

Patterning에 의한 CuInSe₂ 박막 태양전지 제조

강기현*, 이정철, 김석기, 윤경훈, 박이준, 송진수
한국에너지기술연구소 태양광발전연구팀

Fabrication of CuInSe₂ thin films Solar Cell by Patterning Process

Gi Hwan Kang*, Jeong Churl Lee, Seok Ki Kim, Kyung Hoon Yoon, I Jun Park, Jin Soo Song
Photovoltaic Research team, Korea Institute of Energy Research

Abstract - This paper describes the fabrication and performance characterizations of the CIGS(CuInGaSe₂) solar cells and its prototype module. The CIGS cell and module were fabricated on the sodalime glass(5×5 cm²) by the well known three stage co-evaporation and series connection followed by patterning process, respectively. The developed minimodule with active area of 14.7cm² showed 6.0% solar efficiency(V_{oc}=3.2V, I_{sc}=79.8mA, FF=34.6%) in AM 1.5 condition.

1. 서 론

CuInSe₂계 박막태양전지는 흡수계수가 높고, Bandgap이 넓기 때문에 종래의 결정질 및 비정질 실리콘 태양전지의 대체 방안으로 저가 고효율화가 가능한 화합물 태양전지 재료로 각광을 받고 있으며, 선진각국에서 집중적인 연구개발이 이루어 지고 있다.[1,2] 1997년말 현재 미국에서 면적 0.4 cm²와 3.664cm²의 태양전지에서 변환효율 17.7%와 11.1%의 세계 최고 기록을 보유하고 있다. 이와 같은 변환효율은 비정질 실리콘, CdTe등 일부 실용화되어 있는 박막 태양전지에 비해서도 높은 효율일 뿐만 아니라 기존의 다결정 실리콘 태양전지의 효율에 근접하고 있다.[3,4]

그러나 대면적의 태양전지 제조를 위해서는 대면적의 기판 사용이 불가피하고, 그 기판 전체에 균질한 특성의 박막을 제조해야만 한다. 하지만 대면적의 균질한 박막 특성을 얻기 위해서는 대규모의 박막 제조장치를 필요하게 되며, 대면적일수록 직렬저항이 증가하게 되어 태양전지의 효율을 저하시키는 요인이 된다. 따라서 대면적의 태양전지를 제조하기 위해서는 제조과정중에 박막을 일정한 크기로 균등하게 분할하여 직렬저항을 줄이고, 동시에 서로가 직렬로 연결될 수 있도록 패터닝하는 공정이 사용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 그동안 실험실에서 최적조건으로 얻어낸 CuInSe₂태양전지의 제조기술을 토대로 CuInGaSe₂ 박막 태양전지를 제조하여 Active area에 따른 I-V 특성 및 최적조건에서 제조된 Point Cell의 I-V 특성을 관찰하고, 위와 같은 조건에서 5 x 5 cm²의 sodalime glass 기판에 Patterning하여 CuInSe₂ 박막 태양전지를 제조하고 I-V 특성을 관찰 하였다.

2. 실험 방법

CuInSe₂ 박막 태양전지의 구조는 그림 1에서 보는 것과 같이 Ag/ZnO/CdS/CuInSe₂/Mo/glass 구조로 구성 되어있다. CuInSe₂ 박막태양전지는 그동안의 실험실에서 얻은 최적조건을 토대로 하여 박막을 제조하였으며, 또한 위와같은 조건에서 제조과정중에 박막을 패터닝하여 5 x 5 cm²의 기판에 CuInSe₂ 박막 태양전지를 제조 하였다.

그림 2는 CuInSe₂박막 태양전지의 패터닝 구조를 보여주고 있다. 그림에서 보는것처럼 각각의 박막 제조 공정 중에 패터닝을 하여 최종적으로는 태양전지 기판 자체에서 서로 직렬연결된 대면적 CuInSe₂ 박막 태양전지가 제조된다.

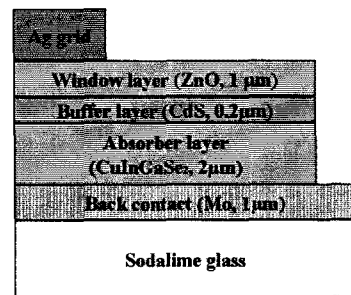


그림 1. CuInGaSe₂ 박막 태양전지의 구조

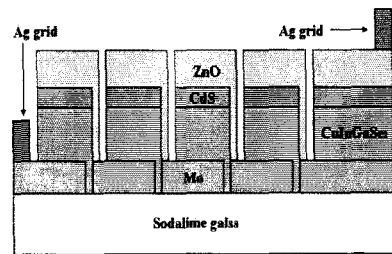


그림 2. CuInGaSe₂ 박막 태양전지의 Patterning 구조

태양전지 기판으로는 5 x 5 cm²의 sodalime glass 를 사용하였으며, 유리기판의 초기 세척방법은 먼저 detergent와 D.I. water를 1:9비로 혼합한 용액으로 약 30분간 초음파 세척후, 순수 D.I.water 로 다시 30 분간 초음파 세척하였다. 마지막으로 공기중의 이물질의 부착을 최소화 시키기 위하여 N₂ gas를 사용하여 Dry 시켜주어 이물질을 제거하였다.

배면전극으로 사용된 Mo 박막은 DC sputtering 장치를 사용하여 제조하였으며, 사용된 Mo target은 크기 4"x1/4", 순도 99.99 %인 Cerac사의 제품을 사용하였다.

CuInSe₂박막은 4개의 원소를 하나의 Chamber내에서 동시에 증착할 수 있도록 실험실에서 자체 설계제작된 Co-evaporation 장치를 사용하여 제조하였다. 사용한 원재료는 Cerac사의 제품으로 Cu, In, Ga, Se모두 99.99 %의 순도를 가지는 3mm shot형태이다.

CdS박막은 CBD(Cheical Bath Deposition)방 법으로 제조하였으며, 용액으로는 Cadmium acetate 와 ammonium acetate, 그리고 thiourea를 사용하였다.

ZnO박막은 순수(undoped) ZnO target과 Al₂O₃ 가 2.5 wt% 함유된 ZnO target 이 장착된 RF magnetron sputtering장치를 사용하여 제조하였으며, 순도는 모두 99.99 % 이다.

전극제조는 Ag paste를 사용하여 screen printing 하였으며, CuInSe₂ 태양전지의 박막 patterning작업 은 실험실에서 자체 설계 제작한 mechanical scribe를 사용하여 patterning 하였다.

박막의 두께는 α -step(Tencor 200)을 사용하여 측정하였으며, 광투과도는 UV-Vis Spectrophotometer(Shimazu 3101PC)를 사용하여 측정하였다. 전기적 특성은 Four point probe법과 Hall measurement system(Lake Shore, 7500 series)을 이용하였다.

제조된 CuInSe₂ 박막 태양전지의 I-V 특성 시험은 Solar simulator(Spectrolab XT-10)를 사용하여 측정 하였으며, 이때 광원의 강도는 AM1.5(100mW/cm²) 이었다.

3. 실험 결과 및 고찰

배면전극으로 사용된 Mo 박막은 adhesion이 좋고, 낮은 비저항값을 얻을 수 있어야 한다. 따라서 좋은 특성의 Mo 박막을 제조하기 위해서 대부분 이중층 구조로 Mo 박막 제조하고 있다.[5]

본 실험에서는 10 mtorr에서 약 1000 A의 Mo박막을 증착 후 낮은 압력인 3mtorr에서 9000 A을 증착한 이중층 구조로 하여 adhesion이 좋고 비저항이 $5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 의 매우 우수한 Mo 박막을 얻을 수 있었다.[6]

Buffer layer로 사용된 CdS 박막은 CBD (Chemical bath deposition)법으로 증착하였으며, CIS막에 전혀 영향을 주지않는 증착온도 70 °C에서 두께 80nm의 얇고 균일한 CdS 박막을 얻을 수 있었다.[6]

Window layer로 사용된 ZnO 박막은 투명전극으로서 비저항이 낮고, 광투과율이 좋아야 하는데, 태양전지의 shunt 저항을 증가시켜 주기 위하여 본 실험에서는 n-ZnO와 CdS 완충층 사이에 순수 ZnO(i-ZnO)를 형성하고 전기전도성을 높이기 위하여 Al₂O₃가 2.5 wt% 함유된 ZnO(n-ZnO)를 형성하는 i-ZnO/n-ZnO의 2중층 구조로 박막을 형성하였다. ZnO 박막은 두께 1 μm 에서 비저항 $4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, 광투과율 약 85 %이상의 매우 우수한 박막을 얻을 수 있었다.[6]

CuInSe₂계 박막 태양전지의 핵심이 되는 광흡수층은 기본적으로 Cu-In-Se 3성분계로 구성되어 있다. 그러나 CIS 박막은 에너지 밴드갭이 1.04 eV로 단락전류는 높으나, 개방전압이 낮아 높은 효율을 얻을 수 없다는 단점을 가지고 있다. 이를 개선하기 위하여 본 실험에서는 Ga를 첨가하여 에너지 밴드갭을 증가시킨 CuInGaSe₂의 4성분계의 박막 태양전지를 제조 하였다.

그림 3은 태양전지 제조공정중 CdS buffer layer와 i-ZnO박막을 제거하고 제작한 태양전지의 특성곡선을 보여주고 있다.

CdS박막이 없는 경우는 직렬 저항성분이 크며, Shunt저항값이 낮음을 알 수 있다.

이는 Buffer layer가 없어 ZnO박막과 CIGS 박막의 격자상수 차이로 인하여 계면에서의 defect 증가 등에 의한 것으로 판단된다. i-ZnO 박막이 없는 경우는 직렬저항 성분은 감소하였으나, 전혀 광특성을 보여주지 못하고 있다. 이는 ZnO 박막 증착중 Buffer layer 및

i-ZnO 박막이 존재하지 않아, CIGS 표면에서의 stress에 의하여 계면이 파괴되는 것으로 분석된다.

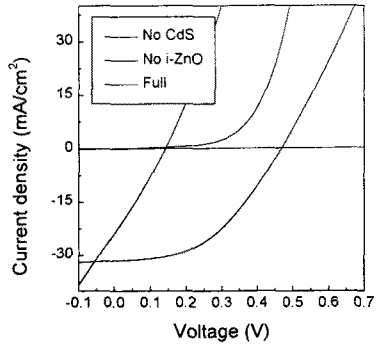


그림 3. No CdS, No i-ZnO의 태양전지 특성곡선

그림 4는 active area에 따른 태양전지의 특성변화를 보여주고 있다. 그림에서 보는바와 같이 Active area가 0.18 cm² 일때보다 0.88 cm² 일 때 충실도가 감소하는 현상을 볼 수 있다. 이러한 현상은 active area가 증가함에 따라 직렬저항성분이 증가하고 shunt 저항성분의 감소로 인하여 나타나는 현상으로, 따라서 태양전지의 효율을 저하시키는 요인으로 작용한다.

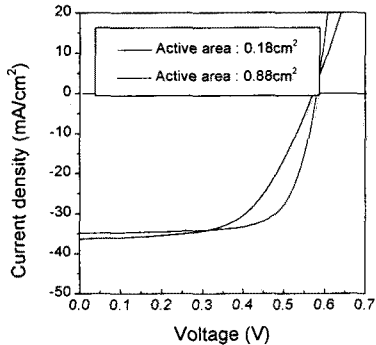


그림 4. Active area에 따른 태양전지의 특성변화

그림 5는 CuInGaSe₂ 광흡수층의 제조실험에 Ga/(In+Ga)비를 0.3으로 했을 때 Cu/(In+Ga)비: 0.9와 0.8일때를 비교한 J-V 곡선이다.

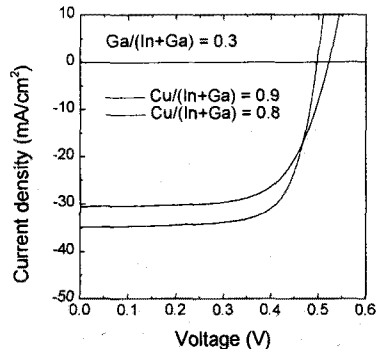


그림 5. Cu/(In+Ga)비에 따른 태양전지 특성변화

그림에서 보는 바와 같이 Cu/(In+Ga)비가 작을수록 밴드갭이 커져서 개방전압은 증가하나 단락전류가 작아져 충실도가 감소하는 현상을 볼 수 있다.

그림 6은 지금까지의 실험결과를 바탕으로 하여 본 실험에서 최적의 조건으로 제작된 CuInGaSe₂ 박막 태양전지의 J-V 곡선을 보여주고 있다.

본 실험실 제조 장치 규모로서는 대면적의 CIGS 박막 태양전지를 제조하는데 한계가 있어 높은 효율을 얻을 수 없었으나, 5 x 5 cm²의 태양전지 기판에서 각각의 부분별 Active area 0.18 cm²에서 단락전류 34.88 mA/cm², 개방전압 581.5 mV, 충실도 71.38 %, 변환효율 14.48 %를 나타내었다.

이러한 부분별 Active area에서 높은 효율을 얻을 수 있었던 것은 5 x 5 cm²의 기판에서 면적이 커질수록 직렬저항이 증가하고 shunt 저항이 감소하여 CIGS 태양전지의 I-V 곡선을 얻을 수 없었으나, mechanical scriber를 이용하여 태양전지를 절단한 후 얻은 값이다.

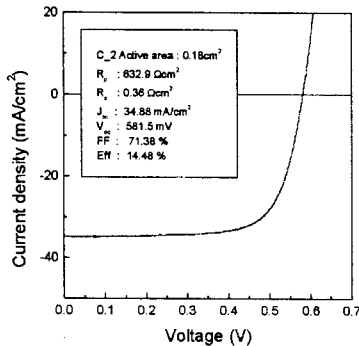


그림 6. CuInGaSe₂ 박막 태양전지 J-V 특성

그림 4에서 살펴보았듯이 Active area의 증가에 따라 직렬저항의 증가로 인하여 CIGS 태양전지의 충실도 감소현상을 볼 수 있었는데, 태양전지의 직렬저항은 태양전지에 광전류가 흐를 때 이 전류의 흐름을 방해하는 저항값으로써 표면저항, 기판저항, 전극접촉저항 및 전극자체의 고유저항등이 포함되고, 최대의 효율을 얻기 위해서는 직렬저항값이 최소로 되어야 한다. 태양전지의 직렬저항이 특성에 미치는 영향은 Voc에는 거의 변화가 없으나 곡선율이 급격히 감소하는 것을 알 수 있고 직렬저항에 의한 전압강하가 순방향 바이어스 상태로 되어 암전류를 증가시키므로 단락전류가 감소한다.

또한 태양전지에서 생기는 전기에너지 중 일부는 태양전지 내부의 누설에 의하여 손실되며, 누설통로는 pn 접합면에서의 재결합 전류, 태양전지의 가장자리를 통한 표면누설전류, 그리고 태양전지의 표면에 손상이 있어서 전극을 부착시킬 때 금속이 접합에 침투하여 접합을 shunting 시키는 경우 등으로 생각할 수 있다.

따라서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 실험에서는 5 x 5 cm²의 기판에서 직렬저항을 감소시키기 위한 방법으로 박막의 Patterning 작업을 행하였다.

그림 7은 본 실험에서의 point cell의 최고효율을 얻은 실험조건으로 제조공정중에 patterning 공정을 하여 5 x 5 cm²의 sodalime glass에 태양전지를 제조 후 측정된 I-V 특성곡선이다.

5 x 5 cm²의 기판을 각각 0.6 x 4.2 cm²으로 Patterning 하므로써 5 x 5 cm² 기판에 6개가 직렬연결된 CuInGaSe₂ 박막 태양전지를 제조하였다.

이 결과로 얻은 CuInGaSe₂ 박막 태양전지의 I-V 특성은 개방전압 3.2 V, 단락전류 79.8 mA, 충실도 34.6 %, 변환효율 6 %를 나타내었다.

그림에서 보았듯이 충실도가 낮은 이유는 Active area가 커서 직렬저항이 큰 이유도 있지만 patterning 과정에서 mechanical scriber에 의한 박막의 손상으로 shunt저항 성분의 감소로 인하여 태양전지 특성에 영향을 미친것으로 판단된다.

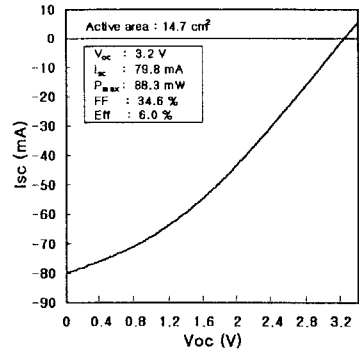


그림 7. Patterning에 의한 CuInGaSe₂ 박막 태양전지의 I-V 특성

4. 결 론

본 실험에서는 Co-Evaporation 장치를 사용한 CuInGaSe₂ 박막태양전지를 제조하여 Active area에 따른 J-V 특성을 관찰하였다.

Active area에 따른 J-V 특성은 Active area가 증가할수록 직렬저항의 증가로 인하여 충실도가 감소하는 현상을 볼 수 있었다.

또한 최적조건에서 CuInGaSe₂ 태양전지를 제조하여 Point Cell의 J-V 특성을 관찰 하였다.

최적조건에서 얻은 Point Cell의 J-V 특성은 Active Area 0.18 cm²에서 단락전류 34.88 mA/cm², 개방전압 581.5 mV, 충실도 71.38 %, 변환효율 14.48 %를 얻었다.

또한 Point Cell의 최적 제조조건으로 5 x 5 cm²의 sodalime glass 기판에 Patterning에 의한 CuInGaSe₂ 박막 태양전지를 제조하여 기판 자체에서 서로 직렬로 연결된 CuInGaSe₂ 박막 태양전지를 얻을 수 있었으며, Patterning Cell의 I-V 특성을 관찰하였다.

Patterning Cell의 I-V 특성은 Active area 14.7 cm²에서 개방전압 3.2 V, 단락전류 79.8 mA, 충실도 34.6 %, 변환효율 6 %의 CuInGaSe₂ 박막태양전지를 얻을 수 있었다.

(참 고 문 헌)

- [1] M.Konagai, Y.Ohtake, T.Okamoto, MRS symposium proceeding, vol.426, Sanfrancisco, USA, 1996, 153
- [2] 박막태양전지 제조기술 실용화 연구, 동경공대 1993년 3월 보고서
- [3] NREL/SNL Photovoltaics program review, AIP, 1996.
- [4] 15회 태양광발전 system symplisium, 太陽光發電懇話會, 동경, 일본, 1998.6.2~6.4
- [5] J.H.Scofield, S.Asher, D.Albin, H.Tuttle, M.Contreras, D.Niles, R.Reedy, A.Tennant, and R.Noufi, Proceeding of 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii, 1994, 164.
- [6] 저가·고효율 CuInSe₂계 박막 태양전지 개발, 한국에너지기술연구소 1998년 7월 연구보고서