

# 플렉서블 CIGS 태양전지의 고온고습 환경 고장 기구 분석\*

김혁수 · 변재원†

서울과학기술대학교 신소재공학과

## Evaluation of Failure Mechanism of Flexible CIGS Solar Cell Exposed to High Temperature and Humid Atmosphere\*

Hyeok-Soo Kim · Jai-Won Byeon†

Department of Materials Science & Engineering, Seoul national University of Science & Technology

**Purpose:** The purpose of this study was to evaluate electrical and structural degradation of flexible CIGS solar cell exposed to high temperature and humid atmosphere.

**Method:** Accelerated degradation was performed for various time under 85 °C/85%RH and then electrical and structural properties were analyzed by 4-point probe method, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD).

**Results:** Sheet resistance of the top ITO layer increased with exposure time to the high temperature and humid atmosphere. Blunting of the protrusion morphology of ITO layer was observed for the degraded specimen, while no phase change was detected by XRD. Oxygen was detected at the edge area after 300 hours of exposure.

**Conclusion:** Increase in electrical resistance of the degraded CIGS solar cell under high temperature and humid environment was attribute to the oxygen or water absorption.

**Keywords:** Flexible CIGS Solar Cell, Physics of Failure, Microstructure, Mechanism

### 1. 서론

실리콘 웨이퍼 기반의 태양전지는 가장 널리 사용되는 1세대 태양전지이다. 그러나 실리콘 태양전지는 효율은 높으나 공정 비용이 높고 실리콘 소재의 취성으로 인해 공정 및 사용 중 파손률이 높다는 문제점이 있다. 이에 비해 상대적으로 저가이며, 가볍고 유연성

을 갖춘 플렉서블 박막 태양전지에 대한 관심이 높아지고 있다. 2세대 박막 태양전지 중에서 전력변환 효율이 가장 높은 CIGS 태양전지는  $\text{CuInSe}_2(\text{CIS})$ 에 에너지 흡수대역을 증가시키기 위해 Ga를 첨가하여 만든  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  화합물 반도체 물질을 광흡수층으로 사용하는 전지이다. 구조적으로 In 원자를 대체하는 Ga 도핑에 의해 광범위한 밴드갭 에너지(1.0~2.7eV)

\* 이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

† 교신저자 byeonjw@seoultech.ac.kr

2016년 2월 15일 접수; 2016년 2월 20일 수정본 접수; 2016년 3월 4일 게재 확정.

조절이 가능하며 열적으로도 안정한 편이다.

<Fig. 1>은 전형적인 플렉서블 CIGS 태양전지 셀의 전체 구조를 모식도로 나타낸 것이다. 일반적으로 ITO(Indium Tin Oxide) 또는 Al이 도핑된 ZnO 박막이 투명창층으로 사용되며, 버퍼층으로는 CdS, 그 아래로 두께가 약 1.5 $\mu$ m인 CIGS 광흡수층이 형성되어 있다. 하부에는 금속 Mo 층이 후면전극으로 사용되며, 유연성이 있는 폴리머가 기판으로 사용된다. 이러한 구조의 CIGS 태양전지 셀은 수분의 침투를 막기 위해 양쪽 면에서 보호용 배리어 필름을 압착 코팅하여 전지 모듈로 사용하게 된다.

태양전지 모듈은 옥외에서 장기간 동안 사용되기 때문에 자연환경에 의한 손상을 많이 받게 된다. 전지의 출력 성능 및 사용 수명에 영향을 미치는 주요 인자로는 온도 변화, 습도, 자외선 등과 같은 환경적 스트레스와 바람, 적설, 결빙, 우박 등과 같은 기계적 스트레스 등이 있다. 태양전지 셀의 수명은 일반적으로 20년~30년으로 보고되고 있지만 자연 환경에 의한 손상이 있는 경우 수명은 급격히 단축 될 수 있다. 이 때문에 외부 자연환경 노출을 가정하여, 태양전지의 장기간 신뢰성과 수명 확보를 위한 연구가 진행되어 왔다[1, 2]. 외부 환경 노출시의 전지 성능 열화는 전지 셀을 구성하는 소재의 미세구조적인 변화에 기인된 것이며, 전지 수명 연구를 위해서는 소재 열화 기구의 분석이 필요하다. 그러나 CIGS 태양전지 셀은 박막 소재가 다층으로 적층된 미세하고 복잡한 구조로 이루어져 있기 때문에 소재 구조변화와 고장 기구를 분석하는 데 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 플렉서블 CIGS 태양전지 셀의 고장 열화 기구 분석을 위해 고온

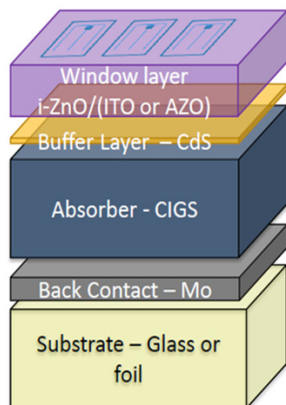


Fig. 1 Typical structure of flexible CIGS solar cell

고습 조건에서 인위적으로 가속 열화시킨 전지에 대해 미세구조 관찰, 화학성분 변화 분석 및 상변화 분석을 수행하여, 고장기구를 규명하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

고장 기구 분석을 위해 상용 플렉서블 CIGS 박막 태양전지( $P_{max}$  : 4.0W,  $V_{oc}$  : 25.5V,  $I_{sc}$  : 0.25A)를 사용하여 고온고습 조건하에서 가속열화 시험을 진행하였다. 태양전지를 실제 사용조건 보다 가혹한 환경에 노출시키기 위해 모듈의 전면 배리어 필름을 제거한 후 <Fig. 2 (c)>와 같이 3.5cm 단위로 잘라 고온고습시험을 진행하였다. 고온고습시험은 항온항습 챔버를 사용하였으며, IEC-61646 규격에 따라 85 $^{\circ}$ C/85%RH의

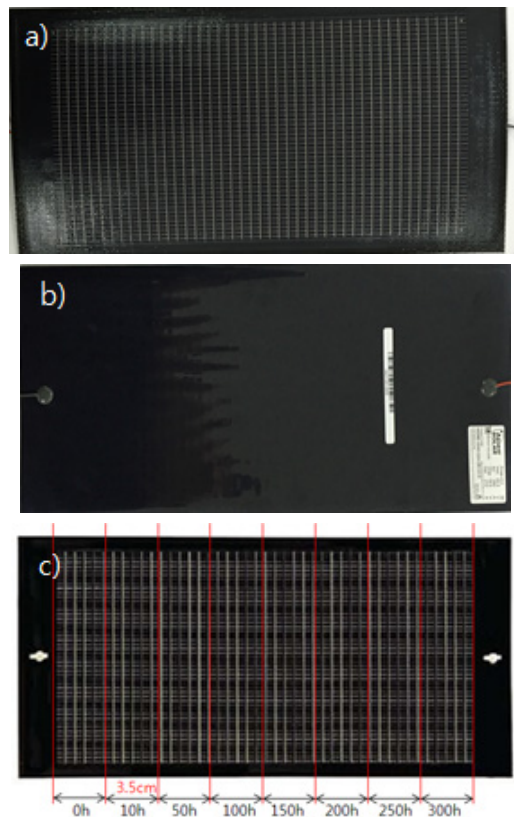


Fig. 2 Module of the commercial flexible CIGS solar cell used in this investigation: (a) front side, (b) back side, and (c) specimens cut for degradation test of various exposure time

조건에서 50, 100, 150, 200, 250, 300시간으로 노출 시간을 다르게 하여 제작하였다. 가속 열화된 시편을 채취한 후 4-point probe를 이용하여 열화 시간에 따른 ITO 박막(표면 투명창층)의 저항 변화를 측정하였다. FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)을 이용하여 각 구성 박막층의 미세구조 변화를 관찰하였다. XRD(X-ray diffraction)를 사용하여 CIGS 태양전지 셀 구성층의 상 변화를 분석하였으며, EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 화학성분 변화를 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

<Fig. 3>은 고온고습 열화 시간에 따른 표면 ITO 박막층의 면저항 값의 변화를 나타낸 것이다. ITO 층의 초기 면저항은 약  $60 \Omega/\text{sq}$ 이었으며, 고온고습 조건하에서 노출 시간이 증가함에 따라 면저항이 증가하는 경향을 나타내었다. 특히, 열화 초반부는 저항이 비교적 완만히 증가하였으나, 노출 시간이 증가할수록 평균 저항값 및 표준편차는 급격히 증가하여, 300시간 열화된 시편은 초기 대비 약 220%의 저항 증가를 나타내었다. ITO 투명전극의 저항이 증가한다는 것은 ITO 층에서 캐리어 농도 또는 이동도가 감소함을 의미하는 것이다. 고온고습 조건 환경을 고려하면, 저항의 증가는 산소 및 수분이 ITO 박막 내부로 확산 침투하거나 표면에 흡착하는 현상으로 설명될 수 있다[3]. 대기 중의 산소가 ITO 박막으로 확산되어 donor 역할을 하

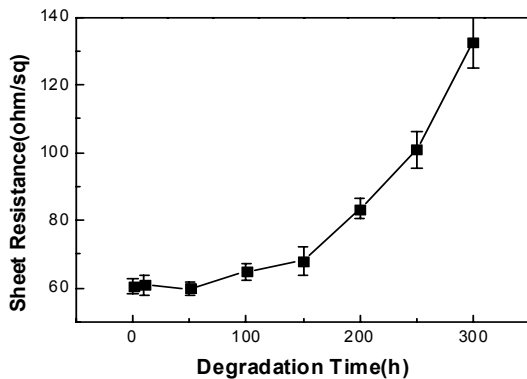


Fig. 3 Change of sheet resistance of ITO layer exposed to 85°C/85%RH condition as a function of degradation time

는 산소 빈자리를 채울 경우 캐리어인 자유전자의 농도가 감소할 수 있다. 또한 ITO 박막의 표면 또는 입계에 흡착된 산소 및 수분은 자유전자를 포획하기 때문에 캐리어농도를 감소시킬 뿐만 아니라 산란 중심(scattering center)으로서 작용하여 이동도를 감소하게 되어 결과적으로 비저항 증가를 초래할 수 있다. 투명전극인 ITO 층의 저항이 증가하면 태양전지의 직렬 저항 증가를 유발하여 fill factor가 감소하게 되며, 결국 유사환경에서의 사용시간이 길어질수록 태양전지의 전력변환 효율 및 성능 저하를 초래하게 된다[4, 5].

<Fig. 4>는 150시간 및 300시간 동안 고온고습 열화된 시편의 표면 ITO 층의 미세구조를 100,000배로 관찰한 사진이다. 초기 제조 상태(as-received) 시편은 ITO 박막층 표면에서 돌기 형태의 수많은 입자가 선명히 관찰된다. 그러나 고온고습 환경에서 노출 시간

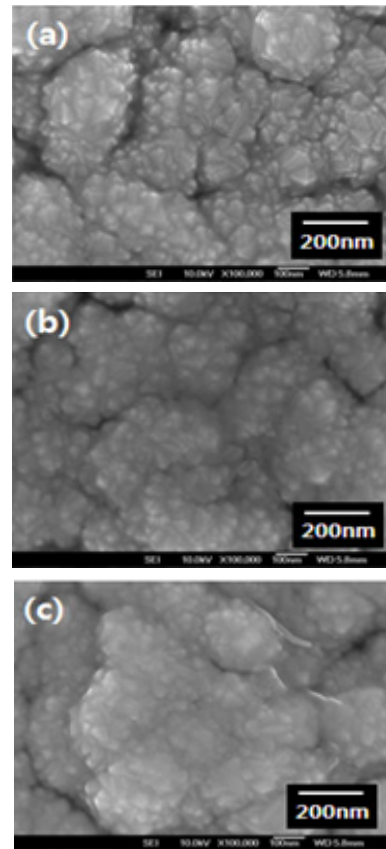


Fig. 4 SEM image of the top ITO layer degraded for: (a) 0 hour (i.e., as-fabricated), (b) 150 hour, and (c) 300 hour

이 증가됨에 따라 돌기 형태의 미세한 입자들의 경계가 무너지면서 인접 돌기와 합체되는 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 고온 조건에 노출에 따른 thermal roughening과 관련이 있어 보인다[4]. 이는 결정학적 이방성 효과로 인해 낮은 결정면지수를 갖는 조밀면으로 둘러싸인 형상을 가진 물질이 고온에서 결정학적 방위에 무관한 무질서한 결정방위를 갖는 형상으로 변하는 것을 의미한다. 또한 <Fig. 4 (c)>에서 ITO 박막층 표면에서 부분적으로 이미지가 흐려지는데 수분과 산소의 흡착으로 인한 반응층의 형성과 관련된 현상으로 보인다[5, 6]. <Fig. 5>는 열화 시편의 표면을 X-선 회절분석한 결과로, 고온고습 노출에 따른 특이할 만한 회절 피이크의 변화는 검출되지 않았다. 수분과 산소의 흡착에 의해 표면 미세구조 변화가 발생하였지만 X-선 회절 피이크의 변화가 없는 것으로 보아, <Fig. 4>의 결과는 상변화에 의한 것은 아님을 알 수 있다.

<Fig. 6>은 고온고습 노출 시간에 따른 CIGS 전지 셀의 단면 미세구조 변화를 보여주는 주사전자현미경 사진이다. 열화 전에는 각 구성 박막층의 계면이 뚜렷하게 관찰되나, 고온고습 환경에 일정시간 노출 후 구성 박막층 사이의 계면이 불분명해지는 현상이 관찰되었다. 특히 CIGS층과 Mo층 사이에 반응이 일어나면서 계면이 사라지는 것으로 보이며, 300시간 노출된 경우는 Mo 층이 보이지 않을 만큼 두꺼운 반응층이 형성됨을 확인하였다.

형성된 반응층의 화학성분 분석을 위해 비손상 시편과 300시간 열화된 시편에 대해 XPS profile 분석을 실시하였고, 그 결과들을 <Fig. 7>에 나타내었다. 300시간 열화된 경우, Mo층 근처의 O의 검출과 피이크의 이동이 있었으며, 이로 보아 Mo층의 단면을 덮고 있는 물질은 산소가 흡착된 물질을 추정 할 수 있다. 300시간 열화된 시편에서, 시편의 위치(가장자리, 중앙)에 따른 열화도를 비교하기 위해 두 위치에서 성분원소의 분포를 EDS 성분원소 mapping을 통해 분석하였다(<Fig. 8> 참조). 300시간 동안 고온고습 환경에 노출된 시편 가장자리 부분에는 산소가 Mo층 주변에 집중적으로 흡착된 것을 확인할 수 있다(<Fig. 8 (b)> 참조). 이는 <Fig. 6 (c)>에서 보여준 Mo층을 덮는 반응층의 형성과 <Fig. 7>에서 보여준 열화 후 Mo층 주변의 산소의 검출과 관련 유사한 결과로 보인다. 300시간 열화시편의 중앙부 분석 결과 <Fig. 8 (c)>는

비손상재의 분석 결과 <Fig. 8 (a)>와 유사한 것으로

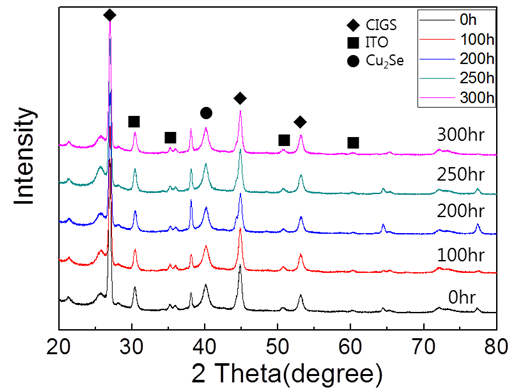


Fig. 5 X-ray diffraction patterns with degradation time

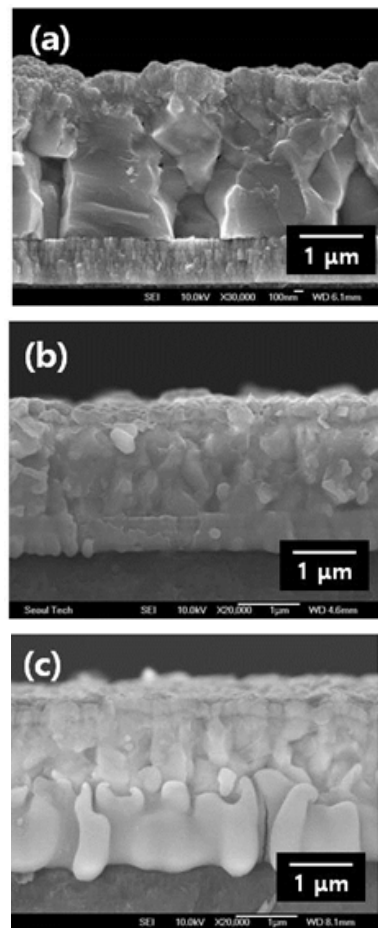


Fig. 6 Cross-sectional SEM image of the CIGS solar cell degraded for: (a) 0 hour (i.e., s-fabricated), (b) 150 hour, and (c) 300 hour

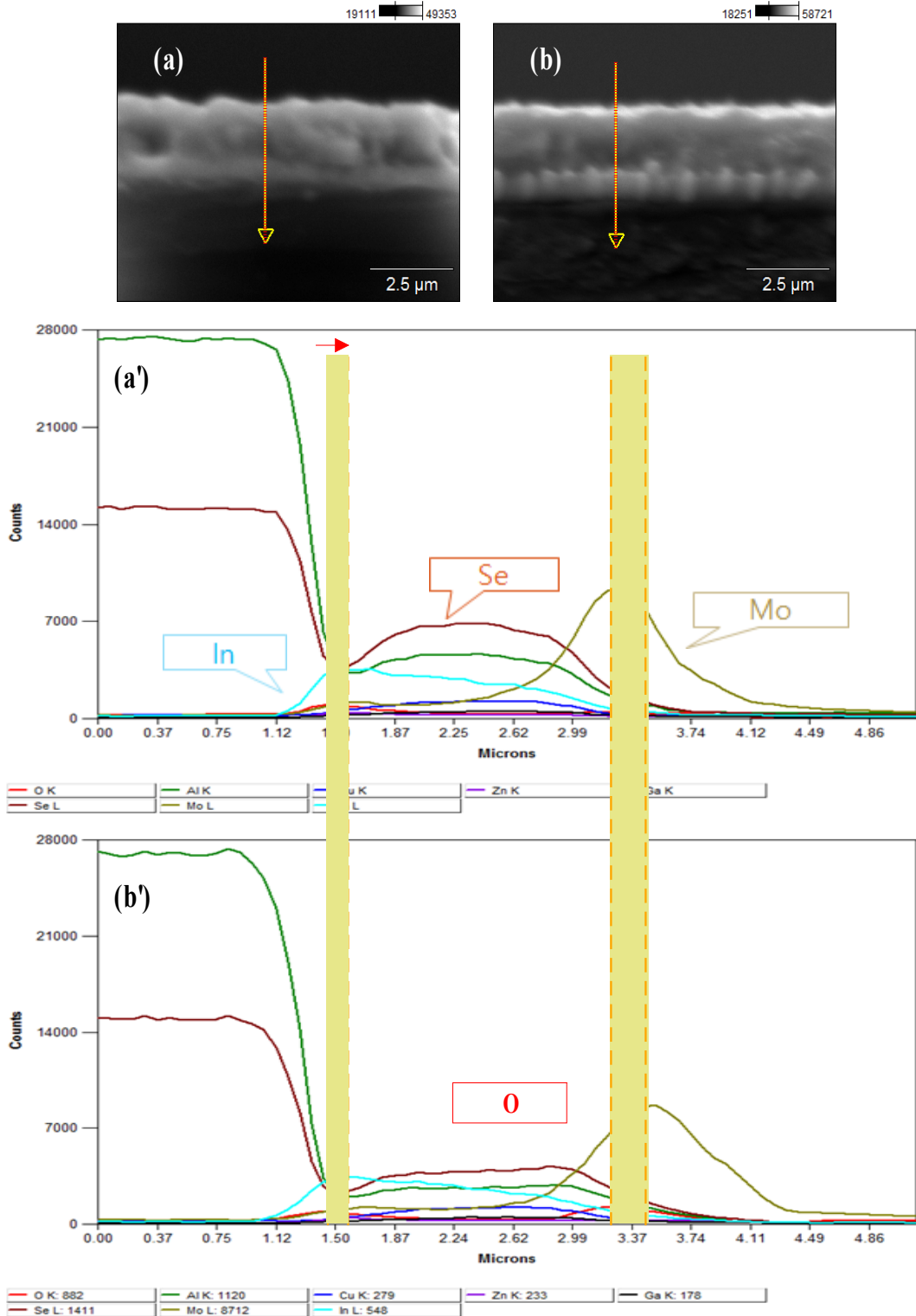


Fig. 7 XPS profile of the CIGS solar cell (a and a') as-fabricated and (b and b') 300 hour

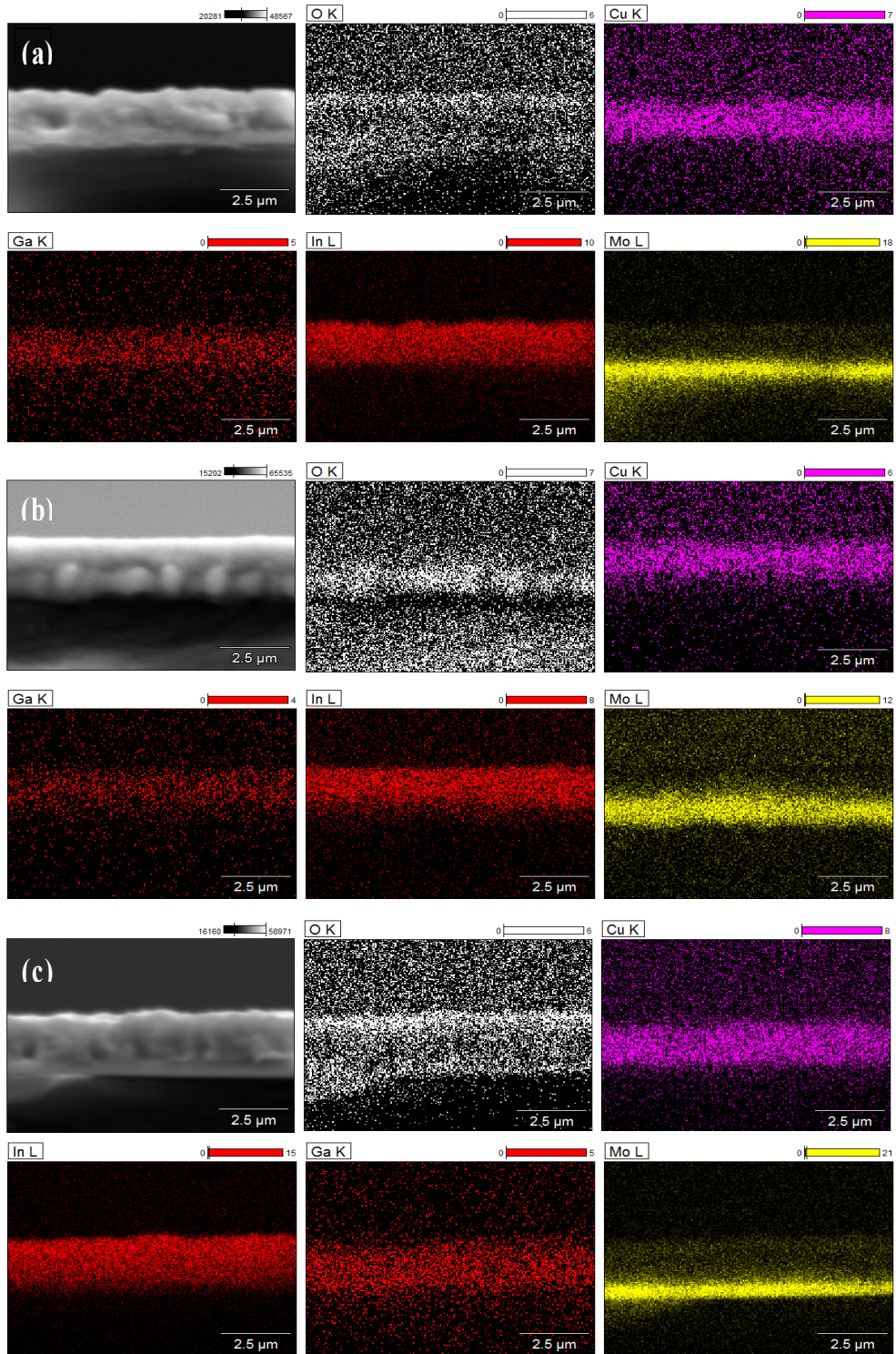


Fig. 8 Result of EDS elemental mapping: (a) as-fabricated(edge), (b) 300 hour(edge), and (c) 300 hour(center)

보아, 시편의 내부는 고습 환경에 노출되지 않아 미세 구조 열화가 크게 일어나지 않은 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

플렉서블 CIGS 태양전지의 고온고습의 환경 하에서 가속열화에 따른 전기적 성능 저하와 미세구조 열화 기구를 분석하였다. 고온고습 환경에 노출 시간이 증가할수록 ITO 층의 면저항이 증가하였는데 이는 열화에 따른 산소와 수분의 흡착으로 인한 것으로 판단된다. 고온고습 노출에 따른 전기적 성능 열화 기구를 규명하기 위해 구조적 변화를 분석하였다. 수분과 산소의 흡착에 의해 표면과 단면의 미세구조 변화가 발생하지만 X-선 회절분석 데이터에서 변화가 없는 것으로 보아 이는 상변화에 의한 것은 아님을 알 수 있다 또한 CIGS 셀이 고온고습 환경에 노출될 경우 가장자리 부분은 중앙 부분에 비해 수분이나 산소 흡착이 더 많이 발생하였으며, 이로 인해 전기적 열화의 정도가 가장자리에서 더 심하게 나타날 것으로 보인다

#### References

- [1] Kurtz, S., Granata, J., and Quintana, M. (2009). "Photo-voltaic-reliability R&D toward a solar-powered world". In SPIE Solar Energy+Technology. International Society for Optics and Photonics, Conference Paper, NREL/CP-520-44886.
- [2] Lee, D. W. et al. (2012). "Effects of ZnO: Al films on CIGS PV modules degraded under accelerated damp heat". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 105, pp. 15-20.
- [3] Guillen, C. and Herrero, J. (2006). "Stability of sputtered ITO thin films to the damp-heat test". *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, No. 1, pp. 309-312.
- [4] Lee, S. S., Kim, Y. N., Shin, H. G., Song, J. K., and Lee, H. S. (2008). "Thermal Degradation Behavior of Aluminum-Doped Zinc-Oxide Thin Films Prepared by Using a Sol-Gel Process". *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 53, No. 1, pp. 188-191.
- [5] Bhattacharyya, D. P., Dey, A. K. and Mukherjee, P. N. (1977). "Water Chemisorptions and Electrical Conductivity of Zinc Oxide". *J. Res. Inst. Catalysis*, Vol. 24, No. 3, pp. 149-157.
- [6] Heyraud, J. C. and Métois, J. J. (1987). "Equilibrium shape of an ionic crystal in equilibrium with its vapour (NaCl)". *Journal of crystal growth*, Vol. 84, No. 3, pp. 503-508.