

# 화합물 반도체 태양전지의 연구개발 동향

임호빈\* · 최병호\*\*

(\*한국과학기술원 재료공학과 교수,

\*\*금오공과대학 재료공학과 조교수)

## 1. 서 론

최근 이라크가 쿠웨이트를 침공, 점령하면서 세계 유류 수급과 가격폭등의 결과를 초래하면서, 지난 1,2차 오일 쇼크의 악몽을 다시 되새기는 기회가 되었으며, 그 결과 대체에너지의 필요성에 더욱 관심이 고조되고 있다.

세계적으로 기술개발과 응용이 가장 치열한 반도체 및 신소재산업의 획기적인 개발에 힘입어 반도체 소자가 기본 에너지원인 태양광발전 시스템이 대체 에너지원으로 가장 주목을 받고 있다. "제1세대" 태양전지인 결정질 규소 태양전지는 가격하락의 한계성에 부딪혔으며, 이를 극복하기 위한 "제2세대" 태양전지로서 비정질 규소, CdTe 및 CuInSe<sub>2</sub> 등 화합물 반도체 태양전지에 연구가 집중되고 있다. 이러한 제2세대 태양전지는 1980년 처음 상품화된 이후 계속적으로 생산량이 증가하고 있으며, 1990년 태양전지 가격이 피크와트당 약 \$4~5로 하락하였으며, 1990년 후반에는 원자력 발전 시스템은 점차 감소하고 태양광 산업이 가장 각광을 받는 에너지로 등장할 것으로 예견되고 있다.

지금까지 단결정을 포함한 어떤 형태로든 태양전지의 광흡수층으로 사용되어 10% 이상의 효율을 나타낸 재료로는 결정질 Si, 비정질 Si, GaAs, InP, CuInSe<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S와 CdTe가 개발되었다. 이중 결정질

Si와 비정질 Si 태양전지를 제외하면 모두 II-VI족 또는 III-V족 계통의 화합물 반도체 태양전지로서 흡수계수, 소수반송자의 lifetime, 소수반송자의 확산 거리 등을 고려하면 다결정 박막형 태양전지로서의 응용이 가능하다.

본 고에서는 최근 효율과 열화현상에서 뛰어난 연구결과가 발표된 CuInSe<sub>2</sub> 및 CdTe II-VI족 화합물 태양전지의 연구개발 동향을 주로 언급하였으며, 가격은 비싸지만 고효율 태양전지로 주로 인공위성 등에 사용되는 GaAs, InP 등 III-V족 화합물 태양전지에 관해서도 언급하였다.

## 2. 연구개발 동향

### 2.1 CuInSe<sub>2</sub> 태양전지

Ternary Chalcopyrite 화합물인 CuInX<sub>2</sub> (X=S, Se, Te)는 반도체 재료로서 재료비용이 싸고, 풍부하여 주목을 받고 있다. 이러한 화합물 중에서 CuInSe<sub>2</sub> 반도체는 단결정이나 다결정 박막형으로 태양전지로서 응용이 가능할 것으로 평가되었다. 그 이유는[1]

(1) 상온에서 direct band gap이 약 1.0 eV이므로 광변환조건에 적합한 값이며

(2) Optical absorption coefficient가 약  $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 로 다결정 박막으로 지금까지 발표된 반도체 박막중에 가장 높으며

(3) 손쉽게 n형 또는 p형 반도체로 제조 가능하여 동종 또는 이종접합 소자를 제조할 수 있고

(4) 과인 Se를 첨가하므로 낮은 비저항( $0.5\text{ohm}\cdot\text{cm}$ ), 높은 이동도( $\mu_e > 500\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ )를 갖는 p형  $\text{CuInSe}_2$ 를 제조할 수 있는 것 등이다.

단결정  $\text{CuInSe}_2$  태양전지는 N.G.Dhere and A Goswami[2] 등에 의해 발표되었으며  $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$  이종접합으로 효율이 약 12%이었다. 제조법은 화학적으로 표면처리한 p- $\text{CuInSe}_2$  단결정에 Cd와 S Source로  $350^\circ\text{C}$ 까지 가열시켜, 증착법으로  $5\sim 10\mu\text{ n}$ -CdS접합을 형성시켰으며  $\text{SiO}_2$ 반사 방지막을 진공 증착시켜 이종접합 태양전지를 제조하였다.

박막형  $\text{CuInSe}_2$  태양전지는 E.Elliott등[3]과 L.L. Kazmerski등[4]에 의해 발표되었다. E.Elliott등은 flash evaporation방법으로 단상, 다결정 박막을 제조하였으며, L.L.Kazmerski등은 저항체로 tantalum boat를 사용하여 Chalcopyrite구조를 갖는  $\text{CuInSe}_2$  박막을 제조한 실험 결과를 발표하였다. 그 이후 molecular beam epitaxy,[5, 6], spray Pyrolysis[7, 8], close-space chemical vapor transport[9], ribbons [10], three-source evaporation[11], Sputtering [12, 13] 및 electrodeposition[14]법등으로 박막을 제조 및 박막의 특성 등을 분석한 연구 결과가 발표되었다. 특히 three-source evaporation법으로 미국의 Boeing사에 의해서 효율이 12.5%인 태양전지가 발표되었으며, ARCO Solar Inc. 사에서도 sputtering 법으로 거의 같은 연구결과를 발표하였다. [15]

### 2.5.1 Evaporation법

많은 연구자들은 Cu, In, Se 분말을 direct resistance heating, radiation, electron beams, laser beams 또는 arc discharge등으로 진공, 증착하는 evaporation방법으로 stoichiometric  $\text{CuInSe}_2$  막을 제조하였다. Three source evaporation 장치는 기관과 온도는 서로 다르다. Elliott[3]는 flash evaporation 법으로 single phase, 다결정  $\text{CuInSe}_2$  박막제조에 관한 연구를 처음 발표하였다. 그 이후 Kazmerski[4] 등에 의해 연구가 계속 되었으며, 특히 기관온도 등이  $\text{CuInSe}_2$  박막제조에 가장 중요한 변수임을 발표하였다. 그러나, 이러한 제조법으로 양질의 stoichiometric  $\text{CuInSe}_2$  박막제조가 어려웠다. 최근 Boeing사는 evaporation 법을 보완하여 태양전지의

효율이 12.5%인 연구결과를 발표하였다. 이 제조장치로 low-resistivity In-rich  $\text{CuInSe}_2$  base layer ( $0.01\text{ohm}\cdot\text{cm}$ ), high resistivity In-rich top layer ( $10^3\text{ohm}\cdot\text{cm}$ )의 two layer를 제조하였다. 이러한 연구결과로 Boeing사는 특허를 획득하였다. [10]CdS layer는 Zn을 첨가하고  $\text{CuInSe}_2$  layer에 Ga를 첨가하여 Boeing 사에 의해 발표된  $\text{ZnO}/\text{CdZnS}/\text{CuGaInSe}_2/\text{Mo}/\text{Alumina}$  태양전지의 전기적 특성은 효율 12.5%,  $V_{oc}$  555mV,  $J_{sc}$  34.2mA/cm<sup>2</sup>, fill factor 0.66(면적  $0.99\text{cm}^2$ )이었다. 이러한 연구결과를 기초로 Delaware 대학의 Institute of Energy Conversion(IEC)에서 1982년부터 evaporation 법으로  $\text{CuInSe}_2$  박막에 관한 연구를 수행하였다. 이때 사용한 장치는 three effusion cells로 구성되어 있다. 이 시스템으로 제조된  $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$  태양전지의 특성은 효율 10.1%,  $V_{oc}$  0.445V,  $J_{sc}$  34.95 mA/cm<sup>2</sup>, fill factor 0.65(면적  $1.027\text{cm}^2$ )이었다.

Evaporation 법으로 Cu, In를 증착한 후 Selenization을 행하는 연구는 Southern Methodist University(SMU), International Solar Electric Technology (ISET), ARCO Solar Inc, University of Stuttgart 및 IEC등에 의해 행해졌다. ISET는 증착된 Cu/In 박막의 se-lenization시 유발되는 peeling문제점 등에 관한 연구를 수행하였으며, 효율이 7%인 전지를 발표하였다. Stuttgart 대학에서는 진공 증착된 Cu/In박막을 elemental Se source로 채워진 ampule를 사용하여 selenization실험을 행하였으나, 효율은 4.1%로 미약하였다. [17]

### 2.1.2 Sputtering법

넓은 면적으로 박막을 제조할 수 있는 Sputtering 법은 energetic, non-reactive ions 즉  $\text{Ar}^+$ 으로 Cu, In,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  또는  $\text{Cu}_2\text{Se}$  target에 충돌시켜 박막을 제조하는 방법으로 RF-magnetron이나 DC-magnetron power를 주로 사용한다. Piekoszewski[18] 등은 annealed and cold-pressed target를 사용하여 Ar압력  $5\times 10^{-2}$  torr, rf power 100W, rf voltage 800 V 및 기관온도  $293\sim 793^\circ\text{K}$  범위에서 박막을 제조하였다. 이러한 실험에서 제조된 박막의 성분 및 전기적 특성은 target제조사 사용된 분말의 입도에 영향이 큰 것으로 보고하였다. 반면 Samann[19]등은 박막의 구조와 비저항이 rf power와 기관온도 등에 크게

영향을 받는다는 실험결과를 발표하였다.

Reactive sputtering법은 평판형 magnetron source를 이용하여 Cu, In을 Ar, H<sub>2</sub>Se분위기에서 Cosputtering하므로 CuInSe<sub>2</sub> 박막을 제조하는 방법이다. 이와 같은 방식으로 university of Illinois의 J. Thornton연구진[20]에 의해 stoichiometric CuInSe<sub>2</sub> 박막을 제조하였다. 그러나 evaporation법에서 사용되는 two-layer(In/Cu몰이 1.5)을 증착하는 것이 불가능하여 전기적 특성은 오히려 감소하여 약 6%효율의 태양전지에 관한 연구결과를 발표하였다.

### 2.1.3 Molecular beam epitaxy법

단결정 CdS기판에 CuInSe<sub>2</sub> 박막을 molecular beam epitaxy방법으로 제조한 연구가 발표되었다. [21] 이 방법은 3개의 elemental effusion cell로 구성되어 있으며 각 source의 온도는 Cu1293~1323°k, In 1123°k, Se 448~503°k로 가열시켜 effusion속도를 조정한다. 이때 stoichiometry를 조절하는 공정 변수는 Cu와 In의 arrival rate임을 발표하였다. Huang등[22]은 ion-gauge Flux monitoring system을 사용하여 같은 실험결과를 발표하였다.

### 2.1.4 Spray pyrolysis법

Spray Pyrolysis는 저가 제조법중 가장 유망한 방법으로 수편의 논문이 발표되었다. 이 장치는 용액과 유량을 조절하여 Spray nozzle로 용액이 분사되어 heater로 가열된 기판 상단에서 분해되어 박막이 형성된다. pamplin등[23]은 CuCl<sub>2</sub>, InCl<sub>3</sub>, N.N-dimethylselenourea혼합용액을 사용하여 673°k기판에서 sphalerite구조 CuInSe<sub>2</sub>를 제조하였다. 그러나 기판온도가 723°k이상에서 Se deficiency구조를 갖는다는 실험결과를 발표하였다. IBater등[24]은 용액의 조성이 중요한 변수이며 1.1:1:4비율의 Cu:In:Se를 873°k, 777°k, 673°k온도, 질소 분위기에 열처리를 행하면 chalcopyrite films를 얻을 수 있음을 발표하였다. Sarro[25]등은 Se-rich초기 용액을 사용하여 stoichiometric박막을 제조하였다.

### 2.1.5 Ribbons법

Metallic glasses를 제조하는데 이용되었던 double roller quenching방법을 이용하여 다결정 CuInSe<sub>2</sub> ribbon을 제조하는 방법이 Aryu[26] 등에 의해 발표

되었다. 이 방법으로 1cm폭, 10~50μm 입자크기의 ribbon를 제조하였으며, ribbon의 결정구조는 chalcopyrite이나, X-ray분석에 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> line이 발견되었음을 발표하였다.

### 2.1.6 Close-space chemical vapor transport법

고품질의 CuInSe<sub>2</sub> 박막을 CSCVT법으로 제조한 연구결과가 발표되었다. [27] 이 제조법은 제조가격이 싸다는 것이 장점이다. Source material과 기판간의 거리는 1mm정도로 떨어져 있고 온도차는 15~20°C정도이다. 기판의 온도가 773°k에서 입자의 크기가 3~4μm, 873°k에서 15~20μm의 실험결과를 발표하였다. 비저항이 5~20Ω·cm인 P형 ingot를 사용할 때 고품질의 P형 박막이 얻어지며 이때 ZnO와 이중접합 전지를 제조한 결과, Voc 150~250mV, Isc 10~26mAcm<sup>-2</sup>, fill factor 0.35-0.45, 효율은 2.5% 임을 발표하였다. 이 방법은 단순하며, 고품질의 박막형성 및 고속박막형성 등의 장점이 있으므로 연구가 계속되고 있다.

### 2.1.7 Electroplating법

전착법은 미국의 ARCO Solar, ISET, SMU 및 Weizmann Institute등에 의해 연구가 수행되었다. 이 방법은 대면적 박막의 제조가 가능하고, 재료의 손실이 비교적 적어 저가 제조법으로 주목을 받고 있다. ARCO Solar에서 Cu, In을 전기도금한 후 selenization하는 공정을 처음 발표하였다. [28] Weizmann연구소에서는 한 개의 도금조에서 Cu와 In을 동시에 도금하여, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>분위기에서 열처리를 행하는 연구가 행해졌다. [29] 이때 열처리 온도는 300~640°C 범위이었으며, 550°C이하는 n형, 600°C 이상에서는 P형 반도체가 됨을 발표하였다. Southern Methodist대학에서도 2개 도금조에서 Cu와 In박막을 제조하였으며, 열처리는 630°C에서 H<sub>2</sub>Se분위기로 행한 연구결과[30]를 발표하였으나 device에 대한 연구결과는 아직 없다. 최근에는 ISET사에 의해 Cu, In박막을 도금조에서 제조하여 H<sub>2</sub>Se분위기에서 열처리를 행하여 효율이 10% 태양전지를 제조한 실험결과를 발표하였다. [31] 그러나 박막의 adhesion이 가장 큰 문제점으로 지적되었다.

### 2.1.8 Screen-printing법

Cu, In, Se분말로 구성된 paste나  $CuInSe_2$  분말을 screen-printing법으로 도포하여, 소결하는 방법으로 저가 제조 방법으로 주목을 받고 있다. Venezuela의 Garcial and Tomor연구팀[32]이 처음으로 반도체 재료를 함유한 paste를 screen-printing법으로 도포, 소결하여  $CdS/CuInSe_2$  태양전지를 제조 하였다. 이때  $InCl_3$ 가  $CdS$ 의 dopant로 사용하였으며 효율은 약 3%이었다. 1988년에 matsushita[33]사에 의해, Cu, In, Se의 미세분말을 수분과 ethylene glycol monophenylether에 혼합물을 사용하였으며 분말의 입도는  $1.5\mu m$ 이었다. Screen-printing법으로 borosilicate 유리판위에 도포한 후  $700^\circ C$ ,  $N_2$ 분위기에서 소성하였다. 이때 얻어진 박막은 P형으로 비저항  $1.1ohm \cdot cm$ , carrier concentration  $6 \times 10^{18} cm^{-3}$ , optical band gap  $1.0eV$ 이며 효율은 1%미만이었다.

**2.1.9 Sintering법**

이 방법은 Cu-In-Se박막을 고온에서 소결하여  $CuInSe_2$ 를 제조하는 방법이다. 인도의 banaras Hindu 대학의 Janam연구진[34]위원회에 의해 Bulk pellets를 sintering하므로  $CuInSe_2$ 를 제조하는 실험 결과를 처음 발표하였다. 그들에 의하면  $CdS/CuInSe_2$  heterojunction 태양 전지에서  $CuInSe_2$ 가 sphalerite구조 일때 높은 효율을 얻을 수 있으며 그 이유는  $CdS$ 와 lattice Mismatch가 더 작기 때문이었다고 보고하였다. 소결법으로 제조한 p- $CuInSe_2$ 위에 진공증착법으로 n- $CdS$ 박막을 제조하였으며 이때 효율은  $CuInSe_2$ 입도에 의존하므로 박막 제조법은 입도가  $1\mu m$ 이하이므로 큰 입도를 제조할 수 있는 소결법이 유망하며 저가 제조법으로 유력하다고 주장하였다. vigil and Leccabue연구진[35]에 의해 소결체  $CuInSe_2$  기판위에 In-doped  $CdS$  박막을 진공증착시켜 p- $CuInSe_2/n-CdS$  heterojunction 태양전지를 제조하였으며 효율은  $CuInSe_2$ 다결정의 입도에 의존하며 6.9%가 최고값이었다.

**2.1.10 Layer annealing법**

Cu, In, Se 박막층을 annealing하는 방법이 보고되었다. Belgium의 Laude 연구팀[36]은 Cu-In-Se은 1:1:2 atomic비율이며 각각  $1000 \text{ \AA}$ 이었으며, layer annealing하여 제조된  $CuInSe_2$ 는 chalcopyrite 구조를 가졌다. 이때 optical band gap  $0.95eV$ 이었

다. 영국의 Knowles연구진[37]등에 의해서는 In, Se, Cu를 thermal evaporation시킨 후 thermal annealing처리한 실험을 행하였다. 이때 각각의 두께는 44, 92, 20mm이었으며 three layer가 중첩된 9층을 진공도  $10^{-6}$ ,  $500^\circ C$ 에서 30분간 열처리를 행하여 광학 및 전기적 특성이 우수한 박막을 제조하였다.

**2.2 CdTe 태양전지**

1947년 Frerichs[38]가 Cd과 Te의 기상반응으로 CdTe 단결정을 처음 제조한 이래, 이 재료는 Solar spectrum에 아주 이상적인  $1.44eV$ 의 직접 천이형 금지대 폭을 가지고 있기 때문에, 또 두가지 형태(p, n)의 conductivity로 제조될 수 있기 때문에 오랫동안 photovoltaic재료로서 연구되어 왔다. CdTe를 active semiconductor로 이용하는 photovoltaic device는

첫째, CdTe 단결정을 이용한 동종접합과  $CdS, ZnCdS, ITO, ZnO, ZnSe$  박막형 window 재료를 CdTe 단결정과 접합시킨 이종접합,

둘째, 단결정  $CdS$  또는  $ZnTe$  위에 epitaxial growing 시킨 이종접합,

세째, 다결정 박막형  $CdS/CdTe$  이종접합과 다결정 CdTe 동종접합으로 나눌 수 있다. 첫번째 형태는 bulk device로 아주 우수한 작동능력을 나타내었으며, 두번째 형태는 다결정 박막형 태양전지에 대한 이정표 역할을 하였다. 그런데, CdTe는 대부분의 화합물 반도체의 특성처럼 표면 재결합속도가 크기 때문에 광투과층을 사용하는 태양전지로 제조, 연구되어 왔다. 여러 광투과층 물질 중에 CdS는 에너지 금지대폭이  $2.42eV$ 이면서, 안정성이 우수하고 CdTe와 lattice mismatch가 비교적 적어 광투과층으로 적당한 재료이다.

$CdS/CdTe$  이종접합 태양전지는 1972년에 처음 화학증착법으로 제조되었는데[39], 그때의 에너지 변환효율은 5~6% 이었으나, 지금까지 10% 이상의 효율을 갖는 CdTe 태양전지는 CSVT, screer printing과 sintering, electrodeposition, spray pyrolysis 등의 증착방법으로 제작된 경우였다.

**2.2.1 close-spaced vapor transport법**

이 방법에 의하여 제작된  $CdS/CdTe$  태양전지의

최고효율은 10.5%인데, Tyan 등[40]은 CdS와 CdTe를 모두 이방법으로 제조하였고, chu 등[41]은 진공증착 기술로 CdTe를 제조하고 그위에 이 방법으로 제조하였다. 이때 Tyan 등의 전지는 active-area가 0.1cm<sup>2</sup>였고 chu의 전지는 1.2cm<sup>2</sup>이었다.

chu는 CdTe를 제조하는데 2개의 CVD방법, 즉, CVE(combination of vapours of element)와 CSVT법을 이용하여 증착속도가 빠르고 CdS와 CdTe와의 상호작용이 적은 CSVT법으로 10.5%의 효율을 보고하였다. Chu가 사용한 실험장치에서 기판과 source는 1mm간격으로 떨어져 적당한 지지대로 고정되어 있다. Chamber는 gas line이 설치된 fused-silica tube로 되어 있어 분위기를 조절할 수 있게 밀폐되어 있다. Source material은 Cd와 Te의 Stoichiometric mixture를 사용하였고, dopants로는 arsenic 또는 antimony를 직접 source material에 첨가하여 사용하였다. 기판은 CdS/7059 glass 또는 CdS/SnO<sub>2</sub>:F/glass를 사용한다. 여기에서 사용된 변수는 He압력을 30torr, Source와 기판과의 간격은 1mm, source의 온도는 500~600°C, 기판과 source와의 온도차는 100°C이었다.

### 2.2.2 Electrodeposition법.

이 방법은 대면적의 박막형 태양전지를 제조하는 방법 중에서 가장 간단한 방법 중의 하나이다. 도포가 단지 기판 위에서만 되기 때문에 재료를 절약할 수 있으나 도포용액의 순도가 고순도재료를 얻는데 큰 영향을 준다는 점이 단점이다.

Basol[42]은 CdTe에 Hg를 첨가하여 적당한 금지대폭과 낮은 전기비저항 그리고 ohmic contact을 쉽게 할 수 있는 CdHgTe를 제조하였다. 그 중CdS/Cd<sub>0.9</sub>Hg<sub>0.1</sub>Te접합은 1.48cm<sup>2</sup>의 active area에서 10.6%의 효율을 나타내었다고 보고하였다. 이때 기판인 glass/ITO 위에 CdS를 전착하기 위해 CdCl<sub>2</sub>와 sodium-thiosulfate 용액을 사용하였고, CdTe는 CdSO<sub>4</sub>와 Te·2H<sub>2</sub>O·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액으로 Hg source는 HgCl<sub>2</sub>를 첨가하여 조절하였다. 그리고, CdTe의 ohmic contact으로는 nickel 또는 gold를 사용하였다. Ametek사에 의해서는 면적 100cm<sup>2</sup>, 효율 9%인 연구결과가 발표되었다. [43] 배면접촉을 위해 1.1 μm p-ZnTe접합이 이용되었다.

### 2.2.3 Spray Pyrolysis법

이 장치는 간단하고 수비게 제작하여 사용할 수 있으며, 특히 진공장비가 필요하지 않다. University of Missouri등에서 연구가 활발히 진행되고 있으며, 최근에는 Photon사의 Jordan과 Albright연구진에 의해 효율 12.5%, Voc 0.78V, fill factor 0.63인 연구결과를 발표하였다. [44]

이 system의 구조는 glass/SnOx/CdS/CdTe/Ni/Sn이며, Ni와 Sn은 interconnection에 사용한다. Jordan의 장치는 대면적을 얻기 위하여 float glass를 conveyer belt를 이용하여 pyrolytic spraying하는 것이다.

이 구조에서 Tin oxide는 SnCl<sub>2</sub>-2H<sub>2</sub>O와 ammonium bifluide를 포함하는 용액을 사용하였고 CdS막은 0.1M CdCl<sub>2</sub>, 0.11M thiourea 그리고 20~200ppm의 Cu를 첨가한 용액을 사용하여 성장시켰다. 이 방법은 용액의 농도, spray거리, 속도, 기판온도를 조절함으로써 여러가지 두께의 박막과 morphology를 얻을 수 있는 장점이 있다. 이렇게 하여 얻은 CdS 위에 아직 적정화되지는 않았지만 진공증착과 spraying방법으로 CdTe를 형성시키고, bromine으로 CdTe를 etch한 다음, Au 또는 Te을 진공증착하여 ohmic contact를 입혀 태양전지를 완성하였다.

### 2.2.4 Screen printing법

인쇄와 소결로 하는 방법은 재료를 반죽상태로 만들고, 기판위에 screen을 이용하여 도포하는 방법으로 제조공정이 간단하고, 자동화에 유리하여 대량생산체제에 적합하기 때문에 태양전지의 제조단가를 절감할 수 있다는 잇점이 있다. 또한 CSVT나 electrodeposition등에 의해 제조된 CdS 박막은 전기비저항이 비교적 높은 값을 나타내 ITO와 같은 투명전극을 사용해야 하는데 반해 소결법으로 제조한 CdS 박막은 전기비저항이 낮고 광투과도가 높기 때문에 CdS 박막 자체로서 광투과층과 전면전극 역할을 동시에 할 수 있어 제조비용이 절감되며 공정도 간단하다. 이 방법에 의하여 현재까지 CdS/CdTe 계에서 active area는 0.78cm<sup>2</sup>로 작지만 12.8%의 최고효율을 일본 Matsushita 그룹에서 보고하였으며 [45] 이미 양산체제에 들어가 전자계산기와 시계등의 동력원으로써 사용되고 있다.

## 2.3 GaAs 태양전지

GaAs태양전지는 일반적으로 n-type 단결정 wafer

를 polishing한 후, Zn 또는 Cd를 약  $1\mu\text{m}$  정도 확산시켜 p/n 동종접합으로 제조된다. [46] 동종접합 형태의 GaAs 태양전지는 지상용으로 약 12% 가량 효율을 나타낸다고 보고되고 있으나[46], 두가지 손실 기구(mechanism), 즉 소수반송자의 확산거리가 짧고 표면 재결합 속도가 크기 때문에 그 영향을 줄이기 위해 P-GaAlAs/P-GaAs로 제조되어 AMO상태에서 15%의 에너지변환효율이 보고 되었으며[47], P-GaAlAs/P-GaAs/n-GaAs/n<sup>+</sup>GaAs 구조에서 집광장치를 사용하여 23%의 변환효율이 보고되었다[48]. 이때 GaAlAs막은 GaAs 표면에서 발생하는 재결합을 감소시키면서 transparent, low-resistance contact를 제공하여 직렬저항을 감소시키는 역할을 한다. GaAs 태양전지는 Schottky barrier와 MIS 형태로 또한 제조되어질 수 있다. Stirn과 Yeh는 단결정 Au/GaAs MIS 형태의 태양전지 효율을 15% 얻었다고 보고하였다. [49]

박막형 GaAs 태양전지는 CVD 또는 MOCVD로 제조되는데 단결정 GaAs, Mo, graphite 등을 기판으로 사용한다. 그런데 단결정을 기판으로 사용하는 경우는 그 가격이 너무 비싸서 단지 학술적으로만 연구되고 있는 실정이다.

최근의 다결정 박막형 GaAs 태양전지의 효율은 미국의 Varian Associates, Inc.에서 개발한 것으로 active area  $4\text{cm}^2$ , 두께  $360\mu\text{m}$ 의 전지로 20.5%로 보고하였다. [50]

### 2.4 Indium Phosphide(InP) 태양전지

직접천이형이고 1.34 eV의 에너지 금지대 폭을 갖는 InP는 태양광 spectrum과 잘 match될 뿐만 아니라 흡수계수 또한 커서 photovoltaic application에 적당하다. 또한 CdS와는 lattice mismatch가 0.32%이고 electron affinity가 잘 match되어 band spike가 존재하지 않는 이상적인 이종접합을 이룬다.

N-CdS/단결정 P-Inp 태양전지는 5~10 $\mu\text{m}$ 의 CdS를 InP 단결정 위에 진공증착하여 제조된다. [51] 이 cell의 특성상수 값은  $53\text{mW}/\text{cm}^2$  광원하에서  $V_{oc}$  0.62 V,  $I_{sc}$  15mA/cm<sup>2</sup>, FF 0.71, 그리고 변환효율은 12.5%이었다.

한편, CdS를 CVD방법으로 증착하였을 경우에는 12.8%의 효율이 보고되기도 하였다. [52] 그러나 InP를 박막으로 제작한 경우에는 아직까지 고효율

을 나타내는 태양전지는 보고되지 않았는데, 그것은 박막형태로 태양전지를 제작하면 제조도중에 InP와 CdS의 계면에서 mixed layer가 형성되기 때문으로 전지의 특성이 감소하는 것으로 알려져 있다.

### 2.5 Cu<sub>2</sub>S계 태양전지

Cu<sub>2</sub>S/CdS 태양전지는 1954년 Reynolds 등[53]이 CdS의 contact으로 열처리시킨 Cu의 Photovoltaic response를 연구한지 거의 30년이 지났다. Cu<sub>2</sub>S/CdS 태양전지에 대한 초기연구는 Harshaw, Clevite, APL, RCA, Stanford, SAT, IRD 그룹에서 수행되었다. 지난 60년대, 70년대초에 이미 이 system의 제조기술이 발달하여 박막형으로서 소면적이지만 약 7%의 효율을 얻었다. [54] Delaware 대학의 Hall 등 [55]은 thermal evaporation방법으로 CdS와 ZnS를 사용하여 CdZnS를 제조한 다음 Cuprous chloride 용액에 dipping하는 방법으로 Cu<sub>2</sub>S/CdZnS계에서 10%의 효율을 얻었다. 그러나, Cu<sub>2</sub>S를 사용하는 모든 system은 degradation, low Voc, Cu<sub>2</sub>S막의 stoichiometry 조절 등의 문제점을 안고 있다. 그렇지만 비이상적인 이종접합에서 기대되는 모든 현상, 즉, lattice와 electron affinity의 mismatch에 따른 현상, deep-level traps, bias- and wavelength dependent junction fields에 의한 효과들이 모두 나타나기 때문에 이종접합에 대하여 우수한 case study를 제공하고 있다. 지금까지의 이종접합 photovoltaic device에 대한 이해와 지식은 거의 이 system에 의한 것이라고 해도 과언이 아니다.

## 3. 결 론

앞장에서 언급한 화합물 반도체 태양전지 효율은 면적에 따라 차이는 있지만 9~12.8%까지 달성되었으며, 이러한 기록은 이미 비정질 규소 태양전지를 앞지르기 시작하였다. <표 1>은 CuInSe<sub>2</sub> 및 CdTe 태양전지의 연구결과를 요약한 것이다.

<표 1>에 의하면 CuInSe<sub>2</sub> 태양전지 제조법은 Sputtering, evaporation 및 electrodeposition법 등이, CdTe 태양전지는 Closed-space sublimation, electrodeposition, Spray Pyrolysis 및 Screen printing법 등이 가장 고효율 화합물 태양전지 제조법으로 평가되고 있다. GaAs나 InP 화합물 태양전지는

표 1. CuInSe<sub>2</sub> 및 CdTe 태양전지의 최근 연구결과

태양전지종류	연구기관	제조방법	전기적 특성 (최고효율 및 면적)
CuInSe <sub>2</sub> 화합물 태양전지	ARCO solar Inc.	알려지지 않음(DC magnetron sputtering 후 Selenization 으로 추정됨)	12.4% (AM 1.5)
	Boeing Electronics	Evaporation	12.5%
	International Solar Electric Technology	Electrodeposition	10%
	Institute of Energy Conversion	Evaporation	10.1% (면적 1cm <sup>2</sup> )
CdTe 화합물 태양전지	Indian Institute of Technology	Spray pyrolysis	3.14% (면적 0.4cm <sup>2</sup> )
	Kodak	Closed-space Sublimation	10.9%
	Southern Methodist University	Closed-space vapor transport	10.5% (1.2cm <sup>2</sup> )
	ISET	Electrodeposition	10.6% (1.48cm <sup>2</sup> )
	Ametek	Electrodeposition	9% (100cm <sup>2</sup> )
	Photon	Spray pyrolysis	12.5%
Matsushita	Screen printing	12.8% (0.78cm <sup>2</sup> )	
	KAIST	Screen printing	12.5% (0.3cm <sup>2</sup> )

효율면에서는 우수하나 가격이 비싸므로 그 용도가 주로 인공위성전원, 집광형 시스템등에 응용되나, 지상용 태양전지로서 CuInSe<sub>2</sub> 및 CdTe 화합물 태양전지가 가장 유력시 되고 있다. 이러한 화합물 태양전지가 실용화 되기 위해서 넘어야 할 장벽은 가격의 저렴화 및 고효율화로 집약될 수 있다. 이러한 장벽을 넘기 위해 저가 제조기술개발, 대량생산 및 자동화, device 최적화 및 다층구조 등에 의한 고효율화 등에 연구가 집중되어야 하며, 1990년 후반에는 기존 계통선 전력단가와 경쟁이 되며 화합물 반도체 태양전지가 대체에너지원으로서 확고한 자리를 차지할 것으로 전망된다.

참 고 문 헌

[ 1 ] C.Rincon, C. Beilabarba, J. Gonzalez and G. Sanchez Perez. Solar Cells. 16(1986), 335.  
 [ 2 ] N.C.Dhere and A. Goswami, Indian, J. Pure Appl. Phys., 7(1969). 389.  
 [ 3 ] E.Elliott, R.D.Tomlinson, J. Parkes and M.J.Hampshire. Thin solid Films 20(1974), 525.

[ 4 ] L.L.Kazmerski, M.S. Ayyagiri and G.A. Sanborn. Bull, A., Phys. Soc., 20(1975), 391.  
 [ 5 ] F.R. White. A.H. Clark. M.C. Fraf and L.L. Kazmerski, J. Appl. Phys. 50(1979), 554.  
 [ 6 ] S.P.Grindle, A.H.Clark. S.Rezaie-Serej, E. Falconer, J.McNeily and L.L. Karmerski, J.APPL, Photo. Spec. (1982), 279.  
 [ 7 ] B.Pamlin and R.S., Fiegelson. Thin Solid Fiims, 60(1979), 141.  
 [ 8 ] C.W. Bates, Jr., M. Uekita, K.F.Nelson. C.R.Abernathy and J.B.Mooney, Proc, 16th IEEE Conf. Photo. Spec. (1982), 279.  
 [ 9 ] C.P.Chien. S.B.fine, T.L.Chu and S.S.Chu. Polycrystalline Thin Film Review Meeting, SERI, Golden. Co. Oct. (1984), 43.  
 [10] R.R.Arya, T.C.Russell, M.C. Narashimhan. C.J. Case. R.Beaulieu and J.J.Luferski, Proc. 17th IEEE Conf. Photo. Spec. (1984):764.  
 [11] R.A.Micrelsen, W., S. Chen, U.R.Hsiao and V.E. Lowe, IEEE Trans, Electron Devices. 31 (1984) 542.  
 [12] JI.Piekoszevski, J.J.Loferski, R.Beaulieu, J. Beall, B. Roessler and J. Shewchun. Proc. 14th IEEE,

- Conf. Photo. Spec. (1980) 980.
- [13] J.A.Thornton, D.G.Cornog, R.B.Hall, s. P. Shea and J.D.Meakin, Proc. 17th IEEE Conf. Photo. Spec. (1984) 781.
- [14] V.K.Kapur, B.M.Basol and E.S.Tseng, Solar Cells, 21 (1987) 65.
- [15] K.Zweibel, H. Ullal and R.Mitchell. Proc. 19th IEEE Conf. photo., Spec. (1987) 1322.
- [16] R.A.Mickelsen and W.S.Chen, U.S.Patent 4, 335, 266, the Boeing company.
- [17] B.Dimmler, H.Dittrich and H.W.Shock. Proc. 20th IEEE Photo. Spec. Conf. (1988)
- [18] J.Piekoszewski, J.J.Loferski, R.Beaulieu, J.Beall, B.Reossler and J. Shewchun, Proc. 14th IEEE Conf. Photo. Spec. (1980) 98.
- [19] A.N.Y. Samaan, N.Abdul-Karim, N. Abdul-Hussein, R.D.To, linson, A.E. Hill and D.G.Armour, Jpn, J.Appl. Phys. 19(3) (1980) 15.
- [20] J.A.Thornton, D.G. Cornog, R.B.Hall, S.P.Shea and J.D.Meakin, Proc. 17th IEEE Conf. Photo. Spec. (1984) 781.
- [21] R.F.White, A.H.Clark, M.C. Graf and L.L. Kazmerski, J.Appl. Phys. 50(1979) 544.
- [22] C.Y.Huang, 3. M. Morse, A.H.Clark and L.L. Kazmerski, solar Cells 6(1982) 191.
- [23] B. Pamplin and R.S.Fiegeison. Thin Solid Films 60(1921) 141.
- [24] C.W.Bates, Jr. M. Uekita, K. F. Nelson, C.R.Abernathy and J.B.Mooney, Proc. 16th IEEE Conf. Photo. Spec. (1982) 1427.
- [25] P.M.Sarro, R.R. Arya, R. Beauliey, E. Warminski and J.J. Loferski, Proc. 5yh Int. Conf on Photo. Solar energy, Freece (1980) 901.
- [26] R.R.Arya, T.C. Russell, M.C. Narashimhan, C.J. Case, R.Beaulieu and J.J. Coferski. Proc. 17th IEEE Conf. Photo. Spec. (1984) 764.
- [27] C.P.Chien, S.B.fine, T.L.Chun and S.S. Chu. Polycrystalline Thin Film Review Meting, SERI, Golden. Co. Oct. (1984) 43.
- [28] V.K.Kapur, U.V.Choudary and A.K.P.Chu, U.S.A. Patent 4, 581, 108.
- [29] G.Hodeo and D.Calen. Solar Cells 16(1986) 245.
- [30] T.L.Chu, S.S. Chu, S.C.Lin and J. Yue, J. Electrochem, Soc. 131(9), (1980) 2182.
- [31] V.K.Kapur, B.M. Basol, E.S.Tseng, R.C. Kullberg, and N.L.Nguyen, SERI Subcontractor Annual Report, SERI/STR221123226 (1988)
- [32] F.J.Garcia, and M.S. Tomar, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. (1982) 535.
- [33] Arita, T.N.Suyama, Y. Kita, et al., proc. 19th IEEE Photo Spec Conf. (1988).
- [34] R.Janam, and O.N.Srivastava, Solar Energy Material 11(5), (1985) 1429.
- [35] O.Vicil, D.Seueret, F. Leccabue and L. Hernandez, Mater. Lett. 6(3). (1987) 85.
- [36] L.D.Lasude, M.C.Jollet and C. Antoniadis, Solar Cells 16(1986) 199.
- [37] A.Knowles, H. Dumous, M. J. Carter and R. Hill; Proc. 20th IEEE Photo. Spec. Conf. (1988).
- [38] R. Rrerichs, Phys., Rev. 72(1947) 594.
- [39] D.Bonnnet and H. Rabenhost, Proc. 9th IEEE photovol, Spec., Conf. (1972) 129.
- [40] Y.S.Tyan and E.A. Perez-Albuerne, 16th IEEE Photovol. Spec. Conf. (1982) 794.
- [41] T.L.Chu, S.S. Chu, S.T. Ang, K.D. Han, Y.Z. Lin, K. Zweibel and H.S.Ullal, Proc. 19th IEEE Photovol. Spec. Conf. (1987) 1466.
- [42] B.M.Basol, Solar Cells, 23(1988) 69.
- [43] P.V.Meyer, 7th European Community PV Solar Energy Conf. (1986) 1211.
- [44] S. Albright, V.P.Singh and B.Ackerman, Annual Technical Report SERI/DOE, in press
- [45] S. Ikegami, Solar Cells, 23(1988) 89.
- [46] J.M.Woodall and H.J. Hovel, J. Vac. Sci, Technol. 12 (1975) 1000.
- [47] Z.I.Alferov, V.M. Andreev, M.B.Kagan, I.I. Protasov and V.G. Trofim, Sov. Phys, Semicond. 4(1971) 2047.
- [48] L.W.James and R.L. Moon, Appl. Phys. Lett., 26(1975) 467.
- [49] R.J.Stirn and Y.C.M. Yeh, Appl. Phys, Lett., 27 (1975) 95.
- [50] Photovoltaic Insider's Report Jan. 1988.
- [51] S.Wagner, J.L. Shay, K.J.Bachmann and E.Buehler, Appl. Phys. Lett. 26 (1975) 229.
- [52] J.L.Shay, S. Wanner, M. Bettini, K.J. Bachman and E. Buchler, IEEE Trans, Electron Dev. ED-24(1977) 484.
- [53] D.C. Reynolds, G. Leies, L.T. Antes and R.E. Marburger, Phys. Rev 96 (1954) 533.
- [54] K.L. Chopra and S.R. Das, Thin Film Solar Cells p. 349, 1983 Plenum Press.
- [55] R.B.Hall, R.W. Birkmire, J.E. Phillips and J.D. Meakin, APPL. Phys. Lett. 38(1981) 925.