

## 기판온도가 ZnS 박막의 구조 및 광학적 특성에 미치는 영향

황동현<sup>1</sup>, 안정훈<sup>1</sup>, 손영국<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 부산대학교 재료공학과

### The Influence of Substrate Temperature on the Structural and Optical Properties of ZnS Thin Films

Dong-Hyun Hwang<sup>1</sup>, Jung-Hoon Ahn<sup>1</sup>, and Young-Guk Son<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received June 28, 2011; Revised July 28, 2011; Accepted August 3, 2011)

**Abstract:** Zinc sulfide (ZnS) thin films were deposited on glass substrates by radio frequency magnetron sputtering. The substrate temperature varied from room temperature (RT) to 500°C. The structural and optical properties of ZnS films were studied by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive analysis of X-ray (EDAX) and UV-visible transmission spectra. The XRD analyses reveal that ZnS films have cubic structures with (111) preferential orientation, whereas the diffraction patterns sharpen with the increase in substrate temperatures. The FESEM images indicate that ZnS films deposited at 400°C have nano-sized grains with a grain size of ~ 67 nm. The films exhibit relatively high transmittance of 80% in the visible region, with an energy band gap of 3.71 eV. One obvious result is that the energy band gap of the film increases with increasing the substrate temperatures.

**Keywords:** ZnS thin film, Solar cells, Cd-free buffer layer, RF magnetron sputtering

#### 1. 서 론

CdS (cadmium sulfide)는 이중접합 박막태양전지인 CIGS (copper indium gallium deselenide) 와 CdTe (cadmium telluride) 기반 태양전지의 창층 및 버퍼층으로 사용되는 가장 유망한 물질로 알려져 있다. 일반적으로 CIGS 박막 태양전지에 사용되는 CdS 버퍼층은 CBD (chemical bath deposition)법으로 제조되며, 공정상 발생하는 카드뮴의 높은 독성과 습식 공정으로 야기되는 폐수처리 문제는 최근 대두된 환경적 영향을 고려하여 개선해야 될 과제로 지적 된다 [1,2]. ZnS (zinc sulfide)는 이러한 CdS의 문제점을

해결할 수 있는 대체 버퍼층으로 가장 유망한 물질로 보고되어 진다. ZnS는 상온에서 에너지 밴드 갭이 3.7 eV 인 직접 천이형 n-type II-VI족 화합물 반도체로서 넓은 띠틈 간격 에너지와 우수한 광투과율 특성으로 CIGS와 이중접합을 형성할 경우 금지대폭의 차가 크고, 두 반도체의 격자정수 및 열팽창계수의 정합이 좋아 고효율 박막형 태양전지 제작이 가능할 뿐 아니라 카드뮴의 독성 문제를 해결하고 기존의 버퍼층보다 우수한 성능을 지닌 대체 완충층의 개발이 가능하다 [3].

ZnS박막의 증착은 CBD, MBE (molecular beam epitaxy), MOCVD (metal oxide chemical vapor deposition), ALE (atomic layer epitaxy), RF

a. Corresponding author: [ykson@pusan.ac.kr](mailto:ykson@pusan.ac.kr)

magnetron sputtering 등, 매우 다양한 방법으로 이루어지고 있다 [4-8]. 이 중에 RF 마그네트론 스퍼터링법은 비교적 장치가 간단하고, 경제적이며, 박막의 물성 조절이 쉽고, 높은 증착율과 대면적 증착이 용이한 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 유리기판 위에 ZnS 박막을 증착하였고, 다양한 기판온도 변화에 따른 박막의 구조 및 광학적 특성을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 유리 기판 위에 ZnS 박막을 성장시켰다. 실험에 사용된 타겟은 직경 2인치, 두께 1/4인치인 ZnS (99.99%)를 사용하였다. 진공 챔버는 로터리 펌프와 디퓨전 펌프를 사용하여 초기 진공도  $3 \times 10^{-5}$  Torr로 배기하였고, 스퍼터링 가스로는 아르곤 (99.999%) 가스를 유량제어기를 통해 조절하였다. 기판으로는 두께가 0.5 mm, 넓이가 15 mm × 15 mm 인 코닝 유리 (corning E2000)를 사용하였고, 표면의 잔류 먼지와 유기물을 제거하기 위하여 아세톤, 메탄올, 증류수의 순서로 각각 15분 동안 초음파 세척을 실시하였으며, 질소 가스를 이용하여 표면의 습기를 제거하였다. 세척 건조된 기판들은 챔버 내의 기판홀더에 장착되었고,  $3 \times 10^{-2}$  Torr의 순수한 Ar 가스 분위기에서 120 W의 RF 파워와 20분의 시간 동안 증착 되었다. 기판과 타겟 간의 거리는 예비 실험을 통하여 최적의 공정 조건인 50 mm로 고정하였고, 기판 온도를 상온 (room temperature, RT)에서 부터 100, 200, 300, 400, 500°C로 변화시켰다. 타겟 표면의 이물질을 제거하기 위하여 10분 동안 예비 스퍼터링을 수행한 후에 본 스퍼터링을 수행하였다.

증착된 박막의 구조적 특성 분석을 위하여 X-선 회절 (XRD; BRUKER; D8 ADVANCE) 측정을 수행하였고, 전계 방출 주사현미경 (FESEM; HITACHI; S-4800)으로 박막의 미세표면 형상을 관찰하였다. 화학적 구성 성분은 X-선 분광 분석기를 (EDAX; HORIBA; 7593-H) 이용하였다.

광학적 특성은 자외선-가시광 분광계 (SHIMADZU; UV-1800)를 사용하여 파장영역 200-1,100 nm에서 흡수율을 측정하였고, 투과율과 밴드 갭 에너지를 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 다양한 기판온도 변화로 증착된 ZnS 박막의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 모든 박막은 증착 조건에 관계없이  $2\theta \approx (28.49^\circ \pm 0.01)$  부근에서 (111) 단일 피크가 관찰되어 cubic 결정구조로 구성됨을 보여준다. 이는 제조된 박막이 (111)면에 대해 우선방향성을 가지며 기판표면에 평행하게 성장되었음을 의미한다. ZnS 박막은 증착 조건에 따라 cubic (zinc blende) 결정구조와 hexagonal (wurtzite) 결정구조 및 cubic과 hexagonal 의 혼재되어 있는 결정구조를 가질 수 있다. Liu는 CBD법에 의해 제조된 ZnS 박막의 cubic과 hexagonal 의 혼합된 상을 보고하였고, Daranfед는 ultrasonic spray법에 의해 성장시킨 ZnS 박막이 hexagonal상을 가지고 있음을 나타내었다 [9,10].

본 연구에서는 cubic 결정상 외에 다른 상의 변화는 관찰할 수 없었다. ZnS를 CIS 기반 CuInS<sub>2</sub> 박막 태양전지의 완충층으로 응용하기 위해서는 흡수층인 chalcopyrite CuInS<sub>2</sub> 의 (112) 면에 대해 면간거리가 일치하고 격자정합이 좋아야한다 [11].

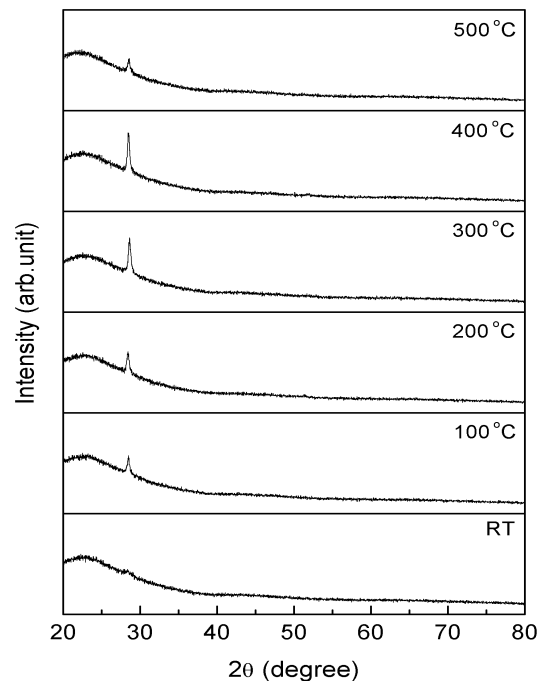


Fig. 1. XRD pattern of ZnS films grown at various substrate temperatures from RT to 500°C.

본 연구에서 나타난 cubic 결정구조의 (111) 면은  $\text{CuInS}_2$ 의 (112) 면에 대해 면간거리와 격자정합이 잘 부합된다. 이는 고주파 마그네트론 스퍼터링 법으로 증착된 ZnS 박막이 CIS 기반 박막태양전지의 버퍼층으로 적합함을 보여준다. 기판 온도가 증가함에 따라 (111) 면에서 회절된 피크의 세기는 점차적으로 증가하였고, 400°C에서 최대값에 도달하였다. 한편, 기판온도가 500°C에서 제조된 박막의 회절 피크는 상대적으로 크게 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 박막 표면의 높은 증기압에 의한 sulfide의 재 증발에 기인하는 것으로 사료된다 [12].

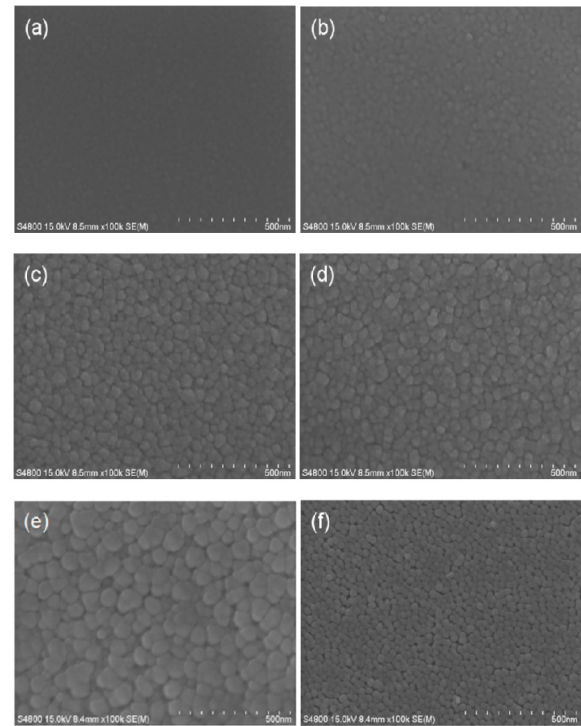
기판온도 변화에 따른 결정립의 크기를 관찰하기 위하여 XRD 측정 결과를 사용하여 Scherrer 식 (1)에 의해 박막의 결정립 크기를 계산하였다 [13].

$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

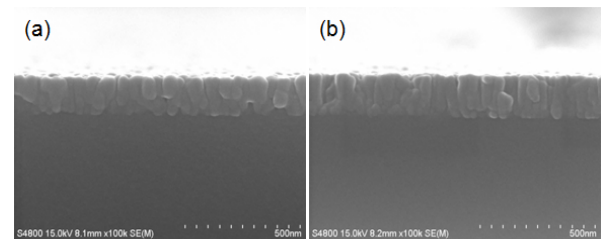
$\lambda$ 는 X-선의 파장 (0.154 nm),  $B$ 는  $2\theta$ 에서의 ZnS 박막 XRD 회절피크의 반치폭 (단위: 라디안),  $\theta$ 는 Bragg 회절각을 나타낸다. 기판온도 상승에 따라 제조된 시편의 반치폭 값은 감소하는 경향을 나타내었고, 상온에서 증착된 박막의 평균 결정입도의 크기는 9.1 nm 이었다. 기판온도 증가에 따라 100°C (27.2 nm), 200°C (35.7 nm), 300°C (44.6 nm), 400°C (59.5 nm) 로 결정 크기 또한 증가함을 알 수 있었다. 한편, 500°C에서 제조된 박막의 결정 입자의 크기는 25.5 nm 로 감소하는 것으로 드러나 XRD 회절패턴의 결과와도 일치하였다. 이러한 결과는 ZnS박막의 결정성 향상에 기판온도가 긍정적 영향을 미친 것으로 판단된다. 박막의 구조적 특성을 면밀히 분석하기 위하여 FESEM 측정과 EDAX 분석을 수행하였다.

**Table 1.** Estimated FWHM and particle size of ZnS films grown at various substrate temperatures.

$T_s$ (°C)	FWHM value (deg)	Crystallite size by XRD (nm)	Grain size by FESEM (nm)
RT	0.945	9.1	12.3
100	0.315	27.2	29.7
200	0.240	35.7	38.4
300	0.192	44.6	45.6
400	0.144	59.5	67.4
500	0.336	25.5	27.1



**Fig. 2.** FESEM image of ZnS films grown at various substrate temperatures: (a) RT, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 400°C, and (f) 500°C, respectively.



**Fig. 3.** Cross-sectional FESEM images of ZnS films grown at different substrate temperatures: (a) 100°C and (b) 400°C.

그림 2는 기판온도를 변화시켜 성장시킨 박막의 미세 표면 형상을 FESEM 으로 관찰한 결과이다. 증착된 박막의 두께는 그림 3에 나타내었다. 상온에서 증착된 시편의 표면은 매우 작은 결정 입자가 연속적으로 분포되어 비정질 결정구조와 유사한 경향을 나타낸다. 기판온도가 100°C에서 400°C로 증가함에 따라 결정크기는 증가하였으며, 균일하고 치밀한 표면 구조를 형성하여 기판온도 증가에 따른 결정성 향상을

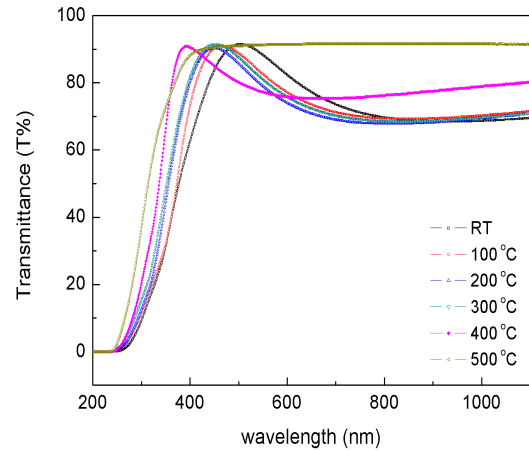
보여준다. XRD 회절패턴으로 산출한 결정입도의 크기와 비교 분석한 결과, 결정립의 크기는 다소 차이가 있으나 온도 변화에 의한 경향성은 동일하였다. 식 (1)을 통해 얻은 결정립 크기와 FESEM 측정에 의한 비교 결과는 표 1에 표기하였다.

표 2는 다양한 기판온도에서 증착한 ZnS 박막의 화학적 구성 성분을 EDAX 분석을 통해 나타낸 결과이다. 400°C 아래의 기판온도에서 증착한 시편의 경우, 과잉 zinc와 상대적으로 부족한 sulfide의 atomic %를 보여준다. 기판온도 상승에 의해 과잉 zinc의 atomic %는 감소하였다. 반면, 기판온도가 400°C에서 제조된 박막의 경우, sulfide의 구성비가 온도 상승에 따라 점차적으로 증가하여 화학량론적 구성비에 (Zn/S= 1.04) 매우 근접한 결과를 나타내었다. 이는 박막의 성분비 변화 또한 기판온도에 의존함을 보여주는 결과로 사료된다.

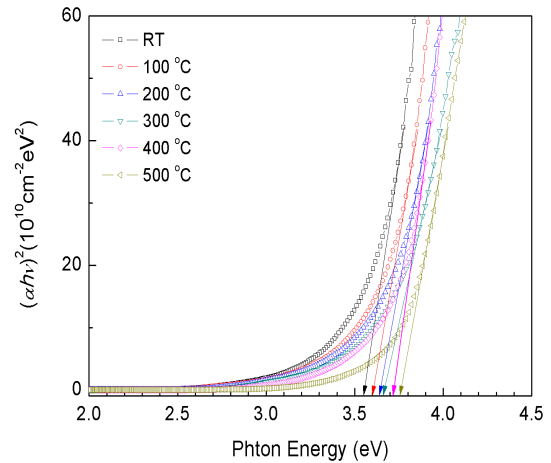
그림 4는 기판온도 증가에 따른 ZnS 박막의 광투과 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 400 nm 이상의 파장 영역에서 관찰되는 물결무늬는 박막과 기판 사이에서 반사되는 입사 빔의 간섭 현상에 의해 형성되는 것이며, 증착된 박막과 유리 기판 사이의 경계면이 광학적으로 미끄러운 평면으로 되어있음을 의미한다 [14]. 상온에서 증착된 박막의 평균 투과율은 400 nm 영역에서 65%로 상대적으로 낮게 측정되었고, 온도 상승에 의해 광 투과율은 점진적으로 증가하였다. 400°C에서 제조된 시편의 평균 투과율 80% 이상으로 다른 기판온도에서 증착된 시편보다 높은 광 투과율을 나타내었다. 또한, 기판온도 증가에 의해 흡수단은 높은 에너지를 가지는 단파장 영역으로 이동하였다. 한편, 500°C에서 제조된 시편의 광 투과율은 400 nm 파장대를 제외한 모든 가시광 영역에서 높게 나타나 XRD 회절피크, FESEM 이미지분석 및 EDAX 측정결과와는 다른 거동을 보여 주었다.

**Table 2.** Chemical composition of ZnS films grown at various substrate temperatures.

T <sub>s</sub> (°C)	Zn (atomic %)	S (atomic %)	Zn/S ratio
RT	54.75	45.25	1.21
100	54.32	45.68	1.19
200	53.40	46.60	1.17
300	52.95	47.05	1.12
400	50.97	49.03	1.04
500	57.12	42.88	1.33



**Fig. 4.** Transmittance vs. wavelength spectra of ZnS films grown at various substrate temperatures.



**Fig. 5.** Plot of  $(\alpha h\nu)^2$  vs. photon energy  $(h\nu)$  for ZnS films grown at various substrate temperatures.

그림 5는 다양한 기판온도 변화에 따른 ZnS 박막의 광학 밴드 갭 에너지를 투과 스펙트럼의 측정 결과를 토대로 나타낸 것이다. 광학 흡수계수  $\alpha$ 를 투과율  $T$ 와 반사율  $R$ 로 표현하면, 다음 식 (2)와 같이 구할 수 있다 [15].

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (2)$$

위의 식 (2)에서  $d$ 는 박막의 두께를 나타내며, 흡수단 근처의 반사율은 무시할 정도로 작기 때문에 투

과율은 다음 식 (3)과 같이 쓸 수 있다.

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (3)$$

여기서 식 (3)의 양변에 자연로그를 취하여 계산하면, 흡수계수  $\alpha$  는 다음 식 (4)와 같이 구해진다.

$$\alpha = \frac{-\ln(T)}{d} \quad (4)$$

증착된 모든 ZnS 박막의 두께  $d$  의 평균값은 155 nm 로 측정되었다. 그러므로 흡수계수  $\alpha$  와 입사 광자 에너지 ( $h\nu$ ) 의 상호 관계는 Tauc formula에 의해 식 (5)로 표현할 수 있다 [16].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

$A$  는 반도체 물질과 관련되는 상수이며,  $h\nu$  는 입사광자 (photon)의 에너지를 표현하고,  $E_g$  는 광학 밴드갭 에너지를 나타낸다. 직접 천이형 반도체의 경우,  $n = 1/2$  또는  $3/2$  으로  $n$  값이 주어진다.

본 실험에서 증착된 ZnS박막의  $n = 1/2$  로 알려져 있으므로 이 값을 선택하였고, 기판온도 변화에 따른 흡수 계수  $(\alpha h\nu)^2$  대 광자 에너지 ( $h\nu$ ) 를 그래프로 나타내었다.  $E_g$  값은 증가하는 흡수단 영역에서 접선의 기울기와 맞는 선을 그어,  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  이 되는 지점과 만나는 점으로 결정하였다.

상온에서 성장한 박막의 광학적 밴드 갭 에너지는 3.55 eV 이었고, 열처리 온도가 각각 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C로 증가함에 따라 밴드 갭 에너지 또한 3.60 eV, 3.64 eV, 3.66 eV, 3.71 eV, 3.76 eV로 넓어지는 것을 확인하였다. 따라서 기판온도가 박막의 광학적 특성에 영향을 미친 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 유리기판 위에 ZnS 박막을 증착하고 기판온도 변화에 따른 구조 및 광학적 특성을 연구하였다. XRD 측정 결과로부터, 제조된 모든 박막은 (111) 우선 방향으로 성장된 cubic 결정구조로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 회절 피크의 상대적 강도는 400°C에서 최고값을 나타내었고, 500°C에서는 피크의 세기

가 감소하였다. EDAX 분석결과, 온도 증가에 따라 Zn/S의 비가 향상되었고, 400°C에서 Zn/S= 1.04 로 나타나 화학양론적비에 근접하였다. FESEM 이미지와 결정립 크기의 분석 결과도 이와 같은 경향을 보여 주었다. 광학 투과 스펙트럼 측정 결과 또한 ZnS 박막의 평균 광 투과율은 기판온도 증가에 따라 향상되었고, 광학적 밴드 갭 또한 넓어지는 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 근거를 바탕으로, ZnS 박막 제작에 있어서 기판온도가 박막의 구조적 및 광학적 특성에 영향을 미치는 중요한 공정변수임을 확인하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

#### REFERENCES

- [1] H. Metin and R. Esen, *J. Cryst. Growth*, **258**, 141 (2003).
- [2] L. X. Shao, K. H. Chang, and H. L. Hwang, *Appl. Surf. Sci.*, **212**, 305 (2003).
- [3] R. Zhang, B. Wang, and L. Wei, *Mater. Chem. Phys.*, **112**, 557 (2008).
- [4] Q. Liu, M. Guobing, and A. Jianping, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 5711 (2008).
- [5] M. M. Islam, S. Ishizuka, A. Yamada, K. Sakurai, S. Niki, T. Sakurai, and K. Akimoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 970 (2009).
- [6] C. T. Hsu, *J. Cryst. Growth*, **208**, 259 (2000).
- [7] J. Ihanus, M. Ritala, M. Leskela, T. Prohaska, R. Resch, G. Friedbacher, and M. Grasserbauer, *Appl. Surf. Sci.*, **120**, 43 (1997).
- [8] V. L. Gayou, B. Salazar-Hernandez, M. E. Constantino, E. R. Andrés, T. Díaz, R. D. Macuil, and M. R. López, *Vacuum*, **84**, 1191 (2010).
- [9] Q. Liu, M. Guobing, and A. Jianping, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 5711 (2008).
- [10] W. Daranfed, M. S. Aida, A. Hafdallah, and H. Lekiket, *Thin Solid Films*, **518**, 1082 (2009).
- [11] T. Yamaguchi, Y. Yamamoto, T. Tanaka, Y. Demizu, and A. Yoshida, *Thin Solid Films*, **281**, 375 (1996).
- [12] Y. P. V. Subbaiah, P. Prathap, K. T. R. Reddy, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 2409 (2006).
- [13] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffractions*,

(Addison-Wesley, Reading, 1978) p. 102.

- [14] Y. G. Son, D. H. Hwang, and S. Cho, *J. Korean Vacuum Soc.*, **16**, 267 (2007).
- [15] J. Jung and S. Cho, *J. KIEEME*, **23**, 280 (2010).
- [16] X. Chen, W. Guan, G. Fang, and X. Z. Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 1561 (2005).