(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0028933
(43) 공개일자 2012년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) *C09D 11/00* (2006.01)
H01L 31/04 (2006.01) *H01L 51/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7030476
(22) 출원일자(국제) 2010년05월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2011년12월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/035734
(87) 국제공개번호 WO 2010/135622
국제공개일자 2010년11월25일
(30) 우선권주장
61/180,179 2009년05월21일 미국(US)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007
(72) 발명자
라두, 다니엘라 로디카
미국19390 펜실바니아주 웨스트 그로브 무어링스 로드 7
캐스퍼, 조나단, 브이.
미국 19807 델라웨어주 헨리 클레이 빌리지 브렉스 레인 210
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

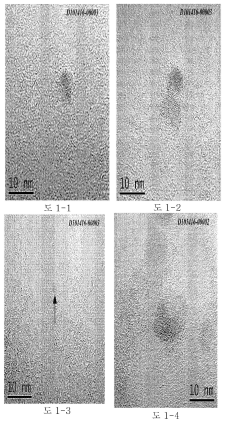
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **구리 아연 주석 칼코겐화물 나노입자**

(57) 요 약

본 발명은 케스터라이트(구리 아연 주석 설파이드)의 나노입자 및 구리 아연 주석 셀레나이드 나노입자, 잉크 및 그의 디바이스, 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다. 나노입자는 박막 태양 전지 적용에서 p-형 반도체로서 흡수제 층에 유용하다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

존슨, 린다, 카예

미국 19803 델라웨어주 윌밍톤 번리 로드 707

로젠펠드, 에이치., 데이비드

미국 17518 펜실바니아주 드루모어 서스쿼해녹 드라이브 1927

말라조비치, 이리나

미국 19801 펜실바니아주 스워쓰모어 건지 로드 110

류, 메이준

미국 19707 델라웨어주 혹케신 왜건 휠 레인 339

(30) 우선권주장

61/180,181 2009년05월21일 미국(US)

61/180,184 2009년05월21일 미국(US)

61/180,186 2009년05월21일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

구리, 아연, 주석, 칼코겐(chalcogen), 및 캡핑제(capping agent)를 포함하는 4차 나노입자로서, 여기서 칼코겐은 황, 셀레늄 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 4차 나노입자.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 약 1 ㎚ 내지 약 1000 ㎚의 최장 치수(longest dimension), 및/또는 케스터라이트(kesterite) 구조물을 갖는 나노입자.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 구리 대 아연 대 주석 대 칼코겐의 몰비가 약 2:1:1:4이거나, 구리 대 (아연 + 주석)의 몰비가 1 미만이거나, 아연 대 주석의 몰비가 1 초과인 나노입자.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 캡핑제가 (a) 질소-, 산소-, 황-, 또는 인-기재 작용기를 포함하는 유기 분자; (b) 루이스 염기; 또는 (c) 주위 압력에서 약 150℃ 미만의 끓는점을 갖는 전자쌍-공여기, 또는 전자쌍-공여기로 변환될 수 있는 기를 포함하는 나노입자.

청구항 5

제 1 항에 따른 다수의 나노입자를 포함하는 조성물로서, 여기서 평균 최장 입자 치수가 약 10 ㎚ 내지 약 100 ㎚의 범위 내에 있고 표준편차가 약 10 ㎚ 이하인 입자 크기 분포를 갖는 조성물.

청구항 6

(a) 용매 내에서 (i) 구리, 아연 및 주석의 금속염 및/또는 착체, (ii) 하나 이상의 칼코겐 전구체(들), 및 (iii) 제 1 캡핑제의 반응 혼합물을 형성하는 단계, 및 (b) 반응 혼합물을 가열하여 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는, 구리-아연-주석-칼코겐화물 4차 나노입자의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 구리, 아연 및 주석의 개별 금속염 및/또는 착체가 따로 용매 및 제 1 캡핑제의 혼합물에 연속해서 첨가되어 반응 혼합물을 형성하고, 이어서 칼코겐 전구체가 반응 혼합물에 첨가되는 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서, (a) 반응 혼합물을 제 1 캡핑제보다 더 큰 휘발성을 갖는 제 2 캡핑제와 접촉시켜 나노입자 내에서 제 1 캡핑제를 제 2 캡핑제로 교환하는 단계; 또는 (b) 반응 혼합물로부터 나노입자를 회수하고 이어서 나노입자를 제 1 캡핑제보다 더 큰 휘발성을 갖는 제 2 캡핑제와 접촉시켜 나노입자 내에서 제 1 캡핑제를 제 2 캡핑제로 교환하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 제 2 캡핑제는 주위 압력에서 약 200℃ 미만의 끓는점을 갖는 방법.

청구항 10

제 1 항에 따른 다수의 나노입자를 포함하는 조성물 및 유기 용매를 포함하는 잉크.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 분해가능한 결합제, 분해가능한 계면활성제, 절단가능한 계면활성제, 약 250℃ 미만의 끓는점을 갖는 계면활성제, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 결합제 또는 계면활성제를

추가로 포함하는 잉크.

청구항 12

필름으로서 제작되는, 제 1 항에 따른 다수의 나노입자를 포함하는 조성물.

청구항 13

제 1 항에 따른 다수의 나노입자를 포함하는 조성물의 층을 기판 상에 침착시키는 단계, 및 조성물의 침착된 층을 건조시켜 그로부터 용매를 제거하는 단계를 포함하는, 필름의 형성 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 대기 내에서 필름을 가열하여 이를 어닐링시키는 단계를 추가로 포함하는 방법으로서, 여기서, 대기는 불활성이거나 셀레늄 증기, 황 증기, 수소, 수소 설파이드, 수소 셀레나이드, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 반응성 성분을 포함하는 방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서, 필름이 제 1 캡핑제를 포함하고, 필름을 제 1 캡핑제보다 더 큰 휘발성을 갖는 제 2 캡핑제와 접촉시켜 필름의 나노입자 내에서 제 1 캡핑제를 제 2 캡핑제로 교환하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 제 2 캡핑제가 주위 압력에서 약 200℃ 미만의 끓는점을 갖는 방법.

청구항 17

제 1 항에 따른 다수의 나노입자를 포함하는 필름을 포함하는 전자 디바이스.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 필름이 다중층을 포함하고, 제 1 층은 제 1 항에 따른 다수의 나노입자를 포함하고, 제 2 층은 2원 반도체, 칼코겐 공급원, 나트륨-함유 물질, 또는 그의 혼합물을 포함하는 전자 디바이스.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 칼코겐 공급원이 칼코겐 입자, 2원 칼코겐화물 입자, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고/되거나; 나트륨-함유 물질은 탈양성자화된 알코올의 나트륨염, 탈양성자화된 산의 나트륨염, 수산화나트륨, 소듐 아세테이트, 황화나트륨, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 전자 디바이스.

청구항 20

제 18 항에 있어서, 제 1 층이 제 2 층에 인접해 있는 전자 디바이스.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 35 U.S.C. §119(e) 하에 하기 미국 가출원 제 61/180,179 호, 제 61/180,181 호, 제 61/180,184 호 및 제 61/180,186 호로부터 우선권을 주장하고, 그의 이점을 주장하며;

[0002] 이의 각각은 2009년 5월 21일에 출원되었고, 이의 각각은 그 전체가 본원에 모든 목적을 위해 그의 일부로서 삽입되어 있다.

[0003] 본 발명은 구리 아연 주석 칼코겐화물 나노입자, 그의 조성물, 및 박막 및 디바이스에서의 그의 용도에 관한 것이다. 나노입자는 태양 전지에서 흡수제 층에 유용한 p-형 반도체이다.

배 경 기 술

[0004] 광기전력 또는 PV 전지라고도 하는 태양 전지 및 태양광 모듈은 태양광을 전기로 변환시킨다. 이들 디바이스는 반도체의 특정 전자적 특성을 이용해 태양의 가시광 및 근가시광 에너지를 이용가능한 전기 에너지로 변환시킨

다. 이러한 변환은 반도체 물질에서의 복사 에너지의 흡수로 인한 것이고, 일부 원자가전자를 유리시켜서 전자-정공 쌍(electron-hole pair)을 발생시킨다. 당업계에서 사용되는 바와 같은 용어 "밴드 갭 에너지(band gap energy)", "광학 밴드 갭(optical band gap)" 및 "밴드 갭(band gap)"은 반도체 물질에서 전자-정공 쌍을 발생시키는데 필요한 에너지를 말하며, 일반적으로 가전자대(valence band)로부터 전도대(conduction band)로 전자를 여기시키는데 필요한 최소 에너지이다.

[0005] 태양 전지는 전통적으로 상대적으로 비싼 제조 과정에서 광-흡수성, 반도체성 물질로서 규소(Si)를 사용하여 제작되어 왔다. 태양 전지를 더욱 경제적으로 실행가능하게 제조하기 위해, 태양 전지 디바이스 구조물은 CIGS라고도 하는 구리-인듐-갈륨-설포-다이-셀레나이드, $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$와 같은 박막의, 광-흡수 반도체 물질을 저비용으로 사용할 수 있도록 개발되어 왔다. 이러한 부류의 태양 전지는 전형적으로 후면 전극층 및 n-형 접합부 파트너 층 사이에 끼워진 p-형 흡수제 층을 갖는다. 후면 전극층은 종종 Mo이며, 한편, 접합부 파트너는 종종 CdS이다. 알루미늄으로 도핑된 산화아연과 같은 그러나 이에 제한되지 않는 투명 전도성 산화물(TCO)은 접합부 파트너 층 상에서 형성되고 전형적으로 투명 전극으로서 사용된다. CIS-기재 태양 전지는 19%를 초과하는 전력 변환 효율을 갖는 것으로 언급되었다.

[0006] 나노결정질 CIGS의 개발 및 그로부터의 필름의 제조는 많은 논문 및 특허 출원에서 보고되어 왔다. 예를 들어, WO 08/021604는 약 200℃ 초과의 정상 끓는점 및 약 5㎚ 내지 약 1000㎚의 평균 입자 크기를 갖는 알킬아민 용매의 존재 하에 금속 성분을 원소 칼코겐화물 전구체와 반응시킴으로써 황동광(chalcopyrite) 나노입자를 제조하는 것을 기재한다. 반응 온도는 265℃ 내지 280℃로 다양하였다. WO 99/037832는 금속 칼코겐화물 나노입자 및 휘발성 캡핑제(capping agent)를 포함하는 콜로이드 현탁액으로부터 기판 상에서 금속 칼코겐화물 반도체 물질의 필름을 형성하는 방법을 개시한다. 콜로이드 현탁액은 금속염을 칼코겐화물 염과 반응시켜 금속 칼코겐화물을 침전시키고, 금속 칼코겐화물을 회수하고, 금속 칼코겐화물을 휘발성 캡핑제와 혼합함으로써 제조되며, 한편 WO 제 09/051862 호는 비구형의(nonspherical) 입자로부터 형성되는 반도체 박막(그의 잉크 포함)을 개시한다.

[0007] 박막 태양 전지에서의 CIGS의 언급된 잠재성에도 불구하고, 인듐 및 셀레늄의 독성 및 낮은 풍부함은 시판의 디바이스에서의 CIGS의 광범위한 용도 및 허용성에 대한 주요 장애이다. 박막 태양 전지의 흡수제 층에 대한 대안은 구리 아연 주석 설파이드, Cu_2ZnSnS_4(CZTS)이다. 이는 약 1.5eV의 직접 밴드갭(direct band gap) 및 10^4 cm^{-1} 초과의 흡수계수를 갖는다. 또한, CZTS는 임의의 독성 또는 비풍부한(nonabundant) 원소를 포함하지 않는다. CIGS의 결정이 황동광 구조물을 갖는 반면, CZTS 결정은 c-축을 따라 이중으로 됨으로써 황동광 구조물에 대해 케스터라이트(kesterite) 구조물로 싸여 있다.

[0008] 현재, CZTS를 기반으로 한 태양 전지의 개발은 CIGS-기재 태양 전지에 한참 처져 있다. 제 1 CZTS 헤테로접합 PV 전지가 1996년에 보고되었더라도, CZTS 전지에 대한 전류 기록 효율은 9.6%이다. 현재, CZTS의 박막은 Cu, SnS, 및 ZnS 전구체의 스퍼터링, 하이브리드 스퍼터링, 펄스 레이저 증착법, 할라이드 및 티오우레아 착체의 분무 열분해법, 전착/열 황화(thermal sulfurization), E-빔 Cu/Zn/Sn/열 황화, 졸-겔 및 이어서 열 황화를 통해 그리고 프린트된 전구체를 통해 제조되어 왔다. 용해된 Cu-Sn 칼코겐화물(S 또는 S-Se),

[0009] Zn-칼코겐화물 입자, 및 과량의 칼코겐을 포함하는 하이드라진-기재 슬러리의 제조를 수반하는 CZTS에 대한 하이브리드 용액-입자 접근법이 보고되어 왔다. 하이드라진은 "독약(violent poison)"으로서 머크 인덱스(Merck Index)에서 기재된 고도로 반응성이고 잠재적으로 폭발성인 용매이다.

[0010] 따라서, 개선된 CZTS 입자, 및 그로부터 제조되는 조성물, 필름 및 디바이스의 개발에 대한 요구가 남아 있다.

발명의 내용

[0011] 한 실시 양태에서, 본 발명에서 구리, 아연, 주석, 칼코겐, 및 캡핑제를 함유하는 4차 나노입자가 제공되며, 여기서, 칼코겐은 황, 셀레늄 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0012] 또다른 실시 양태에서, 본 발명에서 구리, 아연, 주석, 칼코겐, 및 캡핑제를 함유하는 다수의 4차 나노입자를 함유하는 조성물이 제공되며, 여기서, 칼코겐은 황, 셀레늄 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0013] 추가의 실시 양태에서, 본 발명에서 구리, 아연, 주석, 칼코겐, 및 캡핑제를 함유하는 다수의 4차 나노입자를 함유하는 조성물 및 유기 용매를 함유하는 잉크가 제공되며, 여기서, 칼코겐은 황, 셀레늄 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0014] 더욱 또다른 실시 양태에서, 본 발명에서 구리, 아연, 주석, 칼코겐, 및 캡핑제를 함유하는 다수의 4차 나노입자를 함유하는 조성물로부터 제작되는 필름이 제공되며, 여기서, 칼코겐은 황, 셀레늄 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더욱 또다른 실시 양태에서, 본 발명에서 상기 기재된 필름을 함유하는 전자 디바이스가 제공된다.

[0015] 더욱 또다른 실시 양태에서, 본 발명에서 (a) (i) 구리, 아연 및 주석의 금속염 및/또는 착체, (ii) 하나 이상의 칼코겐 전구체(들), 및 (iii) 캡핑제의 반응 혼합물을 용매 내에서 형성하는 단계, 및 (b) 반응 혼합물을 가열하여 나노입자를 형성하는 단계에 의해, 구리-아연-주석-칼코겐화물 4차 나노입자를 제조하는 방법이 제공된다.

[0016] 더욱 또다른 실시 양태에서, 본 발명에서 구리, 아연, 주석, 칼코겐, 및 캡핑제를 함유하는 다수의 4차 나노입자를 함유하는 조성물의 층을 기판 상에 침착시키고(여기서, 칼코겐은 황, 셀레늄 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택됨); 조성물의 침착된 층을 건조시켜 그로부터 용매를 제거함으로써 필름을 형성하는 방법이 제공된다.

[0017] 본 발명은 고도의 천연 풍부함 및 낮은 독성의 원소를 기반으로 한, 환경적으로 지속가능한 나노결정질 반도체 및 그러한 반도체의 잉크의 개발에 대한 필요성을 주장한다. 더욱이, 그러한 물질을 기반으로 한 박막 및 디바이스에 대한 필요성이 존재한다. 화석 연료의 공급이 감소하고 지구 에너지 요구가 커지는 면에서, 태양 전지에서 사용하기에 적합한 박막 흡수제 층의 제조에 유용한 나노결정질의, 환경적으로 지속가능한 반도체가 특히 바람직하다. 또한, 더 낮은 온도에서 어닐링될 수 있는 나노결정질 물질이 특히 바람직하다. 나노입자 합성 동안에, 적절한 반응 온도, 짧은 반응 시간, 및 단리 및 정제 과정에서의 최소 단계가 비용을 절감시키고, 에너지를 보존하고, 시판의 실현가능한 과정을 개발하는데 바람직하다. 합성된 반응 혼합물이 상대적으로 낮은 독성을 갖는 시약 및 용매를 이용하고 잉크 또는 잉크 전구체로서 작용할 수 있으며, 단리 또는 정제 단계가 없는 나노입자 합성 과정이 특히 바람직하다.

[0018] 더욱이, 나노결정질 반도체, 및 그러한 나노입자로의 합성 경로는, 그러한 나노크기의 입자가 양자 크기 효과, 크기-의존성 화학 반응성, 광학 비-선형성, 및 효율적인 광전자 방출과 같은 많은 독특한 물리화학적 특성을 갖기 때문에 흥미롭다. 나노결정질 반도체의 필름은 더 큰 입자로부터 제조되는 필름보다 유의하게 더 낮은 어닐링 온도를 갖는 박막 태양 전지에서 흡수제 층에 대해 전구체 필름으로서 작용할 수 있다. 감소된 열 소모비용(thermal budget)과 연관된 고유 에너지 절약을 능가하여, 감소된 침착 온도는 소다 석회 유리와 같은 더 낮은 비용의 기판 및 잠재적으로 고른 중합체-기재 기판의 사용을 허용하고, 한편, 기판이 분산되는 것을 완화시키고 열 응력(thermal stress)을 경감시키게 한다.

도면의 간단한 설명

[0019] 본 발명의 다양한 특색 및/또는 실시 양태는 하기 기재되는 바와 같이 도면에 예시되어 있다. 이들 특색 및/또는 실시 양태는 단지 대표적인 것이며, 도면에 포함되는 이들 특색 및/또는 실시 양태의 선택은 도면에 포함되지 않은 본 발명의 요지(subject matter)가 본 발명을 실시하기에 적합하지 않다거나 도면에 포함되지 않은 요지가 첨부된 특허청구범위 및 그의 등가물의 범주로부터 배제된다는 표시로서 해석되어서는 안된다.

<도 1>

도 1-1, 1-2, 1-3 및 1-4는 실시예 1에서 제조되는 나노입자의 투과 전자 현미경("TEM")을 보여준다.

<도 2>

도 2는 실시예 2에서 제조되는 나노입자의 TEM을 보여준다.

<도 3>

도 3은 태양 전지에서 층의 적층물(stack)의 사시도를 보여준다.

<도 4>

도 4는 실시예 15에서 제조되는 바와 같은 필름에 대한 성능 데이타를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 구리, 아연, 주석 및 황 및/또는 셀레늄을 함유하는 4차 나노입자를 포함하고, Cu_2ZnSnS_4와 같은 화합

물일 수 있는 용어 "CZTS"에 의해 특정 실시 양태에서 일컬어진다. 본원에서 포함되는 다른 화합물의 예는 $Cu_2ZnSnSe_4$라고 하는 "CZTSe"; Cu_2ZnSnS_4, $Cu_2ZnSnSe_4$ 및 $Cu_2ZnSnS_xSe_{4-x}$(여기서, $0 \leq x \leq 4$임)을 포함하여 $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$의 모든 가능한 조합을 포함하는 "CZTS/Se"이다. 따라서, 용어 "CZTS", "CZTSe" 및 "CZTS/Se"는 다양한 화학양론을 갖는 구리 아연 주석 설파이드/셀레나이드 반도체, 예를 들어 화학식 $Cu_{1.94}$ $Zn_{0.63}Sn_{1.3}S_4$에 의해 기재되는 것들을 포함한다. 즉, 원소의 화학양론은 2 Cu: 1 Zn: 1 Sn: 4S/Se(즉, 구리 대 아연 대 주석 대 칼코겐의 몰비는 약 2:1:1:4임)의 비에 엄격히 제한되지 않는다. 다른 실시 양태에서, Cu/(Zn+Sn)의 몰비는 1.0 미만일 수 있거나, 아연 대 주석의 몰비는 1 초과일 수 있다. 구리가 적은 CZTS 태양 전지에서, 예를 들어, Cu/(Zn+Sn)의 몰비는 1.0 미만이더라도, 고효율 디바이스에 대해서는 1 초과의 아연 대 주석의 몰비가 자주 바람직하다. 화합물은 또한, 2원 반도체, 원소 칼코겐, 나트륨, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 다양한 도판트의 소량으로 도핑될 수 있다.

[0021] CZTS는 케스터라이트 구조물과 결정화되어, 케스터라이트 구조물을 갖고, 여기서, "케스터라이트"는 케스터라이트 및 스태나이트(stannite) 계통의 광물질에 속하는 물질을 말한다. 케스터라이트는 공칭 화학식 Cu_2ZnSnS_4를 갖는 I4- 또는 I4-2m 공간군(space group) 내의 결정질 화합물을 말하는 광물질 명칭이다. 그러나, Fe와 같은 다른 금속이 Zn을 치환한다. 다수의 Zn이 Fe에 의해 치환된 경우, 이를 스태나이트라고 한다. 케스터라이트는 일단 2a(0,0,0) 및 2c(0,1/2,1/4) 위치 상에서 Cu, 및 2d(1/2,0,1/4) 상에서 Zn과 I4- 형태로 존재하는 것으로 생각되었지만, Zn은 Cu 위치를 차지할 수 있고 반대로 Cu가 Zn 위치를 차지할 수 있는 장애를 나타내고, 이는 I4-2m에 대한 동일성을 저하시키는 것으로 나타났다. 양이온 순서의 차이는 Cu 및 Zn에 대한 x-선 산란 인자의 유사성으로 인해 x-선 회절에 의해 구분불가능하다. 이는 중성자 회절에 의해 구분될 수 있다. 이러한 경로에 의해 생성되는 물질은 케스터라이트 구조와 일치하고 모노설파이드 및 산화물로부터 구분되는 피크를 함유하는 회절 패턴을 제공한다. 마찬가지로 X-선 흡수 분광분석법(XAS)은 케스터라이트 형태에 독특하고 모노설파이드 및 산화물과 구분가능한 스펙트럼 특색을 드러낸다. XAS의 경우, 케스터라이트 상(phase) 내 Cu 원자 및 Zn 원자의 분획이 수득된다. 전반적인 원소 화학양론에 따라 이는 케스터라이트 상 내 Cu 대 Zn의 비의 측정을 허용한다. 이는 분명하게는 응집물 내에서 동일한 원소비를 생성하는 개별 설파이드 상의 혼합물로부터 구분된다. 케스터라이트 및 스태나이트 계통의 광물질은 문헌[Hall, S.R. et al, Canadian Minerologist, 16 (1978) 131-137]과 같은 공급원에서 추가로 토의된다.

[0022] 본 발명의 한 실시 양태에서, 구리, 아연, 주석 및 칼코겐(여기서, 칼코겐은 황, 셀레늄 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택됨)을 함유하는 나노입자가 제공된다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "칼코겐"은 16족 원소를 말하고, 용어 "금속 칼코겐화물" 또는 "칼코겐화물"은 금속 및 16족 원소로 이루어진 반도체 물질을 말한다. 본원에서, 용어 "2원-금속 칼코겐화물"은 하나의 금속을 포함하는 칼코겐화물 조성물을 말한다. 용어 "3원-금속 칼코겐화물"은 2개의 금속을 포함하는 칼코겐화물 조성물을 말한다. 용어 "4원-금속 칼코겐화물"은 3개의 금속을 포함하는 칼코겐화물 조성물을 말한다. 용어 "다원-금속 칼코겐화물"은 2개 이상의 금속을 포함하는 칼코겐화물 조성물을 말하고, 3원 및 4원 금속 칼코겐화물 조성물을 포함한다. 금속 칼코겐화물은 광기전력 적용을 위한 유용한 후보 물질인데, 왜냐하면 이들 화합물 중 많은 화합물이 지상용 태양 스펙트럼 내에서 양호한 광학 밴드갭 값을 갖기 때문이다.

[0023] 본원에서 제공되는 구리, 아연, 주석 및 칼코겐의 입자는 약 1nm 내지 약 1000nm의 최장 치수(longest dimension)를 갖는 나노입자이다. 본원에서, 용어 "나노입자", "나노결정" 및 "나노결정질 입자"는 상호교환적으로 사용되어, 구형, 막대기, 와이어, 튜브, 파편, 위스커(whisker), 고리, 디스크 및 삼각형을 포함하여 다양한 모양 및 결정질 구조물을 갖는 입자를 말하고, 이는 약 1nm 내지 약 1000nm, 바람직하게는, 약 5nm 내지 약 500nm, 및 가장 바람직하게는 약10nm 내지 약 100nm의 최장 치수를 특징으로 하고, 여기서 접두사 "나노"는 나노 범위 내의 크기(앞서 말한 바와 같이)를 말한다. 나노입자의 최장 치수는 최장 치수를 따라 말단에서 말단으로 나노입자를 측정한 것으로서 정의되고, 이러한 치수는 입자의 모양에 좌우될 것이다. 예를 들어, 회전타원체이거나 실질적으로 회전타원체인 입자에 대해, 최장 치수는 입자에 의해 정의된 바와 같이 원의 직경일 것이다. 다른 불규칙적인 모양의 입자(예를 들어, 다각형 모양을 가질 수 있는 결정)에 대해, 최장 치수는 최장 치수가 입자의 표면 상의 임의의 2개의 점 사이의 가장 먼 거리이게 하는 대각선 또는 면일 수 있다. 나노입자의 최장 치수를 측정하는 방법은 문헌["Nanoparticles: From Theory to Application", G. Schmid, (Wiley-VCH, Weinheim, 2004)]; 및 문헌["Nanoscale Materials in Chemistry", K. J. Klabunde, (Wiley-Interscience, New York, 2001)]과 같은 공급원에서 추가로 토의된다. 본 발명의 일부 특정 실시 양태에서, 본원에서 제공되는 나노입자의 모양은 삼각형이다.

[0024] 그의 또다른 실시 양태에서, 제공되는 구리, 아연, 주석 및 칼코겐의 나노입자는 본원에서 캡핑제를 혼입할 수 있고, 이는 물리적으로 입자의 표면에 흡수 또는 흡착되거나 화학적으로 결합되는 기 또는 리간드일 수 있다. 캡핑제는 입자 상에서 단층 또는 코팅물의 유형으로서 기능하고, 분산 보조제로서 작용할 수 있다. 리간드가 캡핑제로서 기능하는 경우, 금속 착체는 종종 금속이 분자 또는 음이온의 주변 어레이에 결합되도록 형성된다. 중심 원자 또는 이온에 직접 결합되는 리간드 내 원자는 공여체 원자라고 일컬어지고 이는 종종 질소, 산소, 인 또는 황을 포함한다. 리간드는 금속 원자에 적어도 하나의 전자쌍을 공여한다. 본원에서 사용하기에 적합한 캡핑제의 예에는 하기 중 임의의 하나 이상이 포함된다:

[0025] (a) 질소-, 산소-, 황-, 또는 인-기재 작용기와 같은 작용기를 함유하는 유기 분자;

[0026] (b) 루이스 염기; 다양한 실시 양태에서, 루이스 염기는 주위 압력에서 약 150℃ 이상의 끓는점을 갖도록 선택될 수 있고/거나, 유기 아민, 산화포스핀, 포스핀, 티올 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있음;

[0027] (c) 전자쌍-공여기, 또는 전자쌍-공여기로 변환될 수 있고 주위 압력에서 약 150℃ 미만의 끓는점을 갖는 기;

[0028] (d) 1차, 2차 또는 3차 아민기 또는 아미드기, 니트릴기, 아이소니트릴기, 시아네이트기, 아이소시아네이트기, 티오시아네이트기, 아이소티오시아네이트기, 아자이드기, 티오기, 티올레이트기, 설파이드기, 설피네이트기, 설포네이트기, 포스페이트기, 포스핀기, 포스파이트기, 하이드록실기, 알콜레이트기, 페놀레이트기, 에테르기, 카르보닐기 및 카르복실레이트기;

[0029] (e) 카르복실산, 카브복실산 무수물, 및 글리시딜기; 암모니아, 메틸 아민, 에틸 아민, 부틸아민, 테트라메틸에틸렌 다이아민, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 부탄올, 피리딘, 에탄티올, 테트라하이드로푸란, 및 다이에틸에테르;

[0030] (f) 올레일아민과 같이 나노입자가 형성되는 용매; 및/또는

[0031] (g) 아민, 아미드, 니트릴, 아이소니트릴, 시아네이트, 아이소시아네이트, 티오시아네이트, 아이소티오시아네이트, 아자이드, 티오카르보닐, 티올레이트, 설파이드, 설피네이트, 설포네이트, 포스페이트, 포스핀, 포스파이트, 하이드록실, 알콜레이트, 페놀레이트, 에테르, 카르보닐, 카르복실레이트, 카르복실산, 카르복실산 무수물, 글리시딜 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 부재(member).

[0032] 더욱 또다른 실시 양태에서, 본 발명은 상기 기재된 바와 같은 다수의 나노입자를 함유하는 조성물을 제공한다. 그러한 조성물은 예를 들어, 입자의 평균 최장 치수가 약 10㎚ 내지 약 100㎚의 범위 내에 있고 표준편차는 약 10㎚ 이하이도록 입자 크기 분포를 가질 수 있다.

[0033] 본원에서 제공되는 바와 같은 나노입자는 유기 용매와 같은 용매 내에서 반응 혼합물 내에서 제조될 수 있다. 적합한 유기 용매에는 루이스 염기, 및 루이스 염기를 형성할 수 있는 유기 용매가 포함된다. 용매의 목적은 반응을 위한 매질을 제공하고 나노입자의 응집을 최소화하거나 방지하는 것을 돕는 것이다. 용매 및 캡핑제 둘 다로서 작용하는 적합한 유기 용매는 루이스 염기성 작용기를 갖는 용매를 포함한다. 루이스 염기성 용매는, 그것이 항상은 아니지만 자주 나노입자의 표면을 덮고 나노입자가 응집되는 것을 방지하는 코디네이팅 매질(coordinating media)을 제공하는데 성공하므로 그러한 목적에 유용하다. 일부 특정 부류의 적합한 유기 용매에는 유기 아민, 산화포스핀, 포스핀 및 티올이 포함된다. 바람직한 용매는 알킬 아민이고, 도데실아민, 테트라데실 아민, 헥사데실 아민, 옥타데실 아민, 올레일아민, 및 트라이옥틸아민으로 이루어진 군으로부터의 기가 더욱 바람직하고, 올레일아민이 특히 바람직하다. 본원에서 사용하기에 적합한 용매에는 주위 압력에서 약 150℃ 이상의 끓는점을 갖는 것들이 포함된다. 예를 들어, 주위 압력에서 약 150℃ 이상의 끓는점을 갖는 루이스 염기 용매가 또한 유용하며, 유기 아민, 산화포스핀, 포스핀 및 티올로 이루어진 군은 주위 압력에서 약 150℃ 이상의 끓는점을 갖는 것이 더욱 바람직하고, 주위 압력에서 약 150℃ 이상의 끓는점을 갖는 알킬 아민이 특히 바람직하다.

[0034] 구리, 아연 및 주석의 금속염 및/또는 착체는 구리, 아연 및 주석의 공급원으로서 사용된다. 이들은 하나 이상의 유기 리간드(들)의 구리 착체, 아연 착체, 및 주석 착체를 포함할 수 있다. 적합한 금속염 및/또는 착체는 또한, 구리(I), 구리(II), 아연(II), 주석(II) 및 주석(IV)과 유기 및/또는 무기 상대이온 및 리간드와의 착체 및 염을 포함한다. 구리(I), 구리(II), 아연(II), 주석(II) 및 주석(IV) 할라이드, 아세테이트, 및 2,4-펜탄다이오네이트를 포함하는 금속염 및/또는 착체가 특히 바람직하다. 적합한 칼코겐 공급원 또는 전구체는 원소 황, 원소 셀레늄 또는 혼합물이다. 칼코겐 공급원으로서 원소 칼코겐을 사용할 때의 이점은 반응 혼합물 그 자

체를 추가의 정제 없이 잉크 또는 잉크 전구체로서 사용하는 것을 용이하게 한다는 점이다. 유기 리간드와의 구리(I), 구리(II), 아연(II), 주석(II) 및 주석(IV) 착체는 반응 혼합물이 잉크 또는 잉크 전구체로서 사용될 적용에 바람직하다. 아세테이트 및 2,4-펜탄다이오네이트의 구리(I), 구리(II), 아연(II), 주석(II) 및 주석(IV) 착체는 이러한 적용에 특히 바람직하다.

[0035] 다른 적합한 구리 염 및/또는 착체에는 구리(I) 할라이드, 구리(I) 아세테이트, 구리(I) 2,4-펜탄다이오네이트, 구리(II) 할라이드, 구리(II) 아세테이트, 및 구리(II) 2,4-펜탄다이오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 포함되며; 아연 염 및/또는 착체는 아연(II) 할라이드, 아연(II) 아세테이트, 및 아연(II) 2,4-펜탄다이오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되며; 주석 염 및/또는 착체는 주석(II) 할라이드, 주석(II) 아세테이트, 주석(II) 2,4-펜탄다이오네이트, 주석(IV) 할라이드, 주석(IV) 아세테이트, 및 주석(IV) 2,4-펜탄다이오네이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0036] 상기 언급된 바와 같이, 본원에서 사용되는 바와 같은 용어 "금속 착체"는 금속이 분자 또는 음이온의 주변 어레이에 결합되는 조성물을 말하며, 전형적으로 "리간드" 또는 "착화제"라고 한다. 중심 원자 또는 이온에 직접 결합되는 리간드 내의 원자를 공여체 원자라고 하며 이는 종종 질소, 산소, 인 또는 황을 포함한다. 리간드는 금속 원자에 적어도 하나의 전자쌍을 공여한다. 본원에서, 용어 "하나 이상의 유기 리간드(들)의 착체"는 금속 아세테이트 및 금속 아세틸아세토네이트를 포함하여 하나 이상의 유기 리간드를 포함하는 금속 착체를 말하며, 이는 또한 "2,4-펜탄다이오네이트"라고도 한다. 용어 "금속염"은 금속 양이온 및 무기 음이온이 이온결합에 의해 접합되는 조성물을 말한다.적절한 부류의 무기 음이온은 옥사이드, 설파이드, 카르보네이트, 설페이트 및 할라이드를 포함한다.

[0037] 가열 맨틀, 가열 블록, 또는 오일/모래 조(bath)는 반응 혼합물을 함유하는 플라스크를 가열하는데 사용될 수 있다. 대안적으로는, 가열은 전자파 복사를 이용해 수행될 수 있다. 자기 교반기는 보통 플라스크 내부에 놓여서 반응 혼합물이 잘 혼합되게 한다. 임의로, 합성 후에, 나노입자는 하나 이상의 비용매(nonsolvent) 또는 항용매(antisolvent)를 이용한 침전을 통한 반응 부산물 및 비-연결된(non-ligated) 용매로부터 분리될 수 있다. 나노입자의 침전에 바람직한 항용매는 유기 양성자성 용매 또는 그의 혼합물이며, 메탄올 및 에탄올이 특히 바람직하다.

[0038] 그의 과정의 또다른 실시 양태에서, 구리, 아연 및 주석의 개별 금속염은 올레일아민과 같은 용매 내에서 따로 용해되어 용액을 형성한다. 용액은 혼합되어 혼합물을 형성하며, 이는 약 100℃에서 유지된다. 용매 내 황과 같은 원소 칼코겐의 용액은 혼합물에 첨가된다. 온도는 230℃로 상승되어, 여기서 반응 색상이 담갈색에서 검정색으로 변하고, 이는 나노입자의 형성을 나타낸다. 반응 가열은 10분 후에 중지되고, 시스템은 1시간 동안 냉각되게 놔둔다. 다음, 반응은 에탄올과 같은 유기 극성 양성자성 항용매 또는 용매 및 항용매의 혼합물을 이용해 중지되고, 용액은 원심분리된다. 고체는 튜브의 바닥으로 이동하고, 상청액을 디캔팅함으로써 수합된다. 고체 물질은 용매 또는 용매의 혼합물 내에서 목적하는 농도로 재현탁된다.

[0039] 그의 과정의 또다른 실시 양태에서, 반응물 성분은 연속해서 차례로 첨가된다. 즉, 구리, 아연 및 주석의 개별 염 또는 착체는 용매 내에서 따로 용해되어 용액을 형성한다. 원소 칼코겐은 용매 내에서 용해되어 칼코겐 용액을 형성한다. 주석 용액 및 아연 용액은 혼합되어 2원 용액을 형성한다. 구리 용액은 2원 용액과 혼합되어 3차 용액을 형성한다. 후속한 단계에서, 3차 용액은 아르곤 하에 160℃ 내지 230℃로 가열된다. 칼코겐 용액은 상기로부터 선택된 온도에서 3차 용액과 혼합되어 4차 용액을 형성한다. 이어서, 4차 용액은 냉각되어 구리 아연 주석 설파이드 나노입자를 형성한다. 구리 아연 주석 설파이드 나노입자는 유기 용매와 같은 비용매를 첨가함으로써 용매로부터 분리된다. 유기 용매는 극성, 양성자성 유기 용매, 또는 극성, 양성자성 유기 용매 및 비극성 또는 극성 비양성자성 유기 용매의 2원 혼합물일 수 있다. 구리 아연 주석 설파이드 나노입자는 상청액을 원심분리하고 디캔팅함으로써 유기 용매로부터 분리된다.

[0040] 그의 과정의 또다른 실시 양태에서, 구리, 아연 및 주석의 개별 금속염 및/또는 착체는 용매 및 캡핑제의 혼합물에 차례로 따로 첨가되어 반응 혼합물을 형성할 수 있으며, 이어서 반응 혼합물에 칼코겐 전구체가 첨가된다. 용매 및 캡핑제가 혼합물 내에 함께 존재하는 경우, 캡핑제는 전형적으로 루이스 염기에 선택될 것이고, 용매는 전형적으로 루이스 염기가 아닌 것으로 또는 캡핑제보다 나노입자에 덜 강하게 결합하는 루이스 염기인 것으로 선택될 것이다.

[0041] 본 발명에서, 전형적인 온도보다 더 낮은 온도에서 나노입자 형성을 수득하는 것이 유리하며, 약 130℃ 내지 약 300℃의 온도가 바람직하며, 약 160℃ 내지 약 230℃가 더욱 바람직하며, 약 160℃ 내지 약 200℃가 가장 바람직하다. 약 160℃ 내지 약 200℃에서, 본원에서 기재된 과정은 자주 약 10㎚ 내지 약 100㎚의 크기 범위 내에

서 최장 치수를 갖는 나노입자를 제공한다. 이들 낮은 온도는 대기압에서 또는 대기압 근처에서 절차를 수행하고, 더 낮은 끓는점의 용매 및 캡핑제를 사용하는 이점을 제공한다. 이는 어닐링된 필름에서 더 적은 탄소-기재 불순물을 초래할 것이다. 약 160℃ 내지 약 230℃의 더욱 바람직한 온도는 금속 칼코겐화물 나노입자의 제조를 위해 전형적으로 보고된 온도보다 더 낮아서, 에너지 절약을 초래한다.

[0042] 특히 금속 산화물의 가능한 형성으로 인해, 칼코겐화물 나노입자의 합성 동안에 산소 및/또는 물이 반응 매질 내에 존재하는 것을 방지하는 것이 바람직하다. 특수 기술 및 장비가 산소가 없는 대기를 달성하는데 이용가능하다. 그와 같이, 반응물(들)은 예를 들어, 응축기 및 둥근 바닥 플라스크에 연결된 진공 라인 또는 쉬렝크 라인(Schlenk line)을 사용해 산소가 없는 대기 내 또는 글로브 박스 내의 용액(들) 내에서 제조될 수 있다. 그러나, 산소가 시스템 내로 도입되는 것이 불가피하다면, 예를 들어 용매 또는 전구체 용액의 반응 플라스크에의 첨가 동안에, 추가의 단계를 진행하기 전에 산소를 제거하기 위해 불활성 기체(예를 들어, N_2 , Ar, 또는 He)로 시스템을 퍼지(purge)하고/거나 탈기시키는 것이 필요할 수 있다. 산소가 없는 대기 조건 하에서 본원의 반응을 수행하는 것이 유용할 수 있더라도, 그러한 산소가 없는 환경은 본원에 필요하지 않고, 본 교시의 범주를 제한하는 것으로 보여져서는 안될 것이고, 그래서 본 출원인들은 본원에서 산소 및 물의 존재를 제한하였으나 본질적으로 배제하지 않은 조건 하에서의 CZTS 나노입자의 형성을 보고한다.

[0043] 본원에서 기재된 과정은 합성 과정의 바람직한 간단성을 특징으로 한다. 더욱 특히, 개시된 반응은 매우 빠르고, 그래서 결정질 CZTS 나노입자는 구성 전구체가 첨가된 후 수분 내에 형성된다. 또한, 나노입자의 합성은 대기압 근처에서 적절한 온도에서 수행된다. 합성은 산소의 존재를 용인한다. 즉, 많은 경우에 있어서, 나노입자는 아르곤 분위기 하에 형성되었으나, 전구체 용액은 공기 내에서 제조되었고 탈기되지 않았다. 더욱이, 칼코겐화물 나노입자의 합성에 사용되는 전구체는 보편적으로 이용가능하고, 저독성이며, 취급이 용이하다. 최근에, 예를 들어, 특수 장비가 고온 및 고압에서 달성하는데 필요하지 않기 때문에 합성 방법에 필요한 장비가 보편적으로 이용가능하다.

[0044] 본 발명의 더욱 또다른 실시 양태에서, 본원에서 기재된 과정에 의해 생성되는 나노입자는 고도로 단분산된다.

[0045] 본원에서 기재되는 과정은 4차 금속 칼코겐화물 CZTS 나노입자를 합성하는데 사용될 수 있다. 본원에서 제조되는 CZTS 나노입자는 비극성 용매 내에서 안정한 분산액을 형성하는 좁은 크기 분포를 갖는 결정질 입자를 포함한다. 그의 과정에 의해 제조되는 바와 같은 입자는 XRD, TEM, ICP-MS, EDAX, DLS, 및 AFM을 통해 특징화되었다. DLS는 각 카테고리 내의 매우 좁은 크기 분포(예컨대 10±10nm 및 50±10nm)를 드러냈다. XRD는 케스터라이트 구조물의 존재를 확인하였다. ICP 및 EDAX는, 반응물의 연속적 첨가 및 전구체로서의 칼코겐의 사용은 티오우레아와 같은 칼코겐의 다른 공급원 또는 동시 첨가를 이용하는 반응 조건에 대해 더욱 정확한 CZTS/Se 화학양론을 제공함을 나타내었다.

[0046] 본원에서 기재되는 과정은 케스터라이트 구조물 및 약 1nm 내지 약 1000nm의 평균 최장 치수를 특징으로 하는 4차 나노입자를 포함하는 조성물, 또는 구리, 주석, 아연 및 하나 이상의 칼코겐(들)으로 이루어지고 약 1nm 내지 약 1000nm의 평균 최장 치수를 특징으로 하는 4차 나노입자를 포함하는 조성물을 제조하는데 사용될 수 있다.

[0047] 본원에서 기재되는 과정은 구리, 아연, 주석, 칼코겐 및 캡핑제를 함유하는 나노입자를 제조하는데 사용될 수 있으며, 여기서, 칼코겐은 황, 셀레늄 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 나노입자는 약 1nm 내지 약 1000nm의 최장 치수를 갖는다. 본 발명의 과정의 다른 실시 양태는 하기 특색 중 하나 이상을 갖는 나노입자를 제조하는 능력을 특징으로 한다:

[0048] <u>케스터라이트 구조물;</u>

[0049] 약 2:1:1:4인 구리 대 아연 대 주석 대 칼코겐의 몰비;

[0050] 1 미만인 구리 대 (아연 + 주석)의 몰비;

[0051] 1 초과인 아연 대 주석의 몰비;

[0052] 약 10nm 내지 약 100nm인 최장 치수;

[0053] 나트륨과 같은 도판트가 존재함;

[0054] 캡핑제는 루이스 염기를 포함함;

[0055] 캡핑제는 루이스 염기를 포함하며, 여기서, 주위 압력에서의 루이스 염기의 끓는점은 약 150℃ 이상이고, 루이

스 염기는 유기 아민, 산화포스핀, 포스핀, 티올 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택됨;

[0056] 캡핑제는 올레일아민을 포함함;

[0057] 캡핑제는 주위 압력에서 약 150℃ 미만의 끓는점을 갖고, 적어도 하나의 전자쌍-공여기 또는 전자쌍-공여기로 변환될 수 있는 기를 포함함; 및/또는

[0058] 캡핑제는 아민, 아미드, 니트릴, 아이소니트릴, 시아네이트, 아이소시아네이트, 티오시아네이트, 아이소티오시아네이트, 아자이드, 티오카르보닐, 티올레이트, 설파이드, 설피네이트, 설포네이트, 포스페이트, 포스핀, 포스파이트, 하이드록실, 알콜레이트, 페놀레이트, 에테르, 카르보닐, 카르복실레이트, 카르복실산, 카르복실산 무수물, 글리시딜, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택됨.

[0059] 본원에 기재되는 과정은 또한 상기 기재된 바와 같은 다수의 나노입자를 함유하는 조성물을 제조하는데 사용될 수 있고, 나노입자의 그러한 조성물은 약 10㎚ 내지 약 100㎚의 평균 최장 치수를 가질 수 있고 표준편차는 약 10㎚ 이하이다.

[0060] 또다른 실시 양태에서, 본 발명은 추가로, CZTS 나노입자(상기 기재된 바와 같은 및/또는 상기 기재된 과정에 의해 제조되는 바와 같은) 및 하나 이상의 유기 용매(들)를 함유하는 잉크를 제공한다. 다양한 실시 양태에서, 출발 금속 성분 및 용매의 반응 혼합물은 그 자체가 추가의 정제 없이 잉크로서 사용될 수 있다. 임의로, 반응 혼합물로부터의 침전 후, 나노입자는 용매 또는 용매의 혼합물 내에서 목적하는 농도에서 재현탁되어, 잉크를 제공할 수 있다. 바람직한 유기 용매는 방향족, 알칸, 니트릴, 에테르, 케톤, 에스테르 및 유기 할라이드 또는 그의 혼합물을 포함하며, 톨루엔, p-자일렌, 헥산, 헵탄, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드 및 아세토니트릴이 특히 바람직하다. 용매 내 나노입자의 바람직한 농도는 약 1중량% 내지 약 70중량%이고, 약 5중량% 내지 약 50중량%가 더욱 바람직하고, 약 10중량% 내지 약 40중량%가 가장 바람직하다.

[0061] CZTS 나노입자 및 유기 용매외에도, 잉크는 임의로 추가로 분산제, 계면활성제, 중합체, 결합제, 가교결합제, 유화제, 소포제, 건조제, 충전제, 증량제, 증점화제, 필름 조건화제, 항산화제, 유동제, 평활성 첨가제, 및 부식 억제제, 및 그의 혼합물을 포함하나 이에 제한되지 않는 하나 이상의 화학물질을 포함할 수 있다. 바람직한 첨가제는 올리고머성 또는 중합체성 결합제(들) 및 그의 혼합물 및/또는 계면활성제이다. 바람직하게는, 올리고머성 또는 중합체성 결합제는 약 20중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 10중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 약 5중량% 이하의 양으로 존재하며, 약 2중량% 이하가 가장 바람직하다. 이들 올리고머성 또는 중합체성 결합제는 선형, 분지형, 빗/브러쉬형, 별형, 고도분지형 및/또는 수지상형 구성물(architecture)을 포함하여 다양한 구성물을 가질 수 있다.

[0062] 바람직한 부류의 올리고머성 또는 중합체성 결합제는 바람직하게는 약 250℃ 이하, 더욱 바람직하게는 약 200℃ 이하의 분해 온도를 갖는 분해가능한 결합제를 포함한다. 바람직한 부류의 분해가능한 올리고머성 또는 중합체성 결합제는 폴리에테르, 폴리락타이드, 폴리카르보네이트, 폴리[3-하이드록시부티르산], 및 폴리메타크릴레이트의 동종중합체 및 공중합체를 포함한다. 더욱 바람직한 분해가능한 올리고머성 또는 중합체성 결합제는 폴리(메타크릴산) 공중합체, 폴리(메타크릴산), 폴리(에틸렌 글리콜), 폴리(락트산), 폴리[3-하이드록시부티르산], 폴리(DL-락타이드/글리콜라이드), 폴리(프로필렌 카르보네이트) 및 폴리(에틸렌 카르보네이트)를 포함한다. 특히 바람직한 분해가능한 결합제는 엘바사이트(Elvacite)? 2028 결합제 및 엘바사이트? 2008 결합제(루사이트 인터내셔날, 인코포레이티드(Lucite International, Inc.))를 포함한다. 바람직하게는, 분해가능한 올리고머성 또는 중합체성 결합제는 약 50중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 20중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 약 10중량% 이하의 양으로 존재하며, 약 5중량% 이하가 가장 바람직하다.

[0063] 나노입자 잉크 내에 존재한다면, 계면활성제는 바람직하게는 약 10중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 5중량% 이하, 및 더욱 더 바람직하게는 약 3중량% 이하의 양으로 존재하며, 1중량% 이하가 가장 바람직하다. 많은 계면활성제가 본 목적에 적합하게 이용가능하다. 관찰되는 코팅 및 분산 질(quality) 및/또는 기판에의 목적하는 접착을 바탕으로 선택을 할 수 있다. 특정 실시 양태에서, 계면활성제는 실록시-, 플루오릴-, 알킬- 및 알카인일-치환된 계면활성제를 포함한다.이들에는 예를 들어, 바이크(Byk)? 계면활성제(바이크 케미(Byk Chemie)), 조닐(Zonyl)? 계면활성제(듀퐁(DuPont)), 트리톤(Triton)? 계면활성제(다우(Dow)), 서파이놀(Surfynol)? 계면활성제(에어 프로덕츠(Air Products)) 및 다이놀(Dynol)? 계면활성제(에어 프로덕츠)가 포함된다. 바람직한 부류의 계면활성제는 절단가능한 또는 분해가능한 계면활성제 및 끓는점이 약 250℃ 미만, 바람직하게는 약 200℃ 미만, 및 더욱 바람직하게는 약 150℃ 미만인 계면활성제를 포함한다. 바람직한 끓는점의 계면활성제는 에어 프로덕츠의 서파이놀? 61 계면활성제이다. 절단가능한 계면활성제는 추가로 문헌["Cleavable

Surfactants", Hellberg et al, Journal of Surfactants and Detergents, 3 (2000) 81-91]; 및 문헌 ["Cleavable Surfactants", Tehrani-Bagha et al, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 12 (2007) 81-91]과 같은 공급원에서 토의된다.

[0064] 잉크는 임의로 추가로 기타 반도체 및 도판트를 포함할 수 있다. 바람직한 도판트는 2원 반도체, 원소 칼코겐, 및 나트륨이다. 잉크 내에 존재한다면, 도판트는 바람직하게는 약 10중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 5중량% 이하, 및 가장 바람직하게는 약 2중량% 이하로 존재한다.

[0065] 한 특정 실시 양태에서, 따라서, 본 발명은 케스터라이트 구조물 및/또는 약 1㎚ 내지 약 1000㎚의 평균 최장 치수를 특징으로 하는 나노입자를 함유하는 잉크를 제공한다. 또다른 실시 양태에서, 본 발명은 구리, 주석, 아연, 하나 이상의 칼코겐(들) 및 캡핑제로 이루어진 나노입자를 포함하는 잉크를 제공한다.구리, 주석, 아연, 하나 이상의 칼코겐(들) 및 캡핑제로 이루어진 나노입자는 또한, 케스터라이트 구조물 및/또는 약 1㎚ 내지 약 1000㎚의 평균 최장 치수를 특징으로 할 수 있다.

[0066] 다른 실시 양태에서, 본 발명은 또한, 다수의 나노입자의 조성물과 함께 하나 이상의 유기 용매를 함유하는 잉크를 제공하며, 여기서, 조성물 내 나노입자는 구리, 아연, 주석, 칼코겐, 및 캡핑제를 함유하고, 칼코겐은 황, 셀레늄으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더욱 다른 실시 양태에서, 잉크 내 나노입자의 조성물, 또는 조성물 내 나노입자는 하기 특색 중 하나 이상을 특징으로 한다:

[0067] 조성물 내 나노입자는 케스터라이트 구조물을 가짐;

[0068] 조성물 내 나노입자는 약 2:1:1:4인 구리 대 아연 대 주석 대 칼코겐의 몰비를 가짐;

[0069] 조성물 내 나노입자는 1 미만인 구리 대 (아연 + 주석)의 몰비를 가짐;

[0070] 조성물 내 나노입자는 1 초과인 아연 대 주석의 몰비를 가짐;

[0071] 나노입자는 약 1㎚ 내지 약 1000㎚인 최장 치수를 가짐;

[0072] 조성물 내 나노입자는 전자쌍 공여기, 또는 아민, 산화포스핀, 포스핀, 티올, 아미드, 니트릴, 아이소니트릴, 시아네이트, 아이소시아네이트, 티오시아네이트, 아이소티오시아네이트, 아자이드, 티오카르보닐, 티올레이트, 설파이드, 설피네이트, 설포네이트, 포스페이트, 포스파이트, 하이드록실, 알콜레이트, 페놀레이트, 에테르, 카르보닐, 카르복실레이트, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 전자쌍 공여기로 변환될 수 있는 기를 갖는 캡핑제를 함유함;

[0073] 조성물 내 나노입자는 올레일아민인 캡핑제를 함유함;

[0074] 조성물은 약 10㎚ 내지 약 100㎚의 평균 최장 치수를 특징으로 하는 입자 크기 분포를 가짐;

[0075] 잉크 내 나노입자의 농도는 잉크의 총 중량을 기준으로 약 1중량% 내지 약 70중량%임;

[0076] 잉크 내 유기 용매는 방향족, 알칸, 니트릴, 에테르, 케톤, 에스테르, 유기 할라이드 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택됨;

[0077] 잉크는 또한, 분산제, 계면활성제, 중합체, 결합제, 가교결합제, 유화제, 소포제, 건조제, 충전제, 증량제, 증점화제, 필름 조건화제, 항산화제, 유동제, 평활성 첨가제, 부식 억제제, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 구성분을 함유함;

[0078] 잉크는 분해가능한 결합제; 분해가능한 계면활성제; 절단가능한 계면활성제; 약 250℃ 미만의 끓는점을 갖는 계면활성제; 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 결합제 또는 계면활성제를 함유함;

[0079] 잉크는 폴리에테르의 동종중합체 및 공중합체; 폴리락타이드의 동종중합체 및 공중합체; 폴리카르보네이트의 동종중합체 및 공중합체; 폴리[3-하이드록시부티르산]의 동종중합체 및 공중합체; 폴리메타크릴레이트의 동종중합체 및 공중합체; 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 분해가능한 결합제를 함유함; 및/또는

[0080] 잉크는 또한, 2원 반도체, 원소 칼코겐, 나트륨, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 도판트를 함유함.

[0081] 상기 기재된 바와 같이, 나노입자의 조성물 또는 잉크는 기판 상의 필름 내로 형성될 수 있고, 그러한 필름은 하나 이상의 층을 가질 수 있고, 여기서, 일부 또는 모든 층은 그의 잉크 또는 조성물로부터 형성된다.필름의

층(들)이 침착 또는 배치되는 기부(base)를 형성하는 기판은 가요성 또는 강성일 수 있다. 기판은 예를 들어, 알루미늄 호일 또는 중합체로부터 제조될 수 있고, 그런 다음, 시판의 웨브 코팅 시스템을 사용하여 롤-투-롤 방식(연속 또는 분할)으로 가요성 기판으로서 사용된다. 강성 기판은 유리, 태양 유리, 저-철(low-iron) 유리, 그린(green) 유리, 소다 석회 유리, 강철, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 중합체, 세라믹, 금속판, 금속화된 세라믹판, 금속화된 중합체판, 금속화된 유리판, 및/또는 앞서언급된 것들의 임의의 단일 또는 다중 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 물질로 이루어질 수 있다.

[0082] 그의 조성물 또는 잉크의 필름은 습식 코팅, 분무 코팅, 스핀 코팅, 닥터 블레이드 코팅, 접촉 프린팅, 상부 피드 리버스 프린팅, 바닥 피드 리버스 프린팅, 노즐 피드 리버스 프린팅, 그라비어 프린팅, 마이크로그라비어 프린팅, 리버스 마이크로그라비어 프린팅, 코마 다이렉트 프린팅, 롤러 코팅, 슬롯 다이 코팅, 메이에르바 보팅, 립 다이렉트 코팅, 듀얼 립 다이렉트 코팅, 모세관 코팅, 잉크젯 프린팅, 젯 침착, 분무 침착 등을 포함하나 이에 제한되지 않는 다양한 용액-기재 코팅 중 임의의 코팅에 의해 기판 상에서 형성될 수 있다. 필름 형성에 유용한 다른 코팅 기술은 플렉소 프린팅, 오프셋 프린팅, 스크린 프린팅, 및 열전달 프린팅을 포함한다.

[0083] 본 발명에 의해 제공되는 나노입자는 반도체 특성을 가지며, 통상의 반도체 물질과는 달리 그의 나노입자는 콜로이드 현탁액 내에서 상호작용하고 응집하려는 경향이 있다. 캡핑제의 나노입자로의 혼입은 콜로이드 현탁액을 안정화시키고 그의 분해를 방지하는 것을 돕는데 유용하다. 캡핑제의 존재는 나노입자의 상호작용 및 응집을 방지하는 것을 도울 것이고, 그리하여, 콜로이드성 성분(예를 들어, 금속 칼코겐화물 나노입자)의 균일한 분포, 분산상(disperse phase)을 분산 매질을 통틀어서 유지할 것이다. 불행하게도, 비휘발성 캡핑제가 사용되는 경우, 그리고 나노입자의 조성물 또는 잉크가 필름 내로 형성되는 경우, 비휘발성 캡핑제는 휘발하기 보다는 분해하려는 경향이 있고, 그리하여 상당한 불순물(예를 들어, 탄소)을 필름 내로 도입한다. 그러한 불순물이 필름 성능에 본질적으로 치명적이지 않더라도, 이들은 그의 전자적 특성을 저하시킨다. 비휘발성 캡핑제와는 대조적으로, 휘발성 캡핑제는 전형적으로, 불순물을 절단하고 이를 필름 내로 도입하는 대신 잉크의 침착 동안에 제거되어 필름을 형성한다.

[0084] 본 발명의 이점은 상기 기재된 바와 같은 적절한 반응 온도의 사용이 상대적으로 낮은 끓는점의 캡핑제의 혼입을 가능하게 하고, 이러한 캡핑제는 나노입자를 형성하는 반응 동안에 유지되지 않을 정도로 휘발성이지 않지만, 필름 형성 동안에 제거되기에는 충분히 휘발성이라는 점이다. 어떤 캡핑제든 나노입자 형성 동안에 사용되도록 선택되나, 추가의 과정 단계에서 더 큰 휘발성을 갖는 캡핑제로 교환될 수 있다. 예를 들어, 나노입자 합성 동안에 혼입되는 바와 같은 높은 끓는점의 비휘발성 캡핑제는 나노입자의 합성 후에 휘발성 코디네이팅 루이스 염기(coordinating Lewis base)와 같은 휘발성 캡핑제로 교환될 수 있다. 따라서, 한 실시 양태에서, 합성 동안에 혼입되는 바와 같은 비휘발성 캡핑제에 의해 안정화되는 습식 나노입자 펠렛은 휘발성 캡핑제 내에 현탁되어, 캡핑제의 교환이 발생하는 콜로이드 현탁액을 생성한다. 다음, 콜로이드 현탁액이 기판 상에 침착되는 경우, 이는 비휘발성 캡핑제를 대체하였던 휘발성 캡핑제가 필름 형성 동안에 현탁액으로부터 유리되기 때문에 실질적으로 탄소가 없는 전구체 필름을 형성한다.

[0085] 더욱 또다른 실시 양태에서, 캡핑제의 교환은 필름 형성 후에 영향을 받을 수 있다.비어닐링된 필름은 휘발성 캡핑제 내 조(bath)에 담겨질 수 있으며, 그런 다음, 휘발성 캡핑제는 합성된 대로의 나노입자 내로 혼입되는 비휘발성 캡핑제로 교환된다. 다음, 비휘발성 캡핑제는 필름이 조로부터 제거되는 경우 과량의 휘발성 캡핑제와 함께 제거된다. 이러한 방법의 이점은, 특히 필름이 이후에 어닐링된다면 그리고 어닐링되는 경우, 필름 내의 탄소-기재 불순물이 더 낮은 수준으로 있는 것과 함께 필름 치밀화를 포함한다. 이러한 방법의 또다른 이점은, 이것이 물의 존재에 상대적으로 민감하지 않고, 이는 콜로이드 현탁액의 불안정화, 응집 및 콜로이드 분해를 야기할 수 있다는 점이다.

[0086] 더욱 또다른 실시 양태에서, 제 1 캡핑제를 함유하는 나노입자의 반응 혼합물은 제 1 캡핑제보다 더 큰 휘발성을 갖는 제 2 캡핑제와 접촉되어 나노입자 내에서 제 1 캡핑제를 제 2 캡핑제로 교환할 수 있거나; 또는 제 1 캡핑제를 함유하는 나노입자는 반응 혼합물로부터 회수되어 나노입자를 제 1 캡핑제보다 더 큰 휘발성을 갖는 제 2 캡핑제와 접촉시켜 나노입자 내에서 제 1 캡핑제를 제 2 캡핑제로 교환할 수 있다. 더욱 또다른 실시 양태에서, 제 1 캡핑제를 함유하는 필름은 제 1 캡핑제보다 더 큰 휘발성을 갖는 제 2 캡핑제와 접촉되어 필름의 나노입자 내에서 제 1 캡핑제를 제 2 캡핑제로 교환할 수 있다. 상기 실시 양태 중 어떤 실시 양태에서, 제 2 캡핑제는 주위 압력에서 약 200℃ 미만의 끓는점을 가질 수 있다.

[0087] 캡핑제는 본 발명의 맥락에서, 충분히 휘발성이라서 나노입자의 조성물 또는 잉크가 필름 내로 형성되는 경우 불순물을 분해하고 도입하는 대신에 필름 침착 동안에 점차 변한다면 휘발성인 것으로 간주된다. 본원에서 사

용되기에 적합한 휘발성을 갖는 캡핑제는 주위 압력에서 약 200℃ 미만, 바람직하게는 주위 압력에서 약 150℃ 미만, 더욱 바람직하게는 주위 압력에서 약 120℃ 미만, 및 가장 바람직하게는 주위 압력에서 약 100℃ 미만인 끓는점을 갖는 것들을 포함하며, 이들 범위의 각각은 0이 아닌 값에 의해 더 낮은 말단에서 한계가 형성된다. 본원에서 사용되기에 적합한 다른 휘발성 캡핑제는 전자쌍-공여기 또는 그러한 전자쌍-공여기로 변환될 수 있는 기를 적어도 하나 함유하는 화합물을 포함한다. 전자쌍-공여기는 전기적으로 중성 또는 음성일 수 있고, 보통 O, N, P 또는 S와 같은 원자를 함유한다.전자쌍-공여기는 1차, 2차 또는 3차 아민기 또는 아미드기, 니트릴기, 아이소니트릴기, 시아네이트기, 아이소시아네이트기, 티오시아네이트기, 아이소티오시아네이트기, 아자이드기, 티오기, 티올레이트기, 설파이드기, 설피네이트기, 설포네이트기, 포스페이트기, 포스핀기, 포스파이트기, 하이드록실기, 알콜레이트기, 페놀레이트기, 에테르기, 카르보닐기 및 카르복실레이트기를 포함하나 이에 제한되지 않는다. 전자쌍-공여기로 변환될 수 있는 기는 예를 들어, 카르복실산, 카르복실산 무수물 및 글리시딜기를 포함한다. 적합한 휘발성 캡핑제의 특정 실시예는 암모니아, 메틸 아민, 에틸 아민, 부틸아민, 테트라메틸에틸렌 다이아민, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 부탄올, 피리딘, 에탄티올, 테트라하이드로푸란, 및 다이에틸 에테르를 포함하나 이에 제한되지 않는다. 바람직하게는, 휘발성 캡핑제는 아세토니트릴, 부틸아민, 테트라메틸에틸렌 다이아민, 또는 피리딘이다.

[0088] 용매 및 가능하게는 분산제가 전형적으로 필름 형성 동안에 발생하는 건조에 의해 본원의 조성물 또는 잉크로부터 제거되더라도, 본원에서 형성되는 바와 같은 필름은 가열에 의해 어닐링될 수 있다. 본원에서 형성된 바와 같은 필름을 가열하는 것은 전형적으로 미세입자의 상응하는 층보다 훨씬 더 낮은 온도에서 고체층을 제공하며, 이는 입자 사이에 더 큰 표면적 접촉에 의해 부분적으로 야기될 수 있다. 임의의 경우, 본원에서 형성된 바와 같은 필름을 어닐링하는 적합한 온도는 약 100℃ 내지 약 1000℃, 더욱 바람직하게는 약 200℃ 내지 약 600℃, 및 더욱 더 바람직하게는 약 375℃ 내지 약 525℃의 것들을 포함하며, 이 약 375℃ 내지 약 525℃의 범위는 알루미늄 호일 또는 높은 용융점 중합체 기판 상에서 처리하기 위한 안정한 온도 범위이다. 어닐링되는 필름은 하기 과정 중 적어도 하나를 사용하여 열처리 기술을 통해 가열 및/또는 가속화될 수 있다: 펄스드 열처리(pulsed thermal processing), 레이저 빔에의 노출, 또는 IR 램프를 통한 가열 및/또는 유사하거나 관련있는 과정. 급속 열처리에 적합한 다른 디바이스는 또한, 어닐링을 위한 단열 방식에서 사용되는 펄스드 레이저, 연속 웨이브 레이저(전형적으로 10W 내지 30W), 펄스드 전자빔 디바이스, 주사 전자빔 시스템 및 다른 빔 시스템, 그래파이트 플레이트 가열기, 램프 시스템, 및 스캔드 수소 플레임 시스템(scanned hydrogen flame system)을 포함한다. 비-직접적인 저밀도 시스템이 또한 사용될 수 있다. 대안적으로는, 본원에서 사용되기에 적합한 다른 가열 과정은 미국 특허 제 4,350,537 호 및 제 4,356,384 호에서 기재된 펄스드 가열 과정; 미국 특허 제 3,950,187 호, 제 4,082,958 호 및 제 4,729,962 호(상기 기재된 특허 중 각각은 모든 목적을 위해 그의 부분으로서 본원에 참조로서 삽입됨)에서 기재된 바와 같은 펄스드 전자빔 처리 및 급속 열처리를 포함한다. 상기 기재된 가열 방법은 단일로, 또는 서로의 단일 또는 다중 조합으로, 그리고 상기 또는 다른 유사한 처리 기술로 적용될 수 있다.

[0089] 어닐링 온도는 특정 평탄역 온도에서 유지되지 않은 채 온도 범위 내에서 왔다갔다하도록 조정될 수 있다. 이러한 기술(본원에서 급속 열 어닐링, 또는 RTA라고 함)은 특히 알루미늄 호일과 같은 그러나 이에 제한되지 않는 금속 호일 기판 상에서 광기전력 활성층(종종 "흡수제" 층이라고 함)을 형성하는데 적합하다. 이러한 기술의 상세한 사항은 미국 특허 출원 제 10/943,685 호에 기재되어 있으며, 이는 그 전체가 본원에서 모든 목적을 위해 참조로서 삽입된다.

[0090] 어닐링된 필름은 습식 전구체 층의 밀도 및/또는 두께에 비해 증가된 밀도 및/또는 감소된 두께를 가질 수 있는데, 왜냐하면 담체 액체 및 다른 물질은 처리 동안에 제거되었기 때문이다. 한 실시 양태에서, 필름은 약 0.5 마이크론 내지 약 2.5마이크론의 범위 내에서 두께를 가질 수 있다. 다른 실시 양태에서, 필름의 두께는 약 1.5마이크론 내지 약 2.25마이크론일 수 있다. 조성물 또는 잉크의 침착된 층의 처리는 함께 나노입자와 융합될 것이고, 대부분의 경우, 빈 공간을 제거하고 따라서 결과의 치밀한 필름의 두께를 감소시킬 것이다.

[0091] 나트륨은 본원에서 제공된 바와 같은 CZTS 나노입자의 조성물 또는 잉크 내로 혼입되어 그로부터 형성되는 필름의 질을 향상시킬 수 있다. 제 1 방법에서, 기판 상에서 형성되는 바와 같은 다층 필름에서, 나트륨 함유 물질의 하나 이상의 층은 그의 나노입자로부터 형성되는 바와 같이 층의 상부 및/또는 하부에서 형성될 수 있다. 나트륨-함유 층의 형성은 스퍼터링, 증발, CBD, 전기도금, 졸-겔 기재 코팅, 분무 코팅, CVD, PVD, ALD 등을 포함하나 이에 제한되지 않는 용액 코팅 및/또는 다른 기술에 의해 발생할 수 있다. 임의로, 제 2 방법에서, 나트륨은 또한, 그로부터 형성되는 필름 내 CZTS 나노입자를 도핑하는 나트륨에 의해 필름 내 층의 적층물 내로 혼입될 수 있다. 임의로, 제 3 방법에서, 나트륨은 나노입자의 잉크 자체 내로 혼입될 수 있다. 예를 들어,

잉크는 유기 또는 무기 반대 이온(예컨대 소듐 설파이드)이 있는 나트륨 화합물을 포함할 수 있으며, 여기서 잉크 내로 첨가되는(개별 화합물로서) 나트륨 화합물은 입자로서 존재하거나 용해될 것이다. 따라서, 나트륨은 나트륨 화합물(예를 들어, 분산된 입자)의 "응집물" 형태 및 "분자적으로 용해된" 형태 중 하나 또는 둘다로 존재할 수 있다.

[0092] 3가지 상기 언급된 방법은 서로 배제적이지 않고, 각각은 단일적으로 또는 다른 것(들)과의 임의의 단일 또는 다중 조합으로 적용되어, CZTS 필름을 함유하는 적층물에 목적하는 양의 나트륨을 제공할 수 있다. 추가로, 나트륨 및/또는 나트륨-함유 화합물은 기판(예를 들어, 몰리브덴 표적 내로)에 첨가될 수 있다. 나트륨의 공급원은 제한되지 않고, 하기 중 하나 이상을 포함할 수 있다: 임의의 탈양성자화된 알코올(여기서, 양성자는 나트륨에 의해 대체됨), 임의의 탈양성자화된 유기산 또는 무기산(여기서, 양성자는 나트륨, 수산화나트륨, 소듐 아세테이트, 및 하기 산의 나트륨염에 의해 대체됨: 부탄산, 헥산산, 옥토애노산, 데칸산, 도데칸산, 테트라데칸산, 헥사데칸산 등). 다른 공급원은 소듐 플루오라이드와 같은 소듐 할라이드를 포함하고; K, Rb 또는 Cs와 같은 다른 알칼리 금속이 또한 유사한 효과를 갖는 도판트로서 사용될 수 있다.

[0093] 추가로, 나트륨 물질은 Al, Ge 및 Si와 같이 밴드갭 확장 효과를 제공할 수 있는 다른 원소와 조합될 수 있다. 나트륨 외에도 이들 원소 중 하나 이상의 용도는 추가로 흡수제 층의 질을 향상시킬 수 있다. Na_2S 등과 같은 나트륨 화합물의 사용은 Na 및 S 둘다를 필름에 제공하고, RTA 단계에 의해 제공되는 바와 같은 어닐링을 이용해 구동되어 비개질된 CZTS 층 또는 필름의 밴드갭과 상이한 밴드갭을 갖는 층을 제공할 수 있었다.

[0094] 본 발명의 더욱 또다른 실시 양태에서, CZTS 필름은 예를 들어 칼코겐 입자 또는 2원 칼코겐화물 입자를 함유하는 분말 형태로 추가 칼코겐(extra chalcogen)의 공급원을 포함하는 기판 상에서 형성될 수 있다. 칼코겐의 추가 공급원은 칼코겐의 추가 공급원을 함유하는 분리된 층으로서 제공될 수 있거나, 칼코겐의 추가 공급원은 단일층이 기판 상에 프린팅되는 CZTS 조성물 또는 잉크에 혼입될 수 있다. 칼코겐 입자는 마이크론- 또는 아마이크론(submicron)-크기의 비산소 칼코겐(예를 들어, Se, S) 입자일 수 있고, 크기 면에서 수백 나노미터 또는 수 마이크론 미만인 최장 치수를 가질 수 있다. 칼코겐화물 입자는 마이크론- 또는 아마이크론-크기일 수 있고, IB족-2원 칼코겐화물 나노입자 예컨대 (CuS,Se) 및/또는 IIA족 비-산화물 칼코겐화물 나노입자 예컨대 Zn(Se, S) 및/또는 IVA족 2원 칼코겐화물 나노입자 예컨대 $Sn(Se, S)_2$를 포함한다. 다른 적합한 칼코겐 입자 또는 2원 칼코겐화물 입자는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들을 포함한다: 비산소 칼코겐 입자, IB족-2원 칼코겐화물 나노입자, IIA족 비산화물 칼코겐화물 나노입자, Se 입자, S 입자, CuS 입자, CuSe 입자, ZnSe 입자, ZnS 입자, $SnSe_2$ 입자, SnS_2 입자, 및 그의 혼합물.

[0095] 추가 칼코겐의 공급원을 추가하기 위해, 본원의 4차 칼코겐화물 나노입자 및 추가 칼코겐 입자의 혼합물은 기판 상에 놓이고 추가 칼코겐 입자를 용융시켜 액체 칼코겐을 형성하기에 충분한 온도로 가열된다. 액체 칼코겐 및 4차 나노입자는 액체 칼코겐을 나노입자와 반응시켜 생성 필름에서 임의의 칼코겐 부족을 보정하고 층을 치밀화하기에 충분한 온도로 가열된다. 다음, 필름은 냉각된다.

[0096] 일부 실시 양태에서, 칼코겐 입자 또는 2원 칼코겐화물 입자의 층은 CZTS 필름의 하부에서 형성될 수 있다. 층의 이러한 위치는 여전히, 칼코겐 입자가 충분한 과잉의 칼코겐 또는 다른 부족 원소를 CZTS 층에 제공하고, 따라서 본원의 화학양론의 4차 입자를 완전히 반응하고 보정하게 한다. 추가로, 하부층으로부터 방출되는 칼코겐이 CZTS 필름을 통해 증가할 수 있기 때문에, 층의 이러한 위치는 원소들 간에 더 큰 상호혼합을 발생하기에 유리할 수 있다. 칼코겐이 풍부한 층의 두께는 약 0.4마이크론 내지 0.5마이크론의 범위 내에 있을 수 있다. 더욱 또다른 실시 양태에서, 칼코겐이 풍부한 층의 두께는 약 500㎚ 내지 50㎚이다. 그의 더욱 다른 실시 양태에서, 물질의 다중층은 프린팅되고 칼코겐과 반응하여, 다음 층의 침착 전에 범위를 상이하게 할 수 있고, 이러한 방식으로 등급이 매겨진 조성물 함량은 다층 필름을 제조하는 층의 기에 걸쳐 제공될 수 있다.

[0097] 2원 칼코겐화물 입자는 2원 칼코겐화물 원료 물질, 예를 들어 마이크론 크기 또는 그 이상의 입자로부터 출발하여 수득될 수 있다. 2원 칼코겐화물 원료는 목적하는 크기의 입자를 제조하기 위해 볼밀(ball milled)될 수 있다. 2원 합금 칼코겐화물 입자는 대안적으로는, 고온건식야금(pyrometallurgy)에 의해, 또는 원소 성분을 용융시키고 용융물을 분무하여 나노입자로 고체화되는 소적을 형성함으로써 형성될 수 있다.

[0098] 칼코겐 입자는 2원 칼코겐화물 나노입자 및 4차 칼코겐화물 나노입자보다 더 클 수 있는데, 왜냐하면 칼코겐 입자는 2원 및 4차 나노입자 전에 용융되고 물질과 양호한 접촉을 제공하기 때문이다. 바람직하게는, 칼코겐 입자는 형성되는 칼코겐화물 필름의 두께보다 더 작다. 칼코겐 입자(예를 들어, Se 또는 S)는 여러 상이한 방식으로 형성될 수 있다. 예를 들어, Se 또는 S 입자는 시판의 미세 메쉬 분말(예를 들어, 200메쉬/75마이크론)로

출발하고 분말을 볼밀링하여 바람직한 크기로 형성될 수 있다. Se 또는 S 입자는 대안적으로는 증발-응축 방법을 사용해 형성될 수 있다. 대안적으로는, Se 또는 S 원료는 용융 및 분무("미립자화")되어 나노입자로 고체화되는 소적을 형성할 수 있다.

[0099] 칼코겐 입자는 또한, 문헌[Wang and Xia in Nano Letters, 2004 Vol. 4, No. 10, 2047-2050 ("Bottom-Up and Top-Down Approaches to Synthesis of Monodispersed Spherical Colloids of Low Melting-Point Metals")]에서 기재된 바와 같은 "상부-하향(Top-Down)" 방법과 같은 용액-기재 기술을 사용해 형성될 수 있다. 이 기술은 단분산 구형 콜로이드로서 400℃ 미만의 용융점을 갖는 원소의 처리를 허용하며, 직경은 100㎚ 내지 600㎚로 조절가능하고 많은 양으로 존재한다. 이 기술에 있어서, 칼코겐(Se 또는 S) 분말은 다이(에틸렌 글리콜)과 같은 끓는점 유기 용매에 직접 첨가되고 용융되어 큰 소적을 생성한다. 반응 혼합물이 격렬히 교반되고 따라서 20분 동안 에멀젼화된 후, 뜨거운 혼합물이 차가운 유기 용매 조(예를 들어, 에탄올) 내에 부어져서 칼코겐(Se 또는 S) 소적을 고체화함에 따라 금속의 균일한 구형 콜로이드가 수득된다.

[0100] 그의 더욱 또다른 실시 양태에서, 전자 디바이스는 필름으로부터 제작될 수 있고 다중층을 포함하고; 제 1 층은 상기 기재된 바와 같은 다수의 나노입자를 함유할 수 있고, 제 2 층은 2원 반도체, 칼코겐 공급원, 나트륨-함유 물질, 또는 그의 혼합물을 함유할 수 있다. 그러한 디바이스에서, 제 1 층은 제 2 층에 인접해 있을 수 있다.

[0101] 상기 기재된 바와 같은 기판 상에서 제작되는 필름은 예를 들어, 광기전력 디바이스, 모듈, 또는 태양 패널에서 흡수제 층으로서 작용하도록 전자 디바이스 내로 혼입될 수 있다. 전형적인 태양 전지는 투명 기판(예컨대 소다 석회 유리), 후면 접촉층(예를 들어, 몰리브덴), 흡수제 층(또한 제 1 반도체 층이라고 함), 완충제 층(예를 들어, CdS; 또한 제 2 반도체 층이라고 함), 및 상부 전기 접점을 포함한다. 태양 전지는 또한, 상부 접촉층 상에 전기 접점 또는 전극 패드를 포함할 수 있고, 반도체 물질 내로의 빛의 초기 투과를 증진시키기 위해 기판의 앞 표면 상에 항굴절(AR) 코팅물을 포함할 수 있다. 도 3은 하기 원소를 함유하는 본원에서 보여진 적층물에서 상기 특색을 예시한다: 투명 기판(1); 후면 접촉층(2); 흡수제 층(3)(본원의 p-형 CZTS/Se 나노입자로부터 형성됨); 완충제 층(4); 상부 접촉층(5)[예를 들어, 알루미늄으로 도핑된 산화아연과 같은 투명 전도성 산화물("TCO")일 수 있음]; 및 상부 접촉층 상의 전기 접점 또는 전극 패드(6).

[0102] 기판은 예를 들어, 금속 호일, 예컨대 티타늄, 알루미늄, 스테인레스 스틸, 몰리브덴, 또는 플라스틱 또는 중합체, 예컨대 폴리이미드(PI), 폴리아미드, 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르설폰(PES), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리에스테르(PET), 또는 금속화된 플라스틱으로 제조될 수 있다. 기부 전극은 Al 호일층과 같은 전기적 전도성 물질로, 예를 들어, 약 10마이크론 내지 약 100마이크론 두께로 제조될 수 있다. 임의의 계면층은 전극이 기판에 결합하는 것을 용이하게 할 수 있다. 접착은 크롬, 바나듐, 텅스텐 및 유리, 또는 질화물, 산화물 및/또는 카바이드와 같은 화합물을 포함하나 이에 제한되지 않는 다양한 물질로 이루어질 수 있다. CZTS 흡수제 층은 어닐링 후 약 0.5마이크론 내지 약 5마이크론 두께일 수 있고, 더욱 바람직하게는 어닐링 후 약 0.5마이크론 내지 약 2마이크론 두께일 수 있다.

[0103] n-형 반도체 박막(종종 접합부 파트너 층이라고도 함)은 예를 들어, 무기 물질 예컨대 카드뮴 설파이드(CdS), 아연 설파이드(ZnS), 아연 수산화물, 아연 셀레나이드(ZnSe), n-형 유기 물질, 또는 이들 또는 유사한 물질의 2개 이상의 일부 조합물, 또는 유기 물질 예컨대 n-형 중합체 및/또는 소분자를 포함할 수 있다. 이들 물질의 층은 예를 들어, 화학 조 침착(CBD) 및/또는 화학 표면 침착(및/또는 관련 방법)에 의해 약 2㎚ 내지 약 1000㎚, 더욱 바람직하게는 약 5㎚ 내지 약 500㎚, 및 가장 바람직하게는 약 10㎚ 내지 약 300㎚ 범위의 두께로 침착될 수 있다. 이는 또한, 연속 롤-투-롤 및/또는 분할 롤-투-롤 및/또는 배치 방식 시스템에서 사용하도록 배치될 수 있다.

[0104] 투명 전극은 산화아연(ZnO), 알루미늄 도핑된 산화아연(ZnO:Al), 인듐 주석 산화물(ITO), 또는 카드뮴 주석산염과 같은 투명 전도성 산화물 층을 포함할 수 있고, 이 중 임의의 것은 스퍼터링, 증발, CBD, 전기도금, CVD, PVD, ALD 등을 포함하나 이에 제한되지 않는 다양한 수단 중 임의의 수단을 사용해 침착될 수 있다.

[0105] 대안적으로, 투명 전극은 스핀, 딥, 또는 분무 코팅 등을 사용해 침착될 수 있는 도핑된 PEDOT (폴리-3,4-에틸렌다이옥시티오펜)의 투명층과 같은 투명 전도성 중합체성 층을 포함할 수 있다. PSS:PEDOT는 다이에테르에 의해 가교된 헤테로사이클릭 티오펜 고리를 기재로 한 도핑된 전도성 중합체이다.폴리(스티렌설포네이트)(PSS)로 도핑된 PEDOT의 물 분산은 문헌[H. C. Starck of Newton, Mass. under the trade name of Baytron? P]로부터 이용가능하다. 투명 전극은 추가로 전체 시트 저항을 감소시키기 위해 금속(예를 들어, Ni, Al 또는 Ag) 핑거의 층을 포함할 수 있다. 대안적으로는, 투명 전도체 층은 탄소 나노튜브-기재 투명 전도체를 포함할 수 있다.

[0106] 본 발명의 특정 실시 양태의 조작 및 효과는 하기 기재되는 바와 같은 일련의 실시예로부터 더욱 완전히 이해될 수 있다. 이들 실시예가 기반을 두는 실시 양태는 단지 대표적인 것이고, 본 발명을 예시하기 위해 이들 실시 양태를 선택하는 것은 실시예에 기재되지 않은 물질, 성분, 반응물, 배치, 디자인, 조건, 규격, 단계, 기술이 본원에 사용하기에 적합하지 않거나, 실시예에서 기재되지 않은 주제가 첨부된 청구항 및 그의 등가물의 범주로부터 배제됨을 나타내지는 않는다.

[0107] 실시예

[0108]

약어	설명
XRD	X-선 회절
TEM	전도 전자 현미경
ICP-MS	유도 결합 플라즈마 질량 분석기
AFM	원자힘 현미경
DLS	동적광 산란법
CIGS	구리-인듐-갈륨-설포-다이-셀레나이드
CZTS	구리 아연 주석 설파이드(Cu_2ZnSnS_4)
CZTSe	구리 아연 주석 셀레나이드 $Cu_2ZnSnSe_4$)
CZTS/Se	CZTS 및 CZTSe의 모든 가능한 조합물
EDX	에너지-분산성 X-선 분광기
Deg	도(degree)
올레일아민	Cis-1-아미노-9-옥타데신 $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_2NH_2$
FW	화학식량
Ex	실시예
엘바사이트(Elvacite) 2028	Tg가 45℃이고 MW가 59,000인 메타크릴레이트 공중합체; 루사이트 인터내셔날, 인코포레이티드(Lucite International, Inc.)
엘바사이트 2008	Tg가 105℃이고 MW가 37,000인 메틸 메타크릴레이트 공중합체; 루사이트 인터내셔날, 인코포레이티드
RTA	급속 열 어닐링(Rapid Thermal Anneal)
TCO	투명 전도성 산화물

[0109] 물질

[0110] 구리 아염화물, Cu(I)Cl 99.99%; 염화아연, $ZnCl_2$ 99.99%; 염화 제1주석, $SnCl_2$ 99.99%, 원소 황, 원소 셀레늄, 티오우레아, 톨루엔, p-자일렌, 아세토니트릴 및 클로로포름은 모두 알드리치(Aldrich)로부터 구매하였고 추가의 정제 없이 사용하였다. 올레일아민(70% 공업용 등급)은 플루카(Fluka)로부터 구매하였고 0.45㎛ 필터(와트만 GE(Whatman GE))를 통해 여과하였다. 엘바사이트? 2028 및 엘바사이트? 2008은 루사이트 인터내셔날, 인코포레이티드(미국, 테네시주, 코르도바(Cordova, TN))로부터 수득하였다.

[0111] 태양 전지의 제조를 위한 일반적인 절차

[0112] Mo-스퍼터링된 기판. 태양 전지에 대한 기판은 덴톤 스퍼터링 시스템(Denton Sputtering System)을 사용하여 패턴화된 몰리브덴의 500nm 층으로 소다 석회 유리 기판을 코팅함으로써 제조하였다. 침착 조건은 150와트의 DC 전력, 20sccm Ar, 및 0.67Pa(5mT) 압력이었다.

[0113] 카드뮴 설파이드 침착.

[0114] CdS 조(bath)를 위한 전구체 용액은 표 1에 따라 제조하였고, 코팅될 기판이 완전히 잠길 정도의 제조된 기판을 함유하는 반응 용기 내에서 실온에서 조합하였다. 전구체 용액의 혼합 직후, 혼합된 성분을 함유하는 용기를 온수(water-heated) 용기(65℃)(큰 결정화 접시(large crystallization dish))에 놓았다. CdS를 17.5분 동안 표본 상에 침착시켰다. 표본을 1시간 동안 탈이온수에서 세정하고, 200℃에서 15분 동안 건조시켰다.

표 1

CdS 조를 위한 전구체 용액.

[0115]

	FW (g/mol)	농도 (mol/L)	부피 (mL)	양 (g)
물	18		183	183
NH4OH	NA	28%	32.6	
CdSO4	208.46	0.015	25	0.0781725
티오우레아	76.12	1.5	12.5	1.42725
		총 부피 =	253.1	

[0116] 투명 전도체 침착.

[0117] 투명 전도체를 하기 구조물로 CdS의 상부 상에 스퍼터링하였다: 2% Al_2O_3, 98% ZnO 표적(75W RF, 0.13Pa(10mTorr), 20sccm)을 사용하여 500㎚의 Al-도핑된 ZnO 및 50㎚의 절연성 ZnO(150W RF, 0.67Pa(5mTorr), 20sccm).

[0118] 실시예 1

[0119] 30℃ 반응 온도로 전구체의 연속적 첨가를 이용한 구리 아연 주석 황 나노입자의 합성

[0120] 하기 절차에서, 모든 금속염 및 원소 황을 100℃에서 올레일아민 내에 용해시켰다: 10㎖의 올레일아민 내에 용해된 80 ㎎(0.586mmol)의 염화아연의 용액 및 10㎖의 올레일아민 내에 용해된 102 ㎎(0.587mmol)의 염화 제2주석의 용액을 이미 탈기되고 Ar 분위기 하에 110℃로 가열된 플라스크 내에서 교반하면서 혼합하였다. 교반 5분 후, 10㎖의 올레일아민 내에 용해된 77 ㎎(0.777mmol)의 구리 아염화물의 용액을 반응 혼합물에 첨가하였고, 생성 용액을 추가의 5분 동안 교반하였다. 이 시점에서, 10㎖의 올레일아민 내에 용해된 163 ㎎(5.08mmol)의 황의 용액을 시스템에 첨가하였고, 반응 온도를 10℃/분의 속도로 230℃로 상승시켰다.

[0121] 230℃에 도달한 후, 시스템을 이 온도에서 10분 동안 유지시킨 다음, 가열을 중지하였다. 냉각되면서 가열 블록이 제자리에 남아 있도록 하면서 반응이 교반되면서 자연스럽게 냉각되게 하였다. 냉각 후, 80㎖의 에탄올을 반응 혼합물에 첨가하였다. 입자를 원심분리에 의해 수합하였고, 용매를 디캔팅하였다. 케스터라이트 구조물의 존재는 XRD에 의해 측정하였고, Cu:Zn:Sn:S의 비는 ICP를 통해 측정하였다(표 2 참조). 입자 크기는 DLS, TEM(도 1-1, 1-2, 1-3, 1-4 참조) 및 AFM을 사용해 측정하였다. 입자 크기의 범위는 1㎚ 내지 10㎚이었다.

[0122] 실시예 2

[0123] 160℃ 반응 온도로 전구체의 연속적 첨가를 이용한 구리 아연 주석 황 나노입자의 합성

[0124] 하기 절차에서, 모든 금속염 및 원소 황은 100℃에서 올레일아민 내에 용해시켰다: 10㎖의 올레일아민 내에 용해된 80 ㎎(0.586mmol)의 염화아연의 용액 및 10㎖의 올레일아민 내에 용해된 102 ㎎(0.587mmol)의 염화 제2주석의 용액을 이미 탈기되고 Ar 분위기 하에 160℃로 가열된 플라스크 내에서 교반하면서 혼합하였다. 교반 5분 후, 10㎖의 올레일아민 내에 용해된 77 ㎎(0.777mmol)의 구리 아염화물의 용액을 첨가하였고, 3가지 성분을 추가의 5분 동안 교반하였다. 이 시점에서, 10㎖의 올레일아민 내에 용해된 163 ㎎(5.08mmol)의 원소 황의 용액을 시스템에 첨가하였고, 한편, 반응 온도를 추가의 10분 동안 160℃에서 유지시켰다. 다음, 가열을 중지시켰고, 냉각되면서 가열 블록이 제자리에 남아 있도록 하면서 반응이 교반 하에 자연스럽게 냉각되게 하였다. 냉각 시, 헥산 및 에탄올의 1:1 혼합물의 40㎖을 반응 혼합물에 첨가하였다. 입자를 원심분리를 통해 수합하였고, 용매를 디캔팅하였다. 케스터라이트 구조물의 존재는 XRD에 의해 측정하였고, Cu:Zn:Sn:S의 비는 EDX를 통해 측정하였다(표 2 참조). 입자 크기를 DLS, TEM(도 2) 및 AFM을 사용해 측정하였다. 입자 크기의 범위는 10㎚ 내지 50㎚였다.

[0125] 실시예 3

[0126] 전구체의 연속적 첨가를 이용한 구리 아연 주석 셀레늄 나노입자의 합성

[0127] 하기 절차에서, 모든 금속염 및 원소 셀레늄을 100℃에서 올레일아민 내에서 용해시켰다: 실시예 1의 절차 후에 원소 황을 원소 셀레늄 401 ㎎(5.08mmol)으로 대체하였다. 케스터라이트 구조물의 존재는 XRD에 의해 측정하였다.

[0128] 실시예 4

[0129] 전구체의 동시 첨가를 이용한 구리 아연 주석 황 나노입자의 합성

[0130] 하기 절차에서, 모든 금속염 및 원소 황을 100℃에서 올레일아민 내에 용해시켰다: 10㎖의 올레일아민 내에 용해된 80 ㎎(0.586mmol)의 염화아연의 용액, 10㎖의 올레일아민 내에 용해된 102 ㎎(0.587mmol)의 염화 제2주석의 용액, 10㎖의 올레일아민 내에 용해된 77 ㎎(0.777mmol)의 구리 아염화물의 용액, 및 10㎖의 올레일아민 내에 용해된 163 ㎎(5.08mmol)의 원소 황의 용액을 동시에 혼합하였고, 반응 온도를 10℃/분의 속도로 230℃로 상승시켰다. 230℃에 도달한 후, 시스템을 이 온도에서 10분 동안 유지시킨 다음, 가열을 중지하였다. 냉각되면서 가열 블록이 제자리에 남아 있도록 하면서 반응이 교반되면서 자연스럽게 냉각되게 하였다. 냉각 후, 80㎖

의 에탄올을 혼합물에 첨가하였다. 입자를 원심분리에 의해 수합하였고 용매를 디캔팅하였다. 입자 크기의 범위는 10㎚ 내지 50㎚였고, 조성물은 CZTS 내에서 1:2의 Zn:Sn 비를 나타내었다. 케스터라이트 구조물의 존재를 XRD에 의해 측정하였고, Cu:Zn:Sn:S의 비는 EDX를 통해 측정하였다(표 2 참조). 입자 크기를 DLS, TEM 및 AFM을 사용해 측정하였다. 유사한 XRD 패턴을 유지하면서, 상이한 조성물을 수득하였다.

[0131] 비교예 5

[0132] 황 공급원으로서 티오우레아를 사용한 나노입자 합성

[0133] 0.1g의 구리 아염화물(1mmol의 Cu), 0.068g의 염화아연(0.5mmol의 Zn), 0.094g의 아연 제2주석(0.5mmol의 Sn), 및 10㎖의 올레일아민의 혼합물을 격렬히 교반하고, 쉬렝크 라인을 이용해 진공을 끌어당김으로써 60℃에서 30분 동안 쉬렝크 플라스크 내에서 탈기시켰다. 다음, 혼합물을 질소 하에 10분 동안 130℃로 가열한다. 가열 동안, 용액은 청색에서 황색으로 변하고, 이는 Cu, Zn 및 Sn의 올레일아민 착체의 형성을 나타낸다. 한편, 티오우레아 용액은 쉬렝크 플라스크 내에서 질소 하에 200℃에서 1㎖의 올레일아민 내에 0.076g의 티오우레아(1.0mmol)를 용해함으로써 제조된다. Zn/Sn/Cu/올레일아민 반응물 용액을 100℃로 냉각시키고, 티오우레아 반응물 용액을 캐뉼라를 통해 첨가한다. 주입 직후, 반응 혼합물을 15℃/분의 속도로 240℃로 가열한다. 1시간 후, 나노결정을 함유하는 쉬렝크 플라스크를 가열 맨틀로부터 제거하고, 실온으로 냉각되게 놔둔다. 다음, 에탄올(30㎖)을 첨가하여 나노결정을 침전시키고, 이어서 7000rpm에서 3분 동안 원심분리한다. 상청액을 나노결정에서 디캔팅하고 버린다. 나노결정을 클로로포름, 헥산, 및 톨루엔을 포함하여 다양한 비극성 유기 용매 내에서 재분산시킨다. 특징화 전에, 분산액을 전형적으로 7000rpm에서 5분 동안 다시 원심분리하여 부적절하게 캡핑된 나노결정을 제거한다. 표본을 XRD 및 EDAX를 통해 특징화하였다(표 2 참조). XRD 결과는 SnS, ZnS, Cu2S의 존재를 드러낸다. EDAX에 의해 검출되는 소량의 Zn은, 다른 유형의 칼코겐화물-함유 물질을 합성하는데 사용되는 이러한 과정이 CZTS 합성에 대해 추정될 수는 없음을 반영한다.

표 2

[0134] 전구체의 연속적 첨가가 있는 실시예 1 및 2 및 실시예 4(전구체의 동시 첨가) 및 비교예 5(티오우레아 전구체)에 대한 Cu, Zn, Sn 및 S 화학양론

실시예	방법	Cu	Zn	Sn	S
1	ICP	1.87	1.50	1.14	4.00
2	EDAX	1.96	1.56	1.19	4.18
4	EDAX	2.26	0.63	1.30	4.00
5	EDAX	2.00	0.10	4.02	1.54

[0135] 실시예 6

[0136] 톨루엔에서의 CZTS 잉크의 제조

[0137] 실시예 1의 절차에 의해 제조되는 0.086g의 CZTS 나노입자를 재분산함으로써 잉크를 제조하였다. 1㎖의 톨루엔(밀도 0.8669g/㎖) 내에 초음파를 통해 입자를 분산시켜, 10중량%의 나노입자 농도를 갖는 잉크를 발생시켰다.

[0138] 실시예 7

[0139] 엘바사이트? 2028 결합제를 이용한 p-자일렌에서의 CZTS 잉크의 제조

[0140] 잉크를 하기 단계에 의해 제조하였다: 우선, 실시예 1의 절차에 의해 제조된 0.172g의 CZTS 나노입자를 1㎖의 p-자일렌(밀도 0.861g/㎖) 내에서 초음파를 통해 분산시켜서 나노입자의 20중량% 현탁액을 발생시켰다. 다음, 나노입자 현탁액을 2중량%의 엘바사이트?2028 p-자일렌의 용액 1㎖와 혼합하여, 10중량% 농도의 나노입자가 있는 잉크를 발생시켰다.

[0141] 실시예 8

[0142] 엘바사이트? 2028 결합제를 이용한 톨루엔에서의 CZTS 잉크의 제조

[0143] 잉크를 하기 단계에 의해 제조하였다: 우선, 실시예 1의 절차에 의해 제조된 0.172g의 CZTS 나노입자를 1㎖의 톨루엔(밀도 0.861g/㎖) 내에서 초음파를 통해 분산시켜, 나노입자의 20중량% 현탁액을 발생시켰다. 다음, 나노입자 현탁액을 톨루엔 내 2중량% 엘바사이트? 2028의 용액 1㎖과 혼합하여, 10중량% 밀도의 나노입자가 있는 잉크를 발생시켰다.

[0144] 실시예 9

[0145] 엘바사이트? 2008 결합제를 이용한 아세토니트릴에서의 CZTS의 제조

[0146] 잉크를 하기 단계에 의해 제조하였다: 우선, 실시예 1의 절차에 의해 제조된 0.172g의 CZTS 나노입자를 1㎖의 아세토니트릴(밀도 0.786g/㎖) 내에서 초음파에 의해 분산시켜, 나노입자의 20중량% 현탁액을 발생시켰다. 다음, 나노입자 현탁액을 아세토니트릴 내 2중량% 엘바사이트? 2008의 용액 1㎖과 혼합하여, 10중량% 농도의 나노입자가 있는 잉크를 발생시켰다.

[0147] 실시예 10

[0148] CZTS 나노입자 합성: 올레일아민의 부틸아민으로의 교환

[0149] CZTS 나노입자를 실시예 1의 절차에 따라 제조하였고, 톨루엔 내에서 재분산시켰고, 원심분리한 다음, 용매를 디캔팅하였다. 펠렛을 진공 하에 건조시켰다. 다음, 건성 물질의 중량을 재었고, 그런 다음, 0.3g의 물질을 Ar 분위기 하에 교반 막대기가 갖추어진 둥근 바닥 플라스크에 놓았다. 무수 부틸 아민(5㎖)을 주사기를 사용해 플라스크에 첨가하였고, 반응이 실온에서 3일 동안 교반되게 놔두어, 부틸아민 내에서 잉크를 수득하였다. 다음, 15㎖의 에탄올을 첨가함으로써 입자를 침전시키고, 원심분리를 통해 수합하고, 용매를 디캔팅하여, 나노입자 펠렛을 수득하였다.

[0150] 실시예 11

[0151] 클로로포름에서의 부틸아민-캡핑된 CZTS-나노입자 잉크의 제조

[0152] 실시예 10에 따라 제조된 나노입자 펠렛을 150 ㎎/㎖의 농도에서 클로로포름 내에서 재분산시킨 다음, 0.22㎛ 폴리테트라플루오로에틸렌 필터를 통해 여과하여, 잉크를 발생시켰다.

[0153] 실시예 12

[0154] CZTS 필름의 형성

[0155] 실시예 1에 따라 제조된 CZTS의 습식 펠렛(~100 ㎎)을 0.5㎖의 톨루엔 내에 용해시켜, 유체 현탁액을 수득하였다. 현탁액을 5분의 단계에서 브란슨(Branson) 25-10 소니케이터를 사용해 5분 내지 60분 동안 소니케이션시켰다. 최고 품질의 분산액을 30분 내지 45분의 소니케이션 시간을 이용해 수득하였다.

[0156] 다음, 스피드-라인 테크놀로지스 3GP 벤치탑 스핀-코터(Speed-line Technologies 3GP benchtop spin-coater)를 사용해, 표본을 유리 기판 상에 스핀-코팅하였고 또한 스퍼터링된 몰리브덴으로 패턴화된 유리 기판의 몰리브덴-코팅된 면 상에도 스핀-코팅하였다. 코팅 속도의 범위는 500rpm 내지 1500rpms이었고, 코팅 시간의 범위는 10초 내지 30초였다. 최고 품질의 코팅물을 1000-rpm, 20-초 스핀 조건에 대해서 수득하였다. 생성 필름의 두께는 50㎚ 내지 800㎚로 다양하였다.

[0157] 다음, 필름을 화로(furnace) 또는 급속 열 어닐링 프로세서 내에서 어닐링하였다. 어닐링 온도의 범위는 400℃ 내지 550℃였고, 시간은 10분 내지 30분으로 다양하였다. 최고 품질의 어닐링된 필름을 500℃ 내지 550℃의 온도에서 15분 동안 어닐링함으로써 수득하였다. 필름 두께 및 조도는 프로필로미터를 이용해 수득하였고, 필름을 추가로 광학 스펙트럼에 의해 특징화하였다. 급속 열 어닐링을 위해, 울박-리코 인코포레이티드(ULVAC-RICO Inc.)(미국, 메사추세츠주, 메튜엔(Methuen, MA))에 의한 MILA-5000 인프라레드 램프 히팅 시스템(MILA-5000 Infrared Lamp Heating System)을 가열에 이용하였고, 시스템을 15℃에서 고정된 폴리사이언스(Polyscience)(미국, 일리노이주, 닐스(Niles, IL)) 재순환 조를 사용해 냉각시켰다. 표본을 하기와 같이 질소 퍼지 하에 가열하였다: 10분 동안 20℃; 1분 내에 400℃로 램프; 2분 동안 400℃에서 고정; 대략 30분 동안 20℃로 다시 냉각.

[0158] 실시예 13

[0159] 에탄올을 사용한 적심을 통한 CZTS 필름의 치밀화

[0160] 예비-어닐링된 필름을 실시예 12에서 기재된 바와 같이 제조하였다.코팅된 후에 이들 필름을 스핀 코터 상에 놔둔 다음, 에탄올로 적셨다. 몇 초간 적신 후, 스핀 프로그램을 다시 운행시켜, 필름의 건조를 도왔다. 생성 필름은 적심-전(pre-soaked) 필름보다 더 치밀하였고 더 단단하였다.

[0161] 실시예 14

[0162] 바-코팅된 CZTS 필름의 형성

[0163] 실시예 1에 따라 제조된 CZTS의 습식 펠렛(대략 100 ㎎)을 톨루엔 및 클로로포름을 포함하여 대략 0.5㎖의 다양한 용매 내에서 용해시켜 잉크를 수득하였다. 생성 CZTS 잉크를 유리 기판 상에 바-코팅하였다. 바-코팅된 필름 중 2개를 550℃에서 15분 동안 화로에서 어닐링하였다. 필름을 XRD를 통해 특징화하였고, 필름 중 일부를 긁어내고, HR-TEM을 통해 분석하였다.

[0164] 실시예 15

[0165] 스핀-코팅된 CZTS 나노입자-유도된 흡수제 층이 있는 태양 전지

[0166] Mo-스퍼터링된 소다 석회 유리 상의 p-형 CZTS 흡수제의 어닐링된 필름을 실시예 12에서 기재된 바와 같이 제조하였다. 다음, 표본을 CdS 조에 놓았고, 약 50㎚의 n-형 CdS를 CZTS 필름의 상부 상에 침착시켰다. 다음, 투명 전도체를 CdS의 상부 상에 스퍼터링하였다. 완료된 디바이스를 1 태양 일루미네이션 하에 시험하였고, J-V 특징을 도 4에서 예시한다.

[0167] 실시예 16

[0168] 열적으로 증발된 나트륨 층이 있는 폴리이미드 기판 상에서의 CZTS-기재 태양 전지

[0169] 태양 전지는 고온 폴리이미드 필름를 기판으로서 사용하여 CZTS 흡수제 층을 이용해 제작한다. 실시예 15의 절차 이후, 개질하여, 고성능 태양 전지에 필요한 나트륨의 일부를 제공하고, 매우 얇은 층의 Na (1㎚ 미만)를 Mo 상에서 열적으로 증발시킨다. 다음, CZTS 잉크를 폴리이미드/Mo/Na 기판 상에 코팅시킨다.

[0170] 실시예 17

[0171] 나트륨-도핑된 CZTS 잉크로부터 제작되는 폴리이미드 기판 상의 태양 전지

[0172] 태양 전지는 실시예 15의 절차에 따라 고온 폴리이미드 필름을 기판으로서 사용하여 CZTS 흡수제 층을 이용해 제작한다. 소듐 옥타노에이트를 0.5중량%에서 잉크 내로 혼입시킨다.

[0173] 실시예 18

[0174] 원소 칼코겐으로 도핑된 CZTS 잉크

[0175] CZTS 나노입자의 잉크를 실시예 6의 절차에 따라 형성한다. 아마이크론-크기의 원소 황 입자를 소니케이션하면서 1중량%에서 잉크에 첨가한다. 태양 전지를 실시예 15의 절차에 따라 이러한 잉크를 이용해 제작한다.

[0176] 실시예 19

[0177] 2원 칼코겐화물 입자로 도핑된 CZTS 잉크

[0178] CZTS 나노입자의 잉크는 실시예 6의 절차에 따라 형성한다. SnS_2 및 ZnS의 2원 칼코겐화물 나노입자를 각각 소니케이션과 함께 0.2중량%에서 잉크에 첨가한다. 이러한 잉크를 이용해, 코팅물 및 태양 전지를 실시예 15의 절차에 따라 제작한다.

[0179] 실시예 20 내지 실시예 25

[0180] 다양한 CZTS 잉크를 기반으로 한 코팅물 및 태양 전지

[0181] CZTS 나노입자의 잉크를 표 3에서 열거된 절차에 따라 형성한다. 이들 잉크를 이용해, 코팅물 및 태양 전지를 실시예 15의 절차에 따라 제작한다.

표 3

실시예 20 내지 25에서 태양 전지에서 이용되는 잉크

실시예	하기 실시예의 절차에 따라 제조되는 잉크:
20	실시예 2
21	실시예 3
22	실시예 7
23	실시예 8
24	실시예 9
25	실시예 11

[0182]

[0183] 실시예 26

[0184] CZTS 조성물에서의 변형: 황 구배

[0185] 원소 황으로 도핑된 CZTS 나노입자의 10가지 잉크를 실시예 18의 절차에 따라 형성하고, 잉크 내 황의 중량%는 0.1중량%의 단계로 1.0중량% 내지 0.1중량%로 다양하다. 황 구배가 있는 CZTS 필름을 표 4에서 보여진 바와 같은 각각의 층에 대한 잉크 조성물을 사용해 연속적 분무 패스(consecutive spray passes) 내 CZTS 잉크를 분무-코팅함으로써 Mo-스퍼터링된 소다 석회 유리 상에 제조한다. 이러한 흡수제 층을 이용해, 태양 전지를 실시예 15의 절차에 따라 제작한다.

[0186] 실시예 27

[0187] CZTS 조성물에서의 변형: Cu 구배가 있는 Cu-푸어(Cu-Poor)

[0188] SnS_2 및 ZnS의 2원 칼코겐화물 나노입자로 도핑된 CZTS 나노입자의 10가지 잉크를 실시예 19의 절차에 따라 형성하고, 잉크 내 2원 칼코겐화물 나노입자의 중량%는 0.05중량%의 단계로 0중량% 내지 0.45중량%로 다양하다. 구리 구배에서 구리가 적은 CZTS 필름을 표 4에서 보여진 바와 같은 각각의 층에 대한 잉크 조성물을 사용해 연속적 분무 패스 내 CZTS 잉크를 분무-코팅함으로써 Mo-스퍼터링된 소다 석회 유리 상에 제조한다. 이러한 흡수제 층을 이용해, 태양 전지를 실시예 15의 절차에 따라 제작한다.

표 4

구배 필름의 층에서 사용되는 CZTS 잉크에서의 도판트의 중량%

[0189]

실시예	층 1 내지 10(L1 - L10)에 대해 사용되는 잉크 내 첨가제 중량%									
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
26	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
27	0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4	0.45

[0190] 실시예 28

[0191] CZTS 나노입자의 분무-코팅

[0192] CZTS 나노입자(100 mg)를 실시예 1의 절차에 따라 제조하였다. 나노입자를 5㎖의 클로로포름 내에 현탁시킨 다음, 현탁액을 침착 전에 10분 동안 소니케이션하였다.잉크를 표 5에 주어진 조건에 따라 Mo-스퍼터링된 소다 석회 유리 상에 분무하였다. 이러한 흡수제 층을 이용해, 태양 전지를 실시예 15의 절차에 따라 제작한다.

[0193] 실시예 29

[0194] 절연성 ZnO 창(Window)

[0195] 태양 전지는 CdS 대신에 창으로서 절연성 ZnO를 이용하여 실시예 15의 절차에 따라 제작한다.

[0196] 실시예 30

[0197] CZTS 흡수제 층 및

[0198] 탄소 나노튜브-기재 투명 전도체를 갖는 태양 전지

[0199] 태양 전지는 ZnO:Al 대신에 탄소 나노튜브-기재 투명 전도체를 이용하여 실시예 15의 절차에 따라 제작한다.

[0200] 실시예 31

[0201] 전자파 복사를 통해 합성되는 CZTS 나노입자

[0202] 하기 절차에서, 모든 금속염 및 원소 황은 100℃에서 올레일아민 내에 용해시킨다: 5㎖의 올레일아민 내에 용해된 80 mg(0.586mmol) 의 염화아연의 용액, 5㎖의 올레일아민 내에 용해된 102 mg(0.587mmol)의 염화 제2주석의 용액, 5㎖의 올레일아민 내에 용해된 77 mg(0.777mmol)의 구리 아염화물의 용액 및 5㎖의 올레일아민 내에 용해된 163 mg(5.08mmol)의 원소 황의 용액을 동시에 혼합하고, 교반 막대기가 갖추어진 전자파 합성기 특수 바이알 내에 로딩하였다. 다음, 바이알을 230℃의 열 설정점이 있는 이니시에이터-8 전자파(Initiator-8 microwave)(스웨덴, 바이오테이지(Biotage, Sweden)) 내로 로딩한다. 230℃에 도달한 후, 시스템을 이 온도에서 10분 동안

유지시킨 다음, 바이알을 시스템으로부터 제거한다. 30분 동안 랙에서 냉각시킨 후, 바이알을 열고, 반응 혼합물을 2개의 50㎖ 팔콘 시험 튜브(Falcon test tube) 내로 동일한 부피(각각 20㎖)로서 전달한다. 다음, 20㎖ 부피의 에탄올을 각각의 튜브에 첨가한다. 입자를 원심분리를 통해 수합하고, 용매를 디캔팅한다.

[0203] 실시예 32

[0204] CZTS 필름의 황화

[0205] CZTS 나노입자를 실시예 1의 절차에 따라 제조하였다. 실시예 1에 따라 제조된 CZTS의 습식 펠렛(대략 100 mg)을 톨루엔 및 클로로포름을 포함하여 대략 0.5㎖의 다양한 용매 내에서 현탁시켜, 잉크를 수득하였다. 생성 CZTS 잉크를 유리 기판 상에 바-코팅하였다. 바-코팅된 필름을 풍부한 황 분위기 하에 그리고 질소 분위기의 연속적인 유동 하에 500℃에서 1시간 동안 화로 내에서 어닐링하였다. 어닐링은 외부 온도 조절기 및 5.1 ㎝(2인치) 석영 튜브가 갖추어진 단일-구역 린드버그/블루(미국, 노스캐롤라이나주, 애쉬빌(Lindberg/Blue (Ashville, NC))) 튜브 화로에서 수행하였다. 코팅된 기판을 튜브의 내부에 있는 석영 플레이트 상에 놓았다. 7.6 ㎝(3인치) 길이의 세라믹 보트에 2.5g의 원소 황을 로딩하였고, 직접 가열 구역 외부의 질소 주입구 근처에 놓았다.

[0206] 실시예 33

[0207] CZTS 필름의 셀레늄화

[0208] CZTS 나노입자를 실시예 1의 절차에 따라 제조한다. 실시예 1에 따라 제조된 CZTS의 습식 펠렛(대략 100 mg)을 톨루엔 및 클로로포름을 포함하여 대략 0.5㎖의 다양한 용매 내에서 현탁시켜, 잉크를 수득한다. 생성 CZTS 잉크를 유리 기판 상에 바-코팅한다. 바-코팅된 필름을 풍부한 셀레늄 분위기 하에 그리고 질소 분위기의 연속적인 유동 하에 500℃에서 1시간 동안 화로 내에서 어닐링한다. 표본을 중심에 1mm 정공 및 립(lip)이 있는 뚜껑이 갖추어진 0.3 ㎝(1/8") 벽이 있는 12.7 ㎝(5")L × 3.6 ㎝(1.4")W × 2.5 ㎝(1")H 흑연 상자에 놓는다(미국, 일리노이주, 하바드, 인더스트리얼 그래파이트 세일즈(Industrial Graphite Sales, Harvard, IL)에 의해 주문-제작됨). 각각의 흑연 상자에는 0.1g의 셀레늄을 함유하는, 각각의 말단에 2개의 작은 세라믹 보트(boat)(2.50 ㎝(0.984")L × 1.50 ㎝(0.591")W × 0.50 ㎝(0.197")H)가 갖추어져 있다. 다음, 흑연 상자를 5.1 ㎝(2인치) 튜브에 놓고, 튜브 당 2개 이하의 흑연 상자가 존재한다. 진공을 튜브에 10분 내지 15분 동안 적용하고, 이어서 10분 내지 15분 동안 질소 퍼지를 한다. 이러한 퍼징 과정은 3회 수행한다. 다음, 가열 및 냉각 둘다가 질소 퍼지 하에 수행되는 단일-구역 화로 내에서 흑연 상자를 함유하는 튜브를 500℃에서 1시간 동안 가열한다. 빠져나가는 기체를 연속적 버블러를 통해 살포한다: 1M NaOH(수성) 및 이어서 1M Cu(NO3)2(수성).

[0209] 본 명세서에서 수치 값의 범위가 언급되거나 확립되는 경우, 그 범위는 그 종점 및 그 범위 내의 모든 개별 정수 및 분수를 포함하며, 또한 기술된 범위 내의 값의 더 큰 군의 하위군을 형성하기 위하여 이들 종점과 내부의 정수 및 분수의 모든 가능한 다양한 조합에 의해 형성된 그 안의 더 좁은 범위의 각각을 마치 이들 더 좁은 범위 각각이 명백하게 언급된 것처럼 동일한 정도로 포함한다. 수치 값의 범위가 기술된 값보다 큰 것으로 본 명세서에서 기술될 경우, 그 범위는 그럼에도 불구하고 유한하며, 그 범위는 본 명세서에 개시된 본 발명의 내용 내에서 작동가능한 값에 의해 그 범위 상한에서의 경계가 이루어진다. 수치 값의 범위가 기술된 값 미만인 것으로 기술될 경우, 그 범위는 그럼에도 불구하고 0이 아닌 값에 의해 그 범위 하한에서의 경계가 이루어진다.

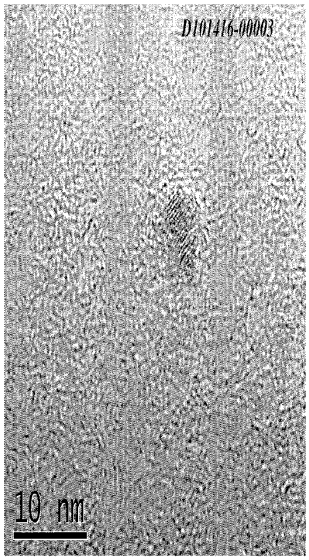
[0210] 본 명세서에서, 달리 언급되거나 본원에서 언급된 용도, 양, 크기, 범위, 제형, 파라미터, 및 기타 양 및 특징의 문맥에 의해 반대로 지시되지 않는 한, 특히 용어 "약"에 의해 변형되는 경우, 정확할 필요가 없을 수 있고, 또한 대략적으로 언급된 것 및/또는 언급된 것보다 더 크거나 작을 수 있으며(필요하다면), 이는 허용오차, 변환 인자, 반올림, 측정 오차 등 뿐만 아니라 본 발명의 문맥 내에서 언급된 값에 작용적인 및/또는 조작가능하게 대응하는 값을 포함함을 반영한다.

[0211] 본 명세서에서, 명백하게 달리 기술되거나 사용 맥락에 의해 반대로 지시되지 않으면, 본 명세서의 요지의 실시 양태가 소정의 특색 또는 요소를 포함하거나, 비롯하거나, 함유하거나, 갖거나, 이로 이루어지거나 이에 의해 또는 이로 구성되는 것으로서 기술되거나 설명된 경우에, 명백하게 기술되거나 설명된 것들에 더하여 하나 이상의 특색 또는 요소가 실시 양태에 존재할 수 있다. 그러나, 본 명세서의 요지의 대안적 실시 양태는 소정의 특색 또는 요소로 본질적으로 이루어지는 것으로서 기술되거나 설명될 수 있는데, 이 실시 양태에서는 실시 양태의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 특색 또는 요소가 구현예 내에 존재하지 않는다. 본 명세서의 요지의 추가의 대안적 실시 양태는 소정의 특색 또는 요소로 이루어지는 것으로서 기술되거나 설명될 수

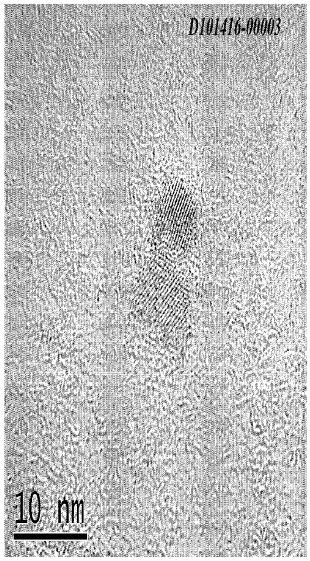
있는데, 이 실시 양태에서 또는 그의 크지 않은 변형예에서는 구체적으로 기술되거나 설명된 특색 또는 요소만이 존재한다.

도면

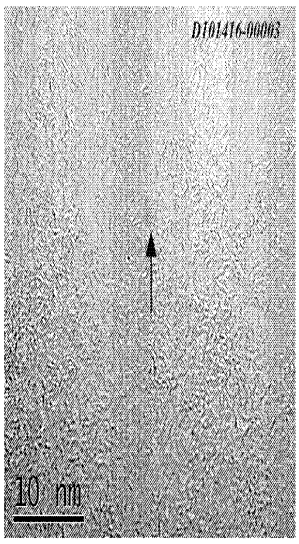
도면1



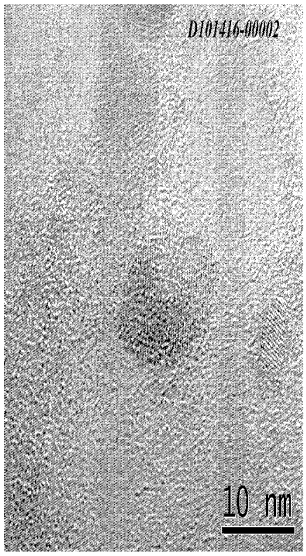
도 1-1



도 1-2

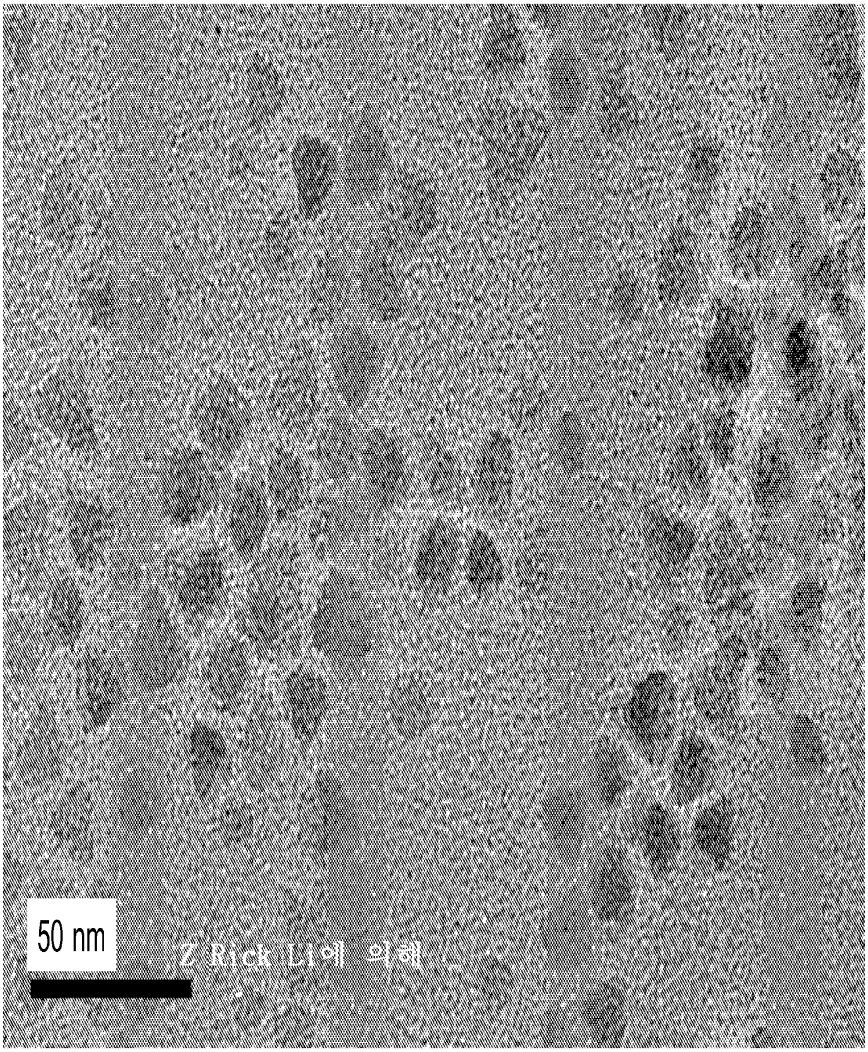


도 1-3

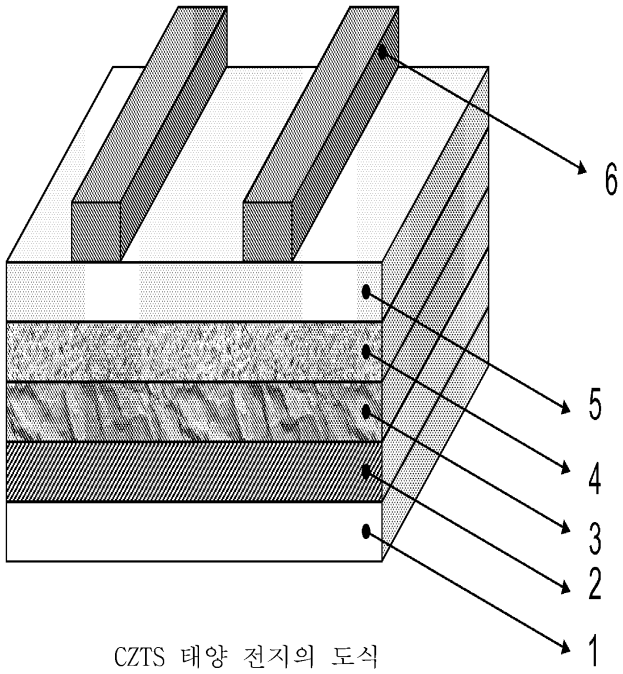


도 1-4

도면2



도면3



CZTS 태양 전지의 도식

도면4

