

CuInSe₂ 박막 태양전지 개발 현황



윤경훈
한국에너지기술연구소
태양광발전연구팀

1. 서론

무공해, 무한정의 태양광발전기술은 미래 가장 유망한 대체에너지기술의 하나로 인정받고 있다. 1990년도에 46.5 MWp이었던 전 세계 태양전지(대부분이 결정질 실리콘 태양전지) 생산량은 1997년도에 약 120 MWp에 도달할 정도로 매년 꾸준한 증가세를 보이고 있고, 향후 보급량은 매우 가파른 속도로 증대되어 2010년도에는 연간 보급량이 약 600 MWp 이상이 될 것으로 예상되고 있다.[1,2]

국내의 경우도 1997년말 현재 전국에 약 2.5 MWp의 태양광발전시설이 설치되어 있다. 하지만, 아직까지도 오지나 벽지의 전원공급용 등 특수분야를 제외하고는 기존의 발전방식과 경쟁가능한 단계에 이르지 못하고 있는 점이 그 대량보급을 가로막는 가장 큰 장애 요인이다. 이는 bulk 상태의 실리콘을 원재료로 하는 기존의 결정질 실리콘 태양전지는 원재료의 비용이 높기 때문이다.

따라서 태양광발전기술의 대량 보급을 위해서는 새로운 재료를 이용한 저가 고효율 고신뢰도의 태양전지 개발이 선결과제이다. 이러한 태양전지는 원재료 절감 및 제조공정의 일관화에 의해 제조원가 절감이 가능한 박막형이어야 한다.

박막 태양전지의 재료로 비정질 실리콘(a-Si), CdTe, CuInSe₂ 및 다결정실리콘 등이 현재 집중적인 조명을 받고 있다. 특히 CuInSe₂ 태양전지는 흡수계수가 높고, 또한 안정성이 뛰어나 종래의 결정질 및 비정질 실리콘 태양전지의 대체 방안으로 저가 고효율화가 가능한 화합물 태양전지 재료로 각광받아 선진각국에서 집중적인 연구개발이 되고 있다.

실험실에서 제작한 태양전지의 최고 변환효율이 17.7%로 비정질 실리콘, CdTe 등 일부 실용화되어 있는 여타 박막 태양전지에 비해서도 높을 뿐만 아니라 기존의 다결정 실리콘 태양전지의 최고 효율 18%에 근접하는 것이다.[3,4]

하지만 태양전지를 구성하는 박막의 재료, 물성의 제어 특히 상업화 측면에서 대면적 태양전지의 대량생산 기법 등 앞으로도 해결해야 할 많은 문제점을 내포하고 있다. 미국과 함께 유럽과 일본에서 체계적인 연구개발이 활발하게 수행되고 있는데, 유럽연합의 회원국 기관으로 구성된 EURODIS 팀, 그리고 일본의 Matsushita 전기가 미국 NREL(National Renewable Energy Laboratory)과 대등한 변환효율을 달성중에 있

다.

국내에서는 대체에너지기술개발사업의 일환으로 한국에너지기술연구소가 한국과학기술원, 서울대학교와 공동으로 실험실에서의 효율 향상을 위한 연구를 추진중에 있다.[5]

본 글에서는 CuInSe₂ 태양전지의 특징과 제조방법, 그리고 국내외의 기술개발 현황과 향후 전망에 대해 기술하고자 한다.

2. CIS(CuInSe₂) 태양전지의 구조 및 제조방법

CuInSe₂는 1 eV 이상의 직접천이형 에너지밴드갭을 가지고 있고 또한 광흡수계수가 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 로 반도체중에서 가장 높을 뿐만 아니라 전기광학적으로 매우 안정하여 태양전지의 광흡수층으로 매우 이상적이다.

CuInSe₂를 광흡수층으로 하는 태양전지(이하 CIS로 표기)의 구조는 그림 1과 같다. 일반적으로 유리를 기판으로 5개의 단위 박막-배면전극, 광흡수층, buffer층, 앞면 투명전극, 반사방지막-을 순차적으로 형성시켜 만든다. 단위박막별로 다양한 종류의 재료와 조성 그리고 제조방법에서는 갖가지 물리적, 화학적 박막 제조방법이 사용될 수 있는데, 현재까지 가장 우수하다고 평가되고 있는 물질과 그 제조방법은 아래와 같다.

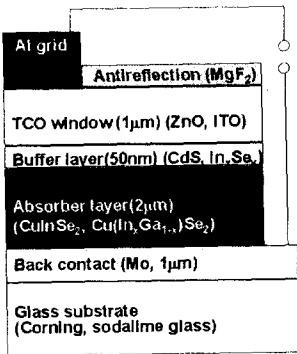


그림 1. CIS 태양전지의 구조

가. 기판

기판의 재료로는 일반적으로 유리가 사용되고 있다. 그 밖에 아르미나와 같은 세라믹 기판, 스테인레스 스틸 같은 금속 기판 등도 사용이 가능하다. 유리 기판으로는 7059 파이렉스 유리나 값싼 소다회 유리(sodalime glass)가 있는데, 우선 단가 측면에서 소다회 유리가 가장 유리하다. 미국 NREL이 기록한 개구 면적 기준 17.7%의 변환효율도 소다회 유리를 기판으로 사용한 것이다.

소다회 유리를 기판으로 사용하는 경우에는 유리로부터 Na 이온이 Molybdenum(Mo) 배면 접촉의 입체면을 거쳐 그 위의 CIS 광흡수층으로 확산되는 현상이 일어난다. Na 이온이 확산됨으로써 결정립의 성장과 표면 형상이 개선되고 정공(hole)의 밀도가 높아져 충진율(FF)과 개방 전압(Voc)이 높아지는 효과가 나타나 결과적으로 태양전지의 특성이 향상된다고 알려지고 있다.[6] 따라서 Na₂S나 Na₂Se 같은 화합물을 이용하여 Na 이온을 의도적으로 도핑하는 방법도 연구되고 있다.[7] Na 이온이 광흡수층에 존재함으로써 CIS 박막의 화학양론적 조성의 유연성이 커지는 효과도 생긴다고 인정되고 있다.

나. 배면전극

일반적으로 뒷면전극으로는 Mo

를 사용하나, Ni과 Cu를 사용하는 경우도 있다. Mo 박막의 제조는 D.C. sputtering이 가장 널리 이용되고 있는데, 그림 2는 장치의 개략도이다. Mo 박막은 전극으로서 비저항이 낮아야 하고 또한 열팽창계수의 차이로 인하여 박리현상이 일어나지 않도록 유리기판에의 정착성이 뛰어나야 한다. 여기서 가장 중요한 변수가 박막제조중 Ar의 분압이다. 그림 3에 나타낸 바와 같이 Ar 분압이 낮아수록 저항은 낮아지나 박리현상이 발생하게 된다.

그 해결방안으로 우선 Ar 분압을 높여 접착성이 좋은 막을 얇게 형성시키고 그 위에 저항이 낮은 박막을 형성하는 2층 구조인데, Ar 분압 10 mtorr에서 약 1000Å의 박막을 증착한 후 3 mtorr에서 9000Å의 막을 증착하여 1μm 정도 두께의 경우 비저항은 약 10⁻⁵ Ω·cm이다.

다. Buffer 층

CIS 태양전지는 p형 반도체인 CuInSe₂ 박막과 n형 반도체로 window 층으로 사용되는 ZnO 박막이 pn 접합을 형성한다. 하지만 두 물질은 격자상수와 에너지밴드갭의 차이가 크다. 따라서 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.[8] CdS박막은 2.46 eV의 에너지 밴드갭을 가지며, 이는 약 550 nm의 wavelength에 해당한다. 또한, CdS박막에서 excess minority carrier가 생성된다. CdS 박막은 n형 반도체이며, In, Ga, Al 등을 doping함으로써 낮은 저항값을 얻을 수 있다. 그리고 CdS박막은 기판과 수직인 c-axis 방향으로 columnar 성장을 하는데,

결정립이 작아 collector grid에서 전류의 수집에는 불리하다.

CBD 방법에 있어 증착되는 CdS막의 특성을 결정하는 가장 중요한 변수로는 증착온도, 용액의 pH, 막의 두께 등이다. CBD법이란 용액내에 적정량의 Cd⁺⁺와 S⁻⁻이온을 만들고 용액의 온도를 조절하여 각 이온 농도의 곱이 용액의 용해도적보다 큰 경우에 CdS의 형태로 석출되는 성질을 이용한 것이다.

그러므로 Cd⁺⁺와 S⁻⁻이온을 만들기 위하여 S와 Cd를 포함하는 화합물이 용액속에 들어가야 하고, 암모니아수가 complexing agent로서 용액의 pH를 조절하기 위하여 첨가된다. Solution내의 pH조절을 용이하게 하기 위하여 완충용액을 첨가하기도 한다. S 이온의 소스로는 thiourea ((NH₂)₂CS)가 이용되며 Cd이온의 소스로는 Cd(CH₃COO)₂, CdCl₂, CdI₂ 등이 주로 이용된다. 완충용액으로는 이용되는 Cd이온의 종류에 따라 NH₄(CH₃COO), NH₄Cl, NH₃ 등이 이용된다.

값싼 공정으로 우수한 특성의 박막을 얻을 수 있지만 CdS의 단점은 우선 Cd의 부존량이 풍부하지 않고 또한 물질 자체가 독성인 점이다.

그 대안으로 습식 박막공정이 아닌 물리적 건식공정으로 제조 가능한 In_xSe_y을 사용하기도 한다[9]. 약 2 eV의 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 효율특면에서 아직 CdS의 특성에는 미치지 못하고 있다.

In_xSe_y 외에도 buffer 층의 대체 재료로 연구되고 있는 물질로는 Zn(O,S,OH)_x, ZnIn_xSe_y, In(OH)₃, ZnSe 등이 있다.[4]

라. 광흡수층

초기의 CIS 태양전지는 광흡수층으로 3원 화합물인 $CuInSe_2$ 를 사용하였다. CIS박막은 에너지 밴드갭이 1.04 eV로 단락전류는 높으나, 개방전압이 낮아 높은 효율을 얻을 수 없다는 단점을 가지고 있다. 개방전압을 높이는 방안으로 현재 가장 확실한 방법이 CIS

도 있으나 현재는 이를 모두 CIS 박막, CIS 태양전지로 표기하고 있다.

이와 같이 CIS 박막은 다원화합물이기 때문에 제조공정이 매우 까다롭다. 물리적인 박막제조방법으로는 evaporation, sputtering + selenization, 화학적인 방법으로는 electrodeposition 등이 있고, 각

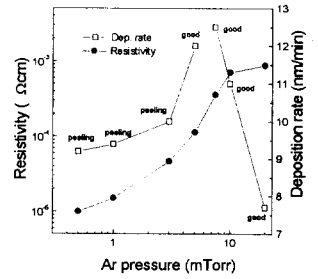


그림 3. Ar 압력에 따른 Mo 박막의 특성

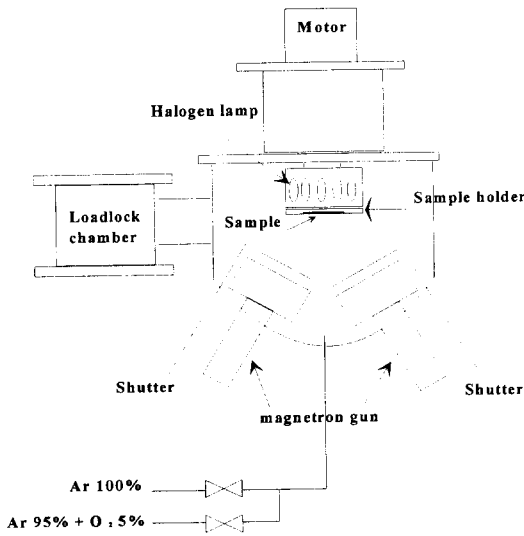


그림 2. D.C. sputtering 개요도

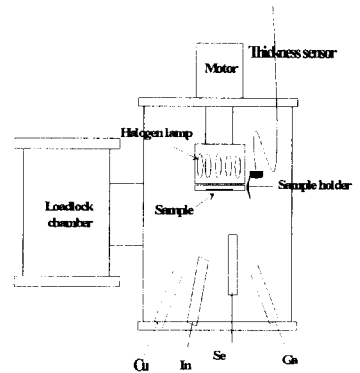


그림 4. Co-evaporation 개요도

에 Ga원소를 첨가하는 것이다.

$CuGaSe_2$ 의 밴드갭이 약 1.5 eV로 Ga이 첨가된 $Cu(In_xGa_{1-x})Se_2$ 화합물 반도체의 밴드갭은 Ga 첨가량에 따라 조절이 가능하다. 하지만 광흡수층의 에너지밴드갭이 클 경우 개방전압은 증가하지만, 단락전류는 감소하므로 Ga의 적절한 함량조절이 필요하다.

Ga 첨가외에 Se의 일부를 S로 대체하여 개방전압을 높이는 방법도 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 기판으로 soda회 유리를 사용하여 증착중 Na이 확산되어 광흡수층은 당초의 3원 화합물이 아니라 Ga, S, Na을 포함하여 최대 6원 화합물이 될 수도 있다. 이와 같은 경우 표기상에 문제가 될 수

방법에 있어서도 출발물질(금속, 2원 화합물 등)의 종류에 따라 다양한 제조방법이 동원될 수 있다. 국내에서도 다양한 방법의 제조공정이 개발중에 있는데, 현재까지 가장 좋은 효율을 얻을 수 있었던 것은 evaporation 방법으로 출발물질로 4개의 금속원소-Cu, In, Ga, Se-를 사용한 것이다.

그림 4는 4개의 원소를 동시에 증착할 수 있는 장치의 개략도이다. 터보 펌프로 진공도를 5×10^{-7} torr이하로 유지하고, 기판온도는 할로겐 램프로 약 700℃까지 가열이 가능하다. 증착되는 박막의 균일도를 높이기 위하여 15 rpm의 속도로 기판이 회전된다. 각 금속 원소는 effusion cell을 사용하여

증기압을 조절토록 되어 있고, crucible은 급격한 온도상승이나 온도하강에 견디며 outgassing이 적은 PBN 재질이다. 각 원소의 증착속도는 금으로 코팅한 quartz crystal 센서로 감지된다.

CIS 박막의 제조공정은 크게 3단계로 나뉘어 진다. 1단계에서는 In, Ga과 Se을 기판온도 350℃에서 증착하여 $InGaSe$ 을 만든 다음, 550℃까지 기판온도를 올린다. 2단계에서 Cu와 Se을 증착시키고, 이어서 3단계에서 다시 In, Ga, Se을 증착시킨다. 그리고 기판온도 냉각시 410℃까지는 Se을 공급한다. 이후 실온까지 서냉하면 CIS 박막을 얻을 수 있다. 이와 같은 방법으로 약 2 μm 정도의 막을 성장시킨다.

CIGS 박막의 특성은 이와 같이 박막의 조성 뿐만 아니라 기판의 온도, 증착시간 등에 의해서도 크게 변하기 때문에 엄밀한 공정 제어가 필수적이다.

마. Window 층

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

현재 가장 보편적으로 사용되고 있는 ZnO는 에너지밴드갭이 약 3.3 eV이고, 약 80 % 이상의 높은 광투과도를 가진다. 또한 Al이나 B 등으로 도핑하여 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 낮은 저항값을 얻을 수 있다.

ZnO박막은 RF sputtering방법으로 ZnO target을 사용하여 증착하는 방법과, Zn metal을 이용 reactive sputtering을 하는 방법, 그리고 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 방법을 이용하여 증착하는 방법 등이 현재 사용되고 있다.[9,10]

최근에는 전기광학적 특성이 뛰어난 ITO(Indium Tin Oxide) 박막을 ZnO 박막위에 증착한 2층 구조로 더욱 낮은 저항값과 높은 광투과도를 얻고 있다.

또한 CdS 박막위에 우선 도핑하지 않은 i형의 ZnO박막을 증착한 다음, 그 위에 낮은 저항을 가진 n형의 ZnO 박막을 증착하여 법도 보고되어 있다.[10]

바. 반사방지막, 그리드 전극

태양전지에 입사되는 태양광의 반사 손실을 줄이면 약 1 % 정도의 태양전지 효율 향상이 가능하다. 반사방지막의 재질로는 보통 MgF_2 가 보편적으로 사용되는데, 물리적인 박막 제조법으로 E-beam evaporation 이 가장 대표적이다.

그리드 전극은 태양전지 표면에서의 전류를 수집하기 위한 것으로 Al 재질이 일반적이다. 그리드

부분은 태양광이 흡수되지 않기 때문에 그 면적만큼 효율의 손실 요인이 된다. 따라서 정밀한 설계가 요망된다.

3. CIS 태양전지의 변환효율

그림 5는 위에 설명한 각 단위 박막의 최적조건으로 제조한 태양전지의 전류-전압 곡선으로 Air Mass 1.5 (100 mW/cm^2)의 조건에서 측정된 것이다.

Al/ZnO/CdS/CIS/Mo/유리기판의 구조로 반사방지막 없이 면적 0.18 cm^2 에서 단락전류 34.88 mA/cm^2 , 개방전압 581.5 mV , 충실도 71.38% , 변환효율 14.48% 이다.

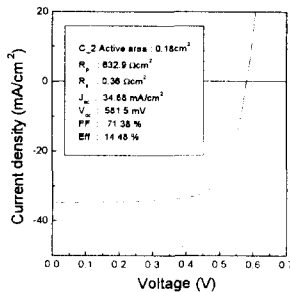


그림 5. CIS 태양전지의 전류-전압곡선

4. 기술개발 현황

그림 6에 나타낸 바와 같이 CuInSe_2 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 연

구팀은 변환효율의 향상에 큰 진전을 보게되었다. EUROCIS 팀은 1993년에 효율 15 %를 달성하였고, 이후 NREL은 1994년에 15 %를 돌파하고 1996년에는 현재까지 최고기록인 17.7 %를 달성하였다.[11] 제조방법에 있어 약간의 차이는 있으나 최고의 효율은 위에서 설명한 금속원소의 co-evaporation으로 얻은 것이었다. 표 1은 소면적 CIS 태양전지의 효율측면에서 전두를 달리고 있는 연구기관과 태양전지의 성능을 요약한 것이다.

태양전지의 면적이 커지면 면적항의 증가로 인하여 효율이 감소하게 된다. 따라서 대면적 모듈의

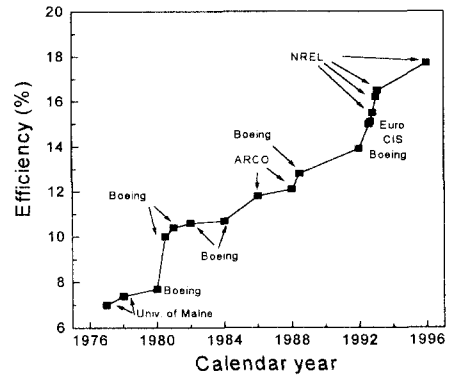


그림 6. CIS 태양전지의 변환효율 추이

경우는 그림 7과 같이 일정 크기로 패터닝하여 제작한다. 패터닝은 3회에 걸쳐 이루어 지는데, 첫 번째 Mo 층은 레이저로, 두 번째 CIS+CdS 층과 세 번째 ZnO 층은 기계적인 방법으로 스크라이빙한다.

모듈의 개발은 현재 미국의 Siemens Solar Industries, EPV, ISET 독일의 ZSW/IPE 등에서 연구개발이 추진중에 있는데, 지금까지 최고의 효율은 면적 $3,664 \text{ cm}^2$ 에서 미국의 SSI가 만든 것으로 11.1 %이다. 8년간에 걸친 모듈 시제품의 옥외 장기시험 결과

표 1. CIS 태양전지 성능

종류	재료	효율 (%)	면적 (cm ²)	발표기관
전지	Cu(In,Ga)Se ₂	17.7	0.414	미국 NREL
	Cu(In,Ga)Se ₂	17.6	0.38	EUROCIS
	Cu(In,Ga)Se ₂	17.6	0.48	일본 Matsushita
모듈	Cu(In,Ga)Se ₂	11.1	3 664	미국 Siemens Solar
	Cu(In,Ga)Se ₂	7.7	3 100	미국 EPV
	Cu(In,Ga)(S,Se) ₂	14.1	50.2	일본 Showa Shell
	Cu(In,Ga)Se ₂	13.9	90.6	유럽 IPE, ZSW

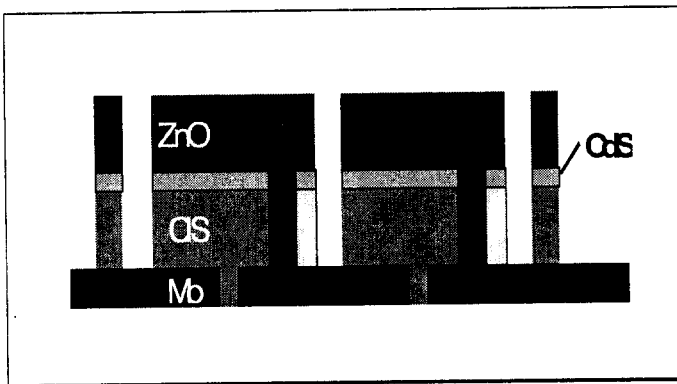


그림 7. CIS 태양전지 모듈의 패턴

CIS 태양전지 모듈은 매우 안정된 것으로 판명된 바 있다.

그림 8에 나타난 바와 같이 소면적 태양전지의 효율이 다결정 실리콘 태양전지의 최고효율에 근접할 정도로 높은데 비해 대면적 모듈의 효율이 낮은 것은 우선 공정 자체가 매우 복잡하고 엄밀한 제어를 필요로 하기 때문에 장치의 대형화가 어렵다는 것이다.

5. 향후 전망

여타 박막 태양전지에 비해 높은 효율, 장기적인 신뢰성 등 CIS 태양전지는 기존의 결정질 실리콘 태양전지를 대체하고 나아가서는 기존의 발전방식과 경쟁이 가능한

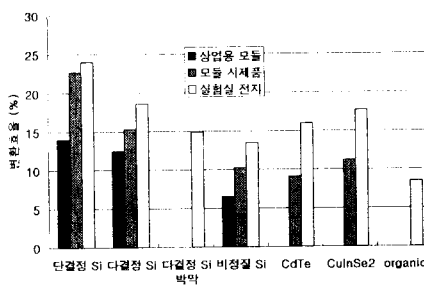


그림 8. 태양전지 종류별 변환효율

태양광발전의 핵심소자가 될 것이다.

현재의 추정으로 박막 태양전지의 제조비용을 \$50/m²로, 모듈의 예상 효율을 15% 가정하면 W당 비용이 \$0.3로 현재(\$4/W)보다

10배이상 낮은 값이다. 따라서 태양광발전시스템의 주변장치 비용을 포함할 경우 시스템 설치단가는 \$1-1.5/W로 현재의 \$6-10/W에 비해 크게 낮아지게 된다.[11]

하지만 CIS 박막 태양전지가 상업화단계에 도달하기 위해서는 연구 및 기술개발 측면에서 앞으로 많은 노력이 뒤따라야 할 것이다. 우선 고효율의 모듈을 만들 수 있는 제조장치의 개발 및 공정의 단순화가 가장 급선무이다. 그리고 CdS 대체물질의 개발, Mo을 대체할 수 있는 저가 전극재료의 개발, 또한 실험실적인 측면에서 태양전지의 효율을 지금보다 향상시킬 수 있는 구조나 재료의 개발도 여기에 포함된다.

참고 문헌

1. PV insider's report, Feb. 1998.
2. Photovoltaics in 2010, EPIA, EC, Belgium, 1996.
3. NREL/SNL Photovoltaics program review, AIP, 1996.
4. 15回 太陽光發電 system symposium, 東京, 日本, 1998.
5. 송진수 외, 저가 고효율 CIS 계 박막 태양전지의 개발, 한국에너지기술연구소, 1998.
6. D. Schmid et al, Solar Energy Materials & Solar Cells, 41/42, 281 (1996).
7. C. Heske et al, J. Appl. Phys. Lett., 68 (1996).
8. S. Kurannouch et al, Solar Energy Materials & Solar Cells, 35, 185 (1993).
9. A. Gabor et al, 1st WCPCE, 83 (1994).
10. L. Stolt et al, 1st WCPCE, 250, (1994).
11. US DOE NREL, Thin Film PV Partnership, May 1997.

< 이준신 위원 >