

# 소결체 CdS /CdTe

## 태양전지의 제조와 특성

Preparation and Photovoltaic Properties  
of Sintered CdS/CdTe Solar Cells

임 호 빈

한국과학기술원 재료공학과 교수 · 공학박사

### 1. 서 언

최근 들어 화석연료의 고갈에 대비한 미래의 대체 에너지원 개발이 세계적으로 큰 관심과 연구의 대상이 되고 있으며, 특히 환경오염의 문제가 적고 수명이 반영구적인 대체 에너지로서 태양의 광 에너지를 중간단계를 거치지 않고 직접 전기 에너지로 변환할 수 있는 태양전지는 Si 단결정으로 제조되어 우주선의 동력원으로 사용된 이래 그의 실용화를 위해 많은 연구가 이루어져 왔다.

이러한 연구들은 비교적 높은 에너지 변환 효율(10%이상)을 지니면서 전지의 제조비용이 절감될 수 있는 제조공정과 재료의 개발에 주안점을 두고 있으며, 단결정보다는 다결정 또는 비정질 박막형으로 전지를 제조하고자 하는 추세에 있다.

태양전지는 태양광의 에너지를 반도체가 흡수하여 전자-정공쌍을 생성하고 이들 전자-정공쌍을 p-n 접합이나 Schottky 접합 등을 이용

하여 전자-정공 쌍을 분리하고 이들을 포집하는 전극 등으로 구성된 소자를 말한다.

현재까지 태양전지의 광흡수층(빛을 흡수하여 전자-정공 쌍을 생성하는 층)으로 이용되어 10% 이상의 변환효율을 나타내는 재료로는 Si, GaAs, InP, CuInSe<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S와 CdTe 등이 개발되었는데, 이중 CdTe는 태양전지의 광흡수층으로 이상적인 1.5eV 근처의 에너지 금지대폭(Band gap)을 지니고 있으며, 광흡수계수(Absorption Coefficient)가 ~10<sup>4</sup>/cm 이상으로 크기 때문에 박막형태로도 많은 양의 태양광을 흡수할 수가 있고, 경제적으로 박막화가 가능하여 박막형 태양전지의 광흡수층 재료로 적합하다.

그러나 CdTe는 표면 재결합 속도(Surface Recombination Velocity)가 큰 판계로 동종접합(Homojunction : n형 반도체층과 p형 반도체층이 같은 물질로 구성된 p-n 접합) 태양전지보다는 에너지 금지대폭이 큰 ITO, ZnO, CdS 등을 광투과층으로 이용한 이종접합(Heterojunction : n형과 p형 반도체층이 서로 다른 물

질로 구성된 p-n 접합) 태양전지의 형태로 많이 연구되고 있다. 이들 광투과층으로 사용될 수 있는 물질중 CdS는 에너지 금지대폭이 약 2.42 eV 정도로 안정성(Stability)이 우수하며 CdTe 와 Lattice Mismatch가 비교적 적어 CdTe 계 태양전지의 광투과층으로 적당하다.

최초의 n-CdS/p-CdTe 이종접합 태양전지는 1972년 화학증착법(CVD)으로 제조되었는데, 그의 에너지 변환효율은 5~6%이었다<sup>(1)</sup>. 이제의 이론효율은 약 17%로 계산되는데<sup>(2)</sup>, 현재까지 보고된 최고의 효율은 12.8%에 이르며, 이 전지는 "Screen-printing"하고 소결하는 방법으로 제조되었다<sup>(3)</sup>.

이러한 "Screen-printing"하고 소결하는 방법은 재료를 반죽상태(Slurry)로 만들고 기판위에 Screen을 이용하여 도포하는 방법으로, 제조공정이 간단하고 자동화에 유리하여 대량생산 체제에 적합하기 때문에 태양전지의 제조단가를 절감할 수 있는 잇점이 있다. 이 방법으로 CdS/CdTe 태양전지를 제조할 경우, 먼저 CdS 소결막을 제조하고, 그 위에 CdTe 막을 형성한 후 전극을 부착시켜 완성하게 되는데, 전지의 작동에 중요한 역할을 하는 p-n 접합은 CdTe 층의 소결시 형성된다. 그러므로 각층의 제조조건이 전지의 특성에 큰 영향을 미치게 된다.

본고에서는 소결체 박막형 CdS/CdTe 태양전지의 제조방법을 자세히 소개하고 제조조건에 따른 태양전지 특성의 변화를 살펴 보고자 한다.

## 2. 소결체 CdS/CdTe 태양전지의 제조방법

다결정 박막형으로 태양전지를 제조하는 방법으로는 CSVT (Close-Spaced Vapor Transport)<sup>(4)</sup>, Spray Pyrolysis, 전착법(Electro-D Deposition)<sup>(5)</sup>, "Screen Printing" 후 소결법<sup>(3), (6)</sup> 등이 보고된 바 있으나, CSVT나 전착법 등에 의해 제조된 CdS 박막은 그의 전기저항이 비교적 높은 값을 나타내 ITO 등과 같은 투명

전극을 사용하여야 하는 데 반해, 소결법으로 제조한 CdS 박막은 제조시 소결촉진제(Flux)로 CdCl<sub>2</sub>를 첨가하면 전기저항을 0.5Ω·cm 이하로 될 수 있고 광투과도 높기 때문에 CdS 박막 자체로서 광투과층과 전면전극의 역할을 동시에 할 수 있어 제조비용이 절감되며 공정도 간단하게 되는 잇점이 있다.

이하에서는 "Screen-printing"한 후 소결방법으로 제조된 CdS 박막의 전기 및 광학적 특성을 살펴보고, CdTe 막의 제조조건과 전극의 형성조건에 따른 태양전지의 특성에 대해 기술한다.

### 가. 소결체 CdS 박막의 제조

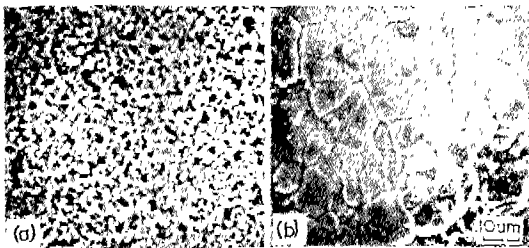
CdS 박막은 소결체 CdS/CdTe 태양전지에서 광투과층의 역할을 하고 있는데, 이종접합 태양전지의 광투과층은 가능한 한 최대한의 빛을 광흡수층까지 도달시키기 위해 광투과도가 우수하여야 하며, 따라서 밀집된 구조를 지녀야 한다. 밀집된 구조의 CdS 박막을 기판으로 사용하는 유리가 견딜 수 있는 온도(Softening Temperature) 이하에서 소결법으로 제조하기 위하여 소결촉진제를 사용한다. 용점이 568°C인 CdCl<sub>2</sub>는 그 용점 이상의 온도에서 CdS의 소결, 즉 입자성장 및 치밀화를 촉진시켜 주는 효과를 나타내며, CdS내에 광투과도의 저하를 야기시키는 "Photo-Sensitizing Center" 등의 결함을 나타내지 않으므로 CdS 소결막의 제조시 소결촉진제로 적당하다. 그런데 CdCl<sub>2</sub>는 고온에서 평형 증기압이 높아 소결시 쉽게 박막으로부터 증발되어 제거되므로 그의 소결촉진 효과를 얻기 위해서는 이러한 CdCl<sub>2</sub>의 증발을 적절히 조절하여야 한다.

본 연구실에서는 CdS 소결막의 제조시 CdCl<sub>2</sub>와 결합제로 Propylene Glycol을 적당량 첨가하여 CaS 반죽을 만든 후 Screen Printer를 이용하여 봉화규소 유리위에 도포한 후 건조 결합제의 제거)한 다음 소결한다. 이때 CdCl<sub>2</sub>의 증발을 조절하기 위해 구멍이 뚫린 석영 Boat

에 넣어 질소분위기에서 소결하고 있다. 한편 전기적 성질을 측정하기 위한 Ohmic 전극은 In (20wt%) - Ag·Paint를 도포하고 열처리하여 형성하고 있다.

그림 1은 석영 Boat를 사용하여 600°C에서 소결한 CdS 소결막을 주사전자 현미경으로 관찰한 사진으로, 소결전 CdCl<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 시편보다 10wt%의 CdCl<sub>2</sub>를 첨가한 시편의 입자가 매우 크게 성장하여 CdCl<sub>2</sub>가 소결촉진 역할을 하였음을 볼 수 있다.

그림 2는 CdCl<sub>2</sub>의 첨가량을 10wt%로 고정하고 소결온도를, 변화시켜 제조한 두께 30μm CdS 소결막의 전기 비저항을 나타낸 것으로, 적절한 소결온도에서 전기 비저항이 최소가 됨을 볼 수 있다. 이러한 전기 비저항의 변화는 CdCl<sub>2</sub>의 증발속도와 관련된 미세구조의 변화와 첨가한 절연체인 CdCl<sub>2</sub>의 소결막내의 잔류량 등과 관련지어 설명될 수 있는데, 소결온도가 낮으면 CdCl<sub>2</sub>가 소결막내에 잔류량이 증가하여 입체 Trap 농도(자유전자를 Trap하여 입체 전위 장벽을 형성함)를 증가시키고 유효전도 면적이 감소되어 전자유동도가 저하되고, 소결온도가 높은 경우는 CdCl<sub>2</sub>의 증발이 심화되어 미세구조의 열화현상이 나타나 적절한 소결온도에서 전기 비저항이 최소로 되는 것으로 분석되었다<sup>(7)</sup>. 이같은 소결온도에 따른 미세구조변화의 영향은

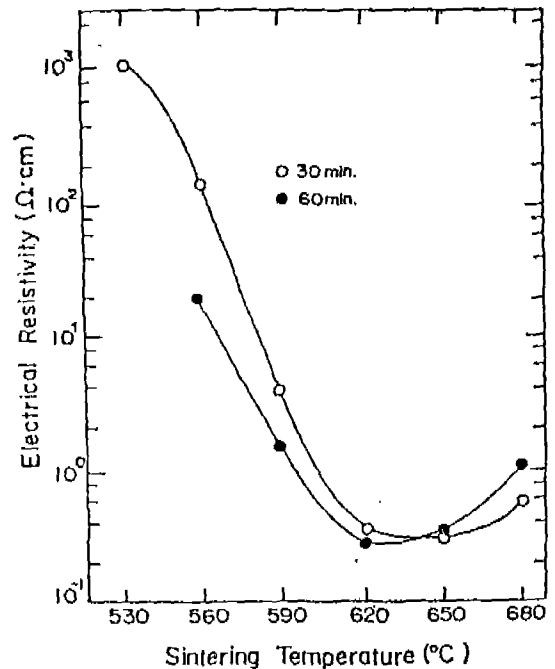


〈그림 1〉 600°C 질소분위기 중에서 소결한 CdS 박막의 미세구조 : (a) CdCl<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 경우, (b) 10wt% CdCl<sub>2</sub>를 첨가한 경우<sup>(7)</sup>

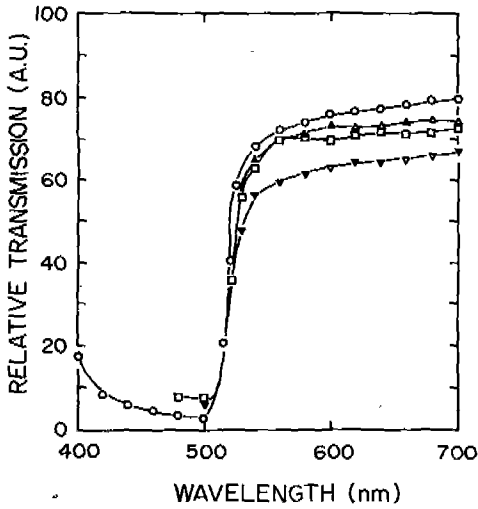
그림 3에 나타낸 광투과도 Spectrum에서도 찾아볼 수 있어, 적절한 소결온도에서 입자성장 및 밀집화가 잘 이루어짐을 알 수 있다<sup>(8)</sup>. 이와 같은 결과들을 통해 CdCl<sub>2</sub>를 소결촉진제로 사용하여 CdS 소결막을 제조할 때 미세구조의 향상에 따라 광투과도가 우수하고, 또한 전기 비저항을 작게 하기 위해서는 CdCl<sub>2</sub>의 증발속도 조절이 매우 중요함을 알 수 있었다.

한편 태양전지를 대량 생산하기 위하여는 보다 넓은 CdS 소결막을 제조하여야 되는데, CdS 소결막의 특성이 국부적으로 균일하지 못한 것으로 나타났다.

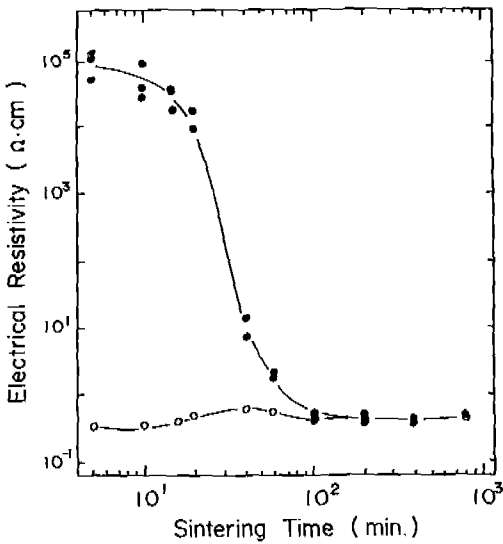
그림 4는 소결온도를 600°C로 고정하고 소결시간을 변수로 하여 제조한 CdS 소결막과 이들을 600°C에서 15분간 석영 Open Tray상에 놓고 열처리한 시편들의 전기 비저항의 변화를 나타낸 것이다. 소결한 시편은 소결시간이 증가함에 따라 급격히 감소하여 약 0.3Ω·cm 정도의 값을



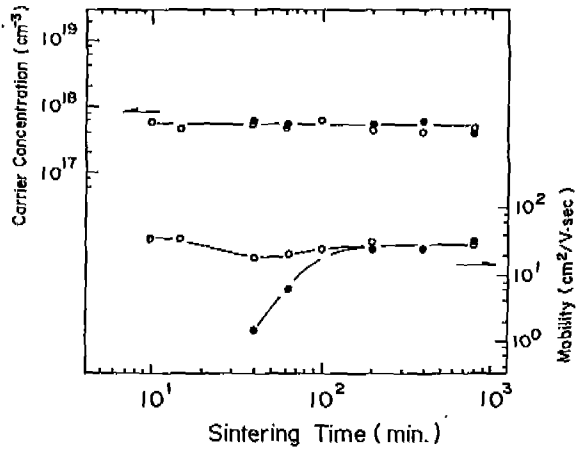
〈그림 2〉 10wt% CdCl<sub>2</sub>를 첨가하여 제조한 CdS 소결막의 소결온도에 따른 전기비저항의 변화<sup>(7)</sup>



〈그림 3〉 10wt% CdCl<sub>2</sub>를 첨가하여 제조한 CdS 소결막의 소결온도에 따른 광투과도 Spectrum  
 (▽) 530°C, (△) 550°C, (○) 600°C, (□) 650°C (\*)



〈그림 4〉 11wt% CdCl<sub>2</sub>를 첨가하여 제조한 CdS 소결막의 소결시간 (●)과 열처리(○)에 따른 전기비저항(\*)



〈그림 5〉 11wt% CdCl<sub>2</sub>를 첨가하여 제조한 CdS 소결막의 소결시간 (●)과 열처리 (○)에 따른 전자농도와 전자유동도(\*)

보이고 있으며 이들을 열처리 하였을 경우 이전의 소결시간에 관계없이 거의 일정한 값으로 뵈을 볼 수 있다. 이들 시편들의 전자농도와 전자유동도를 측정된 결과(그림 5), 전기 비저항의 변화는 전자유동도의 변화에서 기인된 것임을 알 수 있다.\*\*)

이 결과 소결촉진제로 첨가한 CdCl<sub>2</sub>는 Dopant Source로 작용하고 있음을 알 수 있었으며, 특성이 균일하고 면적이 넓은 CdS 소결막을 재현성있게 제조하기 위해서는 CdCl<sub>2</sub>의 증발이 적절히 조절된 조건에서(적절한 소결온도와 소결시간) 소결하여 미세구조가 양호한 CdS 소결막을 제조하고 이들을 열처리 함으로써 입체에 잔류하는 CdCl<sub>2</sub>를 제거하여 균일한 특성을 가진 넓은 면적의 CdS 박막을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

#### 나. CdTe 박막의 소결 및 CdS/CdTe 태양 전지의 제조

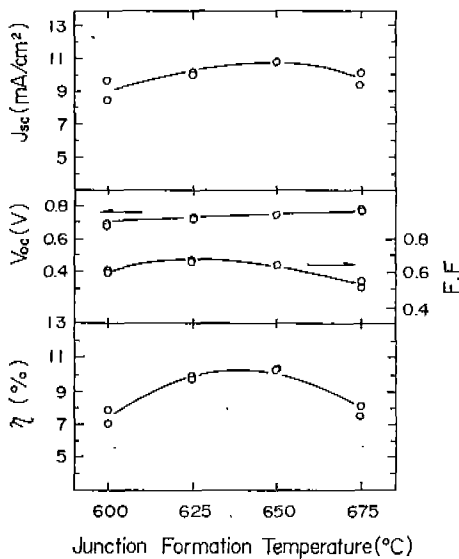
앞의 가.에서는 태양전지의 광 투과층으로 적합한 CdS 소결막의 제조방법과 특성에 대해 살

퍼보았다. 여기서는 CdTe 박막의 소결조건, 전극 형성조건에 따른 전지의 특성에 대해 기술하고자 한다.

CdS 소결막 상에 형성하는 CdTe층도 소결과정을 통해 제조한다. 특히 CdS/CdTe 태양전지의 p-n 접합은 CdS 소결막 위에 도포된 CdTe를 소결할 때 형성되는데 CdTe 박막의 소결조건(온도, CdCl<sub>2</sub> 첨가량) 등은 전지의 특성에 크게 영향을 끼치게 된다.

그림 6은 가.에서 언급한 것과 같이 소결후 열처리를 하여 광 투과도가 거의 일정한 CdS 소결막 위에 CdCl<sub>2</sub>를 4 wt% 첨가한 CdTe 박막을 도포한 후 소결시간을 1시간으로 고정하고 소결온도를 달리한 태양전지의 특성을 50mW/cm<sup>2</sup>의 Tungsten Lamp하에서 측정하여 나타낸 것이다. 소결온도가 625~650°C 일 때 효율이 가장 높은 것을 볼 수 있다.

이러한 전지의 특성은 전지들의 CdTe 층의



(그림 6) CdTe 소결온도에 따른 CdS/CdTe태양전지의 50mW/cm<sup>2</sup>Tungsten 광하에서의 특성변화<sup>(9)</sup>

미세구조와 단락전류의 분광반응도 및 암상태 전류-전압 특성(Dark I - V Characteristics) 등의 분석을 통해 다음과 같이 해석되었다.

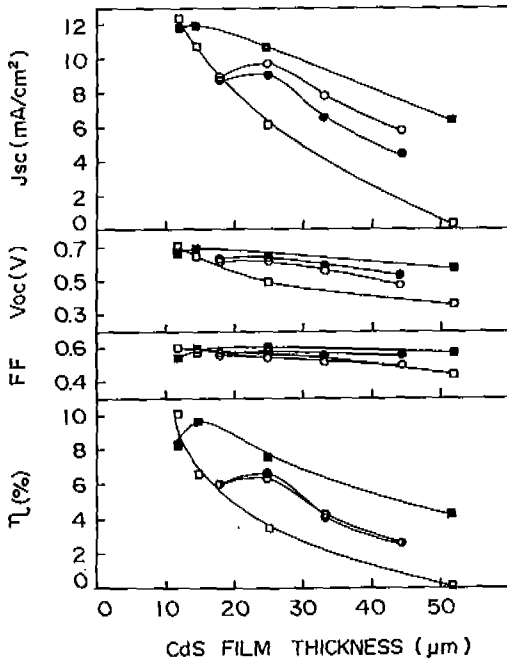
첫째로 소결온도가 낮으면 CdTe 층이 기공이 많은 구조로 CdS와의 접경면의 면적이 감소되고 계면에서의 재결합손실이 심각하게 되어 단락전류가 감소하고, 암상태 전류가 커져 전지의 충실도가 감소한다.

둘째로, 소결온도가 675°C로 높아지면 CdTe 박막의 미세구조는 양호해지나 기판인 CdS 박막의 전기저항이 과소결 현상으로 증가되어 전지의 효율이 감소된다. 그런데 소결온도가 625~650°C일 경우 계면 재결합손실과 암상태 전류 밀도가 적어져 단락전류가 증가하고 CdS와 CdTe 계면에 적절한 두께의 CdS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 고용체가 형성되어 Interface State Density가 감소되는 관계로 전지의 충실도가 향상되어 효율이 향상된 것으로 분석되었다. 그리고 CdS 소결막내에 CdCl<sub>2</sub>가 잔류해 있을 경우에는 그 잔류량 정도에 따라 CdTe 소결도중 p-n 접합이 CdTe 층내에 형성되어 즉, Buried Homojunction의 경향을 띠게 되어 효율이 저하됨도 연구결과 알 수 있었다.<sup>(10),(11)</sup>

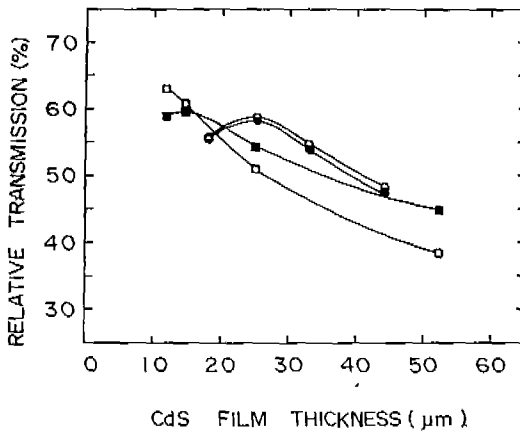
CdS 박막의 광 투과율은 전지의 단락 전류에 영향을 주게 될 것이므로 CdS 박막의 두께에 따른 전지의 특성을 살펴 보는 것이 필요하게 되었다.

그 연구결과 그림 7에 나타낸 것처럼 CdS 소결막의 두께를 변화시켜 전지를 제조하였을 때 전지의 효율이 CdS 소결막의 광 투과도(그림 8)에 큰 영향을 받고 있다는 것을 알 수 있으며, 열처리한 CdS 소결막을 사용하였을 경우 CdS 소결막의 두께는 15~20μm가 적당한 것으로 판단되고 있다.<sup>(12)</sup> 또한 CdTe 박막의 소결시 CdCl<sub>2</sub>를 첨가하여 소결하므로 그의 첨가량에 따른 전지의 특성변화를 조사하였다.

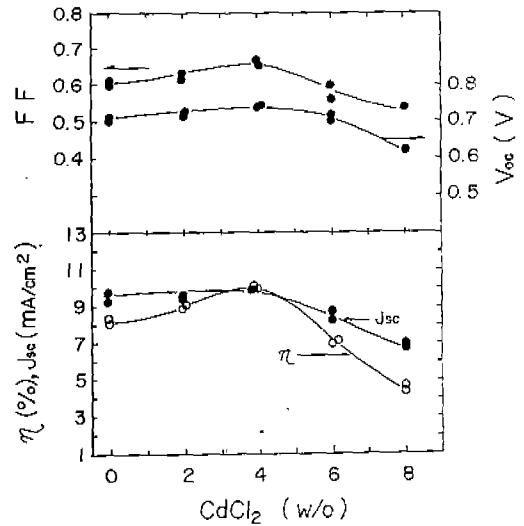
그림 9는 전지의 소결온도 및 시간을 625°C와 1시간으로 일정하게 하고 CdTe에 첨가되는 CdCl<sub>2</sub>의 양을 변화시켜 제조한 전지의 특성을



〈그림 7〉 560°C (□ : 소결상태, ■ : 열처리한 상태)와 650°C (○ : 소결상태, ● : 열처리한 상태)에서 제조한 CdS 박막의 두께에 따른 CdS/CdTe 태양전지의 특성 변화 (50mW/cm<sup>2</sup> Tungsten 광하에서 측정) <sup>(12)</sup>



〈그림 8〉 560°C (□, ■)와 650°C (○, ●)에서 소결한 CdS 박막의 광투과도 (Open data : 소결상태, Closed Data : 열처리된 상태) <sup>(12)</sup>

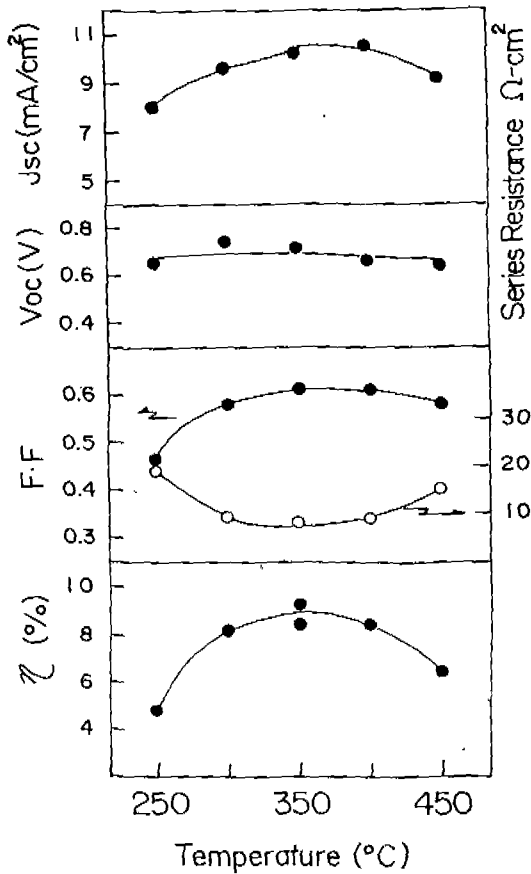


〈그림 9〉 CdTe층에 첨가한 CdCl<sub>2</sub>의 양에 따른 CdS/CdTe 태양전지의 특성변화 (50mW/cm<sup>2</sup> Tungsten 광하에서 측정)

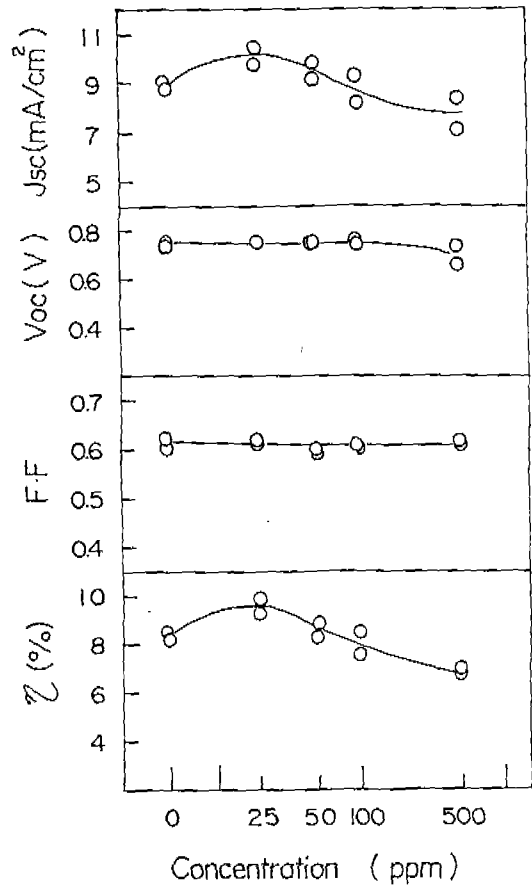
나타낸 것으로 CdCl<sub>2</sub>의 첨가량이 약 4 wt%일 때 전지의 효율이 극대가 되는 것을 볼 수 있다. 그림에서 효율의 증가는 주로 충실도의 증가에서 연유한 것임을 알 수 있고 이같은 현상은 계면에 형성된 고용체층의 Lattice Mismatch 감소효과에 따른 Interface State Density의 감소와 CdCl<sub>2</sub>의 CdTe내의 Doping 효과가 복합적으로 작용된 결과로 해석되고 있다.

그림 10은 CdS/CdTe 태양전지에서 CdS 위에 In-Ag Paint를, CdTe 위에 Carbon Paint를 도포한 후, 전극 열처리 온도에 따른 전지의 특성 변화를 나타낸 것인데, 전극의 형성 온도가 약 350°C일 때 효율이 최대가 됨을 볼 수 있다.

이것은 전지의 직렬저항과 관계된 충실도와 단락전류의 변화영향을 받고 있는데 직렬저항 성분을 조사 분석한 결과 열처리 온도에 따라 In-Ag 전극의 Contact Resistivity의 변화에서 기인된 것임을 확인하였다. 또한 CdTe상에 부착되는 Carbon Paint에 CuCl<sub>2</sub>를 첨가하였을



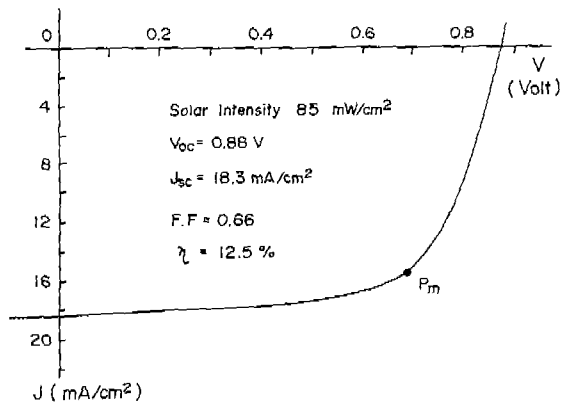
〈그림 10〉 전극열처리 온도에 따른 CdS/CdTe 태양전지의 특성변화  
(50mW/cm<sup>2</sup> Tungsten 광하에서 측정)<sup>(13)</sup>



〈그림 11〉 Carbon 전극에 첨가된 CuCl₂ 량에 따른 CdS/CdTe 태양전지의 특성변화<sup>(13)</sup>

경우 그림11에 보는 바와 같이 그 양이 25ppm 정도일 때 단락전류의 증가가 나타나 효율이 증가함도 발견하였으며, 이는 Cu불순물이 CdTe 내로 확산되어 정공의 농도에 변화를 주었기 때문으로 분석되고 있다.<sup>(13)</sup>

결론적으로 지금까지의 결과에서 적정화된 CdS/CdTe 태양전지의 제조조건은 우선 CdS 소결막을 11wt% CdCl₂를 첨가하고 600°C에서 90분간 소결하고 이를 600°C에서 15분간 열처리 하여 제조하고 (CdS 소결막의 두께는 약 20μm), 그 위에 4wt%의 CdCl₂를 함유한 CdTe를 약 30μm 정도로 도포하고 625°C에서 1시간 소결한 다음 전극 열처리를 350°C에서 10분간 행하



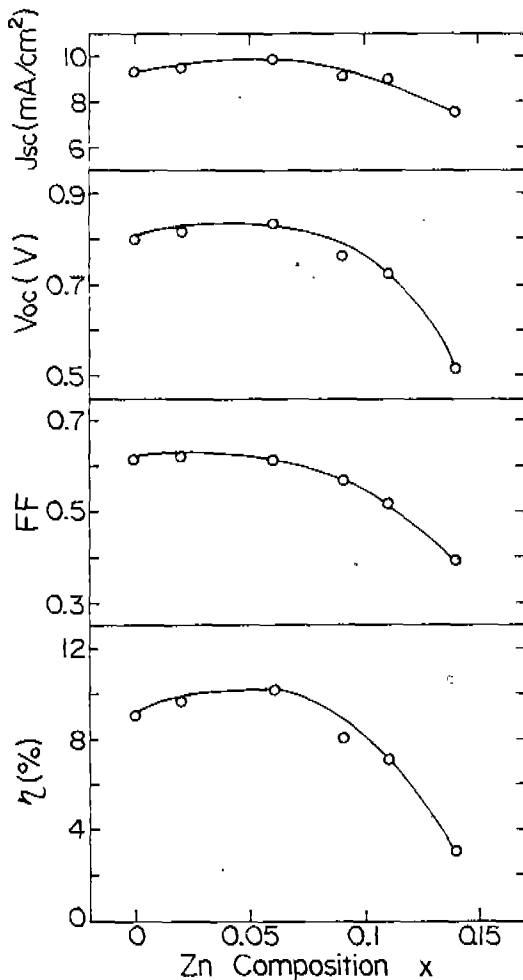
〈그림 12〉 85mW/cm<sup>2</sup> 태양광하에서 측정된 소결제 CdS/CdTe 태양전지의 광상태 J-V 특성<sup>(\*)</sup>

는 것으로 요약된다. 위와 같은 조건으로 제조된 소결체 CdS/CdTe 태양전지의 특성은 그림 12에 나타낸 바와 같이 85mW/cm<sup>2</sup> 조도의 실제 태양광 하에서 12.5%의 변환효율을 나타냈으며 단락전류와 개방전압, 충실도는 각각 18.3 mA/cm<sup>2</sup>, 0.88V, 0.66으로 나타났다. 그러나 소결체 CdS/CdTe 태양전지에 대해서는 일본의 Matsushita Battery Co.에서 제조하여 판매하고 있는데<sup>(14)</sup> 본 연구실에서는 투명도가 높고 전기전도도가 높은 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S 박막 제조기

술을 개발하여(한국 및 미국에 특허신청) CdS 막 대신 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S막을 사용하여 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/CdTe 태양전지 개발을 하고 있는데 그림 13에서 보는 바와 같이 CdS/CdTe 태양전지보다 더 우수한 태양전지 개발이 가능함을 알 수 있다<sup>(15)</sup>.

## References

1. D. Bonnet and H. Rabenhost, Proc. 9 th IEEE Photovol. Spec. Conf., (1972) 129.
2. A. L. Fahrenbruch, V. Vasilchenko, F. Buch, K. Mitchell, and R. H. Bube, Appl. Phys. Lett., 25(1974) 605.
3. H. Matsumoto, K. Kuribayashi, H. Uda, Y. Komatsu, A. Nakano and S. Ikegami, Solar Cells, 11 (1984) 367.
4. Y-S Tyan and E. A. Perez-Albuerne, Proc. 16th IEEE Photovol. Spec. Conf., (1982) 794.
5. B. M. Basol, E. S. Tseng, R. L. Rod, S. Ou and O. M. Stafsudd, Proc. 16th IEEE Photovol. Spec. Conf., (1982) 805.
6. J. S. Lee and H. B. Im, J. Mat. Sci., 21 (1986) 980.
7. H. G. Yang and H. B. Im, J. Electrochem. Soc., 133(1986) 479.
8. J. T. Moon, K. C. Park and H. B. Im, Solar Energy Materials, 18(1988) 53.
9. 문 주태, 한국과학기술원 박사학위논문(1989).
10. J. S. Lee, H. B. Im, A. L. Fashrenbruch and R. H. Bube, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 1790.
11. J. S. Lee, Y. K. Jun and H. B. Im, J. Electrochem. Soc., 134(1987) 248.
12. Y. K. Jun and H. B. Im, J. Electrochem. Soc., 135(1988) 1658.
13. C. S. Kim and H. B. Im, 9th European Photovol. Solar Energy Conf., Submitted.
14. Ikegami, Solar Cells, 23(1988) 89.
15. Y. S. Seol and H. B. Im, 9th European Photovol. Solar Energy Conf., Submitted.



〈그림 13〉 Zn농도에 따른 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/CdTe 태양 전지의 특성변화  
(50mW/cm<sup>2</sup> Tungsten광하에서 측정)<sup>(15)</sup>