



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士學位論文

BIPV 적용을 위한 Cd-free 버퍼층을
가진 Flexible CIGS 태양전지의 특성 연구



2022 年 8月

釜慶大學校 産業大學院

電氣工學科

朴 哲 弘

工學碩士學位論文

BIPV 적용을 위한 Cd-free 버퍼층을
가진 Flexible CIGS 태양전지의 특성 연구

指導教授 權 聖 烈

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함

2022 年 8月

釜慶大學校 産業大學院

電氣工學科

朴 哲 弘

박철홍의 工學碩士 學位論文을 認准함

2022年 8月 26日



主 審 工學博士 裴 鐘 一 印

委 員 工學博士 許 英 煥 印

委 員 工學博士 權 聖 烈 印

목 차

목차	i
표 목차	ii
그림 목차	iii
Abstract	iv
제 1 장 서 론	1
1.1 연구배경	1
제 2 장 이론적 배경	6
2.1 태양전지 이론	6
2.2 염료감응형 태양전지	12
2.2.1 염료감응형 태양전지 이론	12
2.2.2 염료감응형 태양전지 구조와 동작원리	14
2.3 BIPV적용을 위한 태양전지	17
2.4 CIGS 박막태양전지 DSSC 제작	19
2.4.1 CIGS 전지 이론	19
2.4.2 Flexible CIGS 박막 태양전지의 특성	20
2.4.3 CIGS 박막태양전지의 구조 및 공정기술	22
2.4.4 CIGS 박막태양전지의 Flexible기판	23
제 3 장 실험방법	25
3.1 CIGS 제작	25
제 4 장 결과 및 고찰	29
4.1 Zn(O, S) 비율에 따른 CIGS 태양전지의 특성	29
4.2 SiO ₂ barrier layer의 두께에 따른 CIGS 태양전지의 전기적 특성	33
제 5 장 결 론	37
참고 문헌	39

표 목차

표 1	Zn(O,S) 비율에 따른 전기적 특성 및 효율	32
표 2	SiO ₂ 배리어 층 두께에 따른 전기적 특성 및 효율	36



그림 목차

그림 1 기후변화 대응 국가온실가스 로드맵	2
그림 2 2020년부터 2025년까지의 세계 BIPV 시장의 성장률	3
그림 3 태양전지의 세대별 분류표와 태양전지의 소재별 분류 ...	7
그림 4 (a) 페로브스카이트의 기본 결정구조와 (b) 고효율 태양 전지에 사용되는 MAPbI_3	11
그림 5 염료감응형 태양전자의 동작원리	15
그림 6 염료감응형 태양전지의 구조	17
그림 7 CIGS 박막 태양전지의 구조 및 각 소재와 공정	22
그림 8 co evaporation process	26
그림 9 A schematic representation of the basic principle of the ALD process	27
그림 10 Schematic process of thin film CIGS solar cell	28
그림 11 XRD result of Zn(O,S) films by ratio	29
그림 12 J-V curve by Zn(O,S) ratio	32
그림 13 J-V curve by SiO_2 thickness	35
그림 14 QE of the CIGS solar cells with thickness of SiO	36

Characteristics study of flexible CIGS solar cell with Cd-free buffer layer for BIPV application

Cheol-Hong Park

*Department of Electrical Engineering
Graduate School of Industry
Pukyong National University*

Abstract

Abstract –

Human activity is the cause of the high temperature phenomenon, unstable climate change, and fine dust, which are becoming global issues recently, and the seriousness of the problem is increasing. Efforts are being made through agreements with international organizations to solve problems worldwide. To reduce CO₂, the distribution and improvement of low energy consumption and low carbon emission buildings must be made. Overseas, policies and related laws for zero-energy buildings are being enacted, and domestic ones are also being promoted. Generating electricity using solar energy, which is a representative renewable energy to be used in buildings, has proven to be one of

the most promising solutions for buildings. BIPV (Building Integrated Photovoltaic System), an exterior solar power generation system, is a system that generates electricity by itself and can be used in buildings by installing power generation modules on the exterior walls of buildings, such as windows, walls, and balconies.

The CdS buffer layer of CIGS solar cells for BIPV application contains cadmium (Cd), a toxic substance, which has been an obstacle to commercialization. For the flexibility and environmental stability of the CIGS solar cell substrate for the BIPV studied in this paper, a Zn(O,S) buffer layer was applied instead of the CdS buffer layer. The ALD method was applied to form a thin film, and the change in electrical characteristics was confirmed according to the ratio of Zn(O,S).

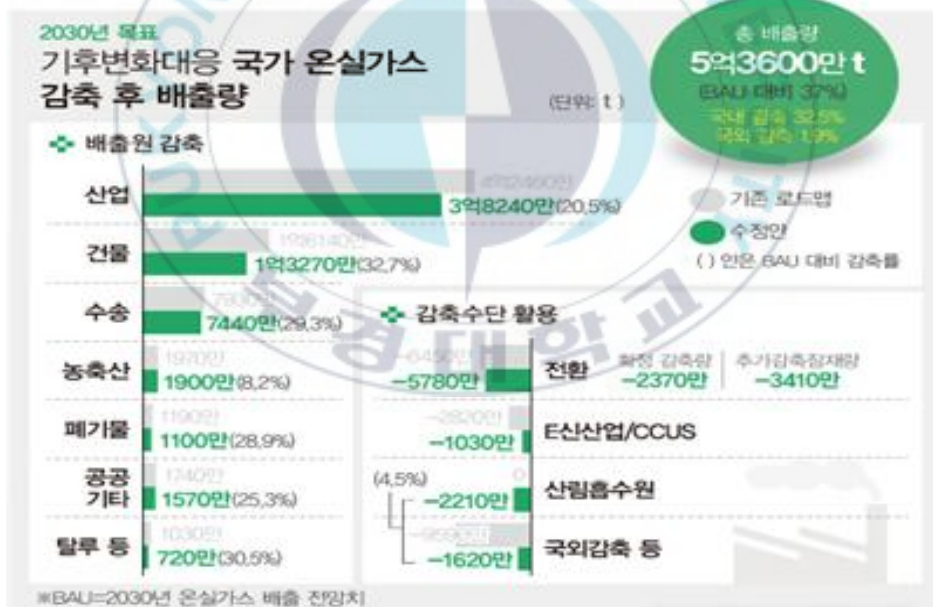
제 1 장 서 론

1.1 연구 배경

최근 세계적으로 이슈화가 되고 있는 고온현상과 불안정한 기후변화, 미세먼지 등은 인간 활동이 그 원인이며 그 문제에 대한 심각성이 증대되고 있다. 이에 세계적으로 문제 해결을 위한 국제기구의 협약을 통해 노력이 진행되고 있다. 기후변화 문제의 대응 방안을 마련하기 위해 기후변화에 대한 객관적인 정보를 제공함으로써 국제적 대책을 마련하기 위한 전담 기구인 IPCC(기후변화에 관한 정부간 협의체) 1988년에 설립되었다. 그리고 유엔기후변화협약은 1992년 리우 지구회의로 알려진 유엔환경개발회의에서 154개국의 당사국에 의해 채택되어 1999년에 발효 되었다. 1997년 12월 일본교토에서 채택된 교토 의정서, 2015년 파리기후변화협약 등은 온실가스 배출량을 감축하며 이에 대한 책임을 가지자는 국제적 노력이다. 우리나라는 2030년 온실가스 배출전망치(BAU)대비 37% 감축안을 UN에 제출하였으며 온실가스 감축을 위한 국가차원의 정책방향이 제시되고 있다.[1]

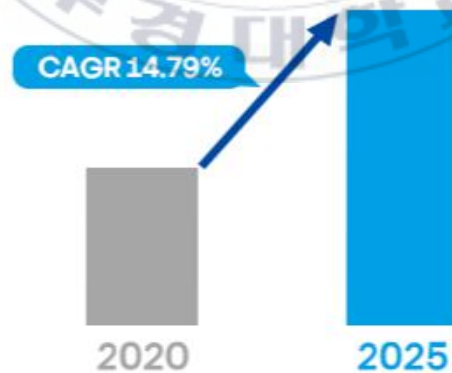
그림1의 국가 로드맵을 살펴보면 온실가스의 원인인 CO₂ 배출은 기존사업, 건물, 수송 분야에서 가장 많으며 국내 감축 목표 중 기존 산업 부분을 제외하면 감축대상에서 목표치 가 높은건 건물분야이며 CO₂ 감축 비율이 32.7%를 목표를 제시하고 있다.

건물분야에서의 CO₂ 감축은 저에너지소비, 저탄소배출 건물 등의 정책적인 보급과 개선이 이루어져야 한다. 해외는 제로에너지 건축물에 대한 정책과 관련법이 제정되고 있으며 국내 역시 추진되고 있는 상황이다. 특히 유럽연합(EU)은 2030년까지 재생에너지 전력소비율을 최소 27%까지 달성하는 ‘제로 에너지 빌딩’ 정책을 추진하고 있으며 한국의 경우 2021년 2월 국토교통부가 ‘제3차 건물정책기본계획’을 확정하며, *제로에너지건축(ZEB, Zero Energy Building)이 의무화되었다. 이러한 제도 도입 및 시행을 계기로 BIPV(Building Integrated Photovoltaic System) 시장이 본격적으로 활성화될 것으로 예상된다.



<그림 1> 기후변화 대응 국가온실가스 로드맵

건축물에 사용되어질 대표적인 재생에너지인 태양 에너지를 활용하여 전기를 생산하는 것은 건축물에 있어 가장 유망한 솔루션 중 하나로 입증되었다. 그러나 태양광을 전기로 변환하는 장치인 태양 전지를 신뢰할 수 있고 비용 측면에서 효율적이며 친환경적인 요소를 가져야 한다. 건축물의 발전을 위해 천장형 형태의 태양광 에너지 발전 시스템은 물론 건물 외피에 전지판을 이용하는 건물외장형 태양광 발전시스템인 BIPV(Building Integrated Photovoltaic System)는 창호나 벽면, 발코니등 건물 외벽등에 발전 모듈을 장착하여 자체적으로 전기를 생산하고 건축물에 활용할 수 있도록 하는 시스템이다. 기존 태양광 발전 시스템처럼 별도의 설치 공간을 확보하지 않아도 되기 때문에 국내처럼 국토 면적이 협소하고, 건물이 밀집된 지형의 제한을 극복할 수 있는 해결책으로 부각되고 있다.[1][2]



▲ BUILDING INTEGRATED PHOTOVOLTAIC (BIPV) MARKET

- GROWTH, TRENDS, COVID-19 IMPACT, AND FORECASTS (2021 - 2026)

<그림 2> 2020년부터 2025년까지의 세계 BIPV 시장의 성장률

태양광 산업 시장이 빠르게 커지고 있는 추세에 따라 BIPV 시장 규모 또한 빠르게 커지고 있다. 글로벌 시장조사업체인 모더 인텔리전스는 세계 BIPV 시장이 2020년부터 2025년까지 연평균 14.79% 이상의 성장률을 보일 것으로 전망했다.

CIGS 태양전지는 BIPV 적용에 있어 친환경 소재 개발 연구에서 시작 되었다. 일반적으로 CIGS 박막 태양전지에서는 화학적 용액증착법 (chemical bath deposition, CBD)을 이용한 CdS 박막이 버퍼층으로 사용된다. 용액공정을 이용할 경우 쉽고 빠르게 고품위의 CdS 박막을 형성할 수 있으며, 격자상수 및 밴드 정렬이 CIGS와 접합하였을 때 유리하여, 고효율 태양전지 제작을 위한 버퍼층으로 활용되어 왔다.[2]

그러나, CdS 화합물은 상용화측면에서 중금속이라는 치명적인 약점과, 밴드갭 2.4 eV로 단파장 영역의 광흡수의 한계가 있다. 친환경을 위한 Cd를 포함하지 않는 버퍼층에 대한 연구개발은 CIGS 박막 태양전지 연구분야의 과제이며, 지금까지도 CdS 버퍼층을 대체하기 위해 많은 후보물질들이 활발히 연구되고 있다. 그 중, 가장 대표적인 대체 물질로 Zn(O,S) 물질을 꼽을 수 있는데, O와 S 비율 조절에 따른 밴드갭 에너지 조절이 가능하고, CdS에 비해 큰 밴드갭 에너지로 인한 단파장에서의 광이득, 다양한 증착 방법으로 증착 가능한 장점이 있기 때문이다. 실제로, Zn(O,S) 박막을 버퍼층으로 갖는 CIGS 박막 태양전지의 변환효율은 CdS 버퍼층을 갖는 CIGS 박막 태양전지와 같거나 일부 높은 효율이 보고 되고 있다.[3]

본 논문에서 연구하는 BIPV에 적용을 위한 태양전지 중 염료감응형 태양전지(DSSC)와 CIGS전지의 이론에 대해 알아보고 그 중 상용화와 효율성이 우수한 CIGS 태양전지 기관의 유연성과 환경적 안정성을 위해 CdS 버퍼 층을 대체한 Zn(O,S) 버퍼층을 적용하고 박막 형성을 위해서는 ALD방식을 적용, Zn(O,S)의 비율에 따라 전기적특성의 변화를 확인하였다.

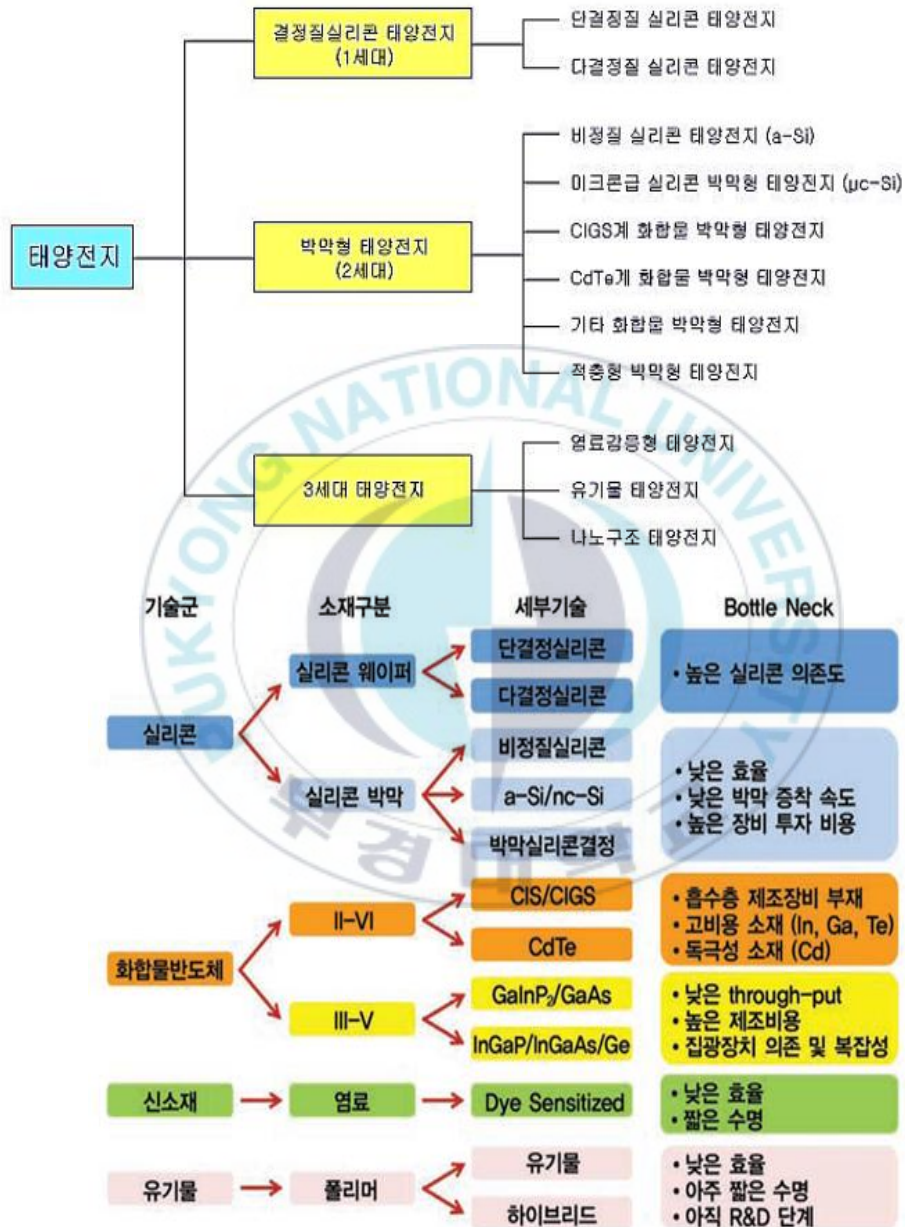


제 2 장 이론적 배경

2.1 태양전지 이론

재생에너지의 대표적인 전지인 태양전지는 1839년 프랑스 물리학자 Becquerel가 태양전지의 작동원리인 광전 효과의 발견으로 부터 시작되어 단결정 실리콘의 성장법 개발과 결정성 실리콘 태양전지가 개발되면서 본격적으로 실리콘 태양전지에 대한 연구개발이 진행되었다.

전기와 화학영역 등의 다양한 분야에서는 실리콘 태양전지에 대한 전기적 특성과 고효율, 발전의 안정성, 제작공정의 단순화와 의한 원가절감에 관련한 연구가 진행되어 왔으며, 추가적으로 고효율, 원료의 다변화를 통한 제조원가 절감을 목적으로 각종 유기, 무기 태양전지의 개발이 이루어져 왔다. 그림3에 태양전지의 다양한 분류에 따른 종류를 도식되었다. [4][5]



<그림3> 태양전지의 세대별 분류표와
태양전지의 소재별 분류

일반적인 실리콘 태양전지 및 기타 태양전지는 태양에너지를 전기에너지로 변환할 목적으로 제작된다. 금속과 반도체의 접촉면 또는 반도체의 pn접합에 빛을 조사(照射)하여 광전효과에 따라 광기전력이 일어나는 것을 이용한 것이다.

PN접합(PN-junction)은 전기적 성질이 다른 N(negative)형의 반도체와 P(positive)형의 반도체를 접합시킨 구조를 하고 있으며 2개의 반도체 경계 부분이다. p형 반도체는 외부에서 입사된 광자에 의해 에너지 밴드의 가전대로 여기되며, 그 내부에는 전자(-)는 N형 반도체에, 정공(+)은 P형 반도체에 이르게 되며 P형 반도체와 N형 반도체 표면에 전극을 형성하여 전자를 외부 회로로 흐르게 하면 전류가 발생된다.

실리콘 태양전지는 그림 3에서와 같이 웨이퍼의 생성 시 결정의 종류인 단결정과 다 결정으로 2가지로 구분되며 단결정은 검은색, 다결정은 파란색으로 나타난다. 순도가 높은 단결정이 다결정에 비해 높은 효율 및 안정성을 가지지만 지속적인 연구와 개발로 다결정의 성능 역시 상승되고 있다.

박막형 종류로 비정질 방식은 도포가 가능하다는 특징을 가진다. 생산원가가 낮아 단결정 또는 다결정 방식에 비해 생산비 절감이 가능하며 발전량은 다결정에 비해 효율이 낮지만 온도차에 따른 발전량의 저하가 결정질에 비해 낮아서 특수한 기온환경에서 효율적으로 사용되어 진다.

실리콘 박막으로 제작된 태양전지의 경우 태양 빛이 입사되었을 때 발생하는 내인성 손상률이 20%정도로 태양전지 내부에 빛을 잡아두는 가공기술 및 디바이스와 디자인에 대한 연

구가 필요한 부분이다.

화합물 반도체 태양전지는 GaAs(갈륨비소), CIGS(구리 인듐 갈륨 셀레나이드), CdTe(카드뮴 텔루라이드)와 같은 반도체 특성을 지니는 태양전지를 말하며, 보통 p형 반도체와 n형 반도체를 접합하여 제조한다. III-V족, GaAs계열은 성능과 내구력이 높고 생산원가가 높다. 이를 해결하기 위해 Fresnel Lens를 이용하여 빛을 집속시켜 사용한다. 제조 시 사파이어 재질 기판위에 증착시키며 이를 성장시키는 방법으로 공정에서 열을 가하면 열팽창 정도 차이로 갈라짐의 문제가 발생한다. II-VI족 CdTe 태양전지는 환경에 유해한 카드뮴(CD)를 사용하나 제조 시 사용되는 에너지가 낮고 성능이 좋아 화합물 반도체 중 저가로서 대규모 발전에 이용되고 있다. 폐기 시 환경문제가 제기됨에 따라 대체물질 연구가 필요하다. 그리고 CIGS소재는 구리 인듐 갈륨 셀레늄이 구성물로 다결정 실리콘 태양전지에 비해 적은 물질로도 빛을 잘 흡수하므로 박막화가 가능해 제조원가를 낮출 수 있지만 인듐과 갈륨의 수급이 낮은 문제가 제시되고 있다.[7]

유기 태양전지는 실리콘 태양전지 및 화합물 태양전지와는 반대로 유기물을 사용한 태양전지로 염료감응형 태양전지(DSSC)와 유기분자형 태양전지로 나눌 수 있다. 유기분자형 태양전지는 전자 도너(Electron donor) 특성과 전자 억셉터(Electron acceptor) 특성을 갖는 유기물들로 구성되어 있으며, 빛을 흡수하면 전자와 정공이 형성되는 여기자(exciton)가 도너와 억셉터 계면으로 이동하여 전하가 분리되고, 전자는 억셉

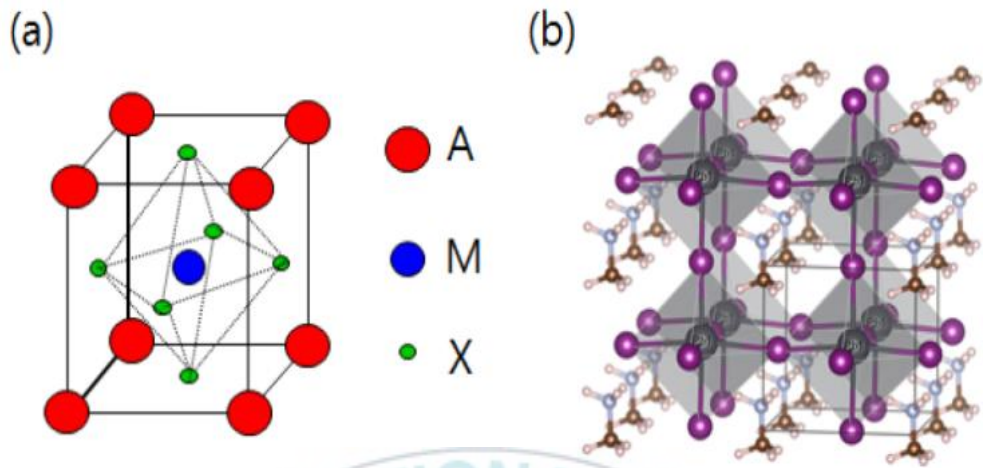
터로, 정공은 도너로 이동하여 광전류가 발생시키는 동작원리를 가진다. 그러나 여기자의 이동거리의 제약으로 초박막 형태로 제작되어야 하는 단점을 가진다.[10][11]

현재 가장 활발히 연구되고 있는 분야 중 페로브스카이트(Perovskite) 태양전지의 페로브스카이트는 재료의 결정구조를 지칭하는 용어이며 CaTiO_3 과 같이 ABX_3 와 같은 형식의 결정구조를 가지는 재료의 단어이다. 그림6의 (a)의 A와 B는 양이온, X는 음이온으로 구성되며 면심입방체와 체심입방체가 혼합된 결정구조를 가지며 그 구조를 그림 6에 표시하였다..

흡광계수가 높은 페로브스카이트 태양전지는 입사된 태양 빛의 대부분을 전자 생성에 사용되게 된다.

그림6의 (b)의 MAPbI_3 는 페로브스카이트 태양전지에 사용되는 가장 널리 알려진 물질로 밴드갭이 약 1.55eV로 태양광 이용이 용이하며 높은 유전상수로 인해 엑시톤 결합에너지가 50mV 이하로 낮아 빛을 받아 생성된 전하의 분리가 쉽다.

그리고 대부분의 흡수영역에서 10000cm^{-1} 의 높은 흡광계수를 가져 박막에서도 충분히 빛을 이용할 수 있으며 전하의 확산거리가 길어 생성된 광전류의 손실이 적으며 높은 개방전압으로 고효율이 용이하며 저렴한 소재로부터 합성이 가능하며 저온소성이 가능한 태양전지를 제작할 수 있지만 소재 자체의 화학적 안정성이 나쁘다. 특히 온 또는 습도와 같은 외부의 환경에 큰 영향을 받으며 공기와의 접촉에 의해 급속히 그 특성을 잃어 이를 보완하기 위한 공정 등이 추가되어 상용화되지 못하고 있다. [10]



<그림4> (a) 페로브스카이트의 기본 결정구조와 (b) 고효율 태양전지에 사용되는 MAPbI_3

2.2 염료감응형 태양전지

2.2.1 염료감응형 태양전지 이론

2000년대부터 연구가 이루어지고 있는 전지인 염료감응형 태양전지는 식물의 광합성을 모방한 메커니즘을 가진다. 즉 식물의 광합성처럼 염료층이 빛을 흡수하여 전기에너지로 변환하는 방식이다. 일반적인 염료감응형 태양전지는 전도성 유리 기판 사이에 다공성 반도체산화물을 박막형태로 증착하고 이에 염료분자를 흡착시켜 제작된다. 식물의 엽록체와 같이 빛을 흡수한 염료가 전자를 넘겨주면 전해질이 다시 염료에게 전자를 넘겨 환원하는 원리로 작동한다. 이는 식물이 광합성을 하여 영양소를 만드는 것처럼 염료분자에 입사된 태양광에 의해 전자기 여기 되어 발전한다.

염료 태양전지의 역사는 1960년 염료용액에 담긴 단결정 반도체를 이용한 실험이 최초로 실행되면서 부터이다. 분자가 전극표면에 단분자층으로 부착되었을 때 높은 효율이 측정되었으며, 광흡수의 경우 분자층의 두께가 얇고 일정할수록 효율이 좋다는 것을 확인하였다.

1976년 쓰보무라(Tshubomura) 연구팀이 Nature지를 통해 높은 다결정 ZnO 분말을사용한 연구를 발표함으로써 큰 효율향상을 제시하였으며 이 방법으로 전극의 표면적은 큰 폭으로 증가시킬 수 있었다. 또한 산화·환원 전달 시스템이 효율 증대

에 유리하게 작용한다는 것을 적용하여 효율을 1.5%로 증가시켰다.

1980년부터 스위스의 Gratzel교수 연구팀에 의해 발표된 고효율 염료감응형 태양전지의 개발을 통해 저가의 나노기공 반도체를 도전성을 가진 투명한 유리재질의 substrate 접착하여 Ru계의 염료와 전해질을 사용하는 현재 주로 연구되고 있는 염료감응형 태양전지의 기준이 마련하였다. 즉 TiO_2 나노 파우더를 도전성 Glass에 접착시킨 후, Ru계 염료 및 I^-/I_3^- 전해질을 사용하여 효율 10 %의 최고효율을 지닌 전지를 1993년에 개발 하였으며 현재는 13%로 광전변환효율을 발전시키고 있다.

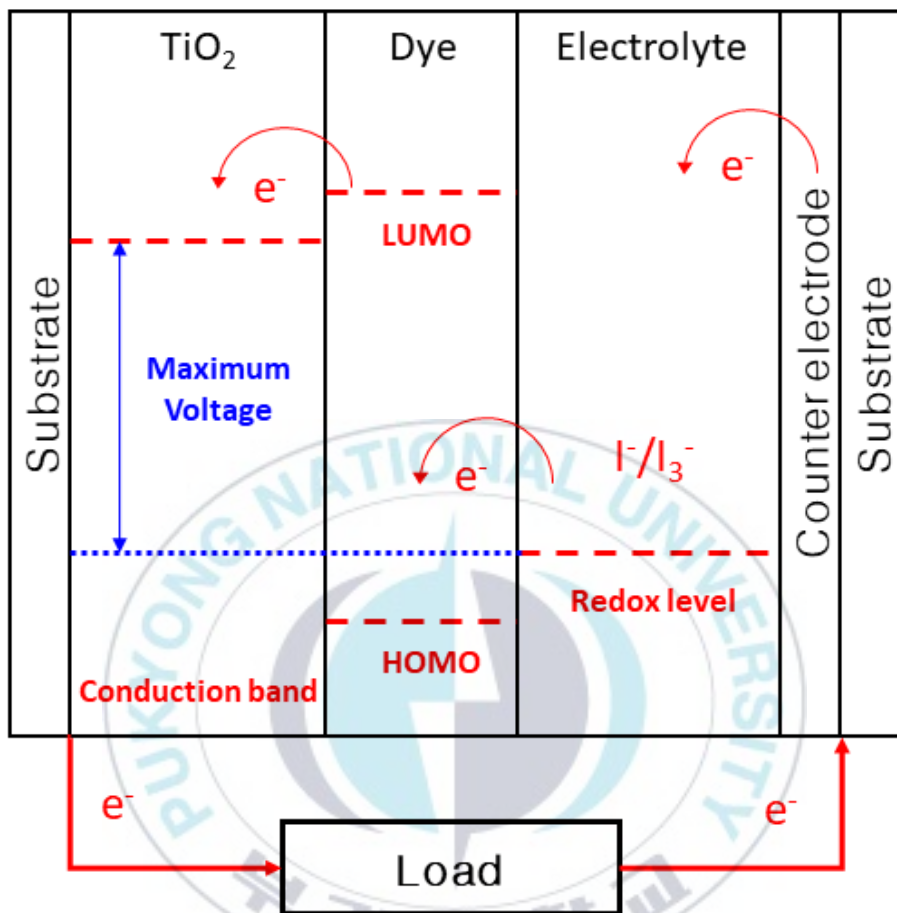
환경문제와 더불어 에너지문제가 이슈화되면서 친환경에너지인 태양광발전에 대한 인식이 많이 달라지고 있다. 실리콘 전지가 태양광발전 시장에서 대부분을 차지하고 있지만 여러 가지 문제가 발생하고 있다. 설치면적에 대한 문제로 국내에 대규모 발전을 위한 시설이 어려우며 관리문제와 폐기시 일어나는 환경문제 등이 더욱 늘어나고 있다.

실리콘 전지의 문제점을 해결하고 대규모 발전보다는 국내 환경에 적용할 수 있는 즉 심미성을 고려한 BIPV로의 적용이 가능하며 좋은 광전 변화효율 가진 차세대 태양전지 중 하나인 염료감응형 태양전지의 공정개선, 재료 다양화를 통한 친환경적 제조, 효율 및 안정성 개선 등에 대한 지속적 연구가 필요하다. 특히 반도체 공정의 확산으로 진공증착 장비 등의 가격하락과 Ru 계열의 염료와 비교하여 낮은 가격 및 재료확보의 안정성을 가진 유기염료의 개발이 차세대 전지로서의 경쟁력을 가질 수 있다.

2.2.2 염료감응형 태양전지 구조와 동작원리

염료감응형 태양전지(DSSC)의 동작 메커니즘은 태양에서 입사되는 광에너지의 약 44%의 가시광장영역의 광을 효과적으로 이용하기 위하여 선택적인 광흡수대 영역을 가지는 태양광 흡수용 염료고분자와 전자의 이동을 담당하는 넓은 밴드갭(Band Gap: 3.2 eV) 반도체인 p형 반도체 역할을 하는 TiO_2 , p형 반도체 역할을 하는 전해질과 촉매 상대전극과 태양광 투과용 투명 전극을 기본으로 그 역할이 분리되어 있다. 일반적인 태양전지에 비해 간단한 소자 구성과 동작 원리를 가지며 제작방법이 간편하고 고가의 장비가 필요하지 않다. 또한 적용하는 소재의 다양성을 가지며 친환경적이다.

염료감응형 태양전지의 동작 메커니즘을 그림5에 표시하였다. 태양광이 입사되면 유리 등의 투명 기판을 통해 광전극에 도달하게 될 때 투명전극을 통과한 광자는 TiO_2 에 흡착된 염료에 흡수된다. 광자의 흡수로 염료는 전자를 여기 시키며, 여기된 전자는 염료의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 레벨에서 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 레벨로 전환되어 전자가 여기 되는 것이다. 그리고 밴드 갭에 의해 염료에서 TiO_2 로 여기된 전자가 이동하게 되고 투명전극인 일반적으로 사용되어지는 FTO, ITO와 같은 전극을 통해 상대전극에 도달하여 전해질의 산화·환원 반응을 통해 다시 염료로 이동되는 폐회로를 구성하여 동작하게 되는 것이다 [11].

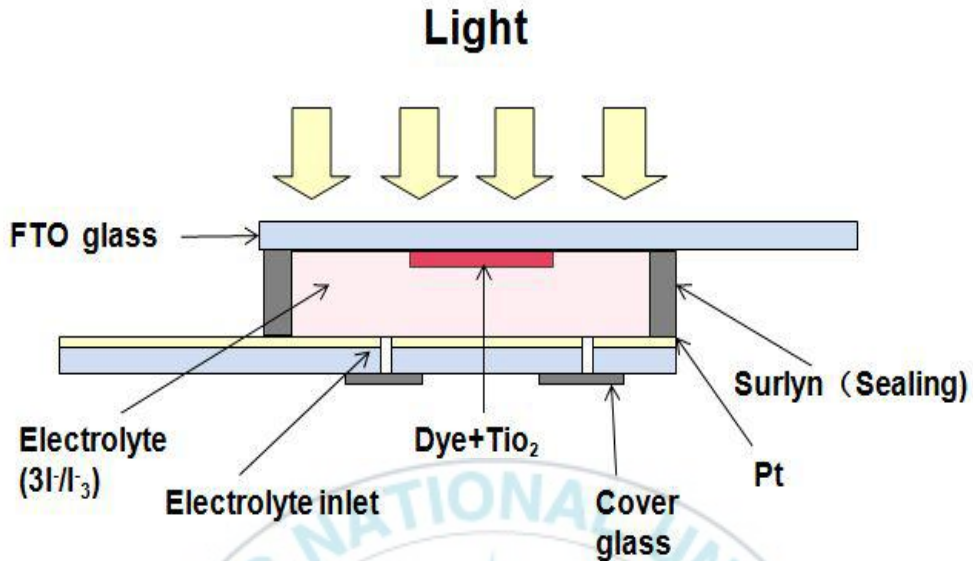


<그림5> 염료감응형 태양전자의 동작원리

태양광의 광자를 흡수한 염료는 ground state(바닥상태)에서 excited state(들뜬상태)로 전이(transition) 한다. 그 후 nonthermalized singlet excited state(열화 되지 않은 단일항 들뜬상태) 에서 반도체 전도띠로 전자주입 되는 과정과 내부 vibrational relaxation(진동-이완) 과정을 거쳐 triplet excited state(삼중 들뜬 상태)로 이동된 열화전자(thermalized

electron)가 주입되는 과정이다. 이때 TiO_2 로 투입되는 시간은 femto second 내지 picosecond 로 빠른 속도이다. 산화된 염료는 수 nanosecond 내에 다시 재생되며, 여기서 염료에서 여기된 전자가 surface state(표면상태)를 거쳐 TiO_2 로 이동하는 시간은 전해질을 통해 재결합되는(recombination 또는 back reaction) 속도보다 짧아야 한다. 만일 전해질을 통한 전자-정공의 재결합 반응이 더 빠를 경우 효율에 큰 영향을 미칠 수 있다. 하지만 전해질을 통한 재결합 속도는 마이크로에서 밀리초로 TiO_2 로 투입되는 시간인 femto second 내지 picosecond 보다 느려 광전자에 의해 여기된 전자의 전달이 대부분이기 때문에 높은 광전 에너지 변환효율을 나타낼 수 있다[11].

전형적인 염료감응형 태양전지의 구조는 투명기판 위 투명전극이 코팅되어 있으며, 나노입자로 구성된 다공질 TiO_2 와 TiO_2 입자의 표면에 단분자층으로 흡착된 염료분자, 상대전극 및 두 전극 사이를 채우고 있는 전해질로 구성된다. 이를 그림 6에 표시하였으며 각 구성의 특징은 다음과 같다.



<그림 6> 염료감응형 태양전지의 구조

2.3 BIPV적용을 위한 태양전지

일반적으로는 결정질 실리콘 태양전지가 BIPV에 적용되어 왔으며 태양광 입사각의 제약이 적은 지붕에 주로 설치되었다. 하지만 제한적인 지붕의 면적은 BIPV에 의한 건물의 저탄소 및 제로에너지에 부족함으로 인해 태양전지를 건물의 모든 유효 공간인 지붕, 벽면, 그리고 창호 등에 설치하는 방식이 필요하다. 또한 건물의 다양성 및 입지등의 여러 환경적 요소를 고려하여 적용시키기 위해서는 태양전지는 유연성을(flexible) 가지는 것이 필요하다. 그래서 Flexible 염료전지, 박막태양전지를 BIPV용으로 적용하는 다양한 시도가 이루어지고 있다. 그리고 수요 측면에서도 BIPV용 플렉서블 태양전지의 시장

은 지속적으로 확대될 것으로 전망된다. Flexible 태양전지를 구현하기 위해서는 실리콘 웨이퍼 혹은 유리와 같은 깨지기 쉬운 소재 대신 유연한 특성을 띄는 기판 위에 태양광 소재를 박막으로 증착할 수 있어야 한다. 이에 적합한 소재로는 염료감응형(DSSC), Cu(In,Ga)Se₂(CIGS), CdTe, Si 박막, 유기, 유무기 페로브스카이트 등이 보고되고 있다. 상용화 되고 있는 태양전지와 개발 중인 태양전지 중 전기적특성과 효율, 친환경성, 안정성, 생산비용 등을 고려하였을 때, 심미적 요소가 강하며 빛 투과율이 높지만 효율과 안정성이 낮은 염료감응형 태양전지와, 효율성이 높고 유연성 기판에 적용이 가능한 CIGS가 BIPV 용 플렉서블 박막태양전지를 위한 소재로 최적일 것으로 판단된다.

DSSC의 경우 효율과 관리에 있어 아직 대규모 적용이 힘들며 관련 연구가 더 필요하다. CIGS 박막태양전지는 소면적에서 22% 이상 그리고 서브모듈에서는 18% 이상의 높은 에너지변환 효율을 보일 뿐만 아니라 소자의 장기안정성도 검증되었다. 유리기판의 대면적 CIGS 태양광 모듈은 태양광발전소용으로 사용되고 있으며, 플렉서블 기판에서 제조된 CIGS 태양광모듈은 지붕과 벽면 등 다양한 건축물의 외벽에 설치되고 있다. 폐기 시 발생하는 환경요소에 대한 연구 및 개선을 통해 BIPV적용에 더욱 최적화된 태양전지로 볼 수 있다.

2.4 CIGS 박막태양전지

2.4.1 CIGS 전지 이론

BIPV 적용을 위한 다양한 종류의 태양전지 중에서 CIGS 박막태양전지는 약 20%의 가장 높은 효율을 보이는 태양전지이며 CIGS 박막태양전지의 기본 구조는 기판인 소다라임글라스에 하부전극인 몰리브덴(Mo)이 코팅되고 위에 p형 반도체인 광흡수층 CIGS, CdS 버퍼층, 윈도우 층인 산화아연 투명전도막으로 구성되어 있다. 일반적으로 고효율을 보이는 CIGS 박막태양전지는 용액 성장법으로 증착한 CdS를 버퍼층으로 사용하는데 CdS 버퍼층은 흡수층과 윈도우 층 사이에서 밴드 구조 및 이종 물질의 접합 특성을 개선하고, 산화아연 투명 전도막을 스퍼터링으로 증착할 때 플라즈마 환경에서 발생할 수 있는 물리적인 충격으로부터 흡수층을 보호하는 역할을 한다.

그러나 CdS 버퍼층은 독성 물질인 카드뮴(Cd)을 포함하고 있어서 전지 폐기시 환경적 문제가 제기되어 왔다. 또한 CdS의 밴드갭 에너지는 2.42eV로 이 에너지 이하의 에너지를 가지는 입사광을 버퍼층에서 흡수하므로 단파장 영역의 빛이 흡수층에 도달하지 못해 발생하는 양자효율의 손실이 태양전지 효율 저하의 원인이 된다. 또한 CdS의 증착법인 용액 성장법의 경우는 비진공 합성법으로 대량생산에 적합하지 않으며 원하는 물질의 제조 후에 많은 양의 화학물질이 배출된다. 따라서 여러 태양전지 연구에서 CdS 버퍼층을 대체하기 위해 넓은 밴드갭 에너지를 가지는 물질을 용액성장법이 아닌 새로운

증착법을 통해 제조하려는 시도를 하게 되었고 그로 인해 진공증착법인 스퍼터링, 이온 가스 반응법, 증발법 및 원자층증착법(ALD), 화학기상증착법과 같은 다양한 방법에 의해 새로운 물질들이 버퍼층으로 사용되기 시작하였다. 위 여러 증착 방법들 중, ALD법을 이용한 CIGS 태양전지용 Cd-free 버퍼층 제조에 대한 연구는 1990년 중반부터 시작되어 2000년대 초반 집중적으로 연구되어 현재는 양산을 위한 단계에 있다. ALD법은 얇은 막을 대면적에 균일하게 증착하는데 장점이 있고, 박막의 조성 조절이 용이하며, 진공증착법이기에 때문에 실제 양산라인 구성이 적합하다는 장점으로 인해 CIGS 태양전지용 버퍼층 증착법으로는 아주 유리한 조건을 가지고 있다. 그래서 일찍부터 CdS 버퍼층을 대체할 물질로 주목을 받았던 ZnS, In₂S₃와 같은 황화물에서 부터 ZnO, Zn_{1-x}MgxO, Zn_{1-x}SnxO와 같은 산화물에 이르기까지 다양한 물질이 ALD법을 이용하여 제조되었고 실제로 CIGS 태양전지에 적용되어 우수한 효율을 보이고 있다.[11][12]

2.4.2 Flexible CIGS 박막 태양전지의 특성

Flexible 기판에 적용할 수 있는 박막태양전지의 종류는 소재에 따라 비정질 실리콘 (a-Si:H), Copper Indium Gallium Selenide (CIGS), 유기소재, CdTe 등으로 구분되며 각기 다른 장·단점을 가지고 있는데, 그 중 Flexible 태양전지로 적합한 태양전지는 a-Si:H와 CIGS 박막 태양전지로 이미 상용화가 이뤄지고 있으나, a-Si:H 박막 태양전지의 경우 효율이 낮아 현재는 모든 기업에서 양산을 중단하였으며 CIGS 태양전지만 유일하게 양산에 있다. 또한 열적 안정성과 내방사성이 뛰어나기 때문에 건물, 자동차, 우주 등 다양한 분야에

적용이 가능할 것으로 예상된다. 염료전지, 유기태양전지의 경우 제조 단가가 가장 낮아 차세대 Flexible 태양전지로 각광 받고 있으나 대기 중에 안정성 약화 문제와 낮은 변환 효율로 인해 상용화가 지연되고 있으며, 최근 투명한 장점을 이용하여 창호형 BIPV로 연구개발이 이뤄지고 있다. Flexible 태양전지에 있어 CIGS 박막이 가질 수 있는 장점은 광흡수 계수가 10^5 cm^{-1} 이상으로 반도체 중 가장 높은 흡수 계수를 가지고 있으며, 직접 천이형 에너지 밴드 구조를 가지고 있기 때문에 박막 태양전지 중 가장 높은 효율을 나타내고 있다. CIGS 박막 태양전지는 I-III-VI₂족 화합물 반도체 중 하나이며, 1.0~2.7eV의 다양한 범위를 갖게끔 화합물 조성비에 따라 밴드갭 엔지니어링을 통해 조정할 수 있어 개방전압 조절이 용이하며 넓은 범위의 스펙트럼의 흡수 구현을 통한 태양전지 구현에 유리하다는 장점을 지니고 있으며, 높은 고효율 달성으로 에너지 투입대비 payback time이 상대적으로 절감될 수 있는 잠재력을 가지고 있다.[11][14]

CIGS 박막태양전지는 후면전극으로 사용되는 Mo 위에 Chalcopyrite 구조를 갖는 P+형의 광흡수층인 CIGS 박막을 증착, CIGS 박막과의 Lattice Mismatch, 밴드갭 조절 및 단일접합을 위해 CdS, ZnS 및 InS와 같은 Buffer 박막 제조, 연속적으로 투과율이 높고 전기전도도가 높은 ZnO(i-ZnO, AZO 등) 박막을 증착 후 전면 Grid전극을 형성한다.[11]

2.4.3 CIGS 박막태양전지의 구조 및 공정기술

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

<그림 7> CIGS 박막 태양전지의 구조 및 각 소재와 공정

CIGS 박막태양전지는 결정질 실리콘 태양전지와 달리 이종의 다양한 박막들이 적층되어있는 구조를 가지고 있다(그림 7). 일반적으로 기판(Substrate)/후면전극(Back contact)/CIGS 광흡수층(Absorber)/버퍼층(Buffer)/윈도우층(Window)/그리드(Grid) 전극의 구조로 구성되어 있다. 일반적으로 사용되는 기판은 소다라임유리이며 Na 원소가 포함되어 있다. 후면전극으로 가장 많이 사용되는 Mo 박막은 스퍼터링법을 이용하여 형성하며, 광흡수층인 CIGS 박막은 동시진공증

발법(co-evaporation) 혹은 Cu-In-Ga 금속전구체 박막의 셀렌/황화 열처리의 2단계법(two-step method)으로 주로 증착된다. 그 다음, 버퍼층은 용액성장법의 CdS가 가장 널리 사용되고 있고, 윈도우층은 i-ZnO/ZnO:Al 혹은 i-ZnO/ITO 구조로 스퍼터링법 혹은 화학기상증착법(chemical vapor deposition)을 이용하여 형성된다. 마지막으로 그리드 전극은 e-beam 진공증착법으로 형성된 Al/Ni가 주로 사용된다.[14]

2.4.4 CIGS 박막태양전지의 Flexible 기판

Flexible 기판은 재질에 따라 세라믹, 금속, 플라스틱의 세 가지로 나눌 수 있다.

첫째, 세라믹 재료의 유연한 기판에는 유연한 유리wafer와 지르코니아가 있다. 세라믹 재료로 만들어진 유연한 기판은 일반적으로 100 μ m보다 얇으며 600°C 이상의 온도를 견딜 수 있는 열 안정성을 가지고 있다. 또한 화학적 및 습기 공격에 강한 장점이 있으나 굽힘반경이 작아 안정성이 낮다는 단점이 있다.

둘째, 플라스틱 소재의 유연한 기판으로는 폴리이미드(PI), 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등이 있다. 이러한 특성에는 125 μ m 미만의 두께, 내산소성, 매우 가벼운 무게 및 저렴한 가격이 포함됩니다. 그러나 열안정성이 낮다는 단점이 있다.

마지막으로 Al, Ti, Mo 포일과 같은 금속 소재의 유연한 기판을 위한 스테인레스 스틸과 금속 포일이 있다. 이 기판은 두께가 125 μ m이며 높은 유연성, 저렴한 비용, 900°C 이상의 온도를 견딜 수 있는 열 안정성 및 화학적 안정성을 가지고 있다. 이러한 큰 장점이 있지만

금속으로 되어 있어 반사율이 높다는 단점이 있다.[12]

각 기관의 특성은 유연성, 휴대성, 광학적 특성, 열적 안정성, 환경적 안정성의 5가지로 구분된다.

항목 중 열안정성은 태양전지로 제조할 수 있을 만큼 열적으로 안정한가를 의미한다. 광학적 특성은 실외 태양전지로 사용할 때 환경적 요인에 의한 화학적 공격을 받았을 때의 안정성을 의미한다. 각 항목의 비교는 다음과 같다.

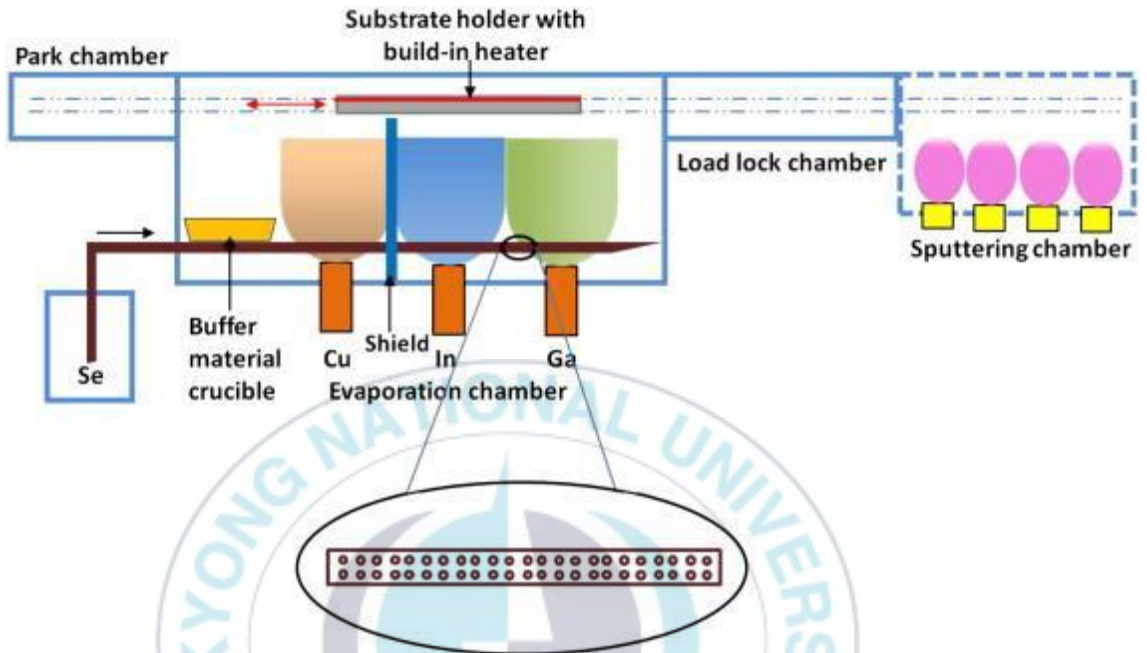
- i) 유연성: 세라믹 < 금속 < 플라스틱
- ii) 휴대성: 금속 < 세라믹 < 플라스틱
- iii) 광학적 특성: 금속 < 세라믹 = 플라스틱
- iv) 열안정성: 플라스틱 < 세라믹 = 금속
- v) 환경 안정성: 플라스틱 < 세라믹 = 금속

제3장 실험 방법

3.1 CIGS 제작

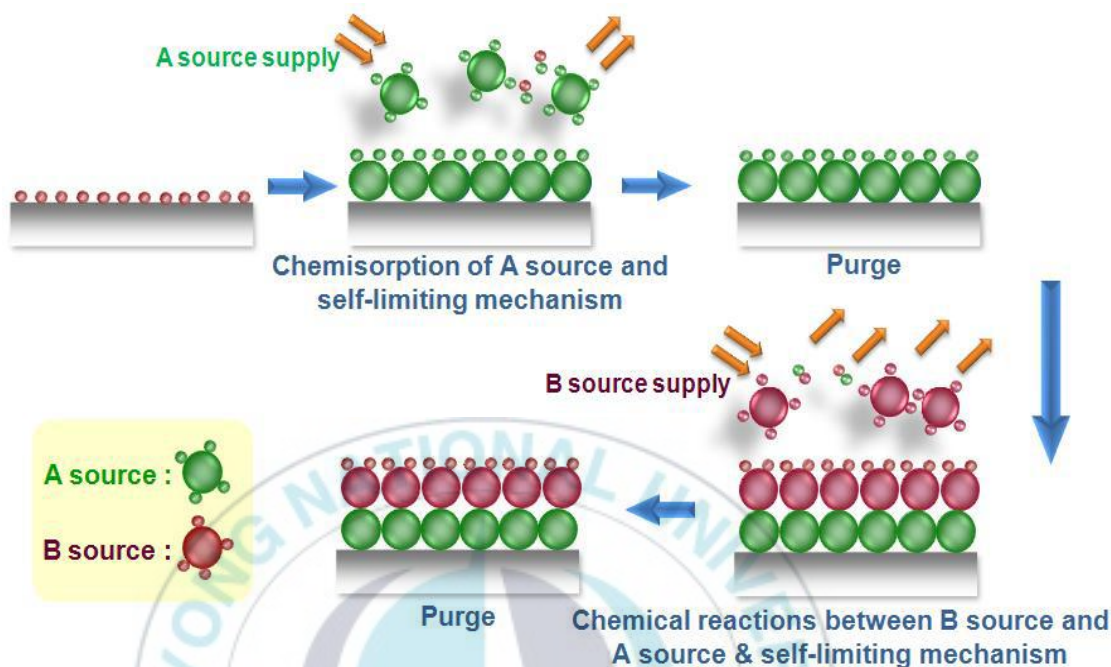
CIGS 태양전지에서 기판의 특성에 기인하는 유연성 및 열, 환경적 안정성을 확보하기 위하여 스테인레스 스틸(Stainless Steel:SS)을 기판으로 제작하였다. SS foil을 기판으로 CIGS 태양전지를 제작 시 몇 가지 문제점이 발생할 수 있다. SS 소재는 철, 크롬, 망간 및 기타 금속 원소를 다량 함유하고 있어 이의 확산 시 CIGS 태양전지의 효율을 감소시킨다. 또한 가열 시 더 많은 양의 금속 원소가 기판에서 내부 layer로 확산되어 감소폭을 더욱 증가시킨다. 이와 같은 불순물의 확산을 방지하기 위하여 배리어 층을 형성하여야 한다.

SiO_2 는 고온 조건에서 화학적, 물리적 안정성을 가진다. 또한 SiO_2 와 SS는 열팽창이 일치하며, SS 기판과 Mo 전극 사이의 불순물 확산을 효과적으로 방지할 수 있다. 또한 SiO_2 는 절연층으로 다른 재료와 비교 시 저렴한 장점이 있어 태양전지의 제조 시 생산비용을 절감할 수 있다. 따라서 실험에 사용된 기판은 STS 430 이며, 잔류 물질을 제거하기 위해 유기용매로 초음파 세척하여 준비하였다. 이후 SiO_2 layer의 두께를 100, 200, 500 nm로 DC-magnetron sputtering를 이용하여 형성하였으며, Mo 후면전극을 동일한 방법으로 800 nm의 두께로 증착하였다.



<그림 8> co evaporation process [13]

CIGS 흡수층의 형성은 3단계 동시진공증발 공정을 통해 형성하였으며 그림 8에 동시진공증발 공정을 표시하였다[13]. 첫 번째 단계에서는 360 °C의 온도에서 증발하여 (In, Ga)₂Se₃ 층을 성장시켰다. 두 번째 단계에서 Cu와 Se를 함께 주입하여 550 °C의 온도에서 증발하여 Cu-rich 상을 형성하였다. 마지막 세 번째 단계에서 Cu 원소를 제외한 In, Ga, Se을 함께 주입하여 증발시켜 CIGSe 층을 형성하였다.



<그림 9> A schematic representation of the basic principle of the ALD process

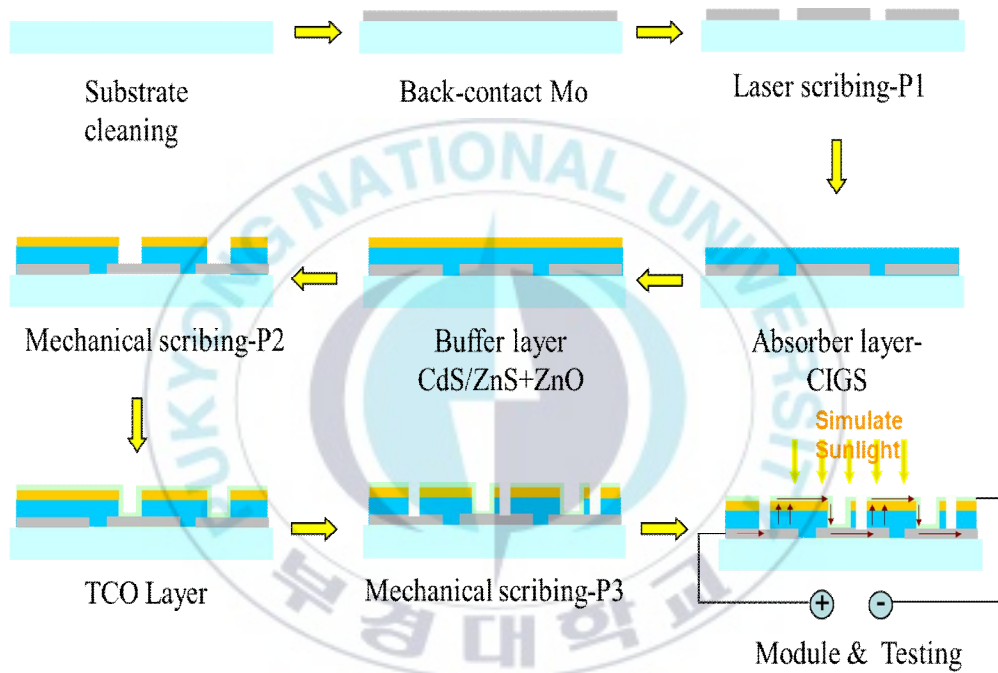
버퍼층의 형성은 ALD(Atomic layer Deposition) 방식을 사용하였다. 그림 9에 ALD 공정을 간략히 나타내었다.

$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 을 Zn 전구체로 사용하여 DI water 및 H_2S 를 반응체로 하여 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 증착되었다.

ZnO와 ZnS의 비율을 3:1, 6:1, 9:1의 서로 다른 비율로 제작되었다. 이후 병렬저항의 증가를 위해 I-ZnO층은 50 nm로 증착하였다.

n-type 윈도우 층은 여러 TCO가 사용되고 있지만 특히 낮은 비저항 및 넓은 밴드갭 에너지를 가지고 있는 ITO가 많이 사용된다. 이에 따라 본 연구에서는 윈도우 층으로 $10^{-4} \sim 10^{-3}$

$\Omega/\square$ 값의 면저항과 높은 투과율을 만족하는 ITO 박막을 사용하였다. 스퍼터링 압력 0.1 pa에서 200 nm로 형성되었다. 끝으로 evaporator로 Al/Ni 그리드를 형성하여 제작하였다. CIGS 태양전지의 제작 과정을 그림 10에 간략히 나타내었다.

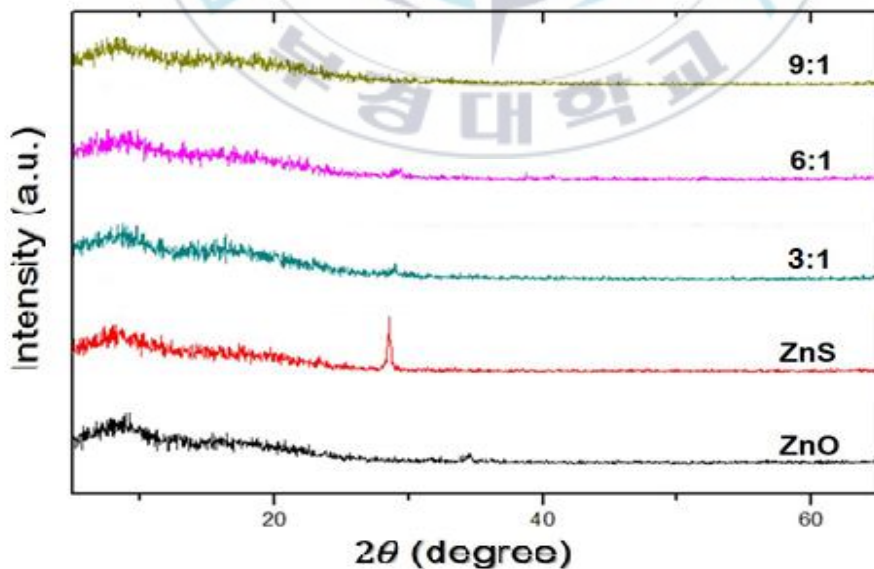


<그림 10> Schematic process of thin film CIGS solar cell

제 4 장 결 과 및 고 찰

4.1 Zn(O, S) 비율에 따른 CIGS 태양전지의 특성

ZnO와 ZnS의 비율을 3:1, 6:1, 9:1의 서로 다른 비율에 따른 증착 특성을 확인하기 위해 XRD 시험을 진행하였으며 그결과를 그림 11에 나타내었다. ZnS와 ZnO 막은 각각 28.5° 와 34.5° 의 브래그 각(Bragg angle)에서 육각형 섬유아연석영구조(wurtzite structure)의 방향 피크를 보였다. 섬유아연석영구조에서 평면의 낮은 표면 에너지로 인해 ZnS 및 ZnO의 우선적인 방향 피크를 보였으며, 증착된 ZnS는 ZnO보다 훨씬 더 높은 결정성을 나타내었다.



<그림11> XRD result of Zn(O,S) films by ratio

ZnO에 비해 ZnS의 높은 결정도의 증착 특성은 두 가지로 설명될 수 있다.

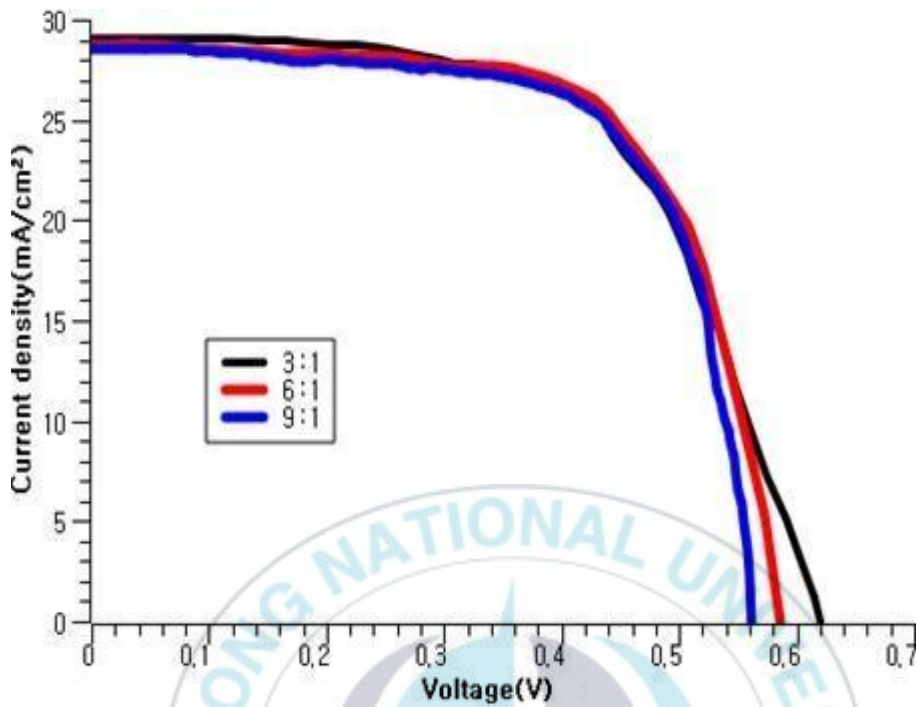
첫 번째는 ZnS와 ZnO의 형성에서 반응체인 H₂S와 H₂O의 결합 에너지의 차이이다. Zn-S 및 Zn-O 결합의 해리 에너지 (dissociation energy)는 298 K에서 각각 224.8 및 250 kJ/mol로 나타나 있으며, 이는 Zn-S 결합이 Zn-O 결합보다 더 쉽게 형성된다는 것을 나타낸다. 또한 S-H 결합의 해리 에너지는 298K에서 353.57 kJ/mol이고, O-H 결합의 해리 에너지는 429.91 kJ/mol로서 아연화합물의 공정에서 ZnO보다 ZnS가 더 쉽게 형성됨을 나타낸다.

두 번째는 Zn(O,S)막의 ALD 공정에서 일어나는 이온 교환 반응이다. ALD 공정은 제한된 표면 반응을 기반으로 하며, ALD 공정 중 H₂S 또는 H₂O 주입 순서 후 SH 또는 OH 리간드 (ligand)가 흡착되어 표면의 아연과 결합하여 ZnSH * 또는 ZnOH * 결합을 형성한다. ZnSH * 결합이 존재할 때 H₂O를 주입하면 Zn과 결합한 SH 리간드를 OH 리간드로 교환할 수 있다. 반대 반응인 OH에서 SH로의 교환도 가능하며, 이 경우 $\text{ZnOH} * + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnSH} * + \text{H}_2\text{O}$ 의 반응은 더 높은 자발성으로 인해 $\text{ZnSH} * + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnOH} * + \text{H}_2\text{S}$ 보다 더 우선되며, ALD법으로 Zn(O,S) 박막을 증착할 때 이온 교환 반응에 의해 Zn(O,S) 박막에 ZnS가 우선 형성된다.

태양전지의 성능지표 중 하나인 Fill Factor를 증가시키지 위해서는 병렬저항과 직렬저항이 최적화 되어야 한다. 이를 위해

i-ZnO 층을 형성하여 병렬저항을 증가시켜 S의 비율 증가 시 나타날 수 있는 직렬저항 증가에 대응할 수 있도록 하여 충전 계수를 개선토록 하였다.

그림 12에 Zn(O,S)의 비율에 따른 J-V 곡선을 표시하였으며, 전기적 특성 및 효율을 표 1에 나타내었다. CIGS 태양전지에서 버퍼 층의 최적화를 위해 실험과정에서와 같이 ZnO와 ZnS의 비율을 3:1, 6:1, 9:1로 달리하여 실험을 진행하였다. 이때 Zn(O,S)에서 S의 비율이 증가하면서 개방전압이 0.562 V에서 0.620 V로 증가를 확인할 수 있었으나 이와 반대로 Fill Factor의 값은 68.050 %에서 60.694 %로 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 CIGS 층과 버퍼 층의 계면에서의 밴드 오프셋의 불안정한 형성으로 전자와 정공쌍의 재결합을 상승 시켜 발생한 것으로 보이며, 또한 직렬 저항 값의 증가로 인한 Fill Factor의 감소에 기인한 것으로 보인다. 결과적으로 6:1의 비율에서 9:1의 비율과 3:1의 비율의 중간점 정도의 값에서 11.179%의 최대 효율을 나타내었다.



<그림 12> J-V curve by Zn(O,S) ratio

ratio	9:1	6:1	3:1
V_{OC} (V)	0.562	0.586	0.620
J_{SC} (mA/cm ²)	28.524	28.755	29.081
Fill Factor (%)	68.050	66.322	60.694
I_{MAX} (mA)	25.233	26.063	25.195
V_{MAX} (V)	0.436	0.429	0.435
Efficiency (%)	10.997	11.179	10.952

<표 1> Zn(O,S) 비율에 따른 전기적 특성 및 효율

4.2 SiO₂ barrier layer의 두께에 따른 CIGS 태양 전지의 전기적 특성

CIGS 태양전지에서 기판의 특성에 기인하는 유연성 및 열, 환경적 안정성을 확보하기 위하여 SS foil을 기판으로 CIGS 태양전지를 제작하여 그 특성을 확인하였다.

SS 소재는 가열 시 금속 원소가 기판에서 내부 layer로 확산 되는 문제점이 있어 이와 같은 불순물의 확산을 방지하기 위하여 SiO₂ 배리어 층을 형성하였다.

SiO₂ 배리어 층을 100, 200, 500 nm의 두께로 변화시켜 제작한 CIGS 태양전지의 J-V curve 및 전기적 특성을 그림 13과 표 2에 나타내었다.

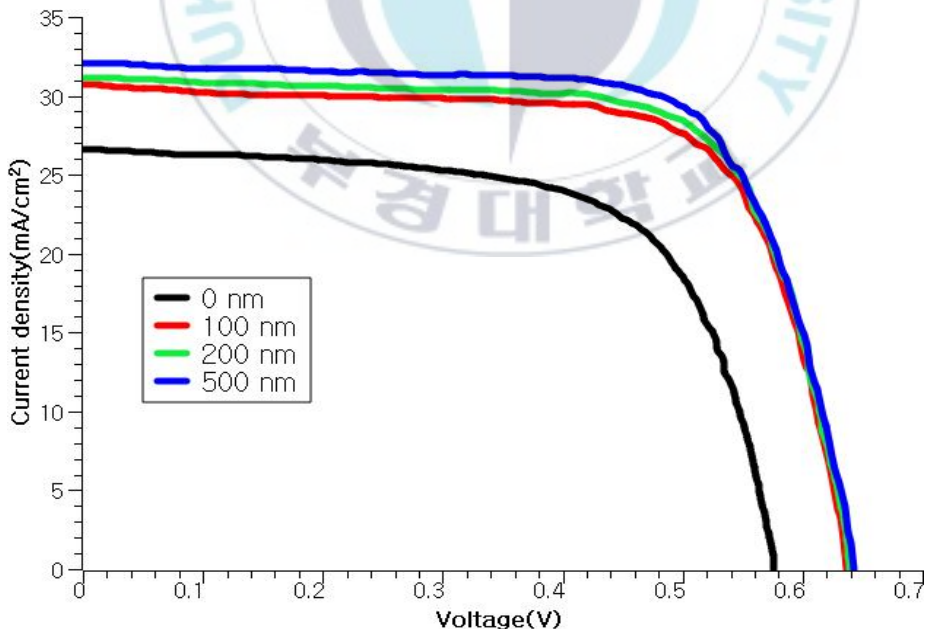
배리어 층이 100 nm에서 500 nm로 증가함에 따라 전체적인 개방전압, 충전계수, 단락전류밀도가 큰 차이를 보이지는 않았지만 증가함을 보였다. 이와 더불어 효율 또한 함께 증가하였다. 배리어 층을 배제하여 제작한 CIGS와 비교하였을 시 큰 차이를 보였다. 충전계수의 경우 5 % ~ 6 %의 차이를 보였으며, 단락전류밀도 및 개방전압 등 태양전지의 성능과 관련된 항목 모두 큰 변화를 보였음을 그림 4.3과 표 4.2에서 확인할 수 있다.

500nm 두께의 배리어 층을 가진 CIGS 태양전지에서 다른 두께의 CIGS 태양전지와 비교하여 가장 높은 개방전압, 충전계수, 단락전류밀도, 효율을 보였으며 그 값은 각각 0.643 V,

71.588 %, 32.028 mA/cm², 14.743%로 나타났다. 하지만 SLG(Soda lime glass)와의 비교 시 SLG 내의 나트륨 원소가 효율향상에 영향을 미치므로 알칼리 금속 원소가 없는 SS 기판으로 제작된 CIGS 태양전지의 효율은 낮게 나타날 수 있다. 이는 결정립계 및 표면 결함에 상대적으로 열악하다는 것을 의미하며, 배리어 층이 없는 스테인리스 스틸의 표면 거칠기는 유리 기판의 표면 거칠기보다 훨씬 더 크다. 이는 SS 기판 상에 성장된 구리 인듐 갈륨 셀렌화물 막의 큰 표면이 거칠어지는 결과를 초래한다. 이러한 점은 경계에서의 재결합 속도가 빨라짐을 의미한다. 이와 반대로 배리어 층의 두께가 가장 두꺼운 시료에서 전류가 유도되는 면적이 가장 크며, 캐리어의 수집 길이도 거의 전체 단면층을 관통함을 보이게 되며, 샘플의 캐리어 수집 강도와 단락 전류 값이 가장 크다는 것을 나타낸다(Li et al., 2019a; Lundberg et al., 2005). 배리어 층이 없는 CIGS 태양전지는 폴리브덴층과 흡수층에 확산된 철 불순물 원소를 포함하고 불순물 원소의 존재는 더 깊은 에너지 준위 또는 표면 결함을 생성하여 CIGS 층의 캐리어 수집 강도를 약화시킨다(Wang et al., 2021).

그림 13에서 배리어 층의 두께 변화에 따라 제작된 CIGS 태양전지의 외부양자효율을 측정한 결과를 표시하였다. 표2와 그림 14에서 배리어 층의 두께가 증가함에 따라 더 소량의 이온 불순물이 CIGS 내부로 확산되어 재결합을 더욱 증가시켜 CIGS 태양전지의 성능이 증가한다는 것을 확인할 수 있다. 이는 철, 크롬 등의 금속원자 불순물이 기질에서 흡수층 내부와 표면 및 계면으로 확산된다. 표면의 규칙적인 결함 화합물 층

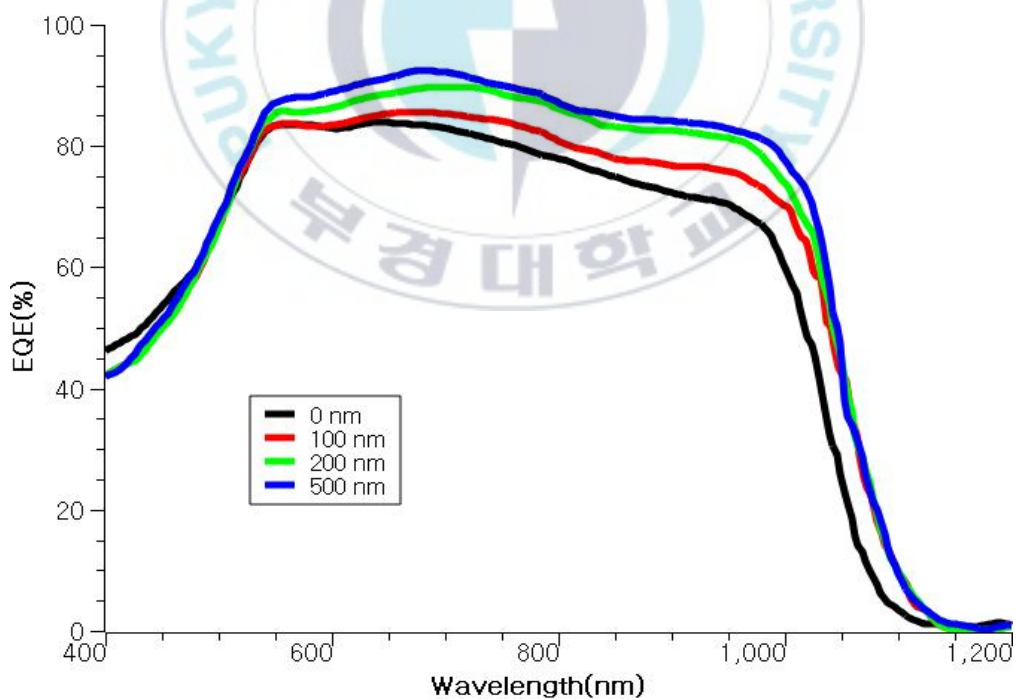
의 철 원자는 흡수체 층의 정렬된 결합 화합물 층의 이점을 감소시켜 재결합이 증가한다(Chiu et al., 2017). 표면에 철 원자가 많을수록 계면 재결합 속도가 빨라지고 Fe 원자는 Cu 및 In 원자와 결합하여 깊은 수준의 결합을 형성하여 재결합 속도 또한 증가한다. 결정 내부의 입자 경계에 있는 철 원자는 정전기 균형을 깨고 중성 장벽 환경을 파괴하며 입자 경계에 특정 전하를 띠게 하며(Blosch et al., 2013; Stolwijk et al., 2010), 전하의 입력으로 인해 입자 경계에서 재결합 속도가 더욱 가속화되어 철 원자의 확산 및 침투는 태양 전지의 전체 재결합 속도를 증가시키고 전압을 크게 감소시킨다. 또한 결정립계에서 평행저항을 감소시키고 충전계수를 감소시키는 것에 기인한다(Choi et al., 2011).



<그림 13> J-V curve by SiO₂ thickness

<표 2> SiO₂ 배리어 층 두께에 따른 전기적 특성 및 효율

Thickness (nm)	0	100	200	500
V _{oc} (V)	0.575	0.637	0.639	0.643
J _{sc} (mA/cm ²)	26.579	30.707	31.147	32.028
Fill Factor (%)	65.498	70.782	71.539	71.588
Efficiency (%)	10.026	13.848	14.246	14.743



<그림 14> QE of the CIGS solar cells with thickness of SiO

제5장 결 론

CIGS 태양전지에서 주로 사용되는 Cd 버퍼 층을 대체하기 위하여 Zn(O,S) 버퍼층을 적용하였다. ALD 방식으로 박막을 형성하였으며 Zn(O,S)의 비율에 따라 전기적특성의 변화를 확인하였다. 그 결과 S의 증가에 따라 개방전압은 증가하는 것을 확인하였으나 충전계수가 감소하는 것을 확인하였으며, 결과적으로는 중간 값이 6:1의 비율에서 가장 높은 효율을 나타내었다. 이 과정에서 XRD 측정결과에서 보여주는 바와 같이 직렬 저항의 증가에 대응하기 위해 i-ZnO 층을 형성하여 충전계수의 감소를 최소화하여 제작하였다.

이를 통해 버퍼 층의 Cd 대체에 대하여 Zn(O,S)의 기능성은 최소한의 결과를 나타내었지만 기존 Cd 대비 효율은 낮아 최적화를 위한 추가적이 연구가 요구된다.

유연하며, 안정성을 확보한 CIGS 태양전지를 제작하기 위해 기판으로 SS를 사용하였으며, SS의 사용으로 발생하는 금속원소의 확산을 방지하기 위해 SiO₂ 배리어 층을 형성하였다. 배리어 층의 두께가 증가함에 따라 태양전지의 단락전류, 개방전압, 충전계수 등 대부분의 전기적 요소가 증가함을 확인할 수 있었다. 따라서 고효율의 SS 기판을 기반으로 CIGS 박막 태양전지를 제조하기 위해서는 이산화규소 장벽층의 두께를 증가시켜야 한다.

그러나 SiO₂층의 준비는 오랜 시간의 스퍼터링과 재료를 필

요로하기 때문에 너무 긴 시간이나 고온은 소자를 손상시킬 수 있다. 실험 결과에서 500nm SiO₂ 베리어층이 적용된 CIGS 태양전지에서 14.743 %의 가장 높은 효율을 얻을 수 있었다. 하지만 기존 SLG와 비교하여 Na 등의 유무에 의해 발생하는 효율 차이가 존재하며, 더 두꺼운 두께에서의 실험이 추가적으로 요구된다.



참고 문헌

- [1] 정민정 외, (2017) 『온실가스 감축 및 지속가능 미래를 위한 집단 에너지 사업방향』 Journal of Climate Change Reseach Vol8, No.4 pp.337
- [2] Jackson P., Hariskos D., Wuerz R., Kiowski O., Bauer A., Friedlmeier T. M., Powalla M.. “Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%”. Phys. Status Solidi RRL 9(1):28 - 31. 2015;
- [3] Friedlmeier T. M., Jackson P., Bauer A., Hariskos D., Kiowski O., Wuerz R., Powalla M.. “Improved Photocurrent in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells: From 20.8% to 21.7% Efficiency with CdS Buffer and 21.0% Cd-Free”. IEEE J. Photovolt. 5(5):1487 - 91. 2015;
- [4] King RR, Boca A, Hong W, Liu X-Q, Bhusari D, Larrabee D, Edmondson KM, Law DC, Fetzer CM, Mesropian S, Karam NH. Band-gap-engineered architectures for high-efficiency multijunction concentrator solar cells. Presented at the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, 21-25 September 2009.
- [5] <http://www.morgansolar.com/product/how-it-works>
- [6] 박원규, 전동환, 박상혁, 다중접합 태양전지 측정기술, 한국광전자학회지 p. 59, Vol. 1, No. 1, 2011.
- [7] Andy Longford and Domenic Federici, “Smart packages for CPV cell devices”, p.9, Vo. 3, No. 5, 2010.
- [8] 박원규 외, “고집광 태양광 발전 기술”, OPTICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2012. 7.

- [9] All Digital Right Reserved. Journal of Korea Solar Energy Society Vol.27, No.3. 2007.
- [10] 권성열, 심창수, 대한전기학회 학술대회 논문집, Vol.2017, No.10, 2017
- [11] 朴所望, 'pH 조절 및 착화제 첨가에 따른 CIGS 박막 태양 전지용 ZnS 박막 특성 개선' 2020. 2.
- [12] 정우진, 'TCO 종류 및 전기적, 광학적 특성에 따른 CIGS 박막 태양전지의 특성 연구' 2012. 12.
- [13] JONG-WOO KIM 'TUNING THE ELECTRICAL PROPERTIES OF Zn(O,S) THIN FILMS FOR BUFFER LAYER' 2020. 2.
- [14] 신동협 외, BIPV 응용을 위한 플렉서블 Cu(In,Ga)Se₂ 박막 태양전지의 연구 현황 및 전망, Bulletin of the Korea Photovoltaic Society Vol. 3 No. 3, 2017. 12.
- [15] Volume 241, 25 February 2014, Pages 159–167
Design and optimisation of process parameters in an in-line CIGS evaporation pilot system
Zhengfei Wei, Prabhakara Rao Bobbili, S. Senthilarasuac, Terry Shimell, Hari M. Upadhyay

감사의 글

배움을 위해 학교 정문을 들어섰던 때가 엇그제 같은데, 벌써 2년이라는 시간이 지났습니다. 업무와 학업을 병행하는 것이 쉽지 않았지만 많은 분들과서 물심양면 도와주시고 응원해주신 덕분에 지금의 결실을 맺을 수 있었습니다. 감사의 마음을 전하기에는 턱없이 부족한 글이지만 제 곁에서 도움을 주신 모든 분들께 부족하게나마 이 지면을 통해 감사의 인사를 드립니다.

먼저 많은 교수님들의 지도와 가르침으로 배움의 결과물인 이 논문을 완성할 수 있었습니다. 전기공학도로서 필요한 지식과 지혜를 아낌없이 주시고, 논문을 진행하는 동안 항상 초심을 잃지 않게 지도와 가르침을 주신 권성열 지도교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 따뜻한 격려와 조언을 해주신 심사위원 배종일 교수님, 허영환 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 사소한 것 하나 빠지지 않게 항상 챙겨주신 심창수 박사님께 진심으로 감사드립니다.

그리고 가족들의 사랑과 응원이 큰 원동력이 되어 학업을 마무리할 수 있었습니다. 항상 제 곁에서 저의 편이 되어준 아내, 바쁘다는 핑계로 자주 찾아뵙지 못했지만 항상 응원해주시는 어머니, 장인어른, 장모님, 하늘에서 항상 저를 지켜봐주시는 아버지께 감사드리며, 사랑한다는 말을 전합니다.

제게 주셨던 많은 도움과 응원을 밑바탕으로 항상 노력하고 사회에 공헌할 수 있는 사람이 될 수 있도록 계속해서 성장하고 발전하겠습니다. 감사합니다.

2022년 8월
박 철 홍 올림.