



&lt;연구논문&gt;

한국표면공학회지  
J. Kor. Inst. Surf. Eng.  
Vol. 46, No. 3, 2013.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.3.105>

## 화학적 용액성장법에 의한 ZnS 박막의 제조 시 ammonia 및 Na<sub>2</sub>EDTA의 영향

김관태, 이해기, 박병옥\*

경북대학교 신소재공학부 전자재료공학과

### Influence of Ammonia and Na<sub>2</sub>EDTA on Properties of Chemical Bath Deposited ZnS Thin Films

Gwan-tae Kim, Hae-Ki Lee, Byung-Ok Park\*

School of Materials Science and Engineering, Dept. of Electronic Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received May 8, 2013 ; revised May 20, 2013 ; accepted May 31, 2013)

#### Abstract

ZnS thin films were prepared on glass substrate by using chemical bath deposition method. The influence of ammonia (NH<sub>4</sub>OH) and Na<sub>2</sub>EDTA (Na<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) as complexing agents on structural and optical properties of ZnS thin films were investigated. Zinc acetate dihydrate (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) and thiourea (H<sub>2</sub>NCSNH<sub>2</sub>) were used as a starting materials and distilled water was used as a solvent. All ZnS thin films, regardless of a kind of complexing agents, had the hexagonal structure ( $\alpha$ -ZnS) and had a preferred <101> orientation. ZnS thin films, with 4 M ammonia and with 4 M ammonia and 0.1 M Na<sub>2</sub>EDTA, had the highest <101> peak intensity. In addition, their average particle size are 280 nm and 220 nm, respectively. The average optical transmittances of all films were higher than 60% in the visible range. The optical direct band gap values of films were about 3.6~3.8 eV.

*Keywords* : ZnS thin film, Chemical bath deposition, Ammonia, Na<sub>2</sub>EDTA

## 1. 서 론

CuInSe<sub>2</sub>(CIS)/CuInGaSe<sub>2</sub>(CIGS) 화합물 박막 태양 전지는 흡수층(Absorber layer)으로 사용되는 P-형 반도체인 CIS/CIGS 박막과 window layer로 사용되는 n-형 반도체인 ZnO 박막 사이에 p-n 접합을 형성한다. 그러나 두 물질은 격자상수와 에너지 밴드갭의 차이가 크기 때문에 양호한 접합과 접합계면 부분을 보호해 주기 위하여 밴드갭이 두 물질의 중간 크기인 버퍼층이 필요하다<sup>1)</sup>.

버퍼층으로 사용되는 대표적인 물질로 현재 가장 높은 효율의 태양전지에 사용되는 것은 CdS

이다. 그러나 카드뮴(Cd)은 대표적인 중금속으로 인체 유해성이 높고, 환경오염을 유발하므로 이를 대체할 친환경적이면서 전기효율이 높은 물질 연구가 필요하게 되었다<sup>2)</sup>.

CdS 버퍼층의 대체 재료로 연구되고 있는 물질은 ZnS, Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnO, ZnSe, ZnIn<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> 등이 있다. 이중 ZnS는 ZnO보다 넓은 밴드갭을 가지고 있어 가시광선에서 높은 투과율을 갖고, 격자구조 일치 정도 ZnO보다 CIS/CIGS와 유사하기 때문에 n-type 완충층 및 window layer 역할을 동시에 할 수 있고 박막화가 용이한 장점을 가지고 있다<sup>3)</sup>.

ZnS 박막 증착 방법으로는 스퍼터링(Sputtering or PLD)<sup>4)</sup>, 화학적 용액성장법(Chemical bath deposition: CBD)<sup>3)</sup>, 열분해법(Spray pyrolysis)<sup>5)</sup>, 화학기상증착법

\*Corresponding author. E-mail : bopark@knu.ac.kr

(Chemical vapor deposition: CVD)<sup>6)</sup>, 등이 있으며, 이들 방법 중에서 화학적 용액성장법은 증착 방식이 가장 간단하면서, 값싼 공정으로 우수한 대면적 박막을 얻을 수 있는 장점이 있다<sup>1,3)</sup>.

화학적 용액성장법으로 제조한 ZnS 박막의 특성을 결정하는 가장 중요한 변수로는 사용하는 원료 물질의 농도<sup>7)</sup>, 반응시간<sup>3)</sup>, 반응온도<sup>8)</sup>, 용액의 pH 등이 알려져 있다.

본 연구에서는 화학적 용액성장법에 의한 ZnS 박막 제조에 있어서, 용액 제조 시 Complexing agent로 이용되는 암모니아 및 Na<sub>2</sub>EDTA의 첨가량에 따른 박막의 결정화적인 특성 및 광학적 특성을 알아보고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 ZnS 박막의 제조 방법

그림 1은 화학적 용액성장법(CBD)에 의한 ZnS 박막의 제조방법을 나타내고 있으며, Zn과 S의 원료물질로 zinc acetate dihydrate(ZAD, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)와 thiourea(H<sub>2</sub>NCSNH<sub>2</sub>)를 그리고, 용매로는 증류수(distilled water)를 사용하였다. 그리고 본 실험에서 ZnS 박막의 특성을 변화시킬 중요 요소인 complexing agent로는 ammonia(NH<sub>4</sub>OH) 및 ZnS의 결합성을 높여준다고 알려진 Na<sub>2</sub>EDTA(Na<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) powder를 사용하였다.

ZnS 박막 형성을 위한 용액은 ZAD 전구체 용액과 thiourea 전구체 용액을 각각 형성한 후 혼합하여 혼합용액을 제조하였다. 즉, 0.2 M ZAD 및 0.6 M thiourea를 각각 50 ml 증류수에 용해한 후 이들을 혼합하였다. Ammonia는 ZAD 전구체 용액 제조 시에 첨가하였고, Na<sub>2</sub>EDTA는 증류수에 용해한 후 ZAD 전구체 용액과 thiourea 전구체 용액이 혼합된 혼합용액에 첨가한 후, 혼합용액을 80°C로

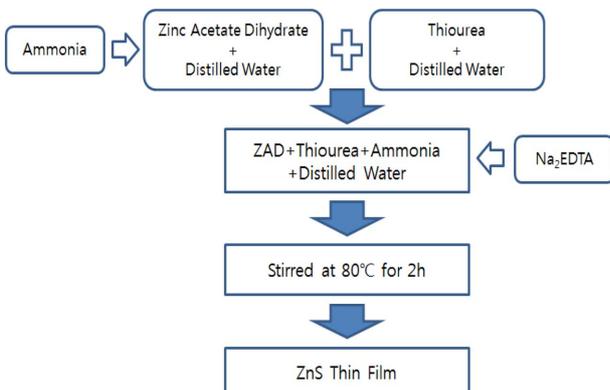


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of ZnS films.

고정한 다음 혼합용액 내에 기판을 2시간 동안 유지하여 50 nm 두께의 ZnS 박막을 증착하였다. 증착된 ZnS 박막은 증류수로 세척한 후 70°C에서 건조하여 최종 ZnS 박막을 제조하였다.

ZnS 박막 제조를 위한 기판은 alkali 성분이 0.07% 이하로 alkali 성분의 용출성이 낮으며, 표면의 연마가 필요 없는 Bare glass(Corning 1737F)를 사용하였다. Bare glass 기판은 아세톤, 증류수, 에탄올 순으로 각각 15분간 초음파 세척을 하여 표면에 묻은 유기물과 이물질을 제거하였고, 표면의 에탄올은 air gun으로 제거하여 사용하였다.

### 2.2 ZnS 박막의 특성 평가

화학적 용액성장법(CBD)에 의해 제조된 ZnS 박막의 결정상 생성 및 성장 특성은 Cu target을 사용하는 X-ray Diffractometer(Macscience, MO3-XHF)를  $\theta$ -2 $\theta$  방법으로 측정하였으며, 미세구조는 Scanning Electron Microscope(JEOL, JSM-6701F)를 이용하였으며, ZnS 박막의 투과율은 UV-VIS-NIR Spectrometer(Hitachi, U-4100)를 사용하여 공기를 기준으로 측정하였다. 또한 투과율을 기반으로 외삽법을 통하여 가시광선 영역의 광 에너지 밴드갭(optical energy band gap)을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Ammonia 농도에 따른 ZnS 박막의 특성

ZnS는 성장 조건에 따라 hexagonal(wurtzite) 구조의  $\alpha$ -ZnS와 cubic(zinc-blende) 구조의  $\beta$ -ZnS가 존재한다. 화학적 용액성장법에 의한 ZnS 박막의 제조에 있어서, Lee 등<sup>8)</sup>은  $\alpha$ -ZnS 박막을 보고하였으며, Cheng 등<sup>9)</sup>은  $\beta$ -ZnS 박막을 보고한 바 있다. 또한, Ihanus 등<sup>10)</sup>은 ZnS 박막을 glass 기판과 mica 기판에 증착하였으며 ZnS 박막의 결정구조가 기판에 따라 영향을 받음을 보고하였다.

그림 2는 ammonia 농도에 따른 ZnS 박막의 XRD 패턴이다. 2M~10M의 ammonia 농도 변화에 관계없이 모든 ZnS 박막에서 회절각 2 $\theta$ 가 32.2°에서의 단일 피크가 관찰되었으며, 이는 hexagonal 결정구조의 <101> hkl 지수에 해당하는 것이며, <101> 면만 관찰되는 이유는 본 실험에서의 bath 분위기가 80°C 일 때 <101> 방향이 주 결정방향이 된다고 판단되며, 모든 ZnS 박막에서 cubic 구조의  $\beta$ -ZnS, ZnO 또는 Zn(OH)<sub>2</sub>에 해당하는 피크는 Shift되어 거의 관찰되지 않았다. EDS 분석을 통해 막의 성질이 ZnO와 ZnS가 공존한다는 결과를 얻었고 wurtzite ZnO와 wurtzite ZnS피크가 중첩되어 피

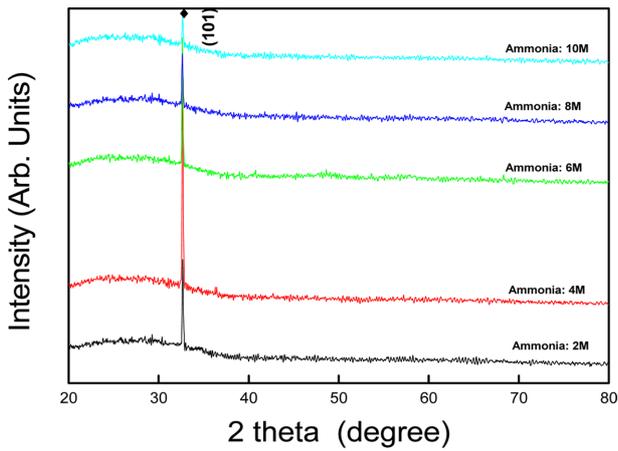


Fig. 2. XRD pattern of ZnS thin films with different ammonia concentrations.

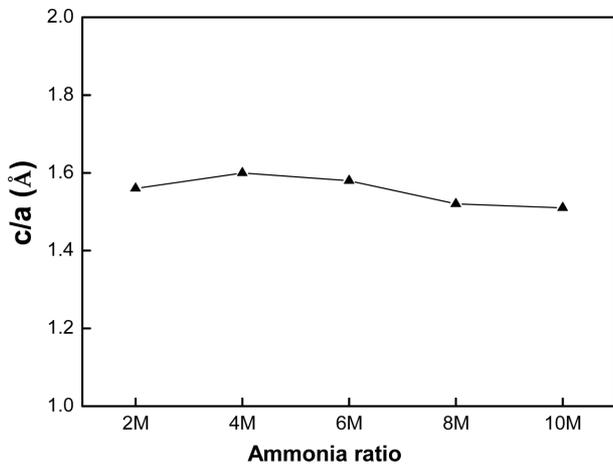


Fig. 3. *c/a* ratio of ZnS thin films with different ammonia concentrations.

이 Shift되는 것으로 판단된다. 따라서 XRD 패턴으로부터 본 연구에서 형성된 ZnS 박막은 α-ZnS임을 확인할 수 있었다. 또한, ammonia 농도에 따른 XRD 패턴을 살펴보면, ammonia 농도가 4 M일 때, <101> 피크의 강도가 가장 높게 나타났다.

그림 3은 XRD 패턴으로부터 분석한 ammonia 농도에 따른 ZnS 박막의 *c/a* 값으로, 2 M~10 M 농도의 ammonia가 함유된 ZnS 박막 모두 1.5~1.6 사이의 *c/a* 값을 가지고 있었다. α-ZnS는 앞서 설명한 바와 같이 hexagonal(wurtzite) 결정구조를 가지며, 이의 격자상수는  $a = 3.8230 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.2605 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.637$ 로 알려져 있다<sup>11)</sup>. 그리고 그림 2의 XRD 패턴에서 ammonia 농도가 4 M의 경우, JCPDS 36-1450에서 확인결과 다른 농도에 비하여 *c/a* 값이 1.637에 근접하며 결정도가 높음을 알 수 있었다.

그림 4는 ammonia 농도에 따른 ZnS 박막의 FE-SEM 사진이다. Ammonia 농도가 증가할수록 ZnS 박막 상에 형성되는 입자 크기가 증가함을 볼 수

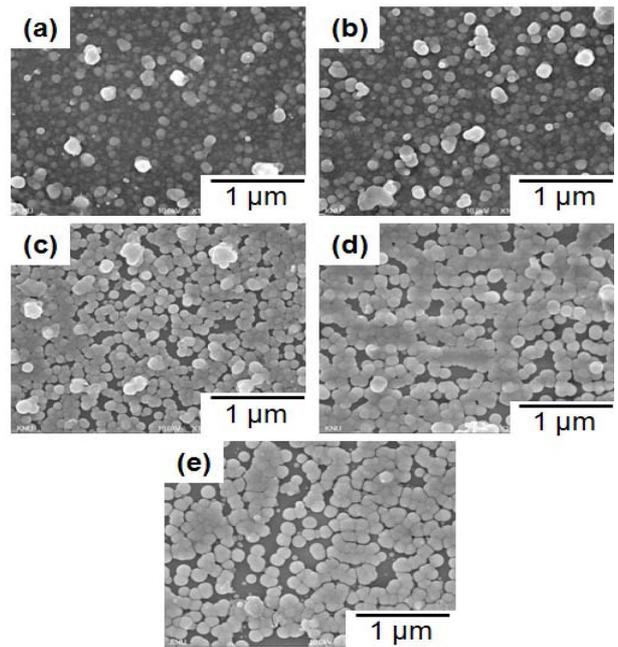


Fig. 4. Surface morphologies of ZnS thin film with different ammonia concentrations. (a) 2 M, (b) 4 M, (c) 6 M, (d) 8 M and (e) 10 M.

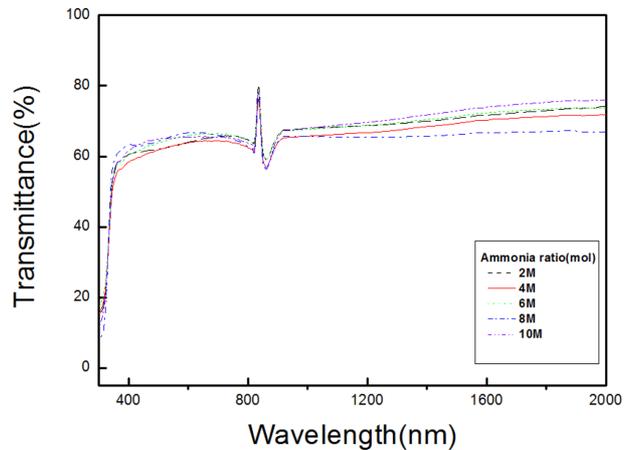


Fig. 5. Transmittance spectra of the ZnS thin films.

있었다. 평균 입자 크기를 구해보면, ammonia 농도가 2 M일 때는 약 240 nm, 4 M일 때는 약 280 nm, 10 M일 때는 약 310 nm임을 확인할 수 있다. 그리고 ZnS 박막의 표면의 평활도는 ammonia 농도가 증가할수록 대체로 좋아짐을 알 수 있다<sup>12)</sup>. 이는 ZnS 박막을 형성하는데 있어 ammonia의 농도가 높거나 낮을 경우 박막성장의 방해요소가 된다고 판단된다.

그림 5는 ammonia 농도에 따른 ZnS 박막을 400~2000 nm 파장 범위에서 측정된 광 투과율 결과이며, 700~1000 nm에서는 가시광선 영역에서 적외선 영역으로 측정범위가 넘어가면서 detector의 교환에

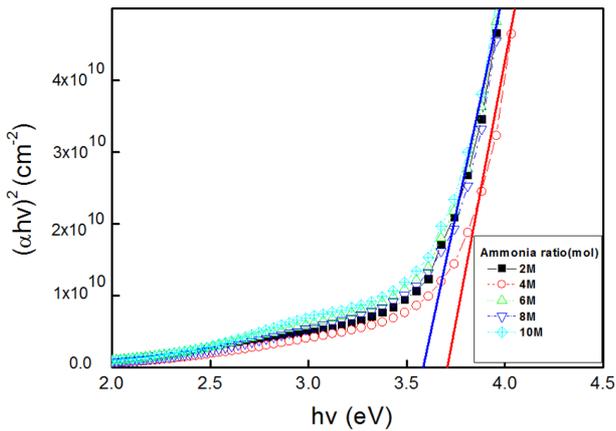


Fig. 6.  $(\alpha hv)^2$  vs.  $h\nu$  plot to estimate the optical energy band gap of ZnS thin films.

의한 불규칙한 피크가 관찰되었다. Ammonia 농도에 관계없이 ZnS 박막의 absorption edge가 약 900 nm 파장 근처에서 나타났다. 가시광선 영역에서는 ammonia 농도가 증가함에 따라 ZnS 박막의 광투과율은 다소 증가하였으나, 모든 ZnS 박막에서 약 60% 이상의 광투과율이 관찰되었고 Ammonia 농도의 증가에 따른 ZnS 박막의 광투과율이 증가하는 원인으로서는 FE-SEM 사진에서 관찰한 바와 같이 ammonia 농도가 증가할수록 ZnS 박막의 표면 평활도가 증가하였기 때문이라고 예상된다.

ZnS 박막의 광 에너지 밴드갭(optical energy band gap)은 광흡수 및 광투과로부터 구할 수 있다. 광 흡수계수( $\alpha$ )와 조사된 광자 에너지( $h\nu$ ) 사이에는 아래와 같은 관계식이 주어진다.

$$(\alpha hv) = A(hv - E_g)^{1/2}/hv$$

여기서,  $A$ 는 상수,  $E_g$ 은 밴드갭 에너지에 해당하며, 광자에너지( $h\nu$ )를 변수로 하는 흡수계수( $\alpha$ )를 도식화한 후 광자에너지( $h\nu$ ) 축으로 외삽법을 적용하면 광 에너지 밴드갭 값을 구할 수 있다.

그림 6은 ammonia 농도에 따른 ZnS 박막의 광 에너지 밴드갭을 나타낸 것이다. ZnS 박막의 광 에너지 밴드갭은 약 3.6~3.7 eV로, bulk ZnS 단결정의 에너지 밴드갭인 3.65 eV와 거의 일치하였다<sup>13)</sup>. 그리고 ammonia 첨가량이 증가함에 따라 광 에너지 밴드갭은 대체로 감소함을 확인할 수 있었다.

### 3.2 Na<sub>2</sub>EDTA 첨가량에 따른 ZnS 박막의 특성

ZnS 박막 성장에서 Na<sub>2</sub>EDTA를 complexing agent로 사용함에 의하여 결정성이 향상된다는 연구가 Alireza 등에 의해 연구가 보고된 바 있다<sup>4)</sup>. 본 연구에서는 화학적 용액성장법(CBD)에 의한 ZnS 박막 형성에 complexing agent로 ammonia와 Na<sub>2</sub>EDTA

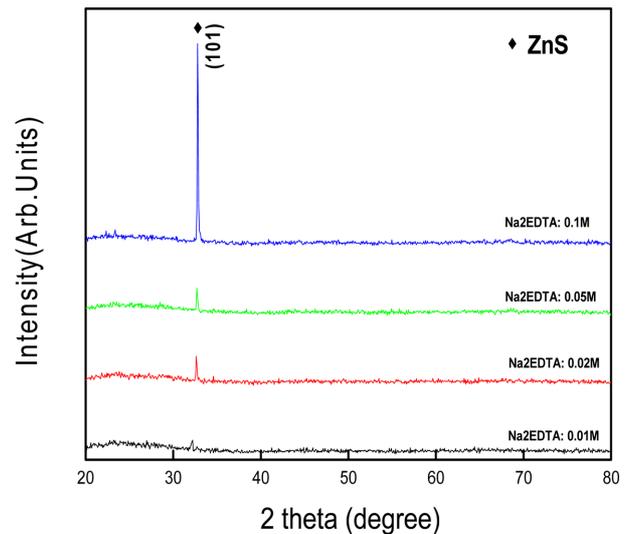


Fig. 7. XRD patterns of ZnS thin film with 0.4 M ammonia and different Na<sub>2</sub>EDTA concentrations.

를 함께 사용하였다. Ammonia는 ZAD 전구체 용액에 첨가되었고, ammonia의 농도는 앞선 실험에서 ZnS 박막의 결정성이 가장 우수하였던 4 M로 고정하였으며, Na<sub>2</sub>EDTA는 ZAD 전구체 용액과 thiourea 전구체 용액이 혼합된 혼합용액을 사용하였다.

그림 7은 0.1 M, 0.05 M, 0.02 M, 0.01 M의 Na<sub>2</sub>EDTA 첨가량에 따른 XRD 패턴이다. 모든 ZnS 박막들에서 Na<sub>2</sub>EDTA 첨가량에 관계없이 2차상 없이 회절 각  $2\theta = 32.2^\circ$ 에 단일 피크가 관찰되었으며, 이는 그림 2에서 확인한 바와 같이 ammonia만 사용된 경우와 동일하게 hexagonal 결정구조로 <101> 방향으로 우선배향 되었음을 확인할 수 있었다. 그리고 Na<sub>2</sub>EDTA 첨가량이 증가할수록 ZnS 박막의 <101> 피크의 강도가 증가하는 경향을 관찰할 수 있었다. 또한, ZnO 피크는 그림 2와 같이 Shift되어서 거의 판단되지 않았다.

그림 8은 Na<sub>2</sub>EDTA의 첨가량에 따른 ZnS 박막의 FE-SEM 사진이다. ZnS 박막 상에 형성되는 입자 크기는 Na<sub>2</sub>EDTA의 첨가량이 증가할수록 작아짐을 확인할 수 있었다. 0.01 M일 때는 약 320 nm이었으며, 0.02 M, 0.05 M, 0.1 M일 때는 약 220~250 nm이었다. Na<sub>2</sub>EDTA의 첨가량이 증가할수록 입자 크기는 작으면서 고밀도의 박막을 얻을 수는 있으나 완벽한 박막의 형태를 갖추려면 박막형성의 시간이 2시간 이상 걸릴 것으로 판단된다. 또한, Na<sub>2</sub>EDTA 첨가량이 증가할수록 입자의 크기가 작아지며 결정도가 우수해진다고 판단되며, Na<sub>2</sub>EDTA의 첨가량이 작을수록 입자의 크기가 커지며 ZnS 박막의 적층이 다층으로 이루어져 결정성 성장을 방해한다고

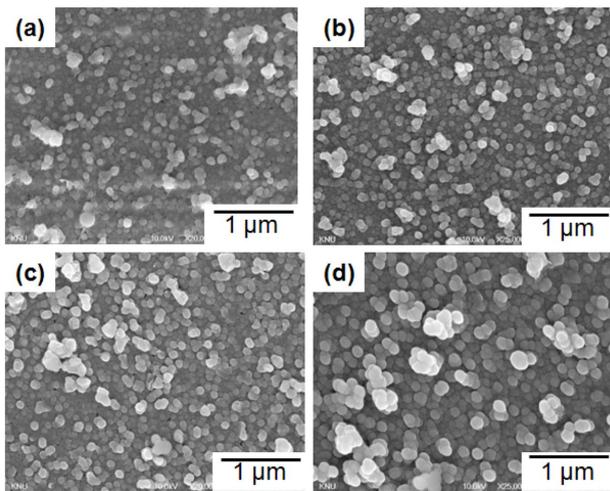


Fig. 8. Surface morphologies of ZnS thin film with 0.4 M ammonia and different Na<sub>2</sub>EDTA concentrations. (a) 0.1 M, (b) 0.05 M, (c) 0.02 M and (d) 0.01 M.

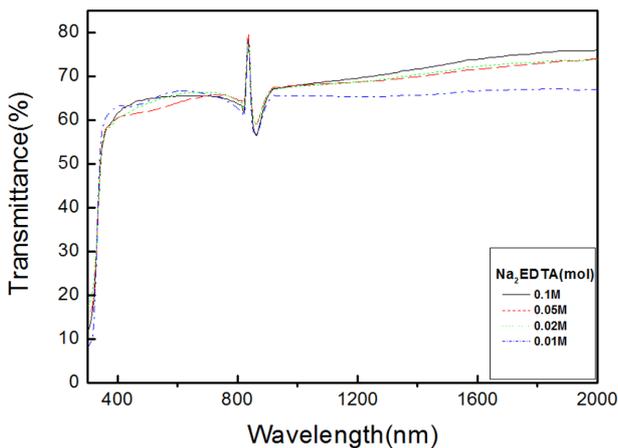


Fig. 9. Transmittance spectra of ZnS thin films with 0.4 M ammonia and different Na<sub>2</sub>EDTA concentrations.

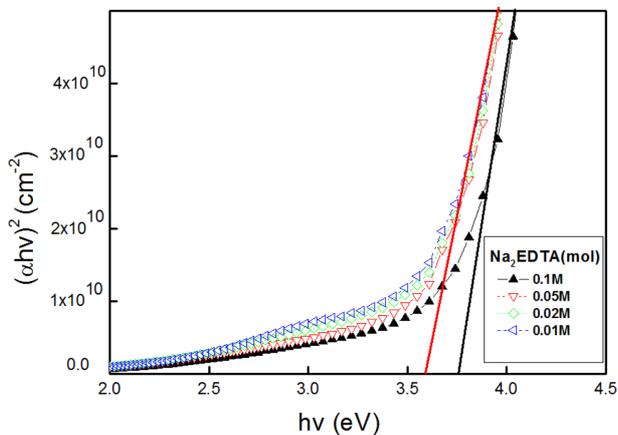


Fig. 10.  $(\alpha hv)^2$  vs.  $hv$  plot to estimate the optical energy band gap of ZnS thin films with 0.4 M ammonia and different Na<sub>2</sub>EDTA concentrations.

생각된다.

그림 9는 Na<sub>2</sub>EDTA 첨가량에 따른 ZnS 박막의 광 투과율을 400~2000 nm 범위에서 UV-VIS-NIR Spectrometer(U-4100)를 이용하여 측정한 결과이다. ZnS 박막의 absorption edge는 Na<sub>2</sub>EDTA 첨가량에 관계없이 900 nm 근처에서 나타났고, 그리고 모든 ZnS 박막이 가시광선 영역에서의 약 60% 이상의 투과율을 가지고 있어 비슷한 경향을 보였다.

그림 10은 Na<sub>2</sub>EDTA 첨가량에 따른 ZnS 박막의 optical energy band gap을 나타낸 것이다. Na<sub>2</sub>EDTA 첨가량이 증가할수록 ZnS 박막의 optical energy band gap 값은 대체로 증가하는 경향이 나타났고, 이들 값은 약 3.6~3.8 eV이며, 벌크 ZnS 단결정의 energy band gap인 3.65 eV와 거의 일치하였다<sup>13)</sup>. 또한 그림 6의 Na<sub>2</sub>EDTA가 첨가되지 않은 ZnS 박막의 optical energy band gap 값과 비교해 보면, Na<sub>2</sub>EDTA 첨가에 따라 특별한 변화는 없었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Zn 및 S의 원료물질로는 zinc acetate dihydrate 및 thiourea를, 그리고 complexing agent로는 ammonia 및 Na<sub>2</sub>EDTA를 이용하여 화학적 용액 성장법으로 ZnS 박막을 제조하였다.

XRD 분석에 의하여 ZnS 박막은 hexagonal 구조의 α-ZnS임을 확인할 수 있었다. Ammonia를 complexing agent로 사용한 경우, ammonia가 4 M로 첨가되었을 때가 결정성이 우수하였으며, 그리고 4 M ammonia와 함께 0.1 M Na<sub>2</sub>EDTA가 첨가될 때 2차상 없이 <101> 방향으로 우선 배향되며 결정성이 가장 우수한 ZnS 박막이 얻어졌다. ZnS 박막 상에 형성된 입자들의 평균 크기는 4 M ammonia가 첨가된 경우는 약 280 nm, 그리고 4 M ammonia와 함께 0.1 M Na<sub>2</sub>EDTA가 첨가된 경우는 약 220 nm로, 이들의 표면 평활도는 양호하였으며, Complexing agent의 첨가와 관계없이 모든 ZnS 박막의 광투과율은 약 60% 이상이였으며, 이들의 광 에너지 밴드갭은 약 3.6~3.8 eV로 관찰되었다.

#### 후 기

이 연구는 2012년도 경북대학교의 학술 연구비에 의하여 연구되었음.

#### References

1. D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla, Thin Solid

- Films, 480 (2005) 99.
2. D. A. Johnston, M. H. Carletto, K. T. R. Reddy, I. Forbes, R. W. Miles, *Thin Solid Films*, 403 (2002) 102.
  3. A. Goudarzi, G. M. Aval, R. Sahraei, H. Ahmadpoor, *Thin Solid Films*, 516(15) (2008) 4953.
  4. V. L. Gayou, B. Salazar-Hernandez, M. E. Constantino, E. Rosendo Andres, T. DiLaz, R. Delgado Macuil, M. Rojas Lopez, *Vacuum*, 84 (2010) 1191.
  5. B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, J. C. Bernède, *Mater. Chem. Phys.*, 68 (2001) 175.
  6. Z. Z. Zhang, D. Z. Shen, J. Y. Zhang, C. X. Shan, Y. M. Lu, Y. C. Liu, B. H. Li, D. X. Zhao, B. Yao, X. W. Fan, *Thin Solid Films*, 513(1-2) (2006) 114.
  7. J. W. Lee, S. W. Lee, S. Y. Cho, S. T. Kim, I. Y. Park, Y. D. Choi, *Mater. Chem. Phys.*, 77(1) (2002) 254.
  8. J. W. Lee, S. C. Lim, M. S. Kwak, I. Y. Park, S. T. Kim, Y. D. Choi, *J. of the Kor. Association of Crystal Growth*, 10(3) (2000) 199.
  9. J. Cheng, D. B. Fan, H. Wang, B. W. Liu, Y. C. Zhang, H. Yan, *Semicond. Sci. Technol.*, 18 (2003) 676.
  10. J. Ihanus, M. Ritala, M. Leskelä, T. Prohaska, R. Resch, G. Friedbacher, M. Grasserbauer, *Appl. Surf. Sci.*, 120 (1997) 43.
  11. C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 46(16) (1992) 10086.
  12. Z. Y. Zhong, E. S. Cho, S. J. Kwon, *Mater. Chem. Phys.*, 135 (2012) 287.
  13. O. L. Arenas, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Semicond. Sci. Tech.*, 12 (1997) 1323.