



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](#)

석사학위논문

3D 스프레이 프린팅 기반의
곡면형 포토디텍터 제작 연구

정 재 경

제주대학교 대학원

에너지응용시스템학부 전자공학과

2024년 2월



3D 스프레이 프린팅 기반의 곡면형 포토디텍터 제작 연구

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

정 재 경

제주대학교 대학원

에너지응용시스템학부 전자공학과

지도교수 도 양 회

정재경의 공학 석사 학위논문을 인준함

2023년 11월

심사위원장

고 석 준



위 원

도 양 회



위 원

박 성 현



Thesis for the degree of Master of Engineering

3D Spray Printed Curved Photodetector

Jae-Kyung Jeong

Department of Electronics Engineering
The Graduate School
Jeju National University

February 2024

3D Spray Printed Curved Photodetector

A Thesis submitted to the graduate school of
Jeju National University in partial fulfillment of
the requirements for the degree of Master of Engineering
under the supervision of Yang-Hoi Doh

The thesis for the degree of Master of Engineering by
Jae-Kyung Jeong
has been approved by dissertation committee.

February 2023

Chair Seok-Jun Ko 

Member Yang-Hoi Doh 

Member Sung Hyun Park 

목 차

LIST OF FIGURES	i
LIST OF TABLES	v
요약	vi
I. 서 론	1
II. 본 론	6
1. 곡면 3D 프린팅을 위한 프린팅 방식	6
1.1 압출 기반 3D 프린팅 방식과 한계	6
1.2 스프레이 기반 3D 프린팅 방식의 특징과 장점	8
1.3 프린팅 시스템 구성요소	10
2. 3D 프린팅을 활용한 포토디텍터 제작	12
2.1 포토디텍터 구조	13
2.2 프린팅 방식별 평면 박막 균일성 비교	17
2.3 구성 레이어별 프린팅 방식	21
2.3.1 스프레이 프린팅 최적화	23
2.4 프린팅 방식별 소자 성능 평가	27
3. 3D 스프레이 프린팅을 활용한 곡면형 포토디텍터 제작	35
3.1 프린팅 방식별 곡면 박막 균일성 비교	36
3.2 곡면 기판 프린팅 과정	38
3.3 특성 평가	39

4. 3D 스프레이 프린팅을 활용한 반구형 멀티 포토디텍터 제작	40
4.1 멀티 포토디텍터 구조	40
4.2 프린팅 과정	41
4.3 특성 평가	42
III. 결 론	45
참 고 문 헌	46
ABSTRACT	I

LIST OF FIGURES

Fig. 1 Strategies for curved image sensor fabrication	2
Fig. 2 3D printed electronics devices	3
Fig. 3 Manufacturing technology for curved electronic devices	4
Fig. 4 Types of extrusion printing methods. (a) drop casting, (b) DIW (direct ink)	6
Fig. 5 Coffee-ring effect.	7
Fig. 6 Printing method. (a) extrusion-based printing, (b) spray-based printing	8
Fig. 7 Configuration of the 3-axis rotation-based printing system.	10
Fig. 8 Printer control system.	10
Fig. 9 Band diagram of an organic photodetector	12
Fig. 10 Structure of the photodetector. (a) schematic diagram of the photodetector structure, (b) cross-sectional schematic diagram of the photodetector structure.	13
Fig. 11 Selection of concentration of PEDOT:PSS ink. (a) thin film thickness by PEDOT:PSS concentration , (b) transmittance by concentration of PEDOT:PSS	14
Fig. 12 P3HT:PCBM structure	16
Fig. 13 Thickness comparison between extrusion printed thin film and spray printed thin film: PEDOT:PSS. (a) images of extruded and spray-printed PEDOT:PSS thin films, (b) thickness comparison of printed PEDOT:PSS thin films	17
Fig. 14 Comparison of extrusion printed PEDOT:PSS and spray printed thin films excluding coffee rings. Comparison of film thicknesses of (a) extrusion-printed PEDOT:PSS excluding the coffee ring, (b) extrusion-printed PEDOT:PSS excluding the coffee ring and the	

	same spray-printed area	18
Fig. 15	Thickness comparison between extrusion printed thin film and spray printed thin film: P3HT:PCBM. (a) images of extruded and spray-printed thin films of P3HT:PCBM, (b) thickness comparison of printed P3HT:PCBM thin films	19
Fig. 16	Fully scanned thin film of P3HT:PCBM. (a) 3D scanned image of extrusion-printed P3HT:PCBM thin film. (b) height-dependent color profile of extrusion-printed P3HT:PCBM thin films. (c) 3D scanned image of spray-printed P3HT:PCBM thin film. (d) height-dependent color profile of spray-printed P3HT:PCBM thin films.	20
Fig. 17	Characteristics of printed AgNPs (a) printed AgNPs, (b) line width and thickness of AgNPs, (c) SEM image of printed AgNPs (scale bar 1 μm).	21
Fig. 18	Distance between spray head and substrate. (a) close, (b) use a shadow mask at a certain distance	23
Fig. 19	Thickness change according to spray injection time.	24
Fig. 20	Printing steps for each photodetector layer. (I) AgNP printing on PET film, (II) electron hole transport layer PEDOT:PSS printing, (III) P3HT:PCBM extrusion printing on PEDOT:PSS, (IV) P3HT:PCBM spray printing on PEDOT:PSS, (V) printing an electrically insulating layer using silicon, (VI) EGaIn as the cathode followed by line printing using conductive epoxy for the top electrode	25
Fig. 21	Comparison of I-V characteristics between extrusion-printed photodetectors and spray-printed photodetectors	27
Fig. 22	Performance reproducibility of devices fabricated by extrusion printing for various photoactive layer ink concentration ratios. Chlorobenzene: (P3HT:PCBM) (a)4:1, (b)7:1, (c)10:1	28
Fig. 23	Standard deviation of performance of extrusion printing devices at different voltage levels. (a)-2V, (b)-1V, (c)1V, (d)2V	29

Fig. 24 Performance reproducibility of spray-printed devices	30
Fig. 25 Optical response for spray-printed devices	31
Fig. 26 Standard deviation comparison of performance reproducibility between extrusion and spray printing devices	31
Fig. 27 Measurement setup for measuring optical response performance	33
Fig. 28 Photodetector optical response. (a) responsiveness of the photodetector to 470[nm] monochromatic light, (b) photocurrent at -1V at 470nm/300 watts	34
Fig. 29 Printing on semi-cylindrical substrates. (a) image of spray printing on a semi-cylindrical curved substrate, (b) photodetector printing on a semi-cylindrical curved substrate.	35
Fig. 30 Thickness comparison of PEDOT:PSS thin films printed on curved substrates. (a) left side of curved substrates, (b) top of curved substrates, (c) right side of curved substrates	36
Fig. 31 Thickness comparison of P3HT:PCBM thin films printed on curved substrates. (a) left side of curved substrates, (b) top of curved substrates, (c) right side of curved substrates	37
Fig. 32 Printing process for each photodetector layer on a curved substrate. (a) semi-cylindrical photodetector structure, (b) AgNP, (c) PEDOT:PSS, (d) P3HT:PCBM, (e) silicon, (f) EGaIn	38
Fig. 33 Optical response of spray-printed uniaxial devices. (inset. wavelength of white LED light)	39
Fig. 34 Structure of a hemispherical multi photodetector. (a) printed multi photodetector concept image, (b) schematic diagram of the multi photodetector structure.	40
Fig. 35 Printing process for each photodetector layer on a hemispherical substrate. (a) AgNPs, (b) PEDOT:PSS, (c) P3HT:PCBM, (d) silicon, (e) EGaIn, (f) conductive epoxy	41
Fig. 36 I-V characteristics of one element of the fabricated multi	

photodetector	42
Fig. 37 Responsiveness by power of 470nm monochromatic light to individual photodetector	43
Fig. 38 Linear photocurrent at -1V at 470nm/300 watts	43

LIST OF TABLES

Table. 1 Printing conditions for each layer of the photodetector 26

3D 스프레이 프린팅 기반의 곡면형 포토디텍터 제작 연구

정재경

제주대학교 대학원 에너지융용시스템학부 전자공학과

요약

최근 디지털 이미징 분야에서는 곡면 전자기기의 생산이 중요한 기술로 부상하고 있다. 기존의 평면 전자기기와는 달리 이러한 유형의 전자장치는 곡면이나 3D 표면 위에서 이미지를 캡처하고 처리하도록 설계되고, 제작된 곡면 전자장치는 곡면에 맞게 디자인되어 더 넓은 시야각과 향상된 이미징 성능을 제공하고 복잡한 장치 구성을 최소화할 수 있다. 기존의 곡면 장치 제작 방법은 평면 제작 방식을 변형시켜 곡면을 완성하여 장치 성능이 저하되는 결과를 가져오게 되어 이를 보완할 다른 제작 방식에 대한 연구의 필요성이 제기된다. 본 연구에서는 곡면 위에 효과적으로 광 전자장치를 제작하기 위해서 3D 프린팅을 활용하였다. 그리고 기존에 주로 사용되는 3D 압출 프린팅 방식에서 나타나는 제약을 극복하기 위해 3D 스프레이 프린팅 기반 방식을 도입하여 적용시켰다. 이 기술은 두께 제어를 통해 얇은 필름을 형성하고 균일성을 크게 향상시키면서 복잡한 곡면 다중 포토디텍터의 제작을 가능하게 하였다. 3D 스프레이 프린팅을 활용하여 고성능 박막 곡면(반구형) 포토디텍터를 생산하는 차별화된 방법을 제시하고 이러한 연구 결과를 통해 향후 이미지 센서 분야에 기여할 수 있는 미래 응용에 대한 희망적인 전망을 제시한다.

I. 서 론

최근 곡면형 디스플레이 및 광각 카메라와 같은 곡면형 장치의 수요가 증가하면서 곡면형 전자소자 제작의 필요성이 점차 증가하고 있다. 그 중에서도 카메라나 스마트폰에 사용되는 전자 소자 중 하나인 이미지 센서는 빛 에너지를 전기 에너지로 변환해주는 장치로, 피사체의 정보를 읽어 전기적인 영상신호로 변환하여 이미지를 획득한다. 현재 상용화되고 있는 카메라 내의 이미지 센서는 주로 평면 필름이나 평면 웨이퍼에 제조되고 있는데, 이렇게 제작된 평면 이미지 센서는 모서리 부분에서 이미지의 왜곡이 발생하게 되고 초점을 변경하였을 때 해상도가 감소되는 문제가 있다[1, 2]. 이와 같은 문제점을 보완하기 위해 평면 이미지 센서는 모서리의 왜곡을 제거하기 위한 초점면을 생성할 수 있도록 많은 렌즈 세트를 포함한 다중 광학 소자로 구성되는데, 이러한 복잡한 렌즈 구성은 카메라의 부피, 무게, 비용을 증가시킨다는 단점이 있다[3, 4]. 이를 고려하여 이미지의 왜곡을 제거하고 광학 장치 구성을 최소화하기 위한 다른 방법으로 카메라의 이미지 센서 형태를 곡면으로 변형시켜 곡면형 이미지 센서로 구현하는 방법이 있다[5].

곡면 형태를 가지는 이미지 센서인 곡면형 이미지 센서는 평면 이미지 센서와는 달리 복잡한 렌즈 구성을 없애 기기의 부피를 최소화 할 수 있다는 장점이 있다. 또한 시야각을 넓혀 왜곡이 없는 이미지 획득이 가능하여 가장자리에서도 선명한 이미지를 획득할 수 있어 더 나은 이미지 품질을 제공할 수 있기 때문에 곡면형 이미지 센서는 고화질 이미지가 필요한 다양한 응용 분야에서 활용이 가능하다[6, 7].

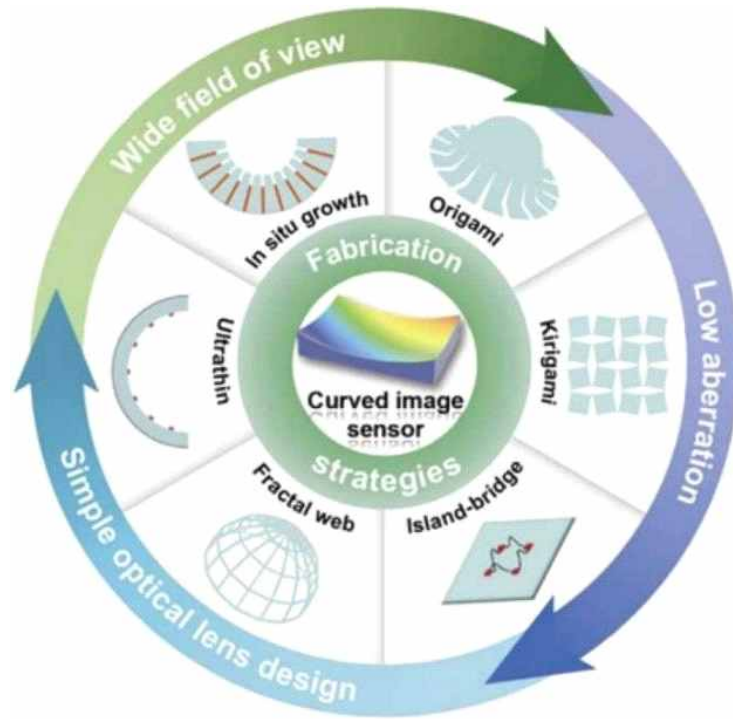


Fig. 1 Strategies for curved image sensor fabrication[5]

Fig. 1은 기존의 곡면형 이미지 센서 제작 방식 종류이다. 기존의 곡면형 이미지 센서의 제작 방식으로는 유연한 필름 위에 평면 장치를 제작하여 초박형 필름을 만들어 곡면 위에 직접 붙여 변형시키는 방식과, 신축성 있는 소재로 곡면 모양으로 변형이 가능한 방식, 단단한 소재를 신축성 있게 구성하여 곡면 모양으로 변형이 가능하게 한 아일랜드 교량 구조 방식 등이 있다[5]. 그러나 기존의 제작 방식은 주로 유연하거나 변형이 가능한 평면으로 제작된 후에 곡면으로 변형시키는 방식이 사용되었는데, 이런 제작 방식은 변형 시에 구부러진 부분에 생기는 결함으로 인해 장치의 성능 저하가 발생하게 된다.

이러한 기존 제작 방식의 한계를 극복하기 위해 3D 프린팅 기술을 도입할 수 있다. 3D 프린팅 기술은 CAD 모델과 제작 가능한 재료만 있다면 원하는 형상 프린팅이 가능하여 제작 비용과 시간을 절감할 수 있고, 다품종 소량 생산이 가능하여 시제품을 쉽게 제작해 볼 수 있으며 공정을 최소화한 다량 생산도 가능하여 복잡한 형상 제작 및 개인 맞춤형 제작에 용이하다는 장점을 가져 최근 다양한 분야에서 활용되고 있다[8, 9].

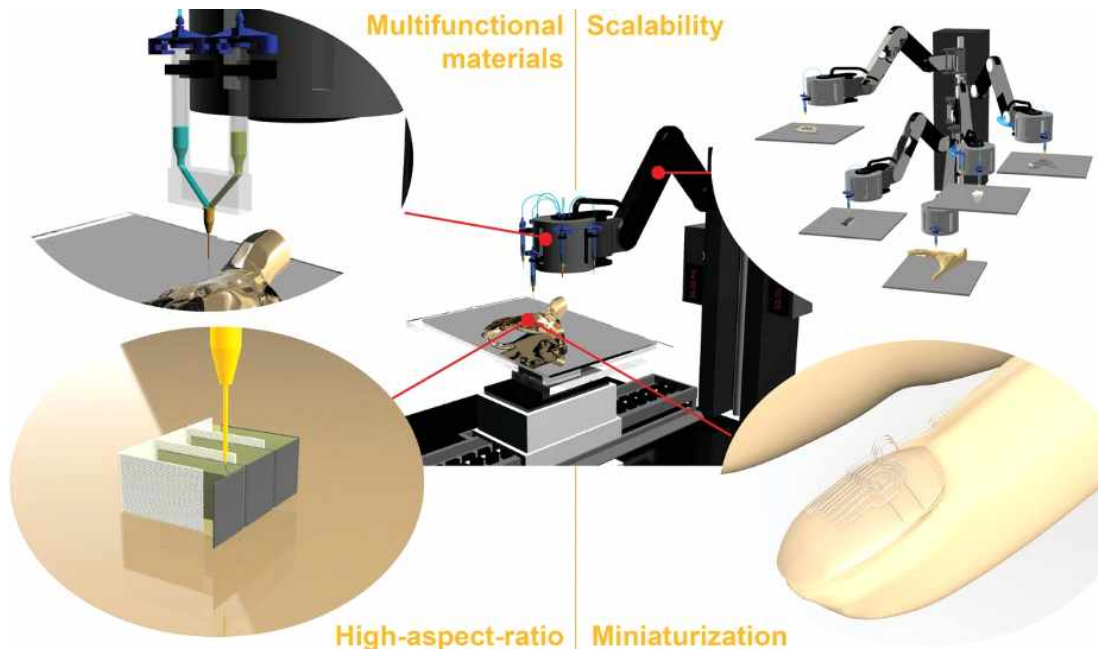


Fig. 2 3D printed electronics devices[10]

Fig. 2와 같이, 현재의 3D 프린팅 기술은 전자소자의 제작에도 광범위하게 사용되고 있다. 과거의 3D 프린팅은 특정 플라스틱이나 수동 도체 및 몇 가지의 생물학적 물질로 프린팅이 제한되었지만 현재는 다양한 소재를 활용한 프린팅이 가능하여 전자소자 및 광 전자소자 제작에서도 활발하게 활용되고 있다[11]. 3D 프린팅으로 전자소자를 제작하면 자유로운 설계가 가능하여 맞춤형 소자 제작이 가능하고 레이어 별로 프로세싱을 진행할 수 있어 수정할 레이어는 개별적으로 쉽게 수정이 가능하여 설계와 제조공정에 있어서 속도를 높일 수 있으며 미세 반도체 공정 기반의 제조 시설 없이도 소자 제작이 가능하여 제조 시설을 최소화 할 수 있다[12]. 또한 기존의 인쇄 전자 기술에서는 평평한 기판 위에 2차원 패턴만이 구현 가능했던 반면, 3D 프린팅은 3차원 구조로 구성된 소자를 자유롭게 제작할 수 있으며 얇고 유연한 기판 위에도 직접 프린팅이 가능하기 때문에 웨어러블하면서도 3D 구조화 된 광 전자 장치나 박막형 디스플레이 제작에도 활용될 수 있다[13].

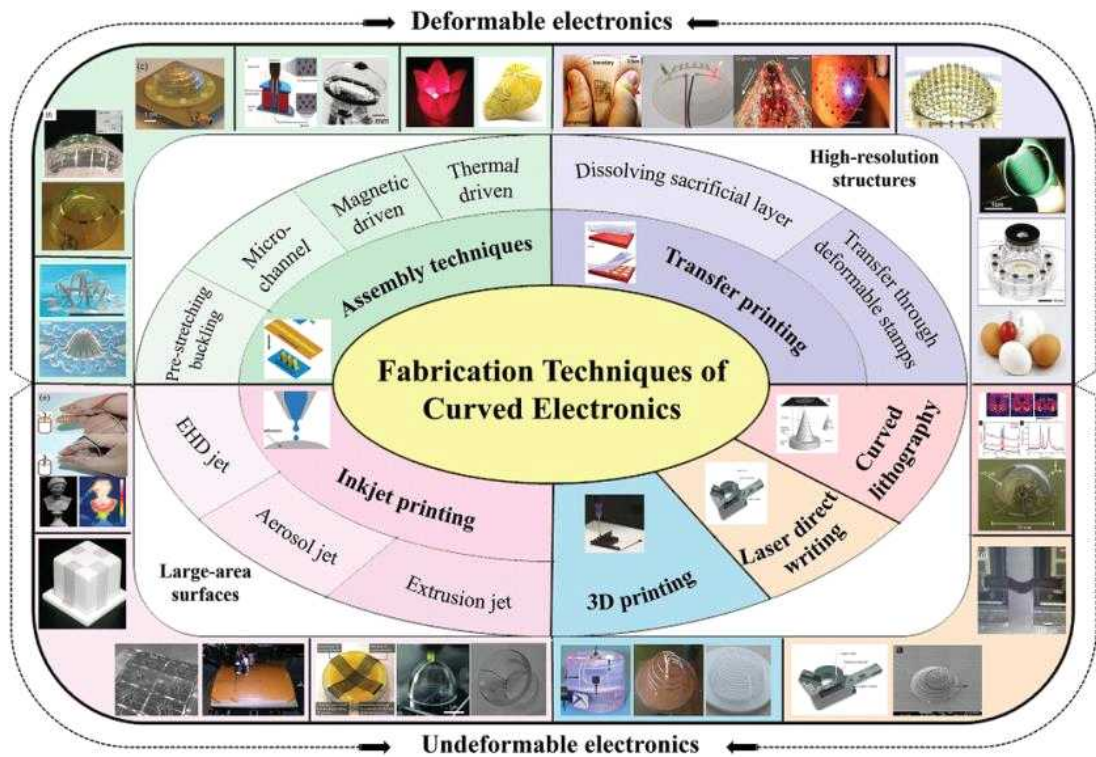


Fig. 3 Manufacturing technology for curved electronic devices[14]

3D 프린팅은 곡면형 전자 장치의 제작에도 유리하게 사용될 수 있다. 평면 형태의 전자 장치는 대부분 곡면 형태의 물체와 호환이 어렵기 때문에 3D 구조체의 표면 위에 직접 커버가 가능한 곡면, 곡선형 전자 장치의 제작이 필요하다 [14]. 기존 곡면형 전자 장치의 제작 방식으로는 마이크로 채널이나 스트레칭 가능한 구조를 조립하는 방식, 전사 프린팅 방식, 잉크젯 프린팅 방식, 3D 프린팅 방식, 레이저 다이렉트 프린팅 방식, 곡면 리소그래피 방식이 있다.(Fig. 3) 그 중 3D 프린팅 제작 방식은 현상 불가능한 표면에 전도성 구조를 직접 제작할 수 있기 때문에 마스크나 재형성 단계가 필요하지 않다는 장점이 있다[15]. 일반적으로 전자 장치의 제작에 사용되는 3D 프린팅 방식은 잉크가 노즐을 통해 기판 표면에 직접 증착되는 압출 기반의 프린팅 방식을 주로 사용한다[16]. 압출 기반 프린팅 방식은 프린팅 과정이 간단하면서 다양한 재료를 사용 가능하다는 장점이 있지만, 액적 내의 물질의 이동으로 인해 발생하는 커피 링 현상이 해결해야 할 문제점으로 남아있다. 특히 광 전자소자 제작에서 커피 링 현상으로 인해 생

성된 불균일한 활성층은 광 전자소자의 성능 저하를 초래하게 된다. 이에 따라 압출 프린팅 방식의 문제점을 극복하기 위한 방법으로 스프레이 프린팅 방식을 도입하였다. 스프레이 프린팅 방식은 미세한 입자를 분사하여 표면에 증착시키기 때문에 압출 방식에서 발생하는 커피 링 현상의 영향을 최소화해 불균일한 활성층을 방지하여 포토디텍터의 성능을 향상시킬 수 있는 중요한 전환점을 제공하고, 균일한 활성층을 통해 더 나은 해상도와 일관된 결과물을 얻어 광 전자소자의 성능을 개선하는데 기여할 것으로 기대하였다.

본 연구에서는 이미지 센서를 구성하는 구성요소 중 하나인 포토디텍터를 곡면 위에 제작하기 위해 3D 스프레이 프린팅 방식을 활용하여 광활성층의 박막 균일성을 향상시키고 평면 기판과 반원통형 기판 위에 포토디텍터를 제작하여 곡면형 포토디텍터를 구현할 수 있는 가능성을 확인하였다. 그리고 반구형 기판 위에 매트릭스 구조의 멀티 포토디텍터 제작을 진행하여 3D 스프레이 프린팅 방식을 활용한 곡면형 전자 소자의 제작에 대한 새로운 전망을 제시하였다.

II. 본 론

1. 곡면 3D 프린팅 을 위한 프린팅 방식

1.1 압출 기반 3D 프린팅 방식과 한계

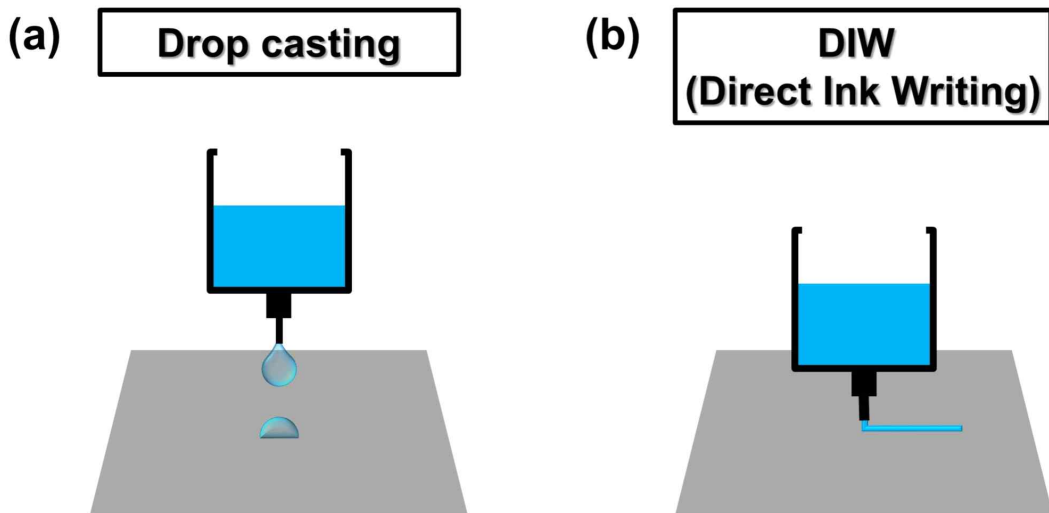


Fig. 4 Types of extrusion printing methods. (a) drop casting, (b) DIW (direct ink)

3D 프린팅 방식 중에서도 3차원 움직임을 수용할 수 있는 프린팅 방식으로 주로 압출 기반의 프린팅 방식이 사용된다. 압출 프린팅 방식은 다양한 응용 분야에서 복합 재료를 사용하여 다기능 구조를 3D 프린팅 할 수 있는 방법으로 여러 연구 분야에서 잠재력이 입증된 프린팅 방식이다. 압출 기반의 프린팅 방식으로는 잉크의 토출 압력을 조절하여 잉크를 기판 상에 바로 떨어트려 증착시키는 방식인 Drop casting 방식과 잉크가 3D 프린터의 노즐에서 압출 되어 노즐의 움직임에 맞춰 기판에 패턴으로 증착되는 방식인 DIW(Direct Ink Writing) 방식이 있다.(Fig. 4) Drop casting 방식은 잉크의 사용을 최소화하며 간단하고 빠르게 박막 형성이 가능하고 DIW(Direct Ink Writing) 방식은 다양한 점도의 잉크나

페이스트 프린팅이 가능하며 리소그래피 기술 없이도 복잡한 구조를 구성할 수 있고 비용이 저렴하다는 장점이 있다[17, 18].

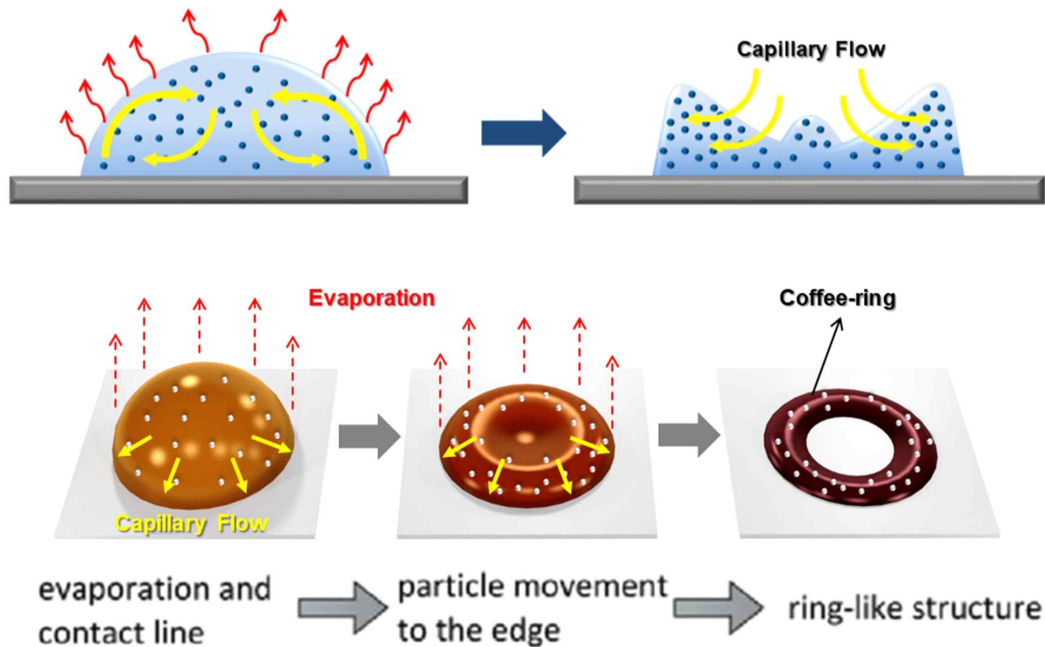


Fig. 5 Coffee-ring effect

하지만 압출 기반 프린팅 방식의 대표적인 문제점으로 액적 내의 물질의 이동으로 인해 발생하는 커피 링 현상(Coffee-ring effect)이 있다[19, 20]. 커피 링 현상이란, 액체 속에 든 미세입자가 액체가 증발하면서 바깥쪽으로 몰리며 가장자리에 남게 되는 현상이다. 액적 방울의 가장자리에서는 액체가 다른 곳보다 빨리 증발하는데, Fig. 5의 그림과 같이 액적이 원래의 형태를 유지하려는 힘이 생겨 가장자리로 액체를 계속 보내게 되어 액적 내부에 있는 미세 입자가 함께 가장자리로 이동하여 액체가 다 증발하고 나면 이동한 미세입자만 남게 되어 남겨진 미세 입자로 인해 가장자리의 두께가 가장 두꺼워지게 된다[21]. 이러한 커피 링 현상은 미세한 입자를 포함한 액체라면 모두 불가피하게 나타나게 되는데, 특히 3D 프린팅에서는 다양한 물질을 잉크 용매에 섞은 후 프린팅 해야 하는 잉크젯이나 압출 기반의 공정에서 주로 문제가 되고 있다. 압출 방식으로 프린팅 된 박

막의 두께가 커피 링 현상으로 인해 불균일하게 형성되면 활성 영역이 균일하지 않아 소자의 성능 및 수명이 저하되는 문제가 발생하게 된다. 이러한 압출 프린팅 방식의 한계를 해결하기 위해 수많은 선행 연구가 수행되었는데, 선행된 연구 중 많은 연구에서 온도, 점도 및 액적 크기와 같은 변수를 제어하여 커피 링 현상을 완화하려 시도하였다[22-25]. 온도에 대한 제어 방식은 기판의 온도를 올려 온도가 상승하게 되면 계면이 입자 확산보다 더 빨리 하강해 계면에서 입자를 포착하여 박막을 균일하게 증착하게 되는 방식이고, 용액의 점도와 액적 크기에 대한 제어 방식은 액적의 점도가 증가함에 따라서 크기도 증가할 수 있는 점을 고려하여 점도와 크기를 조절해 이상적인 증착 형태를 도출하는 방식이다. 이와 같은 제어 방식으로도 커피 링 현상을 완화할 수 있으나, 온도 제어 방식은 적층 제조 시 다른 레이어에 영향을 미칠 우려가 있으며 점도에 대한 제어 방식 또한 액적의 점도 제어에는 한계가 있기 때문에 커피 링 현상을 억제하는 것에 어려움을 겪을 수 있다.

1.2 스프레이 기반 3D 프린팅 방식의 특징과 장점

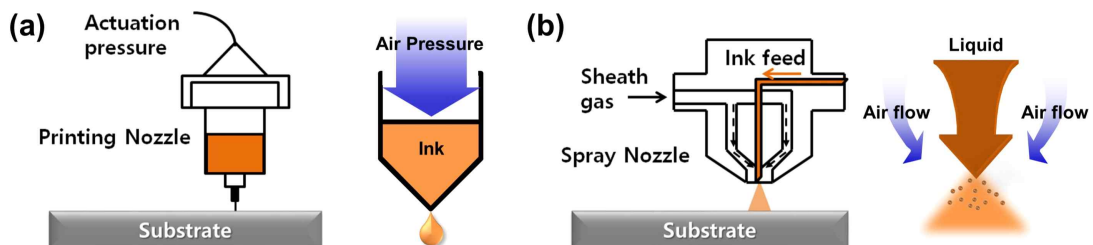


Fig. 6 Printing method. (a) extrusion-based printing, (b) spray-based printing

압출 기반 프린팅 방식의 단점을 보완하기 위해 프린팅 방식을 변경하여 스프레이 프린팅 방식을 도입하였다. Fig. 6은 압출 프린팅 방식과 스프레이 프린팅 방식의 프린팅 메커니즘 이미지이다. 스프레이 프린팅 방식은 노즐에서 생성된 잉크를 압축 가스를 통해 연속적으로 분사하는 방식으로 액상 기반의 고분자 및 나노 소재들이 사용되는 박막의 두께를 얇고 균일하게 프린팅하기 위한 방법으로 사용된다[26]. 스프레이 프린팅 방식은 압출 프린팅 방식과 다르게 미세 입자

로 분사되어 기판에 도달하기 때문에 액적의 증발이 빨라 변형이 적은 균일한 박막을 형성할 수 있어 균일한 박막을 필요로 하는 이미지 센서나 디스플레이와 같은 광 전자장치의 제작에 활용되는 많은 연구에 사용되고 있다[27-29].

압출 프린팅 방식과 스프레이 프린팅 방식의 특징들을 비교해보았을 때, 먼저 노즐헤드와 기판 사이의 거리 측면에서 압출 프린팅 방식의 Drop casting 방식은 잉크를 한 방울 떨어트려서 박막을 형성하는 방식이기 때문에 프린팅 패턴을 형성하는데 어려움이 있고 DIW(Direct Ink Writing) 방식은 노즐이 기판에 닿은 채로 이동하여 프린팅 패턴을 형성해야 하므로 기판에 열을 가한 채로 프린팅을 진행하게 되면 노즐이 막힐 우려가 있다는 단점이 있다. 하지만 스프레이 프린팅 방식은 기판과 노즐 사이의 간격을 조정함으로써 분사 반경을 조절해 직접 연속적인 프린팅 패턴 생성이 가능하며, 새도우 마스크를 사용하여 직접 라인을 생성하지 않고도 프린팅이 가능하다. 또한 기판과 일정한 거리를 두고 분사가 가능하기 때문에 기판에 열을 가하면서 프린팅해도 노즐이 막힐 우려 없이 프린팅이 가능하다.

스프레이 프린팅 방식은 특히 곡면 기판 위에서 뚜렷한 장점을 보여준다. 압출 프린팅 방식으로 곡면 또는 비정형 기판 위에 프린팅을 진행했을 때 발생하는 문제점은 곡면 기판의 기울기로 인해 프린팅 된 액적이 중력의 영향을 받아 기울기가 높은 아래쪽으로 흘러내리기 때문에 프린팅 패턴의 변형이 발생하거나 커피 링 현상이 두드러진다는 것이다. 하지만 스프레이 프린팅 방식은 미세 방울로 분사되어 액적의 증발이 매우 빠르기 때문에 곡면 위에서도 변형이 없는 박막을 형성할 수 있다.

고점도의 잉크는 스프레이 프린팅 방식으로 프린팅이 어렵지만 압출 프린팅 방식으로 프린팅을 진행하여도 액적의 변형이 거의 발생하기 않아 소자의 성능에 영향을 미치지 않기 때문에 압출 프린팅 방식 적용이 가능하다. 하지만 점도가 낮고 증발이 느린 잉크의 경우 액적이 변형되기 쉽기 때문에 스프레이 프린팅 방식을 적용하여 미세 방울로 분사해 증발 속도를 가속화시키고 박막의 균일성을 높여 소자 성능을 향상시킬 수 있다. 따라서 다양한 종류의 잉크에 대해 스프레이 프린팅 및 압출 프린팅 방식을 효과적으로 결합하여 최적의 성능을 도출할 수 있는 제조 방식을 고안하였다.

1.3 프린팅 시스템 구성요소

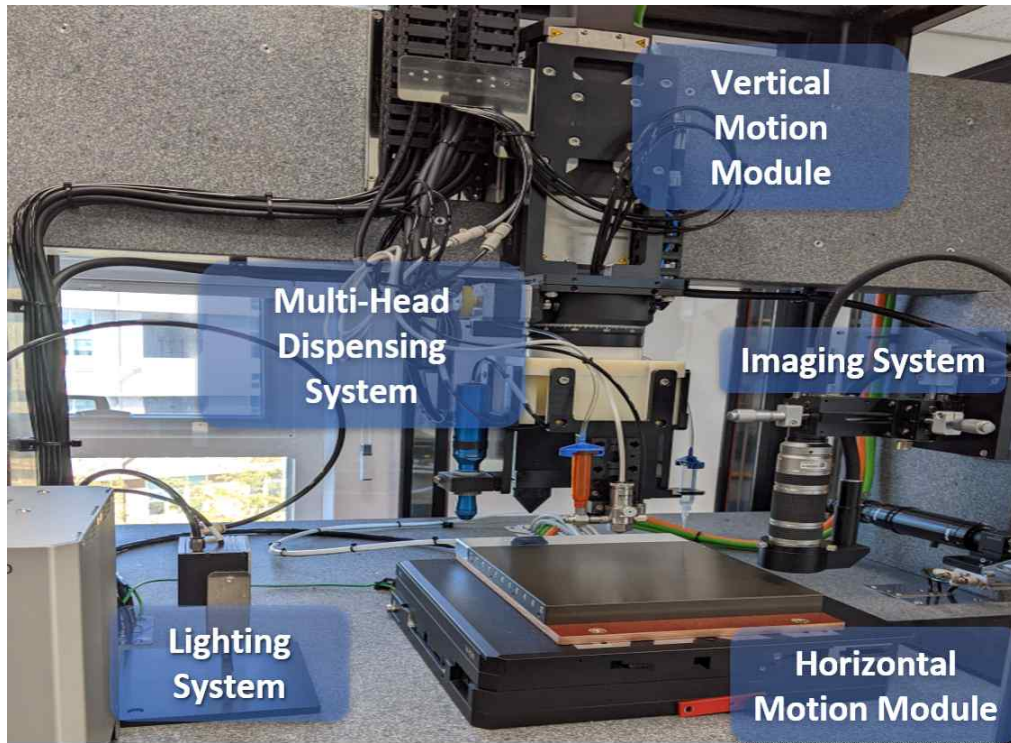


Fig. 7 Configuration of the 3-axis rotation-based printing system.

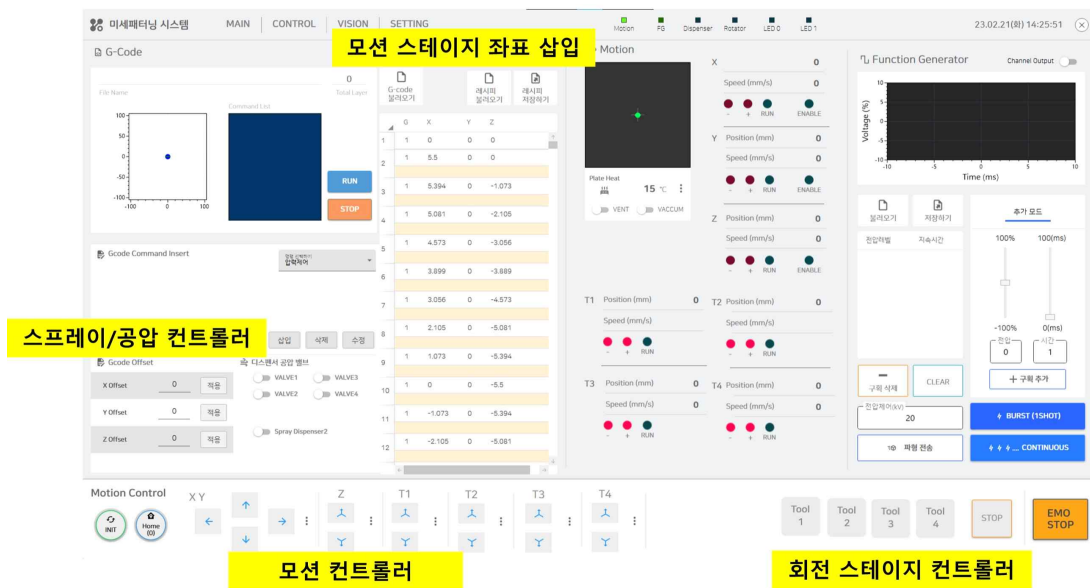


Fig. 8 Printer control system.

사용된 3D 프린터는 Fig. 7와 같이 구성된다. 먼저 X, Y, Z 축의 자유로운 이동이 가능하여 3차원 프린팅이 가능한 Vertical Motion Module과 Horizontal Motion Module과, 프린팅 헤드를 최대 4개까지 설치하여 회전시켜 다양한 종류의 잉크를 교체 하지 않고 여러 개의 헤드를 동시에 사용하여 프린팅이 가능한 Multi-Head Dispensing System이 있다. 그리고 카메라를 사용하여 노즐과 기판의 위치 보정을 용이하게 할 수 있는 Imaging System, 프린팅물이 이동할 필요 없이 큐어링과 후처리가 가능한 Lighting System으로 구성되어 있다. 또한 외부 인클로저가 프린터를 감싸고 있어 질소 분위기에서 프린트할 수 있어 활용 재료의 산화를 방지 할 수 있다.

Fig. 8은 프린터의 연결 프로그램인 미세 패터닝 시스템의 제어 화면을 보여주고 있다. 미세 패터닝 시스템은 프린팅 헤드의 회전과 X, Y, Z 좌표의 컨트롤이 가능하고 프린팅 압력을 세밀하게 조절이 가능하다. 그리고 G코드와 Recipe file를 모션 스테이지에 좌표로 삽입하여 곡면이나 비정형 형태의 프린팅이 가능하고 임의로 수정 또한 가능하다.

구성되어 있는 3축 회전 기반 모션 헤드에 압출 프린팅 및 스프레이 프린팅 헤드를 장착하여 헤드 교체 없이 압출 프린팅이 필요한 레이어와 스프레이 프린팅이 필요한 레이어를 순차적으로 프린팅을 진행하였고, 미세 패터닝 시스템에 기판에 따라 생성된 G코드 좌표를 입력하여 프린팅을 진행하였다.

2. 3D 프린팅을 활용한 포토디텍터 제작

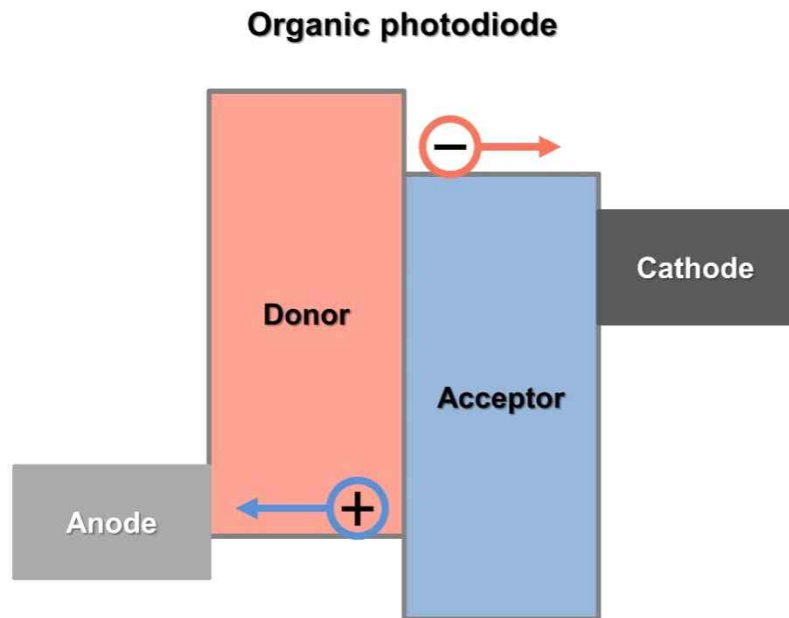


Fig. 9 Band diagram of an organic photodetector

포토디텍터는 이미지 센서를 구성하는 구성요소 중 하나로, 빛의 강도나 주파수 또는 광자의 존재를 감지하고 이를 전기적 신호로 변환하는 장치이다. 포토디텍터를 구성하는 포토다이오드는 양극과 음극, 광 활성물질로 구성되어 있다[30]. 광 활성물질은 donor(P형)과 acceptor(N형)의 이종접합으로 이루어져 있으며, 역바이어스가 인가된 PN 접합에서 구동된다. 빛에 의해서 생성된 전자-정공 쌍은 에너지 밴드갭의 차이로 인해 자유 전자와 정공으로 분리되고 분리된 전자와 정공이 상단 전극과 바닥 전극에 도달해서 광 전류를 생성한다(Fig. 9)[31]. 포토다이오드는 응답속도가 빠르고 빛을 인식하는 동안에만 전류가 흐르는 특징이 있으며, 포토다이오드를 활용한 포토디텍터는 높은 감도와 빠른 응답 속도를 제공하고 빛의 강도에 따라 발생하는 전류의 변화를 측정하여 광 센서 또는 이미지 센서로 사용되어 광통신, 카메라, 광학 센싱 등 다양한 응용 분야에서 활용되고 있다. 또한 유기 반도체 소재를 사용하여 제작하는 유기 포토다이오드는 용액 기반의 제작 방법이 도입가능하고 유연한 기판에 제작이 가능하여 기계적 유연성

을 높은 유연한 소자 제작이 가능하다[30, 32].

먼저 평면 기판에 포토디텍터를 제작하였다. 곡면 기판은 복잡한 3D 형태를 가지기 때문에 곧바로 곡면에 프린팅을 진행하게 되면 설계 오류나 균일하지 못한 프린팅 결과를 초래할 수 있기 때문에 비교적 제어가 쉬운 평면에 먼저 프린팅하여 설계의 정확성과 적합성을 확인하고 프린팅 프로세스를 최적화하여 곡면에 적용할 수 있도록 하였다.

2.1 포토디텍터 구조

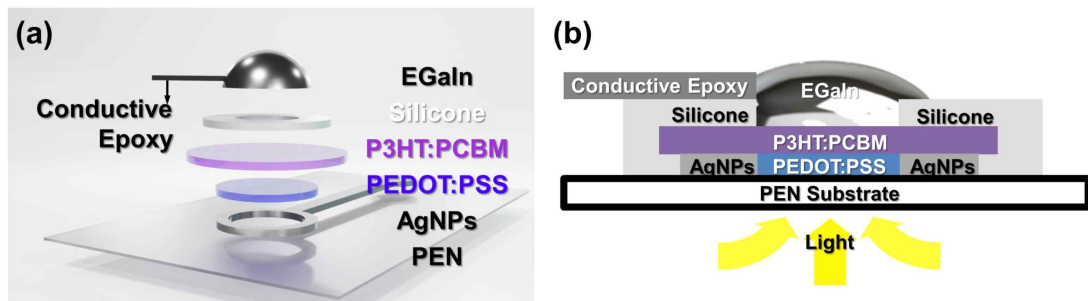


Fig. 10 Structure of the photodetector. (a) schematic diagram of the photodetector structure, (b) cross-sectional schematic diagram of the photodetector structure.

Fig. 10 (a)는 포토디텍터의 구조 개략도를, (b)는 포토디텍터의 구조의 단면 이미지를 보여주고 있다. 포토디텍터는 다음과 같은 재료로 제작되었다. 기판은 두께가 125 μm 인 Polyethylene Naphthalate (PEN) 필름이 사용되었다. 얇고 유연한 기판을 사용하여 웨어러블하면서 유연한 센서의 제작에도 응용이 가능하게끔 하였다. 30-35 wt%의 농도를 갖는 Silver Nano Particles(AgNPs) (Sigma-Aldrich, Inc.)이 바닥 전극으로 사용되었고, poly(ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS)(Sigma-Aldrich, Inc.)가 전자 정공 수송층으로, Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) (Sigma-Aldrich, Inc.):[6,6]-phenyl C61-butyl acid methyl ester (PCBM) (Sigma-Aldrich, Inc.)이 광활성층으로서 사용되었고 실리콘(Soudal, Inc.)은 절연층으로, 마지막으로

로 액체 금속 eutectic gallium indium (EGaln)(Sigma-Aldrich, Inc)은 상부 전극으로 사용되었다. 상부 전극의 연결을 용이하게 하기 위해 전도성 에폭시 (Conductive Epoxy CW2400) (CircuitWorks, Inc.)를 사용하여 상부 전극 위에 바깥쪽으로 긴 라인을 형성하였다[33].

전자정공 수송층인 PEDOT:PSS는 높은 전기 전도성과 투명함을 띠는 성질 때문에 다양한 유기 전자 및 광전자 장치에 일반적으로 사용되는 전도성 고분자 혼합물로, 바닥전극으로 사용된 AgNPs와 PEDOT:PSS의 이중 층은 전기 전도성과 투명성을 갖춰 물리적 기상 증착과 같은 전통적인 방법을 사용하는 인듐 주석 산화물(ITO)과 같은 투명 전도성 산화물 전극을 대체하는 역할을 한다 [34-36]. 또한 PEDOT:PSS는 유연하거나 구부릴 수 있는 전자 장치에도 사용이 가능하여 유연한 디스플레이나 곡면 센서와 같은 응용 분야에 적용이 가능하다는 장점이 있다[37, 38]. PEDOT:PSS 용액은 1시간 초음파 분산 후 450 nm polyvinylidene fluoride (PVDF) 필터로 여과하여 잉크를 제작하였다[39].

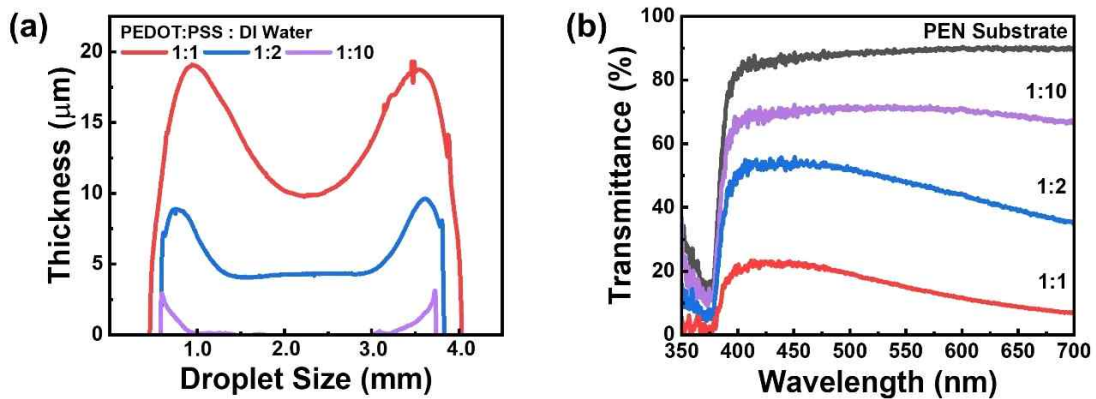


Fig. 11 Selection of concentration of PEDOT:PSS ink. (a) thin film thickness by PEDOT:PSS concentration , (b) transmittance by concentration of PEDOT:PSS

완성된 PEDOT:PSS 잉크는 광 흡수율을 높이기 위해 DI Water와 희석하여 사용되었다. 희석 농도 별로 제작된 잉크의 투과율을 확인하기 위해 PEDOT:PSS와 DI Water를 1:1, 1:2, 1:10의 비율로 혼합하여 제작된 잉크를 PEN 기판에 떨어트려 박막을 생성하였다. Fig. 11 (a)는 제작된 농도 별 잉크의 박막 두께를 측정하여 비교한 그래프이다. 박막 두께 측정은 접촉 방식 단차 측정기인 Surface Profiler Alpha-Step D-500(KLA. Inc)을 사용하여 프린팅 된 박막의 지름 한 축을 측정하였다. 농도 별 박막의 두께를 확인해 본 결과 희석하지 않은 PEDOT:PSS 잉크만을 떨어트렸을 때의 평균 두께는 13.7 μm 였고, 1:2 농도의 평균 두께는 5.6 μm , 1:10 농도의 평균 두께는 0.3 μm 로 희석 비율이 높을수록 두께도 확연히 얇아지는 것을 확인하였다. 측정은 HL-3plus VIS-NIR 광원 (Ocean Insight. Inc)과 Optical Fiber(Ocean Insight. Inc)의 결합부 사이에 프린팅 된 박막을 끼워 연결하고, Optical Fiber의 나머지 한 쪽은 Spectrometer (Ocean Insight. Inc)에 연결하여 광원의 빛을 투과시켜 농도별 투과율을 파장 별로 측정하였다. Fig. 11 (b)는 측정된 농도별 투과율에 대한 그래프를 보여주고 있다. 희석된 비율이 높을수록 투명성이 높아 투과율이 높은 결과를 보여주어, 투과율이 65% 이상이 나타나는 1:10 비율의 잉크를 선정하여 포토디텍터 제작에 사용하였다[40].

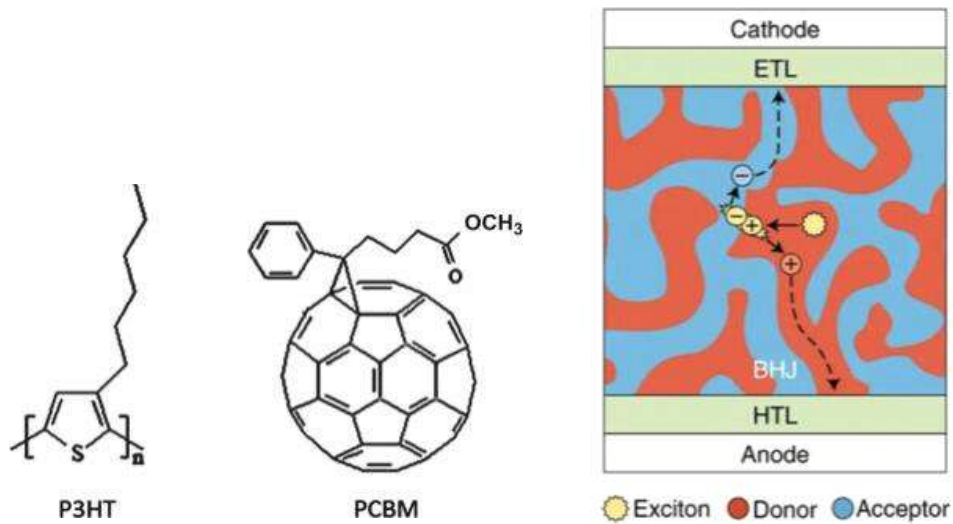


Fig. 12 P3HT:PCBM structure[30, 41]

광활성층으로 프린팅될 P3HT:PCBM은 P3HT Chlorobenzene(30 mg mL)과 PCBM Chlorobenzene(24 mg mL)의 혼합물을 700 rpm에서 24시간 교반하여 잉크를 생성하였다. BHJ(Bulk Hetero Junction)구조로 생성된 P3HT:PCBM은 별도의 단일 층이 아니라 교차되어 혼합된 상태로 존재하므로 전하가 상호 작용하여 결합되어 있다[42]. Fig. 12는 결합 구조 이미지를 보여주고 있다. 이러한 결합 구조는 큰 표면 면적을 제공하여 더 많은 광자를 흡수할 수 있으며 빠른 전하 수송 경로를 제공하여 전하의 분리 및 수집 효율을 향상시키는 분자 네트워크를 만드는데 효과적이고, 근자외선(NUV)에서 가시광선까지 광범위한 흡수 범위를 나타낸다[43]. 이 잉크는 활성층 두께와 잉크 조성의 제어를 통해 효율적인 활성층을 얻을 수 있다는 특징이 있어 활성층의 두께에 대한 제어가 중요한 매개변수로 작용하기 때문에, 박막 두께에 대한 제어가 필수적이다[44, 45]. 생성된 잉크는 450 nm polytetrafluoroethylene(PTFE) 필터로 여과하여 잉크를 완성하였다 [39, 46].

2.2 프린팅 방식 별 평면 박막 균일성 비교

사용된 소재 중 압출 방식과 스프레이 방식 모두 사용가능 하면서 포토디텍터의 광학적 성능에 영향을 미칠 수 있는 두 가지 소재에 대해 압출 방식과 스프레이 방식으로 동일한 크기로 박막을 형성하여 박막 특성을 비교해 보았다. 박막 두께 측정은 접촉 방식 단차 측정기인 Surface Profiler Alpha-Step D-500(KLA, Inc)을 사용하여 프린팅 된 박막의 지름 한 축을 측정하였다.

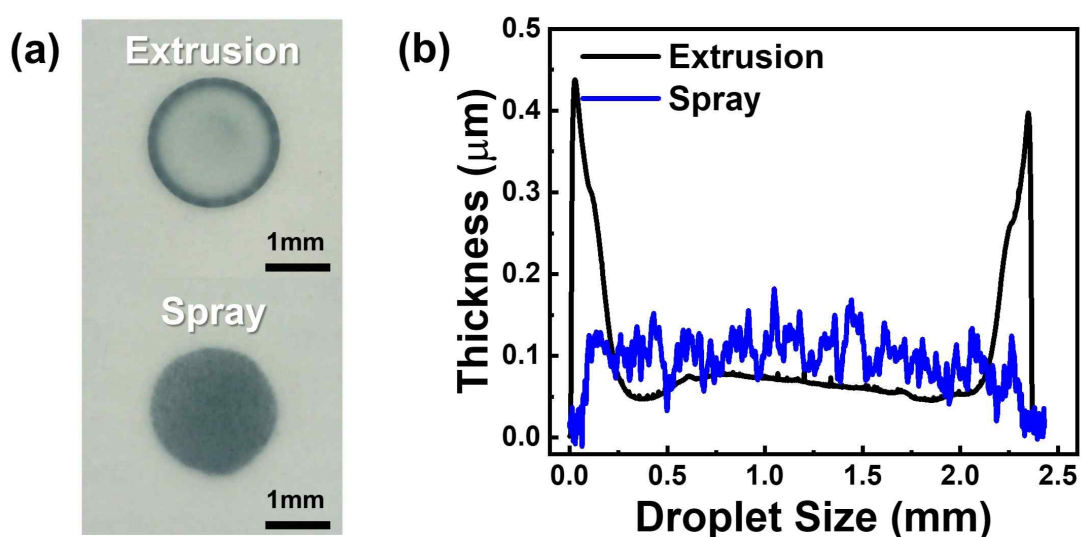


Fig. 13 Thickness comparison between extrusion printed thin film and spray printed thin film: PEDOT:PSS. (a) images of extruded and spray-printed PEDOT:PSS thin films, (b) thickness comparison of printed PEDOT:PSS thin films

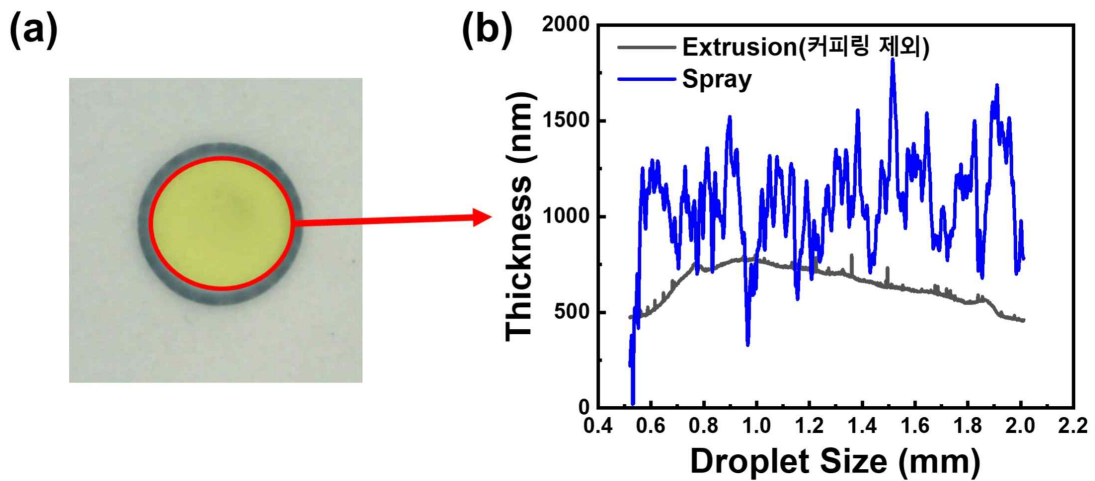


Fig. 14 Comparison of extrusion printed PEDOT:PSS and spray printed thin films excluding coffee rings. Comparison of film thicknesses of (a) extrusion-printed PEDOT:PSS excluding the coffee ring, (b) extrusion-printed PEDOT:PSS excluding the coffee ring and the same spray-printed area

Fig. 13 (a)는 압출 프린팅 된 박막과 스프레이 프린팅 된 박막의 이미지이고, (b)는 프린팅 된 박막의 측정된 두께를 비교한 그래프이다. PEDOT:PSS의 압출 프린팅 된 박막은 지름 2.5 mm 영역에서 평균 두께는 $0.985 \mu\text{m}$ 이고 표준편차는 $0.87 \mu\text{m}$ 이다. 스프레이 프린팅 된 박막은 평균 두께가 $0.937 \mu\text{m}$ 이고 표준편차는 $0.329 \mu\text{m}$ 로, 스프레이 프린팅 된 박막이 편차는 작지만 Fig. 14의 (a) 커피 링을 제외한 부분의 (b)측정된 박막 그래프에서 알 수 있듯이 압출 프린팅 된 박막에서 커피 링을 제외한 부분의 표준편차는 $0.095 \mu\text{m}$ 이고 스프레이 프린팅 된 박막에서 동일한 범위의 표준편차를 확인해 본 결과 표준 편차는 $0.239 \mu\text{m}$ 로 스프레이 프린팅 된 박막의 표준편차가 더 큰 것을 확인할 수 있다. 따라서 PEDOT:PSS 잉크의 압출 프린팅 된 박막은 커피 링 부분을 제외하면 스프레이 프린팅 된 박막보다 매끄럽고 균일한 것을 확인하였다.

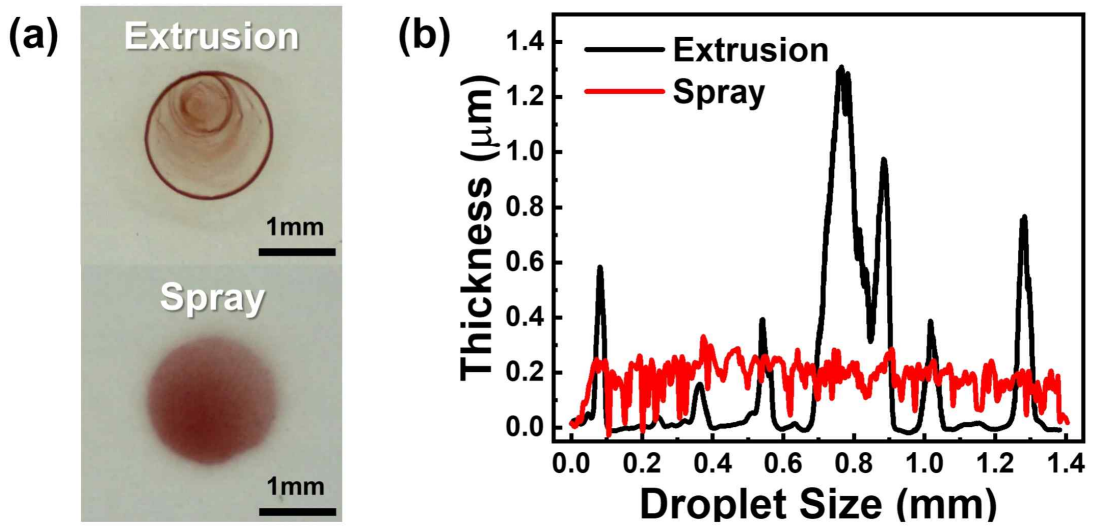


Fig. 15 Thickness comparison between extrusion printed thin film and spray printed thin film: P3HT:PCBM. (a) images of extruded and spray-printed thin films of P3HT:PCBM, (b) thickness comparison of printed P3HT:PCBM thin films

다음으로 P3HT:PCBM 잉크에 대해서 박막 비교를 진행하였다. Fig. 15 (a)는 압출 프린팅 된 박막과 스프레이 프린팅 된 박막의 이미지를 보여준다. Fig. 15 (b)는 프린팅 된 박막의 측정된 두께를 비교한 그래프이다. P3HT:PCBM의 압출 프린팅 된 박막은 지름 1.5 mm 영역에서 평균 두께는 $0.172 \mu\text{m}$ 이고 표준편차는 $0.308 \mu\text{m}$ 이다. 스프레이 프린팅 된 박막은 평균 두께가 $0.181 \mu\text{m}$ 이고 표준편차는 $0.063 \mu\text{m}$ 이다. 두 프린팅 방식의 평균 두께는 비슷하지만 압출 프린팅 된 박막은 액적 내 입자의 이동으로 짙은 커피 링 자국을 남겨 박막 두께 간의 표준 편차가 매우 크다. 반면 스프레이 프린팅 된 박막은 미세 방울로 분사되어 박막을 형성하여 전체적으로 균일한 박막을 형성해 프린팅 된 박막 두께 간의 표준편차가 훨씬 작은 것을 확인하였다.

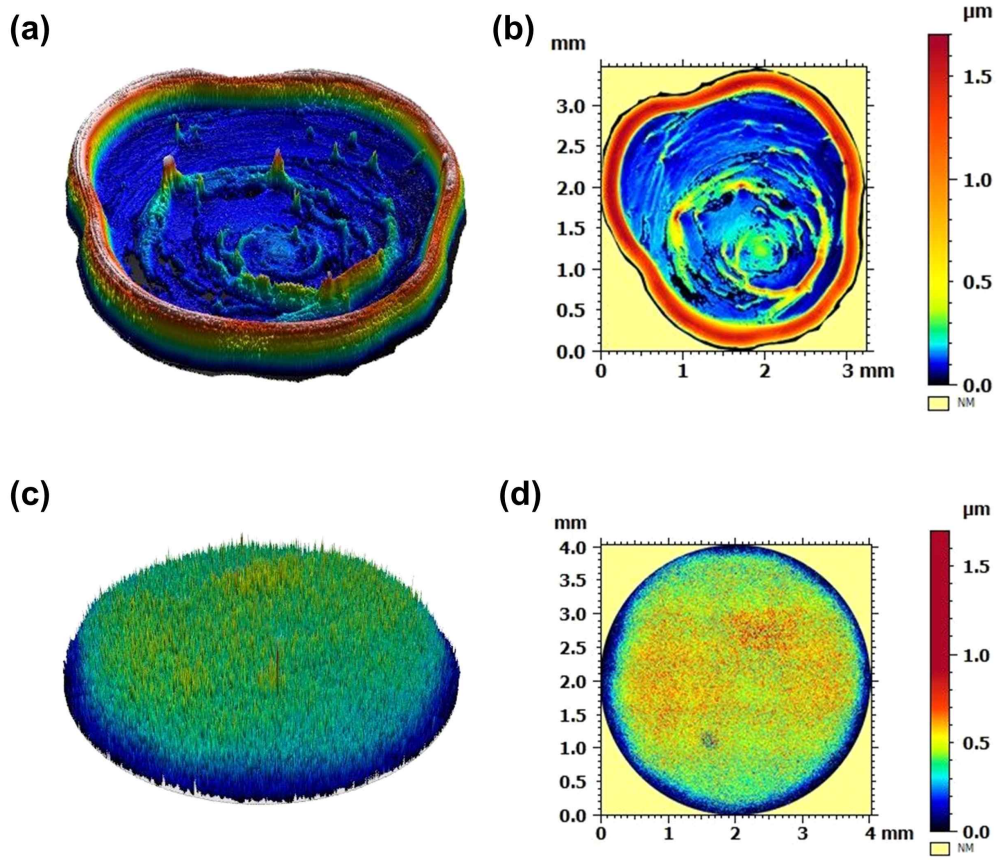


Fig. 16 Fully scanned thin film of P3HT:PCBM. (a) 3D scanned image of extrusion-printed P3HT:PCBM thin film. (b) height-dependent color profile of extrusion-printed P3HT:PCBM thin films. (c) 3D scanned image of spray-printed P3HT:PCBM thin film. (d) height-dependent color profile of spray-printed P3HT:PCBM thin films.

압출 프린팅 된 박막과 스프레이 프린팅 된 박막의 전체 면적에 대한 편차를 비교하기 위해 Surface Profiler(Nanoview. Inc)로 프린팅 된 전체 박막을 스캔하여 평균 제곱근 높이(RMS)를 측정하였다. Fig. 16의 (a)는 압출 프린팅 된 박막의 스캔된 3D 이미지, (b)는 평면이미지와 두께 별 컬러 프로파일을 보여주고 있다. 압출 프린팅 된 박막의 RMS 값은 $0.473 \mu\text{m}$ 를 나타내었다. Fig. 16의 (c)는 스프레이 프린팅 된 박막의 스캔된 3D 이미지, (d)는 평면 이미지와 두께 별 컬러 프로파일을 보여준다. 스프레이 프린팅 된 박막의 RMS 값은 $0.192 \mu\text{m}$ 로 압

출 프린팅 된 박막과 비교했을 때 평균 높이의 편차가 확연히 작은 것을 확인할 수 있다. 이 결과를 통해 P3HT:PCBM 잉크는 스프레이 프린팅을 적용했을 때 훨씬 균일한 두께의 박막을 형성할 수 있음을 확인하였다.

2.3 구성 레이어 별 프린팅 방식

포토디텍터의 각 레이어는 레이어 별로 적합한 프린팅 방식을 적용하여 프린팅하였다. 압출 프린팅 방식은 노즐 크기와 잉크 토출 압력을 조정하여 프린팅했다. 스프레이 프린팅 방식은 잉크 토출 압력으로 토출량을 조절하고 노즐 스트로크를 조절해 액체와 기체의 압력을 조절하고 프린팅 반경을 조절해 프린팅하였다. 액체 압력 제어를 위해 Ultimius V 고정밀 디스펜서(Nordson EFD, Inc)가 사용되었고, 스프레이 내부 가스 압력을 제어하는 데에는 ValveMate™ 7140 컨트롤러(Nordson EFD, Inc)가 사용되었으며, Sheath 가스는 질소(N₂)이다.

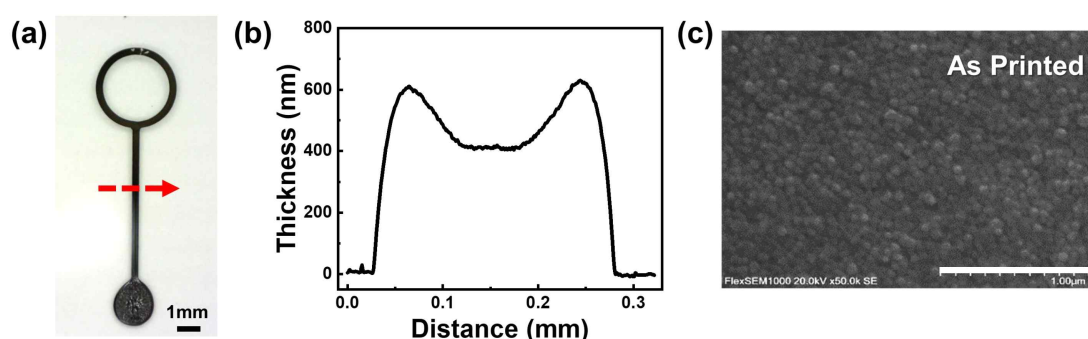


Fig. 17 Characteristics of printed AgNPs (a) printed AgNPs, (b) line width and thickness of AgNPs, (c) SEM image of printed AgNPs (scale bar 1 μ m).

먼저 Silver Nanoparticles(AgNPs)은 스프레이 방식으로 프린팅했을 때 오히려 불필요한 입자 확산이 발생할 수 있으므로 압출 프린팅 방식으로 프린팅되었다. Fig. 17 (a)은 프린팅 된 AgNPs 이미지를 보여준다. 프린팅 된 AgNPs는 Fig. 17 (b)에서 확인할 수 있듯이 선폭이 0.25 mm, 두께가 600 nm이고 10 Ω 미만의 낮은 저항을 나타내었다. 전자현미경(SEM)으로 프린팅 된 AgNPs를 확인해본

결과 Fig. 17 (c)의 이미지와 같이 나노 파티클이 균일하게 분포되어 있는 모습을 확인할 수 있었다.

전자정공 수송층인 PEDOT:PSS는 압출 방식과 스프레이 방식 두 가지 방식을 고려하였었다. 하지만 PEDOT:PSS를 압출방식과 스프레이 방식으로 프린팅하여 박막의 균일성을 비교했을 때 압출 방식에서 커피 링 부분을 제외한 가운데 부분에서는 스프레이 방식보다 표준편차가 작게 나타났는데, 포토디텍터의 제작에서는 가장자리의 커피 링 부분을 실리콘으로 절연할 예정이기 때문에 커피 링 부분을 제외한 부분에서는 스프레이 방식보다 압출 방식의 박막이 더 균일하여 압출 방식으로 프린팅하는 방법을 택하였다.

그리고 절연층으로 사용된 실리콘과 상부 전극으로 사용된 액체 금속 eutectic gallium indium (EGaIn), 그리고 Conductive Epoxy는 점도가 높아 스프레이 프린팅 방식의 사용이 어렵기 때문에 압출 프린팅 방식을 사용하였다.

광활성층인 P3HT:PCBM은 압출 방식과 스프레이 방식으로 프린팅 하여 박막 균일성을 비교해 보았을 때 스프레이 방식이 미세입자 분사를 통해서 커피 링 현상이 발생하는 압출 방식보다 표준편차가 작은 균일한 박막을 형성하였다. 따라서 P3HT:PCBM 활성층 잉크의 경우 스프레이 프린팅 방식이 더 우수한 결과를 도출할 것으로 기대되어 스프레이 프린팅 방식을 채택하였다. 하지만 균일한 활성층 박막이 포토디텍터를 제작했을 때 성능에 영향을 미치는지 입증하기 위해 P3HT:PCBM을 압출 프린팅 방식과 스프레이 프린팅 방식으로 포토디텍터를 제작해 성능을 비교해 보았다.

2.3.1 스프레이 프린팅 최적화

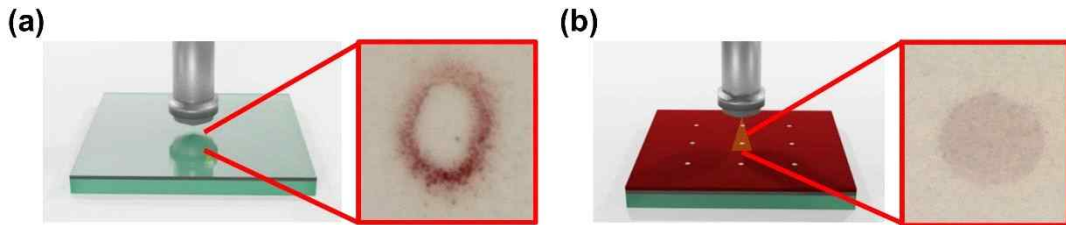


Fig. 18 Distance between spray head and substrate. (a) close, (b) use a shadow mask at a certain distance

스프레이 프린팅 방식은 노즐과 작업표면과의 거리를 조정하여 스프레이 적용 영역 조절이 가능하다. Fig. 18은 스프레이 프린팅 방식으로 프린팅을 진행할 때 (a) 기관과의 거리를 가깝게 프린팅 했을 때와 (b) 기관과 떨어져서 마스크를 두고 프린팅 했을 때의 이미지를 보여준다. 마스크 없이 기관과 3 mm 떨어진 거리에서 30초간 분사했을 때는 2 mm 반경으로 분사되긴 했으나, 분사시간이 늘어날수록 기관과 거리가 가깝기 때문에 분사압에 영향을 받아 액적이 가장자리로 밀려나는 현상이 발생하였다. 분사압을 줄이는 방법도 존재하지만 분사압을 일정 이상 감소시키게 되면 스프레이 패턴 형성 시 일정한 원형 패턴을 형성하는데 어려움이 있다. 따라서 플라스틱 재질의 마스크를 씌우고 기관과의 거리를 12.7 mm로 설정하여 동일하게 30초 동안 8.25 mm의 분사범위만큼 분사를 진행시켜 마스크 모양대로 균일하게 프린팅 된 박막을 얻어 압출 방식으로 프린팅 된 박막의 크기와 동일한 크기로 비교할 수 있었다.

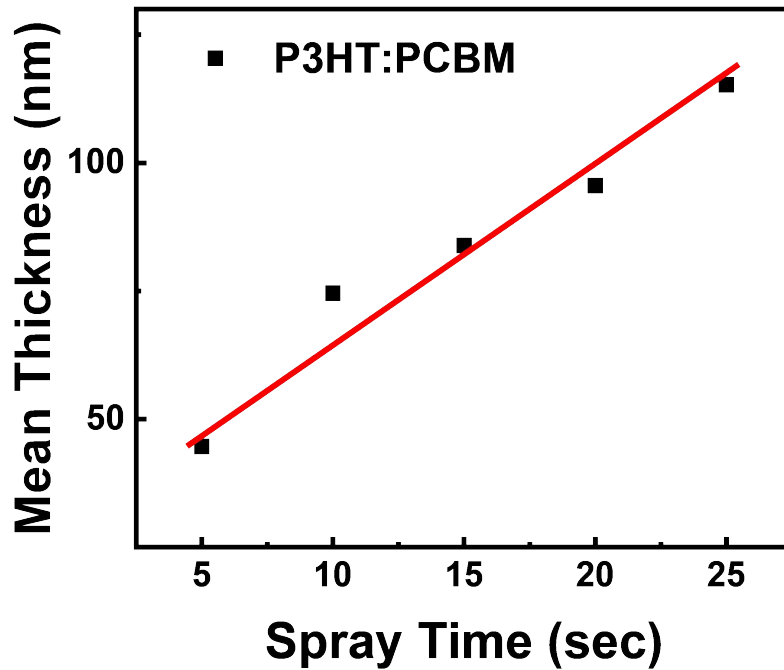


Fig. 19 Thickness change according to spray injection time.

압출 프린팅 방식은 노즐의 크기나 액적 토출 양, 잉크의 점도 등으로 프린팅 된 박막의 두께를 조절해야만 하는 반면, 스프레이 프린팅 방식은 잉크의 조건과 상관없이 분사 압력과 분사 거리 등의 프린팅 조건을 조절하여 얇은 층에서부터 두꺼운 층까지 다양한 두께 제어가 가능하다. 따라서 스프레이의 분사시간에 따라 박막의 두께가 일정하게 증가하는지 확인해보았다. 광활성층 잉크를 5초 간격으로 5초, 10초, 15초, 20초, 25초 간 분사한 박막을 형성하여 두께를 측정하고 평균 두께를 비교해보았을 때, Fig 19의 그래프와 같이 박막의 평균 두께가 분사 시간에 따라 거의 일정하게 증가하는 모습을 확인할 수 있었다.

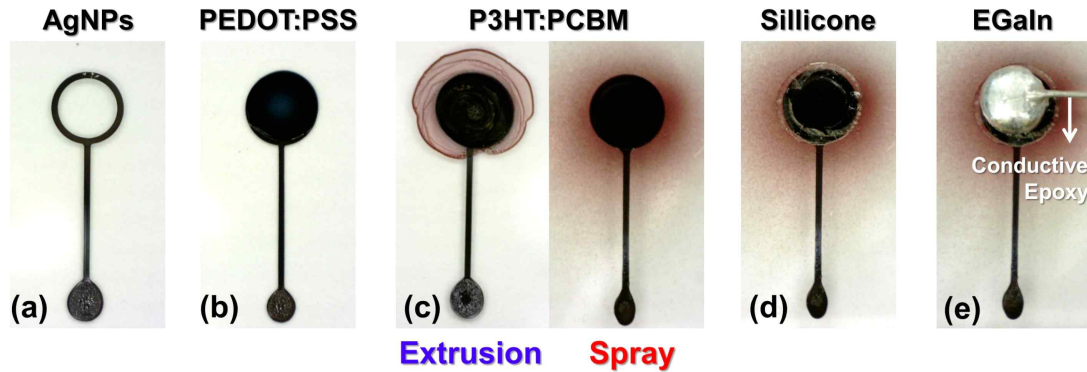


Fig. 20 Printing steps for each photodetector layer. (a) AgNP printing on PET film, (b) electron hole transport layer PEDOT:PSS printing, (c) P3HT:PCBM extrusion printing on PEDOT:PSS and P3HT:PCBM spray printing on PEDOT:PSS, (d) printing an electrically insulating layer using silicon, (e) EGaIn as the cathode followed by line printing using conductive epoxy for the top electrode

PEN 기판 위에 바닥전극으로 AgNPs를 100 μm 의 노즐을 사용하여 압출 프린팅 방식인 DIW(Direct Ink Writing) 방식으로 프린팅한 후 120°C에서 60분 간 어닐링하였다.(Fig. 20 (a)) 프린팅 된 AgNPs는 10 Ω 의 미만의 낮은 저항을 나타내었으며, 바닥전극이 프린팅 된 모양은 입사광을 수용할 수 있도록 설계되었고 크기와 모양을 변경하여 프린팅이 가능하다. 그 다음 층으로 프린팅 된 전자 정공수송층 PEDOT:PSS는 200 μm 의 노즐을 사용하여 압출 프린팅 방식인 Drop Casting 방식으로 프린팅되었고, 잉크의 표면장력으로 인해 먼저 프린팅 된 AgNPs 링 내부에 형태를 유지하는 형태로 프린팅하여 120°에서 10분간 경화시켰다.(Fig. 20 (b)) 광활성층인 P3HT:PCBM은 압출 방식과 스프레이 방식으로 각각 제조하였다.(Fig. 20 (c)) 압출 프린팅 방식은 200 μm 의 노즐을 사용하여 프린팅되었고, 스프레이 프린팅 방식은 액적 토출 압력 2 psi와 스프레이 분사 압력 15 psi로 기판과 12.7 mm 간격의 거리를 두고 프린팅되었다. 그 다음 층으로 840 μm 의 노즐로 Silicone을 프린팅해 바닥전극과 상단 전극 사이를 절연하였다.(Fig. 20 (d)) 마지막으로 액체금속 EGaIn을 200 μm 의 노즐을 사용하여 상단 전극으로 프린팅하고, 전기적 연결성을 높이기 위해 전도성 에폭시인

Conductive Epoxy를 840 μm 의 노즐을 사용하여 상단 전극 위로 긴 라인을 프린팅해 포토디텍터를 완성하였다(Fig. 20 (e))[47].

Table. 1 Printing conditions for each layer of the photodetector

Material	Printing method	Nozzle size	Pressure	Speed, Time	Curing
AgNPs	Extrusion	100 [μm]	0.1 [psi] Vaccum 3 [H ₂ O]	5 [mm/s]	120 [$^{\circ}\text{C}$], 60 [min]
PEDOT:PSS	Extrusion	200 [μm]	1 [psi]	Drop	120 [$^{\circ}\text{C}$], 10 [min]
P3HT:PCBM	Extrusion	200 [μm]	1 [psi]	Drop	—
	Spray	—	2 [psi] Injection 15 [psi]	30 [sec]	—
Silicone	Extrusion	840 [μm]	17.4 [psi]	1 [mm/s]	—
EGaIn	Extrusion	200 [μm]	1 [psi]	Drop	—
Conductive epoxy	Extrusion	840 [μm]	15 [psi]	1 [mm/s]	Room temperature, 4 [hours]

2.4 프린팅 방식 별 소자 성능 평가

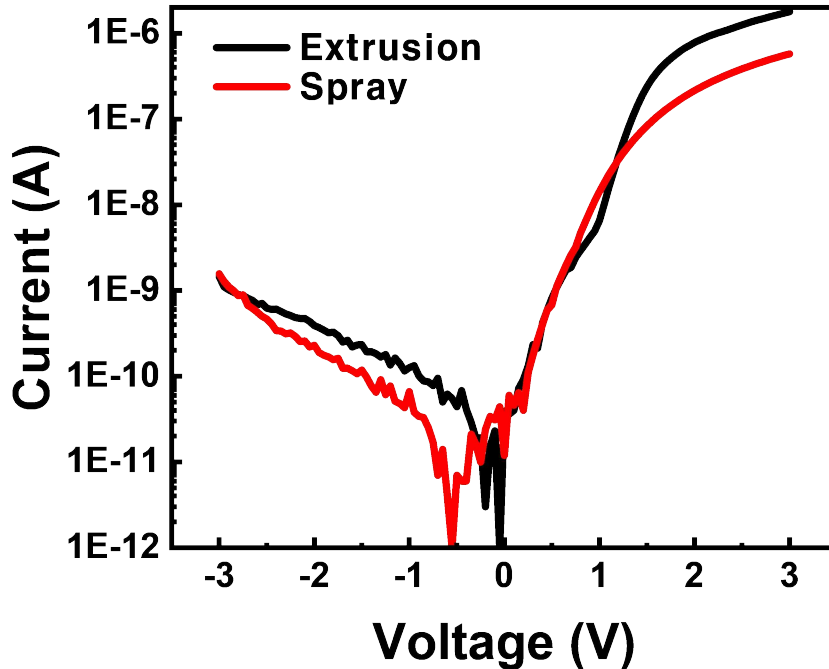


Fig. 21 Comparison of I-V characteristics between extrusion-printed photodetectors and spray-printed photodetectors

프린팅 조건에 맞춰 제작된 소자들에 대한 성능 평가를 진행하였다. 먼저 광활성층이 평균 두께 200nm로 압출 프린팅 방식으로 프린팅 된 소자와 스프레이 방식으로 프린팅 된 소자에 -3V에서 3V의 전압을 가해 전류를 측정하여 Log 스케일로 그래프를 생성하였다. 그래프를 Log 스케일로 생성한 이유는 Linear 스케일로 생성된 I-V 커브는 마이너스 전압에서 전류의 크기의 변화가 미세하기 때문에 Log 스케일로 변경하여 전류의 변화를 눈에 띄게 확인하기 위함이다. 생성된 I-V 커브는 Fig. 21의 그래프와 같이 두 가지 방식이 비슷한 수준의 성능 특성을 나타내는 것을 확인하였다.

압출 프린팅 방식과 스프레이 프린팅 방식으로 포토디텍터를 제작했을 때 유사한 성능 특성을 나타내는 것을 확인한 후, 박막의 불균일함이 여러 개의 소자

를 만들었을 때 소자 성능에 영향을 미치지 확인하기 위해 압출 방식과 스프레이 방식으로 프린팅되어 제작된 여러 개의 소자에 대한 성능 재현성을 확인하였다.

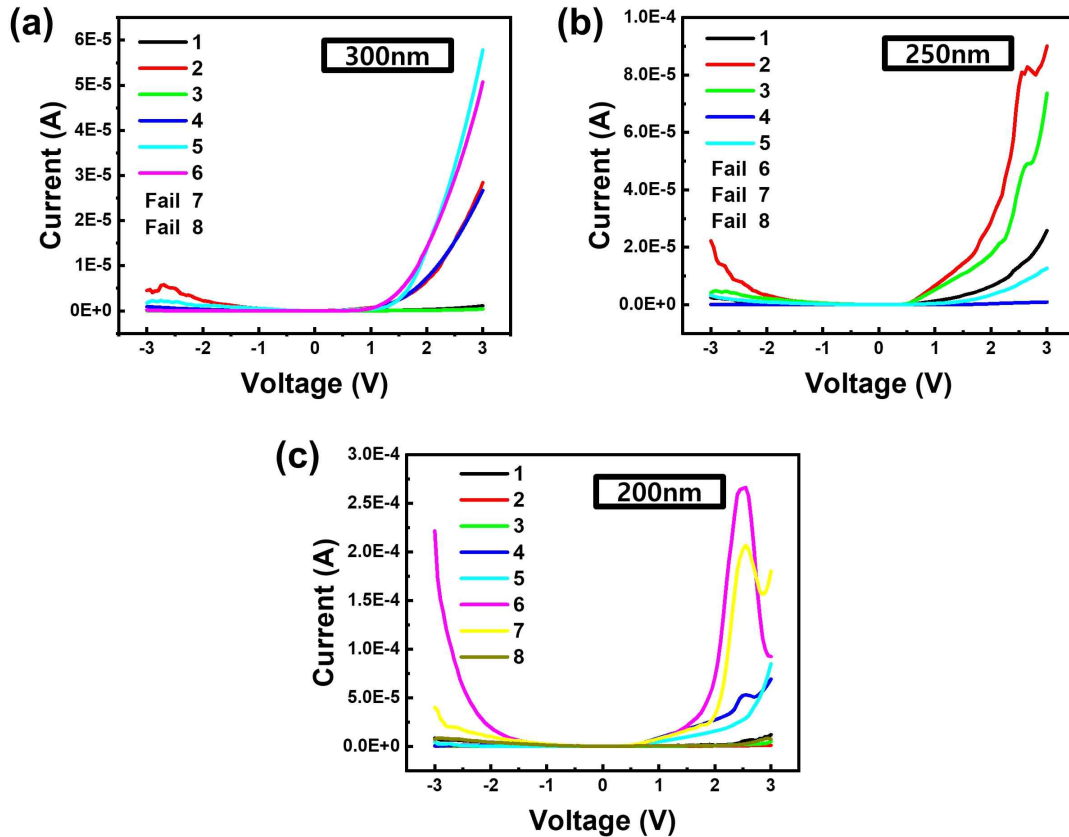


Fig. 22 Performance reproducibility of devices fabricated by extrusion printing for various photoactive layer ink concentration ratios. Chlorobenzene: (P3HT:PCBM) (a)4:1, (b)7:1, (c)10:1

먼저 압출 프린팅 방식으로 프린팅하여 소자를 제작하였다. 압출 프린팅 방식은 Drop casting 방식으로 프린팅되기 때문에 프린팅 공정을 달리하여 두께를 조절할 수 없고 잉크의 농도나 점도를 조절하여 액적의 두께를 조절해야 한다. 그래서 광활성층 잉크를 클로로벤젠과 여러 비율로 희석해 농도를 조절해서 농도 별로 프린팅을 진행하여 농도 별 두께를 확인해 보았을 때, 4:1 비율은 평균 300 nm, 7:1 비율은 평균 250 nm, 10:1 비율은 평균 200 nm 로 확인되었다.

두께를 확인 후 농도 별로 소자를 8개씩 제작하여 Dark 상태에서 -3V에서 3V의 전압을 가해 성능을 확인해 본 결과, Fig. 22의 Linear 그래프와 같이 같은 조건으로 제작된 소자들 사이에서도 성능 편차가 상당히 큰 것을 확인하였다. 압출 프린팅 방식에서 발생하는 커피 링 현상으로 인해 랜덤한 커피 링이 발생하면서 두께 편차가 증가하게 되어 불균일한 박막을 형성해 이러한 결과를 초래한 것으로 예상된다.

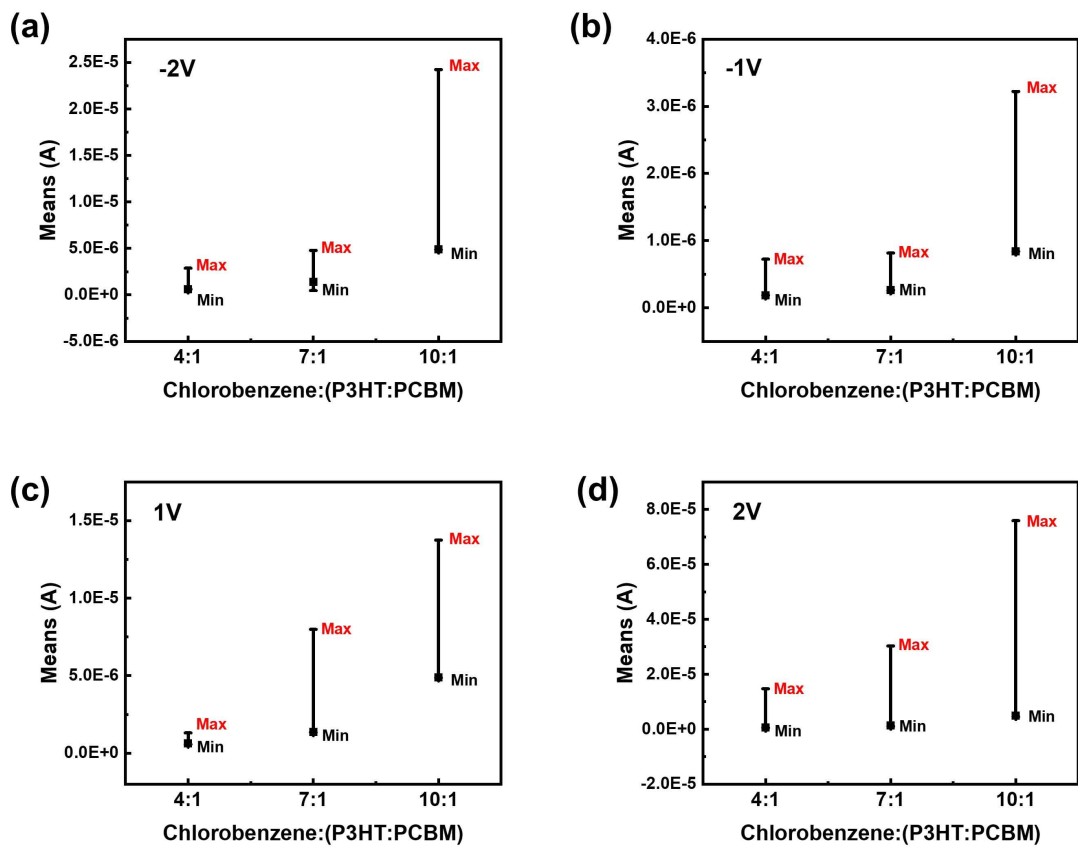


Fig. 23 Standard deviation of performance of extrusion printing devices at different voltage levels. (a)-2V, (b)-1V, (c)1V, (d)2V

Fig. 23는 Fig. 22의 농도 별 성능 그래프에 대한 표준편차를 나타낸다. (a)는 -2V, (b)는 -1V, (c)는 1V, (d)는 1V에서의 압출 프린팅 된 포토디텍터의 성능에 대한 표준편차이다. 희석된 농도 별로 확인해 보았을 때, 희석 농도가 가장 옅은 10:1 농도가 성능의 편차가 가장 큰 것을 확인할 수 있는데, 이는 점도가

가장 낮기 때문에 커피 링 현상이 더 두드러지게 발생하여 나타난 결과로 예상할 수 있다. 이 결과를 통해 활성층을 압출 프린팅 방식으로 제작한 포토디텍터는 불균일한 활성층 박막으로 인해 소자가 일정한 성능을 나타내지 못해 재현성이 없는 모습을 확인할 수 있었다.

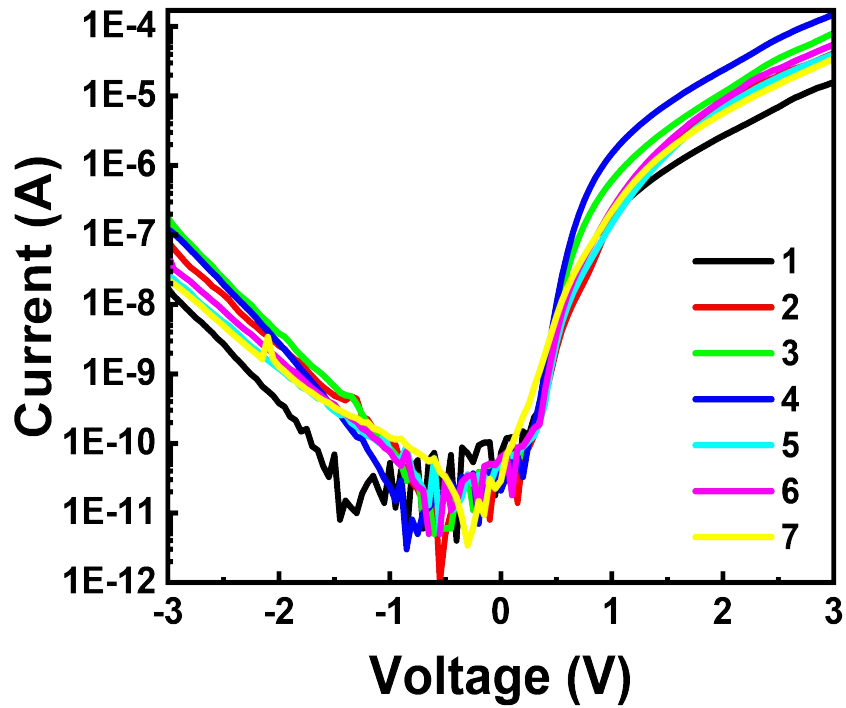


Fig. 24 Performance reproducibility of spray-printed devices

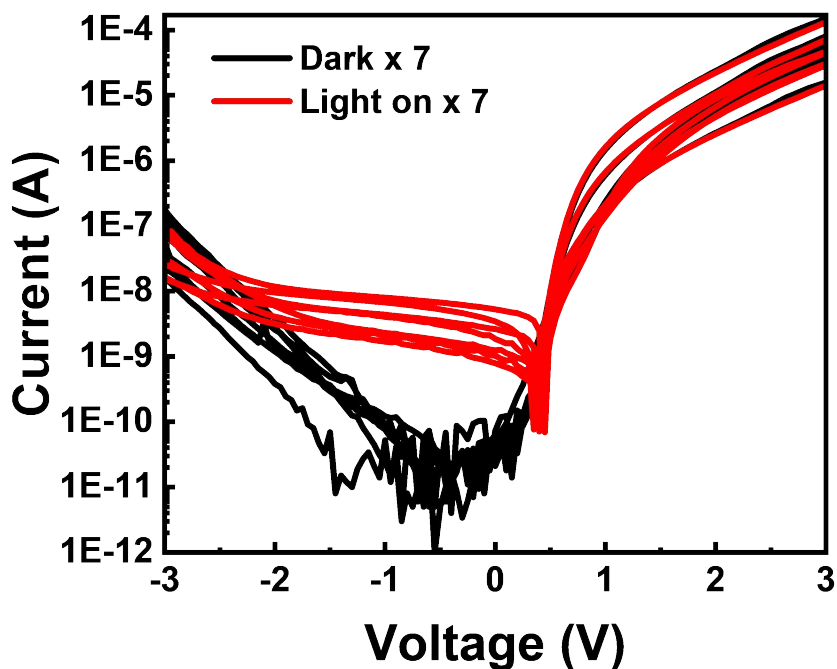


Fig. 25 Optical response for spray-printed devices

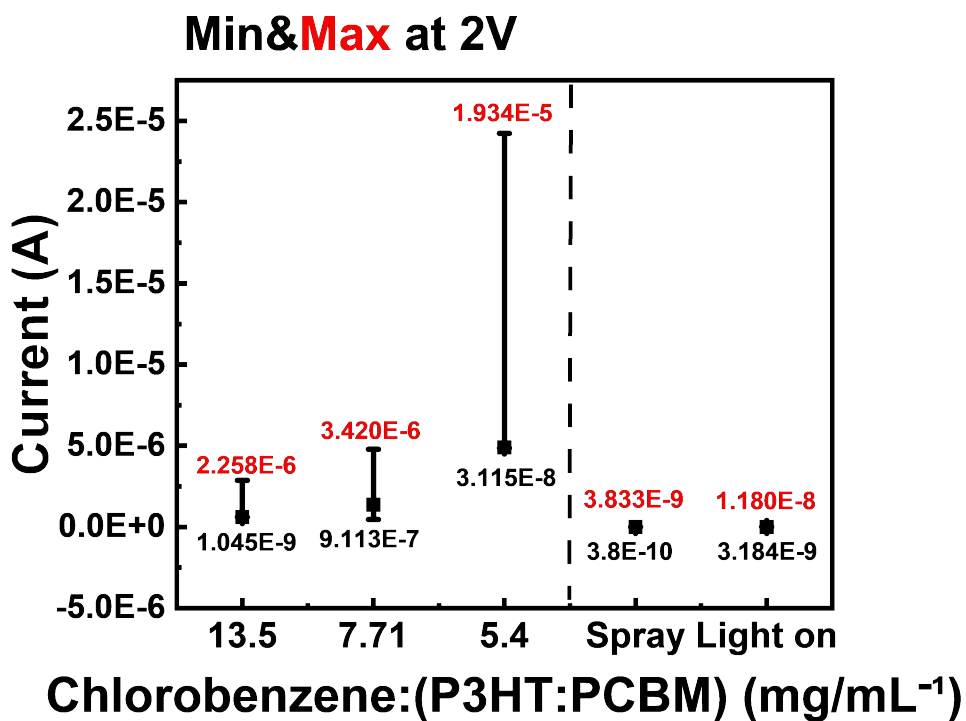


Fig. 26 Standard deviation comparison of performance reproducibility between extrusion and spray printing devices

압출 프린팅과 마찬가지로 스프레이로 프린팅으로 제작된 소자의 성능 재현성을 확인해보았다. 스프레이 프린팅 된 활성층 잉크의 농도는 압출 프린팅 방식에 사용된 잉크의 농도와 동일하게 1:4 농도를 사용했고, 300 nm 두께로 프린팅하기 위해 분사시간은 60초로 선정하였다. 제작된 7개의 소자를 Dark 상태에서 $-3\text{ V} \sim 3\text{ V}$ 사이의 전압을 가해 I-V 커브를 Log 스케일로 나타내어 확인해보았을 때, Fig. 24과 같이 7개의 소자가 비슷한 레벨의 성능을 보여주는 I-V 특성을 나타내어 스프레이 프린팅 방식으로 여러 개의 소자를 제작했을 때 성능 재현성이 있음을 확인하였다.

다음으로 같은 7개 소자에 대해 백색 LED 빛을 비추 빛에 대한 광 반응성을 확인해 보았을 때, Fig. 25의 그래프로 알 수 있듯이 빛에 대한 반응성 또한 여러 개의 소자가 유사한 성능을 나타내는 모습을 보여주어 스프레이 프린팅으로 활성층을 제작한 포토디텍터의 성능 재현성을 확인하였다. 압출 프린팅 된 소자와 스프레이 프린팅 된 소자들의 편차를 Fig. 26의 Linear 그래프로 그려진 포토디텍터의 성능에 대한 표준편차 그래프로 비교해 보았을 때, 압출 프린팅 된 소자의 성능 편차보다 현저히 낮은 편차를 나타내어 스프레이 프린팅 된 소자의 우수한 재현성을 확인할 수 있었다.

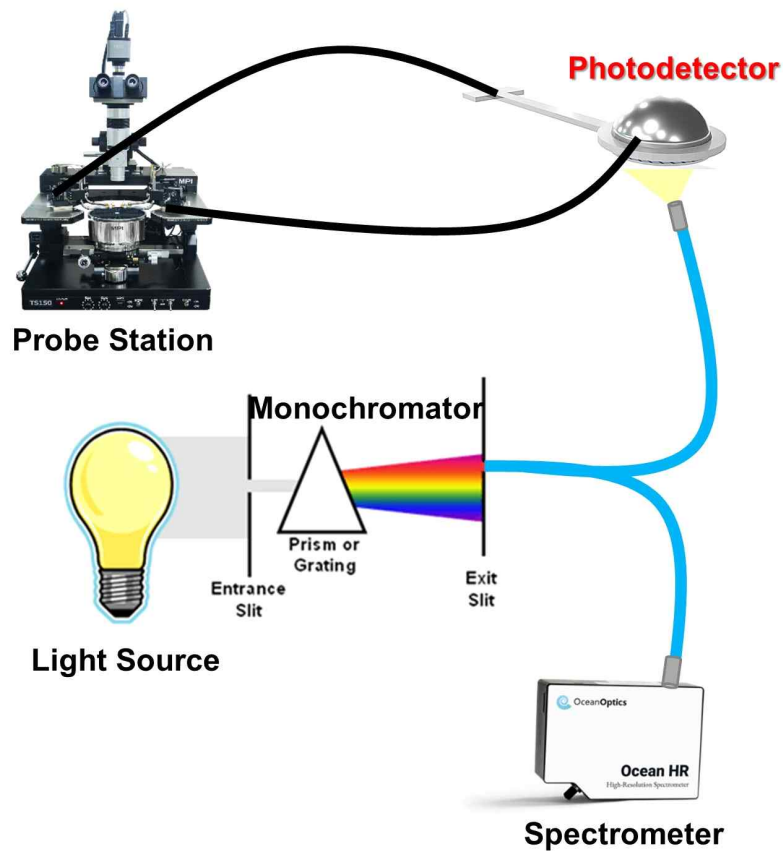


Fig. 27 Measurement setup for measuring optical response performance

스프레이 방식으로 제작된 소자의 단색광에 대한 광 반응성 측정은 Fig. 27의 개략도와 같이 진행되었다. 측정 구조는 광원을 Monochromator(Newport, Inc)에서 단색광으로 분광한 광을 두 갈래로 나누어지는 Optical Fiber(Oceaninsight, Inc)에 연결하여 한쪽 Fiber에서는 Spectrometer (Oceaninsight, Inc)로 분광 스펙트럼을 측정하고 다른 한쪽 Fiber에서 나오는 빛은 포토디텍터에 비취 그에 대한 단색광 반응을 측정하는 구조이다. Optical Fiber와 측정 파장에 대한 정확성을 확인하기 위해 Photodetector(Thorlab, Inc)가 연결된 Powermeter(Thorlab, Inc)로 Optical Fiber를 통해 나오는 파장 별 빛에 대한 Power를 측정하였다.

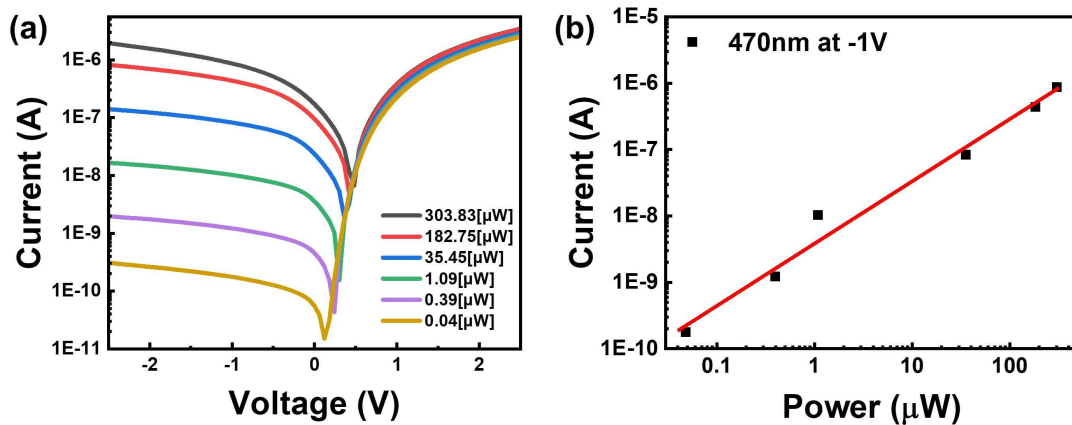


Fig. 28 Photodetector optical response. (a) responsiveness of the photodetector to 470[nm] monochromatic light, (b) photocurrent at -1V at 470nm/300 watts

470 nm의 파장에서 ND Filters(Thorlabs. Inc)를 사용하여 빛의 세기를 조절하여 빛의 Power별로 포토디텍터에 빛을 비춘 상태에서 -3V 에서 3V 전압을 가해 I-V 특성을 측정한 그래프를 Fig. 28 (a)에 나타내었다. 총 6개의 필터를 사용하였으며, 각각의 필터는 기존 빛의 Power의 90%, 50%, 10%, 1%, 0.1%, 0.01%로 투과된다. 제작된 포토디텍터는 470 nm에서 303.83 μW의 강한 빛의 세기와 0.0483 μW의 아주 미세한 빛의 세기에 대해서도 뚜렷한 반응을 보여주는 것을 확인할 수 있다. Fig. 28 (b)는 -1 V에서의 광전류를 확인하여 빛의 Power의 증가에 따라 광 전류가 선형적으로 증가하는 모습을 나타낸다.

3. 3D 스프레이 프린팅을 활용한 곡면형 포토디텍터 제작

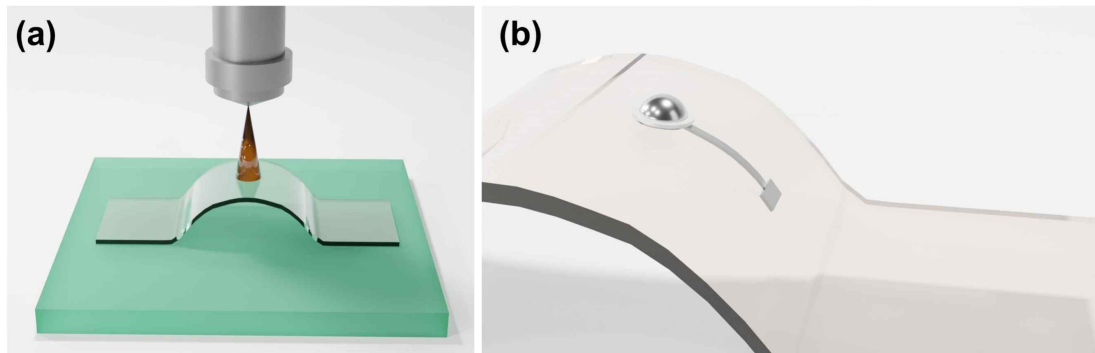


Fig. 29 Printing on semi-cylindrical substrates. (a) image of spray printing on a semi-cylindrical curved substrate, (b) photodetector printing on a semi-cylindrical curved substrate.

곡면 프린팅은 먼저 반원통형의 곡면 기판 위에 진행하였다. 최종 제작 목표인 반구형 멀티 포토디텍터는 반구의 안쪽에 프린팅하여 볼록형 포토디텍터를 제작하는 것이 목적이다. 하지만 볼록형과 오목형 모두 곡면 기판 프린팅 특성에 있어서는 유사한 특성을 보일 것이기 때문에 먼저 곡면 기판 위에서 프린팅 가능 여부를 확인하기 위해 비교적 프린팅이 용이한 오목형으로 프린팅을 진행하였다. 기판은 125 μm 의 PEN 기판을 사용하여 지름 3cm 반구의 곡률과 동일하게 기판을 구부려 곡면 기판을 제작하였다. Fig 29 (a)는 반원통형 기판에 프린팅하는 이미지를, (b)는 반원통형 기판 위에 제작된 포토디텍터의 구상도를 나타내고 있다. 곡면형 소자를 제작하기 전에 곡면 기판 위에서도 압출 프린팅 방식과 스프레이 프린팅 방식의 박막 균일성을 비교해 보았다. 박막의 두께는 Surface Profiler Nanoview(Nano system. Inc)를 사용하여 기판 위에 프린팅 된 박막을 스캔하여 두께를 측정하였다.

3.1 프린팅 방식 별 곡면 박막 균일성 비교

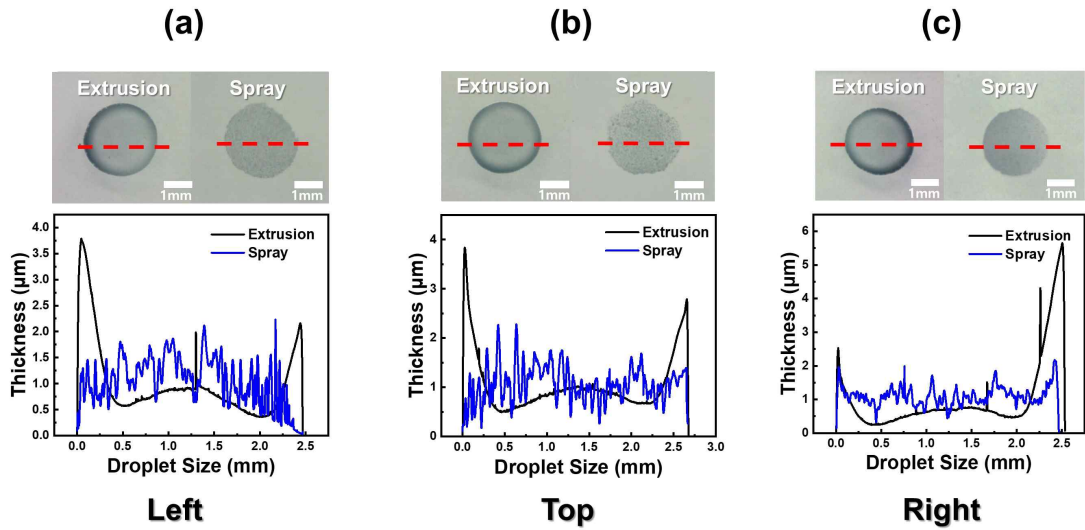


Fig. 30 Thickness comparison of PEDOT:PSS thin films printed on curved substrates. (a) left side of curved substrates, (b) top of curved substrates, (c) right side of curved substrates

먼저 PEDOT:PSS의 두께를 비교해보았다. 압출 방식은 평면에서와 마찬가지로 Drop casting 방식으로 프린팅했고, 스프레이 방식은 기판과 같은 형태의 마스크를 씌운 상태에서 프린팅 할 부분과 수직이 되게 스프레이 헤드의 각도를 조절하여 프린팅을 진행하였다. 프린팅 결과를 확인해보았을 때, Fig. 30의 (b)의 상단에 프린팅 된 박막은 압출과 스프레이 모두 평면과 유사한 박막 특성을 보여주었다. 하지만 Fig. 30의 (a), (c)에서 볼 수 있듯이, 곡면의 왼쪽과 오른쪽 사이드 부분에서는 압출 방식으로 프린팅 된 박막은 중력에 의해 액적의 처짐이 발생하여 기울기가 심한 쪽에 더 진한 커피 링을 남긴 것을 확인할 수 있었다. 반면 스프레이 방식은 미세 입자로 분사되어 분사된 입자의 증발이 빠르기 때문에 곡면에서도 액적이 곡률에 의한 영향을 받지 않은 박막의 두께 상태를 확인할 수 있었다. 하지만 평면에서와 마찬가지로 실리콘으로 절연할 부분을 제외한 가운데 부분은 스프레이 방식으로 프린팅 된 박막보다 균일한 박막을 형성하였다. 평면과 동일하게 실리콘 절연을 사용할 것이기 때문에 PEDOT:PSS 프린팅은 압출 프린팅 방식을 선정하였다.

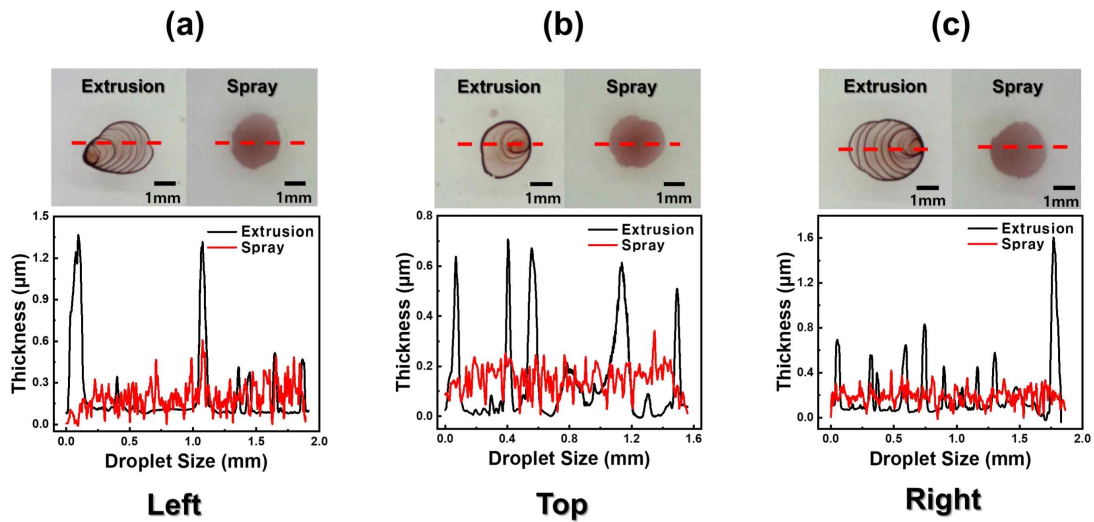


Fig. 31 Thickness comparison of P3HT:PCBM thin films printed on curved substrates. (a) left side of curved substrates, (b) top of curved substrates, (c) right side of curved substrates

P3HT:PCBM도 반원통형 기관 위에서 압출 방식과 스프레이 방식으로 프린팅을 진행해 보았다. Fig. 31의 (b)의 상단에 프린팅 된 박막은 압출과 스프레이 모두 평면과 유사한 박막 특성을 나타내었는데, Fig. 31의 (a)와 (c)를 확인해보면 곡면의 사이드 부분에서는 압출 방식으로 프린팅 된 박막은 중력에 의해 액적이 아래로 커피 링 자국을 남기며 변형되는 모습을 보였다. 기관의 기울기가 큰 부분일수록 박막 두께도 가장 두꺼운 모습을 통해 곡면 기관에서 액적의 형태를 유지하지 못하는 모습을 확인하였다. 그리고 압출 방식에서 PEDOT:PSS는 액적의 건조가 느려 가장자리의 커피 링 부분만 두께가 두꺼운 반면, P3HT:PCBM은 액적의 건조가 매우 빠르고 점도가 낮아 액적이 이동하면서 커피 링 자국을 남겨 변형이 더 눈에 띄게 보이는 것을 확인할 수 있다. 반면 스프레이 방식으로 프린팅 된 박막은 미세한 입자로 프린팅되어 빠르게 증착되기 때문에 변형이 적은 균일한 박막을 얻을 수 있음을 확인하였다. 이러한 결과를 통해 광활성층인 P3HT:PCBM은 평면과 곡면 모두 스프레이 방식이 압출 방식보다 더 균일한 박막을 형성할 수 있음을 입증하였다. 또한 건조가 빠른 잉크일수록 스프레이 프린팅 방식에 더 적합함을 확인하였다.

3.2 곡면 기판 프린팅 과정

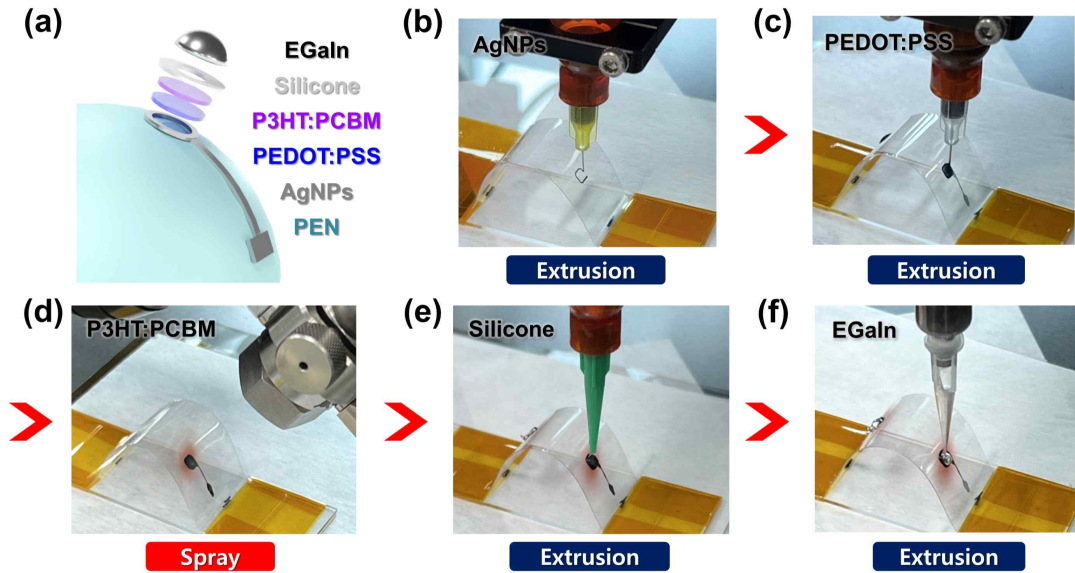


Fig. 32 Printing process for each photodetector layer on a curved substrate. (a) semi-cylindrical photodetector structure, (b) AgNP, (c) PEDOT:PSS, (d) P3HT:PCBM, (e) silicon, (f) EGaIn

박막 특성을 비교한 결과를 통해 광활성층을 스프레이 프린팅 방식으로 프린팅하여 반원통형 곡면 기판 위에 포토디텍터를 제작하였다. Fig. 32의 (a)부터 (f)까지의 이미지는 레이어 별로 프린팅을 진행하는 프린팅 과정을 보여주고 있다. 프린터의 Rotation Head에 압출 헤드와 스프레이 헤드를 설치해 헤드를 회전시켜 번갈아 프린팅 할 수 있도록 세팅하고, 프린터 내부를 질소 가스로 채워 질소상태 내에서 프린팅을 진행하였다. 프린팅 조건은 평면기판 프린팅에서 사용된 노즐과 압력을 동일하게 사용하였고, AgNPs와 PEDOT:PSS는 기판에 열을 가해 어닐링을 진행하여야 하기 때문에 곡면 기판 온도 제어 방식을 고려하여 프린팅을 진행하였다. 빠르고 간편한 열전도 방식을 사용하기 위해 알루미늄 호일로 곡면 기판 하단을 채울 수 있는 알루미늄 블럭을 제작하여 그 위에 PEN 기판을 놓고 프린팅 한 후 열 어닐링을 진행하였다. 스프레이는 곡면 기판에 맞춰 프린팅 할 곡면의 위치와 일치하는 각도로 헤드를 기울인 채로 프린팅을 진행하였다.

3.3 특성 평가

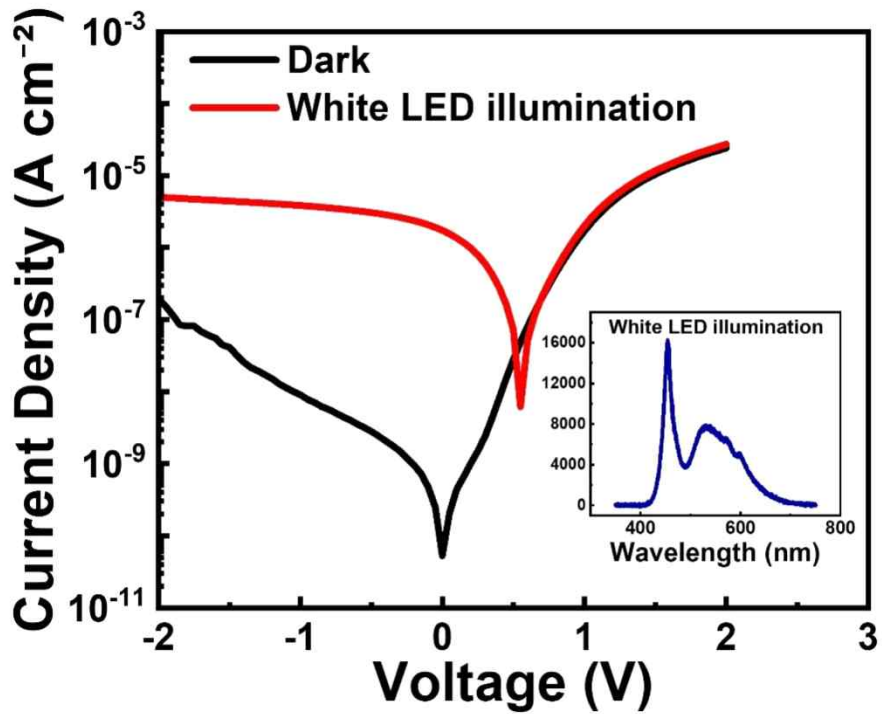


Fig. 33 Optical response of spray-printed uniaxial devices. (inset. wavelength of white LED light)

반원통형 위에 프린팅 된 소자에 대한 성능을 확인하기 위해 곡면 소자 상태 그대로 프로브스테이션에 연결하여 -2V에서 2V 사이의 전압을 가해 전류를 측정하여 전류 밀도 값으로 그래프를 나타내보았다. Fig 33은 측정된 I-V 특성 그래프를 보여주고 있다. Dark 상태에서 측정된 I-V 특성과 백색 LED로 빛을 비춘 I-V 특성 그래프를 비교해 보았을 때 암 전류에 비교하여 높은 광 전류를 나타내는 것이 확인되었다.

4. 3D 스프레이 프린팅을 활용한 반구형 멀티 포토디텍터 제작

4.1 멀티 포토디텍터 구조

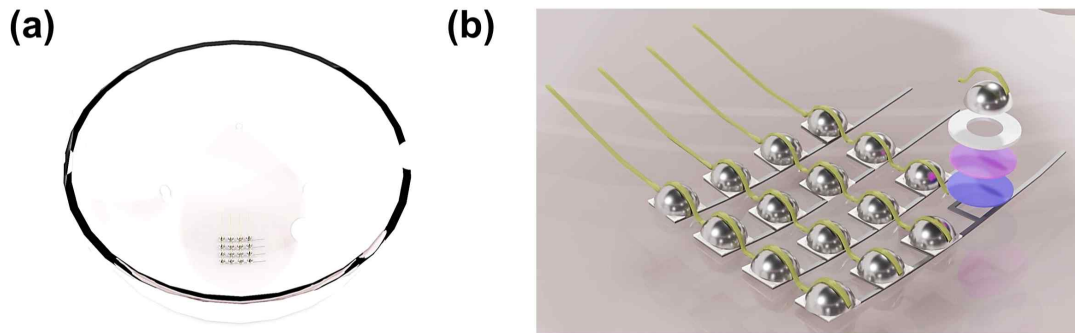


Fig. 34 Structure of a hemispherical multi photodetector. (a) printed multi photodetector concept image, (b) schematic diagram of the multi photodetector structure.

앞서 제작된 포토디텍터의 최적화 된 프린팅 조건들을 기반으로 이미지 센서로 활용될 수 있도록 하기 위해 반구형 곡면 기판 위에 매트릭스 구조의 멀티 포토디텍터를 제작하였다. Fig. 34 (a)는 멀티 포토디텍터의 구상 이미지를, (b)는 멀티 포토디텍터의 구조 개략도를 보여주고 있다. 기판은 지름 11 cm의 반구형 Polyethylene terephthalate(PET) 기판이 사용되었으며, 싱글 포토디텍터 픽셀을 구성하는 레이어는 앞서 제작된 포토디텍터와 동일한 구조로 제작되었다. 바닥전극이 연결된 4 픽셀의 포토디텍터가 4줄 프린팅되어 4x4 배열로 16개의 매트릭스 구조를 형성하고 상단 전극을 연결하여 한 축씩 선택하여 측정하기 위해 Conductive Epoxy를 사용하여 프린팅 된 EGaIn 위로 4 픽셀을 한 축씩 연결해 소자를 완성하였다.

4.2 프린팅 과정

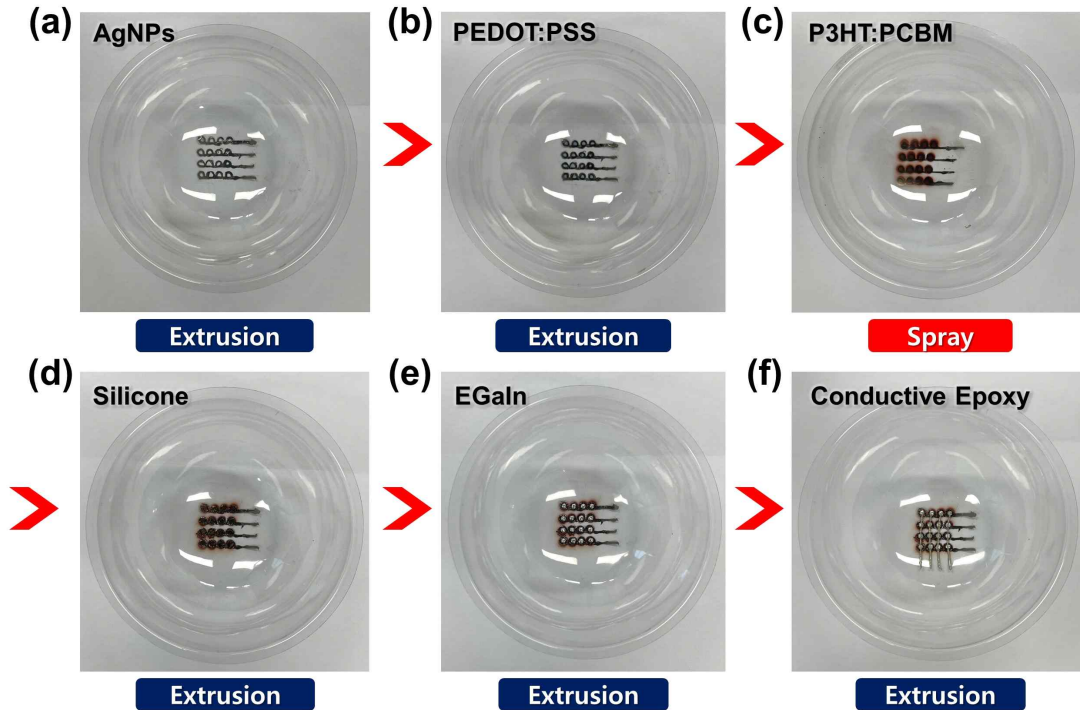


Fig. 35 Printing process for each photodetector layer on a hemispherical substrate. (a) AgNPs, (b) PEDOT:PSS, (c) P3HT:PCBM, (d) silicon, (e) EGaIn, (f) conductive epoxy

Fig. 35은 반구형 곡면 기판 위에 멀티 포토디텍터를 제작하는 레이어 별 프린팅 과정을 보여주고 있다. 반원통형 프린팅과 마찬가지로 프린터의 Rotation Head에서 헤드를 회전시켜 번갈아 프린팅 할 수 있도록 장비를 구성하고, 반구형 기판의 모양과 일치하도록 입력될 G-code 좌표를 디자인하였다. 프린팅 조건은 평면기판 프린팅에서 사용된 노즐과 압력을 동일하게 사용하였고, 스프레이는 박막 균일성을 높이기 위해 동일 기판을 사용하여 구멍을 뚫어 마스크를 제작해 마스크를 씌운 채로 프린팅을 진행하였다.

4.3 특성 평가

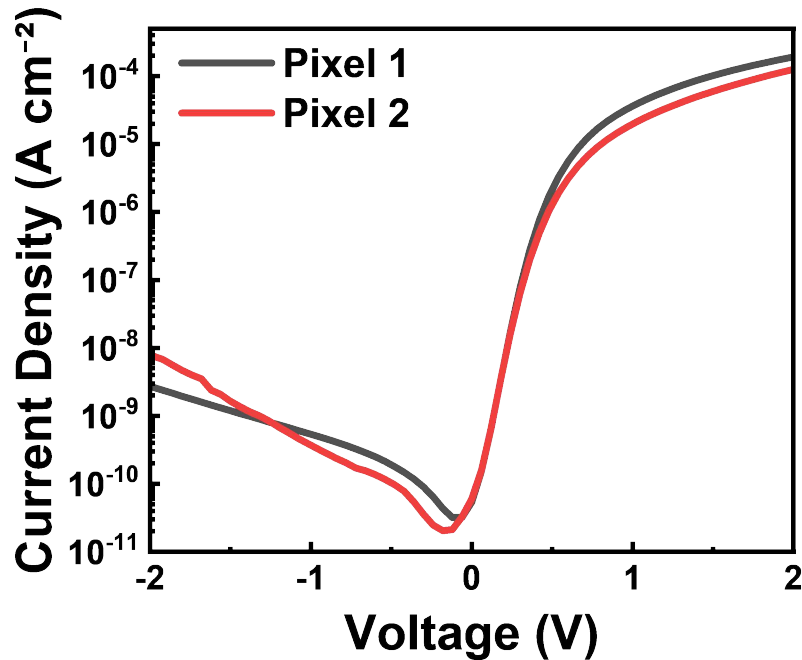


Fig. 36 I-V characteristics of one element of the fabricated multi photodetector

제작된 반구형 멀티 포토디텍터의 광 반응을 확인하기 위해 Dark 상태에서 개별 포토디텍터들에 대한 I-V 특성을 측정하였다. Fig. 36은 멀티 포토디텍터의 개별 픽셀들에 대한 Dark 상태에서의 암전류 그래프를 나타내고 있다. 앞서 평면과 반원통형 곡면 위에 제작된 포토디텍터와 마찬가지로 포토다이오드에서 나타나는 일반적인 I-V 커브를 나타내었으며, 개별 포토디텍터들이 모두 약 5 nA 수준의 암전류를 나타내어 제작된 포토디텍터들의 유사한 성능을 확인할 수 있다.

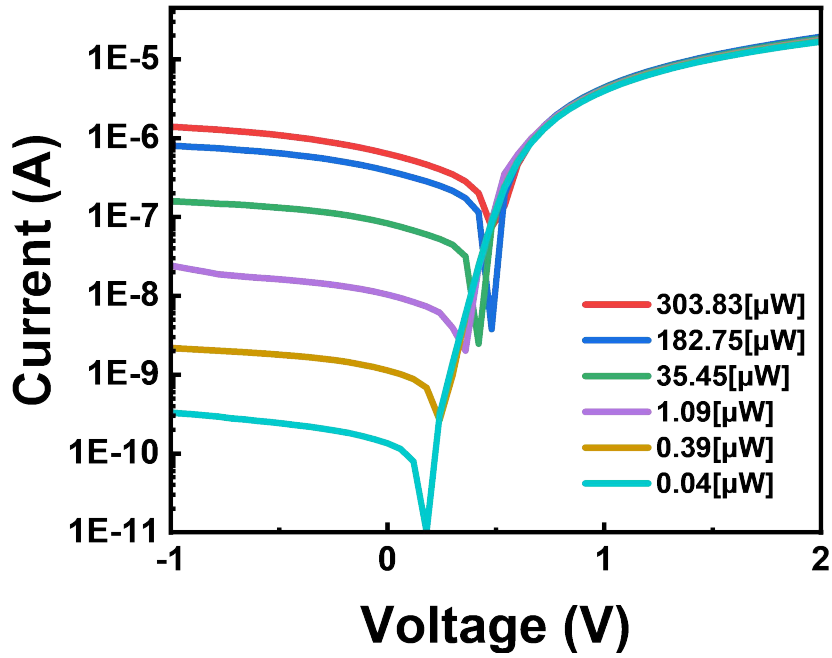


Fig. 37 Responsiveness by power of 470nm monochromatic light to individual photodetector

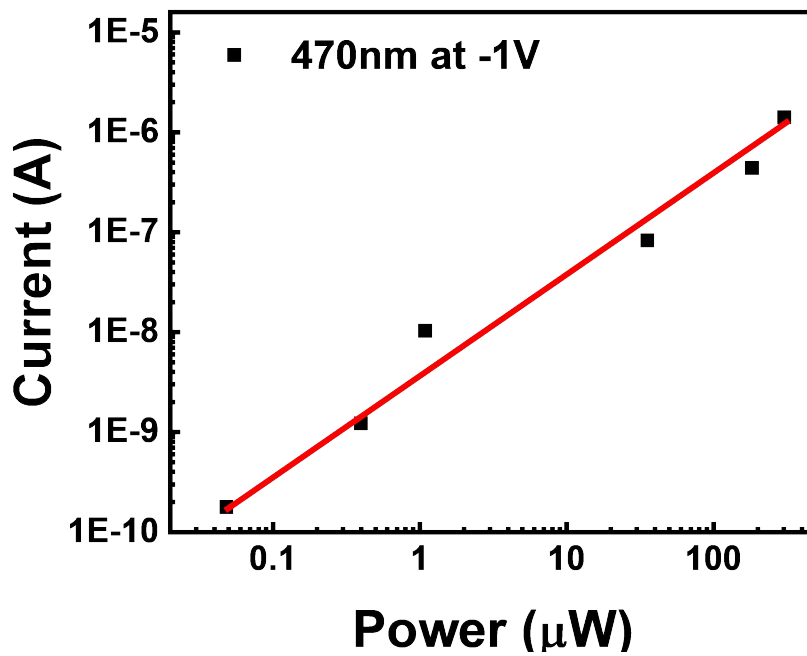


Fig. 38 Linear photocurrent at -1V at 470nm/300 watts

I-V 특성을 확인한 후, 단색광에 대한 광 반응을 확인하였다. 제작된 개별 포토디텍터 픽셀에 Monochromator에 연결된 Optical fiber로 300 watts, 470 nm의 단색광을 비추고 6가지의 ND filter를 사용하여 Power를 조절해 빛의 세기 별로 단색광에 대한 반응을 측정하였다. -1 V에서 2 V까지 전압을 가해 전류를 측정하여 Log 스케일로 그래프를 표현해보았을 때, Fig. 37 그래프에서 나타났듯이 Power의 세기에 따라 전류가 증가하는 모습을 확인할 수 있었다. 그리고 -1 V에서 측정된 광 전류 값을 비교해보았을 때 Power의 세기에 따라 광 전류 값이 선형적으로 증가하는 모습을 확인할 수 있었다.(Fig. 38) 이러한 결과를 통해 반구형 기판에 제작된 매트릭스 구조의 포토디텍터에 대한 광 검출 성능을 확인하여 곡면 위에 제작된 포토디텍터가 광 소자로 기능할 수 있음을 확인하였다.

III. 결 론

본 연구에서는 3D 스프레이 프린팅을 활용하여 곡면형 기판 위에 전자 소자를 제작하였다. 이를 위해 먼저 기존 압출 프린팅 방식과 스프레이 프린팅 방식으로 활성층의 박막 특성을 비교하고 싱글 포토디텍터를 제작하여 프린팅 된 박막의 균일성과 박막 균일성이 광 전자 소자의 성능에 미치는 영향을 평가하였다. 결과적으로 점도가 낮은 액체 기반의 활성층 잉크를 사용하여 비교했을 때 압출 기반의 프린팅 방식은 커피 링 현상으로 인한 불균일한 박막 형성 문제가 도드라졌으나, 스프레이 기반의 프린팅 방식은 미세한 입자로 분사되어 균일한 박막 형성이 가능함을 확인하여 스프레이 프린팅 방식이 압출 프린팅 방식보다 균일성 측면에서 우위라는 것을 실험적으로 입증하였다.

더불어 곡면형 전자소자 제작을 위해 반원통형 기판 위에 스프레이 프린팅 방식을 활용하여 포토디텍터를 제작해보았을 때, 반원통형 싱글 포토디텍터의 제작에서도 스프레이 기반의 프린팅 방식이 곡면 기판에서 더 향상된 성과를 보여주었다. 압출 기반의 프린팅 방식은 액적 이동 문제로 곡면에서의 불균일한 형성이 두드러지게 나타났지만, 스프레이 프린팅 방식에서는 균일한 박막 형성이 가능하며 곡면에서도 안정적인 성능을 보여주었다.

앞선 결과를 바탕으로, 최종적으로 반구형 기판 위에 여러 개의 포토디텍터를 배열하여 반구형 멀티 포토디텍터를 제작하였다. 제작된 멀티 포토디텍터는 우수한 광 검출 성능을 보여주어 3D 스프레이 프린팅 방식을 활용하여 곡면형 기판 위에 박막 균일성을 높인 전자소자를 효율적으로 제작할 수 있음을 확인하였다. 연구 결과는 3D 프린팅 기술의 전자소자를 제작하는 방법에 대한 장점을 강조하며, 스프레이 기반의 프린팅 방식이 복잡한 형상의 전자 소자를 제작하고자 할 때 효과적인 방법임을 보여주고, 광전자 소자와 이미지 센서 제작 분야에서 3D 프린팅이 적용될 경우 더 나은 성능과 안정성을 기대할 수 있음을 시사한다. 향후 연구에서는 이러한 실험적 결과를 바탕으로 실제 응용 분야에서의 활용 가능성을 탐구하고, 더욱 최적화 된 3D 프린팅 기술을 통해 더 복잡하고 효율적인 곡면형 이미지 센서를 제작하는 연구가 필요할 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. Lee, J.-U. and S.-M. Yu, *Analytic Design Procedure of Three-mirror Telescope Corrected for Spherical Aberration, Coma, Astigmatism, and Petzval Field Curvature*. Journal of the Optical Society of Korea, 2009. 13(2): p. 184-192.
2. Chung, T., et al., *Mining the Smartness of Insect Ultrastructures for Advanced Imaging and Illumination*. Advanced Functional Materials, 2018. 28(24): p. 1705912.
3. Lee, G.J., W.I. Nam, and Y.M. Song, *Robustness of an artificially tailored fisheye imaging system with a curvilinear image surface*. Optics & Laser Technology, 2017. 96: p. 50-57.
4. Reiley, D.J. *Folded zoom lenses - a review of patent literature*. in *International Optical Design Conference*. 2014. Optica Publishing Group.
5. Gao, W., et al., *Recent advances in curved image sensor arrays for bioinspired vision system*. Nano Today, 2022. 42: p. 101366.
6. Dumas, D., et al., *Infrared camera based on a curved retina*. Optics Letters, 2012. 37(4): p. 653-655.
7. Dumas, D., et al., *Curved focal plane detector array for wide field cameras*. Applied Optics, 2012. 51(22): p. 5419-5424.

8. Campbell, T., et al., *Could 3D printing change the world*. Technologies, Potential, and Implications of Additive Manufacturing, Atlantic Council, Washington, DC, 2011. 3: p. 1-16.
9. Espera, A.H., et al., *3D-printing and advanced manufacturing for electronics*. Progress in Additive Manufacturing, 2019. 4(3): p. 245-267.
10. Park, Y.-G., et al., *High-Resolution 3D Printing for Electronics*. Advanced Science, 2022. 9(8): p. 2104623.
11. Shahrubudin, N., T.C. Lee, and R. Ramlan, *An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications*. Procedia Manufacturing, 2019. 35: p. 1286-1296.
12. Tan, H.W., et al., *3D printed electronics: Processes, materials and future trends*. Progress in Materials Science, 2022. 127: p. 100945.
13. Camposeo, A., et al., *Additive Manufacturing: Applications and Directions in Photonics and Optoelectronics*. Advanced Optical Materials, 2019. 7(1): p. 1800419.
14. Wu, H., et al., *Fabrication Techniques for Curved Electronics on Arbitrary Surfaces*. Advanced Materials Technologies, 2020. 5(8): p. 2000093.
15. Rich, S.I., et al., *Well-rounded devices: the fabrication of electronics on curved surfaces - a review*. Materials Horizons, 2021. 8(7): p. 1926-1958.

16. Zhang, Y., et al., *Printing, folding and assembly methods for forming 3D mesostructures in advanced materials*. Nature Reviews Materials, 2017. 2(4): p. 17019.
17. Witomska, S., et al., *Production and Patterning of Liquid Phase - Exfoliated 2D Sheets for Applications in Optoelectronics*. Advanced Functional Materials, 2019. 29(22): p. 1901126.
18. Saadi, M.A.S.R., et al., *Direct Ink Writing: A 3D Printing Technology for Diverse Materials*. Advanced Materials, 2022. 34(28): p. 2108855.
19. Deegan, R.D., et al., *Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops*. Nature, 1997. 389(6653): p. 827-829.
20. Li, Y., et al., *From coffee rings to coffee eyes*. Soft Matter, 2015. 11(23): p. 4669-4673.
21. Kim, H., et al., *Numerical simulation of the coffee-ring effect inside containers with time-dependent evaporation rate*. Theoretical and Computational Fluid Dynamics, 2022. 36(3): p. 423-433.
22. Mampallil, D. and H.B. Eral, *A review on suppression and utilization of the coffee-ring effect*. Advances in Colloid and Interface Science, 2018. 252: p. 38-54.
23. Soltman, D. and V. Subramanian, *Inkjet-Printed Line Morphologies and Temperature Control of the Coffee Ring Effect*. Langmuir, 2008. 24(5): p. 2224-2231.

24. Zhang, G., et al., *Critical Size/Viscosity for Coffee-Ring-Free Printing of Perovskite Micro/Nanopatterns*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022. 14(12): p. 14712-14720.
25. Du, Z., et al., *Controlling the polarity and viscosity of small molecule ink to suppress the contact line receding and coffee ring effect during inkjet printing*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020. 602: p. 125111.
26. Giroto, C., et al., *Exploring spray coating as a deposition technique for the fabrication of solution-processed solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009. 93(4): p. 454-458.
27. Biele, M., et al., *Spray-Coated Organic Photodetectors and Image Sensors with Silicon-Like Performance*. Advanced Materials Technologies, 2019. 4(1): p. 1800158.
28. Tedde, S.F., et al., *Fully Spray Coated Organic Photodiodes*. Nano Letters, 2009. 9(3): p. 980-983.
29. Reale, A., et al., *Spray Coating for Polymer Solar Cells: An Up-to-Date Overview*. Energy Technology, 2015. 3(4): p. 385-406.
30. Chow, P.C.Y. and T. Someya, *Organic Photodetectors for Next-Generation Wearable Electronics*. Advanced Materials, 2020. 32(15): p. 1902045.
31. Baeg, K.-J., et al., *Organic Light Detectors: Photodiodes and Phototransistors*. Advanced Materials, 2013. 25(31): p. 4267-4295.

32. Xie, C. and F. Yan, *Flexible Photodetectors Based on Novel Functional Materials*. *Small*, 2017. 13(43): p. 1701822.
33. Sancaktar, E. and L. Bai *Electrically Conductive Epoxy Adhesives*. *Polymers*, 2011. 3, 427–466 DOI: 10.3390/polym3010427.
34. Dawar, A.L. and J.C. Joshi, *Semiconducting transparent thin films: their properties and applications*. *Journal of Materials Science*, 1984. 19(1): p. 1-23.
35. Roana Melina de Oliveira, H., et al. *Efficiency enhancement of ITO-free organic polymeric solar cells by light trapping*. in *Proc.SPIE*. 2012.
36. Kayser, L.V. and D.J. Lipomi, *Stretchable Conductive Polymers and Composites Based on PEDOT and PEDOT:PSS*. *Advanced Materials*, 2019. 31(10): p. 1806133.
37. Zhao, J., et al., *Recent developments of truly stretchable thin film electronic and optoelectronic devices*. *Nanoscale*, 2018. 10(13): p. 5764–5792.
38. Lipomi, D.J. and Z. Bao, *Stretchable and ultrallexible organic electronics*. *MRS Bulletin*, 2017. 42(2): p. 93–97.
39. Park, S.H., et al., *3D Printed Polymer Photodetectors*. *Advanced Materials*, 2018. 30(40): p. 1803980.

40. Cinquino, M., et al., *Effect of surface tension and drying time on inkjet-printed PEDOT:PSS for ITO-free OLED devices*. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2022. 7(1): p. 100394.
41. Bell, J.T. and G.T. Mola, *Improved charge transport in P3HT:PCBM bulk heterojunction PV cell under ambient environment*. Physica B: Condensed Matter, 2014. 437: p. 63-66.
42. Arulraj, A., et al., *Solution Processed Inverted Organic Bulk Heterojunction Solar Cells Under Ambient Air-Atmosphere*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2018. 28(3): p. 1029-1036.
43. Li, G., et al., *High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends*. Nature Materials, 2005. 4(11): p. 864-868.
44. Min Nam, Y., J. Huh, and W. Ho Jo, *Optimization of thickness and morphology of active layer for high performance of bulk-heterojunction organic solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010. 94(6): p. 1118-1124.
45. Xie, Y., S. Gao, and M. Eslamian *Fundamental Study on the Effect of Spray Parameters on Characteristics of P3HT:PCBM Active Layers Made by Spray Coating*. Coatings, 2015. 5, 488-510 DOI: 10.3390/coatings5030488.
46. Ma, W., et al., *Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology*.

Advanced Functional Materials, 2005. 15(10): p. 1617-1622.

47. Ozutemiz, K.B., et al., *EGaIn - Metal Interfacing for Liquid Metal Circuitry and Microelectronics Integration*. Advanced Materials Interfaces, 2018. 5(10): p. 1701596.

3D Spray Printed Curved Photodetector

Jae-Kyung Jeong

Department of Electronics Engineering

The Graduate School

Jeju National University

Abstract

In recent years, the production of curved electronic devices has emerged as a crucial technology in the field of digital imaging. Unlike traditional planar electronics, this type of electronics is designed to capture and process images on curved or 3D surfaces. Curved electronic devices, when tailored to fit curved surfaces, offer wider viewing angles and enhanced imaging performance while minimizing the complexity of device configurations. The conventional methods for producing curved devices have faced challenges in adapting flat production methods to curved surfaces, often resulting in compromised device performance. In this study, we innovatively utilized 3D printing to effectively produce optoelectronic devices on curved surfaces. To overcome constraints observed in traditional 3D extrusion printing, we introduced and applied a 3D spray printing-based approach. This technology significantly improved thin film uniformity and thickness control, enabling the fabrication of complex curved multi-photodetectors. We propose a differentiated method for producing high-performance thin-film curved (hemispherical) photodetectors using 3D spray printing, presenting a promising outlook for future applications in the field of image sensors.