

# CIGS 화합물 반도체 박막태양전지 현황

영남대학교 디스플레이화학공학과 전 찬 옥

## 1. 서론

태양전지(Solar Cell 또는 Photovoltaic Cell)는 태양광을 직접 전기로 변환시키는 태양광발전의 핵심소자이다. 예로서 그림 1과 같이 반도체의 pn접합으로 만든 태양전지에 반도체의 금지대폭(Eg : Band-gap Energy)보다 큰 에너지를 가진 태양광이 입사되면 전자-정공 쌍이 생성되는데, 이들 전자-정공이 pn 접합부에 형성된 전기장에 의해 전자는 n층으로, 정공은 p층으로 모이게 됨에 따라 pn간에 기전력(광기전력 : Photovoltage)이 발생하게 된다. 이 때 양단의 전극에 부하를 연결하면 전류가 흐르게 되는 것이 동작원리이다.

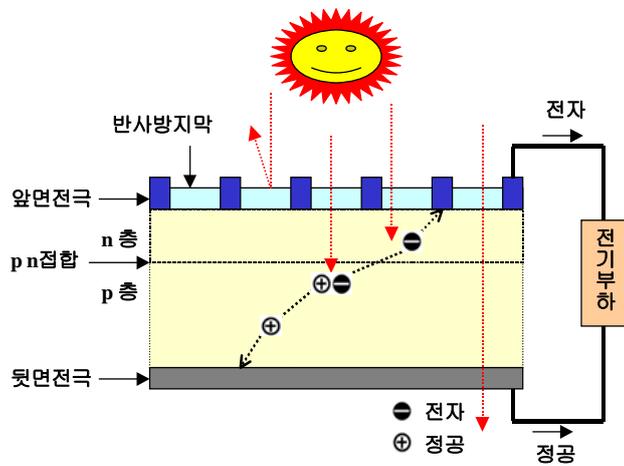


그림 1. 태양전지 구조

1980년대 이후 태양전지 제조에 가장 먼저 사용된 반도체 재료가 단결정실리콘이다. 현재 태양전지 시장에서 차지하는 비중이 이후 많이 떨어지긴 하였지만 현재로서도 시장, 특히 대규모 발전시스템 분야에서 가장 널리 이용되고 있다. 이는 단결정실리콘으로 만든 태양전지의 효율이 기타 재료로 만든 태양전지에 비해 변환효율이 높기 때문이다. 반면에 가격은 아직 높은데, 그 해결방안으로 보다 저급의 실리콘을 이용하는 방법, 대량생산 및 공정 개선에 의한 방법 등이 시도 또는 계획되고 있다. 다결정실리콘 태양전지는 원재료로 저급의 실리콘 웨이퍼를 사용하는데, 따라서 효율은 단결정실리콘에 비해 낮은 반면 가격은 싸다. 그리고 이용분야도 주택용 시스템 등이 주 대상이다.

단결정 및 다결정실리콘은 bulk 상태의 원재료로부터 태양전지를 만들기 때문에 원재료비가 비싸고, 공정 자체가 복잡하여 가격의 절감측면에서는 한계가 있을 수밖에 없다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 방안으로 기판의 두께를 혁신적으로 줄이는 기술, 또는 유리와 같이 값싼 기판위에 박막형태의 태양전지를 증착시키는 기술이 주목을 받고 있다. 기존의 박막 제조공정을 이용할 경우 보다 값싼 방법으로 태양전지의 대량생산이 가능하기 때문이다.

박막 태양전지 중 가장 처음으로 개발된 것이 비정질실리콘으로 기존 결정질실리콘 태양전지의 약 1/100에 해당하는 두께만으로도 태양전지의 제조가 가능하다. 하지만 결정질

실리콘 태양전지에 비해 효율이 낮고, 특히 초기 빛에 노출될 경우 효율이 급격히 떨어지는 단점이 있다. 따라서 대규모 발전용으로는 사용되지 못하고, 시계, 라디오, 완구 등 소규모 가전제품의 전원용으로 주로 사용되고 있었는데, 최근 효율의 향상과 함께 초기 열화현상을 최소화할 수 있는 다중접합 구조의 비정질실리콘 태양전지의 개발과 함께 일부 전력용으로 이용이 되기 시작하였다.

뒤이어 출현한 박막 태양전지가 CdTe, CuInSe<sub>2</sub> 계의 화합물반도체를 소재로 한 것이다. 비정질실리콘에 비해 효율이 높고, 또한 초기 열화현상이 없는 등 비교적 안정성이 높은 태양전지로 현재 CdTe는 대규모 전력용으로 사용을 위한 실증시험 중에 있다. CuInSe<sub>2</sub>는 실험실적으로 만든 박막 태양전지 중에서 가장 높은 변환효율을 기록하고 있는데, 아직까지 파일럿 생산단계로 대량생산단계에까지는 이르지 못하고 있다. 이들 박막 태양전지는 전력용으로 사용되기까지에는 앞으로도 더 많은 연구개발이 필요할 것으로 예상되고 있다.

## 2. CIGS 박막태양전지의 특징

CuInSe<sub>2</sub>로 대표되는 I-III-VI<sub>2</sub>족 Chalcopyrite계 화합물반도체는 직접천이형 에너지밴드갭을 가지고 있고, 광흡수계수가  $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 로 반도체 중에서 가장 높아 두께 1~2  $\mu\text{m}$ 의 박막으로도 고효율의 태양전지 제조가 가능하고, 또한 장기적으로 전기광학적 안정성이 매우 우수한 특성을 지니고 있다. 따라서 현재 사용되고 있는 고가의 결정질실리콘 태양전지를 대체하여 태양광발전의 경제성을 획기적으로 향상시킬 수 있는 저가, 고효율의 태양전지 재료로 부각되고 있다. CuInSe<sub>2</sub>는 밴드갭이 1.04 eV로 이상적인 밴드갭 1.4 eV를 맞추기 위해 In의 일부를 Ga으로, Se의 일부를 S로 치환하기도 하는데, 참고로 CuGaSe<sub>2</sub>의 밴드갭은 1.6 eV, CuGaS<sub>2</sub>는 2.5 eV이다. In의 일부를 Ga으로, Se의 일부를 S으로 대체한 오원화합물은 CIGSS [Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)(Se<sub>y</sub>S<sub>1-y</sub>)<sub>2</sub>]로 표기되는데, 대표적으로 이들을 CIS, CIGS로 표기하기도 한다. 장점 중의 하나인 장기적 신뢰성의 경우 1988년 11월에 시작한 미국 NREL(National Renewable Energy Laboratory)의 장기 옥외 시험결과 10년 이후에도 효율의 변화가 없는 것으로 나타난 바 있다.

CuInSe<sub>2</sub> 화합물반도체 박막태양전지는 1980년대 미국 Boeing사가 기존의 단결정실리콘(20 W/kg) 태양전지를 대체할 수 있는 우주용의 경량 고효율 태양전지로 처음 연구되었을 만큼 효율이 높고 안정성이 우수한데, 우주용 태양전지에서 가장 중요한 요소인 단위중량당의 발전량이 현재 단일접합에서도 약 100 W/kg으로 기존의 Si이나 GaAs 태양전지의 20~40 W/kg에 비해 월등히 우수하다. 또한 1980년대 말부터는 저가 고효율의 지상발전용 박막태양전지를 목표로 선진국에서 집중적으로 기술개발이 추진되고 있는데, 밴드갭 1.2 eV의 단일접합 CuInGaSe<sub>2</sub> 태양전지에서 최고 변환효율 19.2% 달성하여 기존 웨이퍼 형태의 다결정실리콘 태양전지의 최고효율(19.8%)에 근접하고 있다.

이러한 박막 태양전지의 장점을 활용하여 Tandem구조 내지는 다층구조로 변환효율의 초고효율화를 달성하고 공정 측면에서도 나노 기술 등의 접목을 통하여 저가화가 달성되면 화력발전 등 기존 발전방식과 전력시장에서 충분히 경쟁할 수 있고, 장차 우주용 태양전지로도 그 활용도가 크게 기대된다.

### 3. 구조 및 제조 공정

CIS를 광흡수층으로 하는 태양전지의 구조는 그림 2와 같다. 일반적으로 유리를 기판으로 5개의 단위 박막-배면전극, 광흡수층, 버퍼층, 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 일정한 간격으로 직열연결이 되도록 패터닝한다.

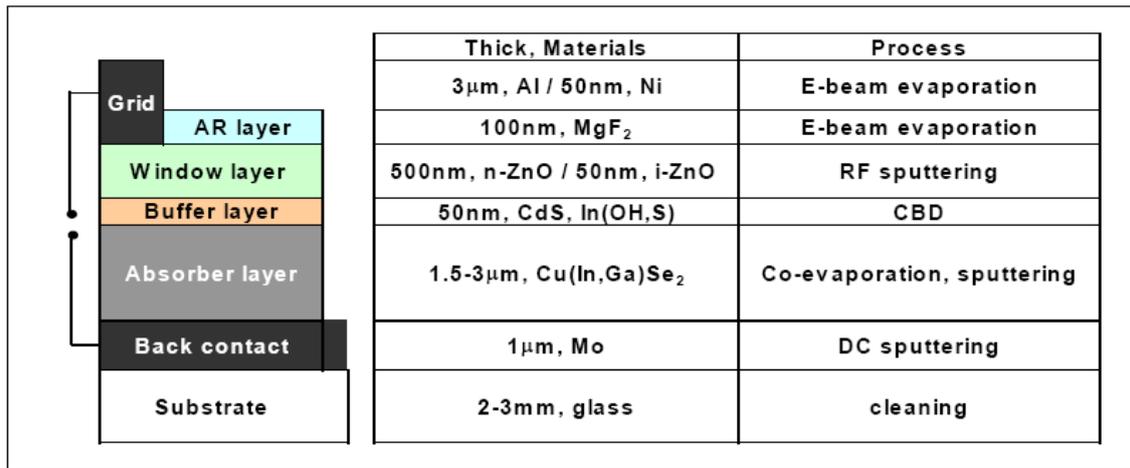


그림 2. CIS계 태양전지 기본구조

**기판** : 기판의 재질로는 일반적으로 유리가 사용되고 있다. 그 밖에 알루미늄과 같은 세라믹 기판, 스테인레스 스틸, Cu tape 같은 금속 기판, 폴리머 등도 사용이 가능하다. 유리기판으로 값싼 소다회 유리(sodalime glass)를 사용한다. 미국 NREL이 기록한 19.2%의 변환 효율도 소다회 유리를 기판으로 사용한 것이다. 그 밖에 Polyimide와 같은 유연성 있는 고분자 재질이나 스테인레스 박판 등도 기판으로 사용될 수 있다.

**배면전극** : Ni, Cu를 배면전극으로 시도된 바가 있으나 Mo이 가장 광범위하게 사용된다. 이는 Mo이 가진 높은 전기전도도, CIGS에의 오믹 접합, Se 분위기 하에서의 고온 안정성 때문이다. Mo 박막의 제조는 DC 스퍼터링 가장 널리 이용되고 있다. Mo 박막은 전극으로서 비저항이 낮아야 하고 또한 열팽창계수의 차이로 인하여 박리현상이 일어나지 않도록 유리기판에의 점착성이 뛰어나야 한다.

**버퍼층** : CIS 태양전지는 p형 반도체인 CuInSe<sub>2</sub> 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 버퍼층이 필요하다 현재 가장 높은 효율의 태양전지에 사용되고 있는 것은 CdS이다. CdS 박막은 CBD(Chemical Bath Deposition) 방법을 사용하여 두께 약 500 Å 정도의 박막으로 형성한다. CdS박막은 2.46 eV의 에너지 밴드갭을 가지며, 이는 약 550nm의 파장에 해당한다. CdS박막은 n형 반도체이며, In, Ga, Al 등을 도핑함으로써 낮은 저항값을 얻을 수 있

다. CBD 방법에 있어 증착되는 CdS막의 특성을 결정하는 가장 중요한 변수로는 증착온도, 용액의 pH, 막의 두께 등이다. CBD법이란 용액 내에 적정량의  $Cd^{2+}$ 와  $S^{2-}$ 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 화학 공정을 이용하는 점이다. 그 대안으로 물리적 박막공정으로 제조 가능한  $In_xSe_y$  을 사용하기도 한다.

**광흡수층** : 초기에 사용한 삼원화합물인  $CuInSe_2$ 는 에너지밴드갭이 1.04 eV로 단락전류는 높으나, 개방전압이 낮아 높은 효율을 얻을 수 없었다. 현재 개방전압을 높이기 위해  $CuInSe_2$ 의 In의 일부를 Ga원소로 대체하거나 Se를 S로 대체하는 방법을 사용하고 있다.  $CuGaSe_2$ 는 밴드갭이 약 1.5eV로 Ga이 첨가된  $Cu(In_xGa_{1-x})Se_2$  화합물 반도체의 밴드갭은 Ga 첨가량에 따라 조절이 가능하다. 하지만 광흡수층의 에너지밴드갭이 클 경우 개방전압은 증가하지만, 오히려 단락전류가 감소하므로 Ga의 적정한 함량조절이 필요하다. 이와 같이 CIS 박막은 다원화합물이기 때문에 제조공정이 매우 까다롭다. 물리적인 박막제조방법으로는 증발법, 스퍼터링 + 셀렌화, 화학적인 방법으로는 전기도금 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 동시증발법으로서 출발물질로 4개의 금속원소-Cu, In, Ga, Se-를 사용한 것이다. 기존의 물리적 및 화학적 박막 제조법과는 달리 Mo 기판 위에 나노크기의 입자(분말, 콜로이드 등)를 합성하고 이를 용매와 혼합하여 스크린프린팅, 반응소결시켜 광흡수층을 제조하는 공정도 가능하다.

**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 eV이고, 약 80 % 이상의 높은 광투과도를 가진다. 또한 Al이나 B 등으로 도핑하여  $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$  이하의 낮은 저항값을 얻을 수 있다. B를 도핑하기도 하는데, 근적외선 영역의 광투과도가 증가하여 단락전류를 증가시키는 효과가 있다. ZnO박막은 RF 스퍼터링방법으로 ZnO 타겟을 사용하여 증착하는 방법과, Zn 타겟을 이용한 반응성 스퍼터링, 그리고 유기금속화학증착법 등이 현재 사용되고 있다. 전기광학적 특성이 뛰어난 ITO 박막을 ZnO 박막 위에 증착한 2중구조를 채택하기도 한다. 최근에는 CdS 박막 위에 우선 도핑하지 않은 i형의 ZnO박막을 증착한 다음, 그 위에 낮은 저항을 가진 n형의 ZnO 박막을 증착하여 태양전지의 효율을 개선하는 방법이 널리 이용되고 있다.

**반사방지막, 그리드 전극** : 태양전지에 입사되는 태양광의 반사 손실을 줄이면 약 1% 정도의 태양전지 효율 향상이 가능하다. 반사방지막의 재질로는 보통  $MgF_2$  가 사용되는데, 물리적인 박막 제조법으로 전자빔증발법이 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 요구된다.

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

#### 4. 국외 개발현황

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. 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 2003년에 최고 기록인 19.2%를 달성하였다. 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. 제조방법에 있어 약간의 차이는 있으나 최고의 효율은 위에서 설명한 금속 원소의 동시증발법 (co-evaporation)으로 얻은 것이었다. 그러나 아직까지 모듈의 효율이 실험실 제작 태양전지의 효율에 비해 많이 낮아 대규모 상업화까지는 앞으로도 많은 기술개발이 필요한 실정이다.

#### 5. 국내 개발현황

한국에너지기술연구원이 KAIST, 서울대학교의 연구팀과 공동으로 모든 단위 박막을 형성할 수 있는 장치를 구축하여 3단계 동시증발법 공정으로 실험실에서 소면적 태양전지에서 효율 15.4%를 달성한 바 있다. 그리고 이원화합물의 동시증발에서는 효율 13.4%를 달성하였다. 그리고 동시스퍼터링에 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. 나노분말을 이용한 CIS 태양전지 연구 및 탠덤구조에 대한 기초 연구가 수행 중에 있다. 일부 대학교에서 단일접합용 태양전지 소재 및 제조 공정에 대한 기초연구가 추진되고 있으나, 다중접합에 대한 연구실적은 아직 없다. Cd-free 버퍼층 재질로  $In_x(OH,S)_y$  박막을 이용 10 %의 변환효율을 달성하였다.

#### 6. 기술상의 문제점 및 향후 방향

위에서 언급한 바와 같이 소면적 태양전지의 효율이 다결정 실리콘 태양전지의 최고효율에 근접할 정도로 높은데 비해 대면적 모듈의 효율이 낮은 가장 근본적인 이유는 우선 공정자체가 매우 복잡하고 엄밀한 제어를 필요로 하기 때문에 장치의 대형화가 어렵다는 것이다. 앞으로의 저가, 고효율화, 대면적화를 통한 상업화 기술 확보를 위해 많은 연구가 필요한 실정이다.