# 은 나노와이어/PEDOT:PSS를 이용한 실리콘-유기물 하이브리드 태양전지

# 김규동 · 조성진<sup>†</sup>

경북대학교 에너지공학부

# Silicon-Organic Hybrid Solar Cell Using Ag Nanowire/PEDOT:PSS Layer

Kyudong Kim and Sungjin Jo<sup>†</sup>

School of Energy Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea

(Received August 7, 2024 : Revised August 14, 2024 : Accepted August 15, 2024)

Abstract Among various organic materials suitable for silicon-based inorganic-organic hybrid solar cells, poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) has been extensively studied due to its high optical transmittance, high work function, and low bandgap characteristics. The electro-optical properties of PEDOT:PSS have a significant impact on the power conversion efficiency of silicon-organic hybrid solar cells. To enhance the photovoltaic properties of the silicon-organic hybrid solar cells, we developed a method to improve the properties of the PEDOT:PSS film using Ag nanowires (NW) instead of conventional solvent addition methods. The influence of the Ag NW on the electro-optical property of the PEDOT:PSS film and the photovoltaic performance of the silicon-organic hybrid solar cells were investigated. The addition of Ag NW further improved the sheet resistance of the PEDOT:PSS film, enhancing the performance of the silicon-organic hybrid solar cells. The present work using the low sheet resistance PEDOT:PSS layer paves the way to develop simple yet more efficient siliconorganic hybrid solar cells.

Key words solar cell, silicon, silver nanowire, hybrid, organic.

# 1. 서 론

기후변화 및 에너지 문제를 해결하기 위해 다양한 신재 생에너지 기술이 많은 관심을 받고 있다. 태양전지는 기존 의 화석 연료를 기반으로 한 전력생산 기술의 문제점을 해 결할 에너지원으로 연구가 활발히 진행되고 있다. 결정질 실리콘 태양전지는 높은 효율과 장기 안정성 때문에 현재 세계 태양전지 시장의 대부분을 차지하고 있다.<sup>1,2)</sup> 그러나 결정질 실리콘 태양전지를 제조하기 위해서는 고온의 도 핑공정, 텍스쳐링 공정, 반사방지막 증착 공정 등과 같은 에너지 소비가 크고 복잡한 공정을 필요로 하는 단점이 있 다.<sup>3)</sup> 이러한 결정질 실리콘 태양전지의 단점을 해결하기 위해서 결정질 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 다양한 태양전지들이 연구되고 있다. 그중에서 유기물 태양전지 및 페로브스카이트 태양전지는 상대적으로 높은 효율을 가지고 있으며 대면적, 저온 용액공정이 가능한 장점 때문 에 최근 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>4,5)</sup> 하지만 상대적으로 낮은 장기 안정성 문제 때문에 아직 상용화에는 많은 시간 이 소요될 것으로 예상된다.

최근 무기물 태양전지의 장점인 높은 효율과 안정성, 그 리고 유기물 태양전지의 장점인 저온 용액 공정을 결합한 유·무기 하이브리드 태양전지에 대한 연구가 많은 관심 을 받고 있다.<sup>6.7)</sup> 결정질 실리콘을 기반으로 하는 유·무기 하이브리드 태양전지에 적용 가능한 다양한 유기물 중에 서 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)는 높은 광투과도, 높은 일함수 값, 낮은 밴드 갭 등과 같은 특성을 가지고 있기 때문에 가장 많은 연구가 진행되고 있다. 결정질 실리콘과 PEDOT:PSS를 기반으로

<sup>†</sup>Corresponding author

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

E-Mail : sungjin@knu.ac.kr (S. Jo, Kyungpook Nat'l Univ.)

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

한 태양전지는 최근 17% 이상의 높은 광전변화효율을 달 성하여 실리콘 · 유기물 하이브리드 태양전지의 발전가능 성을 입증하였다.<sup>8)</sup> 투과도 및 면저항과 같은 PEDOT:PSS 의 전기광학적 특성은 실리콘·유기물 하이브리드 태양전 지의 광전변환효율 특성을 결정하는 중요한 요인이다. 투 과도 및 면저항을 조절하기 위해서 PEDOT:PSS의 스핀코 팅 공정 시 회전 속도를 조절하여 PEDOT:PSS의 두께를 변화시키는 방법을 사용한다. 일반적으로 PEDOT:PSS의 두께가 얇아지면 면저항과 투과도는 증가하고 두께가 두 꺼워지면 면저항과 투과도는 감소하기 때문에 면저항과 투과도는 서로 상충관계를 가지고 있다. 따라서, 투과도 변화없이 PEDOT:PSS의 면저항 특성을 변화시키기 위해 PEDOT:PSS에 dimethyl sulfoxide (DMSO)나 ethylene glycol (EG), polyethylene (PEG) 등과 같은 용매를 첨가하여 PEDOT:PSS 자체의 전기적 특성을 변화시키는 방법이 연 구되고 있다.9-11)

본 연구에서는 PEDOT:PSS의 면저항 특성을 개선하기 위해 기존의 용매 첨가 방법 대신 은 나노와이어(Ag NW)를 첨가하는 방법을 개발하였다. 은 나노와이어는 단면의 지 름이 수십 나노미터 정도 되는 금속 나노 물질로 낮은 전기 저항을 가지기 때문에 투명 전극 소재로 많이 사용된다. Ag NW는 단위 면적당 나노와이어의 밀도에 따라 면저항과 투 과도 특성을 조절할 수 있다. 면저항을 낮추기 위해서 Ag NW의 밀도를 높이면 투과도는 감소하기 때문에 PEDOT: PSS와 마찬가지로 Ag NW의 면저항과 투과도는 서로 상 충관계를 가지고 있다.<sup>12)</sup> 따라서 PEDOT:PSS에 Ag NW를 첨가하였을 때, Ag NW의 농도에 따른 PEDOT:PSS의 면 저항 및 투과도 변화가 실리콘-유기물 하이브리드 태양전 지 특성에 미치는 영향을 살펴보았다.

### 2. 실험 방법

실리콘 웨이퍼(n-type, 675 µm, 1~10 ohm · cm) 위에 PE DOT:PSS (PH 1000, Clevious)를 균일하게 스핀코팅하기 위해 계면활성제(TX, Triton X-100, Aldrich) 0.1 wt%를 PE DOT:PSS에 첨가하였다. 또한 PEDOT:PSS의 전기전도도 특성을 개선하기 위해 DMSO (Aldrich) 5 wt%와 Ag NW 20 wt%를 PEDOT:PSS에 첨가하였다. 실리콘 웨이퍼의 자연 산화막을 불산용액을 이용하여 제거한 후, PEDOT:PSS를 4,000 rpm에서 120초 동안 스핀코팅하고 120 °C에서 15분 간 열처리를 진행하였다. 전면, 후면 전극으로 각각 MoO<sub>3</sub>/ Ag (5 nm/200 nm)와 Al (200 nm)을 1 Å/s의 속도로 열증착 기를 이용하여 증착하였다. 솔라시뮬레이터(Sol2A, Oriel) 를 이용하여 AM1.5 조건에서 태양전지 특성을 평가하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

실리콘-유기물 하이브리드 태양전지를 제작하기 위해 서는 실리콘 웨이퍼 위에 PEDOT:PSS를 스핀코팅하여 p-n 접합을 형성하여야 한다. PEDOT:PSS의 전기광학적 특성 은 실리콘-유기물 하이브리드 태양전지의 광전변환효율 특성에 많은 영향을 미친다. 우선 실리콘-유기물 하이브리 드 태양전지 특성을 최적화하기 위해 TX, DMSO 첨가 농 도에 따른 PEDOT:PSS의 전기광학적 특성변화를 살펴보 았다. 그리고 PEDOT:PSS의 스핀코팅 속도 변화에 따른 PEDOT:PSS의 전기광학적 특성 변화를 살펴보고, PEDOT: PSS의 최적화를 진행하였다.

자연산화막이 제거된 실리콘 웨이퍼는 낮은 표면장력 을 가지고 있기 때문에 높은 표면장력을 가진 PEDOT:PSS 가 실리콘 웨이퍼 위에 균일하게 스핀코팅되지 않는 문제 점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 PEDOT:PSS에 계면활성제 TX를 첨가하였다. TX 첨가에 의해 PEDOT: PSS의 표면장력을 낮출 수 있었고, 실리콘 웨이퍼 위에 PEDOT:PSS층을 균일하게 스핀코팅할 수 있게 되었다. TX 첨가에 의해서 표면장력이 낮아지는 이유는 TX의 분 자구조가 친수성과 소수성을 모두 가지고 있는 양극성 구 조를 가지고 있기 때문이다.<sup>13)</sup> TX의 첨가에 따른 PEDOT: PSS층의 전기광학적 특성 변화를 면저항 및 투과도 측정 을 통해 확인하였다. TX 첨가량이 0.1, 0.25, 0.5, 1 wt%일 때 PEDOT: PSS의 면저항 값은 각각 54.09, 59.34, 61.13, 62.28 ohm/sq로 측정되었다. Fig. 1(a)에 TX 첨가에 따른 투 과도 측정 결과를 나타내었다. TX의 첨가량이 증가할수록 PEDOT:PSS의 투과도가 약간 감소하는 것을 확인하였다. 이는 TX의 높은 점도 때문에 TX의 첨가량이 증가할수록 PEDOT:PSS가 두껍게 코팅되었기 때문인 것으로 생각된 다. TX 첨가에 따른 실리콘-유기물 하이브리드 태양전지 의 특성변화 결과를 Fig. 1(b)에 나타내었다. TX의 첨가량 이 너무 많아지게 되면 오히려 PEODT:PSS층의 균일한 코 팅을 방해하여 태양전지 특성이 감소하기 때문에 TX 0.1 wt%를 최적의 농도로 설정하였다.

PEDOT은 전도성 분자이지만 소수성 성질을 가지고 있 기 때문에 친수성 성질을 가지고 있는 PSS를 이용하여 물 에 분산시킨다. 하지만 PSS는 부도체 분자이기 때문에 최 종적으로 형성된 PEDOT:PSS 필름의 전도성을 떨어뜨리 는 원인이 된다.<sup>14)</sup> PEDOT:PSS 필름의 낮은 전기전도도 특 성은 실리콘-유기물 하이브리드 태양전지의 광전변환효 율에 나쁜 영향을 미치기 때문에 PEDOT:PSS 필름의 전기 전도도 특성을 향상시키기 위해서 DMSO를 첨가하였다. DMSO를 첨가하면 PEDOT과 PSS의 결합력을 약하게 만



**Fig. 1.** (a) Transmission spectra of PEDOT:PSS films and (b) J-V curves of the silicon-organic hybrid solar cells with 0.1, 0.25, 0.5, and 1 wt% Triton X-100.

들어 PEDOT 폴리머 체인이 코일 구조에서 선형 구조로 바뀌게 되고, 전도성 고분자 사이의 상호작용을 증가시켜 PEDOT:PSS 필름의 전도성이 향상된다.<sup>15)</sup> DMSO 첨가량 이 0, 3, 5, 7 wt%일 때 PEDOT:PSS의 면저항 값은 각각 4,000.00, 123.10, 92.26, 99.63 ohm/sq로 측정되었으며, 5 wt%의 DMSO를 첨가하였을 경우 PEDOT:PSS 필름은 가 장 낮은 면저항 값을 가졌다. Fig. 2(a)의 DMSO 첨가량에 따른 투과도 그래프에 나타난 것처럼 DMSO 첨가량에 따 라 PEDOT:PSS 필름의 투과도 변화는 거의 없었다. Fig. 2(b)에 DMSO 농도 변화에 따른 실리콘-유기물 하이브리 드 태양전지의 J-V 결과를 나타내었다. 가장 낮은 면저항 값을 가지는 DMSO 5 wt% 조건에서 가장 높은 광전변환 효율 특성을 나타내었다.

스핀코팅 속도에 따라 PEDOT:PSS 필름의 두께가 달라 지기 때문에 PEDOT:PSS 필름의 전기광학적 특성도 달라 지게 된다. 스핀코팅 속도가 1,000, 2,000, 3,000, 4,000, 5,000 rpm일 때 PEDOT:PSS의 면저항 값은 각각 55.64, 104.06, 132.71, 146.41, 157.05 ohm/sq로 측정되었다. Fig. 3(a)에 스핀코팅 속도에 따른 PEDOT:PSS 필름의 투과도



**Fig. 2.** (a) Transmission spectra of PEDOT:PSS films and (b) J-V curves of the silicon-organic hybrid solar cells with 0, 3, 5, and 7 wt% DMSO.

를 나타내었다. 스핀코팅 속도가 증가할수록 PEDOT:PSS 필름의 두께는 얇아지기 때문에 면저항 값은 높아지지만 투과도는 감소하는 특성을 보인다. PEDOT:PSS 필름의 면 저항과 투과도 변화는 서로 상충관계를 가지기 때문에 최 적의 조건을 찾기 위해 스핀코팅 속도를 변화시켜 태양전 지를 제작하였다. Fig. 3(b)에서 알 수 있듯이 4,000 rpm에 서 가장 높은 광전변환효율 특성을 나타내었다.

추가적으로 PEDOT:PSS 필름의 전기광학적 특성 개선 을 통해 실리콘-유기물 하이브리드 태양전지의 광전변환 효율을 향상시키기 위해서 TW 0.1 wt%, DMSO 5 wt%가 첨가된 PEDOT:PSS에 Ag NW를 첨가하였다. Fig. 4에 Ag NW 첨가농도에 따른 PEDOT:PSS 필름의 SEM 이미지를 나타내었다. Ag NW 첨가량이 증가할수록 Ag NW의 밀도 가 증가하는 것을 확인할 수 있다. PEDOT:PSS 필름에 Ag NW를 첨가하면 Ag NW 네트워크에 의해 전류가 흐를 수 있는 추가적인 경로가 생기기 때문에 PEDOT:PSS의 전기 전도도 특성을 향상시킬 수 있다. Ag NW 첨가량이 0, 10, 20, 30 wt%일 때 PEDOT:PSS의 면저항 값은 각각 157.03, 149.78, 123.07, 90.86 ohm/sq로 측정되었다. Ag NW첨가



**Fig. 3.** (a) Transmission spectra of PEDOT:PSS films and (b) J-V curves of the silicon-organic hybrid solar cells with 1,000, 2,000, 3,000, 4,000, and 5,000 rpm.



**Fig. 5.** (a) Transmission spectra of PEDOT:PSS films and (b) J-V curves of the silicon-organic hybrid solar cells with 0, 10, 20, and 30 wt% Ag nanowire.



**Fig. 4.** SEM images of the spin-coated PEDOT: Ag NW composites with (a) 0 wt% Ag NW, (b) 10 wt% Ag NW, (c) 20 wt% Ag NW, and (d) 30 wt% Ag NW.

cells with 0, 10, 20, and 30 wt% Ag nanowire. Ag NW J<sub>sc</sub> Voc FF Efficiency (wt%)  $(mA/cm^2)$ (V) (%) (%) 0 27.75 0.55 60.54 9.17 10 27.60 0.56 60.50 9.34 20 26.70 0.56 65.00 9.72 30 26.29 0.55 64.75 9.49

Table 1. Photovoltaic properties of silicon-organic hybrid solar

에 의해 추가적으로 PEDOT:PSS 필름의 면저항을 크게 개 선시킬 수 있었다. 그러나 Fig. 5(a)에 나타난 것처럼 Ag NW의 첨가량이 증가하게 되면 Ag NW 밀도 증가에 의해 PEDOT:PSS 필름의 투과도는 떨어지게 된다. Fig. 5(b)에 Ag NW 첨가량에 따른 실리콘-유기물 하이브리드 태양전 지의 J-V 그래프를 나타내었다. Ag NW의 첨가량이 증가 할수록 PEDOT:PSS 필름의 투과도는 낮아지기 때문에 Jsc (short-circuit current)는 감소하고, PEDOT:PSS 필름의 면 저항은 낮아지기 때문에 FF (fill factor)는 증가하는 경향을 보인다. Table 1에 나타난 것처럼 Ag NW의 첨가량이 증가 함에 따라 실리콘-유기물 하이브리드 태양전지의 광전변 환효율은 증가하는데 Ag NW 첨가량이 너무 많아지게 되 면 투과도 감소에 의해 광전변환효율은 감소하게 된다. 결 과적으로 Ag NW 20 wt% 조건에서 가장 높은 광전변환효 율 특성을 나타내었다.

# 4. 결 론

실리콘-유기물 하이브리드 태양전지 제작을 위해 PED OT:PSS의 전기광학적 특성을 최적화하였다. PEDOT:PSS 필름의 코팅특성을 개선하기 위해서 TW 첨가량을 최적화 하였고, DMSO 첨가를 통해 PEDOT:PSS 필름의 전기전도 도 특성을 개선하였다. 추가적으로 PEDOT:PSS 필름의 전 도전도도 특성 향상을 위해 Ag NW를 첨가하는 새로운 공 정을 개발하였고, 이를 통해 실리콘-유기물 하이브리드 태 양전지의 특성을 향상시킬 수 있었다. Ag NW 첨가에 따른 PEDOT:PSS 필름의 전기광학적 특성 향상 기술은 태양전 지뿐만 아니라 PEDOT:PSS가 적용되는 다양한 전자소자 의 특성 향상에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

#### Acknowledgement

This work was supported by the National Research Foundation (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (2022R1F1A1074840).

#### References

- M. Sui, Y. Chu and R. Zhang, J. Phys.: Conf. Ser., 1907, 012026 (2021).
- M. V. Dambhare, B. Butey and S. V. Moharil, J. Phys.: Conf. Ser., 1913, 012053 (2021).
- S. K. Srivastava, P. Singh, M. Yameen, P. Prathap, C. M. S. Rauthan and P. K. Singh, Sol. Energy, 115, 656 (2015).
- H. Yao and J. Hou, Angew. Chem., Int. Ed., 61, e202209021 (2022).
- J. Y. Kim, J. W. Lee, H. S. Jung, H. Shin and N. G. Park, Chem. Rev., **120**, 7867 (2020).
- T. Zhang, S. Iqbal, X. Y. Zhang, W. Wu, D. Su and H. L. Zhou, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **204**, 110245 (2020).
- 7. D. Khang, J. Phys. D: Appl. Phys., 52, 503002 (2019).
- S. S. Yoon and D. Y. Khang, Adv. Energy Mater., 8, 1702655 (2018).
- J. Kim, J. Jung, D. Lee and J. Joo, Synth. Met., **126**, 311 (2002).
- G. M. Suppes, B. A. Deore and M. S. Freund, Langmuir, 24, 1064 (2007).
- T. Wang, Y. Qi, J. Xu, X. Hu and P. Chen, Appl. Surf. Sci., 250, 188 (2005).
- 12. B. Ha and S. Jo, Sci. Rep, 7, 11614 (2017).
- J. Y. Oh, M. Shin, J. B. Lee, J. H. Ahn, H. K. Baik and U. Jeong, ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 6954 (2014).
- 14. Y. Xia and J. Ouyang, Org. Electron., 13, 1785 (2012).
- I. Lee, G. W. Kim, M. Yand and T. S. Kim, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 302 (2016).

#### <저자소개>

#### 김규동

경북대학교 에너지공학부 석사

#### 조성진

경북대학교 에너지공학부 교수