CIGS 박막 태양전지 기술 및 시장 동향

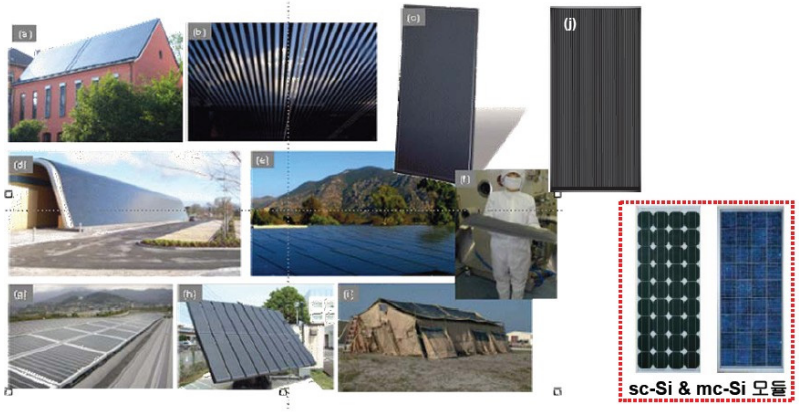
김재웅
한국생산기술연구원
광에너지융합그룹
연구원

김호성
한국생산기술연구원
광에너지융합그룹
수석연구원

정채환
한국생산기술연구원
광에너지융합그룹
수석연구원

개 요

Cu(In,Ga)Se_2(CIGS)는 직접 천이형 물질로 흡수계수가 높아 얇은 박막으로도 고효율의 태양전지를 제조할 수 있으며 열적 안정성이 뛰어나 박막 태양전지 중 가장 각광받고 있다. 독일의 ZSW에서는 유리 기판을 이용한 소면적 태양전지에서 21.7% 효율을 달성한 바가 있으며 스위스의 EMPA에서는 poly-imide 기판을 이용하여 20.4%의 변환 효율을 달성한 바가 있다. 또한 조성조절을 통해 1.0~2.0eV까지 밴드갭 조절이 용이해 tandem 형 태양전지 구현에도 유리하다. CIGS 태양전지에 사용되는 기판을 유리 대신 가볍고 휘어지는 기판을 사용할 경우 건물, 자동차, 레져, 군사용등 다양한 분야에 적용이 가능할 것으로 예상된다. 그림 1은 CIGS 태양광 모듈의 설치 사례 및 적용사례이다.



(a) 13 kWp 모듈(Wurth Solar)
(b) 차양식 50% 반투명 CIGS 모듈 (Wurth Solar)
(c) 60X120 CIGS module (Wurth Solar)
(d) 85 kWp BIPV (Shell Solar)
(e) 245 kWp CIGSS (Shell Solar)
(f) 스테인레스 스틸 기판 CIGS (Matsushita Electric)
(g) 70 kWp 시스템 (HONDA)
(h) 30WX20 CIGS 모듈 (Showa Shell)
(i) 천막용 CIGS 모듈 (Global Solar)
(j) 80 W (Shell Solar, 독일)

그림 1. CIGS 태양광 모듈의 설치 및 적용 사례

CIGS 박막 태양전지의 역사

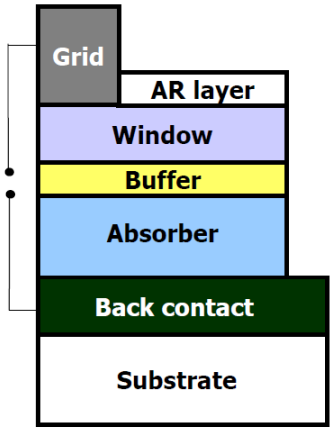
CIGS 박막 태양전지는, 1953년 H. Hahn에 의해 처음으로 $CuInSe_2$(CIS) 결정이 합성되어 연구가 시작되었으며, Bell 연구소에서 1974년에 처음으로 CIS태양전지 형태의 구조가 제안되었다. 이후 1976년 University of Main의 L. Kazmierski에 의해 p type $CuInSe_2$와 n type CdS 이종접합 태양전지가 개발되었고, 1980년대에 Boeing에서 Ga을 이용한 동시 증발법을 이용하여 10% 이상의 효율을 달성하였다. 1993년 Na에 의한 효율 향상이 확인되었으며, 1990년대 들어서 미국의 NREL을 비롯한 많은 연구그룹에 의해 효율이 향상 되었다. 2000년대 들어서면서 기업체에 의한 연구개발 및 투자가 활성화 되고 있다. 하지만 제조공정이 정형화 되지 않고 실리콘 태양전지의 가격이 하락함에 따라 시장 성장이 둔화되고 있는 실정이다.

CIGS 박막 태양전지 제조 기술

그림 2는 CIGS 박막 태양전지의 구조 및 소재와 대표적인 공정을 보여준다. CIGS 태양전지의 구조는 기판 위에 Mo 후면전극, CIGS 광흡수층, CdS 버퍼층, ZnO 투명전극, Al 상부 전극으로 이루어져 있다. 각 층별로 목적과 저가화를 위해 다양한 물질이 함께 연구되고 있다.

기판 및 전극

기판으로는 보통 Na이 첨가되어 있는 soda-lime glass를 사용한다. 이는 기판내에 존재하는 Na과 K이 태양전지의 효율을 증가시키기 때문이며 Na과 K이 함유되어있지 않은 기판을 사용할 경우 별도의 방법으로 이러한 물질을 도핑시켜 주기도 한다. 유연기판의 경우 stainless steel, Mo, Ti Al 등의 철강소재를 비롯해 poly-imide와 같은 고분자 물질을 많이 사용한다. 이러한 기판 선정 시 가장 먼저 고려되어하는 점으로 공정 온도를 꼽을 수 있다. CIGS 흡수층은 500℃이상의 고온에서 결정성이 우수하게 나타나 태양전지의 특성이 향상되는 것으로 보고되었다. 또한 반응성이 강한 Se의 영향으로 인해 내화학성이 고려되어야 하며 Mo 후면전극과의 부착력으로 인한 박리 현상을 방지하기 위해 열팽창 계수가 고려되어야 한다. Stainless steel 기판의 경우 Fe, Ni 등의 불순물 확산으로 인해 태양전지의 특성이 저하되는 것을 방지한기 위해 SiOx, Al_2O_3 등 별도의 확산 방지막을 필요로 한다. 후면전극으로는 주



Thick, Materials	Process
3 μm, Al / 50nm, Ni	E-beam evaporation
100nm, MgF_2	E-beam evaporation
500nm, n-AZO / 50nm, i-ZnO (BZO, GZO)	RF sputtering (MOCVD)
50nm, CdS (Cd-free $Zn(O,S,OH)_x$,In(OH)S)	CBD
2-3 μm Cu(In,Al,Ga)(Se,S) (Wide bandgap, CZTS)	Co-evaporation (Sputtering + Selenization, Sulphurization)
1 μm, Mo	DC sputtering
2-3mm, SLG (Sus, Ti, Polymide)	Cleaning

그림 2. CIGS 박막 태양전지의 구조 및 각 층에 사용되는 소재와 공정

로 Mo을 사용하는데 이는 CIGS 흡수층과의 접착력이 우수하며 ohmic contact 형성이 잘 되기 때문이다. 두께는 약 500~1000nm로 보통 DC sputtering 방법을 이용하여 제조한다.

CIGS 흡수층

CIGS 흡수층을 제조하는 방법은 아직 정형화 되어 있지 않아 다양한 방법이 시도 되고 있다. 이러한 제조 방법은 크게 진공 방법과 비진공 방법으로 구분되어지며 진공 방법으로는 동시 진공 증발법과 스퍼터를 이용한 2단계 공정이 있다. 비진공 방법으로는 나노 파티클을 이용한 방법과 전기 도금법을 이용한 방법으로 나눌 수 있다.

동시 진공 증발법

동시 진공 증발법은 1982년 미국의 보잉사에서 개발된 방법으로 4개의 effusion cell 또는 Knudsen cell을 이용하여 Cu, In, Ga, Se 각각의 원소를 동시에 증발 시켜 고온의 기판에 증착하여 박막을 형성하는 방법이다. 이방법의 경우 각각의 원소를 독립적으로 제어 할 수 있어 조성 조절이 용이하여 고효율의 태양전지를 제조하는데 유리하다. 현재 ZSW를 비롯한 모든 CIGS 태양전지의 최고효율은 동시 진공 증발법을 이용하여 제조된 태양전지에서 기록 중이며 특히 NREL에서 고안된 3-stage process는 CIGS 태양전지의 효율을 증가시키는데 많은 기여를 하였다. 하지만 동시 증발법의 경우 효율은 높으나 대면적화에 불리해 양산화에 큰 장애요인이 되고 있다. 유연기판을 이용한 태양전지의 경우 소면적으로 상용화가 가능하기 때문에 양산을 통해 제품으로 출시되고 있다. 현재 이러한 동시 증발법은 GSE, FILSOM, Solar Flex 등의 기업에서 양산하여 상용화 중에 있다. 그림 3은 연구용으로 사용되는 장비의 동시 진공 증발 시스템의 계략도이며 그림 4는 독일의 Wuerth Solar의 동시 진공 증발법을 이용한 제조 공정으로 Cu, In, Ga, Se의 각 원소를 하향식 선형 증발원을 이용하여 흡수층제조를 하고 있다.

스퍼터를 이용한 2단계 공정

스퍼터를 이용한 2단계 공정은 미국의 ARCO Solar에서 처음 개발된 방법으로 첫 번째 공정에서 Cu, In, Ga의 금속 원소를 스퍼터 방법을 이용하여 증착하여 전구체를 제조한 후 두 번째 공정에서 Se이 포함된 가스를 이용하여

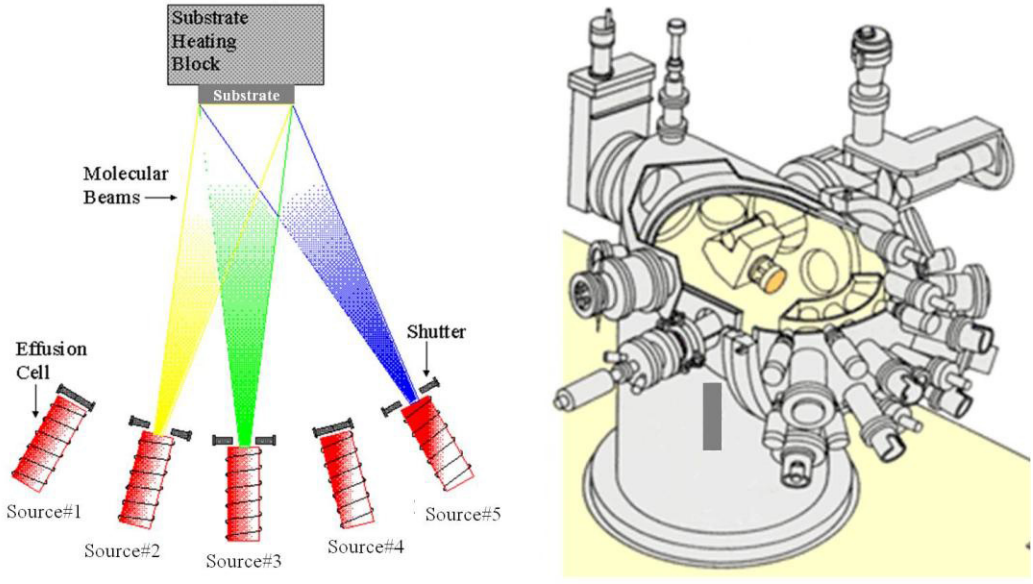


그림 3. 연구용 동시 진공 증발 시스템 계략도

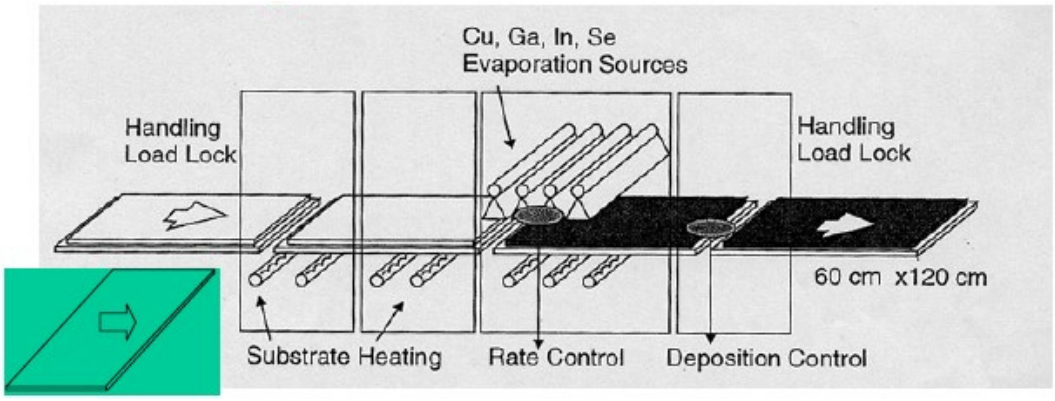


그림 4. Wurth Solar의 선형 증발원을 이용한 동시 진공 증발 제조 공정(Ref. K. Kushiya, Showa Shell Sekiyu K.K, Busan, 2006)

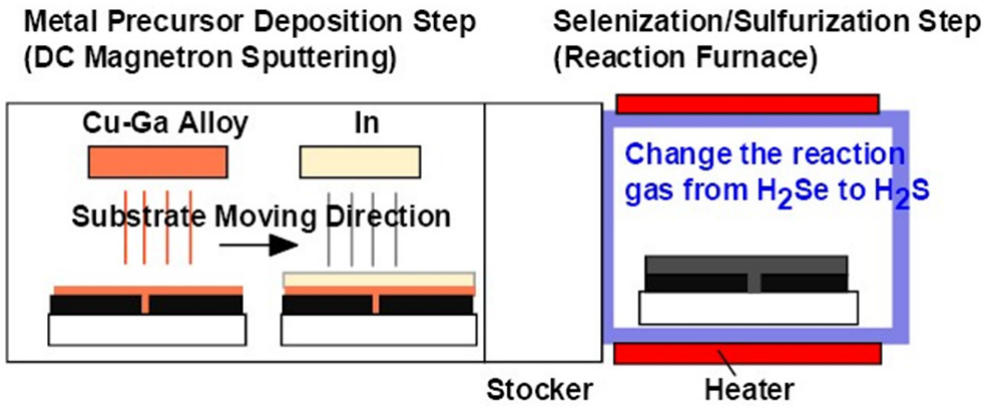


그림 5. Solar Frontier의 스퍼터링 방법을 이용한 2단계 제조 공정(Ref. K. Kushiya, Showa Shell Sekiyu K.K, Busan, 2006)

열처리를 실시하는 공정이다. 이러한 2단계 공정은 스퍼터를 이용한다는 점에서 대면적화에 유리하여 양산화에 적합하지만 H_2Se와 같은 유독성 물질을 사용함으로서 안전성에 문제가 야기되고 있다. 이러한 문제점에도 불구하고 일본의 Solar Frontier가 양산화에 성공하여 많은 이슈가 되고 있다. 또한 국내 기업인 삼성SDI에서 이러한 방법을 채택하였으며 양산 모듈에서 세계 최고 효율을 선보인 바가 있다. 전구체 제조 공정은 대부분 CuGa과 In을 증착하는 방법을 많이 채택하고 있다. 하지만 연구단계에서는 H_2Se와 같은 유독 물질을 배제하기 위해 Se이 포함된 타겟과 CIGS 단일 타겟을 이용하여 별도의 후 공정 없이 CIGS 흡수층을 제조하는 연구가 진행 중이다. 그림 5는 일본의 Solar Frontier에서 채택하고 있는 스퍼터링 방법을 이용한 2단계 제조 공정이다.

비진공 방법

비진공 방법을 이용한 CIGS 태양전지는 가장 대표적으로 미국의 Nano Solar가 채택한 나노파티클을 이용한 제조방법과 미국의 Solopower에서 채택한 전기도금법을 이용한 제조 방법이 있다. 비진공 방법의 경우 고가의 진공장비를 사용하지 않아 제조 단가를 낮출 수 있다는 장점이 있어 많은 관심을 받았다. 특히 미국의 Nano Solar의 경우 Google로부터 자금지원을 받아 많은 이목을 집중 받았다. 하지만 나노파티클 대량생산에 어려움을 격으면서 양산화 시점이 계속적으로 늦춰지고 있는 것으로 알려져 있다. Solopower는 전기 도금방법을 이용하여 태양전지를 제조하는데 이 방법역시 비진공 방법으로 장비의 저가화로 인해 태양전지의 단가를 낮출 수 있다는 장점이 있다. 하지만 공정 중에 많은 폐수가 발생되어 폐수 처리 및 재

활용에 관한 문제점이 발생한다.

버퍼층 및 투명전극

CIGS 흡수층을 증착한 후에 다음으로 버퍼층을 제조하는데 버퍼층은 CIGS 흡수층과 TCO 사이의 격자상수 차이로 인한 밴드갭 차이를 줄여주며 TCO 증착시 발생되는 플라즈마 데미지를 줄여주는 역할을 한다. 이러한 버퍼층은 주로 Chemical Bath Deposition (CBD) 방법을 이용하여 약 50~80nm 두께로 제조되는데 주로 CdS를 많이 사용한다. CdS의 경우 CIGS 표면 passivation 효과와 V_{Cu}에 Cd을 치환 시켜 효율을 증가시킨다는 보고가 되어있다. CdS외에 밴드갭 조절을 위해 InS, ZnS 등 다른 물질도 함께 연구되고 있다. 투명전극은 주로 Al_2O_3가 도핑된 ZnO가 많이 사용되고 있다. 이때 밴드갭 조절을 위해 Al_2O_3 대신 In, Ga, Mg 등의 원소를 도핑하여 사용하기도 한다.

모듈화 공정

CIGS 태양전지의 모듈화 공정은 대부분 그림 6과 같은 구조로 이루어져 있다. 레이져를 이용하여 Mo 전극을 스크라이빙 하고(P1) 기계식 혹은 레이져의 파장과 세기를 달리하여 Mo외에 다른 층을 스크라이빙하여(P2, P3) 모듈을 제조한다. 별도의 리본이나 연결선 없이 셀을 구분하여 직렬연결을 할 수 있어 셀과 모듈 공정의 구분이 사라지고 간편하게 모듈을 제조할 수 있다. 또한 스크라이빙 면적을 달리하여 셀의 개수를 조절하여 직렬저항과 전류를 손쉽게 조절할 수 있어 사용 목적에 따라 제품특성을 달리할 수 있다는 장점이 있다.

국내외 기술 동향

현재 CIGS 태양전지는 독일 ZSW에서 21.7%를 달성하여 세계 최고 효율을 확보 하고 있다. 1988년 독일의 Stuttgart 대학의 기술을 토대로 설립된 ZSW는 Wuerth Solar가 사용하는 제조기술의 시초가 되었다. 유연기판을 이용한 태양전지의 경우 스위스 EMPA에서 20.4%를 달성하여 최고 효율을 확보하고 있다. 또한 연구개발 부분에서 미국의

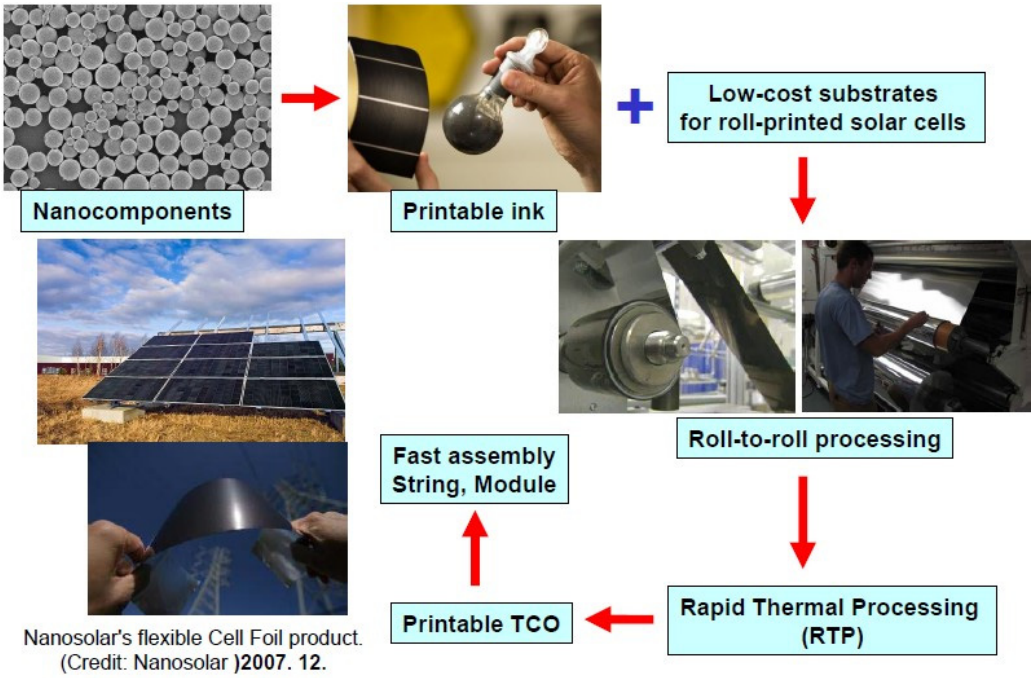


그림 6. 미국 Nano Solar의 나노 파티클을 이용한 비진공 CIGS 태양전지 제조 공정(Ref. nanosolar homepage)

NREL에서 유리기판 위에 소자를 제조하여 20%이상의 효율을 달성하였으며 stainless steel 기판에서 17.5%의 효율을 달성한 바가 있다. 일본의 AIST에서는 ZrO_3 기판을 이용하여 17.%의 효율을 달성하였으며 Ti기판에서 17.4%, poly-imide 기판에서 14.7%의 효율을 달성하였다. 국내의 경우 한국에너지기술연구원(KIER), 한국전자통신연구원(ETRI), 한국과학기술연구원(KIST) 등 많은 연구기관에서 꾸준한 연구개발 중에 있다.

상용화 부분에서 가장 두드러지는 기업으로 일본의 Solar Frontier를 꼽을 수 있는데 현재 상용모듈 사이즈에서 약 16%의 변환 효율을 기록하고 있다. Solar Frontier는 스퍼터링 방법을 이용한 2단계 제조 공정을 채택하고 있다. 또한 버퍼층을 CdS 대신 ZnS를 사용하며 TCO층을 AZO대신 MOCVD를 이용한 BZO를 사용하여 이슈가 되었다. 일본 후쿠시마 원전 사태 이후 흑자를 기록하고 있으며 현재 CZTS개발 부분에서도 많은 연구 성과를 보이고 있다. 독일의 Avancis 역시 스퍼터링을 이용한 2단계 공정을 이용하여 약 13% 효율의 상용화 모듈을 생산하고 있으며 Solibro는 동시 증발법을 이용하여 모듈에서 약 12%의 효율을 보고한바 있다. 유연기판을 이용한 CIGS 태양전지는 현재 스위스 EMPA에서 20.4%의 최고 효율을 기록하고 있는데 이 기술을 같은 스위스 기업인 Filsom에서 기술이전을 통해 사업화에 착수 중에 있다. Filsom은 현재 RTR 기술을 이용하여 소면적에서 약 14%의 효율을 달성하였다. 미국의 Global Solar Energy (GSE)는 stainless steel 기판을 이용하여 RTR 방식으로 태양전지를 제조하는 방식을 채택하였다. 특이한 점은 GSE의 경우 CIGS 태양전지에서 흔히 사용하는 모듈화 기술인 스크라이빙을 통한 monolithic 모듈을 제조하지 않고 결정질 실리콘 태양전지와 유사하게 단위셀을 여러장 직렬로 연결하여 모듈을 제조하는 방식을 채택하였다. 또한 2세대 태양전지의 경우 실리콘 태양광 모듈에서 사용하는 리본을 이용하여 직렬연결 후 모듈을 제조하였다. 비진공 방식을 이용한 기업중 Nano Solar는 나노 파티클을 이용한 잉크를 제조해 Al 기판위에 CIGS 흡수층을 코팅하는 방식을 이용하여 태양전지를 제조하였다. 이러한 공정에 RTR 공정을 적용하여 제조단가를 낮추는데 성공하였다. 또한 셀 효율을 17% 이상 올리는 등 많은 주목을 받았으나 현재까지 매출이나 양산라인에 대한 발표가 없어 양산화에 어려움이 있는 것으로 알려져 있다. Solopower는 전기 도금 방식을 이용하여 stainless steel 위에 CIGS흡수층을 제조하는 기술을 보유하고 있는 기업으로 0.48cm^2의 소면적에서 13.76%와 51.858cm^2의 미니모듈에서 11.4%의 효율을 달성한바가 있다. 한국의 씨티아이는 미국 Solopower의 기술 이전을 통해 광주 월전 외국인 단지에 양산공장을 설립하기로 하고 2014년 10월 기공식을 가졌으나 자금 조달 문제로 인해 공사진행이 더 이상 진행되지 못하고 있는 상황이다. 이외 국내에서도 LG이노텍, 삼성SDI, SK이노베이션, 현대아반시스, 대양금속 등 많은 기업에서 CIGS 태양전지 제조사업에 뛰어들었다. LG이노텍은 한국에너지기술연구원으로 부터 기술이전을 받아 동시진공 증발법을 이용하여 제품개발 및 양산에 착수하였으나 시장 상황으로 인해 사업을 중단하였다. SK이노베이션의 경우 미국의 헬리오볼트 인수를 통해 CIGS 태양전지 제조사업을 추진해 오다 투자 수익성 문제로 헬리오볼트 지분을 처분하면서 사업을 중단하였다. 현대 아반시스는 현대중공업과 프랑스 회사인 생고방의 합작회사로 가장 먼저 양산화에 착수하였으나 생고방의 갑작스런 사업 철수로 사업이 중단되었다. 삼성SDI는 일본의 Solar Frontier와 같은 방식을 채택해 2년만에 면적 1.44m^2에서 15.7%의 효율을 달성하여 Solar Frontier 보다 면적과 효율면에서 앞선다는 평가를 받았다. 하지만 양산라인 투자 계획을 철회하고 사업을 중단하기로 발표하였다. 대양금속은 미국의 Veeco와 기술 제휴를 통해 RTR 방식으로 CIGS 태양전지를 제조하려고 하였으나 자금난으로 인해 태양전지 사업을 중단하였다.

맺음말

2010년 이전 태양광 시장은 실리콘 원자재 가격 상승으

로 인해 박막 태양전지의 개발이 가속화 되었었다. 2007년 Shell Solar는 실리콘 원자재 확보에 어려움을 격고 생산라인을 솔라월드에 매각하고 CIGS 태양전지 사업에만 집중하겠다고 발표했었다. 또한 실리콘 태양전지 기업들도 웨이퍼 박형화 및 새로운 실리콘 생산기술을 개발하여 원가 절감에 노력을 가하였다. 하지만 현재 실리콘 원자재 가격하락과 중국기업의 저가화 전략에 의해 실리콘 태양전지의 가격은 계속 하락하였으며 그에 따라 국내에서는 CIGS 박막 태양전지는 가격 경쟁력을 잃었다고 판단되고 있다. 하지만 CIGS 태양전지는 국내에서 제대로 양산화에 성공한바가 없다. 따라서 양산화에 따른 정확한 제조 단가가 책정될 수 없는 것이 사실이다. 해외 기업의 경우 대만 TSMC에서는 CIGS 태양전지 생산량을 120MW로 확대하기로 하였으며 중국의 Hanergy는 미국 기업인 GSE, Miasole과 독일의 Solibro를 인수하여 600MW 규모의 CIGS 태양전지 생산라인을 착공하기로 하였다. 실리콘 태양전지 시장은 이미 중국의 저가화 공세로 수익이 감소하는 추세에 있다. 또한 기술 장벽이 높지 않아 자본력이 우세한 기업이 유리해지는 상황이다. CIGS 태양전지는 중동과 사막 등 기온이 높은 지역에 적용이 가능할 뿐만 아니라 방사선 열화에 강해 우주용으로도 적합하다. 또한 유연기판 적용에 따른 다양한 분야에 적용이 가능해 시장이 확대될 것으로 예상한다. 하지만 현재와 같이 국내에 CIGS 태양전지를 연구하는 기업이 없다면 추후 시장이 열릴 경우 기술격차가 생겨 국내기업이 추격하기는 불가능할 것이다.

참고문헌

[1] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, Prog. Photovolt 45, 23:1–9 (2015).

[2] 윤경훈, “화합물 박막 태양전지의 최신기술”.

[3] 솔라앤에너지, “플렉시블 박막 태양전지 기술 및 시장 전망”.

[4] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann and M. Powalla, Status Solidi RRL 8, 219-222 (2014).

[5] A. Chirilă, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A.R. Uhl, C.M. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagendorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler, A.N. Tiwari, Nature Materials 2013, 3789 (2013).

[6] J. Britt, S. Wiedemann, R. Wendt, S. Albright, Technical Report NREL SR–520–26840, 1 (1999).

[7] T. Satoh, Y. Hashimoto, S. Shimakawa, S. Hayashi, T. Negami, Proceedings of the 12thInt. Phot. Sci. and Eng. Conf., Korea93(2001).

[8] 솔라앤에너지, “전세계 박막 태양전지 기술동향 및 시장 전망(2006~2015)”, (2011).