

## 화학적 열분해방법에 의한 CdS 태양전지의 제작

### - Fabrication of CdS Solar Cells Prepared by Chemical Pyrolysis Deposition -

고 정 곤\*

Ko Jeung Gon

김 홍 복\*\*

Kim Hong Bok

허 윤 성\*\*

Huh Yun Sung

### Abstract

The polycrystalline CdS of large scale were grown by chemical pyrolysis deposition for  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$  heterojunction solar cells. For high quality CdS polycrystalline thin films, the chemical solution was deposited on indium tin oxide (ITO) glasses at the temperature of  $500^\circ\text{C}$  for 15 second and annealed at  $350^\circ\text{C}$  for 20 minute or  $500^\circ\text{C}$  for 30 second. To fabricate high efficiency solar cells, optical and electrical properties, morphology by SEM and x-ray diffraction on polycrystalline CdS thin films were investigated. From the I-V characteristics of  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$  heterojunction, the open circuit voltage,  $V_{oc}$  was 0.7 V and the short circuit current,  $I_{sc}$  was 4.2 mA. We found that the fill factor(FF) was 0.5 and the efficiency was 2.5 %

### 1. 서론

CdS 태양전지에 관한 연구는 1954년 D.C. Reynolds가 단결정 CdS에서 광기전력을 발견하면서부터 시작되었다. 1956년 Carlson은 다결정 박막으로 Cu와 접촉을 통하여 최초로 CdS 태양전지를 제작하였고 뒤이어 진공방식으로 제작된 박막형  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$  태양전지의 효율을 5.6 % 까지 향상 시켰으나[1,2], 고효율 단결정 규소 태양전자가 간편

\* 군장대학 자동차기계학부

\*\* (주)한백 부설연구소

하게 제작되고 박막형 태양전지의 수명문제가 대두되자 한때 연구가 중단되었다. 그러나 1970대초 에너지문제가 심각해지면서 값이 저렴하고 넓은 면적에 쉽게 실용화 할 수 있는 박막형 태양전지에 많은 관심을 갖게되었고, 그 결과 1977년 Univ. of Delaware의 A. M. Bamett와 J. D. Meakin등은 진공증착 방식으로 효율 8.5%의 태양 전지를 제작하고 또한 가속 수명 실험을 통하여 안정된 수명의 태양전지를 얻었음을 발표하였다[3]. 본 실험에서는 Cu<sub>2</sub>S/CdS 태양전지의 경제성과 공정과정의 단순성의 이 점을 살려 화학적 열분해 적층법에 의하여 slide glass와 indium tin oxide(ITO) 유리 기판 위에 넓은 면적의 CdS 박막을 성장시킨 후, CuCl 수용액에 CdS 박막을 담금질 하여 넓은 면적의 Cu<sub>2</sub>S/CdS 태양전지를 제작하였으며, 태양전지의 제작공정에서 생기는 문제점을 제시하여 그 문제점을 해결하기 위한 특성실험을 통하여 태양전지 제작 공정의 적정화를 모색하였다.

## 2. 실험 및 측정

### 2.1. 제작과정

CBD 방법을 이용하여 CdS 박막을 제작하였다. CdS 박막은 1200 ℃ 이상까지 자동 온도 조절할 수 있는 전기로에 화학용액을 Cd와 S가 1:1 대응할 수 있도록 CdCl<sub>2</sub>와 thiourea(H<sub>2</sub>NCSNH<sub>2</sub>)를 증류수에 혼합하여 0.5 mol, 1.5 mol 및 2.0 mol의 수용액을 만들어 실험하였다. 여기에 알코올로 잘 세척한 ITO 기판을 thiourea 용액에 담그었다가 350~550 ℃의 전기로에 넣어 화학적 열분해방법에 의하여 15초에서 90초까지 시간을 변화시켜 가며 CdS 다결정박막을 성장시켰다. 이때 기판에서의 화학 반응식은

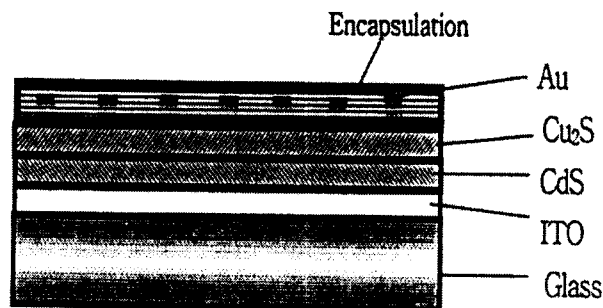
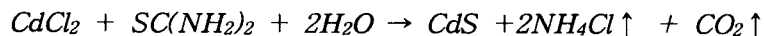


Fig.1 A schematic diagram of the CdS and Cu<sub>2</sub>S/CdS

이다. 또한 CuCl + NaCl(촉매) + hydroxylamine의 수용액을 만들어 앞의 박막을 2~5초간 침적하여 Cu<sub>2</sub>S층을 형성하였다. 이와 같이 Cu<sub>2</sub>S/CdS의 pn junction을 만든 후 Cu<sub>2</sub>S 층위에 Fig. 1과 같이 +전극용 grid를 Au와 In을 차례로 진공 증착하여

형성하고 온도에 강하고 신장과 수축이 비교적 적은 투명수지(DURO & MASTER MEND EPOXY, QM-50) 사용하여 표면보호막을 제작하였다.

## 2.2. 측정

Scanning Electron Microscope(SEM : AKASI BEAM TECH. CORP. SX-40)을 이용하여 CdS 다결정 박막과 Cu<sub>2</sub>S/CdS 태양전지 시료의 표면사진을 찍어 표면상태를 분석하였으며 결정구조를 분석하기 위하여 X-ray diffractometer(XRD, Rigerflex, Gigerflex, Japan)를 이용하여 X-ray 회절무늬를 얻었다. 이때 파장이 1.5405 Å인 CuK $\alpha$  선으로 측정각  $2\theta$ 를 0° ~ 90°의 측정영역에서 scanning하였다.

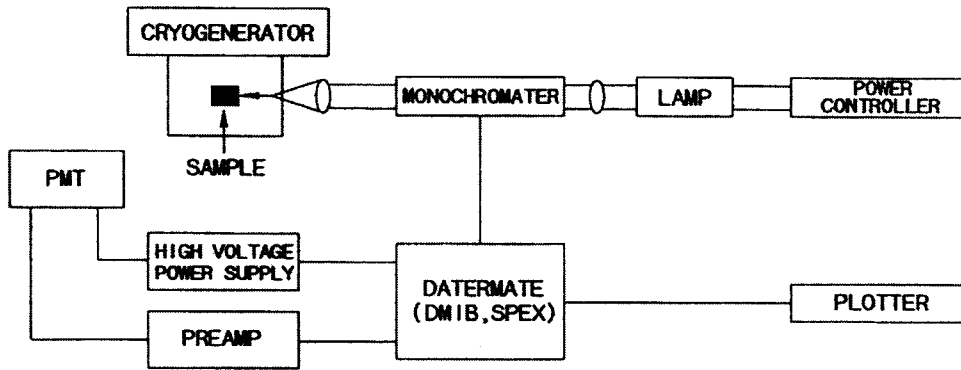


Fig. 2 Experimental apparatus for the optical absorption measurements

CdS와 Cu<sub>2</sub>S/CdS 태양전지의 광흡수 특성은 Fig. 2와 같이 측정용 시료를 열전도가 좋은 구리판에 crycon으로 부착하고 cryogenerator(APD Cryogenice Inc, DE-201 series, HS-heliplax refrigerati-an system using two HC-4 MKI compressors)의 cold finger에 장치한 다음 Halogen lamp(120V, 650W)의 광을 monochromator(SPEX, f=50 cm)로 분광하여 분광된 단색광을 sample로 투과하게 하여 PM-tube와 Ge-detector(EO-817L, North Coast Science Corp.)로 검출하고 voltage input, module(DM 102, SPEX)과 datamate(DMIB, SPEX)를 거쳐 plotter로 기록하여 광흡수 스펙트럼을 얻었다. 이때 sample의 온도는 50K에서 350K까지 변화 시켰으며 파장영역은 480~550 nm 영역에서 측정하였다.

Hall효과 측정은 Van der Pauv 방법을 이용하여 측정하였다.[4] Fig. 3과 같이 시료의 각 꼭지점 네 부분을 ABCD라하고 전류를 AB 방향으로 흘려주고 CD에 걸리는 전압을 측정하여 저항 R<sub>ABCD</sub>를 결정하고 전류를 BC방향으로 흘려주었을 때 AD에 걸리는 전압을 측정하여 R<sub>BCAD</sub>를 결정한다.

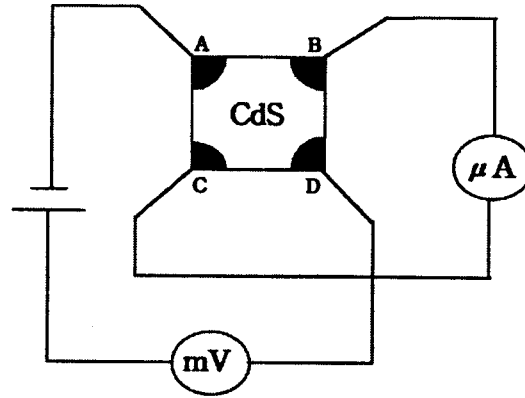


Fig. 3 Hall effect measurement by Van der Pauw method.

### 3. 결과 및 논의

CdS 다결정 박막의 성장은 단위길이 당 저항이  $25\Omega$ 인 ITO 기판 위에 성장시켰으며 Fig. 4는 화학적 열분해방법에 의해 제작된 CdS 다결정 박막의 표면을 SEM으로 찍은 사진들이다. a)와(b)는 1000 ml의 용액에 (c)와(d)는 500 ml의 용액에서 처리된 시료로

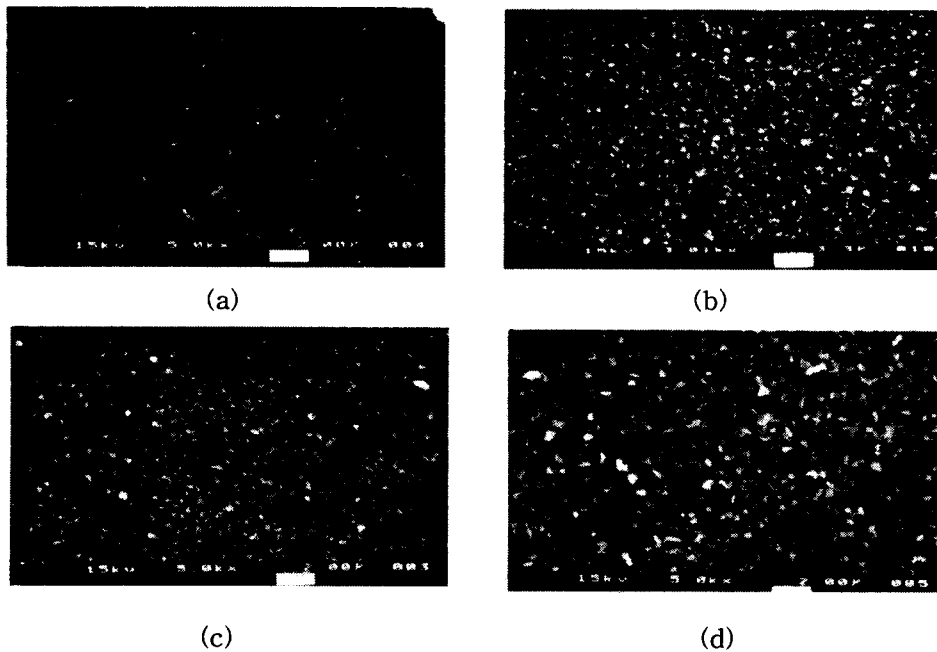


Fig.4 SEM Photograph of a CdS surface

서 용액의 농도가 진한 500 ml에서 처리된 시료의 입자들이 더 균일함을 알 수 있으며 대부분 아주 균일하고 투명하며 광택이 나는 CdS 다결정 박막을 성장시킬 수 있었다.

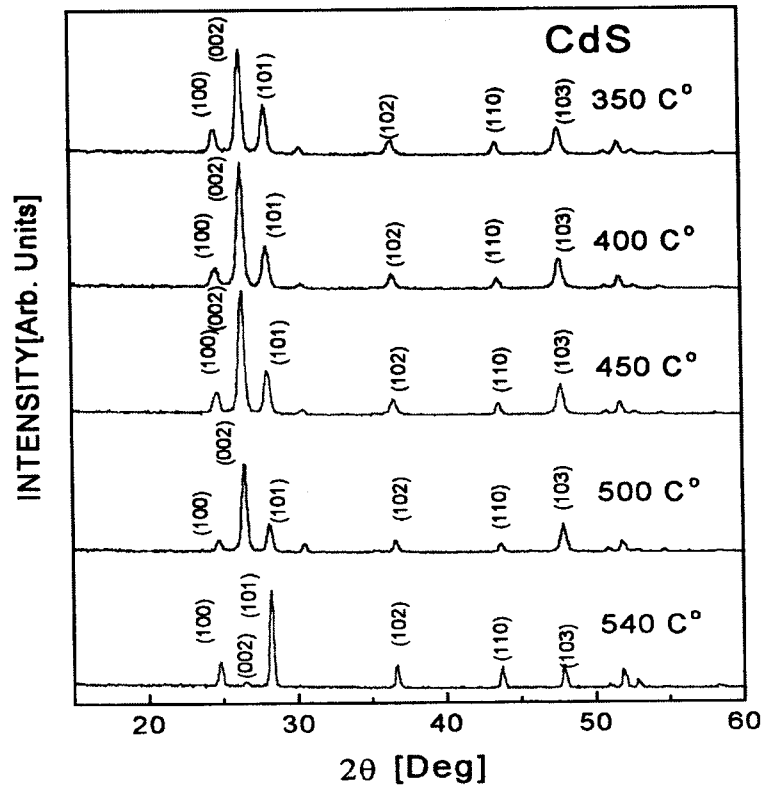


Fig. 5 X-ray diffraction patten depended on annealing temperature

CdS 다결정 박막의 결정구조를 확인하기 위하여 X-ray diffractometer(XRD, Rigaku, Gigerflex, Japan)를 사용하여 X-ray 회절무늬를 얻었으며 Nelson-Riley 관계식을 사용하여 외삽법으로 격자상수값을 결정하였다. 이 때 격자상수 값은  $a=4.136 \text{ \AA}$ ,  $b=4.136 \text{ \AA}$ ,  $c=6.713 \text{ \AA}$ 임을 알 수 있다. Fig. 5는 상온에서 CdS 다결정 박막의 회절무늬이며 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C 및 550 °C에서 20분간 열처리하고 peak의 변화를 관찰한 결과 500 °C에서 열처리한 시료의 peak가 가장 뚜렷함을 볼 수 있다. 회절무늬는 JCPDS card와 비교하여 볼 때 (100), (002), (101), (110), (103), (112), (201) 및 (104)면 등으로 뚜렷한 회절무늬가 보여지고 있으며 결과적으로 hexgonal 결정구조를 갖는다는 것을 보여준다.

화학적 열분해방법으로 성장시킨 CdS 다결정 박막의 흡수특성을 50K~350K 까지 온도를 변화 시켜가며 조사하였다. Fig. 6은 온도에 따른 광흡수 스펙트럼으로 흡수단

영역에서 흡수계수가 급격하게 증가하고 또한 시료의 온도가 감소함에 따라 흡수단이 단파장쪽으로 이동하고 있음을 보여 준다.

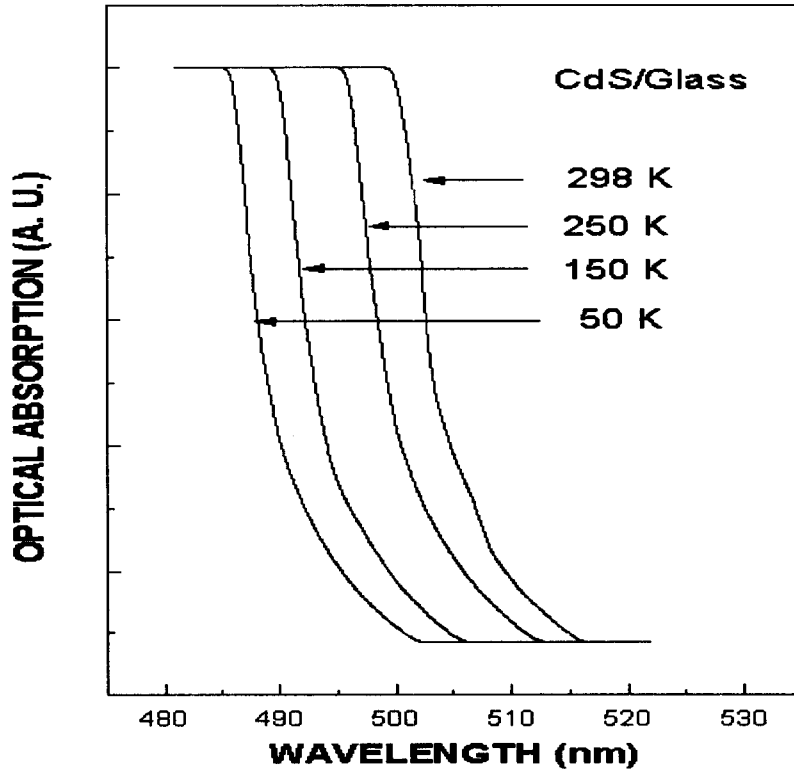
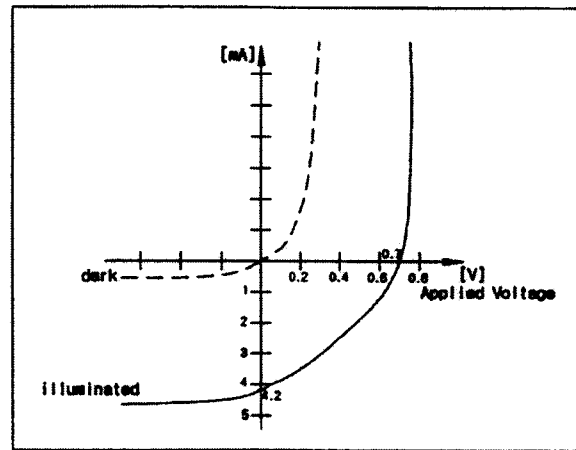


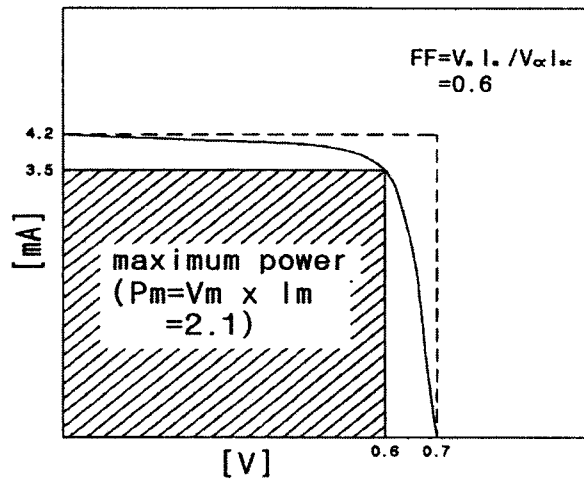
Fig. 6 CdS optical absorption spectra at 50K, 150K, 250K, and 298K, respectively, in the wavelength range of 480~550nm

CdS 다결정 박막을 가지고 태양전지의 p-type의  $\text{Cu}_2\text{S}$ 층을 형성하기 위하여 CuCl 용액에 담금질하여  $\text{Cu}_2\text{S}$ 층을 형성하고자 하였다. 이 때 표면의 색깔은 옅은 갈색에서 진한갈색으로 변하였으며 열처리 후에는 더욱 진한 흑갈색으로 변하면서 거울면과 같은 반질반질한 면을 얻을 수 있었다.  $\text{Cu}_2\text{S}$ 층의 형성시 어려운 점은 CuCl 용액의 침투에 의해 ITO 기판과의 단락으로 인한 단락전류  $I_{sh}$  값의 감소를 가져오는 것이다. 이때  $\text{Cu}_2\text{S}$ 층과 ITO 기판이 단락된 곳은 핀홀에 의한 단락과 CdS의 두께가 얇아서 생기는 경우라 생각된다. 단락된 부분은 태양전지 효율감소의 직접적인 원인이 되므로 CdS 박막 성장시 세척과정에서 불순물이 첨가되지 않도록 주의하여 핀홀 발생을 줄이고 CdS층의 두께를  $10 \mu\text{m}$  이상으로 충분히 두껍게 할 필요가 있다. 박막이 가장 잘 형성되어 개방전압과 단락전류의 값이 가장 높은  $\text{Cu}_2\text{S}$ 층의 색상은 약간 짙은 갈색이면서 외관상으로 거울면과 같은 은색의 반짝이는 면을 갖는 시료이었다. 이 때 성장

조건은 담금질 시간이 3~4초간이었으며 열처리 시간은 5~10시간이 가장 적당하였다. 열처리 온도는 350 ℃나 500 ℃에서 행할 때 보다 200 ℃에서 행할 때 가장 좋은 특성을 보여 주었다.



(a)



(b)

Fig. 7 I-V characteristic of the Solar Cell

Cu<sub>2</sub>S/CdS 박막 태양전지의 특성을 측정하기 위하여 전극을 형성하였으며 측정 결

과 CdS 다결정 박막의 두께에 따라서 생성되는 단락전류는 0.2~5 mA 이며 개방전압은 0.2~0.7 V의 값을 갖는 것을 알 수 있었다. 성장시간이 적어 약 1~2  $\mu\text{m}$  정도의 CdS 다결정 박막에서는 효율 계산이 어려웠으며 성장시간을 최소 10시간 이상 성장시켜 약 5~10  $\mu\text{m}$  정도 성장된 CdS의 경우에 Fig. 8과 같이 약 2.5 %의 효율을 얻었다.

#### 4. 결론

화학적 열분해 방법에 의해 ITO 유리 기판 위에 CdS 박막을 형성한 후 넓은 면적의  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$  박막 태양전지를 제작하였다. X-ray 회절무늬를 통해 CdS의 결정구조가 Hexagonal임을 확인하였다. 이때 측정된 격자상수의 값은  $a=4.136\text{\AA}$ ,  $b=4.136\text{\AA}$ ,  $c=6.713\text{\AA}$ 임을 알 수 있었다. CdS 다결정 박막의 광흡수도는 CdS 다결정 박막의 성장 온도에 따른 차이는 거의 없었으며 열처리는  $\text{Cu}_2\text{S}$ 층이 공기 중의 산소와 반응하여 생기는  $\text{Cu}_2\text{O}$ 층이  $\text{Cu}_2\text{S}$ 층의 표면에서 광흡수율을 높여주기 때문에 [5] 190~200  $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하되 반드시 공기 중에서 하여야 하며 열처리 시간은 5~20분이 적당하였다. 대면적 태양전지의 경우 단위면적으로 환산할 때 개방전압은 0.7 Volt, 단락전류는 4.2 mA 이고 충실도(F.F)는 0.5 까지의 분포를 나타냈고 이때 효율은 2.5% 이었다. 본 실험은 화학적 열분해방법으로 넓은 면적의  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$  박막 태양전지의 전반적인 공정 과정을 수행하는데 주안점을 두어 효율보다는 공정을 단순화 할 수 있는 방법과 문제점 제시에 주안점을 두었다.

#### 후 기

본 연구는 2001년도 군장대학 자동차 특성화 사업을 추진하고 있는 자동차기술정보센터 연구비 지원에 의하여 이루어 졌음을 밝히며, 관계자께 감사 드립니다.

#### 5. 참고문헌

- [1] A. E. Carlson, WADC Tech. Rep, p.56 Clevite corp. (1956).
- [2] A. E. Carlson, L. R. Shiozawa, J. D. Einagan, U.S. Pat. 2820841 (1958).
- [3] A. M. Barnett, W. E. Devaney, G. M. Storti and J. D. Meakin, Ieee Trans. on Electron Devices ED-26, p.205 (1968).
- [4] Van der Pauw, L. J. Philips Res. Repts. 13, 1 (1958).
- [5] H. K. chales, Fr. Richard, F. King, A. P. Aricfedjo, Solar Cells, 1, p.327 (1979).



## 저 자 소 개

- 고 정 곤 : 군산대학교 이학박사  
군장대학 자동차기계학부 조교수  
관심분야 반도체, 전자제어
- 김 홍 복 : 경희대학교 대학원 박사과정 재학중  
(주)한백 부설연구소 연구원  
관심분야 태양전지, 반도체장비
- 허 윤 성 : 서강대학교 이학박사  
(주)한백 부설연구소 소장  
군장대학 자동차기계학부 겸임교수  
관심분야 초전도체, 진공장비