

# PEDOT:PSS의 두께가 유무기 하이브리드 태양전지 성능에 미치는 영향

김석윤<sup>1)</sup> · 한주원<sup>1)</sup> · 오준호<sup>2)</sup> · 김용현<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>부경대학교, 융합디스플레이공학과, 부산광역시, 48513

<sup>2)</sup>한국에너지기술연구원, 울산 차세대전지연구개발센터, 울산광역시, 44776

## The Effect of PEDOT:PSS Thickness on the Characteristics of Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells

Souk Yoon Kim<sup>1)</sup> · Joo Won Han<sup>1)</sup> · Joon-Ho Oh<sup>2)</sup> · Yong Hyun Kim<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>Department of Display Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

<sup>2)</sup>Ulsan Advanced Energy Technology R&D Center, Korea Institute of Energy Research (KIER), Ulsan 44776, KOREA

Received August 13, 2019; Revised September 6, 2019; Accepted September 9, 2019

**ABSTRACT:** In this study, we investigate organic-inorganic hybrid solar cells with a very simple three-layer structure (Al/n-Si/PEDOT:PSS). The performance of hybrid solar cells is optimized by controlling the sheet resistance and optical transmittance of the PEDOT:PSS layers. As the thickness of the PEDOT:PSS layer decreases, the optical absorption of the n-Si increases, which greatly improves the short-circuit current density ( $J_{SC}$ ) of devices, but the increase in sheet resistance leads to a decrease in the open-circuit voltage ( $V_{OC}$ ) and the fill factor (FF). The solar cell with the 180-nm thick PEDOT:PSS layer shows a highest efficiency of 8.45% ( $V_{OC}$ : 0.435 V,  $J_{SC}$ : 33.7 mA/cm<sup>2</sup>, FF: 57.5%). Considering these results, it is expected that the optimizing process for the sheet resistance and transmittance of the PEDOT:PSS layer is essential for producing high-efficiency organic-inorganic hybrid solar cells and will serve as an important basis for achieving low-cost, high-efficiency solar cells.

**Key words:** Organic-inorganic solar cells, PEDOT:PSS, Conducting polymer, Hybrid solar cells

### 1. 서론

고효율 청정에너지원으로 각광받고 있는 태양전지는 신재생 에너지 산업의 대표 주자로서 그 역할이 점점 커지고 있으며, 그 효율을 높이기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 지난 수십 년 간 기존의 Si 기반 태양전지 외에 CIGS, 퀀텀닷, 유기물, 페로브스카이트 등의 다양한 소재를 활용한 태양전지가 등장하였고, 이러한 신개념 태양전지에 관한 연구는 활발히 진행되고 있다.

신개념 태양전지 중 poly (3,4-ethylenedioxythiophene):poly (styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) 와 n-Si 기판을 기반으로 제작한 유무기 하이브리드 태양전지는 최근 15% 이상의 매우 높은 효율을 나타내고 있다<sup>1,2)</sup>. 특히 Si/PEDOT:PSS 기반의 유무기 하이브리드 태양전지는 단순 공정 및 저가의 비용으로 제작이 가능하기 때문에, 공정 및 가격 면에서 타 태양전지에 비해 강점을 가지고 있으며, 기존 실리콘 태양전지와 효율 격차를 점차

줄여나가고 있다. Si/PEDOT:PSS 기반 유무기 하이브리드 태양전지의 광흡수는 n-Si에서 일어나며, 생성된 전자는 n-Si를 통해 하부 전극으로 이동하고, 정공은 PEDOT:PSS를 통해 이동하게 된다. 즉, PEDOT:PSS는 원활한 정공 이동/수집을 위해 높은 전기전도도를 가져야 하며, 셀에 조사된 빛이 손실되지 않고 n-Si로 흡수될 수 있도록 높은 광투과도를 보유해야 한다.

다양한 솔벤트 처리로 최적화 된 PEDOT:PSS는 1000 S/cm 이상의 높은 전기전도도를 가지고, 용액공정으로 쉽게 제작이 가능하며, 수십 nm의 박막으로 제작이 가능하기 때문에 광투과도 역시 매우 우수하다. 또한 PEDOT:PSS는 -5.0 eV의 일함수를 가지고 있고, 우수한 홀이동 특성을 보인다<sup>3)</sup>. 한편, 고효율을 가진 Si/PEDOT:PSS 기반 유무기 하이브리드 태양전지들은 대부분 PEDOT:PSS 상부에 Ag 상부 전극을 도입한 구조를 가지고 있다<sup>4,5)</sup>. PEDOT:PSS 자체가 높은 전도도를 가지고 있으므로 organic light-emitting diodes (OLED)나 유기태양전지의 투명전극으로 indium tin oxide (ITO) 를 대체하여 사용이 가능하지만, 금속 상부전극에 비해 저항이 크기 때문에 현재까지 보고된 Si/PEDOT:PSS 기반 유무기 하이브리드 태양전지는 대부분

\*Corresponding author: yhkim113@pknu.ac.kr

Ag 상부 전극을 보유하고 있다.

본 연구에서는 Ag 상부 전극을 도입하지 않고 Al/n-Si/PEDOT:PSS의 3층 구조를 가진 단순화된 구조의 Si/PEDOT:PSS 기반 유기 하이브리드 태양전지를 구현하였고, PEDOT:PSS의 두께에 따른 태양전지의 특성 변화를 확인하였다. PEDOT:PSS의 두께가 얇아질수록 n-Si기판의 광흡수가 증가하여 short-circuit current density ( $J_{SC}$ )의 향상이 나타난 반면, PEDOT:PSS 자체의 면저항 증가로 인해 open-circuit voltage ( $V_{OC}$ ) 및 fill factor (FF)가 감소하는 경향이 확인되었다. 약 180 nm 두께의 PEDOT:PSS를 가진 소자의 경우 8.45% ( $V_{OC}$ : 0.435 V,  $J_{SC}$ : 33.7 mA/cm<sup>2</sup>, FF: 57.5%)의 최적 power conversion efficiency (PCE)를 나타내는 것을 확인하였다. 또한 본 연구에서는 가장 널리 사용되는 PEDOT:PSS 솔루션인 PH1000 제품 대신 FET 제품을 사용하여 성공적으로 유기 하이브리드 태양전지를 구현하였다. 본 연구에서 다뤄진 3계층으로 이루어진 단순구조 하이브리드 태양전지에 관한 연구가 활발히 진행된다면, 향후 저가의 고효율 태양전지의 구현에 기여할 수 있을 것이라 예상된다.

## 2. 실험방법

Texture된 n-Si 기판을 acetone, ethanol, IPA로 세척 후, 10 wt.%의 HF 수용액을 이용하여 표면 결함을 제거하였다. Clevis사의 PEDOT:PSS FET 솔루션을 다양한 속도(1500, 3000, 5000 rpm)로 n-Si 기판 상에 스핀코팅 후, 130°C의 온도에서 10분 동안 건조시켰다. 그 후, 건조된 n-Si/PEDOT:PSS 샘플의 하단 부분에 Al을 열증착방법으로 증착하여서 소자를 완성하였다. PEDOT:PSS의 면저항은 van der Pauw 방법으로 측정하였고, 광투과도는 자외선-가시광선 분광광도계를 이용하여 측정하였다. 박막의 두께는 surface profiler를 통해 측정하였으며, 태양전지의 표면 및 단면 이미지는 scanning electron microscope (SEM, JEOL 7001)로 관찰하였다. 태양전지의 특성은 솔라시뮬레이터(PEC-L01, Peccell Technologies)와 Keithley 2401 소스미터를 이용하여 AM 1.5 기준 스펙트럼, 100 mW/cm<sup>2</sup>의 광조사 조건에서 분석되었다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 유기 하이브리드 태양전지의 제작에 사용된 PEDOT:PSS는 Clevis사의 FET 제품으로서, 가장 널리 사용되는 PH1000 제품에 비해 두꺼운 두께를 가지고 있지만 광투과도는 비슷한 특성을 가진다. 3000 rpm으로 제작된 PH1000 (ethylene glycol 도핑) 박막은 두께: ~50 nm, 면저항: ~250 ohm/sq, 평균 투과도: ~95%의 값을 보이며, 동일한 rpm의 FET 박막의 경우 두께: ~350 nm, 면저항: ~94 ohm/sq, 평균 투과도: ~92%의 특성을 나타낸다. PH1000은 일반적으로 ethylene

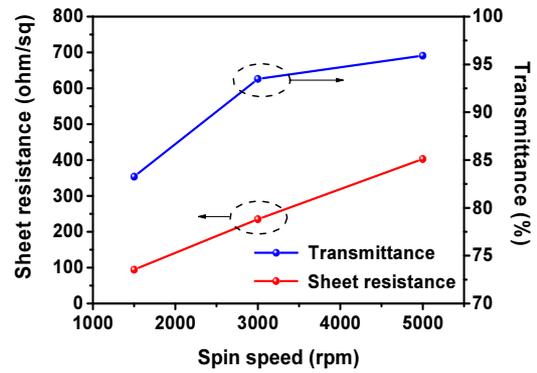


Fig. 1. Sheet resistance and average transmittance of PEDOT:PSS films as a function of spin-speed

Table 1. Characteristics of PEDOT:PSS films as a function of spin-speed

Spin speed (rpm)	Sheet resistance ( $\Omega$ /sq)	Avg. transmittance (400–1200 nm) (%)	Thickness (nm)
1500	94.3	83.3	~350
3000	235.0	93.5	~180
5000	402.7	95.9	~90

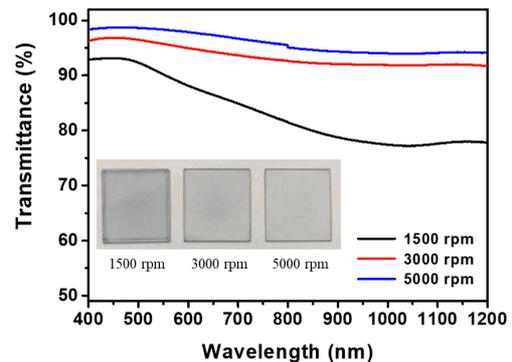
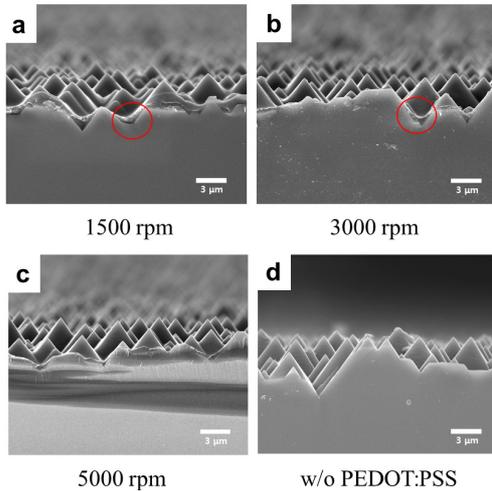
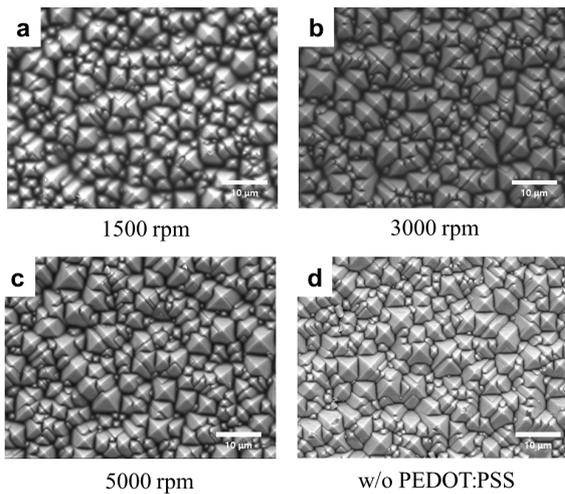


Fig. 2. Transmittance spectra for PEDOT:PSS films with respect to spin-speed. Inset shows photographs of PEDOT:PSS on glass

glycol이나 dimethyl sulfoxide (DMSO)와 같은 높은 끓는점을 가진 솔벤트를 혼합함으로써 전기전도도를 향상할 수 있다. 하지만 FET 제품의 경우 솔벤트의 혼합없이 높은 전기전도도의 확보가 가능하며, 코팅 또는 프린팅 특성이 우수한 특성을 가지고 있다. Fig. 1은 n-Si 기판에 코팅된 PEDOT:PSS의 스핀코팅 속도에 따른 면저항과 평균 투과도의 변화를 보여준다. 스핀속도가 1500, 3000, 5000 rpm으로 높아질수록 PEDOT:PSS의 두께는 각각 ~350, ~180, ~90 nm로 감소하였고, 그에 따라 면저항은 각각 94.3, 235.0, 402.7 ohm/sq, 평균 투과도는 각각 83.3, 93.5, 95.9%로 증가하는 경향이 확인되었다(Table 1). PEDOT:PSS의 면저항 값이 상부전극으로 사용되기에는 다소 높지만, 높은 투과도에 의하여 태양전지의 우수한 광흡수를 이끌어 낼 수 있다고 예상된다. Fig. 2는 PEDOT:PSS 박막의 광투과도를



**Fig. 3.** Cross-sectional SEM images of n-Si/PEDOT:PSS solar cells prepared with various spin-speeds

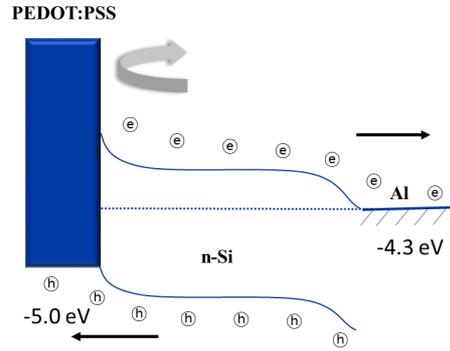


**Fig. 4.** Top-view SEM images of n-Si/PEDOT:PSS solar cells prepared with various spin-speeds

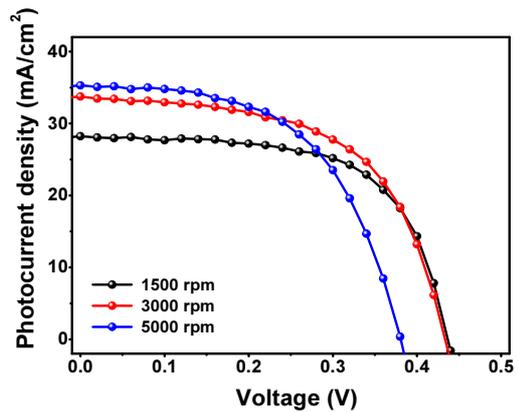
보여주며, 두께가 얇아 질수록 장파장 영역에서의 투과도가 크게 증가함을 알 수가 있다.

Fig. 3는 유기 하이브리드 태양전지의 단면 SEM 사진을 보여준다. PEDOT:PSS 박막이 1500 rpm과 3000 rpm의 속도로 코팅되었을 때, n-Si 기판에 성공적으로 필름이 형성된 것이 확인된다(적색 원). 반면 5000 rpm의 속도로 코팅된 PEDOT:PSS는 코팅 여부가 SEM 이미지에서 명확히 확인되지는 않지만 태양전지 특성이 나타남으로 미루어 봤을 때, 매우 얇은 두께로 코팅이 성공적으로 이루어졌을 것으로 예상된다. Fig. 4는 유기 하이브리드 태양전지의 상부 표면 특성을 보여주며, n-Si 기판의 texturing이 매우 잘 이루어졌음을 알 수 있다. PEDOT:PSS는 수십~수백 nm의 얇은 두께로 코팅이 되어 있으므로, 각 이미지에서 PEDOT:PSS 두께에 따른 구조의 변화는 확인할 수 없었다.

Fig. 5는 n-Si/PEDOT:PSS 기반 유기 하이브리드 태양전지의 에너지 밴드 다이어그램을 보여준다. PEDOT:PSS는 높은



**Fig. 5.** Energy band diagram of n-Si/PEDOT:PSS solar cells



**Fig. 6.** I-V curves of n-Si/PEDOT:PSS solar cells prepared with different PEDOT:PSS spin-speeds

광투과도를 가지고 있기 때문에, 소자에 입사된 대부분의 빛은 PEDOT:PSS를 통과하여 n-Si에 흡수되어서 포토캐리어를 생성하게 된다. Al 하부전극과 PEDOT:PSS 층은 각각 -4.3, -5.0 eV의 일함수를 가지고 있으며, n-Si에서 생성된 전자와 홀은 각각 Al 하부전극과 PEDOT:PSS 층으로 수집된다. 높은 전도도의 PEDOT:PSS는 semi-metallic한 특성을 가지고 있어서<sup>6)</sup>, 실리콘과 접합되었을 때, 우수한 Schottky 접합특성을 나타내게 된다. Fermi level의 정렬에 의해서 PEDOT:PSS와 n-Si 계면에서는 band bending 현상이 일어나며, photovoltaic 특성에 충분한 built-in potential이 생성된다. 따라서 유기 하이브리드 태양전지의 경우 PEDOT:PSS와 n-Si 접합부분의 우수한 계면 특성을 확보하는 것이 고효율을 달성하는데 중요한 역할을 하며, 이를 위해 계면의 결함 제거 기술 또는 surfactant를 도입하여 PEDOT:PSS의 wettability를 향상하는 기술이 활용될 수 있다. 또한 PEDOT:PSS의 높은 광투과도와 전기전도도는 높은 효율의 소자 구현에 필수적인 요소이며, 본 연구에서 행하는 PEDOT:PSS의 두께 제어에 따른 최적 광투과도와 면저항을 찾는 연구 또한 없어서는 안될 단계이다.

Fig. 6는 다양한 두께로 제작된 소자들의 전류-전압(I-V) 곡선을 보여준다. 각 소자들의 태양전지 특성 값들은 Table 2에 정리되었다. 1500, 3000, 5000 rpm (PEDOT:PSS 두께: 각각 ~350,

**Table 2.** Device Characteristics of solar cells as a function of PEDOT:PSS spin-speed

Spin speed (rpm)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	PCE (%)
1500	28.2	0.437	62.9	7.78
3000	33.7	0.435	57.5	8.45
5000	35.3	0.380	55.0	7.40

~180, ~90 nm)으로 코팅된 PEDOT:PSS를 도입한 소자들은 모두 0.380~0.437 V의  $V_{oc}$ 를 가지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 PEDOT:PSS와 n-Si의 PN접합이 원활하게 이루어 졌다는 것을 의미한다. 1500 rpm으로 제작된 두꺼운 두께의 PEDOT:PSS는 면저항이 낮기 때문에, 소자는 높은 FF와  $V_{oc}$ 를 보여주며, PEDOT:PSS의 두께가 얇아질수록 FF와  $V_{oc}$ 는 감소하지만,  $J_{sc}$ 는 크게 증가하는 경향을 뚜렷하게 보여준다. 약 180 nm (3000 rpm)의 얇은 두께를 가진 PEDOT:PSS는 저항이 크기 때문에 FF가 작지만, 투과도는 93.5%로 매우 높기 때문에  $J_{sc}$ 의 급격한 향상이 이루어지고 감소된 FF와  $V_{oc}$  값을 보상하게 된다. 즉, PEDOT:PSS의 면저항과 투과도의 trade-off 현상에 의하여 태양전지의 FF,  $V_{oc}$ 와  $J_{sc}$  역시 동일한 trade-off 경향을 보이게 된다. 따라서, 높은 효율의 유무기 하이브리드 태양전지를 제작하기 위해서는 PEDOT:PSS의 면저항과 광투과도의 제어가 필수적임을 알 수 있다. 추후, 계면 특성 향상용 surfactant의 도입에 따른 PEDOT:PSS의 전기적/광학적 특성의 변화에 관한 연구가 진행 될 것이며, PEDOT:PSS의 광투과도 변화가 태양전지의 특성 및 외부양자효율에 미치는 연구가 더 심도있게 진행될 예정이다. 본 연구에서는 3000 rpm으로 제작된 PEDOT:PSS 기반의 태양전지가 8.45%의 가장 높은 효율 ( $V_{oc}$ : 0.435 V,  $J_{sc}$ : 33.7 mA/cm<sup>2</sup>, FF: 57.5%)을 나타냈고, 1500 rpm, 5000 rpm의 PEDOT:PSS 기반 태양전지는 각각 7.78, 7.40%의 효율을 가지는 것을 확인하였다.

## 4. 결론

본 연구에서는 Al/n-Si/PEDOT:PSS의 3층 구조를 가진 매우 단순한 구조를 가진 PEDOT:PSS/n-Si 기반의 유무기 하이브리드 태양전지를 구현하였다. 또한 가장 널리 사용되는 기존 PEDOT:PSS PH1000 대신 PEDOT:PSS FET 솔루션을 사용하여 소자를 제작하였고, 태양전지의 효율을 최적화하기 위해서 PEDOT:PSS의 두께에 따른 태양전지의 특성 변화를 확인하였

다. PEDOT:PSS의 두께가 얇아질수록 n-Si의 광흡수가 증가하여  $J_{sc}$ 가 향상하지만 면저항의 증가로  $V_{oc}$  및 FF가 감소하는 경향이 확인되었으며, 약 180 nm 두께로 제작된 PEDOT:PSS 기반의 소자는 8.45% ( $V_{oc}$ : 0.435 V,  $J_{sc}$ : 33.7 mA/cm<sup>2</sup>, FF: 57.5%)의 최고 효율을 나타내었다. 이러한 결과들을 종합해 볼 때, PEDOT:PSS층의 면저항과 광투과도의 최적화 공정은 고효율의 유무기 하이브리드 태양전지를 제작하기 위해서 필수적임을 알 수 있고, 저가형 고효율 태양전지를 구현하기 위한 중요한 기초가 될 것이라 예상된다.

## 후 기

본 연구는 한국연구재단 신진연구지원사업(2016R1C1B2012490)의 지원으로 수행되었음.

## References

1. He, J., Wan, Y., Gao, P., Tang, J., and Ye, J., "Over 16.7% Efficiency Organic-Silicon Heterojunction Solar Cells with Solution-Processed Dopant-Free Contacts for Both Polarities," *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 28, No. 34, p. 1802192, 2018.
2. Thomas, J. P., Rahman, M. A., Srivastava, S., Kang, J.-S., McGillivray, D., Abd-Ellah, M., Heinig, N. F., and Leung, K. T., "Highly Conducting Hybrid Silver-Nanowire-Embedded Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) for High-Efficiency Planar Silicon/Organic Heterojunction Solar Cells," *ACS Nano*, Vol. 12, No. 9, pp. 9495-9503, 2018.
3. Kim, Y. H., Sachse, C., Machala, M. L., May, C., Müller-Meskamp, L., and Leo, K., "Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 21, pp. 1076-1081, 2011.
4. Jäckle, S., Mattiza, M., Liebhaber, M., Brönstrup, G., Rommel, M., Lips, K., and Christiansen, S., "Junction formation and current transport mechanisms in hybrid n-Si/PEDOT:PSS solar cells," *Sci. Rep.*, Vol. 5, No. 1, pp. 13008, 2015.
5. Thomas J. P. and Leung, K. T., "Defect-Minimized PEDOT:PSS/Planar-Si Solar Cell with Very High Efficiency," *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 24, No. 31, pp. 4978-4985, 2014.
6. Shi, H., Liu, C., Jiang, Q., and Xu, J., "Effective Approaches to Improve the Electrical Conductivity of PEDOT:PSS: A Review," *Adv. Electron. Mater.*, Vol. 1, No. 4, pp. 1500017, 2015.