

# 박막형 태양전지 소재 기술

## [ 요약문 ]

유리나 금속판재와 같은 저가의 기판상에 박막재료를 코팅하여 제조하는 박막형 태양전지는 대면적 양산화를 통한 저가격화 실현이 가능한 차세대 태양전지로 업계의 많은 관심을 끌고 있다. 본 기고에서는 박막형 태양전지로 분류되는 실리콘 박막태양전지, CIS 태양전지, CdTe 태양전지, 염료감응형 태양전지 등의 기술 현황과 그 핵심 소재기술을 소개한다. 차세대 성장산업으로 기대되는 박막태양전지 시장에서 국내 업체의 기술자립과 국제경쟁력 확보를 위해서는 핵심소재에 대한 원천기술 확보와 소재 및 설비의 국산화가 절실히 요구되는 시점이다.

## 1. 서 론

태양전지(Solar Cell)란 태양광 에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 반도체 소자로서, 사용되는 광전변환소재의 종류 및 형태에 따라 그림 1과 같이 분류된다.

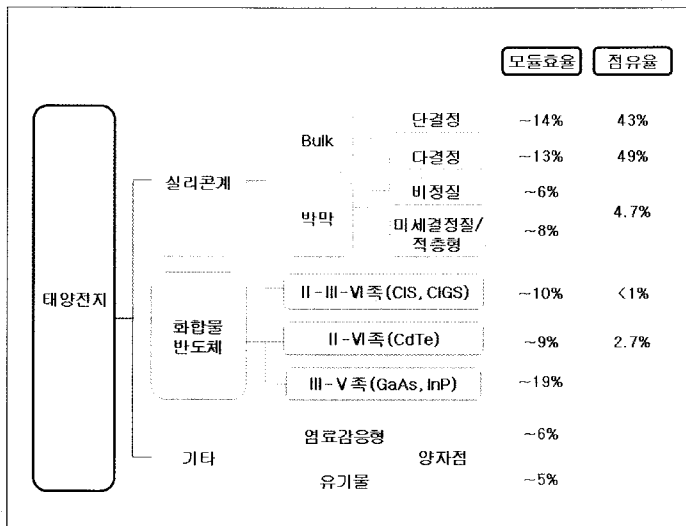


그림 1. 태양전지의 분류

현재 상용화되어 보급되고 있는 태양전지는 90%이상이 단결정 및 다결정 실리콘 웨이퍼를 이용한 것으로 이를 “제1세대 태양전지”라 한다. 1980년대부터 꾸준한 기술개발을 통한 효율향상과 원가절감으로 태양광 시장을 형성해 왔으며, 지난 수년간 연평균 50%에 가까운 성장세를 이어오고 있다. 이러한 수요증가는 향후에도 그 성장 기초를



유지할 것으로 전망되나, 원재료인 실리콘 소재가 기존 결정질 태양전지의 제조원가에서 차지하는 비중이 약 60%에 이르기 때문에 실리콘 가격상승에 따른 충격에 민감하고 태양광 발전 산업의 가격경쟁력 확보에 걸림돌이 되고 있다. 실제 태양전지용 폴리실리콘 가격은 지난 2003년 kg당 23달러에서 2008년 초엔 250달러대로 10배 이상 폭등했다.

따라서 몇 년 전부터 많은 기업들의 관심이 박막형 태양전지분야로 집중되었으며, 2007년부터 미국과 독일을 중심으로 박막형 태양전지의 본격적인 상업화 시도가 이루어지고 있다. 박막형 태양전지는 광활성층으로 실리콘계를 사용하느냐 또는 화합물반도체를 사용하느냐에 따라 크게 구분된다. 그림 2에 제시한 바와 같이, 현재 10%이하의 시장점유율을 지닌 박막형 태양전지는 2010년부터 본격적인 시장 확대가 기대되며 2014년에 이르면 전체 태양전지시장의 약 1/3가량을 차지할 것으로 예상된다. 그리고 그 중 절반 이상은 실리콘계 박막태양전지가 차지할 것으로 보고되고 있다.

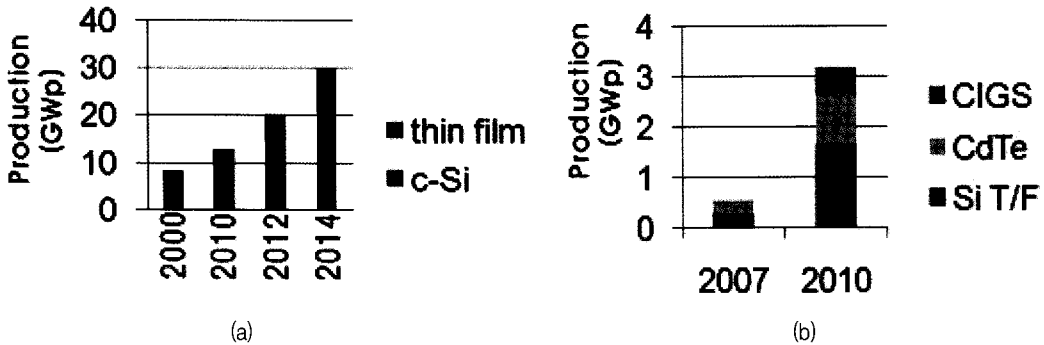


그림 2. 세계 태양광 산업 생산규모 추이 및 종류별 시장점유율 (a) 태양전지 전체, (b) 박막형 태양전지분야<sup>[1-2]</sup>

본 고에서는 박막형 태양전지로 분류되는 실리콘 박막태양전지, CIGS 태양전지, CdTe 태양전지, 염료감응형 태양전지 등의 기술현황과 그 핵심소재에 대해 소개하고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1 실리콘 박막태양전지

실리콘 박막태양전지에서는 비정질 또는 미세결정질 실리콘 박막소재가 광활성층으로 사용되는데, 에너지 변환효율이 1세대 결정질 태양전지보다 약 절반수준으로 떨어지지만 실리콘 사용량을 약 1/100 수준으로 현저히 감소시킬 수 있고 대면적 양산공정을 통한 생산원가 절감이 가능하다는 장점이 있다. 그림 3의 단면 사진에서 알 수 있듯이, 실



그림 3. 실리콘 박막태양전지의 단면 사진

리콘 박막태양전지는 저가의 기판(유리, 금속판재) 상에 투명전극(TCO; transparent conductive oxide)과 실리콘 박막, 후면전극을 코팅하여 제조된다.

실리콘 박막소재는 실리콘 박막태양전지에서 빛을 전기로 변환시켜주는 역할을 하는 핵심소재로 그 물성이 에너지 변환효율과 태양전지 발전량에 가장 직접적인 영향을 미친다. 그림 4는 실리콘 박막소재의 결정성에 따른 광흡수 스펙트럼을 나타낸다. 태양전지의 광전변환 효율을 높이기 위해서는 입사되는 태양광을 최대한 흡수해야한다. 일반적으로 PECVD 공정을 이용하여 제조하는 비정질 실리콘 박막소재는 1.7eV의 에너지 밴드갭을 지니므로, 밴드갭보다 낮은 에너지를 지닌 장파장의 태양광은 흡수되지 못하고 그냥 투과하게 된다. 또한 일반적으로 비정질 실리콘(a-Si:H) 태양전지는 빛에 노출될 경우 특성 열화현상(Staebler-Wronski Effect)이 발생하여 에너지변환효율이 떨어지게 된다. 따라서, a-Si에 비해 열화현상이 낮고 장파장영역의 광흡수가 가능한 미세결정질 실리콘( $\mu$ c-Si) 박막소재를 이용한 태양전지 개발이 이루어지고 있다.

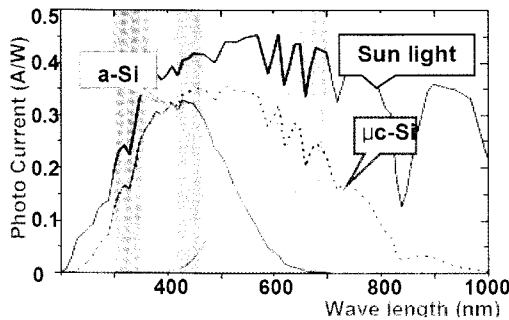


그림 4. a-Si 및  $\mu$ c-Si 광흡수 스펙트럼

미세결정질 실리콘 박막재료는 증착방법에 따라 수십 nm에서 수백 nm의 결정크기를 가지며, 에너지 밴드갭이 단결정 실리콘(1.1eV)과 비슷한 수준이며, 흡수계수는 비정질이나 단결정 실리콘에 비해 높은 것으로 알려져 있다. 단일 접합 셀의 경우, 비정질 실리콘 재료와 단결정 실리콘 재료 모두 이론적인 최대 효율치는 약 25%이다<sup>[3]</sup>.

태양전지의 효율을 좌우하는 변수로는 흡수층의 밴드갭 에너지뿐만 아니라, 캐리어의 이동도와 재결합 속도 등이 있다. 일반적으로 결정상의 크기가 증가할수록 캐리어의 이동도가 커지지만 결정립 표면의 passivation 문제와 void 발생에 따른 효율 저하가 발생하기 때문에, 그림 5에 나타낸 바와 같이 실리콘 박막태양전지의 효율을 높이기 위해서는 결정상 함량을 최적으로 조절하여야 한다. 그리고 결정상이 나타나기 전까지의 incubation layer를 최소화하고 높이방향으로의 결정 크기 또한 정밀히 제어해야 한다.

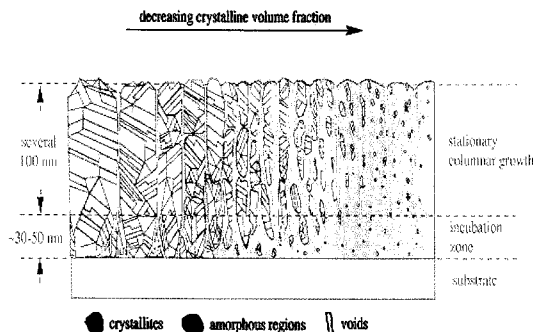


그림 5. 실리콘 박막물질의 결정화도



한편, a-Si와  $\mu\text{c-Si}$ 를 직렬 구조로 사용함으로써 보다 높은 변환 효율을 기대할 수 있는 탠덤형( $\mu\text{c-Si:H/a-Si:H}$ ) 또는 다중 적층형(SiC/Si/SiGe) 박막태양전지에 대한 연구개발도 활발히 진행되고 있다.

현재 사용되고 있는 실리콘 증착용 PECVD공정기술은 결정성 제어와 증착속도 증가에 한계를 지니고 있어, 실리콘 박막태양전지 제조 공정의 생산성을 높이기 위해서는 고결정질 실리콘 박막소재의 저온/고속 증착 공정에 대한 원천기술 개발이 반드시 필요하다. 이 기술이 성공적으로 개발된다면, 실리콘 박막태양전지의 고효율화(비정질계-미세결정질계-다결정질계 다층구조 셀)가 가능할 것으로 예상되며 양산성 증대를 통한 저가격화가 실현될 것으로 판단된다. 더불어 실리콘 박막소재는 디스플레이용 반도체 TFT소재로도 활용되기 때문에 산업전반에 걸친 파급효과가 매우 클 것으로 기대된다.

## 2.2 CIGS 태양전지

Cu, In, Ga, Se의 4가지 원소로 구성된  $\text{Cu(InGa)Se}_2$  (이하 CIGS) 박막태양전지는  $10^6\text{cm}^{-1}$  이상의 높은 광흡수계수로 인하여 두께  $1\sim 2\mu\text{m}$ 의 박막으로도 고효율의 태양전지 제조가 가능하고, 또한 장기적으로 전기적·광학적 안정성이 우수한 특성을 지니고 있다. 이러한 장점으로 인하여 실험실 수준에서 19.9%의 변환효율을 얻었는데<sup>[4]</sup>, 이는 여타 박막태양전지에 비해서도 높을 뿐만 아니라 기존의 다결정 실리콘 태양전지의 최고효율 20.2%에도 근접하는 것이다. 모듈의 최고효율 또한 14%대에 근접하고 있어 효율 면에서 뚜렷한 장점을 가지고 있다. 또한 원소소재의 소비가 적고 연속적인 박막 증착 공정을 채택하고 있기 때문에 저가 태양전지의 구현이 가능한 분야로 관심을 끌고 있다.

CIGS 박막태양전지는 그림 6에 나타낸 바와 같이 배면전극, 광흡수층, 버퍼층, 투명전극 및 반사방지막으로 구성된다. 배면전극에는 일반적으로 Mo 전극이 사용되며 버퍼층은 CdS 혹은 In계 Zn계 Cd-free 버퍼가 사용된다. 투명전극으로는 ZnO, ITO 등이 사용되며 단위 박막에 따라 다양한 물리적, 화학적 제조방법이 사용된다. 태양전지의 면적이 커지면 면저항의 증가로 인하여 효율이 감소하게 되기 때문에 그림 7과 같이 대면적 모듈의 경우는 일정한 간격으로 직렬연결이 되도록 패터닝하는 것이 일반적이다. 유연기판을 사용하는 flexible CIGS 박막 태양전지의 경우는 패터닝을 적용하지 않고 금속 그리드를 사용하여 모듈을 제조한다.

	Thick, Materials	Process
Grid	3 $\mu\text{m}$ , Al / 50nm, Ni	E-beam evaporation
AR layer	100nm, $\text{MgF}_2$	E-beam evaporation
Window layer	500nm, n-ZnO / 50nm, I-ZnO	RF sputtering
Buffer layer	50nm, CdS, In(OH,S)	CBD
Absorber layer	1.5-3 $\mu\text{m}$ , $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$	Co-evaporation, sputtering
Back contact	1 $\mu\text{m}$ , Mo	DC sputtering
Substrate	2-3mm, glass	cleaning

그림 6. CIGS 박막 태양전지 기본구조

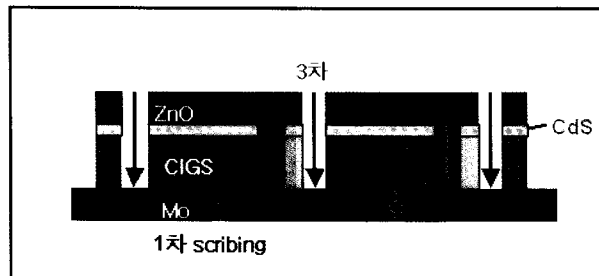


그림 7. CIGS 박막 모듈의 구조

일반적으로 CIGS 계 탠덤구조 태양전지의 구조를 살펴보면 밴드갭이 작은 CIS 혹은 CIGS가 bottom cell의 광흡수층으로, 밴드갭이 큰 CuGaSe<sub>2</sub>(CGS) 등이 top cell로 사용된다. Bottom cell의 경우는 많은 기술이 확보되어 있기 때문에 탠덤구조 태양전지의 변환효율을 극대화하기 위해서는 top cell용 와이드 밴드갭 물질을 개발하는 것과 tunnel junction을 개발하는 것이 중요하다.

탠덤구조를 위한 interconnection에서는 아래 위의 두 전지를 기계적으로 쌓아 각각의 출력을 따로 계산하는 4단자 탠덤 태양전지 방식과, tunnel junction을 이용하여 monolithic 하게 아래 위층을 순차적으로 형성하는 2단자 방식이 있다. 전자에서는 배면전극에 투명한 재질이 필요하고, 후자에서는 높은 투과도, 낮은 비저항, 우수한 격자정합 및 고농도 도핑 접합이 가능한 소재 및 소자를 개발하여야 한다.

### 2.3 CdTe 태양전지

CdTe는 에너지 밴드갭이 1.45eV이며, 직접전이형 밴드구조를 갖고 있어서 광흡수계수( $10^4\text{cm}^{-1}$ )가 높은 것이 특징이다. 이상적인 다이오드 이론을 사용하여 계산된 결과에 의하면 밴드갭의 값이 1.5eV 일 때, 태양전지의 최대효율이 얻어진다. 또한 광흡수 계수가 높으므로 수  $\mu\text{m}$  정도의 두께만으로도 입사되는 빛의 대부분을 흡수할 수 있다. 이러한 점들 때문에 CdTe는 비교적 일찍부터 태양전지 재료로서 주목받아 왔다.

CdTe 소재는 p-형(Cu, Ag 또는 I-족, V-족 도핑)과 n-형(B, Al, In, Ga 도핑) 모두 제작할 수 있는 몇 안 되는 II-VI 화합물 중 하나이다. 다결정질 박막의 주요 문제점은 대부분의 금속 도핑물질이 쉽게 입자 경계 영역으로 분리될 수 있어, 높은 전도성을 갖는 상이 만들어질 수 있다는 것이다. 이 분리 문제는 CdTe 합성공정 중에서도 있고 CdTe/CdS 기반 태양전지가 빛에 노출되는 동안에도 발생한다. 이와 같은 이유로 태양전지에 사용되는 CdTe와 CdS 박막소재는 보통 도핑되지 않은 채로 성장된다. 대신에 CdTe는 Cd과 Te 정공들이 도핑역할을 하기 때문에, 시작 물질의 순도와 조성이 중요하다. CdTe 막을 제조하기 위한 방법으로는 진공 열증발법(vacuum evaporation), 원자층 증착법(ALD), 전해도금법(electro-deposition), Spray pyrolysis, MOCVD법 등이 활용되고 있다.

CdTe 태양전지는 일반적으로 광흡수층인 CdTe, 투명전극과 광투과층인 CdS 박막을 사용하고 있으며, 그 구조는 아래의 그림과 같다(그림 8). 2001년도 미국의 NREL 연구팀이 투명전극 및 광투과층의 특성개선을 통하여 16.4%의 최고 효율을 보고한 바 있다.<sup>[6]</sup> 또한 기존의 CIS와의 탠덤구조를 통하여 고효율 태양전지 제조에 대한 연구도 진행하고 있다.

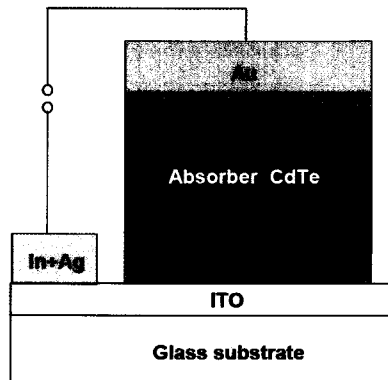


그림 8. CdTe 태양전지 구조

### 2.4 염료감응형 태양전지

염료감응형 태양전지는 1985년에 스위스의 그라첼 (Graetel) 교수가 광합성 반응 원리를 이용해 고안하였다. 당시



에는 반도체 기판에 광합성 특성을 가진 염료(dye)를 수용액 상에서 도금하여 수 마이크로 암페어의 전류가 흐르게 하였다. 그러나 1991년 처음으로 TiO<sub>2</sub> 나노입자 개념을 도입하여 비수용액 상태의 샌드위치 셀을 만들게 되고 지금의 염료감응형 태양전지(DSSC: Dye Sensitized Solar Cell)로 발전하게 되었다.

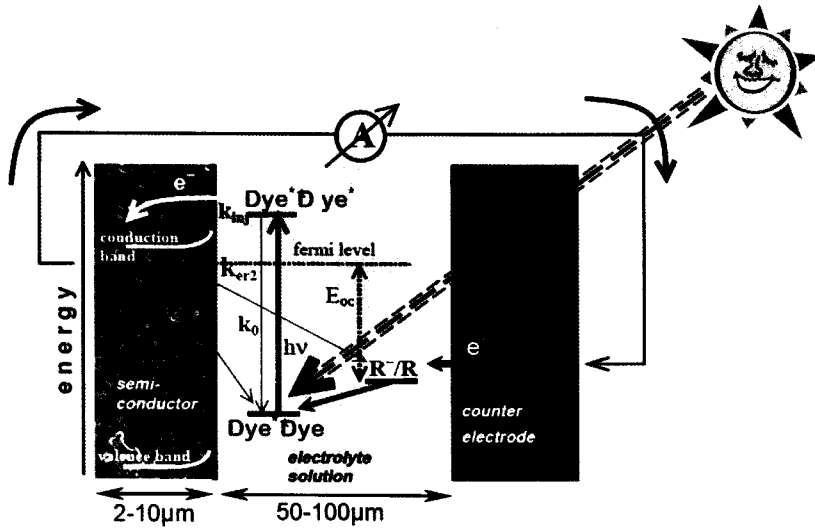


그림 9. 염료감응 태양전지(DSSC)의 원리 모식도

DSSC는 TiO<sub>2</sub> 나노입자 전극 표면에 부착된 광합성 염료가 태양광을 받아 전자를 생성하면서 작동을 시작한다. 생성된 전자는 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 징검다리 삼아 이동하게 되고 전도성 유리 기판에 이르고, 전선을 따라 외부 연결단자로 흐르면서 전기를 생산한다. 전자는 반대편 전도성 유리 기판 표면에 형성된 백금막에 도달해 두 전도성 유리 기판 사이에 들어 있는 전해질로 전달된다.

현재 DSSC 효율 향상 및 상업화를 위해 많은 연구개발이 진행되고 있다. 핵심 소재기술 분야로는 전도성 기판 및 TiO<sub>2</sub> 전극 개발, 고효율의 염료 개발, 그리고 전해질 개발 등이 있다. DSSC용 TiO<sub>2</sub> 전극은 15~50nm 크기의 나노입자 다공질 소재로 투명전도성 기판위에 5~20µm 두께로 Doctor Blade, Spray Pyrolysis 등의 방법을 이용하여 제조한다. 현재 다수의 상용 나노 TiO<sub>2</sub> 소재가 판매 중에 있으나 고효율화 및 대면적화를 위해서는 다음과 같은 기술적 이슈들이 해결이 되어야 한다.

- 고순도의 결정성이 우수한 나노입자 제조 기술
- 안정성 및 분산성이 우수한 페이스트 제조 기술
- 대면적 균일 다층막 코팅 기술
- 유연성 기판 적용을 위한 고속, 연속, 저온(150°C) 소결 공정 및 소재 기술

또한 염료의 흡착량, 전기전도도 및 광 포집 효율 향상을 위해 TiO<sub>2</sub> 나노입자 대신 TiO<sub>2</sub> 나노튜브, TiO<sub>2</sub> 광결정 혹은 ZnO 나노선(그림 10)을 이용한 대체 전극 개발이 활발히 이루어지고 있으며, 특히 ZnO의 경우 염료에 대한 표면 안정성이 떨어진다는 약점에도 불구하고 원료의 저가격 및 단순 공정을 통한 다양한 나노구조의 제작이 가능하다는 이점 때문에 최근에 많은 연구들이 진행되고 있다.





디스플레이용 투명전극물질로 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기반의 ITO(indium tin oxide)소재에 대한 연구와 공정개발이 이루어져 왔다. 최근에는 박막태양전지의 실용화와 함께 ZnO계 재료에 대한 관심이 날로 커지고 있다. 고가의 ITO소재를 대체할 수 있는 TCO물질로 주목받고 있는 ZnO계 박막소재는 수소 플라즈마에 안정하다는 장점을 지니고 있다. 특히, 실리콘 박막태양전지의 경우 TCO 전극 위에 수소 분위기에서 실리콘 박막을 증착시키는데 이때 TCO 층의 안정성이 셀 효율에 큰 영향을 미치게 된다. ZnO 박막은 수소 분위기에 매우 안정하여 박막형 태양전지의 TCO소재로 널리 활용되고 있다. 표 1에 여러 종류의 태양전지에 사용되는 TCO소재의 종류와 이슈가 되고 있는 특성들을 요약하였다.

표 1. 태양전지 종류에 따른 TCO 박막의 특징

Cell Type	TCO 물질	TCO 이슈
결정질 Si Cell	Indium tin oxide (ITO)	· 전도성 · 투과도 · 표면조도 · 빛흡수성
CIGS Cell	Intrinsic-ZnO/Al:ZnO	· 계면안정성 · 박막안정성 · 저온코팅
CdTe Cell	(SnO <sub>2</sub> ) Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> /Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	· 계면안정성 (CdS/CdTe) · 확산방지
폴리머 Cell	ZnO, SnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	· 박막표면구조제어 · Work-function조절 · Organic물질과의 계면안정성
염료감응형 Cell	TiO <sub>2</sub>	· 나노구조제어
비정질 Si 박막 Cell	SnO <sub>2</sub> , ITO, ZnO	· 열적/화학적 안정성 · Texturing

박막증착에 가장 널리 활용되는 PVD방식을 이용하면 생성된 TCO막 표면이 평탄하기 때문에, 태양전지로 입사되는 빛이 반사되어 광흡수율이 떨어진다. 따라서 박막태양전지에 사용되는 투명전도막은 증착 후 광반사를 방지하기 위해서 texturing공정이 추가적으로 필요하다. 최근 개발되고 있는 태양전지용 TCO증착장비는 LPCVD나 MOCVD 방식을 이용하여 표면이 거친 코팅층을 형성할 수 있어 별도의 texturing공정이 필요하지 않다(그림 11참조).

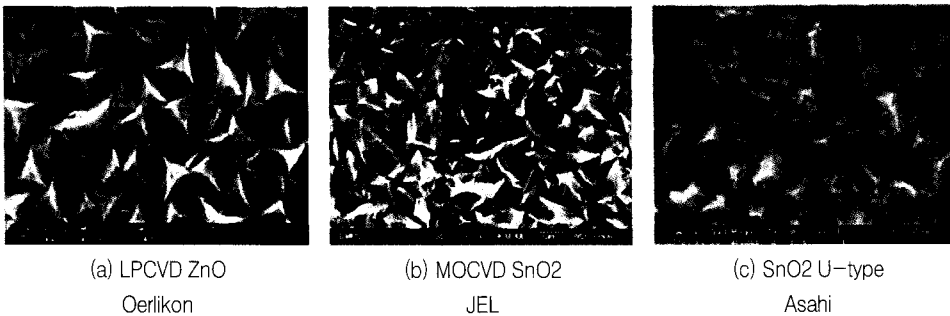


그림 11. 표면 texturing 구조를 갖는 투명전도막 표면 사진

향후 세계 투명전극 시장은 2008년 7조7,000억원에서 2018년 22조원으로 성장할 것으로 추정되고 있는데, 세계



시장에서 경쟁력을 확보하기 위해서는 차별화된 고품질/고효율 투명전극용 소재 개발이 요구된다. 특히 박막태양전지용 투명전극소재는 기존 ITO기반의 소재가 아닌 산화아연기반의 소재로 원료분말 합성과 타겟 제조기술, 최종 투명전극박막 증착기술이 통합된 체계적인 연구개발이 요구된다.

### 3. 결 론

태양광산업은 세계적으로 녹색성장의 미개척지대로 무한한 가능성을 내포하고 있고, 국내에서도 신재생에너지 가운데 가장 주목받는 분야로 꼽힌다. 아직 박막태양전지분야는 시장발전의 초기 단계지만, 반도체와 디스플레이로 대표되는 국내 정보전자산업의 기술경쟁력을 접목할 경우 차세대 성장산업의 대표주자로도 손색없는 산업이다.

2007년부터 시작된 태양광 테마에 많은 국내 업체들도 뛰어들었고, 그들은 짧은 시간에 비해 눈부신 성과를 내며 세계 시장에서 선전하고 있다는 평가를 받고 있다. 그러나 이는 대부분 실리콘 웨이퍼를 사용하는 결정질 실리콘 태양전지사업으로 원소재의 가격의존성이 매우 높고, 생산장비 역시 외산의 turn-key 베이스 일괄시스템을 도입한 것이라는 문제점을 안고 있다. 박막형 태양전지산업에서도 막대한 연구개발투자에도 불구하고 해외 선진기업 대비 기술 및 시장지배력에서 우위를 점하지 못하고 있다. 이는 후발주자로서 원천소재 기술의 미확보가 주요원인으로 분석된다. 이러한 문제점을 해결하고 미래 시장을 선점하기 위해서는 현재 투자되고 있는 셀/모듈 공정기술개발과 더불어 원천소재 기술 개발이 반드시 병행되어야 한다.

태양전지산업은 경제적 가치뿐만 아니라, 사회적 관심 속에 급속히 성장하고 있다. 특히 고유가·에너지 안보·기후변화 등 21세기 인류의 당면 과제에 대한 궁극적 해결방안으로, 국가적인 연구개발 프로그램을 통한 꾸준한 지원이 필요한 시점이다.

### ❁ 참고 문헌

- [1] Solar Photovoltaic Industry, Deutsche Bank (2008).
- [2] SRI Consulting Business Intelligence; PV supply landscape (2008).
- [3] A.V. Shah, et.al., J. Non-Crystal. Solids 338-340 (2004) 639.
- [4] Ingrid Repins, Miguel A. Contreras, Brian Egaas, Clay DeHart, John Scharf, Craig L Perkins, Bobby To and Rommel Noufi, Prog. Photovolt: Res. Appl. (2008) 822.
- [5] D. C. Lim et al, KIMS.
- [6] X. Wu, S. Asher, D. H. Levi, D. E. King, Y. Yan, T. A. Gessert, and P. Sheldon, J. Appl. Phys., 89 (2001) 4564.



김 동 호

- 재료연구소 기능박막연구그룹 선임연구원
- 관심분야 : 나노구조 고기능성 박막 합성, 에너지 변환용 박막소자 기술, 투명전도성 박막 제조 기술
- E-mail : dhkim2@kims.re.kr



권 정 대

- 재료연구소 하이브리드코팅연구그룹 선임연구원
- 관심분야 : Atomic Layer Deposition 공정, 대기압 플라즈마 표면처리, 에너지 변환용 박막 공정
- E-mail : jdkwon@kims.re.kr



임 동 찬

- 재료연구소 전기화학연구그룹 선임연구원
- 관심분야 : 나노와이어/나노로드/양자점, 나노촉매, 에너지 변환 소재, 습식표면처리
- E-mail : dclim@kims.re.kr



윤 재 호

- 한국에너지기술연구원 태양광연구단 선임연구원
- 관심분야 : CdTe 박막 태양전지, CIGS 박막 태양전지
- E-mail : yunjh92@kier.re.kr