나노 태양전지

이 재 형

군산대학교 전자정보공학부

목 차

Ⅰ. 서 론
Ⅱ. 태양전지의 연구개발 동향
2-1. 결정질 실리콘 태양전지
2-2. 박막형 태양전지
2-3. 고효율 태양전지
2-4. 나노입자를 이용한 염료감응형 태양전지
2-5. 복합 나노구조형 유기 태양전지
2-6. 나노결정 박막 태양전지
Ⅲ. 나노 태양전지 특허 동향
3-1. 나노 태양전지 특허출원 동향
3-2. 국적별 특허출원 동향
3-3. 주요 출원인별 특허출원 동향
Ⅳ. 결론
참고문헌

Ⅰ. 서 론

최근 석유자원 고갈의 위기감 및 자원 민족주의, 달러화 약세 등이 형성시킨 고유가 시대와 교토 의정서의 기후변화협약 발효, 지식의 보편화 시대를 맞아 에너지 수요의 절대적 증가, 신흥 BRICS 개도국들의 경제성장에 따른 폭발적인 에너지 수요 등 기존의 에너지와 차원이 다른 청정 무제한의 에너지가 요구되고 있다. 그러나 우리나라의 경우, 전체 에너지 소비량의 2.3%('04년 기준)만이 석유, 석탄과 같은 화석 연료나 원자력이 아닌 신재생에너지(New & Renewable Energy)로 충당하고 있으며, 그나마도 대부분이 폐기물 처리나 바이오메스 등이어서 수소 연료전지나 태양광발전과 같은 상용 가능한 새로운 에너지원의 개발이 시급하다.

태양광발전 기술이 새로운 대체 에너지원으로 사용되기 위해서는 현재의 화석연료와 비교하여 가격 경쟁력을 갖추어야 한다. 이러한 요구를 만족시키기 위해서는 태양전지(Solar Cell 또는 Photovoltaic Cell)의 효율은 크게 증가하여야 하고, 제조 가격은 감소해야 한다. 벌크 형태의 반도체를 이용한 태양전지의 경우, 매우 높은 변환효율(예를 들어 단일 접합(single junction)의 GaAs 태양전지의 경우 25% 이상의 변환효율을 나타냄)을 보이지만, 비싼 제조 가격으로 인해 현재 우주용 전원으로만 사용이 제한되어 있다. 특히, 현재 태양전지의 주류를 이루고 있는 단결정 및 다결정 실리콘 태양전지는 최고 24%와 19.8%의 변환 효율을 보이며 이미 상품화되어 있으나, 전지 면적이 제한되고 기본 재료인 실리콘 웨이퍼의 가격 한계성 때문에 상용 전원과 경쟁 가능한 발전 단가를 얻을 수 있는 제품 생산은 불가능하다.

지금까지 전 세계 태양전지의 기술 개발은 변환효율의 향상과 발전단가를 낮추는 연구가 병행해서 진행되어왔다. 발전단가는 시장의 규모나 생산 기술에 의존하는 경향이 크고, 변환 효율은 새로운 구조, 재료, 공정, 이론 등의 발전에 의존하는 경향이 크다. 한편, 최근의 태양전지 연구 개발 동향은 전지의 효율 향상보다는 공정의 단순화 등을 통한 제조 가격 절감 및 대면적화에 초점이 맞추어져 있다. 그 이유는 태양전지의 효율이 거의 한계점에 도달했으며, 기존의 방법으로는 더 이상 전지 효율을 크게 향상시키기 어렵기 때문이다. 따라서 변환 효율을 획기적으로 향상시킬 수 있는 새로운 태양전지 구조 및 재료 개발이 절실히 필요한 실정이다.

따라서 본 논문에서는 심각해져 가는 에너지 문제를 해결하기 위한 대안으로서 나노기술(Nanotechnology, NT)을 이용한 고효율의 차세대 태양전지 기술개발 현황에 대해 기술하고자 한다.

Ⅱ. 태양전지의 연구개발 동향

태양전지는 태양광을 직접 전기로 변환시키는 태양광발전의 핵심소자이다. 태양전지는 전지 제작에 사용되는 재료, 형태, 원리 등에 따라 분류할 수 있다. 재료에 따라서는 크게 실리콘계, 화합물계, 유기물계 등으로 구분할 수 있고, 형태에 따라서는 결정질 벌크(Crystalline Bulk), 박막(Thin Film)형, 집광(Concentrator)형 등으로 구분될 수 있으며, 원리에 따라서는 크게 p-n 접합으로 구성된 반도체 접합형, 염료감응형 태양전지로 대표되는 광전기화학형으로 구분될 수 있다. 한편, 현재 시장현황 및 기술개발 상황을 고려하면 결정질 실리콘 태양전지, 박막형 태양전지, 초고효율 태양전지, 차세대 태양전지로 나눌 수 있다.

그림 1은 태양전지 종류별 변화효율의 변화를 나타낸 것으로 연구 개발의 결과에 따라 효율이 꾸준히 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 특히, 최근에는 박막형, 유기물 태양전지 등 차세대 태양전지에 대한 관심이 높아지고 이에 대한 연구개발이 활발히 진행되어 변환효율이 빠른 속도로 향상되고 있다.

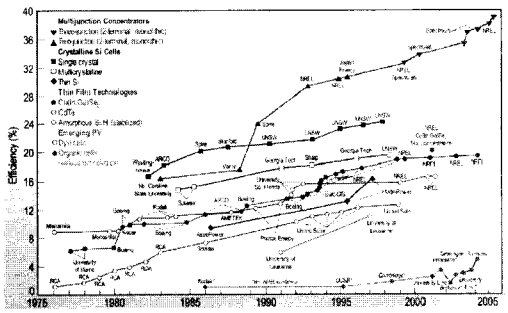


그림 1. 태양전지 종류별 변환효율 발전 현황

2-1. 결정질 실리콘 태양전지

결정질 실리콘 태양전지는 단결정(single 또는 mono crystalline) 또는 다결정(poly 또는 multi crystalline) 실리콘 웨이퍼를 이용한 태양전지로 지금까지 가장 많은 연구개발이 진행되어 기술적으로도 가장 성숙되어 있는 1세대 태양전지이다. 2006년 기준 전 세계 태양전지 총 생산량의 약 89.9%를 차지하였으며, 효율이 다른 형태의 전지에 비해서 높고, 계속 제조단가를 낮추는 기술이 개발되고 있기 때문에 앞으로도 당분간은 높은 점유율을 유지할 것으로 예상된다. 최근에는 원재료 비용을 낮추기 위해 단결정 실리콘 대신 대부분 다결정 실리콘 웨이퍼를 이용한 태양전지가 생산, 판매되고 있다. 다결정 실리콘 태양전지의 저가, 고속 제조 방법의 개발, 웨이퍼 두께 감소, 전극 구조 및 표면 요철 조절 등 가격은 낮추면서 단결정 실리콘 태양전지에 가까운 효율을 얻기 위한 연구 개발이 진행되고 있다.

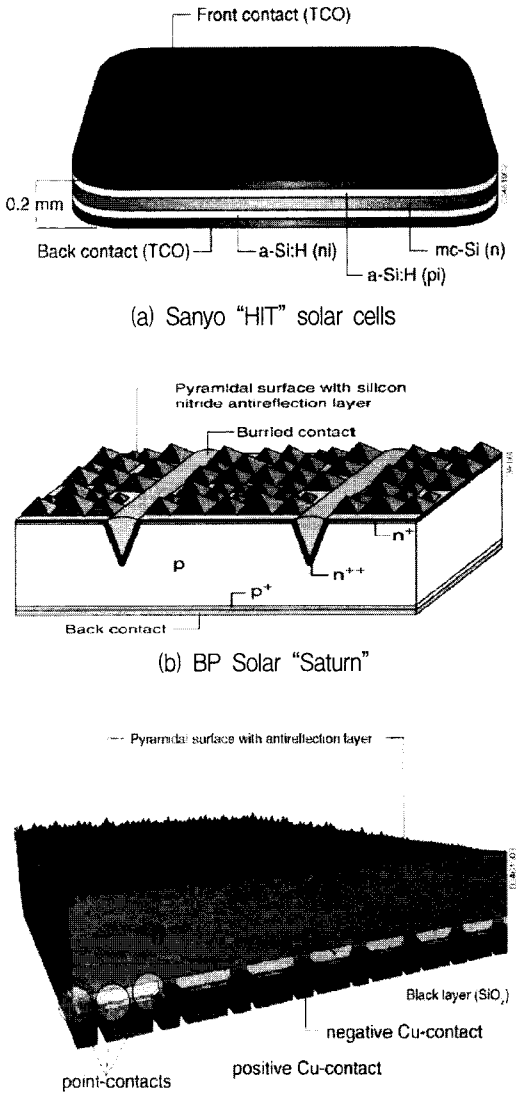


그림 2. 고효율 결정질 실리콘 태양전지

한편, 단결정 실리콘 웨이퍼를 이용하여 생산단가는 높으나 새로운 기술 적용을 통해 고효율의 태양전지가 개발되고 있다. 그중에서 Sanyo는 n-type 단결정 실리콘 웨이퍼의 양면에 얇은 비정질 실리콘 박막을 성장하는 이종접합 구조인 HIT(Heterojunction with Intrinsic Thin -layer) 태양전지(그림 2(a))로 양산기준 19.5%의 변환효율을 달성하여 200 Watt 모듈을 시장에 선보이고 있다. 실험실 수준에서는 21.4% 내외의 에너지 변환 효율을 달성하여 고효율 실리콘 태양전지 제조분야 기술력을 확보하였다. 또한 BP Solar사에서는 호주의 UNSW (University of New South Wales)에서 개발한 함몰 전극(buried contact) 구조를 적용하여 빛 흡수를 최대화하고 전면 전극 면적을 최소화함으로써 20.5%의 변환효율을 구현하였다. 이 BCSC (Buried Contact Solar Cell)는 2003년부터 BP Solar 사에서 Saturn이라는 상품명으로 년간 30 MW 규모로 생산하고 있다. 미국의 Sun power 사의 경우, 모든 전극을 후면 point 접합 구조(point contact 또는 back integrated cell)로 형성함으로써 전면 전극 형성에 의한 빛 손실문제를 제거하여 21.5%의 효율을 구현하였다.

2-2. 박막형 태양전지

박막형 태양전지는 반도체 웨이퍼 대신에 유리 등의 기판 위에 코팅된 반도체 박막을 전기를 생산하는 활성층으로 이용하는 태양전지로 결정질 벌크형 태양전지에 비해 전지 두께가 1/100 이하이기 때문에 가격에서 원재료가 차지하는 비중이 작고, 유리와 같은 값싼 기판을 적용할 수 있어 생산단가가 낮다는 장점이 있다. 또한 웨이퍼의 크기 제한으로 인해 전지 면적이 제한되는 결정질 태양전지와는 달리 대면적 구현이 가능하며, 얇기 때문에 단위 radiation flux에 의한 실제 손상이 덜하여 결정질 전지에 비해 우주용 전원으로 적합하다. 그러나 효율이 상대적으로 낮아 동일한 면적에서 생산되는 발전량이 적다는 단점이 있어 효율을 증가시키기 위한 연구가 주로 진행되고 있다.

현재 상용화된 박막 태양전지로는 비정질(amorphous) 또는 미세결정질(microcyrstalline) 실리콘 박막 태양전지, 다결정 실리콘 박막 태양전지, Cu(In,Ga)Se2 박막 태양전지, CdTe 박막 태양전지 등이 있다. 이 가운데 비정질 실리콘 태양전지의 경우, 가장 많은 연구와 개발이 이루어졌으며, 실제 상업적으로도 생산이 이루어지고 있다. 그러나 효율이 비교적 다른 재료에 비해 낮고, Staebler-Wronski 효과라 불리는 광열화 현상에 의해 시간에 따라 효율이 급격히 감소하는 치명적인 문제점을 갖고 있다. CdTe계 태양전지의 경우, 약 16.4%의 높은 변환 효율은 나타내며, 저 가격으로 생산이 가능하고, 안정성 또한 우수하여 First Solar를 비롯한 몇몇 회사에서 양산 중에 있다. Cu(In,Ga)Se2 태양전지(CIS계 태양전지)는 현재까지 박막 태양전지 중 가장 높은 변환효율(~19.2%)을 보이고 있는데, 이는 기존의 벌크 형태의 다결정 실리콘 태양전지의 효율에 근접하는 것이다. 그러나 CIS계 태양전지는 조성제어가 어렵고, 저가격 및 대면적으로 제조하기가 어려운 문제점이 있다. 또한 아직까지 모듈의 효율이 실험실 제작 소면적 태양전지에 비해 낮아 대규모 상업화까지에는 앞으로도 많은 기술개발이 필요한 실정이다.

2-3. 고효율 태양전지

(1) 다층구조 태양전지

단일 접합 태양전지에서 주요 에너지 손실 중 하나는 밴드 갭(band gap) 보다 큰 에너지를 가지는 광자(photon)가 흡수되어 가전자대(valence band)에서 전도대(conduction band)로 천이(transition)된 전하들이 빠르게 전도대 아래 부분으로 이동하면서 열을 발산하는 것이다(그림 3에서 ①).

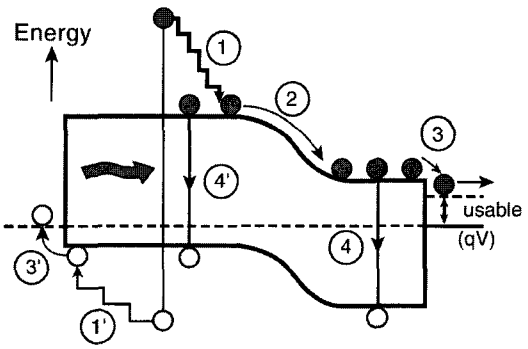
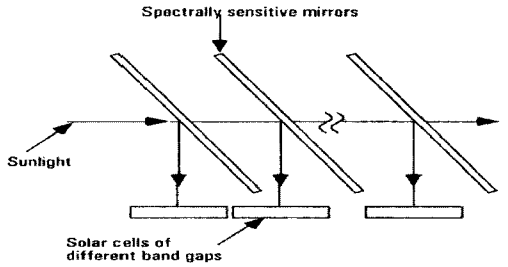
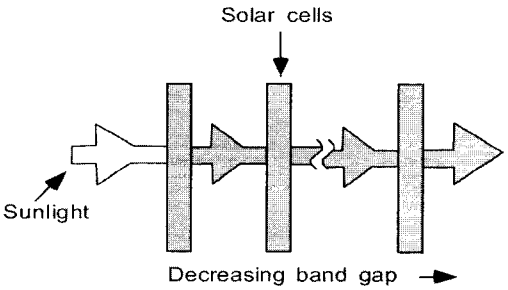


그림 3. 태양전지 손실발생 원인: (1) 격자를 통한 열발생 손실(lattice thermalisation loss); (2) 및 (3) 접합 및 접촉 전위차 손실(junction and contact voltage loss); (4) 재결합에 따른 손실(recombination loss.)

이러한 손실은 빛 흡수에 따른 높은 엔트로피 발생 비율과 관련되며, 에너지 손실을 줄일 수 있는 방법 중 하나는 서로 다른 에너지 범위로 넓은 대역의 태양광 방출 스펙트럼을 세부 분할하고 각 분할에 적합한 태양전지를 이용하여 에너지를 변환하는 것이다. 그림 4에 이러한 스펙트럼 분할의 개념을 나타내었다.



(a) 스펙트럼 분리



(b) 전지의 적층

그림 4. 적층 태양전지의 개념

적층 태양전지(tandem solar cell)는 스펙트럼을 분리하는 구조나 전지를 적층하는 구조로 생각을 할 수가 있다. 이런 생각이 1955년에 최초로 제안되었으나 처음에는 많은 관심을 끌지 못했다. 그러나 1978년 첫 번째로 실험적으로 이러한 개념이 증명되면서 많은 관심을 불러일으켰다. 적층 시스템에 대해서는 효율 상승이 렌즈와 태양 추적장치와 관련된 비용을 상쇄할 수 있느냐가 관심사였다. 스펙트럼의 분할은 다중접합(multi-junction) 구조를 적용함으로써 자동적으로 해결할 수 있는데, 이는 광학적 밴드 갭이 서로 다른 광 흡수층(absorption layer)을 갖는 단위 전지들을 차례로 적층함으로써 광범위한 파장 영역의 빛을 흡수하여 태양전지의 효율을 극대화할 수 있도록 설계, 제작된다. 최근에는 밴드 갭이 약 1.7 eV인 비정실 실리콘 박막 태양전지와 밴드 갭이 약 1.1 eV인 미세결정질 또는 나노결정질(nanocrystalline) 실리콘 박막 태양전가 이중접합(double junction) 구조로 형성되는 "Micromorph" 태양전지가 이상적인 밴드 갭 조합을 이루어 광 스펙트럼을 가장 효과적으로 이용할 수 있고, 직렬연결에 따른 개방전압(open-circuit voltage, Voc)의 증가 및 소자 구조의 최적화를 통한 광열화 현상의 최소화가 가능해 가장 주목받고 있다(그림 5). 특히, 일본의 Kaneka사에서 이에 대한 연구가 가장 활발히 진행되어 소면적 셀에서 15% 정도의 우수한 결과를 발표하고 있다. 표 1은 셀 적층 수에 따른 이론적인 변환 효율과 각 셀의 광 흡수층 에너지 밴드 갭 사이의 관계를 나타낸 것이다.

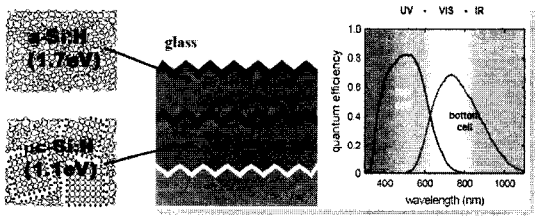


그림 5. 비정질 실리콘/미세결정질 실리콘 이중접합 태양전지 구조 및 top cell과 bottom cell의 스펙트럼 이용 분포

표 1. 셀 적층 수에 따른 이론적인 태양전지 변환효율과 광 흡수층의 에너지 밴드 갭 관계

접합 수	변환효율(%)	에너지 밴드 갭(eV)
1	30	1.3
2	42	1.9-1.0
3	49	2.3-1.4-0.8
4	53	2.6-1.8-.12-0.8
∞	68	-

(2) 핫 캐리어 태양전지

일반적인 단일접합 태양전지에 대한 주요 손실 과정 중 하나는 광 여기된 전하의 운동에너지가 격자(lattice)로 전달되면서 열로 소모되는 손실이다. 이러한 에너지 손실을 줄일 수 있다면 변환 효율이 아주 높은 태양전지를 얻을 수 있을 것이다. 일반적인 태양전지는 전하의 수집이 전하들이 재결합되는 시점에서 일어난다. 핫 캐리

어(hot carrier) 태양전지에서는 전하들이 높은 온도에서 평형상태로 가기 전에 수집이 될 수 있어야 한다. 핫 캐리어들이 열평형상태로 가기 위해서 이동하는 거리는 약 10 nm 정도의 거리이다.

핫 캐리어들을 수집하기 위해서는 소자에 전극을 형성하는 방법이 아주 중요하다. 전극에 존재하는 전하들은 격자의 정해진 온도에서 열적 평형을 이루고 있기 때문에 이러한 전하들과의 상호작용을 최대한 줄여야 한다. 이러한 상호 작용은 전하들을 아주 좁은 에너지 폭을 가진 밴드를 이용하면 줄어들 수 있다. 이것을 가능하게 하는 한 가지 방법은 좁은 전도대와 가전자대를 가지면서 에너지 밴드 갭이 아주 큰 반도체를 사용하는 것이다.

다른 가능성은 양자 우물(quantum well)의 중간에 존재하는 에너지 준위와 일치하는 전하들만 통과시키는 공명 터널링 소자를 사용하는 것이다. 실제로 양자우물 현상을 한 에너지 선택성이 있는 전극을 사용하기 위해서는 전하들이 격자와 열적 평형이 되기 전에 수집될 수 있어야 한다.

(3) 다중밴드 태양전지

태양전지 효율 향상을 위한 하나의 아이디어는 반도체의 금지대역(forbidden gap) 내에 결함으로 인한 에너지 상태를 만들어 주고 이 에너지 상태를 통한 전자의 천이를 이용하여 전지의 빛에 대한 반응도를 증가시키고자 하는 것으로서 밴드 갭 이하의 에너지를 가지는 빛에 대해서도 전지가 반응을 할 수 있게 된다. 하지만 에너지 상태가 금지대역 내에 존재하게 되면 이 재결합 준위를 통하여 전하의 재결합 속도가 증가하는 문제점이 있다. 그러나 이러한 문제점에도 불구하고 약간의 효과를 관찰한 것이 보고되기도 하였다. 최근에는 소자 내에서 전하가 재결합될 때 빛만 발산할 경우 이러한 불순물에 의해서 확실한 효과를 볼 수 있다는 것이 발표되었다. 그림 6에서 큰 에너지의 빛이 에너지가 적게 들어가는 천이에 사용되지 않는다고 가정하면 각각의 천이에 필요한 문턱 에너지 값이 0.7eV, 1.2eV, 1.9 eV일 때 63.2%의 변환효율을 얻을 수 있다. 이 값은 3개의 태양전지가 직렬로 연결되었을 때 한계효율 값인 63.2%와 아주 비슷한 값을 가진다. 효율이 비슷하지만 삼중 밴드의 경우는 하나의 반도체로 변환효율을 얻을 수 있기 때문에 직렬 연결할 필요가 없고 적층 태양전지에 꼭 필요한 스펙트럼 매칭이 필요 없다. 하지만 높은 효율을 얻기 위해서는 높은 에너지의 광자가 낮은 에너지를 요구하는 반응에 낭비되어서는 안된다는 것이다. 이러한 손실을 줄이기 위해서 여러 가지 방법들이 제안되고 있다.

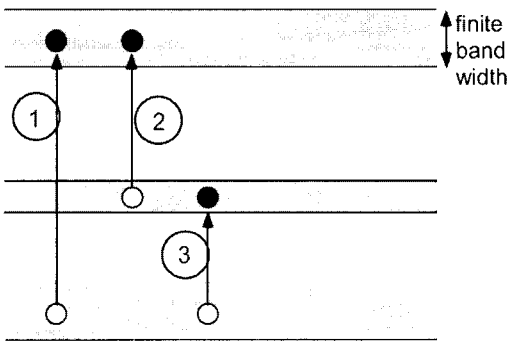


그림 6. 삼중 밴드 태양전지. 중간의 밴드는 불순물 밴드이고 위쪽은 전도대, 아래 쪽은 가전자대이다.

2-4. 나노입자를 이용한 염료감응형 태양전지

염료감응형 태양전지는 TiO2를 주성분으로 하는 반도체 나노입자, 태양광 흡수용 염료고분자, 전해질, 투명전극 등으로 구성되어 있는, 식물의 광합성원리를 응용한 전지이다. 이 전지가 기존의 태양전지와 다른 근본적인 차이점은, 기존의 태양전지에서 태양 에너지의 흡수과정과 전자-정공 쌍이 분리되어 전기의 흐름을 만드는 과정이 반도체 내에서 동시에 일어나는 것에 비해, 태양에너지의 흡수과정과 전하이동 과정이 분리되어 태양에너지 흡수는 염료가 담당하고, 전하의 이동은 전자의 형태로 반도체에서 담당한다는 것이다. 즉, 전형적인 p-n 형의 태양전지와 달리, 염료감응형 태양전지 구조는 전자와 정공 사이의 전하 재결합을 수반하지 않는다. 이것은 전자가 단지 감광제로부터 반도체로 주입되고 정공은 반도체의 가전자대에 형성되지 않기 때문이다. 게다가, 전하 운반은 광자 흡수 위치(감광제)로부터 떨어져 있는 이산화티타늄 막에서 발생한다. 이와 같이 효과적인 전하 분리가 기대된다. 이런 염료감응형 태양전지에서 광자의 전류로의 변환 기구는 자연에서 감광제로서의 클로로필(chlorophyll)기와 세포막(membrane)에서 전하 수송 발생과 같은 광합성을 위한 기구와 유사하다.

염료감응형 태양전지의 기본구조는 그림 7에서 보는 것과 같이 샌드위치 구조 속에, 투명유리 위에 코팅된 투명전극에 접착되어 있는 나노입자로 구성된 다공질

TiO_2, TiO_2 입자 위에 단분자층으로 코팅된 염료고분자, 그리고 두 전극 사이에 있는 50~100μm 두께의 공간을 채우고 있는 산화환원용 전해질 용액이 들어있는 형태를 지니고 있다. 전극은 양쪽을 모두 투명전극을 사용하기도하지만, 일반적으로 에너지효율을 높이기 위하여 태양광이 입사하는 반대쪽 전극은 반사도가 좋은 백금을 사용하고 있다.

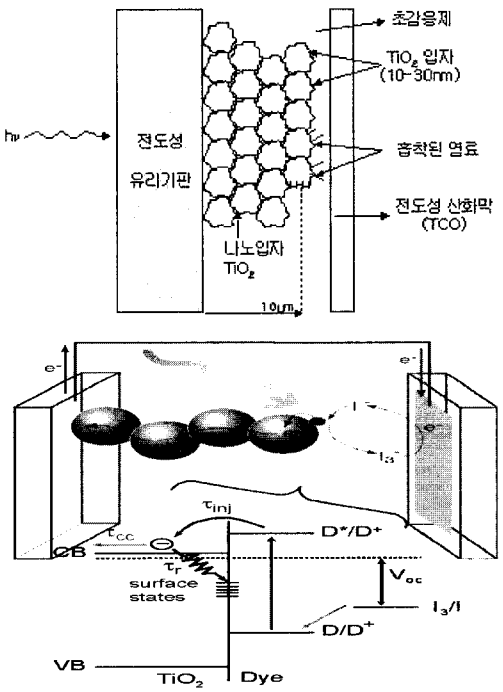


그림 7. 염료감응형 태양전지 구조 및 동작원리

동작원리는 먼저 태양광이 전지에 입사되면 광자가 염료고분자에 의해 흡수된다. 염료는 태양광 흡수에 의해 여기상태로 되고 이때 생성된 전자를 TiO_2의 전도대로 보낸다. 전자는 전극으로 이동하여 외부회로로 흘러가서 전기에너지를 전달하고, 에너지를 전달한 만큼 낮은 에너지 상태가 되어 상대 전극으로 이동한다. 염료는 TiO_2에 전달한 전자 수만큼 전해질 용액으로부터 공급받아 원래의 상태로 돌아가게 되는데, 이 때 사용되는 전해질은 iodide/triodide 쌍으로써 산화환원에 의해 상대전극으로부터 전자를 받아 염료에 전달하는 역할을 담당한다. 이에 따라 전지의 개방전압(open-circuit voltage)는 TiO_2 반도체의 페르미 에너지 준위와 전해질의 산화환원 준위의 차이에 의해 결정된다. 이러한 과정에서 전지의 성능을 좌우하는 중요한 작용들은 다음과 같다.

(가) 염료에 의한 여기전자의 생성 및 TiO_2로의 전자의 투입이 소멸보다 빨리 이루어져야 한다.

(나) 염료로부터 TiO_2로 전자가 투입되는 시간이 전자가 TiO_2에서 생성된 정공과 결합하는 시간보다 짧아야한다. 일반적으로 염료에서 TiO_2로 전자가 투입되는 시간은 나노 초이고, 정공이 여기전자와 결합하기 위해 이동하는 시간은 마이크로 초이므로 큰 비율로 전자-정공의 결합에 의한 손실이 일어나지는 않지만, 이러한 반응이 일어나면 전지의 효율이 나빠지게 된다.

(다) TiO_2의 전도대에 있는 전자가 산화환원 전해질과 결합하지 않아야 한다.

(라) 전자를 전달하여 산화된 염료가 전해질로부터 전자를 받아 다시 환원될 동안에 분해되지 않아야한다. 이 반응은 전지의 수명과 큰 연관을 지니고 있다.

한편, 염료감응형 태양전지는 1991년 스위스의 Grätzel 연구진이 비교적 값이 싼 TiO_2 반도체와 Ru(II) 계열의 염료를 이용해서 10%의 효율로 태양빛을 전기에너지로 바꿀 수 있다는 연구 결과를 발표한 이후, 비정질 실리콘 태양전지에 버금가는 높은 에너지 변환효율과 함께 저렴한 제조 단가로 인하여 학계 및 산업계에 비상한 관심을 모으고 있다. 염료감응형 전지의 효율을 급속히 올릴 수 있게 된 주요 원인 중의 하나는 반도체 표면적의 증가이다. 앞에서도 이야기하였듯이 염료고분자는 단분자층일 때 효율이 높으므로, 태양광의 흡수양은 염료고분자가 코팅된 반도체의 표면적이 넓을수록 크게 된다. 이 때문에 TiO_2의 입자가 작고, 기공도가 높을수록 전지의 효율은 향상되는데, 보통 15-30 nm의 입경을 지닌 것이 주로 이용된다. TiO_2에는 anatase형과 rutile형 두 종류가 있는데, 이중 anatase는 에너지 밴드 갭이 3.2 eV로 높아서 고체상태 태양전지로는 부적합하나 염료감응형에는 이러한 점이 장점으로 작용하여, rutile형보다 널리 사용되고 있다. 염료감응형 전지에 TiO_2가 이용될 때는 2-10 μm의 두께로 충진되어 사용된다. 원리적으로는 두께가 작을수록 유리하나, 태양광의 흡수량을 많게 하기 위해서는 두께가 높은 것이 좋은 상반된 효과가 있으므로, 염료의 종류에 따라 최적 두께가 결정되어진다. 나노크기의 TiO_2를 만드는 방법은 보통 티타늄 알콕

사이드를 산성분위기 하에서 수화시켜 전도성유리 위에 박막형태로 입히고, 수분 동안 450℃에서 수분동안 소결하는 과정이 많이 이용된다. 최근 표면적이 큰 rutile TiO_2의 제조도 가능하게 되어 anatase 못지않은 높은 효율을 지닌 전지도 만들어지고 있다. 이렇게 만든 100nm 이하의 반도체 입자들은 큰 크기의 분말과는 다른 특성을 지니고 있다 이러한 특성으로 염료감응태양전지에서 관심이 있는 것으로는 양자크기효과 (quantum sized effect), 표면부근에서의 매우 작은 전자기장 구배 등이 있다. 현재 염료응형 태양전지의 최고 변환효율은 Florida 대학에서 발표한 15%가 최고이다. 그러나 장기간의 안정성이 아직 검증되지 않은 상태이며, 효율 개선 등의 문제점 등이 남아있다.

2-5. 복합 나노구조형 유기 태양전지

셀레늄을 이용하기 전까지는 빛을 이용한 전자소자는 유기물 반도체를 이용하였다. 1954년 실리콘을 이용한 태양전지가 개발되면서 최근까지 무기물을 이용한 태양전지 연구가 주류를 이루었으나, 최근 반도체 특성을 가지는 폴리머를 이용한 태양전지의 제조가 용이해짐에 따라 다시 많은 연구가 진행되고 있다. 전통적인 무기물 태양전지는 최근에 많은 발전을 이루고 있지만 일부 재료는 부존자원이 충분하지 않고 일부 재료는 가격이 비싸다는 단점이 있다. 태양전지 시장의 95% 이상을 점유하고 있는 실리콘 태양전지는 대량생산에 힘입어 가격이 많이 내려가고 있는 추세에 있지만 재료비가 여전히 비싸고 일부 반도체 공정이 적용되기 때문에 가격감소 추세가 비교적 완만하게 이루어지고 있다. 결정질 실리콘 태양전지를 대체하기 위해서 박막 태양전지에 대한 연구가 진행되고 있지만 변환효율이 낮아서 본격적으로 실용화되지 못하고 일부 용도로 사용되고 있다. 또한 이러한 무기물 태양전지들의 가격이 높은 대표적인 이유는 태양전지들이 고온공정이나 진공공정을 통해서 이루어지기 때문이다. 이러한 무기물 태양전지들이 가지는 한계점을 극복하기 위한 하나의 대안으로 유기물 반도체를 이용한 태양전지 연구가 진행되고 있다. 유기 태양전지는 실리콘 계통의 무기 태양전지에 비해서 많은 장점을 가지고 있다. 그림 8은 복합 나노구조형 유기 태양전지의 구조와 동작원리를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 구조적으로 간단하여 제조 공정이 단순하고, 상온에서 폴리머와 nano-molecule spin cast 등의 방법을 이용하여 active layer를 형성하므로 고온이나 진공작업 등의 많은 비용이 수반되는 공정이 필요하지 않다. 또한, 제조 공정이 대형화에 유리할 뿐만 아니라 반투명하게 제작이 가능하고 플라스틱 기판을 사용하는 경우에 제품을 경량화 할 수 있으며, 플렉시블한 제품제작이 가능하다. 현재 사용되는 유기 태양전지의 문제점인 낮은 효율이나 안정성이 극복된다면 아주 낮은 단가로 태양전지를 제조할 수 있을 것이다. 예를 들면 roll-to-roll 제조 공정을 이용하여 대량으로 태양전지를 제조하는 것도 가능할 것이다.

유기 태양전지를 실용화하기 위해서는 전도성 고분자 재료 개발, 나노입자 개발, 복합 나노구조 형성, 나노입자 분산기술, 전극형성 기술, 반사방지막 형성기술 개발이 선행되어야 하며 이러한 연구를 위해서 많은 인력과 연구비가 투입되고 있다. 다행히 분자 반도체 (molecular semiconductor)는 현재 많이 이용되고 있는 기술 분야이기 때문에 기존의 기술을 태양전지 개발에 활용하고 있다.

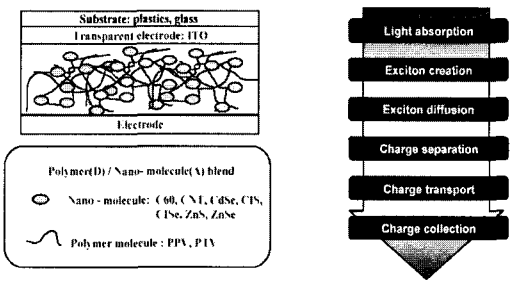


그림 8. 플라스틱 태양전지의 구조와 동작원리

유기 태양전지에 대한 연구는 1992년 미국캘리포니아 산타바바라 대학(UCSB)의 히거 교수팀과 오스트리아 요하네스 케플러 대학의 Sariciftci 교수팀이 전도성 고분자 복합재에서 광여기 전하 이동현상을 발표한 이래 선두 그룹에서 연구하고 있으며, 특히 UCSB의 CPOS (Center for Polymers and Organic Solids)에서 6-7%가 넘는 효율의 유기 태양전지 제조기술을 보유하고 있다. 한편, 영국 캠브리지 대학의 R.H. FRIEND 교수그룹과 미국 프린스턴 대학의 Forrest 교수그룹, 아리조나 대학의 Armstrong 교수 그룹, 그 외 UCLA, MIT, 워싱턴 대학 등이 있고, 스웨덴의 INGANAS 교수그룹, 일본 오사

카 대학의 YOSHINO 교수그룹 등에서 활발히 연구하고 있다. 최근 유기 반도체 재료를 이용한 태양전지가 6%를 넘어서는 효율을 보이면서 상업화의 가능성에 바짝 접근하고 있으며, 이와 때를 같이 하여 세계 각국에서 대규모 자금을 투입하여 집중 육성하고 있는 첨단 연구 분야로 상업화 가능성에 더욱 높아질 전망이다.

전 세계적으로 나노기술에 대한 연구개발이 집중되고 있어서, 복합나노구조형 플라스틱 태양전지의 핵심 기술들이 빠르게 개발될 것이라 판단된다. 저가격 고효율의 복합나노구조형 플라스틱 태양전지 제조 공정들이 개발되고 나아가 양산적용 가능해진다면, 기존의 실리콘 계통의 태양전지가 많이 보급되지 못했던 가장 큰 이유였던 가격경쟁력을 확보할 수 있을 것으로 기대된다. 이에 따라 기존의 발전원들과 경쟁이 가능한 가격과 무공해 발전원으로서의 장점을 바탕으로 태양전지 시장의 급격한 확대에 크게 기여할것이라 기대된다.

2-6. 나노결정 박막 태양전지

최근에는 단결정 기판보다는 얇게 만들 수 있으면서도 생산단가가 싸고 대면적화가 용이한 결정 기판을 이용하는 나노결정 박막 태양전지가 상용화에 적합한 대안으로 제시되고 있다. 이러한 나노결정 박막 태양전지는 상용화도 이루어지고 있다. 박막의 결정입자 크기를 나노 크기로 제한하면 본래의 결정과는 전혀 다른 새로운 성질을 얻을 수 있고 이러한 나노결정 입자들을 초격자(superlattice) 구조로 적층하면 양자효과에 의해서 intermediate band 구조를 구현할 수 있다. 이러한 intermediate band 구조는 입사된 빛을 아주 효율적으로 흡수할 수 있기 때문에 높은 변환효율의 태양전지 제작이 가능하다. 최근에 이러한 intermediate band 구조를 구현하기 위하여 두 가지 방법으로 접근하였다.

첫째는 InP 다중 양자 우물(MQW: Multiple Quantum Well) 구조이다. GaAs, InP는 30% 이상의 고효율 태양전지를 만들 수 있는 가능성을 가지고 있는 재료로서 해외에서 활발히 연구되고 있다. 현재 최고의 효율을 내고 있는 소자는 GaAs를 바탕으로 한 소자에서 나오고 있으나, InP를 이용한 소자 역시 이에 유사한 성능을 보이고 있다. GaAs를 바탕으로 한 소자의 문제점은 GaAs 위에 적층할 때, 다양한 밴드 갭을 갖는 물질을 에픽텍시(epitaxy)로 성장시키는 것이 GaAs-AlGaAs-AlAs의 약 0.5 eV 정도의 스펙트럼 폭을 갖는 반도체 물질로 제한되며(이 경우에도 약간의 스트레인이 발생한다), 그 외의 물질에 대해서는 모두 스트레인을 박막이 받으며 성장해야 하기 때문에 두꺼운 박막의 성장이 어렵다. 이에 반해 InP를 바탕으로 한 화합물 반도체는 InGaAs-InGaAsP-nP로 약 0.8 eV의 스펙트럼을 갖는 격자 정합이 가능한 물질들이 준비되어 있어 MQW 구현 시 박막의 스트레스 문제가 없는 장점을 갖고 있다. InP는 또한 우주선용 태양전지로 사용할 경우 요구되는 고에너지 입자들에 대한 열화 특성이 다른 GaAs, Si에 비해 월등히 우수하기 때문에 내구성 측면에서도 장점을 나타내고 있으며, 전기적인 효율의 측면에서도 GaAs보다 InP가 표면에 전자의 포획이 적기 때문에 표면 재결합이 적어서 보다 높은 효율을 나타낸다. 반면에 InP를 바탕으로 한 소자는 GaAs를 바탕으로 한 소자에 비해 광학적 밴드 갭이 작아 자외광 영역에서의 수집효율이 떨어져서 적외선보다는 자외광이 많은 지상용 소자에 있어서는 GaAs를 바탕으로 한 태양전지에 비해 저조한 특성을 보이는 것으로 나타난다. 따라서 앞으로는 이러한 InP, GaAs의 장점을 혼합한 형태의 태양전지가 선보일 것으로 기대되며, 여기에는 InP 수직공동레이저(VCSEL: Vertical Cavity Surface Emitting Laser)에서 사용하고 있는 InP와 GaAs를 최종 소자단계에서 접합하는 기술이 적용될 것으로 보인다. 경제적인 측면에서 보면, InP, GaAs의 생산단가가 낮아지고 있기는 하나 저가 태양전지의 양산화에 있어서 당분간은 Si 계열의 태양전지가 주류를 이룰 것으로 예상되기 때문에 GaAs나 InP와 같은 화합물 반도체를 이용한 태양전지는 그림 9와 같은 다중접합을 통해 30% 이상의 고효율을 달성하는 방향으로 접근하는 것이 전력 생산 가격 측면에서 기존의 실리콘계 태양전지와 경쟁가능하리라 생각된다.

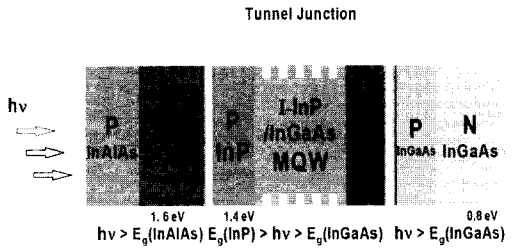


그림 9. InP 양자우물구조를 이용한 다중접합 태양전지의 구조

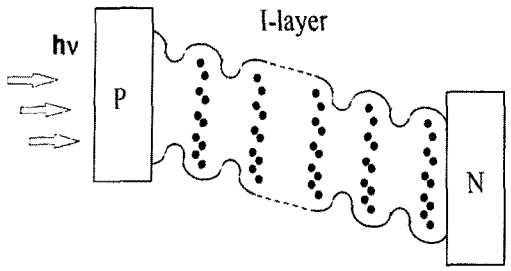


그림 10. 비정질 실리콘 다층막 양자점 태양전지의 밴드 구조

둘째는 다층막 양자점(QD: Quantum Dot) 구조이다. 단결정이나 다결정 실리콘 태양전지에 비해 비정질 실리콘(a-Si), CuInSe2, CdSe, InP, CdTe 등의 박막형 태양전지는 대면적 소자 제작이 용이하고 저가 생산이 가능하기 때문에 고효율과 고신뢰도 문제가 해결된다면 태양광 발전의 실용화에 보다 유리하다. 미국이나 일본의 경우는 비정질 실리콘 계열의 태양전지가 대규모의 태양광 발전소 건설에 실제로 이용되고 있을 정도로 각광을 받고 있다. 그림 10은 비정질 실리콘 다층막 양자점 태양전지의 밴드 구조를 나타낸 것이다. 그림과 같이 각 단위 층의 계면들은 연속적으로 수소 경사(grading)가 이루어져 있으면서 강하게 수소 희석된 단위층 안에 수 나노 크기의 양자점이 함유되어 있으면 비정질 실리콘에 근접하는 광흡수 능력과 미결정 실리콘(microcrystalline silicon)과 비슷한 빛 조사에 대한 우수한 준안정화 특성을 지닌다.

III. 나노 태양전지 특허 동향

3-1. 나노 태양전지 특허출원 동향

나노 태양전지 관련 기술 특허출원은 1976년 미국에서 출원되기 시작하여, 미국 특허 중심으로 80년대 말까지 적은 수의 나노 태양전지 관련 기술의 특허가 출원되기 시작하여, 1990년 초반부터 중반까지 미국과 PCT 특허 중심으로 1-3건의 특허가 출원되었으며, 2000년대 초반부터 급격한 특허출원 증가세를 보이고 있다. 최근 대학을 중심으로 태양전지의 고효율화 개술개발과 더불어 2000년대 초반 대량의 특허 출원이 이루어지고 있으며, 2000년부터 2002년까지 한국, 미국, PCT의 출원 연평균 증가율은 각각 35.7%, 54.9%, 63.0%로 빠른 성장세를 보이고 있다.

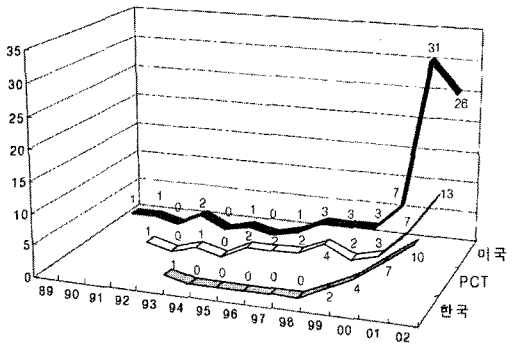
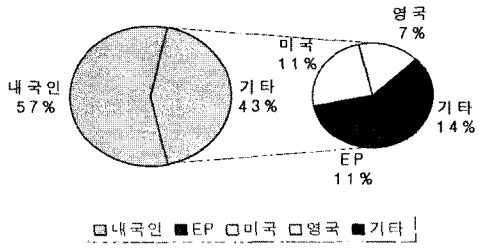


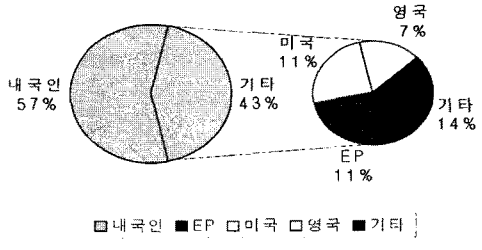
그림 11. 나노 태양전지 관련 기술 연도별 특허출원 동향(출원일 기준, 2004년 5, 6월에 공개될 2002년 출원 건 미포함)

3-2. 국적별 특허출원 동향

출원인 국적별 특허출원 동향은 한국의 경우 내국인을 제외하고 유럽과 미국 출원이 대부분을 차지하였고, 미국의 경우 내국인 다음으로 대만이 가장 많은 출원을 하였고, 다음으로 독일, 일본, 한국, 영국, 스웨덴 순으로 나타났다.



(a) 한국

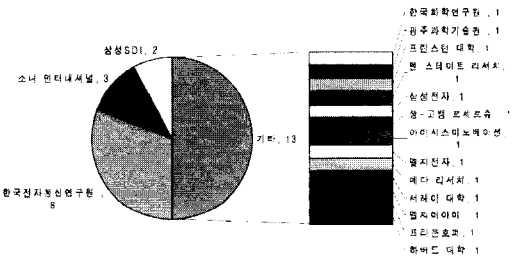


(b) 미국

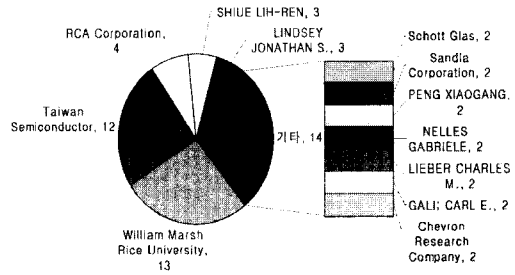
그림 12. 출원인 국적별 특허출원 동향

3-3. 주요 출원인별 특허출원 동향

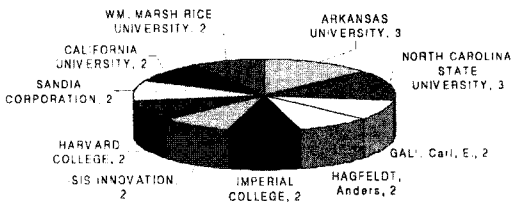
주요 출원인 동향을 살펴보면, 한국의 경우 한국전자통신연구소가 8건으로 가장 많은 출원을 하였고, 소니 인터네셔널 3건, 삼성 SDI 2건 등의 순으로 나타났고, 미국의 경우 William Marsh Rice University가 13건, Taiwan Semiconductor가 12건으로 가장 많은 출원을 하였고, PCT 출원의 경우 Arkansas University 3건, North Carolina State University 3건, Imperial College 2건, ISIS Innovation 2건, Harvard College 2건, Sandia Corporation 2건, California University 2건, William Marsh Rice University 2건 등으로 나타났다.



(a) 한국



(b) 미국



(c) PCT

그림 13. 주요 출원인 특허출원 현황

Ⅳ. 결론

태양광 발전의 실용화는 이미 구미 선진국을 중심으로 현재 활발하게 전개되고 있다. 미국은 정부의 주도로 대규모 태양광 발전소를 계속하여 증설하고 있으며, 또한 산업체는 태양전지 생산을 위한 새로운 공장의 신축 및 생산설비의 확장을 통하여 생산량을 지속적으로 늘려가고 있다. 전 세계 태양전지 시장은 1998년 이후 연평균 35% 이상으로 폭발적으로 증가하고 있다. 2003년도 시장은 742MW로 약 70억불 이상의 시장으로 성장하였고 2010년에는 200~300억불의 시장을 형성할 것으로 기대되고 있다. 이제 태양전지는 에너지원으로서 사용하느냐 마느냐 문제가 아니라 얼마나 빨리 세계의 에너지 문제를 해결할 수 있는 주요 대안으로 성장하느냐의 문제가 되었다. 아직은 기존의 주요 에너지원에 비해서 생산량이 적은 관계로 생산단가는 훨씬 비싸다는 단점에도 불구하고 여러 가지 장점으로 인해서 시장이 계속 증가하고 있다. 시장의 성장에 따라서 발전단가가 계속 내려가고 기술개발 경쟁이 가속화되면서 또 시장이 성장하는 시너지 효과를 보여 주고 있다.

한편, 최근 태양전지 분야의 기술이 급격히 발전함에 따라 전지 변환효율의 한계성에 대한 인식이 명확해지면서 여러 가지 해결 방안이 제시되고 있는데, 주로 한계 기술을 극복하기 위한 중요한 기술들이 나노 기술과 밀접한 관련이 있으며, 차세대의 에너지 문제를 해결하기 위한 대안으로서 나노기술을 이용한 태양전지의 연구개발이 추진되고 있다. 이러한 나노기술은 20세기 말 나노미터 수준의 극미세 영역에서 새로운 양자현상과 우수한 특성이 발견되면서 나타난 새로운 부문으로 정보통신, 의약, 소재, 환경 및 에너지 등의 분야에서 21세기를 선도해 나아갈 미래 과학기술로 각광받고 있다. 그 가운데에서도 특히 나노기술을 이용한 고효율 저가격 태양전지의 연구개발은 세계 에너지 문제와 지구환경문제 해결에 커다란 공헌을 할 것으로 기대되고 있다.

참고문헌

[1] 태양전지, 전자정보센터, 2007.
[2] 고효율 나노태양전지, Nano Weekly, Vol. 189, 2006.
[3] PHOTON International, 2007. 3.

[4] A. Goetzberger, C. Hebling, H.W. Schock, "Photovoltaic materials, history, status and outlook", Materials Science and Engineering B 40, 2003
[5] M. Taguchi, K. Kawamoto, T. Baba, H. Sakata, M. Morizane, K. Uchihashi, N. Nakamura, S.Kiyama, O. Oota, " HIT TM Cells high efficiency crystalline Si cell with novel structure", progress in Photovoltaics, Vol.8, p.503, 2000.
[6] S.W. Glunz, "New concepts for high-efficiency silicon solar cells", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 90, p.3276, 2006.
[7] L.L. Kazmerski, "Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview", Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol. 150, p.105, 2006.
[8] M.A. Green, "Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond", Physica E, Vol.14, p.65, 2002.
[9] De Vos, "Detailed Balance Limit of the Efficiency of Tandem Solar Cells", J. Phys. D: Appl. Phys., Vo. 13, p.839, 1980.
[10] 나노태양전지, 한국과학기술정보연구원, 2003.
[11] W. Shockley, H.J. Queisser, J. Appl. Phys. Vol. 32, p.510, 1961.
[12] A. Marti, G.L. Araujo, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol.43, p.203, 1996.
[13] R.T. Ross, A.J. Nozik, J. Appl. Phys., Vol.53, p.3813, 1982.
[14] P. Wurfel, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol.46, p.43, 1997.
[15] A. Luque, A. Marti, Phys. Rev. Lett., Vol.78, p.5014, 1997.
[16] M.A. Green, Mater. Sci. Eng. B, Vol.74, p.118, 2000.
[17] Y. V. Pleskov, Solar Energy Conversion. A photoelectrochemical Approach, Springer Verlag, Berlin heidelberg, 1990.
[18] Y.-C. Shen, H. Deng, J. Fang, Z. Lu, "Co-sensitization of microporous TiO_2 electrodes with dye molecules and quantum-sized semiconductor particles", Physicochemical and Engineering Aspects, Vo. 175, p.135, 2000.
[19] 나노 태양전지 특허출원동향 보고서, 전자정보센터, 2004

저자소개

이재형 (Jaehyeong Lee)

1991 성균관대 전기공학과 공학사
1994 성균관대전기공학과 공학석사
1998 성균관대 전기공학과 공학박사

2003~2005 군산대 전자정보공학부 조교수
2005~현재 군산대학교 전자정보공학부 조교수
※관심분야 : 반도체 소자 및 공정, 신재생에너지