



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0052255
(43) 공개일자 2025년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10F 77/30 (2025.01) H10F 71/00 (2025.01)
H10F 77/12 (2025.01)
(52) CPC특허분류
H10F 77/311 (2025.01)
H10F 71/00 (2025.01)
(21) 출원번호 10-2024-0030259
(22) 출원일자 2024년02월29일
심사청구일자 2024년02월29일
(30) 우선권주장
1020230134933 2023년10월11일 대한민국(KR)

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)
(72) 발명자
김준호
인천광역시 연수구 아카데미로 119
태무진 앵크바트
인천광역시 연수구 아트센터대로168번길 101
(74) 대리인
차준용

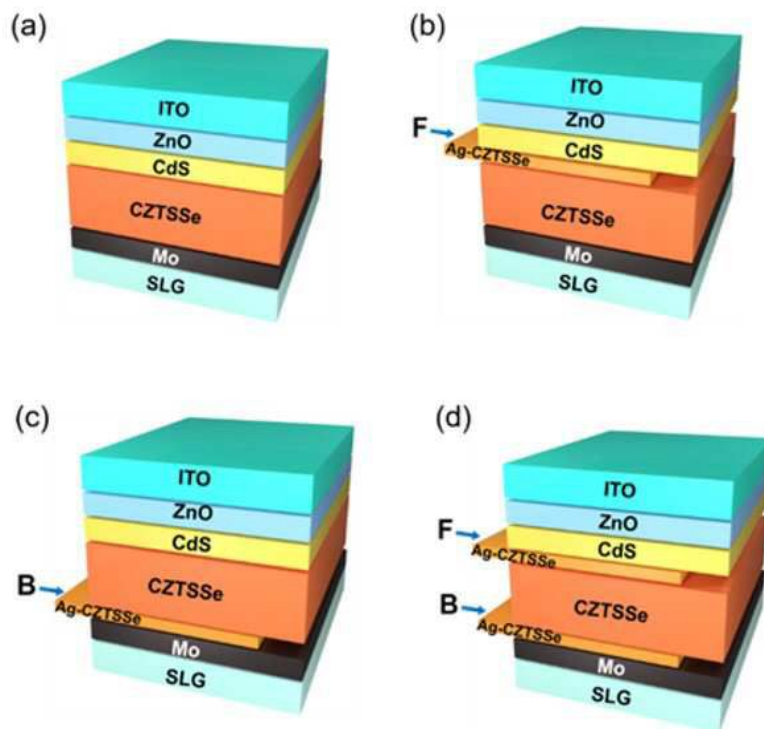
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 은 패시베이션 처리를 통한 태양전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe)에서의 은(Ag) 치환은 Cu/Zn 관련 결함, 전기적 변동 및 Shockley-Read-Hall (SRH) 재결합 센터를 완화시키는 방법이다. 그러나 높은 성능의 ACZTSSe 태양전지는 일반적으로 더 많은 양의 은(Ag)과 복잡한 제조 공정을 사용하여 구현되며, 이는 저렴한 구성 재료 CZTSSe를 사용할 때 이상적인 효율을 기대하기 어렵다 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



럽다. 본 발명의 일실시예에 따르면, 본 발명은 은(Ag)의 양 (2%-3%)을 줄이기 위해 CZTSSe에 전면 (F), 후면 (B) 및 전면/후면 (FB)에 은(Ag) 치환을 하였다. 본 발명의 일실시예에 따르면, F-패시베이션은 Cu/Zn 관련 결함을 효과적으로 감소시켰고 인터페이스/벌크(bulk) 재결합을 더 제한하는 반면, B-패시베이션은 후면 인터페이스에서 결정 성장을 향상시키고 전하 이동을 더 향상시켰다. 본 발명의 일실시예에 따르면, 이중(dual) 은(Ag) 패시베이션은 ACZTSSe 장치 매개변수를 크게 개선시켰으며, 친환경 수용액 공정을 통해 전력 변환 효율 (PCE) 12.43%를 보여주었다.

(52) CPC특허분류

H10F 77/128 (2025.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711183682
과제번호	2021R1A2C1008598
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자 지원사업
연구과제명	알카리 원소 도핑/합금을 통한 고효율 칼코지나이드 박막 태양전지 연구
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2025.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

기관; 및

상기 기관 상에 적층되는 흡수체 필름을 포함하며,

상기 흡수체 필름은 CZTSSe($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$) 층; 및 은(Ag)이 함유된 ACZTSSe($\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$, $0 < x < 0.2$) 층을 포함하는,

태양전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 흡수체 필름은 케스터라이트(kesterite) 구조를 갖는 것인,

태양전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 ACZTSSe 층은 상기 CZTSSe층의 양면 중 적어도 어느 일면에 대하여 배치되는 것인,

태양전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 흡수체 필름은,

상기 기관 상에 적층되는 상기 CTZSSe 층; 및

상기 CTZSSe 층 상에 적층되는 상기 ACZTSSe 층을 포함하는,

태양전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 흡수체 필름은,

상기 기관 상에 적층되는 상기 ACZTSSe 층; 및

상기 ACZTSSe 층 상에 적층되는 상기 CTZSSe 층을 포함하는,

태양전지.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 흡수층 필름은,
상기 기판 상에 적층되는 하부 ACZTSSe 층;
상기 하부 ACZTSSe 흡수층 상에 적층되는 상기 CTZSSe 흡수층; 및
상기 CTZSSe 흡수층 상에 적층되는 상부 ACZTSSe 흡수층을 포함하는,
태양전지.

청구항 7

기판 상에 CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 CZTS 용액을 분무증착하여 CZTS 층을 형성하는 단계;
상기 CZTS 층 상에 AgNO_3 , CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 , 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 ACZTS 용액을 분무증착하여 ACZTS 층을 형성하는 단계; 및
셀레늄(Se) 존재 하에서 열처리하는 단계를 포함하는
태양전지의 제조방법.

청구항 8

기판 상에 AgNO_3 , CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 , 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 ACZTS 용액을 분무증착하여 ACZTS 층을 형성하는 단계;
상기 ACZTS 층 상에 CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 CZTS 용액을 분무증착하여 CZTS 층을 형성하는 단계; 및
셀레늄(Se) 존재 하에서 열처리하는 단계를 포함하는
태양전지의 제조방법.

청구항 9

기판 상에 AgNO_3 , CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 , 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 ACZTS 용액을 분무증착하여 하부 ACZTS 층을 형성하는 단계;
상기 하부 ACZTS 층 상에 CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 CZTS 용액을 분무증착하여 CZTS 층을 형성하는 단계;
상기 CZTS 층 상에 AgNO_3 , CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 , 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 ACZTS 용액을 분무증착하여 상부 ACZTS 층을 형성하는 단계; 및
셀레늄(Se) 존재 하에서 열처리하는 단계를 포함하는
태양전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 태양전지에 관한 것으로, 은(Ag) 처리를 통한 CZTSSe 태양전지 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 해마다 전세계 에너지 수요의 증가는 얇은 필름의 태양전지 제조를 위한 저비용, 환경 친화 및 다목적 기술 개발을 촉진시키고 있다. 그 결과, 지구에서 풍부한 케스터라이트(kesterite) $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) 태양전지가 주요 관심을 받고 있으며, 이는 태양 에너지 수확을 위한 그 구성 요소와 적합한 광전기적 특성 때문이다. 그러나 CZTSSe의 개발은 여전히 진행 중에 있으며 구리/아연 관련 장애, 밴드 테일링, 더 높은 재결합 문제 때문에 개발에 어려움이 있는 상황이다.
- [0003] 위에서 언급한 문제의 원인은 champion CZTSSe 장치에서 589-617 meV 범위의 고 개방 회로 전압 결함(high open circuit voltage deficit, V_{oc}^{def})이라고 간주되고 있다. 특히, CZTSSe에서 높게 분포된 반대 위치 결함, 결함 복합체 및 전자기적 변동 같은 고유한 특성이 높은 V_{oc}^{def} 을 야기한다. 따라서 이러한 제한 사항을 해결하는 것은 V_{oc}^{def} 를 해결하기 위한 기본사항이다. 금속 이온(Ag, Cd, Ge, Ba, Mn) 치환, 알칼리 금속(Li, Na, K, Rb, Cs) 처리, 그리고 전면 또는 후면 인터페이스의 밴드 그레이드 구조 설계와 같은 다양한 해결방안이 제안되었으며 의미 있는 개선이 이루어졌다.
- [0004] 최근에 다른 원소와 비교했을 때 Ag 치환이 결함 억제와 밴드 테일 상태 감소에 가장 탁월한 것으로 입증되었다. 그러나 Ag는 비싼 재료이며, Ag가 합금화된 CZTSSe(ACZTSSe) 태양전지의 높은 효율을 위해서는 Ag 함량이 높아야 한다. 따라서 Ag 함량을 감소시키고 동시에 유용한 효과를 원하는 범위에서 유지하는 방법을 찾는 것은 어려운 과제이고, 이를 위해 ACZTSSe 태양전지의 개발이 더욱 필요한 상황이다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0005] (비특허문헌 0001) T.D. Lee, A.U. Ebong, Renew. Sust. Energ. Rev. 70 (2017) 1286- 1297

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 은(Ag) 패시베이션 처리를 통한 고효율 CZTSSe의 태양전지 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 기판; 및 상기 기판 상에 적층되는 흡수체 필름을 포함하며, 상기 흡수체 필름은 CZTSSe($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$) 층; 및 은(Ag)이 함유된 ACZTSSe($\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$, $0 < x < 0.2$) 층을 포함한다.
- [0009] 상기 흡수체 필름은 케스터라이트(kesterite) 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0010] 상기 ACZTSSe 층은 상기 CZTSSe층의 양면 중 적어도 어느 일면에 대하여 배치되는 것일 수 있다.
- [0011] 상기 흡수체 필름은, 상기 기판 상에 적층되는 상기 CTZSSe 층; 및 상기 CTZSSe 층 상에 적층되는 상기 ACZTSSe 층을 포함한다.
- [0012] 상기 흡수체 필름은, 상기 기판 상에 적층되는 상기 ACZTSSe 층; 및 상기 ACZTSSe 층 상에 적층되는 상기 CTZSSe 층을 포함한다.
- [0013] 상기 흡수체 필름은, 상기 기판 상에 적층되는 하부 ACZTSSe 층; 상기 하부 ACZTSSe 흡수층 상에 적층되는 상

기 CTZSSe 흡수층; 및 상기 CTZSSe 흡수층 상에 적층되는 상부 ACZTSSe 흡수층을 포함한다.

[0015] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 제조방법은 기판 상에 CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 CZTS 용액을 분무증착하여 CZTS 층을 형성하는 단계; 상기 CZTS 층 상에 AgNO_3 , CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 , 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 ACZTS 용액을 분무증착하여 ACZTS 층을 형성하는 단계; 및 셀레늄(Se) 존재 하에서 열처리하는 단계를 포함한다.

[0016] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 태양전지의 제조방법은 기판 상에 AgNO_3 , CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 , 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 ACZTS 용액을 분무증착하여 ACZTS 층을 형성하는 단계; 상기 ACZTS 층 상에 CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 CZTS 용액을 분무증착하여 CZTS 층을 형성하는 단계; 및 셀레늄(Se) 존재 하에서 열처리하는 단계를 포함한다.

[0017] 또한, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 태양전지의 제조방법은 기판 상에 AgNO_3 , CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 , 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 ACZTS 용액을 분무증착하여 하부 ACZTS 층을 형성하는 단계; 상기 하부 ACZTS 층 상에 CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 CZTS 용액을 분무증착하여 CZTS 층을 형성하는 단계; 상기 CZTS 층 상에 AgNO_3 , CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 , 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 ACZTS 용액을 분무증착하여 상부 ACZTS 층을 형성하는 단계; 및 셀레늄(Se) 존재 하에서 열처리하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 실시예에 따른 제조방법은 은(Ag) 패시베이션 처리를 통한 고효율의 CZTSSe 태양전지를 제공할 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명은 은(Ag)을 광흡수층 전체에 도핑하지 않고 광흡수층의 하부 계면 표층과 상부 계면 표층에만 도핑함에 따라, 전체적으로 소요되는 은(Ag) 도핑량을 절감하여, 결합 패시베이션 효과를 제공할 수 있다.

[0020] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 구성 모식도를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지용 흡수체 필름의 단면의 FE-SEM 이미지를 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지용 흡수체 필름의 도 2의 FE-SEM 이미지의 위치별(position) Ag의 상대적 함량분포를 도시한 것이다.

도 4은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지용 흡수체 필름의 TOF-SIMS profiling를 도시한 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지용 흡수체 필름의 XRD 패턴 분석결과를 도시한 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지용 흡수체 필름의 Raman 분석결과를 도시한 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지용 흡수체 필름의 FWHM 분석결과를 도시한 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지용 흡수체 필름의 라만 매핑 이미지(Raman mapping images)를 도시한 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지용 흡수체 필름의 광학 분석(PL, TRPL, UPS) 결과를 도시한 것이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 전기화학분석 결과를 도시한 것이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 Dark J-V-T spectra를 도시한 것이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 다이오드 파라미터(diode parameters) 계산결과를 도시한 것이

다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 에너지 분석결과를 도시한 것이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 C-F-T spectra를 도시한 것이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 전기화학적 특성을 도시한 것이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 Light J-V-T spectra를 도시한 것이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 전기화학적 특성을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0023] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0024] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 은(Ag)으로 패시베이션된 CZTSSe(Cu₂ZnSn(S,Se)₄) 기반 흡수체 필름을 포함한다.
- [0029] 태양전지는 기판; 및 상기 기판 상에 적층되는 흡수체 필름을 포함하며, 상기 흡수체 필름은 CZTSSe(Cu₂ZnSn(S,Se)₄)를 기반으로 하는 것이며, 보다 구체적으로 CZTSSe(Cu₂ZnSn(S,Se)₄) 층의 양면에 대하여 적어도 일면에 은(Ag)이 함유된 ACZTSSe(Ag_xCu_{2-x}ZnSn(S,Se)₄, 0<X<0.2) 층이 형성됨으로써, CZTSSe(Cu₂ZnSn(S,Se)₄) 층의 양면에 대하여 적어도 일면에 대하여 은(Ag)으로 패시베이션된 CZTSSe 기반의 흡수체 필름을 포함한다.
- [0030] 상기 흡수체 필름은 케스터라이트(kesterite) 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0032] 일례로서, 상기 흡수체 필름은, 상기 기판 상에 적층되는 상기 CTZSSe 층; 및 상기 CTZSSe 층 상에 적층되는 상기 ACZTSSe 층을 포함할 수 있다.
- [0033] 다른예로서, 상기 흡수체 필름은, 상기 기판 상에 적층되는 상기 ACZTSSe 층; 및 상기 ACZTSSe 층 상에 적층되는 상기 CTZSSe 층을 포함할 수 있다.
- [0034] 또 다른예로서, 상기 흡수체 필름은, 상기 기판 상에 적층되는 하부 ACZTSSe 층; 상기 하부 ACZTSSe 층 상에 적층되는 상기 CTZSSe 층; 및 상기 CTZSSe 층 상에 적층되는 상부 ACZTSSe 층을 포함할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 CTZSSe층과 ACZTSSe층은 서로 접합됨에 따라 ACZTSSe층의 은(Ag)이 접합된 층(ex: CTZSSe층)으로 확

산이 이루어지는 것일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 제조방법은 기판 상에 분무증착을 통하여 흡수체 필름 전구체를 형성하고, 열처리를 통하여 흡수체 필름을 상기 기판 상에 형성하는 것일 수 있다.

[0039] 일례로서, 상기 태양전지의 제조방법은 기판 상에 CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 CZTS 용액을 분무증착하여 CZTS 층을 형성하는 단계; 상기 CZTS 층 상에 AgNO_3 , CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 , 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 ACZTS 용액을 분무증착하여 ACZTS 층을 형성하는 단계; 및 셀레늄(Se) 존재 하에서 열처리하는 단계를 포함한다.

[0041] 다른예로서, 상기 태양전지의 제조방법은 기판 상에 AgNO_3 , CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 , 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 ACZTS 용액을 분무증착하여 ACZTS 층을 형성하는 단계; 상기 ACZTS 층 상에 CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 CZTS 용액을 분무증착하여 CZTS 층을 형성하는 단계; 및 셀레늄(Se) 존재 하에서 열처리하는 단계를 포함한다.

[0043] 또 다른예로서, 상기 태양전지의 제조방법은 기판 상에 AgNO_3 , CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 , 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 ACZTS 용액을 분무증착하여 하부 ACZTS 층을 형성하는 단계; 상기 하부 ACZTS 층 상에 CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 CZTS 용액을 분무증착하여 CZTS 층을 형성하는 단계; 상기 CZTS 층 상에 AgNO_3 , CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 , 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 을 포함하는 ACZTS 용액을 분무증착하여 상부 ACZTS 층을 형성하는 단계; 및 셀레늄(Se) 존재 하에서 열처리하는 단계를 포함한다.

[0045] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 다만, 본 발명은 이하의 실시예 및 실험예로 제한되는 것은 아니다.

[0047] 준비예. 재료의 준비

[0048] AgNO_3 (98%), CuCl_2 (99%), ZnCl_2 (98%), SnCl_2 (99%), 그리고 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (99%)의 분말은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다.

[0050] 제조예 1. CZTS 용액의 제조

[0051] CZTS 용액은 CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 를 50 mL 탈이온수(DI)에서 몰비율 1.7(CuCl_2 : 0.017 mol) : 1.2 (ZnCl_2 : 0.012 mol) : 1 (SnCl_2 : 0.01 mol) : 10 ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$: 0.1 mol)으로 용해하여 제조되었다.

[0053] 제조예 2. ACZTS 용액의 제조

[0054] ACZTS 용액은 AgNO_3 , CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 , 및 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 를 50 mL 탈이온수(DI)에서 몰비율 0.15(AgNO_3 : 0.0015 mol) : 1.55(CuCl_2 : 0.0155 mol) : 1.2 (ZnCl_2 : 0.012 mol) : 1 (SnCl_2 : 0.01 mol) : 10 ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$: 0.1 mol)으로 용해하여 제조되었다.

[0056] 비교예. CTZSSe 흡수체 필름의 제조

[0057] SLG(soda- lime glass) 층 상에 Mo 층이 적층된 SLG/Mo 기판을 430 °C로 예열한 후, SLG/MO 기판의 Mo 층 상에

상기 준비예 1의 CZTS 용액을 10분(min) 동안 분무증착(spray deposition)하여 CZTS 층이 형성된CTZS 필름을 제조한 후, CTZS 필름을 0.8 g 셀레늄(Se) 펠릿이 든 직사각형 모양의 흑연 상자에 배치하여 550° C에서 30 분 동안 더 열처리하여, SLG/Mo 기판 상에 CTZSSe 층이 형성된 CTZSSe 흡수체 필름을 제조하였다.

[0059] 실시예 1. F-passivated ACTZSSe 흡수체 필름의 제조

[0060] SLG(soda-lime glass) 층 상에 Mo 층이 적층된 SLG/Mo 기판을 430 °C로 예열한 후, SLG/MO 기판의 Mo 층 상에 상기 준비예 1의 CZTS 용액을 9분(min) 동안 분무증착(spray deposition)하여 CZTS 층을 형성한 후, CZTS 층 상에 상기 준비예 2의 ACZTS 용액으로 1 분(min) 동안 분무증착하여 ACZTS 층을 형성하여 CTZS/ACTZS 필름을 제조한 후, CTZS/ACTZS 필름을 0.8 g 셀레늄(Se) 펠릿이 든 직사각형 모양의 흑연 상자에 배치하여 550 °C에서 30 분 동안 더 열처리하여, SLG/Mo 기판 상에 CTZSSe 층의 상부면에 ACTZSSe 층이 순차적으로 적층된 CTZSSe/ACTZSSe 흡수체 필름을 제조하였다.

[0062] 실시예 2. B-passivated ACTZSSe 흡수체 필름의 제조

[0063] SLG(soda-lime glass) 층 상에 Mo 층이 적층된 SLG/Mo 기판을 430 °C로 예열한 후, SLG/MO 기판의 Mo 층 상에 상기 준비예 2의 ACZTS 용액으로 1 분(min) 동안 분무증착하여 ACZTS 층을 형성한 후, ACZTS 층 상에 상기 준비예 1의 CZTS 용액을 9분(min) 동안 분무증착(spray deposition)하여 CZTS 층을 형성하여 ACTZS/CTZS 필름을 제조한 후, ACTZS/CTZS 필름을 0.8 g 셀레늄(Se) 펠릿이 든 직사각형 모양의 흑연 상자에 배치하여 550 °C에서 30 분 동안 더 열처리하여, SLG/Mo 기판 상에 ACTZSSe 층과 CTZSSe 층이 순차적으로 적층된 ACTZSSe/CTZSSe 흡수체 필름을 제조하였다.

[0065] 실시예 3. FB-passivated ACTZSSe 흡수체 필름의 제조

[0066] SLG(soda-lime glass) 층 상에 Mo 층이 적층된 SLG/Mo 기판을 430 °C로 예열한 후, SLG/MO 기판의 Mo 층 상에 상기 준비예 2의 ACZTS 용액으로 1 분(min) 동안 분무증착하여 제1 ACZTS 층(하부 ACZTS 층)을 형성한 후, 제1 ACZTS 층 상에 상기 준비예 1의 CZTS 용액을 9분(min) 동안 분무증착(spray deposition)하여 CZTS 층을 형성한 후, 상기 CZTS 층 상에 상기 준비예 2의 ACZTS 용액으로 1 분(min) 동안 분무증착하여 제2 ACZTS 층(상부 ACZTS 층)을 형성하여 ACTZS/CTZS/ACTZS 필름을 제조한 후, ACTZS/CTZS/ACTZS 필름을 0.8 g 셀레늄(Se) 펠릿이 든 직사각형 모양의 흑연 상자에 배치하여 550 °C에서 30 분 동안 더 열처리하여, SLG/Mo 기판 상에 제1 ACTZSSe 층, CTZSSe 층 및 제2 ACTZSSe 층이 순차적으로 적층된 ACTZSSe/CTZSSe/ACTZSSe 흡수체 필름을 제조하였다.

[0068] 상기 비교예 및 실시예 1 내지 3의 SGL/Mo 기판 상에 적층된 흡수체 필름의 적층구조를 하기 표 1에 정리하였다. 또한, 본 명세서 상에서, 비교예에서 제조된 흡수체 필름은 "Ref-CZTSe(Ref)" 실시예 1에서 제조된 흡수체 필름은 "front-passivated ACZTSe(F)" 실시예 2에서 제조된 흡수체 필름은 "back-passivated ACZTSe(B)" 실시예 3에서 제조된 흡수체 필름은 "front/back-passivated ACZTSe(FB)" 로 명명될 수 있다.

[0069] 본 명세서 상에서, 실시예 1에서 제조된 흡수체 필름은 상부면 또는 전면에 대하여 F-passivated 구조 또는 F-passivation 구조, 실시예 2에서 제조된 흡수체 필름은 하부면 또는 후면에 대하여 B-passivated 구조 또는 B-passivation 구조, 실시예 3에서 제조된 흡수체 필름은 상하부면 또는 전후면에 대하여 FB-passivated 구조 또는 FB-passivation 구조로 지칭될 수 있다.

[0071] 대조군. CZTSSe 태양전지의 제조

[0072] 상기 비교예 1에서 제조된 제조된 CZTSSe 흡수체 필름의 CZTSSe 층 상에 화학습식증착(chemical bath deposition)을 이용하여 60μm 두께로 CdS을 증착시킨 후 탈이온수(DI)로 세척하고 대기 환경에서 200 °C에서 10 분 동안 후열처리(post-annealing) 하여 CdS 버퍼층을 형성하였다. 이후, RF 마그네트론 스퍼터링(RF magnetron sputtering)을 통하여 CdS 버퍼층 상에 i-ZnO(intrinsic zinc oxide) 층(~50 nm) 및 ITO(indium tin

oxide) 층(~250 nm)을 순차적으로 형성하여 태양전지를 제조하였으며, 태양전지를 총 면적이 약 0.20 cm^2 으로 절단하였다. 본 태양전지에서 상부 그리드(top grid) 또는 방사반지 코팅(anti-reflection coating)은 적용하지 않았다.

[0074] 적용례1. ACZTSSe 태양 전지의 제조

[0075] 상기 대조군과 동일하게 수행하되, 상기 실시예 1에서 제조된 CTZSSe/ACTZSSe 흡수체 필름의 ACTZSSe 층 상에 CdS 버퍼층을 형성하였으며, 이후의 절차는 동일하게 수행하여, 태양전지를 제조하였다.

[0077] 적용례2. ACZTSSe 태양 전지의 제조

[0078] 상기 대조군과 동일하게 수행하되, 상기 실시예 2에서 제조된 ACTZSSe/CTZSSe 흡수체 필름의 CTZSSe 층 상에 CdS 버퍼층을 형성하였으며, 이후의 절차는 동일하게 수행하여, 태양전지를 제조하였다.

[0080] 적용례3. ACZTSSe 태양 전지의 제조

[0081] 상기 대조군과 동일하게 수행하되, 상기 실시예 3에서 제조된 ACTZSSe/CTZSSe/ACTZSSe 흡수체 필름의 ACTZSSe 층 상에 CdS 버퍼층을 형성하였으며, 이후의 절차는 동일하게 수행하여, 태양전지를 제조하였다.

[0083] 상기 대조군 및 적용례 1 내지 3에서 제조된 태양전지의 흡수체 필름은 하기 표 1에 정리하였으며, 상기 대조군 및 적용례 1 내지 3에서 제조된 태양전지의 구조 모식도를 도 1에 도시하였다. 도 1의 (a)는 대조군의 태양전지, 도 1의 (b)는 적용례 1의 태양전지, 도 1의 (c)는 적용례 2의 태양전지, 도 1의 (d)는 적용례 3의 태양전지를 도시한 것이다.

표 1

태양전지	흡수체 필름	적층순서	Passivation
대조군	비교예	CTZSSe	-
적용례 1	실시예 1	CTZSSe/ACTZSSe	F-Passivation
적용례 2	실시예 2	ACTZSSe/CTZSSe	B-Passivation
적용례 3	실시예 3	ACTZSSe/CTZSSe/ACTZSSe	FB-Passivation

[0086] 분석예. 물성 측정

[0087] 흡수체 필름의 화학 조성과 형태는 에너지 분산 X선 분광법 (FESEM, JSM-7800F, 및 JEOL) 및 EDS (Aztec, Oxford Instruments)를 장착한 주사 전자 현미경을 사용하여 조사되었다. 결정 구조는 X선 회절 (XRD) 시스템 (Rigaku, Smart Lab)의 2 θ 모드를 사용하여 결정되었다. 이때 스캔 범위는 10° 에서 70° 까지이며 스캔 속도는 3° /분이었다. 라만 분광법 측정은 분광기(Mmac 750)와 $\lambda = 442 \text{ nm}$, 532 nm, 633 nm 파장 및 spot 크기 범위 0.7-1 μm 를 가진 레이저(irradiation 파워 < 1 mW)로 장착된 직접 제작한 라만 시스템을 사용하여 수행되었다. 샘플의 이온 깊이 프로파일은 시간 비행-이차 이온 질량 분광법(ToF-SIMS) 장비(Model 5-100, ION-TOF, Münster, Germany)을 사용하여 결정되었다. 분석 영역의 경우 30 keV 및 0.93 pA의 Bi 클러스터 주 이온 건이 100 μm x 100 μm 면적 분석을 위해 사용되었고, 이온 깊이 프로파일링 영역 300 μm x 300 μm 의 스퍼터링에는 1 keV 및 210 nA의 O^{2+} 이온 건이 사용되었다. 자외선 광전자 분광법 (UPS) 스펙트럼은 초고진공 UPS 시스템 (ESCALAB 250Xi, Thermo Scientific)을 사용하여 He I(21.22 eV) 자외선 소스로 약 1×10^{-9} mbar의 기본 압력에서 측정되었다. 측정을 위해 모든 샘플은 -5 V로 바이어스가 걸렸으며, UPS 스펙트럼의 에너지 스케일은 전자 빔 증발된 금(Au) 얇은 필름 기관의 페르미 레벨로 보정되었다.

[0088] 전압-전류(J-V) 특성은 AM1.5G 스펙트럼 조명 하에서 1000 Wm^2 의 자외선램프(Xe lamp, Abet Technology) 아래

에서 소스 미터 (Keithley 2400)를 사용하여 측정되었다. 외부 양자 효율 (EQE)은 Xe 램프, 모노크로메이터 및 라이트 초파 (light chopper) 및 락인 앰프라이더 (McScience)를 사용하여 350 ~ 1200 nm의 파장 범위에서 측정되었다. 온도 의존 전류 밀도 전압 특성 (JV-T) 측정은 90 ~ 300 K의 온도 범위에서 어두운 조건 및 백열등 조명 하에서 수행되었다. 30 mV의 AC 전압을 적용하여, 어두운 조건 하에서 LCR 미터 (Agilent E4980A)를 사용하여 90 ~ 300 K의 온도 범위와 20 Hz에서 2 MHz의 주파수 범위에서 아드미턴스 스펙트로스코피 (AS) 측정이 수행되었다. PL 및 TRPL 측정은 YAG 레이저(532 nm)가 장착된 콤팩트 근적외선 형광 수명 분광계(Hamamatsu C12132)를 사용하여 실온에서 수행되었다. Peel-off 과정을 위해 먼저 흡수체 필름의 윗면에 SLG/Epoxy 접착제 (Loctite 401)를 적용하고 15 분 후에 기계적으로 분리시켰다. 전기 화학 임피던스 스펙트로스코피(EIS)는 20 Hz ~ 2 MHz의 주파수 범위에서 포텐시오스타트 (PGSTAT302N, Metrohm Autolab)를 사용하여 수행되었다.

결과

1. 흡수체 필름의 구조적 특성

비교예 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 흡수체 필름의 구조 분석 결과를 도 2에 도시하였다. 도 2에서 비교예에서 제조된 흡수체 필름은 "Ref" 실시예 1에서 제조된 흡수체 필름은 "F" 실시예 2에서 제조된 흡수체 필름은 "B" 실시예 3에서 제조된 흡수체 필름은 "FB" 로 표시하였다.

도 2의 (a) 내지 (d)는 비교예 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 흡수체 필름의 FE-SEM 단면 이미지를 도시한 것으로, 도 2를 참조하면, 비교예의 흡수체 필름(Ref)은 과립 구조를 갖는 0.4-0.8 μm 크기의 작은 결정(grains)을 보여주는 반면(도 2의 (a)), 실시예 1의 흡수체 필름(F) 및 실시예 2의 흡수체 필름(B)는 Ag-passivated로 인하여 각각 0.5-1.2 μm 크기의 보다 큰 결정을 보여준다. 또한, 실시예 4의 흡수체 필름(FB)는 이중(dual)의 Ag-passivated로 인하여 0.6-1.5 μm 의 더 큰 결정 크기를 갖는 가장 컴팩트한 구조를 보여준다. 실시예에서의 Ag-passivated 흡수체의 일반적인 개선은 직접적으로 Ag 치환 이점에서 기인한다. 보다 직관적인 표시를 위해 실시예에서의Ag-passivated 흡수체 필름에 대한 FE-SEM 단면 이미지에 파란색(F-passivated) 및 주황색(B-passivated)을 추가로 제공하였다.

또한, 비교예 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 흡수체 필름의 Ag 함량의 분포를 보다 명확히 하기 위해 도 2에 도시된 Top(P1)에서 Bottom(P8)까지의 지점(point)에 대하여 EDS 분석 결과를 하기 표 2에 정리하고, 도3에 도시하였다.

표 2

	Element	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
비교예 (Ref)	S	8.34	6.96	7.75	7.71	6.67	6.33	7.02	5.44
	Cu	19.62	16.83	19.68	18.06	19.10	19.15	19.52	18.39
	Zn	13.20	11.65	12.87	12.75	12.02	12.72	12.82	13.98
	Se	47.70	54.16	48.79	50.46	51.44	50.74	49.15	51.26
	Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Sn	11.13	10.41	10.90	11.02	10.78	11.06	11.45	10.93
	Ag/(Ag+Cu)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
실시예1 (F)	S	6.95	7.07	7.06	7.19	7.93	10.82	12.08	5.85
	Cu	15.17	15.02	15.06	15.58	15.69	15.19	15.65	17.42
	Zn	10.23	10.09	10.18	10.67	11.16	10.36	11.87	11.32
	Se	56.89	56.67	56.06	54.92	54	53.01	49.75	54.82
	Ag	0.36	0.35	0.34	0.3	0.26	0.25	0.28	0.24
	Sn	10.4	10.79	11.28	11.34	10.97	10.37	10.38	10.36
	Ag/(Ag+Cu)	0.023	0.023	0.022	0.019	0.016	0.016	0.018	0.014
실시예2 (B)	S	6.14	6.45	6.78	6.55	8.31	8.73	6.93	7.55
	Cu	15.98	16.06	16.36	17.65	16.38	14.53	17.94	17.04
	Zn	10.51	10.99	11.12	12.08	10.23	10.35	12.64	11.75
	Se	56.5	55.33	54.25	51.29	54.85	55.91	50.12	51.33
	Ag	0.26	0.27	0.25	0.33	0.29	0.27	0.41	0.46
	Sn	10.60	10.89	11.24	12.11	9.93	10.2	11.96	11.87
	Ag/(Ag+Cu)	0.016	0.017	0.015	0.018	0.017	0.018	0.022	0.026

실시예3 (FB)	S	8.26	5.57	7.01	4.98	4.44	4.56	4.69	5.73
	Cu	19.53	20.97	25.64	24.65	24.51	23.77	22.88	24.71
	Zn	12.30	12.67	16.54	16.00	15.58	15.76	14.81	13.22
	Se	48.70	49.83	38.80	42.08	42.95	44.09	44.00	46.95
	Ag	0.78	0.85	0.79	0.79	0.82	0.64	0.55	0.54
	Sn	10.43	10.10	11.16	11.50	11.63	11.17	10.47	8.77
	Ag/(Ag+Cu)	0.038	0.039	0.030	0.031	0.032	0.026	0.023	0.021

[0097] 표 2 및 도 3을 참조하면, Ag/(Ag+Cu) 비율은 실시예 1(F), 실시예 2(B) 및 실시예 3(FB) 흡수체 필름의 경우 각각 2.3%(P1)~1.4%(P8), 1.6%(P1)~2.6%(P8) 및 3.8%(P1)~2.1%(P8)로 다양했다. Ag 분포 경향은 초기에 설계된 구조와 잘 일치하였다.

[0098] 한편, 비교예 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 흡수체 필름의 원소 분포를 보다 정확하게 확인하기 위해, TOF-SIMS 깊이 프로파일링(TOF-SIMS depth profiling) 결과를 도 4에 도시하였다. 도 4를 참조하면, TOF-SIMS 결과는 Ag 함량이 실시예 1의 흡수체 필름(front-passivated ACZTSe)(F)의 후면(back surface)에서 더 적고, 실시예 2의 흡수체 필름(back-passivated ACZTSe)(B) 이면에서 더 높은 FESEM-EDS와 유사한 경향을 보였다. 실시예 3의 흡수체 필름(front/back-passivated ACZTSe)(FB)은 전면(front surface)에서 약간 더 높은 Ag 함량을 나타내고 후면(back surface)에서 점차 감소된 Ag 함량을 나타내며, 이는 후 열처리(post-annealing) 공정 동안 하부(bottom)에서 상면(top surface)으로 강한 Ag 확산을 의미한다. 또한, 실시예 3의 흡수체 필름(FB)의 전면에서 더 큰 결정 크기와 후면에서 약간 더 작은 결정립 크기도 TOF-SIMS 결과와 일치한다.

[0099] 추가적인 구조적 정보를 얻기 위해, 비교예 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 흡수체 필름에 대하여 XRD분석(excitation wavelength of 532 nm) 결과를 도 5 및 Raman 패턴 분석 결과를 도 6에 도시하였다. 도 5 및 도 6을 참조하면, 실시예 1 내지 3에서의 Ag-passivated 흡수체 필름의 전체적인 XRD 및 Raman 패턴은 일반적인 케스터라이트(kesterite) 구조와 일치하였다. 도 5의 XRD 패턴에서 모든 실시예 1 내지 3의 Ag-passivated 흡수체 필름은 Ag 함금 함량이 낮아 비교예(Ref) 흡수체 필름과 유사한 (112) 피크 위치를 나타냈다. 도 5에서의 XRD 패턴의 추가적인 FWHM(full width at half maximum) 분석 결과를 도 7에 도시하였으며, 도 7을 참조하면, (112) 피크의 FWHM은 실시예 1에서 실시예 3으로 갈수록 0.29° 에서 0.28° 로 점차 감소하였다. 실시예에서의 Ag-passivation을 통한 FWHM의 감소 추세는 도 2의 FE-SEM 결과와 일치하며, 이는 실시예 1(F), 실시예 2(B), 실시예 3(FB)으로 갈수록 결정립이 향상됨을 확인할 수 있다.

[0101] 도 6에서의 얻어진 라만 A1 모드 시프트는 실시예 1 내지 3의 흡수체 필름에 대하여 거의 동일하였다. 따라서, 비교예, 실시예 1 내지 3의 흡수체 필름에 대하여 마이크로 라만 매핑(Raman mapping) 분석을 추가로 수행하여 분석 결과를 도 8에 도시하였다. 도 8의 (a)는 흡수체 필름의 상부면(top side)의 라만 매핑 개략도이며, 도 8의 (b) 내지 (e)는 도 8의 (a)에 따른 비교예, 실시예 1 내지 3의 흡수체 필름의 상부면 라만 매핑 분석결과를 도시한 것이다. 도 8의 (f)는 흡수체 필름의 하부면(bottom side)의 라만 매핑 개략도이며, 도 8의 (g) 내지 (j)는 도 8의 (f)에 따른 비교예, 실시예 1 내지 3의 흡수체 필름의 하부면 라만 매핑 분석결과를 도시한 것이다. 도 8에서의 라만 맵핑의 경우, 상부면과 하부면 모두에 대한 프로파일 면적은 30 $\mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$, 조명 스폿 크기는 1 μm 및 여기 파장은 442 nm였다. 도 8에서 Raman A1 모드 피크(196 cm^{-1})의 ZnSe 2차 상 피크(250 cm^{-1})에 대한 강도 비율을 비교하여 도시한 것으로 라만 매핑 스펙트럼(Raman mapping spectrum)에서의 point Raman spectrum의 예시이며, 도 8의 (a)는 실시예 2의 흡수체 필름에 대한 청색 영역(Blue color region)이며, 도 8의 (b)는 실시예 3의 흡수체 필름에 대한 황색(Orange color region)이다. 도 8을 참조하면, 라만 매핑 스케일 바에서 짙은 파란색은 ZnSe 상의 더 높은 강도를 나타내는 반면, 녹색에서 빨간색은 케스터라이트 상(kesterite phase)의 더 높은 강도를 나타낸다.

[0102] 도 8의 (b) 내지 (e)를 참조하면, 흡수체 필름의 상부면의 라만 매핑은 비교예(Ref) 흡수체 필름이 청색 영역의 큰 분포와 덜 균일한 녹색에서 적색 영역을 포함하는 반면, 실시예의 Ag-passivated 흡수체 필름, 즉 실시예 2(F) 및 실시예 3(FB) 흡수체는 더 작은 크기의 청색 영역과 훨씬 더 균일한 녹색에서 적색 영역을 나타낸다.

[0103] 도 8의 (g) 내지 (j)를 참조하면, 흡수체 필름 하부면의 라만 매핑은 실시예의 Ag-passivated 필름, 즉 실시예 2(F) 및 실시예 3(FB) 흡수체 필름이 감소된 청색 영역 및 녹색-적색 영역의 더 많은 분포를 나타내는 유사한 경향을 보여준다. ZnSe 2차 상의 분포는 디바이스 성능(device performance)에 영향을 미치는 것으로서, 실시예

에서의 흡수체 필름에서 ZnSe 상의 분포가 작을수록 결정 품질이 비교예(Ref) 흡수체 필름에 비해 현저히 향상되고 Cu/Zn 관련 무질서도(Cu/Zn related disorders)가 감소됨을 나타낸다.

[0105] 심층적인 분석을 위해 비교예 및 실시예 1 내지 3의 흡수체 필름에 대하여 광발광(PL; photoluminescence), 시간 분해 광발광(TRPL, time-resolved photoluminescence) 및 자외선 광전자 분광법(UPS; ultraviolet photoelectron spectroscopy) 측정을 추가로 수행하였다. 그 결과를 도 9에 도시하였다. PL, TRPL 및 UPS 스펙트럼은 흡수체 필름의 상면 및 하부면으로부터 획득하였다. 도 9의 (a)는 흡수체 필름의 상부면(top side)의 분광분석 개략도이며, 도 9의 (b)는 흡수체 필름의 하부면(bottom side)의 분광분석 개략도이다. 도 9의 (c) 및 (d)는 흡수체 필름의 상부면 및 하부면의 PL 분석결과이며, 도 9의 (e) 및 (f)는 흡수체 필름의 상부면 및 하부면의 TRPL 분석결과이며, 도 9의 (g) 및 (h)는 흡수체 필름의 상부면 및 하부면의 UPS 분석결과이다.

[0106] 도 9의 (c) 및 (d)를 참조하면, 흡수체 필름의 상부면 및 하부면 모두에 대한 PL 피크 강도는 실시예 1(F) 및 실시예 2(B)에서 약간 증가한 다음 비교예(Ref)와 비교하여 실시예 3(FB)에서 가장 높은 값에 도달하였다.

[0107] 도 9의 (e) 및 (f)를 참조하면, TRPL 곡선에 대한 이중 지수 피팅(bi-exponential fitting)은 실시예에 다른 Ag-passivated 필름(실시예 1(F), 실시예 2(B), 실시예 3(FB))에서 1.43-1.95 ns(Top) 및 1.37-1.76 ns(Bottom) 범위 내에서 소수 캐리어 수명(minority carrier lifetime)(τ 값이 증가했음을 보여준다. 여기서 실시예 3(FB)은 가장 긴 τ 값을 보여주는데, 이는 양면 패시베이션이 흡수체(absorber)의 결함 패시베이션에 훨씬 더 효과적임을 나타낸다.

[0108] 도 9의 (g) 및 (h)를 참조하면, UPS 측정에서 페르미 에너지(E_F) 레벨과 원자가 대역 최대에너지(VBM; valence band maximum) 사이의 거리를 추출했다. 결과와 같이 단일면에 대한 패시베이션 흡수체 필름인 실시예 1(F) 및 실시예 2(B)의 VBM 수준은 비교예(Ref)와 동일하지만 실시예 3(FB)은 상부면(Top)과 하부면(Bottom) 모두에서 약간의 이동된 값을 나타낸다. 실시예 3(FB)에 대한 VBM의 무시할 수 있는 이동은 Ag 혼입량이 더 적기 때문이다.

[0110] 2. 태양전지의 소자 특성

[0111] 도 10은 상기 대조군 및 적용례 1 내지 3에서의 태양전지에 대한 소자 특성 분석결과를 도시한 것이며, 소자 특성의 분석결과를 하기 표 3 및 표 4에 정리하였다. 도 10에서 대조군의 태양전지는 “Ref” 적용례 1의 태양전지는 “F” 적용례 2의 태양전지는 “B” 적용례 3의 태양전지는 “FB” 로 표시하였다.

표 3

구분	Eff (%)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA · cm ⁻²)	FF (%)	R _s (Ω · cm ²)	R _{sh} (Ω · cm ²)	A	J ₀ (mA · cm ⁻²)	Area (cm ⁻²)
대조군	10.19	484	34.91	60.25	2.81	232.26	1.65	1.08x10 ⁻⁵	0.20
적용례 1	11.51	493	35.86	65.07	2.43	387.92	1.50	1.83x10 ⁻⁶	0.20
적용례 2	11.29	488	36.53	63.77	2.60	315.65	1.47	2.07x10 ⁻⁶	0.20
적용례 3	12.43	502	37.93	65.31	2.21	466.75	1.45	0.83x10 ⁻⁷	0.20

표 4

구분	E _g (eV)	E _a (eV)	Δ(E _g -E _a) (meV)	Defect level (meV)	Defect density (cm ⁻³)	R _{rec} (K Ohm)
대조군	1.083	0.91	161	144	5.74×10 ¹⁵	9.1
적용례 1	1.085	1.01	75	132	1.11 X 10 ¹⁵	39.9
적용례 2	1.084	0.94	139	110	3.44 X 10 ¹⁵	29.4

적용례 3	1.088	1.03	58	98	7.01×10^{14}	50.2
-------	-------	------	----	----	-----------------------	------

[0114] 도 10의 (a) 내지 (d) 및 표 3을 참조하면, 실시예 1 내지 3의 흡수체 필름을 사용한 적용례 1 내지 3의 태양전지에서 디바이스 파라미터 V_{oc} , J_{sc} , FF, PCE가 크게 향상됨을 알 수 있다. 도 10의 (a) 및 (b), 표 3을 참조하면, 적용례 1(F) 및 적용례 2(B)에서 각각 개선된 V_{oc} 와 증가된 J_{sc} 가 관찰되었다. 도 10의 (c) 및 표 3을 참조하면, 적용례 1(F), 적용례 2(B) 및 적용례 3(FB)의 태양전지의 경우 FF 개선은 매우 유사했다. 도 10의 (d) 및 표 3을 참조하면, 적용례 1(F), 적용례 2(B) 및 적용례 3(FB)의 태양전지의 경우 PCE가 11.29% 내지 12.43% 범위에서 개선된 반면, 대조군(Ref)의 태양전지는 10.19%의 PCE를 보였다. 적용례 1(F) 및 적용례 2(B)의 조합으로 적용례 3(FB)의 태양전지는 가장 높은 V_{oc} 502 mV, J_{sc} 37.93 mA cm^{-2} 및 최대 PCE 12.43%를 나타냈다. 이러한 결과는 구조가 단일 또는 이중 passivation여부에 따라 다른 향상을 얻을 수 있음을 분명히 나타낸다.

[0115] 구조의 효과를 명확히 하기 위해 4개의 소자를 선택하고 상세한 분광 분석을 수행하였으며, 도 10의 (e) 및 표 3에서 J-V 특성을 도시하였다. 도 11은 대조군(Ref), 적용례 1(F), 적용례 2(B) 및 적용례 3(FB)의 태양전지에 대한 암전류-전압-온도(dark J-V-T) 곡선을 도시한 것이다. 도 11로부터 다이오드 이상 지수(diode ideality factor; A) 및 역포화 전류(reverse saturation current, J_0)를 추출하여, 도 12에 도시하였다. 도 12 및 표 3을 참조하면, 각각 상세히 설명된 바와 같이, 대조군(Ref)은 1.08×10^{-5} 의 더 높은 A 인자(1.65)와 더 높은 J_0 값을 보인 반면, 적용례 1(F), 적용례 2(B) 및 적용례 3(FB)는 더 작은 A 인자(1.45 내지 1.50)와 1.83×10^{-6} 내지 0.83×10^{-7} 범위의 더 낮은 J_0 값을 보였다. 다이오드 이상 지수 A는 재조합 경로들이 정의될 수 있게 하고, J_0 값은 추가로 재조합 수명을 나타내기 때문에, Ag-passivated에 대한 상대적으로 낮은 A 및 J_0 인자는 인터페이스 재조합이 구조 공학에 의해 상당히 감소된다는 것을 추가로 증명한다. 더욱이, Ag-passivated 소자 중에서 적용례 3(FB)의 가장 낮은 A 및 J_0 인자는 이중-passivation 구조가 단일(전면 또는 후면) passivation 구조보다 예외적으로 유리하고 더 효과적임을 증명한다.

[0116] 다이오드 인자를 분석한 후 도 10의 (f)와 같이 선택된 태양전지에 대하여 EQE 분석을 수행하였다. 광학 밴드갭(E_g)은 도 10의 (f)에 설정된 바와 같이 유도되며, Ag 함량이 낮아 E_g 값(표 4)은 서로 거의 동일하였다. 그러나, 대조군(Ref)은 가장 낮은 EQE 스펙트럼을 보였고 Ag-passivated인 적용례 1(F), 적용례 2(B) 및 적용례 3(FB)은 750-1100 nm의 근적외선(IR) 영역에서 EQE의 상당한 향상을 보였다. 전하 재조합 중심 역할을 하는 CZTSe 흡수체 필름에는 CuZn 안티사이트 및 관련 결함 복합체가 쉽게 형성된다는 것이 잘 알려져 있다. 따라서 대조군(Ref)의 더 낮은 EQE는 직접적으로 CZTSe 흡수체 필름의 더 적은 전하 캐리어 모음에서 기인한다. 그러나 Ag passivation 태양전지인 적용례 1(F), 적용례 2(B) 및 적용례 3(FB)의 경우, Ag가 Cu 사이트로 치환될 때, CuZn 관련 결함이 억제 또는 소멸되고, 이에 의해 전하 캐리어 수집이 향상되며, 이는 EQE 값의 향상에서 볼 수 있다. 또한 Ag passivation 태양전지를 비교할 때 적용례 3(FB) 태양전지에서 가장 높은 EQE 향상이 나타나며 이는 J-V 곡선과도 잘 일치한다. 이러한 결과는 이중의 F-passivation 및 B-passivation 구조가 단일 F-passivation(적용례 1) 또는 B-passivation(적용례 2) 구조보다 더 유리함을 확인시켜준다.

[0117] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0118] 밴드 갭 영역에서 국부적인 상태를 설명하기 위해 도 13의 (a)와 같이 Ag passivation 태양전지(적용례 1 내지 3)의 우바흐 에너지(Urbach energy; E_U)를 추가로 분석했다. $\ln[-\ln(1-EQE)]$ vs. $E-E_g$ 곡선의 역 기울기(inverse slope)는 EQE 스펙트럼에서 E_U 에너지를 추출할 수 있다. 추출 결과를 바탕으로 얻어진 E_U 에너지는 대조군(Ref), 적용례 1(F), 적용례 2(B) 및 적용례 3(FB)의 경우 각각 21.9, 18.1, 17.8 및 17.5 meV였다. Ag passivation 태양전지가 있는 더 작은 E_U 에너지 추세는 구조 공학적 접근이 CZTSe 태양 전지의 밴드 테일링 문제를 개선할 수 있는 유망한 방법임을 추가로 보여준다. 더욱이 FB-passivated 구조의 적용례 3(FB)은 가장

낮은 E_0 값은 이중-passivation 전략을 통해 밴드갭 변동을 최소화할 수 있음을 나타낸다.

[0119] E_0 의 추세를 추가적으로 확인하기 위해 도 13의 (b)와 같이 잠재적 변동성도 추정하였다. 여기서는 하기 식 1의 Shklovski and Efros 모델을 이용하였다.

[0120] [식 1]

$$\alpha \propto \exp\left(-\frac{2}{5\sqrt{\pi}}\left(\frac{E_g - \hbar\omega}{\gamma_{opt}/2}\right)\right)$$

[0122] 식 1에서, 전위 변동(γ_{opt})의 진폭은 대조군, 적용례 1 내지 3의 태양전지에 대해 추가로 정의되며, 대조군(Ref)는 50.5 meV의 가장 높은 γ_{opt} 값을 보였고, 적용례 1(F)은 48.6 meV, 적용례 2(B)는 47.0 meV, 적용례 3(FB)는 46.1 meV의 γ_{opt} 값을 보였다. E_0 에너지와 유사하게 적용례 1(F) 및 적용례 2(B)에서 γ_{opt} 값의 경향이 점차적으로 감소되었고, 적용례 3(FB)에서 가장 낮은 γ_{opt} 값이 얻어졌다. 나아가, 이는 다시 이중의 패시베이션 구조(적용례 3(FB))가 단일 F-passivation(적용례 1(F)) 또는 B-passivation(적용례 2(B)) 구조보다 훨씬 유리하다는 것을 확인할 수 있다.

[0123] E_0 및 γ_{opt} 분석 외에도 도 13의 (c)와 같이 back-contact-barrier 조사를 수행하였으며, 하기 식 2의 열 방출 모델 사용하였다.

[0124] [식 2]

$$R_s = \frac{k}{qA^*T} \exp\left(\frac{\Phi_b}{kT}\right)$$

[0126] 식 2에서, A^* 는 유효 리처드슨 상수(effective Richardson constant)이고, Φ_b 는 장벽 높이(barrier height)이다. 각각의 태양전지에 대하여 back-contact-barrier 높이를 평가하였다. 대조군(Ref), 적용례 1(F), 적용례 2(B) 및 적용례 3(FB)의 Φ_b 는 각각 86, 80.1, 73.8 및 62.7 meV이다. 적용례 1(F), 적용례 2(B) 및 적용례 3(FB)에서 장벽 높이가 감소한 것은 백 인터페이스 틈새(back interface crevices)가 상당히 감소했음을 나타낸다. 후면-passivation구조를 갖는 Φ_b 의 향상은 도 2의 FESEM 이미지와 일치하며, 도 2의 (a) 및 (b)에서의 비교예 및 실시예 1의 흡수체 필름과 대비하여, 도 2의 (c) 및 (d)에서의 실시예 2 및 실시예 3의 흡수체 필름에 대하여 후면 접촉부(near back-contact)의 결정 크기(grain size)가 증가한다. 후면 접촉부 상의 증가된 결정 크기는 도 10의 (b)에서의 적용례 2(B) 및 적용례 3(FB)의 태양전지의 J_{sc} 향상을 뒷받침한다.

[0128] 3. 태양전지의 결함(defect) 특성

[0129] 대조군(Ref), 적용례 1(F), 적용례 2(B) 및 적용례 3(FB) 태양전지의 결함 수준(defect levels) 및 결함 밀도(defect densities)를 결정하기 위해, 도 14에서와 같이 어드미턴스 분광법(admittance spectroscopy; AS)을 수행하고 C-f-T 스펙트럼을 측정하였다. C-f-T 스펙트럼에서 Arrhenius plot을 추가 추출하여 도 15의 (a)와 같이 결함 에너지 수준을 계산하였다. 도 15의 (a)를 참조하면, 대조군(Ref), 적용례 1(F), 적용례 2(B) 및 적용례 3(FB) 각각의 결함 에너지 레벨은 144, 132, 110 및 98 meV였다. 이론 및 실험 연구에 따르면, 이러한 결함 에너지 수준은 중간 수준이며, 결함 후보의 기원은 구리 아연 안티사이트(copper tin antisite; CuZn^{-1})와 아연 주석 안티사이트(zinc tin antisite; ZnSn^{-1})이다. 결함 수준을 추정한 후 도 15의 (b)와 같이 결함 밀도를 계산하였다. 도 15의 (b)를 참조하면, 대조군(Ref), 적용례 1(F), 적용례 2(B) 및 적용례 3(FB) 태양전지는 각각 5.74×10^{15} , 3.44×10^{15} , 1.11×10^{15} 및 $7.01 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 의 결함 밀도 값을 보였다. Ag 치환으로 인하여 적용례 1 내지 3의 Ag-passivated 태양전지가 대조군(Ref) 태양전지에 비하여 결함 밀도가 전반적으로 감소하는 경향을 나타냈음을 알 수 있다. 또한, Ag-passivation 구조 중 적용례 3(FB)의 태양전지가 가장 낮은 결함 밀도를 보였다. 이는 전체 소자 성능과 잘 일치하며, 나아가 이중의 passivation 구조가 재조합 상태 감소에 가장 효과적임을 나타낸다.

[0130] 도 15의 (c)는 개방 회로 전압의 온도 의존성(V_{oc} -T)을 보여준다. 도 16의 광 J-V-T 스펙트럼(Light J-V-T

spectra)에서 V_{oc} - T 값을 추출하고, V_{oc} - T 의 선형 외삽(linear extrapolation)을 $T=0$ K로 외삽하여 활성화 에너지(E_a) 수준을 추가로 얻었다. E_g 값과 E_a 값을 비교하여 공핍 영역(depleted region)의 재결합 상태를 해결할 수 있다. 더 낮은 E_g - E_a 값은 공핍 영역에서 상응하는 더 낮은 Shockley-Read-Hall(SRH) 재결합 과정과 연관되며, 더 높은 E_g - E_a 값은 공핍 영역에서 더 높은 SRH 재결합에 기인한다. 대조군(Ref), 적용례 1(F), 적용례 2(B) 및 적용례 3(FB) 태양전지의 해당 E_g - E_a 값은 각각 0.16, 0.07, 0.14 및 0.05 eV이다. 대조군(Ref)과 적용례 2(B) 태양전지의 값은 매우 유사하여 B-passivated 구조에서 항상 더 높은 계면 재조합을 나타낸다. 그러나, 적용례 1(F) 및 적용례 3(FB) 태양전지 모두에 대한 상당히 낮은 E_g - E_a 값은 공통적으로 상부인 F-passivation 구조를 적용함으로써 인터페이스 재결합이 실질적으로 감소된다는 것을 보여준다. 또한, 온도에 대한 J_{sc} 의존도를 90-300 K에서 추출하여 도 17의 (a)에 도시하였다. 저온 영역의 J_{sc} 경향은 장치의 결함 상태 추정을 용이하게 할 수 있다. 그 결과, 대조군(Ref)과 적용례 2(B) 태양전지(90-200 K 범위)에서 J_{sc} 의 현저한 감소가 관찰되었으며, 이는 대조군(Ref)과 적용례 2(B) 태양전지에서 결함 수준과 밀도가 더 높았음을 보여준다. 적용례 1(F) 및 적용례 3(FB)의 경우, 덜 감소하는 J_{sc} 경향이 관찰되었다. AS 결과와 유사하게, J_{sc} - T 경향은 이중의 passivation 구조의 중요성과 결함 수준 및 결함 밀도의 최소화를 확인할 수 있다.

[0131] 도 17의 (b)에서, J_{sc} - T 분석 외에 210 K에서 측정된 665 nm 파장의 여과된 J - V 곡선으로 이중접합 계면에서의 전도대역 오프셋(CBO; conduction band offset) 정렬을 간단히 확인하였다. 도 17의 (b)를 참조하면, 대조군(Ref) 및 적용례 2(B)는 훨씬 왜곡된 J - V 곡선(red-kink)을 보인 반면 적용례 1(F) 및 적용례 3(FB)은 정상적인 J - V 곡선을 보였다. 이전 연구에 따르면 적용례 1(F) 및 적용례 3(FB) 태양전지에서 0.4 eV 미만의 유리한 CBO가 형성되었으며, 이는 공통적으로 상부면(F)에 대한 Ag passivation이 유일한 하부면(B)에 대한 passivation 구조보다 CBO 정렬을 개선하는 데 훨씬 더 효과적임을 나타낸다.

[0132] 전하 재결합 특성을 추가적으로 조사하기 위해 도 15의 (d)와 같이 EIS 측정을 실시하였다. 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)에서 x축의 절편은 직렬 저항 R_s 에 해당하며 반원형 형상의 직경은 재결합 저항 R_{rec} 에 해당된다. 이에 나이퀴스트 플롯을 구한 후 하기 표 5와 같이 등가회로 모델 피팅을 실시하였다.

표 5

[0133]

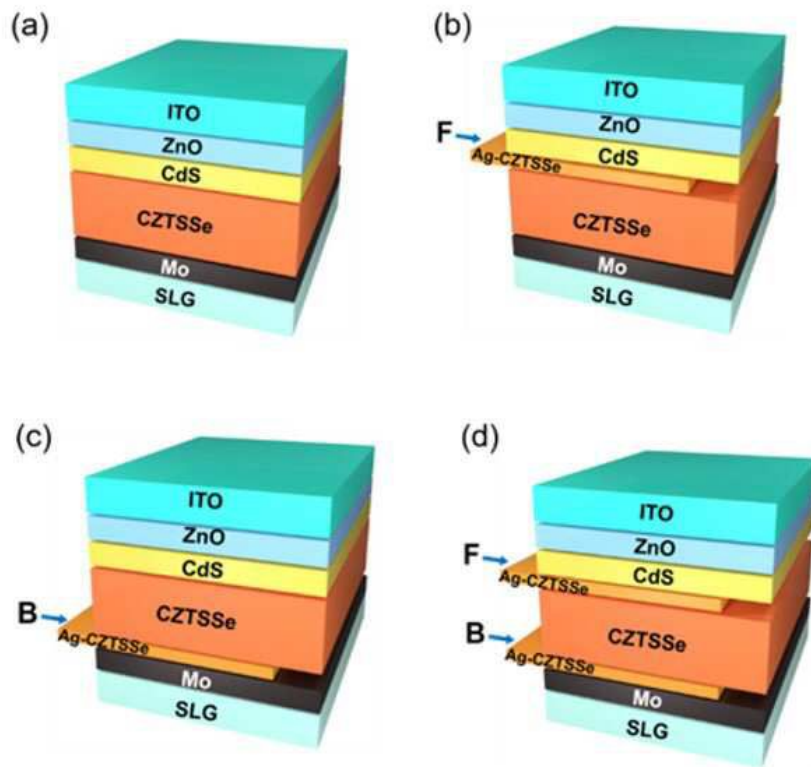
Devices	R_s (Ω)	R_{rec} (k Ω)	C_μ (nF)	$\tau = R_{rec} * C_\mu$ (ms)
대조군	49.8	9.1	12.39	0.11
적용례 1	45.3	39.9	13.78	0.55
적용례 2	39.8	29.4	13.84	0.41
적용례 3	36.1	50.2	15.10	0.75

[0134] 표 5를 참조하면, 대조군(Ref)은 가장 높은 R_s 와 가장 작은 R_{rec} 값을 보인 반면 적용례 1 내지 3에서의 Ag passivation된 태양전지는 상당히 낮은 R_s 와 더 높은 R_{rec} 값을 보였다. R_{rec} 값들에 기초하여, 전하 캐리어 수명 τ 은 $\tau_{rec} * C_\mu$ 으로 추정된다. 결과들에 따르면, 적용례 3(FB)의 태양전지는 0.75 ms의 가장 긴 재조합 수명 값을 나타낸다. EIS 결과들은 또한 구조 공학이 CZTSSe에서 재조합 경로들을 감소시키는 데 효과적이고 이중의 passivation 구조가 가장 실현가능한 방법임을 증명한다.

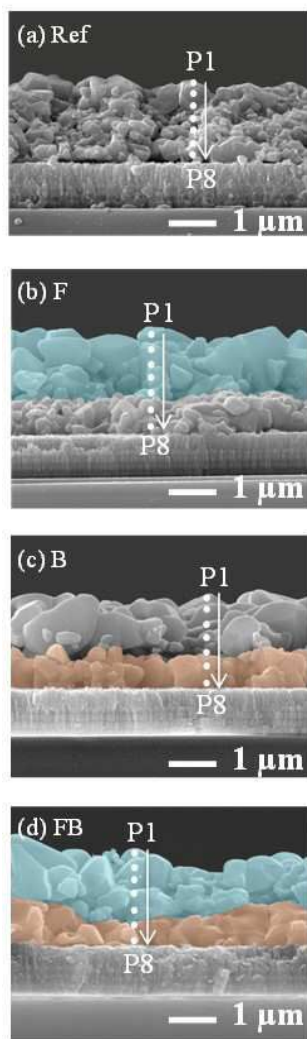
[0135] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

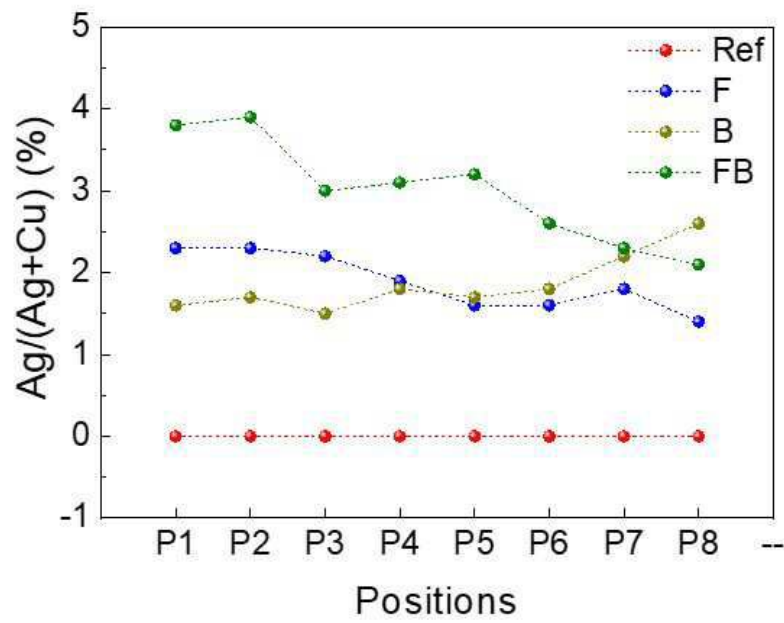
도면1



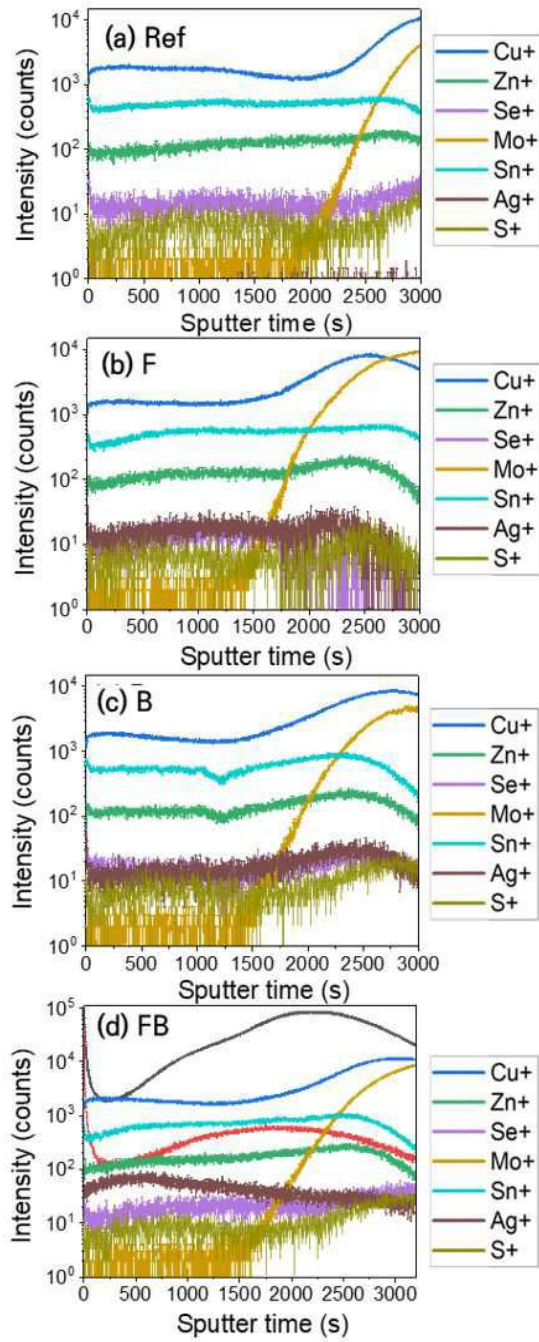
도면2



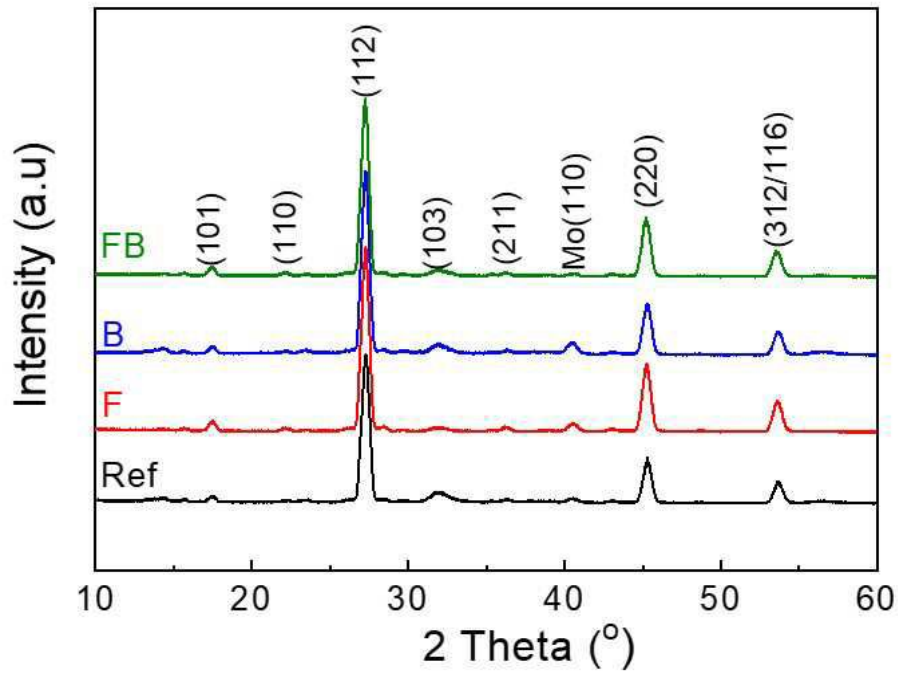
도면3



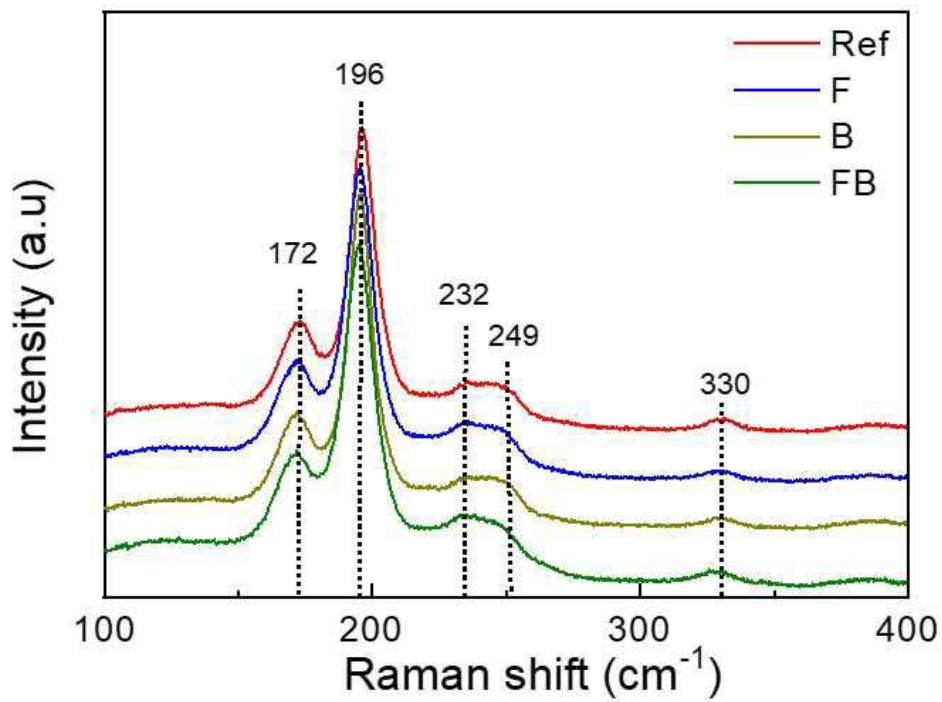
도면4



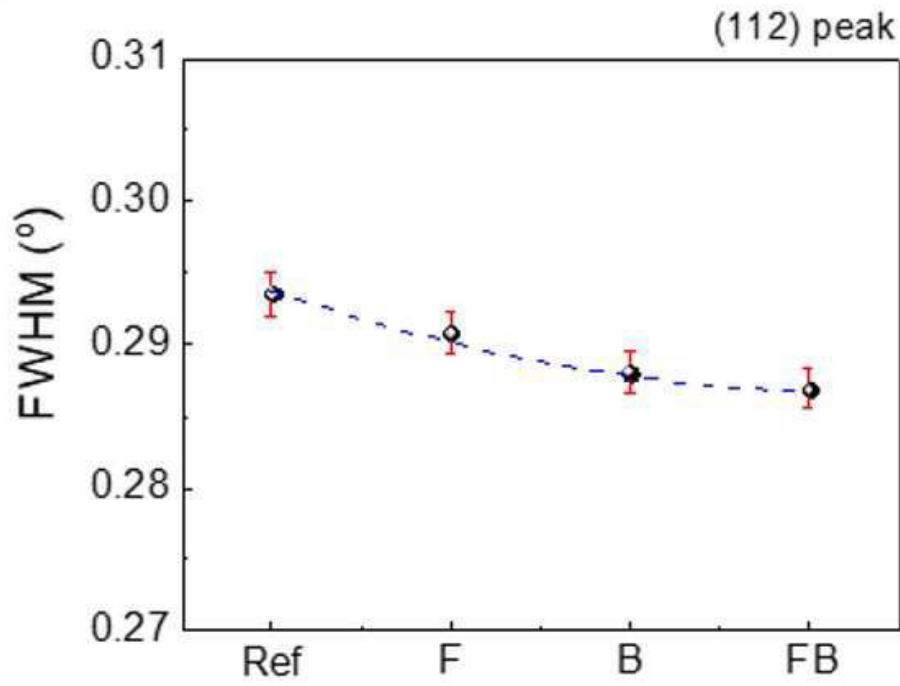
도면5



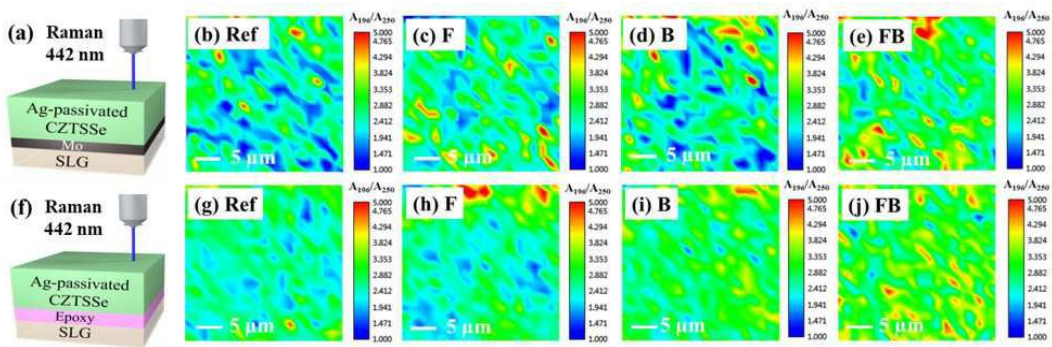
도면6



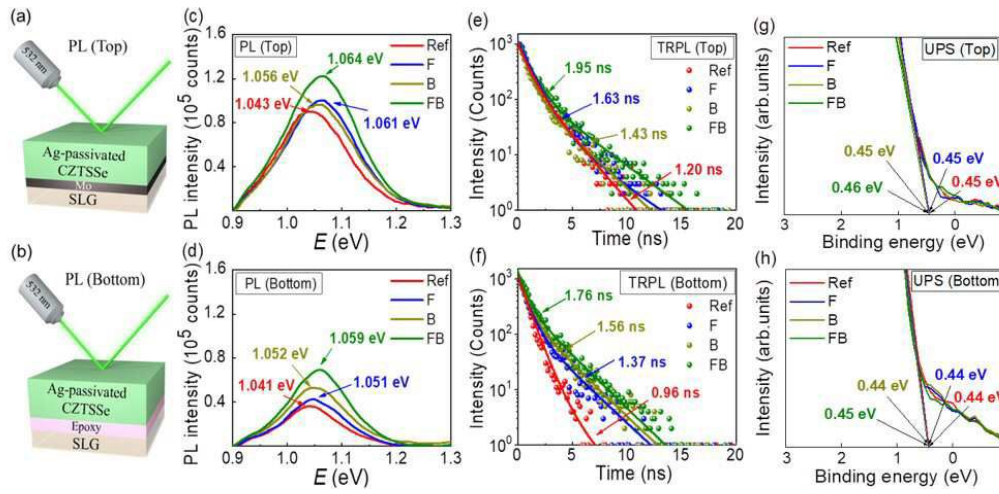
도면7



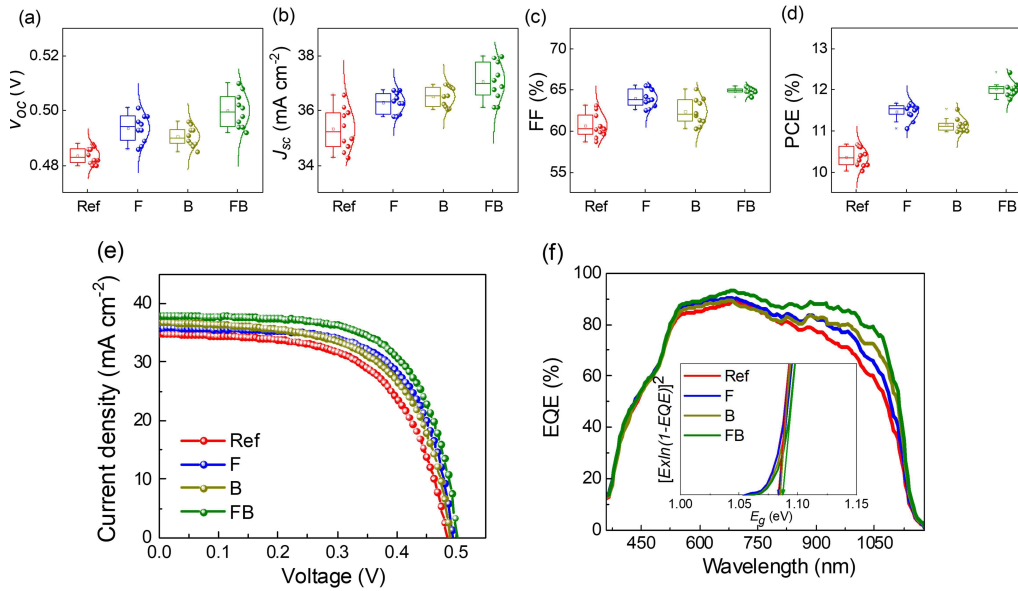
도면8



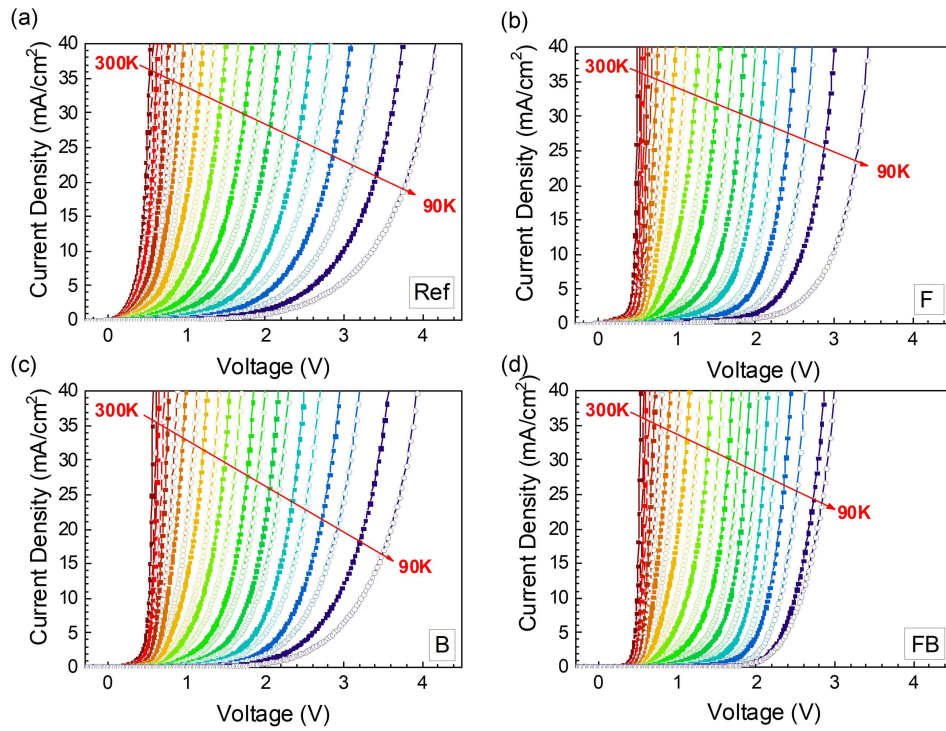
도면9



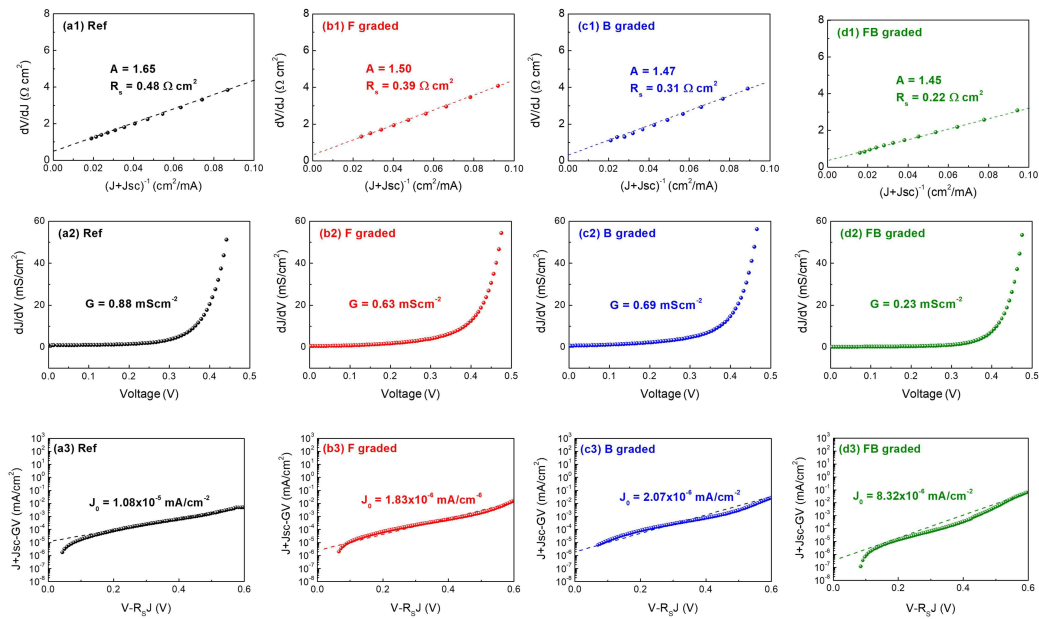
도면10



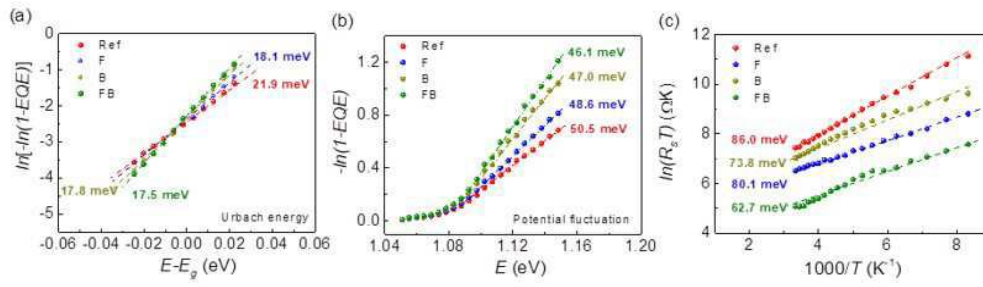
도면11



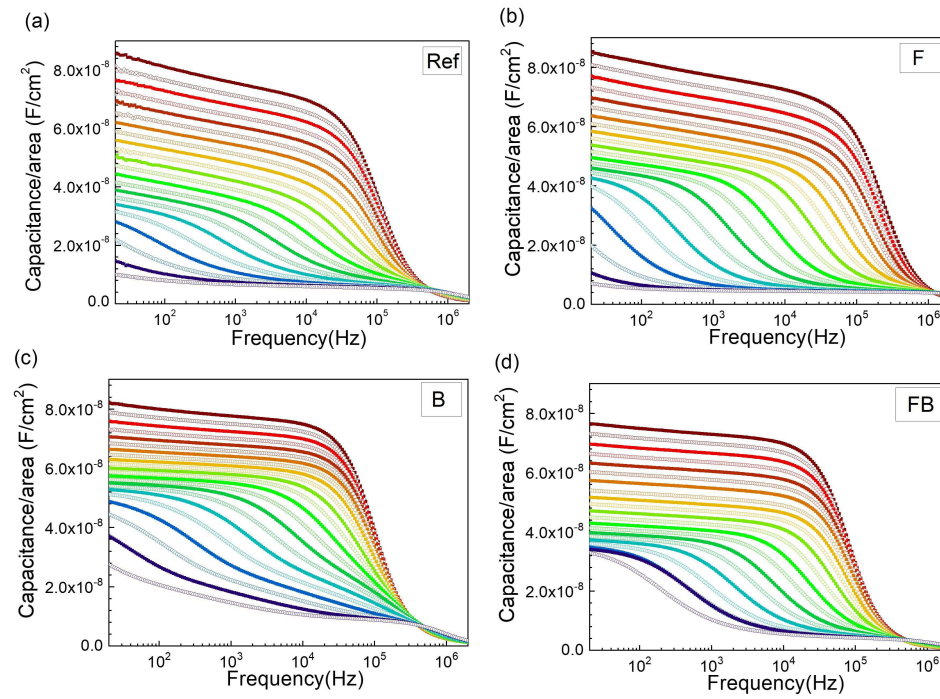
도면12



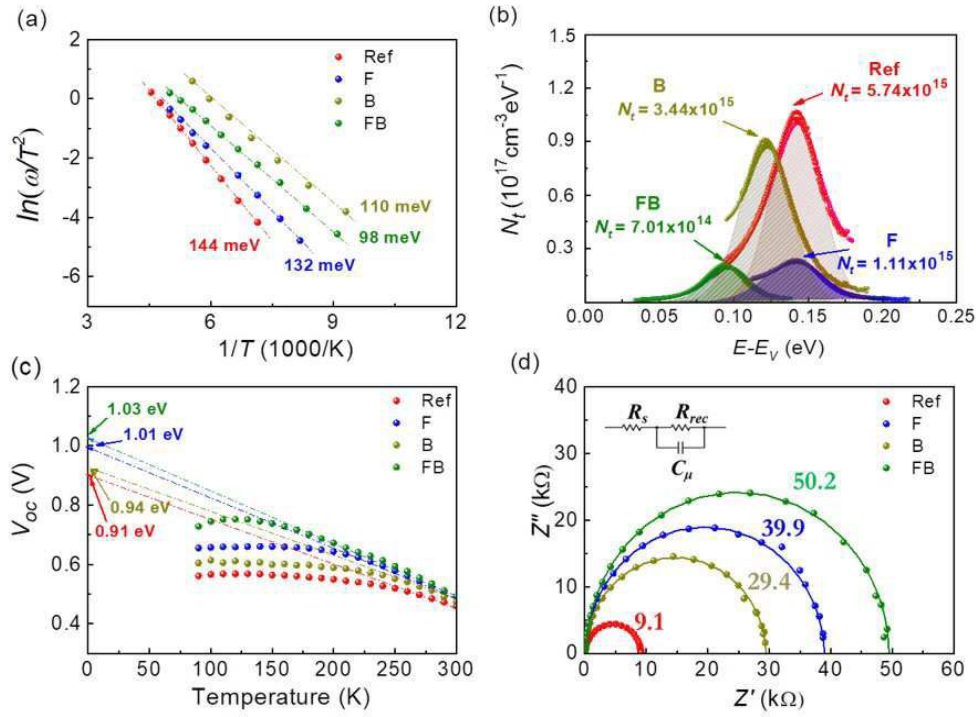
도면13



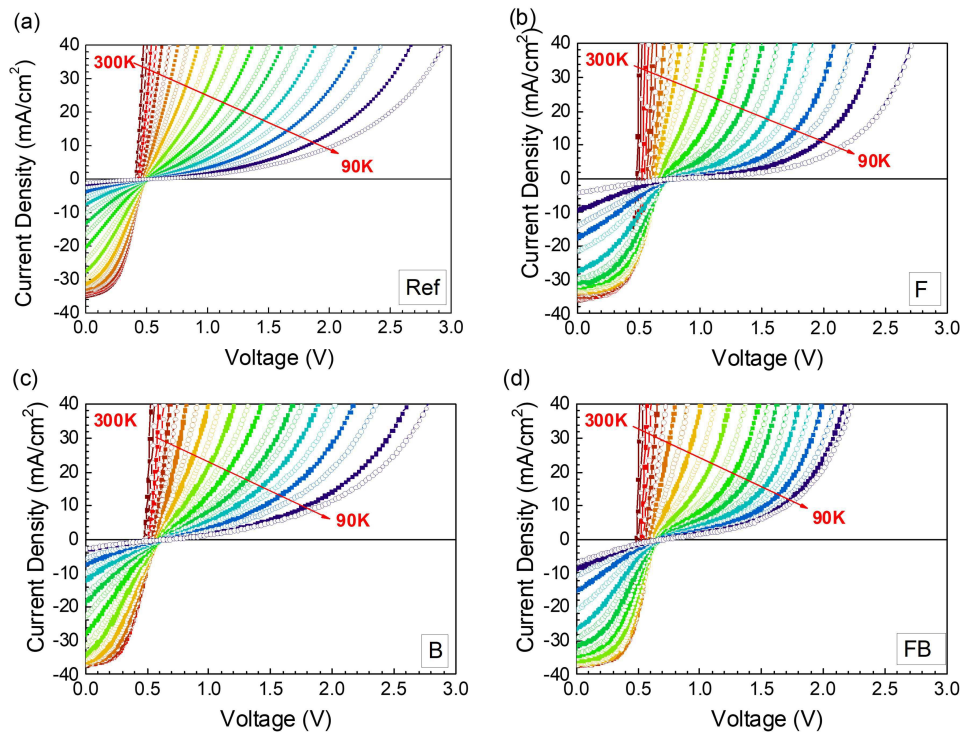
도면14



도면15



도면16



도면17

