

CIS 박막 태양전지 기술현황

글 _ 윤재호, 안병태*, 윤경훈 || 한국에너지기술연구원 태양전지연구센터,
*한국과학기술원 신소재공학과
yunjh92@kier.re.kr

1. 서론

CuInSe₂로 대표되는 I-III-VI₂족 Chalcopyrite계 화합물 반도체는 직접천이형 에너지밴드갭을 가지고 있고, 광흡수계수가 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 로 반도체중에서 가장 높아(Fig. 1) 두께 1~2 μm 의 박막으로도 고효율의 태양전지 제조가 가능하고, 또한 장기적으로 전기광학적 안정성이 매우 우수한 특성을 지니고 있다. CuInSe₂는 밴드갭이 1.04 eV로 이상적인 밴드갭 1.4 eV를 맞추기 위해 In의 일부를 Ga으로, Se의 일부를 S로 치환하기도 하는데 In의 일부를 Ga으로, Se의 일부를 S으로 대체한 한 오원화합물은 CIGSS{Cu(In_xGa_{1-x})(Se_yS_{1-y})₂}로 표기되며, 대표적으로 이들을 CIS(CuInSe₂), CIGS(Cu(In,Ga)Se₂)로 표기하며 포괄적으로 CIS 태양전지라고 표현한다. 미국의 NREL에서는 최근 19.5%의 CIGS 태양전지 최고 효율을 보고 하였는데,¹⁾ 이는 비정질 실리콘, CdTe 등 일부

실용화되어 있는 여타 박막 태양전지에 비해서도 높을 뿐만 아니라 기존의 다결정 실리콘 태양전지의 최고효율 19.8%에 근접하는 것이다. 따라서 현재 사용되고 있는 고가의 결정질실리콘 태양전지를 대체하여 태양광발전의 경제성을 획기적으로 향상시킬 수 있는 저가·고효율의 태양전지 재료로 부각되고 있다. 또한 고에너지의 방사선에 안정하며 고효율 태양전지의 경량화가 가능하여 미래 우주용 태양전지로도 주목받고 있으며 현재 많은 연구가 진행중이다.

2 구조 및 제조 공법

CIS 및 CIGS를 광흡수층으로 하는 태양전지의 구조는 Fig. 2와 같다. 일반적으로 유리를 기판으로 5개의 단위 박막-배면전극, 광흡수층, buffer층, 앞면 투명전극, 반사방지막을 순차적으로 형성시켜 만든다. 단위박막별로 다양한 종류의 재료와 조성, 또한 제조방법에서는 갖가지 물리적, 화학적 박막 제조방법이 사용될 수 있다. 태양전지의 면적이 커지면 면저항의 증가로 인하여 효율이 감소하게 된다. 따라서 대면적 모듈의 경우는 Fig. 3과 같이 일정한 간격

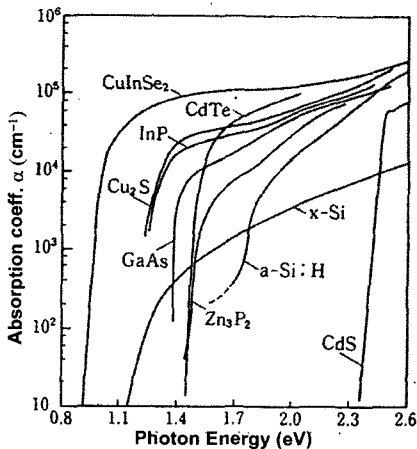


Fig. 1. 태양전지 재료별 흡수계수.

	Thick, Materials	Process
Grid	3 μm , Al / 50nm, Ni	E-beam evaporation
AR layer	100nm, MgF ₂	E-beam evaporation
Window layer	500nm, n-ZnO / 50nm, i-ZnO	RF sputtering
Buffer layer	50nm, CdS, In(OH,S)	CBD
Absorber layer	1.5-3 μm , Cu(In,Ga)Se ₂	Co-evaporation, sputtering
Back contact	1 μm , Mo	DC sputtering
Substrate	2-3mm, glass	cleaning

Fig. 2. CIS계 태양전지 기본구조

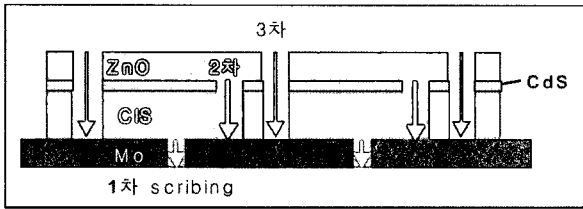


Fig. 3. CIS 모듈의 패터닝.

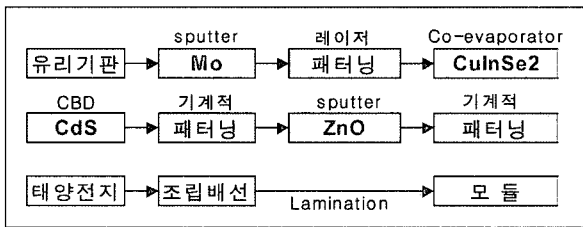


Fig. 4. CIS 모듈의 제조공정.

으로 직열연결이 되도록 패터닝한다. 기판의 준비로부터 시작하여 모듈까지의 제작 공정은 Fig. 4와 같다.

2.1 기판

기판의 재질로는 일반적으로 유리가 사용되고 있다. 그 밖에 알루미늄이나 같은 세라믹 기판, 스테인레스 스틸, Cu tape 같은 금속 기판, 폴리머 등도 사용이 가능하다. 유리 기판으로 값싼 소다회 유리(sodalime glass)를 사용한다. 미국 NREL이 기록한 19.5%의 변환효율도 소다회 유리를 기판으로 사용한 것이다. 소다회 유리 기판은 코닝 유리 기판에 비해 저렴하다는 장점을 가지고 있기 때문에 공정온도의 한계(600 °C)가 있음에도 불구하고 기판재료로 사용되었다. 하지만 90년대 이후 연구가 진행되면서 소다회 유리에서 확산된 Na 이 태양전지의 광전압 특성을 향상시킨다는 사실이 알려지게 되었고 최근에는 CIS 태양전지에서 소다회 유리가 가장 널리 사용되고 있다.²⁾ 소다회 유리에 존재하는 Na은 공정중에 CIS 광흡수층까지 확산되며 심지어는 광흡수층의 표면에 존재한다. 일반적으로 CIS 및 CIGS 광흡수층 내에 존재하는 Na은 박막의 전하농도를 증가시키거나³⁾ 상태도상에서 CIS 단일 phase의 영역을 증가시켜 조성변화에 따른 구조적인 특성변화를 줄여주는 역할을 한다고 보고되고 있다⁴⁾. 또한 Na의 농도에 따른 박막 결정구조 변화에 대한

연구도 진행중이다. 하지만 아직까지 광흡수층내의 Na의 역할에 대한 명확한 근거는 제시되고 있지 않으며 연구중인 주제라고 할 수 있다. 최근에는 Na의 농도를 조절하기 위하여 유리기판위에 alkali 방지막을 증착한 후 NaF와 같은 Na가 포함된 물질을 다시 증착하여 Na를 공급하는 연구도 진행중이다.⁵⁾

2.2 배면전극

Ni, Cu를 배면전극으로 시도된 바가 있으나 Mo이 가장 광범위하게 사용된다. 이는 Mo이 가진 높은 전기전도도, CIGS에의 ohmic contact, Se 분위기 하에서의 고온 안정성 때문이다. Mo 박막의 제조는 D.C. sputtering이 가장 널리 이용되고 있다.

Mo 박막은 전극으로서 비저항이 낮아야 하고 또한 열팽창계수의 차이로 인하여 박리현상이 일어나지 않도록 유리기판에의 점착성이 뛰어나야 한다. 여기서 가장 중요한 변수가 박막제조 중 Ar과 산소의 분압이다. Ar 분압을 높여 점착성이 좋은 막을 얇게 형성시키고 그 위에 저항이 낮은 박막을 형성하는 2중 구조를 통하여 높은 점착성과 낮은 비저항의 배면전극을 형성하고 있다.

2.3 Buffer 층

CIS 태양전지는 p형 반도체인 CuInSe₂ 박막과 n형 반도체로 window 층으로 사용되는 ZnO 박막이 pn 접합을 형성한다. 하지만 두 물질은 격자상수와 에너지밴드갭의 차이가 크기 때문에 양호한 접합을 형성하기 위해서는 밴드갭이 두 물질의 중간에 위치하는 buffer 층이 필요하다. 현재 가장 높은 효율의 태양전지에 사용되고 있는 것은 CdS이다.

CdS박막은 CBD(Chemical Bath Deposition) 방법을 사용하여 두께 약 500 Å 정도의 박막으로 형성한다. CdS 박막은 2.46 eV의 에너지 밴드갭을 가지며, 이는 약 550nm의 wavelength에 해당한다. CdS박막은 n형 반도체이며, In, Ga, Al 등을 doping함으로써 낮은 저항값을 얻을 수 있다. CBD 방법에 있어 증착되는 CdS막의 특성을 결정하는 가장 중요한 변수로는 증착온도, 용액의 pH, 막의 두께 등이다. CBD법이란 용액 내에 적정량의

Cd⁺⁺와 S⁻이온을 만들고 용액의 온도를 조절하여 각 이온 농도의 곱이 용액의 용해도적보다 큰 경우에 CdS의 형태로 석출되는 성질을 이용한 것이다.

값싼 공정으로 우수한 특성의 박막을 얻을 수 있지만 CdS의 단점은 우선 Cd물질 자체가 독성인 점과 또한 여타 단위 박막과는 달리 습식 화학공정을 이용하는 점이다.

그 대안으로 물리적 박막공정으로 제조 가능한 In_xSe_y을 사용하기도 한다. 약 2eV의 에너지밴드갭을 가진 In_xSe_y는 광특성이 양호하고, CIS와 비슷한 defect chalcopyrite 결정구조로 접합 특성이 개선될 수 있는 장점이 있다. 또한 In_xSe_y는 CIS와 동일 장치로 제조가 가능하기 때문에 경제적으로도 훨씬 유리하다. 하지만 효율은 아직 CdS 사용 시에 비해 낮다.

In_xSe_y 외에도 buffer 층의 대체재료로 연구되고 있는 물질로는 Zn(O,S,OH)_x, In(OH)_xS_y, ZnIn_xSe_y, ZnSe 등이 있다.⁶⁾

2.4 광흡수층

초기에 사용한 삼원화합물인 CuInSe₂는 에너지밴드갭이 1.04 eV로 단락전류는 높으나, 개방전압이 낮아 높은 효율을 얻을 수 없었다. 현재 개방전압을 높이기 위해 CuInSe₂의 In의 일부를 Ga원소로 대체하거나 Se를 S로 대체하는 방법을 사용하고 있다.

CuGaSe₂는 밴드갭이 약 1.7eV로 Ga이 첨가된

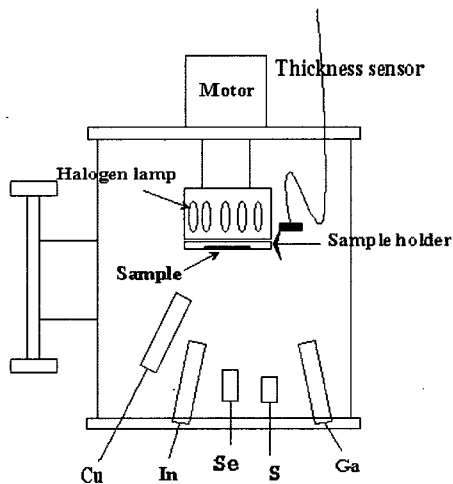


Fig. 5. CIGSS 제조용 co-evaporator 개념도

Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ 화합물 반도체의 밴드갭은 Ga 첨가량에 따라 조절이 가능하다. 하지만 광흡수층의 에너지밴드갭이 클 경우 개방전압은 증가하지만, 오히려 단락전류가 감소하므로 Ga의 적절한 함량조절이 필요하다.

이와 같이 CIS 박막은 다원화합물이기 때문에 제조공정이 매우 까다롭다. 물리적인 박막제조방법으로는 진공 증발법(evaporation), sputtering + selenization, 화학적인 방법으로는 electrodeposition 등이 있고, 각 방법에 있어서도 출발물질(금속, 2원 화합물 등)의 종류에 따라 다양한 제조방법이 동원될 수 있다. 현재까지 가장 좋은 효율을 얻을 수 있었던 것은 evaporation (Fig. 5)방법으로 출발물질로 4개의 금속원소-Cu, In, Ga, Se-를 사용한 것이다. CIS 박막의 특성은 이와 같이 박막의 조성뿐만 아니라 기판의 온도, 증착시간 등에 의해서도 크게 변하기 때문에 엄밀한 공정 제어가 필수적이다. 현재까지의 최고 변화효율 19.5 % Cu(In,Ga)Se₂는 3단계 동시진공증발방법으로 얻은 것이다.

3단계 동시진공증발법은 Fig. 6에서와 같이 낮은 기판온도에서 In, Ga, Se를 증발시켜 전구체를 형성하고 두 번째 단계에서 기판의 온도를 상승시켜 Cu를 공급하여 전체적으로 Cu-rich 한 박막을 형성한후 다시 In, Ga를 공급하여 표면에 Cu-poor한 조성을 만들어 주는 공정이다. 공정의 재현성을 확보하고 결정립계가 큰 광흡수층을 얻기 위해서는 실시간으로 기판의 온도 및 조성을 제어하는 것이 중요하다. 3단계 동시진공증발으로 증착시 second-stage 동안 Cu가 (In,Ga)₂Se₃에 공급되는 데 Cu(In,Ga)Se₂ 상을 형성하고 남은 잉여의 Cu는 금속성의 이차상을 생성하며 이는 상대적으로 낮은 520°C 근처에서 액상으로 존재한다. 또한 액상으로 존재하는 Cu-Se 이차상은 확산속도가 빨라 Cu(In,Ga)Se₂의 결정립을 성장시키는 매체가 된다. 따라서 이차상이 생성할 수 있도록 충분한 Cu의 공급과 함께 액상으로 존재하기에 충분한 기판온도가 결정립 성장에 있어서 필수적이다. 하지만 이러한 금속성의 Cu-Se 이차상은 전기적으로 태양전지의 특성을 저하시키기 때문에 third-stage에서 제거되어야 한다. 따라서 Cu-Se 이차상의 생성과 제거는 광흡수층의 특성을 결정하게 되므로 미세한 조절이 매우 필요하다.

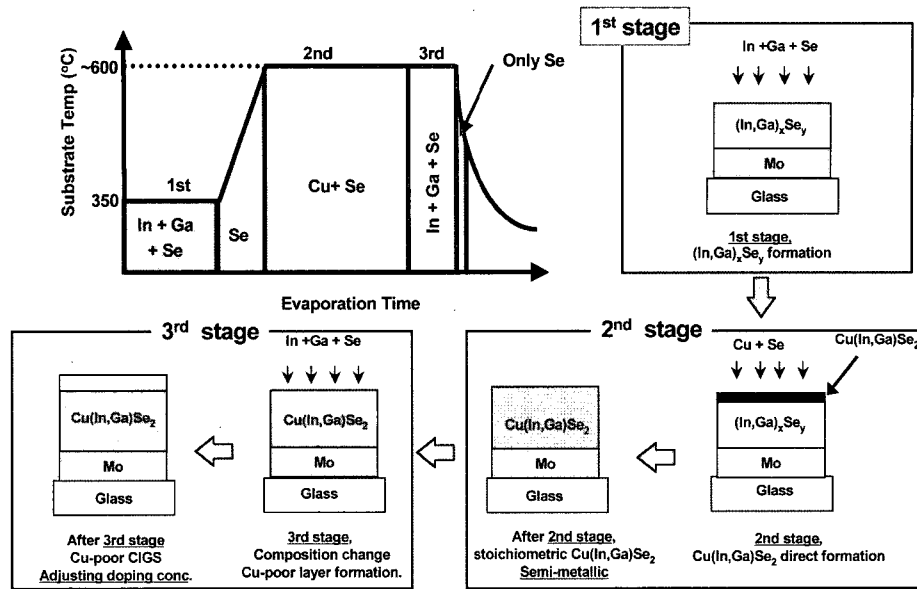
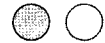


Fig. 6. 3 단계 co-evaporation 법의 열이력곡선 및 CIS 형성 과정.

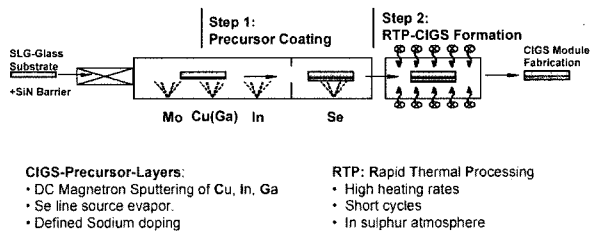


Fig. 7. Sputtering+Selenization 법을 이용한 CIS 제조 공정의 모식도⁸⁾

일반적으로 Cu-Se 이차상은 금속성의 물질이기 때문에 열방사율이 높다고 알려져 있으며, 이는 이차상 생성시 기판의 온도가 감소한다는 것을 의미한다. 이러한 원리를 이용하여 기판의 온도를 thermocouple 혹은 pyrometer로 측정하여 이차상을 조절할 수 있다.⁷⁾ 최근에는 기판에 빛을 조사하여 scattering 된 빛의 차이에 의해 기판 표면에서의 상변이를 감지하고 있다.

동시진공증발법과 함께 CIS 태양전지 제조법으로 널리 연구되고 있는 Sputtering + selenization 공정의 경우 Mo이 증착된 유리기판에 Cu, In, Ga등을 sputtering 법으로 동시에 증착하여 전구체를 형성하고 그 후 Se 분위기에서 열처리한다. 앞서 설명한 동시 진공증발법에 비해 조성이나 구조를 조절하기는 힘든 측면이 있지만 공

정이 간단하고 in-line 공정으로 대면적 광흡수층 제조에 용이하다는 장점을 가지고 있다. 최근에는 Se 분위기에 있어서의 열처리 뿐만 아니라 S 분위기에 있어서의 열처리도 병행하여 Cu(In,Ga)(Se,S) (CIGSS)를 생성함으로써 표면의 밴드갭을 선택적으로 증가시켜 태양전지의 특성을 향상시키는 연구도 활발히 진행되고 있다(Fig. 7).

한편 모듈생산을 위해서 진공증발법을 이용한 대면적 광흡수층 제조에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며 Wurth Solar와 같은 회사에서는 이미 상용 모듈을 생산하고 있다. 기존의 진공증발법이 가지는 대면적 공정의 한계를 극복하기 위해 line-source 방식을 이용한 continuous evaporation 방법을 사용하고 있다(Fig. 8).

2.5 Window 층

n형 반도체로서 CIS와 pn접합을 형성하는 window 층은 태양전지 전면의 투명전극으로서의 기능을 하기 때문에 광투과율이 높아야 하고 전기전도성이 좋아야 한다.

현재 사용되고 있는 ZnO는 에너지밴드갭이 약 3.3 eV 이고, 약 80 % 이상의 높은 광투과도를 가진다. 또한 Al이나 B 등으로 도핑하여 10⁻⁴Ω·cm이하의 낮은 저항값을 얻을 수 있다. B를 도핑하기도 하는데, 근적외선 영역의

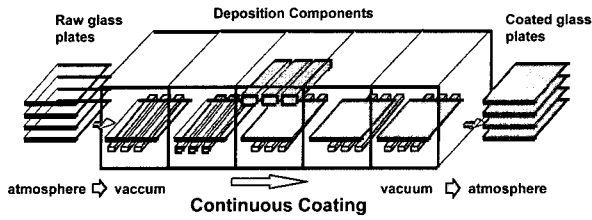


Fig. 8. 진공증발법을 이용한 대면적 CIS 제조 공정 모식도.⁹⁾

광투과도가 증가하여 단락전류를 증가되는 효과가 있다.

ZnO 박막은 RF sputtering 방법으로 ZnO target을 사용하여 증착하는 방법과, Zn metal을 이용한 reactive sputtering, 그리고 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 방법 등이 현재 사용되고 있다.

전기광학적 특성이 뛰어난 ITO(Indium Tin Oxide) 박막을 ZnO 박막위에 증착한 2중 구조를 채택하기도 한다. 최근에는 CdS 박막위에 우선 도핑하지 않은 i형의 ZnO 박막을 증착한 다음, 그 위에 낮은 저항을 가진 n형의 ZnO 박막을 증착하여 태양전지의 효율을 개선하는 방법이 널리 이용되고 있다.

2.6 반사방지막, 그리드 전극

태양전지에 입사되는 태양광의 반사 손실을 줄이면 약 1% 정도의 태양전지 효율 향상이 가능하다. 반사방지막의 재질로는 보통 MgF₂가 사용되는데, 물리적인 박막 제조법으로 E-beam evaporation 이 가장 대표적이다.

그리드 전극은 태양전지 표면에서의 전류를 수집하기 위한 것으로 Al, 또는 Ni/Al 재질이 일반적이다. 그리드 면적은 태양광이 흡수되지 않기 때문에 그 면적만큼 효율의 손실요인이 된다. 따라서 정밀한 설계가 요망된다.

2.7 패터닝

패터닝은 3회에 걸쳐 이루어지는데, 1차로 Mo 층은 레이저로, 2차 CIS+CdS 층과 3차 ZnO 층은 기계적인 방법을 이용하는 것이 일반적이는데, 전부 레이저를 이용하는 기술도 개발되고 있다. 레이저 종류별 적정 에너지 밀도, 파장 등은 대상 재료에 따라 큰 차이가 난다.

3. CIS 태양전지의 연구방향

CIS계 태양전지의 경우 실험실 단위에서는 결정질 실리콘 태양전지와 비슷한 최고효율을 나타내고 있지만 모듈의 효율이 상대적으로 낮으며 대면적 모듈 개발을 위한 공정 개발이 진행되어야 한다. 결국 CIS 태양전지의 본격적인 상용화를 위해서 필요한 것은 고효율화와 공정 저가화라고 정리할 수 있다. 고효율화 및 공정저가화를 이루기 위한 방안으로 중점적으로 연구되고 있는 내용은 Widebandgap 태양전지, 탠덤구조 태양전지, 나노 분말 공정 태양전지, 저가형 기판 태양전지 등이다.

3.1 Wide-bandgap 태양전지

앞서 언급한 바와 같이, CIS의 경우 1.04 eV, Ga를 30% 정도 치환한 CIS의 경우 1.2 eV로 태양전지의 이상적인 밴드갭인 1.4 eV 보다 낮은 에너지 밴드갭을 가지고 있다. 따라서 개방전압보다는 단락전류밀도가 여타의 박막형 태양전지 보다 높다. 하지만 최근에는 광흡수층의 에너지 밴드갭이 1.5 eV 이상이 되는 Wide-bandgap 태양전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Wide-bandgap 태양전지는 narrow-bandgap(CIS, CIGS) 태양전지에 비해 모듈의 전압이 높고 전류가 낮기 때문에 interconnection시 간격을 증가시킬 수 있으며, 투명전극의 두께 감소 및 도핑 농도 감소가 가능하게 함으로써 전체적인 빛의 투과를 증가시킨다. 또한 고온에서의 특성이 향상되는 등의 장점을 가지고 있으며 다음 절에서 소개할 탠덤구조 태양전지의 top-cell 로 사용된다.

CIS로 대표되는 I-III-VI₂ 화합물의 경우 Fig. 9에서와 같이 In의 일부를 Ga 및 Al으로 또는 Se의 일부를 S로 치환하거나 Cu를 Ag와 같은 물질로 치환함으로써 기존의 공정을 그대로 유지하면서 원소의 종류 및 구성비

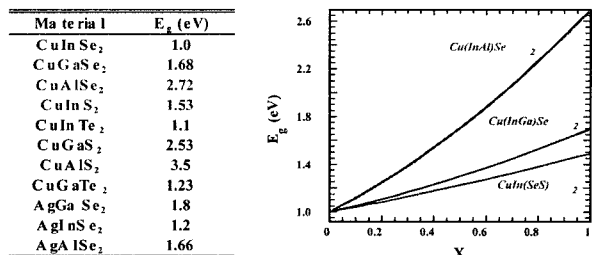


Fig. 9. I-III-VI₂ 화합물의 에너지 밴드갭.

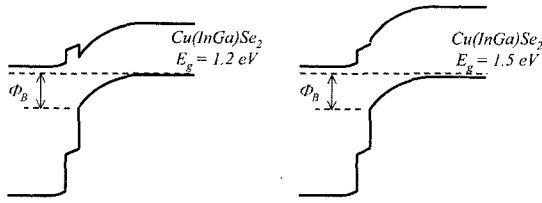


Fig. 10. 밴드갭에 따른 광흡수층/원층층/투명전면전극 과의 에너지 밴드 다이어그램.¹¹⁾

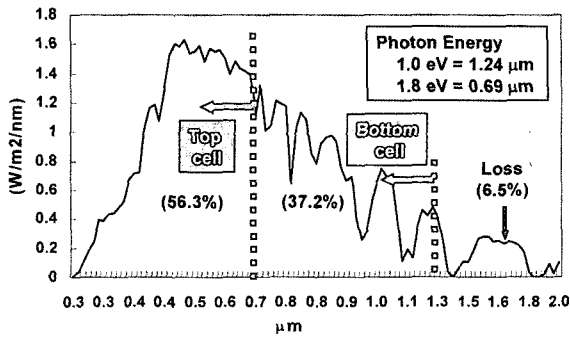


Fig. 11. 탠덤구조의 포톤(photon) 이용률.

의 변화만으로 밴드갭을 증가시킬 수 있다.

일반적으로 CIGS 박막과 비교했을 때 CGS로 대표되는 CIS계 wide-bandgap 물질은 모든 조성에서 p-type 특성을 가지고 있으며 밴드갭이 크기 때문에 버퍼층과의 접합 특성(Fig. 10) 또한 다르며 재결합기구 또한 확산에 의한 재결합보다는 터널링에 의한 재결합 기구가 우세하게 발생한다고 알려져 있다. 또한 이론적으로 보면 밴드갭이 커짐에 따라 개방전압이 증가해야 하지만 wide-gap 물질의 경우 표면에서의 deep-level 결함으로 인해 개방전압이 상대적으로 감소하며 이로 인한 CIGS에 비해 효율이 낮게 보고 되고 있다.⁹⁾ 최근에는 공정최적화 및 표면의 In 첨가등으로 CGS 태양전지의 효율이 10% 이상으로 보고되고 있으며¹⁰⁾ 그 밖에 CuInAlSe₂, Ga의 조성비가 매우 높은 CIGS 및 CdTe 박막도 wide-gap 태양전지로 연구되고 있다.

3.2 탠덤 구조를 통한 고효율화

현재의 단일접합 태양전지에서는 밴드갭보다 장파장의 태양복사에너지는 태양전지에 흡수되지 않고 통과하고, 밴드갭 보다 짧은 파장의 복사 에너지만 흡수되어 발

전에 기여하는데, 이때 밴드갭 보다 여분의 에너지는 열로 바뀌어 소실된다. 따라서 태양전지의 변환효율을 극대화 하기 위해서는 파장대별로 태양광 복사에너지를 흡수 변환할 수 있도록 밴드갭 크기에 따라 태양전지를 다층구조로 설계 제조해야 태양에너지의 사용을 극대화 할 수 있다. 이론적으로 다층구조 태양전지로부터 얻을 수 있는 변환효율의 최고치는 집광을 하지 않은 평판형의 경우 67%이며 이중접합인 탠덤구조에서는 28%이다.

일반적으로 CIS 계 탠덤구조 태양전지의 구조를 살펴 보면 밴드갭이 작은 CIS 혹은 CIGS가 bottom cell의 광흡수층으로, 밴드갭이 큰 CuGaSe₂(CGS) 등이 top cell 로 사용된다. Bottom cell의 경우는 많은 기술이 확보되어 있기 때문에 탠덤구조 태양전지의 변환효율을 극대화하기 위해서는 top cell용 wide bandgap 물질을 개발하는 것과 tunnel junction을 개발하는 것이 중요하다(Fig. 12).

탠덤구조를 위한 Interconnection에서는 아래위의 두전지를 기계적으로 쌓아 각각의 출력을 따로 계산하는 4단자 탠덤 태양전지 방식과, tunnel junction을 이용하여 monolithic 하게 아래 위층을 순차적으로 형성하는 2단자 방식이 있다. 전자에서는 배면전극에 투명한 재질이 필요하고, 후자에서는 투명하고 비저항이 낮고, 격자정합

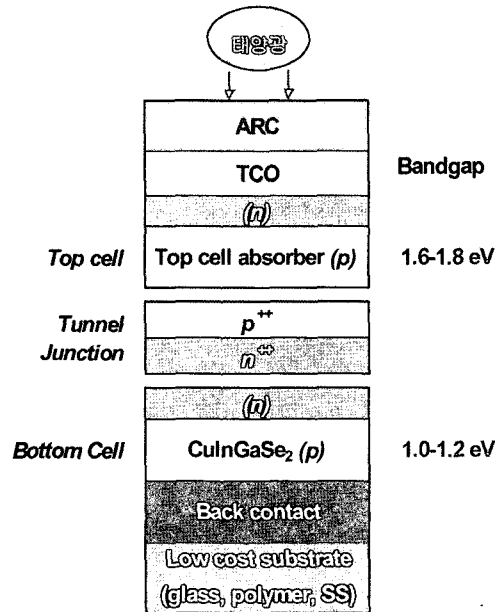


Fig. 12. 2단자 탠덤구조 태양전지.

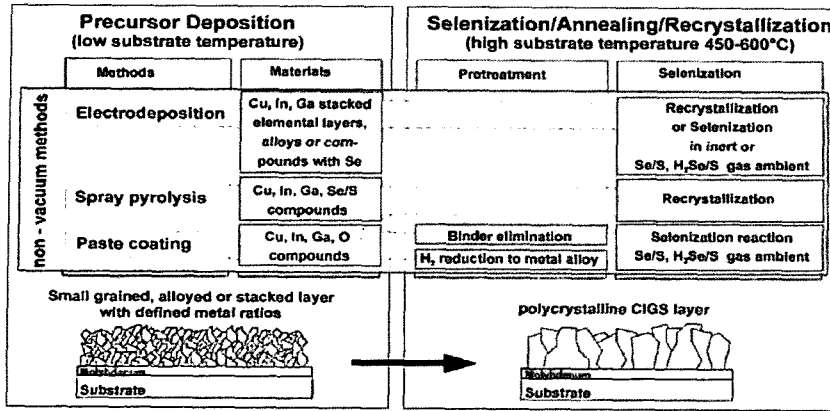


Fig. 13. 나노 구조 태양전지 공정 개략도¹²⁾

Cu, In, Ga의 금속 원소만을 원하는 비율로 첨가하여 이들의 산화물 나노 입자를 만든 뒤 이를 이용하여 다시 CIS, CIGS 광흡수층을 제조하는 것이다. 따라서 CI, CI-산화물에서 산소를 제거한 후 다시 Se을 공급하는 추가 공정이 필수적이다. CIS 계 나노 입자 전구체는 다양한 방법을 통해 제조될 수 있는데 고온에서의 액상 반응에 의한 용매열법과 저온 액상 반응에 의한 콜로이드 방법이 효과

이 맞고 고농도 도핑 접합이 가능한 소재 및 소자를 개발하여야 한다.

최근에 미국의 NREL에서는 4단자형 CGS/CIS 탠덤 구조를 이용하여 개방전압 1.32 V, 효율 10.7%, CdTe/CIS 구조를 이용하여 개방전압 1.144 V, 효율 15.31%을 얻었으며 그 밖의 독일과 일본 등지에서 탠덤구조 태양전지 실현을 위해 노력중이다.

3.3 나노 분말 공정

고진공 증발법 혹은 스퍼터링 공정으로 태양전지를 제조할 경우 대면적 생산이 상대적으로 어렵고 가격이 높아 태양전지의 가격 경쟁력을 감소시키는 주요한 원인이 되고 있다. 이러한 문제를 해결하고 저가로 대면적 태양전지를 제조하기 위해서 진공 증착법이 아닌 나노 입자 분부 기법을 이용한 CIGS 태양전지에 대한 연구가 진행 중이다.

CIS 및 CIGS 광흡수층을 제조하기 위해서는 해당 원소들을 포함하는 나노 입자 전구체 합성이 선행되어야 하는데 이 때 전구체 물질은 화학 조성에 따라 크게 CIS, CIGS 나노 입자 전구체와 CI, CIG-산화물 나노 입자 전구체로 나눌 수 있다. CIS, CIGS 나노 입자 전구체는 이미 나노 입자 합성 단계에서 Cu, In, Ga, Se의 비율을 원하는 조성에 맞추어 합성한 뒤 이를 이용하여 CIS, CIGS 광흡수층은 만드는 방법이다. 이에 반해 CI, CIG-산화물 나노 입자 전구체는 나노 입자 합성 단계에서는

적절한 것으로 알려져 있다(Fig. 13).

나노 입자 전구체를 합성한 후에는 이를 기판위에 증착하여 광흡수층을 제조하여야 한다. 이러한 non-vacuum 코팅에도 디지털 프린팅, 닥터블레이딩, 스크린 프린팅, 스프레이 방법 등 다양한 방법이 적용될 수 있다.

나노 입자를 이용하여 CIS, CIGS 광흡수층을 제조할 경우 태양전지의 저가화를 이룰 수 있을 뿐만 아니라 입자 크기를 조절함으로써 광흡수층의 에너지 밴드갭을 조절할 수 있다. 일반적으로 입자가 나노 사이즈로 작아지면 밴드갭이 증가하는 것으로 알려져 있는데 이러한 원리를 이용하게 되면 입자 크기의 조절만으로 다양한 밴드갭을 가지는 탠덤 태양전지의 제조가 가능하게 된다.

최근 미국의 ISET에서는 CIG-산화물을 나노입자 전구체 및 프린팅법을 이용하여 소면적에서 11.7%의 효율을 보고하고 있다.

3.4 유연기판을 이용한 CIGS 태양전지

금속 foil이나 폴리머 기판을 사용할 경우 유리기판에 비해 저가 태양전지를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 유연한 태양전지를 구현할 수 있다. 또한 태양전지의 중량도 현저히 감소하여 다양한 용도로 사용될 수 있다. 특히 CIGS 태양전지는 우주 공간에서 안정한 특성을 가지고 있기 때문에 초경량 유연 태양전지를 제조할 경우 차세대 우주용 태양전지로 적용이 가능하다.

CIGS 태양전지용 유연기판으로 적용하기 위해서는

Table 1. 기판재료에 따른 유연 태양전지의 장단점¹³⁾

재 료	장 점	단 점	비 고
Al foil	저가	열팽창계수가 큼	
Cu foil	저가	열팽창계수가 큼 연성 및 전성	
Ti foil	초경량 열팽창계수가 작음	고비용	16-17%
Mo foil	Mo 전극 대체	고비용, 비중이 큼	
polyimide	초경량, 저가	기판온도가 낮아서 효율이 낮음	13 %
Stainless Steel	저가	열팽창계수 낮음	16-17%

우선은 재료의 가격이 유리보다는 낮아야하며 높은 기판 온도에서도 열적인 안정성을 가져야 하고, adhesion 문제의 해결을 위해서는 소자 층과의 열팽창계수가 유사해야 한다. 또한 누설전류가 발생될 수 없도록 표면이 깨끗해야 하며 대면적 roll-to-roll 공정에 적합해야한다. 표면 특성의 개선을 위해서 연마 작업이 선행되어야 한다. 따라서 CIGS 용 유연기판은 여러 가지로 사용될 수 있는데 그 장단점은 Table 1과 같다.

기존의 Soda-lime glass를 사용하는 것에 비해 유연 기판을 사용할 경우 공정에 있어서의 차이점이 존재한다. 우선 유연기판에 존재하는 불순물의 확산을 막을 수 있는 확산방지막이 필요하다. 또한 이 확산방지막은 기판에서의 절연체로 작용하여 이후 scribing 공정 시 전기적으로 isolation을 가능하게 한다. 스테인리스스틸용 확산방지막의 경우 Al_2O_3 , Cr, 그리고 SiO_x 등의 물질이 사용되는데 Al_2O_3 , Cr의 경우는 철의 확산을 억제하지만 자신의 확산으로 인해 문제가 발생하기 때문에 일반적으로 경우 SiO_x 가 확산방지막으로 사용된다. 최근에는 plasma CVD 와 sol-gel 방법으로 제조한 SiO_x 이중층을 사용하여 표면 특성을 개선하고 있다.

또 다른 공정의 차이점은 Na의 첨가이다. Na은 CIGS 박막의 전하 농도를 높이는 등 태양전지 특성에 결정적인 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 일반적인 CIGS 공정인 경우 soda-lime glass를 사용하기 때문에 자연스럽게 Na이 공급되지만 유연 기판을 사용할 경우 인위적으로 Na을 첨가해야 한다. Na의 첨가를 위해서는 Na이 포함된 용액에 dipping 하거나 NaF 와 같은 화합물을 증착한다.

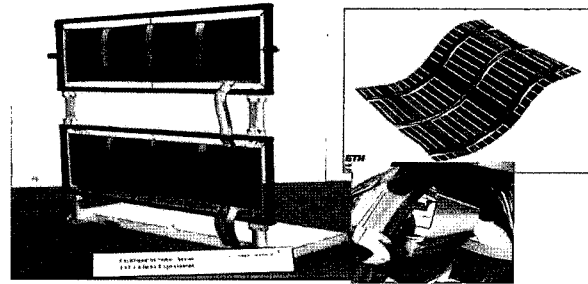


Fig. 14. 유연기판을 이용한 CIGS 태양전지.

4. 국외 CIS 태양전지 개발 현황

미국, 일본, 유럽에서는 기존의 결정질실리콘을 대체하고 나아가서는 기존의 발전방식과 경쟁이 가능한 박막 태양전지의 연구개발을 국가적인 차원에서 계획하고 추진하고 있다. 산학연이 공동으로 참여하고 있는 것이 공통적인데, 단기 및 중장기적으로 구체적인 목표를 가지고 있다.

Fig. 15에 나타낸 바와 같이 CIS 태양전지는 미국의 Maine 대학과 Bell Labs에서 고효율 태양전지의 가능성이 처음으로 확인된 이후 1980년대 초 Boeing, ARCO(현재의 Siemens Solar Industries) 등의 연구진에 의해 본격적으로 개발이 추진되었다. 특히 미국 에너지부(DOE)의 자금지원을 받아 Boeing은 1980년에 이미 효율 10% 이상의 태양전지를 개발하였고, 여기서 얻은 기술을 토대로 유럽의 EUROCIS팀과 미국의 NREL 연구팀은 변환효율의 향상에 큰 진전을 보게 되었다. EUROCIS 팀은 1993년에 효율 15%를 달성하였고, 이후 NREL은 1994년에 15%를 돌파하고 1999년에는 18.8 %를, 그리고 2004년에 최고 기록인 19.5%를 달성하였다. 또한 1998년에 미국의 Siemens Solar Industries에서 소규모이긴 하지만 모듈을 소개한 바 있고, 최근에는 최고 40W 크기의 모듈 시제품을 시장에 내놓았다. 한편 독일의 Wurth Solar에서는 120 cm×60 cm 크기의 모듈 시제품을 생산 중에 있으며 최고 효율 13% 평균 효율 11%을 보고하고 있다. 그러나 아직까지 모듈의 효율이 실험실 제작 태양전지의 효율에 비해 많이 낮아 대규모 상업화까지는 앞으로도 많은 기술개발이 필요한 실정이다. 한편

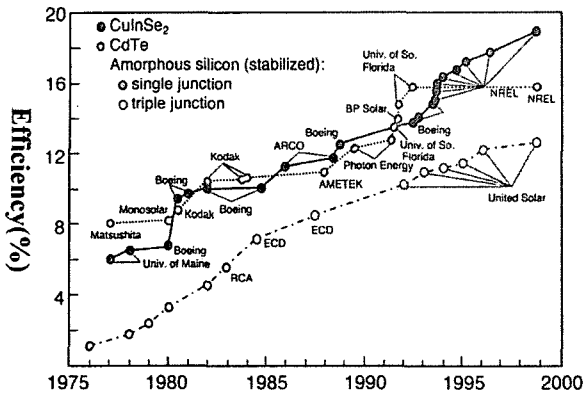


Fig. 15. 박막 태양전지의 변환효율 추이(미국 NREL 데이터).

Würth Solar에서는 30 MW급 생산라인은 건설하기 위해 600억원 이상의 투자계획을 발표한 바 있다.¹⁴⁾

일본의 경우 Matushita 전기는 금속원소의 동시 진공증착에 의한 고품질 CIS 박막 태양전지 모듈 개발을, 그리고 Showa Shell 석유회사는 co-sputter+selenization에 의한 CIS 박막 태양전지 모듈 고속 제조 기술 개발을 주관하고 있다. 물성평가 등 기초연구는 동경농공대학, AIST 차세대 태양전지 실험실, 靑山學院대학, 동경공업대학 등이다. 그리고 CIS와 관련하여서는 저가화를 염두에 두고 폐기한 모듈의 재생 처리를 위한 기술개발도 함께 추진 계획이다.

최근에는 Shinko Electric Co. Ltd가 공정의 저가화 측면에서 전기도금 CuInS₂ 박막 태양전지 연구에 착수하여 2003년 효율 13% 달성을 목표로 하고 있다. 한편 Honda 사에서는 공정이 아직 공개되지는 않았지만 모듈 제조에 성공하여 실증을 추진 중이라 발표한 바 있다.

Table 2는 소면적 전지 및 대면적 모듈 개발에 선두를 달리고 있는 연구기관과 태양전지의 성능을 요약한 것이다. 모듈의 개발은 현재 미국의 Shell Solar Industries, EPV, Global Solar, ISET 독일의 ZSW/IPE, Würth Solar 일본의 Showa Shell, Honda 등에서 추진 중에 있는데 Fig. 16에서와 같이 다양한 용도로 모듈이 제조되고 있다.

5. 국내 CIS 태양전지 개발 현황 및 향후 과제

90년대 중반부터 연구가 진행된 CIS/CIGS 태양전지의 경우 최근 한국에너지기술연구원과 한국과학기술원

Table 2. CIS계 박막 태양전지 및 모듈의 변환효율

구분	재료	제조법	효율(%)	면적(cm ²)	개발기관
전지	Cu(In,Ga)Se ₂	동시진공증착	19.5	0.432	NREL(미)
	Cu(In,Ga)Se ₂	동시진공증착	17.6	0.38	EUROCIS(유럽)
	Cu(In,Ga)Se ₂	동시진공증착	18.5	0.96	Matsushita
	Cu(In,Ga)Se ₂	전착	15.4	0.418	NREL
모듈	Cu(In,Ga)Se ₂	진공증착	13.0	6,500	Würth Solar(독)
	Cu(In,Ga)Se ₂	진공증착	10.1	7,085	Global Solar
	Cu(In,Ga)Se ₂	동시진공증착	13.9	90.6	IPE, ZSW(독)
	Cu(In,Ga)(S,Se) ₂	셀렌화	13.1	4,938	Shell Solar
	Cu(In,Ga)(S,Se) ₂	셀렌화	14.1	50.2	Showa Shell
	CuInSe ₂	전착	8.2	24.7	ISET(미)

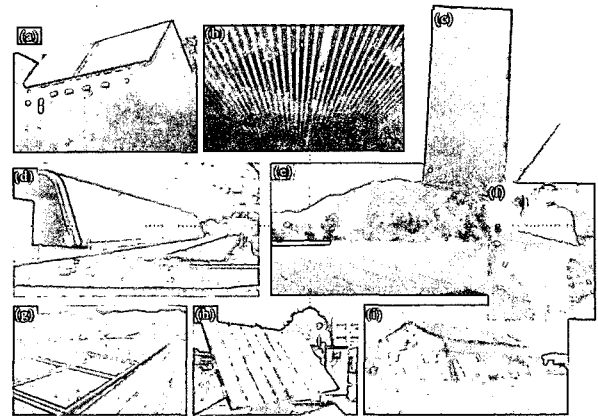


Fig. 16. (a) 교회지붕에 설치된 13 kWp 모듈(Würth Solar), (b) 차양식 50% Semi-Transparency CIGS 모듈 (Würth Solar), (c) 60X120 CIGS module (Würth Solar), (d) 85 kWp BIPV (Shell Solar), (e) 245 kWp Rooftop CIGSS (Shell Solar), (f) 스테인레스 스틸 기관 CIGS (Matsushita Electric), (g) 70 kWp 시스템 (HONDA), (h) 30WX20 CIGS 모듈 (Showa Shell), (i) 천막용 CIGS 모듈 (Global Solar).

의 공동연구를 통하여 통하여 소면적 태양전지에서 효율 15.4%를 달성한 바 있다. 그리고 이원화합물의 Co-evaporation에서는 효율 13.4%를 달성하였다. 그리고 Co-sputter에 의한 Cu-In-Ga 합금 제조 및 셀렌화에 의한 CIGS 광흡수층 제조에 대한 공정 연구도 일부 추진된 바 있으나 아직 만족할 만한 효율을 얻지 못하고 있다.

Wide-bandgap 태양전지의 경우 CGS를 광흡수층으로 한 태양전지가 개발중이며 현재 7%의 효율을 얻고 있다.

나노분말을 이용한 CIS 태양전지 연구 및 탠덤구조에 대한 기초 연구가 수행 중에 있다. 일부 대학교에서 단일

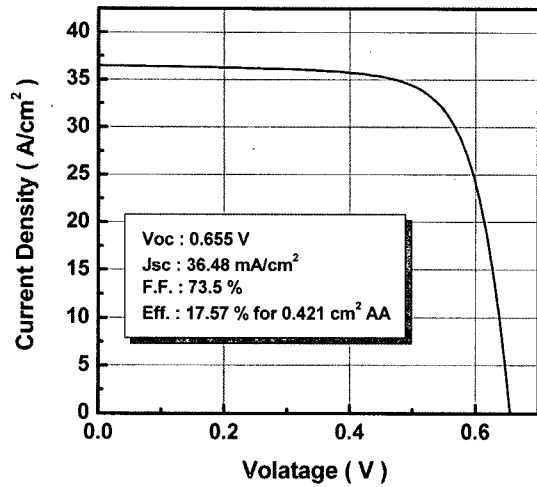


Fig. 17. CIGS 태양전지의 전류-전압 곡선.

접합용 태양전지 소재 및 제조 공정에 대한 기초 연구가 추진되고 있으나, 다중접합에 대한 연구실적은 아직 없다. Cd-free Buffer층 재질로 $\text{Inx}(\text{OH,S})\text{y}$ 박막을 이용 10%의 변환효율 달성하였다.

Table 3은 국내의 CIS 태양전지 기술의 수준을 나타내고 있다. 실험실 단위에서 진행중인 CIS 태양전지 개발의 경우 단위박막 및 태양전지 소자를 구현하는 기술은 선진국의 60-70% 정도의 수준이라고 할 수 있다. 하지만 대면적 CIS 태양전지 제조기술은 시도된 바가 거의 없는 실정이다. CIS 태양전지의 상용화를 위해서는 지금 현재 소면적 태양전지 제조기술을 바탕으로 한 scale-up이 매우 필요하다. 16-20 cm^2 의 미니 모듈 개발을 통하여 광 흡수층 및 단위박막의 균일도 개선, 패터닝을 비롯한 모듈화 기술 등을 개발하고 축적된 기술을 통하여 100 cm^2 (10x10) 및 1200 cm^2 (30x40) 모듈의 개발이 진행되어야 한다. 또한 모듈화 기술이 개발된 상태에서는 기존의 유리기판을 이용한 대면적 모듈 뿐만 아니라 roll-to-roll 방식의 대면적 모듈의 개발도 가능해지기 때문에 생산성의 측면에서 획기적인 전환을 가져올 수 있다. 하지만 CIS 태양전지의 대면적화를 위해서는 각각의 단위박막을 대면적화해야 하기 때문에 일정정도의 설비투자가 필요하다. 따라서 미니 모듈단계까지는 연구소 혹은 대학교를 중심으로, 대면적 모듈 개발은 기업주도로 진행되어야 할 것으로 보인다.

Table 2. 국내 기술수준

개발 기술	세부 핵심기술	국내 기술수준	선진국 대비(%)
I III VI ₂ 화합물 태양전지	태양전지 단위박막 제조기술	- 실험실 규모 기술 일부 확립 - 금속전극, 투명전극 기술은 정립 - 광흡수층 제조의 재현성 확보	70
	단위박막 성능 측정기술	- 기본 설비 구축 - 심층 분석 및 해석 기술 미흡	50
	태양전지 소자 제조기술	- 실험실 소자 제조기술 일부 확립 - 반사방지막등 일부 공정 최적화 미흡	70
	다중접합화 기술	- Wide bandgap 미개발 - 다중접합 경험 없음	30
	태양전지 성능 측정기술	- 결정질실리콘 측정 기술 구비 - 박막 태양전지 측정 기술 미흡	50
	단위박막 대면적화 기술	- 대면적화 장치기술 미비	10
	모듈화 기술	- 소규모 미니모듈 제조 수준 - 패터닝 기술 미비	20
	모듈신뢰성, 성능평가 기술	- 결정질실리콘 모듈 측정 기술 일부 확립	50

5. 결론

고유가 및 환경문제의 대두로 최근 태양전지 시장은 급성장하고 있다. 특히 2004년도의 경우 세계시장이 전년대비 60% 성장할 정도로 태양전지는 산업적으로 급부상하고 있다. 하지만 태양광 발전이 화석연료와 대등하게 경쟁하기 위해서는 현재보다 가격이 감소되어야 하며 가격 감소의 해결책은 태양전지의 저가 고효율화에 있다고 할 수 있다. 현재 전체 태양전지 시장의 90% 이상을 차지하고 있는 결정질 실리콘 태양전지의 경우 기판이 차지하는 가격 비중이 매우 높아 가격 감소의 한계를 가지고 있다. 특히 최근에는 실리콘 태양전지의 생산량 증가로 실리콘 기판 가격이 상승하여 태양전지 가격이 오히려 상승하고 있다.

반면 박막태양전지의 경우 원재료 비중이 매우 낮기 때문에 저가형으로 제조가 가능하다. 따라서 기술 개발을 통해 대면적 모듈의 효율이 결정질 실리콘 수준으로 향상된다면 충분히 가격 경쟁력이 있을 것으로 보이며 차후에는 결정질 실리콘 태양전지의 시장을 대체할 것으로 예상된다.

특히 CIS 태양전지의 경우 물질 자체의 큰 장점으로 인해 효율의 측면에서나 대면적 모듈기술의 측면에서 박막 태양전지를 선도하고 있으며 현재 선진국을 중심으로

본격적인 상용화를 위한 노력을 진행 중이다. 따라서 이후 본격적으로 형성될 박막 태양전지 시장에서 국산 기술로 대등하게 경쟁하기 위해서는 지금의 실험실 수준의 연구를 바탕으로 하여 대면적 모듈화 기술개발이 진행되어야 한다.

참고문헌

1. K. Ramanathan, M. A. Contreras, C. L. Perkins, S. Asher, F. S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward and A. Duda, *Progress in Photovoltaic*, 11, 2003, 225-23.
2. J. E. Granata, J. R. Sites, *Prog. of the Second World Conf. on Photovoltaic Energy, Conversion*(IEEE, New York, 1998).
3. T. Nakada, D. Iga, H. Ohbo, A. Kunioka, *pn. J. Appl. Phys.*, 36 732-737 (1997).
4. V. Probst, J. Rimmasch, M. Kaisdr, R. Schaffler, T. Walter, H. W. Schock, *Proc. First World Conf. on Photovoltaic Energy, Conversion* (IEEE, New York) 144 (1994).
5. D. Rudmann, G. Bilger, M. Kaelin, F-J Haug, H. Zogg, A. N. Tiwari, *Thin Solid Films* 431-432, 37-40 (2003).
6. T. Nakada, M. Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, Part 2, No. 2b, 165-167 (2002).
7. K. Sakurai, R. Hunger, N. Ysuchimochi, T. Baba, K. Matsubara, P. Fons, A. Yamada, T.Kojima, T. Deguchi, H. Nakanishi and S. Niki, *Thin Solid Films* 431-432 6-10 (2003).
8. Volker Probst, Shell Solar GmbH, Munich, Germany, PV Net Workshop February 14th, 2003, Ljubljana.
9. S. Siebentritt, *Thin Solid Films*, 403-404 1-8 (2002).
10. David. L. Young, James Keane, Anna Duda, Jehad A.M.Abusarma, Craig L.Perkins, Manuel Romero and Rommel Noufi, *Pro.Photovolt: Res.Appl.*2003: 11: 535-54.
11. W. N. Shafarman, KCIST, Gyeongju, Korea, 117 (2004).
12. M. Kaelin, D. Rudmann, A. N. Tiwari, *Solar Energy*, 77 749-756 (2004).
13. F. Kessler, D. Hermann, M. Powalla, *Thin Solid Films* 480-481 491-498 (2005).
14. Solar Buzz Ness, May, 2005.

●● 윤재호



- 1997년 한국과학기술원 재료공학과(학사)
- 1999년 한국과학기술원 재료공학과(석사)
- 2004년 한국과학기술원 재료공학과(박사)
- 현재 한국에너지기술연구원 태양전지연구센터 선임연구원

●● 안병태



- 1977년 서울대학교 재료공학과(학사)
- 1979년 한국과학기술원 재료공학과(석사)
- 1989년 Stanford Univ. 재료공학과(박사)
- 현재 한국과학기술원 신소재공학과 교수

●● 윤경훈



- 1975년 한국과학기술원 재료공학과(학사)
- 1977년 한국과학기술원 요업공학과(석사)
- 1986년 Limoges대(프) 재료공학과(박사)
- 현재 한국에너지기술연구원 태양전지연구센터 책임연구원