

REVIEW

그라비어 인쇄기술을 이용한 페로브스카이트 태양전지 Roll-to-Roll 제작 공정

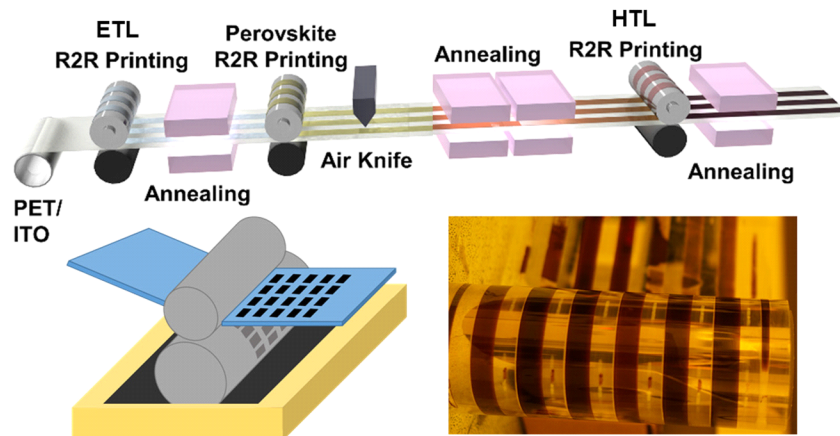
양태열*

충남대학교 신소재공학과

Roll-to-Roll Fabrication of Perovskite Solar Cells Using Gravure Printing Technology

Tae-Youl Yang*

Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea



ABSTRACT

Perovskite solar cells (PSCs) are attracting attention as a next-generation thin-film solar cell based on their high efficiency. Technologies to commercialize PSCs for power generation and special purposes have been being developed. Since the PSCs are manufactured using a solution process, the development of a roll-to-roll (R2R) process to mass-produce flexible solar cells at low cost can be a stepping stone for commercialization. In order to manufacture high-quality perovskite solar cells through the R2R process, the perovskite material and charge transport materials must be formed in a roll-based continuous and scalable method. Gravure printing has the advantage of being able to directly form patterns on a substrate. The R2R process has limitations that were not considered in the existing sheet-to-sheet process to fabricate unit cells in terms of process temperature, process time, and environmental management. In this paper, we share the current status of R2R gravure printing process development for perovskite solar cells and discuss issues to be considered and problems to be solved during R2R process design.

Key Words: Perovskite solar Cells, Roll-to-roll, Gravure printing

*Correspondence: taeyoung@cnu.ac.kr



1. 서론

페로브스카이트 태양전지는 1 cm^2 이하 단위소자에서 26%에 가까운 광전변환효율을 기록하며 단결정 실리콘 태양전지 단위소자의 최고 효율 기록에 근접한 성능을 보이고 있다[1,2]. 이러한 고효율은 태양전지를 이루는 광흡수 및 전하전달 소재의 개발과 용액을 이용하여 이러한 소재를 높은 품질의 박막으로 형성하는 공정 기술, 소자 내 계면과 재료 내부의 결함 제어 기술의 발전으로 달성되었다. 페로브스카이트 태양전지는 제작 공정이 낮은 용액공정을 이용하여 높은 효율을 구현되는 특징으로 차세대 태양전지로 큰 주목을 받아왔으며, 상용화 기술 개발이 진행되고 있다. 고효율을 기반으로 단일접합 태양전지, 조성 변화를 통해 손쉽게 밴드갭을 변화시킬 수 있는 특징을 기반으로 다중접합 탠덤태양전지와 같은 고출력 발전용 태양전지뿐 아니라[3,4], 박막형 태양전지의 특징을 활용한 건물일체형 태양전지, 유기기반 소재들의 연성을 기반으로 유연 태양전지[5-7] 등 다양한 분야로의 상용화 기술이 개발되고 있다.

상용화를 위해서는 넓은 면적에의 기판에 용액공정을 이용하여 균일하고 빈 공간없이 박막을 형성하고 적층할 수 있는 확장가능한(*scalable*) 코팅 또는 프린팅 기술의 개발이 필요하다[8-10]. 단위소자 제작에서 최적화된 스피нк코팅 공정에서 사용하는 용액의 물리·화학적 특성을 새로운 박막형성 방법에 맞게 수정해야 하며, 대량 생산이 가능하도록 사용하는 용액의 사용량, 독성, 화재 위험성 등을 고려하여 선정해야 한다. 더불어 용액을 이용한 코팅 및 프린팅 공정은 roll-to-roll(R2R) 연속공정으로의 확장 가능성을 가지고 있다. R2R 공정은 경제적이며 매우 빠른 속도로 대량 생산이 가능하여 저가 유연태양전지를 생산할 수 있는 장점을 가지고 있다[11].

코팅 기법 중 R2R 공정에 가장 많이 적용되는 방법은 블레이드 (또는 나이프) 코팅과 슬롯다이 코팅과 방

법이다[8,10-14]. 대표적으로 슬롯다이 코팅은 용액을 연속적으로 공급이 가능하며 용액의 조성, 온도, 점도 등을 균일하게 유지하며 코팅이 가능하기 때문에, 넓은 면적의 막을 균일하게 형성하기 용이하다. 하지만 R2R코팅을 이용한 박막 형성은 원하는 패턴을 얻기 위해 별도의 공정을 필요로 한다.

프린팅 공정을 이용한 roll-to-roll 공정은 임의의 패턴을 정교하고 빠르게 인쇄가 가능하여 태양전지에 뛰어난 심미성을 부여할 수 있다. 일반적으로 박막형 태양전지 모듈에 사용되는 monolithic 구조를 형성할 때도 별도의 스크라이빙 공정 없이 90% 이상의 높은 기하학적 충진률(Geometric Fill Factor)을 구현할 수 있다.

그라비아 프린팅은 패턴을 음각으로 형성하여 잉크를 채운 뒤 판화 형식으로 기판에 패턴된 잉크를 전사하는 인쇄방법이다(Fig. 1). 이때 패턴을 원형 금속판으로 제작하면 roll-to-roll 공정에 적용이 가능하다. 그라비아 프린팅을 통한 다양한 형태의 유기태양전지를 제작한 결과가 핀란드 VTT 연구그룹에 의해 보고된 바가 있다[15,16]. 페로브스카이트 태양전지 제작을 위해서는 잉크를 인쇄 후 건조하여 제작하는 기존의 방법과는 달리 페로브스카이트 전구체 잉크막을 페로브스카이트 결정상으로 변화시키는 결정화 공정이 필요하다. 이러한 결정화 공정은 페로브스카이트 태양전지의 성능을 결정하는 가장 중요한 공정 중 하나이므로, roll-to-roll 공정에 적합한 방식의 결정화 공정 개발이 필수적이다. 본 논문에서는 그라비아 인쇄법을 이용한 페로브스카이트 태양전지 제작을 위한 전하전달층 및 페로브스카이트층의 인쇄 방법 및 특성을 기술하며, roll-to-roll 공정을 실현하기 위해 필요한 페로브스카이트 태양전지 제작 공정에 대한 연구결과들을 소개하고자 한다.

2. 그라비아 인쇄 방법

2.1. 페로브스카이트 잉크 인쇄

스핀코팅을 이용한 할라이드 페로브스카이트 박막

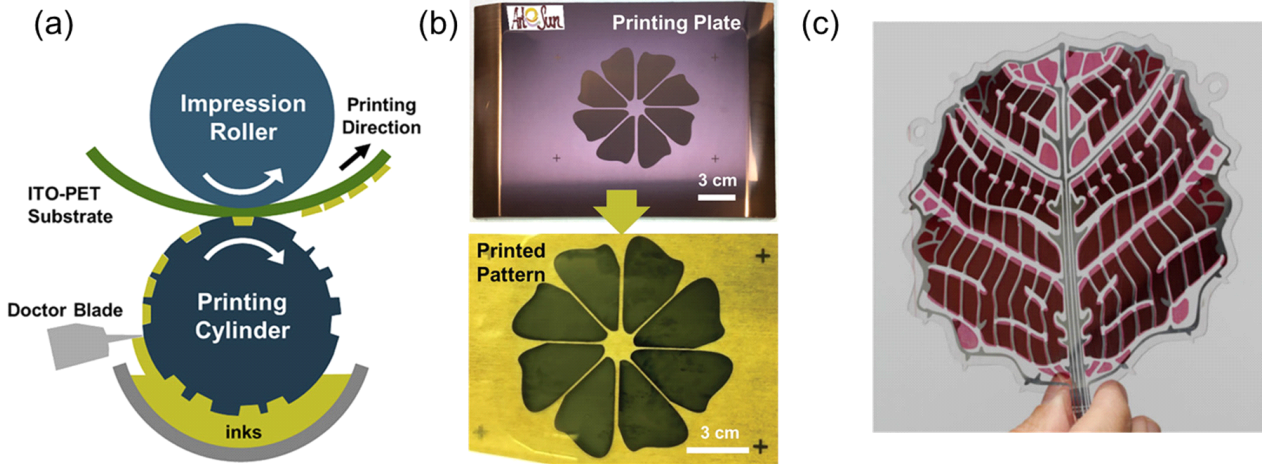


Fig. 1. (a) Schematic for roll-to-roll (R2R) Gravure printing, (b) a printed pattern of the perovskite thin film formed by gravure printing, adapted with open access from [27], (c) a leaf-shape organic photovoltaic that is fabricated by R2R Gravure printing, adapted with open access from [16].

의 형성하는 방법에는 크게 두 가지 방법이 있다. 하나는 유기 할라이드와 금속 할라이드 전구체가 함께 녹아있는 용액을 도포한 뒤 건조 및 결정화 과정을 거쳐 페로브스카이트 박막을 얻는 1-step 방법, 다른 하나는 금속 할라이드 용액을 도포한 뒤 건조하여 얻은 박막에 유기 할라이드 용액을 접촉시킨 뒤 결정화 공정을 통해 페로브스카이트 박막을 얻는 2-step 방법이 있다. 두 방법 모두 페로브스카이트 상으로의 결정화를 제어하여 치밀하고 결정성이 높은 박막을 형성하는데 효과적이다.

대면적 코팅공정에서 1-step 공정의 경우, 비용때 접촉[17], 질소 블로잉[18], 진공 형성[19] 등의 방법으로 전구체 용액의 용매를 빠르게 제거하여 과포화된 중간 상 막을 형성한 뒤 열처리를 통해 페로브스카이트 상으로 변환시키는 방법과, 가열된 기판위에 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하여 바로 페로브스카이트 박막을 형성하는 방법으로 다시 나눌 수 있다. 전자의 경우, 결정핵 형성이 빠르게 일어나며, 상대적으로 작은 결정립이 형성되며, 후자의 경우, 결정 성장이 빠르게 일어나며 커다란 결정립을 얻을 수 있다[20].

2-step 방법은 1-step 방법에 비해 치밀한 결정막을 얻기 위한 시간, 온도와 같은 공정 조건에 비교적 덜 민감하다. 이러한 특징은 뒤에서 설명할 roll-to-roll 공정의 설계에 있어 큰 이점으로 작용한다. 다만 화학량을 정밀하게 제어하기가 어렵고, 유기 할라이드 접촉 시 상변화를 위한 시간이 충분히 확보되어야 한다. Methylammonium(MA) 기반의 조성의 경우, 유기 할라이드 전구체 접촉을 통한 상변화 공정이 용이하게 진행되어 roll-to-roll 공정에 적극 이용되었지만, formamidinium(FA) 기반의 조성은 조건에 따라 공정 조건이 민감하게 제어되어야 하기 때문에 roll-to-roll 공정에 적용하기가 어렵다.

그라비어 인쇄법의 장점을 활용하기 위해서는 패턴의 선명도를 확보하면서 치밀하고 균일한 막을 형성할 수 있는 잉크의 개발이 필수적이다. 프린팅 공정의 경우, 막의 두께와 균일도뿐만 아니라, 전사된 잉크가 흐르거나 퍼지지 않고 원하는 형태와 크기로 잘 유지되어야 한다. 그라비어 프린팅 공정조건 측면에서 두 공정을 비교하면 1-step은 페로브스카이트 전구체가 원하는 모양과 크기에 맞게 전사가 되어야 하는 반면,



2-step은 금속 할라이드, 즉 PbI_2 용액이 원하는 모양대로 전사가 되어야 한다. 그라비어 프린팅에서 패턴의 선명도를 결정하는 중요한 요소는 잉크의 점도이다. 일반적으로 스펀코팅에 사용하는 1.3 M~1.4 M 농도의 페로브스카이트 전구체 잉크의 점도는 10 mPa·s 이하로 그라비어 프린팅 시 패턴이 번지면서 선명도를 얻기가 어렵다. 큰 패턴을 번짐을 최소화 하면서 인쇄하기 위해서는 30 mPa·s 이상의 점도가 필요하고, 세밀한 패턴의 선명도를 확보하기 위해서는 100 mPa·s 이상의 점도가 확보되어야 한다.

Fig. 2와 같이 잉크의 점도를 증가시킬 수 있는 고분자 첨가제를 넣으면 그라비어 인쇄된 페로브스카이트

광흡수층 패턴의 선명도를 높일 수 있다. 하지만 첨가제가 결정화 과정에서 완전히 제거하기가 어려워 태양 전지 소자의 효율을 낮추는 결과를 가져온다. 같은 이유로 첨가 농도를 높이기 어려워 잉크의 점도를 조절하는 정도에도 한계가 있다. 다른 방법으로 페로브스카이트 잉크의 농도를 높이면 잉크의 점도가 커지는 효과를 얻을 수 있다. 페로브스카이트 잉크는 methylammonium 이온 첨가에 따라 용해도가 크게 증가하여 2 M 이상의 농도를 갖는 잉크를 만들 수 있다. 농도가 증가할 경우, 같은 부피의 잉크를 인쇄를 통해 전사하더라도 더 두꺼운 박막이 만들어지므로 전사되는 잉크의 부피를 줄여야 하며, 전사되는 잉크의 부피가 줄 경

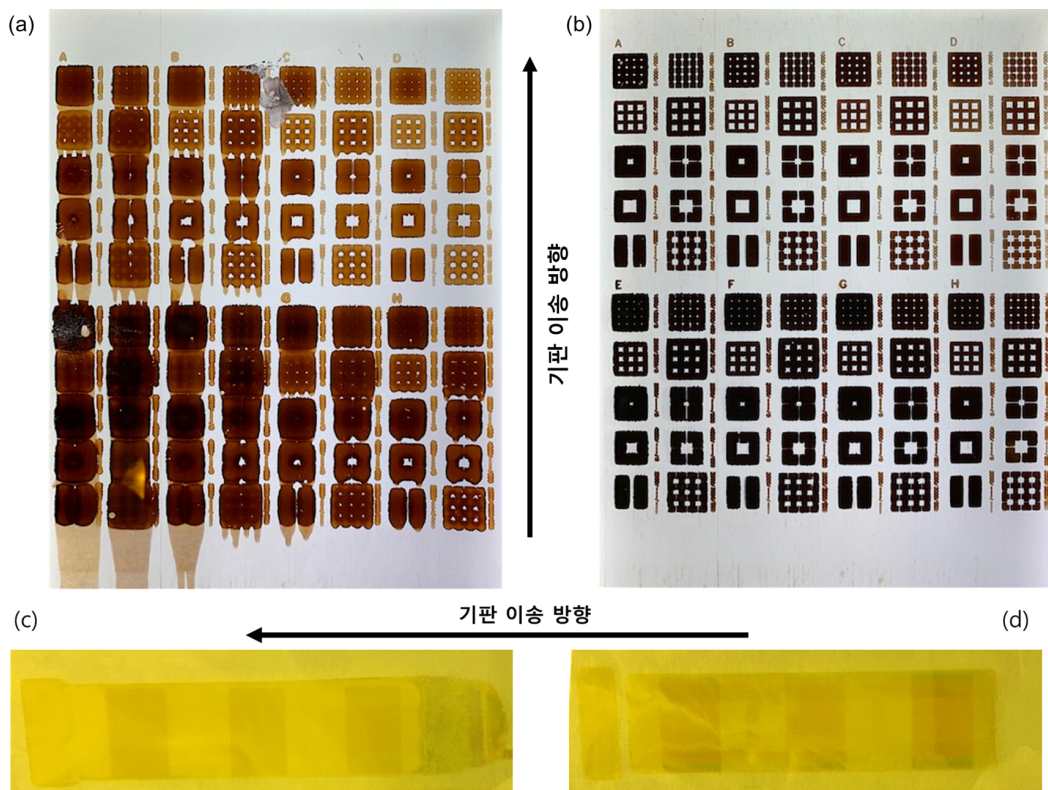


Fig. 2. Comparison of the dependence of definition of Gravure-printed patterns on viscosity and transfer volume of the perovskite ink: Adapted with open access from [22]. (a) 1.4 M and (b) 1.97M of $(FAPbI_3)_{0.95}(MAPbBr_3)_{0.05}$ ink are used, respectively. The amount of ink transferred decreases as it goes up and to the right of the pattern. (c,d) PbI_2 films formed by Gravure printing for the 2-step process without (c) and with (d) the polymer additive that increase viscosity of the ink. The ink with the additive has little spread on the pattern.



우 더 높은 선명도를 확보할 수 있다. 2-step 공정의 경우, 유기 할라이드 전구체가 포함되지 않은 금속 할라이드 전구체의 용해도 한계가 낮아 점성이 높은 잉크를 제작하는데 어려움이 있다. 소량의 첨가제를 넣어 점성을 증가시키거나 점성이 높은 용매를 찾고 그에 맞는 공정을 개발해야 한다.

인쇄공정을 위한 잉크의 용매는 용해도, 점성, 휘발성, 표면장력, 결정화 과정에서의 화학적 역할 등을 고려하여 선정하지만 roll-to-roll 공정을 위해서는 독성, 가연성과 같은 대량사용시 발생할 수 있는 안전문제를 고려하여야 한다. 현재 가장 널리 사용되고 있는 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF)는 독성으로 인해 사용이 제한된다. 이런 이유로 roll-to-roll 공정에서는 acetonitrile, 2-methoxyethanol, dimethyl sulfoxide (DMSO)와 같이 위험성이 낮은 용매를 사용하여 페로브스카이트 잉크를 준비한다.

2.2. 전하 전달층 인쇄

페로브스카이트 태양전지는 일반적으로 전하 수송층(electron transport layer, ETL)과 정공 수송층(hole transporting layer, HTL)이 페로브스카이트 광흡수층 위아래에 위치한다. 각각 n형과 p형 무기물 또는 유기물 반도체 소재들이 사용된다. 전하수송층 소재의 경우, 페로브스카이트 광흡수층과는 다르게 용액형태로 된 잉크를 인쇄한 뒤 건조만을 통해서 원하는 박막을 얻는다.

페로브스카이트 태양전지의 무기물 전하전달층으로는 주로 금속 산화물을 이용한다. Roll-to-roll 공정에 사용되는 기판은 주로 polyethylene terephthalate(PET)와 polyethylene naphthalate(PEN) 같은 폴리머 재질로 이루어져 있기 때문에 고온 소결공정을 필요로 하는 금속산화물 소재는 사용이 제한된다. 고온 소결없이 150도 이하의 온도에서 건조 공정 후 사용 가능한 나노입자 소재는 사용이 가능하다. 나노입자가 분산된

잉크를 이용한 그라비어 인쇄공정 시 분산을 시키는 용매의 물성을 고려해야 한다. 표면 장력이 큰 물을 용매로 사용하는 잉크는 기판 표면의 젖음성이 나빠 용액이 전사되었을 때 균일한 막을 형성하지 못하고 패턴의 선명도 확보도 어렵다. 이러한 이유로 물에 분산된 SnO₂ 나노입자를 ETL로 형성하고자 할 때 isopropanol을 소량 섞어 표면 장력을 낮춤으로서 인쇄 품질을 개선하였다[21]. 알코올류를 용매로 이용한 나노입자는 용매의 휘발이 너무 빠를 경우, 공정 중 잉크 용기 내부와 프린팅 실린더에서의 용매의 지속적 휘발로 인쇄된 박막의 균일성을 확보하기가 용이하지 못하기 때문에 용매의 증기압을 고려하여 잉크를 설계할 필요가 있다. 이러한 나노입자가 분산된 잉크의 경우, 점성이 낮아 인쇄된 패턴의 선명도를 확보하기가 어렵다는 단점이 있다.

유기물 전하전달 소재는 크게 단분자 소재와 고분자 소재로 나눌 수 있다. 일반적으로 광전변환효율은 Spiro-OMeTAD와 같은 단분자 소재를 사용할 때 더 높게 얻을 수 있다. 하지만 단분자 유기소재를 유기용매에 녹여 사용하는 잉크 점도가 낮아, 인쇄 시 번짐이 심하기 때문에 패턴의 선명도를 얻기가 어렵다. 반면, 고분자 층간소재를 유기용매에 녹여 준비하는 잉크의 경우, 고분자의 중합도, 용액의 농도를 조절하면 선명도 확보가 가능한 점성을 얻을 수 있어 그라비어 인쇄공정에 더 적합하다. 인쇄 선명도가 높게 확보될수록 인쇄 실린더의 패턴과 전사된 패턴의 수치차이가 적어 더 정교한 패턴형성이 가능하지만, 인쇄 실린더 패턴의 engrave가 전사되어 건조된 박막에 그대로 남게 되면 표면의 조도가 큰 박막이 형성되게 된다. 페로브스카이트 박막 하부에 형성되는 전자전달층의 경우, 표면 조도가 크게 되면 페로브스카이트 박막이 국부적으로 얇게 형성되는 영역이 생겨 태양전지 소자의 shunt 저항을 낮추게 되어 효율 저하를 일으키게 되므로, 잉크가 전사된 수 평탄화가 될 수 있는 정도의 점도를 확



보하는 것이 중요하다.

3. 페로브스카이트 태양전지 Roll-To-Roll 제작

Roll-to-Roll(R2R) 공정과 Sheet-to-Sheet(S2S) 공정의 가장 큰 차이점은 모든 공정이 하나의 긴 기판의 움직임과 연관되어 있다는 점이다. Web이 움직이는 속도는 각 공정에서 소요되는 시간과 설비의 용량에 따라 가변적이지만, 빠르게는 10 m/min. 이상의 빠르기를 사용하기도 한다. 그라비아 인쇄 시 web이 너무 느리게 움직이면 잉크가 전사되는 시간이 길어지면서 패턴의 선명도가 낮아지는 경향이 있다.

이와 같은 특징은 R2R에서의 각 단위공정의 시간을 제한하게 된다. 각 공정에서 web이 움직이는 길이를 web의 이동속도로 나눈 값이 각 공정의 시간으로 결정되기 때문이다. Web의 이동속도 조절은 다른 공정

의 시간을 변경시키고, 공정 장비안에서 web의 이동거리의 장비의 크기와 직결되기 때문에 R2R 공정의 설계는 모든 단위공정의 필요시간을 종합적으로 고려하여 이루어져야 한다. 페로브스카이트 태양전지 제작공정의 경우 결정화를 위한 열처리 시간이 가장 길기 때문에 전체 공정속도가 결정화 시간에 의해 결정된다. FA 양이온을 기반으로 하는 페로브스카이트 소재는 150도에서 10~15분의 열처리를 시행하는데, PET와 PEN 필름을 기판으로 사용하는 경우 150도 공정은 web의 변형을 가져오기 때문에 더 낮은 온도에서 열처리를 해야 한다. 100도 온도에서는 30분~1시간의 열처리를 필요로 하는데, 이는 R2R공정에서는 너무 긴 시간에 해당이 된다. 결정화를 위한 열처리가 충분치 않은 경우, 태양전지 소자의 효율이 낮고 페로브스카이트 상의 안정성이 떨어지는 문제가 발생하므로 Fig. 3에서 보여지는 R2R 페로브스카이트 그라비아

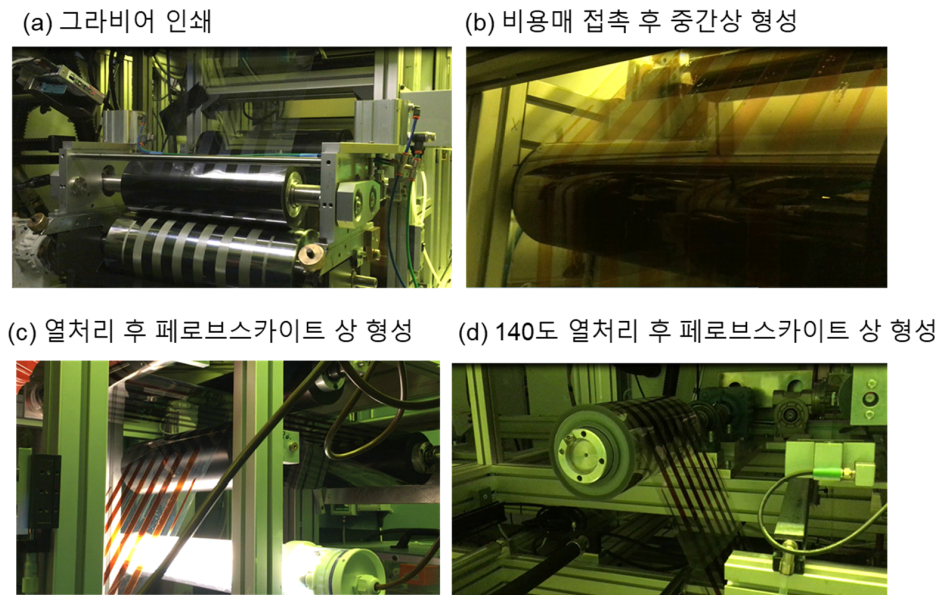


Fig. 3. 1-step R2R process with Gravure printing of $(\text{FAPbI}_3)_{0.95}(\text{MAPbBr}_3)_{0.05}$ film on ITO-PET substrate. Adapted with open access from [22]. (a) Gravure printing of the perovskite ink, (b) intermediate phase of the perovskite layer after bathing in antisolvent, (c) perovskite phase after heat treatment, (d) perovskite phase after post heat treatment.



인쇄 공정에서는 140도 온도에서 5분간 열처리 오븐을 통과하는 공정설계를 통해 상의 안정성을 확보하였다[22].

장시간 열처리 공정은 web을 다시 감아 roll 껍으로 오븐에 넣어 시행할 수 있다. 이 경우, web이 다시 감겼을 때 기판위에 형성된 층이 위에 감기는 기판의 뒷면에 의해 손상되지 않는지, 그리고 열처리 시 증착된 물질로부터 degassing이 발생하지 않는지 확인해야 한다. Fig. 4의 mediator extraction treatment(MET) 공정을 이용한 페로브스카이트 태양전지 R2R공정을 진행하였을 때 용액이 빠져나오면서 다공성 구조가 형성되는 PbI_2 박막은 web을 다시 감았을 때 다공성 구조가 일부 손상되는 현상이 관찰되었다[23]. 다만 이러한 손상

이 MAI 용액에 의한 페로브스카이트 상으로의 변환을 방해하지는 않았다.

비용매 접촉을 통해 중간상을 형성한 뒤 열처리를 통해 페로브스카이트 상을 얻는 1-step 방법의 경우, 비용매 접촉 전 wet film내 용매의 양이 적절한 중간상을 형성하는데 매우 중요하므로, 프린팅-건조-비용매 접촉으로 이어지는 연속공정의 시간과 공정과 공정사이의 시간을 조절하는 것이 양질의 페로브스카이트 박막을 얻는데 매우 중요하다(Fig. 5). 열처리 공정과는 다르게 비용매 접촉 공정은 짧은 시간 차이에도 다른 결과를 얻을 수 있는데, 이 경우 R2R 전체 공정의 설계에 많은 제약을 받기 때문에 각 공정시간의 허용 오차가 큰 것이 유리하다. Fig. 3에서 구현한 비용매 접

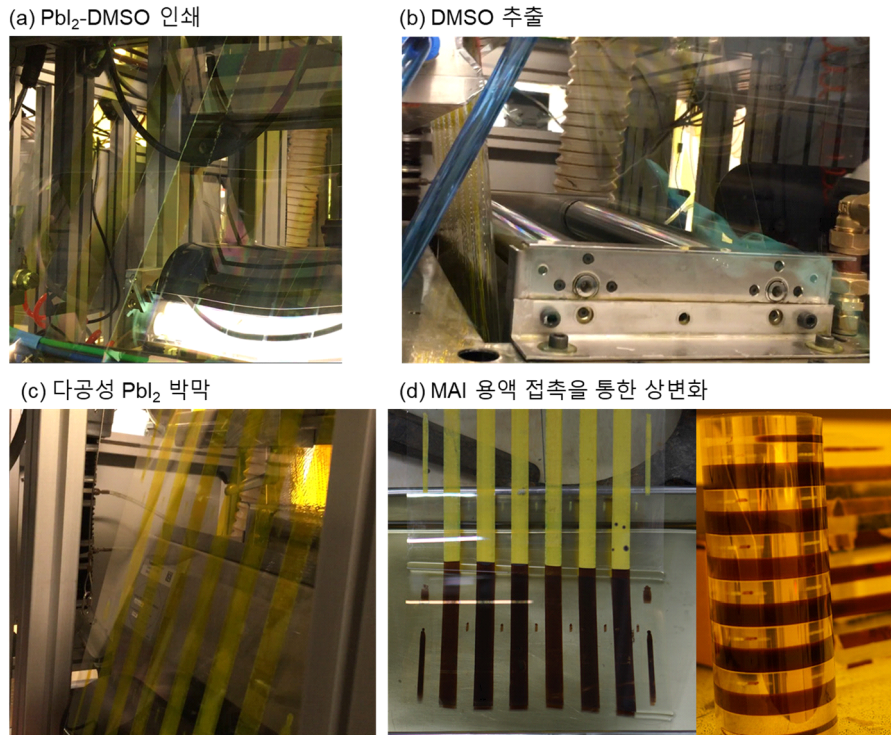


Fig. 4. 2-step R2R process with Gravure printing of PbI_2 film on ITO-PET substrate and phase conversion to the perovskite by interacting with MAI solution: (a) gravure printing of PbI_2 -DMSO solution, (b) extraction of DMSO by bathing in isopropanol, (c) porous PbI_2 layer after the bathing, (d) phase conversion into the perovskite by bathing in MAI solution. Adapted with open access from [27].



Anti-solvent

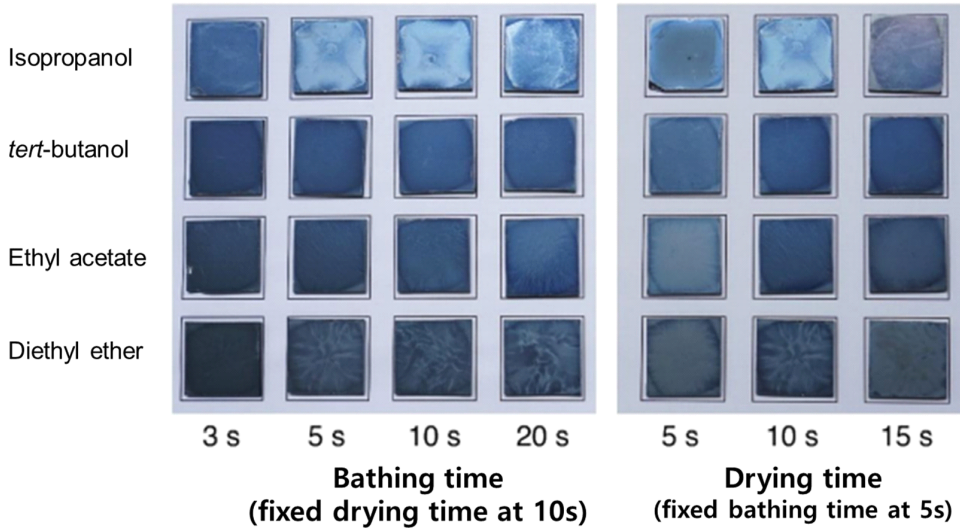


Fig. 5. Surface images of the perovskite films with different types of antisolvents and with variation in bathing time and drying time for 1-step process.

촉법을 이용한 R2R 공정에서는 tert-butyl alcohol을 새로운 비용매로 활용하여 비용매 접촉공정의 공정시간 허용오차를 크게 확보할 수 있었다. tert-butyl alcohol은 친환경 용매로 대량으로 사용시에도 큰 문제가 없다. 또한 상온에서 휘발성이 크지 않아 적절한 환기장치를 구비할 경우 화재위험성을 낮출 수 있다.

R2R 대량생산 공정개발을 위해서는 비용매 접촉없이 고품질 페로브스카이트 박막을 얻을 수 있는 방법이 적용되는 것이 유리하다[24-26]. 비용매 접촉법의 경우, 비용매의 사용량이 매우 크다. tert-butanol에 bathing을 통해 비용매 접촉을 하도록 설계된 공정에서는 100 L 수준의 비용매를 사용하였다. 비용매 자체는 독성이 없지만 페로브스카이트 잉크에서 DMF와 일부 납성분이 섞이게 된다. 특히 bathing법의 경우, 이러한 비용매의 오염이 지속적으로 발생하기 때문에 공정이 진행됨에 따라 비용매접촉의 효과가 달라져 페로브스카이트 막질의 균일성을 확보하기 어렵다는 단점이 있다.

또한 이러한 비용매 접촉법의 경우, 주변 환경 조건

에 의해 공정 조건이 민감하게 달라지고, 온도가 너무 낮거나 습도가 높은 경우 페로브스카이트 박막이 형성되지 않는다. 대량 생산 과정에서 20도-20%RH 수준의 항온항습 조건을 계속해서 유지하는 데에는 많은 에너지와 비용이 필요하다. 또한 유리기판과 달리 플라스틱 기판을 이용한 R2R 공정의 경우 습도가 낮을 경우 정전기에 의한 스파크 발생으로 소자가 손상을 받거나 공정장비에 문제가 발생할 가능성이 커진다. 이러한 이유로 R2R 공정 설계를 위해서는 넓은 범위의 온도와 습도조건에서 균일한 페로브스카이트 박막을 얻을 수 있는 소재 및 공정기술의 개발이 필요하다.

그라비아 인쇄를 이용한 R2R 공정은 별도의 패턴형성 공정 없이 바로 원하는 패턴을 박막으로 형성할 수 있는 장점을 살려 전하전달소재, 페로브스카이트 광흡수소재, 전극 소재를 적층할 때 약간의 편차를 두고 적층함으로써 셀과 셀 사이를 직렬로 연결하는 monolithic 구조를 구현한다. 이때 수백 μm 이내의 편차를 정교하게 조절하기 위해 반도체 집적공정과 마찬가지로 web상에 정렬표식을 새겨 카메라로 실시간으로



web 위치를 파악해 패턴이 정렬되게 할 수 있다. 고온에서 진행되는 공정의 경우 플라스틱 기판의 열팽창으로 인해 정렬이 어려울 수 있다. 이러한 이유로 비용매 접촉 없이 가열된 기판에 페로브스카이트 잉크를 코팅하는 1-step 법을 이용할 경우, 열팽창 계수를 고려하여 프린팅되는 패턴의 크기를 조절해야 한다.

4. 결론 및 전망

Roll-to-Roll(R2R) 공정을 통한 페로브스카이트 태양전지의 제작은 저가 용액공정 가능, 유연소자로 제작 가능이라는 기존 실리콘이나 박막형 태양전지와 차별성을 극대화할 수 방법이다. R2R 공정에 적용가능한 그라비어 인쇄법은 미세한 패턴까지 높은 정밀도로 인쇄 가능하여 별도의 패턴 형성 공정없이 모듈을 제작할 수 있을 뿐만 아니라, 예술성 또는 심미성을 고려한 임의의 패턴으로 태양전지를 제작 가능한 방법이다.

지금까지 대부분의 페로브스카이트 소재 및 제작공정의 연구개발은 S2S 공정으로 개발되어 왔기 때문에 R2R 공정으로 직접적인 전이가 불가능하다. R2R 공정 개발을 위해서는 플라스틱 기판 사용을 위한 공정 온도의 제한, 동일한 web 이동속도 하에서 제한적인

공정시간, 인쇄 품질뿐만 아니라, 독성 및 안정성을 고려한 용매의 선택, 제작 온도 및 습도 허용치 완화 등 기존 S2S 공정에서 고려하지 않았던 제한 요소들을 고려한 소재 및 공정의 개발이 필요하다. 또한 본 논문에서는 다루지 않았지만 페로브스카이트 태양전지 제품 개발을 위해서는 페로브스카이트 소재에 손상을 주지 않는 용매를 사용하는 프린팅용 전극 소재의 개발, 소자를 외부 환경으로 보호해줄 수 있는 봉지 소재 및 라미네이션 공정의 개발이 필요하다.

이미 파일럿 규모 R2R 공정에서 Fig. 6에서 확인할 수 있듯이 15%~20% 수준의 광전변환효율을 보이는 소자 제작이 보고가 되었다. 위에서 언급한 공정 및 장기안정성 이슈가 해결된다면 R2R그라비어 인쇄를 이용한 페로브스카이트 태양전지 제작공정의 개발은 niche market을 목표로 한 상용 제품 제작을 위한 중요한 공정 기술이 될 것이다. 그라비어 공정을 활용한 R2R 공정은 발전용 태양전지를 넘어 유연 경량 태양전지를 필요로 하는 건물일체형 또는 자동차용 태양전지 제작, 또는 실내발전용 소형 태양전지 모듈 제작에 최적화된 공정 방법으로 생각된다. 이미 코팅 및 프린팅을 이용한 실내 발전용, 유연 페로브스카이트 태양전지는 폴란드의 Saule Technology에 의해 페로브스카

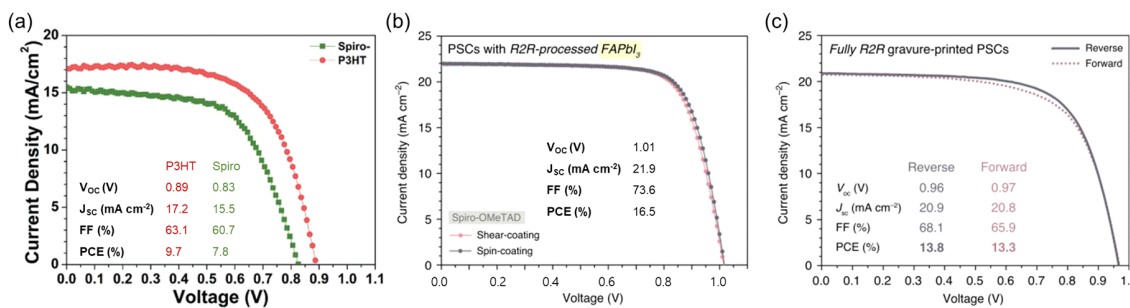


Fig. 6. Current density-voltage (j - V) curves measured from perovskite solar cells which is fabricated by R2R Gravure printing process under AM1.5G-1SUN illumination: (a) perovskite solar cells with MAPbI₃ formed by the 2-step process, adapted with open access from [27], (b,c) Perovskite solar cells with (FAPbI₃)_{0.95}(MAPbBr₃)_{0.05} formed by the 1-step process and (b) Spiro-OMeTAD, (c) gravure printed P3HT as a hole transport material, adapted with open access from [22].



이트 태양전지 제품군 중 처음으로 상용화에 성공하였고, 향후 발전용 태양전지 시장과는 차별화되는 새로운 시장을 개척해 나갈 것으로 기대되고 있다.

기호설명

PSCs: Perovskite solar cells
R2R: Roll-to-roll process
S2S: Sheet-to-sheet
MA: Methylammonium
FA: Formamidinium
ITO: Indium tin oxide
PET: Polyethylene terephthalate
PEN: Polyethylene naphthalate
Spiro-OMeTAD: 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene
P3HT: 3-hexylthiophene-2,5-diyl
DMF: Dimethylformamide
DMSO: Dimethyl sulfoxide

ACKNOWLEDGEMENTS

Author Contributions

YTY drafted the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

Funding

This research was partially supported by the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) from the Ministry of Trade, Industry and Energy (Grant No. 2020R1F1A1069358).

Declarations of Competing Interests

The authors declare that they have no competing interests.

AUTHORS



양태열
2006년~2011년: 서울대학교 공학박사 학위
2011년~2013년: 서울대학교 신소재공
동연구소
2013년~2016년: Max-Planck Institute
for Solid State Research 박사 후 연

구과정

2016년~2020년: 한국화학연구원 선임연구원

현재: 충남대학교 신소재공학과 부교수

REFERENCES

- [1] Jeong, J.; Kim, M.; Seo, J.; Lu, H.; Ahlawat, P.; Mishra, A.; Yang, Y.; Hope, M. A.; Eickemeyer, F. T.; Kim, M.; Yoon, Y. J.; Choi, I. W.; Darwich, B. P.; Choi, S. J.; Jo, Y.; Lee, J. H.; Walker, B.; Zakeeruddin, S. M.; Emsley, L.; Rothlisberger, U.; Hagfeldt, A.; Kim, D. S.; Grätzel, M.; Kim, J. Y. Pseudo-Halide Anion Engineering for α -FAPbI₃ Perovskite Solar Cells. *Nature*. 2021, 592 (7854), 381-385.
- [2] Min, H.; Lee, D. Y.; Kim, J.; Kim, G.; Lee, K. S.; Kim, J.; Paik, M. J.; Kim, Y. K.; Kim, K. S.; Kim, M. G.; Shin, T. J.; Il Seok, S. Perovskite Solar Cells with Atomically Coherent Interlayers on SnO₂ Electrodes. *Nature*, 2021, 598 (7881), 444-450.
- [3] Al-Ashouri, A.; Köhnen, E.; Li, B.; Magomedov, A.; Hempel, H.; Caprioglio, P.; Márquez, J. A.; Vilches, A. B. M.; Kasparavicius, E.; Smith, J. A.; Phung, N.; Menzel, D.; Grischek, M.; Kegelmann, L.; Skroblin, D.; Gollwitzer, C.; Malinauskas, T.; Jošt, M.; Matič, G.; Rech, B.; Schlattmann, R.; Topič, M.; Korte, L.; Abate, A.; Stannowski, B.;



- Neher, D.; Stolterfoht, M.; Unold, T.; Getautis, V.; Albrecht, S. Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cell with >29% Efficiency by Enhanced Hole Extraction. *Science*. 2020, 370 (6522), 1300-1309.
- [4] Kim, D.; Jung, H. J.; Park, I. J.; Larson, B. W.; Dunfield, S. P.; Xiao, C.; Kim, J.; Tong, J.; Boonmongkolras, P.; Ji, S. G.; Zhang, F.; Pae, S. R.; Kim, M.; Kang, S. B.; Dravid, V.; Berry, J. J.; Kim, J. Y.; Zhu, K.; Kim, D. H.; Shin, B. Efficient, Stable Silicon Tandem Cells Enabled by Anion-Engineered Wide-Bandgap Perovskites. *Science*. 2020, 368 (6487), 155-160.
- [5] Li, L.; Zhang, S.; Yang, Z.; Berthold, E. E. S.; Chen, W. Recent Advances of Flexible Perovskite Solar Cells. *J. Energy Chem.* 2018, 27 (3), 673-689.
- [6] Shi, B.; Duan, L.; Zhao, Y.; Luo, J.; Zhang, X. Semitransparent Perovskite Solar Cells: From Materials and Devices to Applications. *Adv. Mater.* 2019, 32 (3), 1806474.
- [7] Ibn-Mohammed, T.; Koh, S. C. L.; Reaney, I. M.; Acquaye, A.; Schileo, G.; Mustapha, K. B.; Greenough, R. Perovskite Solar Cells: An Integrated Hybrid Lifecycle Assessment and Review in Comparison with Other Photovoltaic Technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017, 80, 1321-1344.
- [8] Yang, Z.; Zhang, W.; Wu, S.; Zhu, H.; Liu, Z.; Liu, Z.; Jiang, Z.; Chen, R.; Zhou, J.; Lu, Q.; Xiao, Z.; Shi, L.; Chen, H.; Ono, L. K.; Zhang, S.; Zhang, Y.; Qi, Y.; Han, L.; Chen, W. Slot-Die Coating Large-Area Formamidinium-Cesium Perovskite Film for Efficient and Stable Parallel Solar Module. *Sci. Adv.* 7, 2021, 1-14.
- [9] Di Giacomo, F.; Shanmugam, S.; Fledderus, H.; Bruijnaers, B. J.; Verhees, W. J. H.; Dorenkamper, M. S.; Veenstra, S. C.; Qiu, W.; Gehlhaar, R.; Merckx, T.; Aernouts, T.; Andriessen, R.; Galagan, Y. Up-Scalable Sheet-to-Sheet Production of High Efficiency Perovskite Module and Solar Cells on 6-in. Substrate Using Slot Die Coating. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2018, 181, 53-59.
- [10] Galagan, Y.; Di Giacomo, F.; Gortler, H.; Kirchner, G.; de Vries, I.; Andriessen, R.; Groen, P. Roll-to-Roll Slot Die Coated Perovskite for Efficient Flexible Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1-7.
- [11] Benitez-Rodriguez, J. F.; Chen, D.; Gao, M.; Caruso, R. A. Roll-to-Roll Processes for the Fabrication of Perovskite Solar Cells under Ambient Conditions. *Sol. RRL.* 2021, 5 (9), 1-21.
- [12] Ham, D. S.; Choi, W. J.; Yun, H.; Kim, M.; Yeo, D. H.; Lee, S.; Kim, B. J.; Lee, J. H. Influence of Drying Conditions on Device Performances of Antisolvent-Assisted Roll-To-Roll Slot Die-Coated Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* 2021, 4, 7611- 7621.
- [13] Li, H.; Zuo, C.; Angmo, D.; Weerasinghe, H.; Gao, M.; Yang, J. Fully Roll-to-Roll Processed Efficient Perovskite Solar Cells via Precise Control on the Morphology of PbI_2 :CsI Layer. *Nano- Micro Lett.* 2022, 14.
- [14] Burkitt, D.; Patidar, R.; Greenwood, P.; Hooper, K.; McGettrick, J.; Dimitrov, S.; Colombo, M.; Stoichkov, V.; Richards, D.; Beynon, D.; Davies, M.; Watson, T. Roll-to-Roll Slot-Die Coated P-I-N Perovskite Solar Cells using Acetonitrile Based Single Step Perovskite Solvent System. *Sustain.*



- Energy Fuels. 2020, 4, 3340-3351.
- [15] Apilo, P.; Hiltunen, J.; Välimäki, M.; Heinilehto, S.; Sliz, R. Hast, J. Roll-to-Roll Gravure Printing of Organic Photovoltaic Modules - Insulation of Processing Defects by an Interfacial Layer. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 2015, 23, 918-928.
- [16] Välimäki, M.; Jansson, E.; Korhonen, P.; Peltoniemi, A.; Rousu, S. Custom-Shaped Organic Photovoltaic Modules-Freedom of Design by Printing. *Nanoscale Res. Lett.* 2017, 12.
- [17] Jeon, N.; Noh, J.; Kim, Y.; Yang, W.; Ryu, S.; Seok, S. Solvent Engineering for High- Performance Inorganic-Organic Hybrid Perovskite Solar Cells. *Nat. Mater.* 2014, 13, 897-903.
- [18] Huang, F.; Dkhissi, Y.; Huang, W.; Xiao, M.; Benesperi, I.; Rubanov, S.; Zhu, Y.; Lin, X.; Jiang, L.; Zhou, Y.; Gray-Weale, A.; Etheridge, J.; McNeill, C. R.; Caruso, R. A.; Bach, U.; Spiccia, L.; Cheng, Y. B. Gas-Assisted Preparation of Lead Iodide Perovskite Films Consisting of a Monolayer of Single Crystalline Grains for High Efficiency Planar Solar Cells. *Nano Energy*, 2014, 10, 10-18.
- [19] Xiong, L.; Dongqin, B.; Chenyi, Y.; Jean-David, D.; Jingshan, L.; Mohammed, Z. S.; Anders, H.; Michael, G. A Vacuum Flash-Assisted Solution Process for High-Efficiency Large-Area Perovskite Solar Cells. *Science*. 2016, 353, 58-62.
- [20] Angmo, D.; DeLuca, G.; Scully, A. D.; Chesman, A. S. R.; Seeber, A.; Zuo, C.; Vak, D.; Bach, U.; Gao, M. A Lab-to-Fab Study toward Roll-to-Roll Fabrication of Reproducible Perovskite Solar Cells under Ambient Room Conditions. *Cell Reports Phys. Sci.* 2021, 2, 100293.
- [21] Park, J. G.; Lee, S. H.; Ryu, J. S.; Hong, Y. K.; Kim, T. G.; Busnaina, A. A. Interfacial and Electrokinetic Characterization of IPA Solutions Related to Semiconductor Wafer Drying and Cleaning. *J. Electrochem. Soc.* 2006, 153, G811.
- [22] Kim, Y. Y.; Yang, T. Y.; Suhonen, R.; Kemppainen, A.; Hwang, K.; Jeon, N. J.; Seo, J. Roll-to-Roll Gravure-Printed Flexible Perovskite Solar Cells using Eco-Friendly Antisolvent Bathing with Wide Processing Window. *Nat. Commun.* 2020, 11, 1-11.
- [23] Kim, Y. Y.; Park, E. Y.; Yang, T. Y.; Noh, J. H.; Shin, T. J.; Jeon, N. J.; Seo, J. Fast Two-Step Deposition of Perovskite Via Mediator Extraction Treatment for Large-Area, High-Performance Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A*. 2018, 6, 12447-12454.
- [24] Wang, Z.; Zhu, X.; Feng, J.; Wang, C.; Zhang, C.; Ren, X.; Priya, S.; Liu, S. (Frank); Yang, D. Antisolvent- and Annealing-Free Deposition for Highly Stable Efficient Perovskite Solar Cells via Modified ZnO. *Adv. Sci.* 2021, 8, 2002860.
- [25] Lee, D. K.; Lim, K. S.; Lee, J. W.; Park, N. G. Scalable Perovskite Coating via Anti-Solvent-Free Lewis Acid-Base Adduct Engineering for Efficient Perovskite Solar Modules. *J. Mater. Chem. A*. 2021, 9, 3018-3028.
- [26] Deng, W.; Li, F.; Li, J.; Wang, M.; Hu, Y.; Liu, M. Anti-Solvent Free Fabrication of FA-Based Perovskite at Low Temperature towards to High Performance Flexible Perovskite Solar Cells. *Nano Energy*, 2020, 70, 104505.
- [27] Kim, Y. Y.; Yang, T. Y.; Suhonen, R.; Välimäki, M.; Maaninen, T.; Kemppainen, A.; Jeon, N. J.;



Seo, J. Gravure-Printed Flexible Perovskite Solar
Cells Toward Roll-to-Roll Manufacturing. Adv.
Sci. 2019, 1802094.