



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월22일
(11) 등록번호 10-1971398
(24) 등록일자 2019년04월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0392 (2006.01) H01L 31/0216 (2014.01)
H01L 31/0224 (2006.01) H01L 31/0352 (2006.01)
H01L 31/0445 (2014.01) H01L 31/068 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 31/03925 (2013.01)
H01L 31/02167 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0055762
(22) 출원일자 2018년05월16일
심사청구일자 2018년05월16일
- (56) 선행기술조사문헌
KR101300790 B1
KR1020110070541 A
JP2000243989 A
KR1020120137946 A
- (73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
- (72) 발명자
김지현
서울특별시 강남구 도곡로93길 12, 205동 302호
권용범
경기도 수원시 영통구 광교호수로 84, 2005동 2005호
변은교
서울특별시 송파구 올림픽로 135, 263동 2302호
- (74) 대리인
정은열

전체 청구항 수 : 총 10 항

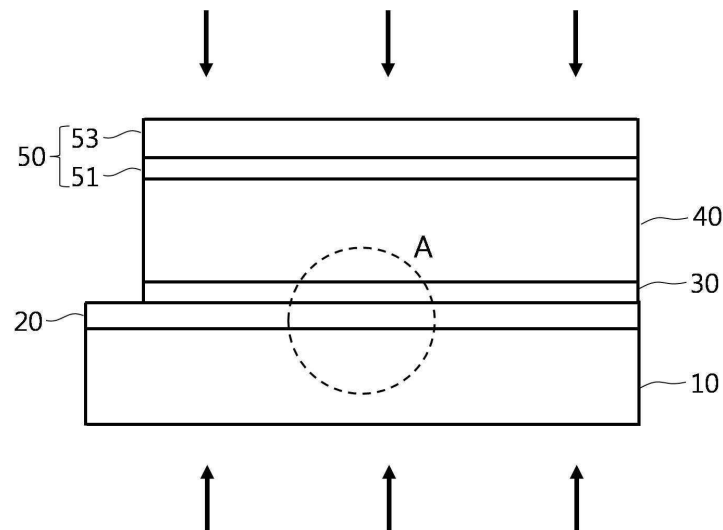
심사관 : 이규재

(54) 발명의 명칭 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지에 관한 것으로, 본 발명의 실시예에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지는, 투명 기판(10); 황화카드뮴(Cadmium sulfide, CdS)이 코팅되어 형성된 CdS층(30); CdS층(30) 상(on)에, 카드뮴텔루라이드(Cadmium telluride, CdTe)가 코팅되어 형성된 CdTe층(40); 나노와이어 및 투명전극 물질을 포함하고, CdTe층(40) 상(on)에 형성된 후면전극(50); 및 투명 기판(10)과 CdS층(30) 사이에, 적어도 하나 이상의 투명 전도성 산화물이 코팅되어 형성된 전면전극(20);을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 31/022441 (2013.01)

H01L 31/022466 (2013.01)

H01L 31/035227 (2013.01)

H01L 31/0445 (2015.01)

H01L 31/0684 (2013.01)

H01L 31/18 (2013.01)

Y02E 10/50 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20153030012110

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 12.5 % 효율을 갖는 곡률반경 5 cm 이내의 곡면용 Cadmium telluride 태양전지 및 봉지재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.05.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

투명 기관;

황화카드뮴(Cadmium sulfide, CdS)이 코팅되어 형성된 CdS층;

상기 CdS층 상(on)에, 카드뮴텔루라이드(Cadmium telluride, CdTe)가 코팅되어 형성된 CdTe층;

나노와이어 및 투명전극 물질을 포함하고, 상기 CdTe층 상(on)에 형성된 후면전극; 및

상기 투명 기관과 상기 CdS층 사이에, 적어도 하나 이상의 투명 전도성 산화물이 코팅되어 형성된 전면전극;

을 포함하는 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 전면전극은,

ITO가 코팅되어 형성된 ITO층; 및

상기 ITO층 상(on)에, ZnO가 코팅되어 형성된 ZnO층;

을 포함하는 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 나노와이어는,

은(Ag), 비소(As), 인(P), 및 구리(Cu) 중 적어도 어느 하나 이상으로 이루어지는 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 투명전극 물질은,

산화물, 그래핀, 및 탄소나노튜브 중 적어도 어느 하나 이상인 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 후면전극은,

상기 나노와이어가 상기 CdTe층 상(on)에 분산되어 형성된 나노와이어층; 및

상기 투명전극 물질이 상기 나노와이어층에 코팅되어 형성된 보호층;

을 포함하는 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지.

청구항 6

- (a) 투명 기판을 준비하는 단계;
 - (b) 상기 투명 기판의 일면 상(on)에, 적어도 하나 이상의 투명 전도성 산화물을 순차적으로 적층하여 전면전극을 형성하는 단계;
 - (c) 상기 전면전극 상(on)에, 황화카드뮴(Cadmium sulfide, CdS)을 증착하여 CdS층을 형성하는 단계;
 - (d) 상기 CdS층 상(on)에, 카드뮴텔루라이드(Cadmium telluride, CdTe)를 증착하여 CdTe층을 형성하는 단계;
 - (e) 나노와이어가 유기용매에 분산된 나노와이어용액을, 스프레이 코팅법으로 상기 CdTe층 상(on)에 코팅하여 나노와이어층을 형성하는 단계; 및
 - (f) 상기 나노와이어층 상(on)에 투명전극 물질을 코팅하여 보호층을 형성하는 단계;
- 를 포함하는 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 (c) 단계는,

$CdCl_2$, 티오요소(thiourea), NH_4Cl , 및 탈이온수를 포함하는 혼합용액에, NH_4OH 용액을 첨가하여 CdS 용액을 생성한 후, 화학적 용액성장법(chemical bath deposition)으로 상기 CdS 용액을 상기 전면전극 상에 증착하는 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지 제조방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 (d) 단계는,

카드뮴텔루라이드 분말을 근접승화법(close spaced sublimation)으로 증착하는 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지 제조방법.

청구항 9

청구항 6에 있어서,

상기 (d) 단계와 상기 (e) 단계 사이에,

상기 전면전극, 상기 CdS층, 및 상기 CdTe층이 순차적으로 적층된 상기 투명 기판을, 질산, 인산, 및 탈이온수가 혼합된 에칭액에 침지시킨 후, 탈이온수로 세정하고, 건조하는 NP 에칭단계; 및

상기 NP 에칭단계를 거친 상기 투명 기판을 포화된 $CdCl_2$ 용액에 침지시킨 후, 어닐링하는 $CdCl_2$ 활성화단계;

를 더 포함하는 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지 제조방법.

청구항 10

청구항 6에 있어서,

상기 (f) 단계 이후에, 소정의 시간 동안 어닐링하는 단계;
를 더 포함하는 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전면과 후면으로 입사되는 광을 변환하여 에너지를 생성하는 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 종래 태양전지는 일측으로 조사되는 입사광을 변환하여 에너지를 생성한다. 따라서, 태양전지의 에너지 변환효율은 태양의 위치에 따른 광의 입사각에 의존적일 수밖에 없다. 이에 태양광을 효과적으로 활용하기 위한 방안으로서, 태양 추적 시스템(solar tracking system)이 개발되었다. 태양 추적 시스템은 태양전지의 태양광 노출을 최적화함으로써 최대한으로 에너지를 생성할 수 있게 하지만, 설치 및 유지 비용이 많이 들고 가혹한 환경에서 추적 성능이 떨어지는 문제가 있다. 또 다른 방안으로는 하기 선행기술문헌의 특허문헌에 개시된 양면수광형 태양전지가 있다. 양면수광형 태양전지는 전면과 후면으로 들어오는 광을 모두 이용할 수 있도록 구조화된 태양전지로서, 저비용으로 그리고 좁은 공간에도 설치할 수 있다. 또한, 기존의 단면형 태양전지와 비교하여 상대적으로 높은 전력변환효율(power conversion efficiency, PCE)을 가진다. 이는 후면전극 쪽으로 향하는 반사광뿐만 아니라 단면형 태양전지에 있어 부적합한 입사각으로 인해 소실되는 입사광을 모두 사용할 수 있기 때문이다.

[0004] 한편, 실리콘 기반 태양전지와 달리, 박막태양전지는 높은 비전력(specific power) 및 짧은 에너지 회수 시간으로 인해 다양한 분야에서 주목받고 있다. 양면수광형 태양전지 구조는 에너지의 효율적 생성이 가능한 구조로 최근 연구되고 있는데, 양면수광형 CdTe 박막태양전지에 대해서는 연구가 미진한 상황이다. 카드뮴텔루라이드(Cadmium telluride, CdTe)는 반도체 재료로, ~ 1.5 eV의 밴드갭과 높은 흡광 계수를 가지므로, 박막태양전지에 적용될 수 있다. 그러나 양면수광형 CdTe 태양전지의 경우, CdTe와 오믹접촉하는 후면전극 재료를 선정하는 것이 문제가 된다. CdTe는 ~ 4.5 eV의 전자친화도를 가지므로, 오믹접촉을 형성하기 위해서는 높은 일함수를 갖는 금속물질이 요구된다. 특히, 투명전극으로 주로 활용되는 ITO만으로는 오믹접촉을 형성하기 어렵다. 또한, 양면수광형 태양전지에 있어 후면전극은 높은 광투과도를 가지는 것이 중요한데, ITO, 또는 얇은 금속층의 경우 두께가 증가함에 따라 전기전도도는 향상되지만 광투과도가 저하되는 문제가 있다.

[0005] 이에 종래 양면수광형 CdTe 태양전지의 후면전극에 대한 문제점을 해결하기 위한 방안이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) KR 10-2012-0122288 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면은 n형 반도체 재료인 황화카드뮴(CdS)과 p형 반도체 재료인 카드뮴텔루라이드(CdTe)가 p-n 접합을 형성하는 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지를 제공하는 데 있다.

[0009] 또한, 본 발명이 다른 측면은 CdTe층 위에 나노와이어가 분산되고, 그 나노와이어층 상에 투명전극 물질이 코팅되어 후면전극을 형성하는 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지는 투명 기판; 황화카드뮴(Cadmium sulfide, CdS)이 코팅되어 형성된 CdS층; 상기 CdS층 상(on)에, 카드뮴텔루라이드(Cadmium telluride, CdTe)가 코팅되어 형성된 CdTe층; 나노와이어 및 투명전극 물질을 포함하고, 상기 CdTe층 상(on)에 형성된 후면전극; 및 상기 투명 기판과 상기 CdS층 사이에, 적어도 하나 이상의 투명 전도성 산화물이 코팅되어 형성된 전면전극;을 포함한다.
- [0012] 또한, 본 발명에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지에 있어서, 상기 전면전극은, ITO가 코팅되어 형성된 ITO층; 및 상기 ITO층 상(on)에, ZnO가 코팅되어 형성된 ZnO층;을 포함한다.
- [0013] 또한, 본 발명에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지에 있어서, 상기 나노와이어는, 은(Ag), 비소(As), 인(P), 및 구리(Cu) 중 적어도 어느 하나 이상으로 이루어진다.
- [0014] 또한, 본 발명에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지에 있어서, 상기 투명전극 물질은, 산화물, 그래핀, 및 탄소나노튜브 중 적어도 어느 하나 이상이다.
- [0015] 또한, 본 발명에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지에 있어서, 상기 후면전극은, 상기 나노와이어가 상기 CdTe층 상(on)에 분산되어 형성된 나노와이어층; 및 상기 투명전극 물질이 상기 나노와이어층에 코팅되어 형성된 보호층;을 포함한다.
- [0016] 한편, 본 발명에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지 제조방법은 (a) 투명 기판을 준비하는 단계; (b) 상기 투명 기판의 일면 상(on)에, 적어도 하나 이상의 투명 전도성 산화물을 순차적으로 적층하여 전면전극을 형성하는 단계; (c) 상기 전면전극 상(on)에, 황화카드뮴(Cadmium sulfide, CdS)을 증착하여 CdS층을 형성하는 단계; (d) 상기 CdS층 상(on)에, 카드뮴텔루라이드(Cadmium telluride, CdTe)를 증착하여 CdTe층을 형성하는 단계; (e) 나노와이어가 유기용매에 분산된 나노와이어용액을, 스프레이 코팅법으로 상기 CdTe층 상(on)에 코팅하여 나노와이어층을 형성하는 단계; 및 (f) 상기 나노와이어층 상(on)에 투명전극 물질을 코팅하여 보호층을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0017] 또한, 본 발명에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지 제조방법에 있어서, 상기 (c) 단계는, CdCl₂, 티오요소(thiourea), NH₄Cl, 및 탈이온수를 포함하는 혼합용액에, NH₄OH 용액을 첨가하여 CdS 용액을 생성한 후, 화학적 용액성장법(chemical bath deposition)으로 상기 CdS 용액을 상기 전면전극 상에 증착한다.
- [0018] 또한, 본 발명에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지 제조방법에 있어서, 상기 (d) 단계는, 카드뮴텔루라이드 분말을 근접승화법(close spaced sublimation)으로 증착한다.
- [0019] 또한, 본 발명에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지 제조방법에 있어서, 상기 (d) 단계와 상기 (e) 단계 사이에, 상기 전면전극, 상기 CdS층, 및 상기 CdTe층이 순차적으로 적층된 상기 투명 기판을, 질산, 인산, 및 탈이온수가 혼합된 에칭액에 침지시킨 후, 탈이온수로 세정하고, 건조하는 NP 에칭단계; 및 상기 NP 에칭단계를 거친 상기 투명 기판을 포화된 CdCl₂ 용액에 침지시킨 후, 어닐링하는 CdCl₂ 활성화단계;를 더 포함한다.
- [0020] 또한, 본 발명에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지 제조방법에 있어서, 상기 (f) 단계 이후에, 소정의 시간 동안 어닐링하는 단계;를 더 포함한다.
- [0022] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.
- [0024] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- 발명의 효과**
- [0026] 본 발명에 따르면, 투명 기판/투명 전도성막/CdS층/CdTe층/후면전극 구조의 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지를 제공함으로써, 제조 비용이 저렴하고, 설치 공간에 제약이 없으며, 높은 전력변환효율을 가지는 태양전지를 구현한다.
- [0027] 또한, 후면전극 재료로서 높은 전기전도도와 광투과도를 가지는 나노와이어가 CdTe층에 배치되어 p형 도핑효과를 부여함으로써, CdTe층과 후면전극 사이의 오믹접촉 손실을 감소시키고 정공 밀도를 높여 태양전지의 성능을 향상시킨다.
- [0028] 나아가 나노와이어층에 ITO, 또는 그래핀이나 탄소나노튜브 등의 추가적인 투명전극 물질이 코팅됨으로써, 나노

와이어와 CdTe층의 접착을 안정화시키고, 나노와이어 사이의 공간에서의 캐리어 포집을 향상시키며, 나노와이어의 빠른 열화현상을 방지한다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- 도 2는 도 1의 점선 원 A를 자세하게 도시한 상세도이다.
- 도 3은 도 1에 도시된 후면전극을 형성하는 은 나노와이어(AgNWs)의 광학현미경 이미지(optical microscope image)이다.
- 도 4는 AgNWs/ITO 복합전극 및 ITO 전극의 광투과도 및 면저항을 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지의 AgNWs/ITO 후면전극의 평면 SEM 이미지(top-view SEM image) 및 단면 SEM 이미지(cross-sectional SEM image)이다.
- 도 6은 전면전극 및 후면전극 방향에서 각각 광이 입사될 때 본 발명에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지의 광전지 특성(photovoltaic properties)을 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 AgNWs/ITO 복합전극 및 ITO 전극을 각각 후면전극으로 구비하는 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지의 충 전력변환효율을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 이하, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.
- [0033] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.
- [0035] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지를 개략적으로 도시한 단면도이고, 도 2는 도 1의 점선 원 A를 자세하게 도시한 상세도이며, 도 3은 도 1에 도시된 후면전극을 형성하는 은 나노와이어(AgNWs)의 광학현미경 이미지(optical microscope image)이다.
- [0036] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지는, 투명 기판(10); 황화카드뮴(Cadmium sulfide, CdS)이 코팅되어 형성된 CdS층(30); CdS층(30) 상(on)에, 카드뮴텔루라이드(Cadmium telluride, CdTe)가 코팅되어 형성된 CdTe층(40); 나노와이어 및 투명전극 물질을 포함하고, CdTe층(40) 상(on)에 형성된 후면전극(50); 및 투명 기판(10)과 CdS층(30) 사이에, 적어도 하나 이상의 투명 전도성 산화물이 코팅되어 형성된 전면전극(20);을 포함한다.
- [0038] 본 발명은 전면과 후면으로 입사되는 광(도 1의 화살표)을 변환하여 에너지를 생성하는 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지에 관한 것으로, 종래 후면전극 재료가 CdTe와 오믹접촉을 제대로 형성하지 못하고 전기전도도 증가를 위해 두께가 두꺼워지면서 광투과도가 저하되는 문제가 발생하는바, 이를 해결하기 위한 방안으로서 안출되었다.
- [0040] 구체적으로, 본 발명에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지는, 투명 기판(10), 전면전극(20), CdS층(30), CdTe층(40), 후면전극(50)이 순차적으로 적층되어 형성되는 구조로 이루어진다. 여기서, 전면전극(20)은 투명 기판(10)과 CdS층(30) 사이에 배치되는데, 이때 투명 기판(10)과 전면전극(20) 사이, 또는 전면전극(20)과 CdS층(30) 사이에 다른 물질이 배치되어도 무방하다. 다만, 이하에서는 설명의 편의를 위해서, 투명 기판(10), 전면전극(20), 및 CdS층(30) 사이에 다른 물질이 개입되지 않고 이들이 직접 순차적으로 적층된 것으로 가정하여 설명한다.
- [0042] 투명 기판(10)은 전면전극(20), CdS층(30), CdTe층(40), 및 후면전극(50)을 지지하는 기재로서, 광이 입사되는 태양전지의 전면을 형성한다. 투명 기판(10)은 광이 입사될 수 있도록 예를 들어, 유리(glass)로 이루어질 수 있는데, 광 투과가 가능한 재료이기만 하면 그 재료가 특별히 한정될 것은 아니다.
- [0044] 전면전극(20)은 투명 전도성막으로 형성되는데, 투명 전도성막은 적어도 하나 이상의 투명 전도성 산화물로 이

루어진다. 따라서, 투명 전도성막은 하나의 투명 전도성 산화물이 투명 기판(10) 상에 코팅되어 단층으로 형성되거나, 또는 도 2와 같이 어느 하나의 투명 전도성 산화물이 코팅되어 제1 산화물층을 형성하고 그 위에 다른 하나의 투명 전도성 산화물이 코팅되어 제2 산화물층을 형성하는 방식으로 서로 다른 산화물층이 적층되어 형성될 수 있다. 일례로, 전면전극(20)은 ITO층(21)/ZnO층(23)의 구조로 이루어질 수 있다. 즉, 투명 기판(10) 상에 ITO가 코팅되어 ITO층(21)이 배치되고, 그 ITO층(21) 위에 ZnO가 코팅되어 ZnO층(23)을 형성하는 것이다. 그러나 전면전극(20)의 다층구조 및 그 재료가 반드시 이에 한정되는 것은 아니고, 전기전도성 및 광투과성을 가지는 소정의 재료가 2층 이상의 다층으로 적층될 수 있다.

[0046] CdS층(30)은 황화카드뮴(Cadmium sulfide, CdS)으로, 전면전극(20) 상에 형성된 층이다. 여기서, CdS는 ~ 2.4 eV의 밴드갭을 갖는 n형 반도체 재료로, 스퍼터링 또는 화학적 용액성장법(chemical bath deposition, CBD) 방법으로 코팅되어 막(film) 형태의 CdS층(30)을 형성한다. 이러한 CdS층(30)은 태양광이 투과되고, 후술할 CdTe층(40)과 p-n 접합을 형성하는 윈도우 층(window layer)으로 제공된다.

[0048] CdTe층(40)은 카드뮴텔루라이드(Cadmium telluride, CdTe)가 CdS층(30) 상에 막(film) 형태로 코팅되어 형성된 층이다. CdTe는 p형 반도체 재료로서, ~ 1.5 eV의 밴드갭과 높은 흡광 계수를 가지며, 근접증착법(close spaced sublimation, CSS), 증발 스퍼터링, 화학기상증착법(vapor transport deposition, VTD) 방법 등으로 증착될 수 있다.

[0050] 후면전극(50)은 나노와이어, 및 투명전극 물질을 포함한다. 양면수광형 CdTe 태양전지에 있어서, CdTe와 오믹접촉하는 후면전극 재료를 선정하는 것이 매우 중요하다. CdTe는 ~ 4.5 eV의 전자친화도를 가지므로, 오믹접촉을 형성하기 위해서는 높은 일함수를 갖는 금속물질이 요구되고, 특히, 투명전극의 재료로 주로 활용되는 ITO(Indium Tin Oxide)만으로는 양호한 오믹접촉을 구현할 수 없다. 또한, 양면수광형 태양전지의 후면전극은 오믹접촉을 형성하는 것 이외에도, 높은 광투과도를 가지는 것이 중요하다. 그러나 ITO, 또는 얇은 금속층의 경우 전기전도도 향상을 위해서 두께 증가가 불가피한데, 이 경우 광투과도가 저하된다. 이에 본 발명에서는 나노와이어와 투명전극 물질로 이루어지는 투명 복합전극(50)을 제안한다.

[0052] 일례로, 본 발명에 따른 투명 복합전극(50)은, 나노와이어층(51)/보호층(53)의 적층구조로 형성될 수 있다.

[0053] 도 3을 참고로, 나노와이어층(51)은 나노와이어(NWs)가 CdTe층(40) 상에 분산되어 형성된 층이다. 나노와이어는 높은 전기전도도와 광투과도를 가지고, 대량생산이 용이하기 때문에 유망한 전극물질이 될 수 있다. 또한, p형 도핑효과를 부여할 수 있는 재료로 이루어진 경우 CdTe층(40)의 p형 도핑농도를 높이게 된다. 이 경우, 전극과의 오믹접촉 손실이 감소되고, 정공 밀도가 높아지므로, 결국 태양전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 여기서, p형 도핑효과를 주는 나노와이어의 재료로는, 은(Ag), 비소(As), 인(P), 및 구리(Cu)로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나이거나, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 특히, 높은 종횡비(aspect ratio)를 갖는 은 나노와이어(AgNWs)는 퍼콜레이팅 네트워크(percolating networks)를 형성하여, 광투과도가 높고 면저항이 낮다. 또한, 구리와 비슷한 일함수(~ 4.3 eV)를 가지며 p형 도펀트로 작용할 수 있고, 기계적 유연성이 우수하므로 플렉시블 소자 등에 적용될 수도 있다. 또한, 롤투롤(roll-to-roll) 공정에 의한 제조가 가능하므로 저비용으로 제조가 가능한 이점이 있다. 다만, 나노와이어의 재료가 반드시 전술한 재료에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 보호층(53)은 나노와이어에 추가적인 투명전극 물질이 코팅되어 형성되는 층이다. 이때, 코팅되는 추가적인 투명전극 물질은 예를 들어, 산화물, 그래핀, 및 탄소나노튜브 중 적어도 어느 하나 이상일 수 있다. 여기서, 산화물은 Ti-O, Zn-O, Ni-O, Mo-O, V-O, W-O, Mg-O, Si-O, Sn-O, Ta-O, Hf-O, Nb-O, Zr-O, Cu-O, In-O, Al-O, Ni-In-O, Zn-In-O, Cu-In-O, Mo-In-O, Ge-In-O, Si-In-O, Sn-In-O, Mn-In-O, Mg-In-O, Ga-In-O, Al-In-O, B-In-O, V-In-O, In-O-Cl, In-O-F, W-In-O, Ta-In-O, Hf-In-O, Re-In-O, Mg-Sn-O, Ga-Zn-In-O, Sr-V-O, Ca-V-O, 및 Ga-Sn-Zn-In-O로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있는데, 바람직하게는 ITO(Indium Tin Oxide)가 적합하다. 나노와이어만으로 구성된 전극의 경우에는, CdTe층(40)과의 접촉이 불안정하고, 나노와이어 사이의 공간에서 캐리어 포집이 원활하지 않아 효율이 떨어지며, 나노와이어가 빠르게 열화될 수 있는바, 본 발명에서는 추가적인 투명전극 물질로 나노와이어층(51)을 코팅하여 보호층(53)을 형성함으로써, 나노와이어와 CdTe층(40)과의 접촉성능을 향상시키고, 나노와이어의 빠른 열화현상을 방지한다.

[0056] 종합적으로, 본 발명에 따르면, 투명 기판(10)/전면전극(20)/CdS층(30)/CdTe층(40)/후면전극(50) 구조의 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지를 제공함으로써, 제조 비용이 저렴하고, 설치 공간에 제약이 없으며, 높은 전력변환효율을 가지는 태양전지를 구현한다. 특히, 후면전극(50) 재료로서 높은 전기전도도와 광투과도를 가지는 나노와이어가 CdTe층(40)에 배치되어 p형 도핑효과를 부여함으로써, CdTe층(40)과 후면전극(50) 사이의 오믹접촉 손실을 감소시키고 정공 밀도를 높여 태양전지의 성능이 향상시키며, 나아가 나노와이어층(51)에 ITO, 또는 그

래핀이나 탄소나노튜브 등의 추가적인 투명전극 물질(53)이 코팅되어, 나노와이어와 CdTe층(40)의 접촉을 안정화시키고, 나노와이어 사이의 공간에서의 캐리어 포집을 향상시키며, 나노와이어의 빠른 열화현상을 방지한다.

[0058] 이하에서는, 본 발명에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지의 제조방법에 대해 설명한다. 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지의 구성에 대해서는 전술하였는바, 중복된 내용에 대해서는 설명을 생략하거나 간단하게만 기술한다.

[0059] 본 발명에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지 제조방법은, (a) 투명 기판을 준비하는 단계; (b) 투명 기판의 일면 상(on)에, 적어도 하나 이상의 투명 전도성 산화물을 순차적으로 적층하여 전면전극을 형성하는 단계; (c) 전면전극 상(on)에, 황화카드뮴(Cadmium sulfide, CdS)을 증착하여 CdS층을 형성하는 단계; (d) CdS층 상(on)에, 카드뮴텔루라이드(Cadmium telluride, CdTe)를 증착하여 CdTe층을 형성하는 단계; (e) 나노와이어가 유기용매에 분산된 나노와이어용액을, 스프레이 코팅법으로 CdTe층 상(on)에 코팅하여 나노와이어층을 형성하는 단계; 및 (f) 나노와이어층 상(on)에 투명전극 물질을 코팅하여 보호층을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0061] 본 발명에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지를 제조하기 위해서, 먼저 투명 기판을 준비한다. 여기서, 투명 기판은 적절한 크기와 두께로 준비되는데, 전면전극을 형성하기 전에 아세톤 및 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol, IPA)에서 초음파 세정을 거칠 수 있다.

[0063] 투명 기판이 준비되면, 투명 전도성 산화물을 코팅하여 전면전극을 형성한다. 이때, 서로 산화물로 이루어진 다수의 산화물층을 순차적으로 적층하여 적층 구조의 전면전극을 형성할 수 있다. 예를 들어, RF 스퍼터링 공정을 적용하여, ITO층을 투명 기판 상에 180 ~ 220 nm로 증착하고, 그 위에 100 ~ 140 nm의 ZnO층을 순차적으로 증착하여 전면전극을 형성할 수 있다.

[0065] 다음에, 전면전극 상에 CdS층을 형성한다. CdS층은 스퍼터링 또는 화학적 용액성장법(chemical bath deposition, CBD) 방법으로 증착할 수 있는데, 일 실시예로, CdCl₂, 티오요소(thiourea), NH₄Cl, 및 탈이온수를 포함하는 혼합용액에, NH₄OH 용액을 첨가하여 CdS 용액을 생성한 후, 화학적 용액성장법(chemical bath deposition)으로 그 CdS 용액을 증착하여 CdS층을 형성한다.

[0067] CdS층이 성막된 후에는, 근접승화법(close spaced sublimation, CSS), 증발 스퍼터링, 화학기상증착법(vapor transport deposition, VTD) 방법 등으로, CdTe를 증착하여 CdTe층을 형성한다. 여기서, 질산-인산(NP) 에칭, 및 CdCl₂ 활성화 공정을 추가적으로 실행할 수 있다. 질산, 인산, 및 탈이온수가 혼합된 에칭액에, 전면전극, CdS층, 및 CdTe층이 순차적으로 적층된 투명 기판을 침지시킨 후, 탈이온수로 세정하고 건조하여 NP 에칭을 수행하고, NP 에칭 후에는 상기 투명 기판을 포화된 CdCl₂ 용액에 침지시킨 후, 어닐링함으로써 CdCl₂ 활성화를 실행한다.

[0069] 마지막으로, CdTe층 상에 후면전극을 형성한다. 후면전극을 형성하기 위해서는, 먼저, 유기용매에 나노와이어를 분산시켜 나노와이어용액을 생성하고, 스프레이 코팅법으로 CdTe층에 나노와이어용액을 코팅하여 나노와이어층을 형성한다. 그 다음에, 나노와이어층 상(on)에 추가적인 투명전극 물질을 코팅하여 보호층을 형성한다. 여기서, 나노와이어는 은(Ag), 비소(As), 인(P), 및 구리(Cu)로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나, 또는 이들의 혼합물로, 보호층은 ITO 등과 같은 산화물, 그래핀, 및 탄소나노튜브 중 적어도 어느 하나 이상으로 각각 이루어질 수 있다.

[0071] 이렇게 성막이 완료되면, 소정의 시간 동안 어닐링 공정을 추가적으로 실행할 수 있다. 이때, 어닐링은 일례로, 280 ~ 320 °C, 질소 분위기 하에서 5 ~ 15 분 동안 수행될 수 있는데, 공정 조건이 반드시 이에 한정되어야 되는 것은 아니다.

[0073] 이하에서는 구체적인 실시예 및 평가예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0074] 실시예 1: AgNWs/ITO 복합전극 제조

[0075] 은 나노와이어(AgNWs)를 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol, IPA)에 분산시켜 0.25 중량% 농도의 나노와이어 용액을 준비하고, 유리 기판 위에 스프레이 코팅법으로 은 나노와이어를 분산시켰다. 다음에, RF 스퍼터링 방법을 이용하여 은 나노와이어층 위에 ITO층을 형성하였다. 마지막으로, 300 °C, 질소 분위기 하에서 10 분 동안 어닐링 공정을 수행하여, 최종적으로 AgNWs/ITO 복합전극을 제조하였다.

[0077] 실시예 2: AgNWs/ITO 복합전극을 후면전극으로 구비한 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지 제조

- [0078] 먼저, 2cm × 3cm 붕규산 유리 기판(borosilicate glass substrate)을 아세톤 및 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol, IPA)에서 초음파 세정했다. 이때, 유리 기판의 두께는 100 μm 이었다. 다음, RF 스퍼터링 시스템을 이용하여 유리 기판의 일면 상에 ITO층을 200 nm로, 그 위에 산화아연(ZnO)층을 120 nm로 각각 증착하였다. 그리고 CBD 방법으로 CdS층을 증착하였다. 여기서, CdCl₂ (6 mM), 티오요소(thiourea, 90 mM), 및 NH₄Cl (15 mM)을 탈이온수(DI)와 함께 12시간 동안 교반하고, 그 용액 (60 mL)에 28% NH₄OH (7.6 mL) 용액을 첨가하였다. CdS층은 350 rpm으로 1시간 동안 교반하면서 75 °C에서 ZnO층에 300 nm로 증착하였다. 이때, 유리 기판의 타면에 증착된 CdS 층은 H₂SO₄ 용액을 사용하여 제거하였다. 그 다음, CdTe 분말을 사용하여 다결정(polycrystalline) CdTe를 증착하였다. CdTe 박막층은 CdS층 상에 형성되는데, 이때 아르곤 분위기에서 0.5 torr 압력으로 3분 동안 close-spaced sublimation (CSS) 방법으로 증착하였다. 재료 및 기판의 온도는 각각 600 °C 및 540 °C였다. 그 후에, 질산-인산(NP) 에칭과 CdCl₂ 활성화 공정을 수행하였다. 질산, 인산 및 탈이온수의 혼합물인 NP 에칭액에 기판을 30초 동안 침지시킨 후, 탈이온수로 기판을 세정하고, 질소 분위기에서 건조하였다. NP 에칭 공정 후에는, 포화된 CdCl₂ 용액에 유리/ITO/i-ZnO/CdS/CdTe를 침지시키고 385 °C에서 30분 동안 공기 중에서 어닐링함으로써 CdCl₂ 활성화 공정을 수행하였다. 그런 후에, NP 에칭 공정을 반복하였다. 이어서, 은 나노와이어(AgNWs)를 IPA에 분산시켜 0.25 중량% 농도의 용액을 생성하고, 스프레이 코팅법으로 CdTe층 상에 은 나노와이어층을 형성하였다. 그런 다음, RF 스퍼터링 방법을 사용하여 은 나노와이어층 위에 200 nm의 ITO층을 형성하였다. 성막 후, 300 °C, 질소 분위기 하에서 10 분 동안 어닐링하였다. 이렇게 제조된 박막태양전지의 작용 면적(working area)은 0.011 cm²이다.
- [0080] 비교예 1: ITO 전극 제조
- [0081] RF 스퍼터링 방법을 이용하여 유리 기판 위에 ITO층을 형성하고, 300 °C, 질소 분위기 하에서 10 분 동안 어닐링 공정을 수행하여, 최종적으로 ITO 전극을 제조하였다.
- [0083] 비교예 2: ITO 전극을 후면전극으로 구비한 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지 제조
- [0084] 실시예 2와 동일한 공정으로 유리/ITO/i-ZnO/CdS/CdTe를 제조하고, 비교예 1과 같이 CdTe층 위에 ITO 전극을 형성하여, ITO 전극을 후면전극으로 하는 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지를 제조하였다.
- [0086] 평가예 1: 전극의 광투과도 및 면저항 분석
- [0087] 도 4는 AgNWs/ITO 복합전극 및 ITO 전극의 광투과도 및 면저항을 나타내는 그래프이다. 실시예 1에 따른 AgNWs/ITO 복합전극 및 비교예 1에 따른 ITO 전극에 대해 광투과도 및 면저항을 측정하고, 그 결과를 도 4에 도시하였다.
- [0088] 도 4의 (a)의 그래프는 유리, 유리/ITO, 유리/AgNWs/ITO 각각의 광투과도를 나타내는데, 이를 참고로 ITO 전극과 AgNWs/ITO 복합전극의 광투과도가 유사함을 알 수 있다. AgNWs/ITO 복합전극의 경우 많은 양의 AgNWs가 분무 코팅됨에 따라 광투과도가 감소될 수 있지만, 차광 손실(shading loss)의 일부가 다중 산란 효과에 의해 보상되었기 때문에 ITO 전극과 유사한 광투과도를 보이는 것으로 사료된다.
- [0089] 도 4의 (b)는 유리/ITO, 및 유리/AgNWs/ITO 구조의 면저항을 나타낸다. 열 어닐링 전에는, 유리/ITO 구조가 유리/AgNWs/ITO 구조에 비해 상대적으로 낮은 면저항을 가지는 것으로 나타났다. 한편, 어닐링(300 °C, 질소 분위기에서 어닐링) 후에는, 유리/ITO 구조의 면저항은 증가한 반면, 유리/AgNWs/ITO 구조의 면저항은 감소하였다. 이는 어닐링에 의해 나노와이어(NWs) 사이의 교차점에서 나노웰딩(nanowelding)이 일어났기 때문으로 판단된다.
- [0091] 평가예 2: AgNWs/ITO 복합전극을 후면전극으로 구비한 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지의 후면전극 분석
- [0092] 도 5는 본 발명에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지의 AgNWs/ITO 후면전극의 평면 SEM 이미지(top-view SEM image) 및 단면 SEM 이미지(cross-sectional SEM image)이다. 주사전자현미경(SEM)으로, 실시예 2에서 제조된 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지의 AgNWs/ITO 후면전극의 모폴로지(morphology)를 분석하였다.
- [0093] 도 5의 (a)에 따른 평면 SEM 이미지를 참고로, AgNWs/ITO 복합전극이 CdTe 층 상에 증착되어, AgNWs에 의한 퍼콜레이션 네트워크가 생성되고, 교차점에서 나노웰딩(nanowelding)이 형성되는 것을 확인하였다.
- [0094] 도 5의 (b)에 따른 단면 SEM 이미지를 통해서, 유리/ITO/ZnO/CdS/CdTe/AgNWs/ITO 구조가 정상적으로 형성된 것을 확인할 수 있다. 여기서, CdTe층은 ~ 1.4 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 속도로 3분 동안 성장하여 ~ 4.2 μm 두께에 이르고, AgNWs/ITO 복합전극은 그 CdTe층 상에서 관찰되었다.

- [0095] 한편, 종래에 AgNWs 네트워크로 구성된 투명전극을 사용하여 CIGS 태양전지를 제작한 예가 있는데, 효율이 매우 낮게 나타났다. 이는 1차원 나노와이어(NWs)와 CIGS 층 사이의 접촉이 느슨하여, NWs 사이에 빈 공간이 형성되고, NWs 사이의 전하 캐리어 확산 길이보다 긴 빈 공간이 자유전하 캐리어 수집을 방해하기 때문으로 판단된다. 이에 본 발명에서는 AgNWs의 안정성을 향상시키기 위해서 AgNWs/ITO 복합투명전극을 안출하였고, 여기서 AgNWs 네트워크 내의 빈 공간이 ITO로 채워지고, ITO와의 접촉은 AgNWs에 의해 지원된다.
- [0097] 평가예 3: 광전지 특성 분석
- [0098] 도 6은 전면전극 및 후면전극 방향에서 각각 광이 입사될 때 본 발명에 따른 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지의 광전지 특성(photovoltaic properties)을 나타내는 그래프이다. 실시예 2 및 비교예 2에 따라 각각 제조된 태양전지에 대해서, 전면, 즉 유리 기판 방향으로 광을 입사시키면서(도 6의 (a)), 그리고 후면전극 방향으로 광을 입사시키면서(도 6의 (b)), 광전류-전압(I-V)을 특성을 분석하였다.
- [0099] 전면으로 광이 입사되는 경우, 도 6의 (a)를 참고로, 비교예 2에 따른 태양전지의 평균 광전지 특성은 $V_{oc} = 202$ mV, $J_{sc} = 4.09$ mA/cm², FF = 45.5%, 효율(PCE) = 0.38%로 나타났다. 반면, 실시예 2에 따라 제조된 태양전지는 $V_{oc} = 610$ mV, $J_{sc} = 28.1$ mA/cm², FF = 46.9%, 효율 = 8.05%의 특성을 보였다. 따라서, AgNWs/ITO의 후면전극을 사용한 태양전지가 ITO 후면전극을 사용한 경우에 비해 상대적으로 V_{oc} , 및 J_{sc} 성능이 향상되어 변환효율이 증가하는 것을 알 수 있다.
- [0100] 한편, ITO는 투명하고 전도성이 있는 전극으로 널리 사용되고 있지만, CdTe층 상에서는 �믹접촉 손실이 발생하기 때문에 CdTe에 p형 도펀트로 작용할 수 없다. 이에 반해, AgNWs/ITO 복합전극을 사용되는 경우에는, Ag의 혼입으로 인해 CdTe에 대한 p형 도핑 효과가 발생하므로 태양전지의 효율이 향상된다.
- [0101] 도 6의 (b)를 참고로, 후면으로 광이 입사되는 경우의 광전지 특성을 살펴보면, 비교예 2에 따른 태양전지는 ~ 25 mA/cm²의 높은 J_{sc} 와 3.5%의 후면 효율을 나타냈다. 이는 ITO 후면전극과 CdTe층 사이에 접합이 형성되었기 때문으로 파악된다. 반면, AgNWs/ITO 후면전극을 구비하는 실시예 2에 따른 CdTe 태양전지의 경우, AgNWs가 추가됨에 따라, J_{sc} 가 급격히 감소하였다. AgNWs의 추가로 인해 전면 효율은 증가하는 데 반해, 후방 효율은 ~ 1%의 낮은 효율을 나타냈다. 이는 투명한 후면전극을 통과하는 광이 CdTe의 높은 광흡수 계수(light absorption coefficient, $> 5 \times 10^5$ cm⁻¹)로 인해 CdS/CdTe 접합에 도달하지 못하기 때문으로 사료된다.
- [0103] 평가예 4: 총 전력변환효율
- [0104] 도 7은 AgNWs/ITO 복합전극 및 ITO 전극을 각각 후면전극으로 구비하는 양면수광형 CdS/CdTe 박막태양전지의 총 전력변환효율(PCE)을 나타내는 그래프이다. 실시예 2 및 비교예 2에 따라 각각 제조된 태양전지의 전면 및 후면 효율의 합계 효율을 분석하였는데, 합계 효율은 도 6의 (a) 및 (b)에 나타난 변환효율을 더하여 산출하였다.
- [0105] 그 결과, ITO만으로 후면전극이 형성된 비교예 2의 경우에는 최대 합계 효율이 ~ 4.6%였다. 이에 반해, AgNWs/ITO 후면전극을 사용한 실시예 2의 경우는 평균 9.0%, 최대 10.3%의 합계 효율을 얻었다. 따라서, 양면수광형 CdTe 태양전지에 있어, AgNWs/ITO 후면전극을 적용하는 경우에, ITO만으로 후면전극이 형성된 경우에 비해 성능이 향상됨을 확인할 수 있다.
- [0107] 이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.
- [0109] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속한 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

부호의 설명

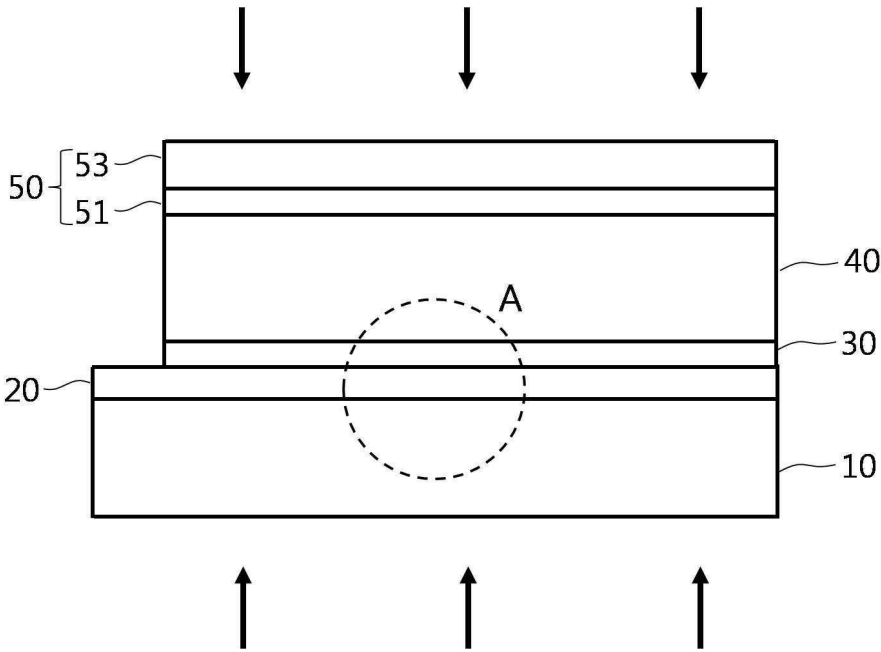
- | | |
|------------------|-----------|
| [0111] 10: 투명 기판 | 20: 전면전극 |
| 21: ITO층 | 23: ZnO층 |
| 30: CdS층 | 40: CdTe층 |

50: 후면전극
53: 보호층

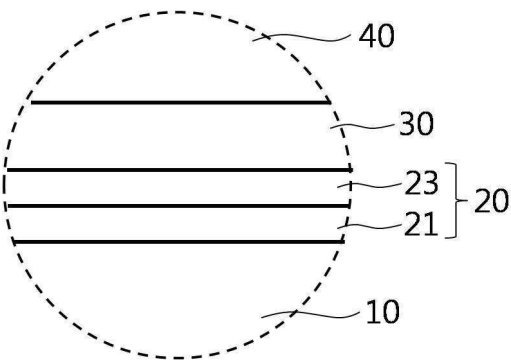
51: 나노와이어층

도면

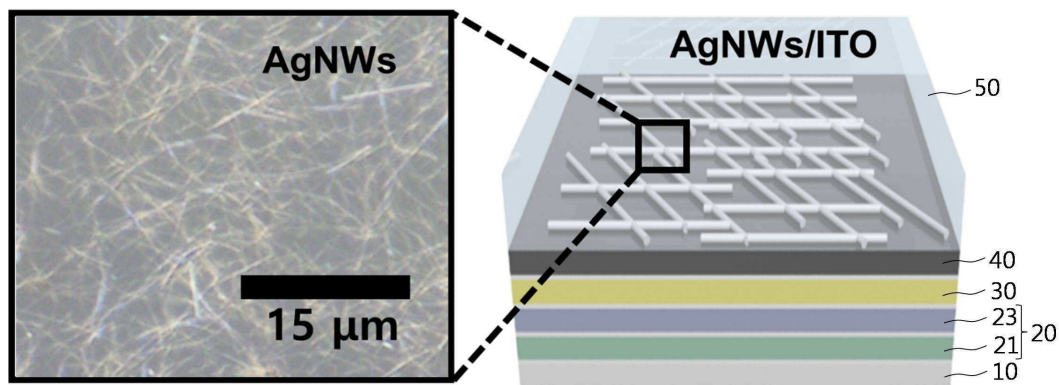
도면1



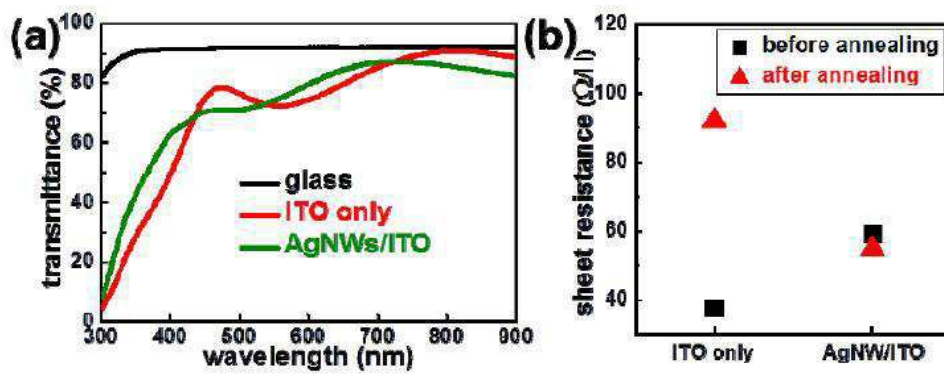
도면2



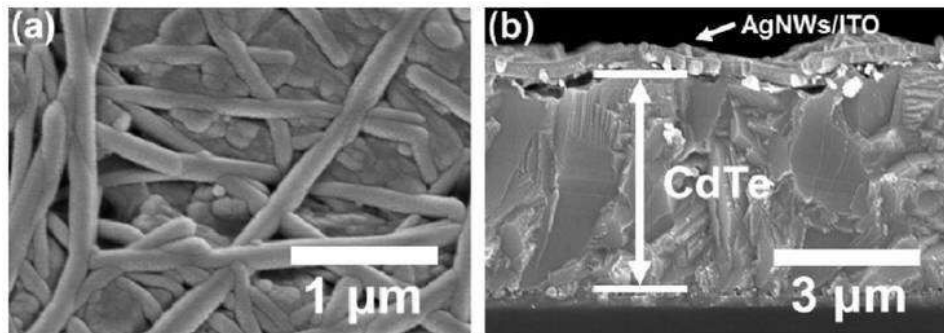
도면3



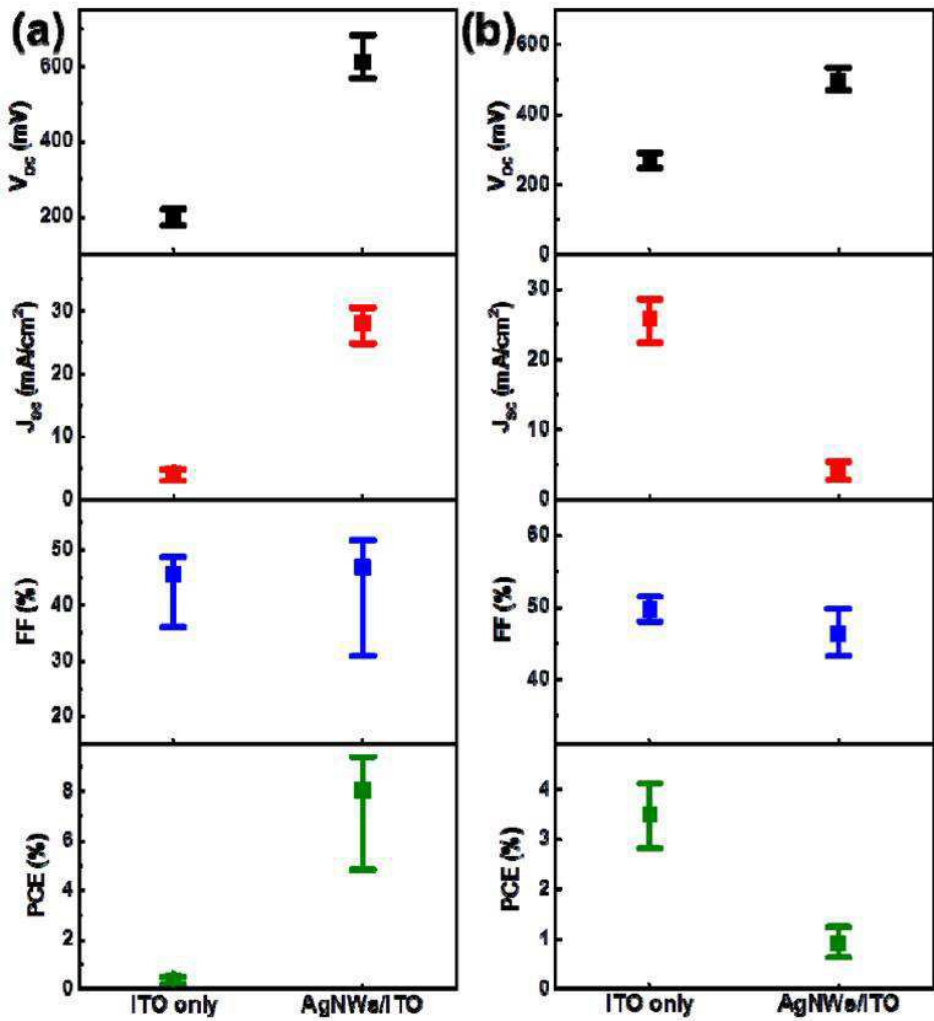
도면4



도면5



도면6



도면7

