

Mo 패턴을 이용한 3-D 구조의 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (CZTSSe) 박막형 태양전지 제작

조은진¹⁾ · 강명길¹⁾ · 신형호¹⁾ · 윤재호²⁾ · 문종하¹⁾ · 김진혁^{1)*}

¹⁾전남대학교 신소재공학부, 광주광역시, 61186

²⁾한국에너지기술연구원 신재생에너지연구본부, 대전광역시, 61005

3-D Structured $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (CZTSSe) Thin Film Solar Cells by Mo Pattern using Photolithography

Eunjin Jo¹⁾ · Myeng Gil Gang¹⁾ · Shin hyeong ho¹⁾ · Jae Ho Yun²⁾ · Jong-ha Moon¹⁾ · Jin Hyeok Kim^{1)*}

¹⁾Optoelectronic(s) Convergence Research Center and Department of Materials Science & Engineering, Chonnam National University, 300, Yongbong-Dong, Buk-Gu, 61186, Gwangju, South Korea

²⁾Photovoltaic Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, 61005, Daejeon, South Korea

ABSTRACT: Recently, three-dimensional (3D) light harvesting structures are highly attracted because of their high light harvesting capacity and charge collection efficiencies. In this study, we have fabricated $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ based 3D thin film solar cells on PR patterned Molybdenum (Mo) substrates using photolithography technique. Specifically, Mo patterns were deposited on PR patterned Mo substrates by sputtering and the thin Cu-Zn-Sn stacked layer was deposited over this Mo patterns by sputtering technique. The stacked Zn-Sn-Cu precursor thin films were sulfo-selenized to form CZTSSe pattern. Finally, CZTSSe absorbers were coated with thin CdS layer using chemical bath deposition and ZnO window layer was deposited over CZTSSe/CdS using DC sputtering technique. Fabricated 3-D solar cells were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF) analysis, Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) to study their structural, compositional and morphological properties, respectively. The 3% efficiency is achieved for this kind of solar cell. Further efforts will be carried out to improve the performance of solar cell through various optimizations.

Key words: 3-D structure, Thin film solar cell, CZTSSe, Deposition of Mo

Nomenclature

CZTSSe : $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$

V_{oc} : open-circuit voltage, V

J_{sc} : short-circuit current, mA/cm^2

FF : fill factor

EQE : External quantum efficiency

Subscript

TFSCs : thin film solar cells

RTA : rapid thermal annealing

XRD : X-ray diffraction

FE-SEM : field emission scanning electron microscopy

*Corresponding author: jinhyeok@jnu.ac.kr

Received February, 11, 2017; Revised February, 26, 2017;

Accepted March, 03, 2017

1. 서론

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe)는 kesterite 기반의 물질로서 기존의 박막형 태양전지인 CdTe와 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$ (CIGS)가 갖는 독성과 희토류 금속 사용이라는 한계를 극복하여 차세대 박막형 태양전지의 흡수층으로 각광받고 있다. 이러한 CZTSSe 흡수층은 풍부한 자원과 무독성의 물질을 사용하며 10^4 cm^{-1} 의 높은 흡수계수와 1.1~1.5eV의 직접천이형 밴드갭의 특성을 보임으로써 저비용, 고효율의 잠재력을 가진 물질로 평가 되었다¹⁻³⁾.

CZTSSe의 합성 방법으로는 evaporation⁴⁾, pulsed laser deposition⁵⁾, electro-deposition⁶⁾, sol-gel⁷⁾, sputtering⁸⁾ 등이 있으며 여러 가지 합성 방법 중 무독성의 고품질 합성 방법인 sputtering은 초기 katagiri 그룹에서 CZTSSe 박막으로 6.77% 효율을 보고한 바 있다⁹⁾. 또한 최근 IBM에서 hydrazine을 이용한 나노 합성 방법으로 세계 최고 효율인 12.7%를 달성하였다¹⁰⁾.

그러나 이러한 노력에도 CZTSSe 박막 태양전지는 CIGS의

© 2017 by Korea Photovoltaic Society

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>)

which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

최고 변환효율인 22.6%에 도달하지 못하였다. 이에 효율개선을 위한 여러 가지 방법 중구조적 접근법으로 기존의 평면이 아닌 3-D 구조에 대한 연구가 주목 받고 있다.

3-D구조는 평면 구조에 비해 넓은 면적의 P-N junction와 빛의 다중산란에 의한 높은 집광력으로 전하수집 증가에 기여한다. 또한 light trapping을 통해 빛반사의 감소 때문에 빛의 흡수율이 높아지고 전하 수집 또한 증가하여 태양전지 효율 개선에 잠재력을 가지고 있다¹¹⁻¹³. 서울대에서 발표한 논문에 따르면 Si 기반의 잘 정렬된 3-D 구조의 태양전지는 평면 태양전지 효율에 비해 약 2% 증가한 8.1%의 효율을 달성하여 3-D 구조의 태양전지의 효율증대의 가능성을 보였다¹³. 그러나 plasmon을 이용한 복잡한 구조이며 실리콘기반이기 때문에 저비용 고효율의 한계를 보였으며 이후 현재까지 CZTSSe 기반의 잘 정렬된 3-D 구조의 태양전지에 관한 보고가 극히 드물다.

따라서 본 연구에서는 sputtering를 이용하여 증착한 평면 CZTSSe 흡수층의 조성비 유지와 동시에 3-D구조를 적용하기 위한 방법으로 후면 전극인 Mo를 패터닝 하였다. 이를 이용하여 3-D구조의 흡수층을 가진 태양전지 소자를 제작하였고 그에 따른 특성을 평가 하였다.

2. 실험방법

2.1 기판준비

2.5×2.5 cm² 크기의 soda lime glass 기판위에 Mo 박막을 DC sputtering법을 이용하여 1 μm 두께로 제조하였다. 기판 표면의 불순물을 제거하기 위하여 증류수와 1:3 비율로 희석한 암모니아 용액에 30초간 세척후 증류수로 린스하였다.

2.2 3-D 구조의 CZTSSe 박막 제조

2.2.1 Photoresist(PR) 패턴 제작

Mo가 증착된 SLG기판을 아세톤과 메탄올용액에 순서대로 150°C에서 10분간 각각 세척하였다. 기판위에 photoresist 용액(AZ LoF 2035)을 4500rpm으로 스핀코팅 후 포토리소그래피를 통하여 지름, 간격, 높이가 각각 5 μm, 1 μm, 3 μm인 PR 패턴을 제작하였다.

2.2.2 Mo 패턴 제작

PR 패턴된 기판과 Mo층의 접착력을 위해 DC sputtering법으로 1.5mtorr의 공정압력에서 30분 그리고 30mtorr의 공정압력에서 25분동안 순서대로 PR패턴 기판위에 증착하였다.

이후 기판의 PR을 제거하기 위해 아세톤에서 1분간 세척하여 Mo 패턴을 제작하였다.

2.2.3 CZT 금속 전구체 제조

Zn, Sn, Cu의 금속타겟을 사용한 DC sputtering법으로 Mo가

패턴 된 기판위에 금속 전구체를 제조하였다. 불순물을 제거하기 위해 챔버의 초기 진공을 5×10⁻⁶Torr 로 유지한 후 Mo 박막 위에 30W의 공정 전력, 8mtorr의 공정압력을 이용하여 Zn, Sn, Cu를 순서대로 증착하여 금속전구체를 제조하였다.

2.2.3 Sulfo-selenization을 통한 CZTSSe 박막 합성

전구체의 Cu-Zn와 Cu-Sn alloy 형성을 위해 Furnace를 이용하여 300°C에서 1시간동안 열처리를 진행하였다. 황화-셀렌화 공정은 단시간 열처리 공정을 통하여 Rapid thermal annealing (RTA)장비를 이용하여 진행하였다. graphite box 안에 전구체와 함께 Se과S의 혼합 분말(0.2 g (Se : S = 10 : 1))을 넣고 520°C에서 10분간 열처리를 하여 CZTSSe 흡수층 박막을 합성하였고 황화-셀렌화 공정이 끝난후에는 자연 상태에서 냉각 시켰다.

2.3 3-D 구조의 CZTSSe 박막 특성 분석

3-D구조 박막의 미세구조 및 표면과 단면의 형태분석을 위하여 전계 방출형 주사 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, JSCM-6701F, Japan)을 이용하였다. X선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD, X'pert PRO, Philips, Netherlands), Raman spectroscopy를 이용하여 결정성을 확인하였다.

2.4 3-D 구조의 CZTSSe 박막의 태양전지 제작 및 효율 측정

3-D 구조의 CZTSSe 박막위에 Chemical bath deposition (CBD)법을 이용하여 80°C에서 CdS buffer 층을 증착하고 RF sputtering 법으로 진성 산화아연(i-ZnO)과 알루미늄이 도핑된 산화아연(ZnO:Al)을 증착한 후 DC sputtering 법으로 알루미늄 전극을 올려 태양전지를 제작하였다. SLG/Mo/Mo pattern/CZTSSe/CdS/i-ZnO/AZO/Al의 순서로 제작된 태양전지의 효율과 특성을 Solar simulator (PV measurement, Inc., USA), 양자효율 측정 장비(Quantum Efficiency, QE, Sol31, Oriel, USA)를 통해 측정하였다. 모든 측정은 상온에서 수행되었다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 FE-SEM 분석을 통한 3-D 구조를 가진 CZTSSe 흡수층 제조의 단계별 표면과 단면이미지이다. Mo 패턴의 경우 초기 PR 패턴의 지름, 간격, 높이에서 비슷한 수치의 hole 모양의 규칙적인 패턴의 모습으로 관찰되었다. 한편 단면 이미지에서는 패턴되지 않은 Mo 층과 그 위의 패턴된 Mo 층 사이의 큰 공공들은 PR 제거시 발생한 것으로서 이러한 공공들은 shunt path로 작용하여 태양전지 소자의 carrier 수집을 저해하는 요인이 될 것으로 보인다. DC sputtering 방법으로 증착한 CZT 전구체의 표면과 단면이미지에서는 Mo 패턴과 동일한 패턴의 모습

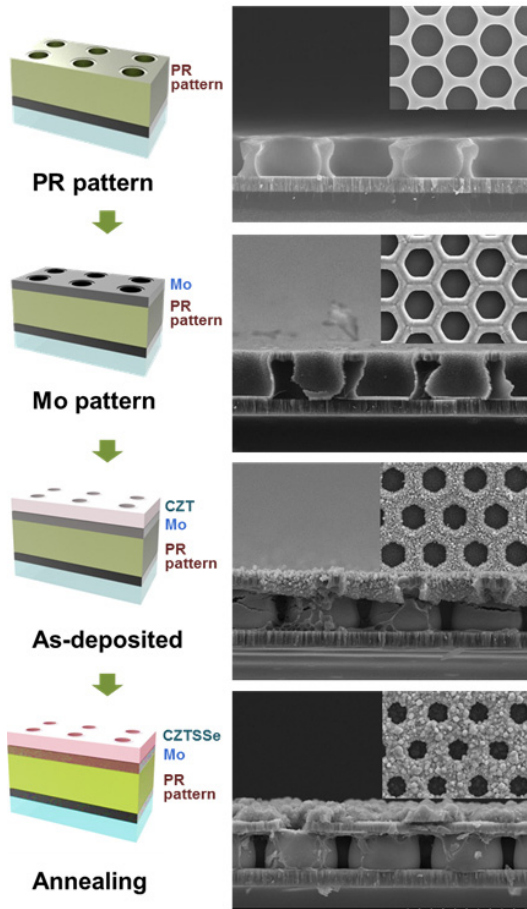


Fig. 1. Surface and cross-sectional FE-SEM images along with its schematics of CZTSSe absorber layer fabricated with 3-D structure

을 유지하며 약 1 μm 의 두께로 Mo 패턴위에 전구체가 증착된 것을 확인하였다. 황화-셀렌화 공정을 거쳐 합성된 CZTSSe 박막은 치밀한 미세구조를 가졌으며 1 μm 이상의 입자가 분포하며 두께도 약 1.5 μm 로 확인되었다. 전체 공정 단계마다 패턴의 형태를 유지하였으며 두께는 3 μm 에서 6 μm 까지 증가하는 모습을 보였다.

Fig. 2는 3-D 구조를 가진 CZTSSe 박막과 기존의 평면 CZTSSe 박막을 비교한 X선 회절 분석이다. X선 회절 패턴에서 27.62°, 47.14°, 54.23° 3개의 강한 회절 peak이 관찰되었는데, CZTS kesterite CZTSSe 결정구조의 (112), (204), (312) 면에서 회절된 것으로서 CZTSSe 상을 형성하였음을 나타낸다[JCPDS #52-0868]. 이외의 다수의 약한 크기의 회절 피크가 관찰되었으며, 모두 kesterite CZTSSe 결정구조에서 기인한 것이다. 3-D 구조를 가지는 샘플은 Mo 패턴의 영향으로 40.5°에서 Mo의 회절피크가 관찰되었다[JCPDS #89-4896].

Fig. 3은 3-D 구조를 가진 흡수층의 Raman 분석 결과이다, X선 회절패턴에서 관찰된 Mo의 이상 존재 여부 위한 분석하였으나 이상은 발견되지 않았다. 196 cm^{-1} 에서 강한 peak가 관찰

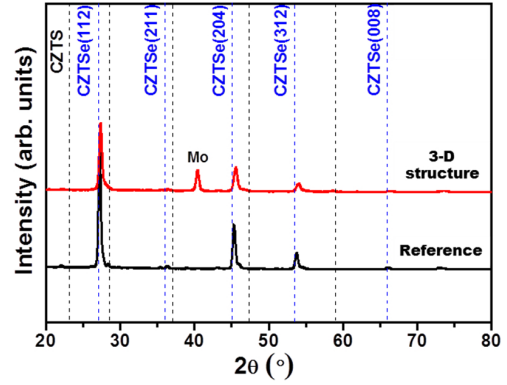


Fig. 2. X-ray diffraction (XRD) patterns of the 3-D structured CZTSSe absorber layer along with the reference sample

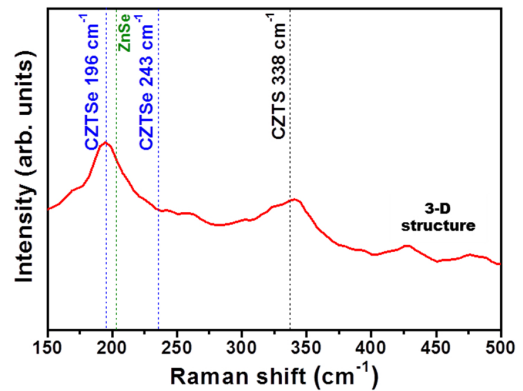


Fig. 3. Raman spectrum of the 3-D structured CZTSSe absorber layer

Table 1. Electrical properties of 3-D structured thin film solar cell compared with reference sample

	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)	R_s (ohm)	R_{sh} (ohm)
Ref.	363	35.30	51.10	6.60	9.89	406.98
3-D	292	27.10	37.30	3.00	19.36	87.00

되었으며 이는 CZTSe peak로 확인되었다. 또한 338 cm^{-1} 에서 약한 peak CZTS peak이 관찰된다. 따라서 3-D 구조의 CZTSSe 박막이 합성되었음을 확인하였다.

3-D 구조의 CZTSSe 박막을 이용하여 제작한 태양전지 J-V 특성 분석 결과를 Fig. 4의 (a) 와 Table 1에 나타내었다. 공공으로 인한 FF의 감소, R_s 의 증가, R_{sh} 의 감소로 인해 reference 샘플보다 낮은 효율을 보였다. 그러나 3-D 구조의 태양전지로서 3%의 효율을 보였으며 개방전압 (V_{oc})은 292 mV, 단락전류 (J_{sc})는 27.1 mA/cm^2 를 나타냈다. Fig. 4의 (b)는 300 nm부터 1400 nm에서 구간의 양자효율 결과이며 단파장영역 450 nm(CdS 버퍼층)의 앞 구간에서는 같은 EQE를 보이지만 장파장영역으로 갈수록 그 차이 커지는 것을 확인할 수 있었다.

낮은 효율을 보인 주된 이유는 낮은 R_{sh} 값으로 Fig. 1에서 확

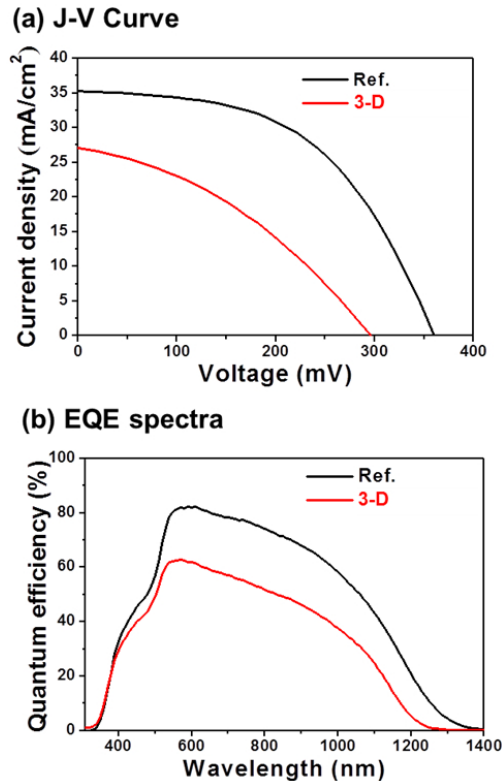


Fig. 4. (a) J-V characteristics and (b) the external quantum efficiency (EQE) results of the 3-D structured thin film solar cell compared with reference sample

인한 Mo 패턴사이의 공공과 완벽하게 제거 되지 않은 PR이 shunt path의 존재를 가정하게 하며 이로 인하여 전하운송자의 재결합이 발생하였고 결국 V_{oc} 와 J_{sc} 가 감소되었다는 것을 예상할 수 있다. 추후연구에서는 이러한 결함 개선을 통하여 효율 향상을 기대할 수 있을 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 Mo패턴을 이용한 3-D 구조 박막형 태양전지를 성공적으로 제작하였으며 구조적, 결정학적, 전기적 특성 분석하였다.

FE-SEM분석을 통해 3-D구조의 소자 제작의 미세구조에서 규칙적인 공공을 발견하였으며 X선 회절패턴과 Raman 분석을 통하여 CZTSSe 합성을 확인하였다. 또한 J-V 분석으로 소자의 $V_{oc}=292$ mV, $J_{sc}=27.10$ mA/cm² and FF=37.3%를 보이며 3%의 효율을 달성 하였다. 이를 통해 태양전지로서의 전기적 특성을 확인하였으며 3-D구조의 CZTSSe 박막형 태양전지 구현 가능성을 제시하였다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부에서 시행한 지식경제 기술혁신 사업의 에너지기술평가원(KETEP) 인력양성 프로그램(번호: 20124010203180)에 의해 지원되어 작성되었습니다.

References

1. Teodor K. Todorov, Kathleen B. Reuter and David B. Mitzi, "High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber", *ADV MATER*, Vol.22, E156-E159, 2010.
2. J. S. Seol, S. Y. Lee, J. C. Lee, H. D. Nam, K. H. Kim, "Electrical and optical properties of Cu_2ZnSnS_4 thin films prepared by rf magnetron sputtering process", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol.75, no.1-2, pp.155-162, 2003.
3. L. Sun, J. He, H. Kong, F. Yue, P. Yang, J. H. Chu, "Structure, composition and optical properties of Cu_2ZnSnS_4 thin films deposited by Pulsed Laser Deposition method", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol.95, no.10, pp.2907-2913, 2011.
4. Kaune, G., Hartnauer, S., Scheer, R., "In situ XRD investigation of $Cu_2ZnSnSe_4$ thin film growth by thermal co-evaporation" *physica status solidi (a)*, Vol. 211, pp. 1991-6, 2014.
5. K. Moriya, K. Tanaka, H. Uchiki, "Fabrication of Cu_2ZnSnS_4 thin-film solar cell prepared by pulsed laser deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.46, 9A, pp.5780-5781, 2007.
6. Vauche, L., Dubois, J., Laparre, A., Mollica, F., Bodeux, R., Delbos, S., Ruiz, C. M., Pasquini, M., Bahi, F., de Monsabert, T. G., Jaime, S., Bodnar, S., Grand, P.-P., "Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cells above 5% conversion efficiency from electro-deposited Cu Sn Zn precursors". *physica status solidi (a)*, Vol. 211, pp. 2082-5, 2014.
7. Fangyang Liu, Fangqin Zeng, Ning Song, Liangxing Jiang, Zili Han, Zhenghua Su, Chang Yan, Xiaoming Wen, Xiaojing Hao, Yexiang Liu, "Kesterite $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ Solar Cells with beyond 8% Efficiency by a Sol-Gel and Selenization Process", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 26, pp 14376-14383, 2015.
8. Myeng Gil Gang, Seung Wook Shin, Chang Woo Hong, K. V. Gurav, Jihye Gwak, Jae Ho Yun, Jeong Yong Lee, Jin Hyeok Kim, "Sputtering processed highly efficient $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ solar cells by a low-cost, simple, environmentally friendly, and up-scalable strategy, *Green Chem.* 18, 700-711, 2016.
9. H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, and T. Yokota, "Preparation films by and evaluation of Cu_2ZnSnS_4 thin sulfurization of E-B evaporated precursors, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 49, 407, 1997.
10. Jeehwan Kim, Homare Hiroi, Teodor K. Todorov, Oki Gunawan, Masaru Kuwahara, Tayfun Gokmen, Dhruv Nair, Marinus Hopstaken, Byungha Shin, Yun Seog Lee, Wei Wang, Hiroki Sugimoto, and David B. Mitzi, "High Efficiency $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ Solar Cells by Applying a Double In_2S_3/CdS

- Emitter, *Adv. Mater.*, 26, 7427-7431, 2014.
11. Kwang Jun Ahn, "Enhanced Photon Absorption of Organic Solar Cells by Three-dimensional Metallic Structures" *Journal of the Korean Physical Society*, 67, No. 12, 2101-2104, 2015.
 12. Huanping Zhou, Wan-Ching Hsu, Hsin-Sheng Duan, Brion Bob, Wenbing Yang, Tze-Bin Song, Chia-Jung Hsu and Yang Yang, "CZTS nanocrystals: a promising approach for next generation thin film photovoltaics", *Energy Environ. Sci.*, 6, 2822-2838, 2013.
 13. Kyungyeon Ha, Eunseok Jang, Segeun Jang, Jong-Kwon Lee, Min Seok Jang, Hoseop Choi, Jun-Sik Cho and Mansoo Choi, "A light-trapping strategy for nanocrystalline silicon thin-film solar cells using three-dimensionally assembled nanoparticle, *Nanotechnol.*, 27, 055403, 2016.
 14. J. B. Li, V. Chawla, and B. M. Clemens, "Investigating the role of grain boundaries in CZTS and CZTSSe thin film solar cells with scanning probe microscopy", *Advanced Materials*, 24, No.6, 720-723, 2012.
 15. G. Lindwall, S. Shang, Neal R. Kelly, T. Anderson, Zi K. Liu, "Thermodynamics of the S-Sn system: Implication for synthesis of earth abundant photovoltaic absorber materials", *Solar Energy*, Vol.125, 314-323, 2016.