게 되면 분사되는 스프레이 입자는 더 큰 힘을 받게 되며 보다 미세한 입자로 형성이 됨과 동시에 전기적인 유도 현상을 가질 수 있다. 이러한 형태의 분사는 기존 정전기력 분사 기술의 한계를 극복 할 수 있다. 또한 기존의 공압 스프레이 측면에서는 보다 미세하고 넓은 스프레이 각도를 가질 수 있다. Fig. 4.1은 이러한 하이브리드 스프레이를 위한 듀얼 스프레이 노즐의 외부 형상과 노즐 부의 내부 개념도를 나타낸다.

기존 정전기력 분사 기술은 순수 정전기력에 의해서 분사되며 3장에서 설명되어진 바와 같이 분사 용액이 높은 전기 전도도를 가질 경우 노즐 끝단에서 매니스커스의 유지가 어려워지며 이에 따라 스프레이 분사가 어려워진다. 하지만 하이브리드 스프레이 코팅 기술에서는 이러한 단점을 1차적으로 공압에 의해 물리적인 힘으로 입자화 시킨 후 분사를 하여 추가적인 정전기력을 인가하는 형태이기 때문에 분사 되는 재료의 물성에 큰 제약이 발생하지 않는다.

4.2.2 하이브리드 스프레이 시뮬레이션

본 논문에서는 하이브리드 스프레이 기술을 다중 해석 프로그램인 comsol multiphysics를 이용하여 해석하였다. 먼저 멀티 플로우(flow)의 해석을 위해 노즐 구조를 이중으로 해석하였으며 내부 노즐 직경은 100um로 해석하고 양쪽 50um 간격으로 50um의 공압 외부 노즐로 가정 한 후에 Laminar Two Phase Flow 해석 기법을 이용해 용액의 토출이 전기장 인가에 따른 변화를 해석하였다. Fig. 4.2는 형상 설계를 나타낸 것이며 노즐 외부에는 대기(atmosphere) 중의 상태로 해석하는 조건을 주었다.

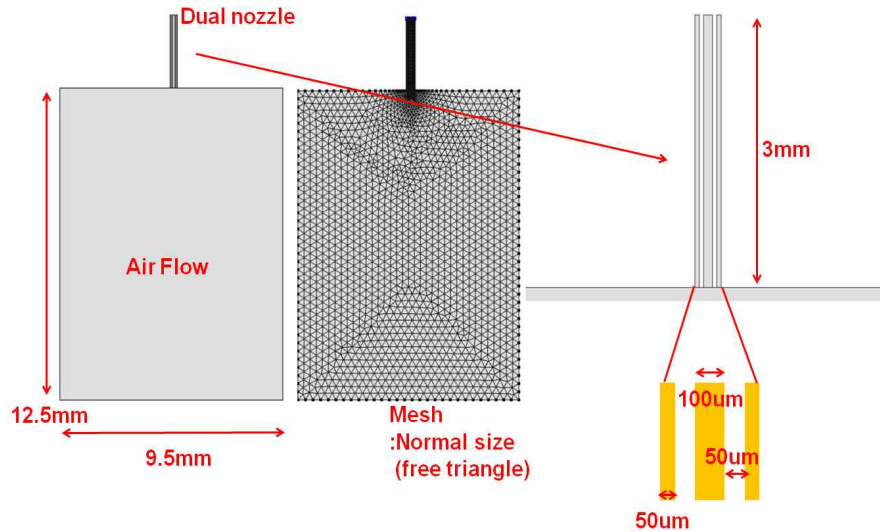


Fig. 4.2 Geometry design of hybrid spray simulation

실제 대기 중은 노즐 크기에 비해 무한이 넓으나 유한 요소 해석을 위해 노즐 아래 부분을 임의의 박스 형태와 대기압의 경계조건(1bar)으로 해석 형상을 설계하였다. 내부 노즐은 물의 흐름으로 간주하고 외부 노즐은 공기의 흐름으로 가정한 후 이를 다양한 공압 분포에 따른 노즐 입구의 유체의 토출 속도와 형상 그리고 전기장에 따른 변화를 해석 하였다. Table 4.1은 해석을 위한 기본적인 경계조건을 제외 하고 하이브리드 스프레이 해석을 위한 재료와 전압, 공압 등에 대한 특성화된 부분에 대해서 나타내었다. 그 외의 기본적인 경계조건은 해석 툴의 기본 설정에 따르며 재료의 기본 특성도 그에 따라 설정 되었다. 형상 매쉬(mesh)는 free triangle로 normal size 기준으로 배치되었으며 보다 정확한 해석을 위해서는 fine size 해석이 필요하나 긴 해석 시간과 본 연구에서 전기장, 공압 특성에 따른 경향을 보기에 normal size의 해석도 충분하였다.

Table 4.1 Boundary condition of hybrid spray simulation

Boundary Condition	Value
Nozzle Voltage	15kV
Relative Permittivity	Water : 1.7, Air : 1
Electrical Conductivity	Water : 5.5e-6(S/m), Air: 0(S/m)
Nozzle Initial Pressure	100000 Pa
Nozzle Initial Velocity	0 m/s
Outlet Pressure	100000 Pa
Material Domain Pressure	100000 Pa
Wall	Wetting Wall (contact angle: $\pi/3$)
Nozzle Inlet Velocity (water)	0.5 m/s (Constant)
Nozzle Inlet Pressure (air)	100150 Pa, 100800 Pa

첫 번째 시뮬레이션에서 양쪽 공압을 입력 값으로 각각 100150 Pa를 주고 해석을 수행하였다. Laminar Two Phase Flow 시뮬레이션 결과에서는 Phase 1에 해당되는 물은 1의 값으로 붉은색으로 표현하였으며 Phase 2인 공기는 0으로 파란색으로 표현하였다. 따라서 해석 결과 fig. 4.3과 같이 낮은 분사 압력으로 인해 스프레이 됨(fig. 4.3 (a)의 푸른색 영역)과 동시에 속도 분포에서 스프레이가 훑날리는 것을 알 수 있다. 이는 경계 조건에서 대기 상태의 형상 양쪽이 outlet으로 설정 되어 있기 때문에 랜덤하게 빨려 나갈 수 있다. 100150 Pa의 공압 조건에서는 낮은 공압 특성에 따라 대기 상태에서 임의의 형상으로 스프레이가 요동치는 모습을 보이고 있다. 그리고 노즐 입구에서의 스프레이 속도는 대략 0.6m/s의 속도를 나타낸다. 토출된 물은 양쪽 공압과 합쳐져서 스프레이 되는 형상이 나타났다. 또한 낮은 공압에서의 공압 스프레이 특성은 스프레이의 불안정성이 나타나 스프레이 끝단이 마구 흔들리는 형상으로 시뮬레이션 되었다. 시뮬레이션은 유체의 점성에 의해 나타나는 압력과 마찰력을 고려한 Navier-Stokes 식(4.1), 식(4.2)으로부터 적용 되었으며 각각의 조건은 다음과 같이 정의 되었다.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (4.1)$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot [-pI + \tau] + F \quad (4.2)$$

ρ : 밀도 (kg/m³, water: 1kg/m³, air: 1.184kg/m³)

u : 속도 (m/s, water condition: 0.5m/s)

p : 압력 (Pa, air pressure condition: 100150, 100800 Pa)

I : 단위 행렬

τ : 점도 응력 텐서 (Pa, incompressible)

F : 외력에 의한 유체 볼륨의 힘 (N/m³)

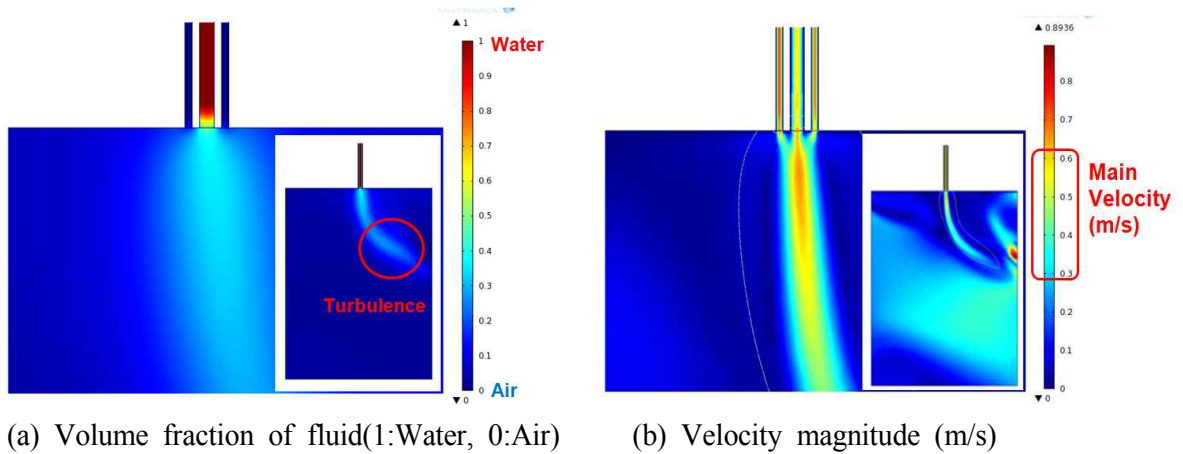


Fig. 4.3 Result of air pressure spray analysis in the low air pressure

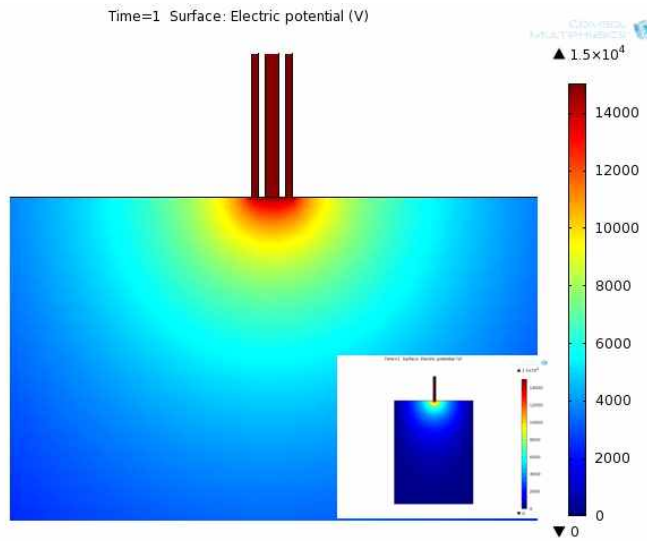
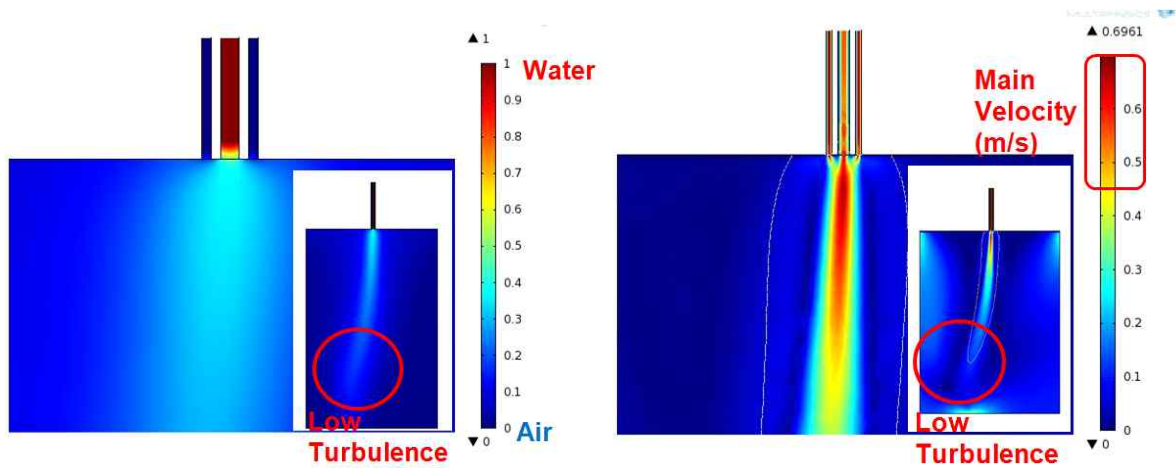


Fig. 4.4 Result of electronic potential field from the finite element method

하이브리드 스프레이 기술의 시뮬레이션을 위해 전기장 인가 모델을 시뮬레이션에 추가하여 낮은 공압에서 전기장을 인가하는 시뮬레이션을 수행하였으며 전기장은 노즐 부 벽에 15kV의 인가 전압을 설정하고 초기 조건으로 용액의 도메인에 15kV의 인가 전압을 설정 하였다. 그리고 대기조건의 바운더리(boundary) 외부를 그라운드로 설정하였으며 공기 부분의 도메인은 초기 인가 전압을 0V로 설정하여 해석 하였다. Fig. 4.4는 유한 요소 해석에 따른 전기장 해석 결과이다. 노즐부에 전압 인가 시 전기장은 노즐을 중심으로 넓게 펼쳐졌으며 실제 조건과 상당히 유사하게 해석 되었다. 전체 바운더리내에서 중간 부위까지 약 2kV로 전기장이 해석 되었으며 시뮬레이션에서 이러한 전기장은 충분히 유체의 흐름에 영향을 줄 것으로 판단된다.



(a) Volume fraction of fluid (1:Water, 0:Air) (b) Velocity magnitude (m/s)

Fig. 4.5 Result of hybrid spray analysis in the low air pressure

Fig. 4.5는 동일한 조건에서 전기장을 인가하고 이를 해석한 결과를 나타낸다. 하이브리드 스프레이 형상을 해석하였으며 그 결과 속도는 0.7m/s의 분사 속도를 가졌으며 전기장에 따라 분사 형상이 다르게 나타났다. 분사 형상은 공압 스프레이에 비해 노즐 입구에서 넓은 분사 각도와 더불어 전체 형상에서는 아래 방향으로 곧은 형상으로 나타났다. 하이브리드 스프레이 해석 결과에도 스프레이 각도가 약간 변형된 것을 볼 수 있는데 이는 해석 경계 조건에서 대기의 조건이 세로로 긴 박스 형태로 가정하였기 때문에 양쪽으로 랜덤하게 약간 휘는 형상이 나타난 것이다. 하지만 공압 스프레이에서 스프레이가 휘는 형상 보다 훨씬 안정적인 토출이 가능하다는 것을 시뮬레이션을 통해 알 수 있다.

두 번째 시뮬레이션에서는 높은 공압에서 인가하여 해석 하였다. Fig. 4.6은 높은 공압 100800 Pa를 인가하고 해석한 공압 스프레이 결과이다. 높은 공압에서는 낮은 공압에 비해 공압 스프레이는 스트림라인(stream line)을 관찰했을 때 안정된 분사가 이루어지긴 하였으나 여전히 스트림라인의 끝 부분이 스프레이 공압의 난류로 인해 흔들리는 현상이 크게 나타났다. 스프레이 분사 속도는 약 1.5m/s(푸른색 영역)로 나타났으며 높은 공압의 경우 낮은 공압에 비해 스프레이 집중 현상이 일어났다. 분사 형상에서 스트림라인의 파란색이 짙을수록 입자가 미세하게 스프레이 됨을 의미하므로 낮은 공압과 비교하여 높은 공압에서는 더욱 미세한 입자로 토출이 되고 있음을 알 수 있다. 속도 분포에서는 양쪽 노즐에서 빠른 속도로 분출된 공압이 중앙 노즐부의 분사 입자를 낮은 공압에 비해 더욱 포커싱(focusing) 시키고 있음을 알 수 있다.

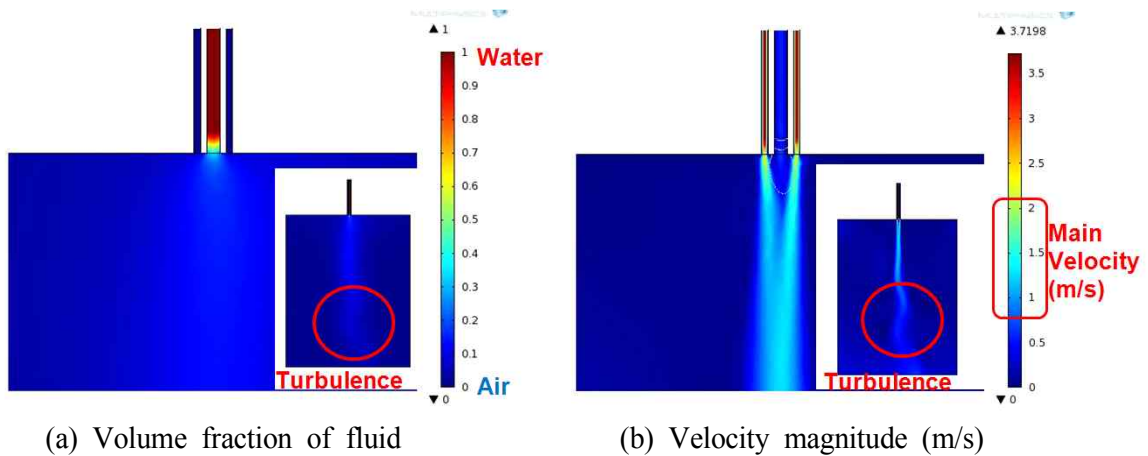


Fig. 4.6 Result of air pressure spray analysis in the high air pressure

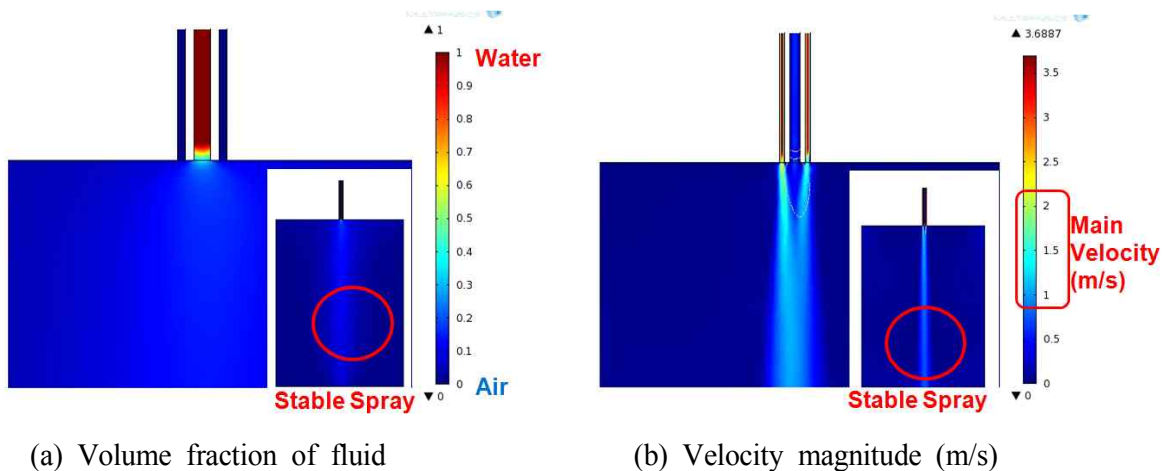


Fig. 4.7 Result of hybrid spray analysis in the high air pressure

Fig. 4.7은 높은 공압에서의 하이브리드 스프레이 해석 결과를 나타낸다. 높은 공압에서 하이브리드 스프레이는 전기장 유도를 통해 흩날림 없이 아주 안정된 분사를 나타내었다. 그리고 스프레이 노즐 입구에서 약간 더 분사 각이 확대되는 결과를 나타내었다. 분사 속도는 약 1.5~2m/s로 높은 공압 스프레이에 비해 약간 높은 속도와 용액 토출단에서 약간 더 긴 속도 분포를 나타내었다. 높은 공압에서 충분한 전기장은 스프레이 분사를 확실히 기판으로 유도 시키는 결과를 나타내었으며 결국 전기장에 의한 효과는 분사의 안정성에 밀접한 영향을 주는 것으로 해석 된다. 그리고 공압의 세기는 결국 입자의 크기를 조절 할 수 있는 요소로 해석이 되었다. 시뮬레이션 결과 하이브리드 스프레이 기술은 공압에 의한 입자 크기 조절과 전기장에 따른 입자 유도 효과가 큰 것으로 나타났으며 이와 같은 조건의 다양한 조절은 스프레이 입자의 크기 조절과 박막 코팅에 있어서의 균질한 박막 형성에 다양한 공정으로 연계 될 수 있다는 장점이 있다.

4.2.3 하이브리드 스프레이 시스템 구현

하이브리드 스프레이 분사 시스템은 fig. 4.8과 같이 듀얼 노즐이 자동적으로 좌우로 반복 이송하며 하부 기판이 회전을 함으로써 스프레이 코팅에 보다 적합하도록 구성되었다. 노즐과 기판 사이의 거리는 수동으로 조절이 가능하며 입력 전압은 최대 30kV까지 가능하고 기판 면적은 최대 150mm×150mm로 구성되었다. 용액 주입은 실린지 (syringe) 펌프를 사용하여 정량적인 토출이 되도록 구성하였으며 노즐에 주입되는 공압은 최대 10bar까지 적용이 가능하다.

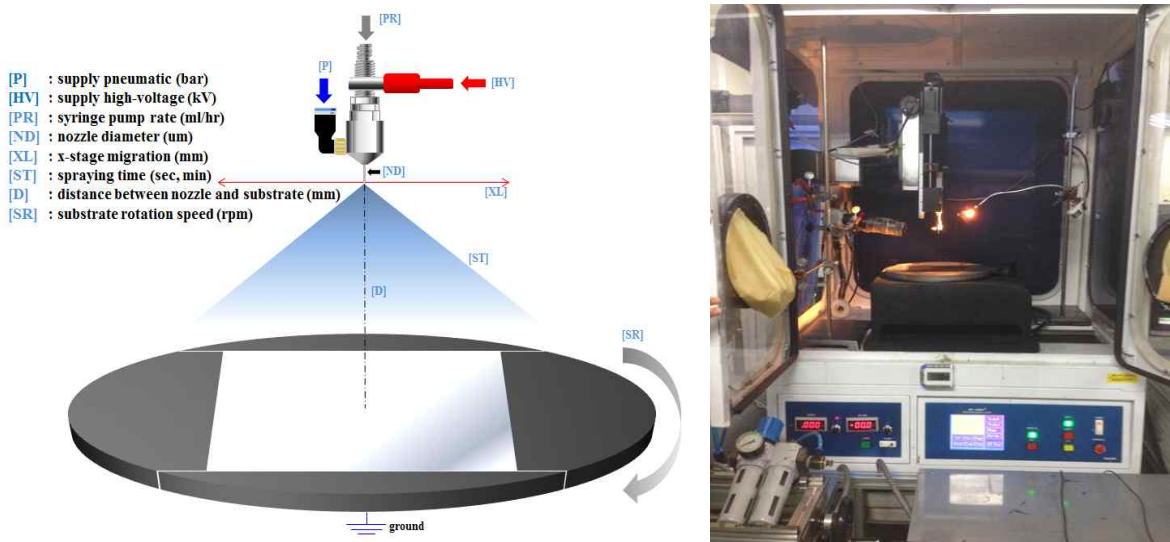


Fig. 4.8 Hybrid spray coating system

Fig. 4.9는 하이브리드, 공압, 정전기력 스프레이의 분사를 도식화하여 나타내었다. Fig. 4.9에서 보듯이 기존의 공압 스프레이 코팅 기술은 입자의 크기가 노즐의 직경에 대비하여 주입되는 공압의 세기에 좌우 된다. 그리고 기판과의 높이가 동일하다는 가정 하에 주입되는 공압의 세기가 클수록 분사되는 스프레이 입자는 작아지는 반면 분사 각도는 더욱 포커싱 되어 좁아지는 특징을 가진다.

정전기력 스프레이 코팅 기술은 높은 전압을 인가하여 좁은 노즐에서 입자를 분사 할 경우 하부 기판에 넓은 면적에 걸쳐 아주 미세한 입자로 분사가 된다. 정전기력 분사가 노즐과 기판사이의 전기장에 의해 기판 전체로 끌어당기는 힘이 더욱 높게 가해 질 때 좁은 노즐에서 토출되는 힘은 커지고 전기적으로 대전된 스프레이 입자들의 반발력으로 스프레이 각도는 넓어지게 되기 때문이다.

하이브리드 스프레이 코팅 기술은 공압 스프레이와 정전기력 스프레이의 특징을 결합

한 형태로 분사 된다. 공압은 용액의 물성(전도도, 표면장력)에 상관 없이 물리적인 힘으로 입자화 하며, 인가된 고전압은 이를 더욱 미세하게 입자화 함과 동시에 기관으로의 스프레이 유도성과 넓은 분사 각도를 가질 수 있다.

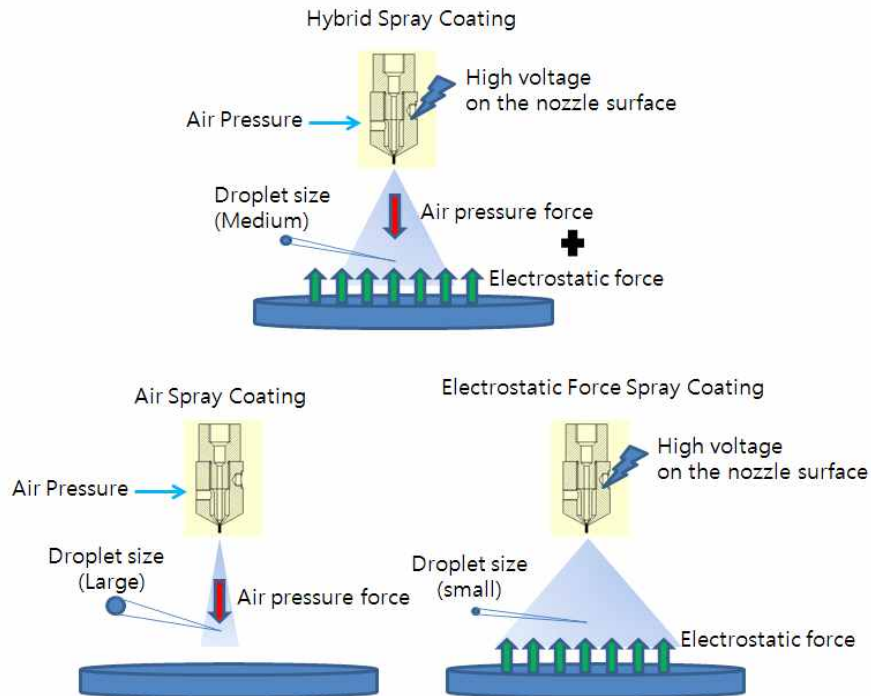


Fig. 4.9 Hybrid/Air/Electrostatic spray technique comparison

Table 4.2는 동일한 기관과의 거리 조건에서 각각의 스프레이 분사 특징을 비교한 것이다. 하이브리드 스프레이는 입자 크기 측면에서는 공압 스프레이와 정전기력 스프레이의 중간 크기로 형성 되며 스프레이 각도 역시 중간 크기의 각도를 가질 것이다. 입자의 속도 측면에서는 공압과 전기장의 힘이 더해져 하이브리드 스프레이가 가장 빠른 속도를 나타 낼 것으로 예측 되며 이러한 개념으로부터 실제 노즐의 구현과 분사 실험, 분석 실험을 통해 그 특징을 검증하였다.

Table 4.2 Comparison of hybrid, air, electrostatic spray

Item	Comparison*		
Spray Droplet Size	ESD	<	Hybrid < Air
Spray Angle	Air	<	Hybrid < ESD
Spray Droplet Velocity	ESD	<	Air < Hybrid
* The Same Condition with Distance from the Substrate to Nozzle			

4.3 하이브리드 스프레이 코팅 기술의 분석

Fig. 4.10은 하이브리드 스프레이 코팅 기술의 분석을 위한 장치 구성 개요이다. 하이브리드 스프레이 코팅 기술을 분석하기 위해 공압은 0~4bar로 공급하였으며 전압은 0~15kV까지 가변하여 다양하게 실험하였다. 공압과 전압의 세기가 하이브리드 스프레이에서 미치는 영향은 스프레이 각도, 입자의 크기와 균일도 그리고 속도, 스프레이의 난류에 따른 안정성으로 나타난다. 따라서 실험에서는 높이를 20cm로 고정하고 순수 스프레이 힘(공압, 전압)에 대한 특성을 비교 평가 하였다. 기존의 공압 스프레이와 정전기력 기반의 스프레이 코팅 기술의 경우 분사되는 입자의 크기나 코팅 면적 및 분사량을 제어하기 위해서는 각각 공압의 세기 혹은 전기장의 세기만으로 조절이 가능하였다. 하지만 하이브리드 타입의 스프레이 코팅 기술은 공압의 세기와 전기장의 2가지 요소를 동시에 다양하게 가변 함으로써 보다 다양한 코팅 공정 조건의 구현이 가능하며 이러한 특징은 적용되는 재료에 보다 유연하게 대처할 수 있는 코팅 공정 기법이 될 수 있다.

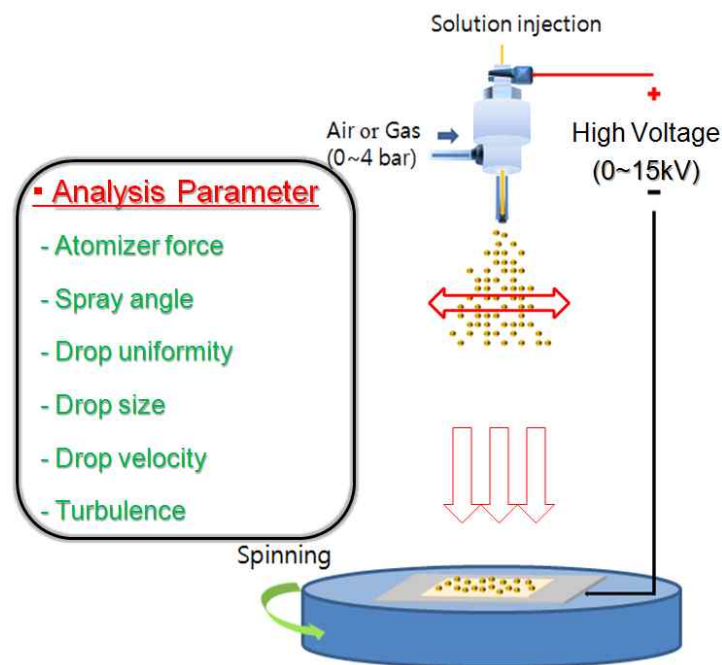


Fig. 4.10 Hybrid spray coating analysis

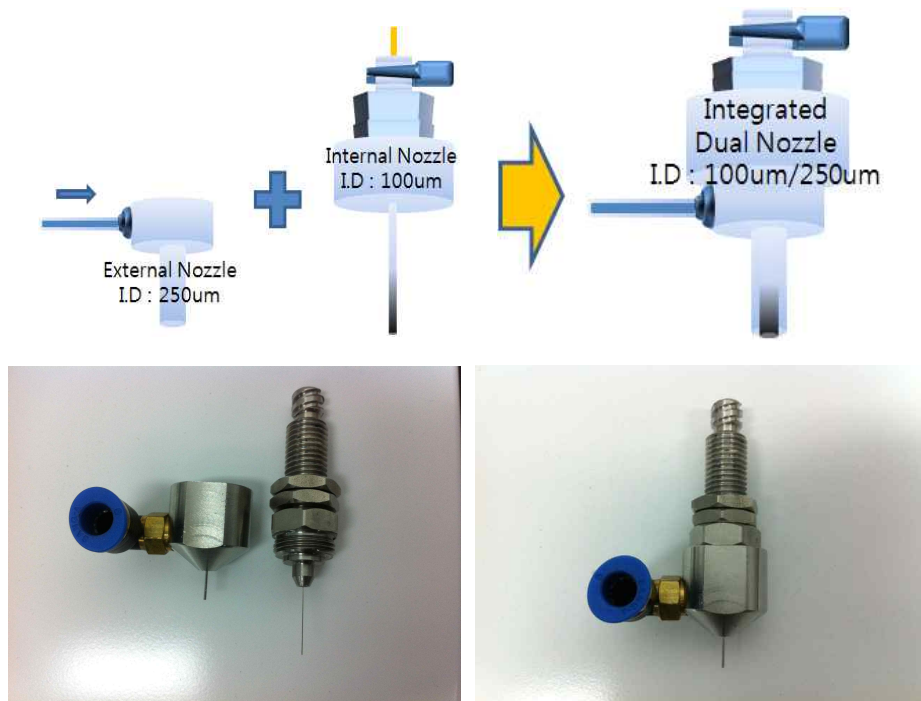


Fig. 4.11 Fabricated dual nozzle and concept design

Fig. 4.11은 하이브리드 스프레이 공정 기술에서 적용되는 듀얼 노즐의 개념도 및 실제 적용된 듀얼 노즐을 나타낸다. 본 노즐의 특징은 내부에 100um 직경의 노즐과 외부 공압의 유로에 해당하는 250um 크기의 노즐로 구성되어 있으며 이 두 노즐 구조를 결합하여 하이브리드 스프레이 듀얼 노즐로 실험에 적용되었다. 고전압의 전기장은 노즐 표면에 전기장을 인가 할 수 있도록 구현이 되었으며 주사기나 용액 공급 튜브를 통해 내부 노즐 안으로 재료를 정량적으로 공급하여 스프레이 양을 조절 할 수 있다.

4.3.1 인가전압 변화에 따른 스프레이 특성

일반적인 공압 스프레이에서는 노즐 끝단에서 액적이 크게 형성되는 매니스커스 형태를 가지게 되지만 노즐 표면에 전기장을 인가할 경우 Cone 타입의 매니스커스가 형성이 되게 된다. 듀얼 노즐에서의 전기장에 따른 매니스커스의 변화를 계측하기 위해 실제 시스템을 구성하고 노즐 끝단을 카메라를 통해 측정하였다. Fig. 4.12는 하이브리드 스프레이 노즐에서 고전압 인가에 따른 매니스커스 형상을 예측한 개념도이다. 하이브리드 스프레이 공정 기술에서는 듀얼 노즐 표면에 전기장을 인가함으로써 노즐의 끝단의 매니스커스 변화가 나타나며 이러한 현상은 실제 100um 크기의 노즐보다 직경이 좁은 노즐을 사용 하는 경우의 효과로 나타날 것이다. 따라서 좁은 직경의 노즐 효과는 스프레이

에 기술에서는 보다 미세한 입자를 생성 할 수 있는 하나의 조건을 충족 시킬 수 있다.

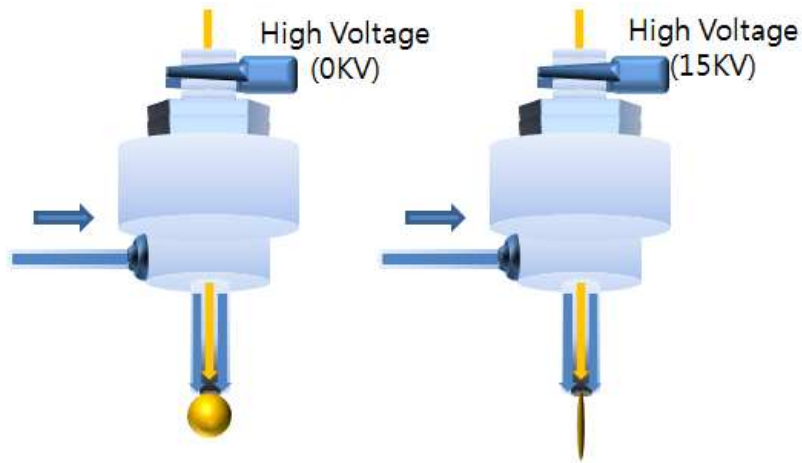


Fig. 4.12 Concept of meniscus transition in the dual nozzle

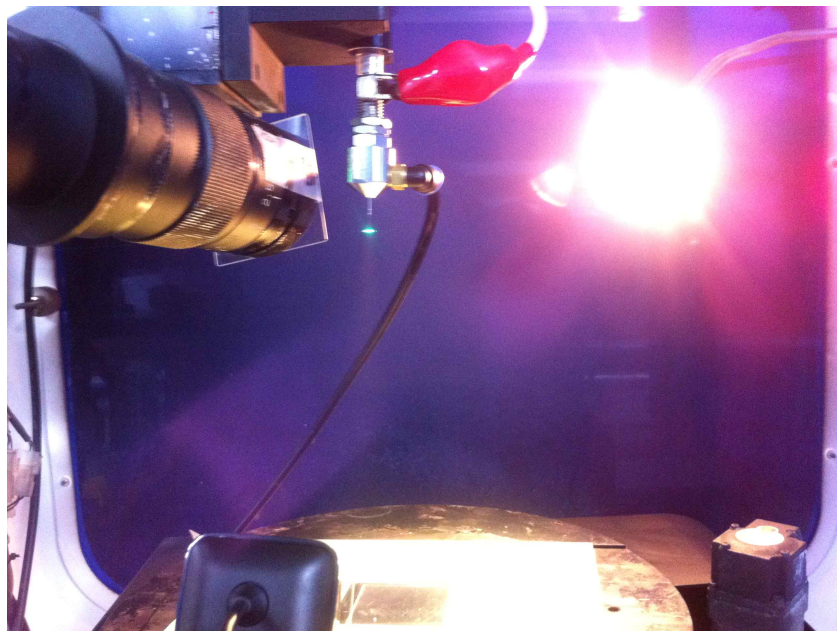
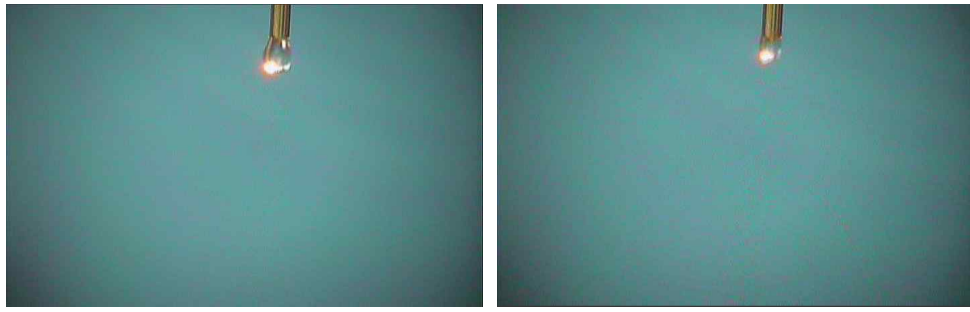


Fig. 4.13 Nozzle and measurement camera of hybrid spray coating system

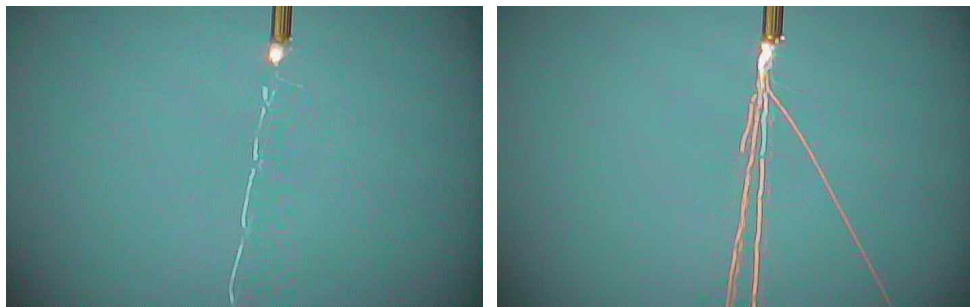
Fig. 4.13은 이를 실제 측정해 보기 위한 모니터링 시스템으로 노즐 끝단의 약 1cm 부근에서 측정을 하였으며 노즐 끝단에 카메라를 장착하여 다양한 조건에서 스프레이 되는 현상을 관측 하였다. 첫 번째 실험에서는 듀얼 노즐에서 고전압에 따른 전기력 집중 현상과 그에 따른 매니스커스의 변화를 관찰하기 위해 순수 고전압 인가에 따른 특성을 분석 하였다.



3kV

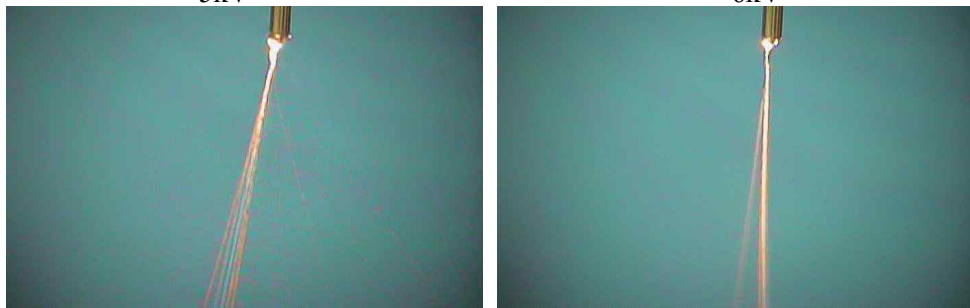
4kV

(a) DoD mode in dual nozzle



5kV

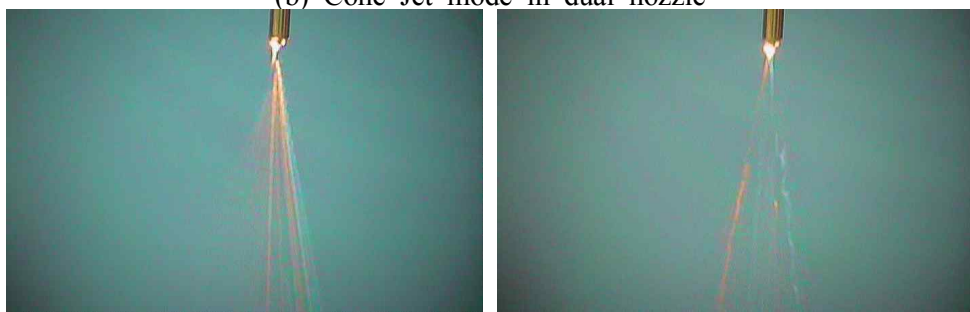
6kV



7kV

10kV

(b) Cone Jet mode in dual nozzle



12kV

25kV

(c) Spray and multi Cone Jet mode in dual nozzle

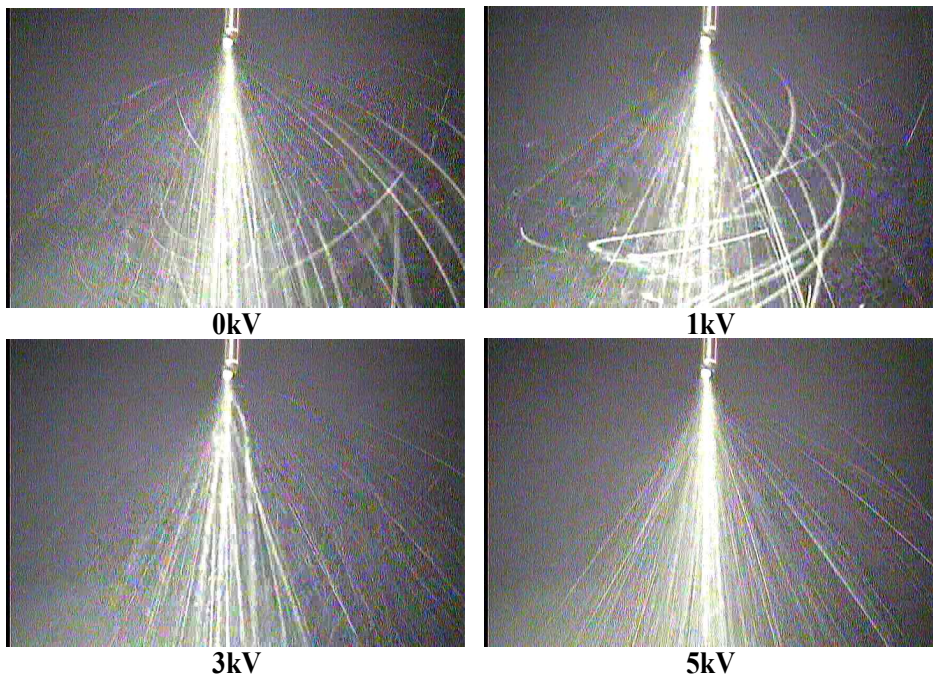
Fig. 4.14 Dual nozzle spray transition according to the electronic force

Fig. 4.14는 공압이 0 bar 일 때 전기장을 0~25kV까지 변화시켰을 때의 실험 결과이다. 이 때 사용한 듀얼노즐 구조의 경우 3~4kV에서는 DoD 분사 모드, 5~11kV에서는 Cone Jet 모드, 12kV 이상에서는 스프레이 혹은 멀티 Jet 모드로 분사가 가능하였다. 이

는 내부 노즐의 직경이 약 100um로 듀얼 노즐 뿐만이 아니라 100um급의 단일 노즐에서도 같은 현상을 보일 것으로 예측된다. 최대 25kV에서의 전기장만을 인가 했을 때 용액은 멀티 Jet 모드로 분사가 됨이 확인 되었다. 본 실험에서 사용된 용액은 물이며 높은 표면 장력을 가지는 물질 중의 하나이다. 이러한 높은 표면 장력의 물질은 정전기력 스프레이 분사에서는 스프레이 보다는 멀티 Jet의 형상이 나타난다. 따라서 스프레이 분사 모드를 적용하기 위해서는 더 작은 직경을 가지는 노즐을 사용하여 전기장 집중 현상을 극대화 하면 스프레이 분사가 가능하지만 이와 함께 작은 노즐에서 발생 할 수 있는 노즐 막힘 현상, 노즐 관리의 어려움 등이 존재한다. 이런 문제점들은 하이브리드 스프레이 노즐 구조를 통해 공압에 의해 전기장에 따른 용액 집중 현상을 개선할 수 있으며, 마치 미세 노즐을 사용하여 공압 스프레이 하는 형상과 같은 효과를 가져온다. 또한, 물리적인 노즐 직경은 100um를 사용함으로써 노즐의 막힘 현상을 최소화 시킬 수 있다

4.3.2 인가공압 변화에 따른 스프레이 특성

전기장의 효과와 공압 주입에 의한 하이브리드 스프레이 코팅 기술의 분석을 위해서 1bar, 2bar, 3bar, 4bar로 공압을 각각 주입하고 각각의 입력 공압에서 전기장을 0~15kV 까지 가변 시켰을 때의 노즐 분사를 측정하였다.



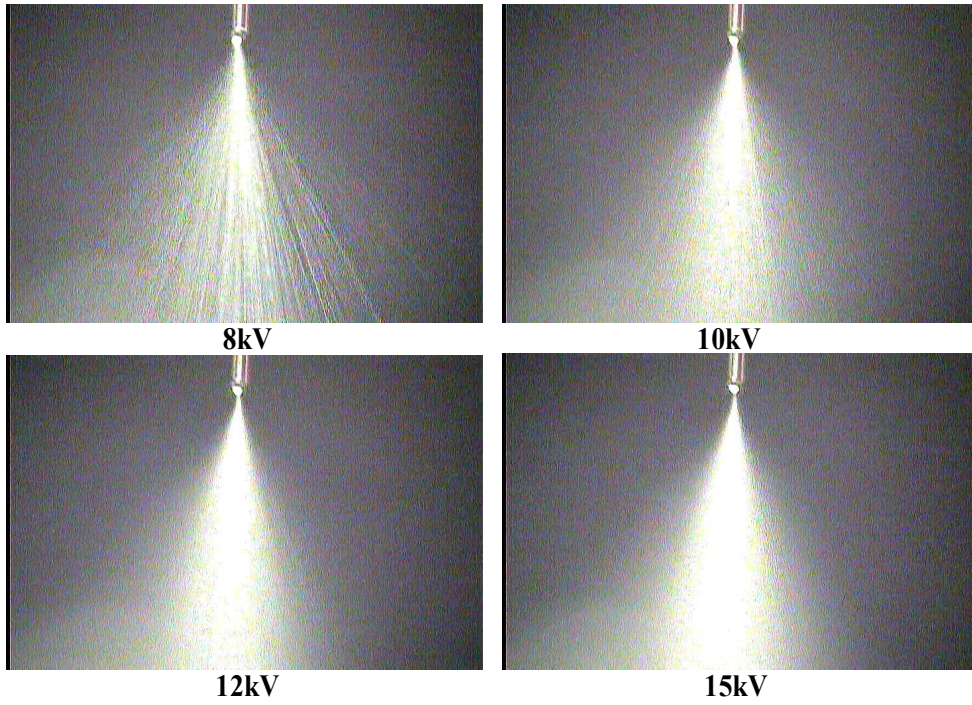
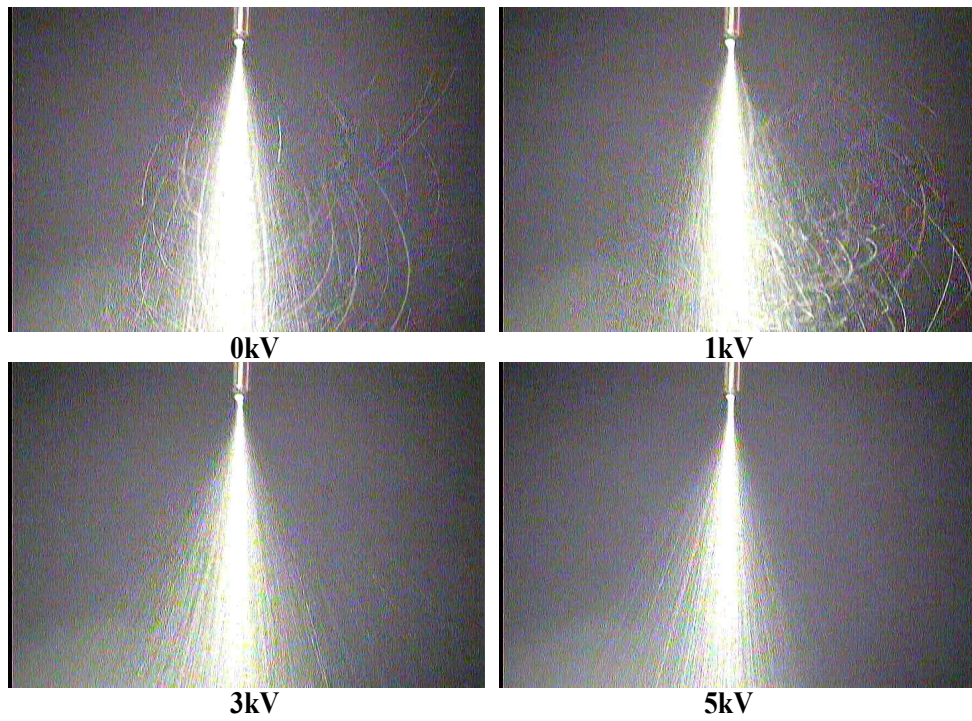


Fig. 4.15 Spray transition of 0kV to 15kV at 1bar



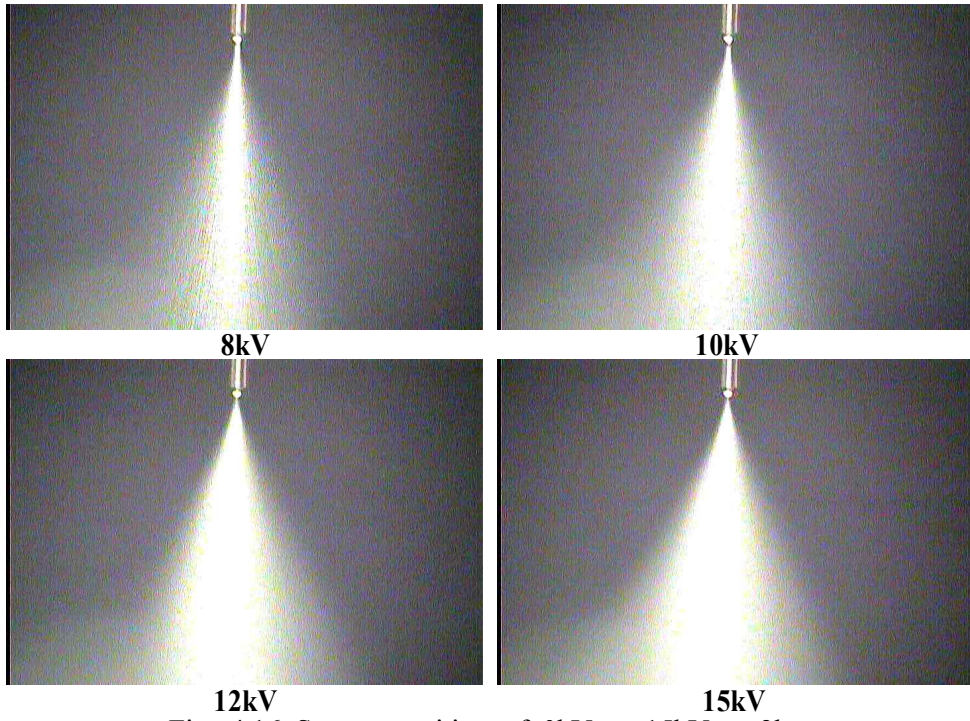


Fig. 4.16 Spray transition of 0kV to 15kV at 2bar

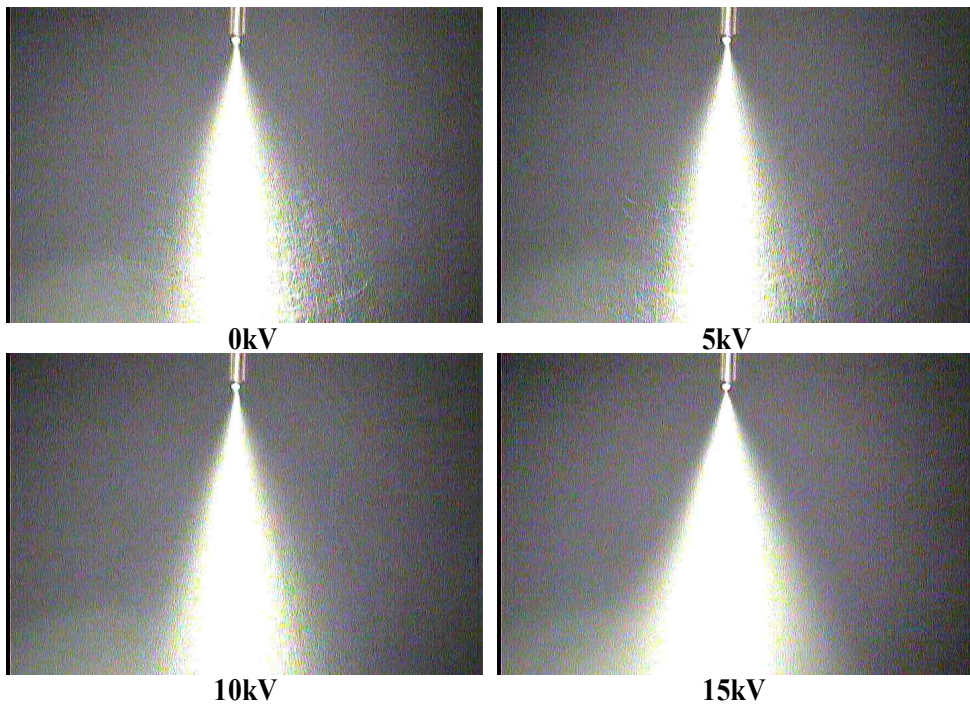


Fig. 4.17 Spray transition of 0kV to 15kV at 3bar

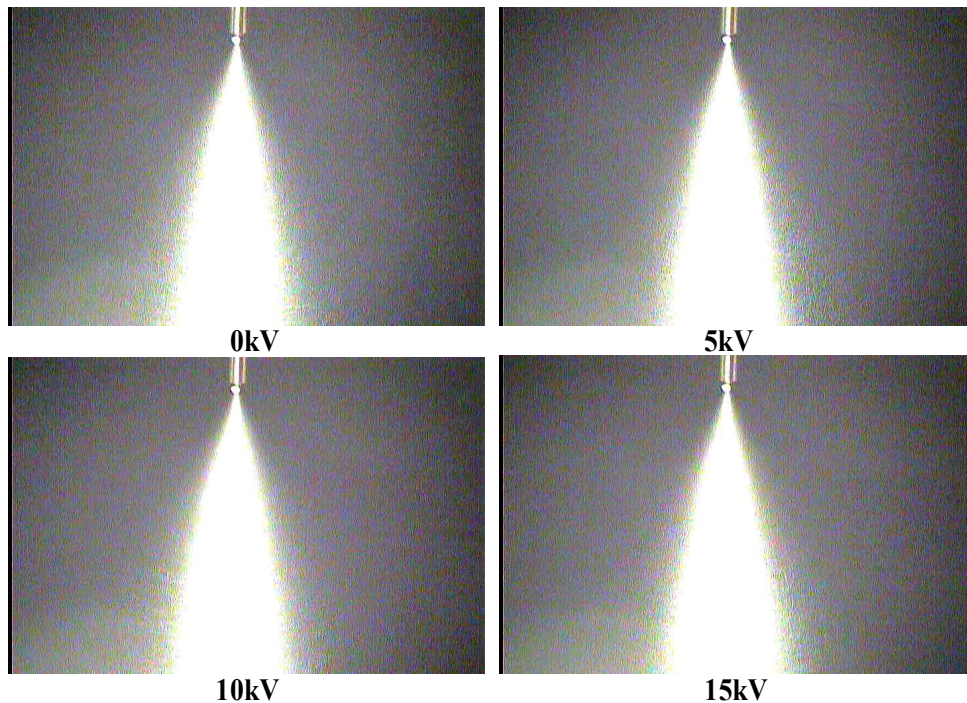


Fig. 4.18 Spray transition of 0kV to 15kV at 4bar

Fig. 4.15는 1bar의 공압에서 0~15kV의 전압을 인가하여 변화되는 스프레이를 측정하는 것이다. 결과에서 보여지 듯이 초기의 낮은 공압과 낮은 전압에서는 스프레이 입자들이 충분한 미세 입자를 생성하지 못하고 큰 액적으로 인해 흩날리는 형태를 보여 주다가 지속적으로 높은 전기장을 가해 줄수록 입자의 크기가 미세하게 변함과 동시에 분사 각도가 보다 넓어짐을 알 수 있다. Fig. 4.16의 2bar의 경우는 1bar 조건에서의 초기 스프레이 형상에 비해 스프레이 각도가 포커싱 됨과 동시에 1bar에 비해 작은 입자가 분사됨을 알 수 있다. 즉, 일반적인 공압 스프레이 특성상 보다 높은 압력에서 보다 작은 입자가 생성됨과 동시에 스프레이 면적이 포커싱 되어 좁아짐을 의미한다. 역시 인가 전압을 0~15kV로 가변하여 전기장을 인가 할 경우 높은 전압에서 미세한 입자로 스프레이되며 넓은 면적으로 스프레이 입자가 확산되어 짐을 알 수 있다.

Fig. 4.17과 4.18은 각각 3bar와 4bar의 공압에 대해 0~15kV의 고전압을 인가 할 경우의 결과를 나타내는데 이는 앞선 1bar와 2bar의 특성과는 약간 다른 특성을 나타낸다. 초기에 낮은 전압에서부터 높은 공압으로 인해 미세 입자가 생성되지만 분사 각도가 좁게 포커싱되어 분사됨을 보여주고 있다. 즉, 3, 4bar의 공압에서는 고전압의 인가에 따른 입자 크기의 변화는 1bar와 2bar의 경우 보다 크지 않으며 높은 전기장을 통해 더 넓은 면적으로 확산됨과 동시에 입자들을 기관으로 잘 유도 시킬 수 있는 장점이 있다.

1~4bar에서 전압이 가해지지 않은 초기 현상들에서 분사된 입자들이 마구 흩날리는 모습을 볼 수 있다. 이는 스프레이에 따른 공압의 난류가 강하여 입자들이 원하는 기관으로 뿐만 아니라 토출된 후에 방향성이 없이 흩날리게 되는 것이다. 특히 1bar와 2bar의 경우는 낮은 공압에 따라 기관까지 충분한 입자의 유도가 어려워 보이며 3bar와 4bar의 경우 비교적 높은 공압으로 기관까지 유도는 가능하지만 기관과 공압의 충돌로 인한 난류와 강한 토출에 의한 공기의 난류로 인해 질 좋은 박막 코팅에 어려운 문제점이 있음이 확인 되었다. 따라서 높은 공압은 작은 입자를 생성시키는 반면에 포커싱된 스프레이 면적으로 인해 박막 코팅에 따른 코팅 균일도를 저해시키는 요소가 됨을 알 수 있다. 하지만 전압을 인가해 전기장을 생성시킨 하이브리드 스프레이에서는 1~4bar의 압력에 대해 높은 전기장의 유도로 인해 공압의 난류를 억제함을 알 수 있다. 또한 기관으로의 유도를 극대화 시킴과 동시에 입자를 보다 미세하게 토출 시키며 더불어 스프레이 면적을 넓게 확산 시키는 결과를 보여주고 있다. 이와 같이 하이브리드 스프레이 기술은 기존 공압에 비해 작은 입자의 생성과 확산된 스프레이 면적 그리고 기관으로의 입자 유도 특성으로 인해 유기 박막 코팅 형성에 있어 가장 이상적인 스프레이 공정의 장점을 가지게 됨이 확인 되었다.

4.3.3 고전압에서의 공압에 따른 스프레이 변화

일정 고전압에서 공압에 따른 하이브리드 스프레이의 분사 형상을 분석하기 위해서 15kV의 고정된 고전압에서 공압을 1~4bar까지 가변시켜 노즐에서 스프레이 되는 입자의 모습을 관측하였다. Fig. 4.19에서 15kV에서 1~4bar까지 공압을 변화 시켰을 경우 스프레이 분사 형상이 일정한 모습을 보여줌을 알 수 있다. 스프레이 입자는 높은 고전압에서는 낮은 공압의 세기에 상관없이 충분히 미세 입자로 토출이 되었으며 각 공압의 세기에 따라 분사 각도의 변화만 약간 발생하였다. 기존의 공압 스프레이에서 가질 수 있는 높은 공압에 따른 난류 현상과 그에 따른 입자의 불균일성 및 확산성이 떨어지는 문제는 높은 고전압 인가를 통해 충분히 극복 가능하며 무엇보다도 공압의 세기에 따라 큰 차이 없이 균일한 형태로 스프레이가 이루어져 분

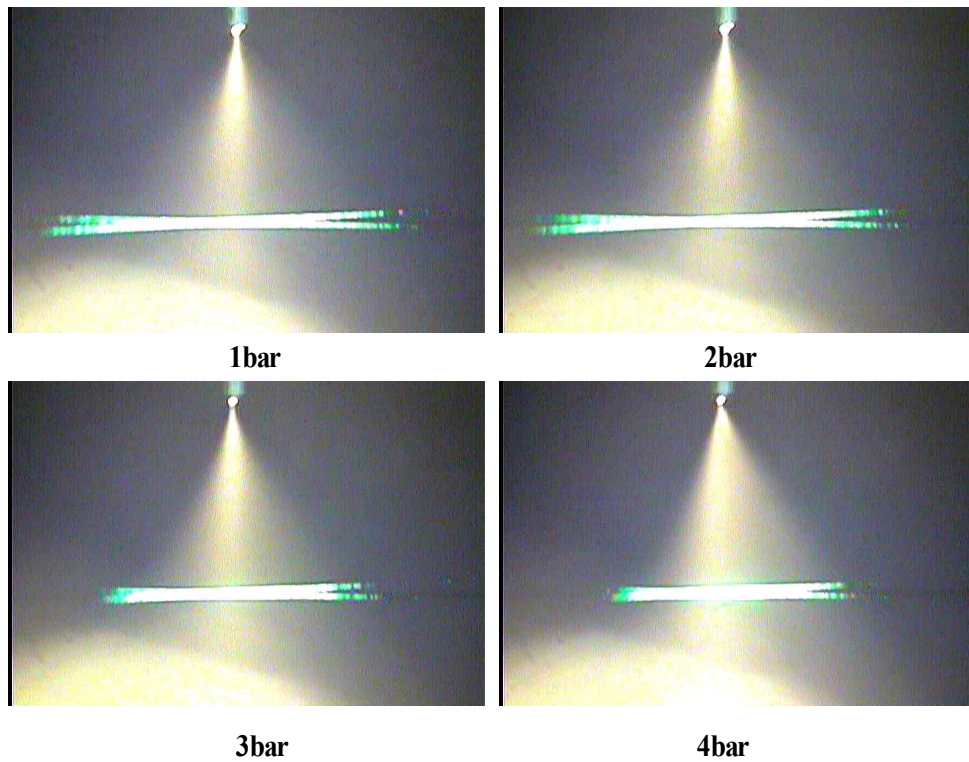


Fig. 4.19 Spray transition of 1bar to 4bar at 15kV

사의 안정성을 높일 수 있다. Fig. 4.20은 1~4bar까지의 공압 스프레이와 하이브리드 스프레이를 비교하여 보여주고 있다. 하이브리드 스프레이 기법은 인가된 모든 공압에 대해 훨씬 더 안정적인 스프레이 분사가 이루어짐을 알 수 있으며 본 실험에서는 15kV의 전기장을 인가하였으나 실제 약 10kV~20kV까지 큰 변화가 없었다. 이 전압의 범위에서는 약간의 분사 각도의 변화나 분사 속도의 차이 등은 미소하게 나타나고 있으나 입자들의 미세화에는 크게 영향을 주지 않음을 알 수 있었다. 따라서 10kV~20kV로 인가되는 높은 고전압은 하이브리드 스프레이 공정상 재료의 특성(점도, 전도도등)에 따라 다양하게 조절 가능하며 이와 더불어 인가되는 공압의 세기의 조절에 따라 각 재료에 최적화된 박막 스프레이 코팅을 가능하게 할 수 있다.

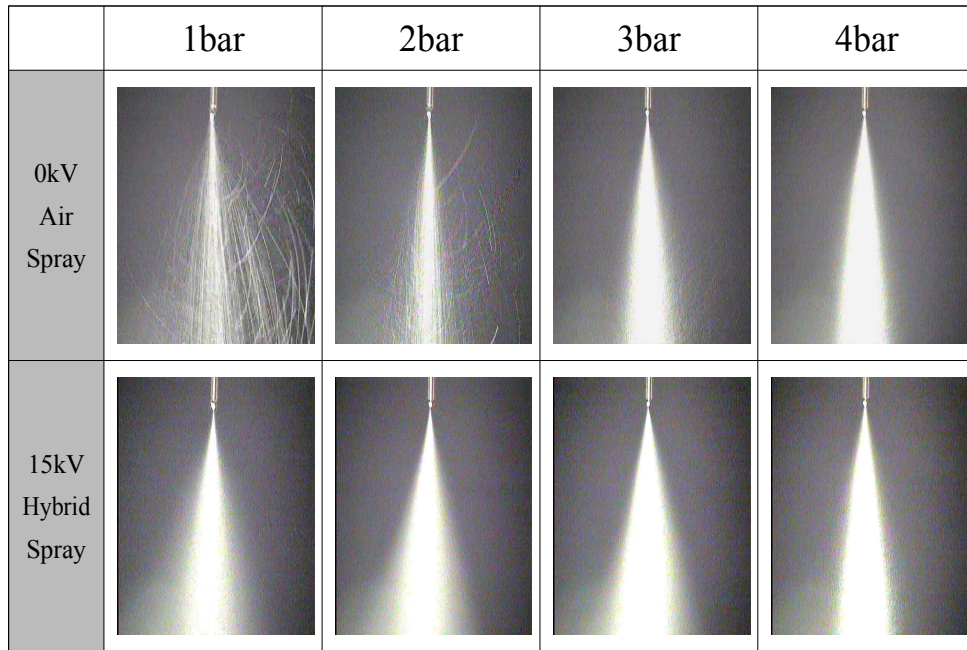


Fig. 4.20 Comparison of air with hybrid Spray

4.3.4 하이브리드 스프레이 공정의 입자 분석

기존의 공압 스프레이에 비해 하이브리드 스프레이 공정 기술이 넓은 분사 면적과 동일 조건에서 보다 미세한 입자를 생성 할 수 있음을 카메라를 이용한 스프레이 분사의 가시화를 통해 검증이 되었으며, 실제 액적의 크기와 속도는 입자 분석기를 통해 검증이 가능하다. 노즐에서 분사되는 입자의 특성 분석을 위해 레이저를 이용한 PDPA(Phase Doppler Particle Analyzer) 시스템을 이용하여 측정하였다. PDPA 시스템은 두 개의 레이저를 이용하여 스프레이 영역에 교차 시킨 후 입자가 그 영역을 통과할 때 반대편에서 측정되는 빛의 굴절에 따른 변화를 측정하여 입자의 크기나 분포 혹은 속도 등을 측정하는 시스템이다. Fig. 4.21은 PDPA 시스템을 포함한 하이브리드 스프레이 코팅시스템을 나타낸다. 스프레이 노즐의 끝단에서 레이

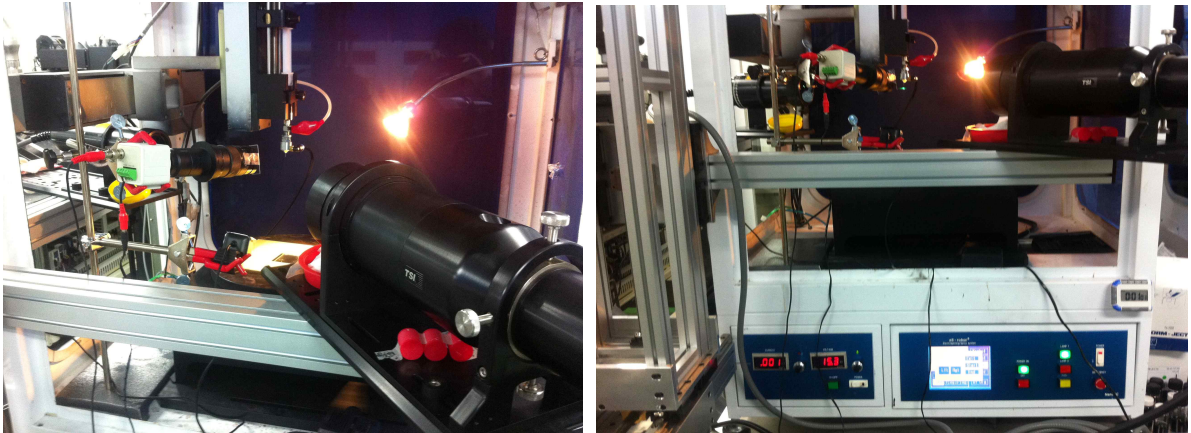


Fig. 4.21 PDPA system integration for analysis of spray particle

저의 교차 지점을 위치 시켰으며 노즐을 고정한 후 전압 제어부에서 전압을 0~15kV까지 가변하고 공압을 1~4bar로 가변한 후 노즐에서 약 1cm 떨어진 부근에서 측정을 하였다. 측정은 압력, 전압, 위치에 대한 각각의 값에 따라 측정을 수행하였다. PDPA 측정 시스템에서 분사되는 입자를 수집하여 하이브리드 스프레이 공정 분석 파라미터인 입자의 크기 히스토그램을 통한 균일도 분석, 크기 및 속도 측정, 스프레이 난류 특성 등을 분석 하였다.

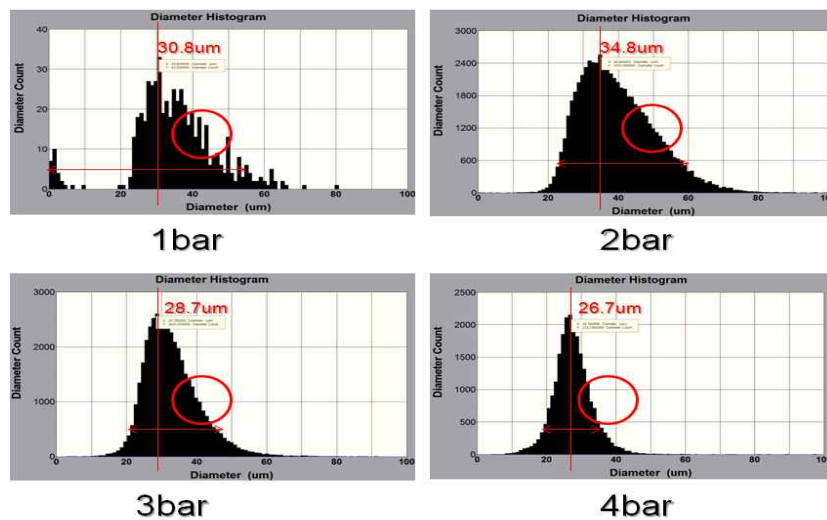


Fig. 4.22 Spray particle diameter histogram in the air spray

Fig. 4.22는 전기를 가하지 않고 공압을 1~4bar까지 가변 한 후 스프레이 분사 입자 크기를 히스토그램으로 측정한 결과이다. 첫 번째로 1bar에서는 낮은 공압으로 인해 충분히 미세 입자를 생성하지 못하여 히스토그램의 응집도가 떨어짐을 보여주고 있다. 또한 메인 액적의 크기가 약 30.8um의 크기를 나타내고 있으나 비교적 메인 액적 보다 큰 크기의 액적이 많이 생성 되고 있음이 확인된다. 2bar부터 미세 입자의 크기가 측정되

기 시작하였으며 대체적으로 약 30~40 μm 의 입자들이 메인 액적으로 형성이 되었다. 3bar와 4bar에서는 25~30 μm 의 입자가 메인 액적으로 형성 되었다. 3bar의 경우 메인 액적 외에 보다 큰 액적들이 형성 되었음을 알 수 있고 4bar에서 본격적으로 미세 액적이 많이 생성 됨과 동시에 히스토그램의 응집도가 높아져 액적의 크기가 공압이 높아질수록 균일해 짐을 알 수 있다. 공압 스프레이의 히스토그램의 특징은 액적 크기의 분포가 넓고 이는 스프레이된 입자들의 크기 분포가 불균일함을 의미한다. 또한 높은 공압으로 갈수록 히스토그램의 응집도가 급격히 높아짐을 알 수 있다.

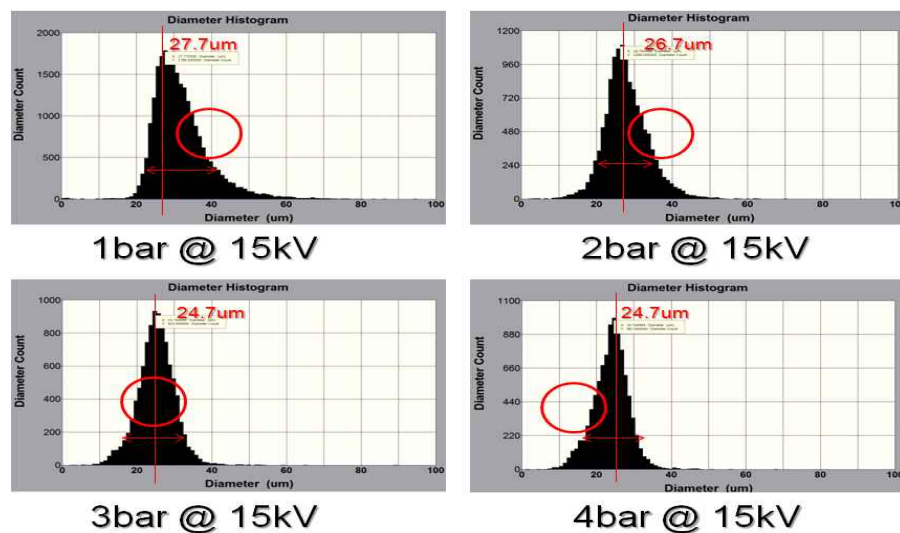


Fig. 4.23 Spray particle diameter histogram in the hybrid spray

Fig. 4.23은 하이브리드 스프레이의 입자 크기의 히스토그램이며 공압 스프레이와는 달리 1bar부터 측정이 되기 시작하였으며 1~4bar까지 인가 전압 15kV의 조건에서 메인 입자는 약 20~30 μm 수준으로 나타났다. 또한, 낮은 공압에서 메인 액적 외에 큰 액적의 분포가 크게 나타나고 있지만 공압 스프레이에 비해서 히스토그램의 응집도가 매우 높아 입자들이 고른 분포를 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 메인 액적 기준으로 큰 액적에 비해 작은 액적이 1bar~4bar까지 많이 생성됨을 알 수 있다. 공압 스프레이의 경우 4bar의 높은 압력에서 미세 액적들이 점차적으로 많이 생성됨에 비해 하이브리드 스프레이 분사의 경우 압력 세기에 상관없이 고른 분포를 가지고 미세 액적들이 많이 형성이 된다. 이와 같은 스프레이 분사의 입자 분포는 스프레이의 경향을 나타내며 하이브리드 스프레이가 공압 스프레이보다 낮은 압력에서 고른 입자 분포를 가질 수 있음을 알 수 있다. 또한, 공압 스프레이에 비해 메인 액적 기준으로 크기가 작은 액적이 상대적으로 큰 액적보다 많이 분포되어 있음을 알 수 있다.

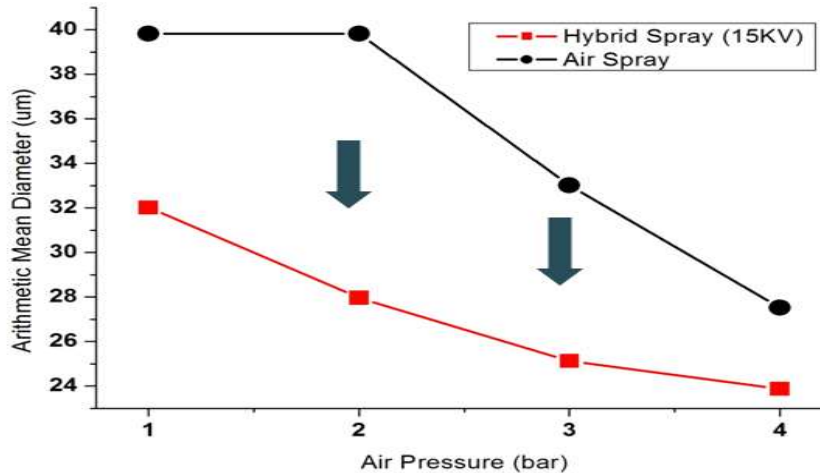


Fig. 4.24 Result of AMD analysis

그림 4.24는 측정된 AMD(Arithmetic Mean Diameter, D_{10})를 나타낸다. D_{10} 은 측정된 입자 직경의 평균 크기를 나타낸다. 공압 스프레이는 1bar~2bar에서 39.82um의 직경에서 점차적으로 높은 공압에 의해 입자 크기가 감소함을 알 수 있으며 4bar에서 평균 입자 크기는 27.52um로 측정 되었다. 하이브리드 스프레이에서는 1bar에서 32.02um, 2bar에서는 27.96um로 공압 스프레이에 비해 크게 감소 되었음을 알 수 있으며 4bar에서는 23.87um로 측정 되었다. 즉, 하이브리드 스프레이 공정 기술이 전체적으로 평균 입자 크기를 작게 만들고 있음을 알 수 있으며 이 차이는 공압이 커질수록 전기장으로부터 입자 축소 효과는 작아 진다고 볼 수 있다. AMD 측정 결과에서는 공압 스프레이의 4bar와 하이브리드 스프레이의 2bar(15kV 전압 인가)의 평균 입자 크기가 비슷함을 알 수 있다. 평균 입자 크기의 측정 수식은 식(4.3)과 같다.

$$D_{10} = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i \right] \quad (4.3)$$

여기서 i 는 측정 액적 넘버, D_i 는 i 번째 액적의 크기, N 은 측정 액적의 전체 개수이다.

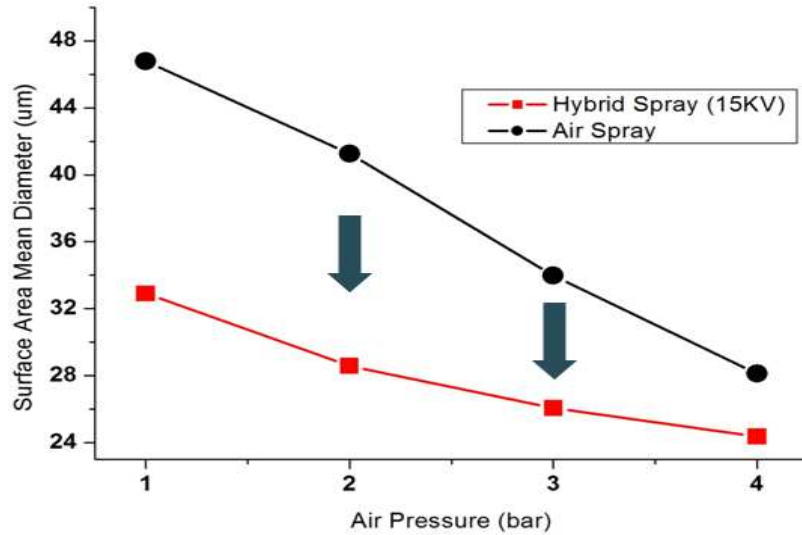


Fig. 4.25 Result of SAMD analysis

Fig. 4.25는 측정된 SAMD(Surface Area Mean Diameter, D_{20})를 나타낸다. 측정된 입자의 평균 표면 면적의 크기로 다음 식(4.4)과 같이 규정 된다.

$$D_{20} = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

측정 결과 공압 스프레이는 1bar에서 46.79um의 크기를 가지며 이때 하이브리드 스프레이는 32.91um의 크기를 가졌다. 공압이 증가 할수록 지속적으로 감소하며 4bar에서 공압 스프레이의 경우 28.12um의 크기를 가졌고 하이브리드 스프레이는 24.37um의 크기를 가졌다. SAMD는 입자 표면적의 크기를 scaling law에 의해 직경으로 나타낸 것으로 각 입자가 외부와 얼마나 많이 접촉하는지를 알 수 있는 지표가 된다. SAMD 값이 클수록 입자는 크며 외부와의 접촉 면적이 넓다고 볼 수 있다.

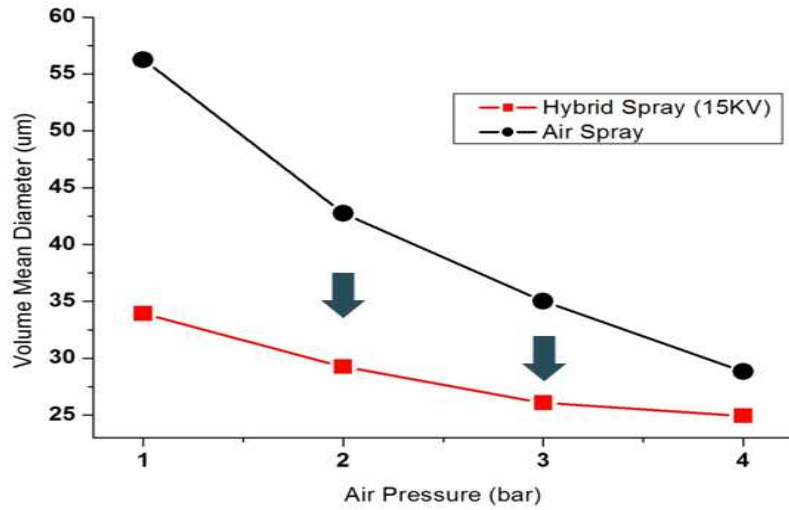


Fig. 4.26 Result of VMD analysis

Fig. 4.26은 측정된 VMD(Volume Mean Diameter, D_{30})를 나타내며 이는 측정된 입자의 평균 볼륨을 크기로 환산 한 것으로 다음 식(4.5)과 같이 규정 된다.

$$D_{30} = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i^3 \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4.5)$$

VMD는 입자의 볼륨과 관계가 있다. 평균 볼륨 크기를 역시 scaling law에 의해 크기로 환산한 것이며 입자들의 평균 볼륨을 예측해 볼 수 있다. 공압 스프레이의 경우 1bar에서 56.25um의 크기로 큰 볼륨을 가지는 입자로 볼 수 있으며 이에 반해 하이브리드 스프레이는 약 33.95um의 VMD 값을 가졌다. 측정 결과 공압 스프레이는 1bar에서 46.79um의 크기를 가지며 이때 하이브리드 스프레이는 32.91um의 크기를 가졌다. 공압이 증가 할수록 지속적으로 감소하며 4bar에서 공압 스프레이의 경우 28.12um의 크기를 가졌고 하이브리드 스프레이는 24.37um의 크기를 가졌다.

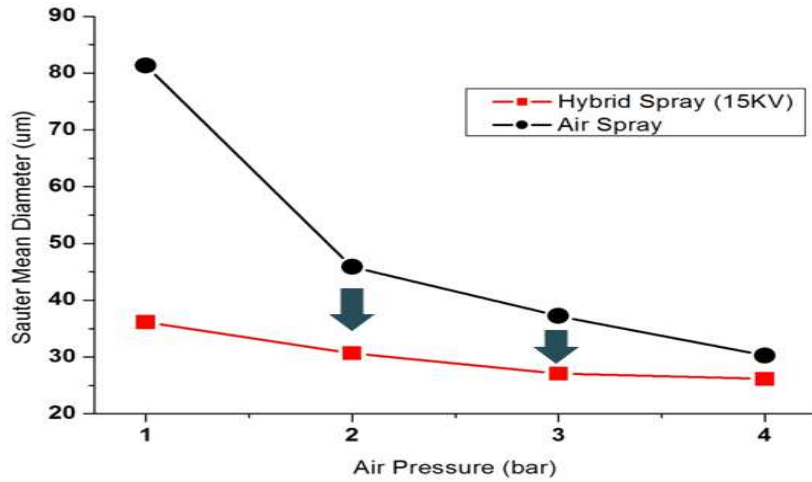


Fig. 4.27 Result of SMD analysis

SMD(Sauter Mean Diameter)는 1920년에 Sauter에 의해 정의 되었으며 이는 볼륨과 표면적의 비를 나타낸 것이다. 즉, 스프레이 분사에서는 이 값이 작을수록 미세한 입자로 규명되며 이는 다음 식(4.6)와 같은 수식으로 나타낸다.

$$D_{32} = \frac{\sum_{i=1}^N D_i^3}{\sum_{i=1}^N D_i^2} \quad (4.6)$$

Fig. 4.27에서 보듯이 하이브리드 스프레이에서는 낮은 공압과 높은 공압에서 SMD 값의 차이가 작고 공압 스프레이에서는 1bar 에서 80um이상의 높은 값을 가지며 공압의 세기가 커짐에 따라 급격하게 입자 크기가 변함을 알 수 있다. 이러한 차이는 결국 하이브리드 스프레이 공정 기법이 공압 스프레이에 비해 보다 미세하며 낮은 공압과 높은 공압에서의 차이가 크게 없다는 것을 의미한다. 즉, 스프레이 공정 기법에서 미세한 입자를 다양한 공압에서 안정적으로 분무 될 수 있음을 나타낸다.

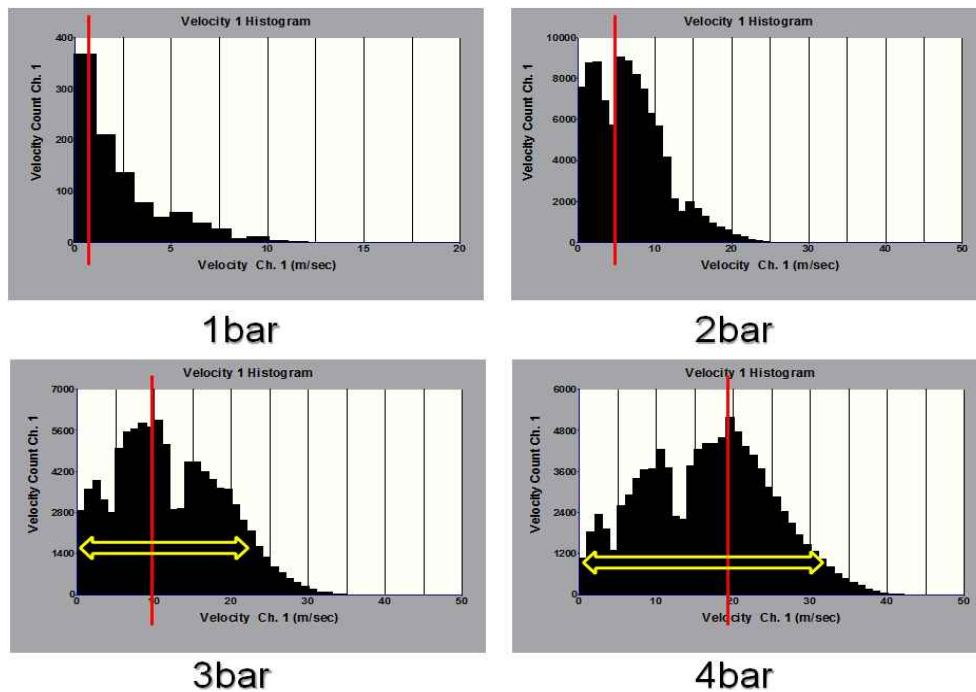


Fig. 4.28 Result of spray particle velocity analysis in the air spray

Fig. 4.28은 공압 스프레이에서 분사되는 입자들의 속도 분포를 나타낸다. 1bar에서는 입자의 속도 분포가 2.5m/s이하로 아주 낮은 반면 2bar에서는 2.5~5m/s의 속도 입자들이 많아졌으며 3bar에서는 10m/s, 4bar에서는 20m/s의 속도 입자들이 메인 액적을 형성 하였다. 속도 히스토그램 결과에서 알 수 있듯이 점차적으로 공압의 세기가 증가함에 따라 분사된 입자의 속도의 분포가 증가함을 보이고 있으며 3bar와 4bar의 경우 넓은 입자 속도 분포를 가지고 있기 때문에 입자들의 속도가 불균일함을 의미한다. 스프레이 분사에서 입자들의 속도 분포는 결국 스프레이 분사의 안정성을 나타낸다. 공압 스프레이의 경우 높은 난류 특성에 기인하여 이러한 높은 입자 속도의 불균일성을 나타낸 것이며 이러한 특성은 박막 코팅에 있어서는 균일한 박막 형성을 저해하는 요인이 된다.

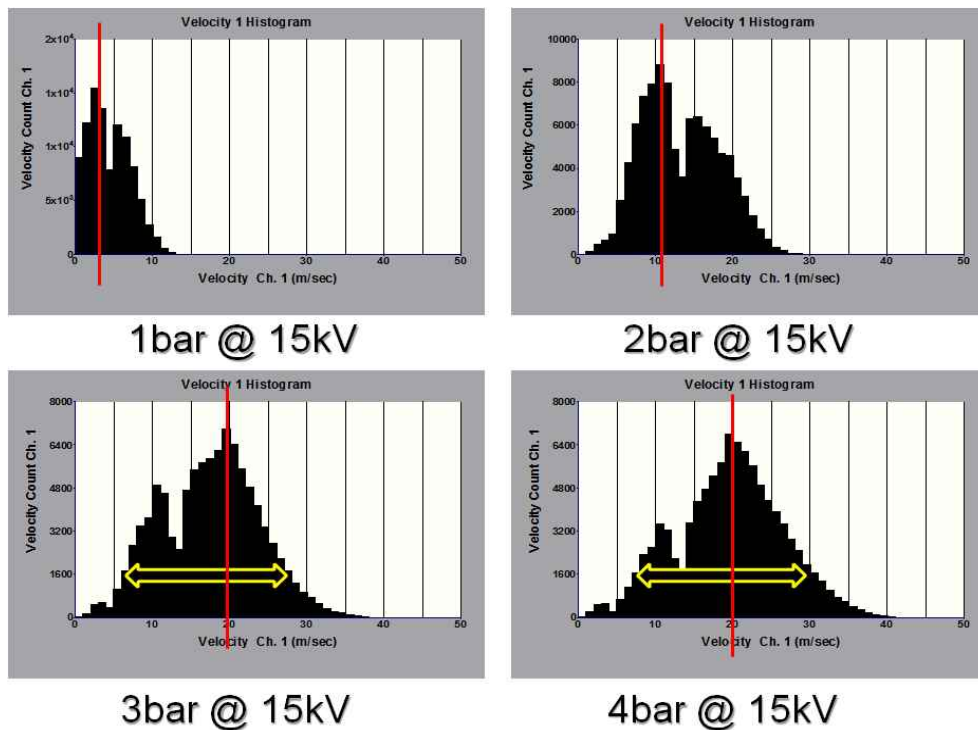


Fig. 4.29 Result of spray particle velocity analysis in the hybrid spray

Fig. 4.29는 하이브리드 스프레이에서의 분사된 입자의 속도 측정 결과를 나타내며 공압 스프레이의 입자들의 속도와 많은 차이를 보이고 있다. 1bar의 낮은 공압에서도 입자들은 높은 속도 분포를 가지고 있으며 약 2.5~5m/s의 속도 입자들의 분포가 많음을 알 수 있다. 또한, 2bar, 3bar, 4bar의 속도 측정 결과에서 볼 수 있듯이 입자 속도 히스토그램이 공압 스프레이에 비해 응집도가 높고 이는 균일한 속도 분포를 가지고 있으며 낮은 공압에서도 입자들은 공압 스프레이에 비해 균일한 속도 분포를 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 이는 공압의 난류 현상이 전기장 유도로 인해 줄어드는 영향 일 것으로 예측되며 하이브리드 스프레이 분사 입자들이 공압 스프레이 분사 입자들에 비해 높은 속도 분포와 더 빠른 분사 속도를 나타내고 있음이 확인되었다. 특히 하이브리드 스프레이 2bar와 공압 스프레이 3bar의 속도 메인 액적의 속도가 10m/s로 유사하며 균일도는 하이브리드 스프레이가 더 우수하다.

분사되는 입자 크기의 균일성과 속도분포의 변화가 스프레이 공정에서 어떠한 원인에 의해 기인하는지에 대해 살펴보면 하이브리드 스프레이 입자들은 대전된 강한 전기장으로 인해 코팅 기관으로 유도되는 방향성을 가지고 분사가 되는 반면 공압 스프레이는 그러한 방향성을 가지지 못하고 강한 공압에 의해 노즐 끝단에서 강한 난류를 형성한다는 점이다. 더구나 노즐과 기관 사이의 거리가 가까울수록 높은 공압은 기관과 충돌한

후 재 역류되어 더 큰 난류를 가지고 오게 된다. 이러한 현상은 스프레이 박막 코팅 공정에 있어서 박막을 형성함에 있어 박막 표면의 거칠기나 전체 박막에 대해 균일도를 저하 시키는 역할로 작용하게 된다. 따라서 이러한 특징에 대한 분석을 위해 입자들의 평균 속도와 속도 편차 그리고 난류 강도를 측정하여 비교하였다.

Table 4.3과 4.4는 각각 공압과 하이브리드 스프레이 분사 액적의 특성을 나타낸 것이다. 각 압력에 따라 입자의 분사 평균 속도와 속도 편차를 나타내고 있으며 난류의 강도도 나타내고 있다.

Table 4.3 Characteristic of air pressure spray droplet

	1bar	2bar	3bar	4bar
Velocity Mean (m/sec)	2.3364	6.8305	11.974	16.6505
Velocity RMS (m/sec)	2.4139	4.6366	6.9169	8.2376
Turbulence Intensity (%)	103.32	67.88	57.77	49.47

Table 4.4 Characteristic of hybrid spray droplet (at 15kV)

	1bar	2bar	3bar	4bar
Velocity Mean (m/sec)	4.4157	13.2789	17.4486	19.5914
Velocity RMS (m/sec)	2.6844	5.0053	6.3472	6.9005
Turbulence Intensity (%)	60.79	37.69	36.38	35.22

Table 4.3의 공압 스프레이 분사에서는 액적에서의 속도편차가 크게 나타나고 있다. 압력이 클수록 입자들은 높은 속도를 가지며 난류 강도는 점차적으로 낮아진다. 이는 입자의 측정을 노즐 끝단에서 측정하였기 때문에 높은 압력은 입자의 방향성을 더욱 높여서 난류 강도가 낮아짐을 의미한다. 하지만 반대로 높은 압력으로 인해 입자들의 속도 편차가 더욱 커짐을 나타낸다. 즉, 분사 입자들은 높은 포커싱으로 인해 중심부와 외곽

부의 속도차이가 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 반면에 table 4.4의 하이브리드 스프레이 기법에서는 입자들의 속도는 대체적으로 공압 스프레이에 비해 높은 반면 속도편차는 현저히 낮음과 동시에 압력에 따른 차이가 크게 존재 하지 않는다. 1bar의 경우 너무 낮은 압력으로 인해 상대적으로 낮게 나타난 반면 2~4bar에서는 대체적으로 일정한 속도편차를 유지하고 있다. 더불어 난류 강도의 경우 공압 스프레이에 비해 평균 약 40%로 감소하는 결과를 나타내었다. 이것은 전기장을 통한 입자 유도로 인해 분사되는 입자들이 기관으로의 유도 방향성을 가지고 있음을 의미한다. 이러한 결과는 제안한 하이브리드 스프레이 공정 기법이 일반 공압 스프레이 공정 기술에 비해 보다 미세한 입자를 고른 속도로 안정적으로 기관으로 유도함을 알 수 있다.

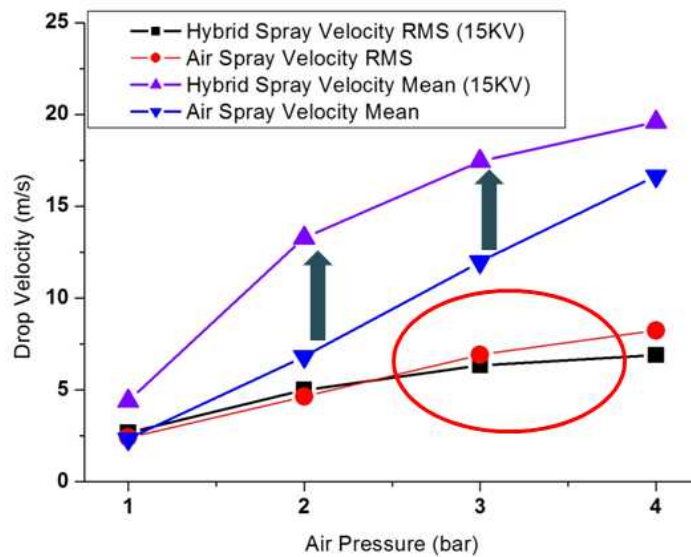


Fig. 4.30 Velocity comparison of air with hybrid spray

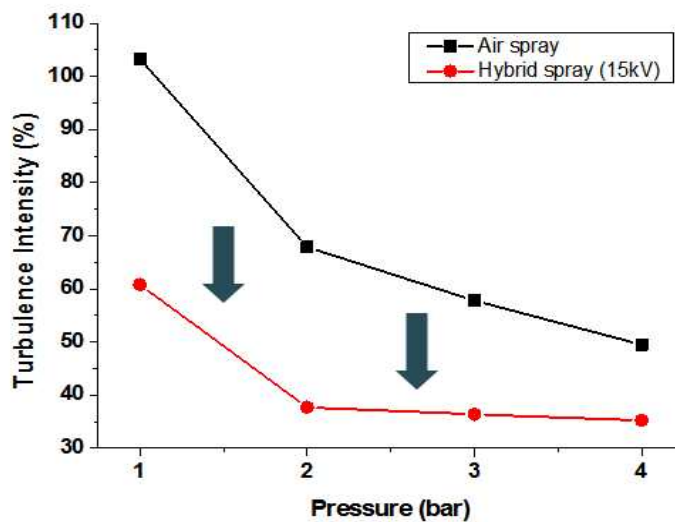


Fig. 4.31 Turbulence density comparison of air with hybrid spray

Fig. 4.30은 공압과 하이브리드 스프레이의 분사 입자의 평균 속도와 속도 편차를 그래프로 나타낸 것이며 3bar 이상부터는 공압 스프레이가 하이브리드 스프레이 보다 더 큰 속도 편차를 가지며 공압의 세기가 커질수록 지속적으로 편차가 커짐을 알 수 있다. 평균 속도는 2bar의 조건에서 공압과 하이브리드 스프레이가 가장 큰 차이를 보이고 있으며 이는 2bar의 조건에서 전기장에 의한 유도도가 가장 극대화 되었음을 알 수 있다. Fig. 4.31은 난류 강도를 비교한 그래프이며 높은 공압으로 갈수록 공압과 하이브리드 스프레이의 난류 강도 차이가 점차적으로 줄어들음을 알 수 있다.

실험에서 공압과 하이브리드 스프레이의 분사 입자의 크기, 속도, 난류 강도 등을 각 공압에 따라 측정을 하였다. 하이브리드 스프레이 분사 기술은 이러한 실험을 통해서 보다 다양한 조건에서 안정적으로 미세 입자 분사가 가능함을 알 수 있었으며 논문에서 제안하는 최적 분사 조건은 2bar의 공압에서 10~20kV의 인가 전압을 이용해 전기장을 인가하는 것이다. 그 이유는 먼저 2bar이상의 3bar 또는 4bar에서는 스프레이 분사 입자의 포커싱이 심하며 빠른 분사 속도로 인해 전기장 유도에 의한 효과가 극대화 되지 못하는 현상이 있다. 또한, 입자 크기 측정에서 공압 스프레이의 4bar와 하이브리드 스프레이의 2bar에서의 입자 크기가 비슷한 결과를 나타내었고 이 조건에서 하이브리드 스프레이는 공압 스프레이에 비해 넓은 범위로의 확산과 난류가 없는 빠른 박막 코팅이 가능하다. 따라서 2bar에서 3bar와 4bar의 압력에 비해 전기적 효과가 극대화 되었으며 이는 본 논문에서 적용된 물의 용액에 한정된 것이다. 더불어 노즐 역시도 본 논문에서 제안된 듀얼 노즐 구조에 한해 적용된 것이다. 따라서 물 이외에 다른 다양한 용액에서는 다른 최적 분사 조건을 만족 할 수 있으며 이는 하이브리드 스프레이 공정 기술이 분사 재료에 대해 보다 유연한 공정 기술로 대처가 가능하다는 장점이 된다.

제 5 장 스프레이 형상 분석

5.1 스프레이 형상 분석의 필요성

균일한 표면의 코팅 결과물을 얻기 위하여 이상적인 스프레이 분무 형상을 놓고 보면 Fig. 5.1에 보여지는 것처럼 스프레이 분무각 내에 입자들이 균일하게 분포되어 있어야 그 대상 표면에 코팅되는 면도 균일하게 코팅 되어질 수 있다. 그러나 실제로는 대부분의 스프레이 형상이 Fig 5.2와 같이 노즐 중심축으로 중심부에 치우치게 되고, 분무각내에 입자 분포가 불균일하여서, 코팅 전면적에 대하여 균일하게 도포하지 못한다. 물론 노즐을 여러개 두어서 넓은 면적에 고르게 코팅 할 수도 있고, XY스테이지를 두어 대면적 전체적으로 균일도를 높일 수도 있지만, 그렇게 되면 공정변수가 더 추가되면 계산적으로 힘들 수 있고, 중심부에 치우친 두께에 맞추려다보면, 원하는 박막의 두께를 얻기가 힘들어 질 수 있다. 코팅면의 균일성을 위해서는 우선적으로 스프레이 공정에서 부터 고른 분사가 이루어져야한다.

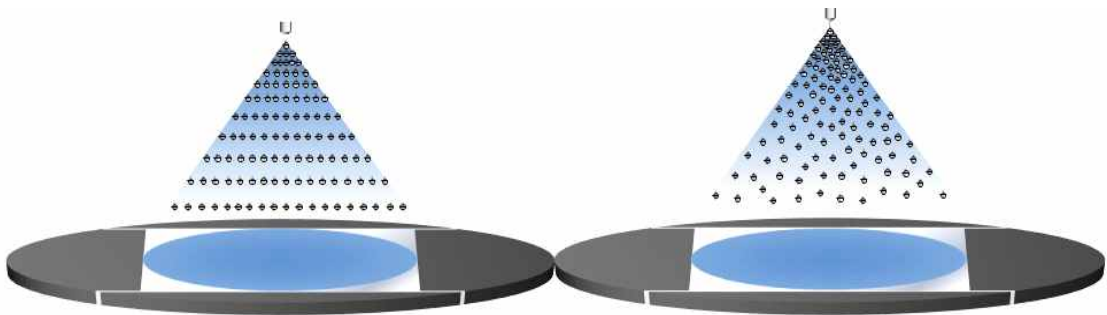


Fig. 5.1 Ideal Spray Coating

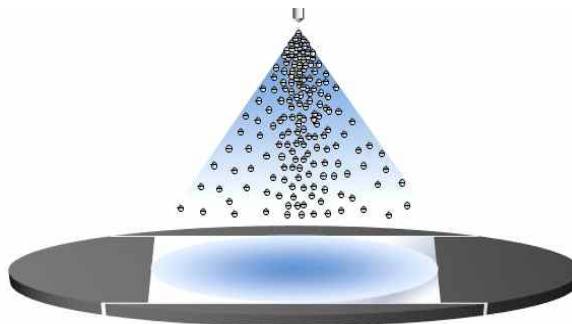


Fig. 5.2 Actual Spray Coating

4장의 Fig. 4.10에서 나타내었듯이 나노박막 코팅을 위하여서는 추가적으로 넓은 분무 각과 균일한 입자 분포가 필요하다. 이는 공정조건을 조절하여 해결할 수 있는데, 그 공정조건을 잡기 위한 방법으로 공정별 스프레이 형상을 분석하여 그 데이터 값들을 정량화 시키고 공정조건별로 비교하여 보다 나은 공정조건을 선택할 수 있는 알고리즘을 구상하고 개발 하였다.

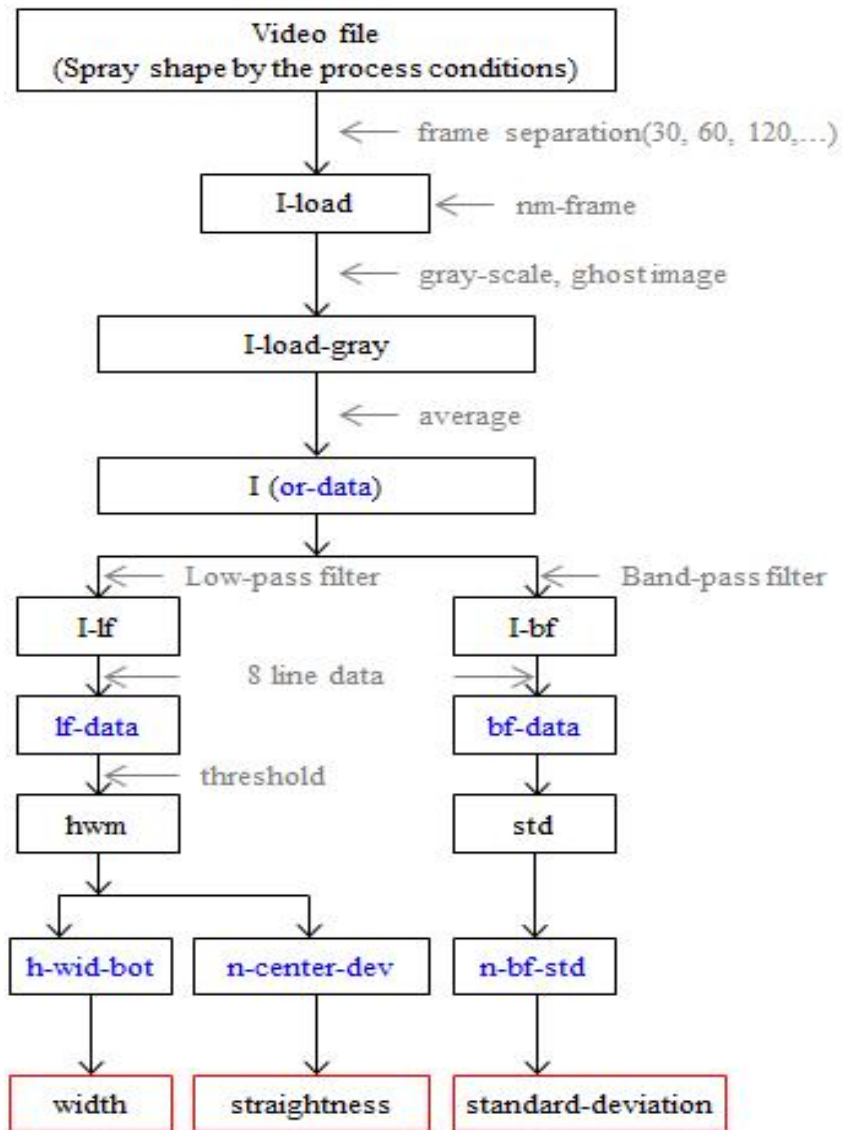


Fig. 5.3 flow chart

5.2 스프레이 형상 분석 알고리즘

사용되어지는 잉크재료별 최적에 공정조건을 판단하기 위하여 우선, 스프레이 형상을 분석하기 위한 방법으로 촬영된 이미지의 밝기강도를 입자밀도라고 가정하고, 각 공정별 이미지들에 대한 밝기강도 데이터를 추출하였다. Fig. 5.3에서 보듯이 이미지 상의 8개 단면의 위치에서 밝기 강도 데이터를 프로파일 하였다. 그 데이터를 그래프로 나타내어 보면 최소 픽셀 단위 파형을 얻을 수 있다. 이 그래프를 해석하기 위해 주파수 파형 분석에 쓰이는 두 개의 필터방식을 적용한 후 데이터를 추출하였다. 로우패스필터를 적용하여 노이즈를 제거하고 값을 단순화 시켰으며, 밴드패스필터를 이용하여 균일하지 못한 굵은 선을 검출하려 하였다.

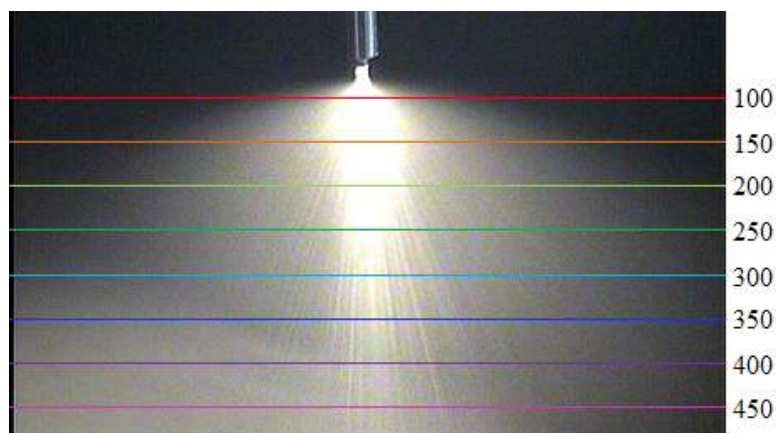


Fig. 5.4 Brightness intensity profile extraction(8lines)

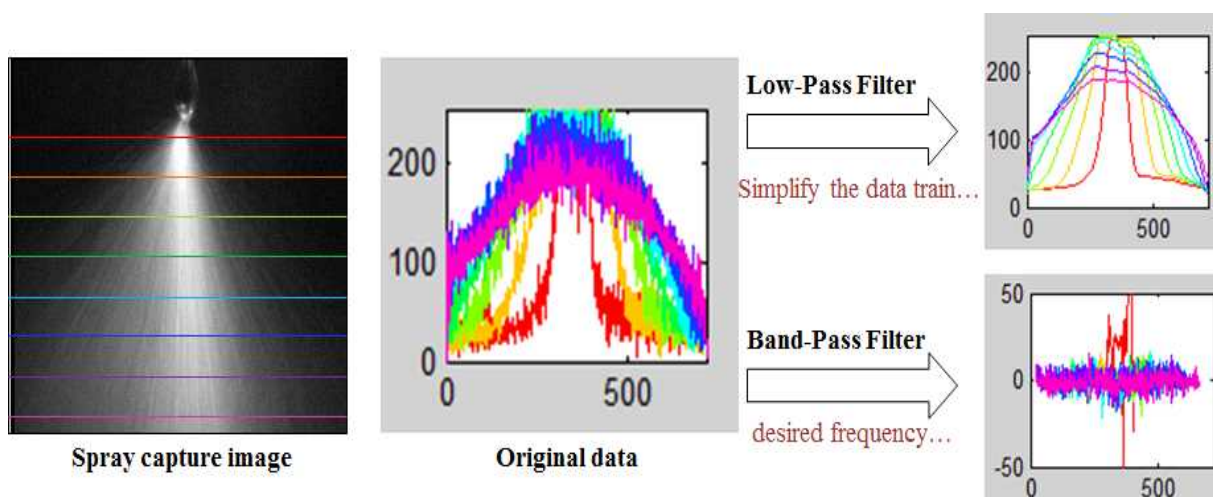


Fig. 5.5 Low-Pass Filter (LPF) and Band-Pass Filter (BPF)

로우패스필터와 밴드패스필터는 주로 전파를 이용한 통신분야에서 사용되는 필터이다. 로우패스필터는 임의 주파수 이하의 저대역의 주파수만 남기고 이 필터를 통하여 다른 파장대역을 제거하여 최장파장의 파형만을 남기어 보여줄 수 있다. 밴드패스필터는 로우패스필터와 하이패스필터를 혼합한 필터라고 볼 수 있으며, 두 개의 임의 주파수를 입력하였을 때 첫 번째 임의 주파수 이하의 파장을 제외시키고, 두 번째 임의 주파수 이상의 파장을 제외 시켜 첫 번째 주파수와 두 번째 주파수 사이의 파장을 갖는 파형만을 골라 볼 수 있게끔 하여 줄 수 있는 필터이다. 밴드패스 필터의 적용 예로는 라디오에서의 주파수 채널을 생각 할 수 있다.

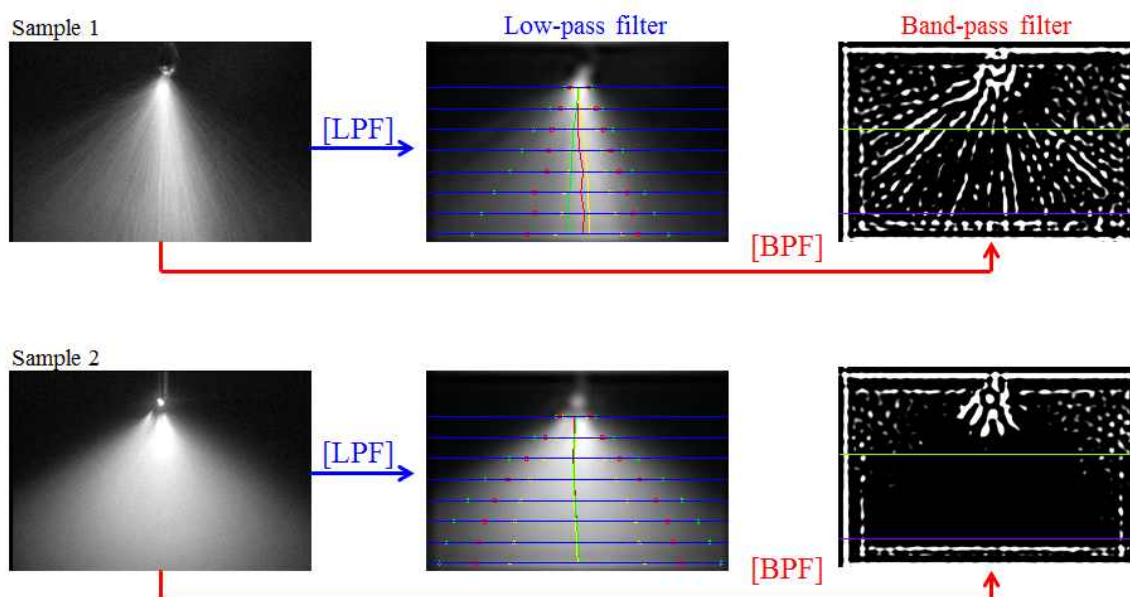


Fig. 5.6 After image applied LPF and BPF

Fig.5.3에서 볼 수 있듯이 로우패스필터를 통하여 얻은 값에서 최대 밝기에 대한 80%, 60%, 40%의 밝기를 가지고 있는 위치를 마킹하여 그 사이거리를 측정하였을 때 분무각을 대체할 수 있는 의미의 데이터를 얻을 수 있었으며, 그 사이거리 중심을 이어서 중심선을 그려보면, 그 스프레이가 얼마나 안정적으로 곧게 스프레이 되는지를 알 수 있었다.

5.3 스프레이 형상 분석 알고리즘의 적용

구상한 알고리즘을 프로그래밍 하고 하이브리드 스프레이 공정에서 공압과 전압의 공정 조건 별로 스프레이 형상을 촬영하였고, 각각의 이미지 별로 로우패스필터와 밴드패스필터를 적용하였다.

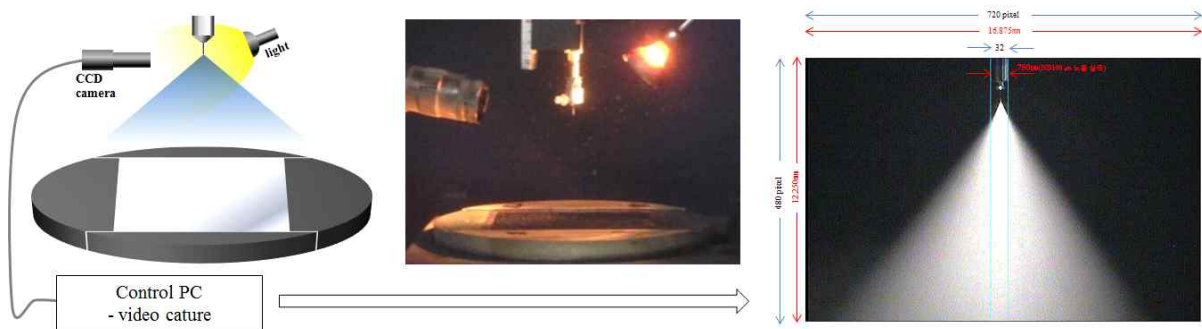


Fig. 5.7 Spray shape capture

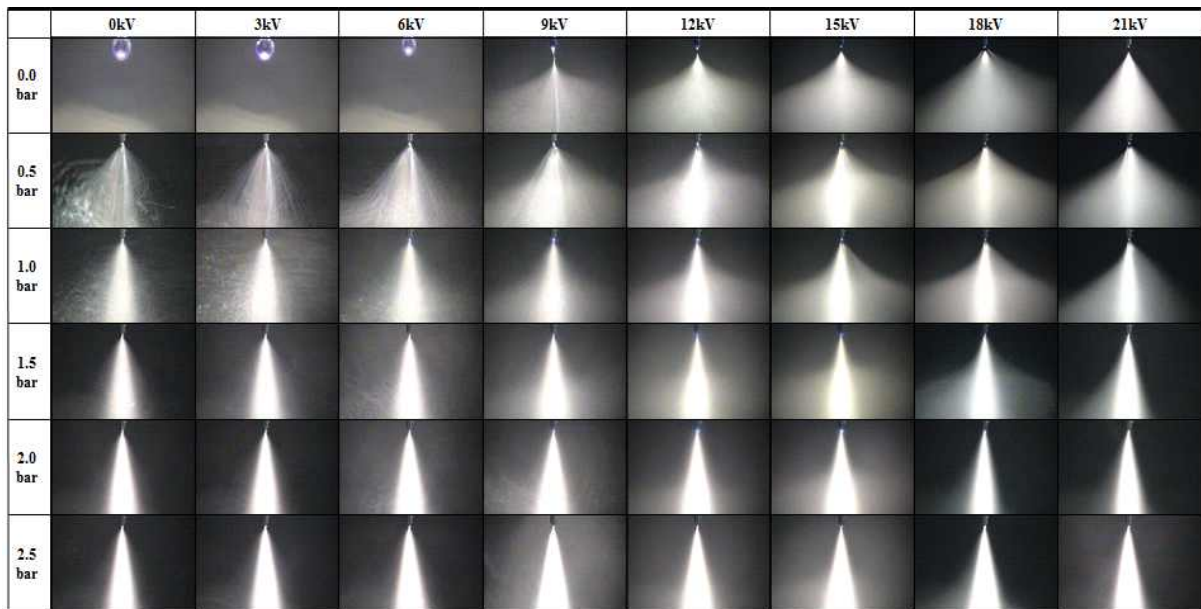


Fig. 5.8 Spray shape capture by process conditions

Fig. 5.7에서 캡처된 이미지들을 보면 눈으로 어떤 공정조건일 때 스프레이가 잘 되고 있는지를 알 수 있다. 이 이미지들을 가지고 스프레이가 균일하고 넓은 코팅 면적을 가질 수 있는지 좋고 나쁨을 객관적으로 판단하려면 데이터 정량화가 필요하다. 데이터

정량화를 위해서는 판단 기준이 필요하다. 이에, 앞서 적용하였던 두가지 필터를 통하여 그 판단기준을 고려해 볼 수 있다. 우선, 로우패스필터를 통해 얻을수 있었던 최대밝기에 대비하여 40%, 60%, 80%의 밝기강도를 가지 지점사이의 거리를 비교해 볼 수 있고 (40% width, 60% width, 80% width), 그 값들의 중심선을 이었을 때 알 수 있는 스프레이 안정성(straightness)을 판단할 수 있다. 두 번째 필터인 밴드패스필터를 적용하였을 때에는, 스프레이 앵글 내에서의 입자들의 분포를 가지고 그 표준편차(standard deviation) 값을 얻을수 있다. 밴드패스 필터의 두가지의 기준 주파수를 어떻게 잡느냐에 따라 다를 수 있는데 프로그램 상 그 값을 조절할 수 있게끔 하여 쉽게 변경 시킬 수 있었고, 여러 가지 값들을 적용하여 보면서 최적의 값을 찾을수 있었다.

Fig. 5.8은 인가전압과 공압별로 캡쳐한 이미지들을 8개 위치 라인에 대한 밝기강도 오리지널 데이터를 그래프로 나타내었으며, 로우패스필터를 적용하여 Fig 5.9과 같은 그래프를 얻을수 있었다. 실제로 코팅 표면에 영향을 미치는 부분을 최하단 부의 분홍색 라인 그래프를 놓고 보면 되지만 데이터 판단을 합리화 하기 위하여 최소 3개 라인의 데이터들을 분석에 이용하였다.

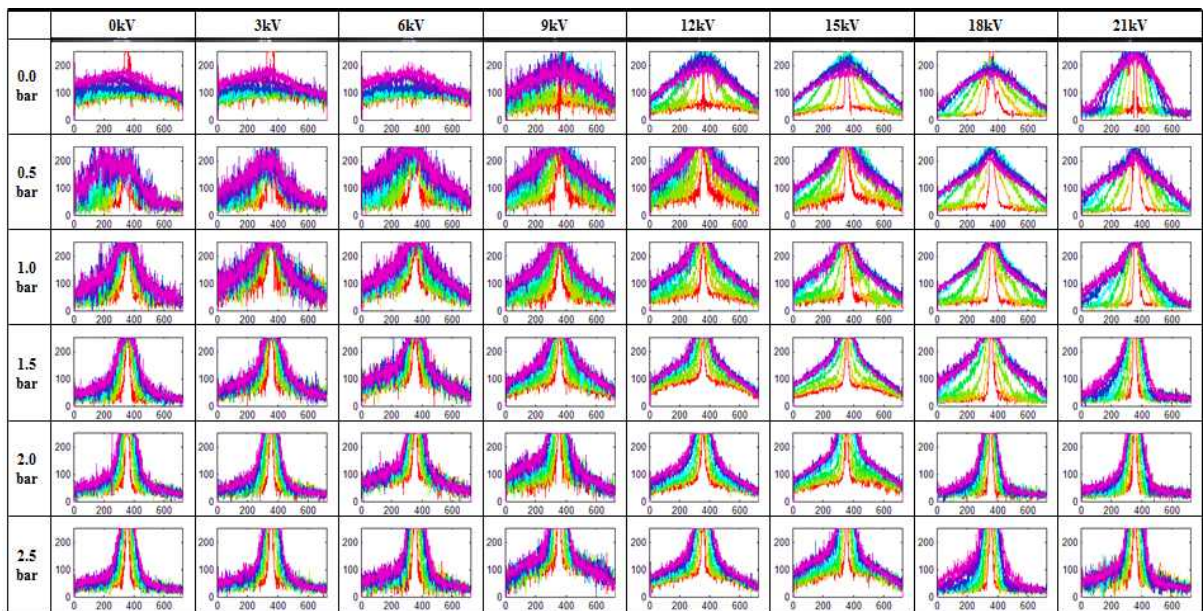


Fig. 5.9 Brightness intensity graph - original data graph

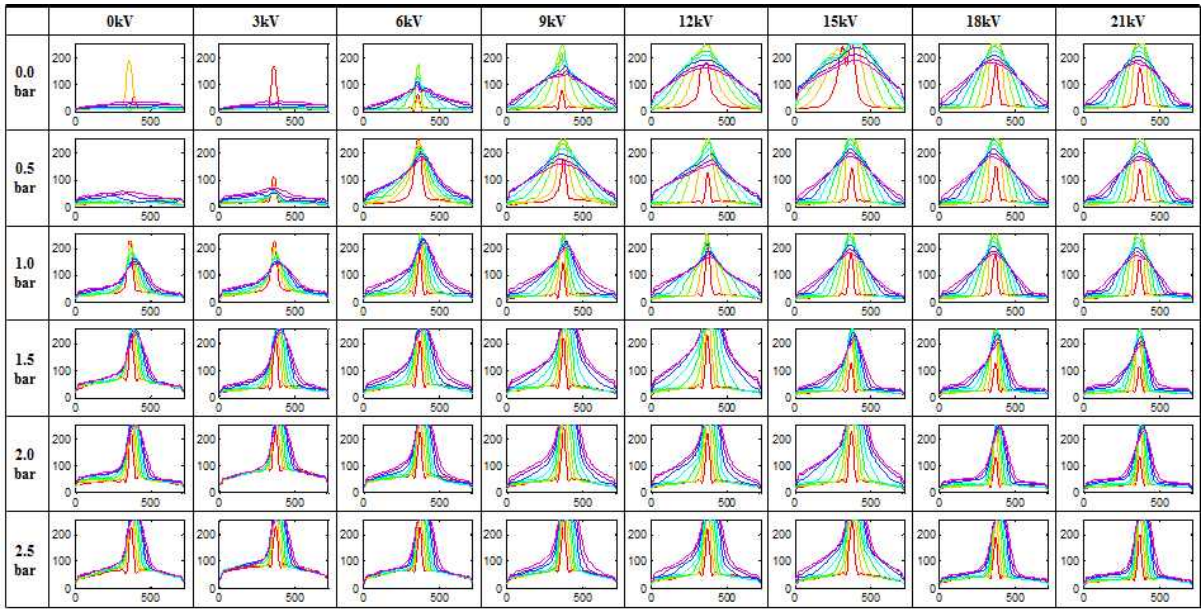


Fig. 5.10 Brightness intensity graph - After low-pass filter

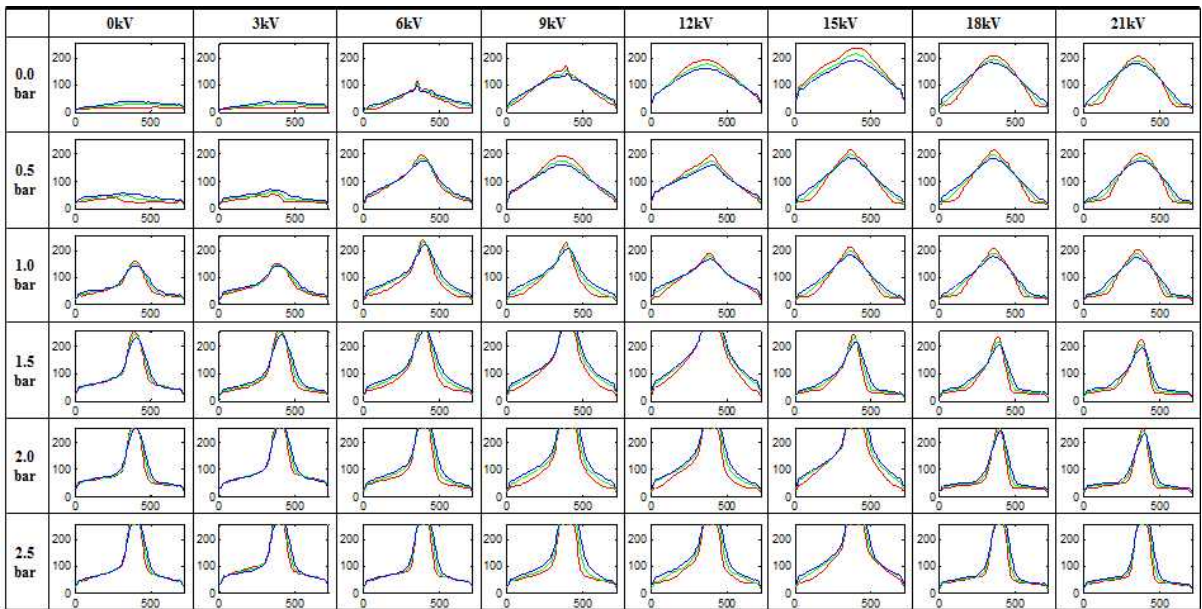


Fig. 5.11 Brightness intensity graph- After low-pass filter(bottom 3lines)

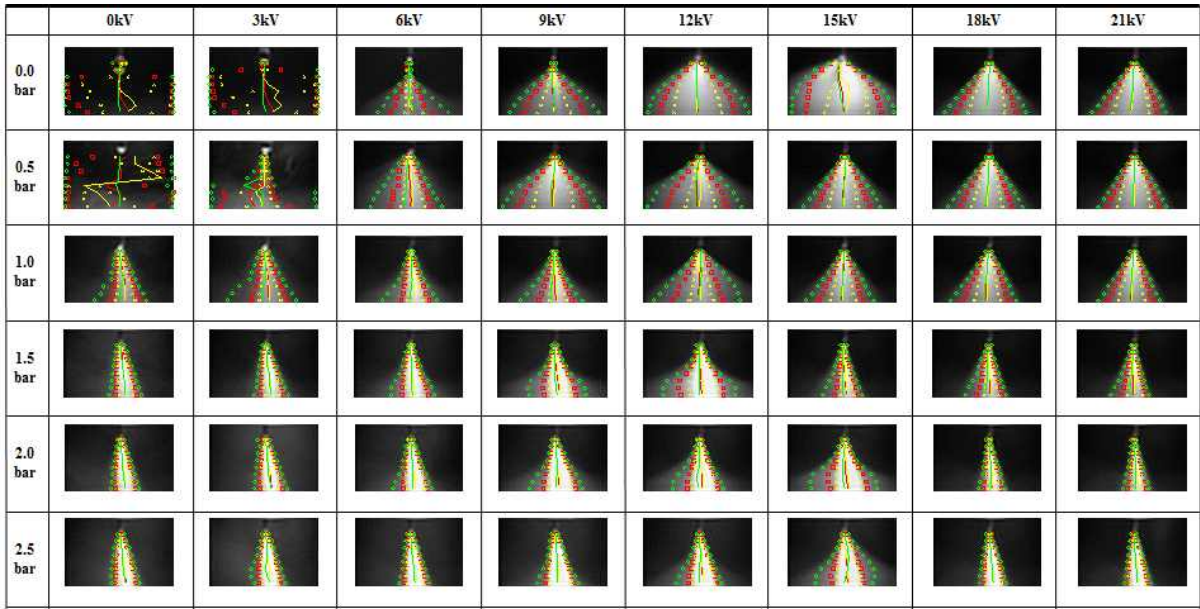


Fig. 5.12 Spray shape images - After low-pass filter

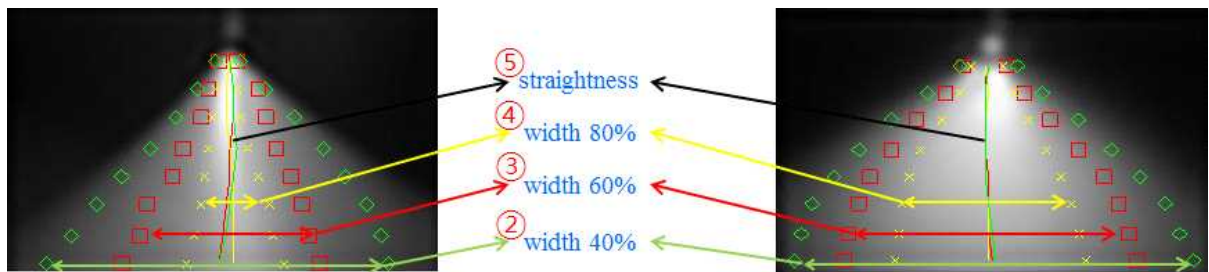


Fig. 5.13 Data Extraction - Width and Straightness

로우패스 필터링 한 후의 값을 이용하여 이미지 화 시켜 보면 Fig. 5.11과 같이 나타내어진다. 이 그림에서 각각에 공정조건별로 최대 밝기대비 40%의 포인트들의 거리값 (40%width)을 추출할 수 있는데, 공정조건별로 놓고 그 값들을 입력하고 그 사이값들은 인터플레이션하여 데이터맵화 할 수 있다.

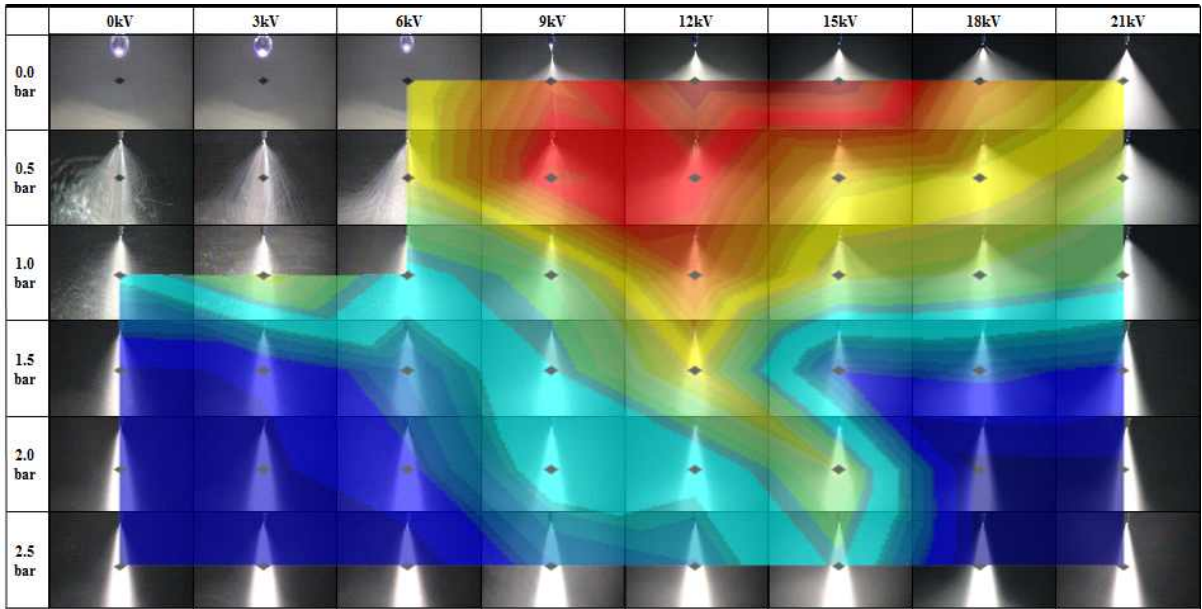


Fig. 5.14 Data map - 40% width with process condition

40% 밝기강도를 갖는 값들에 대하여 데이터 맵을 그려보면 Fig. 5.13과 같이 나타내어진다. 이 맵이 갖는 의미로는 공정조건이 0bar-12kV일 때에 40%의 밝기강도를 갖는 거리가 제일 크다는 것을 보여주며 이것은 해당 공정조건일 때에 제일 넓은 분무각을 가지며 넓게 스프레이 되고 있다는 것을 의미한다. 이와 같은 방식으로 60%, 80% 밝기강도에 대해서도 데이터 맵을 그릴 수 있었다. 더하여 스프레이 안정성을 보기 위한 Fig. 5.11에서 중심선들의 데이터를 직진도(straightnes) 관점에서 크기를 비교하여 데이터 맵화 할 수 있다.

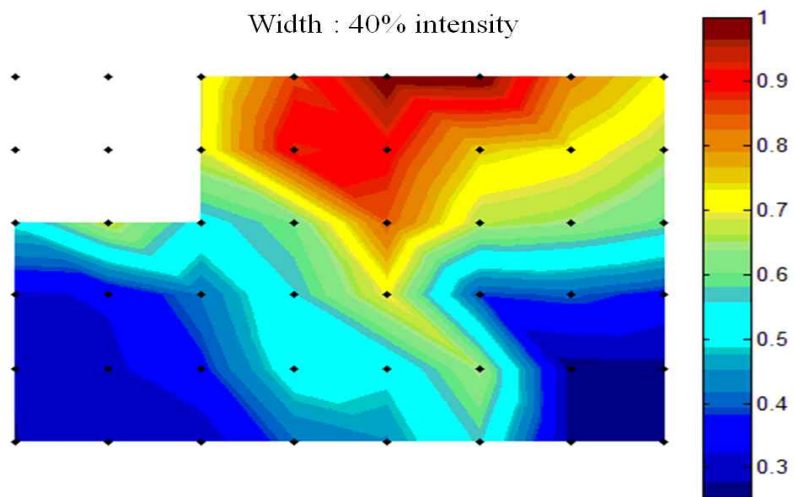


Fig. 5.15 Data map - 40% width

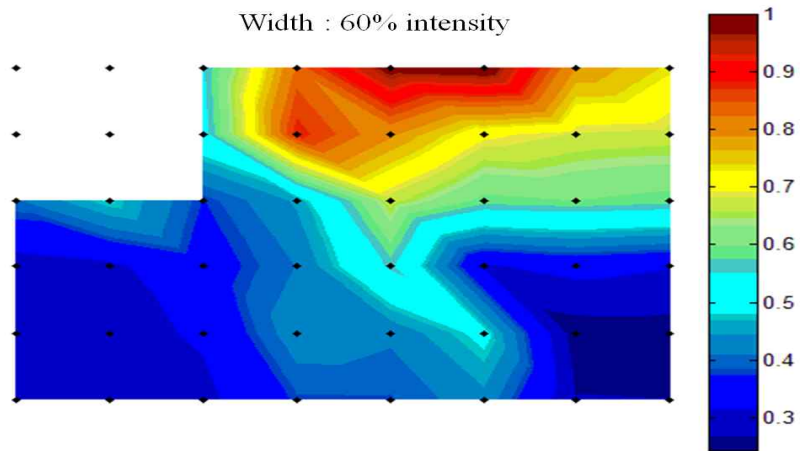


Fig. 5.16 Data map - 60% width

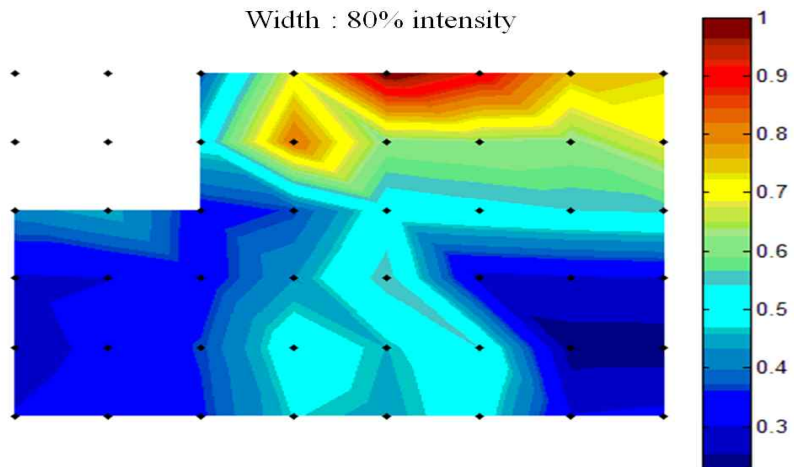


Fig. 5.17 Data map - 80% width

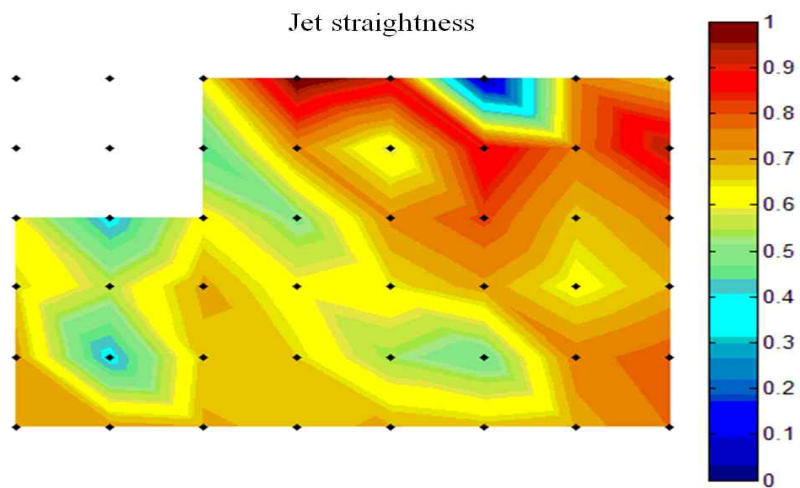


Fig. 5.18 Data map - Jet straightness

두 번째로 밴드패스필터를 적용한 데이터 들을 공정 조건별로 그래프로 나타내면 Fig. 5.18과 같이 나타내어 진다. 이 그래프를 기준으로 다시 이미지화 시켜본다면 Fig. 5.18과 같이 보이는데 그림상에서 녹색라인과 보라색 사인 사이에서 하얀색의 굵은 라인들이 보이는 공정조건에서는 그 여향으로 결국은 코팅면에 불균일한 분포가 되어 질 것임을 예상할 수 있을 것이다.

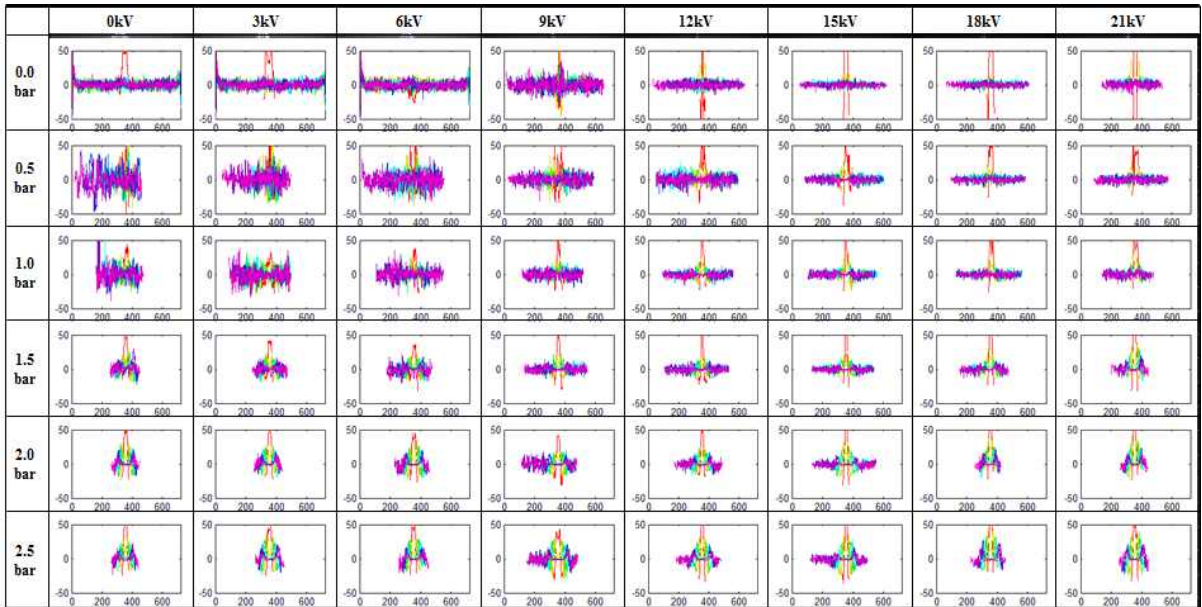


Fig. 5.19 Brightness intensity graph- After band-pass filter

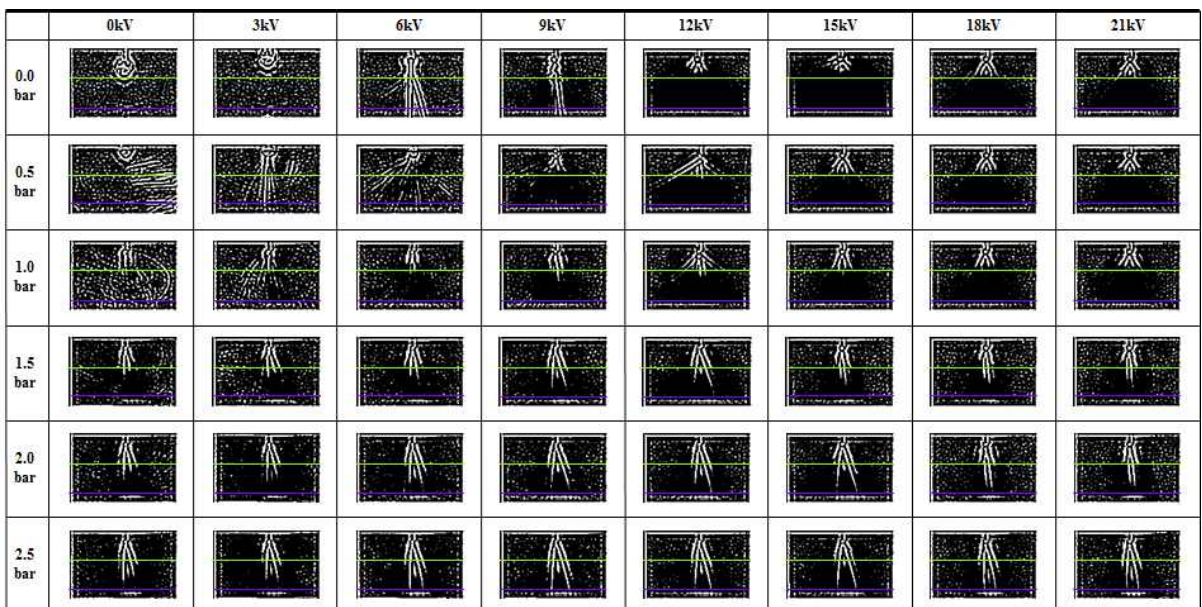


Fig. 5.20 Spray shape images - After band-pass filter

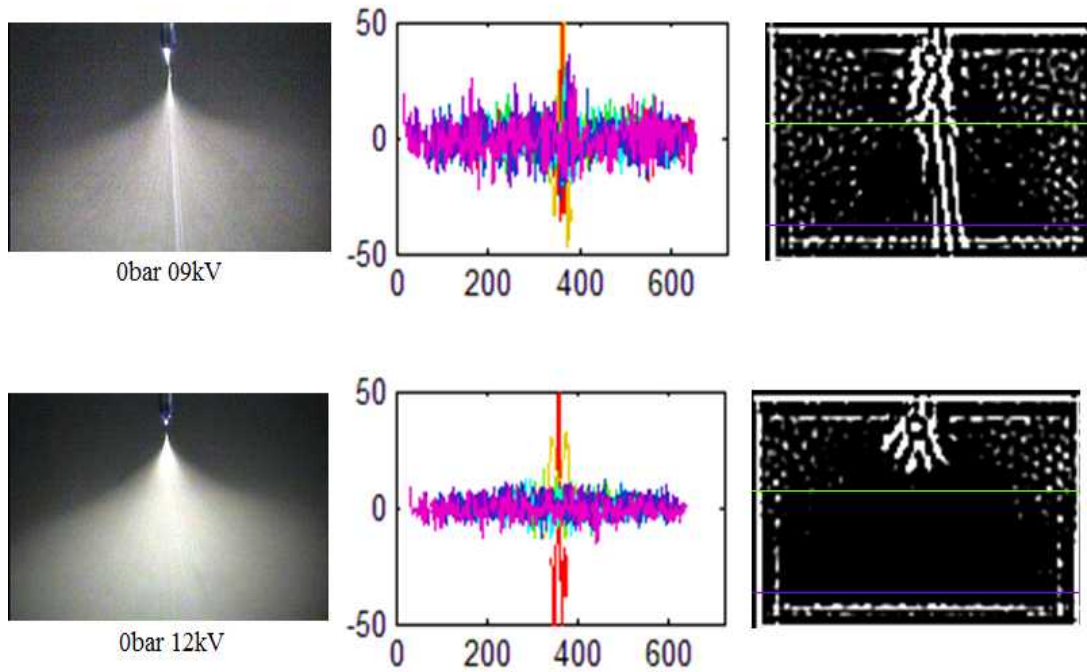


Fig. 5.21 Data Extraction - Standard deviation

밴드패스필터 통해 얻어진 데이터들을 라인상 밝기강도의 표준편차(standard deviation) 값들 역시 마찬가지로 공정조건 별로 크기 비교를 위한 데이터 맵을 그려 보면 Fig. 5.21과 같이 나타내어 진다.

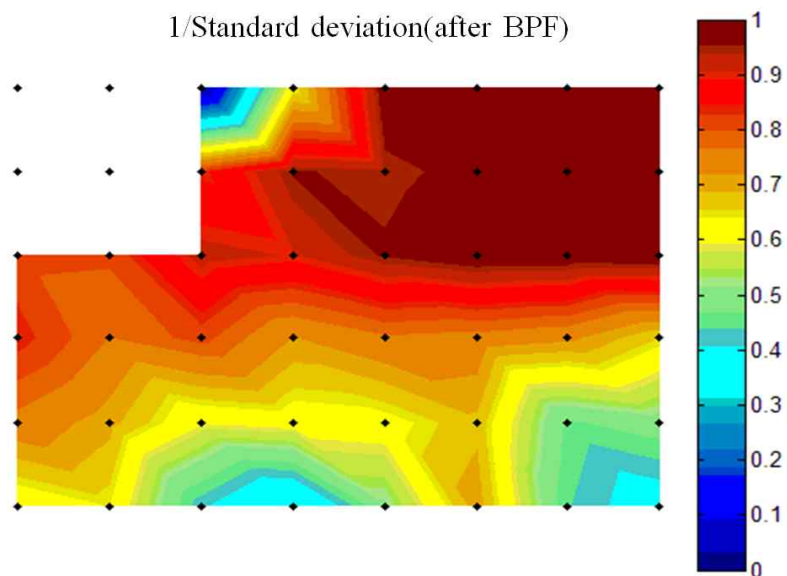


Fig. 5.22 Data map - 1/Standard deviation after band-pass filter

이상의 다섯가지의 데이터 맵들을 통합하기 위하여 weight sum에 해당하는 방식으로 공식을 만들어 볼 수 있는데, 기본적으로 다섯 가지의 데이터를 모두 곱하는 식을 고안하였다. 이 곱의 이유는 좋은 값은 좋은값데로 영향을 더 크게 끼칠 것이며, 안좋은 값들은 또 그대로 값을 크게 내려주어 값의 구분을 확연하게 해줄 수 있어서이다. 두 가지 필터를 통하여 얻어진 40%, 60%, 80% intensity widths, straightness, standard deviation 데이터들 1값으로 표준화 시키고 그 데이터들의 곱에 의하여 통합화 된 데이터 맵을 그려 볼 수 있었다.

$$\text{Weight Sum} = (\textcircled{1}^a) \times (\textcircled{2} \times \textcircled{3} \times \textcircled{4}) \times (\textcircled{5}^b) \quad (5.1)$$

Weight Sum : 비중의 합

- ① : Standard deviation data
- ② : 40% intensity width data
- ③ : 60% intensity width data
- ④ : 80% intensity width data
- ⑤ : Jet straightness data

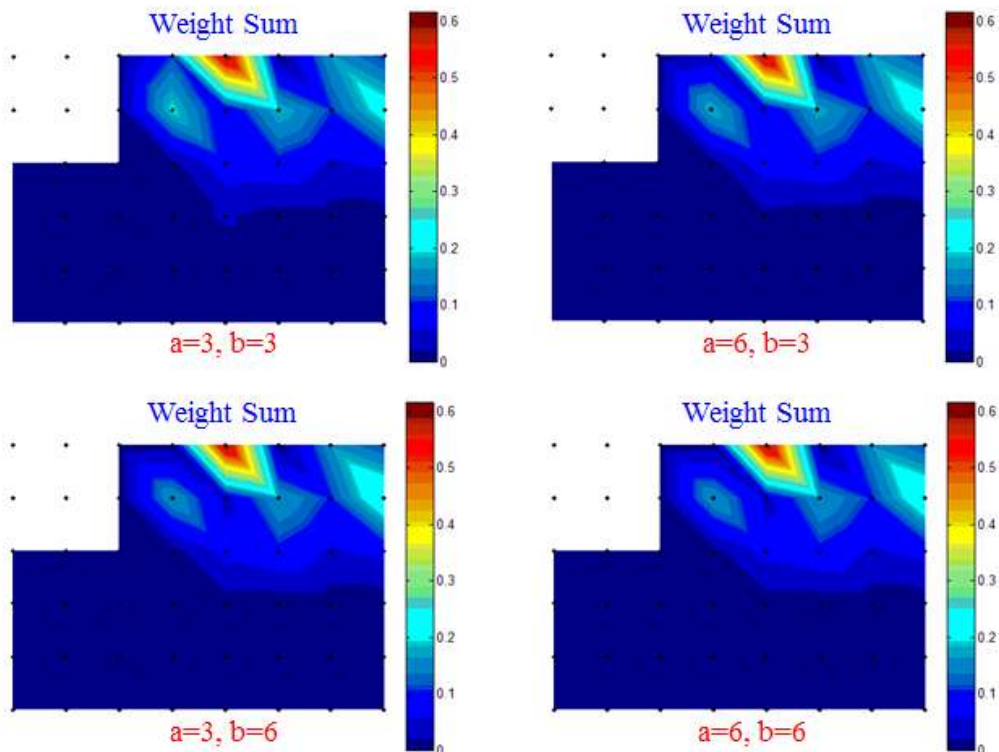


Fig. 5.23 Total data map - Spray shape analysis

식 5.1에서 각 값들의 비중을 변화시킬수 있게 a와 b 두개의 변수를 두었다. 기본적으로 밝기강도 40%, 60%, 80%의 밝기강도 위드스의 세값이 중복되는 값이라서, 다른 값에도 기본적으로 3층에 해당하는 값을 주어 나타내어 보았는데, Fig. 5.22에 첫 번째 그림에서 좋은 젓이 나오는 공정조건 값이 눈에 띄게 구분되어졌다. 스펀다드 데비에이션 값에 더 비중을 두고 싶거나 스트레잇니스 값에 비중을 주고 싶으면 그 값을 임의로 설정할수 있게 하였는데, Fig. 5.22의 나머지 그림에서 보면 그 비중을 변화시켜도 곱하기 값을 통해 워낙 큰차이를 보이면서 4가지의 맵이 비슷하게 나오는 것을 최종적으로 확인할 수 있었다. 만약 스펀다드 데비에이션값에 더 비중을 두고 싶거나 스트레잇니스 값에 비중을 주고 싶으면 그 값을 임의로 설정할수 있게 하였는데, 그렇게 변화시켜도 곱하기 값을 통해 워낙 큰차이를 보이면서 네 맵이 비슷하게 잘 나오는 것을 최종적으로 확인할 수 있었다. 이 결과들을 보았을 때 여러 공정조건 중 공압이 0bar 인가전압이 12kV일 때 최적의 형태로 스프레이 된다고 말할 수 있다.

5.4 스프레이 형상 분석 알고리즘의 검증

제안한 알고리즘 프로그램을 통하여 얻은 공정조건이 실제 실험에 있어서 적용될 수 있는지를 검증하기 위하여 코팅면 분석을 위한 추가적인 알고리즘을 개발하였다. 각 공정조건 별로 실제 코팅된 면을 관찰하기 위하여 모델플루이드 코팅 실험을 하였다. 그 실험 결과를 Fig. 23.에 가해진 공압 조건과 인가전압 별로 분류하여 코팅된 면을 스캔하고 나타내었다. 이 스캔된 이미지들을 분석하기 위하여 Fig. 5.24와 같이 그레이스케일 시켜 보았다.

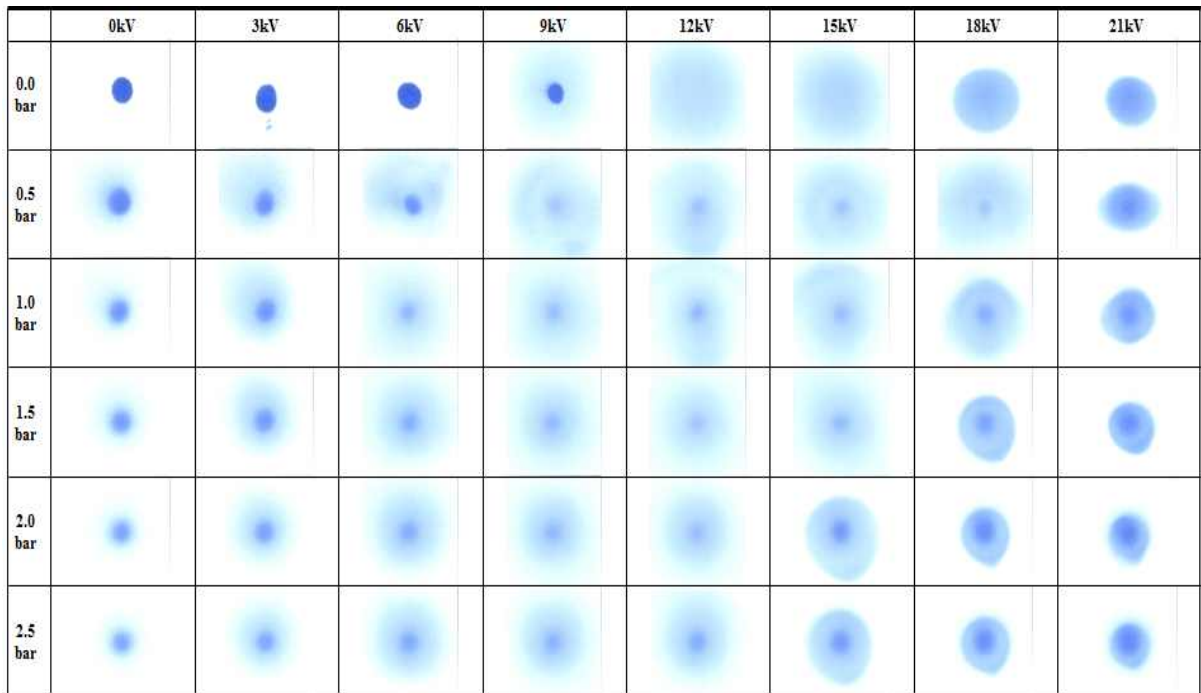


Fig. 5.24 Coating shape scannig

그레이 스케일 된 이미지의 밝기강도를 읽어들이고 다시 스프레이 형상 이미지 분석과 마찬가지로 로우패스필터를 적용하여 노이즈를 제거하였고 그 데이터를 이용하여 각 공정별로 분류하여 그래프로 Fig. 5.25에 나타내었다. 스캔된 이미지 형상 중심부에서 X축 Y축 두 방향으로의 데이터를 읽어들이고 그 분석의 의미를 더 두었고, 이 두 값을 비교하여 분석하면 실제 형상에 대하여 중심부에서 얼마나 치우치게 스프레이 되었는지를 확인할 수 있다.

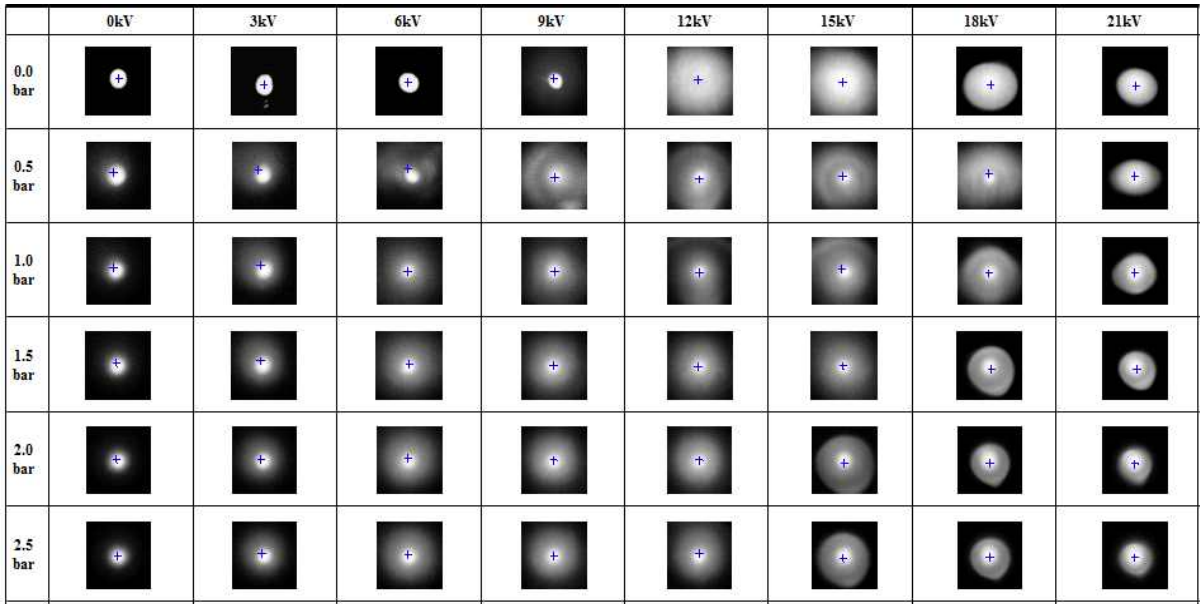


Fig. 5.25 Scan image Gray scaling

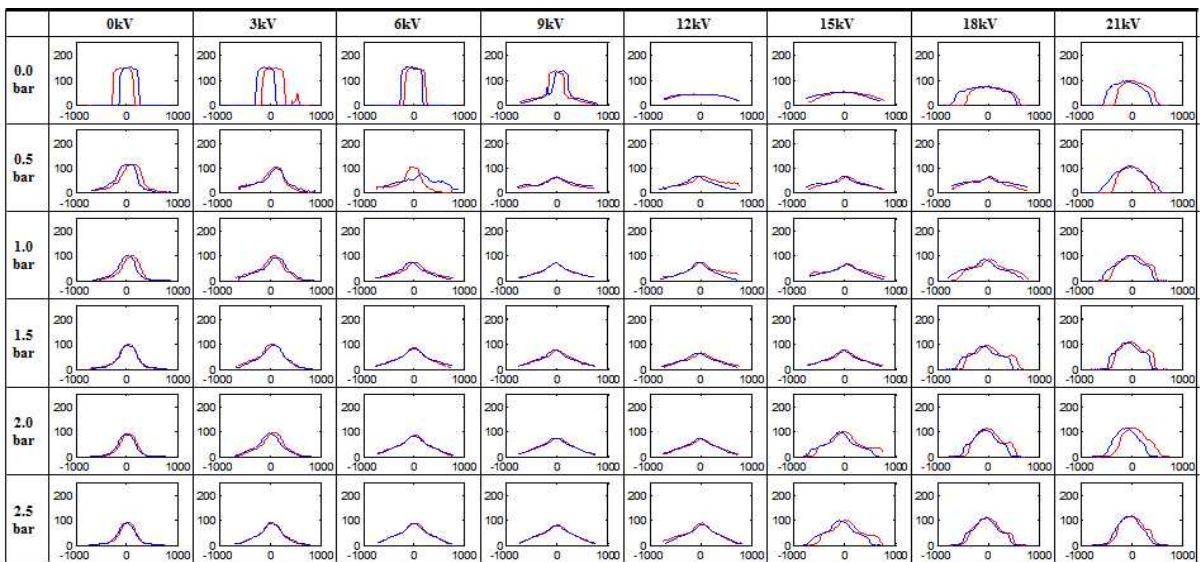


Fig. 5.26 Scan image Gray scaling

Fig. 5.25에서 로우패스필터를 적용하여 얻어진 데이터들을 가지고 표준편차를 계산하여보면, 코팅면 전체적인 분포 균일도를 비교분석 할 수 있다. 그 값들은 공정조건에 대한 코팅 유니포미티를 나타낸다. 실제 코팅에 적용된 각각의 공정조건 그래프에서 계산된 표준편차 값을 적용시키고 그 사이값들은 인터플레이션하여 데이터맵핑 하여 보았다. 그리고 추가적인 분석을 위하여 XY축의 일치 정도를 계산하고 공정조건에 대한 크기를 비교하여 맵으로 나타내었다.

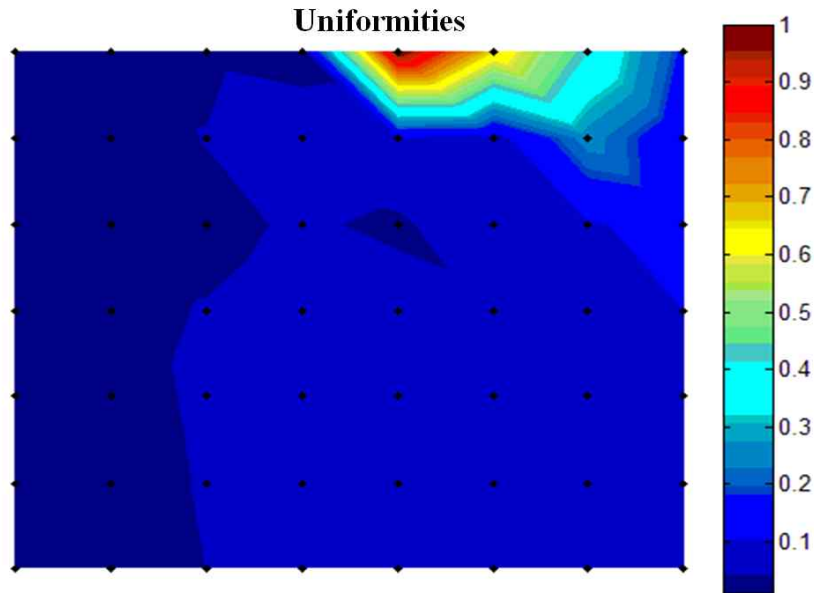


Fig. 5.27 Data map - coated Uniformities

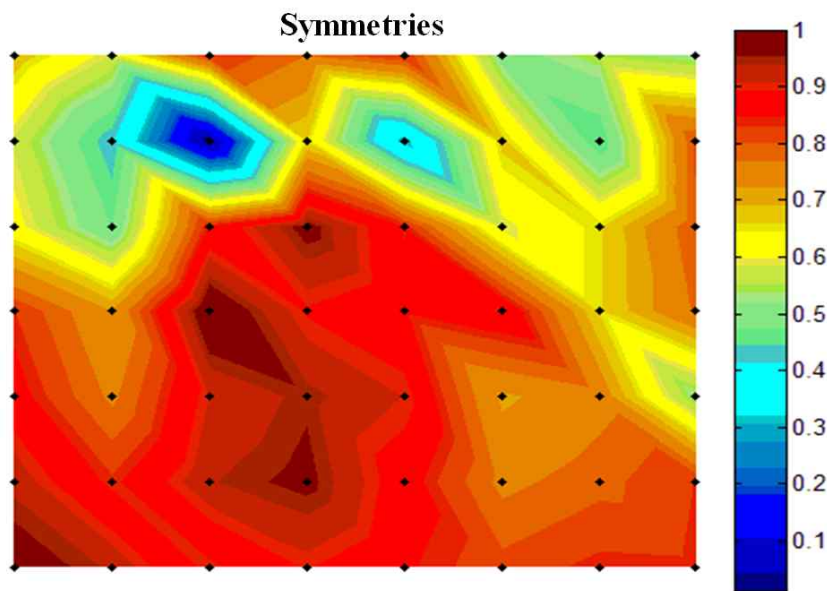


Fig. 5.28 Data map - coated Symmetries

유니포미티 맵을 보았을 때 하이브리드 스프레이 코팅 공정조건이 0bar, 15kV일 때 코팅면적 전체적으로 제일 고른 분포를 가지고 있다고 말할 수 있다. 시메트리를 가지고 그런 맵은 불규칙적으로 보이지만, 그 분석 특성을 생각해본다면 공압이 점점 높아지면 서 직진도를 가져가기 때문에 XY축에 해 상당히 일치 할 수 있다. 하지만 동시에 그 직

진도 때문에 XY축의 값이 작아질수 있다. XY 각각의 값이 작아진다는 것은 그 코팅 공정조건이 스프레이 할수 있는 코팅면적이 점점 좁아진다는 것을 의미한다.

이상의 유니포미티 값과 시메트리 맵들을 통합하기 위하여 weight sum에 해당하는 방식으로 공식을 기본적으로 두 값의 데이터를 곱하는 식으로 계산하였다. 두 가지 데이터들 1값으로 표준화 시키고 그 데이터들의 곱에 의하여 통합화 된 데이터 맵을 그려 볼 수 있었다.

$$\text{Weight Sum} = (\textcircled{6}) \times (\textcircled{7}^c) \quad (5.2)$$

Weight Sum : 비중의 합

⑥ : Uniformity data : 50% intensity width data

⑦ : Symmetry data

식 5.2에서 비중을 변화시킬수 있게 c의 값을 두어 계산할 수 있게 하였다. 이 c값을 변화 시켜보면서 얻은 값들을 Fig. 5.28에 나타내었는데, c의 값을 크게 변화 시켜 보았어도 유니포미티 값에서 공정조건 별로 차이가 이미 많이 있어 크게 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다.

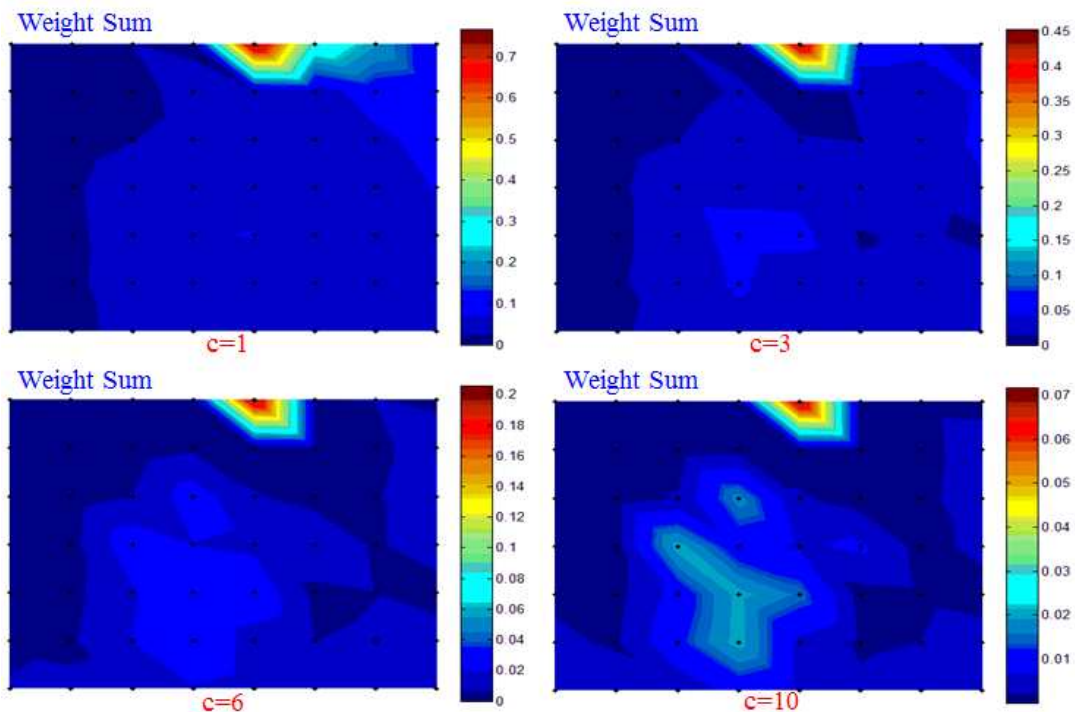


Fig. 5.29 Total data map - Coating shape analysis

4가지의 맵이 비슷하게 나오는 것을 최종적으로 확인할 수 있었다. 이 결과들을 보았을 때 여러 공정조건 중 가해지는 공압이 0bar 인가전압이 12kV일 때 코팅면 전체적으로 고른 분포를 가지는 코팅 결과물을 얻을 수 있다고 말할 수 있다.

여기서 얻은 코팅면을 분석한 데이터 토탈 맵과 본 논문에서 제시한 알고리즘을 통하여 얻은 데이터 토탈 맵을 비교하여 보기 위하여 Fig. 5.29같이 나타 내었다.

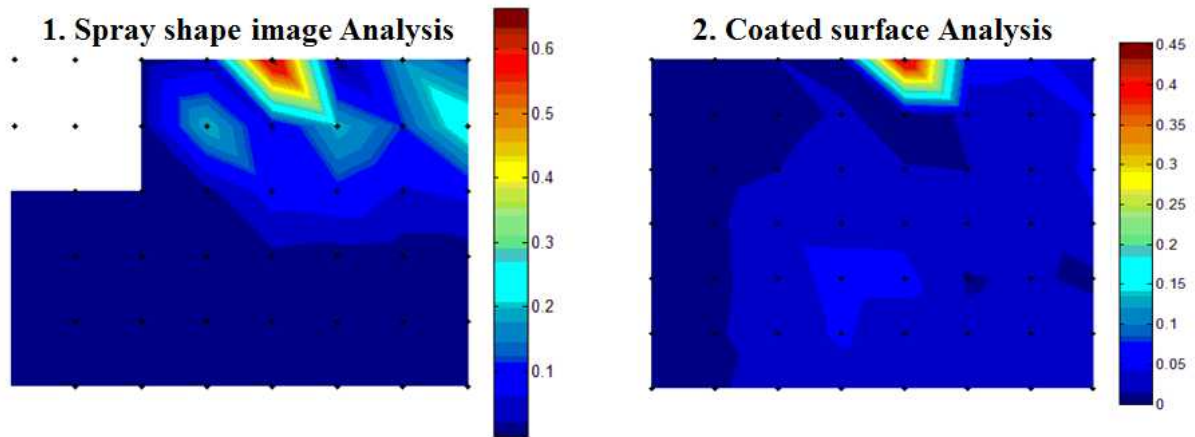


Fig. 5.30 Comparative analysis two types of total map

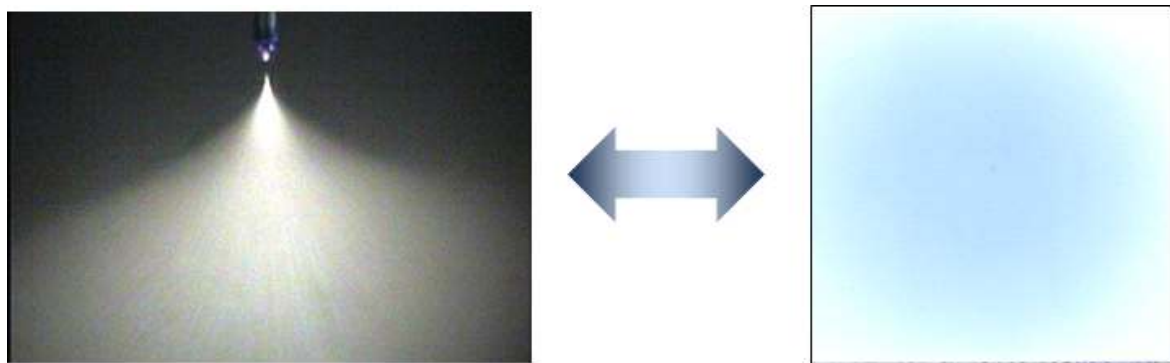


Fig. 5.31 Spray shape and coated surface

결론적으로 말하자면 스프레이 분무형상을 관찰하여 얻은 최적의 공정조건과 실제 코팅된면을 분석한 데이터의 값을 통한 공정조건이 굉장히 유사하게 보이고 있다고 말할 수 있다. 이로써 본 논문에서 제안한 알고리즘을 통하여 스프레이 형상을 분석하면 코팅면의 유니포미티를 유추해 낼 수 있을 것이다. 이는 스프레이 코팅에서 여러 가지 공정변수들에 따라 분무 형상을 관찰하여 최적의 공정변수를 찾기에 도움이 될 수 있고, 추가적으로 스프레이로 투명물질 코팅하였을 시 코팅된 면을 육안으로 확인할 수 없을 때에도 전체 코팅면의 코팅 균일도를 예상 할 수 있을 것이다.

제 6 장 하이브리드 스프레이 기술을 이용한 응용 소자 제작

6.1 투명 전극 제작

하이브리드 스프레이 코팅 기술은 인쇄 전자 분야에서 널리 활용이 가능한 공정 기술이다. 현재 인쇄 전자는 물론 전자 소자 분야에서 가장 이슈가 되고 있는 분야 중의 하나는 투명 전극이다. 투명 전극은 많은 전자 소자에서 빛을 투과하면서 전기전도도를 가지는 구성요소로 활용되고 있는데 대표적으로는 태양전지, 투명터치 패널 등으로 사용빈도가 아주 높다.

전극은 불투명과 투명으로 분류가 가능하며 투명 전극층은 기본적으로 400~600nm의 가시광선 영역에서 응용분야에 맞는 일정 투과도와 전기전도도를 요구한다. Fig. 6.1은 투명 전도 필름의 응용 예를 보이고 있다. 투명터치 소자의 경우 약 400Ω/□ (□: 정사각형, 판형 면적의 층을 의미) 이상의 면저항이 요구되며 가장 높은 전기 전도도를 요구하는 유기 발광 소자나 태양전지는 100Ω/□ 이하의 요구 조건을 가진다. 그리고 각 소자의 면저항 값은 400~600nm 부근에서 적어도 80%이상의 광 투과도를 가져야 한다.



Fig. 6.1 Application of transparent conductive film

현재 대다수의 소자는 이러한 요구조건의 달성을 위해 ITO(Indium Tin Oxide)를 주로 활용하고 있는 실정이다. 하지만 투명전극인 ITO는 진공증착 공정과 포토리소그래피 공정에 의한 높은 제조단가, 고온공정, 낮은 플렉시블 특성, 플라스틱 기판과의 열팽창계수

차이 등의 문제 등으로 유연 소자의 투명전극으로서는 적합하지 않다. 또한 인듐의 고갈로 인하여 향후 ITO 박막 생산이 불가능한 시점이 도래할 것으로 예상되므로 이를 대체할 고 투명, 저 저항의 투명전극 재료 및 박막기술을 확립하는 것이 필수 불가결해 지면서, 주요 선진 국가에서는 이미 전도성 고분자, 금, 은 등의 나노입자 및 탄소나노튜브를 이용한 ITO 대체용 투명전극 개발에 박차를 가하고 있는 실정이다.

본 논문에서는 이러한 기존 문제점의 극복을 위해 ITO 대체용 투명 전극 소재로 전도성고분자(PEDOT:PSS)를 활용하였다. 전도성 고분자의 특성을 분석하기 위해 스핀코팅 기반으로 각 박막 두께별 면저항을 측정하였으며 이를 기반으로 하이브리드 스프레이 코팅 기술을 적용하여 투명 전도막을 형성하였다.

Synonym / Abbreviation: PEDT/PSS, PEDOT/PSS	
Form	liquid
Odour	odourless
Colour	darkblue
Conductivity	min. 900 S/cm (after addition of 5% Dimethylsulfoxid)
Solid content	1.0 to 1.3 %
Viscosity	max. 50 mPa·s
ph value	1.5 to 2.5 at 20 °C
Density	1 g/cm ³ at 20 °C
PEDT :PSS ratio	1 : 2.5 (by weight)
Boiling Point	approximately 100 °C
2) General Properties	
<i>CLEVIOS™</i> PH 1000 is an aqueous dispersion of the intrinsically conductive polymer PEDT/PSS [poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrene sulfonate)]. <i>CLEVIOS™</i> PH 1000 is tailored to a high conductivity and forms conductive coatings.	
<i>CLEVIOS™</i> PH 1000 displays the following properties:	
<ul style="list-style-type: none"> • Conductivity over 900 S/cm after the addition of 5% Dimethylsulfoxid, measured at a dried film • High transmission in the visible spectrum • transparent, colourless to bluish coatings • Good resistance to hydrolysis • Good photo stability and good thermal stability • High absorption in the range of 900 to 2000 nm • No absorption maximum in the visible spectrum up to 800 nm 	
Storage at 5°C is recommended.	
Once the container is opened, care must be taken to ensure that the dispersion does not dry on the walls, as the product can no longer be readily dispersed in water if dry and the optical properties of the PEDT coating could be impaired.	

Fig. 6.2 Specification of conductive polymer (PH1000, Baytron co.)

전도성 고분자 투명전극은 하이브리드 스프레이 박막 코팅 기술을 통해 구현 되었으며 사용된 재료는 baytron사의 PH1000(model명) 전도성 고분자가 사용되었다. PH1000 전도성 고분자의 스펙은 아래와 같으며 가장 중요한 전기 전도도는 약 900S/cm를 가지고 있다.전도성 고분자는 높은 박막 두께에 따라 높은 전기 전도도 혹은 낮은 면저항 값을 갖게 되며 그에 따라 약 300~400nm 박막 두께에서 80%이상의 광 투과도를 가질 수 있다.

PH1000 전도성 고분자는 DMSO(dimethyl sulfoxide)가 약 5% 추가되어 구성된 물질을 통해 높은 성능의 전도성 박막의 구현이 가능하다. Table 6.1은 PH1000에 DMSO 5%를 첨가하여 스핀 코팅을 통해 박막 코팅을 한 결과와 그때의 광 투과도와 박막 두께를 함께 측정한 결과를 나타낸다.

Table 6.1 Transparent and surface resistance according to conductive polymer coated film thickness

Sheet resistance (Ω/\square)	Thickness (nm)	Transparency (%)
41.91	430	83.707
82.68	356	87.080
119.07	118	92.933
151.54	97	94.681
175.21	74	95.223
198.9	58	95.898
226.51	34	96.284
268.16	24	97.733

약 430nm 두께에서 83.707%의 광 투과도를 가지고 있으며 면저항은 약 42 Ω/\square 를 가진다. Fig. 6.3은 박막의 두께별 면저항과 투과도를 나타낸 그래프이며 Fig. 6.4는 빛의 전 파장대에 따른 투과도 변화를 나타낸다.

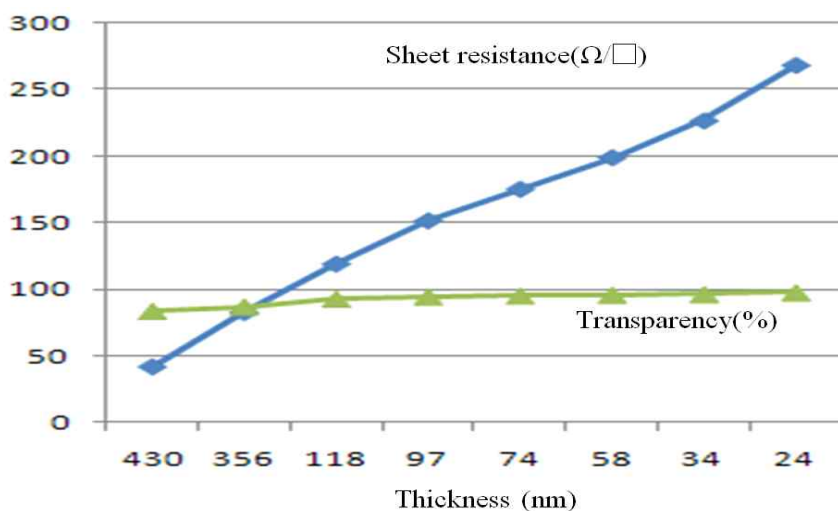


Fig. 6.3 Transition of transparent with surface resistance according to the film thickness

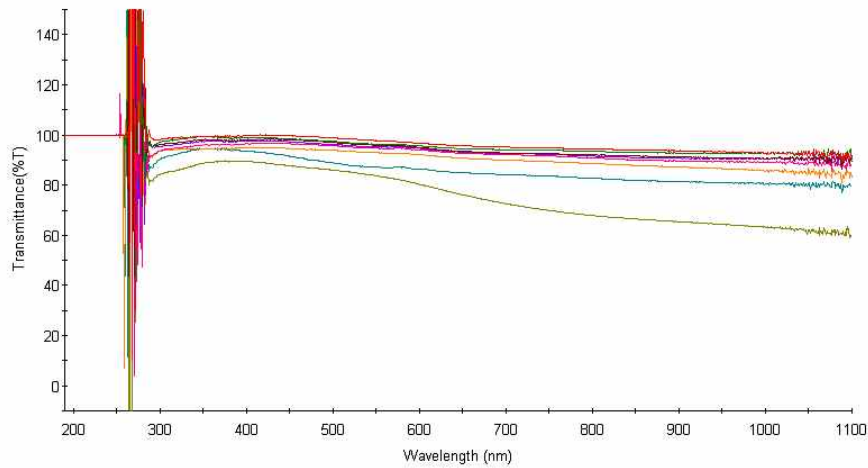
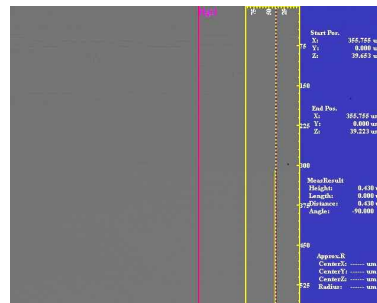
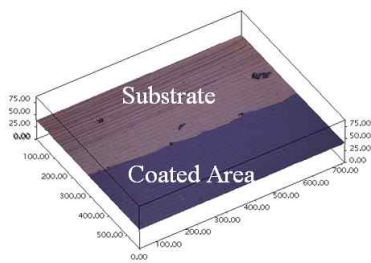
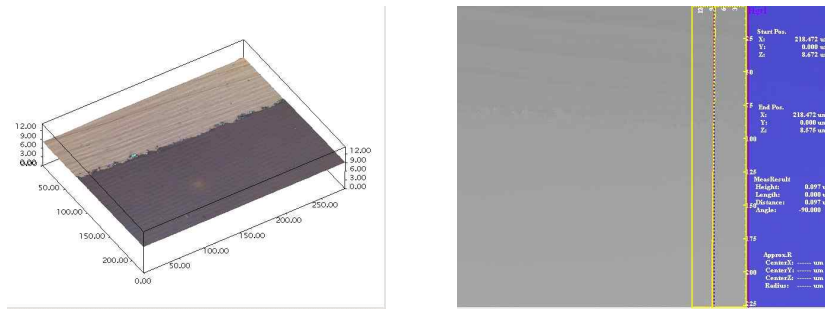


Fig. 6.4 Result of transparent with wave length
(Main wave length: 400nm~600nm)

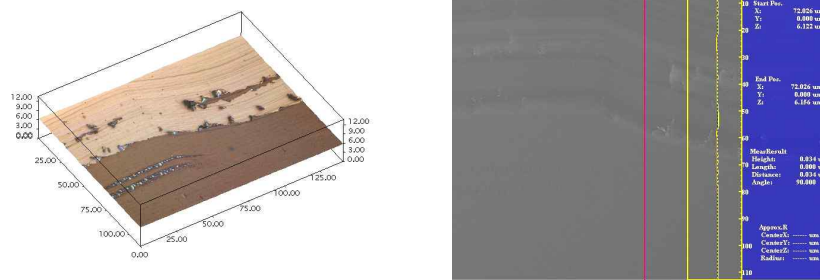
Fig. 6.3에서 전도성 고분자의 경우 얇은 박막에서 높은 투과도와 높은 면 저항 값을 나타내며 박막이 두꺼워질수록 투과도는 낮아지며 면 저항 값은 낮아짐을 알 수 있다. 또한 Fig. 6.4에서 보듯이 전도성 고분자는 푸른색을 가지고 있으므로 빛의 높은 파장대 영역에서 점차적으로 투과도가 떨어지는 결과를 나타낸다. 일반적인 전기적 소자에서의 기준 투과도 조건은 400nm~600nm 파장대 부근의 영역을 기준으로 사용한다. 따라서 투명 전도막의 보편적인 투과도 조건은 400nm~600nm 파장대에서 80%이상 이며 이때의 면저항이 $50 \Omega/\square$ 이하 일 때 LCD, Solar cell 등과 같은 전자 소자 분야에 적용이 가능하다. Fig. 6.5는 550nm 파장대에서 80%이상의 투과도를 가질 수 있으며 약 $42 \Omega/\square$ 의 면저항을 가지는 박막 두께 430nm의 시편과 일반적으로 나노 박막 형성의 기준으로 많이 적용되는 100nm 두께 부근인 97nm 박막 시편, 끝으로 태양전지등에 버퍼층으로 활용이 가능한 50nm이하의 두께인 34nm 박막 시편에 대한 측정 결과를 나타낸다.



(a) 430nm Film



(b) 97nm Film



(c) 34nm Film

Fig. 6.5 Result of film thickness measurement

각각의 시편을 측정 후 전도성 고분자(PH1000)의 투과도 대비 면저항에 대한 경향을 분석하였으며 Fig. 6.6은 그 결과 그래프를 나타낸다. 390nm~450nm의 박막 두께에서 80%이상의 투과도와 50Ω/□ 이하의 면저항을 가질 수 있는 영역으로 정의 할 수 있다. 또한 적용하고자 하는 소자의 요구 조건에 박막 두께의 조절을 통해 다양한 소자의 투명전극으로 활용이 가능하다.

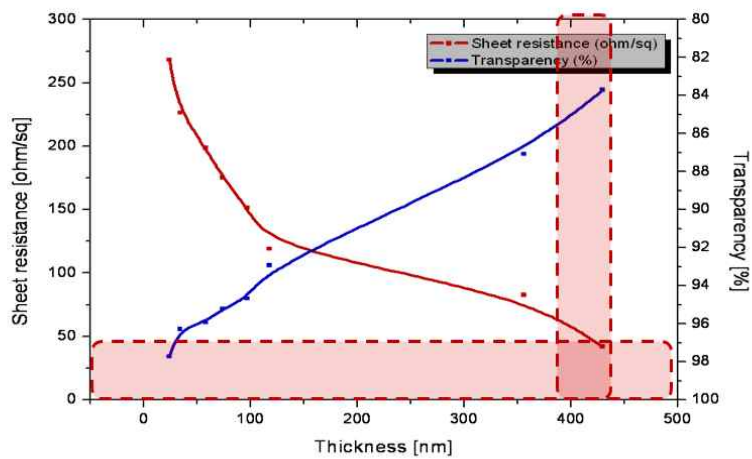


Fig. 6.6 Surface resistance area of transparent of 80% with 50Ω/□

전도성 고분자 코팅 실험에서 PH1000의 전도성 고분자는 스핀 코팅 공정 기반에서 430nm의 두께에서 80%이상의 투과도와 50Ω/□이하의 면저항의 구현이 가능하다. 따라서 이 기준에서 대면적의 글라스 코팅을 위한 하이브리드 스프레이 공정 기술을 도입하여 투명 전도막 코팅을 실험하였다.

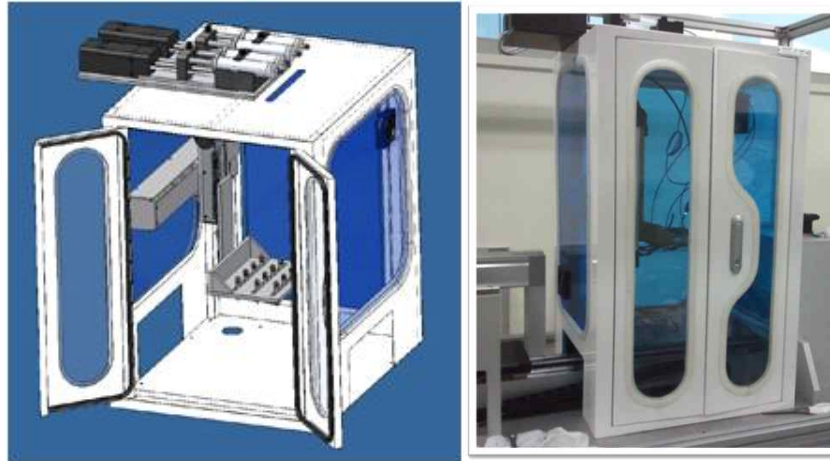


Fig. 6.7 Multi nozzle hybrid spray coating system

Table 6.2 Specification of multi nozzle hybrid spray coating system for glass substrate

Item	Specification
Chamber size	550mm × 550mm × 950mm
Max. Coating Area	200mm × 200mm
Nozzle size	Internal :100um, External : 250um
Voltage range	1kV ~ 30kV
Syringe Number	4 hour/Number (at 4 Nozzle)
Nozzle moving direction	Cross direction
Distance from Substrate	Max. 300mm (variable)

본 실험을 위한 장비는 Fig. 6.7과 같이 플레이트 기반 하에 최대 200mm×200mm의 유리 기판을 연속으로 코팅 할 수 있는 생산 시스템이며 여기에 멀티 하이브리드 스프레이 노즐이 멀티로 장착되어 박막 코팅을 수행하였다.

연속 공정 기반의 멀티 하이브리드 스프레이 유리 기판 코팅을 연속으로 코팅 하는 시스템의 사양은 Table 6.2에 나타내었으며 시스템은 최대 8개의 노즐 장착이 가능하지만 실험에서는 4개의 노즐이 적용되었다. 노즐과 기판사이의 간격은 최대 30cm까지 조절이 가능하며 코팅 실험에서는 30cm 간격에서 고전압을 20kV로 고정 시킨 후 1~5bar까지의 공압을 가변 시켜 최적의 박막 코팅 실험을 수행하였다.

하이브리드 스프레이 코팅 기술을 이용하여 4개의 노즐을 사용한 실험 결과 4개의 노즐을 일정한 간격으로 배열하고 20kV의 전기장을 노즐에 인가하였으며 전도성고분자 유량은 20ml/hr로 주입하였다. 각 노즐에 주입되는 공기의 압력을 가변 하여 200mm × 200mm 유리기판을 박막 코팅하였다. 그 결과는 Fig. 6.8과 같으며 각 코팅된 유리 기판은 Fig. 6.9와 같이 전도도를 측정하여 최적의 분사 조건을 도출 하였다.



Fig. 6.8 Conductive polymer coating test from the air pressure transition

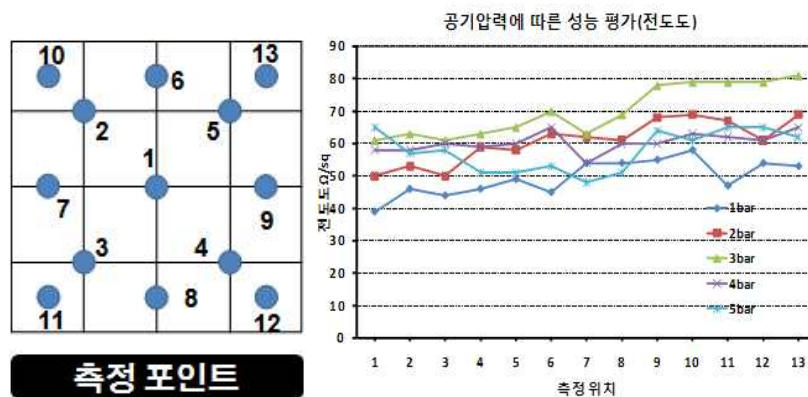


Fig. 6.9 Surface resistance transition according to the air pressure

본 실험에서 Fig. 6.9와 같이 선정한 13군데의 측정 포인트에서 가장 일정한 저항값을 나타내는 공압의 압력은 4bar 였다. 따라서 4개의 노즐을 사용하여 4bar의 공압과 20kV의 전압을 노즐에 가하여 저항별로 3개의 시편(50, 98, 127Ω/□)을 코팅하였으며 각각의 저항별 투과도를 측정하였다.

Table 6.3 Transparent of conductive polymer film with the surface resistance

Surface Resistance	465.00nm	550.00nm	590.00nm	635.00nm
PH1000-50(Ω/\square)	86.5458%	82.9146%	80.9538%	78.8042%
PH1000-98(Ω/\square)	93.6037%	91.5383%	90.2896%	88.7897%
PH1000-127(Ω/\square)	94.1148%	92.3245%	91.1529%	89.7909%

Table 6.3은 3개의 시편을 하이브리드 스프레이 코팅 한 200mm× 200mm 유리 기판의 주요 파장대별 투과도를 나타낸 결과이다. 하이브리드 스프레이 코팅 기술은 약 82.9%(at 550nm)에서 50 Ω/\square 수준의 투명 전도막 형성이 가능하였다. 또한 Fig. 6.10에서 보듯이 전체 파장대 영역에서는 전도성 고분자의 특성상 600nm 이상의 높은 파장대에서 투과도가 급격하게 감소하는 단점도 가지고 있었다. 하지만 일반적인 소자가 요구하는 주요 파장대 영역 (450~600nm)에서는 ITO 대체를 위한 투명전극층으로 활용될 수 있으며 단지 몇 개의 노즐 구성과 공압과 전기장만으로 손쉽게 투명 전도막을 형성할 수 있는 장점이 있다. 또한 연속 공정이 가능한 이점도 동시에 보유하고 있다.

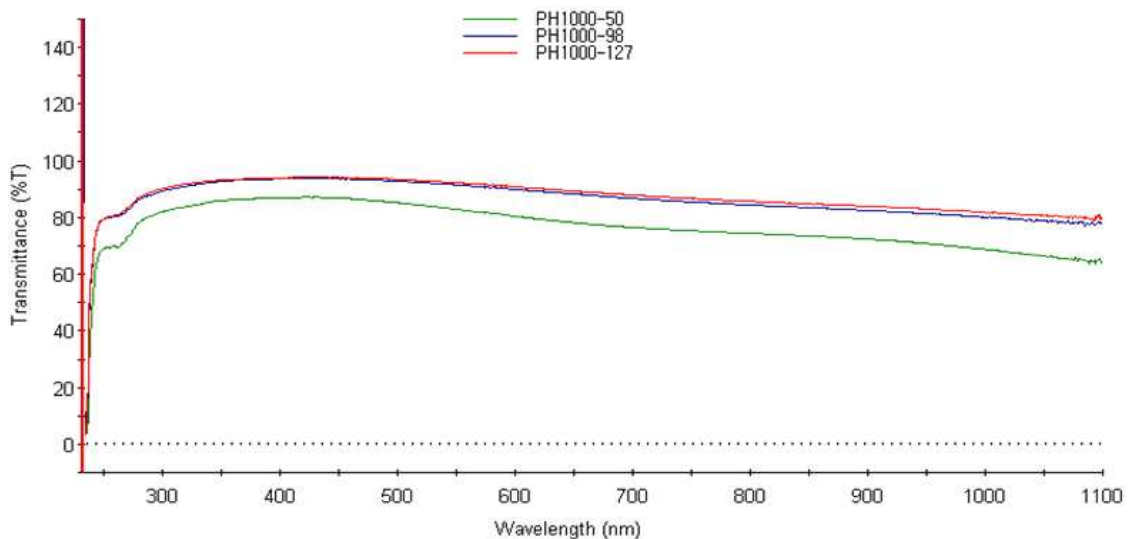


Fig. 6.10 Result of transparent measurement graph

6.2 유기 박막 태양전지 적용 기술

인쇄 전자 기술의 몇몇 소자들은 수십 나노 수준의 박막 형성을 필요로 하며 가장 대표적인 소자로는 유기 박막 태양전지를 들 수가 있다. Fig. 6.11은 다양한 태양전지의 효율 발전 변화를 나타내며, 유기 박막 태양전지는 박막 실리콘 태양전지, 염료감응형 태양전지, CIGS 태양전지 등의 박막형 태양전지의 일종으로써 아직까지는 다른 태양전지에 비해 비교적 낮은 효율(최대 약 8.3%)을 나타내고 있으나 초저가의 대면적 제작의 가능성으로 인해 급속한 발전을 하고 있는 태양전지의 한 부류이다.

유기 박막 태양전지는 전체 공정이 순수하게 박막의 코팅만으로 제작되며 일반적으로 4~5층의 다층 박막 코팅으로 구성된다. 따라서 유기 박막 태양전지의 연구에 있어서 다층의 박막을 코팅하는 기술은 연속적이면서도 나노 박막의 구현이 가능한 공정 기술이 적용되어야만 한다.

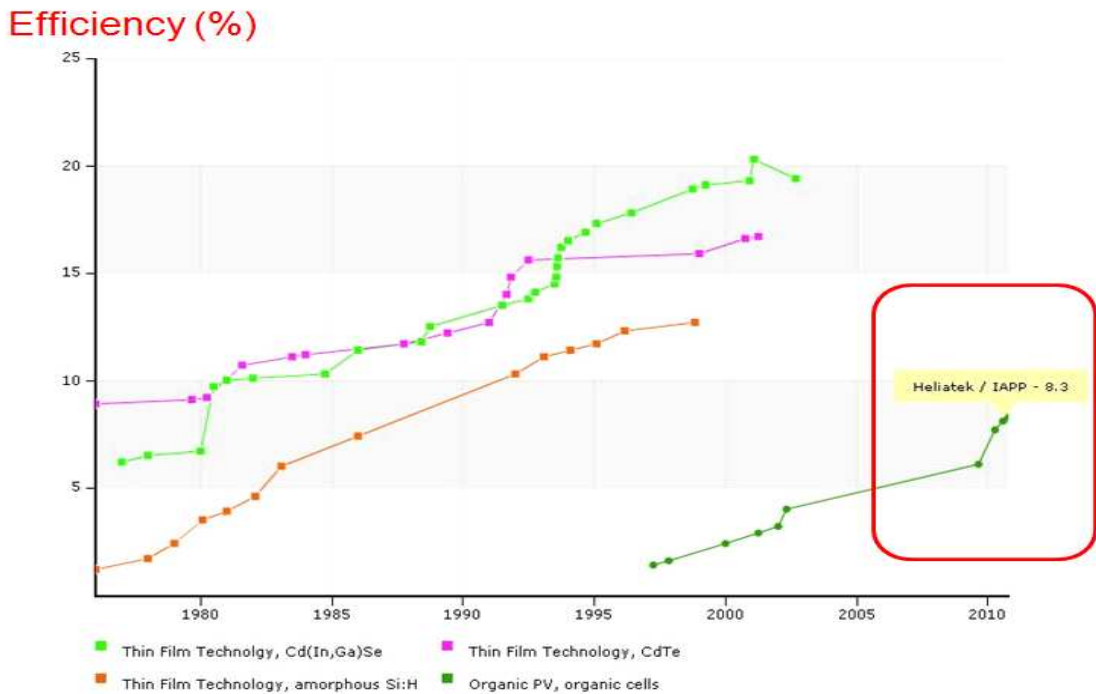


Fig. 6.11 Efficiency growth of various thin film PV(photo voltaic)

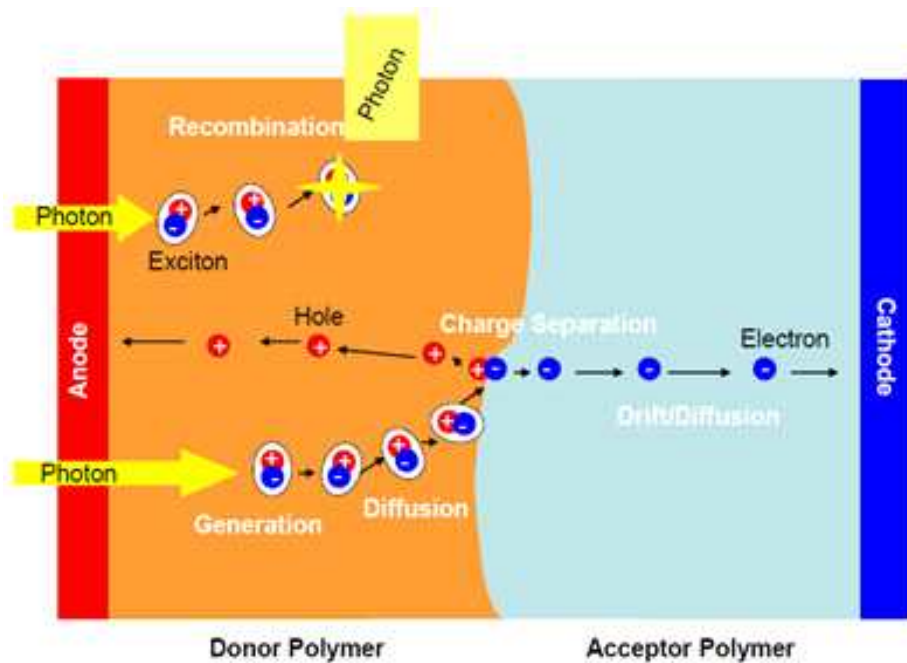


Fig. 6.12 Theory of organic thin film PV

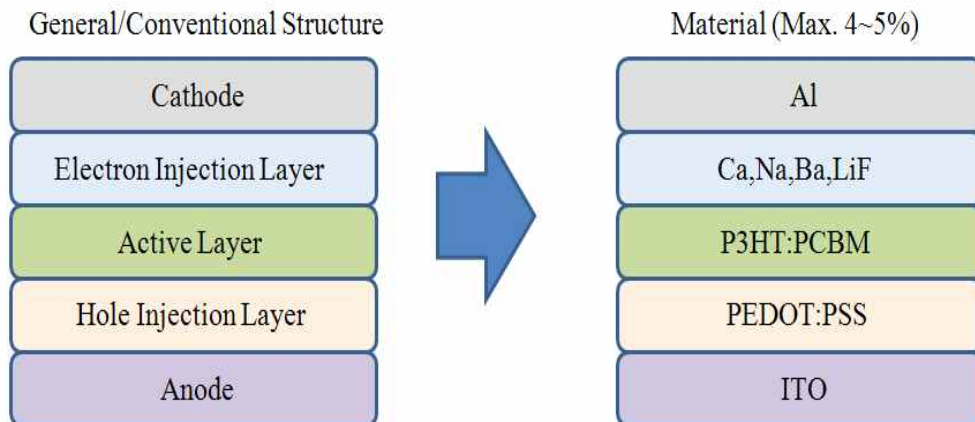


Fig. 6.13 Structure of organic thin film PV

기본적인 유연 유기 박막 태양전지는 Fig. 6.12와 같이 크게 양극, 음극의 두 전극 사이에 입사되는 빛에 반응하는 광전 변환 물질을 삽입하여 빛 에너지를 전기적인 에너지로 변환하는 전자 소자이다. 가장 대표적인 유기 박막 태양전지는 P3HT:PCBM(Donor 재료:Acceptor 재료) 기반의 소자이며 일반적인 구조로는 그림 5.13과 같이 5층으로 구성된다. 이 중에서 용액형으로 박막코팅이 요구되는 층은 전공 주입/전송층으로 대표되는 전도성 고분자(PEDOT:PSS)층과 광활성층인 P3HT:PCBM 용액층이다. 기존에는 이러한 소자를 수 mm 크기의 셀 크기로 제작하여 효율을 측정하였으나 최근 인쇄 전자

기술의 발전을 통해 많은 연구자들이 대면적의 모듈화된 유기 박막 태양전지를 제작하고자 연구하고 있다. 이러한 가장 대표적인 그룹은 미국의 Heeger 교수가 설립한 Konarka(미국)라는 회사이며 다음과 같은 롤 기반의 대량 생산이 가능한 형태로 유연 유기 태양전지를 제작하고 연구하고 있다. Fig. 6.14는 롤 기반의 유연 유기 박막 태양전지 제작을 위한 개면도이며 현재 Konarka에서 제작되고 있는 다양한 소자를 보여주고 있다.

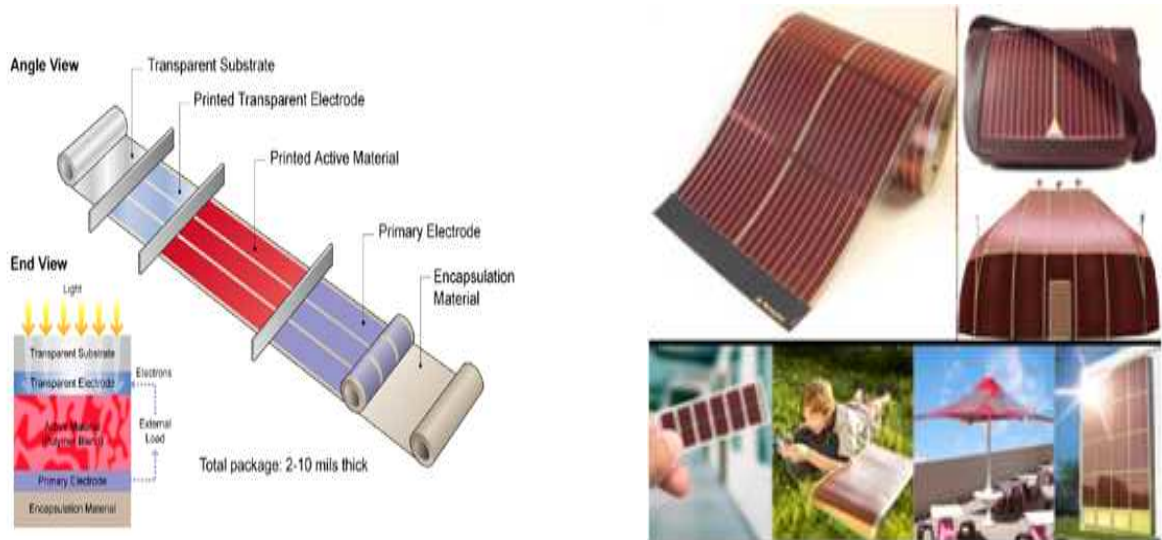


Fig. 6.14 Roll to roll organic thin film PV fabrication concept (Konarka, USA Heeger Group)

현재 세계적으로 모듈 형태의 유기 박막 태양전지를 제작하고 연구한 동향을 보면 Table 6.4와 같다.

Table 6.4 Worldwide trend of organic thin film PV fabrication

Maximum active area module efficiency	Active area (cm ²)	OPV structure	Deposition method	Reported by	Date
Not reported. (Cell efficiency of 1.7%)	51 (4 cells)	ITO-PET	Not patterned	An-Institutder Technischen Universität Ilmenau	2008
		PEDOT:PSS	R2R slot die coating		
		P3HT:PCBM	R2R slot die coating		
		Al	Sheet evaporation		
1.1%	120 (8 serially connected cells)	ITO-PET	R2R patterning	Riso National Laboratory for Sustainable Energy	2009
		ZnO	R2R slot die coating		
		P3HT:PCBM	R2R slot die coating		
		PEDOT:PSS	R2R slot die coating		
		Ag	R2R screen printing		
1.8%	12 (8 serially connected cells)	ITO-PET	R2R patterning	Riso National Laboratory for Sustainable Energy	2009
		ZnO	R2R slot die coating		
		P3HT:PCBM	R2R slot die coating		
		PEDOT:PSS	R2R slot die coating		
		Ag	R2R screen printing		
2.3%	4.8 (8 serially connected cells)	ITO-PET	R2R patterning	Riso National Laboratory for Sustainable Energy	2009
		ZnO	R2R slot die coating		
		P3HT:PCBM	R2R slot die coating		
		PEDOT:PSS	R2R slot die coating		
		Ag	R2R screen printing		
1.7%	15.45 (8 serially connected cells)	ITO-PET	Sheet patterning	VTT Technical Research Centre of Finland	2009
		PEDOT:PSS	Sheet gravure printing		
		P3HT:PCBM	Sheet gravure printing		
		Ca/Al	Sheet evaporation		
2.4%	108 (totally 54 cells)	ITO-GLASS	Sheet patterning	Plextronics Inc.	2009
		HTL	Spin coating		
		Plexcore™ OS2100	Spin coating		
		Ca/Al	Sheet evaporation		
>1%	>3 (3 serially connected cells)	ITO-GLASS	Sheet patterning	Konarka Inc.	2008
		PEDOT:PSS	Spin coating		
		P3HT:PCBM	Spin coating		
		LiF/Al	Sheet evaporation		

세계적인 유기 박막 태양전지 모듈의 효율은 2009년도 기준으로 1~2% 수준에 머무르고 있으나 최근에는 2~3% 수준으로 개발이 진행되고 있다. 이와 같이 모듈 수준의 유기 박막 태양전지와 셀 단위의 유기 박막 태양전지는 효율 측면에서 많은 차이를 보이고 있다. 이러한 원인은 여러 가지가 있는데 대표적으로는 단위 셀에서 1cm이상의 모듈 형태로 셀 면적이 증가할 경우 일반적으로 소자의 Fill factor(최대출력 대비 단락전류 개방전압의 곱의 비로써 소자의 내부 저항 특성을 나타내는 척도가 됨)가 감소하며 이러한 감소는 모듈 구성에 있어서 1cm 이하의 폭으로 스트라이프 형태의 제작을 하게 되는 근본적인 원인이 되고 있다. 이러한 현상은 많은 태양전지에서 셀과 모듈의 효율 차이가 어느 정도는 존재하기 때문에 이를 극복하기에는 공정 뿐만 아니라 소재, 재료, 소자 구조 등의 다양한 연구가 뒷 받침 되어야 할 것이다. 다른 문제점으로는 셀 단위의 공정에서 구현되는 스핀 코팅을 활용한 박막 코팅과 연속적인 대면적 코팅이 가능한 박막 코팅 공정에서 오는 문제점이다. Table 6.4에서 현재 대다수의 모듈 적용 공정 기법으로 그라비어(gravure), 슬롯 다이(slot-die) 코팅만이 적용되고 있으며 패터닝의 경우 대다수

가 스크린 프린팅 공정 기법을 활용하고 있다. 하지만 본 논문에서의 이론적 배경에서도 논의한 것과 같이 그라비어, 슬롯 다이등의 연속 박막 코팅 공정 기술이 과연 수십 나노 박막 코팅에 가장 적합한 공정 기술인가라는 점이다. 그라비어 코팅 기술의 경우 현재 한계 박막 코팅 수준이 일반적으로 실 적용 예상 수준이 약 200nm 이상으로 예측 하고 있다. 슬롯다이 코팅 기술의 경우 보다 정밀한 박막 형성이 가능하지만 장비의 구성이 고가이며 엄격한 노즐관리와 하부 기판의 특성에 따라 박막 두께가 좌우 되는 특징을 가진다. 따라서 본 논문에서 향후 모듈화된 유기 박막 태양전지 제작에 있어 적용이 가능한 연속 공정 기술로 하이브리드 스프레이 박막 코팅 기술을 제안 하였다. 4장에서의 다양한 실험을 통해 하이브리드 스프레이 박막 코팅 기술이 적어도 수백 나노 수준의 박막 두께 형성이 가능하며 노즐 개수와 분사량 혹은 공압과 입력전압에 따라 다양하게 컨트롤 할 수 있는 장점이 있음이 확인

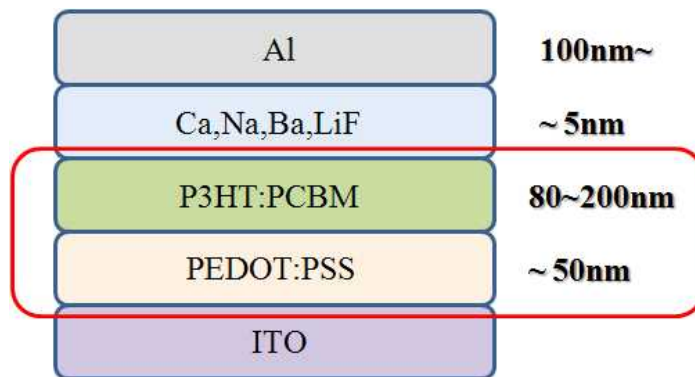


Fig. 6.15 Thin films thickness in the organic thin film PV structure

되었다. 따라서 유기 박막 태양전지 제작 공정에 있어서의 하이브리드 스프레이 박막 코팅 기술을 적용하여 직접 셀을 제작하고 그 가능성을 판단해 보았다.

Fig. 6.15는 가장 일반적으로 구현되는 유기 박막 태양전지의 구조와 각 층의 표준 박막 두께를 나타낸다. 여기서 실험에 적용된 구조는 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca or LiF/Al 의 형태로 구현되며 이중에서 Ca 또는 LiF, Al은 용액형으로 제조가 힘들기 때문에 진공증착을 활용하여 증착하는 방식으로 구현 되었고 주로 기존의 셀 단위에서는 스펀코팅 공정으로 모듈에서는 그라비어 또는 슬롯 다이 코팅 공정으로 활용되던 공정을 하이브리드 스프레이 코팅 기술로 대체하였다.

PEDOT:PSS층은 앞서 실험한 전도성 고분자의 일종이지만 태양전지에서 적용되는 전도성 고분자는 투명 전극으로 적용된 전도성 고분자와 특성이 상이하다. 이는 투명 전극으로 적용된 PH1000의 경우 투과도 대비 높은 전기 전도도를 가지고 있기 때문에 아주

좋은 전도성 고분자 이기는 하지만 유기 박막 태양전지에서 전도도 이외에 물질 자체가 가진 특성과 전자를 이송시키기 위한 소자의 에너지 밸런스를 맞추는 일함수(work function)를 고려하여 적용이 된다. 따라서 본 연구에서는 현재 유기 박막 태양전지에서 가장 활용이 많이 되는 전도성 고분자로 AI4083 또는 Baytron P가 사용 되었다. 광활성 층인 P3HT:PCBM 과 Anode 전극으로 사용되는 ITO층 사이에 버퍼층으로 적용되는 PEDOT:PSS층은 오히려 높은 전기전도 특성이 소자의 에러율이나 정확한 면적대비 소자 성능 측정이 어렵게 되는 경우가 많다. 즉, 앞선 투명 전도막 형성 실험에서 ITO를 대체 할 만한 전기 전도도를 가지고 있는 전도성 고분자(PH1000)의 경우 실제 소자 면적이 아닌 ITO가 없는 면적에서도 에너지 효율이 발생 할 가능성이 높아 정확한 소자의 효율 판단이 어려워진다. 따라서 실험에서는 하이브리드 스프레이 코팅 기술이 전도성 고분자로 AI4083을 이용하여 버퍼층의 박막 코팅으로 활용되기 위한 수십나노의 박막 코팅에 대한 실험을 수행하였고 평가 하였다.

하이브리드 스프레이 코팅 기술을 이용하여 Fig. 6.16과 같이 약 50mm×50mm 글라스를 전도성 고분자(AI4083)로 코팅하였고 박막 형성에 따른 박막 조도의 측정 결과 약 9~12nm 박막 형성이 가능하였으며 두께는 97nm의 박막 코팅으로 측정 결과를 나타냈다. Fig. 6.16 코팅된 박막 표면을 나타내며 Fig. 6.17과 5.18은 두께와 표면 조도의 측정 결과를 나타낸다.

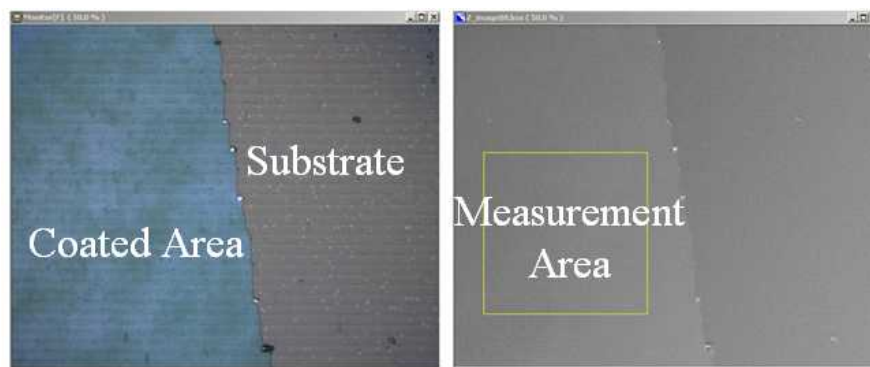


Fig. 6.16 Conductive polymer coated film surface

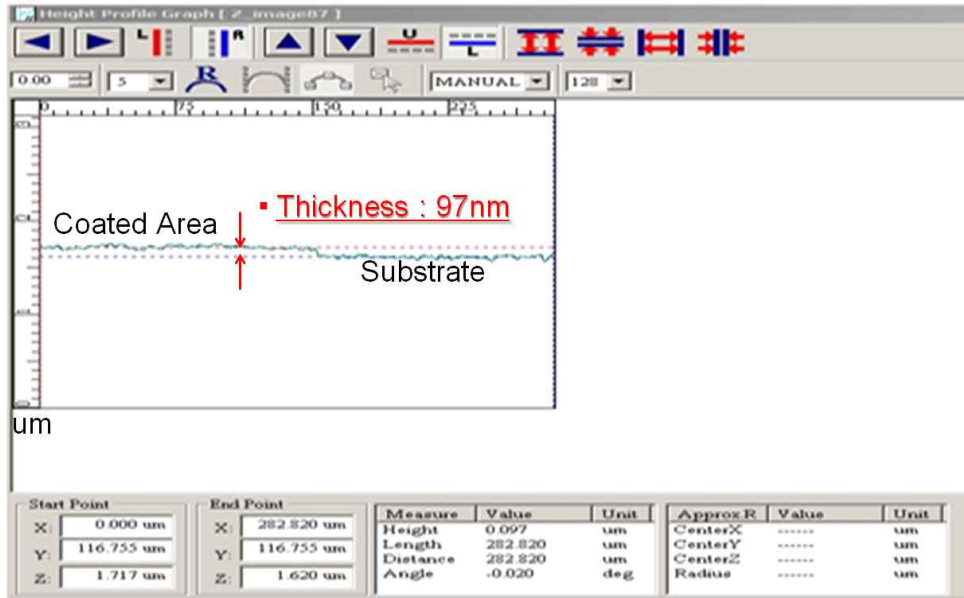


Fig. 6.17 Result of conductive polymer film thickness (97nm)

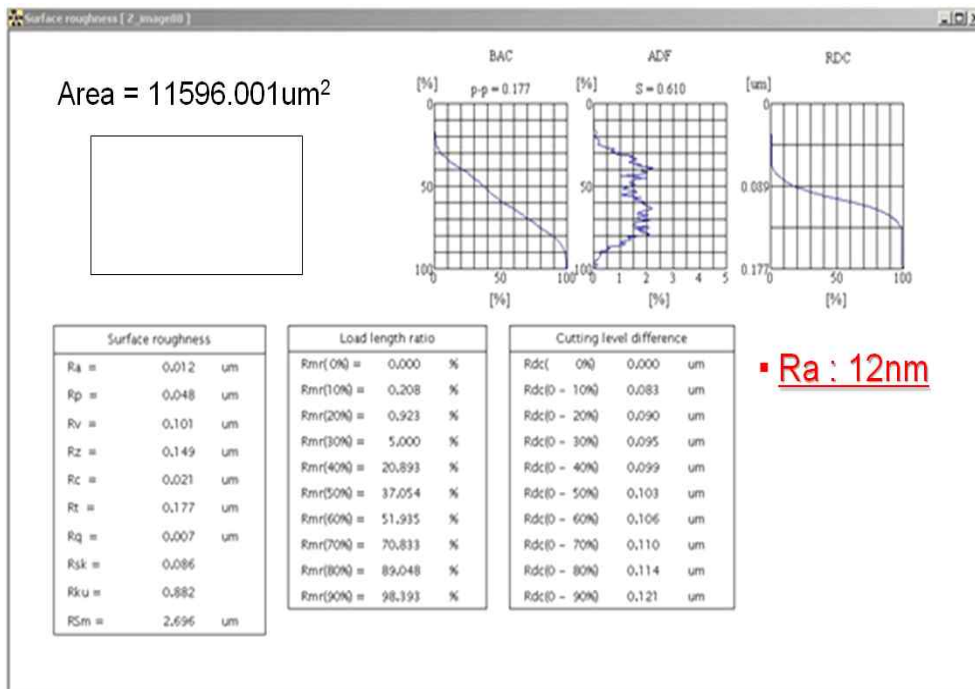


Fig. 6.18 Result of coated film surface roughness (9~12nm)

Table 6.5 Coating condition of hole transfer layer forming

Item	Process
Material	PEDOT:PSS (AI4083) & D.I Water (1:2 ratio)
Substrate	Soda-lime Glass
Apply Voltage	15kV
Air Pressure	2bar
Spray Time	2min (at 50mm×50mm)
Dry Condition	10min at 140 °C

Fig. 6.17에서 하이브리드 스프레이 박막 코팅 기술을 활용하여 코팅된 전도성 고분자의 최하 박막 두께는 97nm 수준이었다. 스프레이 공정의 특성상 박막 코팅 시 핀 홀(pin hole)이 존재하지 않는 수준으로의 최하 두께를 코팅 한 결과이다. 본 실험의 조건은 100nm 이하의 핀 홀이 없는 박막 구현과 스핀 코팅 수준의 표면 거칠기를 형성 할 수 있는 형태로 적용 되었으며 Table 6.5는 공정 조건을 나타낸다. 일반적인 스핀 코팅의 표면 거칠기는 약 8~10nm 수준이다. Fig 5.18에 보여 지듯이 하이브리드 스프레이 코팅의 경우 9~12nm 수준은 거의 스핀 코팅 공정에 근접한 표면 거칠기를 나타내었으며 이러한 표면은 소자 제작에 있어 질 좋은 나노 박막층을 형성하는 기본 조건이 된다. 하지만 스핀 코팅에서 구현이 가능한 50nm이하의 박막 수준은 스프레이 공정에서는 어려움이 있었다. 100nm 이하의 코팅을 위해 재료의 점도를 조절 하였으나 전도성 고분자와 D.I Water의 1:2 비율 이상에서는 얇은 박막에 비해 표면 상태가 좋지 못하였고 그 보다 낮은 D.I Water 첨가 비율에서는 박막 두께가 상대적으로 두꺼워졌다. 이는 스프레이 코팅 공정에서 작은 액적들이 기판 표면에 부착되어 서로 간에 응집되어 하나의 박막으로 형성이 되는 과정에서 나타나는 문제점이다. 표면을 액적이 다 채우지 못 할 경우 박막은 핀 홀을 유발 시키며 너무 많은 액적으로 채워진 박막은 이미 형성된 박막 위에 지속적으로 추가적인 스프레이 액적들이 테미지를 주기 때문에 표면 거칠기가 상대적으로 좋지 못한 결과를 가져온다.

유기 박막 태양전지를 제작하기 위해 다음과 같은 두 가지 소자에 대한 실험을 진행하였다. 첫 번째는 PEDOT:PSS층과 P3HT:PCBM층의 제작에 모두 하이브리드 스프레이 공정 기술을 적용하였으며 두 번째는 PEDOT:PSS층의 제작에 스핀 코팅 공정을 통해 40nm 수준으로 최적화 시키고 P3HT:PCBM 층만 하이브리드 스프레이 코팅 기술을 적용하였다. Fig. 6.19는 이와 같은 구조를 도식화 하여 나타내었다.

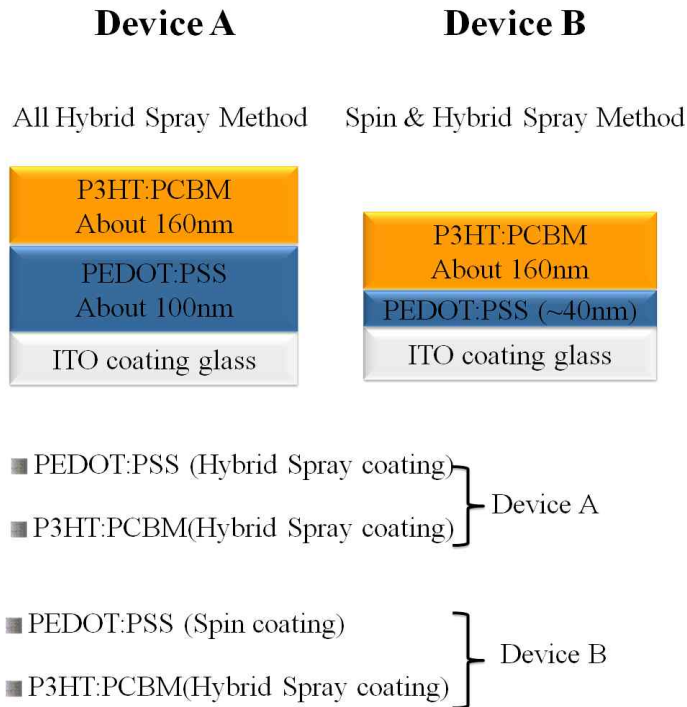
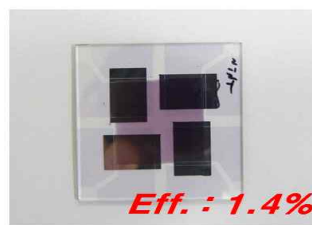
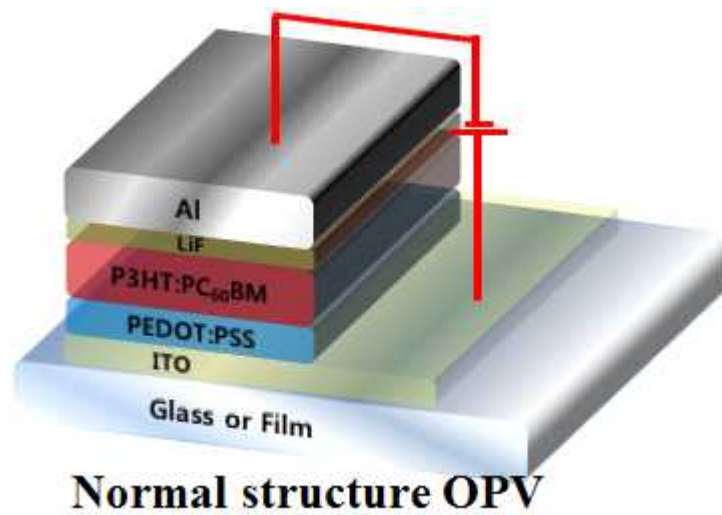


Fig. 6.19 Technique of organic thin film PV fabrication using hybrid Spray



Device A



Device B

Fig. 6.20 Structure and efficiency of organic thin film PV device

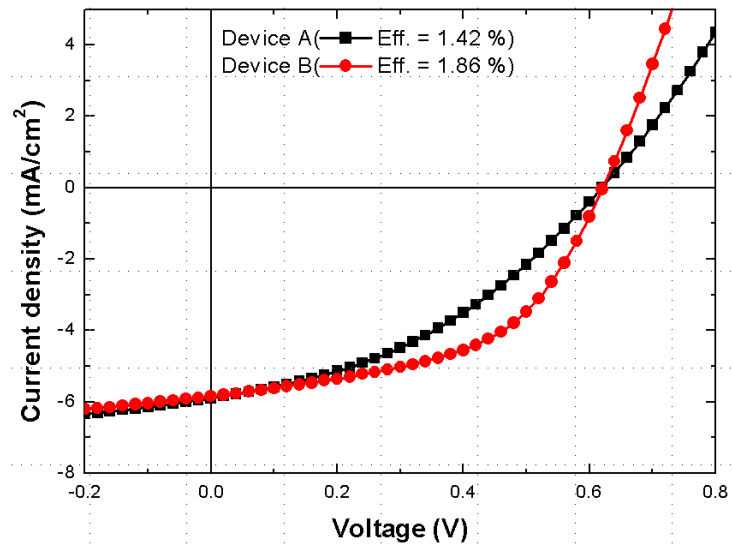


Fig. 6.21 I-V Curve of fabricated organic thin film PV

Table 6.6 Performance of fabricated device using hybrid spray

Structure	Voc (V)	Jsc(mA/cm ²)	FF	Eff(%)
Device A	0.62	5.84	0.39	1.42
Device B	0.62	5.84	0.51	1.86

Fig. 6.20과 5.21은 제작된 소자의 구조와 소자의 I-V 커브 특성을 보여준다. Device A의 경우 낮은 Fill Factor와 더불어 1.42%의 효율을 나타냈으며 Device B는 1.86%의 효율을 나타내었다. 두 소자 모두 100mm²의 활성층으로 구현 되었으며 이 크기는 유기 박막 태양전지 모듈을 제작 시 적용되는 스트라이프 폭의 최대 크기인 10mm 기반으로 적용 되었다. 하이브리드 스프레이 코팅이 모두 적용된 소자(Device A)가 상대적으로 효율이 낮은 원인은 PEDOT:PSS층이 P3HT:PCBM 기반의 유기 박막 태양전지에서 요구되는 최적 두께와의 편차 때문이라고 볼 수 있다. Device B가 스핀코팅으로 약 40nm 수준으로 구성된 PEDOT:PSS 층으로 인해 상대적으로 높은 효율을 나타낸 것이다. 현재 하이브리드 스프레이 코팅 기술은 최하 97nm로 PEDOT:PSS층의 형성이 가능한 점이 최적 소자 구성에 있어 적합하지 못한 요소로 구분 될 수도 있으나 현재까지 50nm 수준의 박막 코팅이 가능한 인쇄 공정이 많지 않다는 점과 현 수준에서 광 활성층의 100~200nm 수준에 대한 인쇄 대체 공정 기술이 많이 연구가 되고 있으며 특히, 스프레이 공정 기술이 대다수가 광 활성층에 많은 연구가 진행되고 있음을 볼 때 100nm 이하에서 스핀 코팅 수준의 박막 균일도와 더불어 형성된 PEDOT:PSS 코팅 공정은 대면적

연속 생산 공정으로 가능성이 높은 적용 기술이라고 판단된다.

하이브리드 스프레이 공정 기술은 유기 박막 태양전지를 대면적으로 손쉽게 제작하기 위한 적용 공정 기술이다. 6mm×100mm의 8개의 스트라이프로 구성된 유리기판의 태양전지에 대한 제작 실험을 수행하였다. Fig. 6.22는 각 층을 패터닝하기 위해 적용된 하이브리드 스프레이 공정을 위한 마스크 패턴이다.

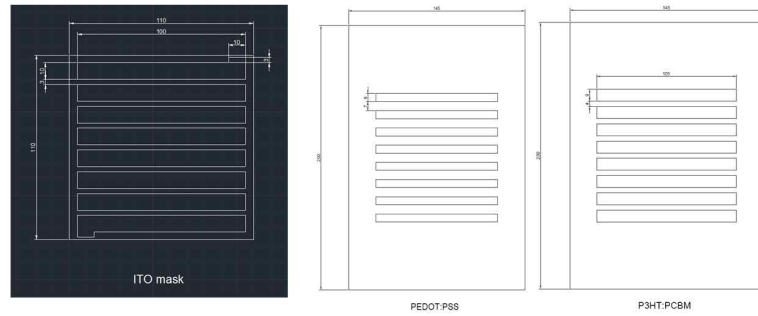


Fig. 6.22 Mask pattern of prototype module

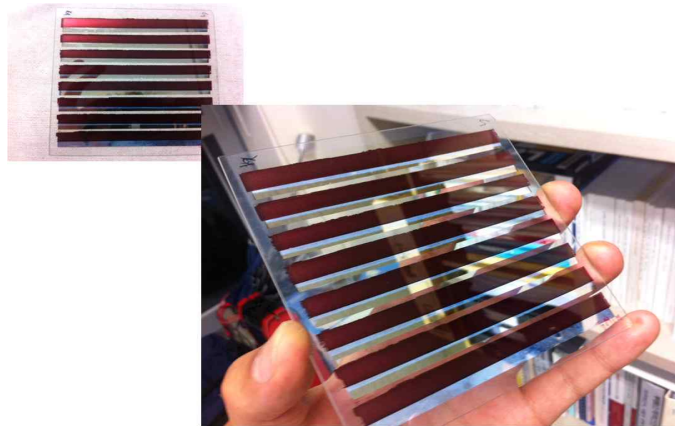


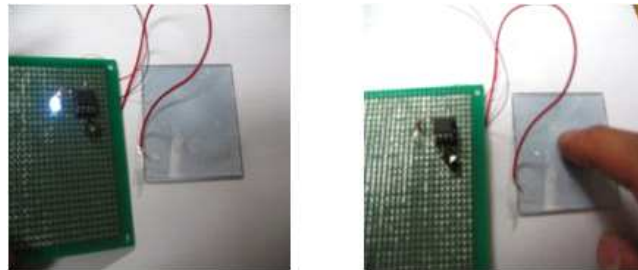
Fig. 6.23 Organic thin film PV prototype module using hybrid spray coating technique

Fig. 6.23은 하이브리드 스프레이 노즐 1개로 코팅 된 약 10cm×10cm 프로토타입 모듈형 태양전지를 나타낸다. 순수 하이브리드 스프레이 코팅 기술로 PEDOT:PSS 층 및 P3HT:PCBM층이 모두 패터닝 되었으며 단일 공정으로 마스크를 통해 손쉽게 제작이 가능하였다. 본 모듈의 효율은 측정되지 못하였다. 이것은 각 스트라이프 연결과정에 있어 ITO 패턴이 완벽히 형성 되지 않아 각 소자에 쇼트가 발생하는 문제점이 확인 되었기 때문이다. 향후 추가적인 실험을 통해 효율을 가지는 모듈형 유기 박막 태양전지를 제작 하고자 한다.

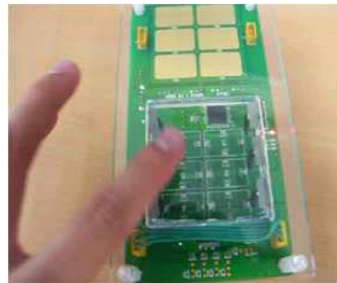
6.3 다양한 인쇄 전자 기술로서의 응용 분야

하이브리드 스프레이 박막 코팅 기술은 용액의 종류에 대한 큰 제약 없이 박막 형성이 가능하기 때문에 보다 넓은 인쇄 전자 소자에 적용이 가능 할 것으로 보인다. 이러한 일환으로 몇 가지 추가적인 소자에 대해 하이브리드 스프레이 박막 코팅 기술을 적용하였다.

본 실험에서는 실제 터치 소자용 투명전극을 적용하여 전도성 고분자를 활용한 하이브리드 스프레이 박막 코팅 기술이 손쉽게 전자 소자로 적용 될 수 있음을 실험하고자 정전용량 방식의 터치 소자에 ITO 대신 전도성 고분자를 적용한 실험을 수행하였다. Fig. 6.24는 제작된 전도성 고분자 투명 터치 센서를 나타낸다.



(a) Single touch sensor test



(b) Multi touch sensor test

Fig. 6.24 Experiment of capacitive touch sensor and 6 key sensor module

본 실험에서는 전도성 고분자로 PH1000이 사용되었으며 하이브리드 스프레이 코팅 기술을 이용하여 일반 유리 표면에 코팅을 하여 정전용량 방식의 소자에 투명 전도성 물질로 실험 하였다. Fig. 6.24의 (a)와 같이 기초 실험에서는 정전용량 센서에 코팅된 유리를 연결하고 On/Off 동작 수행을 재연한 결과 전기 도전성 물질로 잘 동작함을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 6.24의 (b)와 같이 6개의 패턴으로 분리된 박막 코팅을 통해 6키의 터치 센서 모듈을 제작하였고 그 결과 6키 터치 센서 모듈에서도 아주 빠른 반응 속도로 잘 동작함을 알 수 있었다. 이러한 전자 소자에 대한 적용은 공정 비용을 최소화하고 제작 단가의 절감이 가능한 터치 소자의 제작이 가능하다.

제 7 장 결론 및 향후 연구

본 논문에서는 나노 박막 형성을 비접촉식 공정 중의 하나인 스프레이 공정 기술에 있어서 연구하였고, 스프레이 코팅기술을 나노 박막 코팅 기술에 적용하기 위해서는 여러 스프레이 공정의 장단점을 파악하고 개선하여 하이브리드 타입의 스프레이 공정기술을 제시하였다. 기존 공압 스프레이 기술은 큰 액적 크기와 함께 공압에 따른 난류가 강하기 때문에 좋은 나노 박막을 얻기가 힘들며, 이와는 달리 대표적으로 미세 입자 스프레이 기술인 정전기력 스프레이 기술은 매우 작은 입자와 좁은 노즐로 인해 긴 공정 시간을 가지며 적용 재료에 있어서 높은 전기 전도도나 높은 표면 장력을 가지는 경우에는 스프레이가 불가능한 단점이 있음을 실험적으로 확인 되었다. 따라서 정전기력 스프레이 기술과 공압 스프레이 기술이 가지는 각각의 문제점을 개선하기 위해 본 연구에서는 공압 스프레이와 정전기력 스프레이 기술을 융합하여 듀얼 노즐 구조의 하이브리드 스프레이 기술을 연구하였으며 일정 공압(1~4bar)과 고전압(15kV)에 따라 스프레이 입자의 크기, 균일도, 속도, 난류 강도를 실험적으로 평가하고 분석하였다. 추가적으로 스프레이 분무형상을 관찰하여 그 유형에 따라 유니포미티한 코팅면을 얻을수 있는 공정조건을 판단하는 알고리즘을 개발하였다.

1. 하이브리드 스프레이 기술은 기존 공압 스프레이 기술에 비해 약 30% 정도 액적 크기를 감소시킴과 동시에 스프레이 분사 각도를 확산 시킬 수 있었다.
2. 정전기력 스프레이의 단점인 재료의 제약을 공압을 통해 1차적으로 입자화 시킴으로 해서 극복하였다.
3. 하이브리드 스프레이 기술은 공정 시간을 정전기력 스프레이 기술에서 전도성 고분자 300nm 두께로 코팅 할 때 약 1시간에서 2분으로 획기적으로 단축시킬 수 있었다.
4. 하이브리드 스프레이를 이용한 나노 박막 형성 실험에서는 약 10~12nm의 표면 조도를 가지며 최하 97nm까지 형성이 가능함을 입증 하였다.
5. 공압 스프레이 기술의 단점인 공압 난류 현상을 하이브리드 스프레이 기술을 이용하여 약 30~40% 감소 시킬 수 있으므로 박막 코팅의 질을 더욱 높일 수 있었다.
6. 스프레이 형상을 가지고 실제 코팅될 표면의 균일성을 예측하여 안정된 스프레이 공정변수를 자동으로 선택할 수 있는 알고리즘을 세우고 프로그램을 통하여 좀더 나

은 공정조건을 판단할 수 있는 기준을 제시하였습니다.

7. 인쇄 전자 기술을 접목한 하이브리드 스프레이 기술을 이용한 박막 코팅 기술은 다양한 응용 분야에 활용이 가능함을 투명 전도막 형성, 유기 태양전지 제작을 통해 입증 하였다.

인쇄 전자 기술은 유기 전자 소자를 연속, 대량 생산을 하기위해 도입된 기술이므로 구성 공정 기술에 있어 하이브리드 스프레이 기술은 비접촉식 나노 박막 스프레이 코팅 기술로 활용이 가능하다.

본 논문에서 연구된 인쇄 전자 소자는 높은 전도도를 가지는 전도성 고분자를 활용하여 기존 ITO를 대체한 투명 전도막 형성 필름을 구현하여 투명 터치 소자를 제작하였으며 유기 박막 태양전지 소자에서는 기존 스핀 코팅 공정을 대체하여 전공 주입층과 활성층의 나노 박막 구현 공정 기술로 적용을 하였다. 그 결과 전공 주입층과 활성층 모두 하이브리드 스프레이로 코팅 될 경우 약 1.42%(1cm² 활성층 면적), 활성층만 코팅 하였을 경우 1.86%의 효율을 나타내었다. 그리고 하이브리드 스프레이 노즐 하나를 통해 10cm² 크기의 모듈형 유기 박막 태양전지 소자의 제작이 가능하였다. 그리고 마지막으로 다른 인쇄 기술과의 접목을 통해 세계 최고 수준의 미세 선폭 인쇄와 ITO 대체 투명 전도막 형성을 실험하였다. 기존의 인쇄 기술의 한계를 극복하여 그라비아 오프셋 기술을 활용한 약 7.24um의 선폭 구현과 하이브리드 스프레이 코팅을 통한 300nm 연속 박막 코팅 기술을 연속적인 롤투롤 생산 시스템에 접목하여 투명 전도막 필름을 제작 하였으며 그 결과 83.69%의 투과도와 9.65Ω/□의 면저항을 가지는 세계 최고 수준의 고성능을 구현하였다.

본 논문에서는 하이브리드 스프레이 박막 코팅 기술이 가진 많은 장점을 규명하였고 그 적용 공정에 대해 실험과 평가를 수행하였다. 스프레이의 특성 분석을 위해 스프레이 형상을 가지고 코팅된 표면의 균일성을 예측할수 있는 알고리즘을 고안하고 구현 하였으며, 실험을 통해 그 적용 가능성을 검증하였다.

하이브리드 스프레이 박막 코팅 기술은 더 많은 공정 변수와 더 많은 확장성을 가지고 있다. 따라서 향후 다양한 전자 소자 소자의 패터닝 및 코팅 공정에 하이브리드 스프레이 박막 코팅 기술을 적용할 예정이며 나아가 유연한 OLED(Organic Light Emission Diode) 소자의 제작 공정 기술로서도 적용할 예정이다. 개발한 공정조건 판단 알고리즘에 대해서도 스프레이 형상 별 분해능을 더 키워 좀더 나은 스프레이 공정조건을 가릴 수 있는 알고리즘을 개발하여 다양한 스프레이 코팅 공정에 적용할 것이다.

참고 문헌

- [1] Rayleigh FRS "On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity" *Phil Mag* 14(5):184, 1882.
- [2] B. D. Martin, B. P. Gaber, C. H. Patterson, and D. C. Turner, "Direct protein microarray fabrication using a hydrogel stamper", *Langmuir*, vol. 14, (1998), pp.3971-3975.
- [3] A. Curtis, and C. Wilkinson, "Nanotechniques and approaches in biotechnology", *Trends in Biotechnology*, vol. 19, (2001), pp. 97-101.
- [4] V. N. Morozov, and T. Y. Morozova, "Electrospray Deposition as a Method To Fabricate Functionally Active Protein Films", *Anal. Chem.*, vol. 71, (1999), pp. 1415-1420.
- [5] J. D. Newman, A. P. F. Turner, and G. Marrazza, "Ink-jet printing for the fabrication of amperometric glucose biosensors", *Anal. Chim. Acta.*, vol. 262, (1992), pp. 13-17.
- [6] J. Fernández de la Mora, J. Navascués F. Fernández, and J. Rosell-Llompart, "Generation of submicron monodisperse aerosols in electrosprays", *J. Aerosol Science*, vol. 21, (1990), S673-S676.
- [7] J. Fernández de la Mora, "The effect of charge emission from electrified liquid cones", *J. Fluid Mech.*, vol. 243, (1992), pp. 561-574.
- [8] J. Fernández de la Mora, and I. G. Loscertales, "The current emitted by highly conducting Taylor cones", *J. Fluid Mechanics*, vol. 260, (1994), pp. 155-184.
- [9] J. Fernandez de la Mora, "Principles and practice of electrospray ionization-mass spectrometry for large polypeptides and proteins", *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 11, (1993), pp. 431-434.
- [10] J. Fernandez de la Mora and A. Gomez, "Generation of micron-sized droplets from the Taylor cone", *J. Aerosol Sci.*, vol. 24, (1993), pp. 691-695.
- [11] J. Rosell-Llompart and J. Fernández de la Mora, "Generation of monodisperse droplets 0.3 to 4mm in diameter from electrified cone-jets of highly conducting and viscous liquids", *J. Aerosol Sci.*, vol. 25, (1994), pp. 1093-1119.

- [12] I. Aguirre-de-Carcer and J. Fernández de la Mora, "Effect of the background gas on the current emitted from Taylor cones", *J. Colloid and Interface Sciences*, vol. 171, (1995), pp. 512-517.
- [13] J. Fernández de la Mora, "On the outcome of the Coulomb fission of a charged isolated drop", *J. Coll. and Interface Sci.*, vol. 178, (1996), pp. 209-218.
- [14] L. de Juan and J. Fernández de la Mora, "Size and charge distributions of electrospray drops", *J. Coll. and Interface Sci.*, vol. 186, (1997), pp. 280-293.
- [15] T. Seto, K. Okuyama and J. Fernández de la Mora, "Condensation of supersaturated vapors on monovalent and divalent ions of varying size", *J. Chem. Phys.*, vol. 107, (1997), pp. 1576-1585.
- [16] M. Gamero-Castaño, I. Aguirre-de-Carcer, L. de Juan and J. Fernández de la Mora, "On the current emitted by Taylor cone-jets of electrolytes in vacuo. Implications for liquid metal ion sources", *J. Appl. Phys.*, vol. 83, (1998), pp. 2428-2434.
- [17] I.W. Lenggoro, K. Okuyama, J. Fernandez de la Mora and N. Tohge, "Preparation of ZnS nanoparticles by electrospray pyrolysis", *J. Aerosol Sci.*, vol. 31, (1999), pp. 121-136 .
- [18] A. Gomez, J. Fernández de la Mora, and K. Tang, "Electrospray employing corona assisted cone-jet mode", US patent 5,873,523 (23/Feb/1999).
- [19] R. B. Cole, "Electrospray Ionization Mass Spec-troscopy," Wiley-Interscience, (1997).
- [20] J. W. Kim et al., A Device for fabricating protein chips using surface acoustic wave atomizer and electrostatic deposition, 2001 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, 2001 Nov. New York U.S.A
- [21] IEEE Standard Terms and Definitions for Surface Acoustic Wave (SAW) Devices, IEEE Std 1037-1992, pp. 1-7
- [22] F.C.Krebs, Fabrication and processing of polymer solar cells. A review of printing and coating techniques, *Sol.EnergyMater.Sol. Cells*, doi:10.1016/j.solmat.2008.10.004.
- [23] F.C.Krebs, H.Spanggaard, T.Kjær, M.Biancardo, J.Alstrup, Largeareaplastic solar cellmodules,

Mater.Sci.Eng.B138 (2007)106-111.

- [24] **J. Y. Kim, K. Lee, N.E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, A.J. Heeger, Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing, Science 317 (2007) 222-225.**
- [25] **K.Xerxes Steirer, Joseph J.Berry, Matthew O.Reese, Maikel F.A.M. van Hest, Alex Miedaner, Matthew W. Liberatore, R.T.Collins, David S. Ginley, "Ultrasonically sprayed and inkjet printed thin film electrodes for organic solar cells", Thin Solid Films 517,(2009),2781-2786.**

요약문

본 논문은 1장에서는 본 연구의 배경과 그에 따른 연구에 대한 타당성을 논의 하였다. 그리고 이러한 연구를 수행한 목적과 그 가치, 그리고 약간의 이론적 배경과 컨셉에 대해 논하였으며, 서론 마지막에서는 본 논문의 구성에 대한 전반적인 요소를 언급하였다.

2장에서는 본 연구를 수행한 배경과 원인에 대한 분석을 위해 다양한 인쇄 전자 공정 기술을 소개하고 이에 대한 연구 동향과 발전 가능성 그리고 그 활용분야에 대해 논의하였다. 그리고 본 연구의 목적인 박막 형성을 위한 다양한 인쇄 공정에 대해 분류하고 각 공정에 대한 성능과 한계를 분석하였으며 마지막으로 이러한 박막 형성 기술을 활용한 인쇄 전자 분야에서의 다양한 적용 소자를 소개하고 본 연구 기술의 응용 분야에 대해 살펴보았다.

3장에서는 정전기력 증착 기법에 대한 소개와 이 기술에 대한 이론적 배경 및 기초 원리에 대해 논의 한다. 정전기력 증착 기법은 크게 Cone Jet, DoD(Drop on Demand), spray 기법으로 분류가 가능하며 각 모드에 대한 분석과 적용 원리 및 적용 공정에 대해 정의 한다. 그리고 정전기력 증착 기법을 활용한 시스템을 구축하였으며 이를 이용하여 인쇄 전자 분야에서 전도성 고분자를 이용한 투명 전극 박막 형성에 대한 실험과 코팅된 나노 박막에 대한 성능을 평가한다. 3장의 마지막에서는 이러한 정전기력 증착 기법에 대한 인쇄 전자 기술 공정으로써의 적용 가능성을 평가하고 그 장점과 한계에 대해 논의하였다.

4장에서는 인쇄 전자 공정 기술에서의 정전기력 증착 기법의 단점과 한계를 극복하기 위한 공압 스프레이 기술과 융합된 하이브리드 타입의 정전기력 스프레이 기술에 대한 정의를 수행하고 이를 시스템으로 구성하여 하이브리드 타입의 정전기력 스프레이 기술에 대한 분석을 수행하였다. 본 기술의 기초적인 분석에서는 장비의 구성과 인가 전압에 따른 스프레이 입자에 대한 분석 및 에어 압력에 따른 입자 특성을 분석하였다. 그리고 이에 대한 특성 분석을 통해 하나의 공정 기술로 확립하고 기존의 다른 박막 형성 공정 기술의 차이점과 인쇄 전자 공정 기술에서의 장점에 대해 논의 한다.

5장에서는 하이브리드 타입의 스프레이 기술에서의 공정 조건별 스프레이 형상을

분류하는 알고리즘 개발에 대하여 기술 하였다. 우선 공정조건 확립에 있어서 스프레이 형상이 미치는 현상에 대해 실험하고, 스프레이 형상 분석의 필요성을 알아보았다. 하이브리드 스프레이에 여러 가지 공정조건중 핵심요소인 전압과 공압에 대한 스프레이 형상을 관찰하였고, 그 형상을 분석하기 위한 방법으로 메트랩을 이용하여 이미지 분석을 시도하였다. 이후 작성된 알고리즘에 대하여 시제 공정조건별 형상들을 분석하였고, 실험적으로 검증하였다. 마지막으로 본 알고리즘을 적용하여 최적의 공정조건 선택이 가능한지 코팅 표면을 분석하여 비교 평가를 수행하였다.

6장에서는 하이브리드 타입의 스프레이 기술을 이용한 다양한 인쇄 전자 소자에 대한 실험으로써 그 공정 기술의 우수성에 대해 논의 한다. 첫 번째로는 투명 전극 소자 제작 및 본 연구 공정 기술을 통한 생산 시스템 구축을 수행하였다. 그리고 최근의 세계적인 이슈인 태양전지 분야에서의 한 공정 요소로 유기 박막 태양전지 제작을 실험하였으며 이에 대한 공정 기술을 평가하였다. 마지막으로 본 기술을 적용한 다양한 소자에 대한 소개와 향후 적용 분야에 대한 평가를 수행 하였다.

7장에서는 본 연구 기술의 결론과 향후 연구에 대해 논의 하였으며 끝으로 인쇄 공정 기술로써의 하이브리드 타입의 스프레이 기술에 대한 특징을 요약하여 정리하였다.

감사의 글

본 논문이 있기까지 석사 시절부터 저를 아낌없이 지도해주시고 스스로 정진해 나가시며 이끌어주신 최경현 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 연구적으로 뿐만 아니라 인생의 참된 스승이십니다. 그리고 최선을 다해 논문을 끝까지 지도해 주시고 심사해 주신 권기린 교수님, 강철웅 교수님, 이택민 박사님, 김인영 박사님께도 큰 감사의 말씀을 드립니다.

석사를 마치고 취업과 진학에 기로에서 많은 고민이 있었습니다. 모든 일에 있어서 선택이 문제가 가장 어렵다는 점은 알고는 있었으나, 나이가 조금씩 들어감에 따라 그 선택의 무거움이 정말 장난이 아니라는 것을 몸소 느끼고 있을 때였습니다. 그때 밤샘 연구를 하며 제 고민의 방향을 함께 하여 주었던 인채전자연구실의 모든 연구원 분들께 감사의 인사를 드리고 싶습니다. 연구원 생활 초창기 때부터 함께 해온, 현재는 한 기업의 연구소장을 맡고 계신 김정수 소장님, 그리고 배성우 교수님, 전용식 차장님 정말 감사합니다. 또한 비슷한 시기에 석사와 박사를 진학하며 고생을 같이 한 유종수 박사, 윤성만 박사, 당신들과 함께여서 제가 이 자리에 있을 수 있습니다. 그리고 각자의 분야에서 친절하게 알려주시고 가르쳐주었던 강동우, 조정민, 양상렬, 김현창 박사님, 함께 동고동락하였던 김경훈, 남기상, 김광수, 유하일, 노재호, 박평원, 김봉민, 김대원, 곽선우, 이연석, 박건영, 주연정, 손민정, 이아람, 장현정 연구원에게 큰 감사를 드립니다.

항상 뒤에서 든든하게 지켜봐주신 부모님, 그리고 누나, 매형, 여동생, 힘이 들 때 미소한번 보여주며 모든 피로를 가시게 해주었던 우리 조카 사빈이와 사윤이, 사랑합니다.

아직은 많이 부족하지만 항상 지금의 이 감사함과 각오를 되새기며 살아가겠습니다. 다시 한번 모든 분들에게 감사드립니다.