(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월16일
(11) 등록번호 10-2179307
(24) 등록일자 2020년11월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/44 (2006.01) *H01L 31/0256* (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/442 (2013.01)
H01L 51/424 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0060772
(22) 출원일자 2019년05월23일
심사청구일자 2019년05월23일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130038836 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박혜성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
정규정
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

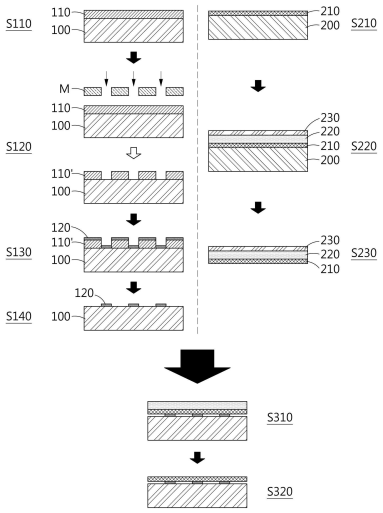
전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 정미나

(54) 발명의 명칭 **고기능성 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극, 이의 제조방법 및 광전자 소자**

(57) 요 약

본 발명은, 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극, 이의 제조방법 및 광전자 소자에 관한 것으로, 포토리소그래피(Photolithography) 공정을 이용하여 제조되고, 금속 그리드 패턴층을 포함하는 투명기판; 및 상기 금속 그리드 패턴층 상에 위치한 그래핀층;을 포함하는, 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극, 이의 제조방법 및 광전자 소자에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 2031/0344 (2013.01)
Y02E 10/549 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10067449
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 나노융합산업핵심기술개발(R&D)
연구과제명 500kHz에서 10GHz의 주파수 대역에서 80dB, in-plane 800W/mK의 전자파 차폐와 방열 특성을 동시에 갖는 두께 80㎛이하의 전자파 흡수체 적용가능한 점,접착제 프리 일체형 차폐방열 롤 시트 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 일진머티리얼즈 주식회사
연구기간 2018.03.01 ~ 2018.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 그리드 패턴층을 포함하는 투명 기판을 준비하는 단계;

그래핀층을 준비하는 단계; 및

상기 금속 그리드 패턴층 상에 상기 그래핀층을 전사하는 단계;

를 포함하는 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 제조방법으로서,

상기 금속 그리드 패턴층을 포함하는 투명 기판을 준비하는 단계는, 포토리소그래피(Photolithography) 공정으로 투명 기판 상에 금속 그리드 패턴을 형성하고,

상기 금속 그리드 패턴은, 선폭 1 ㎛ 내지 10 ㎛, 너비 80 ㎛ 내지 300 ㎛ 및 대각선 길이 100 ㎛ 내지 300 ㎛를 포함하고,

상기 그리드 패턴은, 육각형 형태이고,

상기 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극은, 2.0 Ω/sq 내지 15.0 Ω/sq 면저항 및 90 % 이상의 광투과도를 갖고,

상기 그래핀층을 전사하는 단계는, 상기 그래핀층이 상기 금속 그리드 패턴층을 덮고, 상기 금속 그리드 패턴층의 금속 그리드 패턴을 둘러싸는 입체적 표면을 갖는 것인,

금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 그리드 패턴의 선폭, 너비 및 대각선 길이 중 적어도 어느 하나를 조절하여 투명전극의 면저항, 광투과도 또는 이 둘을 조절하는 것인,

금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 그리드 패턴층을 포함하는 투명 기판을 준비하는 단계는:

투명 기판 상에 포토레지스트층을 도포하는 단계,

상기 포토레지스트층을 패터닝하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계,

상기 포토레지스트 패턴이 형성된 투명 기판 상에 금속층을 형성하는 단계, 및

상기 포토레지스트 패턴을 제거하여 금속 그리드 패턴을 형성하는 단계,

를 포함하는 것인,

금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 투명 기판은, 유리, 쿼츠, 투명 폴리머 및 사파이어로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속은, Au, Pt, Cu, Ag, Al, Ni, Fe, Cr, In, Ru, Pd, Rh, Ir 및 Os로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속 그리드 패턴의 높이는, 30 nm 내지 300 nm인 것인,

금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 그래핀층을 준비하는 단계는:

구리 기판 상에 그래핀층을 형성하는 단계,

상기 그래핀층 상에 전사용 지지층/스탬프층을 형성하는 단계, 및

상기 구리 기판을 제거하는 단계,

를 포함하는 것인,

금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 구리 기판 상에 그래핀층을 형성하는 단계는, CVD에 의해 상기 구리 기판 상에 그래핀을 합성하는 것인,

금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 그래핀층은, 단일 또는 복수 층이고,

상기 그래핀층의 두께는, 1.0 nm 내지 5.0 nm인 것인,

금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 제조방법.

청구항 11

금속 그리드 패턴층을 포함하는 투명기판; 및

상기 금속 그리드 패턴층 상에 위치한 그래핀층;

을 포함하는 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극으로서,

상기 그래핀층은, 상기 금속 그리드 패턴층의 금속 그리드 패턴을 둘러싸는 입체적 표면을 갖고,

상기 금속 그리드 패턴은, 선폭 1 ㎛ 내지 10 ㎛, 너비 80 ㎛ 내지 300 ㎛ 및 대각선 길이 100 ㎛ 내지 300 ㎛를 포함하고,

상기 그리드 패턴은, 육각형 형태이고,

상기 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극은, 2.0 Ω/sq 내지 15.0 Ω/sq 면저항 및 90 % 이상의 광투과도를 갖는 것인,

금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극.

청구항 12

삭제

청구항 13

제11항의 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극을 포함하는, 광전자 소자.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 광전자 소자는, 유기태양전지인 것인,

광전자 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 고기능성 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 광전자 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 태양전지 등의 수요가 급격히 증가함에 따라, 현재 주로 사용되는 투명전극 소재에 대한 수요도 급증하고 있다. 현재 주로 사용되는 투명전극은 인듐틴옥사이드(ITO)이고, 인듐틴옥사이드(ITO)는, 낮은 내구성 및 내화학성 등으로 인해 다양한 광전소자에 적용하는데 한계가 있을 뿐 아니라, 인듐 원자재의 자원 부족으로 인해 가격 변동성이 크고 높은 가격을 형성하고 있으므로, 이를 대체할 수 있는 투명전극 개발이 지속적으로 대두되고 있다.

[0003] 최근 각광받고 있는 그래핀(Graphene)은 유연하고 전기 전도도가 매우 높고 투명하여 휘어지는 투명 전극으로 활용 가능성이 높은 물질로 관심을 받고 있다. 그래핀의 다양한 응용 분야 중에서 투명 전극 분야는 시장성이 급성장하고 있는 분야 중에 하나이며, 현재 대표적 투명전극인 ITO(Indium Tin Oxide)의 대체 물질로 연구가 진행되고 있다. 그래핀 전극은 광전자 소자의 투명 전극을 활용하기에는 전기전도도, 안정성, 내구성 등에 대한

개선이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은, 우수한 광투과도 및 전기전도도에 의한 고성능 및 고안정성을 갖는, 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명은, 금속 그리드의 디자인을 최적화하여 우수한 광학 및 전기적 특성뿐만 아니라, 안정성이 개선된 투명전극을 제공할 수 있는, 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명은, 본 발명에 의한 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극을 포함하는, 광전자 소자를 제공하는 것이다.

[0007] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속 그리드 패턴층을 포함하는 투명 기판을 준비하는 단계; 그래핀층을 준비하는 단계; 및 상기 금속 그리드 패턴층 상에 상기 그래핀층을 전사하는 단계;를 포함하고, 상기 금속 그리드 패턴층을 포함하는 투명 기판을 준비하는 단계는, 포토리소그래피(Photolithography) 공정으로 투명 기판 상에 금속 그리드 패턴을 형성하는 것인, 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 제조방법에 관한 것이다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 그리드 패턴의 선폭, 너비 및 대각선 길이 중 적어도 어느 하나를 조절하여 투명전극의 면저항, 광투과도 또는 이둘을 조절하는 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 그리드층이 형성된 투명 기판을 준비하는 단계는: 투명 기판 상에 포토레지스트층을 도포하는 단계, 상기 포토레스트층을 패터닝하는 단계, 상기 포토레지스트 패턴이 형성된 투명 기판 상에 금속층을 형성하는 단계, 및 상기 포토레지스트 패턴을 제거하여 금속 그리드 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 투명 기판은, 유리, 쿼츠, 투명 폴리머 및 사파이어로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속은, Au, Pt, Cu, Ag, Al 및 Ni로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 그리드 패턴의 단위 패턴은, 직선 또는 다각형 형태를 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 그리드 패턴은, 선폭 1 ㎛ 내지 10 ㎛ 너비 80 ㎛ 내지 300 ㎛ 및 대각선 길이 100 ㎛ 내지 300 ㎛ 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 금속 그리드 패턴의 높이는, 30 nm 내지 300 nm인 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 그래핀층을 준비하는 단계는: 구리 기판 상에 그래핀층을 형성하는 단계, 상기 그래핀층 상에 전사용 지지층/스탬프층을 형성하는 단계, 및 상기 구리 기판을 제거하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 구리 기판 상에 그래핀층을 형성하는 단계는, CVD에 의해 상기 구리 기판 상에 그래핀을 합성하는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 그래핀층은, 단일 또는 복수 층이고, 상기 그래핀층의 두께는, 1.0 nm 내지 5.0 nm인 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속 그리드 패턴층을 포함하는 투명기판; 및 상기 금속 그리드 패턴층 상에 형성된 그래핀층;을 포함하고, 상기 그래핀층은, 상기 금속 그리드 패턴층의 금속 그리드 패턴을 덮고, 상기 금속 그리드 패턴에 따라 입체적 표면을 갖는, 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극에 관한 것이다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 투명전극은, 2.0 Ω/sq 내지 15.0 Ω/sq 면저항 및 75.0% 이상의 광투과도를

갖는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 투명 전극을 포함하는, 광전자 소자에 관한 것이다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전자 소자는, 유기태양전지인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명은, 산업계에서 요구하는 기본적인 성능 지표인 우수한 전기전도도 및 광투과도를 모두 만족시킴과 동시에 고내구성 특성과 저렴한 금속, 예를 들어, 구리를 이용하여 경제성 측면에서도 높은 경쟁력을 갖는 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극을 제공할 수 있다.

[0023] 본 발명은, 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 디자인을 최적화하여 뛰어난 광학 및 전기적 특성뿐만 아니라 우수한 화학 및 열적 안정성을 갖는, 고효율, 고내구성 유기태양전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 제조방법의 공정을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예 1의 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 제조방법의 공정을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 광학적 및 전기적 특성 분석의 결과를 나타낸 것으로, 대각선 간격(D)과 선폭(W)에 따른 (a) 디지털 이미지, (b) 광학 이미지, (c) 면저항 및 광투과도 및 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 대각선 간격에 따른 (d)광학 및 SEM(scanning electron microscopy) 이미지, (e) 광투과도, (f) 면저항 분석결과이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극 및 구리 그리드의 안정성 분석 결과를 나타낸 것으로, 고온 및 고습의 환경에서 투명 전극의 (a) 안정성 및 (b) 광학 이미지; 0.5 M 황산 용액에서 해당 전극의 (c) 안정성 및 (d) 광학 이미지; (e) 처음 제작된 상태의 구리 그리드, 240 ℃ 10 분간 공기 중에 노출된 (f) 구리 그리드 및 (g) 구리 그리드/그래핀의 SEM 이미지와 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy) 원소(Cu, O) 이미지화 분석 결과이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극 기반 유기 태양전지 성능 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) 유기 태양전지 구조 모식도 및 (b) 밴드 에너지 레벨 모식도, 구리 그리드/그래핀 기반의 (c) 태양전지 소자의 *J-V* 및 (d) 외부양자효율(EQE) 그래프이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극 기반 유기 태양전지의 charge dynamics 분석 결과를 나타낸 것으로, 빛 세기에 따른 해당 태양전지의 (a) 전류, (b) 전압 그래프 및 (c) 전압에 따른 해당 태양전지의 순수 광전류 분석이다.

도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극 기반 유기 태양전지의 안정성 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) 글러브 박스 및 (b) 공기 중에서의 태양전지 효율 안정성 변화 분석, (c) 글러브 박스내에서 온도에 따른 유기태양전지 효율 안정성이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0026] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0027] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니

라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0028] 본 발명은, 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속 그리드 패턴층을 포함하는 투명기판; 및 그래핀층;을 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따라, 우수한 광투과도와 전기전도도를 통한 고성능을 나타낼 뿐만 아니라, 다양한 외부 환경에 안정한 고안정성을 모두 보유한 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극을 제공할 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 예로, 상기 금속 그리드 패턴층은, 투명 전도성 전극으로 적용 가능한 금속을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 상기 금속은, Au, Pt, Cu, Ag, Al, Ni, Fe, Cr, In, Ru, Pd, Rh, Ir, Os 및 이들 중 둘 이상의 합금으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0031] 상기 금속 그리드 패턴층은, 금속을 그리드 패턴(또는, 구조체)으로 적용함으로써, 베이스 전극(base electrode)으로 최적화된 특성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 그리드 패턴은, 직선 또는 다각형 형태를 포함할 수 있다. 상기 직선 형태는, 둘 이상의 선이 교차하여 그리드 패턴을 형성하는 것으로, 상기 선은, 방향, 기울기 등이 동일하거나 상이하고, 삼각 그리드 패턴, 정사각 그리드 패턴, 마름모 그리드 패턴(예를 들어, 메쉬) 등을 형성할 수 있다. 상기 다각형 형태는, 삼각, 사각, 오각, 육각형 형태 등에 의한 그리드 패턴을 형성할 수 있다.

[0032] 상기 금속 그리드 패턴은, 단위 패턴의 선폭, 너비 및 대각선 길이 중 적어도 하나를 조절하여, 투명전극의 광투과 특성 및 전기적 특성을 제어할 수 있다. 예를 들어, 단위 패턴의 선폭 1 ㎛ 내지 10 ㎛, 너비(폭) 80 ㎛ 내지 300 ㎛ 및 대각선 길이 100 ㎛ 내지 300 ㎛ 중 적어도 하나를 포함하는 금속 그리드 패턴을 포함할 수 있다. 상기 선폭, 너비 및 대각선 길이 범위 내에 포함되면 면저항과 광투과도 특성 조절이 가능하고, 다양한 광소자의 목적에 따라 적절한 특성 개질이 가능할 수 있다.

[0033] 상기 금속 그리드 패턴은, 30 nm 내지 300 nm의 높이를 갖는 구조체일 수 있으며, 상기 높이 범위 내에 포함되면 우수한 전기전도도를 나타낼 뿐만 아니라, 다양한 종류의 전하수송층(예를 들어, 유기 및/또는 무기 전하수송층)을 상기 금속 그리드 상(즉, 금소 그리드 패턴층/그래핀층 상)에 빈공간 없이 전면적으로 코팅할 수 있다.

[0034] 상기 전하수송층은, PEDOT:PSS((Poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonate)), 폴리트릴아민(PTAA), P3HT(Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)), TFB(Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4′ -(N-(4-sec-butylphenyl)diphenylamine)]), TPD(N,N′ -Bis(3-methylphenyl)-N,N′ -diphenylbenzidine), CBP(N,N′ -Dicarbazolyl-4,4′ -biphenyl), TPBi(2,2′ ,2′ ′ -(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)), PBD(2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole), 산화아연 (ZnO), 황화아연 (ZnS), 이산화타이타늄 (TiO_2), 산화몰리브덴 (MoO_3), 버크민스터풀러렌 (C_{60}), Bathocuproine (BCP), 산화니켈 (NiO), 산화주석 (SnO_2), 오산화나이오븀 (Nb_2O_5), 요오드화제일구리 (CuI), 플루오린화 리튬 (LiF), 산화구리 (CuO, Cu_2O), Zinc stannate (Zn_2SnO_4)) 등일 수 잇다.

[0035] 본 발명의 일 예로, 상기 투명 기판은, 유리, 쿼츠, 투명 폴리머 및 사파이어로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 투명 폴리머는, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리스틸렌(polystyrene, PS), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride, PVC), 폴리비닐필로리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리에틸렌(polyethlene, PE) 등일 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 예로, 상기 그래핀층은, 상기 금속 그리드 패턴층 상에 형성되는 것으로, 상기 금속 그리드 패턴을 덮고, 상기 패턴 형태에 따라 금속 그리드를 둘러싸는 상기 금속 그리드-그래핀 구조체를 형성할 수 있다. 즉, 상기 그래핀층은, 상기 금속 그리드 패턴 형태에 따라 입체적 표면을 포함할 수 있다. 상기 그래핀층은, 전하수집(charge collection) 및 수송 경로(transport pathways) 기능을 제공할 뿐만 아니라, 금속 그리드 패턴의 공기 노출, 열, 온도 등에 의한 산화, 손상, 기능 저하 등을 방지할 수 있는, 보호층의 기능을 가질 수 있다.

[0037] 상기 그래핀층은, 단일 또는 복수 층일 수 있고, 상기 그래핀층의 두께는, 1.0 nm 내지 5.0 nm인 것일 수 있다. 상기 그래핀층의 두께가 상기 범위 내에 포함되면 높은 전자이동도를 가지면서 전자수집을 용이하게하고, 높은 광투과도와 높은 광전류 생성을 갖는 광소자를 제공할 수 있다.

[0038] 상기 그래핀층은, 그래핀(즉, 고유 그래핀, pristine form) 또는 이종원자 도핑 그래핀을 포함할 수 있고, 상기 이종 도핑 그래핀은, N, S, P, O, B, Ag, Au, In, Ce, Pd, Rh, Ru, Re, Ir, Pt, W, Mn, Mo, Co, Cu, Ni,

Ti, V, Zn, Sb, Os, Bi, Y 및 Fe으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 이종 원소로 도핑될 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 예로, 상기 투명전극은, 2.0 Ω/sq 이상; 또는 2.0 Ω/sq 내지 15.0 Ω/sq 면저항 및 75.0% 이상; 75.0% 내지 99.0%; 85.0% 내지 97.0%; 또는 85.0% 내지 95.0% 광투과도를 갖는 것일 수 있다. 또한, 2,000 $cm^2/V \cdot s$ 내지 20,000 $cm^2/V \cdot s$와 같은 높은 전자이동도를 갖는 것일 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 투명 전극을 포함하는, 광전자 소자를 제공할 수 있고, 상기 광전소자는, 유기태양전지일 수 있다. 상기 광전자 소자는, 본 발명에 의한 투명 전극을 적용한 것 외에는 본 발명의 기술 분야에서 알려진 구성을 포함할 수 있고, 본 명세서에는 구체적으로 언급하지 않는다.

[0041] 본 발명의 일 예로, 상기 광전자 소자는, 그래핀층에 의한 2,000 $cm^2/V \cdot s$ 내지 20,000 $cm^2/V \cdot s$와 같은 높은 전자이동도를 갖고 있어 전자수집에 용이하고, 75.0% 이상; 또는 75.0% 내지 99.0%; 바람직하게는 85.0% 내지 97.0%의 높은 광투과도를 통해 태양전지 소자와 같은 광소자에서 높은 광전류를 생성할 수 있다.

[0042] 본 발명은, 본 발명에 의한 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 금속 그리드 패턴층의 디자인을 통해서 투명전극의 광학 및 전기적 특성을 최적화할 수 있고, 고안정성을 갖는 투명전극을 간단한 공정으로 제공할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 도 1을 참조하여 설명하며, 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 금속 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 제조방법의 공정을 예시적으로 나타낸 것이다. 도 1에서 상기 제조방법은, 금속 그리드 패턴층을 포함하는 투명 기판을 준비하는 단계(S100), 그래핀층을 준비하는 단계(S200); 및 금속 그리드 패턴층 상에 상기 그래핀층을 전사하는 단계(S300)를 포함할 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 예로, 금속 그리드 패턴층을 포함하는 투명 기판을 준비하는 단계(S100)는, 포토리소그래피(photolithography), E-빔 리소그래피(electron-beam lithography), 소프트리소그래피(soft lithography) 등을 이용할 수 있고, 바람직하게는 포토리소그래피(photolithography)를 이용할 수 있다. 포토리소그래피(Photolithography) 공정으로 투명 기판 상에 금속 그리드 패턴을 형성하고, 상기 금속 그리드 패턴의 선폭, 너비 및 대각선 길이 중 적어도 어느 하나를 조절하여 투명전극의 면저항, 광투과도 또는 이 둘을 용이하게 조절할 수 있다.

[0045] 예를 들어, 금속 그리드 패턴층을 포함하는 투명 기판을 준비하는 단계(S100)는, 투명 기판(100) 상에 포토레지스트층(110)을 도포하는 단계(S110), 포토레스트층(110)을 패터닝하는 단계(S120), 포토레지스트 패턴(110')이 형성된 투명 기판(100) 상에 금속층(120)을 형성하는 단계(S130), 및 포토레지스트 패턴(110')을 제거하여 금속 그리드 패턴(120')을 형성하는 단계(S140)를 포함할 수 있다.

[0046] 투명 기판(100) 상에 포토레지스트층(110)을 도포하는 단계(S110)는, 액상, 필름 등의 형태의 포토레지스트를 코팅, 인쇄, 라미네이션 등을 이용하여 도포할 수 있고, 예를 들어, 상기 코팅은, 액상의 포토레지스트에 의한 스핀 코팅 등을 이용할 수 있다.

[0047] 포토레스트층(110)을 패터닝하는 단계(S120)는, 포지티브 타입 또는 네거티브 타입일 수 있고, 예를 들어, 마스크 패턴을 이용하여 노광하고, 노광된 포토레지스트를 현상하여 원하는 금속 그리드 패턴을 획득할 수 있도록 디자인된 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0048] 포토레지스트 패턴(110')이 형성된 투명 기판(100) 상에 금속층(120)을 형성하는 단계(S130)는, 포토레지스트 패턴(110') 상 및 포토레지스트 패턴(110')에 의해 노출된 투명 기판(100) 상에 금속층(120)이 형성된다. 금속층(120)은, 증착, 스퍼터링(sputtering), 전자빔 증착법(e-beam evaporation), 열증착법(thermal evaporation) 등을 이용할 수 있다.

[0049] 포토레지스트 패턴(110')을 제거하여 금속 그리드 패턴(120')을 형성하는 단계(S140)는, 포토레지스트 패턴(110')을 에칭 또는 노광하여 제거하고, 포토레지스트 패턴(110') 및 포토레지스트 패턴(110') 상에 형성된 금속층(120)이 함께 제거되어 투명 기판(100) 상에 금속 그리드 패턴(120')만 남긴다.

[0050] 본 발명의 일 예로, 그래핀층(210)을 준비하는 단계(S200)는, 그래핀층을 합성하고 상기 그래핀층 상에 전사용 지지층/스탬프층을 형성하는 단계이며, 예를 들어, 구리 기판(200) 상에 그래핀층(210)을 형성하는 단계(S210), 그래핀층(210) 상에 전사용 스탬프층(220) 및 지지층(230)을 형성하는 단계(S220), 및 구리 기판(200)을 제거하

는 단계(S230)를 포함할 수 있다.

[0051] 구리 기판(200) 상에 그래핀층(210)을 형성하는 단계(S210)는, 화학 기상 증착법(CVD), 플라즈마 화학기상증착(ICP-*CVD*) 등으로 그래핀층(210)을 합성할 수 있다.

[0052] 스탬프층(220)은, PDMS(polydimethylsiloxane) 등의 실록산계 탄성 중합체를 포함하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 및 염화비닐(PVC) 등의 열경화성 레진을 더 포함할 수 있다.

[0053] 전사용 지지층(230)은, PMMA(Poly(methyl methacrylate), PC(Poly(bisphenol A carbonate), PLA (Poly(lactic acid), PPA(Poly(phthalaldehyde), EVA(Ethylene vinyl acetate), Rosin ($C_{19}H_{29}COOH$) 등의 유기물질들을 포함할 수 있다.

[0054] 구리 기판(200)을 제거하는 단계(S230)는, 에칭 등으로 구리 기판(200)을 제거하고, 그래핀층(210)/전사용 스탬프층(220) 및 지지층(230)만을 남긴다.

[0055] 본 발명의 일 예로, 금속 그리드 패턴층(120') 상에 그래핀층(210)을 전사하는 단계(S300)는, 그래핀층(210)/전사용 스탬프층(220) 및 지지층(230)을 금속 그리드 패턴층(120') 상에 위치시키고, 그래핀층(210)을 전사하고 스탬프층(220) 및 지지층(230)을 제거 및 분리한다. 이러한 전사 공정에 의해서 그래핀 필름(또는, 시트)이 금속 그리드 패턴(120')을 덮고, 금속 그리드 패턴(120')의 형태에 따라 둘러싸는, 금속 그리드 패턴/그래핀 구조체를 형성할 수 있다.

[0056] **실시예**

[0057] 도 2에 나타낸 공정을 참조하여, 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극을 제조하였다.

[0058] (1) 포토리소그래피 방법을 이용하여 구리 그리드를 유리기판에 제작하였다. 구리 그리드의 단위 패턴은 육각형이고, 대각선 길이(D) 및 선폭(W)을 변경하여 구리 그리드를 유기 기판 상에 제작하였다.

[0059] (2) CVD(Chemical vapor deposition) 방법(Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils (science, 2009, 324(5932), 1312-1314)을 참조함)을 이용하여 구리 호일에 그래핀층(1.0 nm 두께)을 합성하였다. 구리 호일에 합성된 그래핀에 메타크릴레이트수지(PMMA)를 코팅한 후 구리 호일을 에칭하고 세척한 뒤 유리기판에 생성된 구리 그리드 위로 그래핀을 전사하여 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극을 제작하였다. 구리 그리드의 입체 형상에 따라 그래핀층이 둘러싸는 구리 그리드/그래핀 구조체를 갖는다.

[0060] **특성 분석**

[0061] **(1) 구리 그리드 디자인에 따른 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 광학 및 전기적 특성 평가**

[0062] 실시예에서 제조된 유기 기판 상에 형성된 구리 그리드 전극, 및 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극에 대한 전기전도도 및 광투과도를 측정하여 표 1 및 도 3에 나타내고, 디지털 이미지, 광학 이미지 및 SEM 이미지를 측정하여 도 3에 나타내었다.

표 1

Cu grid	Transmittance [%]	R_{sh} [Ω/sq]
D100W3	89.7	6.02
D100W5	87.2	4.37
D100W10	76.7	2.13
D200W3	95.8	9.78
D200W5	93.6	6.19
D200W10	87.5	5.08
D300W3	97.3	10.8
D300W5	95.4	7.40
D300W10	91.0	5.76
D100W3/GR	87.2	4.45
D200W3/GR	93.5	8.54
D300W3/GR	94.9	9.60

[0063]

[0064] (D: 구리 그리드 대각선 간격, W: 구리 그리드 선폭의 너비, GR: 그래핀이며, 단위는 ㎛이다.)

[0065] 표 1 및 도 3을 살펴보면, 표 1은, 구리 그리드의 대각선 간격 및 그리드 선폭의 너비를 조절하여 구리 그리드 및 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극을 제작하였을 때의 광투과도와 면저항을 나타낸 것이고, 도 3에서 구리 그리드의 대각선 간격(D)과 선폭(W)에 따른 (a) 디지털 이미지, (b) 광학 이미지, (c) 면저항 및 광투과도 그래프를 나타낸 것으로, 구리 그리드의 대각선 간격 조절과 그리드 선폭의 너비를 조절하여 구리 그리드의 투과도 및 면저항 특성을 조절할 수 있음을 확인할 수 있다. 도 3에서 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 대각선 간격에 따른 (d) 광학 및 SEM 이미지, (e) 광투과도 및 (f) 면저항 그래프를 나타낸 것으로, 구리 그리드의 대각선 간격 조절과 그리드 선폭의 너비를 조절하여 투명전극의 투과도 및 면저항 특성을 조절할 수 있음을 확인할 수 있다. 구리 그리드에 그래핀을 전사하여 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극을 제작하였을 때 그래핀이 구리 그리드 및 그리드 사이 빈 공간에 전면적으로 덮여 있는 것을 SEM 이미지 분석을 통해 확인할 수 있다. 또한, 구리 그리드 위 그래핀을 첨가하는 하이브리드 전극 형성시 그래핀 단일 층만큼의 광투과도 감소(2.3%)와 전체 전극의 면저항이 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0066] **(2) 구리 그리드 및 구리 그리드/그래핀의 안정성**

[0067] 실시예에서 제조된 유기 기판 상에 형성된 구리 그리드 및 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 안정성을 분석하기 위해서, 구리 그리드 및 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극을 다양한 환경(240 ℃, 35%-45% 상대습도, 0.1 M의 황산용액)조건에서 장시간 전기 전도성이 유지되는 것을 면저항과 SEM 및 EDS 원소(Cu, O) 이미지화 분석을 하였으며, 그 결과는 도 4에 나타내었다.

[0068] 도 4에서 공기 중 240 ℃ 및 35 % 상대습도환경에서 해당 구리 그리드 및 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 (a) 안정성 및 (b) 광학 이미지를 나타내었고, 0.5 M 황산 용액에서 구리 그리드 및 구리 그리드/그래핀 투명전극의 (c) 안정성 및 (d) 광학 이미지를 나타내었다. 도 4의 분석 결과, 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극이 구리 그리드에 비하여 장기간 고온 및 화학 안정성이 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이는 고온 공정과 다양한 화학용매 사용이 필요한 광전소자 제작 공정에 활용 가능한 우수한 안정성을 갖는 것을 의미한다.

[0069] 또한, 도 4에서 (e) 구리 그리드(노출 전), 240 ℃ 10 분간 공기 중에 노출된 (f) 구리 그리드 및 (g) 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극의 SEM 이미지와 EDS 원소(Cu, O) 이미지화 분석결과에서 구리 그리드에 비하여 구리 그리드/그래핀이 산화 안정성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0070] 즉, 구리는 우수한 전기 전도성 및 낮은 가격으로 투명 전도성 전극(Transparent conductive electrodes)의 대

체물질로 관심을 받고 있으나, 산화에 취약한 문제점이 있으며, 본 발명은, 구리드 구조체 내에서 구리를 최적화하고, 그래핀에 의한 구리의 산화에 취약한 특성을 개선하여 안정성 및 고성능을 갖는 투명전극을 제공할 수 있다.

[0071] **(3) 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극 기반의 유기 태양전지 성능 확인**

[0072] 실시예에서 제작된 구리 그리드 및 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극을 유기 태양전지에 적용하여 태양전지의 성능을 분석하였고, 그 결과는 도 5 및 표 2에 나타내었다. 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명 전극은, 도 5의 (a) 유기 태양전지 구조에 따라 제조되었고, 밴드 에너지 레벨, *J-V* 및 외부양자효율(EQE)을 나타내었다. 도 5에서 본 발명에 의한 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극은 ITO를 대체할 수 있는 적합한 수치의 일함수를 가지고 있고, 대각선 그리드 간격이 300 μm이고, 선폭 너비가 3 μm 디자인의 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극을 사용하여 유기태양전지를 제작하였을 때 ITO 대비 우수한 소자 성능을 갖는 것을 확인할 수 있다.

표 2

[0073]

Anode	J_{sc} [mA cm^{-2}]	V_{oc} [V]	FF [%]	PCE [%]
ITO	15.6	0.80	67	8.4 (8.2 ± 0.2)
Cu grid D100W3	4.0	0.75	28	0.8 (0.7 ± 0.1)
Cu grid D200W3	2.1	0.76	27	0.4 (0.4 ± 0.1)
Cu grid D300W3	1.4	0.77	26	0.3 (0.3 ± 0.1)
Cu grid D100W3/GR	14.5	0.79	69	7.9 (7.7 ± 0.1)
Cu grid D200W3/GR	16.1	0.79	65	8.2 (8.0 ± 0.2)
Cu grid D300W3/GR	16.3	0.80	65	8.5 (8.3 ± 0.3)

[0074] 표 2는 구리 그리드 및 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극 기반의 유기태양전지 광전변환효율 성능 결과를 나타낸 것으로, 구리 그리드 전극 (구리 그리드/유리 기판)으로 사용하여 유기태양전지를 제작했을 경우 매우 낮은 성능을 보인 반면, 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극 기반의 유기태양전지의 경우 최고 8.5%의 광전변환효율을 갖는 소자로 제공할 수 있다.

[0075] **(4) 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극을 이용한 유기태양전지의 전하이동 분석**

[0076] 광강도(light intensity) 분석을 통하여 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극 기반 유기태양전지의 전하이동을 분석하였다. 그 결과는 도 6에 나타내었다. 도 6에서 광강도 분석은 빛의 세기를 달리하여 유기태양전지에 조사하였을 때 유기태양전지에서 생성되는 전류와 전압을 분석하는 방법으로 전하의 이동 및 전자와 전공간의 재결합 빈도를 분석할 수 있는 것으로, 해당 분석을 통하여 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극은 ITO보다 효율적인 광전하 수집이 가능하다는 것을 확인할 수 있다.

[0077] **(5) 구리 그리드/그래핀 기반 유기태양전지의 안정성**

[0078] 글러브 박스, 공기 및 글러브 박스 내에서 온도 변화에 따른 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극을 이용한 유기태양전지의 장기간 효율(PCE) 변화를 분석하였으며, 그 결과는 도 7에 나타내었다. 도 7에서 구리 그리드 전극으로 사용하여 소자를 제작했을 때보다 장기간 효율을 유지하는 것을 확인할 수 있다. 또한 외부 공기 노출 및 고온의 온도를 가하는 조건하에서도 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극을 이용한 유기태양전지는 우수한 안정성을 보유하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극이 ITO를 대체하여 다양한 광전자 소자에 적용 가능하다는 것을 보여준다.

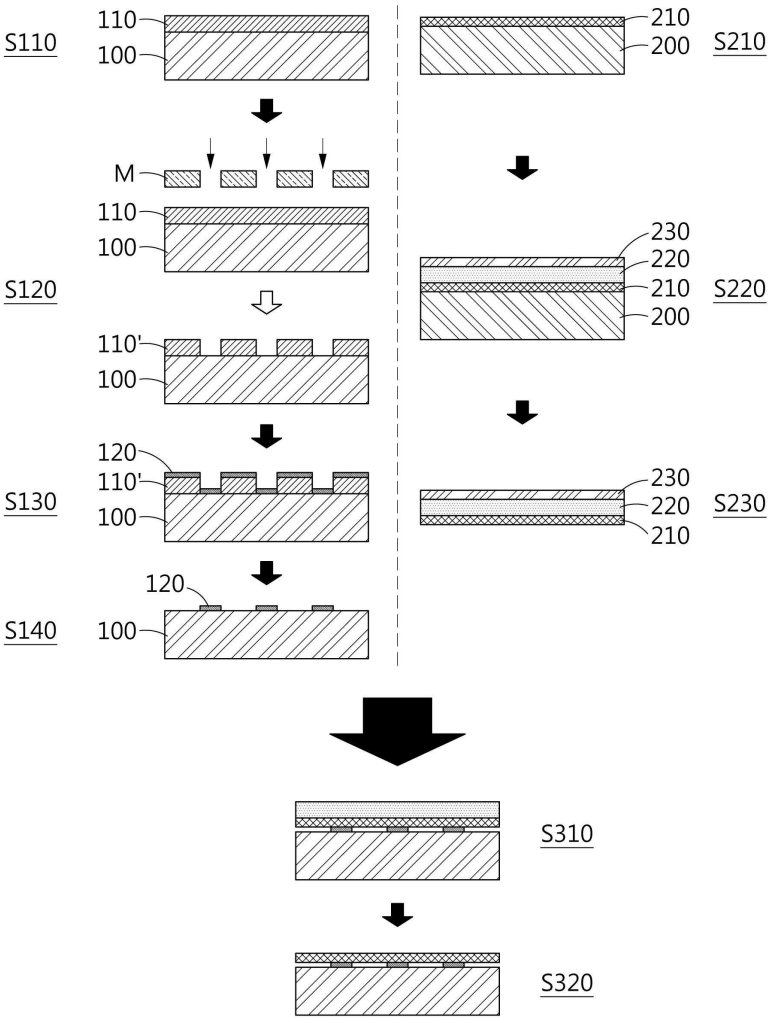
[0079] 본 발명은, 고내구성 특성을 갖고 저렴한 구리와 같은 저렴한 원가에 기반한 경제성, 우수한 광투과도와 전기전도도를 통한 고성능, 다양한 외부환경(열, 습도, 화학약품, 산성 등)에 안정성을 장기간 유지하는 고안정성을 모두 보유한 투명전극인, 구리 그리드/그래핀 하이브리드 구조를 제공할 수 있다. 또한, 구리 그리드/그래핀 하이브리드 투명전극은, 기존의 ITO의 단점을 극복할 수 있는 대체 투명전극으로서 다양한 광전자 소자에 적용 가능할 수 있다.

[0080] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가

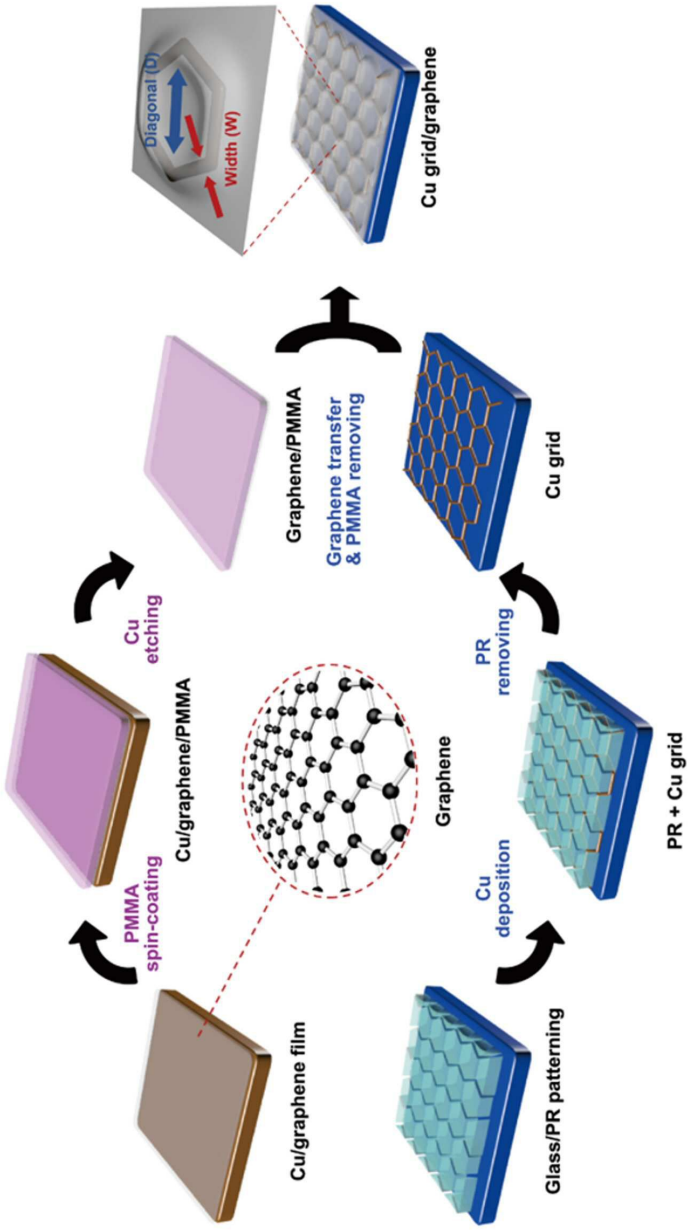
진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위에 속한다.

도면

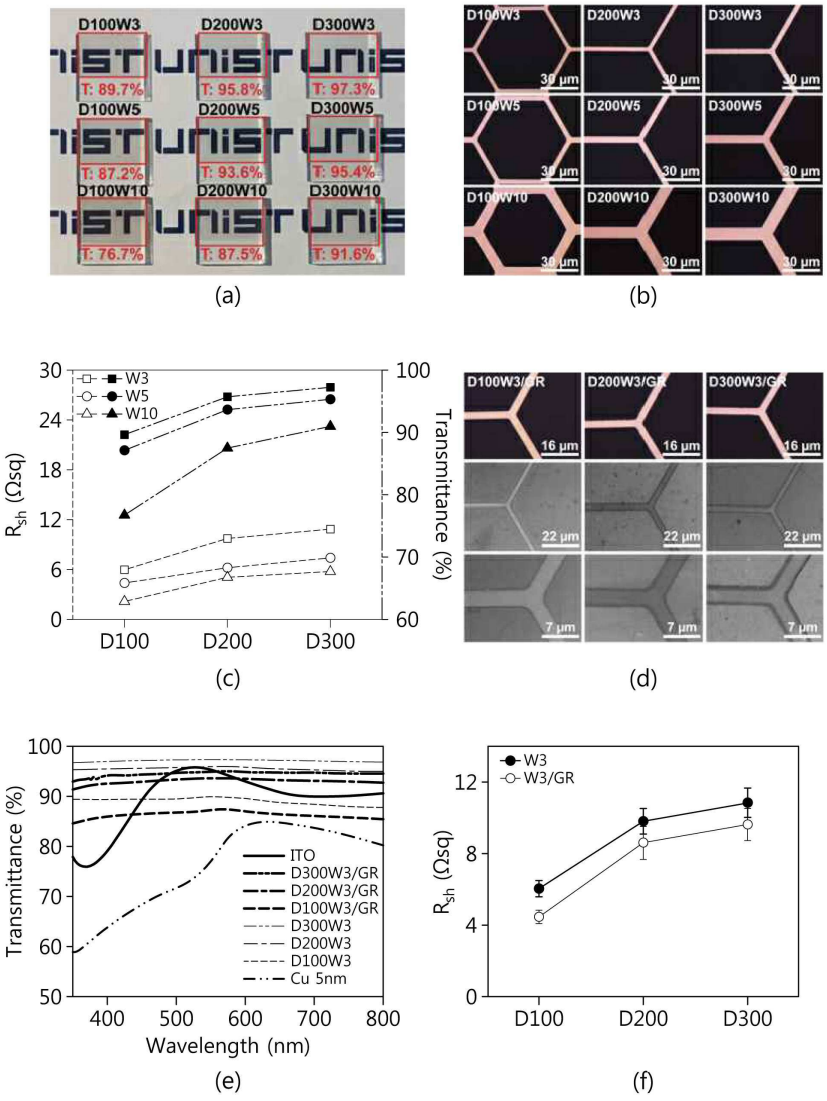
도면1



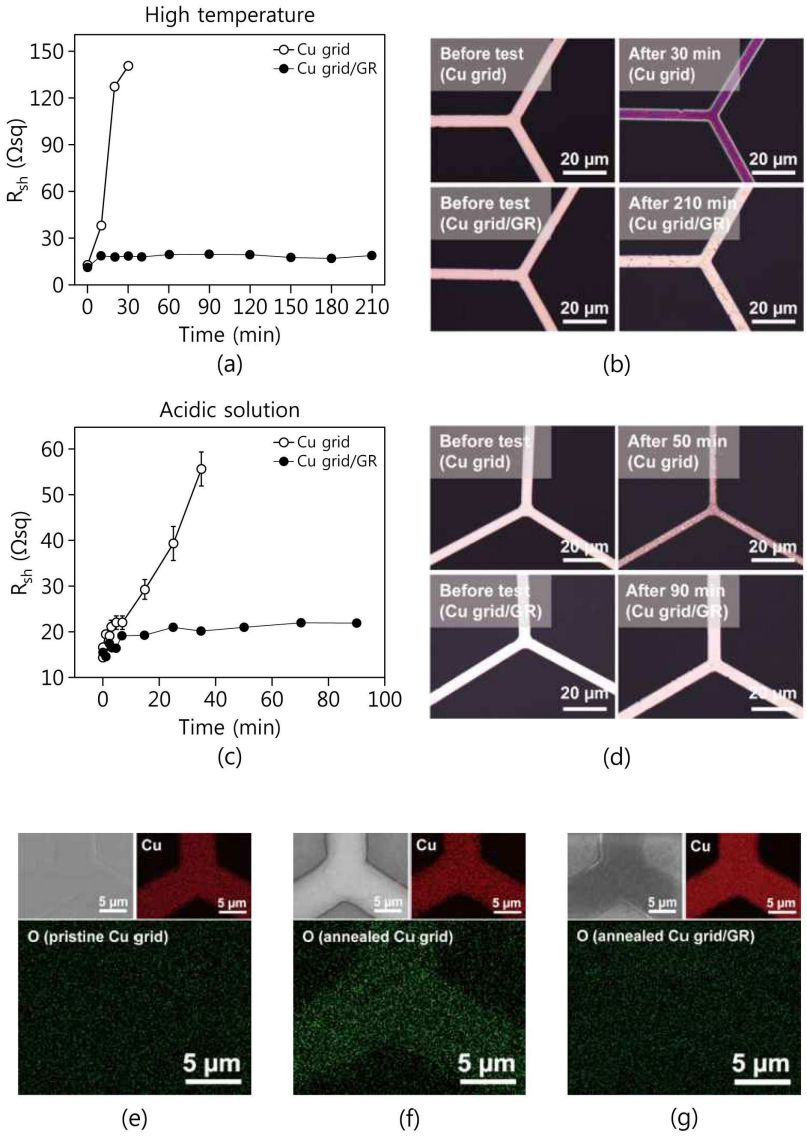
도면2


Diagonal (D)
Width (W)
Cu grid/graphene
Graphene/PMMA
Graphene transfer
& PMMA removing
Cu grid
PR
removing
PR + Cu grid
Cu
deposition
Glass/PR patterning
PMMA
spin-coating
Cu/graphene film
Cu
etching
Cu/graphene/PMMA
Graphene

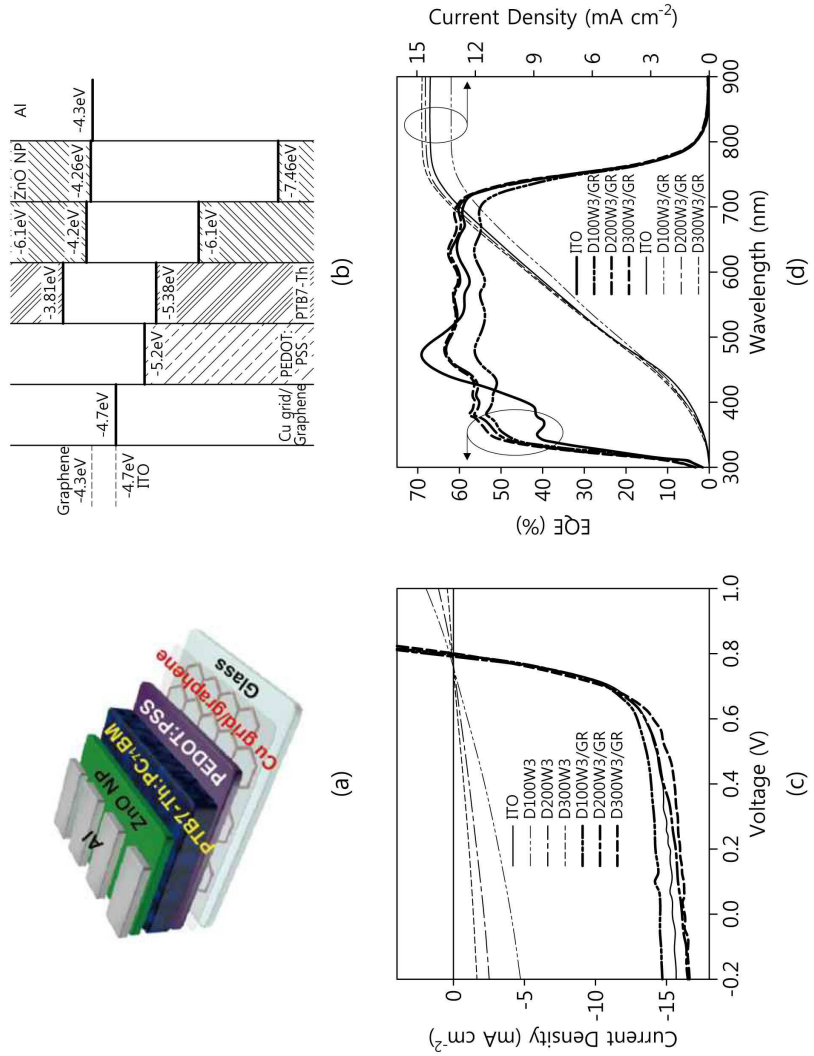
도면3


D100W3
D200W3
D300W3
T: 89.7%
T: 95.8%
T: 97.3%
D100W5
D200W5
D300W5
T: 87.2%
T: 93.6%
T: 95.4%
D100W10
D200W10
D300W10
T: 76.7%
T: 87.5%
T: 91.6%
(a)
30 μm
(b)
W3
W5
W10
R_{sh} (Ωsq)
Transmittance (%)
D100
D200
D300
(c)
D100W3/GR
D200W3/GR
D300W3/GR
16 μm
22 μm
7 μm
(d)
Transmittance (%)
Wavelength (nm)
ITO
D300W3/GR
D200W3/GR
D100W3/GR
D300W3
D200W3
D100W3
Cu 5nm
(e)
W3
W3/GR
R_{sh} (Ωsq)
D100
D200
D300
(f)

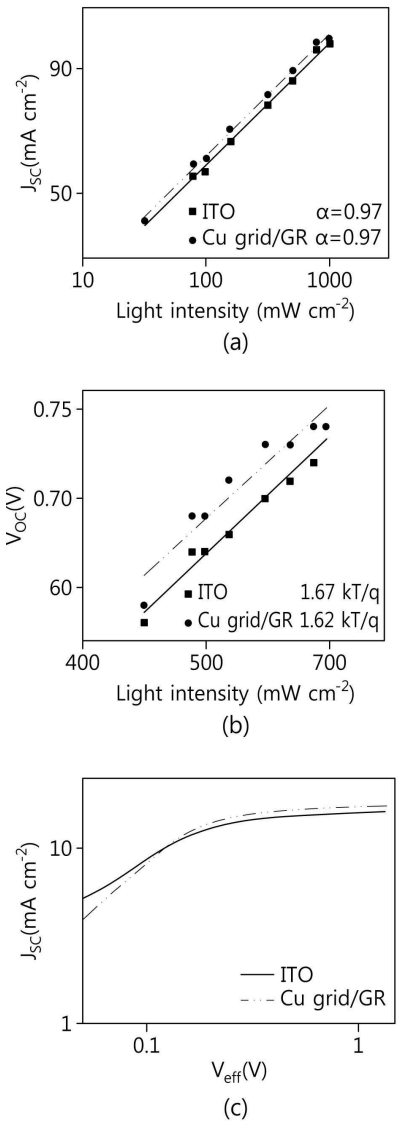
도면4


High temperature
Cu grid
Cu grid/GR
R_{sh} (Ωsq)
Time (min)
(a)
Before test (Cu grid)
After 30 min (Cu grid)
Before test (Cu grid/GR)
After 210 min (Cu grid/GR)
20 μm
(b)
Acidic solution
Cu grid
Cu grid/GR
R_{sh} (Ωsq)
Time (min)
(c)
Before test (Cu grid)
After 50 min (Cu grid)
Before test (Cu grid/GR)
After 90 min (Cu grid/GR)
20 μm
(d)
Cu
5 μm
O (pristine Cu grid)
(e)
O (annealed Cu grid)
(f)
O (annealed Cu grid/GR)
(g)

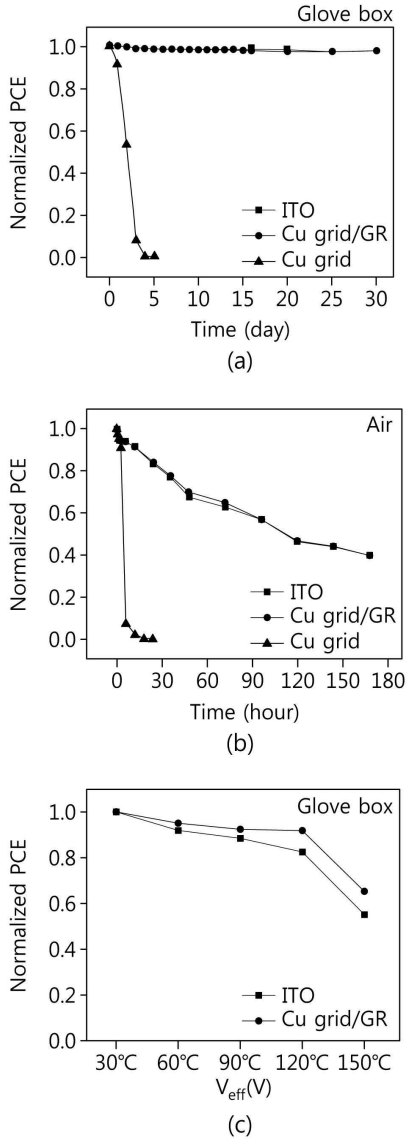
도면5


(a)
Glass
Cu grid/graphene
PEDOT:PSS
PTB7-Th:PC71BM
ZnO NP
Al
(b)
Graphene
-4.3eV
-4.7eV
ITO
-4.7eV
Cu grid/
Graphene
-5.2eV
PEDOT:
PSS
-3.81eV
-5.38eV
PTB7-Th
-6.1eV
-4.2eV
ZnO NP
-4.26eV
-6.1eV
-7.46eV
Al
-4.3eV
(c)
Current Density (mA cm-2)
Voltage (V)
ITO
D100W3
D200W3
D300W3
D100W3/GR
D200W3/GR
D300W3/GR
(d)
EQE (%)
Current Density (mA cm-2)
Wavelength (nm)
ITO
D100W3/GR
D200W3/GR
D300W3/GR

도면6


90
50
J_{SC}(mA cm^{-2})
ITO α=0.97
Cu grid/GR α=0.97
10
100
1000
Light intensity (mW cm^{-2})
(a)
0.75
0.70
60
V_{OC}(V)
ITO 1.67 kT/q
Cu grid/GR 1.62 kT/q
400
500
700
Light intensity (mW cm^{-2})
(b)
10
1
J_{SC}(mA cm^{-2})
ITO
Cu grid/GR
0.1
1
V_{eff}(V)
(c)

도면7


Glove box
Normalized PCE
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
5
10
15
20
25
30
Time (day)
ITO
Cu grid/GR
Cu grid
(a)
Air
Normalized PCE
0
30
60
90
120
150
180
Time (hour)
ITO
Cu grid/GR
Cu grid
(b)
Glove box
Normalized PCE
30℃
60℃
90℃
120℃
150℃
V_{eff}(V)
ITO
Cu grid/GR
(c)