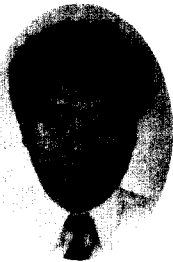


박막형 CdTe 태양전지



김동환

고려대학교 재료금속공학부
부교수



윤세왕

대한제당 중앙연구소

서론

태양전지는 반도체 p-n 접합의 특성을 이용하여 태양의 빛에너지를 전기에너지로 변환시키는 장치이다. 태양전지는 머지않아 고갈될 화석연료를 대체할 에너지원으로서 인식되어 있으나, 최근 환경에 대한 위기의식이 고조됨에 따라 새롭게 주목받고 있다. 즉 전기에너지가 생산되는 과정에서 오염물질 또는 지구 온난화 현상을 초래하는 “온실가스” 등의 부산물이 전혀 발생되지 않는다는 점 때문에 태양광전지는 인류가 사용할

수 있는 유일한 “청정 에너지원”으로서 인식되어 그 연구의 필요성이 증대되고 있다.

카드뮴 텔루라이드 (CdTe)를 사용한 태양전지 (이후 CdTe 전지)는 다결정 박막 형태로 제작되며 비정질 Si전지와 CuInSe₂계 전지와 함께 가장 실용가능성이 있는 박막형 전지로 평가받고 있는데 비정질 Si 전지에 비해서는 에너지 전환효율이 높고 성능의 안정성이 우수하며, CuInSe₂계 전지에 비해서는 대량생산에 용이하다는 장점을 갖추고 있다. 현재 CdTe전지의 에너지 전환효율 (이후 효율)은 15.8% (크기: 1 cm²)가 최고 기록으로서 미국의 University of South Florida에 의해 발표되었으며[1] 일본의 Matsushita Batteries 사에 의해 재현된 바 있다.[2] 앞으로 후면전극 (back contacts)의 전기저항을 낮추는 등의 기술적인 문제가 해결되면 18%까지 향상될 전망이다.[3]

본론

1. CdTe의 물성

CdTe는 에너지 밴드갭이 1.45 eV이며 직접천이형 밴드구조를 갖고 있어서 광흡수계수가 높은 것이 특징이다 (> 1x10⁴ cm⁻¹). 이상적인 다이오드 이론을 사용하여 계산된 결과에 의하면 밴드갭의 값이 1.5 eV 정도일 때 태양전지의 최대 효율이 얻어진다. 이러한 점 때문에 CdTe는 비교적 일

찍부터 태양전지 재료로서 주목받아 왔다. 또한 광흡수 계수가 높으므로 수 μm 정도의 두께 만으로도 입사되는 빛의 대부분을 흡수할 수 있는데 이러한 특징 때문에 CdTe가 박막형 태양전지 재료로 사용되고 있다.

CdTe는 II 족 원소인 Cd와 VI 족 원소인 Te가 결합된 소위 II-VI 화합물 반도체로서 여러 종류의 결정결합 (Cd와 Te의 vacancy 와 interstitial 및 이들의 complex)에 의해 전기적 성질이 결정되는 경향을 보인다. 순수한 상태에서 CdTe는 일반적으로 Cd가 결핍된 상태로 존재하여 p-형 반도체 성질을 띄나 전기전도도는 매우 낮다 ($\rho > 10^5 \Omega\text{cm}$). 불순물 첨가 (도핑)에 의한 전기전도도 제어가 쉽지 않으며 이 경우 p-형 보다는 In 등의 첨가 및 열처리에 의하여 n-형 쪽으로 제어하는 것이 보다 쉬운 것으로 알려져 있다. 특히 다결정으로 제조시 결정립이 매우 작게 되며(수 μm) 결정립계의 에너지 장벽이 높아 다결정 박막의 p-형 도핑이 안정적으로 성취된 예는 보고된 바가 없다.[4-5]

위에서 언급된 CdTe의 특성 때문에 CdTe전지는 동종 p-n 접합 (homojunction)으로 제작되지 않고 n-형 반도체인 CdS를 소위 “창문층 (window layer)”으로 사용하는 이종접합 (heterojunction) 구조로 제작되는 것이 보통이다. CdS 층은 0.1 μm 정도의 두께로 사용되는 것이 최근의 추세이다.

CdS에 In 등을 첨가하여 도핑을 하게 되면 In이 CdTe층까지 확산하여 예기치 않은 문제가 생길 수도 있다. 따라서 CdTe/CdS 태양 전지에는 도핑을 하는 공정이 사용되지 않는 것이 일반적이다.

CdTe는 높은 일함수 (work function) 값을 갖고 있다. 이 때문에 p-형 CdTe에 ohmic contact로 작용할 수 있는 금속이 존재하지 않는다. 이러한 경우에 주로 사용되는 "tunnel contact" 방법도 CdTe를 도핑하기 어렵다는 점 때문에 채택되기 어렵고 따라서 접촉저항이 낮은 후면전극 (back contact)을 제작하는 것이 이제까지 집중적으로 연구되었으나 분명한 해결책이 제시되지 못한 상태에 있다. 이에 대한 연구결과는 Fahrenbruch에 의하여 잘 요약되어 있다.[6]

CdTe는 비교적 결합력이 강하고 증기압의 차이가 심하지 않은 등의 특성 때문에 비슷한 속도로 증발되고 응축하는 경향을 보인다 (congruent evaporation and condensation). 따라서 여러 가지 제조방법을 사용하여 비교적 용이하게 제조될 수 있다는 장점을 갖고 있으며 이는 대면적 태양전지의 제조를 위한 필수요건 중의 하나이다.

CdTe의 물성은 Zanio에 의하여 요약된 바 있다.[7]

2. 전지의 구조 및 제작

CdTe 전지는 일반적으로 두가지 다른 화합물 반도체층 (CdS, CdTe)과 한 가지 투명전극(SnO₂:F) 및 두 가지 금속전극 (In 전면, Ni/Al 후면) 으로 구성되어 있고 각 구성요소들의 전기적, 광학적 특성 및 각 층간의 계면 상태에 따라 태양전지의 효율 및 안정성이 결정된다. CdTe 전지를 구성할 때에는 top layer를 먼저 코팅

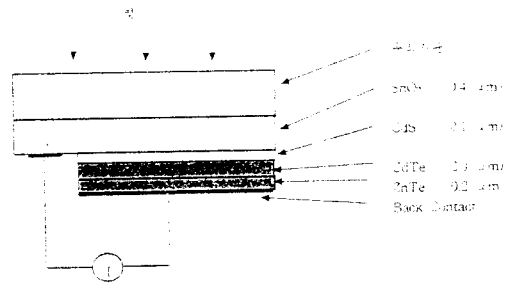


그림 1. Schematic diagram of CdTe solar cell structure

하는 소위 "superstrate" 구조를 일반적으로 채택하며 이는 다른 박막형 태양전지 (예: CuInSe₂)의 구조와 대조되는 것이다.

Meysers [12] 는 후면전극의 접촉저항을 낮추는 방안으로서 CdTe에 Cu로 도핑된 ZnTe 층을 입히는 n-i-p 구조를 제안한 바 있다. 이 구조를 그림 1에 나타내었으며 이에 대응하는 에너지 밴드 구조를 그림 2에 제시하였다.

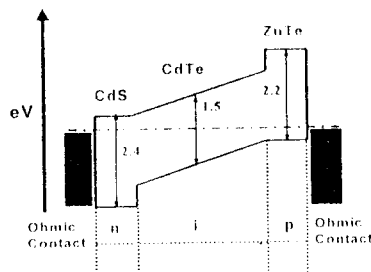


그림 2. Energy band diagram of n-i-p structure of CdS/CdTe/ZnTe solar cells

이 구조의 특징은 CdTe/ZnTe 접합부의 가전자띠 (valence band)에 에너지 장벽이 존재하지 않고, ZnTe가 p-형으로 용이하게 도핑되는 특성 때문에 ZnTe/금속 접합부의 전기저항이 낮으므로 전체 직렬저항은 CdTe에 직접 금속을 접합했을 때 보다 낮아질 것이라는 점이다. ZnTe를 사용하면 전자의 back diffusion loss를 줄여

주는 등의 부수적인 효과도 기대할 수 있다.

CdTe 전지에는 일반적으로 ITO (indium-tin oxide, In_{1-x}Sn_xO₃) 또는 TO (tin oxide, SnO₂:F)가 투명전극으로 사용되는데 열적인 안정성과 낮은 가격 때문에 TO가 주로 사용되고 있다. ITO나 TO는 스퍼터 방법으로 제작된 것이 상용화되어 있어서 이를 사용하는 것이 일반적이나 연구자에 따라서는 스퍼터 방법 또는 MOCVD 방법을 사용하여 직접 제작하여 사용하는 경우도 있다. 한때 투명전극의 표면을 의도적으로 거칠게 만들어 "photon trapping" 효과를 기대한 연구결과가 보고되기도 하였으나 최근에는 매끄러운 표면형상이 주로 사용되고 있다.

CdS층은 주로 화학적 용액 방법 (CBD, chemical bath deposition 또는 dip coating)으로 제작된다.[8] CdS를 만드는 방법으로서 진공증착법, CVD, 스퍼터, 전착법, spray pyrolysis, screen printing 등 여러 가지 방법이 연구된 바 있으나 현재는 가장 높은 효율의 태양전지의 제작에 사용되었다는 점과 방법 자체가 단순하고 비용이 저렴하다는 점 때문에 CBD 법이 많이 사용되고 있다.

CdTe 층은 진공증착의 일종인 근접증착법 (CSS, close-spaced sublimation; CSVT, close-spaced

표 1. CdTe 태양전지의 개발 현황

제조 방법	전지 효율 (%)	그룹 명	비 고
근접 승화법 (CSS)	15.8	Univ. S. Florida	Solution CdS
"	11.6	Battelle Europe	
"	12.0	NREL	
Atomic Layer Epitaxy	14.0	Microchemistry	
Spray Pyrolysis	12.7	Photon Energy	
전착법 (Electrodeposition)	14.0	BP Solar	Solution CdS
"	11.2	AMETEK	Solution CdS
PVD	11.0	IEC	
MOCVD	9.9	Univ. S. Florida	
Screen Printing	12.5	KAIST	CdZnS
CSS	16.0	Matsushita Batteries	CVD CdS

vapor transport)으로 제작된다.[9] 앞에서 언급한 대로 CdTe는 여러 가지 방법으로 제작되고 있으나 (표 1 참조), 역시 가장 높은 효율의 태양전지의 제작에 사용되었다는 점과 방법이 비교적 단순하고 비용이 저렴하다는 점 때문에 CSS 법이 많이 사용되고 있다.

ZnTe 층은 주로 진공증착법에 의해 제작되고 있다. 그러나 전착법으로 제작하는 방법이 최근 개발되어 대면적 태양전지의 제작에 채택될 가능성이 있는 것으로 보인다.[10]

위와 같은 태양전지로 모듈을 제작할 때에는 scribing 공정과 connection 공정 및 sealing 공정 등이 추가로 적용되어야 하는데 참고로 일반적으로 사용되는 CdTe 모듈의 단면을 그림 3에 제시하였다.

3. 국내외 연구개발현황

현재 연구되고 있는 과제로서는 전지저항이 낮은 후면전극 (또는 배면전극, back contact) 개발, CdTe층의 전기전도도 향상, CdTe/CdS 계면의 최적화, 밴드갭이 크고 격자상수가 CdTe와 비슷한 window layer material의 개발, 투명전극의 개발 등이 있다.

현재 국제적으로 이 분야를 선도하고 있는 연구그룹을 표 1에 정리하였다. 표 1에 나타난 경향을 요약하면 다음과 같다. 여러 그룹이 다양한 방법을 사용하여 CdTe 층을 합성하였는데 이는 CdTe가 합성하기 쉽고 따라서 대량생산에 적합하다는 사실을 뒷받침한다. 효율면에 있어서는 USF와 BP 및 Matsushita를 제외하고는 대부분 11 - 12% 정도의 수치

를 나타내며 이는 CdTe전지의 핵심요소기술인 back contact 기술의 보유여하에 따라 좌우되는 것으로 사료된다.

CdTe 기술은 ISET (미국), Solar Cells, Inc. (미국), BP Solar (영국), Matsushita Batteries (일본), ANTEC (독일) 등의 산업체에서 상용화가 추진되고 있으며 일부 pilot plant scale (수백 kW) 정도의 시스템이 가동되고 있다. 특히 미국의 경우 전력계통의 인프라가 갖춰져 있지 않은 제삼세계 국가들 (남미, 인도, 아프리카 등지)을 대상으로 대규모의 발전소 설립을 적극적으로 추진하고 있다.

국내에서는 KAIST에서 안병태 교수팀이 screen printing 법으로 CdTe를 합성하는 연구를 통해 12%를 상회하는 효율을 발표하기도 하였으나 저항치가 낮고 성능이 안정된 후면전극을 개발하는 등의 문제에 봉착해 있는 것으로 보인다.[11] 국립품질원의 박광자 박사팀이 1994년부터 성균관대학교의 염근영 교수팀과 협력하여 근접승화법, 진공증착법, 스퍼터 등 다양한 방법을 구사하여 CdTe를 제조하고 태양전지를 구성하는 연구를 진행중에 있으며 그 결과를 학술지 등에 발표하고 있다.

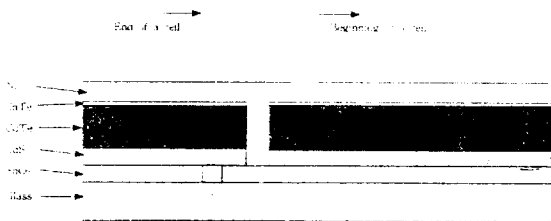


그림 3. Schematic diagram of simplified interconnect in CdTe photovoltaic modules

최근 고려대학교에서는 12.5% 효율의 태양전지 제작에 성공하였으며 이에 관련된 연구결과를 학술지 등에 발표한 바 있다.[9] 그러나 기존의 국내연구는 재료의 물성탐구 및 효율향상을 위한 공정 연구에 치우쳐 있으며, 실제 상용화에 필요한 대면적화 방안에 대해서는 연구개발이 수행되지 않고 있다.

4. 후면전극 개발

CdTe 전지에 관련된 연구 분야 중에서 가장 시급하게 이루어져야 할 것이 접촉저항이 낮은 후면전극의 개발이다.

p-형 CdTe의 일함수(work function) 값이 크기 때문에 단순한 metallization으로는 전기저항치가 낮은 후면전극을 형성하는 것이 불가능하다. 그 대신에 CdTe의 표면에 p+층을 형성시켜 tunneling contact을 만드는 것이 일반적으로 시도되고 있다. 다결정 p-형 CdTe의 전기전도도를 향상시킬 수 있는 유일한 도핑원소는 Cu인 것으로 알려져 있어서 Cu를 증착시키거나 아니면 Cu와 흑연을 paste형태로 혼합하여 페인팅하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 그러나 이러한 방법은 재현성이 부족하고 시간경과에 대한 안정성이 떨어진다는 단점이 있다. 이에 비해 ZnTe:Cu 전극은 재현성과 성능의 안정성이 우수하며 또 자유전자의 후향확산(back diffusion)에 의한 손실을 줄여주고, 또 CdTe 전지를 CuInSe₂ 전지와 tandem으로 사용 가능하게 하는 등의 장점이 있는 것으로 평가되고 있다.[12]

5. 새로운 시도 및 연구

여타의 화합물 반도체에서 연구

되고 있는 바와 마찬가지로 CdTe 태양전지 연구에서도 Mg, Zn 등의 원소를 CdTe나 CdS에 alloying 시켜 밴드갭의 변화와 이에 따른 태양전지의 성능변화를 측정하는 연구가 수행된 바 있으나 [13] promising한 결과가 발표되지 않아서 이러한 방향으로의 연구에 대한 열기는 낮아진 것으로 보인다.

최근 CdTe 전지를 우주용 태양전지로 사용하려는 시도가 발표된 바 있다.[14] 최근 통신위성의 수요가 급증하고 이에 따라 태양전지가 차지하는 비용이 상승하여 값이 저렴한 위성용 태양전지에 대한 요구가 대두되고 있다. 아직 연구가 초보단계에 있는 것으로 보이지만 CdTe 전지가 위성용으로 사용될 가능성이 입증된다면 CdTe 전지의 개발에 대한 연구투자가 더욱 활발해질 것으로 예상된다.

6. 문제점 및 해결방안

CdTe 전지는 발암물질로 알려진 Cd를 사용한다는 점에서 어려움이 예상된다. 이는 공정 중 발생되는 유독성 폐기물 문제와 함께 field에 적용하려고 할 때 예상되는 부정적인 반응을 극복 또는 피해야한다는 문제로 귀결된다. 유독성 폐기물 문제는 CdTe 전지에만 국한된 것이 아니며 원료가 액체 또는 고체 형태로 사용되므로 다른 태양전지보다 폐기물의 관리 및 처리가 용이하다는 면이 있다. Cd에 대한 부정적인 반응에 대한 문제는 Solar Cells, Inc. 사가 제시한 "요람에서 무덤까지" 프로그램으로 극복할 수 있을 것으로 보인다.[15] 즉 수명을 다한 태양전지를 제작회사가 수거하여 새로운 전지로 교체해 주고, 폐전지로부터 Cd, Te 등의 유가

금속을 회수하여 재사용하는 방법을 통해 환경오염을 막는 방법이다. 이렇게 되면 CdTe전지가 안고있는 또 하나의 문제인 Te 원료의 안정적인 수급 문제도 완화될 수 있을 것으로 예상된다.

결론 및 전망

CdTe 태양전지 분야에서 한가지 아쉬운 점은 16% 라는 최고 효율기록이 지난 5년 동안 경신되지 못하고 있다는 사실이다. 이는 기초연구에 대한 투자가 상대적으로 빈약했으며 이의 영향으로 새로운 idea나 시도가 거의 실행에 옮겨지지 않은 데 기인한다. 미국을 비롯한 선진국에서의 CdTe 전지에 대한 투자는 기초연구 보다는 대량 상용화를 위한 공정개발 연구 쪽으로 중심이 이동되어 있다. 이러한 움직임은 CdTe 전지의 기술이 그만큼 성숙되어 있다는 판단에 바탕을 두고 있다. 최근에는 누가 먼저 수백 내지 수천 MW 규모의 태양광 플랜트에 대한 시장에 진입하느냐에 초점을 맞추어 업체마다 경쟁적으로 개발에 임하고 있으며 그 한 예로 미국의 Solar Cells, Inc. 사는 이미 2000년 초 완공을 목표로 생산설비 확장에 착수했다고 발표하였다. 에너지 소비에 따른 환경과피에 대한 유일한 대안인 태양광전지 기술은 대량 상용화를 눈앞에 두고 있으며 이러한 가운데서 CdTe 전지 기술은 여타의 태양광전지 기술과 함께 경쟁을 벌일 것으로 예상된다.

참고 문헌

1. C. Ferekides, J. Britt, Y. Ma, and L. Killan, "High Efficiency CdTe Solar Cells

- by Close-Spaced Sublimation," Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp 389-393, 1993
2. H. Ohyama et al., "16.0% Efficient Thin-Film CdS/CdTe Solar Cells," Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp.343-346, 1997. 10
 3. R.A. Sasala, X.X. Liu, and J. R. Sites, "Comparative analysis of recent high-efficiency CdTe Solar Cells," Int. J. Solar Energy, Vol. 12, no. 1-4, pp.17-24, 1992
 4. D. Kim, A.L. Fahrenbruch, A. Lopez-Otero, R. H. Bube, K. M. Jones, "Measurement and Control of Ion-Doping-Induced Defects in Cadmium Telluride Films," J. Appl. Phys., Vol 75, no 5, pp.2673-2679, 1994. 3
 5. T. C. Anthony, A. L. Fahrenbruch, M. G. Peters, and R. H. Bube, "Electrical Propertie of CdTe Films and Junctions," J. Appl. Phys., Vol. 57, no. 2, pp.400-410, 1985. 1
 6. A. L. Fahrenbruch, "Ohmic Contacts and Doping of CdTe," Solar Cells, Vol. 21, pp.399-412, 1987
 7. K. Zanio, Semiconductors and Semimetals, Vol. 13, Cadmium Telluride, 1978, Academic Press
 8. J. Y. Choe, K.-J. Kim, and D. Kim, "Properties of Cadmium Sulfide Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition with Ultrasonication," Metals and Materials, Vol. 3, no. 4, pp. 265-271, 1997
 9. 이민석, 허주열, 김동환, "근접 증화법을 이용한 CdTe 박막의 성장연구," 한국재료학회지, 제 8 권 제 5 호, pp.383-393, 1998. 5
 10. 김동환, 전용석, 김강진, "CdTe 계 태양전지에 응용되는 ZnTe 박막의 전기화학적 제조 및 Cu 도핑 연구," 한국재료학회지, 제 7 권 제 10 호, pp.856-862
 11. G. Y. Chung, S. C. Park, K. Cho, and B. T. Ahn, J. Appl. Phys., Vol. 78, no. 9, pp.5493-5498, 1995. 11
 12. P. V. Meyers, "Advances in CdTe n-i-p Photovoltaics," Solar Cells, Vol. 27, pp.91-98, 1989
 13. T. L. Chu et al., "Films and Junctions of Cadmium Zinc Telluride," J. Appl. Phys. Vol. 71, no. 11, pp.5635-5640, 1992. 6
 14. E.S. Fairbanks and M.T. Gates, "Adaptation of Thin-Film Photovoltaic Technology For Use in Space," Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 979-982, 1997. 10
 15. R. A. Sasala, J. Bohland, and K. Smigielski, "Physical and Chemical Pathways for Economic Recycling of Cadmium Telluride Thin-Film Photovoltaic Modules," Proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp.865-868, 1996s

< 이준신 위원 >